

氮掺杂石墨烯@碳纳米纤维的原位制备及其电催化氧还原性能

施 旗¹, 雷永鹏^{2,3}, 王应德¹, 王仲民⁴

(1. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073; 2. 清华大学 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084; 3. 国防科技大学 基础教育学院, 长沙 410073; 4. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘 要: 结合静电纺丝和热处理技术, 在含钴碳纳米纤维上原位生长了氮掺杂石墨烯, 制备了三维互通纤维网结构。研究了钴含量对产物氧还原活性的影响。结果表明: 氮掺杂石墨烯的生成和钴的引入均显著提高了电催化活性。纺丝液中六水合硝酸钴与聚丙烯腈的质量比为 1: 10 时, 获得的催化剂活性最优, 起始电势为 0.84 V(vs RHE), 反应为近四电子路径, 具有比铂碳更好的稳定性和耐甲醇毒化能力。三维互通结构促进了电子和质子传输, 并能提供更多的活性位点, 提高电催化活性。这种方法也可用于设计其它三维互通的纤维复合物, 在能源与环境领域具有更广泛的应用前景。

关 键 词: 氧还原反应; 氮掺杂石墨烯; 原位制备; 三维互通纤维网

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

In-situ Preparation and Electrocatalytic Oxygen Reduction Performance of N-doped Graphene@CNF

SHI Qi¹, LEI Yong-Peng^{2,3}, WANG Ying-De¹, WANG Zhong-Min⁴

(1. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 3. College of Basic Education, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 4. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: By combining the techniques of electrospinning and heat-treatment, N-doped graphene (NG) were *in situ* grown on cobalt-containing electrospun carbon nanofibers (CNF) to form three-dimensional (3D) interconnected fiber network structure. The effect of cobalt (Co) content on the oxygen reduction reaction (ORR) activity of the as-prepared samples was studied. It is demonstrated that both the formation of NG and introduction of Co significantly increase the electrocatalytic activity. The hybrid shows optimized ORR performance when the weight ratio of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to PAN in electrospun solution is 1: 10. The as-obtained catalyst exhibits superior ORR catalytic performance with onset potential of 0.84 V (vs RHE), near four electron transfer pathway. In addition, the sample presents better stability and methanol tolerance than Pt/C in alkaline media. As-obtained interconnected fiber networks facilitate electron and mass transfer to provide more active sites, favorable to the enhancement of electrocatalytic activity. This strategy is also

收稿日期: 2015-08-25; 收到修改稿日期: 2015-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(51203182, 51173202); 湖南省优秀博士学位论文获得者科研项目(YB2014B004); 低维量子物理国家重点实验室(清华大学)开放基金(KF201312); 广西信息材料重点实验室(桂林电子科技大学)开放基金(桂能科 1210908-01-K)

National Natural Science Foundation of China (51203182, 51173202); Foundation for the Author of Excellent Doctoral Dissertation of Hunan Province (YB2014B004); Open Research Fund Program of the State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics (KF201312); Open Fund of Guangxi Key Laboratory of Information Materials (Guilin University of Electronic Technology) (1210908-01-K)

作者简介: 施 旗(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: shiqi0806@163.com

通讯作者: 雷永鹏, 讲师. E-mail: lypkd@163.com; 王应德, 教授. E-mail: wyd502@163.com

available to prepare other 3D interconnected fiber composites for using in energy and environmental fields.

Key words: oxygen reduction reaction; N-doped graphene; *in situ*-preparation; 3D interconnected fiber network

燃料电池是通过电化学反应将储存在燃料(氢气或甲醇等)中的化学能直接转换为电能的发电装置,可应用于交通工具、发电站和移动电源等。与传统化石燃料相比,燃料电池高效、清洁且无噪音,有助于解决能源危机和缓解环境污染的压力。然而,燃料电池阴极氧还原反应(ORR)的动力学过程比较慢,严重阻碍了燃料电池的实际应用。Pt/C 是商业化的 ORR 催化剂,具有较低的过电势和较高的电流密度,但其较高的价格、较差的稳定性和耐甲醇中毒能力,严重阻碍了燃料电池的大规模应用^[1]。为了寻求 Pt/C 催化剂的替代品,非贵金属甚至是非金属催化剂引起了研究者的广泛关注。将 B、N、P 等杂质原子掺入到碳材料,如碳纳米管(CNT)^[1]、石墨烯^[2]和碳纳米纤维(CNF)^[3]中,所制备的催化剂表现出较高的 ORR 活性和稳定性。此外,向碳材料中同时引入 N 和非贵金属(M)可能生成有利于 ORR 的 M-N_x-C(M=Co、Fe 等)活性位点^[4]。

静电纺丝是依靠高压静电拉伸来制备超细纤维的方法,除了具有设备简单、造价低和适用性广等优点外,通过对纺丝液的组分调控实现纤维组成和结构的设计^[5-10]。通过静电纺丝获得的自支撑纤维网以其优异的柔性、易批量制备等优势引起了广泛关注^[11-12]。电纺制备的 CNF 具有无序碳结构^[13],可以引入更多的 ORR 活性位点。但是,纤维之间具有接触阻抗,又阻碍了电子传输,不利于 ORR 过程。对此,研究人员开展了一系列研究工作。Dallmeyer 等^[14]制备了相互连通的纤维素基碳纤维,提高了纤维的导电性。Cheng 等^[15]通过控制静电纺丝湿度和温度,制备了互通的 CNF,表现出较高的电子传输性能。还有研究者通过在 CNF 间引入石墨烯或碳纳米管形成三维互通网络,有望在提高导电性的同时进一步提高质子传输能力^[16-17]。

本工作通过一步法热解石墨相氮化碳(g-C₃N₄)、三聚氰胺和预氧化的 Co-聚丙烯腈纳米纤维的混合物,在 CNF 上原位生长了氮掺杂石墨烯(NG),得到三维互通网络,对其进行了组成、结构表征,并研究了 ORR 性能。

1 实验方法

1.1 试剂

聚丙烯腈(PAN, $M_n = 3 \times 10^4$ g/mol, 上海宏宇塑料有限公司); N, N'-二甲基甲酰胺 (DMF, AR, 99%,

上海泰坦科技集团); 六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 99.0%)和甲醇(AR, 99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司; 三聚氰胺(melamine, AR, 99.5%, 天津市光复精细化工研究所); g-C₃N₄(三聚氰胺热解到 550℃并保温 4h); 异丙醇(AR, 99.7%, 天津大茂化学试剂厂); 氢氧化钾(KOH, AR, 99.5%; 天津市恒兴化学试剂制造有限公司); Nafion 溶液(5wt%, DuPont D520); Pt/C 催化剂(Pt: 20wt%, Hispec 3000 上海河森电气有限公司)。

1.2 催化剂的制备

图 1 为催化剂的制备流程图。将一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2 g PAN 溶解于 18 g DMF 中形成纺丝溶液,经静电纺丝和空气预氧化(250℃, 1 h)得到含 Co 的 PAN 纤维(Co-PAN_f)。不使用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 通过上述相同步骤获得了预氧化的 PAN_f 。将 0.2 g 的 Co-PAN_f 与 1 g g-C₃N₄、1 g 三聚氰胺均匀混合,再在 N₂ 中以 1℃/min 的速率加热到 600℃并保温 1 h,随后以 3℃/min 的速率加热到 900℃并保温 1 h 后自然冷却。 Co-PAN_f 或 PAN_f 热解过程中会分解并释放出含碳小分子,在 g-C₃N₄ 的模板作用下原位生长石墨烯,所制备的样品命名为 NG@CNF-Cox, x 表明 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 PAN 的质量比为 x/100。例如,NG@CNF-Co10 表明加入的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.2 g。此外,不使用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的,以相同的实验步骤制备了 NG@CNF。直接热解 PAN_f 获得 CNF。

1.3 催化剂的表征

使用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜观察纤维的形貌。用 Siemens D-5005 型 X 射线衍射仪分析产物的相组成,以 Cu K α 射线进行测定。用 LabRAM

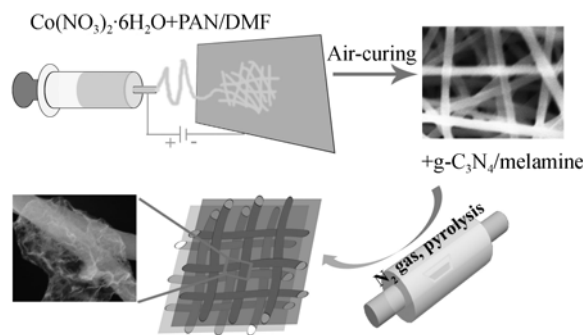


图 1 NG@CNF-Cox 的制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of NG@CNF-Cox

HR 型拉曼光谱仪分析产物的无序化程度, 激发波长为 488 nm, 激光强度为 1.3 mV。热重实验使用的仪器型号为 SDT Q600, 程序为 10°C/min, N₂ 气氛。XPS 分析采用 VG ESCALAB MK II 型光电子能谱仪, 在常温真空(<10⁻⁶ Pa)下用单色 Al K_α射线进行测定。用 ASAP 2020 型比表面积及孔隙分析仪记录了氮吸附解吸数据, 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算比表面积(S_{BET}), Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方法计算孔径分布。

1.4 电化学测试

使用三电极体系的电化学工作站(CHI 660e, 辰华)进行电化学测试。负载有催化剂的玻碳电极(GCE, 7.065 mm²)和旋转圆盘电极(RDE-3A, ALS, 12.56 mm²)作为工作电极。铂丝为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 将测得的电势值加上 0.998 V, 从而将参比电极转换成可逆氢电极(RHE)^[18]。所有的测试都在氧饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行。测试前, 先将催化剂超声分散在 4970 mL 的体积比为 3:1 的水/异丙醇混合溶液中; 然后加入 30 mL 的 Nafion 溶液(5wt%), 使催化剂浓度为 5 g/L; 再将 6 μL 的催化剂浆液滴到 GCE 或者 RDE 上。通过 GCE 上的循环伏安曲线和 RDE 上的极化曲线来评估电催化剂的活性。循环伏安曲线和极化曲线的扫描速度分别是 100 和 10 mV/s。用循环伏安曲线测试 NG@CNF-Co10 和 Pt/C 循环 2000 次后的稳定性和在 3 mol/L 甲醇下的耐甲醇毒化能力。

根据公式(1)计算 Koutecky-Levich(K-L)图的斜率, 从而计算电子转移数。

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{0.5}} \quad (1)$$

其中, j 是电流密度, j_k 是动力学电流密度, ω 是电极旋转速度, B 用公式(2)表示:

$$B = 0.2nF(D_{\text{O}_2})^{2/3} \nu^{-1/6} C_{\text{O}_2} \quad (2)$$

0.2 表明转速的单位是转每分钟(r/min); F 是法拉第常数($F = 96\,485 \text{ C/mol}$); D_{O_2} 是 O₂ 在 0.1 mol/L KOH 中的扩散系数($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$); ν 是 KOH 溶液的动力学粘度($0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$); C_{O_2} 是溶解的 O₂ 浓度($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$)。

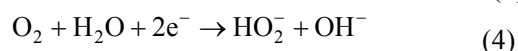
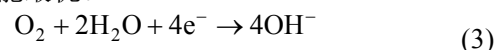
2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性

通过 RDE 设备来评估样品的电催化 ORR 性能, 测试了样品在氧饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的极化曲线。如图 2(a)所示, 负载量为 0.24 mg/cm², 相

比其它样品, NG@CNF-Co10 表现出更大的电流密度和更正的起始电势(0.84 V), 与 Pt/C(0.93 V)接近, 两者的半波电势差值($\Delta E_{1/2}$)为 47 mV。Ye 等^[16]在热解纤维素制备的 CNF 上原位生长 NG, 制备了具有三维互通网络结构的样品, 与 Pt/C 的起始电势差值和 $\Delta E_{1/2}$ 分别约为 100 和 70 mV。相比之下, 本实验制备的催化剂具有更高的 ORR 活性, 说明 Co 的引入对提高电催化活性至关重要。

ORR 动力学过程包括直接四电子(公式 3)和两电子(公式 4)还原过程。在燃料电池体系中, 应避免产生过氧化氢的两电子路径^[2]。为了确定不同催化剂上发生的 ORR 动力学过程, 测试了不同催化剂在 400、600、900、1200 和 1600 r/min 下的极化曲线。通过 K-L 公式计算出各样品在 0.29~0.49 V 下的电子转移数。图 2(b)为 NG@CNF-Co10 的极化曲线, 图 2(c)是根据图 2(b)的数据所得的 K-L 图, 在 0.29~0.49 V(vs RHE)下, j^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 基本成线性关系, NG@CNF-Co10 的平均电子转移数为 3.7, 说明反应为近四电子路径。图 2(d)表明, 含 Co 的 CNF 上原位生长 NG 后, 电子转移数有明显提高, 这与三维相互连通的网路结构有关。互通的纤维网能提供更多的通道, 从而加快电子转移。而且, Co 的引入能显著地提高电子转移数, 这可能与 M-N_x-C 的形成和石墨化程度的提高有关。以上结果表明, 原位生长的 NG 和 Co 的引入均提高了 ORR 活性。但进一步提高 Co 含量, 电子转移数有所下降。纺丝液中 Co(NO₃)₂·6H₂O 与 PAN 的质量比为 1:10 时, 催化剂的 ORR 性能最优。



2.2 催化剂的稳定性

图 3(a)和(b)分别是 NG@CNF-Co10 和 Pt/C 在 2000 次循环前后及加入甲醇后的循环伏安曲线。由图可知, NG@CNF-Co10 的 ORR 峰电势和电流密度经 2000 次循环后及加入甲醇后均无明显变化, 证明其具有较好的电催化稳定性和耐甲醇毒化能力。Pt/C 经 2000 次循环后的电流密度减小, 说明其电催化稳定性较差; 加入甲醇后电流发生了反向, 表明其发生了甲醇渗透。这些结果表明 NG@CNF-Co10 用作燃料电池阴极催化剂具有较好的前景。

2.3 催化剂的组成结构分析

通过 SEM 观察了所制备样品的形貌。如图 4 所示, CNF 的表面均匀, 直径为 200 nm 左右。插图 为 NG@CNF-Co10 的 SEM 照片, 可以看出生成了石墨烯。石墨烯可作为连通 CNF 的媒介, 由此形成

的复合纤维网结构有利于电子的传输。据文献报道,含碳小分子在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的模板作用下会优先热解生成石墨烯^[16]。热解过程中, PAN_f 和 Co-PAN_f 均会释

放出含碳小分子, 扩散进 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的层间距中, 逐渐转变成石墨烯。在 600°C 以下热解混合物时, 三聚氰胺聚合形成层状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 可以补充更多的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 模

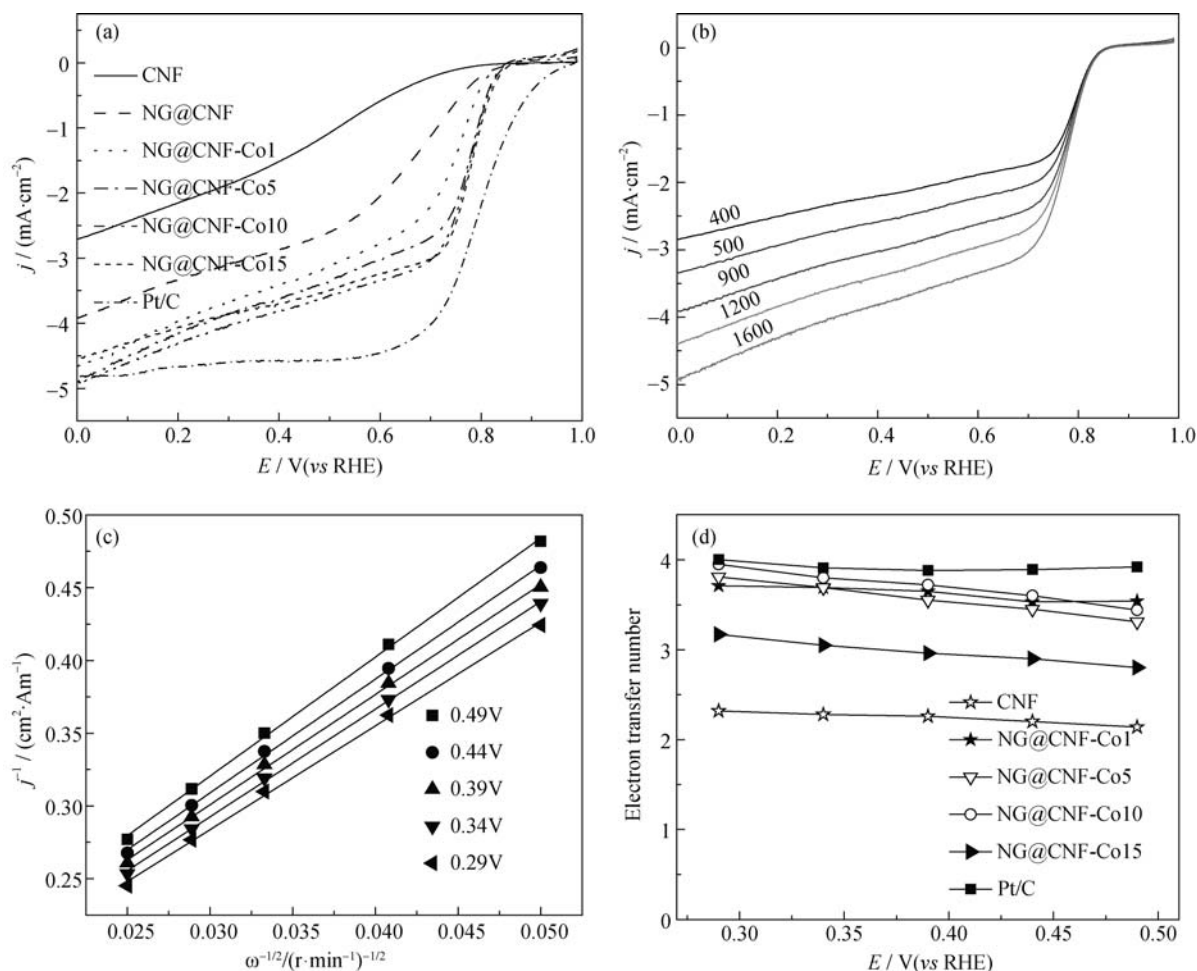


图 2 (a)不同样品在 1600 r/min 下的极化曲线, NG@CNF-Co10(b)在不同转速下的极化曲线和(c)相应的在 0.29 到 0.49 V 下的 K-L 图, (d)不同样品在 0.29~0.49 V 下的电子转移数

Fig. 2 (a) Polarization curves at 1600 r/min of different samples, (b) polarization curves at different rotating speeds and (c) the corresponding K-L plots of NG@CNF-Co10, (d) electron transfer number of different samples from 0.29 V to 0.49 V

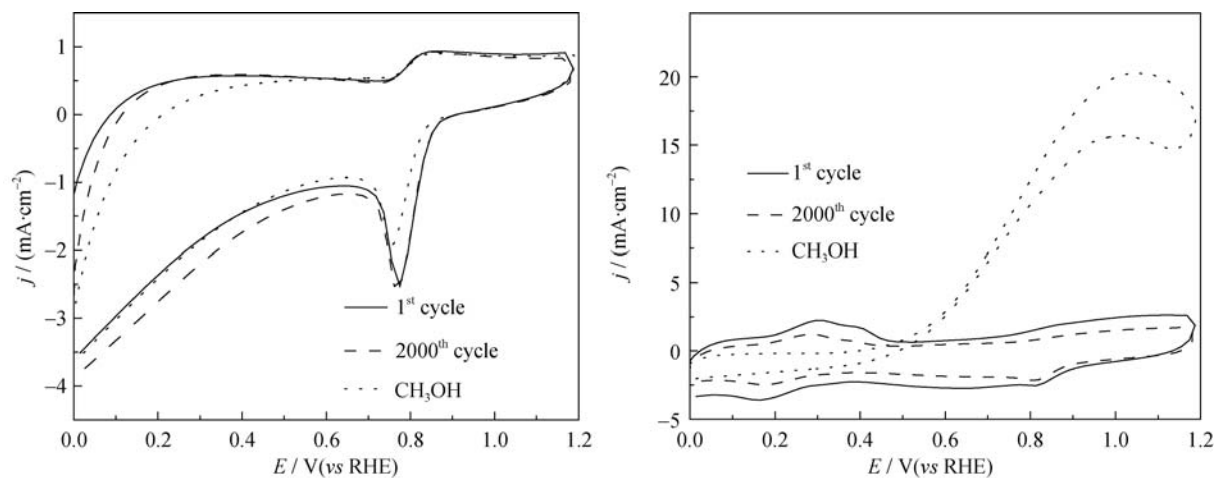


图 3 (a)NG@CNF-Co10 和(b)Pt/C 的稳定性及耐甲醇毒化能力

Fig. 3 Durability and methanol tolerance of (a) NG@CNF-Co10 and (b) Pt/C

板,且有含氮小分子释放出来并对 CNF 或含 Co 的 CNF 进行氮掺杂。继续升高温度, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 会分解并继续对样品进行氮掺杂,暴露出石墨烯,获得 NG 和 CNF 的复合物。

一般来说,高比表面积和多级孔结构能提供大量活性位点,并有益于反应物/产物的传输,从而提高 ORR 活性。实验测试了 NG@CNF-Co10 在 77 K 下的氮吸附解吸附等温线(图 5)。NG@CNF-Co10 在中压到高压范围内表现出明显的迟滞环,表明主要存在介孔和大孔^[19-20],平均孔径为 7.4 nm。比表面积为 $26.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

为了进一步分析 NG@CNF-Co10 具有较好电催化性能的原因,通过 XRD、Raman 和 TGA 测试对其进行了表征。由 XRD 谱图(图 6(a))可以看出,在 2θ 为 26° 和 43° 处出现了较宽的类石墨碳(002)和(100)晶面的特征衍射峰^[21],无明显的金属或金属氧化物的峰,这可能是由于催化剂中的金属负载量较小^[22]。进一步使用 Raman 对 NG@CNF-Co10 的无序化程度进行表征(图 6(b)), 1360 cm^{-1} 处的 D 峰和 1580 cm^{-1} 处的 G 峰分别对应于碳材料的乱序结构和有序结构^[23-24]。 I_D/I_G 强度比可用来表征碳结构的无序化程

度,且值越大,无序化程度越高。NG@CNF-Co10 的 I_D/I_G 值大于 1,表明 NG@CNF-Co10 无序化程度较高,可能与原位形成的 NG 有关。较高的无序化程度可以引入更多的缺陷,有助于催化剂活性的提高。图 6(c)为样品的热重曲线,NG@CNF-Co10 在 800°C 质量保留率为 91.5%,表明它具有很好的热稳定性。

2.4 XPS 表征

借助 XPS 测试分析了样品的元素和结构组成(图 7)。由 XPS 全谱分析(图 7(a))表明,NG@CNF-Co10 含有 C、N、O 和 Co 四种元素。其中, N 含量为 8.3 at%。图 7(b)为 N 1s 的 XPS 谱线拟合图,分析可知,样品中含有三类 N: 吡啶-N (398.5 eV)、四价-N (400.8 eV)^[25]和 Co 配位的 N (402.4 eV)^[17],三者都可以作为 ORR 的活性位点,它们的协同效应有助于 ORR 过程的进行。Co2p 的 XPS 谱线拟合图(图 7(c))中,在 780.6 和 796.0 eV 有两个主要的峰,分别对应于 Co_3O_4 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 峰; 803.8 和 786.0 eV

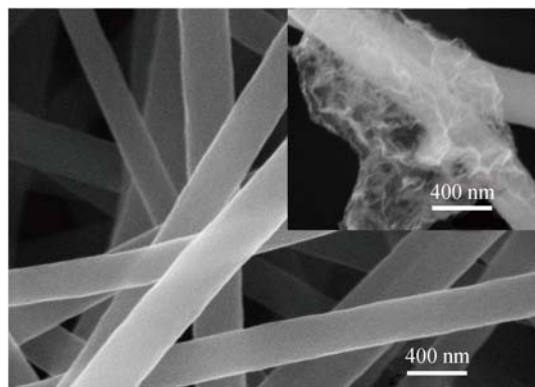


图4 CNF 和 NG@CNF-Co10(插图)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of CNF and NG@CNF-Co10 (inset)

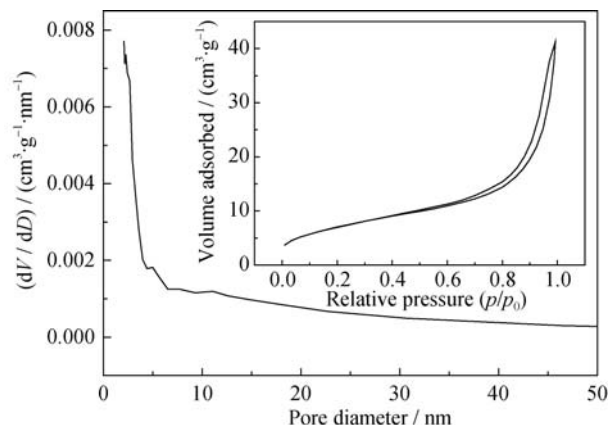


图5 NG@CNF-Co10 在 77 K 下的氮气吸附-解吸附曲线图(插入图)及孔径分布图

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm at 77 K (inset) and pore size distribution of NG@CNF-Co10

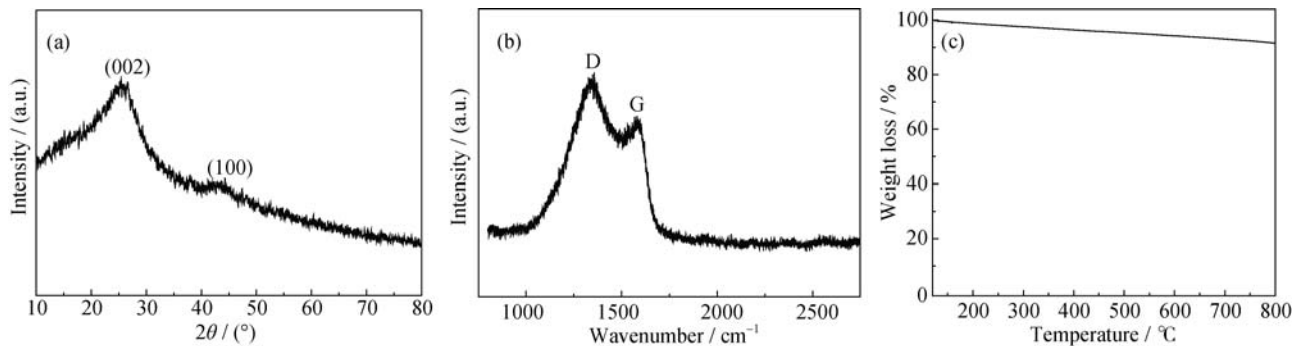


图6 NG@CNF-Co10 的(a)XRD、(b)Raman 谱图和(c)TGA 曲线

Fig. 6 (a) XRD pattern, (b) Raman spectrum and (c) TGA curve of NG@CNF-Co10

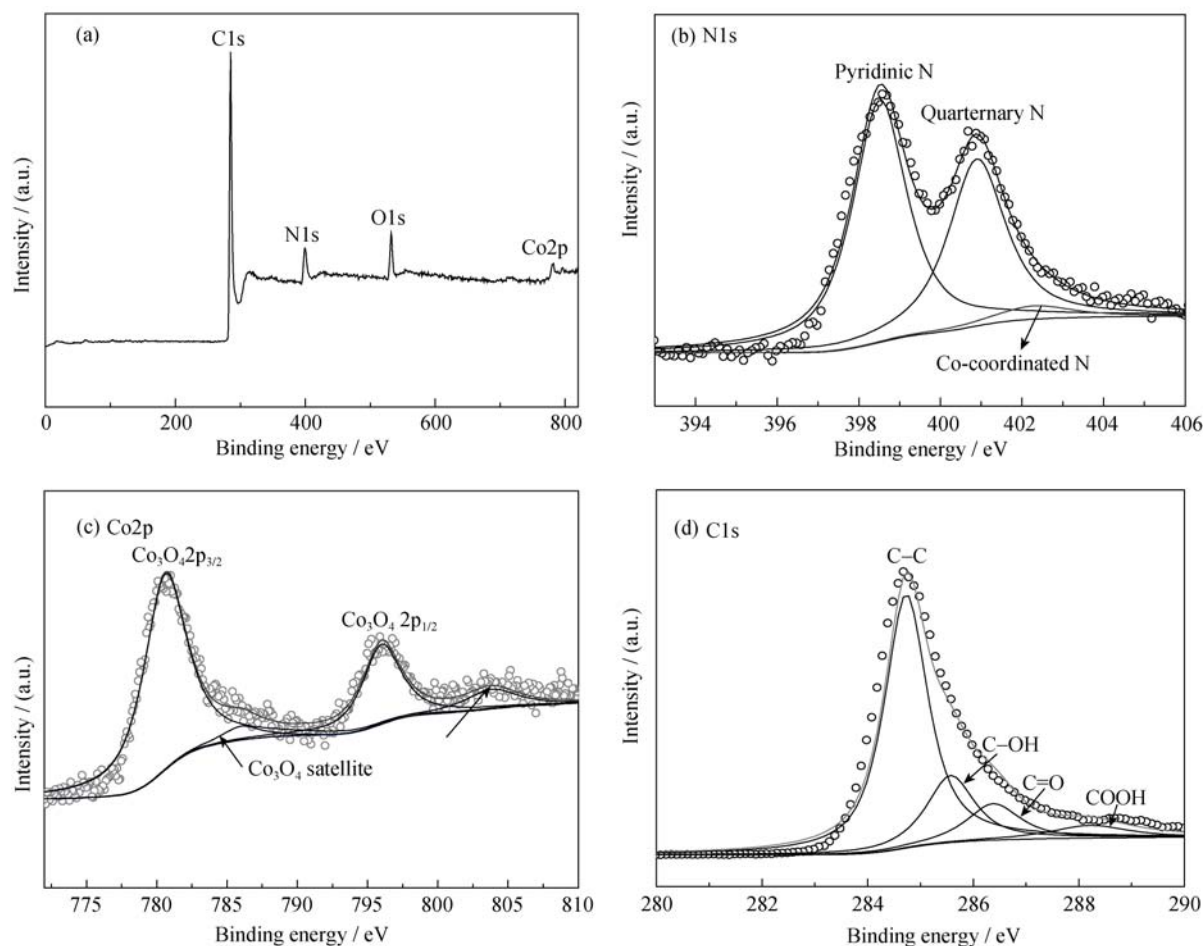


图 7 NG@CNF-Co10 的(a)XPS 全谱图, 相应的高分辨(b)N1s, (c)Co2p 和(d)C1s 谱图

Fig. 7 (a) XPS survey and corresponding high-resolution (b) N1s (c) Co2p and (d) C1s spectra of NG@CNF-Co10

处的两个小峰为 Co_3O_4 的卫星峰^[26-27]。因此, Co 很有可能以 Co_3O_4 和 Co-N_x 两种形式存在。据文献报道^[28], 这种组成结构可能导致双位点机理, 即 O_2 先在 Co-N_x 位点上被还原为 H_2O_2 , 之后在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 位点上被还原为 H_2O 。NG@CNF-Co10 氧还原过程中也可能存在类似的机理。催化剂的亲水性对 ORR 过程中的传质具有重要作用^[29], C=O 和 C-OH 可以提高碳面的亲水性。本实验中 C 元素化学态分析结果(图 7(d))表明, 存在 C=O 和 C-OH ^[30], 具有一定的亲水性, 可以促进溶解有 O_2 的电解液与催化剂活性位点的接触, 从而加快 ORR 过程的进行。

3 结论

采用静电纺丝技术, 利用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的模板作用, 经过一步热解法原位制备了三维互通的氮掺杂石墨烯@碳纳米纤维网。纺丝液中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 PAN 质量比为 1: 10 时, 获得的催化剂性能最优, 反应为近四电子转移路径, 起始电势为 0.84 V(vs

RHE), 具有优异的稳定性和耐甲醇毒化能力。其 ORR 催化活性可归因于独特的三维互通网络, 较高的电子和质子传输能力、更多的活性位点和较高的比表面积。

参考文献:

- [1] GONG K P, DU F, XIA Z H, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, **323**(5915): 760–764.
- [2] LIN Z, WALLER G H, LIU Y, *et al.* Simple preparation of nanoporous few-layer nitrogen-doped graphene for use as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Carbon*, 2013, **53**(3): 130–136.
- [3] SHI Q, LEI Y P, WANG Y D, *et al.* B, N-codoped 3D micro-/mesoporous carbon nanofibers web as efficient metal-free catalysts for oxygen reduction. *Curr. Appl. Phys.*, 2015, **15**(12): 1606–1614.
- [4] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, *et al.* High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science*, 2011, **332**(6028): 443–447.

- [5] HAN C, WANG Y D, LEI Y P, *et al.* In situ synthesis of graphitic-C₃N₄ nanosheet hybridized N-doped TiO₂ nanofibers for efficient photocatalytic H₂ production and degradation. *Nano Res.*, 2015, **8**(4): 1199–1209.
- [6] WU N, WANG Y D, LEI Y P, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of N-Ag co-doped TiO₂/C porous ultrafine fibers mat. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(1): 2017–2022.
- [7] XIE S, WANG Y D, LEI Y P, *et al.* Simply prepared flexible SiBOC ultrafine fiber mat with enhanced high-temperature stability and chemical resistance. *RSC Adv.*, 2015, **5**(80): 64911–64917.
- [8] WANG Y D, WANG B, LEI Y P, *et al.* Scalable in situ growth of SnO₂ nanoparticle chains on SiC ultrathin fibers via a facile Sol-Gel-flame method. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **335**: 208–212.
- [9] GUO L P, BAI J, LIANG H O, *et al.* Preparation and application of carbon nanofibers-supported palladium nanoparticles catalysts based on electrospinning. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29**(8): 814–820.
- [10] WANG B, WANG Y D, LEI Y P, *et al.* Tailoring of porous structure in macro-meso-microporous SiC ultrathin fibers via electrospinning combined with polymer-derived ceramics route. *Mater. Manuf. Process.*, <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2015.1090601>.
- [11] WANG B, WANG Y D, LEI Y P, *et al.* Hierarchically porous SiC ultrathin fibers mat with enhanced mass transport, amphipathic property and high-temperature erosion resistance. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(48): 20873–20881.
- [12] WANG Y D, HAN C, ZHENG D C, *et al.* Large-scale, flexible and high-temperature resistant ZrO₂/SiC ultrafine fibers with a radial gradient composition. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(25): 9607–9612.
- [13] WANG H G, YUAN S, MA D L, *et al.* Electrospun materials for lithium and sodium rechargeable batteries: from structure evolution to electrochemical performance. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **6**(8): 1660–1681.
- [14] DALLMEYER I, LIN L T, LI Y J, *et al.* Preparation and characterization of interconnected, kraft lignin-based carbon fibrous materials by electrospinning. *Macromol. Mater. Eng.*, 2014, **299**(5): 540–551.
- [15] CHENG Y L, HUANG L, XIAO X, *et al.* Flexible and cross-linked N-doped carbon nanofiber network for high performance free standing supercapacitor electrode. *Nano Energy*, 2015, **15**: 66–74.
- [16] YE T N, LV L B, LI X H, *et al.* Strongly veined carbon nanoleaves as highly efficient metal-free electrocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**(27): 6905–6909.
- [17] SHI Q, WANG Y D, WANG Z M, *et al.* 3D interconnected networks constructed by in situ growth of N-doped graphene/carbon nanotubes on cobalt-containing carbon nanofibers for enhanced oxygen reduction. *Nano Res.*, 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0911-y.
- [18] HUANG D, LUO Y, LI S, *et al.* Active catalysts based on cobalt oxide@cobalt/N-C nanocomposites for oxygen reduction reaction in alkaline solutions. *Nano Res.*, 2014, **7**(7): 1054–1064.
- [19] LIANG J, ZHOU R F, CHEN X M, *et al.* Fe-N decorated hybrids of CNTs grown on hierarchically porous carbon for high-performance oxygen reduction. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(35): 6074–6079.
- [20] LIANG J, DU X, GIBSON C, *et al.* N-doped graphene natively grown on hierarchical ordered porous carbon for enhanced oxygen reduction. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(43): 6226–6231.
- [21] KANG Y, CHU Z Y, ZHANG D J, *et al.* Incorporate boron and nitrogen into graphene to make BCN hybrid nanosheets with enhanced microwave absorbing properties. *Carbon*, 2013, **61**(11): 200–208.
- [22] ZHANG Y H, YI Q F, LIU X P, *et al.* Carbonizing products of the Fe/Co doped polypyrrole as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29**(3): 269–274.
- [23] WU N, WANG Y D, LEI Y P, *et al.* Flexible N-doped TiO₂/C ultrafine fiber mat and its photocatalytic activity under simulated sunlight. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **319**: 136–142.
- [24] MA Y, WANG S, CHEN Z H. In situ growth of a carbon interphase between carbon fibres and a polycarbosilane-derived silicon carbide matrix. *Carbon*, 2011, **49**(8): 2869–2872.
- [25] ZHENG Y, JIAO Y, GE L, *et al.* Two-step boron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **125**(11): 3192–3198.
- [26] REN G Y, LI Y N, GUO Z Y, *et al.* Bio-inspired Co₃O₄-polypyrrole-graphene complex as efficient oxygen reduction catalyst by one-step ball-milling. *Nano Res.*, 2015, **8**(11): 3461–3471.
- [27] JAGADEESH R, JUNGE H, POHL M, *et al.* Selective oxidation of alcohols to esters using heterogeneous Co₃O₄-N@C catalysts under mild conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(29): 10776–10782.
- [28] LIANG Y, LI Y, WANG H, *et al.* Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nat. Mater.*, 2011, **10**(10): 780–786.
- [29] LEE J S, PARK G S, KIM S T, *et al.* A highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction: N-doped ketjenblack incorporated into Fe/Fe₃C-functionalized melamine foam. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**(3): 1026–1030.
- [30] ZHANG G X, XU Y Q, WANG L, *et al.* Rational design of graphene oxide and its hollow CoO composite for superior oxygen reduction reaction. *Sci. China Mater.*, 2015, **58** (7): 534–542.