

KOH 碱化处理对 Fe₃N 纳米颗粒电催化制氢性能影响

王 辉, 俞有幸

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用 KOH 溶液在通电条件下对 Fe₃N 纳米颗粒表面改性的方法, 探究了碱化处理对 Fe₃N 纳米颗粒电催化性能的影响。采用 XRD、TEM、EDX、XPS、拉曼光谱和傅立叶变换红外光谱对碱化前后的 Fe₃N 样品进行形貌和成分的表征, 采用时间电流曲线、LSV 曲线、Tafel 斜率、交流阻抗法和 CV 曲线对碱化前后的 Fe₃N 样品进行电催化制氢(HER)性能的分析。结果表明, 用 KOH 处理的 Fe₃N 样品, 平均晶粒尺寸由(80±10) nm 缩小为(70±10) nm, 形状由破碎的链状结构变为椭圆形结构, 物相由 ε-Fe₃N 相部分转变为 α-Fe₂O₃ 相; 尺寸、形貌和成分的改变, 使得碱化后的样品有更多的电催化活性位点暴露。由电流密度为 10 mA/cm² 的过电位 0.429 V 降为 0.204 V, Tafel 斜率由 103 mV/dec 降为 95 mV/dec。过电势降低, 交流阻抗变小, 电化学活性面积增大, 表明 KOH 碱化处理后的样品电催化制氢的能力得到大大提高。

关 键 词: Fe₃N 纳米颗粒; KOH 碱化处理; 电催化; 析氢反应

中图分类号: O646 **文献标识码:** A

KOH Alkalized Fe₃N Nanoparticles on Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction

WANG Hui, YU You-Xing

(School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Surface modification of Fe₃N nanoparticles by KOH solution under electrification conditions was carried out, and effect of alkalization on the catalytic performance of Fe₃N nanoparticles was investigated. Morphology and composition of Fe₃N nanoparticles and alkalized Fe₃N nanoparticles were characterized by XRD, TEM, EDX, XPS, Raman spectra, and Fourier Transform Infrared spectroscopy. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) performance of Fe₃N nanoparticles and alkalized Fe₃N nanoparticles was analyzed by time-current curve, linear sweep voltammetry, Tafel slope, AC impedance method, and CV curve. It was found that, for alkalized Fe₃N nanoparticles, their average grain sizes decreased from (80±10) nm to (70±10) nm. Their morphology changed from broken chain structure to elliptical structure, while their the phase changed partly from ε-Fe₃N to α-Fe₂O₃, which brought about more exposed electrocatalytic activity sites when compared with the Fe₃N before alkalization. Overpotential at 10 mA/cm² the alkalized Fe₃N nanoparticles was reduced from 0.429 V to 0.204 V and Tafel slope was reduced from 103 mV/dec to 95 mV/dec. Low opening voltage, small Tafel slope, low over-potential, small AC impedance and larg chemically active surface area were achieved by the alkalized Fe₃N nanoparticles, demonstrating that alkalized Fe₃N is a promising excellent electrocatalyst for water splitting.

Key words: Fe₃N nanoparticles; KOH alkalization treatment; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction

收稿日期: 2017-07-20; 收到修改稿日期: 2017-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(51201004) National Natural Science Foundation of China (51201004)

作者简介: 王 辉(1992-), 男, 硕士. E-mail: sy1501232@buaa.edu.cn

通讯作者: 俞有幸, 副教授. E-mail: yuyouxing@buaa.edu.cn

氢气作为清洁能源,具有热值高、零污染和燃烧产物可回收等优点,是最有希望替代化石燃料,解决能源危机的燃料^[1-4]。目前为止,研究人员在开发高效电解水制氢催化剂方面开展了大量研究工作^[5-6]。贵金属如 Pt、Ir 和 Ru 是工业中应用最广泛的析氢反应催化剂,它们在许多重要的电催化反应过程中,具有高活性、高选择性和优良的稳定性^[7-10]。贵金属虽然性能优良,但其在地壳中储量少且价格昂贵,阻碍了其在工业生产中的大规模应用。

目前,研究人员已经对金属氮化物、金属硫化物、金属碳化物、金属磷化物、层状双氢氧化物等非贵金属析氢催化剂进行了大量研究^[11-16]。与其他析氢催化剂相比,金属氮化物由于其良好的电催化分解水制氢性能和高耐腐蚀性等特点而受到越来越多的关注^[17]。Fe₃N 纳米材料既具有良好的催化分解水性能外,又具有合成简单、成本低、无污染等特点,因此具有潜在应用价值^[18-20]。电催化剂在电解水过程中经常受电解质和施加电压的影响,从而引起化学稳定性和耐久性的变化^[21]。Navaneethan 等^[22]研究发现 Fe-N-C 纳米管碱化处理后氧还原反应性能明显改善。Fang 等^[23]研究 Fe_xN 薄膜在 KOH 溶液中析氧反应时,催化性能随时间延长而提高。Dong 等^[24]和 Wang 等^[25]研究发现,当使用 Pt 丝作为对电极时, Pt 在工作电极上形成纳米颗粒,干扰碱化处理机理研究。因此,本工作采用导电玻璃作对电极,系统地研究了碱化处理对 Fe₃N 纳米颗粒电催化分解水制氢性能的影响,并探究碱化处理对 Fe₃N 纳米颗粒电催化性能的改善机理。

1 实验方法

1.1 Fe₃N 纳米颗粒合成

所用化学试剂均为分析纯。准备 50 mL 浓度为 0.5 mol/L FeCl₂ 溶液, 50 mL 浓度为 1 mol/L 的 NaBH₄ 溶液(配置 NaBH₄ 溶液要在碱性溶液中), 以 0.1 mL/s 的速度将 NaBH₄ 溶液滴入 FeCl₂ 溶液中, 搅拌溶液 2 h; 快速抽滤反应后的溶液, 得到黑色纳米铁粉末, 用蒸馏水和乙醇清洗样品, 放置于管式炉中 80℃ 真空干燥 24 h。干燥后升温至 500℃, 通入 NH₃ 和 H₂ 的混合气(NH₃: H₂=9: 1), 反应 10 h 得到 Fe₃N 纳米粉末样品。

1.2 Fe₃N 纳米颗粒碱化处理

用 980 μL 乙醇、20 μL Nafion 溶液和 5 mg Fe₃N 纳米粉末配置成 Fe₃N 成膜液, 将溶液缓慢滴在 FTO 上成膜, 并放在 1 mol/L KOH 溶液中, 通电碱化处理 10 h。碱化处理完成后, 用蒸馏水和酒精清

洗, 60℃ 真空干燥 24 h, 留作测试。

1.3 工作电极的制备

将 5 mg 催化剂、20 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液和 980 μL 乙醇在超声波处理下分散均匀, 取 5 μL 混合液滴在 Φ 3 mm 的玻璃碳电极上(催化剂在电极上的负载量为 0.35 mg/cm²), 在 25℃ 条件下干燥 30 min, 电解质溶液为 1 mol/L KOH 溶液。

1.4 测试与表征

采用 CHI650B 电化学工作站进行电化学测试, 在三电极电解池系统中, 铂丝为对电极, 氯化银为参比电极, 玻璃碳电极为工作电极。用线性循环伏安法、交流阻抗法和 Tafel 斜率表征碱化前后 Fe₃N 样品电催化分解水的性能。

电位电容通过电流密度与扫描速度的比值求得, 电位扫描范围为 0~0.3 V(vs. RHE), 扫描速率为 20、40、60、80 和 100 mV/s。对于许多金属和半导体材料, 一般选取 40 μF/cm² 近似作为标准单位电容值^[26], 所以电化学表面活性面积计算公式为:

$$A_{\text{ECSA}} = \frac{\text{单位电容}}{40 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cm}_{\text{ECSA}}^{-2}}$$

利用 D/MAX-2500 X 射线衍射仪(Cu 靶, 工作电压 40 kV, 电流 200 mA)进行样品物相分析; 利用 JEM-2100 透射电子显微镜(工作电压 200 KV)表征样品的形貌和结构; 利用拉曼光谱(波长为 633 nm)分析样品成分和分子结构; 利用 Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪(光谱范围 400~4000 cm⁻¹)研究样品的化学键信息。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后的 XRD 和 TEM 分析

Fe₃N 纳米颗粒碱化前后的 XRD 图谱, 如图 1

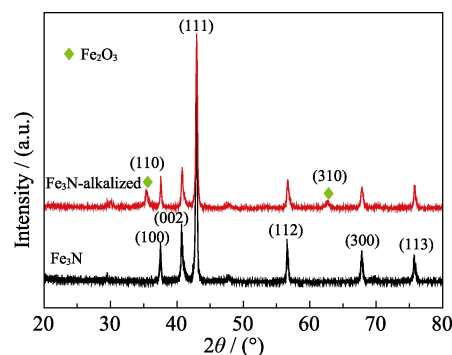


图 1 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe₃N nanoparticles and alkalinized Fe₃N nanoparticles

所示, Fe₃N 的 XRD 图谱中 $2\theta=38.3^\circ$ 、 41.2° 、 43.7° 、 57.5° 、 69.3° 和 76.8° 处衍射峰对应于六方结构 ϵ -Fe₃N 相的(100)、(002)、(111)、(112)、(300)和(113)晶面; KOH 处理后的 Fe₃N 纳米颗粒样品 XRD 图谱中, 除了出现 ϵ -Fe₃N 相衍射峰外, 在 $2\theta=35.6^\circ$ 和 62.6° 处还出现了对应于六方结构的 α -Fe₂O₃ 相的衍射峰。根据 Scherrer 方程定量计算了碱化前 Fe₃N 和碱化后 Fe₃N、Fe₂O₃ 纳米颗粒的晶粒尺寸, 分别为 46.72、46.37 和 22.13 nm。结果表明, Fe₃N 纳米颗粒在加电压条件下经过 KOH 碱化处理之后, 有一部分 ϵ -Fe₃N 相纳米颗粒转变为尺寸比较小的 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒, 碱化后的 Fe₃N 纳米颗粒尺寸也同时变小, 但变化不明显。

TEM 照片(图 2(a)、(b))显示 Fe₃N 样品直径尺寸为 (80 ± 10) nm, 并且具有不规则长度尺寸的破碎纳米颗粒链状结构, 在 500℃条件下合成后样品有轻微粘连和团聚。图 2(c)、(d)为通电条件下用 KOH 碱化处理的样品, 样品粒径尺寸变小为 (70 ± 10) nm, 颗粒形状由破碎的链状结构变为椭圆形结构。表 1 是 KOH 碱化处理前后 EDX 测试的不同样品成分含量值, 碱化前 Fe₃N 样品中含有少量的 O 元素, 是因为 Fe₃N 样品在空气中暴露发生了轻微的氧化, 碱化处理后, N 的相对含量由 22.80%减少到 13.50%, 氧的相对含量从 4.83%增加到 12.30%。结合 XRD 和 TEM 分析的结果表明, 碱化后成分发生部分改变, 颗粒尺寸变小, 形状变为椭圆形, 暴露出更多的活性位点, 而增加活性位点可以提高 Fe₃N 纳米颗粒的电催化性能。

2.2 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后的拉曼光谱、红外光谱和 XPS 分析

为了验证 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后 Fe₂O₃ 含量和

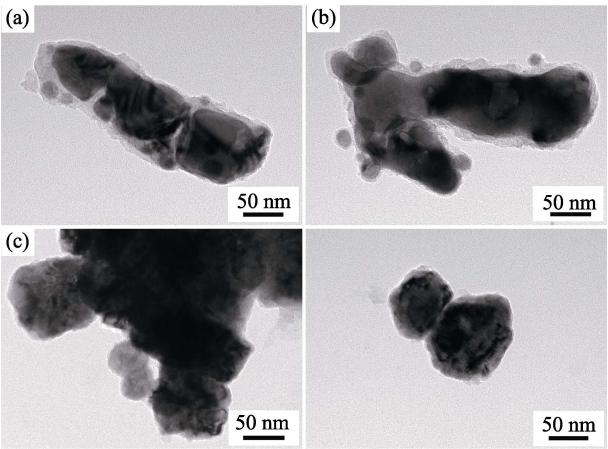


图 2 Fe₃N 纳米颗粒碱化前(a)、(b)和后(c)、(d)的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of Fe₃N nanoparticles(a), (b) and alkali-
zied Fe₃N nanoparticles(c), (d)

表 1 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后不同元素相对含量对比
Tabel 1 Different elements relative content of Fe₃N nano-
particles and alkaliied Fe₃N nanoparticles

Element	N K/at%	O K/at%	Fe K/at%
Fe ₃ N	22.80	4.83	72.37
Alkaliied Fe ₃ N	13.50	12.30	74.20

结构的变化, 对碱化前后 Fe₃N 样品进行了拉曼光谱测试, 如图 3 所示。Fe₃N 样品碱化前拉曼光谱图中的峰(波数为 225、293、411、499 和 613 cm⁻¹)和样品碱化后拉曼光谱图中的峰(波数为 215、280、390、490 和 594 cm⁻¹)均对应于 α -Fe₂O₃^[27], 并且碱化前的峰位相对于 α -Fe₂O₃ 的标准拉曼峰(波数为 225、293、412、498 和 611 cm⁻¹)基本没有变化, 但碱化后的峰位相对标准峰发生了红移, 且碱化后的峰强相对于碱化前变强。因此, 拉曼光谱实验印证了 XRD 和 EDX 分析的结果, 表明 Fe₃N 纳米颗粒碱化后的 α -Fe₂O₃ 相含量增多。同时, 拉曼光谱中出现的红移现象, 说明碱化处理使 Fe₃N 纳米颗粒与 α -Fe₂O₃ 发生相互作用, 发生尺寸效应, 产生缺陷, 使得活性位点增加。

图 4 是 Fe₃N 纳米颗粒碱化处理前后的傅立叶变换红外光谱(中红外光谱)对比图。与碱化前的 Fe₃N 纳米颗粒相比, 碱化处理后的 Fe₃N 纳米颗粒的特征峰位的透过率发生了变化, 其中变化最为明显的是波数为 3434 cm⁻¹ 的峰, 对应于 O-H 伸缩振动峰, 碱化后透过率由 95%降为 89%, 表明碱化后 O-H 含量增多。同时, 由于其它峰位也发生了变化, O-H 伸缩振动峰变得更加尖锐, 表明 O-H 含量的增加不仅仅是 KOH 溶液带来的, 还是 Fe₃N 纳米颗粒与 KOH 溶液在通电条件下相互作用的结果。结合 XRD、TEM 和 EDX 分析表明, 在通电条件下进行 KOH 碱化处理, 改变了 Fe₃N 纳米颗粒的形貌和成分, 出现

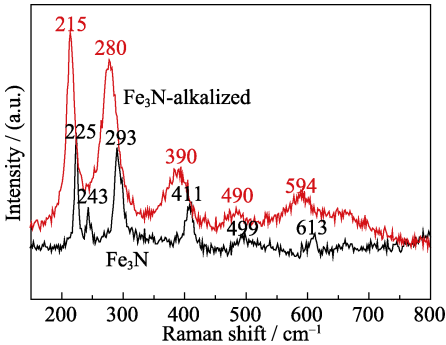
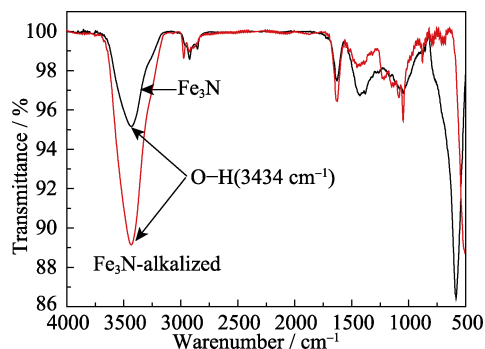


图 3 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后的拉曼光谱图
Fig. 3 Raman spectra of Fe₃N nanoparticles and alkaliied
Fe₃N nanoparticles

图 4 Fe_3N 纳米颗粒碱化前后 FT-IR 谱图Fig. 4 FT-IR spectra of Fe_3N and alkalinized Fe_3N nanoparticles

了氧化物相 Fe_2O_3 和 O-H 表面官能团, 保留了更多活性位点, 从而可以提高电催化分解水制氢的效率和性能。

采用 XPS 技术测试分析了 Fe_3N 碱化前后样品表面 Fe_3N 和 Fe_2O_3 相对含量的变化。如图 5 所示, $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰可以分解为 Fe-N 峰和 Fe-O 峰, 碱化前相应的峰分别为 707.2 和 711.5 eV, 面积比分别为 8% 和 92%; 碱化后 Fe-N 峰和 Fe-O 峰分别为 707 和 710.6 eV, 面积比为 4% 和 96%。结合 XRD 和 TEM 分析可知, 碱化前 Fe_3N 纳米颗粒样品表面附着较多的非晶 Fe_2O_3 , 碱化后 Fe_3N 样品表面 Fe_2O_3 含量继续增加, 并且生成了结晶化的 Fe_2O_3 。O1s 峰可分为 Fe-O 峰和 Fe-N-O 峰, 碱化前相应的峰分别为 530 和 531.8 eV, 面积比为 28% 和 72%; 碱化后 Fe-O 峰和 Fe-N-O 峰分别为 529.5 和 530.9 eV, 面积比为 42% 和 58%, 进一步表明 Fe_3N 纳米颗粒样品碱化后表面 Fe_3N 含量降低, Fe_2O_3 含量增加, 且碱化后峰位向浅能级方向移动, 表面无序化, 缺陷增多, 活性位点增加, 将提高催化分解水制氢的性能。

2.3 电催化性能分析

图 6 是 Fe_3N 纳米颗粒在 1.0 mol/L KOH 溶液中, -0.3 V 电压条件下的时间电流曲线, 对电极为 FTO 玻璃。开始加电压进行碱化处理时, 电流密度为 15 mA/cm^2 , 碱化处理 10 h 后其电流密度变为 90 mA/cm^2 , 电流密度提升为初始电流密度的 6 倍。随着碱化时间的延长, 电流密度曲线增加趋势逐渐变慢, 碱化效果逐渐趋于最大值。时间电流曲线表明, KOH 处理后的 Fe_3N 纳米粉末电流密度增加, 电催化分解水的效率和性能变好。

为了更好地表征电催化分解水性能, 分别对碱化前后的 Fe_3N 样品进行线性伏安扫描法测试, 如图 7 所示。在 KOH 溶液中, 将测试样品沉积在玻碳电极上 (对电极是铂丝电极), 扫描速率为 5 mV/s , 其电极反应可以表示为: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ 。碱化前 Fe_3N 纳米颗粒在电流密度为 10 mA/cm^2 条件下的过

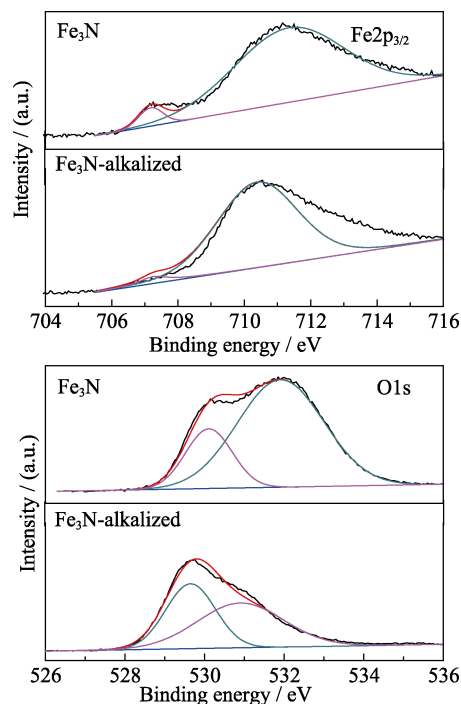
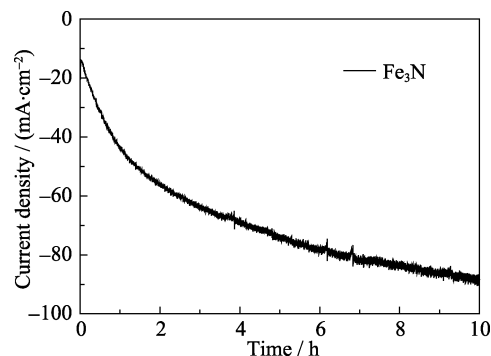
图 5 Fe_3N 纳米颗粒碱化前后 XPS 图谱Fig. 5 XPS spectra for Fe_3N and alkalinized Fe_3N nanoparticles图 6 Fe_3N 纳米颗粒在 1.0 mol/L KOH 溶液中 -0.3 V 的电压条件下的时间电流曲线

Fig. 6 Current-time ($I-t$) curve obtained for HER with Fe_3N nanoparticles at overpotential of -0.3 V (vs. RHE) in 1.0 mol/L KOH

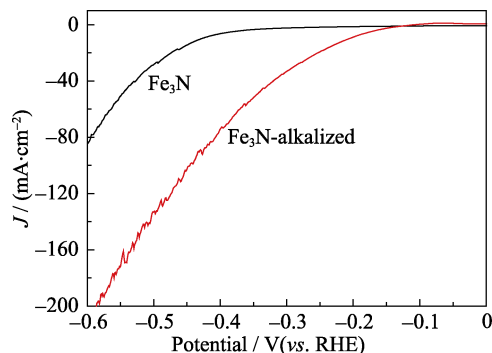
图 7 Fe_3N 纳米颗粒碱化前后的线性扫描伏安法曲线, 扫描速率为 5 mV/s

Fig. 7 Linear sweep voltammetry (LSV) curves for HER of Fe_3N and alkalinized Fe_3N nanoparticles measured at 5 mV/s scan rate

电位为 0.429 V, 碱化后的 Fe₃N 纳米颗粒的过电位为 0.204 V。碱化后的 Fe₃N 纳米颗粒过电位为 0.586 V 时, 电流密度可以达到 200 mA/cm²。线性扫描伏安法测试表明, 经过 KOH 处理后的 Fe₃N 纳米颗粒过电位降低, 电流密度增加, 电催化分解水制氢能力明显提高。

为了研究 KOH 碱化处理前后 Fe₃N 纳米颗粒的析氢性能差异, 利用 Tafel 斜率图进行分析比较。图 8 中的 Tafel 斜率图是低电流密度区域的, 两条曲线分别表示 Fe₃N 纳米颗粒在碱化处理前后的 Tafel 斜率, 分别为 103 和 95 mV/dec。同时, 碱化处理后 Fe₃N 纳米颗粒的 Tafel 斜率选取区的过电势也明显降低。Tafel 斜率和过电势的降低, 进一步证明碱化处理改善了 Fe₃N 纳米颗粒电催化分解水制氢的性能。

电化学交流阻抗谱(EIS)经常被用于研究电催化剂, 从而获取更多的电化学信息。如图 9 中的奈奎斯特图所示, 与碱化前 Fe₃N 纳米材料相比, 碱化后的 Fe₃N 纳米颗粒催化剂具有从电解质到催化剂表面较小的电荷转移电阻。结合 TEM 和拉曼光谱分析, 碱化后形成的 Fe₂O₃ 与 Fe₃N 相互作用, 促进了电荷转移, 所以碱化后的样品电子转移速度快,

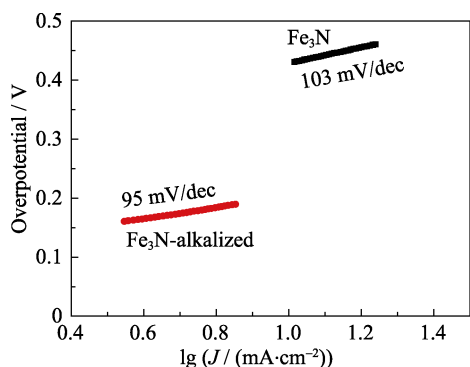


图 8 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后的 Tafel 斜率图

Fig. 8 Corresponding Tafel plots of Fe₃N and alkalinized Fe₃N nanoparticles

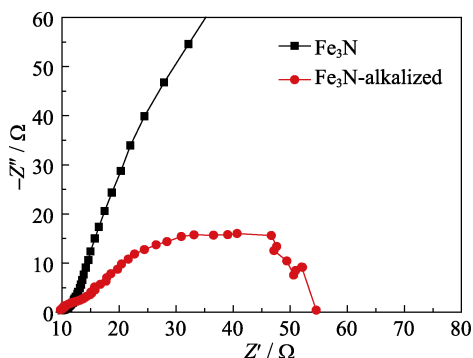


图 9 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后的交流阻抗图

Fig. 9 EIS Nyquist plots at -0.3 V (vs. RHE) of Fe₃N and alkalinized Fe₃N nanoparticles

催化反应更容易发生, 活性位点多, 具有更加良好的电催化分解水制氢性能。

电化学活性面积的测量, 进一步证实碱化处理对 Fe₃N 催化性能的改善作用。如图 10 所示, Fe₃N 纳米颗粒碱化前后的电流与该区域扫描速率的关系是线性的, 与电容一致的充电行为, 其碱化前后单位电容分别为 132 和 240 mF/cm², 根据电化学活性面积公式, Fe₃N 纳米颗粒碱化前后电化学活性面积分别为 3300 和 6000 cm², 表明碱化处理使得活性面积增大, 活性位点增多。碱化处理后的 Fe₃N 纳米颗粒具有较低的过电位(0.204 V)、较低的 Tafel 斜率(95 mV/dec)、较低的交流阻抗数值(55 Ω)、较高的电流密度(电压为 0.586 V 时, 电流密度为 200 mA/cm²)和较大的电化学活性面积。进一步证实, Fe₃N 纳米颗粒经过 KOH 碱化处理之后, 其电催化分解水性能得到明显提高, 表明 KOH 碱化处理对 Fe₃N 纳米材料电催化剂性能改善起到重要作用。

3 结论

实验研究了通电条件下 KOH 碱化处理对 Fe₃N 纳米颗粒电催化分解水产氢性能的影响及机理。结果表明, 碱化处理后纳米颗粒的平均尺寸变小, 由破碎的链状转变为椭圆形貌, 物相由 ε-Fe₃N 单相转变为 ε-Fe₃N 和 α-Fe₂O₃ 的混合相, 且 ε-Fe₃N 和 α-Fe₂O₃ 两相相互作用, 缺陷增多, 活性位增加, 表面 O-H 官能团含量也明显增加。KOH 碱化处理后的 Fe₃N 纳米材料的电催化分解水制氢性能得到明显改善, 与碱化处理导致的 α-Fe₂O₃ 相的出现、表面羟基和催化反应活性位点的增加紧密相关。实验在加电压条件下对 Fe₃N 纳米颗粒进行 KOH 碱化处理的研究结果也为提高和改善其它电化学催化剂的性能提供了新的思路。

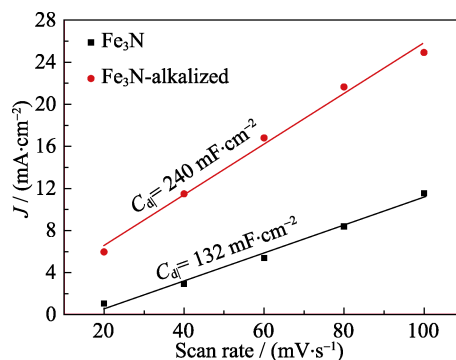


图 10 Fe₃N 纳米颗粒碱化前后测试电容图

Fig. 10 Measured capacitive currents plotted as a function of scan rate indicated alongside the curve

参考文献:

- [1] SUN S, ZHANG G, GAUQUELIN N, *et al.* Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition. *Scientific Reports*, 2013, **3**(5): 65–65.
- [2] CHENG N, STAMBULA S, WANG D, *et al.* Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Nature Communications*, 2016, **7**: 13638.
- [3] HOLLADAY J D, HU J, KING D L, *et al.* An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 2009, **139**(4): 244–260.
- [4] STAFFELL I, GREEN R. The cost of domestic fuel cell micro-CHP systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(2): 1088–1102.
- [5] URSUA A, GANDIA L M, SANCHIS P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 2012, **100**(2): 410–426.
- [6] SUBBARAMAN R, TRIPKOVIC D, CHANG K C, *et al.* Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M (Ni, Co, Fe, Mn) hydr (oxy) oxide catalysts. *Nature Materials*, 2012, **11**(6): 550–557.
- [7] CHOI C H, KIM M, KWON H C, *et al.* Tuning selectivity of electrochemical reactions by atomically dispersed platinum catalyst. *Nature Communications*, 2016, **7**: 10922.
- [8] HE F, LI K, YIN C, *et al.* Single Pd atoms supported by graphitic carbon nitride, a potential oxygen reduction reaction catalyst from theoretical perspective. *Carbon*, 2017, **114**: 619–627.
- [9] YANG S, TAK Y J, KIM J, *et al.* Support effects in single-atom platinum catalysts for electrochemical oxygen reduction. *ACS Catalysis*, 2017, **7**(2): 1301–1307.
- [10] LIU R, ZHANG L Q, YU C, *et al.* Atomic-level-designed catalytically active palladium atoms on ultrathin gold nanowires. *Advanced Materials*, 2017, **29**(7): 604571-1-8.
- [11] DANILOVIC N, SUBBARAMAN R, CHANG K C, *et al.* Frontispiece: using surface segregation to design stable Ru-Ir oxides for the oxygen evolution reaction in acidic environments. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(51): 14016–14021.
- [12] MCPHERSON I J, VINCENT K A. Electrocatalysis by hydrogenases: lessons for building bio-inspired devices. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, **25**(3): 427–441.
- [13] ECKENHOFF W T, MCNAMARA W R, DU P, *et al.* Cobalt complexes as artificial hydrogenases for the reductive side of water splitting. *Biochimica Et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 2013, **1827**(8): 958–973.
- [14] GONG M, LI Y, WANG H, *et al.* An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(23): 8452–8455.
- [15] SONG F, HU X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nature Communications*, 2014, **5**: 4477.
- [16] ZOU X, ZHANG Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(15): 5148–5180.
- [17] MIN J P, JIN H L, HEMBRAM K, *et al.* Oxygen reduction electrocatalysts based on coupled iron nitride nanoparticles with nitrogen-doped carbon. *Catalysts*, 2016, **6**(6): 86.
- [18] BHATTACHARYYA S. ChemInform abstract: iron nitride family at reduced dimensions: a review of their synthesis protocols and structural and magnetic properties. *Cheminform*, 2015, **46**(12): 1601–1622.
- [19] MIN J P, JIN H L, HEMBRAM K P S S, *et al.* Oxygen reduction electrocatalysts based on coupled iron nitride nanoparticles with nitrogen-doped carbon. *Catalysts*, 2016, **6**(6): 86.
- [20] QIAN Y, DU P, WU P, *et al.* Chemical nature of catalytic active sites for the oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon-supported non-noble metal catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**(18): 9884–9896.
- [21] BEZERRA C W B, ZHANG L, LIU H, *et al.* A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2007, **173**(2): 891–908.
- [22] MUTHUSWAMY N, BUAN M E M, WALMSLEY J C, *et al.* Evaluation of ORR active sites in nitrogen-doped carbon nanofibers by KOH post treatment. *Catalysis Today*, 2018, **301**(S1): 11–16.
- [23] YU F, ZHOU H, ZHU Z, *et al.* Three-dimensional nanoporous iron nitride film as an efficient electrocatalyst for water oxidation. *ACS Catalysis*, 2017, **7**(3): 2052–2057.
- [24] DONG G, FANG M, WANG H, *et al.* Insight into the electrochemical activation of carbon-based cathodes for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(24): 13080–13086.
- [25] WANG J, XU F, JIN H, *et al.* Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications. *Advanced Materials*, 2017, **29**(14): 1605838–1–35.
- [26] TANG C, WANG W, SUN A, *et al.* Sulfur-decorated molybdenum carbide catalysts for enhanced hydrogen evolution. *ACS Catalysis*, 2015, **5**(11): 6956–6963.
- [27] NASIBULIN A G, RACKAUSKAS S, JIANG H, *et al.* Simple and rapid synthesis of α -Fe₂O₃ nanowires under ambient conditions. *Nano Research*, 2009, **2**(5): 373–379.