

引用格式:陈圈生,银凤翔,何小波,等.氮掺杂还原氧化石墨包覆金属钴复合材料的制备及其氧还原性能的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(3):43-53.

CHEN JuanSheng, YIN FengXiang, HE XiaoBo, et al. Preparation of nitrogen-doped reduced graphite oxide coated metal cobalt composites as electrocatalysts for oxygen reduction[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019,46(3):43-53.

氮掺杂还原氧化石墨包覆金属钴复合材料的制备及其氧还原性能的研究

陈圈生¹ 银凤翔^{1,2,3*} 何小波^{2,3} 李国儒²

(1.北京化工大学 化学工程学院,北京 100029; 2.常州大学 石油化工学院 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,常州 213164; 3.北京化工大学 常州先进材料研究院,常州 213164)

摘 要:采用搅拌反应法制备了 ZnCo(ZIF)与氧化石墨(graphite oxide, GO)的复合材料,热处理得到 Co@ N-doped rGO 催化剂。通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)对催化剂进行结构表征,通过 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对催化剂进行表面元素分析,分别考察了金属(Zn 和 Co)加入量和热处理温度对催化剂氧气还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)催化性能的影响,结果表明:所制备的催化剂整体呈层状分布,表面附着金属小颗粒团簇;随着金属加入量的增加,催化剂的 ORR 催化性能先增强后减弱;随着热处理温度的升高,催化剂的 ORR 催化性能先增强后减弱。所制备的 S-2-850 催化剂具有最好的 ORR 催化性能,在 0.1 mol/L KOH 电解液中,其起始电位和半波电位分别为 0.871 V 和 0.804 V,在相同测试条件下活性稳定性优于 20% Pt/C。

关键词:金属有机骨架;氧化石墨;氧气还原反应

中图分类号: TQ426.82 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.03.007

引 言

锂-空气电池的理论比能量密度可以高达 3 500 W·h/kg,被认为是极具应用前景的能量储存和转换系统^[1]。但是,目前锂-空气电池存在充放电效率低、循环性能差等问题^[2],而研发廉价、高导电性、高催化活性和高稳定性的氧气还原反应(ORR)催化剂是提高锂-空气电池性能的重要途径。

Pt 及其合金是目前性能最好的 ORR 电催化剂^[3-4],然而这类催化剂存在价格昂贵、储量稀少、易中毒失活等问题,因此开发取代 Pt 的非贵金属催

化剂得到了广泛的关注^[5]。近年来,人们发现替代 Pt 的 ORR 非贵金属催化剂主要有 3 类:①Fe(或 Co)/N/C 型催化剂^[6-7];②基于非贵金属的硫属元素化合物^[8]、氮化物和氮氧化物^[9-10];③碳基无金属化合物^[11]。在这些非贵金属催化剂中,Fe(或 Co)/N/C 型催化剂以其显著的 ORR 活性(包括催化活性和稳定性)在锂-空气电池的应用中具有很大的潜力^[6-7],而另外两种催化剂因其形成的活性位点的催化活性较低及在高电化学电势下的稳定性较差,无法比拟商用 Pt/C 催化剂^[8-11]。因此,探索 and 开发先进的 Fe(或 Co)/N/C 催化剂来代替 Pt 催化剂对于促进锂-空气电池的大规模应用具有重要意义。金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)由于具有高比表面积、均匀的孔径分布和丰富的金属/有机物质等独特性质,被广泛用作合成 Fe(或 Co)/N/C 型催化剂的前驱体^[12-13]。在高温下热处理 MOFs 得到的 Fe(或 Co)/N/C 型催化剂继承了 MOFs 特有的高比表面积和优异的孔隙率等特

收稿日期:2019-01-11

基金项目:国家自然科学基金(21706010);江苏省自然科学基金面上项目(BK20161200)

第一作者:男,1993 年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: yinfx@cczu.edu.cn

点,表面拥有致密的活性位点,如本课题组^[14]用水热法合成的 FeCo/N/C 型双功能催化剂展现出优异的氧气还原反应和氧气析出反应催化活性;Wang 等^[15]通过热转换法合成的 Fe/N/C 型催化剂具有很高的 ORR 催化活性,半波电位达到 0.82 V (vs. RHE)。

在前人工作^[16]的基础上,本文尝试了新的合成方法,采用 Co 和 Zn 的沸石咪唑酯骨架结构材料(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)共同生长于氧化石墨(GO)表面合成前驱体,经过高温碳化得到 Co@N-doped rGO 催化剂,同时提高了作为 ORR 活性位点 Co 的占比;通过调整金属(Zn 和 Co)加入量和热处理温度等条件,探究了制备 Co@N-doped rGO 催化剂的最佳条件。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$),分析纯,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),平均分子量 58 000,四丁基氢氧化铵溶液($\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}$, 质量浓度约为 0.25 g/mL 的水溶液),均购于上海阿拉丁试剂有限公司;氧化石墨(GO),SE2431W,常州第六元素材料科技股份有限公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Nafion 溶液,5%,阿法埃莎(中国)化学有限公司;Pt/C 催化剂,20%,Johnson Matthey 公司;炭黑,Vulcan XC-72,卡博特公司。

1.2 催化剂的制备

取一定量的氧化石墨加入去离子水中,超声 5 h 形成均一分散液,分散液中每 mL 去离子水含 2 mg GO。取 100 mL 的 GO 分散液放入 250 mL 烧杯内,超声 30 min 后改为磁力搅拌,然后依次加入 0.01 mol 的 2-甲基咪唑、15 mL 的四丁基氢氧化铵溶液和 2 g 的聚乙烯吡咯烷酮。搅拌 30 min 后,采用恒压漏斗滴加 35 mL 混合硝酸盐水溶液,该混合硝酸盐水溶液含有 0.002 mol 的六水合硝酸锌和 0.003 mol 的六水合硝酸钴,继续室温下搅拌 72 h 并超声 1 h,然后用去离子水离心洗涤 3 次,冷冻干燥后得到固体前驱体,记做 S-1。采用与上述相同的步骤,控制 GO 用量和 2-甲基咪唑、六水合硝酸锌、六水合硝酸钴物质的量比 1:2:3 不变,制备金属元素

(Co 和 Zn)物质的量增大为原来的 2 倍和 5 倍的前驱体,相应样品分别记做 S-2 和 S-5。

取合成的前驱体(S- n , $n = 1, 2, 5$)置于管式炉中,在氮气气氛下以 5 °C/min 的升温速率从室温升至所需温度,并保持该温度 3 h,之后在氮气气氛下自然冷却至室温,离心洗涤并干燥,得到催化剂 S- n - t (t 为对应温度,值为 750, 850, 950)。将 GO 直接在氮气气氛下进行同样的热处理,得到的样品记作 GO-850。

1.3 催化剂结构表征

催化剂的晶相结构分析采用德国布鲁克 AXS 公司的 D8FOCUSX 型 X 射线衍射仪,扫描范围 5° ~ 80°,步长 0.02°,Cu/K α ($\lambda = 0.154\,056\text{ nm}$) X 射线,管电压 40 kV,电流 100 mA。

采用日本电子公司的 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的表面形貌。

采用美国 ThermFisher Scientific 公司的 ESCAL-AB 250 型光电子能谱仪分析催化剂的表面化学元素。X 射线源为 Al-K α ,通过能 30 eV,所测元素的结合能用 C 1s 的标准结合能 284.6 eV 进行校正。

1.4 电化学性能测试

将 2.5 mg 炭黑和 2.5 mg 催化剂分散到含 50 μL 的 5% Nafion 和 1 mL 无水乙醇的混合溶液中,超声形成均一的分散相,然后取 21 μL 滴在玻碳电极(直径为 5 mm)上,自然干燥,得到工作电极。催化剂在玻碳电极上的负载量为 0.24 mg/cm²。

所有电化学性能测试均在配有旋转圆盘电极(rotating disk electrode, RDE,泰州科瑞特分析仪器有限公司)的电化学工作站(CHI760E,上海辰华仪器有限公司)上进行。采用三电极体系测试,碳棒为对电极,KCl 饱和的 Ag/AgCl 电极为参比电极,电解液为 0.1 mol/L KOH。本文所有电位均根据 $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.197\text{ V} + 0.059\text{ 1 pH}$ 转换为标准氢电极。

在 ORR 电化学性能测试前,工作电极在 N₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中以 0.05 V/s 的扫描速率于 1.15 ~ -0.05 V 的电压范围内用循环伏安法^[17]扫描直至曲线稳定。N₂ 背景曲线在 N₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中,以 0.005 V/s 的扫描速率在相同电压范围内测得。催化剂的 ORR 线性扫描伏安曲线(linear sweep voltammetry, LSV)^[17]在 O₂ 饱

和的 0.1 mol/L KOH 电解液中以 0.005 V/s 的扫描速率测得,旋转圆盘电极速度分别为 400、625、900、1 225、1 600、2 025 和 2 500 r/min。以在 O₂ 饱和和电解液中测得的电流密度与 N₂ 背景电流密度之间的差值作为催化剂的 ORR 电流密度。催化剂 ORR 活性稳定性采用计时电流法^[17],以 1 600 r/min 的转速在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液下测试,整个过程在 0.66 V 下持续 64 800 s。

采用 Koutecky-Levich (K-L) 方程^[18]来进一步研究催化剂的 ORR 过程,并计算不同催化剂的电子转移数 n 。K-L 方程为

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}$$
$$B = 0.62nFc_{O_2}D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}$$

式中, i 为表观电流密度; i_k 为反应动力学限制电流密度; i_d 为扩散电流密度; B 为 Levich 常数; ω 为 RDE 的转速,rad/s; n 为总的电子转移数; F 为法拉第常数 (96 485 C/mol^[18]); c_{O_2} 为 0.1 mol/L KOH 中饱和和氧气浓度 (1.2×10^{-3} mol/cm³^[18]); D_{O_2} 为 0.1 mol/L KOH 中 O₂ 的扩散系数 (1.9×10^{-5} cm²/s^[18]); v 为 0.1 mol/L KOH 溶液的动力学黏度 (0.01 cm²/s^[18])。

采用 Tafel 方程^[19]对 1 600 r/min 下催化剂的 ORR 极化曲线进行处理,Tafel 方程为

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha n_{\alpha} F} \lg i^0 - \frac{2.3RT}{\alpha n_{\alpha} F} \lg |i_k|$$
$$i_k = \frac{i_d i}{i_d - i}$$

式中, η 为电压,V; i^0 为交换电流密度,mA/cm²; R 为通用气体常数; T 为温度,K; α 为转移系数; n_{α} 为电子转移数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征结果

图 1 (a) 是 S- n -850 ($n=1, 2, 5$) 及 GO-850 的 XRD 谱图,图 1 (b) 是 S-2- t ($t=750, 850, 950$) 的 XRD 谱图。从图 1 (a) 可见,GO-850 在 2θ 为 25.12° 处有一衍射峰,该峰对应石墨的 (002) 晶面^[20]。加入不同比例 GO 的系列催化剂 S- n - t 的衍射峰特征没有明显区别,即在 2θ 为 44.2°、51.5° 和 75.9° 处均有明显的衍射峰,对应于面心立方 (fcc) 的单质 Co 的特征峰 (JCPDS NO. 89-7093)^[21]。从图 1 (b) 可见,前驱体 S-2 经过不同

温度热处理后,Co 的衍射峰位置没有改变,但是衍射峰的强度有较大差别,温度越高,衍射峰越强,说明 Co 的结晶度随着温度的升高而增大。

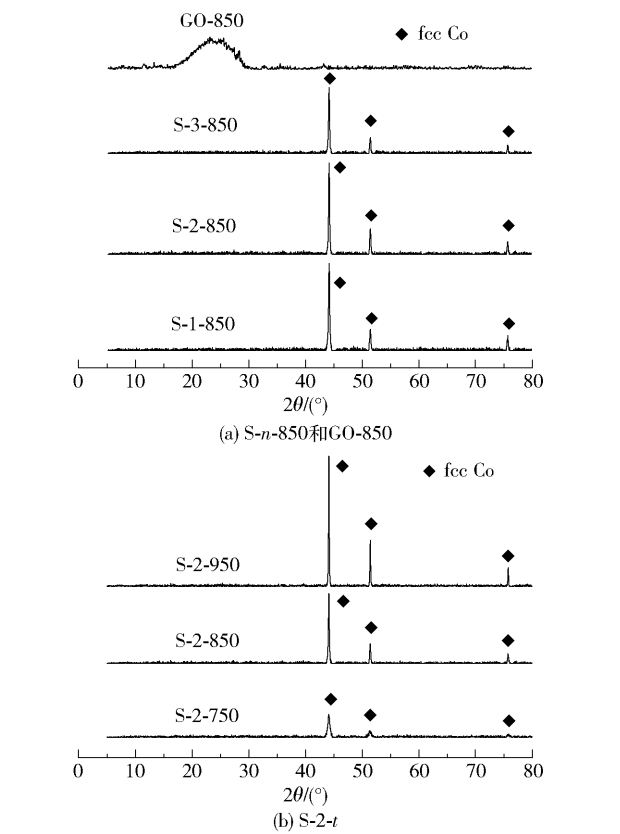


图 1 S- n -850、GO-850 及 S-2- t 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of S- n -850, GO-850 and S-2- t

图 2 (a)、(b) 是 GO-850 的 SEM 图,(c)、(d) 是 S-2-850 的 SEM 图。从图中可见,GO 经过高温热处理后呈现层状分布^[22];加入了 GO 的催化剂 S-2-850 整体结构与 GO-850 相似,也呈层状分布,表面有金属小颗粒团簇^[23]生成,而非大颗粒的金属团聚,比表面积显著增大,活性物种充分暴露。这种结构十分有利于电子的传导,对催化剂电催化性能的提升起着至关重要的作用。

初始的 Zn 形成 Co 的空间隔离,碳化过程能够抑制 Co 的聚集,Zn 的蒸发也能增大催化剂的比表面积^[24]。GO 经高温碳化变成的还原氧化石墨 (reduced graphene oxide, rGO) 能够增强催化剂的导电性,强化电催化反应过程的电荷转移,同时还能分散 Co 基纳米颗粒,进一步暴露活性物种,充分发挥活性物种的催化性能^[25]。

图 3 给出了催化剂 S-2-850 的 XPS 全谱图及 Co、N 元素的高分辨能谱图。图 3 (a) 表明,催化剂

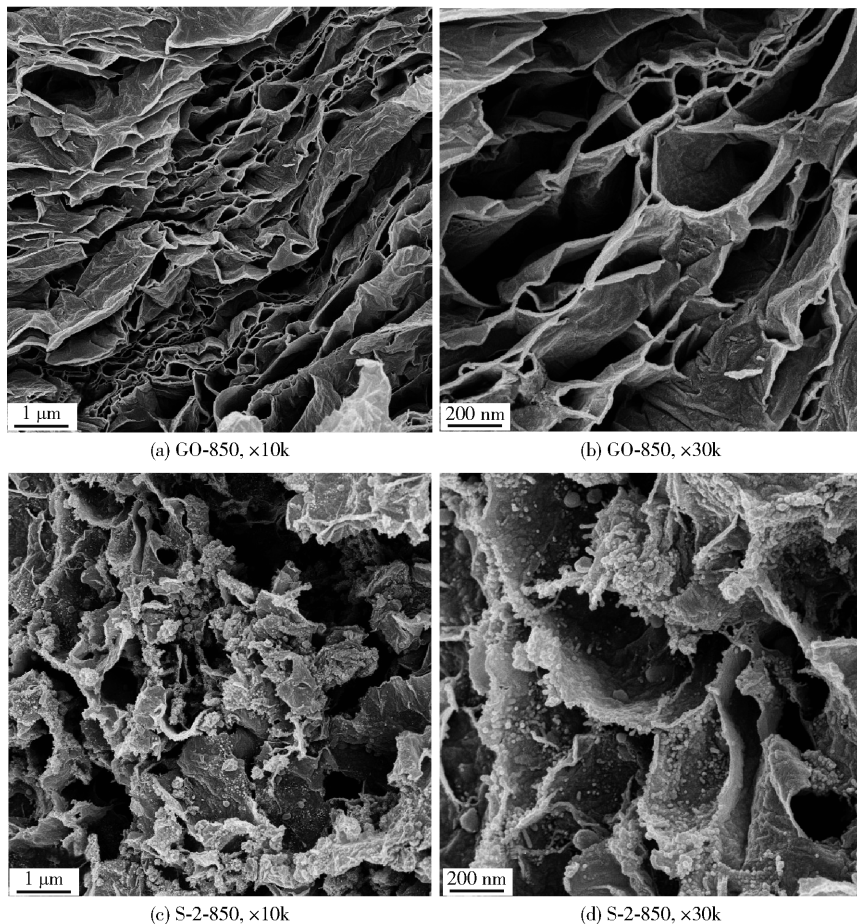


图2 GO-850 和 S-2-850 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of GO-850 and S-2-850

S-2-850 表面包含元素 C、N、O 和 Co 的能谱峰,元素占比分别为 80.1%、1.5%、18.1% 和 0.3%。使用软件 XPSPEAK41 对高分辨 Co 2p 和 N 1s 进行拟合,得到结果如图 3(b)、(c)。对高分辨 Co 2p_{3/2} 分峰后,在结合能为 778.1 eV、779.6 eV 和 781.0 eV 处的拟合峰分别对应 Co⁰、Co³⁺ 和 Co²⁺,在结合能为 783.2 eV 和 786.9 eV 处的拟合峰分别对应 Co²⁺ 和 Co³⁺ 的卫星峰^[26]。高分辨 N 1s 可拟合成 2 个能谱峰,结合能分别位于 397.4 eV 和 399.6 eV 处,对应吡啶氮和石墨氮,相对含量分别为 28.6% 和 71.4%,这两种结构的氮通常被认为是 ORR 的活性位点^[16]。

2.2 催化剂的 ORR 催化性能

2.2.1 金属/GO 比例对 ORR 活性影响

图 4 (a) 是 S-*n*-850 (*n*=1, 2, 5) 和 GO-850 在旋转圆盘电极速度为 1 600 r/min 下的 LSV 曲线,表 1 是催化剂的 ORR 电化学数据。从表 1 可见,不同金属/GO 比例的 S-*n*-850 的起始电位(电流密

度达到 -0.1 mA/cm² 时的电位,下同)和半波电位相较于 GO-850 均有显著增大,其中,催化剂 S-2-850 的起始电位和半波电位最大(分别为 0.871 V 和 0.804 V),表明 S-2-850 有较好的 ORR 催化活性。图 4 (b) 是催化剂 S-*n*-850 和 GO-850 的 ORR 性能的 Tafel 曲线。加入不同比例 GO 的 S-*n*-850 的 Tafel 斜率均比 GO-850 的 Tafel 斜率小,说明此系列催化剂的动力学过程要比 GO-850 快,其中催化剂 S-2-850 的 Tafel 斜率最小,为 49.6 mV/dec,可知催化剂 S-2-850 的 ORR 催化反应有较快的动力学过程。

使用 RDE 测试催化剂 S-*n*-850 (*n*=1, 2, 5) 在不同转速下的 LSV 曲线及在不同电压下的 K-L 曲线附在补充材料中(如图 S1 所示)。在极限扩散区域,同一个催化剂的极限电流密度随着转速的减小而减小,不同转速下的 LSV 曲线基本平行;在同一电压下,不同转速的电流密度几乎等间距, i^{-1} 和 $\omega^{-1/2}$ 呈现出良好的线性关系^[27]。

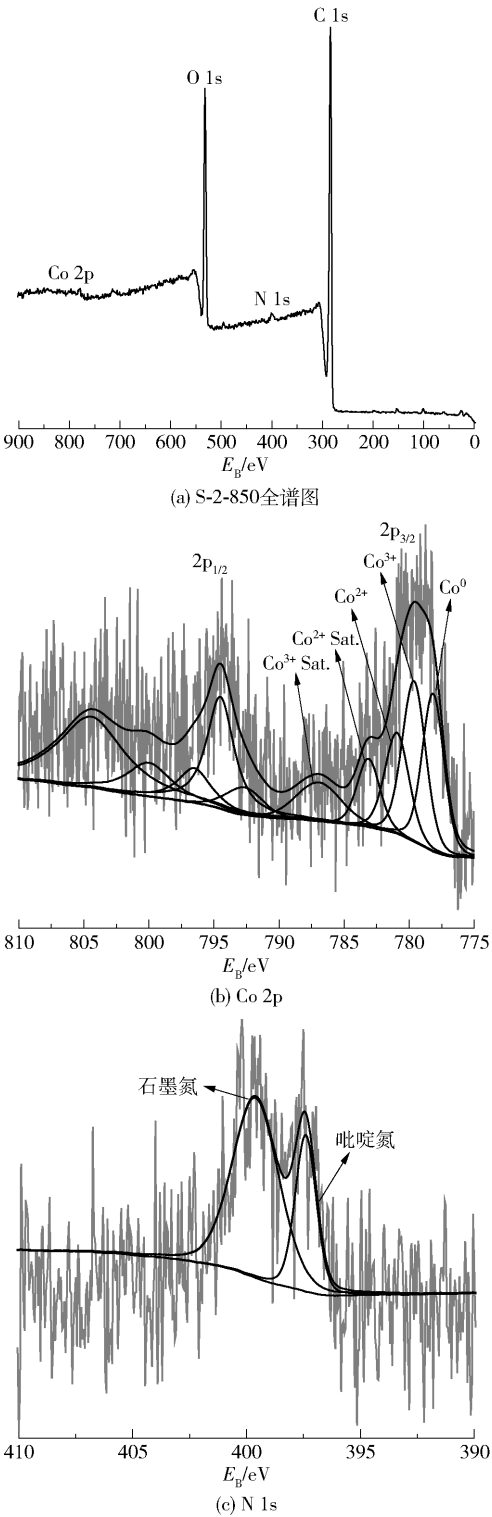


图3 催化剂S-2-850的XPS全谱图及元素高分辨能谱图

Fig.3 XPS full and high resolution spectra of the S-2-850 catalyst

2.2.2 热处理温度对 ORR 活性影响

将前驱体 S-2 在 N₂ 气氛保护下分别于 750 ℃ 和 950 ℃ 进行与催化剂 S-2-850 相同的热处理,得

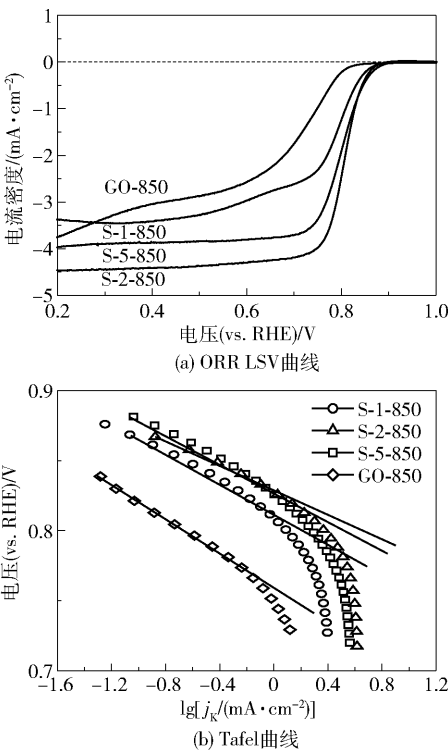


图 4 不同催化剂在 1600 r/min 下的 ORR LSV 曲线和 Tafel 曲线

Fig.4 ORR LSV curves and Tafel curves of the catalysts at an electrode rotation rate of 1600 r/min

表 1 S-*n*-850(*n* = 1, 2, 5) 和 GO-850 的 ORR 电 化学数据

Table 1 ORR electrochemical data for S-*n*-850(*n* = 1, 2, 5) and GO-850

催化剂	起始电位 (vs. RHE)/V	半波电位 (vs. RHE)/V	Tafel 斜率/ (mV·dec ⁻¹)
S-1-850	0.866	0.782	54.6
S-2-850	0.871	0.804	49.6
S-5-850	0.870	0.797	56.3
GO-850	0.819	0.664	60.5

到催化剂 S-2-750 和 S-2-950。

图 5 (a)是 S-2-*t* (*t* = 750, 850, 950) 的 LSV 曲线。表 2 是 S-2-*t* 的 ORR 电化学数据。催化剂 S-2-750、S-2-850 和 S-2-950 的起始电位分别为 0.895 V、0.871 V 和 0.850 V, 半波电位分别为 0.786 V、0.804 V 和 0.770 V。催化剂 S-2-850 的半波电位最高,说明其相比于另外两种催化剂具有更好的 ORR 催化活性。图 5 (b) 是催化剂 S-2-*t* ORR 性能的 Tafel 曲线。各个催化剂的 Tafel 斜率大小关系为:S-2-850 < S-2-950 < S-2-750,说明

S-2-850在 ORR 催化过程中依然具有较快的动力学过程。

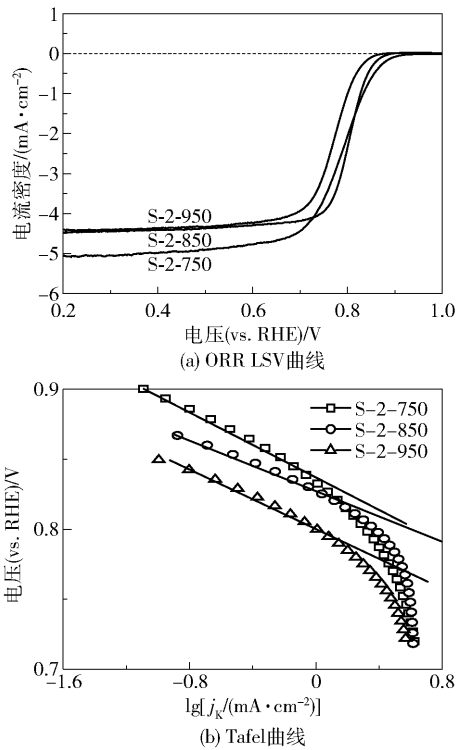


图5 催化剂 S-2-*t* 在 1600 r/min 下的 LSV 曲线和 Tafel 曲线

Fig. 5 ORR LSV curves and Tafel curves of the S-2-*t* catalysts with an electrode rotation rate of 1600 r/min

表2 S-2-*t* 和 20% Pt/C 的 ORR 电化学数据

Table 2 ORR electrochemical data for S-2-*t* and 20% Pt/C

催化剂	起始电位 (vs. RHE)/V	半波电位 (vs. RHE)/V	Tafel 斜率/ (mV·dec ⁻¹)
S-2-750	0.895	0.786	67.6
S-2-850	0.871	0.804	49.6
S-2-950	0.850	0.770	58.1
20% Pt/C	0.940	0.840	68.1

采用相同方法测试 20% Pt/C 的 ORR 催化性能,即不同转速下的 LSV 曲线及 K-L 曲线,结果如补充材料中的图 S4 所示,可以得出 20% Pt/C 的起始电位和半波电位分别为 0.940 V 和 0.840 V。

图 6(a)是 S-2-850 和 20% Pt/C 的 LSV 曲线。可以看出,S-2-850 的半波电位小于 20% Pt/C 的半波电位,表明在 ORR 催化性能方面,S-2-850 仍比不上商用 20% Pt/C。图 6(b)是 S-2-850 和

20% Pt/C 的 ORR 性能的 Tafel 曲线。20% Pt/C 的 Tafel 斜率为 68.1 mV/dec,高于催化剂 S-2-850 的 49.6 mV/dec,表明与商用 20% Pt/C 相比,S-2-850 有较快的动力学过程。采用 Tafel 拟合方程 $\eta = a + b \lg i$ ($a = (2.3RT \lg i^0) / \alpha n_a F$; $b = -2.3RT / \alpha n_a F$),计算催化剂的动力学参数。对于 20% Pt/C, $a = 0.356$ V, $b = 68.1$ mV/dec, $i^0 = 5.92 \times 10^{-3}$ mA/cm²; 对于 S-2-850, $a = 0.399$ V, $b = 49.6$ mV/dec, $i^0 = 9.03 \times 10^{-6}$ mA/cm²。可见,催化剂 S-2-850 的交换电流密度与 20% Pt/C 相比仍有一定差距。然而在陈君等^[28]的研究中,ORR 催化活性表现最好的是 Co-ZnO(1:2)@CN-800 纳米催化剂,其起始电位和半波电位分别为 0.90 V 和 0.78 V,与本文的 S-2-850 相比,两者的起始电位十分接近,而催化剂 S-2-850 的半波电位达到了 0.804 V,高于 Co-ZnO(1:2)@CN-800 的半波电位。

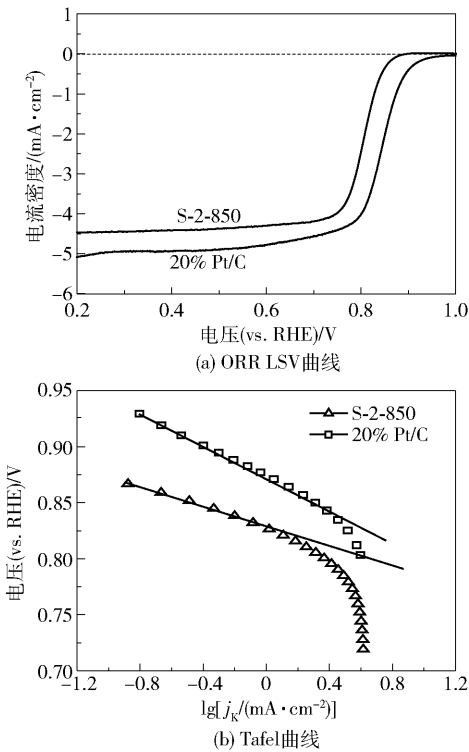


图6 S-2-850 和 20% Pt/C 的 ORR LSV 曲线和 Tafel 曲线

Fig. 6 ORR LSV and Tafel curves of S-2-850 and 20% Pt/C

2.2.3 电子转移数

根据拟合的 K-L 方程计算各个催化剂的理论电子转移数如图 7 所示。可以看出,电位 0.15 ~ 0.55 V 范围内,催化剂 GO-850 的电子转移数为 2.05,因此该范围内的 ORR 反应为 2 电子反应途

径。而加入 GO 的 S-*n*-*t* (*n* = 1, 2, 5; *t* = 750, 850, 950) 催化剂的电子转移数均接近 4, 可见催化剂 S-*n*-*t* 主要为 4 电子反应途径。

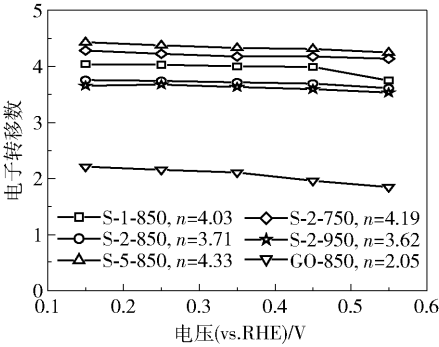


图 7 不同催化剂的电子转移数

Fig. 7 Number of electrons transferred for different catalysts

2.2.4 稳定性

采用计时电流法测试催化剂 S-2-850 的 ORR 活性稳定性, 作为对比, 也在相同条件下测试了 20% Pt/C 的 ORR 活性稳定性, 结果如图 8 所示。经过 64 800 s 之后, 催化剂 S-2-850 的放电电流保持在初始电流的 87. 7%; 而 20% Pt/C 的放电电流仅保持在初始电流的 54. 7%, 表明催化剂 S-2-850 的活性稳定性要优于 20% Pt/C。

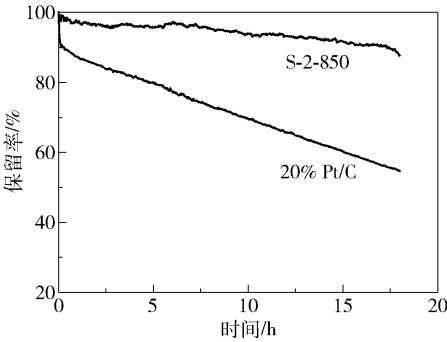


图 8 催化剂的 ORR 计时电流曲线

Fig. 8 Chronoamperometric responses for the ORR with different catalysts

3 结论

通过搅拌反应法可合成 ZIF(ZnCo) 与 GO 复合材料, 在 N₂ 气氛下热处理得到了一系列不同配比和处理温度的 Co@ N-doped rGO 催化剂。实验结果表明, 合成 Co@ N-doped rGO 的 Co 与 GO 的最佳质量比为 1. 77, 最佳热处理温度为 850 ℃; 所制备的催化剂 S-2-850 的起始电位和半波电位分别为 0. 871 V 和 0. 804 V, 电子转移数接近一级反应 4 电子转移路

径, 具有较高的 ORR 催化活性。虽然本文催化剂的活性仍不如商用 20% Pt/C, 但通过更为深入系统的研究, 将有可能制备出更高效的基于 ZIFs 的电催化剂。

参考文献:

[1] AURBACH D, MCCLOSKEY B D, NAZAR L F, et al. Advances in understanding mechanisms underpinning lithium-air batteries [J]. Nature Energy, 2016, 1 (9): 16128.

[2] ABRAHAM K M, JIANG Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(1): 1-5.

[3] SHAO M H, PELES A, SHOEMAKER K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity [J]. Nano Letters, 2011, 11(9): 3714-3719.

[4] GUO S J, ZHANG S, SU D, et al. Seed-mediated synthesis of core/shell FePtM/FePt (M = Pd, Au) nanowires and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(37): 13879-13884.

[5] LIM H D, LEE B, BAE Y, et al. Reaction chemistry in rechargeable Li-O₂ batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(10): 2873-2888.

[6] 杨洋, 马雨蒙, 李朋伟, 等. 非贵金属氧还原电催化剂的研究进展 [J]. 电池, 2018, 48(1): 56-59.

YANG Y, MA Y M, LI P W, et al. Research progress in non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. Battery Bimonthly, 2018, 48(1): 56-59. (in Chinese)

[7] WANG H, YIN F X, LI G R, et al. Preparation, characterization and bifunctional catalytic properties of MOF (Fe/Co) catalyst for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(28): 16179-16186.

[8] WANG H L, LIANG Y Y, LI Y G, et al. Co_{1-x}S-graphene hybrid: a high-performance metal chalcogenide electro-catalyst for oxygen reduction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(46): 10969-10972.

[9] CAO B F, VEITH G M, DIAZ R E, et al. Cobalt molybdenum oxynitrides: synthesis, structural characterization, and catalytic activity for the oxygen reduction reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013,

- 52(41): 10753–10757.
- [10] SUN T, WU Q, ZHUO O, et al. Manganese oxide-induced strategy to high-performance iron/nitrogen/carbon electrocatalysts with highly exposed active sites [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(16): 8480–8485.
 - [11] YU D S, ZHANG Q, DAI L M. Highly efficient metal-free growth of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes on plasma-etched substrates for oxygen reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(43): 15127–15129.
 - [12] SONG G Q, WANG Z Q, WANG L, et al. Preparation of MOF (Fe) and its catalytic activity for oxygen reduction reaction in an alkaline electrolyte [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(2): 185–195.
 - [13] ZHANG M D, DAI Q B, ZHENG H G, et al. Novel MOF-derived Co@N–C bifunctional catalysts for highly efficient Zn–air batteries and water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(10): 1705431.
 - [14] WANG H, YIN F X, LV P L, et al. Metal-organic-framework-derived FeCo alloy core@nitrogen-doped carbon shell nanoparticles anchored on carbon nanotubes for rechargeable Li–O₂ battery [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(4): 2127–2133.
 - [15] WANG X J, ZHANG H G, LIN H H, et al. Directly converting Fe-doped metal-organic frameworks into highly active and stable Fe–N–C catalysts for oxygen reduction in acid [J]. *Nano Energy*, 2016, 25: 110–119.
 - [16] WEI J, HU Y X, LIANG Y, et al. Nitrogen-doped nanoporous carbon/graphene nano-sandwiches: synthesis and application for efficient oxygen reduction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(36): 5768–5777.
 - [17] HE X B, YIN F X, LI G R. A Co/metal-organic-framework bifunctional electrocatalyst: the effect of the surface cobalt oxidation state on oxygen evolution/reduction reactions in an alkaline electrolyte [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(31): 9713–9722.
 - [18] YI Q F, ZHANG Y H, LIU X P, et al. Carbon-supported Fe/Co–N electrocatalysts synthesized through heat treatment of Fe/Co-doped polypyrrole-polyaniline composites for oxygen reduction reaction [J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(5): 739–747.
 - [19] SANKARASUBRAMANIAN S, SEO J, MIZUNO F, et al. Elucidating the oxygen reduction reaction kinetics and the origins of the anomalous Tafel behavior at the lithium-oxygen cell cathode [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(9): 4789–4798.
 - [20] 司玉军, 熊中平, 李敏娇, 等. 氧化石墨制备氮掺杂氧还原反应电催化剂 [J]. *电源技术*, 2018, 42(1): 58–60, 64.
 - SI Y J, XIONG Z P, LI M J, et al. Prepared electrocatalyst by oxidized graphite for nitrogen doping oxygen reduction reaction [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2018, 42(1): 58–60, 64. (in Chinese)
 - [21] CHO J U, WU J H, MIN J H, et al. Control of magnetic anisotropy of Co nanowires [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 303(2): e281–e285.
 - [22] WANG H L, HAO Q L, YANG X J, et al. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6): 1158–1161.
 - [23] WEI J, HU Y X, LIANG Y, et al. Graphene oxide/core-shell structured metal-organic framework nano-sandwiches and their derived cobalt/N-doped carbon nanosheets for oxygen reduction reactions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(21): 10182–10189.
 - [24] 成巍, 陈彩玲, 于影, 等. 基于 ZIFs 合成的中空双金属 (Zn, Co)S 纳米晶及其赝电容性质研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(8): 1303–1308.
 - CHENG W, CHEN C L, YU Y, et al. Facile synthesis of ZIFs-derived hollow bimetal (Zn, Co)S nanocrystals for supercapacitors [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(8): 1303–1308. (in Chinese)
 - [25] WANG M Y, WANG Q, ZHU W, et al. Metal porphyrin intercalated reduced graphene oxide nanocomposite utilized for electrocatalytic oxygen reduction [J]. *Green Energy & Environment*, 2017, 2(3): 285–293.
 - [26] CHEN B H, HE X B, YIN F X, et al. MO–Co@N-doped carbon (M = Zn or Co): vital roles of inactive Zn and highly efficient activity toward oxygen reduction/evolution reactions for rechargeable Zn–air battery [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(37): 1700795.
 - [27] LI T F, PENG Y X, LI K, et al. Enhanced activity and stability of binuclear iron (III) phthalocyanine on graphene nanosheets for electrocatalytic oxygen reduction in acid [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 511–518.
 - [28] 陈君, 隆继兰. 双中心 MOFs 衍生的 Co–ZnO@CN 纳米材料作为电化学催化剂用于氧还原反应的研究 [J]. *分子催化*, 2017, 37(5): 463–471.
 - CHEN J, LONG J L. Bi-centered MOFs-derived Co–ZnO@CN nano-material as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2017, 37(5): 463–471. (in Chinese)

Preparation of nitrogen-doped reduced graphite oxide coated metal cobalt composites as electrocatalysts for oxygen reduction

CHEN JuanSheng¹ YIN FengXiang^{1, 2, 3 *} HE XiaoBo^{2, 3} LI GuoRu²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164; 3. Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of composite of ZIF(ZnCo) and graphite oxide (GO) have been synthesized by using a mixing method, and the materials used as precursors to synthesize Co@ N-doped rGO catalysts at high temperatures. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), while X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the surface elements. The effects of varying the Zn and Co composition and the thermolysis temperature on the performance of the catalysts in the oxygen reduction reaction (ORR) were investigated. The results show that the catalyst is distributed in a layered manner with small metal clusters attached on the surface. The oxygen reduction performance of the catalyst initially increased and then decreased as the amount of metal (Zn and Co) was increased, and increased as the thermolysis temperature was increased. The ORR activity of the optimal catalyst had onset and half-wave potentials of 0.871 V and 0.804 V, respectively, in 0.1 mol/L KOH electrolyte. The activity stability was better than that of 20% Pt/C under the same test conditions.

Key words: metal-organic frameworks; graphite oxide; oxygen reduction reaction

(责任编辑:吴万玲)

氮掺杂还原氧化石墨包覆金属钴复合材料的 制备及其氧还原性能的研究

陈国生¹ 银凤翔^{1,2,3*} 何小波^{2,3} 李国儒²
(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 常州大学 石油化工学院 江苏省绿色催化材料与
技术重点实验室, 常州 213164; 3. 北京化工大学 常州先进材料研究院, 常州 213164)

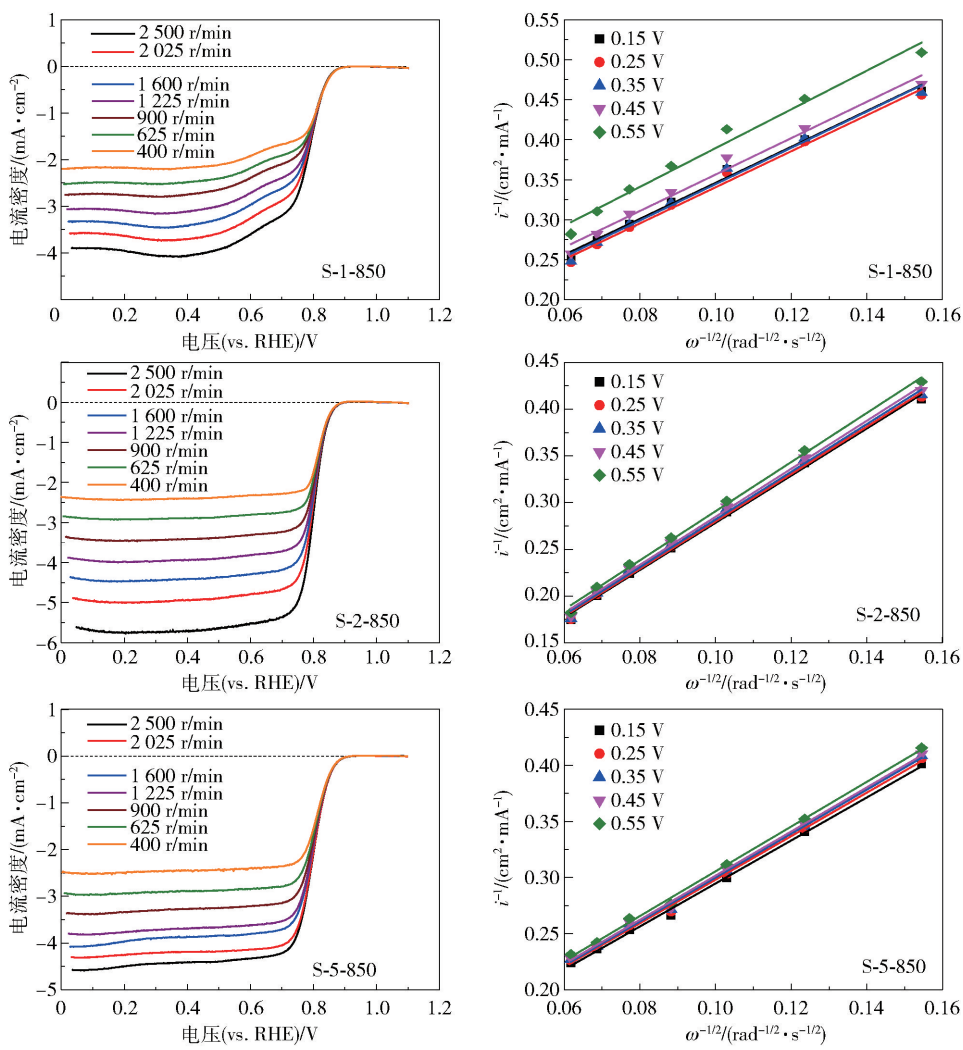


图 S1 催化剂 S-n-t 在不同转速下的 LSV 曲线及其在不同电压下的 K-L 曲线
Fig. S1 LSV curves of the S-n-t catalysts at different rotating speed and their K-L curves

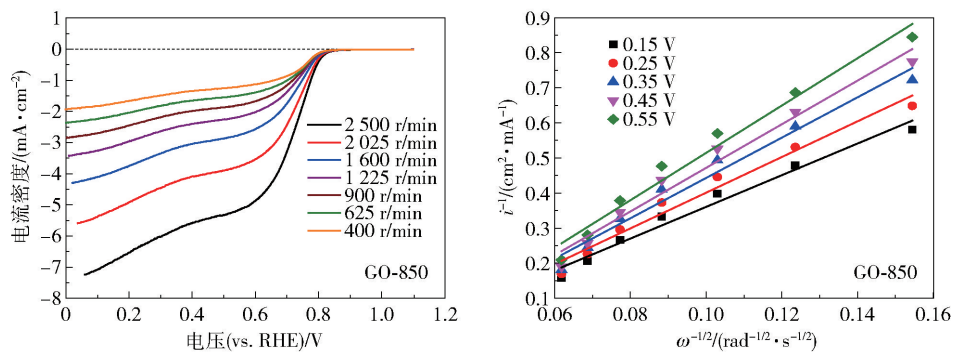


图 S2 催化剂 GO-850 在不同转速下的 LSV 曲线及其在不同电压下的 K-L 曲线

Fig. S2 LSV curves of GO-850 catalyst at different rotating speed and their K-L curves

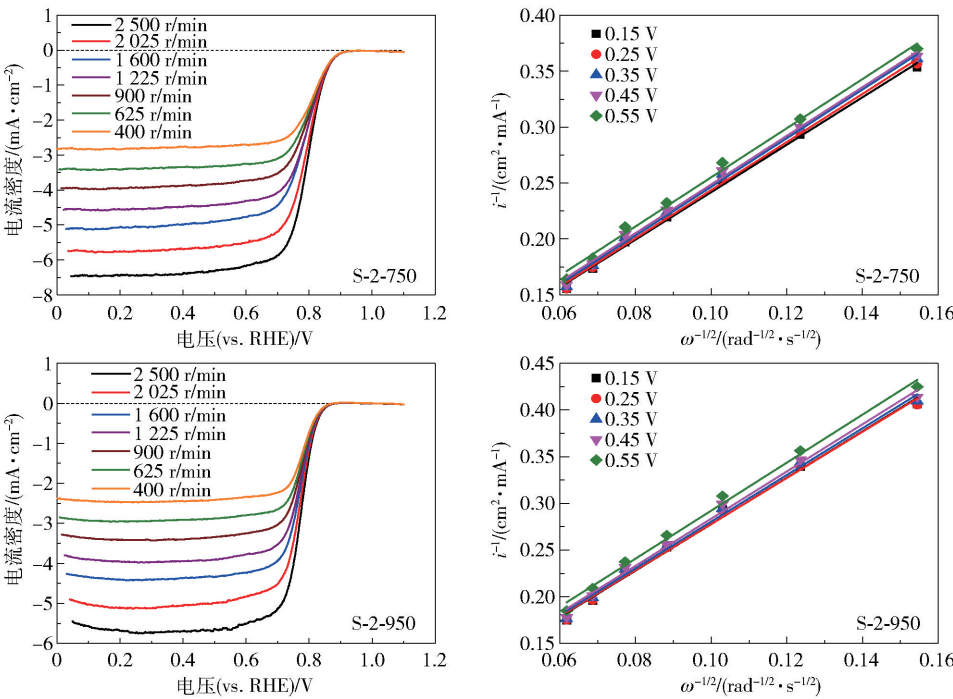


图 S3 催化剂 S-2-750 和 S-2-950 在不同转速下的 LSV 曲线及其在不同电压下的 K-L 曲线

Fig. S3 LSV curves of S-2-750 and S-2-950 catalysts at different rotating speed and their K-L curves

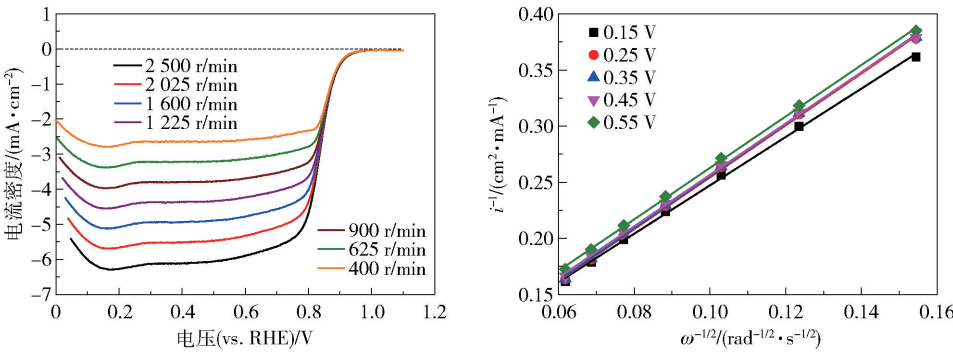


图 S4 20% Pt/C 在不同转速下的 LSV 曲线及其在不同电压下的 K-L 曲线

Fig. S4 LSV curves of 20% Pt/C at different rotating speed and their K-L curves