

铁相关催化剂在氧还原反应中的研究进展

强富强, 魏家崴, 王焕磊, 李 平

(中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘 要: 开发新型能源是解决全球能源问题的重要手段。锌-空气电池有望在能源转化和储存领域得到广泛应用, 但其空气电极发生的氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)因反应动力学缓慢严重限制了其大规模应用, 因此迫切需要开发高效且稳定的 ORR 催化剂来解决这一问题。铁元素由于价格低廉、储量丰富、获取方式简单等优点成为 ORR 催化剂研究的重要选项。近几年, 具有铁元素相关活性位点的催化剂受到了广泛的研究, 并被认为是最具潜力的贵金属催化剂的替代品。简要介绍了可用于 ORR 的铁基碳材料催化剂(iron-based carbon material catalyst, IBCMC)的研究现状, 按照活性位点分类分别讨论活性位点对 IBCMC 催化性能的影响, 并对影响 IBCMC 稳定性能的因素进行了讨论, 展望了 IBCMC 在 ORR 催化领域的发展方向。

关键词: 铁基碳材料; 氧还原反应; 制备方法; 催化性能; 稳定性

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)04-0304-10

引用格式: 强富强, 魏家崴, 王焕磊, 等. 铁相关催化剂在氧还原反应中的研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(4): 304-313.

QIANG F Q, WEI J W, WANG H L, *et al.* Research Progress of Iron-Related Catalysts in Oxygen Reduction Reactions[J]. Materials China, 2022, 41(4): 304-313.

Research Progress of Iron-Related Catalysts in Oxygen Reduction Reactions

QIANG Fuqiang, WEI Jiawei, WANG Huanlei, LI Ping

(School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The development of new energy sources is an important approach to solve the global energy problems. Zinc-air battery is expected to be widely used in the field of energy conversion and storage, but the oxygen reduction reaction (ORR) of air electrode severely limits its large-scale application due to sluggish reaction kinetics. Therefore, efficient and stable catalysts are urgently needed to solve this problem. Iron element has become an important alternative for the research of ORR catalysts due to its advantages such as low price, abundant reserves, and simple acquisition methods. In recent years, catalysts with active sites related to iron have been extensively studied and are considered to be the most potential substitutes for precious metal catalysts. In this article, the current research status of iron-based carbon material catalyst (IBCMC) used for ORR are briefly introduced. Based on the clarification of active sites, their effects on the catalytic performance of IBCMC are extensively elaborated. Moreover, the factors affecting the stability of the catalyst are discussed. At last, the future development direction of IBCMC in the field of ORR catalysis is prospected.

Key words: iron-based carbon material; oxygen reduction reaction; preparation method; catalytic performance; stability

收稿日期: 2020-08-11 修回日期: 2021-01-02

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(201822008, 201941010); 山东省重点研发计划项目(公益类科技攻关)(2019GGX102038); 青岛市应用基础研究计划项目(19-6-2-77-cg); 山东省自然科学基金资助项目面上项目(ZR2020ME038)

第一作者: 强富强, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王焕磊, 男, 1983 年生, 教授, 博士生导师,

Email: huanleiwang@ouc.edu.cn

李 平, 男, 1991 年生, 博士研究生,

Email: qustlipingest@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202008009

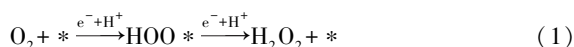
1 前 言

随着清洁能源的需求量不断增加, 低成本、高效的能量转换和存储技术引起了广泛的关注和研究^[1-4]。锌-空气电池具有高理论能量密度($1084 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 约为锂离子电池的 5 倍)、低制造成本($<10 \text{ \$} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比锂离子电池低两个数量级)、环境友好等优点^[5, 6], 从而使其在电化学储能和能源转换等领域具有巨大的应用潜力^[7]。但是, 发生在锌-空气电池阴极上的氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)过程复杂、反应速率低, 通常需

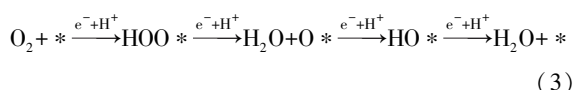
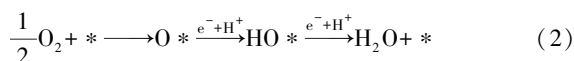
要高效的贵金属基催化剂来提高其反应速率^[8]。贵金属铂(Pt)是常用的 ORR 催化剂,但其较差的稳定性、高昂的价格和稀缺的储量严重阻碍了锌-空气电池的商业化应用^[9, 10]。而催化性能优异的铁基碳材料催化剂(iron-based carbon material catalyst, IBCMC)有望取代贵金属催化剂成为具有广阔发展前景的 ORR 电催化剂^[11]。在所有可用的替代品中,IBCMC 因其低成本、出色的电导率以及碳与其他组分之间的诱导协同作用而受到广泛的研究^[12]。IBCMC 已经具有与 Pt 基电催化剂相当的催化活性,但其稳定性有待进一步提高,高稳定性是 IBCMC 走向实际应用的重要指标。如何兼顾催化剂的稳定性和活性,关键在于从原子层面上认识反应路径、活性中心结构和活性衰减过程的本质,从而理性地设计高性能催化剂。本文结合近几年关于铁相关活性位点催化剂的研究成果,简要综述了几种 IBCMC 的制备方法和催化性能。

2 氧还原反应动力学和机理

在 ORR 中存在 2 种反应途径:一种是 2 电子反应过程,如式(1)所示:



该过程产生的过氧化氢(H_2O_2)会对电池设备产生强烈的腐蚀作用从而降低了电池的使用寿命;另一种是 4 电子反应途径,如式(2)和式(3)所示:



该过程可以将氧气(O_2)直接转化为水,从而加快了反应速率。所以在 ORR 过程中 4 电子反应途径是最佳的反应途径^[13]。

根据质子化之前或之后化学吸附的 O_2 是否解离($\text{O}-\text{O}$ 键断裂),分别将式(2)和式(3)用来解释解离和缔合机理^[14]。原则上,人们期望 ORR 过程由 4 电子反应途径主导, O_2 完全被还原为水,但是,在 ORR 过程中仍不可避免地会发生 2 电子反应途径,即部分 O_2 被还原为 H_2O_2 产物,这与许多因素有关,例如缺陷、活性位点密度和粒子间距离等^[15, 16]。目前最先进的贵金属基或非贵金属基催化剂的 H_2O_2 产率通常很低($<2\%$)^[17, 18]。通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算理解中间体的自由能,进一步揭示 ORR 活性增强的机理。对于解离和缔合途径而言,都涉及关键的含氧中间体(O^* 和 HO^*),而后者则需要额外的 HOO^* 。因此,研究氧吸附能(ΔE_0)并将其作为 ORR 活性的描述是合理的^[15]。通常认为,金属基催化剂的 ΔE_0 由 d 带中心相对

于费米能级的位置决定,而 d 带中心的位移可通过配体效应和应变效应来调控^[14]。 ΔE_0 和 ORR 活性之间的比例关系已经在各种密排金属表面中得到了很好的确立,即著名的“火山图”,Pt 位于“火山图”顶端的理想位置附近^[13]。理想的目标金属与氧的结合不应太牢固,也不要太弱。更具体地说,如果金属与氧的相互作用太弱,它将限制 O_2 的吸附和随后的解离以形成 O^* ;而金属与氧的相互作用太强则会阻止由质子耦合电子转移形成的中间体(O^* 或 HO^*)的去除^[19]。为了理解基本原理,DFT 计算已被普遍用于揭示非贵金属 ORR 催化剂催化活性的来源。通过实验研究和 DFT 计算建立的关系对于理解各种铁相关活性位点催化剂 ORR 活性的来源非常重要,这为开发有效的 ORR 电催化剂提供了重要的指导。

3 铁相关活性位点催化剂

铁相关活性位点催化剂作为理想的贵金属催化剂的替代品,因其具有良好的 ORR 电催化活性和稳定性、储量丰富、制造成本低廉而备受关注^[20-23]。目前已报道了用于 ORR 的多种铁相关活性位点催化剂,例如 Fe-N-C 类位点^[24-26]、Fe-P 类位点^[27-30]、Fe-C 类位点^[31-36]、Fe-O 类位点^[37-40]、Fe-S-N 类位点^[41-44]等催化剂(图 1)。

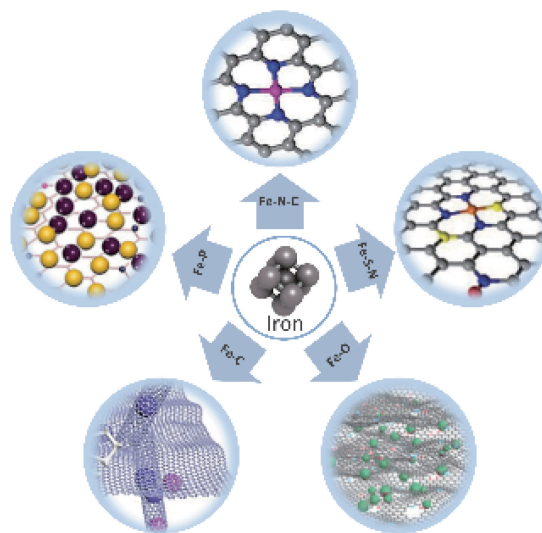


图 1 铁相关活性位点催化剂示意图^[26, 28, 32, 38, 43]

Fig. 1 Schematic illustration of iron-related active sites catalysts^[26, 28, 32, 38, 43]

3.1 Fe-N 类催化剂

少量的过渡族金属可以大幅度提高 N 掺杂碳材料的 ORR 活性,这类材料被称为 M-N-C,其中 M 代表金属,目前 M-N-C 中常用的金属包括:Fe, Co, Mn, Cu, Ni 和 Zn 等,其中 Fe-N-C 是 ORR 活性最高的一类催化剂^[45]。Yeager^[46]最先通过 Fe 盐和富 N 聚合物形成催化剂前体,之后通过前体的热解制备了具有高 ORR 活性的

Fe-N-C 催化剂材料。Fe-N-C 类催化剂材料中的活性位点一直是研究的焦点。Wang 等^[47]通过合理设计高活性的聚间苯二胺(PmPDA)-FeN_x/C 催化剂,发现该催化剂的 ORR 活性对 CO 和 NO_x 并不敏感,但会被卤离子(如 Cl⁻、F⁻ 和 Br⁻)以及低价态含 S 物质(SCN、SO₂ 和 H₂S)有效地降低。这些研究结果表明,Fe 物种(主要是高价态的 Fe³⁺)参与了 Fe-N-C 催化剂的活性位点的构成。之后,Jiang 等^[48]通过全面研究催化剂 ORR 性能与其组成和结构之间的关系,揭示了 Fe-N-C 材料的活性来源,研究结果发现,Fe-N_x 和金属 Fe 的共存对于提高该类材料 ORR 性能至关重要。DFT 计算进一步表明,金属 Fe 与 Fe-N₄ 配位之间的强耦合有利于该催化剂对 O₂ 的吸附和还原。原则上,与 Fe-N_x 部分相关的活性位点具有 5 个可能的配位数,即 $x=1\sim5$ 。配位数 x 显著影响着金属位点的电荷分布,从而导致 Fe-N-C 的催化性能发生变化^[49-57]。理论计算预测了 ORR 中间体 O*、HO* 和 HOO* 在 Fe-N_x ($x=1\sim5$) 上的最佳吸附构型。HO* 容易吸附到 Fe-N₄ 上,而且 H₂O 容易从 Fe-N₄ 脱附。理论上确定 Fe-N_x 的 ORR 活性顺序为 Fe-N₄>Fe-N₃>Fe-N₂>Fe-N₁>Fe-N₅。因此,理想的 Fe-N-C 催化剂中 Fe-N₄ 位点应占主导地位。近年来,借助先进的表征技术,例如 Mößbauer 光谱和 X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)光谱,通过实验揭示了 Fe-N₄ 是优异的 ORR 催化活性位点^[23, 58, 59]。Hou 等^[25]使用金属有机框架(metal organic framework, MOF)前驱体合成法,以二氧化硅(SiO₂)为模板,具有微孔和介孔的 ZIF-8 为主体骨架,乙酰丙酮铁为铁源,利用 ZIF-8 中的孔隙将铁

源封装,并在热转变时利用 SiO₂ 的表面吸附力使 MOF 产生各向异性收缩,从而产生独特的屋檐结构型铁金属催化剂(Fe/OES)(图 2a)。Fe/OES 具有优良的 ORR 性能,其起始电势(E_{onset})和半波电势($E_{1/2}$)分别为 1.0 V *vs.* RHE 和 0.85 V *vs.* RHE(图 2b);并具有良好的循环稳定性,在长达 40 000 s 的稳定性测试后仍具有 86.7% 的初始活性;将其用于锌-空气电池阴极催化剂时,电池具有 1.5 V 的开路电位和 807.5 mAh·g_{Zn}⁻¹ 的超高比容量。Chen 等^[26]以 Zn 为孔诱导剂,将 Fe³⁺ 和 2,6-二氨基吡啶在 SiO₂ 胶体存在的情况下配位聚合,然后通过高温热解去除 Zn,通过 HF 刻蚀去除 SiO₂,并同时去除不稳定的含铁杂质(例如铁纳米颗粒),生成了分层多孔碳上分布的 Fe-N_x 活性催化剂(SA-Fe-NHPC)(图 2c)。该催化剂在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 电解液中具有 0.93 V *vs.* RHE 的 $E_{1/2}$ (图 2d),并且具有良好的循环稳定性,在进行了 10 000 圈的循环伏安法测试(cyclic voltammetry, CV)扫描之后 $E_{1/2}$ 仅仅损失了 1 mV,将其用于锌-空气电池的电极时,电池具有 1.52 V 的开路电位和 795.3 mAh·g_{Zn}⁻¹ 的比容量。然而,在热解过程中,Fe 物种趋于团聚并最终形成低活性的 Fe 基团簇和包裹在碳壳中的纳米颗粒(例如 Fe₃C@C NPs),难以去除,并严重阻碍了 Fe-N_x 活性位点的形成,而导致 Fe-N-C 催化剂中的单原子 Fe 含量小于 1.0%(质量分数)^[60, 61]。另外,封装在碳基质中的 Fe-N_x 位点由于反应物质无法到达而不能参与 ORR 过程^[62]。

3.2 Fe-P 类催化剂

P 和 N 属于同一族,具有相似的物理化学性质。此外,

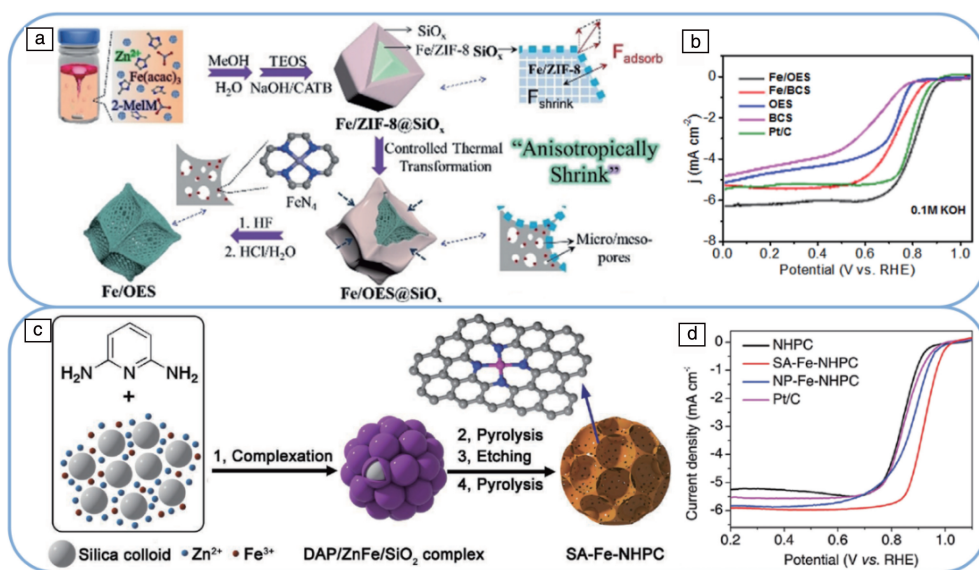


图 2 Fe/OES 的合成示意图(a)及其 ORR 催化性能(b)^[25]; SA-Fe-NHPC 的合成示意图(c)及其 ORR 催化性能(d)^[26]

Fig. 2 Schematic illustration of synthesis process of Fe/OES (a) and its ORR catalytic performance (b)^[25]; schematic illustration of the synthesis process of SA-Fe-NHPC (c) and its ORR catalytic performance (d)^[26]

与其他掺杂剂相比, P 原子具有较低的电负性和较大的共价半径^[63]。DFT 计算表明 Fe—P 键能够有效降低 O₂ 的氢化能垒并促进后续的 ORR 过程^[64, 65]。同时, 实验研究证实, Fe-P-C 位点是 ORR 的活性中心^[66-68]。最近, 磷化铁/碳杂化物已被证明是一类新型的 ORR 电催化剂^[27, 67, 69, 70]。Li 等^[29]通过碳化电纺前体[PVA/H₃PO₄/Fe(AC)₂]网络, 合成了一种具有较大比表面积、丰富的介孔和大孔、高密度平面边缘化的 3D 杂化碳复合材料, 即 Fe/P/C_x 纳米线网络(图 3a 和 3b)。前驱体中的 H₃PO₄ 在热解过程中对多孔结构的形成起着重要作用。在碱性溶液中, Fe/P/C_{0.5}-800 具有最优的 ORR 性能(E_{onset} =0.884 V *vs.* RHE; $E_{1/2}$ =0.815 V *vs.* RHE)(图 3c)。由于其稳定的 Fe—P 键和较高的结构稳定性, 使得 Fe/P/C_{0.5}-800 具有优异的电催化稳定性, 在经过 3000 圈的 CV 测试后 $E_{1/2}$ 几乎没有损失。Chen 等^[30]采用研磨煅烧

方法, 以 ZnO 纳米球作为造孔剂, 将 Fe₂P 锚定于 3D N, P 双掺杂的多孔碳上, 形成具有丰富多孔通道和较大 BET 比表面积(1288 m²·g⁻¹)的 Fe₂P 催化剂(Fe₂P/NPC)(图 3d)。由于 P 原子的强供电子能力加速了相邻 C 原子的电荷离域, 从而促进了该催化剂对 O₂ 的吸附^[71]。Fe₂P/NPC 在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 中的 ORR E_{onset} 和 $E_{1/2}$ 分别为 0.997 V *vs.* RHE 和 0.872 V *vs.* RHE(图 3e); 并且具有良好的循环稳定性, 在 3000 圈的 CV 测试过后, $E_{1/2}$ 损失甚微; 并且在 20 000 s 的计时电流法测试后仍具有 98.8% 的初始电流密度。此外, 以 Fe₂P/NPC 作为空气电极组装的锌-空气电池具有 1.469 V 的开路电压和 672.1 Wh·kg_{Zn}⁻¹ 的能量密度。然而 Fe-P 电催化剂依然面临着低导电率和热解过程中的自聚集等问题, 解决这些问题是提高 Fe-P 电催化剂 ORR 活性的重要手段。

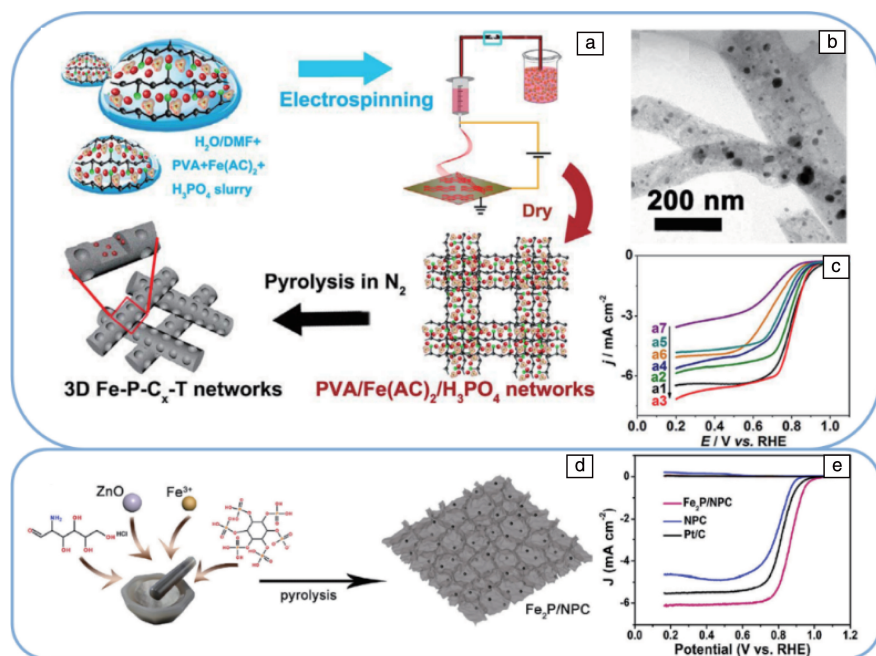


图3 Fe/P/C_x-T 纳米线网络的合成示意图(a), Fe/P/C_{0.5}-800 纳米线网络的 TEM 照片(b)和 ORR 催化性能(c)^[29]; Fe₂P/NPC 的制备示意图(d)和 ORR 催化性能(e)^[30]

Fig. 3 Schematic illustration of preparation procedures of Fe/P/C_x-T nanowire networks (a), TEM image (b) and ORR catalytic performance (c) of Fe/P/C_{0.5}-800 nanowire networks^[29]; schematic illustration of the preparation process (d) and ORR catalytic performance (e) of Fe₂P/NPC^[30]

3.3 Fe-C 类催化剂

铁碳化合物也是优质的 ORR 催化剂。近年来, 有报道显示新型的 Fe/Fe₃C 材料是一种有效的 ORR 催化剂^[72]。在碳材料包覆 Fe₃C 纳米颗粒的核-壳结构催化剂, 由于受约束的金属纳米粒子与碳壳之间存在独特的主体-客体电子相互作用, 从而进一步提高了催化剂的催化性能^[73]。例如, Wen 等^[74, 75]报道的以 Fe/Fe₃C 纳米棒为

核, 石墨碳为壳的催化剂在碱性介质中的 ORR 催化活性与市售 Pt/C 催化剂相当。Hu 等^[76]发现, 包封的 Fe₃C 激活的周围的石墨层是 ORR 主要的活性部位。Xiao 等^[33]通过简便的热解方法, 制备出具有 N 掺杂碳材料包裹碳化铁特殊结构的催化剂(Fe₃C/NG)(图 4a)。由于 Fe₃C 纳米颗粒被很好地封装在 N 掺杂的石墨层中(图 4b 和 4c), 该催化剂在酸性和碱性溶液中均具有出色的 ORR

活性和稳定性, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中 E_{onset} 和 $E_{1/2}$ 分别为 1.03 V vs. RHE 和 0.86 V vs. RHE (图 4d), 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO₄ 溶液中也具有 0.92 V vs. RHE 和 0.77 V vs. RHE 的 E_{onset} 和 $E_{1/2}$ (图 4e), 由于其石墨层封装的结构稳定性, 经过 10 000 圈的 CV 测试之后, 其在碱性和酸性介质中的 $E_{1/2}$ 仅分别损失了 5 mV 和 11 mV。研究发现, 由于金属铁纳米颗粒可以改变 Fe-N_x 构型中 Fe 原子的电荷密度, Fe/Fe₃C 纳米粒子的共存可以显著提高相邻的 Fe-N_x 配位活性位点的活性^[33, 34]。Liu 等^[36]使用水热法合成了嵌入 N 掺杂空心碳球中的 Fe/Fe₃C 催化剂 (Fe/Fe₃C/NHCS) (图 4f)。由于该催化剂具有中空结构,

被碳包覆的 Fe/Fe₃C 纳米颗粒在基体中的良好分散 (图 4g 和 4h), 以及 Fe/Fe₃C 与 Fe-N_x 位点之间的协同作用, 使得 Fe/Fe₃C/NHCS 在酸性和碱性环境中都具有良好的 ORR 活性和稳定性 (图 4i 和 4j), 经过 3500 圈的 CV 扫描测试后, 其在酸性介质中的极限扩散电流密度损失 8.9%, 在碱性环境中的 $E_{1/2}$ 损失仅为 8 mV。然而, 铁碳化合物无法在酸性条件下长时间稳定存在, 因此通常将其封装在碳层^[72]。碳层的包覆虽然能够保护催化活性位点, 在一定程度上提高催化剂的寿命, 但这会严重影响铁碳化合物活性位点的可接近性, 从而限制了 Fe-C 电催化剂的 ORR 活性。

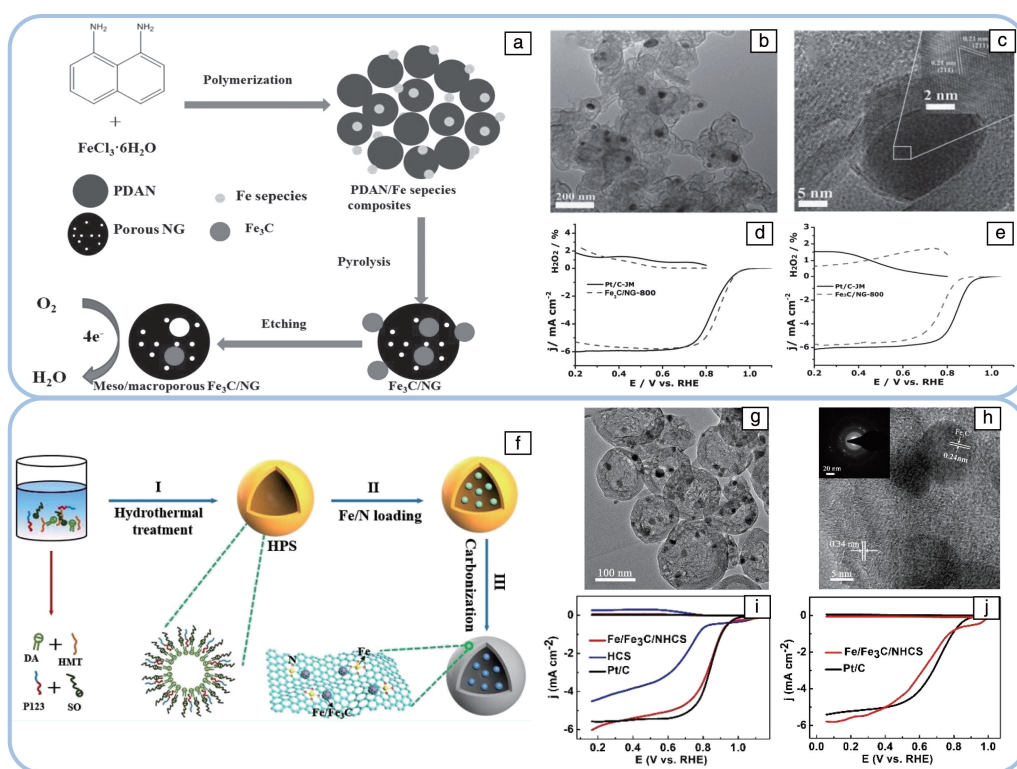


图 4 Fe₃C/NG 的合成示意图 (a), Fe₃C/NG-800 的 TEM (b) 和 HRTEM (c) 照片, Fe₃C/NG-800 分别在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH (d) 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO₄ (e) 中的 ORR 催化性能^[33]; Fe/Fe₃C/NHCS 的合成示意图 (f), Fe/Fe₃C/NHCS 的 TEM (g) 和 HAADF-STEM (h) 照片, Fe/Fe₃C/NHCS 分别在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH (i) 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO₄ (j) 中的 ORR 催化性能^[36]

Fig. 4 Schematic illustration of the synthesis of Fe₃C/NG (a), TEM (b) and HRTEM (c) images of Fe₃C/NG-800, ORR catalytic performance of Fe₃C/NG-800 in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH (d) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO₄ (e), respectively^[33]; schematic illustration of the synthesis of the Fe/Fe₃C/NHCS (f), TEM (g) and HAADF-STEM (h) images of the Fe/Fe₃C/NHCS, ORR catalytic performance of Fe/Fe₃C/NHCS in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH (i) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO₄ (j), respectively^[36]

3.4 Fe-O 类催化剂

最近的研究还表明, 用铁氧化物结合杂原子掺杂的碳材料 (例如 Fe₃O₄/N-Gas^[37], MR@NCNTs/CP^[39]) 也表现出优异的 ORR 催化活性。另外, 适量的 Fe₂O₃ 可以促进合成过程中 N 的掺杂^[37, 38, 40]。例如, 空心 N 掺杂碳球包裹 Fe₃O₄ 纳米颗粒的复合材料 (Fe₃O₄/N-HCSC) 和 Fe@

Fe₃O₄ 核壳纳米粒子复合 Fe-N 共掺杂碳材料可以作为高效的 ORR 电催化剂^[77, 78]。通常, 过渡金属氧化物由于导电性差而具有较低的电催化活性, 但增加氧空位被认为是提高其 ORR 性能的有效方法^[2, 79, 80]。最近, Fu 等^[81]报道指出, 可通过引入氧空位来增强非化学计量比 Fe₃O₄ 的电化学催化活性, 但是其 ORR 活性仍需要进一

步提高。氧空位通常需要在 H_2 中退火得到,但这种方法存在安全隐患且耗能大^[82, 83]。另外,中空结构可以加速反应在电催化剂界面/表面上传质的过程,从而增强催化剂电催化活性^[84]。Chao 等^[85]报道的 Fe_2O_3 纳米颗粒修饰的 N, S 共掺杂碳材料 ($Fe_2O_3/NS-C$) 可以作为 ORR、析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER)、析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 3 功能活性催化剂 (图 5a 和 5b), $Fe_2O_3/NS-C-800$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ KOH 溶液中表现出 0.97 V vs. RHE 和 0.81 V vs. RHE 的 ORR E_{onset} 和 $E_{1/2}$ (图 5c), 并且具有良好的循环稳定性, 在经

过 10 000 s 的计时电流 ($i-t$) 曲线测试后, 仍然具有 95.7% 电流保持率。Li 等^[86] 合成了用 Fe_3O_4 纳米颗粒封装的空心碳球 ($Fe_3O_4@NHCS$, 图 5d 和 5e) 作为 ORR 的高效电催化剂 (图 5f), 将 $Fe_3O_4@NHCS-2$ 用于锌-空气电池阴极时, 电池表现出 $701 \text{ mAh} \cdot g^{-1}$ 的比容量。因此, 可以预期的是, 催化剂中铁氧化物的存在将有助于提高催化剂 ORR 活性, 并且铁氧化物与掺杂原子碳材料的组合可以实现多功能化。但是, Fe-O 类电催化剂同样也面临着低导电率和容易出现活性位点团簇的问题。

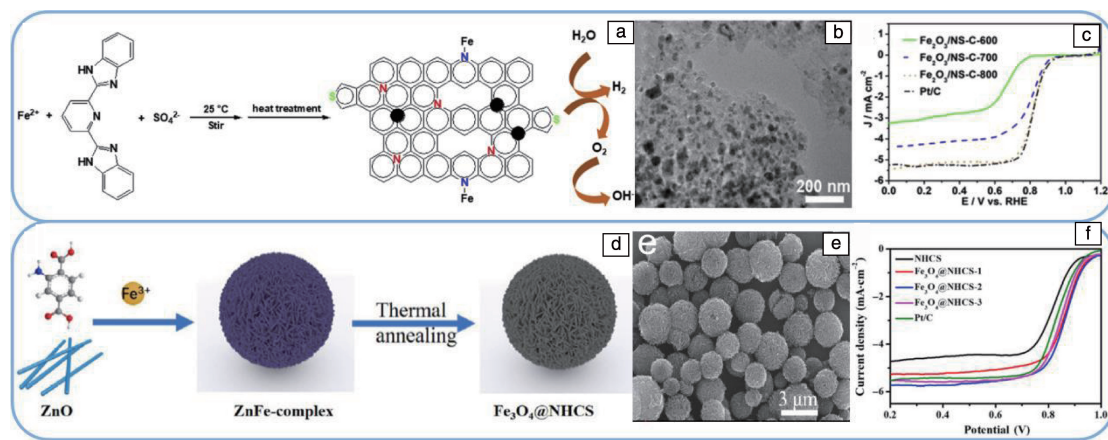


图 5 $Fe_2O_3/NS-C$ 的合成示意图 (a)、TEM 照片 (b) 和 ORR 催化性能 (c)^[85]; $Fe_3O_4@NHCS$ 的合成示意图 (d)、SEM 照片 (e) 和 ORR 催化性能 (f)^[86]

Fig. 5 Synthesis schematic (a), TEM image (b) and ORR catalytic performance (c)^[85]; synthesis schematic (d), SEM image (e) and ORR catalytic performance (f) of $Fe_3O_4@NHCS$ ^[86]

3.5 Fe-S-N 类催化剂

S 原子类似于 N 原子, 也是 p 区元素, 但其电负性和原子半径不同于 N 原子。S 原子具有相对较大的原子半径, 可以在碳载体上引起缺陷, 而其较低的电负性可能改变 Fe-N 活性中心的电子结构。可以通过热解含 S 的分子、盐或树脂 (例如 $Fe(SCN)_3$ ^[87, 88]、 $CS(NH_2)_2$ ^[89]、二硫代草酰胺锌^[90]和三聚氰胺-苄基二硫化物树脂^[91]等) 将 S 引入 N 掺杂碳材料^[92]。通过研究发现, S 掺杂可以极大地提高催化剂的 ORR 催化活性^[93]。Zhang 等^[43] 以从紫菜中提取的牛磺酸作为 S 源, 合成了由卟啉衍生的 S 掺杂 Fe/NC 双功能催化剂材料 ($Fe-NSDC$) (图 6a)。S 的掺入产生了新的 $Fe-N_3|S$ 活性位点, 同时优化了 Fe/NC 材料的电荷和自旋分布 (图 6b)。 $Fe-NSDC$ E_{onset} 和 $E_{1/2}$ 分别为 0.96 V vs. RHE 和 0.84 V vs. RHE , 并且具有良好的循环稳定性, 在经过 24 h 的计时电流法测试后, 仍具有 92% 的电流保持率。将其用于锌-空气电池阴极时, 电池具有 1.53 V 的开路电位和 $225.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度。Yang 等^[44] 采用“聚合-溶解”方法 (图 6c) 来制备

具有超高稳定性的 Fe, N, S 3 杂原子掺杂的核壳碳 ($HCSC-X$, X 代表热解温度) 纳米结构 ORR 催化剂。经过酸洗和二次热解后, 均匀分布的 N, S 和 Fe-N 活性位点, 以及特殊的叶片状核壳纳米结构, 赋予 $HCSC$ 催化剂 ($HCSC-IV$) 高效的 ORR 催化活性 ($E_{\text{onset}} = 0.918 \text{ V vs. RHE}$, $E_{1/2} = 0.794 \text{ V vs. RHE}$) (图 6d) 和循环稳定性, 其 $E_{1/2}$ 在经过 3000 圈的 CV 测试后没有明显的改变。S 的掺杂会增加材料的比表面积并改变碳材料的结构^[93], 同时 S 的引入可以阻止 Fe_3C 的形成, 并促进 Fe-N 活性位点的形成, 从而提高催化剂的 ORR 催化活性^[94]。

4 铁基碳材料催化剂稳定性

除了高活性以外, 开发大规模商用 IBCMC 的另一个重要挑战就是提高其在 ORR 过程中的循环稳定性, IBCMC 主要包含碳 (通常 >90%, 多数为无序碳) 以及少量金属 Fe 和一些杂原子, 作为典型 IBCMC 之一的 Fe-N-C 催化剂, 其稳定性已被广泛地研究^[95, 96]。一些研究发现催化剂的性能衰减主要包括快速衰减 (反应的最初

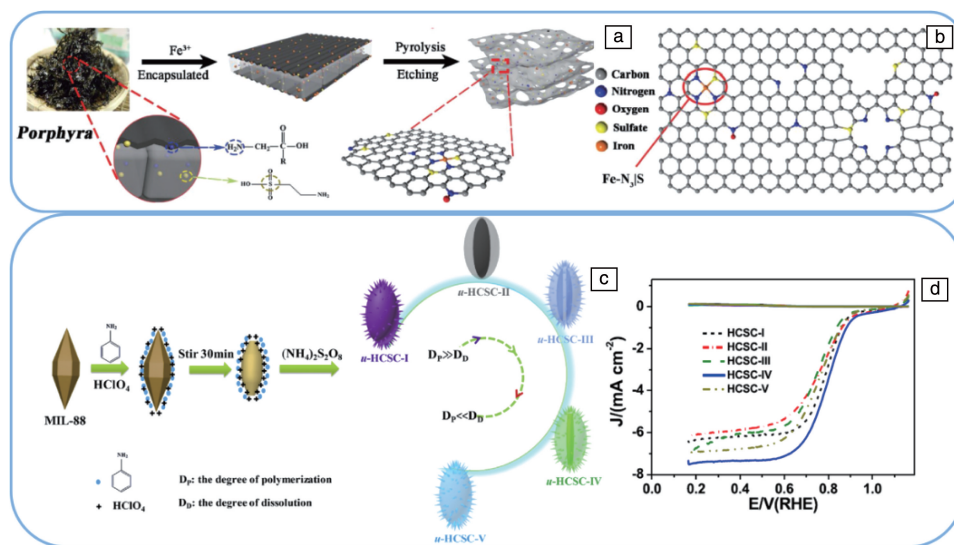


图 6 Fe-NSDC 的合成示意图(a)和原子结构模型(b)^[43]; 5 种催化剂前驱体 *u*-HCSC-(I, II, III, IV, V) 的合成示意图(c)和催化剂 HCSC-X 的 ORR 催化性能(d)^[44]

Fig. 6 Schematic illustration of the synthesis process (a) and atomic structure model (b) of Fe-NSDC^[43]; schematic illustration of the synthesis process of five catalyst precursors *u*-HCSC-(I, II, III, IV, V) (c) and ORR catalytic performance of HCSC-X catalysts (d)^[44]

几个小时)和连续缓慢衰减 2 个过程^[97]。最初的快速衰减过程会导致较大比例的性能损失,从而引起了更多的关注。对于催化性能的快速衰变,研究者们已提出了几种可能的衰减机理,例如 Fe 原子团聚、脱金属化、碳腐蚀和活性位点中毒等^[98-100],其中脱金属化和碳腐蚀被研究的最多^[101]。

Choi 等^[102]使用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)和差示电化学质谱法(differential electrochemical mass spectroscopy, DEMS)研究了热解 MOF 合成的 Fe-N-C 催化剂的稳定性。结果发现,从结晶铁纳米颗粒中析出 Fe 原子的电压低于 0.7 V vs. RHE,并且析出后对催化剂的 ORR 活性没有不利影响,但是在高于 0.9 V 的电压下,观察到了催化剂明显的活性损失,此种活性损失可归因于碳氧化和腐蚀导致的 FeN_xC_y 活性位点的破坏。进一步研究还表明,在 0.7~0.9 V 的狭窄电势区域内,没有观察到由于纳米颗粒溶解或碳腐蚀引起的 Fe 物种的损失。Zelenay 等^[103]结合非原位和原位 X 射线吸收技术,研究了聚苯胺衍生的 Fe-N-C 催化剂中 Fe 物种的稳定性。该研究中 X 射线吸收近边谱(X-ray absorption near edge spectrum, XANES)与 ICP-MS 的结合使用,可定量确定该催化剂随电位变化和不同电解质类型变化所损失的 Fe 量。结果表明,在电化学环境中 Fe 的损失速率和程度均取决于所施加的电势以及电解液类型,结晶态含 Fe 纳米颗粒的 Fe 脱金属化程度在低电势下最高,但其对催化剂 ORR 活性没有影响。在较高的电势下观察到了催化剂更大程度的活性损失,

是由于 FeN_x 活性位点的破坏伴随着碳基质的腐蚀,同时也改变了局部环境。

除了由于 Fe 溶解而损失活性外,还存在铁离子和 H₂O₂ 所引起的次级反应,即 Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) 和类 Fenton (Fe³⁺/H₂O₂) 反应产生的羟基自由基可能会损坏催化剂膜的完整性,从而降低催化剂耐久性。Lefevre 和 Dodelet^[104]报道的一项研究表明,Fe-N₂ 和 Fe-N₄ 活性位点的相对丰度对 ORR 活性以及 ORR 选择性存在直接相关性,并且与 H₂O₂ 的产生量呈负相关。研究显示生成的 H₂O₂ 量与催化剂中的 Fe 量直接相关,含较高浓度 Fe 的催化剂产生的 H₂O₂ 较少。同时,他们观察到加入 5% (体积分数) 的 H₂O₂ 后,催化剂的 *E*_{1/2} 降低了 50~100 mV,在 Fe 含量较低时其活性降低更为显著。因此,这项研究强调了合成具有高 Fe 含量的 IBCMC 的重要性,高 Fe 含量的 IBCMC 将具有较高的 ORR 活性和较低的 H₂O₂ 产率,开发具有更高 Fe 原子利用率的新型 IBCMC,即原子级分散的铁基催化剂,已经成为一个主要研究方向。

5 结 语

开发低成本、高活性和高稳定性的铁基碳材料氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)电催化剂取代贵金属 Pt 基催化剂对锌-空气电池的大规模应用至关重要。在学术界和工业界研究人员的不懈努力下,已经取得了巨大的成就。本文简要地从具有 Fe-N、Fe-P、Fe-C、Fe-O、Fe-S-N 5 种活性位点的催化剂进行了一些讨论,在催化剂的最新研究过程中,研究人员在理解 ORR 催化

动力学以及在调节 ORR 催化剂结构以改善催化剂催化性能方面取得了长足的进步。通过引入其他杂原子来调节以 Fe 原子为中心的配位结构, 双原子或多原子的掺杂增强了 Fe 原子活性位点的内在活性, 加速了与活性位点相邻的 C 原子的电荷离域, 从而促进了 O₂ 的吸附和随后的反应; 其他杂原子的引入可以创建更多的缺陷和边缘活性位点, 从而增加 Fe 原子相关活性位点的密度。同时, 催化剂的寿命也是需要考虑的一个重要因素, 可以通过控制缺陷、活性位点密度以及活性位点的分布情况等条件来降低 H₂O₂ 产率, 从而减缓 H₂O₂ 对催化剂材料的腐蚀; 选择合理的碳基前驱体, 可以形成有序模板和更稳定的碳基活性层, 从而避免碳骨架的塌陷和催化过程中活性位点的严重损失; 通过限域策略, 例如构建石墨层包封活性位点的结构或者合理设计核壳结构, 提高铁基碳材料催化剂的循环稳定性和寿命。

然而, 由于电解质的强碱性环境, 保持铁基催化剂的结构完整性仍然是一个紧迫的问题。对于锌-空气电池而言, 最重要的设计原则是高活性铁基碳材料 ORR 电催化剂必须具有竞争力的特性, 例如低成本效益和高耐久性, 才能在将来市场竞争中具有优势。还应通过理论模拟和先进的表征技术来揭示催化剂结构与性能之间的关系, 并进行 ORR 机理研究。对于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算研究, 应该构建合适的模型, 该模型可以反映现实条件下催化剂的结构、反应界面和反应路径。但是, 目前在 DFT 计算中使用的模型通常是高度理想化的, 而未能考虑到一些随时间变化的因素, 例如缺陷数量、各种界面面积、电解质浓度和 pH 值等。因此, 应进一步对 DFT 计算和模拟进行研究, 使其理论分析更接近实际反应, 这将有助于准确筛选高性能、低成本的优良铁基碳材料 ORR 电催化剂。更重要的是, 将这些高性能铁基碳材料 ORR 电催化剂应用于锌-空气电池的实际设备中还有很长的路要走, 在工程应用中仍有很大的突破空间。

参考文献 References

- [1] CAI X, LAI L, LIN J, *et al.* Materials Horizons[J], 2017, 4(6): 945–976.
- [2] HUANG Z F, WANG J, PENG Y, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2017, 7(23): 1700544.
- [3] WANG Z L, XU D, XU J J, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2014, 43(22): 7746–7786.
- [4] FU J, CANO Z P, PARK M G, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(7): 1604685.
- [5] YANG D, ZHANG L, YAN X, *et al.* Small Methods[J], 2017, 1(12): 1700209.
- [6] PAN J, XU Y Y, YANG H, *et al.* Advanced Science[J], 2018, 5(4): 1700691.
- [7] CHEN X C, ZHOU Z, ENIS K H, *et al.* Small[J], 2018, 14(44): 1801929.
- [8] PARK J, PARK M, NAM G, *et al.* Nano Letters[J], 2017, 17(6): 3974–3981.
- [9] WU G, ZELENAY P. Accounts of Chemical Research[J], 2013, 46(8): 1878–1889.
- [10] MEIER J C, ASTOUNAROS I, GALEANO C, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2012, 5(11): 9319–9330.
- [11] 安亚苹, 刘淑芝, 张梅. 现代化工[J], 2020, 40(3): 36–39.
AN Y P, LIU S Z, ZHANG M. Modern Chemical Industry[J], 2020, 40(3): 36–39.
- [12] WANG Y G, FANG B, ZHANG D, *et al.* Electrochemical Energy Reviews[J], 2018, 1: 1–34.
- [13] NORSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, *et al.* Journal of Physical Chemistry B[J], 2004, 108(46): 17886–17892.
- [14] TIAN X L, LU X F, XIA B Y, *et al.* Joule[J], 2019, 4(1): 45–68.
- [15] KULKARNI A, SIAHROSTAMI S, PATER A, *et al.* Chemical Reviews[J], 2018, 118(5): 2302–2312.
- [16] XIA Z, AN L, CHEN P, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2016, 6(17): 1600458.
- [17] LV H, LI D, STRMCNIK D, *et al.* Nano Energy[J], 2016, 29: 149–165.
- [18] DAI L, XUE Y, QU L, *et al.* Chemical Reviews[J], 2015, 115(11): 4823–4892.
- [19] STAMENKOVIC V, MUN B S, MAYRHOFER K J J, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2006, 45(18): 2897–2901.
- [20] LIU Q T, LIU X F, ZHENG L R, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(5): 1204–1208.
- [21] WAN X, LIU X F, LI Y C, *et al.* Nature Catalysis[J], 2019, 2: 259–268.
- [22] KRAMM U I, LEFEVRE M, LAROCHE N, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2014, 136(3): 978–985.
- [23] CHUNG H T, CULLEN D A, HIGGINS D, *et al.* Science[J], 2017, 357(6350): 479–483.
- [24] WANG M, YANG Y S, LIU X B, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(22): 7641.
- [25] HOU C C, ZOU L, SUN L, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 59(19): 7384–7389.
- [26] CHEN G B, LIU P, LIAO Z Q, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(8), 1907399.
- [27] FAN X H, KONG F T, KONG A G, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(38): 32840–32850.
- [28] LI S J, WANG R H, YANG X, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(13): 11872–11884.
- [29] LI M, LIU T T, BO X J, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 33: 221–228.
- [30] CHEN L L, ZHANG Y L, DONG L L, *et al.* Carbon[J], 2020, 158: 885–892.

- [31] BARMAN B K, NANDA K K. *Green Chemistry*[J], 2016, 18(2): 427–432.
- [32] YANG C C, ZAI S F, ZHOU Y T, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(27): 1901949.
- [33] XIAO M L, ZHU J B, FENG L G, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(15): 2521–2527.
- [34] ZHANG G X, LUO H X, LI H Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2016, 26: 241–247.
- [35] JIANG H, YAO Y, ZHU Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(38): 21511–21520.
- [36] LIU Y H, WANG X K, ZHAO B L, *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2019, 25(41): 965–9657.
- [37] WU Z S, YANG S B, SUN Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(22): 9082–9085.
- [38] WU K Z, ZHANG L, YUAN Y F, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(32): 2002292.
- [39] SHARIFI T, KWONG W L, BERENDS H M, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(1): 69–78.
- [40] CHOI C H, PARK S H, WOO S I, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(5): 4563–4570.
- [41] ZENG J J, LIN Y J. *Applied Physics Letters*[J], 2014, 104: 233103.
- [42] QU L, LIU Y, BACK J B, *et al.* *ACS Nano*[J], 2010, 4(3): 1321–1326.
- [43] ZHANG J T, ZHANG M, ZENG Y, *et al.* *Small*[J], 2019, 15(24): 1900307.
- [44] YANG W X, ZHANG Y L, LIU X J, *et al.* *Carbon*[J], 2019, 147: 83–89.
- [45] YANG X D, CHEN C, ZHOU Z Y, *et al.* *Acta Physica-Chimica Sinica*[J], 2019, 35(5): 472–485.
- [46] YEAGER E. *Electrochimica Acta*[J], 1984, 29(11): 1527–1537.
- [47] WANG Q, ZHOU Z Y, LAI Y J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(31): 10882–10885.
- [48] JIANG W J, GU L, LI L, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(10): 3570–3578.
- [49] LIU K X, WU G, WANG G F. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2017, 121(21): 11319–11324.
- [50] ZITOLO A, GOELLNER V, ARMEL V M, *et al.* *Nature Materials* [J], 2015, 14: 937–942.
- [51] LI J, ZHANG H, SAMARAKOON W, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2019, 58(52): 18971–18980.
- [52] MCCLURE J P, BORODIN O, OLGUIN M, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2016, 120(50): 28545–28562.
- [53] MALKO D, KUCERNAK A, LOPES T. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 13285.
- [54] SAHRAIE N R, KRAMM U I, STEINBERG J, *et al.* *Nature Communications*[J], 2015, 6: 8618.
- [55] SNITKOFF R Z, LEVY N, OZERY I, *et al.* *Carbon*[J], 2019, 143: 223–229.
- [56] ZAGAL J H K, KOPPER M T M. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(47): 14510–14521.
- [57] VENEGAS R, RECIO F J, RIQUELME J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(24): 12054–12059.
- [58] SA Y J, SEO D J, WOO J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(45): 15046–15056.
- [59] KRAMM U I, HERRMANN G I, BEHREND S J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(2): 635–640.
- [60] FU X, ZAMANI P, CHOI J Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(7): 1604456.
- [61] ZHU C, SHI Q, XU B Z, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2018, 8(29): 1801956.
- [62] LEE S H, KIM J, CHUNG D Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2019, 141(5): 2035.
- [63] YANG D S, BHATTACHARJYA D, INAMDAR S, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(39): 16127–16130.
- [64] HE F, LI K, XIE G, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(18): 12675–12681.
- [65] FENG L, LIU Y, ZHAO J. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(45): 30687–30694.
- [66] YANG Z, WU J, ZHENG X, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2015, 277: 161–168.
- [67] SINGH K P, BAE E J, YU J S, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(9): 3165–3168.
- [68] RAZMJOOEI F, SINGH K P, BAE E J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(20): 11031–11039.
- [69] IBRAHEEM S, CHEN S, LI J, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(1): 699–705.
- [70] ZHANG R, ZHANG C, CHEN W. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2016, 4(48): 18723–18729.
- [71] CHOI C H, CHUNG M W, PARK S H, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2013, 15(6): 1802–1805.
- [72] HU Y, JENSEN J O, ZHANG W, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(14): 3675–3679.
- [73] LEE J S, PARK G S, KIM S T, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 125(3): 1060–1064.
- [74] WEN Z H, CI S Q, ZHANG F, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(11): 1399–1404.
- [75] WEN Z H, CI S Q, HOU Y, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(25): 6496–6500.
- [76] HU Y, JENSEN J O, ZHANG W, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 126(14): 3749–3753.
- [77] WANG H, WANG W, XU Y Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(12): 10610–10617.
- [78] HUANG D, LUO Y, LI S, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 174: 933–939.
- [79] JI D, FAN L, TAO L, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2019, 58(39): 13840–13844.
- [80] GAO S, FAN B, FENG R, *et al.* *Nano Energy*[J], 2017, 40: 462–470.

- [81] FU Z, YAN L, LI K, *et al.* Biosensors and Bioelectronics[J], 2015, 74: 989–995.
- [82] LIU W, BAO J, XU L, *et al.* Applied Surface Science[J], 2019, 478: 552–559.
- [83] ZHAI T, XIE S, YU M, *et al.* Nano Energy[J], 2014, 8: 255–263.
- [84] SONG X, GUO L, LIAO X, *et al.* Small[J], 2017, 13(23): 1700238.
- [85] CHAO S J, XIA Q Y, WANG G, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(10): 4707–4715.
- [86] LI Y Q, HUANG H Y, CHEN S R, *et al.* Nano Research[J], 2019, 12(11): 2774–2780.
- [87] WANG Y C, LAI Y J, SONG L, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 127(34): 10045–10048.
- [88] CHEN P, ZHOU T, XING L, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(2): 610–614.
- [89] HU K, TAO L, LIU D, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(30): 19379–19385.
- [90] NAVEEN M H, SHIM K, HOSSAIN M S A, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2017, 7(5): 1602002.
- [91] LIANG J, JIAO Y, JARONIEC M, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2012, 51(46): 11496–11500.
- [92] SHEN H, GRACIA-ESPINO E, MA J, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(44): 13800–13804.
- [93] WANG Y C, LAI Y J, SONG L, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 54(34): 9907–9910.
- [94] FERRANDON M, KROPF A J, MYERS D J, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2012, 116(30): 16001–16013.
- [95] MARTINEZ U, BABU S K, HOLBY E F, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(31): 1806545.
- [96] WANG W, JIA Q Y, MUKERJEE S, *et al.* ACS Catalysis[J], 2019, 9(11): 10126–10141.
- [97] CHENITZ R, KRAMM U I, LEFEVRE M, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2018, 11(2): 365–382.
- [98] MARTINEZ U, BABU S K, HOLBY E F, *et al.* Current Opinion Electrochemistry[J], 2018, 9: 224–232.
- [99] BANHAM D, YE S, PEI K, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2015, 285: 334–348.
- [100] CHEN J R, YAN X H, FU C H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(41): 37779–37786.
- [101] SHAO Y Y, DODELET J P, WU G, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(31): 1807615.
- [102] CHOI C H, BALDIZZONE C, GROTE J P, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 54(43): 12753–12757.
- [103] FERRANDON M, WANG X P, KROPF A J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2013, 110: 282–291.
- [104] LEFEVRE M, DODELET J P. Electrochimica Acta[J], 2003, 48: 2749–2760.

(编辑 费蒙飞)