

DOI:10.11918/202106124

钴/氮共掺杂碳基电催化剂的制备及性能调控

公维佳¹,张鸿宇¹,杨 柳²,唐小斌²

(1. 东北农业大学 工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘 要: 贵金属基电催化剂是促进燃料电池及金属-空气电池技术发展的关键材料,然而,其单一的氧还原/氧析出催化功能及高昂的制备成本制约了其推广应用。为此,开发低成本、高效的非贵金属双功能电催化剂至关重要。以核壳金属有机框架(MOFs)为前驱体,通过高温煅烧法制备具有核壳结构、高催化活性、高导电性的钴/氮共掺杂碳基电催化剂(Co/Co₃O₄@NGC)。结果表明:煅烧温度是影响电催化剂微纳结构、物化组成和催化活性的关键因素,最佳烧结温度为900℃;制备的电催化剂(Co/Co₃O₄@NGC-900)具有清晰的核壳结构和3D十二面体形貌,微表面遍布Co/Co₃O₄纳米颗粒和Co-N_x位点。同时,Co/Co₃O₄@NGC-900有机地结合了多元活性成分(如活性Co/Co₃O₄纳米颗粒、Co-N_x及N掺杂)和高度石墨化碳基底的共同作用,具备高效的氧还原性(ORR,起始电位为0.89 V、半波电位为0.82 V、塔菲尔斜率为58.1 mV/dec、传荷电阻为26.6 Ω)和氧析出性(OER,过电势为410 mV、塔菲尔斜率为132 mV/dec、传荷电阻为24.5 Ω),且具有与传统贵金属基电催化剂(Pt/C, RuO₂/C)相匹配的电催化性能,在保障高效电催化活性的前提下实现了催化剂制造成本的大幅削减,为新型MOFs电催化材料的制备和应用提供了理论和技术支撑。

关键词: 核壳金属有机框架;钴/氮共掺杂;电催化剂制备;Co/Co₃O₄;催化活性

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)02-0040-10

Fabrication and performance optimization of cobalt/nitrogen co-doped carbon-based electrocatalyst

GONG Weijia¹, ZHANG Hongyu¹, YANG Liu², TANG Xiaobin²

(1. School of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: Noble metal-based electrocatalysts are the key materials to promote the technical development of fuel cells and metal-air batteries. However, the single catalytic function towards oxygen reduction/oxygen evolution and the prohibitive cost restrict their extensive application. Therefore, it is of great significance to develop non-noble metal-based bi-functional electrocatalysts with low-cost and high-efficiency. In this study, taking core-shell metal organic frameworks (MOFs) as precursors, cobalt/nitrogen co-doped carbon-based electrocatalyst (Co/Co₃O₄@NGC) was fabricated using high-temperature calcination technology, with a core-shell structure, high catalytic activity, and high conductivity. Results show that the calcination temperature was the key factor affecting the micro-nano structure, physicochemical composition, and catalytic activity of the electrocatalyst. The optimal temperature of calcination was 900 °C. The fabricated electrocatalyst (Co/Co₃O₄@NGC-900) had a clear core-shell structure and 3D-dodecahedron morphology with Co/Co₃O₄ nanoparticles and Co-N_x sites on its micro-surface. In addition, Co/Co₃O₄@NGC-900 inherently combined the synergistic effects of both multiple active ingredients (e. g., active Co/Co₃O₄ nanoparticles, Co-N_x, and N dopants) and highly graphitized carbon substrates, and thus exhibited efficient oxygen reduction performance (ORR, onset potential of 0.89 V, half-wave potential of 0.82 V, Tafel slope of 58.1 mV/dec, and charge transfer resistance of 26.6 Ω) and oxygen evolution performance (OER, overpotential of 410 mV, Tafel slope of 132 mV/dec, and charge transfer resistance of 24.5 Ω). Therefore, Co/Co₃O₄@NGC-900 exerted electrocatalytic performance comparable to that of typical noble metal-based electrocatalysts (e. g., Pt/C, RuO₂/C), and achieved significant reduction of catalyst fabrication cost on the premise of ensuring its high-efficient electrocatalytic activity, providing theoretical and technical support for the fabrication and application of innovative MOFs derived electrocatalytic materials.

Keywords: core-shell metalorganic framework (MOF); cobalt/nitrogen co-doped; electrocatalyst fabrication; Co/Co₃O₄; catalytic activity

收稿日期: 2021-06-24

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室开放课题(QA202012);东北农业大学“学术骨干”项目(20XG06)

作者简介: 公维佳(1981—),女,教授,硕士生导师

通信作者: 公维佳, gongweijia@126.com

近年来,石化资源日益短缺,以电催化分解水、燃料电池及可充电金属空气电池等为代表的能量转化和存储技术,成为了应对能源短缺和环境污染问题的新兴技术,而氧析出反应(OER)和氧还原反应(ORR)的反应速率是制约上述技术应用过程中能量转换和输出效率的关键因素,故提高催化剂的OER/ORR双催化活性是该领域的研究热点^[1-2]。以贵金属基为核心的电催化剂(如Pt/C和RuO₂/C)具有优异的ORR和OER双催化性能,然而,成本高、稳定性差等问题极大地限制了其推广应用^[3-4]。因此,开发高效、低成本、具备OER/ORR双催化功能的电催化剂至关重要^[5]。

核壳金属有机框架(MOFs)材料具有比表面积大、孔隙率高及孔隙分布均匀等显著特点,其金属活性中心和有机配体的存在为制备碳基负载金属纳米催化材料提供了重要基础,通过调节金属和配体的种类和配比可实现材料催化性能的显著提升,故MOFs是电催化剂前体的首选材料^[6-8]。研究表明,碳材料耦合过渡金属氧化物的纳米材料具有优异的ORR/OER双催化活性^[6,9-11]。Guo等^[12]通过热解方法合成了包裹在N掺杂碳多面体中的核壳结构Co@Co₃O₄纳米颗粒,显著地提高了催化活性,丰富了ORR/OER活性位点。与石墨碳/碳纳米管共掺杂后,可进一步改善其微纳多孔结构,提高电导率和离子扩散速率,极大地提升了锌-空气电池的能量转化效率和稳定性。然而,在高温碳化的条件下,大部分实心的核壳纳米粒子会更易出现团聚和坍塌的现象,掩盖部分活性位点,使催化剂钝化失活。此外,实心的纳米粒子在一定程度上会阻碍反应物质的传输,减弱其催化活性。因此,对核壳催化剂结构的进一步优化和调控至关重要。

沸石咪唑骨架(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)是通过金属离子与咪唑衍生物之间的配位作用形成的MOFs材料,具有碳、氮和过渡金属含量高,制备成本低等特点,是一种极具潜力的电催化剂前体材料^[13-14]。其中,ZIF-8已被证明可提供具有高氮含量和高表面积的碳材料。重要的是,中心粒子Zn在高温条件下挥发后,有利于空心结构的形成^[13,15],但其不能提供关键的Co(Fe)-N_x位点和石墨化碳P。为了解决这些问题,研究人员开发了Co基ZIF-67(ZIF-8同构体),但其衍生碳材料的表面积和孔隙率相对较低^[15]。

因此,拟利用ZIF-8和ZIF-67晶体结构相似的特点,将二者进行复合以获得同时具备二者优势的核壳前驱体ZIF-8@ZIF-67,在氮气作用下通过高温煅烧在碳基材料上原位制备氮掺杂碳基负载空心

Co/Co₃O₄纳米颗粒材料,利用TEM、SEM、XRD、Raman等技术考察其3D多面体核壳结构、形貌、活性成分等微纳特性,并通过电化学测试考察煅烧温度对电催化剂的导电性和OER/ORR双催化性能的影响规律,优化制备工序及煅烧方法,明确最佳的煅烧温度,为制备高效低成本的钴/氮共掺杂碳基电催化剂提供理论与技术支撑。

1 实验

1.1 试剂与材料

试验中采用的六水合硝酸锌、二甲基咪唑、甲醇、氢氧化钾和硫酸均购自上海麦克林生化科技有限公司,六水合硝酸钴和正己烷购自阿拉丁试剂有限公司,聚全氟磺酸溶液(Nafion,5%)购自上海西格玛奥德里奇贸易有限公司,乙醇购自广东西陇科技有限公司,二氧化钌(RuO₂)和铂碳(Pt/C,20%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司。

试验中采用的主要仪器电化学工作站CHI760e购自上海辰华有限公司,超声波清洗器SB-5200DTD购自宁波新芝生物科技股份有限公司,高速离心机湘仪H2050R购自湖南湘仪离心机仪器有限公司,真空干燥箱DZF-6050购自无锡展霖环境试验设备有限公司,磁力搅拌器84-1A购自上海司乐仪器有限公司。

1.2 催化剂制备

1.2.1 Zn-MOFs前体物制备

将Zn(NO₃)₂·6H₂O(8.93 g,30 mmol)和2-甲基咪唑(9.85 g,120 mmol)分别溶解在300 mL和100 mL甲醇溶液中。随后,将含有有机配体的溶液快速倒入金属盐溶液中,在室温条件下快速搅拌10 min后静置24 h,离心(8 000 r/min)10 min后得到白色沉淀物,用甲醇冲洗3次后,干燥12 h(60 ℃),即制备出ZIF-8晶体材料。

1.2.2 Co掺杂

将1.0 g ZIF-8晶体粉末溶解于300 mL甲醇中,超声1 h,随后倒入Co(NO₃)₂·6H₂O(0.9 g,3.09 mmol)溶液中,并加入100 mL的2-甲基咪唑(3.28 g,40 mmol)甲醇溶液,持续搅拌24 h后,离心(10 000 r/min)20 min,甲醇冲洗和干燥后,获得ZIF-8@ZIF-67晶体材料。

1.2.3 高温煅烧及氮掺杂

将ZIF-8@ZIF-67粉末在氮气环境下,以2 ℃/min的升温速度在马弗炉中煅烧5 h,煅烧温度分别为800、900和1 000 ℃,以考察不同温度对催化剂性能的影响规律。随后,在300 ℃的空气中进一步碳化2 h,对样品进行氧化处理。最后,对样品进行酸化

处理,通过离心、醇洗和干燥后,制备出目标催化材料,记为 Co/Co₃O₄@ NGC-*x*(*x* 表示煅烧温度,分别为 800、900 和 1 000 ℃)。

1.3 材料表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, SUPRA-40 VP, 德国)、透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100, 日本)、X 射线衍射 (XRD, Bruker D8 Advance, 德国)、拉曼散射光谱 (Raman, Lab RAM HR, 中国) 等技术考察样品的形貌、结构和化学成分。

1.4 三电极体系

样品的电催化性能通过电化学工作站 CHI760e (上海辰华, 标准三电极体系) 进行测试, 分别用铂片 (1 cm²) 和饱和甘汞电极 (SCE) 作辅助电极和参比电极, 将涂有催化剂分散液的玻碳电极作为工作电极。本研究中所有相对 SCE 的电位值都通过能斯特方程校准为相对可逆氢电极 (RHE) 的电位值:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.241 + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

式中: E_{RHE} 为相对 RHE 的电位值, E_{SCE} 为相对 SCE 的电位值。

1.5 工作电极制备

将 5 mg 催化剂粉末分散于含有乙醇和 Nafion (5%, 质量分数) 的混合溶液中, 超声 30 min。用微量取样器取 5 μL 分散液浸涂在玻碳电极表面, 自然干燥后进行电化学测试。同理, 按照上述方法分别制备负载 Pt/C 和 RuO₂/C 的工作电极, 作为对照组。

1.6 电催化性能测试

循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV)、线性扫描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 测试条件: 电解液为 0.1 mol/L 的 KOH 溶液, 测试前经高纯氧气曝气 30 min, ORR 扫描的电压范围为 0.2 ~ 1.2 V (vs. RHE), OER 扫描的电压范围为 1.2 ~ 1.8 V

(vs. RHE), 扫描速率均为 50 mV/s。
电 化 学 阻 抗 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试条件: 设定频率为 100 kHz ~ 10 MHz, ORR 施加的电势和激发幅度分别设置为 0.9 V (vs. RHE) 和 5 mV, OER 施加的电势和激发幅度分别设置为 1.58 V (vs. RHE) 和 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 材料结构与形貌表征

采用 XRD 表征 ZIF-8 和 ZIF-8@ ZIF-67 的晶体结构, 结果如图 1 (a) 所示。在 7.3°、10.3°、12.7°、14.6°、16.4°、18.0°、22.1°、24.4°、26.6°、29.6°、30.5° 和 32.3° 附近观察到明显的峰信号, 分别对应于 ZIF-8 的 (0 1 1)、(0 0 2)、(1 1 2)、(0 2 2)、(0 1 3)、(2 2 2)、(1 1 4)、(2 3 3)、(1 3 4)、(0 4 4)、(2 4 4) 和 (2 3 5) 晶面^[13]。所合成的 ZIF-8 与模拟图谱对照, 峰位基本一致, 表明成功制备出了 ZIF-8 前驱体。此外, 在 7.3°、10.3°、12.7°、14.6°、16.4°、18.0°、22.1°、24.4°、26.6°、29.6°、30.5° 和 32.3° 附近观察到的峰信号也分别对应于 ZIF-67 的 (0 1 1)、(0 0 2)、(1 1 2)、(0 2 2)、(0 1 3)、(2 2 2)、(1 1 4)、(2 3 3)、(1 3 4)、(0 4 4)、(2 4 4) 和 (2 3 5) 晶面^[14], ZIF-8 和 ZIF-8@ ZIF-67 的晶体结构基本一致, 表明本试验以 ZIF-8 为核心, 在其表面原位外延生长 ZIF-67 壳层, 成功制备了具有核壳结构的 ZIF-8@ ZIF-67 复合晶体。ZIF-8 和 ZIF-8@ ZIF-67 的晶体粉末光学照片如图 1 (b) 所示, 晶体的颜色和粉末性状与文献 [15] 报道一致, 也表明本试验成功制备了 ZIF-8 和 ZIF-8@ ZIF-67 两种晶体。

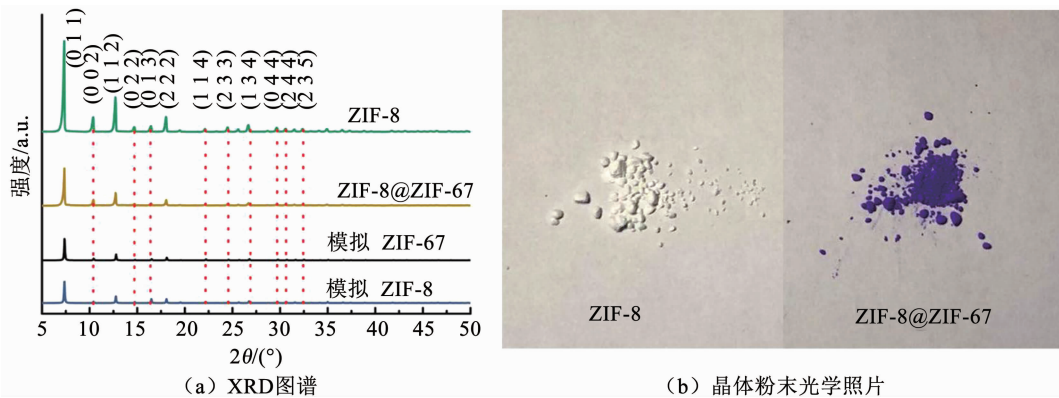


图 1 前体的晶体结构及形貌

Fig. 1 Crystal structure and morphology of the precursor

图 2 (a)、2 (b) 表明, 制备的 ZIF-8 和 ZIF-8@ ZIF-67 晶体具有较为规则的 3D 十二面体结构, 粒

子尺寸约为 1 μm, 且表面光滑无明显的缺陷和褶皱。研究表明, 3D 十二面体结构有利于提高污染物

的传递扩散效率,增加反应物与电解液的接触面积,为衍生材料优良的电催化性能提供了理论基础^[16-17]。此外,通过 TEM 和 HAADF-STEM 观测,

进一步表明制备的 ZIF-8@ ZIF-67 复合晶体具有实心十二面体结构(图 2 (c)、2(d))。

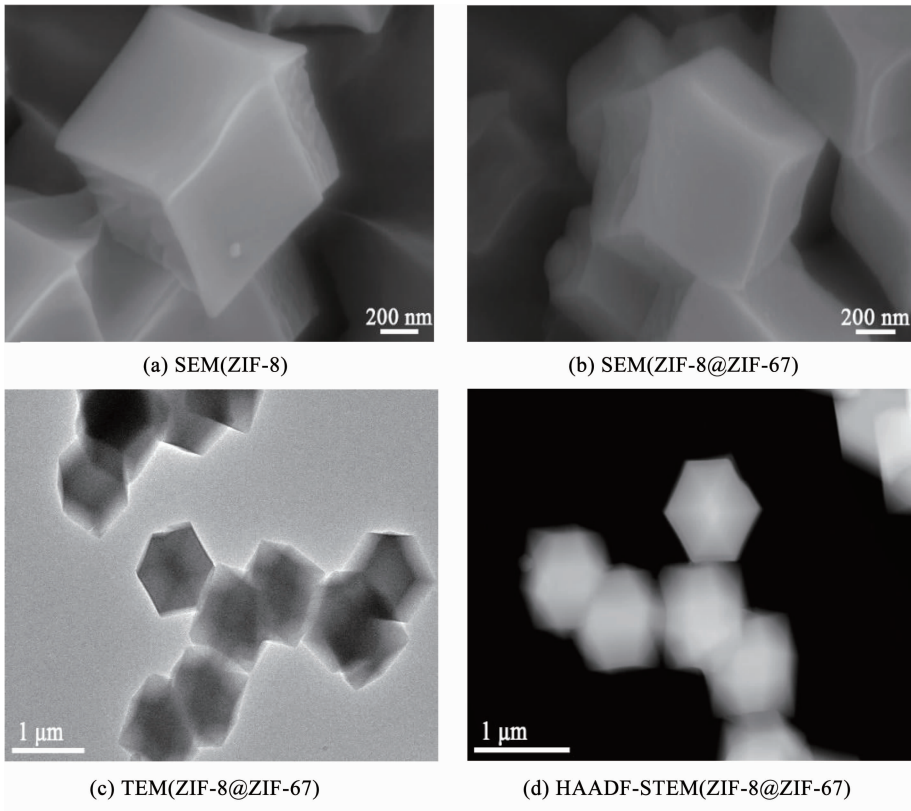


图 2 前体的形貌表征

Fig. 2 Morphological characterization of the precursor

通过 STEM-EDX 表征 ZIF-8@ ZIF-67 复合晶体的元素分布和组成特性,结果如图 3 所示。Zn 元素主要分布于十二面体的核心区域,而 Co 元素主要分布于十二面体的边缘,进一步证实了 ZIF-8@ ZIF-67 的核壳结构,其中 ZIF-8 核直径为 870 nm,核壳结构的厚度为 70 nm。核壳结构的形成一方面可有效地阻断中心活性粒子的流失,维持晶体粒子的 3D 十二面体结构,避免粒子的团聚和坍塌而导致材料腐蚀和失活;另一方面有助于增加材料的比表面积,使其具有更多的活性位点,提高其电催化反应活性和效率^[18-19]。

对核壳 ZIF-8@ ZIF-67 前体物进行碳化、酸洗处理,制备出 Co/Co₃O₄@ NGCs 电催化剂,并通过 XRD 观测其晶体结构,结果如图 4 所示。在 44.1°、51.5° 和 75.7°附近观测到 3 个衍射峰,分别对应于 Co 的 (1 1 1)、(2 0 0) 和 (2 2 0) 晶面 (PDF#15-0806)^[20]。在 19.0°、31.2°、36.7°、44.8°、55.7°、59.3° 和 65.1° 附近观察到 7 个峰信号,分别对应 Co₃O₄ 的 (1 1 1)、(2 2 0)、(3 1 1)、(4 0 0)、(4 2 2)、(5 1 1) 和 (4 4 0) 晶面 (PDF#43-1003)^[21]。当热解温度为 800 ℃ 时,可清晰地观察到上述 Co 的 3 个晶面衍射峰,表明晶体材料中含有 Co 纳米颗粒,但没有观察到 Co₃O₄ 的晶面衍射信号。当热解温度为 900 ℃ 时,仍可观测到部分 Co 晶体的衍射信号,但同时观测到了 Co₃O₄ 的衍射峰,表明 Co 被部分氧化为 Co₃O₄。此外,在 26.0° 出现的峰信号表征的是石墨碳 (0 0 2) 晶面 (PDF#41-1487),表明高温煅烧条件下部分碳基材料石墨化^[20]。当煅烧温度由 900 ℃ 增加到 1 000 ℃ 时,各峰信号强度明显减弱,这可能是由于煅烧温度过高破坏了材料的石墨结构,从而石墨化程度降低^[22-23]。综上,在高温条件下 (900 和 1 000 ℃) 形成的 Co/Co₃O₄ 纳米颗粒是由于 MOFs 前体的石墨化

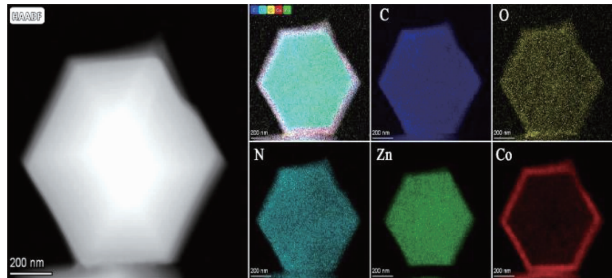


图 3 ZIF-8@ ZIF-67 的高角度环形暗场扫描透射电镜元素映射图

Fig. 3 HAADF-STEM elemental mapping images of ZIF-8@ ZIF-67

程度降低,部分 Co 暴露在骨架之外,进一步被氧化为 Co_3O_4 ;而碳化温度较低时,MOFs 前体的石墨化程度较高,Co 粒子镶嵌在 MOFs 骨架中,Co 没有发生氧化。

图 4(b)表明,所有样品在 $1\,340$ 和 $1\,586\text{ cm}^{-1}$ 附近均观测到 D 带和 G 带的特征峰,它们分别源于缺陷(或无序碳原子)引起的紊乱和 sp^2 杂化石墨碳的伸缩振动^[24-25]。两者的比值($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$)是用来衡量碳材料无定形程度的重要参数,比值越大,说明碳材料的有序程度越低^[26]。 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NGC-900}$ 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 最低,表明其有序程度较高,石墨化程度较显著。在

$2\,700\text{ cm}^{-1}$ 附近观测到的 2D 带是石墨烯/石墨的主要特征峰,进一步表明煅烧过程中材料发生了显著的石墨化过程^[27]。相比之下, $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NGC-1000}$ 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 最高且没有观察到 2D 带,表明高温煅烧破坏了其石墨化晶体结构,这与 XRD 分析结果一致。此外,与纯 Co_3O_4 的拉曼光谱对比可知,在 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NGC-900}$ 和 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NGC-1000}$ 的光谱中, 466 、 509 和 673 cm^{-1} 处观察到的拉曼峰分别与 Co_3O_4 的 E_g 、 $2\text{F}_{2\text{g}}$ 和 A_g 振动模式相关,进一步表明煅烧温度超过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 有助于形成 Co_3O_4 ^[28-29]。

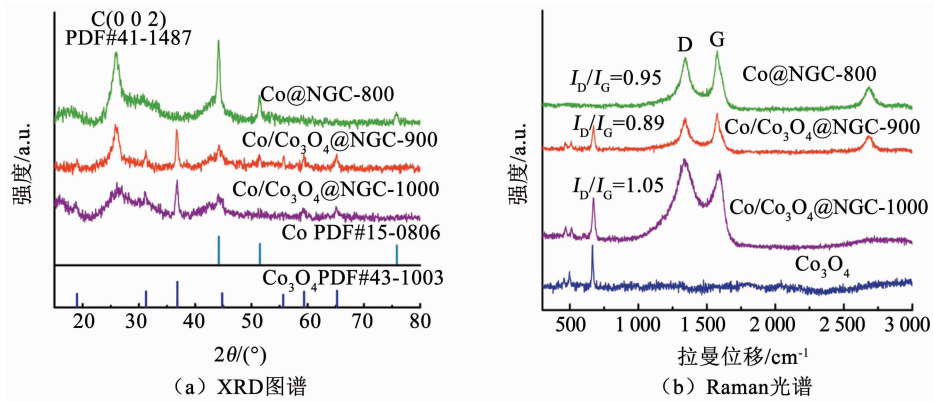


图 4 样品的组成分析
Fig.4 Sample composition analysis

图 5 表明,碳化后的材料在很大程度上保留了原始 MOFs 模板的十二面体形貌,但经不同温度碳化处理后,原始材料形貌的保留效果有所不同。图 5(a)~5(c)表明,碳化处理后晶体粒子表面变得更为粗糙。当煅烧温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,材料有效地保持了模板的十二面体形态;当煅烧温度升高到 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$

时,部分晶面结构开始发生坍塌和形变,这将导致材料催化活性位点减少和催化效率降低。因此,最佳煅烧温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$,此时可最大程度维持 MOFs 模板的 3D 十二面体结构。此外,碳化后 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NGC}$ 中各个十二面体组分相互作用形成的多孔和空腔结构会提高物质和电子传输速度,有利于催化反应的发生。

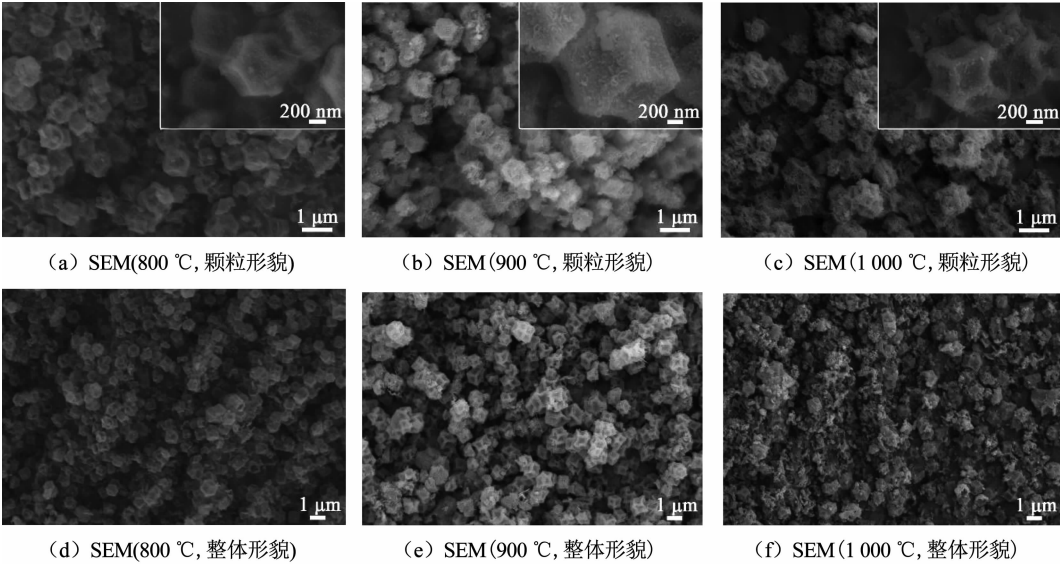


图 5 样品的扫描电镜图
Fig.5 SEM images of samples

图 6(a)、6(b)表明,经高温煅烧后 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NGC-900}$ 晶体由实心结构转变为空心结构,这是由于 Zn 在高温煅烧过程中升华以及部分有机配体分解^[30]。通过高分辨透射电镜观察到许多纳米粒子分布在石墨碳表面(图 6(c))。图 6(d)表明,材料

中存在晶格间距为 0.34 和 0.20 nm 的晶格条纹,分别对应石墨碳(0 0 2)晶面和 Co_3O_4 (4 0 0)晶面,进一步表明在 900 °C 条件下煅烧有助于形成石墨结构以及 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。

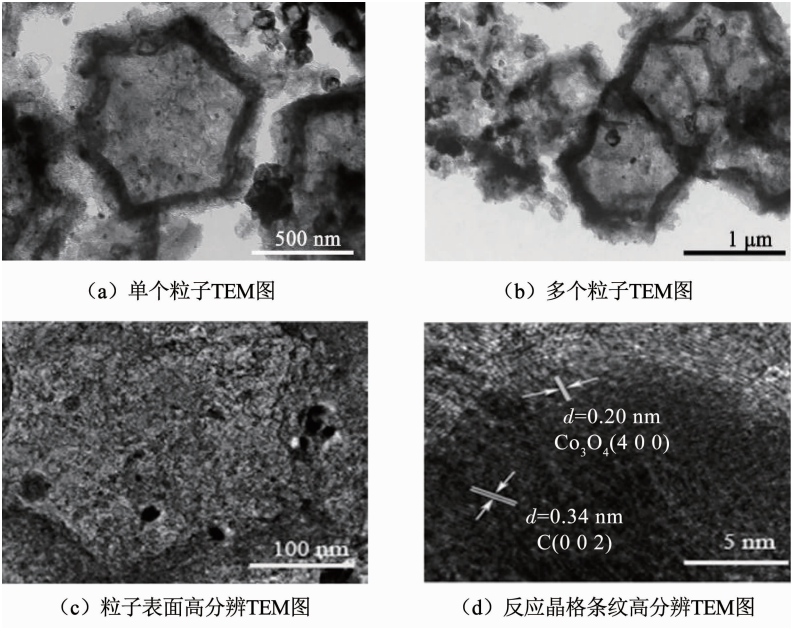


图 6 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NGC-900}$ 的形貌表征

Fig. 6 Morphological characterization of $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NGC-900}$

2.2 电催化性能分析

2.2.1 ORR 催化性能

通过 CV 法考察样品的 ORR 催化性能,结果如图 7(a)所示。所有样品的曲线中都可观测到明显的阴极还原峰,说明它们均有氧还原催化活性。其

中, $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NGC-900}$ 具有最为明显的还原峰,与 Pt/C 类似,且在合成的样品中其峰位最偏向正电位($E_p=0.76\text{ V vs. RHE}$),表明 900 °C 煅烧条件下最有利于提高 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NGC-}x$ 的 ORR 催化活性。

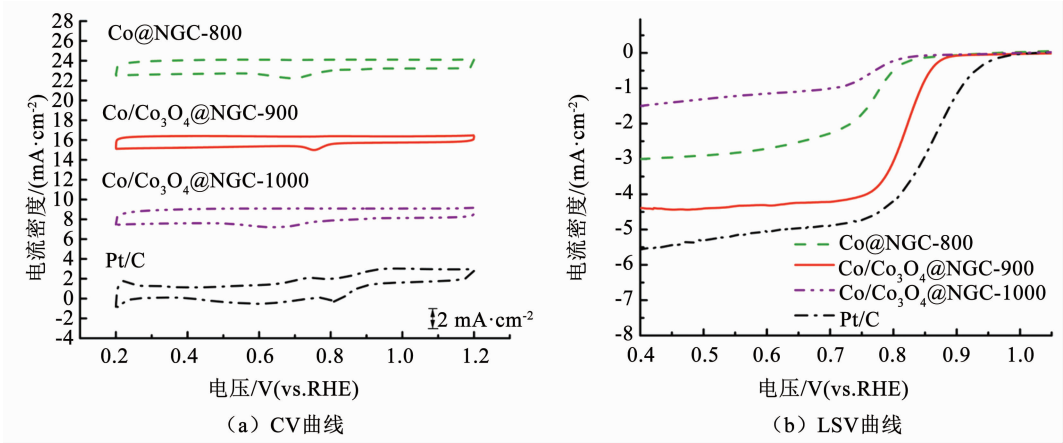


图 7 ORR 催化性能

Fig. 7 ORR catalytic performance

采用线性扫描伏安法(LSV)进一步分析样品的 ORR 催化性能,结果如图 7(b)所示。由 ORR 极化曲线可知, $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NGC-900}$ 的起始电位(E_{onset})、半波电位($E_{1/2}$)和极限电流密度(J_L)分别为 0.89 V、

0.82 V 和 4.39 mA/cm^2 ,均优于其他样品(详见表 1),表明 900 °C 为最佳煅烧温度,制备的 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NGC-900}$ 具有最高的 ORR 催化活性。这是由于其富含 Co-N_x位点,可为活性中间体提供吸附位点,促

进 ORR 反应高效进行。此外,Co/Co₃O₄@ NGC-900 与商业 Pt/C 催化剂具有相近的 LSV 特征参数,但其制备成本更低,表明 Co/Co₃O₄@ NGC-900 电催化剂具有显著的应用优势。

塔菲尔斜率是评价材料催化反应动力学的关键参数,塔菲尔斜率越小,表明材料催化反应的过电位越低,相应的反应速率越快^[31]。图 8(a)表明,Co/Co₃O₄@ NGC-900 的塔菲尔斜率为 58.1 mV/dec,显著低于 Co@ NGC-800(106.5 mV/dec)和 Co/Co₃O₄@ NGC-1000(108.1 mV/dec),表明 900 ℃为最佳的煅烧温度,制备的 Co/Co₃O₄@ NGC-900 具有较快的

ORR 反应速率。这是由于材料中的 Co/N 掺杂有助于调节碳骨架的电子结构,提高电子传输效率。与其他样品相比,Co/Co₃O₄@ NGC-900 很好地保留了 MOFs 前体的十二面形貌,使得其表面可负载更多高催化活性的 Co/Co₃O₄ 纳米粒子催化 ORR 反应,而且最大程度上保护了活性位点免受由于纳米粒子的聚集堆叠而造成的影响。此外,Co/Co₃O₄@ NGC-900 的塔菲尔斜率与 Pt/C(56.6 mV/dec)相近,进一步表明本试验制备的 Co/Co₃O₄@ NGC-900 具有与贵金属催化剂 Pt/C 相匹配的催化性能。

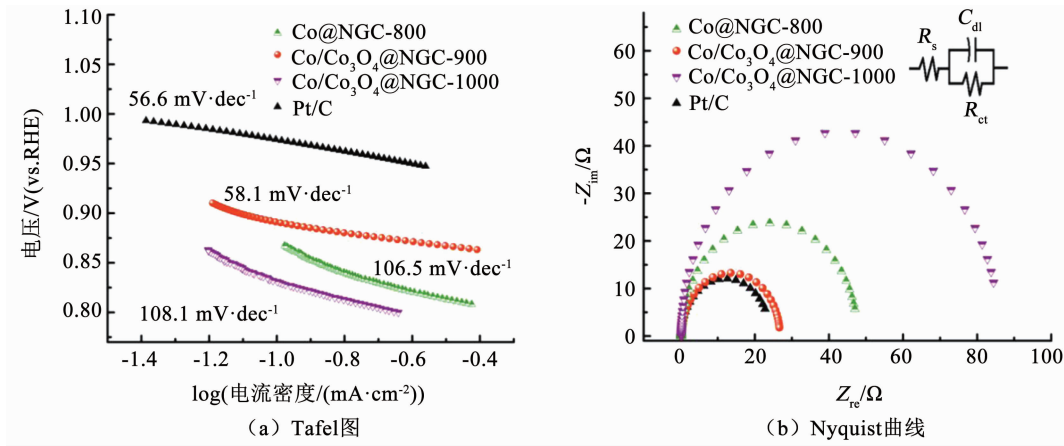


图 8 Tafel 图和 Nyquist 曲线(ORR)

Fig. 8 Tafel plots and Nyquist curves (ORR)

图 8(b)为电化学阻抗测试的等效电路图,其中 R_s 、 R_{ct} 和 C_{dl} 分别为电解质电阻、电荷转移电阻和双电层电容^[25]。如表 1 所示,Co/Co₃O₄@ NGC-900 的 R_{ct} 显著低于 Co@ NGC-800 和 Co/Co₃O₄@ NGC-

1000,表明 900 ℃煅烧条件下制备的材料具有更高的电极反应速率,且 Co/Co₃O₄@ NGC-900 的电荷转移电阻与 Pt/C 相接近,这是由于钴/氮共掺杂碳基材料具有优异的导电性。

表 1 样品的 ORR 性能

Tab. 1 ORR characteristics of fabricated samples

催化剂	开路电压/ V (vs. RHE)	起始电位/ V (vs. RHE)	半波电位/ V (vs. RHE)	极限电流密度/ (mA·cm ⁻²)	塔菲尔斜率/ (mV·dec ⁻¹)	电阻/ Ω
Co@ NGC-800	0.69	0.87	0.76	3.00	106.5	46.9
Co/Co ₃ O ₄ @ NGC-900	0.76	0.89	0.82	4.39	58.1	26.6
Co/Co ₃ O ₄ @ NGC-1000	0.65	0.83	0.75	1.50	108.1	84.4
Pt/C	0.82	0.97	0.85	5.55	56.6	22.7

2.2.2 OER 催化性能

图 9(a)表明,Co@ NGC-800、Co/Co₃O₄@ NGC-900、Co/Co₃O₄@ NGC-1000 和 RuO₂/C 在电流密度为 10 mA/cm²时的电位($E_{j=10}$)分别为 1.66、1.64、1.67 和 1.61 V (vs. RHE),Co/Co₃O₄@ NGC-900 的电位较其他样品相对较低,且与 RuO₂/C 的电位最接近,由该电位值可以确定材料的过电位。过电位是评价材料 OER 催化活性的重要指标。图 9(b)表明,Co@ NGC-800、Co/Co₃O₄@ NGC-900 和 Co/Co₃O₄@

NGC-1000 的过电位分别为 430、410 和 440 mV,其中,Co/Co₃O₄@ NGC-900 的过电位相对最低,表明其 OER 催化性能相对最佳。这是因为金属 Co 和 Co₃O₄ 的形成和嵌入对碳基材料的电子结构具有一定的调节作用,促进了与 OER 相关的中间体(例如, O*、OOH* 和 OH*)的吸附,提高了 OER 反应的速率。此外,这与材料中丰富的石墨结构以及活性位点的协同作用密切相关。

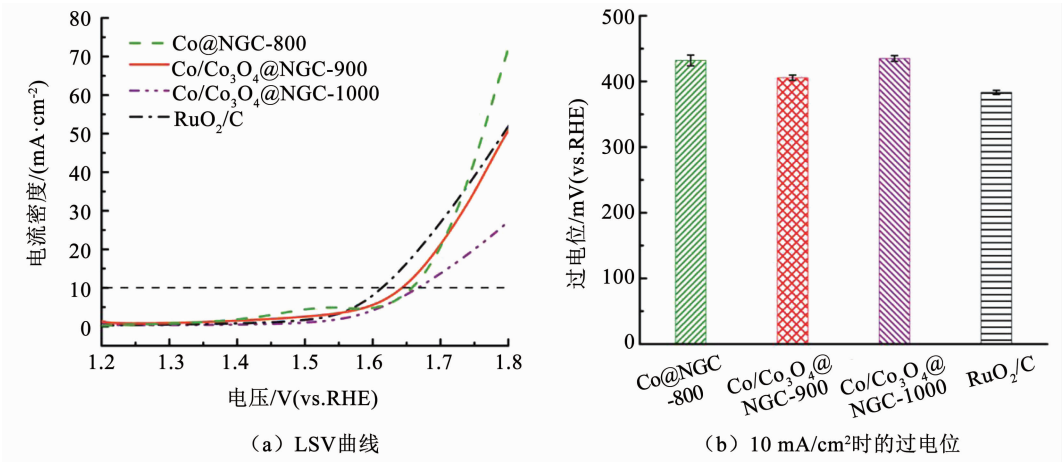


图9 OER 催化性能

Fig. 9 OER catalytic performance

图 10 (a) 表明, Co/Co₃O₄@ NGC-900 的塔菲尔斜率为 132 mV/dec, 明显低于 Co@ NGC-800 (143 mV/dec) 和 Co/Co₃O₄@ NGC-1000 (169 mV/dec), 且与 RuO₂/C 的塔菲尔斜率 (131 mV/dec) 相近, 表明 900 ℃ 煅烧条件下制备的 Co/Co₃O₄@ NGC-900 具有最佳的 OER 反应动力学特性。

图 10 (b) 表明, Co@ NGC-800、Co/Co₃O₄@ NGC-900、Co/Co₃O₄@ NGC-1000 和 RuO₂/C 的电荷传输电阻分别为 74. 03、24. 58、157. 63 和 16. 93 Ω, 其中, Co/Co₃O₄@ NGC-900 的电阻在制备样品中最小, 且与 RuO₂/C 的电阻接近, 表明 Co/Co₃O₄@ NGC-900 在催化 OER 时具有高效的电子传输效率,

这是由于其独特的核壳结构和较高的石墨化程度加速了电荷的传输速率。表 2 进一步表明, 本试验制备的 Co/Co₃O₄@ NGC-900 催化材料与贵金属基催化剂 (如 RuO₂/C) 具有相近的电催化性能, 且制备成本低廉, 具有更显著的发展和应用价值。此外, 贵金属催化剂长期运行时会发生团聚现象而导致其活性降低, 而 MOFs 前体本身具有柔性, 可有效地缓解电催化反应过程中因大量气泡产生而引起的对催化材料的冲击和破坏。同时, 碳基材料对活性位点具有较好的保护作用, 故其在稳定性上比贵金属催化剂更有优势。

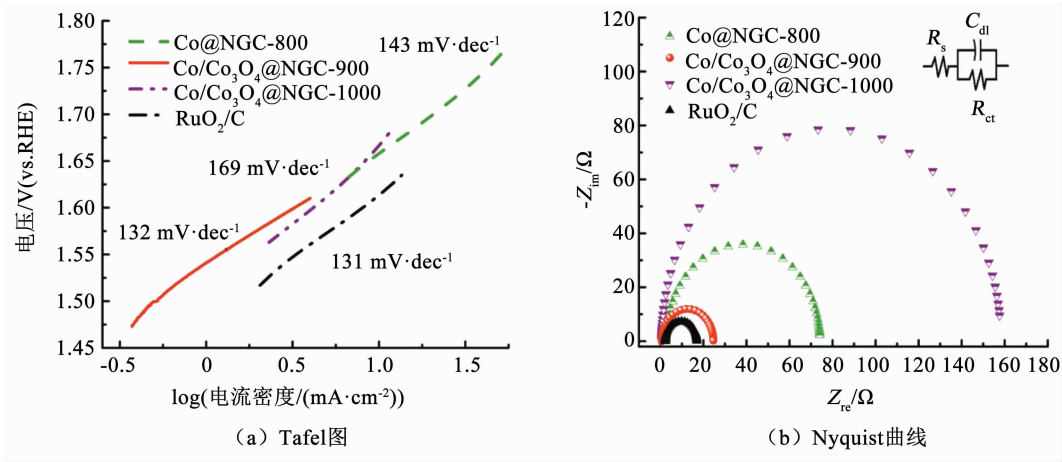


图 10 Tafel 图和 Nyquist 曲线 (OER)

Fig. 10 Tafel plots and Nyquist curves (OER)

表 2 OER 性能分析

Tab. 2 OER characteristics of fabricated samples

催化剂	10 mA/cm ² 时电势/V (vs. RHE)	过电势/mV	塔菲尔斜率/(mV·dec ⁻¹)	电阻/Ω
Co@ NGC-800	1. 66	430	143	74. 03
Co/Co ₃ O ₄ @ NGC-900	1. 64	410	132	24. 58
Co/Co ₃ O ₄ @ NGC-1000	1. 67	440	169	157. 63
RuO ₂ /C	1. 61	380	131	16. 93

2.2.3 OER/ORR 催化机制

对于 ORR 反应, 催化剂对氧的吸附和各中间体的生成决定其电催化性能^[25]。氧分子被 Co/Co₃O₄@NGCs 表面的活性位点(如 Co/Co₃O₄、Co-N_x)捕获, 随后通过 O—O 键的断裂产生 O 中间体。由原 MOFs 模板中的 Co-N₄ 位点衍生而来的 Co-N_x 位点可以作为催化上述反应的主要活性位点^[15]。而活性 Co/Co₃O₄ 纳米粒子也提供了 O₂ 的高效催化位点, 促进了中间产物的解离, 从而降低了氧解离的能垒, 加速了 ORR 过程。同时, Co/Co₃O₄ 与核壳 NGC 结合紧密, Co 原子应与 N/C 原子螯合形成 Co-N_x/C 键, 从而进一步降低了 HOO* 和/或 OH* 中间体的吸附能, 加速反应进行。此外, 石墨化碳有利于电子的快速转移, 保证了 Co/Co₃O₄@NGCs 的高氧还原催化活性^[27]。

OER 表现为 ORR 的逆向过程, 首先是 OH⁻ 中电子的释放, 然后在催化剂表面生成 OH* 中间体, 最后则是 O₂ 的解吸^[30]。与 ORR 类似, 中间体的吸附强度主要决定 OER 催化活性。Co/Co₃O₄ 在催化反应过程中起着至关重要的作用, 它提供了活性位点以促进中间体的吸附, 同时降低了反应中间体(如 OOH*、O*、OH*)在电催化剂上的吸附能垒^[25,29]; 并且 Co/Co₃O₄ 纳米粒子富含未成键的 d 电子, 有利于自由电子的转移, 石墨化碳也有利于电子在固体-液体活性界面上的顺利转移。此外, 多孔的空腔碳基结构可有效促进 ORR/OER 相关物质的扩散和传输, 在催化电化学反应过程中起着至关重要的作用, 保证了催化剂高效的催化活性。

3 结 论

1) 煅烧温度是影响催化材料的核壳结构、形貌和电催化活性的关键因素, 温度过低不利于 Co₃O₄ 的形成, 温度过高易破坏材料的石墨结构而导致石墨化程度降低。最适的煅烧温度为 900 ℃, 制备的 Co/Co₃O₄@NGC-900 具有稳定的核壳结构、均布的 Co/Co₃O₄ 纳米颗粒和丰富的 Co-N_x 位点。

2) Co/Co₃O₄@NGC-900 最大程度地保留了前体物的 3D 十二面体结构, 有机地结合了各种活性成分(Co/Co₃O₄ 纳米颗粒、Co-N_x 及 N 掺杂)、高度石墨化和独特形貌结构的协同作用, 具有高效的 ORR/OER 双电催化活性。

3) Co/Co₃O₄@NGC-900 的 ORR/OER 双催化性能与贵金属基电催化剂(如 Pt/C、RuO₂/C)相近, 但其原材料更易获取, 制备成本更低廉, 具有更显著的发展前景和应用价值。

参考文献

- [1] PRABU M, KETPANG K, SHANMUGAM S. Hierarchical nanostructured NiCo₂O₄ as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(6): 3173. DOI: 10.1039/c3nr05835b
- [2] 刘苗苗, 杨茅茂, 舒欣欣, 等. 燃料电池碳基氧还原催化剂的设计与应用[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(9): 38
LIU Miaomiao, YANG Maomao, SHU Xinxin, et al. Design strategies for carbon-based electrocatalysts and application to oxygen reduction in fuel cells [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(9): 38. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202007072
- [3] WANG Xuerui, LIU Jieyu, LIU Ziwei, et al. Identifying the key role of pyridinic-N-Co bonding in synergistic electrocatalysis for reversible ORR/OER [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(23): 1800005. DOI: 10.1002/adma.201800005
- [4] 赵拓, 罗二桂, 王显, 等. 铂基氧还原催化剂在活性和稳定性方面的挑战[J]. *电化学*, 2020, 26(1): 84
ZHAO Tuo, LUO Ergui, WANG Xian, et al. Challenges of platinum-based oxygen reduction catalysts in terms of activity and stability [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020, 26(1): 84
- [5] WANG Haofan, TANG Cheng, ZHANG Qiang. A review of precious-metal-free bifunctional oxygen electrocatalysts: rational design and applications in Zn-air batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(46): 1803329. DOI: 10.1002/adfm.201803329
- [6] XIA Wei, ZOU Ruqiang, AN Li, et al. A metal-organic framework route to in situ encapsulation of Co@Co₃O₄@C core@bimetallic nanoparticles into a highly ordered porous carbon matrix for oxygen reduction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(2): 568. DOI: 10.1039/c4ee02281e
- [7] 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(10): 35
GUO Jie, XIAO Gao. Research progress in MOFs-derived nonmetal doped porous carbon-based catalyst for electrocatalytic reduction of oxygen [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(10): 35. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2020.10.008
- [8] 黄刚, 陈玉贞, 江海龙. 金属有机骨架材料在催化中的应用[J]. *化学学报*, 2016, 74(2): 113
HUANG Gang, CHEN Yuzhen, JIANG Hailong. Metal-organic frameworks for catalysis [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74(2): 113
- [9] 顾大明, 杨丹丹, 李加展, 等. 四氧化三钴-铂/石墨烯锂空气电池阴极材料[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47(10): 35
GU Daming, YANG Dandan, LI Jiazhao, et al. Co₃O₄-Pt/graphene as air cathode catalyst for lithium-air battery [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2015, 47(10): 35
- [10] 李国强, 张紫琼, 麦婉珊, 等. Mn 掺杂 Co 氧化物用于碱性氧还原与氧析出反应双功能催化剂[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(4): 420
LI Guoqiang, ZHANG Ziqiong, MAI Wanshan, et al. Mn-doped Co oxide is used as a dual-functional catalyst for basic oxygen reduction and oxygen evolution reactions [J]. *Journal of Hubei University (Natural Science)*, 2020, 42(4): 420
- [11] 贾立, 张玉静, 蔡春蕾, 等. 钴基氧还原电催化材料研究进展[J]. *有色金属材料与工程*, 2020, 41(5): 46
JIA Li, ZHANG Yujing, CAI Chunlei, et al. Research progress of

- cobalt-based electrocatalytic materials for oxygen reduction [J]. *Nonferrous Metal Materials and Engineering*, 2020, 41(5): 46
- [12] GUO Ziyang, WANG Fengmei, XIA Yuan, et al. In situ encapsulation of core-shell-structured Co @ Co₃O₄ into nitrogen-doped carbon polyhedra as a bifunctional catalyst for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(4): 1443. DOI: 10.1039/c7ta09958d
- [13] VENNA S R, JASINSKI J B, CARREON M A. Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(51): 18030. DOI: 10.1021/ja109268m
- [14] QIAN Junfeng, SUN Fuan, QIN Lizhen. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals [J]. *Materials Letters*, 2012, 82: 220. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.077
- [15] CHEN Yuzhen, WANG Chengming, WU Zhenyu, et al. From bimetallic metal-organic framework to porous carbon: high surface area and multicomponent active dopants for excellent electrocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(34): 5010. DOI: 10.1002/adma.201502315
- [16] DU Jiannan, YOU Shijie, LI Xuerui, et al. In situ immobilization of copper oxide thin-layer on zeolitic imidazolate framework-67-derived cobalt oxide @ nitrogen-doped carbon with multi-level architecture and versatile active sites for enhancing oxygen evolution/reduction reactions [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 478: 228707. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228707
- [17] DING Danni, SHEN Kui, CHEN Xiaodong, et al. Multi-level architecture optimization of MOF-templated Co-based nanoparticles embedded in hollow N-doped carbon polyhedra for efficient OER and ORR [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 7879. DOI: 10.1021/acscatal.8b02504
- [18] LI Lingfeng, CHEN Binling, ZHANG Zeyuan, et al. Core-double shell templated Fe/Co anchored carbon nanospheres for oxygen reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125647. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125647
- [19] ZHANG Wuxiang, ARRAMEL A, WONG P K J, et al. Core-shell hybrid zeolitic imidazolate framework-derived hierarchical carbon for capacitive deionization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(29): 14653. DOI: 10.1039/d0ta05709f
- [20] HOU Chunchao, ZOU Lianli, XU Qiang. A hydrangea-like superstructure of open carbon cages with hierarchical porosity and highly active metal sites [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1904689. DOI: 10.1002/adma.201904689
- [21] LIU Desheng, LI Minna, LI Xiaochun, et al. Core-shell Zn/Co MOFs derived Co₃O₄/CNTs as an efficient magnetic heterogeneous catalyst for persulfate activation and oxytetracycline degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124008. DOI: 10.1016/j.cej.2019.124008
- [22] TANG Jing, SALUNKHE R R, LIU Jian, et al. Thermal conversion of core-shell metal-organic frameworks: a new method for selectively functionalized nanoporous hybrid carbon [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1572. DOI: 10.1021/ja511539a
- [23] KUANG Min, WANG Qihao, HAN Peng, et al. Cu, Co-embedded N-enriched mesoporous carbon for efficient oxygen reduction and hydrogen evolution reactions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700193. DOI: 10.1002/aenm.201770095
- [24] HE Yanghua, HWANG S, CULLEN D A, et al. Highly active atomically dispersed CoN₄ fuel cell cathode catalysts derived from surfactant-assisted MOFs: carbon-shell confinement strategy [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(1): 250. DOI: 10.1039/C8EE02694G
- [25] SINGH S K, TAKEYASU K, NAKAMURA J. Active sites and mechanism of oxygen reduction reaction electrocatalysis on nitrogen-doped carbon materials [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(13): 1804297. DOI: 10.1002/adma.201804297
- [26] JIANG Hao, GU Jinxing, ZHENG Xusheng et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(1): 322. DOI: 10.1039/c8ee03276a
- [27] SHI Qing, LIU Qiao, MA Yu, et al. High-performance trifunctional electrocatalysts based on FeCo/Co₂P hybrid nanoparticles for zinc-air battery and self-powered overall water splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(10): 1903854. DOI: 10.1002/aenm.201903854
- [28] VILIAN A T E, DINESH B, RETHINASABAPATHY M, et al. Hexagonal Co₃O₄ anchored reduced graphene oxide sheets for high-performance supercapacitors and non-enzymatic glucose sensing [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(29): 14367. DOI: 10.1039/C8TA04941F
- [29] ZHOU Jian, DOU Yibo, ZHOU Awu, et al. MOF template-directed fabrication of hierarchically structured electrocatalysts for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(12): 1602643. DOI: 10.1002/aenm.201602643
- [30] MA Longtao, CHEN Shengmei, PEI Zengxia, et al. Single-site active iron-based bifunctional oxygen catalyst for a compressible and rechargeable zinc-air battery [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1949. DOI: 10.1021/acsnano.7b09064
- [31] PENG Wei, YANG Xiaoxiao, MAO Linchang, et al. ZIF-67-derived Co nanoparticles anchored in N doped hollow carbon nanofibers as bifunctional oxygen electrocatalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127157. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127157

(编辑 刘 彤)