

磷共掺杂改性多孔铁氮碳 用于电催化氧还原反应的研究

王 源, 阮 伟, 周 尧*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005)

摘要:通过惰性气氛下高温热解沸石咪唑酯框架(ZIF-8)纳米颗粒得到氮掺杂多孔碳(NPC),再将其与植酸和铁源进行浸渍后,在氩氨混合气中进行二次煅烧,获得磷共掺杂改性的多孔铁氮碳氧还原电催化剂(Fe/PN/C)。考察了分步煅烧温度、煅烧气氛、植酸添加量等制备条件对其组成、结构及氧还原电催化性能的影响,并利用XRD、XPS、TEM、BET等对催化剂组成和结构进行表征。结果表明,性能最优的多孔氮磷共掺杂Fe/PN/C催化剂具有高达1 014.3 m²/g的比表面积,吡啶氮和石墨氮物种占比高。电化学性能测试结果表明,最优的Fe/PN/C电催化剂的半波电位为0.902 V,较商用贵金属铂催化剂高约22 mV,而未掺杂磷元素的对照样品Fe/N/C-900-900的半波电位为0.885 V,表明磷元素共掺杂可提高铁氮碳材料在碱性条件下对氧还原的电催化性能。

关键词:铁、磷、氮共掺杂多孔碳;金属有机骨架化合物;氧还原反应;电催化

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)02-0142-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.028

Phosphorus co-doped porous Fe/N/C for electrocatalytic reduction of oxygen

WANG Yuan, RUAN Wei, ZHOU Yao*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract:To develop efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR), nitrogen-doped porous carbon (NPC) is firstly obtained through pyrolysis of zeolite imidazate framework (ZIF-8) nanoparticles in an inert atmosphere, and then immersed with phytic acid and iron source, and finally calcined in the mixture of Ar and ammonia, resulting in a porous iron-nitrogen-carbon co-doped with phosphorus (Fe/PN/C). The effects of calcination temperature in such a stepwise process, calcination atmosphere, and the dosage of phytic acid on the compositional and structural features as well as the electrochemical performance of the resulting Fe/PN/C materials are investigated. The electrocatalysts are characterized with XRD, XPS, TEM, BET etc. The best Fe/NP/C features a specific surface area as large as 1,014.3 m²·g⁻¹, and a high proportion of pyridine nitrogen and graphitic nitrogen species. According to electrochemical measurements, the best Fe/NP/C displays a half-wave potential ($E_{1/2}$) as high as 0.902 V for alkaline ORR electrocatalysis, 22 mV higher than that of commercial Pt/C, while the control sample without phosphorus co-doping yields a $E_{1/2}$ of 0.885 V. Such a result proves the positive role of phosphorus co-doping in enhancing the catalytic activity of Fe-N-C materials.

Key words: Fe/P/N co-doped porous carbon; metal organic framework; oxygen reduction reaction; electrocatalysis

传统化石燃料枯竭引起全球能源危机,其中氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)的缓慢动力学成为了燃料电池和可充电金属-空气电池等新能源存储和转换技术快速发展的关键瓶颈之一。商用的铂基催化剂虽然具有低过电位和高电流密度等优点,但其成本高、储量少的缺点,限制了负载铂基催化剂电化学能源装置的进一步商业化应用^[1-4]。

在Fe-N-C骨架中进一步掺杂其他杂原子可进一步调控其活性,其中二元或者多元掺杂的碳材料已被实验证明可以进一步提高其氧还原性能。如磷

掺杂的M-N-C(M=Fe、Co和Ni)材料受到广泛关注^[15-17,21-22]。一方面是因为磷参与成键杂化后在3p轨道中拥有孤对电子,可以赋予相邻轨道高正电荷密度以及诱导碳晶格不对称自旋密度的变化,与此同时磷元素空的3d轨道可以用来容纳氧气的孤对电子;另一方面,磷元素的引入可以与金属铁、钴元素和氮元素产生协同效应。磷元素的引入不仅可以与铁、钴等离子相互作用来提高金属元素的掺杂水平,还可以和铁、钴等元素形成Fe-P、Co-P键作为氧还原催化反应的活性位点^[23]。

收稿日期:2022-03-02;修回日期:2022-12-06

基金项目:国家重点研发计划(2017YFA0206500);福建省自然科学基金项目(2020J05016)

作者简介:王源(1998-),女,硕士研究生,研究方向为电催化,15162117960@163.com;周尧(1980-),女,博士,副教授,研究方向为电催化、能源转换/存储、微纳功能材料,通讯联系人,zhouy@xmu.edu.cn。

笔者将在惰性气氛下预先碳化处理过的 ZIF-8 颗粒浸渍在含有植酸及氯化亚铁的母液中,干燥后进行二次热解,合成了包覆有 Fe_2P 且含有氮/磷共掺杂的多孔铁氮磷碳 (Fe/PN/C) 催化剂。考察了分步煅烧温度、煅烧气氛、植酸添加量等制备条件对催化剂组成、结构及氧还原电催化性能的影响,并利用 XRD、XPS、TEM、BET 等对催化剂组成和结构进行表征。

1 实验

1.1 试剂

四水合氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR)、六水合硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR]、乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, AR]、无水甲醇 (CH_3OH , GR), 国药集团化学试剂有限公司生产; 环己六醇六磷酸 (即植酸, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$, 40%~50% 溶液), Acros Organics 生产; 2-甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 97%), 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司生产; 氢氧化钾 (KOH, AR), 广东翁江化学试剂有限公司生产; 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, GR), 上海泰坦科技股份有限公司生产; 此外还有 Nafion 溶液 (5%, DuPont)、碳载铂 (Pt 质量分数为 20%, Alfa Aesar)、亲水碳纸 (TGP-H-060, Toray)。

1.2 ZIF-8 颗粒的合成及 N-C-x 纳米颗粒的制备

分别将 1.68 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 4 g 二甲基咪唑溶于 40 mL 甲醇。将上述两溶液快速混合并超声 10 min, 于室温下搅拌 24 h。离心分离, 分别用水和乙醇洗涤所得白色 ZIF-8 颗粒 3 次, 并将其置于真空干燥箱 70℃ 烘干 12 h。随后将其放入瓷舟, 在管式炉、氩气环境下以 5℃/min 的升温速率分别升至 700、800、900、1 000℃, 保温 2 h, 获得氮掺杂碳纳米颗粒, 命名为 N-C-x, 其中 x 表示第 1 次煅烧的温度, 分别为 700、800、900、1 000℃。

1.3 Fe/PN/C-x-900 及对照样的制备

称取 5 mL 植酸、2 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 75 mL 乙醇水混合溶液 [$V(\text{乙醇}):V(\text{水})=2:1$] 中, 将上述 N-C-x 纳米颗粒加入该溶液中, 常温下浸渍搅拌 2 h, 使其充分混合均匀。而后将该混合物加热至 100℃ 旋转蒸干, 置于真空干燥箱 70℃ 烘干 12 h。

将上述前驱体放入瓷舟中, 在管式炉中进行热解, 在氩气/氮气 (体积比为 9:1) 环境下以 5℃/min 升温速率升至 900℃, 保温 2 h, 获得的催化剂命名为 Fe/PN/C-x-900, 其中 x 表示第 1 段煅烧温度, 900 表示第 2 段煅烧温度为 900℃; 在氩气环境下进行

同样煅烧处理, 获得的对照样催化剂命名为 Fe/PN/C-x-900Ar。

采用上述同样操作方法, 将 N-C-900 浸渍在仅添加 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (即不添加植酸) 的母液中, 制备无磷掺杂的铁氮碳对照样 Fe/N/C-900-900。

此外, 为考察植酸用量和第 1 步 ZIF-8 颗粒煅烧温度的影响, 制备了相应对照样, 并测试了其催化性能。

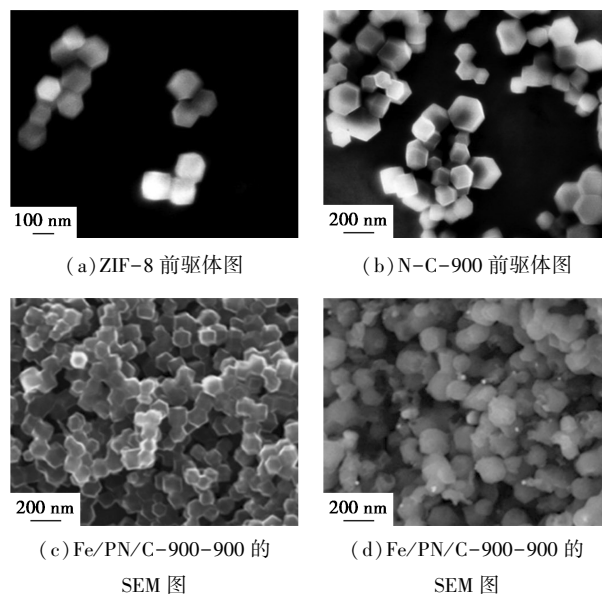
1.4 电化学性能评估

性能测试: 用浓度为 0.1 mol/L KOH 溶液为电解液, 在 30℃ 的恒温水浴和 1 600 r/min 的旋转圆盘电极转速条件下进行 ORR 性能测试, 并采用 CHI 760E 电化学工作站进行测试。采用三电极体系进行氧还原测试, 工作电极为玻碳电极, 参比电极为 Hg/HgO, 对电极为石墨棒。电位均已校正为可逆氢电极 (RHE) 的电位。非贵金属催化剂载量为 0.2 mg/cm², Pt/C 负载量为 0.1 mg/cm²。

2 结果与讨论

2.1 材料和组分表征

ZIF-8、N-C-900、Fe/PN/C-900-900 及其 mapping 图如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b) 中可以看出, 直接制备未经处理的 ZIF-8 颗粒呈现出典型的菱形十二面体形貌, 粒径分布集中在 100~200 nm 之间。在惰性气氛下高温煅烧一定时间以后, ZIF-8 热分解为氮掺杂的 C 骨架 (即 N-C-x), 从图 1(c) 中可以看出, ZIF-8 纳米颗粒经过一次高温热解后获得的 N-C-x 很好地维持了 ZIF-8 纳米颗粒的形貌和尺寸, 其表面光滑、尺寸均匀, 分散性良好。



(a) ZIF-8 前驱体图

(b) N-C-900 前驱体图

(c) Fe/PN/C-900-900 的

SEM 图

(d) Fe/PN/C-900-900 的

SEM 图

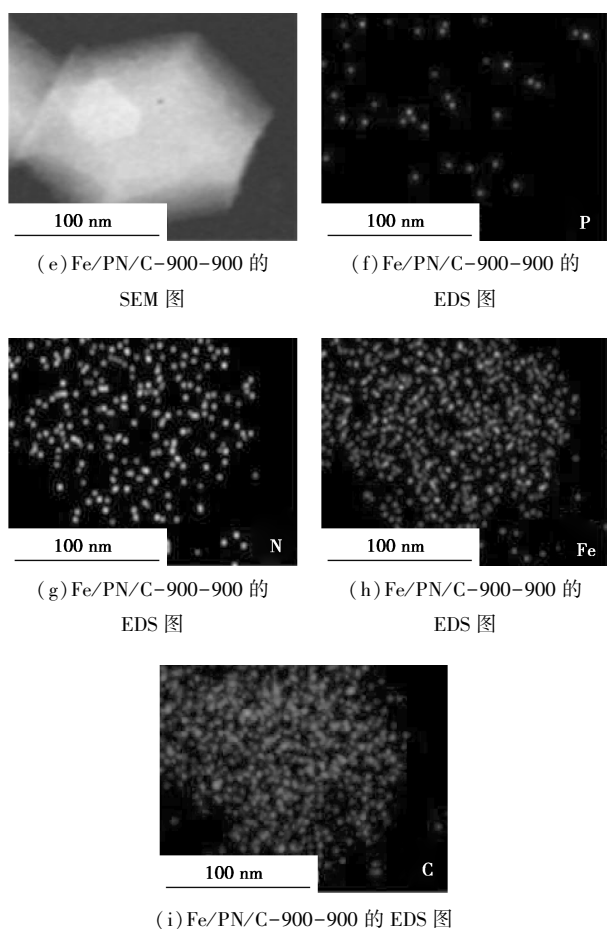


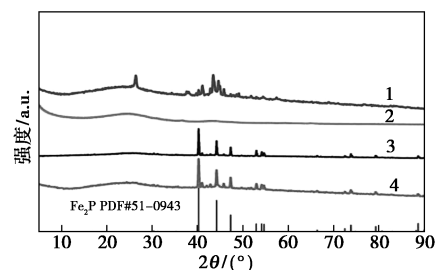
图 1 ZIF-8、N-C-900、Fe/PN/C-900-900 的 SEM 图及其 mapping 图

这些 N-C-x 纳米粒子由于已经形成稳定的碳骨架,因此在后续浸渍过程中可维持较为稳定的介观结构。

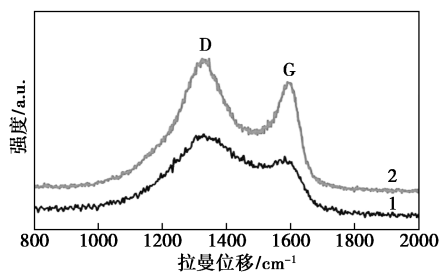
从图 1(d)中可以看出,大部分颗粒保持了其较好形貌。经过两次热解,催化剂材料经过充分的高温碳化,具有良好的导电性,这对 ORR 性能具有极其重要的作用。图 1(e)是催化剂 Fe/PN/C-900-900 中单个颗粒的高角度环形暗场图,从图 1(f)~图 1(i)中可以看出,Fe、N、P 元素成功掺杂在催化剂碳载体中。进一步用 EDX 对该催化剂进行元素含量分析,结果表明,其主要由 Fe、N、P、C、O 组成,表面相应的元素质量分数分别为 1.97%、7.38%、3.98%、73.1%、13.57%。证明 Fe、P 元素浸渍后第 2 次煅烧过程中成功掺杂进入了 N-C-x 纳米颗粒中。由于均采用 ZIF-8 为碳源及模板,其他对照样品的形貌和尺寸与图 1 中的 Fe/PN/C-900-900 无明显差别。

不同对照样品的 XRD 及拉曼光谱图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,未加铁盐的 PN/C-

900-900 为典型的碳基材料,没有明显的衍射峰出现,而 Fe/PN/C-900-900 在 40.3、44.2、47.3°左右表现出尖锐的特征峰,分别对应于 Fe₂P 的(111)、(201)、(210)晶面,说明该样品中存在 Fe₂P 的结晶相(PDF#51-0943)。而未加入植酸所制备 Fe/N/C-900-900 未发现明显的 Fe₂P 的特征峰,即证明不含有 Fe₂P 物种,但该样品中出现多个明显的杂峰,对应为 Fe₃C(PDF#77-0255)、Fe₃N(PDF#83-0877)等物种。在 Fe/NP/C-900-900 中,这些物种的衍射峰极弱。说明植酸中的磷酸基团与亚铁离子配位较强。Fe/NP/C-900-900Ar 对应第 2 次煅烧为氩气气氛,但 Fe₂P 物种的衍射峰强稍大于后者,其 XRD 图与 Fe/PN/C-900-900 区别不大,煅烧气氛对材料表面物种形成无显著影响。



1—Fe/N/C-900-900;2—PN/C-900-900;
3—Fe/PN/C-900-900;4—Fe/PN/C-900-900Ar
(a) XRD 图谱



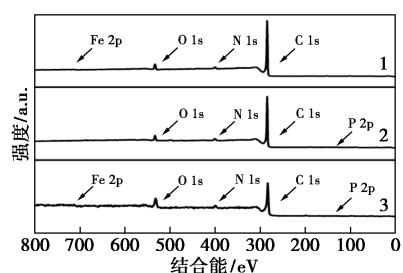
1—Fe/N/C-900-900;2—Fe/PN/C-900-900
(b) 拉曼图谱

图 2 不同对照样品的 XRD 及拉曼光谱图

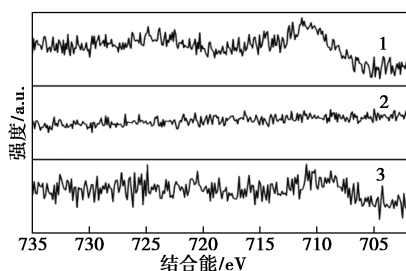
从图 2(b)中可以看出,2 个主要特征峰为 G 峰和 D 峰,其中 1582 cm⁻¹(G 峰)和 1327 cm⁻¹(D 峰)代表石墨化碳和无定型碳,其强度之比(I_G/I_D)可用于评估碳中是否存在缺陷或碳骨架的结晶程度^[23]。未添加植酸对照样 Fe/N/C-900-900 的 I_D/I_G 值为 1.22,二次处理中添加了植酸样品 Fe/PN/C-900-900 的 I_D/I_G 值为 1.25,具有较高 I_D/I_G 值的碳材料具有更高的无序度和缺陷位点,有利于催化过程^[4,24]。

利用 XPS 测试进一步考察催化剂的元素组成

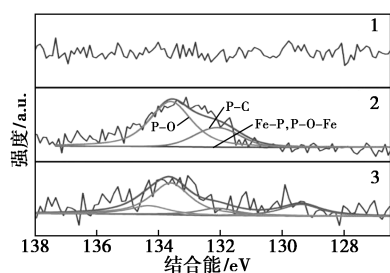
和成键结构,结果如图3所示。催化剂中各类型氮的质量分数如表1所示。



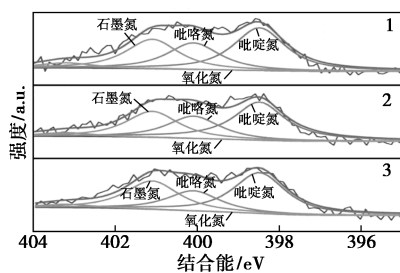
(a) XPS 全谱



(b) N 1s 谱图



(c) P 2p 谱图



(d) Fe 2p 谱图

1—Fe/N/C-900-900;2—PN/C-900-900;3—Fe/PN/C-900-900

图3 各对照样品的XPS谱图

表1 催化剂中各类型氮的质量分数 %

样品	氧化氮 (403.2 eV)	石墨氮 (401.1 eV)	吡咯氮 (400.1 eV)	吡啶氮 (398.5 eV)
Fe/N/C-900-900	6.45	29.64	21.30	42.61
PN/C-900-900	3.29	37.98	20.74	37.98
Fe/PN/C-900-900	4.94	28.36	25.55	41.16

从图3(a)中可以看出,Fe/PN/C-900-900主

要由Fe、N、P、C、O组成,表面相应的原子质量分数分别为0.06%、2.47%、0.08%、86.51%、10.88%。

从图3(b)中可以看出,对N 1s的峰按照4个氮物种分峰,分别为氧化氮(403.2 eV)、石墨氮(401.1 eV)、吡咯氮(400.1 eV)、吡啶氮(398.5 eV)^[14]。由表1可以看出,样品Fe/PN/C-900-900具有较高的吡啶氮和吡咯氮质量分数。在氧化氮、石墨氮、吡咯氮与吡啶氮4种氮物种中,吡啶氮和吡咯氮的孤对电子可以作为金属配位点^[17]。而据报道,吡啶氮可以为碳的大 π 体系贡献1个p电子,并在碳基体的平面上提供1个孤电子对,从而提高催化剂的给电子性能^[18]。吡咯氮与吡啶氮一起,则有助于提高ORR活性^[19-20]。相较未添加植酸的Fe/N/C-900-900,添加了植酸的Fe/PN/C-900-900吡啶氮和吡咯氮的总质量分数增加,对应的氧还原半波电位也有所增加。

从图3(c)中可以看出,Fe/PN/C-900-900及PN/C-900-900这2个样品均存在较明显P 2p信号峰,对其进行分峰,可以分为Fe-P(129.4 eV)、P-C(132.1 eV)、P-O(133.6 eV)和P-O-Fe(134.3 eV)^[22],表明P成功掺杂进入碳骨架中。此外,二者P 2p谱图中P-O物种信号较强,表明植酸分解后仍有部分磷酸基团存在。Fe/PN/C-900-900中Fe-P信号较弱,这是由于XPS为近表面检测技术,该样品中的Fe₂P粒子被埋在Fe/PN/C颗粒中无法被检测出谱学信号。

从图3(d)中可以看出,因铁元素的质量分数较低,Fe/PN/C-900-900样品中Fe 2p精细谱中铁物种信号较弱,707.2 eV归属于Fe—P键,711.0 eV归属于Fe—N键,709.8 eV归属于Fe³⁺ 2p_{3/2}物种^[21-22]。而在Fe/N/C-900-900样品中,Fe—N键与Fe³⁺ 2p_{3/2}物种相对更明显。

气氛对比催化剂Fe/PN/C-900-900Ar和温度对比催化剂Fe/PN/C-x-900的N₂吸附等温线和孔径分布如图4所示。从图4(a)中可以看出,催化剂孔结构是混合型,由微孔、介孔和大孔组成多级孔结构。在较低的相对压力(p/p_0)下吸附量迅速上升,达到一定相对压力后吸附出现饱和值,说明有不少微孔。对比系列Fe/PN/C-x-900(x 为700、800、900、1 000)样品的等温吸脱附曲线及催化剂的特征结构数据见表2。由表2可知,保持其他条件不变,随着第1次煅烧温度从700℃升至900℃,所得材料最终比表面积也逐渐增加;而当煅烧温度升至1 000℃时,材料比表面积略有降低。其中一次煅烧

温度为 900℃ 并保持其他条件不变, 所得催化剂微孔的比表面积最大, 为 738 m²/g; 而随着一次煅烧温度的降低, 微孔所占比表面积在 800、700℃ 时逐渐减小, 分别为 279.1、168.6 m²/g。碳载体中产生的丰富微孔利于 N 位点暴露并抑制铁离子之间的迁移团聚, 从而能够有效捕捉热分解过程中的铁原子, 增加 Fe-N₄ 活性位点密度。催化剂 Fe/PN/C-900-900 的 BET 比表面积为 1 014.3 m²/g, 其高比表面积有利于 Fe-N₄ 活性位点的暴露及催化过程中的传质过程。第 2 次煅烧采用氩气气氛所得的 Fe/PN/C-900-900Ar 的 BET 比表面积为 800.7 m²/g, 显著低于 Fe/PN/C-900-900, 说明高温下氩气气氛可刻蚀碳骨架, 扩大孔径。从图 4(b) 中可以看出,

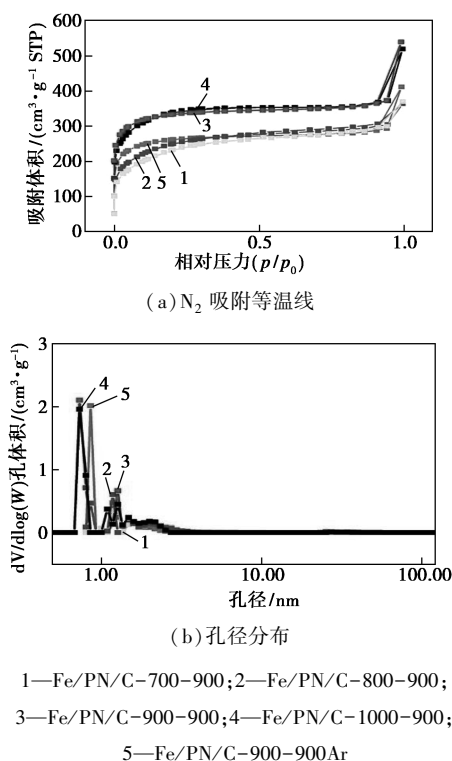


图 4 气氛对比催化剂 Fe/PN/C-900-900Ar 和温度对比催化剂 Fe/PN/C-x-900 的 N₂ 吸附等温线和孔径分布

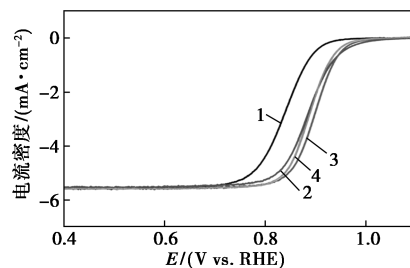
表 2 催化剂的结构特征数据

样品	BET/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	介孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)
Fe/PN/C-900-900Ar	800.7	552.2	248.5	0.55
Fe/PN/C-1000-900	1000.1	559.7	440.4	0.68
Fe/PN/C-900-900	1014.3	738.0	276.2	0.71
Fe/PN/C-800-900	809.3	279.1	530.2	0.52
Fe/PN/C-700-900	775.0	168.6	606.4	0.51

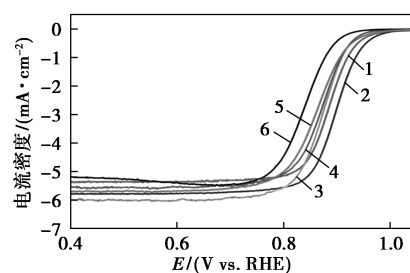
5 个样品均呈现出丰富的微孔和介孔, 有利于活性位点与电解液的充分接触, 缩短传质距离, 减小传质阻力^[25]; 其中 Fe/PN/C-900-900 具有最大孔容, 为 0.71 cm³/g。

2.2 电化学性能分析

各对照样品的电化学性能分别如图 5、表 3、表 4 所示。从图 5(a) 中可以看出, 一次煅烧温度 900℃ 下得到的催化剂氧还原半波电位达到了各材料中最优(0.902 V)。同时极限电流密度达到了 5.52 mA/cm², 略高于 Fe/PN/C-1000-900(0.889 V), Fe/PN/C-800-900 的半波为 0.887 V。而第 1 次煅烧温度为 700℃ 所得的样品 Fe/PN/C-700-900 的半波电位仅为 0.840 V, 显著低于其他 3 个样品, 这也与其 BET 比表面积较低一致。



1—Fe/PN/C-700-900; 2—Fe/PN/C-800-900;
3—Fe/PN/C-900-900; 4—Fe/PN/C-1000-900
(a) 不同一次煅烧温度下氧还原极化曲线



1—Fe/PN/C-900-900 PA=0; 2—Fe/PN/C-900-900 PA=5;
3—Fe/PN/C-900-900 PA=10; 4—Fe/PN/C-900-900 PA=20;
5—PN/C-900-900; 6—Fe/PN/C-900-900Ar
(b) 不同植酸加入量下氧还原极化曲线

图 5 不同对照样品 0.1 mol/L KOH、30℃、1 600 r/min 下氧还原极化曲线

表 3 不同一次煅烧温度下半波电位

样品	E _{1/2} /V
Fe/PN/C-700-900	0.840
Fe/PN/C-800-900	0.887
Fe/PN/C-900-900	0.902
Fe/PN/C-1000-900	0.889

表4 不同植酸加入量下半波电位

样品	$E_{1/2}/V$
Fe/PN/C-900-900 PA=0	0.885
Fe/PN/C-900-900 PA=5	0.902
Fe/PN/C-900-900 PA=10	0.873
Fe/PN/C-900-900 PA=20	0.872
PN/C-900-900	0.842
Fe/PN/C-900-900Ar	0.863

从图5(b)中可以看出,植酸用量为5 μL 时,Fe/PN/C-900-900的半波电位(0.902 V)显著高于同等条件下未添加植酸的Fe/PN/C-900-900(0.885 V),证明磷元素的掺入对ORR性能确实起到较明显提升作用;且该催化剂比商业Pt/C催化剂的半波电位(0.88 V)高22 mV,表明其优异的ORR催化活性以及良好的应用前景。结合XRD中清晰的 Fe_2P 晶相,包埋在Fe/PN/C-900-900颗粒中的 Fe_2P 纳米颗粒与 $\text{Fe}-\text{N}_x$ 存在协同效应。值得注意的是,植酸添加量并非越高越好,添加量过高所得催化剂的氧还原电催化性能反而下降,这是由于过量植酸掺入会与碳骨架中的氮形成对铁离子的竞争,降低碳骨架中的 $\text{Fe}-\text{N}_x$ 位点密度。未掺入铁元素的样品PN/C-900-900的半波电位为0.842 V,表明即使碳骨架中有氮磷共掺杂,催化剂的活性位点仍以 $\text{Fe}-\text{N}_x$ 为最优。

Fe/PN/C-900-900催化剂的反应动力学测试结果如图6所示。从图6(a)~图6(b)中可以看出,K-L曲线在不同电压下曲线的斜率不变,表明电子转移速率在该电压范围内保持一定^[26-27]。K-L方程计算得出的转移电子数约为4,代表该氧还原过程并非以二电子过程为主,而是更加高效的四电子过程^[28]。从图6(c)中可以看出,RRDE测试结果与之前K-L方程得出的结果一致,其转移电子数也接近4,而过氧化氢产率低于3.7%,进一步验证该催化剂氧还原活性显著^[29-33]。从图6(d)中可以看

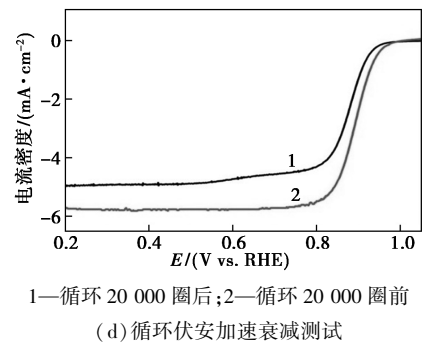
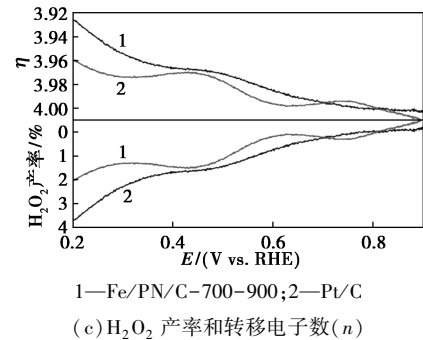
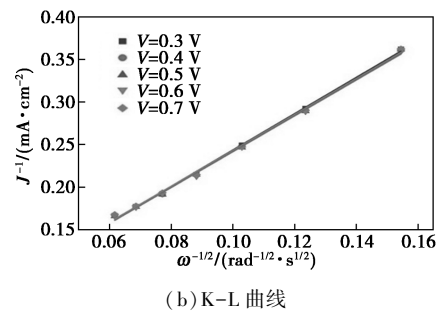
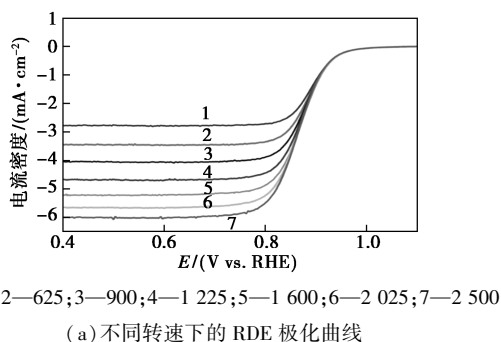


图6 Fe/PN/C-900-900催化剂的反应动力学测试结果

出,在0.2~1.05 V(RHE)电位区间以内,以50 mV/s的扫速进行20 000圈循环伏安扫描,测试得出催化剂在稳定性测试前后半波电位衰减为17 mV,说明Fe/PN/C-900-900催化剂具有良好的电化学稳定性。

3 结论

采用两步煅烧法制备N、P共掺杂的多孔铁氮磷碳氧还原催化剂,同时探索了催化剂煅烧温度、煅烧气氛、磷源加入量等合成条件对催化剂性能的影响。电化学性能测试表明,氮磷共掺杂可以提升金属氮碳基材料的氧还原电催化性能,两步煅烧法使得该催化剂具有高活性表面积、良好的导电性以及用于气体和电解质传输的多孔结构;所得最优的Fe/PN/C催化剂的氧还原半波电位达0.902 V,比商业Pt/C催化剂(0.88 V)高22 mV,且其稳定性高,具有优良的氧还原性能。

参考文献

- [1] 陈驰. 高性能 FeN_x/C 非贵金属氧还原催化剂的制备、表征和性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [2] Wu G, Mack N H, Gao W, *et al.* Nitrogen-doped graphene-rich catalysts derived from heteroatom polymers for oxygen reduction in non-aqueous lithium-O₂ battery cathodes[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 9764–9776.
- [3] Yang X, Zhang G, Du L, *et al.* PGM-Free Fe/N/C and ultraloaded Pt/C hybrid cathode catalysts with enhanced stability and activity in PEM fuel cells[J]. *ACS Applied Materials And Interfaces*, 2020, 12(12): 13739–13749.
- [4] Huang N B, Zhang J J, Sun Y, *et al.* A non-traditional biomass-derived N, P, and S ternary self-doped 3D multichannel carbon ORR electrocatalyst[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(34): 14604–14614.
- [5] Li S, Liu Y, Zhao X, *et al.* Sandwich-like heterostructures of MoS₂/graphene with enlarged interlayer spacing and enhanced hydrophilicity as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(12): 2007480.
- [6] Bie C, Yu H, Cheng B, *et al.* Design, fabrication, and mechanism of nitrogen-doped graphene-based photocatalyst[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9): 2003521.
- [7] Hai G, Tao Z, Gao H, *et al.* Targeted synthesis of covalently linked Ni-MOFs nanosheets/graphene for oxygen evolution reaction by computational screening of anchoring primers[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105418.
- [8] Xiao F, Xu G L, Sun C J, *et al.* Nitrogen-coordinated single iron atom catalysts derived from metal organic frameworks for oxygen reduction reaction[J]. *Nano Energy*, 2019, 61: 60–68.
- [9] Li J C, Xiao F, Zhong H, *et al.* Secondary-atom-assisted synthesis of single iron atoms anchored on N-doped carbon nanowires for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(7): 5929–5934.
- [10] Wan X, Liu X F, Li Y C, *et al.* Fe-N-C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(3): 259–268.
- [11] Wang X X, Cullen D A, Pan Y T, *et al.* Nitrogen-coordinated single cobalt atom catalysts for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1706758.
- [12] Chen J, Wang Z, Lee H, *et al.* Efficient electroreduction of CO₂ to CO by Ag-decorated S-doped g-C₃N₄/CNT nanocomposites at industrial scale current density[J]. *Materials Today Physics*, 2020, 12: 100176.
- [13] Song S, Yu L, Xiao X, *et al.* Outstanding oxygen evolution reaction performance of nickel iron selenide/stainless steel mat for water electrolysis[J]. *Materials Today Physics*, 2020, 13: 100216.
- [14] 林华, 吴艺津, 李君涛, 等. 一锅法制备 Fe₂O₃@Fe-N-C 氧还原电催化剂及其锌-空气电池的性能研究[J]. *电化学*, 2021, 27(4): 366–376.
- [15] Li G L, Yuan L F, Chen W W, *et al.* Efficient hierarchically synthesized Fe₂P nanoparticles embedded in an N, P-doped mesoporous carbon catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(12): 9488–9495.
- [16] Zhang M, Ming J, Zhang W, *et al.* Porous organic polymer-derived Fe₂P@N, P-Co doped porous carbon as efficient electrocatalysts for pH universal ORR[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(13): 7225–7234.
- [17] Hu K, Xiao Z, Cheng Y, *et al.* Iron phosphide/N, P-doped carbon nanosheets as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction over the whole pH range[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 254: 280–286.
- [18] Cheng G C, Li G L, Liu C D, *et al.* Efficient synthesis of nitrogen and sulfur co-doped ketjenblack with single-source precursor for enhancing the oxygen reduction reaction activity[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(15): 3674–3682.
- [19] Shin D, Jeong B, Mun B S, *et al.* On the origin of electrocatalytic oxygen reduction reaction on electrospun nitrogen-carbon species[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(22): 11619–11624.
- [20] Xia W, Masa J, Bron M, *et al.* Highly active metal-free nitrogen-containing carbon catalysts for oxygen reduction synthesized by thermal treatment of polypyridine-carbon black mixtures[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(6): 593–596.
- [21] Singh K P, Bae E J, Yu J S. Fe-P: A new class of electroactive catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(9): 3165–3168.
- [22] Norouzi N, Choudhury F A, El-Kaderi H M. Iron phosphide doped, porous carbon as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(3): 2537–2546.
- [23] Pan Y, Sun K, Liu S, *et al.* Core-shell ZIF-8@ZIF-67-derived CoP nanoparticle-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(7): 2610–2618.
- [24] Gautam J, Thanh T D, Maiti K, *et al.* Highly efficient electrocatalyst of N-doped graphene-encapsulated cobalt-iron carbides towards oxygen reduction reaction[J]. *Carbon*, 2018, 137: 358–367.
- [25] Zhou T, Ma R, Yao Z, *et al.* Efficient N-doping of hollow core-mesoporous shelled carbon spheres via hydrothermal treatment in ammonia solution for the electrocatalytic oxygen reduction reaction[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 261: 88–97.
- [26] Zhao C, Yu M, Yang Z, *et al.* Oxygen reduction reaction catalytic activity enhancement over mullite SmMn₂O₅ via interfacial with perovskite oxides[J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 91–101.
- [27] 李寒煜. 基于卟啉结构的金属-氮-碳催化剂的设计与制备及其在氧气还原反应中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [28] Liang Y, Li Y, Wang H, *et al.* Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(10): 780–786.
- [29] Lei H, Yang S, Lei R, *et al.* 3D Porous Nb₂C MXene/reduced graphene oxide aerogel coupled with NiFe alloy nanoparticles for wearable Zn-air batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(19): 7315–7322.
- [30] Li Y, Dai H. Recent advances in zinc-air batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5257–5275.
- [31] Han J, Bao H, Wang J Q, *et al.* 3D N-doped ordered mesoporous carbon supported single-atom Fe-N-C catalysts with superior performance for oxygen reduction reaction and zinc-air battery[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119411.
- [32] Zhang H, Hwang S, Wang M, *et al.* Single Atomic iron catalysts for oxygen reduction in acidic media: Particle size control and thermal activation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(40): 14143–14149.
- [33] Xiao X, Chen B. A direct observation of the fine aromatic clusters and molecular structures of biochars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10): 5473–5482. ■