

钴碳复合材料的制备及氧还原性能研究

张正¹, 严明娇¹, 熊子龙¹, 王世杰¹, 李翠芹^{1,2*}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州省磷氟资源高效利用协同创新中心, 贵州 贵阳 550025)

摘要:针对锌-空气电池阴极的氧还原反应(ORR)动力学缓慢问题,设计非贵金属与强导电性碳基载体进行复合的催化剂是降低贵金属用量和提高 ORR 活性的有效途径。通过调节 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的摩尔比合成了封装在氮掺杂碳基菱形十二面体中的 CoO 和金属 Co 的复合物 CoO-Co/NC。结果表明,合成的 CoO-Co/NC-1 拥有大量的 Co-N-C 活性位点,使其表现出优异的 ORR 电催化性能,其性能远优于目前市场上的商业 Pt/C (20%) 催化剂。此外,当使用 CoO-Co/NC-1 作为锌-空气电池阴极的催化剂时,该电池展现出 1.497 V 的开路电压和长达 95 h 的循环稳定性。

关键词: 氧还原反应; 催化剂; 氮掺杂碳; 锌-空气电池

中图分类号: TQ426; TM911.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)12-0121-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.023

Preparation of cobalt-carbon composites and study on its oxygen reduction properties

ZHANG Zheng¹, YAN Ming-jiao¹, XIONG Zi-long¹, WANG Shi-jie¹, LI Cui-qin^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Provincial Collaborative Innovation Center for Efficient Utilization of Phosphorus and Fluorine Resources, Guiyang 550025, China)

Abstract: In view of the slow kinetics of oxygen reduction reaction (ORR) in the cathode of zinc-air battery, it is an effective way to reduce the dosage of precious metals and improve the ORR activity by designing a catalyst composed of non-noble metals and strong conductive carbon-based carriers. By adjusting the molar ratio of Zn^{2+} to Co^{2+} , the complexes between CoO and metal Co encapsulated in N-doped carbon-based rhombic dodecahedrons (CoO-Co/NC) is synthesized. Results show that the synthesized CoO-Co/NC-1 possesses a large number of Co-N-C active sites, making it exhibit excellent electrocatalytic activity for ORR, which is far superior to that of the currently marketed commercial Pt/C (20wt%) catalyst. In addition, as CoO-Co/NC-1 is used as the cathode catalyst of zinc-air battery, the battery exhibits an open circuit voltage of 1.497 V and a cycle stability in 95 h.

Key words: oxygen reduction reaction; catalyst; nitrogen-doped carbon; zinc-air battery

氧还原反应(ORR)作为燃料电池和金属-空气电池的关键反应,在电化学能量转换和存储设备方面扮演着重要的角色^[1-3]。然而,ORR缓慢的动力学限制了其电池的大规模应用^[4]。Pt/C作为ORR最出色的催化剂,由于其成本高、稀缺性和电化学稳定性差等问题^[5],研究者不断寻求替代贵金属Pt基的催化剂,如以碳为载体负载的Co单原子、Co基氧化物和合金等^[6]。金属Co的最外层电子排布为 $3d^74s^2$,这使得金属Co能与ORR过程产生的反应中间产物(OOH^* 、 O^* 和 OH^*)氧原子的p轨道相结合,进而产生适中的吸附和脱附能^[7]。因此,金属Co在ORR催化方面显示出独特的优势。特别地,Co基化合物与氮掺杂的碳材料进行复合不仅能提

高催化剂的导电性和稳定性,还能增加其比表面积和更多ORR所需的活性位点^[8-10]。

金属有机框架(MOFs)具有丰富的孔道结构、不饱和金属位点和可调的化学官能团等优势^[11]。因此,MOFs材料有望被开发去替代贵金属Pt基催化剂。如Li等^[12]制备了由Co-NPs/ZIF-8@GO衍生的Co单原子锚定在N掺杂多孔碳上的Co-SAs/N-C/rGO催化剂,该催化剂在碱性环境中对ORR表现出优异的电催化性能。Guo等^[13]在空气和氮气气氛下制备了由MOFs衍生的原位嵌入Co/N掺杂碳纳米纤维中的 Co_3O_4/CeO_2 p-n异质结($Co_3O_4/CeO_2@Co/N-CNF$)催化剂,该催化剂同样表现出优异的ORR电催化性能。

收稿日期: 2024-02-28; 修回日期: 2024-09-26

基金项目: 含氟电解质及电解液的关键技术开发与示范(黔科合战略找矿[2022]ZD006号); 贵州省教育厅自然科学基金项目(黔教技[2022]001号)

作者简介: 张正(1995-),男,硕士生,研究方向为过渡金属与碳复合材料的制备及氧还原电催化性能,2550345570@qq.com; 李翠芹(1977-),女,博士,副教授,研究方向为资源高效利用及能源材料,通讯联系人,cqli@gzu.edu.cn。

基于此,笔者通过调节 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的摩尔比,成功合成了 ZnCo-ZIF-1、ZnCo-ZIF-2、ZnCo-ZIF-3 和 Zn-ZIF 前驱体,进一步通过高温热解分别制备了 CoO-Co/NC-1、CoO-Co/NC-2、CoO-Co/NC-3 和 NC 催化剂。此外,通过改变热解气氛制备了由 ZnCo-ZIF-1 衍生的 CoO/NC 和 Co/NC 催化剂。对合成的催化剂进行表征和电化学性能测试。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GR]、六水硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\cong 99\%$] 和 2-甲基咪唑 (2-MIM, 98%), 上海麦克林生化科技有限公司生产; Pt/C (20%), 苏州翼隆晟能源科技有限公司生产; 甲醇 (MeOH, A.R), 天津市富宇精细化工有限公司生产; 6.0 mol/L KOH 和 0.2 mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 长沙斯普林新能源科技有限公司生产; N_2 (99.9%) 和空气 (99.9%), 贵州三合永欣贸易有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

将 $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{Co}^{2+})$ 为 1:2 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 40 mL 甲醇中, 标记为溶液 A; 将 2-甲基咪唑 (40 mmol) 溶于 40 mL 甲醇中, 标记为溶液 B。将 A 转入 B 并在室温下搅拌 24 h, 离心并用甲醇洗涤 3 次, 在 60°C 的真空干燥箱中干燥, 将收集的紫色固体命名为 ZnCo-ZIF-1。将获得的 ZnCo-ZIF-1 转移到管式炉中, 在 N_2 和空气的混合气氛中热解 (升温速率为 5°C/min, 气体流速为 500 mL/min, 煅烧温度为 930°C, 保温 3 h), 最终获得了 CoO-Co@NC-1 催化剂。

为了对比, 在前驱体制备过程中保持其他条件不变, 只改变 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的不同进料摩尔比, 即 $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{Co}^{2+})$ 为 1:1、2:1 和 3:0, 制备的前驱体分别表示为 ZnCo-ZIF-2、ZnCo-ZIF-3 和 Zn-ZIF。保持与制备 CoO-Co@NC-1 一致的热解方法, 将 ZnCo-ZIF-2、ZnCo-ZIF-3 和 Zn-ZIF 热解处理得到的催化剂分别命名为 CoO-Co/NC-2、CoO-Co/NC-3 和 NC。此外, 将合成的 ZnCo-ZIF-1 前驱体分别在不同的热解气氛下处理, 得到 CoO@NC 和 Co@NC 这 2 种催化剂, 其中 CoO@NC 的合成是加大混合气氛中空气的流量, 而 Co@NC 的合成是热解过程中热解气氛转为 N_2 。

1.3 材料表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV, 日

本) 分析样品的晶体结构; 利用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS GeminiSEM 300, 德国)、透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F20, 美国) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察催化剂的形貌和结构信息; 利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 分析催化剂的元素组成和化学状态; 利用氮气吸脱附测试仪 (ASAP 2460, 美国) 分析催化剂的比表面积和平均孔径; 利用拉曼光谱 (WITec alpha300R, 德国) 表征催化剂的石墨化程度。

1.4 电化学测试

利用直径为 3 mm 的玻璃碳电极作为工作电极 (催化剂的负载量为 0.2 mg/cm^2)、铂片作为对电极、Ag/AgCl 作为参比电极的三电极系统, 在旋转圆盘电极 (RDE) 上对催化剂进行 ORR 活性测试。催化剂的 CV 曲线是在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 水溶液中以 50 mV/s 的扫描速率进行测试, 并在扫描速率为 10 mV/s 的测试条件下获得了 LSV 曲线。此外, 利用电化学计时电流法 (IT) 在 100 mHz ~ 100 kHz 的频率范围内及 0.035 V 的电位下对催化剂进行电化学阻抗 (EIS) 测试。将所有电位通过以下方程式转换为可逆氢电极 (RHE) 电位:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.197\text{V} \quad (1)$$

式中: E_{RHE} 为标准氢电极电势; $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 为参比电极电势; pH 为 0.1 mol/L KOH 溶液的 pH (pH \approx 13)。

1.5 锌-空气电池的组装

采用纱布抛光的锌片作为阳极, 在碳纸上负载 CoO-Co/NC-1 作为空气阴极的催化剂 (负载量为 1 mg/cm^2), 6.0 mol/L KOH 和 0.2 mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液作为电解液组装液态锌-空气电池, 并与 Pt/C 组装的锌-空气电池进行比较。此外, 在电化学测试系统 (CT3002A, 中国) 上并选定电流密度为 10 mA/cm^2 对电池进行 10 min 的充/放电测试, 从而获得了电池的恒流充/放电长循环稳定性曲线。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

催化剂的合成示意图如图 1 所示。在前驱体热解过程中, 金属锌逐渐挥发, 混合气体 (N_2 和空气) 中的微量氧气会与部分 Co^{2+} 反应生成 CoO, 同时在惰性气氛 N_2 的作用下部分 Co^{2+} 被还原为金属 Co, 最终生成的 CoO、金属 Co (纳米尺寸相) 和单个 Co 原子 (单原子相) 通过沸石咪唑骨架衍生的碳整合在一起。

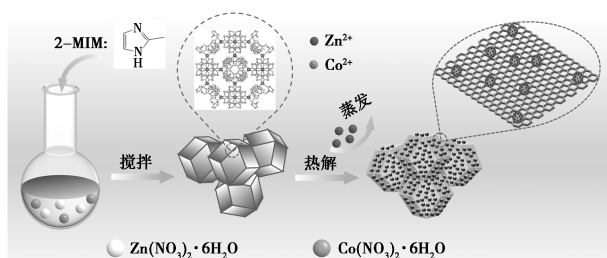
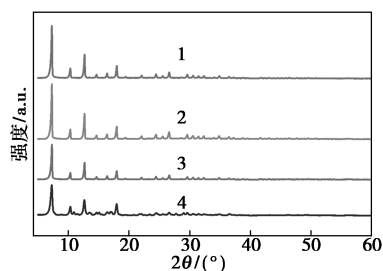


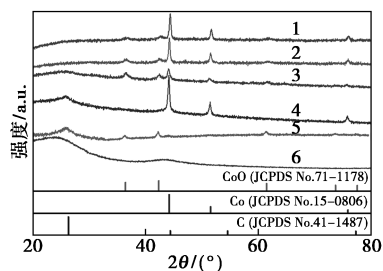
图 1 催化剂的合成示意图

前驱体及制备的催化剂的 XRD 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,前驱体与 Zn-ZIF 的晶体结构一致,表明 Co^{2+} 成功地竞争了 2-MIM。此外,在 2θ 为 36.5° 、 42.4° 、 61.5° 和 73.6° 处观察到 $\text{CoO}@ \text{NC}$ 的特征衍射峰,其与 CoO (JCPDS No.71-1178) 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面相匹配,而 $\text{Co}@ \text{NC}$ 在 2θ 为 44.2° 、 51.5° 和 75.9° 的衍射峰与金属 Co (JCPDS No.15-0806) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面相匹配。特别地, $\text{CoO}-\text{Co}/\text{NC}-1$ 、 $\text{CoO}-\text{Co}/\text{NC}-2$ 和 $\text{CoO}-\text{Co}/\text{NC}-3$ 的衍射峰都存在 CoO 和金属 Co 的物相,表明成功地合成了同时具有 CoO 和金属 Co 的纳米颗粒。此外,所有催化剂在 2θ 为 26.4° 的特征衍射峰与 C (JCPDS No.41-1487) 的 (002) 晶面相匹配,进一步表明这几种催化剂被成功地负载到碳基载体上。



1—ZnCo-ZIF-1; 2—ZnCo-ZIF-2; 3—ZnCo-ZIF-3; 4—Zn-ZIF

(a) 前驱体的 XRD 图



1—CoO-Co/NC-1; 2—CoO-Co/NC-2; 3—CoO-Co/NC-3;

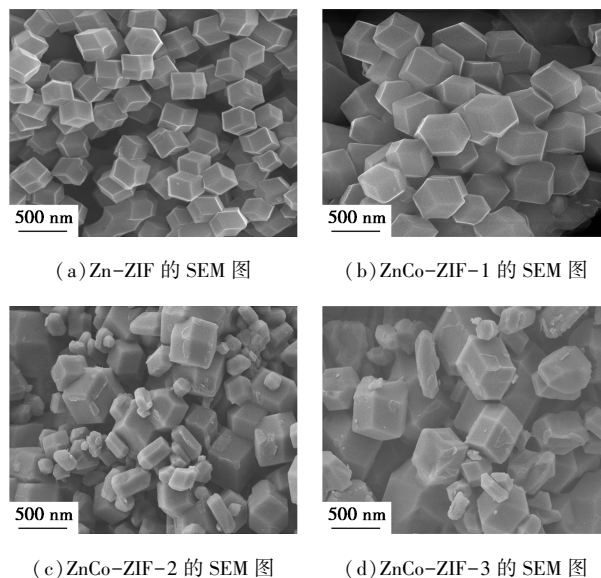
4—Co/NC; 5—CoO/NC; 6—NC

(b) 催化剂的 XRD 谱图

图 2 前驱体及制备的催化剂的 XRD 谱图

前驱体的 SEM 图如图 3 所示。从图 3(a) 中可

以看出,材料分散均匀且呈现规则的菱形十二面体。从图 3(b) 中可以看出,ZnCo-ZIF-1 前驱体同样维持着与 Zn-ZIF 一致的形貌。从图 3(c) 中可以看出,ZnCo-ZIF-2 前驱体出现大量未长大的晶体,表明随着钴盐浓度的降低,减小了 Co^{2+} 与 2-MIM 配位的机率。从图 3(d) 中可以看出,随着 Co^{2+} 浓度的进一步减小,ZnCo-ZIF-3 又表现出接近 Zn-ZIF 的形貌。通过分析可知,只有当甲醇溶液中的 Co^{2+} 的浓度达到一定时, Co^{2+} 才能充分和 Zn^{2+} 去竞争 2-MIM,最终达到配位饱和。



(a) Zn-ZIF 的 SEM 图

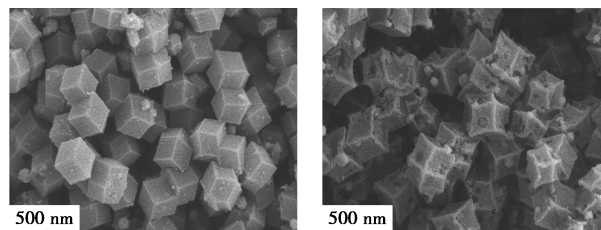
(b) ZnCo-ZIF-1 的 SEM 图

(c) ZnCo-ZIF-2 的 SEM 图

(d) ZnCo-ZIF-3 的 SEM 图

图 3 前驱体的 SEM 图

催化剂的 SEM 图如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,NC 催化剂维持着与 Zn-ZIF 一致的形貌,说明在热解过程中 NC 的整体结构没有被破坏。从图 4(b)~4(d) 中可以看出, $\text{CoO}-\text{Co}/\text{NC}-1$ 、 $\text{CoO}-\text{Co}/\text{NC}-2$ 和 $\text{CoO}-\text{Co}/\text{NC}-3$ 与 NC 相比,其表面显得相对粗糙且明显看出碳基载体的表面有孔结构形成,推断出部分 CoO 和金属 Co 纳米颗粒在碳基载体表面发生了脱落。从图 4(e) 中可以看出, $\text{Co}@ \text{NC}$ 催化剂同样有部分孔结构形成且维持着与前驱体一致的形貌。从图 4(f) 中可以看出, $\text{CoO}@ \text{NC}$ 催化剂的整体形貌与 ZnCo-ZIF-1 相比发生了较大的



(a) NC 的 SEM 图

(b) CoO-Co/NC-1 的 SEM 图

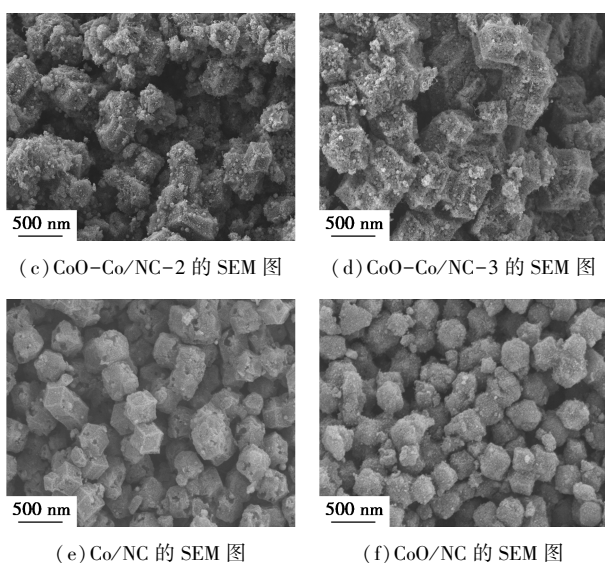


图 4 催化剂的 SEM 图

变化,这是由于在热解过程中加大了空气的流量,致使 ZnCo-ZIF-1 发生氧化,从而使催化剂的结构发生了破坏。

CoO-Co/NC-1 的 TEM、SAED、HRTEM 及 EDS 映射图如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,CoO-Co/NC-1 催化剂呈现出规则的菱形十二面体,相应的金属纳米颗粒被均匀地分散在碳基载体中。从图 5(b)中可以看出,CoO 和金属 Co 颗粒的存在。同样地,从图 5(c)中可以看出,晶面间距 $d=2.56$ 和 $d=2.19$ nm 分别对应于 CoO 和 Co 的(111)晶面,而晶面间距 $d=3.41$ nm 对应碳的(002)晶面。此外,从图 5(d)中可以看出,Co、C、N 和 O 元素在整个材料中呈均匀地分布。结果表明,合成的 CoO 和金属 Co 颗粒被同时负载到碳基载体上。

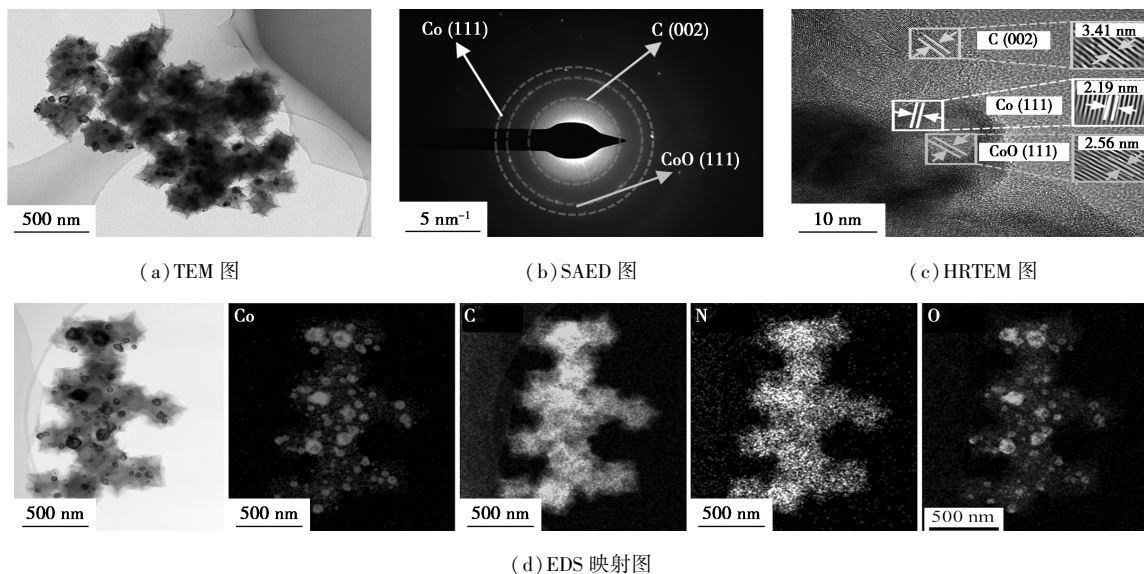
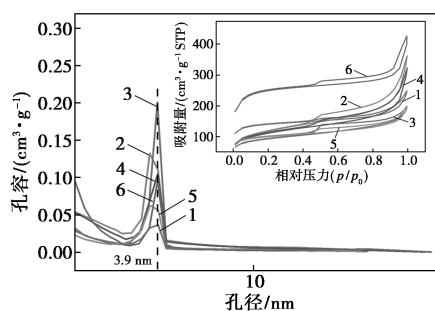
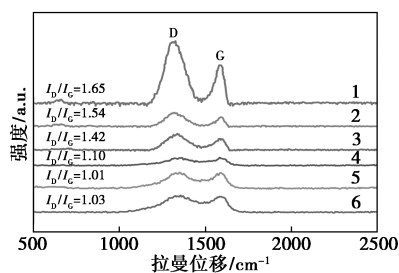


图 5 CoO-Co/NC-1 的 TEM、SAED、HRTEM 及 EDS 映射图

催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线、孔径分布曲线及拉曼光谱图如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,所有催化剂的孔径约为 3.9 nm 左右,且从插图中清晰看出其等温线呈现出典型的 IV 型特征,表明他们均具有特定的介孔结构^[14]。通过测试发现 NC 表现出最大的比表面积($1\ 047.9\ m^2/g$),这归因于其表面无金属纳米颗粒覆盖且孔结构全部由锌的蒸发产生。值得注意的是,CoO-Co/NC-1 的比表面积为 $612.8\ m^2/g$,明显高于 CoO-Co/NC-2($425.9\ m^2/g$)、CoO-Co/NC-3($373.2\ m^2/g$)、Co@NC($398.9\ m^2/g$)和 CoO/NC($339.6\ m^2/g$),结合图 4(b)的 SEM 图分析,推测与该催化剂展现出了大量的孔结构有关。此外,CoO@NC 的比表面积最低,这是由于碳基菱

形十二面体的结构被破坏,从而减小了孔结构被暴露的概率。结果表明,合成的催化剂都具有特定的介孔结构,这有助于增加氧气与电解液之间的接触机率,进而提高 ORR 反应过程的质量传递效率^[15-17]。

从图 6(b)中可以看出,在 $1\ 335\ cm^{-1}$ 和 $1\ 590\ cm^{-1}$ 处观察到碳的 D 和 G 带峰,分别与碳的结构中的缺陷碳和 sp^2 杂化石墨碳的 E_{2g} 振动相对应,其峰强度 I_D/I_G 值越大,则该催化剂的石墨化程度就越高^[18]。CoO-Co/NC-1 的 I_D/I_G 为 1.65,明显高于其他催化剂的 I_D/I_G 值,表明在 CoO-Co/NC-1 中碳的结构展现出了良好的结晶性和有序的排列模式,这种结构能增强催化剂的导电能力。

(a) N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线

(b) 拉曼光谱图

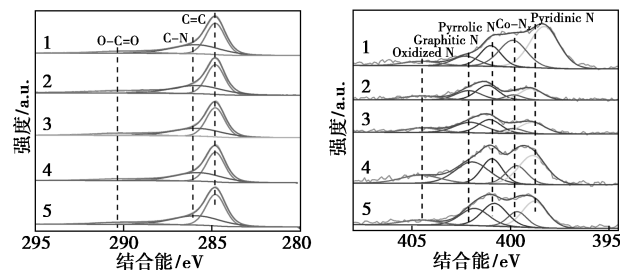
1—CoO-Co/NC-1; 2—CoO-Co/NC-2; 3—CoO-Co/NC-3;

4—Co/NC; 5—CoO/NC; 6—NC

图 6 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线、孔径分布曲线及拉曼光谱图

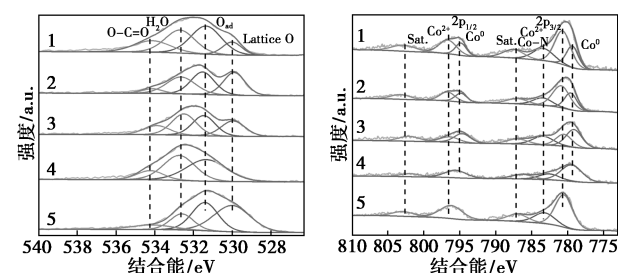
通过 XPS 揭示所有催化剂的化学组成和其价态属性,结果如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,在 284.8、286.1 eV 和 290.3 eV 的位置分别出现 C=C、C-N 和 O-C=O 的峰,表明 N 原子被成功地掺杂到碳层中。从图 7(b)中可以看出,催化剂的 N 元素主要以吡啶氮(Pyridinic N, 398.8 eV)、Co-N (399.7 eV)、吡咯氮(Pyrolic N, 400.9 eV)、石墨氮(Graphitic N, 401.9 eV)和氧化氮(Oxidized N, 404.5 eV)的形式存在,同时吡啶氮的峰往低结合能方向移动,这与该催化剂中形成大量的 Co-N-C 键有关。值得注意的是,CoO-Co/NC-1 的 Co-N_x 峰面积最大,表明该催化剂中存在较多的 Co-N-C 活性位点。从图 7(c)中 O 1s 的 XPS 高分辨谱图可以看出,CoO-Co/NC-1、CoO-Co/NC-2、CoO-Co/NC-3 和 CoO/NC 在 530.0 eV 处归属于晶格氧(Lattice O),这证实了 Co-O 键的存在。此外,这 5 种催化剂在 531.4、532.6 eV 和 534.3 eV 处分别归属于解离吸附的氧(Oad)、吸附水分子中的氧(H₂O)以及催化剂表面的含氧基团(O-C=O)^[19]。从图 7(d)中 Co 2p 的高分辨 XPS 谱图可以看出,除了 CoO/NC 之外,所有催化剂在 779.4 eV 和 795.0 eV 处观察到 Co⁰ 的存在,表明 N-C 与 Co²⁺之间发生了一定的电子交互作用。此外,所有

催化剂都存在 Co²⁺(780.6 eV 和 796.5 eV)和 Co-N(783.3 eV),其卫星峰大约位于 787.1 eV 和 802.5 eV 附近。



(a) C 1s 的 XPS 谱图

(b) N 1s 的 XPS 谱图



(c) O 1s 的 XPS 谱图

(d) Co 2p 的 XPS 谱图

1—CoO-Co/NC-1; 2—CoO-Co/NC-2; 3—CoO-Co/NC-3;

4—Co/NC; 5—CoO/NC

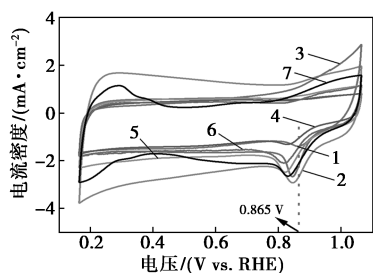
图 7 催化剂的 XPS 谱图

当前驱体制备过程中增加 Co²⁺ 的浓度时,热解过程中有利于 Co 原子与 N 掺杂的碳基体形成更多的 Co-N-C 活性位点。催化剂拥有大量的 Co-N-C 活性位点能加强对反应物(O₂)的 2p 轨道的结合能力,从而使其表现出优异的 ORR 电催化性能^[20]。

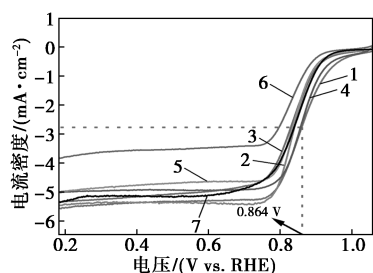
2.2 电催化 ORR 活性分析

催化剂的 ORR 电催化性能如图 8 所示。从图 8(a)中可以看出,在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中,所有催化剂都展示出了明显的还原峰。值得注意的是,CoO-Co/NC-1 显示出了 0.865 V 的还原峰电位,明显高于 CoO-Co/NC-2(0.851 V)、CoO-Co/NC-3(0.850 V)、Co/NC(0.830 V)、CoO@NC(0.820 V)、NC(0.820 V)和 Pt/C(0.830 V),表明 CoO-Co/NC-1 为 ORR 提供了更多的催化中心^[21]。从图 8(b)中可以看出,CoO-Co/NC-1 分别展示出理想的半波电位和极限电流密度(0.864 V, 5.7 mA/cm²),明显高于 CoO-Co/NC-2(0.840 V, 5.48 mA/cm²)、CoO-Co/NC-3(0.835 V, 5.36 mA/cm²)、Co/NC(0.860 V, 5.0 mA/cm²)、CoO/NC(0.835 V, 5.0 mA/cm²)、NC(0.830 V, 3.845 mA/cm²)和 Pt/C(0.845 V, 5.4 mA/cm²),表明 CoO-Co/NC-1 具

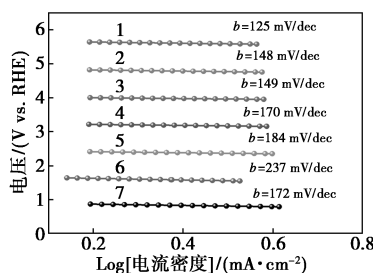
有最佳的 ORR 电催化性能。从图 8(c) 中可以看出, CoO-Co/NC-1 (125 mV/dec) 的 Tafel 斜率最低, 远低于 CoO-Co/NC-2 (148 mV/dec)、CoO-Co/NC-3 (149 mV/dec)、Co@NC (170 mV/dec)、CoO@NC (184 mV/dec)、NC (237 mV/dec) 和 Pt/C (172 mV/dec), 表明 CoO-Co/NC-1 对 ORR 具有出色的动力学性能。从图 8(d) 中可以看出, CoO-Co/NC-1 的 Koutecky-Levich (K-L) 方程线性拟合曲线反映在 0.3~0.6 V 的电位范围内 ORR 对溶解氧浓度的一级反应动力学, 表明该催化剂下的 ORR 具有接近 4 电子的反应路径。此外, 从图 8(e) 中可以看出, CoO-Co/NC-1 的电化学阻抗最小, 表明电极与电解液界面之间的电荷转移电阻相对较小。从图 8(f) 中可以看出, CoO-Co/NC-1 经过 3600 s 的稳定性测试后, 其电流密度维持在原来的 98.9%, 明显



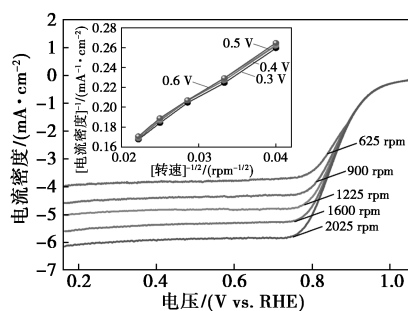
1—CoO-Co/NC-1; 2—CoO-Co/NC-2; 3—CoO-Co/NC-3;
4—Co/NC; 5—CoO/NC; 6—NC; 7—Pt/C
(a) CV 曲线 (扫描速率: 50 mV/s)



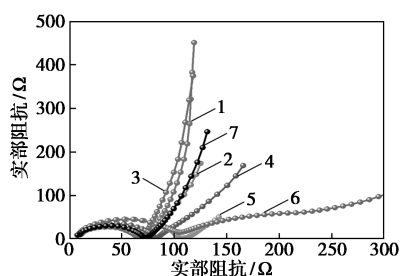
1—CoO-Co/NC-1; 2—CoO-Co/NC-2; 3—CoO-Co/NC-3;
4—Co/NC; 5—CoO/NC; 6—NC; 7—Pt/C
(b) LSV 曲线 (转速: 1 600 r/min)



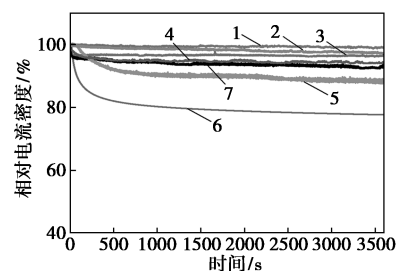
1—CoO-Co/NC-1; 2—CoO-Co/NC-2; 3—CoO-Co/NC-3;
4—Co/NC; 5—CoO/NC; 6—NC; 7—Pt/C
(c) 塔菲尔斜率 (Tafel) 图



(d) CoO-Co/NC-1 不同转速下 LSV 曲线及 K-L 方程拟合图



1—CoO-Co/NC-1; 2—CoO-Co/NC-2; 3—CoO-Co/NC-3;
4—Co/NC; 5—CoO/NC; 6—NC; 7—Pt/C
(e) 电化学阻抗 (EIS) 图



1—CoO-Co/NC-1; 2—CoO-Co/NC-2; 3—CoO-Co/NC-3;
4—Co/NC; 5—CoO/NC; 6—NC; 7—Pt/C
(f) 电化学计时电流法 (IT) 曲线

图 8 催化剂的 ORR 电催化性能

高于 CoO-Co/NC-2 (97.2%)、CoO-Co/NC-3 (96.4%)、Co@NC (94.3%)、CoO@NC (88.3%)、NC (77.8%) 和 Pt/C (93.2%), 表明 CoO-Co/NC-1 在长期使用中展现出了优异的耐久性。

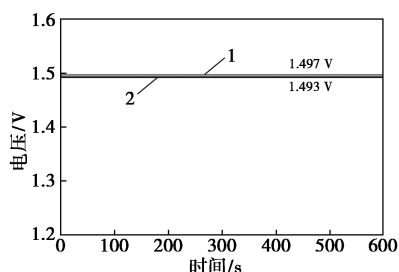
结果表明, CoO-Co/NC-1 具有最优的 ORR 电催化性能, 这与 CoO-Co/NC-1 拥有较大的比表面积和较多的 Co-N-C 活性位点密不可分。

2.3 锌-空气电池的性能分析

CoO-Co/NC-1 和 Pt/C 组装锌-空气电池的性能图如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看出, CoO-Co@NC-1 组装的电池具有 1.497 V 的开路电压, 明显高于 Pt/C 的 1.493 V。从图 9(b) 中可以看出, CoO-Co/NC-1 组装的电池具有较低的充/放电电位差, 表明该电池具有一个理想的可逆充/放电循环路径。从图 9(c) 中可以看出, CoO-Co/NC-1 组装

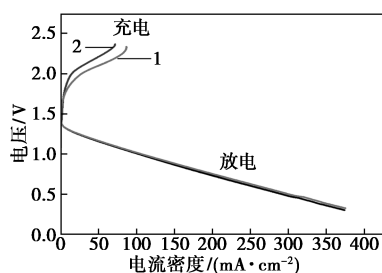
电池的峰功率密度达到 156.84 mW/cm^2 , 高于 Pt/C 组装的电池的峰功率密度 (151.15 mW/cm^2)。此外, 从图 9(d) 中可以看出, CoO-Co/NC-1 组装的锌-空气电池能点亮 1.5 V 的 LED。

从图 9(e) 中可见, CoO-Co/NC-1 组装的锌-空气电池在 95 h 内电压衰减并不明显, 相反, Pt/C 组装的锌-空气电池在不到 25 h 的循环时间内就出现了显著的电压衰减。结果表明, 在充/放电循环过程中, CoO-Co/NC-1 的整体结构并未受到明显的影响, 证实其存在更多 Co-N-C 化学键, 这不仅能提供 ORR 所需的活性位点, 还能在漫长的交替氧化还原过程中提高其整体结构的稳定性。



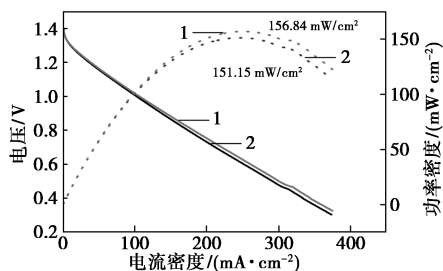
1—CoO-Co/NC-1; 2—Pt/C

(a) 锌-空气电池的开路电压图



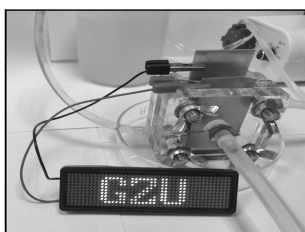
1—CoO-Co/NC-1; 2—Pt/C

(b) 锌-空气电池的充放电极化曲线

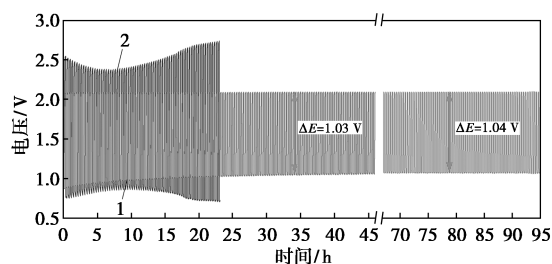


1—CoO-Co/NC-1; 2—Pt/C

(c) 锌-空气电池的功率密度图



(d) 锌-空气电池的 LED 照明演示



1—CoO-Co/NC-1; 2—Pt/C

(e) 锌-空气电池在 10 mA/cm^2 电流密度下的充放电循环稳定性曲线

图 9 CoO-Co/NC-1 和 Pt/C 组装锌-空气电池的性能

3 结论

通过调节 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的摩尔比, 成功制备了由 MOFs 衍生的 Co 基与碳复合的催化剂, 比较了 CoO-Co/NC-1、CoO-Co/NC-2、CoO-Co/NC-3、Co/NC、CoO/NC 和 NC 对 ORR 活性的影响。实验结果表明, 当 $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{Co}^{2+})$ 为 1:2 时, 由于甲醇溶液中的 Co^{2+} 的浓度最高, 导致 ZnCo-ZIF-1 中形成更多的 Co-N 键, 从而在高温热解下形成大量的 Co-N-C 活性位点, 使 CoO-Co/NC-1 表现出最优的 ORR 电催化性能。最后, 用 CoO-Co/NC-1 组装可充电液态锌-空气电池验证了其对 ORR 的优异性能。该研究在探究 Co-N-C 活性位点和单一 CoO 和金属 Co 纳米颗粒影响 ORR 活性方面的表征数据还不够充分, 但有望在 MOFs 衍生材料中引入 Co-N-C 来探究影响 ORR 活性的机制提供一定的思路。

参考文献

- [1] Ji Q, Bi L, Zhang J, *et al.* The role of oxygen vacancies of ABO_3 perovskite oxides in the oxygen reduction reaction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(5): 1408-1428.
- [2] Kiani M, Tian X Q, Zhang W. Non-precious metal electrocatalysts design for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: Recent advances, challenges and future perspectives [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 441: 213954.
- [3] Xiang X, Zhang X, Yan B, *et al.* Atomic iron coordinated by nitrogen doped carbon nanoparticles synthesized via a synchronous complexation-polymerization strategy as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts for zinc-air battery and fuel cell application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135721.
- [4] 郭杰, 肖高. MOFs 衍生非金属掺杂多孔碳基氧还原电催化剂的研究进展 [J]. *现代化工*, 2020, 40: 35-39.

- [5] Zhao G, Fang C, Hu J, *et al.* Platinum-based electrocatalysts for direct alcohol fuel cells; Enhanced performances toward alcohol oxidation reactions[J]. *Chempluschem*, 2021, 86(4): 574–586.
- [6] 刁乐晨. 过渡金属基复合材料的界面与缺陷调控及电催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [7] Dung T P, Chihaia V, Son D N. Effects of functional groups in iron porphyrin on the mechanism and activity of oxygen reduction reaction[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(13): 8523–8534.
- [8] Rao P, Luo J, Wu D, *et al.* Isolated Co atoms anchored on defective nitrogen-doped carbon graphene as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(3): e12371.
- [9] Chen Y P, Zhang L, Feng J J, *et al.* Water-regulated and bioinspired one-step pyrolysis of iron-cobalt nanoparticles-capped carbon nanotubes/porous honeycombed nitrogen-doped carbon composite for highly efficient oxygen reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 618: 352–361.
- [10] Zou J, Peng M, Liu P, *et al.* ZTIFs derived nitrogen-introduced high specific area and hierarchical porous carbon for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2021, 32(13): 17094–17104.
- [11] Li J, Weng Z, Qin Z, *et al.* Recent advances in multifunctional metal-organic frameworks for lithium metal batteries [J]. *Science China-Chemistry*, 2023, 67(3): 759–773.
- [12] Li L, Li N, Xia J, *et al.* Metal-organic framework-derived Co single atoms anchored on N-doped hierarchically porous carbon as a pH-universal ORR electrocatalyst for Zn-air batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(5): 2291–2301.
- [13] Guo S, Wang J, Sun Y, *et al.* Interface engineering of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ heterostructure in-situ embedded in Co/N-doped carbon nanofibers integrating oxygen vacancies as effective oxygen cathode catalyst for Li-O₂ battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139317.
- [14] Go Y, Min K, An H, *et al.* Oxygen-vacancy-rich $\text{CoFe}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ embedded in N-doped hollow carbon spheres as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for Zn-air batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 137665.
- [15] An Q, Zhang X, Yang C, *et al.* Engineering unsymmetrically coordinated Fe sites via heteroatom pairs synergetic contribution for efficient oxygen reduction[J]. *Small*, 2023, 19(49): 2304303.
- [16] Han J, Bao H, Wang J Q, *et al.* 3D N-doped ordered mesoporous carbon supported single-atom Fe-N-C catalysts with superior performance for oxygen reduction reaction and zinc-air battery [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, 280: 119411.
- [17] Wu S, Liu X, Mao H, *et al.* Realizing high-efficient oxygen reduction reaction in alkaline seawater by tailoring defect-rich hierarchical heterogeneous assemblies[J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2023, 330: 122634.
- [18] Schuepfer D B, Badaczewski F, Peilstoecker J, *et al.* Monitoring the thermally induced transition from sp^3 -hybridized into sp^2 -hybridized carbons[J]. *Carbon*, 2021, 172: 214–227.
- [19] Jiang Y, Deng Y P, Fu J, *et al.* Interpenetrating triphase cobalt-based nanocomposites as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for long-lasting rechargeable Zn-Air batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(15): 1702900.
- [20] Han Y, Yin S, Chen Y, *et al.* Experimental and DFT studies of oxygen reduction reaction promoted by binary site Fe/Co-N-C catalyst in acid [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 914: 116322.
- [21] Xu W, Zeng R, Rebarchik M, *et al.* Atomically dispersed Zn/Co-N-C as ORR electrocatalysts for alkaline fuel cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(4): 2593–2603. ■

(上接第 120 页)

- [19] 钟少聪, 史会兵, 姜海英, 等. 珠磨-重结晶制纳米 ZSM-5 及催化正庚烷裂解性能[J]. *化学反应工程与工艺*, 2023, 39(5): 394–404, 422.
- [20] Sami M T Almutairi, Brahim Mezari, Evgeny A Pidko, *et al.* Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 307: 194–203.
- [21] 赵润秋, 党欣语, 祁金阳, 等. MCM-41 分子筛负载甲基苯磺酸铜的合成及其催化性能[J]. *工业催化*, 2022, 30(3): 28–32.
- [22] 靳福全. $\text{La}/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体碱催化剂的制备及表征[J]. *中国油脂*, 2016, 41(11): 52–56.
- [23] 石宇飞, 刘杨青, 魏会娟, 等. 焙烧温度对 HZSM-5 催化剂催化环己烯水合反应性能的影响[J]. *石油化工*, 2013, 42(12): 1373–1377.
- [24] 刘强, 孙维, 姜成春, 等. Cu-Co 改性 MCM-41 催化剂的制备及其对硝基苯降解性能[J]. *工业催化*, 2022, 30(4): 32–40.
- [25] 叶洪平. 用于乙二醇胺催化脱氢制备氨基二乙酸盐的 Cu/ZrO₂ 催化剂的制备与研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2004.
- [26] 高科, 李书珍, 王磊, 等. 改性 NiO-La₂O₃/ZSM-5 催化苯与甲醇烷基化反应性能[J]. *上海应用技术学院学报(自然科学版)*, 2015, 15(4): 337–343.
- [27] Lowery, A B, Andersh, *et al.* Synthesis of chloro alkoxy and alkoxy derivatives of methyl oleate[J]. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2013, 90(6): 911–917.
- [28] Ying W W, Chang G W. Nickel/molybdenum bimetallic alloy for dry reforming of methane: A coverage-dependence microkinetic model simulation based on the first-principles calculation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(34): 18653–18664.
- [29] Veena S, Purbasha S, Bhaskara V K R. Dye degradation potential of *Acinetobacter baumannii*; strain VITVB against commercial azo dyes[J]. *Bioremediation Journal*, 2021, 25(4): 347–368. ■