

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.007

聚苯乙烯模板制备中空 Co-N 共掺杂碳基复合材料及氧还原性能

贺新福^{1,2}, 韩鹏飞¹, 蔡江涛^{1,2}, 吴红菊¹, 唐勇¹, 常廖博¹, 高凡¹, 李可可¹, 张展瑞¹, 张亚婷^{1,2}, 周安宁^{1,2}

(1. 西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054; 2. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 西安 710021)

摘要: 采用一种简单有效的模板辅助方法制备了具有分级多孔和中空结构的 Co, N 共掺杂碳基复合材料 (Co-NHC)。通过在聚苯乙烯 (PS) 微球表面原位生长沸石咪唑盐骨架 (ZIF-67), 以及热解去除 PS 模板同时碳化 ZIF-67, 构建了该催化剂独特的结构。所得催化剂在碱性电解质溶液中显示出优异的氧还原反应 (ORR) 活性, 其中 Co-NHC-5 的起始电位、半波电位和极限扩散电流密度分别是 0.94 V, 0.82 V 和 5.45 mA/cm², 优于商业 Pt/C 催化剂; 其 ORR 过程转移电子数为 3.89, 接近四电子转移过程; 其优异的 ORR 性能归因于其具有大的比表面积、多孔结构、高含量的吡啶氮和石墨氮活性位点。该催化剂还显示出比 Pt/C 更好的甲醇耐受性和稳定性, 可用作燃料电池的 ORR 电催化剂。

关键词: 聚苯乙烯微球模板; 氧还原反应; 电催化剂; 金属有机框架

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0036-08

Preparation of Hollow Co-N Co-Doped Carbon Matrix Composites With Polystyrene Templating Agent and Oxygen Reduction Properties

He Xinfu^{1,2}, Han Pengfei¹, Cai Jiangtao^{1,2}, Wu Hongju¹, Tang Yong¹, Chang Liaobo¹, Gao Fan¹, Li Keke¹, Zhang Zhanrui¹, Zhang Yating^{1,2}, Zhou Anning^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resource, Xi'an 710021, China)

Abstract: Co, N co-doped carbon-based composites (Co-NHC) with graded porous and hollow structures were prepared by using a simple and effective template-assisted method. The unique structure of the catalyst was constructed by in situ growth of zeolite imidazolium salt skeletons (ZIF-67) on the surface of polystyrene (PS) microspheres, and by pyrolytic removal of the PS template and carbonization of ZIF-67. The resulting catalysts show excellent oxygen reduction reaction (ORR) activity in alkaline electrolyte solutions, of which the onset potential, half-wave potential and limiting current density of Co-NHC-5 are 0.94 V, 0.82 V and 5.45 mA/cm², respectively, which are higher than those of commercial Pt/C catalyst. The number of transferred electrons of Co-NHC-5 obtained from the K-L curve is 3.89, indicating that its ORR process is dominant by four-electron process. The excellent ORR performance is attributed to its large specific surface area, porous structure, high content of pyridine and graphite nitrogen active sites. The Co-NHC-5 also shows better methanol tolerance and stability than commercial Pt/C catalyst.

Keywords: polystyrene microsphere template; oxygen reduction reaction; electrocatalyst; metal-organic framework

随着人们对清洁和可持续能源需求的不断增长,绿色、高效、可持续的能源存储和转换技术成为了当下关注的热点^[1-3]。燃料电池可在温和的条件下,直接可以将化学能转化为电能,具有较高的理论比能密度、低成本和环保等优点,被认为是具有前途的

下一代可持续能源存储技术^[4-7]。燃料电池和金属-空气电池中的阴极氧还原反应 (ORR) 一直被广泛认为是可再生能源技术领域的关键反应之一^[8-11]。但是由于其缓慢的反应动力学和高的过电位限制了电池使用效率,通常采用 Pt 基催化剂来加速这一过

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1703251, U1810113), 陕西省重点研发计划项目 (2022GY-168)

通信作者: 张亚婷, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为炭材料设计、制备及在电化学方面的应用

收稿日期: 2022-04-02

引用格式: 贺新福, 韩鹏飞, 蔡江涛, 等. 聚苯乙烯模板制备中空 Co-N 共掺杂碳基复合材料及氧还原性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):36-43.

He Xinfu, Han Pengfei, Cai Jiangtao, et al. Preparation of hollow Co-N co-doped carbon matrix composites with polystyrene templating agent and oxygen reduction properties [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):36-43.

程。然而, Pt 基催化剂的稀缺性、高昂的成本和较差的稳定性阻碍了其商业化的发展^[12-14]。因此,设计开发廉价易得并且可以替代贵金属 Pt 基催化剂的非贵金属催化剂尤为重要^[15-16]。

近年来,研究者们开发了多种类型的 ORR 催化剂,其中,基于金属-有机框架材料(MOFs)的金属-氮-碳(M-N-C)催化剂受到了广泛关注。MOFs 被认为是可以制备具有不同结构和组成的高活性碳基 ORR 催化剂,具有高比表面积、可调节的孔隙结构和易功能化等特点^[17-20]。但是,目前基于 MOFs 开发的 ORR 催化剂仍未达到实际应用的目标,主要原因之一是它们的导电性差^[21-22]。为了增加其导电性,一种方法是将具有优秀电子传输能力的材料与 MOFs 进行复合,如石墨烯、碳纤维、碳纳米管(CNTs)等碳基材料^[23]。Zhang 等^[24]设计了一种简单的蒸发-热解策略,用于制备三维分级电催化剂 Co/N 共掺杂的中空碳纳米胶囊(Co@N-HCCs@NG)。通过对原始沸石咪唑盐骨架(ZIF-67)/氧化石墨烯(GO)炭化,并将氮掺杂空心碳纳米胶囊与桥接在氮掺杂石墨烯上的 Co 纳米颗粒相结合,制备出分层多孔结构、高比表面积(618.12 m²/g)和空心胶囊状纳米结构的复合物 Co@N-HCCs@NG。该复合材料在碱性电解质中表现出优异的 ORR 电催化性能,半波电位($E_{1/2}$)达 0.86 V,可以与大多数报道的材料相媲美。Liu 等^[25]则将纳米钴 MOFs 颗粒封装在柔性碳纤维布上的氮掺杂碳纳米管阵列中,制备出钴嵌入 N 掺杂碳纳米管阵列(Co@NCNTAs)作为高性能柔性锌空气电池的自支撑电极。由于该复合材料具有较高的导电性和多活性位点,有着优秀的起始电位(0.973 V)和半波电位(0.861 V),表明该自负载电极具有良好的 ORR 催化活性。另一种方法是在制备 MOFs 的过程中产生多孔结构,提高电子的传输,增强导电性。Zhong 等^[26]通过使用预先设计的 CoO 包裹的 MOFs 核壳结构(CoO@ZIF-67)作为自牺牲模板,开发了一种由少量钴锚定的酸蚀氮掺杂碳材料(A-CoNC)。在热解过程中,中空结构和层状多孔性被继承下来,生成的 Co—N_x位点成为新催化活性中心,多孔的核壳结构增强了 C—N 和 Co 的亲合力,同时也抑制了 Co 纳米颗粒的随机迁移和聚集,解决了 Co-MOFs 热解过程中 Co 的还原和聚集造成活性位点损失的问题。

笔者采用了一种简单、有效、模板辅助的方法来制备 Co, N 共掺杂分级多孔的中空结构碳材料。

通过在聚苯乙烯(PS)微球表面原位生长 Co 基 ZIF-67 骨架,以及热解去除 PS 同时碳化 ZIF-67,构建了该催化剂具有分级多孔和中空的结构。PS 微球作为牺牲模板,在热解后会形成孔洞,同时形成薄碳层包覆在 ZIFs 表面; ZIF-67 中的 Co 增强了该催化剂的石墨化程度,从而提高了催化剂的导电率。由此,该 PS 模板剂制备的 Co, N 共掺杂碳基复合材料(Co-NHC)用作氧还原电催化剂,具有可期的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯乙烯:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

过硫酸钾、六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、六水合硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]:分析纯,天津市科密欧有限公司;

甲醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、2-甲基咪唑:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,上海山浦化工有限公司;

实验用水均为蒸馏水。

1.2 主要设备及仪器

场发射扫描电子显微镜(FESEM):S-4800 型,日本日立公司;

粉末 X-射线衍射(XRD)仪:MiniFlex-600 型,日本理学公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪:ESCALAB250 型,美国热电 Thermo-VG Scientific 公司;

激光共焦拉曼光谱:InVia Reflex 型,英国 Renishaw 公司;

物理吸附仪:ASAP 2460 型, Micromeritics 公司;

三电极体系:VMP3 型,法国 Bio-Logic 公司。

1.3 催化剂制备

(1) PS 的制备。将苯乙烯(30 mL),用 10 mL 10% NaOH 溶液洗涤 3 次,用水多次洗至中性。将洗涤后苯乙烯、1 g PVP 和 0.9 g AIBN 先后倒入三颈烧瓶中,通 N₂ 30 min 后,升温到 75 °C 保持 1 h。随后,迅速将烧瓶放在冰水浴中冷却至室温,离心,使用蒸馏水洗涤数次后,在 60 °C 下干燥一夜,即得到 PS 微球样品。当苯乙烯质量占有所有原料的质量比为 30%, PVP 和 AIBN 的质量分别为苯乙烯质量的 8.3% 和 1%,反应时间为 2, 3, 7.5 h 时,将制备的

PS 命名为 PS-1, PS-2, PS-3; 当反应时间为 7.5 h, PVP 和 AIBN 的质量分别为苯乙烯质量的 10% 和 1%, 苯乙烯在原料中的质量比分别为 10%, 20%, 30% 时, 制备的 PS 分别命名为 PS-4, PS-5, PS-6。

(2) Co-N 共掺杂中空碳基复合材料 (Co-NHC) 的制备。将 0.5 g PS 微球分散在 50 mL 甲醇溶液中, 搅拌 30 min, 超声 10 min, 交替进行 3 次, 然后加入 2.125 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 搅拌 1 h 后, 加入 6.5 g 2-甲基咪唑, 搅拌反应 4 h。然后离心和洗涤数次, 并在 60℃ 下干燥。在 N_2 氛围下, 升温速率 2℃/min 加热至 900℃, 恒温保持 3 h。根据使用的 PS 微球的不同, 分别命名为 Co-NHC-1, Co-NHC-2, Co-NHC-3, Co-NHC-4, Co-NHC-5, Co-NHC-6。按同样程序, 不添加 PS 微球制备的样品命名为 ZIF/N, 炭化后标记为 Co-NC。

1.4 催化剂表征

采用 FESEM 分析样品表面的形貌;

采用粉末 XRD 仪分析样品的晶型;

采用 XPS 仪分析催化剂的表面元素组成及各元素价态信息;

采用激光共焦拉曼光谱分析样品中组成与炭化状态, 以 532 nm 固态激光器作为激光源;

采用物理吸附仪分析催化剂的比表面积及孔径分布。

1.5 电化学性能测试

(1) 工作电极的制备。

称取所要测试的催化剂 4 mg 于 10 mL 磨口瓶中, 先向瓶中注入 50 μL Nafion 溶液覆盖住样品, 接着注入 500 μL 异丙醇, 超声 1 h, 形成均匀的油墨状液体。吸取 5 μL , 吸取两次, 滴到玻碳电极上, 室温自然晾干。

(2) 电化学性能测试。

在室温下使用三电极体系完成的。以涂有催化剂的玻碳电极作为工作电极, 铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 电解液 1.0 M KOH 溶液。测试前, 在电解液中通入 O_2 或 N_2 进行饱和, 并对电极进行电解液浸润和活化。

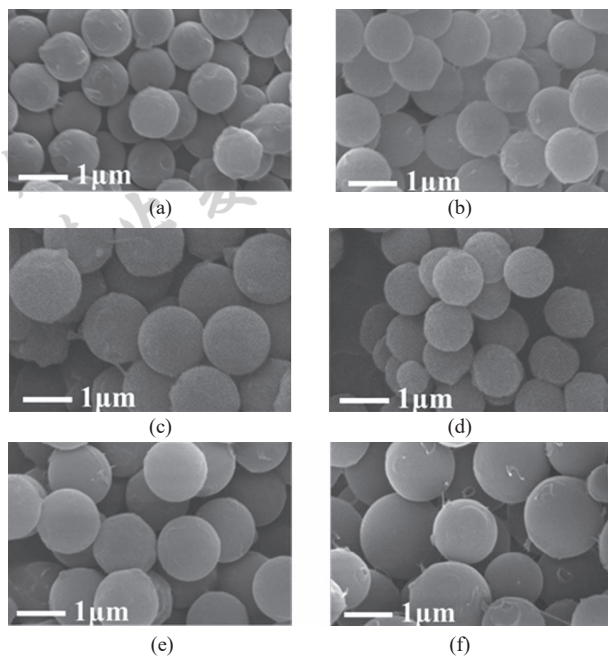
根据公式 $E_{[\text{RHE}]} = E_{[\text{Ag/AgCl}]} + 0.197 + 0.059\text{pH}$ [27], 可以将 Ag/AgCl 参比电极测量的电势转化为可逆氢电极 (RHE) 电势。循环伏安 (CV) 测试, 让测试的曲线前后重合, 扫描速度为 50 mV/s。线性扫描伏

安 (LSV) 曲线是利用旋转圆盘电极装置在不同转速下 (400, 625, 900, 1 225, 1 600, 2 025, 2 500 r/min) 进行测量, 扫描速度为 10 mV/s。稳定性测试在旋转圆盘圆环电极转速为 1 600 r/min 下进行, 固定电势为 -0.367 V(vs. Ag/AgCl); 采用计时电流测试法在转速为 1 600 r/min, 0.6 V 电压, 在 300 s 的时候, 向电解液里注入 2 mL 甲醇。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌及表征分析

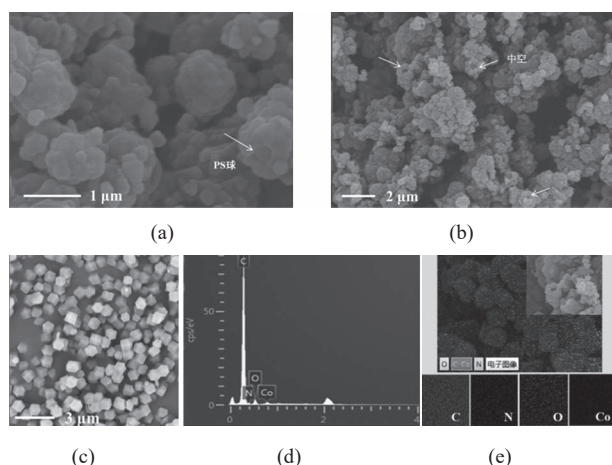
图 1 所示为不同方法及粒径的 PS-1 ~ PS-6 微球的 SEM 图。从图 1 可以看出, 所有 PS 微球表面光滑、粒径均匀, 其粒径分别约为 1.0, 1.1, 1.5, 0.95, 1.3, 1.4 μm 。所有样品的 PS 微球在通过静电自组装原位生长 ZIFs 得到 PS@ZIF。



a—PS-1; b—PS-2; c—PS-3; d—PS-4; e—PS-5; f—PS-6

图1 PS-1~PS-6的SEM图

图 2 为 PS@ZIF-5, Co-NHC-5, ZIFs 的 SEM 图、Co-NHC-5 的 EDS 图和元素映射图。从图 2a 中可以看出, PS 球被 ZIFs 所均匀包覆, ZIFs 颗粒结构规整, 分布均匀。经过 900℃ 下炭化后, PS 球高温分解, 形成中空结构 (图 2b), 其 ZIFs 晶体仍然保持典型的六面体形态。图 2c 为未加入 PS 模板的纯 ZIFs 晶体, 可看出虽然保持着规整形貌但并未形成孔洞结构, 因此, PS 球不仅对中空结构的构建起到模板作用, 还能有效抑制热解过程中 ZIF 晶体的结构坍塌和聚集。图 2d~图 2e 的 EDS 元素映射图表明, 材料中 C, N, Co, O 元素共存, 并且均匀地分布在催化剂上。

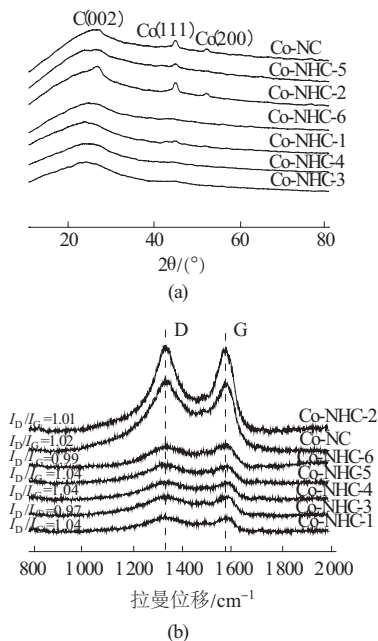


a, b, c—PS@ZIF-5, Co-NHC-5, ZIFs 的 SEM 图;

d—Co-NHC-5 的 EDS 图; e—Co-NHC-5 的元素映射图

图2 PS@ZIF-5、Co-NHC-5、ZIFs 的 SEM 图及 Co-NHC-5 的 EDS 和元素映射图

图3为 Co-NC 及 Co-NHC 样品的 XRD 图和拉曼光谱图。从图 3a 样品的 X 射线衍射图可以看出,所有样品均有一个宽衍射峰,中心位置为 25.4° ,是典型石墨碳 (002) 晶面的衍射峰^[28],表明在高温热解后,材料中部分碳已经石墨化。在 44.2° 和 51.4° 处的特征峰分别与面心立方钴的 (111) 和 (200) 面对应 (PDF#15-0806),意味着在热解后 Co^{2+} 成功转化为金属钴。所有样品中都未检测出 Zn 元素的衍射峰,说明热解后 Zn 元素已被去除。用拉曼光谱研究了样品石墨化程度和缺陷(图 3b),观察到两个宽的显性峰,其强度最大值在 $1350, 1588 \text{ cm}^{-1}$ 处,

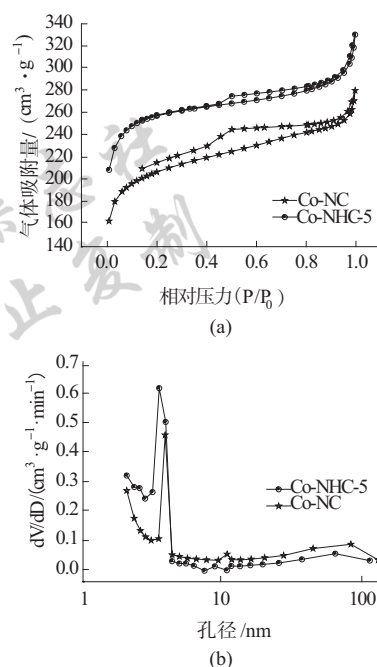


a—XRD 图; b—拉曼光谱图

图3 Co-NC 及 Co-NHC 样品的 XRD 图和拉曼光谱图

属于石墨碳的 D 和 G 谱带。D 带来源于无序碳和缺陷碳, G 带则与 sp^2 杂化振荡的 E_{2g} 模式有关^[29]。D 带与 G 带的综合强度比 (I_D/I_G) 通常用于估计石墨碳的缺陷密度^[30]。Co-NC, Co-NHC-1 ~ Co-NHC-6 的 I_D/I_G 分别为 1.02, 1.04, 1.01, 0.97, 1.04, 1.04, 0.99。可以看到,所有样品的 I_D/I_G 都较高,表明核壳结构的 PS@ZIF 衍生的分级多孔碳生成了较多的缺陷位,这有利于其 ORR 催化活性的提高。

通过 N_2 吸脱附测试进一步测试了 Co-NC 和 Co-NHC-5 的比表面积和孔结构,同时也研究了中空结构对比表面积和孔结构的影响。图 4 为这两种样品的氮气吸附-解吸等温线和孔径分布图。



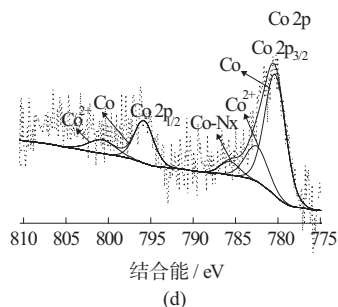
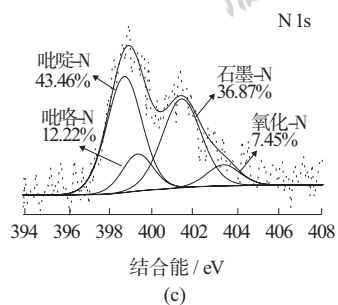
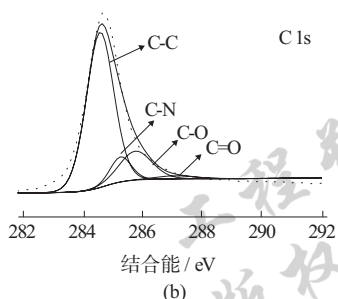
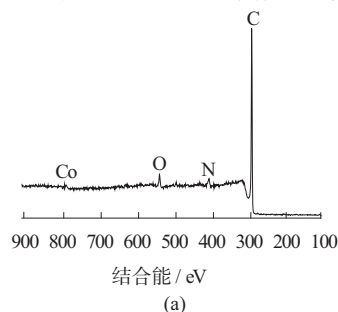
a—吸附-解吸等温线; b—孔径分布图

图4 Co-NC 和 Co-NHC-5 样品的氮气吸附-解吸等温线和孔径分布图

从图 4a 可以看出, Co-NC 和 Co-NHC-5 均表现为 IV 型等温线,且存在明显的滞后回路,表明这两种催化剂均存在大量介孔结构^[31];而等温线在相对压力 (P/P_0) 为 0.1 以下的持续上升是微孔结构的特征,说明样品在炭化过程中生成了丰富的微孔。其独特的中空结构赋予了 Co-NHC-5 较大的比表面积 ($785.84 \text{ m}^2/\text{g}$),大于无中空结构的 Co-NC ($644.04 \text{ m}^2/\text{g}$)。Co-NC 的孔径和比表面积均较低,说明 PS 模板的引入是增加催化剂比表面积和孔径的有效途径。使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型,计算出了样品的孔径分布,如图 4b。Co-NC 的平均孔径约为 4.1 nm ,而 Co-NHC-5 的平均孔径为 4.7 nm ,且 Co-NHC-5 有着比 Co-NC 更高的最可几

孔径峰高,表明其含有比 Co-NC 更为丰富的孔结构。具有大的比表面积可以暴露更多的催化活性中心,有利于分级多孔结构材料提高催化过程中的反应速率,从而提高了反应动力学速率。

用 XPS 仪对 Co-NHC-5 的表面元素组成及各元素价态的分析结果如图 5 所示。图 5a 中对应于 287.0, 399.8, 529.6, 785.3 eV 有 C, N, O 和 Co 元素峰的存在,与 EDS 图谱(图 2d)相符合。图 5b 显示了 Co-NHC-5 催化剂的 XPS 高分辨率 C 1s 光谱,



a—Co-NHC-5 的 XPS 全谱图; b—高分辨率 C 1s 图;
c—N 1s 图; d—Co 2p 图

图 5 Co-NHC-5 的表面元素组成及各元素价态分析结果

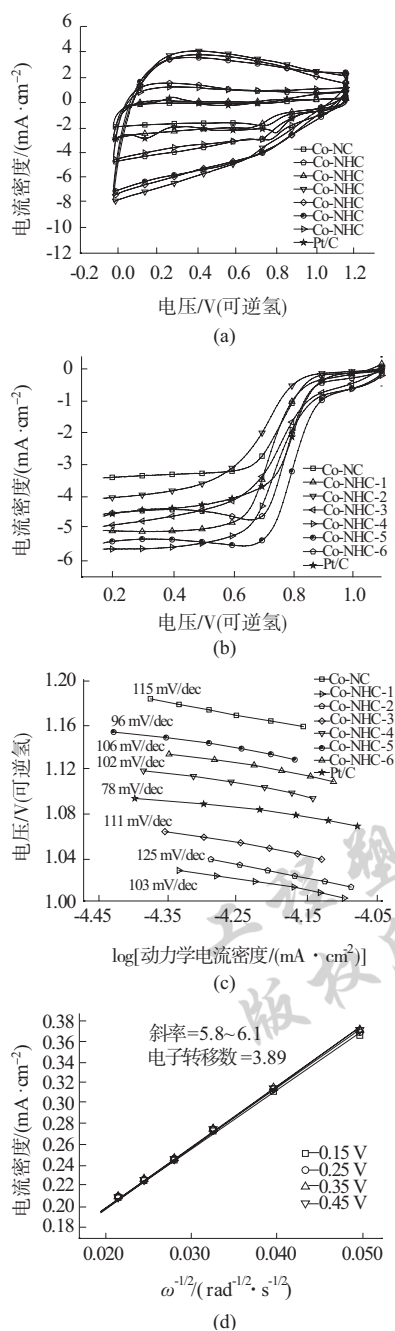
可分为四个单独的峰,分别对应于 C—C (284.7 eV)、C—N (285.4 eV)、C—O (285.9 eV) 和 C=O (287.2 eV)^[32-33]。对于高分辨率的 N 1s 光谱(图 5c),峰可分为四种类型的 N 物种,分别对应于吡啶型 N (398.8 eV)、吡咯型 N (399.4 eV)、石墨型 N (401.4 eV) 和氧化氮 (403.4 eV),四种形态的 N 所占比例分别为 43.46%, 12.22%, 36.87%, 7.45%。这些结果表明 N 原子已被成功引入结构中。Co-NHC-5 中吡啶型 N 和石墨型 N 的占比较高,其中吡啶型 N 是活性位点,有利于提高 ORR 起始电位,而石墨型 N 具有导电性,能提高极限扩散电流密度^[38]。图 5d 为 Co 2p 光谱,在 780.3 eV 和 795.6 eV 的两处峰对应于 Co⁰ 物种的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 轨道,782.5 eV 和 800.6 eV 的峰对应于 Co²⁺ 物种的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 轨道^[34-35]。值得注意的是,吡啶型 N 更倾向于与 Co 原子配位,形成 Co-N_x 配位键 (785.5 eV),嵌入在 sp² 碳晶格中,可使与 N 相连的 C 原子也成为 ORR 催化位点部分,这是金属-氮配位键 (M-N_x) 具有优异 ORR 活性的主要原因^[36]。

2.2 电化学性能研究

(1) ORR 性能。

图 6 为不同样品的 CV 曲线, LSV 曲线 (1 600 r/min), 不同样品的塔菲尔曲线图以及 Co-NHC-5 的 Koutechy-Levich(K-L) 图,测试都是在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行。

首先在 0.1 mol/L KOH 电解液中,在 O₂ 饱和条件下以 10 mV/s 的扫描速率,用 CV 法检测了样品的电催化活性(图 6a),都有着较为明显的阴极 CV 还原峰,并得到 Co-NC, Co-NHC-1, Co-NHC-2, Co-NHC-3, Co-NHC-4, Co-NHC-5, Co-NHC-6 的 CV 还原峰电位,依次分别为 0.75, 0.72, 0.68, 0.67, 0.73, 0.78, 0.77 V, 反映出所有样品都具有一定的 ORR 催化活性,其中 Co-NHC-5 相对有着最高的氧还原 CV 峰电位 0.78 V。图 6b 为不同样品的线性扫描伏安 (LSV) 曲线,可以得出, Co-NC, Co-NHC-1, Co-NHC-2, Co-NHC-3, Co-NHC-4, Co-NHC-5, Co-NHC-6 以及商用 Pt/C 的起始电位分别为 0.89, 0.89, 0.87, 0.91, 0.91, 0.94, 0.92, 0.93 V, Co-NHC-5 (0.94 V) 与 Pt/C (0.93 V) 的起始电位最为接近,说明 Co-NHC-5 相对于其他样品有着更好的起始活性,甚至优于商用 Pt/C 电极。Co-NHC-5 的半波电位为 0.82 V, 高于 Co-NC (0.77 V), Co-NHC-1 (0.73 V), Co-NHC-2 (0.70 V), Co-NHC-3 (0.76 V),



a—不同样品的 CV 曲线; b—不同样品的 LSV 曲线 (1600 r/min);
c—不同样品的塔菲尔曲线图; d—Co-NHC-5 的 Koutechy-Levich(K-L) 图

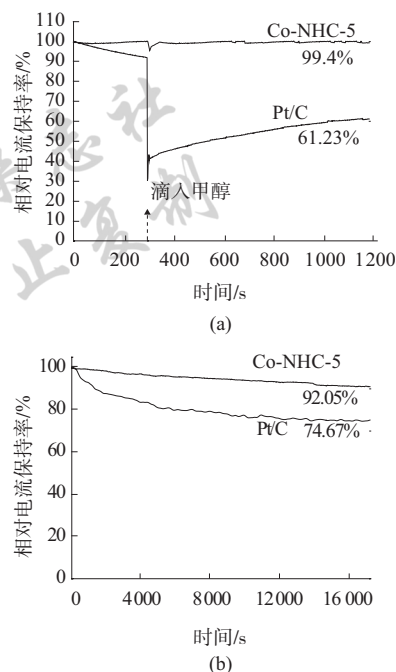
Co-NHC-5 的 Koutechy-Levich(K-L) 图

Co-NHC-4(0.76 V), Co-NHC-6(0.79 V), 甚至略高于 Pt/C(0.80 V), 这更加证实了 Co-NHC-5 的高 ORR 性能。Co-NHC-5 的 ORR 极限电流密度为 5.45 mA/cm^2 , 大于 Pt/C 的 ORR 极限电流密度 (4.6 mA/cm^2), 反映了其多孔碳结构的优异传质性能。图 6c 所示为所有样品的 Tafel 斜率, 可以看出, 在制备的催化剂样品中, Co-NHC-5 具有最小

的 Tafel 斜率 (96 mV/dec), 显示了其 ORR 过程的快速动力学过程。图 6d 为 Co-NHC-5 的 Koutechy-Levich(K-L) 曲线, 可以看出, 不同电位下的 K-L 曲线表现出良好的线性与平行性, 这意味着 Co-NHC-5 上发生的 ORR 是电解质中溶解氧的一级动力学反应。Co-NHC-5 的 ORR 过程平均转移电子数 (n) 为 3.89, 表明其 ORR 过程以四电子途径为主。

(2) 催化剂的稳定性。

评价 ORR 催化剂性能优劣另一个重要指标就是催化剂的稳定性, 用来表征催化剂的长期运行能力。因此, 使用计时电流法对 Co-NHC-5 和 Pt/C 进行测试。图 7 为 Co-NHC-5 和 Pt/C 的抗甲醇曲线和计时电流法曲线。



a—抗甲醇曲线; b—计时电流法曲线

图 7 Co-NHC-5 和 Pt/C 的抗甲醇曲线和计时电流法曲线

从图 7a 中可知, 在反应 300 s 注入甲醇后, Co-NHC-5 的相对电流密度有轻微的向下波动, 但随即又恢复到加入之前的电流密度, 只有轻微的损失; 而在加入甲醇之后, Pt/C 催化剂的相对电流密度显著下降; 两相比较说明 Co-NHC-5 催化剂有着比 Pt/C 更好的甲醇耐受性。在相同条件下测试 6 h 后 (图 7b), Co-NHC-5 的相对电流密度保持率为 92.05%, 而 Pt/C 已经衰减至 74.92%, 这进一步说明在碱性条件下 Co-NHC-5 比商业 Pt/C 催化剂具有更好的稳定性。Co-NHC-5 展现出良好的稳定性和抗甲醇毒化性能, 主要归因于其独特的核-壳多孔碳结构, 这有效地防止了碱性环境对催化剂 Co-

NHC-5 的腐蚀。

(3) 转移电子数目和 H_2O_2 产率。

为了进一步研究催化剂的催化过程、反应路径和中间产物占比,利用旋转环盘电极上的 LSV 曲线,测定了氧还原过程中样品的电子转移数(n)和 H_2O_2 收率,见图 8 所示。从图 8 可以看出,在电位 0.2~0.8 V 之间,Co-NHC-5 的 H_2O_2 产率低于 10%,电子转移数在 3.6~3.8 之间,接近商业 Pt/C 催化剂,表明 Co-NHC-5 的 ORR 过程主要遵循四电子路径,与图 6d 中 K-L 曲线得到的结果一致。进一步证实了 Co-NHC-5 的快速反应动力学。

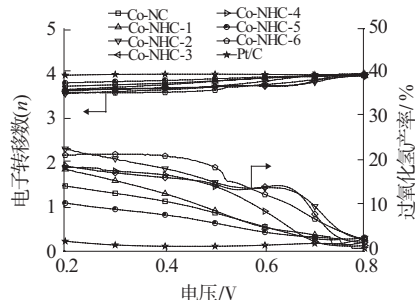


图 8 不同样品的电子转移数和过氧化氢产率

3 结论

采用一种简单、有效、模板辅助的方法,即通过在 PS 微球表面原位生长 ZIF-67 骨架,热解去除 PS 同时炭化 ZIF-67,成功制备了具有分级多孔和中空结构的系列 ORR 催化剂中空 Co-NHC 复合材料。

(1) 加入 PS 模板既可有效造孔还抑制了 ZIF 结构的塌陷。在所有样品中,Co-NHC-5 具有较高的比表面积($786.84 \text{ m}^2/\text{g}$)、多级孔结构(微/介孔并存,平均孔径为 4.7 nm)且含量丰富的吡啶型 N 和石墨型 N。

(2) Co-NHC-5 的 ORR 起始电位、半波电位和极限扩散电流密度分别是 0.94 V, 0.82 V 和 $5.45 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 优于商业 Pt/C (0.93 V, 0.80 V 和 $4.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 催化剂。Co-NHC-5 的 ORR 过程以四电子反应途径为主,且表现出良好的稳定性和对甲醇的耐受性。

(3) Co-NHC-5 优异的 ORR 性能主要归因于其独特的中空核壳结构和 Co, N 共掺杂的分级多孔碳结构,该结构的复合材料大大促进了反应物分子、电解质离子在 ORR 过程中的快速传输;较高的石墨化程度与导电率保护 Co 纳米粒子免受电解液的侵蚀;Co-N 共掺杂碳协同作用提供了丰富活性中心。

参考文献

[1] Gewirth A A, Varnell J A, Diascro A M. Nonprecious metal

catalysts for oxygen reduction in heterogeneous aqueous systems[J]. Chem Rev, 2018, 118(5):2 313–2 339.

[2] Shi Yacheng, Feng Jiuju, Lin Xiaoxiao, et al. One-step hydrothermal synthesis of three-dimensional nitrogen-doped reduced graphene oxide hydrogels anchored PtPd alloyed nanoparticles for ethylene glycol oxidation and hydrogen evolution reactions[J]. Electrochim, Acta, 2019, 293:504–513.

[3] Podjaski F, Kröger J, Lotsch B V. Toward an aqueous solar battery: direct electrochemical storage of solar energy in carbon nitrides[J]. Adv Mater, 2018, 30(9). DOI.10.1002/adma.201705477.

[4] Han Sancang, Hu Xiaoyi, Wang Jiacheng, et al. Novel route to Fe-based cathode as an efficient bifunctional catalyst for rechargeable Zn-air battery[J]. Adv Energ Mater, 2018, 8. DOI.10.1002/aenm.201800955.

[5] Tong Yue, Yu Xiaowen, Wang Haiyan, et al. Trace level co-n doped graphite foams as high-performance self-standing electrocatalytic electrodes for hydrogen and oxygen evolution[J]. ACS Catal, 2018, 8(5):4 637–4 644.

[6] 徐明丽, 张正富, 杨显万. 纳米材料及其在电催化领域的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(s2):2–6.

Xu Mingli, Zhang Zhengfu, Yang Xianwan. Progress of research on nanomaterial used in electrocatalysis[J]. Material Review, 2006, 20(s2):2–6.

[7] Wu Mingmei, Wang Kun, Yi Mi, et al. A facile activation strategy for MOFs derived MetalFree oxygen reduction reaction catalyst: direct access to optimized pore structure and nitrogen species[J]. ACS Catal, 2017(7):6 082–6 088.

[8] Pourfarzad H, Shabani-Nooshabadi M, Reza G M, et al. Novel bi-functional electrocatalysts based on the electrochemical synthesized bimetallicmetal organic frameworks: towards high energy advanced reversible zinc-air batteries[J]. J Power Sources, 2020, 451. DOI.10.1016/j.jpowsour.2020.227768.

[9] Yang Lijun, Shui Jianglan, Lei Du. Carbon-based metal-free ORR electrocatalysts for fuel cells: past, present, and future[J]. Adv. Mater., 2019, 31(13). DOI.10.1002/adma.201804799.

[10] Song Yiling, Zhang Xiaohua, Cui Xiangzhi. The ORR kinetics of ZIF-derived Fe-N-C electrocatalysts[J]. J Catal, 2019, 372:174–181.

[11] Kulkarni A, Siahrostami S, Patel A, et al. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction[J]. Chem Rev, 2018, 118(5):2 302–2 312.

[12] Sui Sheng, Wang Xiaoying, Zhou Xintong, et al. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2017(5):1 808–1 825.

[13] Xie Wenfu, Li Zhenhua, Jiang Shan, et al. Mass-loading independent electrocatalyst with high performance for oxygen reduction reaction and Zn-air battery based on Co-N-codoped carbon nanotube assembled microspheres[J]. Chem Eng J, 2019,

- 373:734–743.
- [14] Liu Yuan, Fan Yisong, Liu Zhimei. Pyrolysis of iron phthalocyanine on activated carbon as highly efficient non-noble metal oxygen reduction catalyst in microbial fuel cells[J]. *Chem Eng J*, 2019, 361:416–427.
- [15] Gong Weijia, Zhang Hongyu, Yang Liu, et al. Core@shell MOFs derived Co₂P/CoP@NPGC as a highly-active bifunctional electrocatalyst for ORR/OER[J]. *J Ind Eng Chem*, 2022, 106:492–502.
- [16] Vijayakumar E, Ramakrishnan S, Sathiskumar C, et al. MOF-derived CoP-nitrogen-doped carbon@NiFeP nanoflakes as an efficient and durable electrocatalyst with multiple catalytically active sites for OER, HER, ORR and rechargeable zinc-air batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428. DOI:10.1016/j.cej.2021.131115.
- [17] Zuo Can, Li Lingfeng, Chen Wenqing, et al. Synergistic effect on the four-electron ORR of the electro-Fenton system to remove micropollutants using an MOF-derived catalyst with carbon black[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 554. DOI:10.1016/j.apsusc.2021.149546.
- [18] Ma Lin, Wang Rui, Li Yahui, et al. Apically co-nanoparticles-wrapped nitrogen-doped carbon nanotubes from a single-source MOF for efficient oxygen reduction[J]. *J Mater Chem A*, 2018(6): 24 071–24 077.
- [19] Kashinath Lellala. Microwave-assisted facile hydrothermal synthesis of Fe₃O₄-GO nanocomposites for the efficient bifunctional electrocatalytic activity of OER/ORR[J]. *Energ Fuel*, 2021, 9(35):8 263–8 274.
- [20] Jin Huihui, Zhou Huang, Li Wenqiang, et al. In situ derived Fe/N/S-codoped carbon nanotubes from ZIF-8 crystals as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction and zinc-air batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2018(6):20 093–20 099.
- [21] 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 Catal*, 2018(8):7 879–7 888.
- [22] Aniruddha K, Arpan S, Retna R C, et al. Hierarchical hollow MOF-derived bamboo-like N-doped carbon nanotube-encapsulated Co_{0.25}Ni_{0.75} alloy: An efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for zinc-air battery[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2021, 26(13):30 486–30 496.
- [23] Wang Hao, Yin Fengxiang, Chen Biaohua, et al. ZIF-67 incorporated with carbon derived from pomelo peels: A highly efficient bifunctional catalyst for oxygen reduction/evolution reactions[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 205:55–67.
- [24] Zhang Yating, Wang Peng, Juan Yang, et al. Decorating ZIF-67-derived cobalt/nitrogen doped carbon nanocapsules on 3D carbon frameworks for efficient oxygen reduction and oxygen evolution[J]. *Carbon*, 2021, 177:344–356.
- [25] Liu Lin, Wang Yue, Yan Feng, et al. Cobalt-encapsulated nitrogen-doped carbon nanotube arrays for flexible zinc-air batteries[J]. *Small*, 2020, 4(1). DOI:10.1002/smt.201900571.
- [26] Zhong Li, Huang Qi, Ding Junyang, et al. Abundant Co-Nx sites onto hollow MOF-derived nitrogen-doped carbon materials for enhanced oxygen reduction[J]. *J Power Sources*, 2021, 492. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.229632.
- [27] Huang Zhen, Pan Hongyu, Yang Wenjin, et al. In situ self-template synthesis of Fe-N-doped double-shelled hollow carbon microspheres for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1):208–216.
- [28] Torad N L, Hu M, Ishihara S, et al. Direct synthesis of MOF-derived nanoporous carbon with magnetic Co nanoparticles toward water efficient treatment[J]. *Small*, 2014(10):2 096–2 107.
- [29] Aijaz A, Masa J, Rosler C, et al. Co@Co₃O₄ encapsulated in carbon nanotube-grafted nitrogen-doped carbon polyhedra as an advanced bifunctional oxygen electrode[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(12):4 087–4 091.
- [30] Yang Jian, Zhang Fengjun, Lu Haiyuan, et al. Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(37):10 889–10 893.
- [31] Wu Zhaofeng, Tan Bin, Ma Wen, et al. Mg²⁺ incorporated Co-based MOF precursors for hierarchical CNT-containing porous carbons with ORR activity[J]. *Dalton Trans*, 2018, 47:2 810–2 819.
- [32] Yi Zhen, Wu Chao, Shan Bin, et al. High-performance lithium-selenium batteries promoted by heteroatom-doped microporous carbon[J]. *Mater Chem A*, 2015(3):3 059–3 065.
- [33] Li Zhaoqiang, Yin Longwei. MOF-derived, N-doped, hierarchically porous carbon sponges as immobilizers to confine selenium as cathodes for Li-Se batteries with superior storage capacity and perfect cycling stability[J]. *Nanoscale*, 2015, 21(7):9 597–9 606.
- [34] Li Zhenhua, Shao Mingfei, Zhou Lei, et al. Directed growth of metal-organic frameworks and their derived carbon-based network for efficient electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Adv Mater*, 2016, 28:2 337–2 344.
- [35] Wang Xiaoqian, Chen Zhao, Zhao Xuyan, et al. Regulation of coordination number over single Co sites:triggering the efficient electroreduction of CO₂[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57:1 944–1 948.
- [36] Liu Yuchuan, Huang Baobing, Zhang Xuefei, et al. In-situ fabrication of nitrogen-doped carbon nanosheets containing highly dispersed single iron atoms for oxygen reduction reaction[J]. *J Power Sources*, 2019, 412:125–133.