

Fe, N 掺杂二维多孔碳双功能催化剂及锌-空气电池中的应用

马龙涛, 支春义

(香港城市大学 材料科学与工程系, 香港 999077)

摘要: 在石墨烯表面负载金属有机框架材料 ZIF-8, 同时在金属有机框架材料表面分散 Fe-2,2-Bipy 螯合物, 通过高温煅烧分解制备了 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂材料。采用 SEM, XRD, XPS 对制备的催化剂材料进行了形貌、结构以及成分分析。采用旋转圆盘电极, CV 曲线, LSV 曲线对 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂材料的氧还原(ORR)以及析氧(OER)电催化性能进行了分析。并且将 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂应用于锌-空气电池。结果表明, 所制备的 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂材料显示出均匀的二维结构形貌, Fe 元素含量为 1.32%。催化剂在 0.1 mol/L KOH 溶液中半波电位为 0.83 V, 在 1 mol/L KOH 溶液中, 10 mA/cm² 电流密度下过电势为 420 mV。将催化剂应用于锌-空气电池, 锌-空气电池功率密度达到 245 mV/cm², 并且表现出优异的循环稳定性。

关键词: Fe, N 掺杂; 二维多孔材料; 双功能催化剂; 锌-空气电池

中图分类号: O646 文献标识码: A

Fe, N Doped 2D Porous Carbon Bifunctional Catalyst for Zinc-air Battery

MA Long-Tao, ZHI Chun-Yi

(Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hongkong 999077, China)

Abstract: Fe, N doped 2D porous carbon catalyst was synthesized by pyrolyzing the precursor, ZIF-8, on graphene. Meanwhile, Fe-2,2-bipy were coordinated on ZIF-8. The catalyst was analyzed by SEM, XRD, and XPS for morphology, structure and component. The ORR and OER performance of the Fe, N doped 2D porous carbon catalyst were characterized by RDE, CV curves and LSV curves. It was found that the Fe, N doped 2D porous carbon catalyst shows uniform 2D structure and that the content of Fe element is 1.32%. The catalyst shows 0.83 V half-wave potentials for oxygen reduction reaction (ORR) in 0.1 mol/L KOH solution and 420 mV over-potential for oxygen evolution reaction (OER) at 10 mA/cm² in 1 mol/L KOH solution. Then, a zinc-air battery was assembled using as-synthesized catalyst. The power density of zinc-air battery is up to 245 mV/cm². Furthermore, it shows superior cycling stability.

Key words: Fe, N doped; 2D porous materials; bifunctional catalyst; zinc-air battery

锌空气电池是一种以空气为正极, 锌为负极的一种半开放体系电池。由于其正极活性物质是空气中的氧, 其为取之不尽用之不竭的物质^[1-4], 所以, 理论上讲, 其正极的电池容量是无限的。其次, 正极的活性物质在电池之外, 这使得电池空间中可以填

充充足的负极活性物质。锌-空气电池以高能量密度著称, 和锂电池质量相当的锌-空气电池, 其发电量可达锂电池的两倍多, 且蓄电量也大^[5-7]。由于锌-空气电池以空气中的氧和价格低廉的金属锌作为反应物, 其造价成本较低, 因此, 锌-空气电池可用于续

收稿日期: 2018-06-11; 收到修改稿日期: 2018-08-18

基金项目: 四川省科学技术厅项目 (2017JY0088); 香港城市大学项目 (9610372); 深圳市科技创新委员会项目 (JCYJ20170818103435068) Science & Technology Department of Sichuan Province (2017JY0088); City University of Hong Kong (9610372); Science Technology and Innovation Committee of Shenzhen Municipality (JCYJ20170818103435068)

作者简介: 马龙涛(1992-), 男, 博士研究生. E-mail: longtaoma2-c@my.cityu.edu.hk

通讯作者: 支春义, 副教授. E-mail: cy.zhi@cityu.edu.hk

航新能源汽车以及多种电子器件。近年来, 锌-空气电池的开发备受关注。锌空电池本身的充放电速率非常慢, 常常在其空气电极一侧加入催化剂来提高其反应速率^[8-10]。锌-空气电池的反应速率、功率密度、能量密度以及可充放电性能取决于正极材料表面的催化剂。因此, 提升正极材料表面催化剂的性能以及双功能化是提升锌-空气电池能量密度、放电电流以及可充放电的关键^[11-13]。但是锌-空气电池长期缺少高性能的双功能催化剂, 需要使用贵金属铂和铱作为催化剂, 这极大的限制了其应用^[14-15]。目前科研人员致力于开发高催化活性, 双功能催化剂等锌-空气电池的基础技术难题, 以使其尽快投入实际应用。

在众多催化剂中, M-N-C 材料(M 代表过渡金属元素, 比如: Fe, Co, Ni 等)受到了广泛关注, 可以通过煅烧过渡金属元素与有机配体的螯合物或者过渡金属与碳基材料的化合物获得。M-N-C 催化剂可以替代贵金属元素催化剂(比如: Pt/C, IrO₂)应用于锌-空气电池, 具有广阔的应用前景^[16-19]。Fe-N-C 催化剂是一种具有代表性的 M-N-C 材料, 其含有不同的主要活性配体单元, 比如: Fe-N₆^[20], Fe-N₄^[21]以及 Fe-N₂^[22], 用于氧还原(ORR) 催化反应。但是, Fe-N 活性单元的析氧(OER)性能很差。因此, Fe-N-C 催化剂很难满足可逆的氧气电池充放电反应。

鉴于此, 本工作制备了 Fe, N 掺杂二维多孔碳材料, 研究了其氧还原以及析氧性能, 并将其应用于锌-空气电池。此催化剂显示出优异的氧还原以及析氧性能。将其应用于锌-空气电池, 电池具有较高的能量密度和良好的循环性能。

1 实验方法

1.1 样品制备

将 200 mg 石墨烯(纳米先锋, 南京)分散于 200 mL 甲醇溶液中并超声 10 min。为了在石墨烯表面均匀的生长 ZIF-8 多面体, 将 100 mL 0.5 mol/L 的硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)甲醇溶液和 100 mL 1.0 mol/L 2-甲基咪唑(2-methylimidazole) 甲醇溶液加入到上述石墨烯甲醇溶液中, 并在磁力搅拌下反应 4 h。反应结束后, 用离心的方法收集石墨烯@ZIF-8 (记为 G@ZIF-8)材料, 用甲醇洗 3 次, 并在 80℃ 下烘干。

其次, 在超声条件下, 将 200 mg G@ZIF-8 分散于 100 mL 甲醇溶液中。然后将 20 mL 0.2 mol/L 氯化铁(FeCl₃) 甲醇溶液, 0.6 mol/L 2,2'-联吡啶(2,2'-bipyridine) 甲醇溶液, 加入到上述溶液中, 在磁力搅拌条件下反应 12 h, 用离心的方法收集石墨烯@ZIF-8@Fe-N (记为 G@ZIF-8@Fe-N)材料, 用甲

醇洗 3 次, 并在 80℃ 下烘干。以 5℃/min 升温速率, 在 950℃ 条件下煅烧 5 h, 得到 Fe, N 掺杂多孔碳(记为 Fe-N-C)催化剂。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker, D2 Phaser, Cu K α ($\lambda = 0.15418$ nm))分析样品的物相结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 450 FEG)分析样品的表面形貌; 采用 X 射线光电子能谱学(XPS, ESCALB 250, Al K α X-ray beam($E = 1486.6$ eV))分析样品的化学成分。

1.3 电化学性能测试

采用晨华电化学工作站 (CHI, 760e) 配合旋转圆盘电极(RRDE-3A), 三电极体系(旋转圆盘电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 网电极为对电极)测试催化剂的催化性能。采用 $E_{(\text{RHE})} = E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})} + 0.059 \text{ pH} + 0.210$, 转换 Ag/AgCl 电极与标准氢电极的电势 (RHE)。实验中, 使用带有直径为 3 mm 玻碳电极的 RRDE 电极。通过分散 2 mg 催化剂于 800 μL 去离子水, 200 μL 异丙醇以及 20 μL 萘酚混合溶液中制备催化剂分散液。将催化剂分散液滴于玻碳电极表面, 氮气保护下自然晾干制得工作电极。催化剂负载量为 140 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。所有氧还原反应在 0.1 mol/L KOH 溶液中测试。采用下列 K-L 公式计算电子转移数:

$$\frac{1}{|J|} = \frac{1}{|J_L|} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B\sqrt{\omega}} + \frac{1}{J_K}$$

$$B = 0.2nFC_0(D_0)^{2/3} \nu^{-1/6}$$

J 、 J_L 和 J_K 分别为测试电流、扩散极限电流, 以及动力学极限电流。 ω 为转速, F 为法拉第常数 (96485 C/mol), C_0 为氧浓度, D_0 为 0.1 mol/L KOH 溶液的扩散系数 (1.9×10^{-5} cm²/s), ν 为流动粘度 (0.01 cm²/s)。

通过在 1600 r/min 旋转速度, 0.1 mol/L KOH 溶液条件下的 LSV 测试评价析氧反应(OER)性能。扫描速率为 5 mV/s。

以催化剂修饰的碳布为空气电极, 锌片为阳极, 6 mol/L KOH 和 0.2 mol/L Zn(AC)₂ 混合溶液为电解质, 组装锌-空气电池。用蓝电(Land 2001A)测试系统测试锌-空电池的电化学性能。

2 结果与分析

将金属有机框架材料 ZIF-8 分散于石墨烯表面, 再在 ZIF-8 表面分散 Fe-2,2'-联吡啶配合物制得前驱体。从图 1(a)~(b)可以看出, 所用石墨烯具有较好的

二维结构, 表面平整, 厚度大约为 0.76 nm。通过高温分解, 分散于二维金属有机框架上的 Fe 离子与 2,2-联吡啶形成的配合物制得 Fe, N 掺杂二维多孔碳双功能催化剂的。图 1(c)为 Fe, N 掺杂多孔碳双功能催化剂的 SEM 照片。从图中可以看出, 催化剂依然保持二维层状结构, 并且显示粗糙的表面, 明显区别于表面光滑的石墨烯。二维 Fe, N 掺杂多孔碳大小约为几个微米, 厚度小于 100 nm。图 1(d)为催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看出位于约 22.5° 明显的宽衍射峰, 这个衍射峰为碳材料的(002)晶面衍射峰^[23]。在 XRD 图谱中没有发现金属 Fe 的衍射峰, 也没有出现明显的对应于铁氧化物的衍射峰。

为了进一步分析所制备多孔催化剂的元素组成以及 Fe 元素的存在状态, 利用 X 射线电子衍射谱对二维多孔催化剂进行组成分析, 结果如图 2 所示。从图 2(a)的 XPS 全谱中可以看出, 所制得的二维多孔催化剂含有 C、N、O 和 Fe 四种元素。图 2(b)为 C1s 的高分辨衍射谱, 从图中可以看出 C1s 峰可以分解为 4 个峰, 位于 284.6 eV 处为 C-C 键, 位于 285.3 eV 处为 C-N 键, 位于 286.6 eV 处为 C=O 键, 而位于 290.5 eV 处为 $\pi-\pi^*$ 键^[24-25]。从图 2(c)中可以看出, N1s 峰可以分解为三个衍射峰。位于 398.2 eV 处为 N-C 结合键的衍射峰, 位于 399.8 eV 处为

Fe-N 结合键的衍射峰, 而位于 401.8 eV 处为石墨氮的衍射峰。从图 2(d)中可以看出, Fe2p 衍射峰可以分解为两个峰, 位于 710.2 和 723.5 eV 处分别为 $Fe_{3/2}$ 和 $Fe_{1/2}$ 自旋电子衍射峰^[26-28]。通过 ICP-OES 测试, 制备的催化剂中 Fe 元素的含量为 1.32%。无 Zn 元素存在。结合 SEM、XRD、XPS 和 ICP-OES 分析, 成功地制备了 Fe, N 掺杂二维多孔碳催化剂。

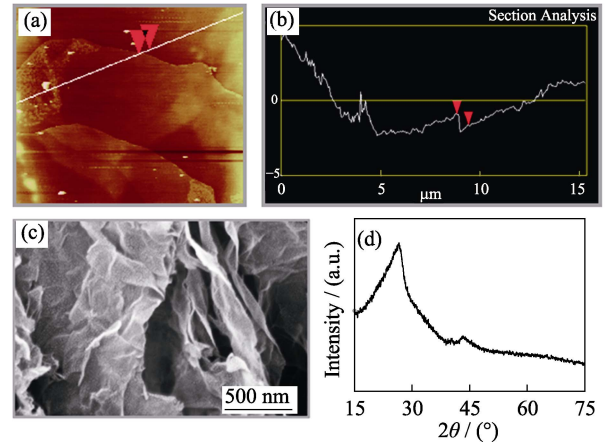


图 1 石墨烯的 AFM 照片(a)以及相应的厚度曲线, Fe, N 掺杂多孔碳催化剂的 SEM 照片(c)和 XRD 图谱(d)
Fig. 1 (a) AFM image and (b) corresponding thickness curves of graphene, (c) SEM image and (d) XRD pattern of Fe, N-doped porous carbon catalyst

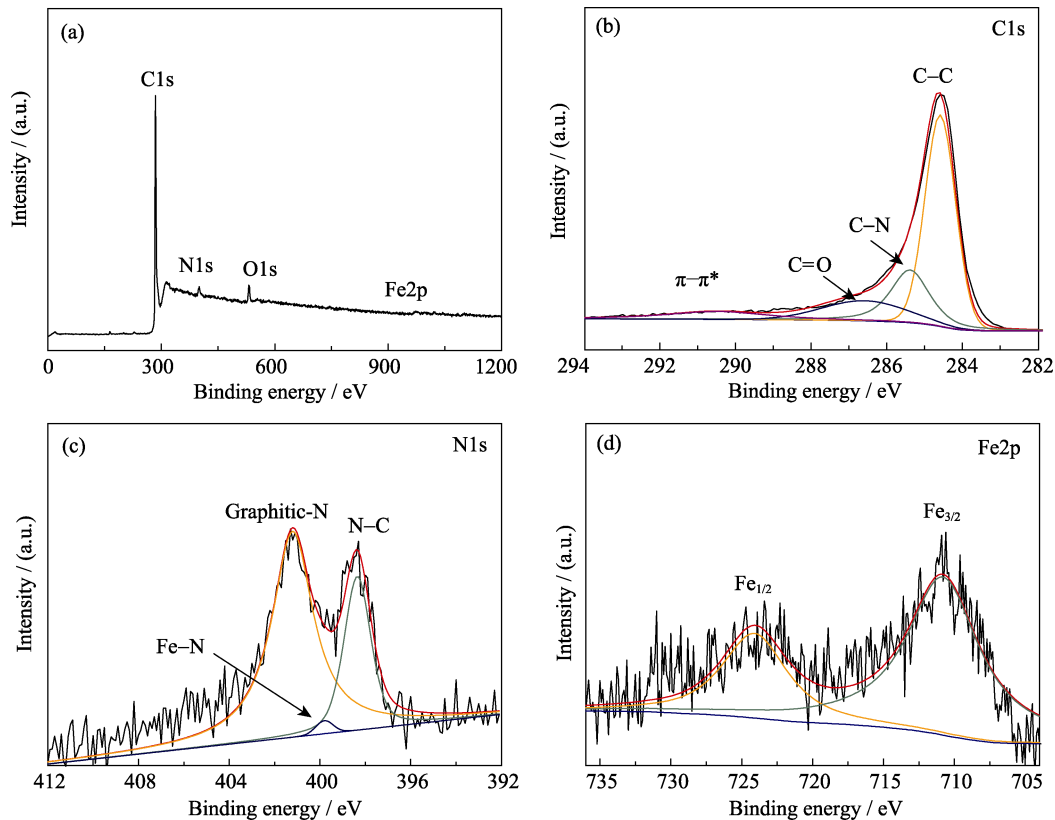


图 2 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂的 XPS 图谱
Fig. 2 XPS spectra of Fe, N-doped porous carbon catalysts
(a) Survey spectrum; (b) C1s; (c) N1s; (d) Fe2p

为了探索 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂是否为高效的氧还原/析氧双功能催化剂。采用伏安特性曲线(CV)和线性伏安特性曲线(LSV)表征了其在 0.1 mol/L KOH 溶液中的氧还原及析氧催化性能。图 3(a)为 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂在氮和氧饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的 CV 曲线。从图中可以看出, 在氧饱和条件下, 催化剂在 0.8 V 处有明显的氧还原峰, 表明 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂有明显的氧还原过程。图 3(b)为催化剂在不同旋转速度下的 LSV 曲线。从图中可以看出, 在 0.1 mol/L KOH 溶液中, Fe, N 掺杂多孔碳催化剂的半波电位为 0.83 V, 起始电位为 0.92 V。在 1600 r/min 旋转速度, 5 mV/s 扫描速率下, 其极限电流为 5.3 mA/cm²。Koutecky- Levich(K-L)线性拟合以及斜率可以反映氧还原过程中的一级动力学。从图 3(c)中可看出, Fe, N 掺杂多孔碳催化剂在氧还原反应过程中, 电子转移数均大于 3.5, 这表明催化剂在氧还原过程中基本为 4 电子转移, 有很少的过氧化氢等副产物产生。因此, Fe, N 掺杂多孔碳催化剂具有很好的氧还原催化活性。其次, 从图 3(d)

中可以看出, Fe, N 掺杂多孔碳催化剂也表现出良好的析氧催化活性。其在 10 mA/cm² 电流密度下显示 420 mV 的过电位。

因此, Fe, N 掺杂多孔碳催化剂是良好的氧还原、析氧双功能催化剂。其较高的催化活性主要归因于: 1) 二维结构材料具有良好的导电性; 2) 多孔材料提供了丰富的反应活性位点; 3) Fe, N 掺杂碳提高了多孔碳本身的反应活性。

基于 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂具有很好氧还原以及析氧催化活性, 其可以用于可充放电锌-空气电池。从图 4(a)中可以看出, 将 Fe, N 掺杂多孔碳催化剂用于锌-空气电池的空气电极, 锌-空气电池显示 245 mW/cm² 的功率密度。同时, 从图 4(b)可以看出, 锌-空气电池显示较小的充电-放电电压差。在 80 mA/cm² 电流密度下, 充放电的过电势为 1.15 V。从图 4(c)中可以看出, 在 10 mA/cm² 电流密度下, 锌-空气电池的充电平台与放电平台电压差为 0.82 V。34 h, 196 个恒电流密度充放电循环后, 锌-空气电池依然保持良好的电化学性能。因此, Fe, N

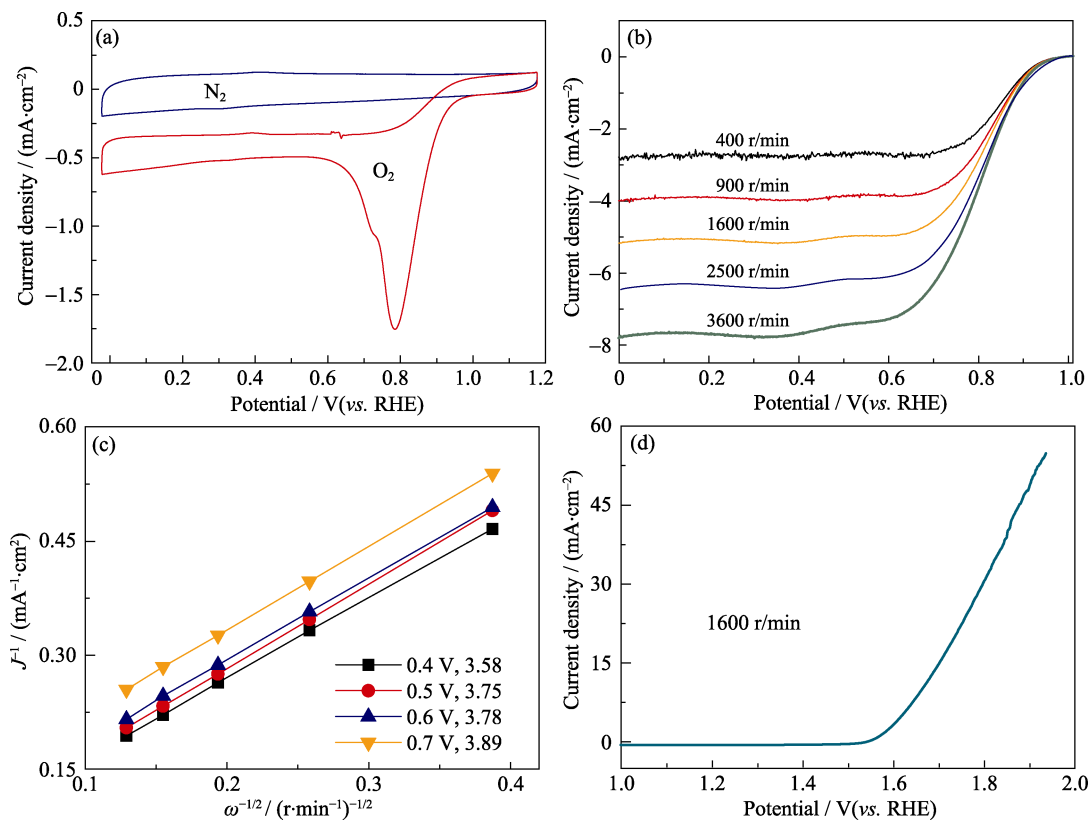


图 3 (a) Fe, N 掺杂多孔碳催化剂在氮和氧饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液条件下的 CV 曲线; (b) 催化剂在氧饱和 0.1 mol/L KOH 溶液条件下, 不同转速条件下的氧还原 LSV 曲线; (c) 根据 K-L 公式, 不同转速条件下 LSV 曲线计算得到的电子转移数; (d) Fe, N 掺杂多孔碳催化剂在氧饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液条件下的析氧 LSV 曲线

Fig. 3 (a) CV curves of the Fe, N-doped porous carbon catalyst in a nitrogen- and oxygen-saturated 0.1 mol/L KOH aqueous solution; (b) ORR polarization curves of catalysts recorded at different rotating speed; (c) The K-L plots at different potentials including electron transfer number (n) per oxygen of catalyst; (d) OER polarization curves of catalysts at 1600 r/min in an oxygen-saturated 0.1 mol/L aqueous KOH solution

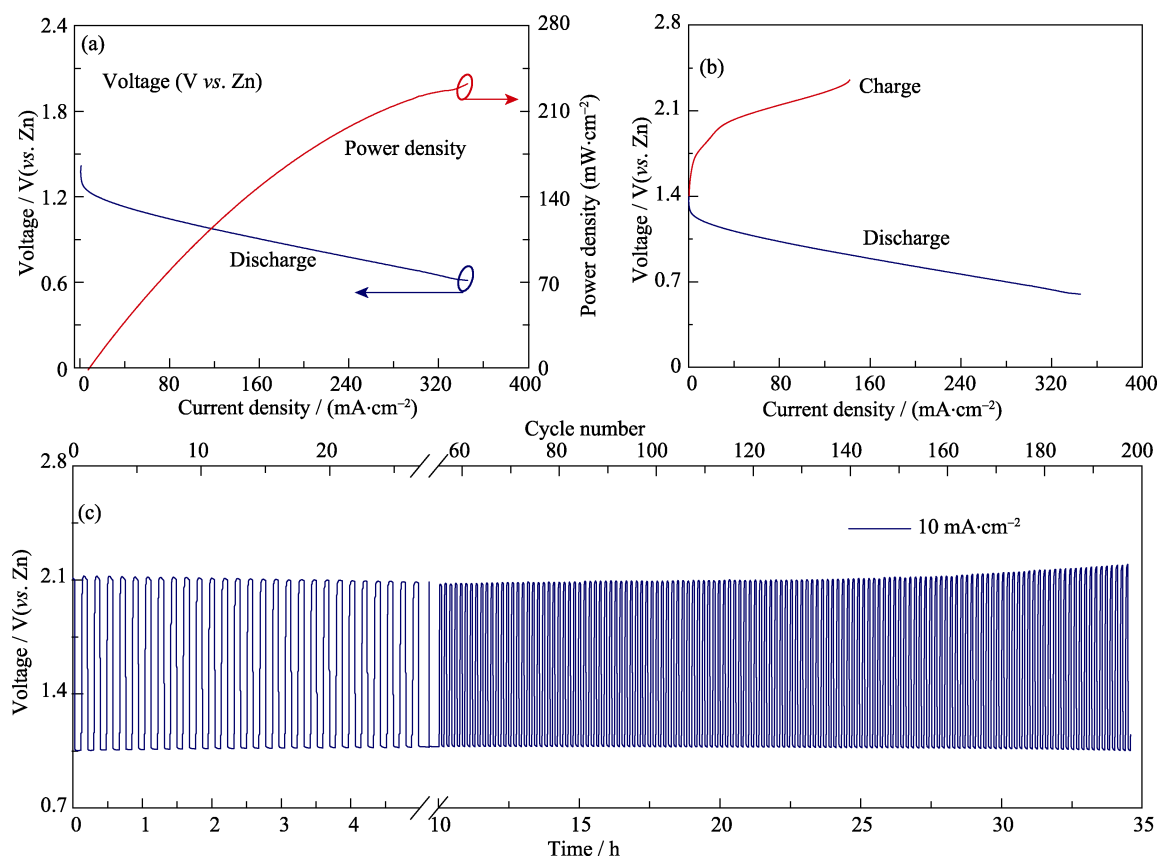


图 4 (a) Fe, N 掺杂多孔碳催化剂用于锌-空气电池的放电曲线以及相应的功率密度曲线; (b) 锌-空气电池的放电-充电曲线; (c) 在电流密度 10 mA/cm² 条件下, 锌-空气电池的循环稳定能测试结果

Fig. 4 (a) Discharge polarization and corresponding power density curves of zinc-air battery using Fe, N-doped porous carbon catalyst; (b) discharge-charge polarization curves of zinc-air battery; and (c) cycling measurements for rechargeability at a current density of 10 mA/cm²

掺杂多孔碳催化剂可实际应用于高性能可充放电锌-空气电池。

3 结论

采用在石墨烯表面生长 ZIF-8 金属有机框架材料, 并将 Fe-2,2-Bipy 螯合物分散于金属有机框架材料表面, 通过一步煅烧, 制备了 Fe, N 掺杂二维多孔碳催化剂。Fe, N 掺杂二维多孔碳表现出优异的氧还原及析氧电催化性能。这归因于二维多孔碳的良好导电性, 较大的比表面积提供了丰富的催化反应活性位点以及 Fe, N 掺杂碳本征的高催化活性的协同效应。其次, 将 Fe, N 掺杂二维多孔碳催化剂应用于锌-空气电池, 表现出良好的电化学性能以及优异的循环稳定性。

参考文献:

- [1] XU Y, ZHANG Y, GUO Z, *et al.* Flexible, stretchable, and rechargeable fiber-shaped zinc-air battery based on cross-stacked carbon nanotube sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**(51): 15390–15394.
- [2] LI G, WANG X, FU J, *et al.* Pomegranate-inspired design of highly active and durable bifunctional electrocatalysts for rechargeable metal-air batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**(16): 4977–4982.
- [3] FU J, LEE D, HASSAN F, *et al.* Flexible high-energy polymer-electrolyte-based rechargeable zinc-air batteries. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(37): 5617–5622.
- [4] ABBASI H, SALEHI S, GHORBANI R, *et al.* Design and manufacturing of a micro zinc-air fuel cell for mobile applications. *Iranica J. Energy Environ.*, 2013, **4**(2): 110–115.
- [5] WEI L, KARAHAN H, ZHAI S, *et al.* Amorphous bimetallic oxide-graphene hybrids as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(38): 1701410–1–10.
- [6] ZHANG J, SUN B, ZHAO Y, *et al.* Modified tetrathiafulvalene as an organic conductor for improving performances of Li-O₂ batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**(29): 8505–8509.
- [7] LIU B, XU W, YAN P, *et al.* Stabilization of Li metal anode in DMSO-based electrolytes via optimization of salt-solvent coordination for Li-O₂ batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**(14): 1602605–1–10.
- [8] HOU Y, HUANG T, WEN Z, *et al.* Metal-organic framework-derived nitrogen-doped core-shell-structured porous Fe/Fe₃C@C nanoboxes supported on graphene sheets for efficient oxygen reduction reactions. *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**(11): 1400337–1–8.
- [9] NI B, OUYANG C, XU X, *et al.* Modifying commercial carbon with trace amounts of ZIF to prepare derivatives with superior

- ORR activities. *Adv. Mater.*, 2017, **29(27)**: 1701354–1–7.
- [10] LIU J, ZHU D, GUO C, *et al.* Design strategies toward advanced MOF-derived electrocatalysts for energy-conversion reactions. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7(23)**: 1700518–1–26.
- [11] YE L, CHAI G, WEN Z. Zn-MOF-74 derived N-doped mesoporous carbon as pH-universal electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27(14)**: 1606190–1–8.
- [12] ZHONG H, WANG J, ZHANG Y, *et al.* ZIF-8 derived graphene-based nitrogen-doped porous carbon sheets as highly efficient and durable oxygen reduction electrocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53(51)**: 14235–14239.
- [13] CHEN X, LIU B, ZHONG C, *et al.* Ultrathin Co_3O_4 layers with large contact area on carbon fibers as high-performance electrode for flexible zinc-air battery integrated with flexible display. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7(18)**: 1700779–1–11.
- [14] CHEN S, CHENG J, MA L, *et al.* Light-weight 3D Co-N-doped hollow carbon spheres as efficient electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries. *Nanoscale*, 2018, **10(22)**: 10412–10419.
- [15] MA L, CHEN S, PEI Z, *et al.* Single-site active iron-based bifunctional oxygen catalyst for a compressible and rechargeable zinc-air battery. *ACS Nano*, 2018, **12(2)**: 1949–1958.
- [16] ZAGAI J, KOPER M. Reactivity descriptors for the activity of molecular MN_4 catalysts for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55(47)**: 14510–14521.
- [17] ZHONG H, WANG J, ZHANG Y, *et al.* ZIF-8 derived graphene-based nitrogen-doped porous carbon sheets as highly efficient and durable oxygen reduction electrocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53(51)**: 14235–14239.
- [18] SU C, CHENG H, LI W, *et al.* Atomic modulation of FeCo-nitrogen-carbon bifunctional oxygen electrodes for rechargeable and flexible all-solid-state zinc-air battery. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7(13)**: 1602420–1–12.
- [19] LIU K, ZHONG H, MENG F, *et al.* Recent advances in metal-nitrogen-carbon catalysts for electrochemical water splitting. *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1(11)**: 2155–2173.
- [20] ZHU Y, ZHANG B, LIU X, *et al.* Unravelling the structure of electrocatalytically active Fe-N complexes in carbon for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53(40)**: 10673–10677.
- [21] ZITOLO A, GOELLNER V, ARMEL V, *et al.* Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials. *Nat. Mater.*, 2015, **14(9)**: 937–945.
- [22] SHEN H, EDUARDO G, MA J, *et al.* Synergistic effects between atomically dispersed Fe-N-C and C-S-C for the oxygen reduction reaction in acidic media. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **129(44)**: 13988–13992.
- [23] MA L, FAN H, FU K, *et al.* Metal-organic framework/layered carbon nitride nano-sandwiches for superior asymmetric supercapacitor. *Chemistry Select*, 2016, **1(13)**: 3730–3738.
- [24] MA L, FAN H, WANG J, *et al.* Water-assisted ions *in situ* intercalation for porous polymeric graphitic carbon nitride nanosheets with superior photocatalytic hydrogen evolution performance. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, **190**: 93–102.
- [25] MA L, FAN H, FU K, *et al.* Protonation of g carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) for an electrostatically self-assembling carbon@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ core-shell nanostructure toward high hydrogen evolution. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5(8)**: 7093–7103.
- [26] FERRERO G, PREUSS K, MARINOVIC A, *et al.* Fe-N-doped carbon capsules with outstanding electrochemical performance and stability for the oxygen reduction reaction in both acid and alkaline conditions. *ACS Nano*, 2016, **10(6)**: 5922–5932.
- [27] JIANG W, GU L, LI L, *et al.* Understanding the high activity of Fe-N-C electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe₃C nanoparticles boost the activity of Fe-N-C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138(10)**: 3570–3578.
- [28] MALKO D, KUCERNAK A, LOPES T. *In situ* electrochemical quantification of active sites in Fe-N/C non-precious metal catalysts. *Nat. Commun.*, 2016, **7**: 13285–13292.