氧化铁/氮掺杂碳纳米管催化剂的制备与氧还原性能研究

张颖，李萍炜，尹徐影，赵斌

（上海理工大学 材料科学与工程学院，上海 200093）

摘 要：目的 探索非贵金属作为燃料电池阴极催化剂的氧还原性能。**方法** 采用磁控溅射的方法，在 N_2/Ar 工作气氛中，将 Fe 溅射到碳纳米管阵列表面，同时将氮掺入样品中，然后在不同温度下退火制备氮掺杂碳纳米管负载氧化铁（Fe_2O_3/N-CNT）的氧还原催化剂。采用场发射扫描电镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪对样品的形貌、结构和成分进行分析。通过电化学测试研究样品的氧还原催化性能，并对样品的催化反应动力学进行研究。**结果** 退火温度对样品的形貌和氧还原催化性能具有显著影响，样品的氧还原催化活性随着退火温度的升高先增强后显著下降。其中 450 ℃退火的样品表现出最佳的催化性能，该样品在 0.1 mol/L KOH 溶液中的起始电位和峰电位分别为 0.715 V 和 0.6 V，电子转移数在 3.3~3.6 之间。**结论** Fe_2O_3/N-CNT 具有较好的氧还原催化活性，其中吡啶氮是可能的氧还原催化活性位点。实验中催化剂的制备方法简便且成本低廉，是一种有望替代 Pt 基贵金属的电催化材料。

关键词：氧还原；磁控溅射；碳纳米管；氧化铁；氮掺杂

中图分类号：TG174.44 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)05-0189-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.031

Preparation and Oxygen Reduction Reaction Performance of Iron Oxide/Nitrogen Doped Carbon Nanotube Catalyst

ZHANG Ying, LI Ping-wei, YIN Xu-ying, ZHAO Bin

(School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

ABSTRACT: The work aims to explore oxygen reduction reaction (ORR) performance of non-noble metal as cathodic catalyst of fuel cell. Fe was sputtered on the surface of carbon nanotube (CNT) arrays in N_2/Ar working atmosphere in the method of magnetron sputtering. Meanwhile, nitrogen was doped into the samples, then the samples were annealed at different temperature to prepare ORR catalysts for Fe_2O_3 supported on nitrogen-doped carbon nanotubes (Fe_2O_3/N-CNT). Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to analyze morphology, structure and composition of the samples. And electrochemical test was conducted to study the ORR performance and catalytic kinetics of the samples. Annealing temperature had significant effects on morphology and ORR performance of the samples. ORR activity of the samples first increased, and then decreased significantly as the annealing temperature increased. The catalyst annealed at 450 ℃ exhibited the best catalytic performance with onset potential at 0.715 V, peak potential at 0.6 V and

收稿日期：2017-03-24；修订日期：2017-04-16

Received：2017-03-24；**Revised**：2017-04-16

基金项目：上海市自然科学基金（16ZR1423500）

Fund：Suported by the Natural Science Fundation of Shanghai (16ZR1423500)

作者简介：张颖（1991—），女，硕士研究生，主要研究方向为燃料电池催化材料。

Biography：ZHANG Ying (1991—), Female, Master, Research focus: electrocatalysts for fuel cells.

通讯作者：赵斌（1975—），男，博士，教授，主要研究方向为功能薄膜材料与纳米结构。

Corresponding author：ZHAO Bin (1975—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: functional thin films and nanostructure.

electron transfer number ranging within 3.3~3.6 in 0.1 mol/L KOH solution. The Fe_2O_3/N-CNT catalyst exhibits good oxygen reduction activity. Pyridinic-N is the possible active site of ORR in this catalyst. The feasible and inexpensive preparation method makes this electrocatalyst promising in replacing Pt-based noble metal.

KEY WORDS: oxygen reduction; magnetron sputtering; carbon nanotube; Fe_2O_3; nitrogen doping

进入 21 世纪以来，随着经济与社会的快速发展，能源与环境问题日益受到人们的关注。世界各国都在寻求对环境更友好、可持续发展并能替代传统化石能源的绿色能源[1]。目前，太阳能、海洋能、风能、生物质与氢能等已经引起人们的重视，在这些能源中，燃料电池显示出独特的优越性。燃料电池是通过电化学反应将化学能直接转化为电能的装置，其主要特点是能量转换效率高、环境污染小，被誉为 21 世纪的新能源之一[2—3]。但燃料电池常用的催化剂是贵金属基的 Pt/C 催化剂，其成本高昂且自然界储量少，极大地限制了燃料电池的大规模商业化应用。因此，开发成本低廉、催化活性好、原材料丰富的非贵金属材料来代替 Pt/C 作为氧还原反应（ORR）催化剂，成为燃料电池研究的重点[4—6]。

尽管人们已对碳纳米管及石墨烯负载的 ORR 催化材料进行了广泛研究，但大多数制备方法均采用湿化学反应路径。而磁控溅射作为一种常用的薄膜沉积技术，易于实现薄膜厚度的精确控制，因此可用于制备电极材料。近来，Kim 等人将金属 Ni 溅射到碳纳米管表面制备 Ni/N/CNT 催化材料，获得了较好的 ORR 催化活性[7]。本课题将金属 Co 沉积到碳纳米管阵列表面制备的 Co/N/CNT 催化剂，在碱性介质中表现出良好的 ORR 催化活性与四电子选择性[8]。

本文采用磁控溅射方法在 N_2/Ar 气氛中将金属铁沉积到碳纳米管阵列表面，同时引入氮元素，并通过退火处理将氮掺杂进入碳纳米管，从而获得氮掺杂碳纳米管负载氧化铁的催化剂（Fe_2O_3/N-CNT），并对其表面形貌、结构和 ORR 催化性能及机理进行研究。

1 试验

1.1 样品制备

采用水分辅助 CVD 方法，在石英管中生长垂直排列的碳纳米管阵列[9]。采用磁控溅射方法沉积在硅片上的 Fe(1.5 nm)/Al_2O_3(30 nm)为催化剂，乙烯为碳源，氩气/氢气为载气生长碳纳米管。碳纳米管的生长温度为 815 ℃，通过控制碳纳米管的生长时间来调节碳纳米管高度，一般控制在 40 μm 左右。

采用射频磁控溅射方法将金属铁沉积在碳纳米管阵列表面。溅射过程的工艺条件为：本底真空度 2.1×10^{-4} Pa，气体工作压力 1.0 Pa，溅射功率 70 W。溅射时采用高纯 N_2 和 Ar 为工作气体，所用 N_2/Ar 流量比为 2:1，溅射时间为 90 s。磁控溅射后，将样品从真空腔室取出，在 Ar 气保护下分别在 350、450、550、650、750 ℃退火 15 min，得到氮掺杂碳纳米管负载氧化铁的催化剂，标记为 Fe_2O_3/N-CNT-*t*，其中 *t* 表示退火温度。

1.2 样品表征与测试

本文采用 FEI 公司生产的 Quanta FEG 450 型场发射扫描电子显微镜（FE-SEM），表征碳纳米管阵列及不同退火温度催化剂的表面形貌。采用 D8 Advance X 射线衍射仪（XRD）对催化剂表面进行物相定性分析。采用 PHI5000CESCA 的 X 射线光电子能谱仪（XPS）表征催化剂表面的元素含量以及各元素的结合形式。采用上海辰华仪器有限公司的 CHI750D 型电化学工作站，表征 Fe_2O_3/N-CNTs-*t* 催化剂的氧还原催化性能。

2 结果及分析

2.1 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的结构、形貌和成分

在 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂制备的过程中，退火温度的高低直接影响催化剂的催化活性位以及催化剂的表面形貌，因此有必要对其进行研究。

图 1 为不同温度退火后 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的 XRD 图谱。可以看出，相同制备方法、不同退火温

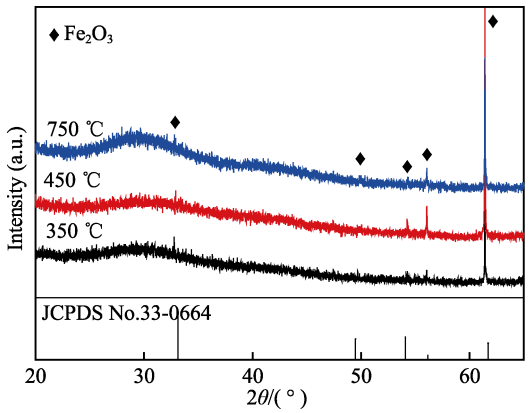


图 1 不同退火温度下 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the Fe_2O_3/N-CNT catalysts annealed at different temperatures

度处理的催化剂具有相似的晶相结构。样品在 33.1°、49.5°、54.1°、56.2°与 62.5°出现的衍射峰，分别对应于 Fe_2O_3(JCPDS No. 33-0664)的(104)、(024)、(116)、(018) 与 (214) 晶面[10—11]，说明催化剂中的铁以 Fe_2O_3 的形式存在，这是由于铁在磁控溅射过程中被氧化所致。

图 2 为 CVD 生长碳纳米管阵列的 SEM 照片。可以看出，碳纳米管垂直于基片生长，高度约为 35~40 μm，且排列较致密。采用磁控溅射方法溅射铁并分别在 350、450、750 ℃退火后，样品的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看出，退火温度对催化剂样品的表面形貌影响显著。退火温度为 350 ℃时，氧化铁薄膜均匀覆盖在碳纳米管表面，随着退火温度的升高，氧化铁在碳纳米管表面发生局部团聚，在 750 ℃退火后，氧化铁团聚严重，在样品表面与碳纳米管形成串珠状。

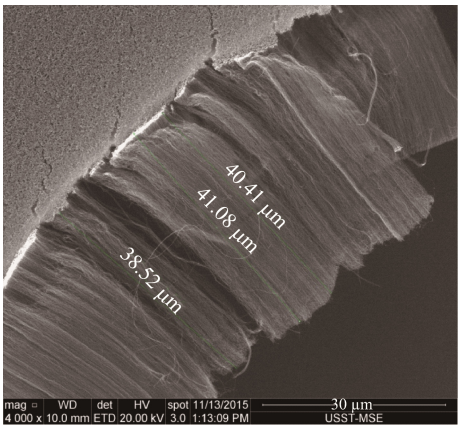


图 2　碳纳米管阵列的侧视 SEM 照片

Fig.2 Side-view SEM image of as-grown carbon nanotube array

采用 X 射线光电子能谱对材料的表面化学成分进行分析。图 4 是不同温度退火所制备 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的 XPS 全谱图。从图中可以看出，在 285.6、532、712 eV 处分别出现 3 个明显的主峰[12]，分别对应 C1s、O1s 和 Fe2p 的特征峰。在 400 eV 出现的峰对应 N1s 峰，说明氮元素成功地掺入到碳纳米管中。经过元素定量分析，从表 1 可以看出，样品中氮元素的含量随退火温度的升高逐渐减少，铁元素含量逐渐降低，而碳元素的含量显著增加（从 44.03%增加到 78.90%）。这是由于随着温度的升高，氧化铁颗粒逐渐增大，使暴露在 X 射线束斑中的碳纳米管相对增加。同时，随着退火温度的升高，氧元素含量逐渐下降，表明样品经过高温退火后，碳纳米管表面的含氧官能团有所减少。

图 5 为不同退火温度下 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的 XPS N1s 窄谱分析谱图。图 5a 是 350 ℃退火得到的 N1s 的分峰图，分解出 5 个峰，分别对应 Fe-N(396.6 eV)[13]、Pyridinic-N(398.8 eV)、Pyrrolic-N(400 eV)、Graphitic-N(401.5 eV)、Oxidized-N(403.3 eV)[14—15]。

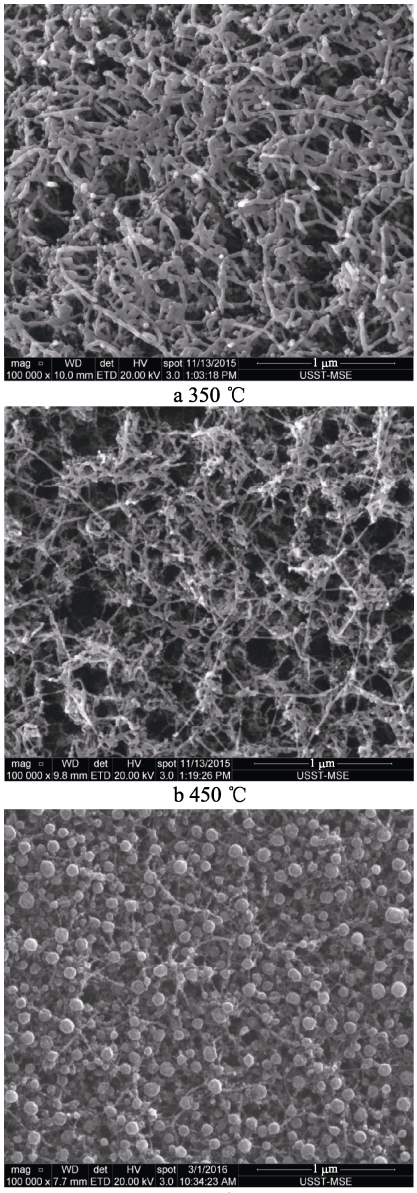


图 3　不同退火温度制备的 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the Fe_2O_3/N-CNT catalysts annealed at different temperatures

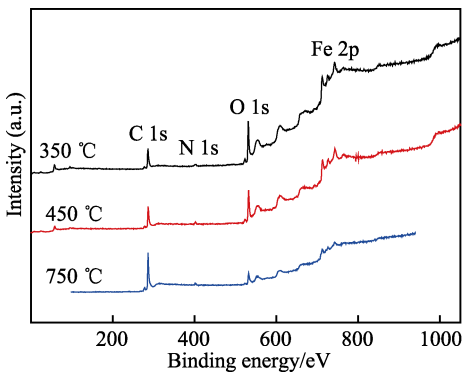


图 4　不同退火温度下制备的 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的 XPS 全谱图

Fig.4 XPS survey spectrum of the Fe_2O_3/N-CNT catalysts prepared at different annealing temperatures

表 1　不同退火温度催化剂的表面原子含量

Tab.1 Surface atomic content of the catalyst at different annealing temperatures

at.%

Temperature/℃	C	Fe	N	O
350	44.03	15.14	2.74	38.10
450	51.71	12.97	1.96	33.36
750	78.90	6.73	0.64	13.73

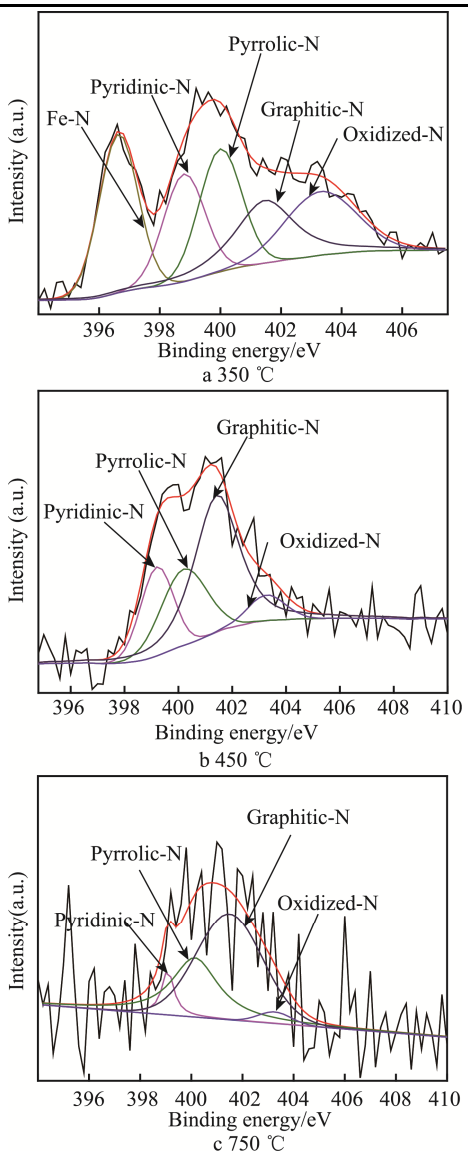


图 5　不同温度样品的 XPS 图谱中 N1s 窄谱分析谱图

Fig.5 N1s narrow-spectrum analysis spectrogram in XPS spectra at different temperatures

450 ℃和 750 ℃退火得到的样品氮没有出现 Fe-N 峰，表明随着温度的升高，Fe—N 键开始断裂。Pyridinic-N 中的 N 原子在石墨片层的边缘与两个 C 原子相连，C 原子和 N 原子均以 sp^2 杂化轨道相互重叠形成 σ 键，构成一个平面六元环。每个原子上有一个 p 轨道垂直于环平面，每个 p 轨道中有一个电子，这些 p 轨道侧面重叠形成一个封闭的大 π 键。N 原子上还有一个 sp^2 杂化轨道没有参与成键，被一对孤对电子所占据，使吡啶具有碱性。Pyrrolic-N 中的 N 原子也是 sp^2 杂化，并且能够提供两个 p 电子与相邻 C 原子的 p 电子形成大 π 键[16—17]。从表 2 中可以看出，当退火温度从 350 ℃升高到 750 ℃，Pyrollic-N 含量略有增加，Oxidized-N 含量逐渐减少，Graphitic-N 的含量从 19.65%显著增加到 57.24%，而 Pyridinic-N 含量则表现出先增加后减少的趋势，并在 400 ℃时达到最高（19.40 %）。N1s 谱的定量分析表明，随着温度的升高，N 原子的键合方式发生显著改变，而掺杂氮与碳原子的结合方式不同通常会影响其电催化性能。

表 2　不同退火温度下制备的催化剂中不同结合方式的 N 元素的相对含量

Tab.2 Relative content of N elements in different combinations of catalysts annealed at different temperatures

at.%

Temperature/℃	Fe-N	Pyridinic-N	Pyrrolic-N	Graphitic-N	Oxidized-N
350	24.30	17.56	20.54	19.65	17.95
450		19.40	23.18	51.10	6.32
750		6.86	28.56	57.24	7.34

2.2　Fe_2O_3/N-CNT-*t* 催化剂的 ORR 催化性能

图 6 为不同温度退火所制备的 Fe_2O_3/N-CNT 催

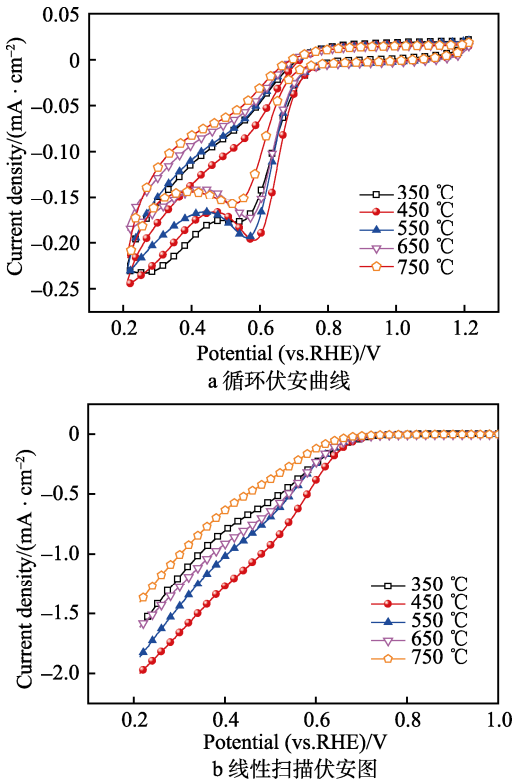


图 6　不同退火温度下的 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的循环伏安曲线及线性扫描伏安图

Fig.6 CV curves (a) and LSV curves (b) in O_2-saturated 0.1 mol/L KOH solution for the Fe_2O_3/N-CNT catalysts annealed at different temperatures

化剂的循环伏安图（CV）和线性扫描伏安图（LSV）。图 6a 是 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的 CV 图，可以看出，当退火温度从 350 ℃升到 450 ℃时，催化剂的氧还原峰电位从 0.553 V 增加到 0.600 V，之后随着退火温度的进一步升高，样品的氧还原峰电位逐渐下降，当温度升高到 750 ℃时，氧还原峰电位降低至 0.522 V。图 6b 是 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液、转速为 900 r/min 的条件下测得的 LSV 图。通过观察起始电位的高低，能够很直观地判断催化剂的氧还原催化能力大小。文中的起始电势定义为最大电流密度的 5%处所对应的电势。从图 6b 可以发现，当退火温度从 350 ℃升高到 750 ℃时，催化剂的 ORR 起始电位表现出先增加后减小的变化，450 ℃退火时，催化剂的 ORR 起始电位最高，为 0.715 V，显著优于其他样品的起始电位。因此，根据 ORR 峰电位和起始电位，退火温度为 450 ℃的样品具有最高的氧还原催化活性。

为了进一步研究 Fe_2O_3/N-CNT-450 催化剂的氧还原催化动力学，采用旋转环盘电极（RRDE）在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中对样品进行测试。具体测试条件为：转速 900 r/min，环盘电势 0.5 V，扫描速率 5 mV/s。图 7 是基于盘电流（I_d）和环电流（I_r）分别利用式（1）和式（2）计算得到的 Fe_2O_3/N-CNT-450 催化剂在氧还原过程中的电子转移数（n）和双氧水的产量 $p(H_2O_2)$。其中 N 为旋转环盘电极的吸收效率，本实验中，旋转环盘的吸收效率为 0.37[20]。

$$p(H_2O_2)=\frac{200(I_r/N)}{I_d+(I_r/N)}\times 100\% \quad (1)$$

$$n=\frac{4I_d}{I_d+(I_r/N)} \quad (2)$$

从图 7a 可以看出，在 0.2~0.7 V 的电势范围内，450 ℃退火时，Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的氧还原电子转移数在 3.3~3.6 之间，双氧水的产生量约为 20%~40%，说明该催化剂的氧还原以四电子过程为主。退火温度为 350 ℃和 750 ℃时，催化剂的电子转移数在 2~3 之间，说明这两个退火温度下制备的催化剂的 ORR 过程为二电子和四电子混合过程，进一步说明了退火温度为 450 ℃时的样品具有最好的四电子催化选择性。

从 XPS 分析结果可知，450 ℃制备的样品中，Pyridinic-N 含量最高，虽然氧还原催化剂中确切的催化活性位点仍然存在争议，但一般认为：由于 N 原子具有比 C 原子更强的电负性，N 掺杂碳材料会产生电荷离域，即 N 原子的高电负性会使相邻的 C 原子生成一个净正电荷，带正电荷的 C 原子可作为活性位点帮助吸附氧气分子。因此，450 ℃退火的催化剂最佳的 ORR 催化活性与 Pyridinic-N 有关，Pyridinic-N 是样品中可能的催化活性中心[18—19]。

为了阐明氧化铁对催化剂氧还原性能的影响，用盐酸刻蚀掉 450 ℃退火样品中的氧化铁，并在相同

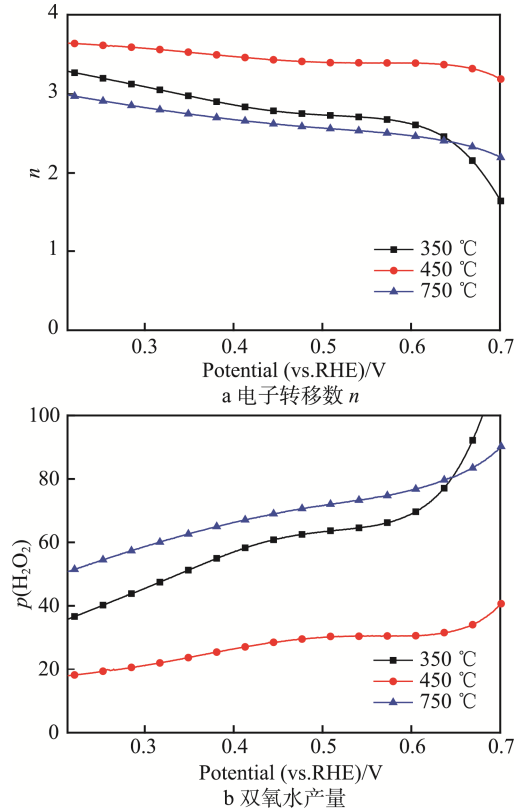


图 7　不同退火温度的 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂在催化过程中电子转移数 n 以及双氧水产量

Fig.7 The electron transfer number (n)(a) and percentage of peroxide (b) based on the RRDE for the Fe_2O_3/N-CNT catalysts annealed at different temperatures

条件下测量样品在 0.1 mol/L KOH 溶液中的氧还原催化性能。从图 8 可以看出，去除催化剂中的氧化铁后，样品的 ORR 起始电势由 0.715 V 变为 0.688 V，最大电流密度由 2.5 mA/cm^2 减小到 1.5 mA/cm^2，其氧还原催化活性明显降低，说明原样品中 Fe_2O_3 具有一定的氧还原催化活性。RRDE 测试结果表明（图 9），酸处理后，催化剂的氧还原电子转移数明显降低，而双氧水产量显著升高，说明 Fe_2O_3 的存在有利于四电子氧还原催化过程。

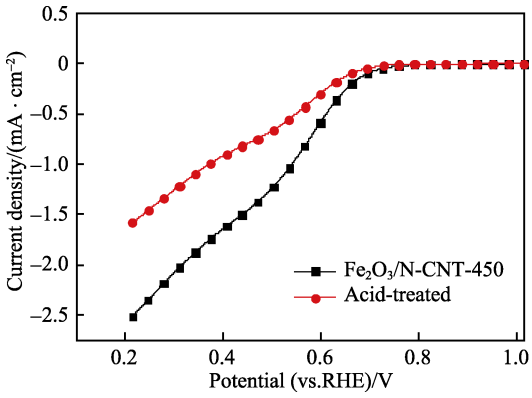


图 8　Fe_2O_3/N-CNT-450 催化剂酸洗前后的线性伏安曲线

Fig.8 Linear sweep voltammetry curve of Fe_2O_3/N-CNT-450 catalyst before and after acid-treatment in O_2-saturated 0.1 mol/L KOH solution

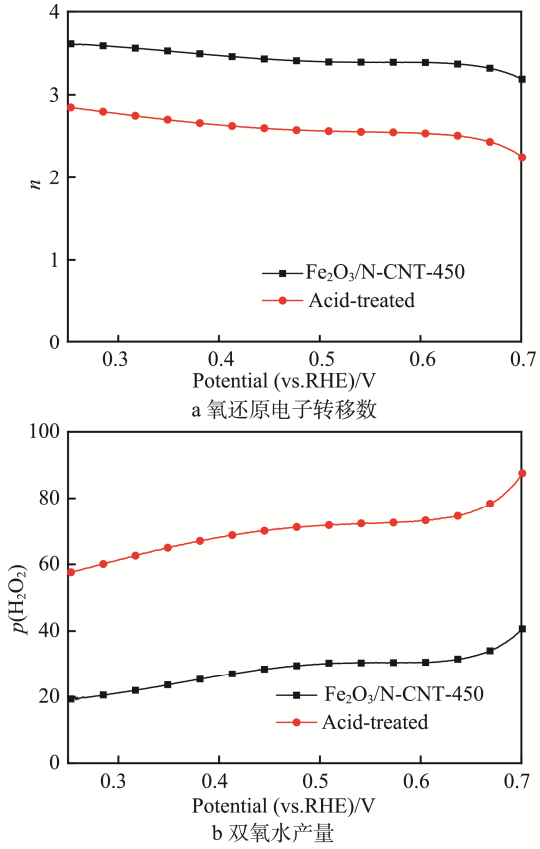


图 9　Fe_2O_3/N-CNT 样品酸洗前后的氧还原电子转移数及双氧水产量

Fig.9 The electron transfer number *n* (a) and the percentage of peroxide (b) in the O_2-saturated 0.1 mol/L KOH solution for the Fe_2O_3/N-CNT-450 catalyst before and after acid-treatment.

长期稳定性也是评估氧还原催化剂催化性能的一个重要指标。在恒定电压 0.68 V、转速 1 600 r/min 的条件下，对 450 ℃制备的样品在 0.1 mol/L KOH 溶液中进行长时间稳定性测试。如图 10 所示，Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的催化性能衰减缓慢，即使经过 25 000 s 循环后，电流密度仅减少了 19%，优于文献报道的 Pt/C 催化剂衰减的程度[21]。

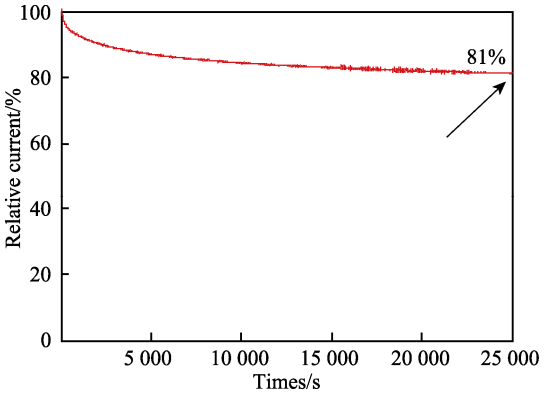


图 10　Fe_2O_3/N-CNT-450 催化剂的电催化稳定性

Fig.10 Electrocatalytic stability of the Fe_2O_3/N-CNT-450 catalyst in O_2-saturated 0.1 mol/L KOH solution at 0.68 V (vs. RHE) with a rotation rate of 1600 r/min.

3　结论

1）采用磁控溅射方法将铁溅射到碳纳米管阵列表面，然后在 Ar 保护下进行不同温度的退火，制备得到 Fe_2O_3/N-CNT 氧还原催化剂。

2）退火温度对催化剂的氧还原催化活性有显著影响，样品的 ORR 性能随着退火温度的升高先增强后显著下降，450 ℃退火制备的 Fe_2O_3/N-CNT 催化剂的 ORR 性能最佳。

3）450 ℃退火的样品，在 KOH 溶液中的 ORR 起始电位和峰电位分别为 0.715 V 和 0.6 V，转移电子数在 3.3~3.6 之间，说明该样品的 ORR 反应以四电子过程为主。因此，基于样品的 ORR 活性及催化选择性，该样品表现出最优的性能。

4）XPS 分析表明，450 ℃制备的催化剂与其他条件的样品相比，吡啶氮含量最高，因此该催化剂的 ORR 性能与吡啶氮有关。

5）催化剂中的 Fe_2O_3 具有一定的 ORR 催化性能，并且有利于四电子氧还原催化过程。

参考文献：

[1] BAKER J L, WIDMER-COOPER A, TONEY M F, et al. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors[J]. Nano Letters, 2010, 10(1): 195—201.

[2] 王林山，李瑛. 燃料电池[M]. 北京：冶金工业出版社，2004.
WANG Lin-shan, LI Ying. Fuel Cell [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.

[3] 刘洋，陶乐仁，王刚，等. 基于燃料电池膜水分传递特性研究的温度与湿度控制[J]. 能源研究与信息，2014(30): 173—177.
LIU Yang, TAO Le-ren, WANG Gang, et al. Temperature and Humidity Control Based on the Research of Water Transform in Fuel Cell Membrane[J]. Energy Research and Information, 2014(30): 173—177.

[4] 隋智通，随升. 燃料电池及其应用[M]. 北京：冶金工业出版社，2004.
SUI Zhi-tong, SUI Sheng. Fuel Cell and Its Application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.

[5] CARRETTE L, FRIEDRICH K A, STIMMING U. Fuel Cells-fundamentals and Applications[J]. Fuel Cells, 2001(1): 5—39.

[6] CARRETTE L, FRIEDRICH K A, STIMMING U. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications[J]. Phys Chem, 2001(1): 162—193.

[7] LEE K S, KIN D M. Sputtering and Heat Treatment of Pure Ni Metal onto a Carbon Nanotube Paper to Fabricate Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in

PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 7: 6272—6276.

[8] LUO Z J, ZHAO B, LIU Y M, et al. Influence of Annealing Temperature on Oxygen Reduction Activity of Sputtered Co Catalysts on Vertically-aligned Carbon Nanotubes[J]. Electrochimica ACTA, 2015, 161: 72—79.

[9] ZHAO B, FUTABA D N, YASUDA S, et al. Exploring Advantages of Diverse Carbon Nanotube Forests with Tailored Structures Synthesized by Super-growth from Engineered Catalysts [J]. ACS Nano, 2009, 3: 108—114.

[10] ZHANG W K, ZHAO B, YIN T, et al. Fe_2O_3-decorated Millimeter-long Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays as Advanced Anode Materials for Asymmetric Supercapacitor with High Energy and Power Densities[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016(4): 19026—19036.

[11] 武超, 熊志波, 周飞, 等. 磁性铁钛催化剂的制备及其 NH_3 选择性催化还原 NO 性能[J]. 上海理工大学学报, 2016(38): 427—432.
WU Chao, XIONG Zhi-bo, ZHOU Fei, et al. Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 over Magnetic Iron-Titanium Mixed Oxide Catalysts[J]. J University of Shanghai for Science and Technology, 2016(38): 427— 432.

[12] WANG J, XU Z , GONG Y T, et al. One-step Production of Sulfur and Nitrogen Co-doped Graphitic Carbon for Oxygen Reduction: Activation Effect of Oxidized Sulfur and Nitrogen[J]. Chem Cat Chem, 2014, 6: 1204—1209.

[13] CHAN Y Z, DAI Y, ZOU J, et al. Low-temperature Synthesized Nitrogen-doped Iron/Iron Carbide/Partly-graphitized Carbon as Stable Cathode Catalysts for Enhancing Bioelectricity Generation[J]. Carbon, 2015, 89: 8—19.

[14] YANG L, SU Y, LI W, et al. Fe/N/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cells Using Nitrogen-rich Ligand as Precursor[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 11311—11319.

[15] WANG Y, KONG A, CHEN X, et al. Efficient Oxygen Electroreduction: Hierarchical Porous Fe-N-doped Hollow Carbon Nanoshells[J]. ACS Catalysis, 2015, 5: 3887—3893.

[16] LAI L, POTTS J R, ZHAN D, et al. Exploration of the Active Center Structure of Nitrogen-doped Graphene-based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7936.

[17] SHARIFI T, HU G, JIA X, et al. Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-doped Carbon Nanotubes[J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 8904.

[18] YANG S, ZHI L, TANG K, et al. Efficient Synthesis of Heteroatom (N or S)-doped Graphene Based on Ultrathin Graphene Oxide-porous Silica Sheets for Oxygen Reduction Reactions[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(17): 3634.

[19] BAG S, MONDAL B, DAS A K, et al. Nitrogen and Sulfur Dual-doped Reduced Graphene Oxide: Synergistic Effect of Dopants Towards Oxygen Reduction Reaction[J]. Electrochimica Acta, 2015, 163: 16—23.

[20] LIU Y M, ZHAO B, ZHANG Y, et al. Co-supported Catalysts on Nitrogen and Sulfur Co-doped Vertically-aligned Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction[J]. RSC Advances, 2016, 6: 32676—32684.

[21] KIM M, KWON C, EOM K, et al. Electrospun Nb-doped TiO_2 Nanofiber Support for Pt Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity and Durability[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 44411.