

2017-12-28

Cobalt-Based Nitrogen-Doped Carbon Non-Noble Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

Meng-xiu JIANG

Jing ZHANG

Yue-hua LI

Rong ZHANG

College of Chemistry and Chemical Engineering , Taiyuan University of Technology , Taiyuan 030024 , Shanxi , China; zhangrong@tyut.edu.cn

Recommended Citation

Meng-xiu JIANG, Jing ZHANG, Yue-hua LI, Rong ZHANG. Cobalt-Based Nitrogen-Doped Carbon Non-Noble Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 627-637.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170105

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170105

Artical ID:1006-3471(2017)06-0627-11

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 627-637

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钴/氮掺杂碳催化剂及其氧还原催化机理研究

姜孟秀, 张 晶, 李月华, 张 蓉*

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 以尿素做氮源、醋酸钴做金属源, 用湿法合并高温热处理法合成了钴/氮共掺杂碳的非贵金属氧还原催化剂 Co-N/C-T. 采用循环伏安(CV)法和线性扫描法(LSV)探究了氮源和金属源用量以及热处理温度对氧还原反应电催化活性的影响, 活性最好的催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 的峰电位达到 0.829V(vs. RHE), 接近商用 Pt/C 的活性, 但比商用 Pt/C 有更好的耐甲醇性和稳定性. 同时, 采用 SEM、TEM、BET、XRD 和 XPS 方法表征了催化剂结构和组分特征, 并提出催化剂可能的电催化活性氧还原反应机理.

关键词: 钴/氮共掺杂碳催化剂; 氧还原; 电催化作用; 活性位; 热处理

中图分类号: O646

文献标识码: A

在燃料电池的阳极氢氧化反应和阴极氧还原反应中, 氧还原反应的速率比氢氧化反应慢得多, 限制了燃料电池电化学能量转换的效率和性能. 目前, 铂基材料仍然是最有效的阴极催化剂. 但 Pt 成本高, 储量低, 对甲醇敏感, 寻找有效、耐用、便宜的非 Pt 催化材料已然成为这一领域努力的方向.

近几十年, 大量的研究集中在阴极氧还原电催化剂的开发方面. 其中, 过渡金属/氮共掺杂碳催化剂(TM-N/C)和氮掺杂碳催化剂(N/C)具有良好的性能和突出的稳定性吸引了众多关注^[1-9]. 由于过渡金属/氮共掺杂碳复合材料催化活性的原因尚不清楚, 因此, 关于此类催化剂的组成及制备方法、催化氧还原反应活性位的研究颇多, 也取得了一些进展^[7-10]. 对于燃料电池非贵金属氧还原催化剂的制备需具备以下四点: 1) 过渡金属源; 2) 氮源; 3) 碳源; 4) 高温热处理. 另一方面, 在此类非贵金属氧还原催化剂活性位的研究方面可达成一致的是: 1) 过渡金属, 碳, 氮同时存在对催化剂活性位的形成起着重要的作用; 2) 氮是活性位的重要组分; 3) Fe 或 Co 比其它过渡金属掺杂的催化剂活性要高. 但过渡金属在 TM-N/C 催化剂的催化活性中所起的作用仍然是有争议的^[17-18]. 有些认为, TM-N_x, 如 Co-N_{2/2} (Co 和吡啶 N) 和 Co-N₄ (吡咯

N) 是该催化剂的活性位^[19-21], 即金属是活性位的组成部分; 有些则认为, 石墨边缘处上的吡啶-N-C^[22-23] 和石墨层棱边上的石墨-N-C^[3,24] 是催化剂的活性位, 而金属并不是催化剂活性位的组成部分, 只是形成这些氮结构的催化剂. 量子力学计算和实验研究表明, 吡啶 N 在催化氧还原反应上有重要作用^[3,25].

为进一步弄清此类催化剂中金属的作用, 揭示催化剂中活性位的化学结构及其氧还原反应机理, 本文以尿素为氮源、醋酸钴为金属源, 活性炭 BP2000 为碳源, 用湿法制备催化剂前驱体、高温热处理法制备了金属钴/氮共掺杂碳的非贵金属催化剂 (记作 Co-N/C-T, T 为热处理温度), 探讨了氮源、金属源用量以及热处理温度对催化剂活性的影响. 然后将此催化剂 Co-N/C-T 制备成修饰电极, 基体电极为玻碳电极($\Phi 3$), 以此修饰电极为工作电极在三电极体系中, 用循环伏安法(CV)和线性扫描法(LSV)进行氧还原反应(ORR)的活性和耐甲醇性评估. 使用 SEM、TEM、BET、XRD 和 XPS 等方法表征了催化剂 Co-N/C-T 的结构, 并分析了催化剂 Co-N/C-T 可能的催化活性位点, 提出该催化剂催化氧还原反应可能的机理.

1 实验

1.1 试剂与仪器

收稿日期: 2017-01-05, 修订日期: 2017-03-03 * 通讯作者, Tel: 18636193129, E-mail: zhangrong@tyut.edu.cn

山西省自然科学基金项目(No. 2013011012-1)资助

浓硝酸(分析纯,北京化工厂);活性炭 BP2000 (> 99.99%,上海立升实业有限公司);尿素(Ur,分析纯,天津恒兴化学试剂制造有限公司);醋酸钴 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津苏庄化学试剂厂);氮气(纯度 99.99%)、氧气(纯度 99.9%);NaOH(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司)。

XRD 采用镍过滤 $\text{Cu } K_\alpha$ 辐射源 ($\text{Cu } K_\alpha, \lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 的 LabX-XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津);XPS 采用具有 $\text{Al}(148.6 \text{ eV})$ X 射线源的 XSAM800-XPS 光电子能谱仪,结合能用 $\text{Au}4f_{7/2} (84.00 \text{ eV})$ 校准(日本岛津);JSM-7001F 热场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社);JEM-2010 高倍率透射电子显微镜(日本电子光学公司),加速电压 200 kV,用于观测催化剂的纳米结构和形貌;Quadratorb 氮气吸脱附分析仪(美国康塔公司);循环伏安测试(CV)和线性扫描法(LSV)采用 CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

1.2 催化剂的制备与测试

1) 催化剂 Co-N/C-T 的制备

$\text{Co}_y\text{-N}_x\text{/C-T}$ 的合成过程具体如下:将一定量的尿素($x \text{ g}, x = 0.12, 0.24, 0.30, 0.60, 0.90$)超声溶解在 70 mL 无水乙醇中,然后加入 10 mL 含 $y \text{ g } \text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.00, 0.05, 0.13, 0.20, 0.25$) 的无水乙醇溶液,并继续超声混合,以形成 CoUr 复合物。随后,将 0.2 g 经预硝酸处理的活性炭 BP2000 缓慢加入到以上混合溶液中并继续超声分散以形成碳载复合物 CoUr/C ,过滤和干燥获得黑色固体。然后将此黑色固体放到陶瓷样品舟中,并放入管式炉住 N_2 流保护下,升高温度($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),在指定温度($T = 600, 700, 800, 900, 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)下煅烧 2 h。所得样品被记作 $\text{Co}_y\text{-N}_x\text{/C-T}$ 。

2) 电催化实验

电催化采用三电极体系:铂片为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,催化剂修饰玻碳电极作为工作电极(使用的玻碳电极直径为 6 mm,几何面积为 0.2826 cm^2)。经校正,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 电解液中,饱和甘汞电极(SCE)与 RHE 的电位相差 1.0154 V,即 $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. SCE}) + 1.0154 \text{ V}$ 。

修饰电极的制备^[26]:在研磨布上用氧化铝和水的糊浆将玻碳电极抛光成镜面状,并用去离子水冲洗,然后依次用丙酮,无水乙醇, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (1:1,

$v:v$) 溶液和蒸馏水超声清洗,在空气中干燥待用。称取 60 mg 催化剂 $\text{Co}_y\text{-N}_x\text{/C-T}$ 超声波分散在 1 mL THF 中,形成黑色悬浮液,用移液枪移取 $3.5 \mu\text{L}$ 黑色悬浮液到玻碳电极的抛光表面上,得到第一层涂层,在室温下干燥约 1 h,再将 $10 \mu\text{L}$ 聚苯乙烯溶液的 THF ($8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 涂覆在第一层涂层上,在室温下干燥过夜,得到催化剂 $\text{Co}_y\text{-N}_x\text{/C-T}$ 修饰电极,电极上催化剂的负载量为 $0.74 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

电催化实验在 N_2 或 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 电解液中、室温 ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) 下,循环伏安(CV)和线性扫描(LSV)实验均在修饰电极 CV 预扫描 15 周后正式记录数据。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和表面特征

图 1A 是碳载体 BP2000 的 SEM 照片,从图中可以看出,实验所用的活性炭 BP2000 的粒径 $15 \sim 20 \text{ nm}$,且从氮气吸脱附曲线(图 1E)可知,BP2000 是以微孔结构为主。图 1B 是催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}\text{/C-800}$ 的 SEM 照片,可见,经金属钴原子和氮原子的共掺杂,碳载体的规整度下降,催化剂形貌仍以纳米颗粒为主;从图 1C 催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}\text{/C-800}$ 的高倍率透射电镜照片(HRTEM)也可以看到钴和氮原子的明显掺杂进入碳载体中,图 1D 显示了催化剂中纳米金属钴(20 nm)的存在和石墨化的碳结构。这可能是由于,在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温热处理下,纳米金属 Co 与无定形碳相互作用促进了碳的石墨化转化。金属钴和含氮石墨化碳结构的共同存在对催化剂活性位点数量的增加有促进作用。另外,从图 1E 的碳载体 BP2000 和 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}\text{/C-800}$ 催化剂的氮吸脱附曲线和表 1 可以看出,掺杂后微孔的比表面积从 $1143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 $608 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而外层中孔的比表面没有大的变化,说明掺杂的金属 Co 和 N 主要进入碳的微孔内,这使得催化剂的活性位点更加分散,有利于更好地提高催化剂的活性。尽管催化剂的比表面积比 BP2000 的有所减小,但与文献^[27-28]中同类催化剂相比较, $885 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积仍然是较大的,故催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}\text{/C-800}$ 表现出良好的催化性能。

2.2 尿素用量对催化剂 ORR 性能的影响

为探究尿素(Ur)用量对催化剂 Co-N/C-T 催化 ORR 活性的影响,本文制备了不同 Ur 用量的 $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_x\text{/C-800}$ 催化剂,该催化剂修饰电极在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液中测得的 CV 曲线

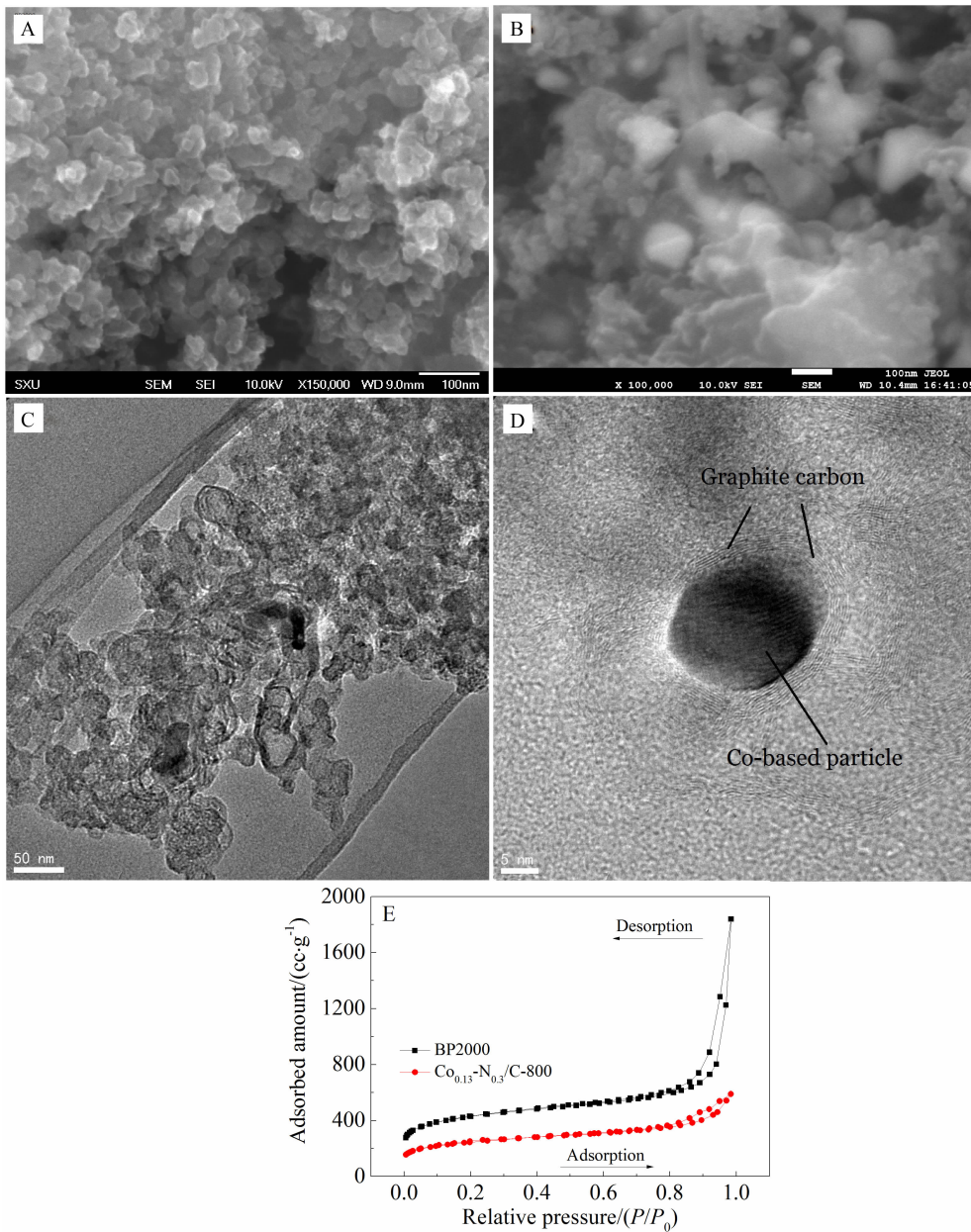


图 1 A. 碳载体 BP2000 的 SEM 照片; B. 催化剂 Co_{0.13}-N_{0.3}/C-800 的 SEM 照片; C-D. HRTEM 照片; E. 碳载体 BP2000 和催化剂 Co_{0.13}-N_{0.3}/C-800 的氮气吸脱附曲线

Fig. 1 SEM image of BP2000 (A); SEM (B) and HRTEM (C, D) images of Co_{0.13}-N_{0.3}/C-800 catalyst; E. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of BP2000 and Co_{0.13}-N_{0.3}/C-800 catalyst

表 1 碳载体 BP2000 和催化剂 Co_{0.13}-N_{0.3}/C-800 的氮气吸脱附分析

Tab. 1 Summary of results obtained from nitrogen adsorption/desorption analyses

Sample	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{ext}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{mic}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{mic}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
BP2000	1560	417	1143	0.51
Co _{0.13} -N _{0.3} /C-800	885	277	608	0.278

如图 2A 所示,图中显示了当尿素用量从 0.12 g 增至 0.9 g 时,还原电流变化不明显,即 Ur 在此用量范围内对催化剂 Co-N/C-T 催化 ORR 活性的影响不明显。

此外,选择催化剂 Co_{0.25}-N_{0.3}/C-800 与载体活性炭 BP2000 做了 XPS 表征。图 2B 是两者的 XPS 全谱图,从图 2B 看出,载体活性炭只包含碳和氧两种元素,而 Co_{0.25}-N_{0.3}/C-800 催化剂的表面组成包括

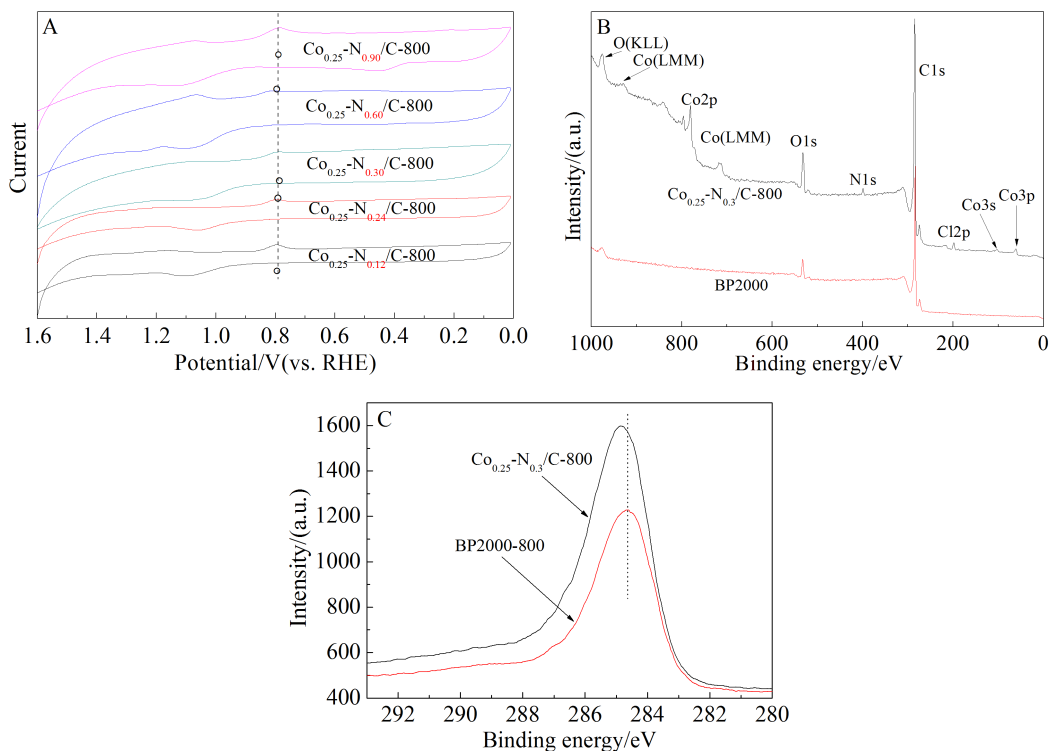


图 2 A. 催化剂 $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_x/\text{C-800}$ 的 CV 曲线(扫描速率: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); B. $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_{0.30}/\text{C-800}$ 和 BP2000 的 XPS 全谱图; C. $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_{0.30}/\text{C-800}$ 和 BP2000-800 的 C1s XPS 谱图

Fig. 2 A. CVs of $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_x/\text{C-800}$ in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution (Scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); B. XPS spectra of the $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_{0.30}/\text{C-800}$ and BP2000; C. XPS spectra of C1s for $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_{0.30}/\text{C-800}$ and BP2000-800

C,N,O 和 Co 四种元素,其含量分别为 87.23、1.98、8.87 和 1.92. 图 2C 是 $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_{0.30}/\text{C-800}$ 催化剂和 800°C 热处理的 BP-2000 的 C1s XPS 窄谱图,由图看出,与 BP2000 的 C1s 峰相比, $\text{Co}_{0.25}\text{-N}_{0.30}/\text{C-800}$ 的 C1s 峰向高结合能处移动了 1.15 eV,且峰变宽,这说明在催化剂中 C 原子(285 eV)已经与高结合能的 N 原子(390~408 eV)结合形成了 C-N 结构,即氮原子成功掺杂进入碳载体结构中,且碳原子和氮原子之间的相互作用也有助于 C1s 峰的变宽^[7].

2.3 钴用量对催化剂 ORR 性能的影响

为探究金属钴对催化剂 Co-N/C-T 电催化 ORR 活性的影响,本文制备了不同醋酸钴用量的催化剂 $\text{Co}_y\text{-N}_{0.30}/\text{C-800}$,其 CV 曲线如图 3A 所示.当醋酸钴用量小于 0.13 g 时,氧还原峰电位随着醋酸钴用量增加而电位正移,超过 0.13 g 时,峰电位负向偏移.显然,当醋酸钴的量为 0.13 g 时,氧还原峰电位最高,这说明 Co 含量突出影响着催化剂的 ORR 活性.

图 3B 是 $\text{Co}_y\text{-N}_{0.30}/\text{C-800}$ 的 XRD 谱图.从图中可见,该催化剂在 24.7° 、 44.5° 、 51.5° 和 76° 处有四

个衍射峰.随着前驱体中乙酸钴用量(催化剂中 Co 掺杂量)的增加, 24.7° 处石墨 G(002)^[29] 变弱,说明活性炭中局部石墨结构受到破坏;而 44.5° 和 51.5° 处的衍射峰变强,且在钴用量为 0.13 g 时达到最强.根据文献报道, 44.5° 和 51.5° 处的衍射峰可能对应于 Co_4N 平面和金属 Co ^[30-31], 76° 处的衍射峰对应着 $\alpha\text{-Co}(220)$ (PDF 89-4307).

2.4 热处理温度对催化剂 ORR 性能的影响

图 4A 是不同热处理温度下的催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-T}$ ($T = 600 \sim 1000^\circ\text{C}$) 催化氧还原的 CV 曲线.随着温度从 600°C 升至 800°C ,峰电位正移,催化活性增大,温度从 800°C 升至 1000°C ,峰电位又开始下降,活性降低.可见,热处理温度为 800°C 时催化剂的活性最好.

图 4B 是催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-T}$ ($T = 600 \sim 1000^\circ\text{C}$) 的 XRD 谱图.在 24.7° 、 44.5° 、 51.5° 和 76° 四个衍射峰中,其中 24.7° 处的 G(002) 峰只在 600°C 时出现,在 700°C 以上消失,表明热处理温度超过 700°C 时,催化剂的石墨晶体结构破坏.在 44.5° 和 51.5° 处的衍射峰在 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内均有

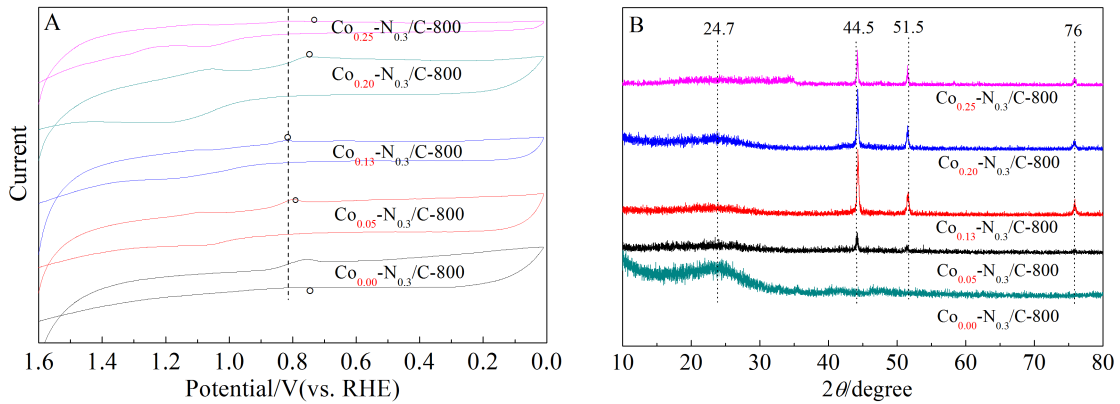


图 3 A. 催化剂 $\text{Co}_y\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中的 CV 图(扫描速率为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); B. $\text{Co}_y\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 的 XRD 谱图

Fig. 3 A. CVs of $\text{Co}_y\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution (scan rate: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); B. Typical XRD patterns of $\text{Co}_y\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$

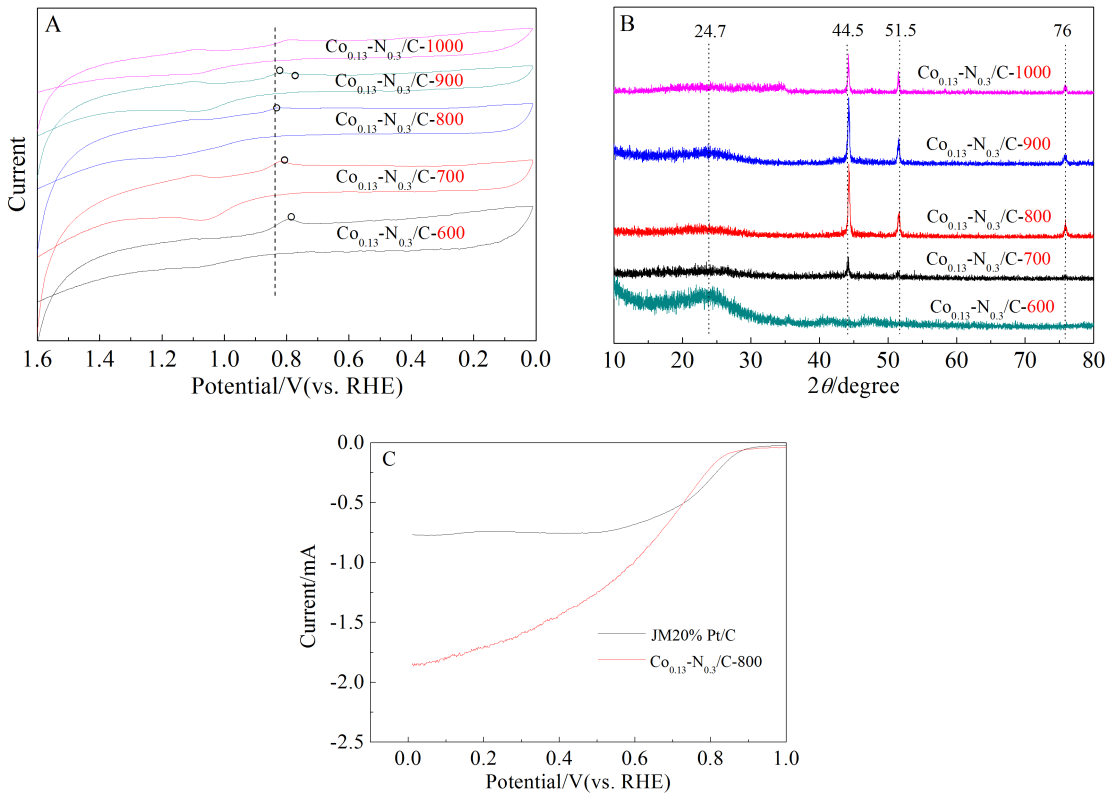


图 4 A. 催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-T}$ ($T = 600 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) 的 CV 曲线, 扫描速率: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B. $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-T}$ ($T = 600 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) 的 XRD 谱图; C. 催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 和 JM20\% Pt/C 的 LSV 曲线, 扫描速率: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 转速: $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

Fig. 4 A. CVs for ORR at $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-T}$ ($T = 600 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), Scan rate: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B. XRD patterns of $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-T}$ ($T = 600 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$); C. LSVs of $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ and JM20\% Pt/C in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution at a potential scan rate of $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and the rotation speed of $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

出现,而在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时衍射强度达到最强,对应的催化剂活性也是最高的(如图 4A 所示). 金属钴的衍射峰 $\text{Co}(220)$ 也出现在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始,并且从 $800 \text{ }^\circ\text{C}$

升高到 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Co}(220)$ 衍射峰也随之增强,表明催化剂中金属钴的含量随着温度的升高而增加,可能是由于过量的金属钴沉积在催化剂上也

阻碍了催化剂的 ORR 活性. Co(220)处的峰随温度增强, 而 44.5°和 51.5°处的衍射峰在 800 °C 时达到最强, 说明 44.5°和 51.5°处的衍射峰除了金属 Co(111)和 Co(200)还叠加了 Co-N 的峰, 因为二者在此处衍射峰的 2θ 值很接近, 800 °C 的热处理温度有利于形成可能的催化活性位 Co-N. 另外, 从图 4B 看出, 在温度达到 700 °C 是开始形成 Co-N 活性位, 800 °C 时活性位达到最多, 当温度进一步升高时, 活性位有可能又被分解破坏.

图 4C 是制备的催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 和商用 Pt/C 的 LSV 曲线图. 由图可知, 本文所制备的最佳催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 的起始电位比 JM20% Pt/C 催化剂稍低, 但极限电流却比 JM20% Pt/C 催化剂的大. 可见, 所制备的催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 具有较好的氧还原反应活性.

2.5 催化剂的活性位及反应机理

为更好地了解催化剂 Co-N/C-800 的活性位结

构, 本文将 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 催化剂与纯载体 BP2000-800、不含氮源的 $\text{Co}_{0.13}\text{-C-800}$ 和不含钴源的 $\text{N}_{0.3}/\text{C-800}$ 三种材料做了 CV 曲线对比, 如图 5A 所示. 从图 5A 看出, 当氮原子引入活性炭 BP2000-800 得到 $\text{N}_{0.3}/\text{C-800}$ 时, 其 CV 的峰电位明显正移, 即 ORR 活性大幅提高, 原因是在 $\text{N}_{0.3}/\text{C-800}$ 中形成了活性位 N-C 结构^[32]; 当钴原子引入活性炭 BP2000-800 得到 $\text{Co}_{0.13}\text{-C-800}$ 时, 其峰电位也有明显正移, 活性提高, 原因是催化剂在高温下形成钴的氧化物^[33]. 重点是, 当把金属钴和氮原子同时引入载体 BP2000-800 得到 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 催化剂时, $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 表现出比 $\text{N}_{0.3}/\text{C-800}$ 和 $\text{Co}_{0.13}\text{-C-800}$ 更正的峰电位, 即 ORR 催化活性显著提高. 这也进一步说明, Co 和 N 的同时存在对催化活性起着决定性的作用, 即上述已证实的 Co-N 结构很可能是催化剂 Co-N/C-T 不可或缺的活性位之一.

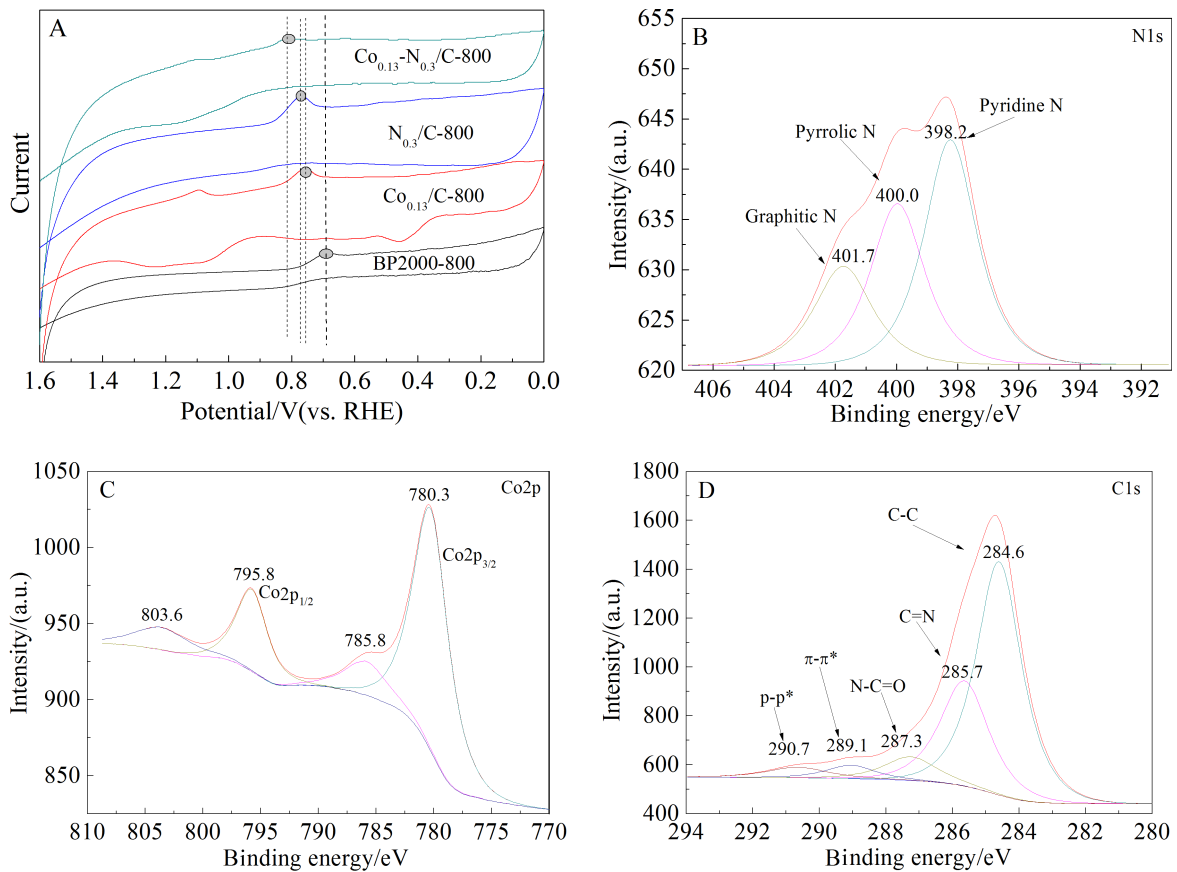


图 5 A. 催化剂 BP2000-800, $\text{Co}_{0.13}\text{-C-800}$, $\text{N}_{0.3}/\text{C-800}$ 和 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 的 CV 图 (扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 的高分辨率 N1s(B), Co2p(C), C1s(D) XPS 图谱

Fig. 5 A. CVs of BP2000-800, $\text{Co}_{0.13}\text{-C-800}$, $\text{N}_{0.3}/\text{C-800}$ and $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ with a sweep rate $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and high-resolution XPS N1s (B), Co2p (C), C1s (D) spectra of $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$

图 5B 是 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 的高分辨率 N1s XPS 谱图, 去卷积拟合得到 398.5 eV, 400.2 eV 和 401.6 eV 的三个峰. 398.5 eV 处的具有较低结合能的衍射峰对应于吡啶氮^[34-35], 其在 N1s XPS 中占比例最大, 因此, 吡啶型-N-C 可被认为是构成活性位的主要部分^[32]; 400.2 eV 和 401.6 eV 分别归属于吡咯型-N 和石墨型-N 原子. 在 Co2p XPS 谱图(5C) 中, 在 780.6 eV 和 796.1 eV 处的衍射峰归属于 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$, 785.6 eV 和 803.6 eV 处是两个主峰的卫星峰. 其中 780.6 eV 的主峰由 Co-N 和 Co-N-C 结构产生^[36-37], 这也表明 Co 与 N 成功结合; 在 796.1 eV 处的衍射峰应由 Co_3O_4 或 CoO 产生^[33]. 图 5D 是 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 的 C1s XPS 谱图, 拟合得到 284.6、285.7、287.3、289.1、290.7 eV 的 5 个峰, 这分别对应于 C-C、C=N、N-C=O、 $\pi\text{-}\pi^*$ 和 p-p^* ^[38-39], 说明 N 掺杂到了活性碳结构中.

综上所述, 通过高温热处理碳载钴、氮前驱体成功地将 N 和 Co 原子掺杂于载体中制备获得催化剂 Co-N/C-T. N 和 Co 原子分别来自尿素和醋酸

钴的转移^[40-42]. 因此, 具有孤电子的吡啶型-N 可作为良好的配体有效地稳定 Co, 形成 Co-N(吡啶)-C 结构, 而 Co-N-C 可能是除 Co-N 和吡啶型 -N-C 之外最有效的活性位结构, 在 Co-N-C 结构中, 由于 Co 与 N 的结合使得 N-C 结构中的电子进一步偏离 C 端, 而流向 Co 端, 导致 C 端的电子云密度比在 N-C 结构中下降的更多, 即 C 原子的正电性更加集中, 有利于 O_2 的吸附还原.

图 6A 是不同扫描速率下 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的 CV 曲线, 从图 6A 看出, 在 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 修饰电极上, 氧的还原峰电流随着扫描速率的增加而增大. 图 6B 是氧还原峰电位 E_p 对 $\ln v$ 的关系图, 由图看出, 氧的还原峰电位随扫描速率的增大而负移. 图 6C 是氧还原峰电流 (i_p) 对扫描速率的平方根 ($v^{1/2}$) 的变化关系图. $i_p\text{-}v^{1/2}$ 的线性关系表明电催化氧化还原过程由 O_2 的扩散过程控制. 在扩散控制的情况下, 峰电流 (i_p) 和峰电位 (E_p) 与扫描速率 (v) 的关系如下^[43]:

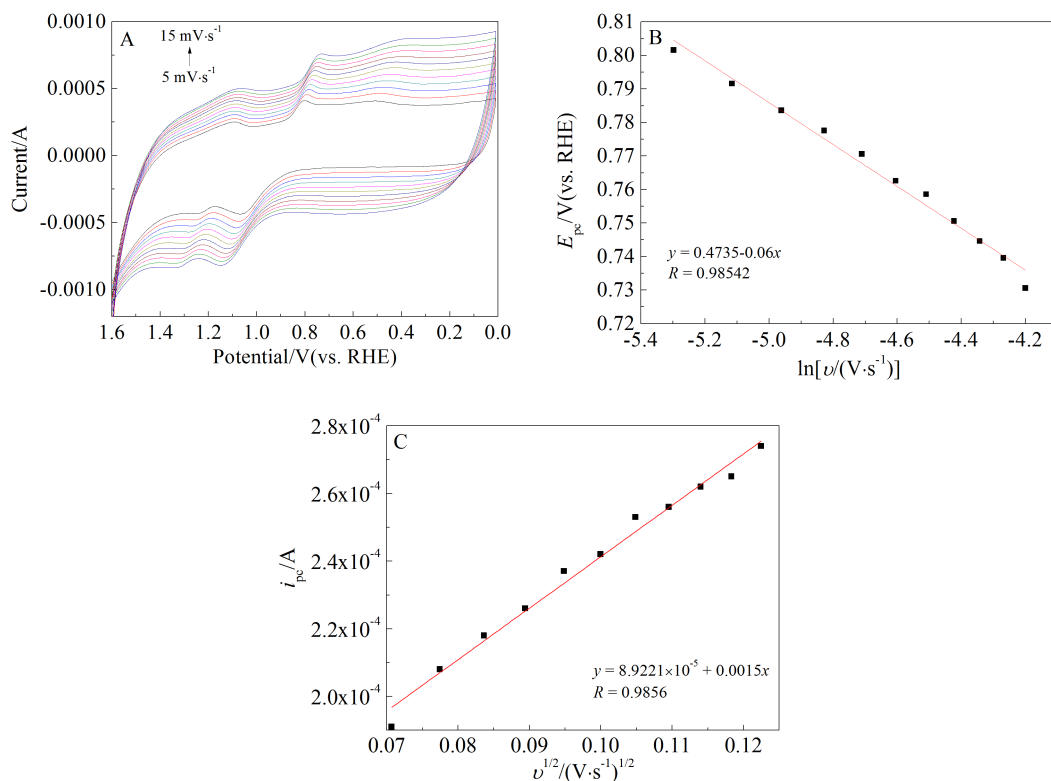


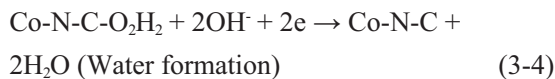
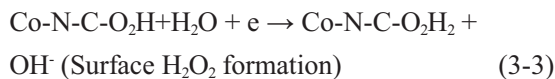
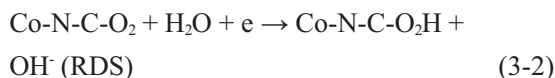
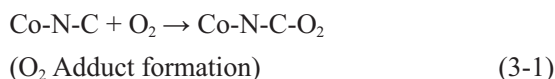
图 6 A. $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中在不同扫描速率 ($5 \sim 15 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下的 CV 图; B. 峰电位 E_p 对 $\ln v$ 的变化关系; C. 峰电流 i_p 对 $v^{1/2}$ 的变化关系

Fig. 6 A. CVs of the $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution at scan rates of $5 \sim 15 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B. Plot of E_p versus $\ln v$; C. Plot of reduction peak currents (i_p) versus the square root of scan rate ($v^{1/2}$)

$$E_p = \frac{RT}{2 \alpha n_\alpha F} \cdot \ln v + A \quad (1)$$

$$i_p = 0.4958 n F A C_0 \left(\frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \right)^{1/2} \cdot V^{1/2} \cdot D_0^{1/2} \quad (2)$$

α 为阴极的转移系数; n_α 为速率控制步骤中的电子转移数; n 为电子迁移总数; A 为电极面积; C_0 为电解质水溶液的氧饱和浓度 ($1.25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$); D_0 为氧的扩散系数 ($2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)^[43]. 得出 $\alpha n_\alpha = 0.214$, $n = 3.7$. 这表明, $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 催化剂上的电催化 ORR 过程是 $2e$ 和 $4e$ 转移的混合过程, 但以 $4e$ 转移为主, 即这里的氧还原反应主要是将 O_2 转变为 H_2O 的绿色过程. 因此, Co-N/C-T 催化 ORR 可能的机理如下:



根据以上讨论, 本文提出催化剂 Co-N/C-T 的主要活性位 Co-N-C 结构及催化氧还原机理. 碳原子与电负性较大的吡啶-N 结合使碳原子上的电子缺乏, 当钴与吡啶-N 键合后进一步增强碳原子的缺电子性. 此时, 富电子的 O_2 易于吸附在缺电子的碳上形成吸附加合物 (见式 3-1), 随后吸附 O_2 的 Co-N-C-O_2 转移一个电子形成过氧化物中间体

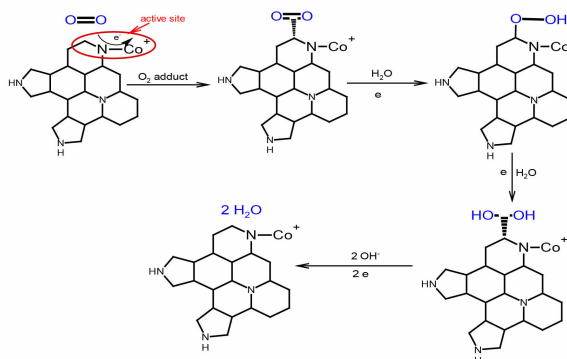


图 7 催化剂 Co-N/C-T 催化 ORR 的 $4e$ 路径的示意图
Fig. 7 The sketch of $4e$ path of ORR catalyzed by Co-N/C-T catalyst

$\text{Co-N-C-O}_2\text{H}$ (见式 3-2), 这是整个反应的速控步骤. 此中间体进一步还原 (见式 3-3 和 3-4) 转移 $2e$ 或 $4e$ 生成相应的产物. 具体过程如图 7 所示.

2.6 催化剂的耐甲醇性

图 8 是催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ (A) 和 20% JM Pt/C 催化剂 (B) 在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液、 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中的 CV 图. 与 20% JM Pt/C 催化剂 (图 8B) 相比, 催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ (图 8A) 对氧还原反应不仅有较好的催化活性, 而且具有优异的耐甲醇性能.

2.7 催化剂的稳定性

图 9 是催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中扫描 15 周与连续扫描 1000 周之后的 CV 曲线的对比图. 由图可知, 循环

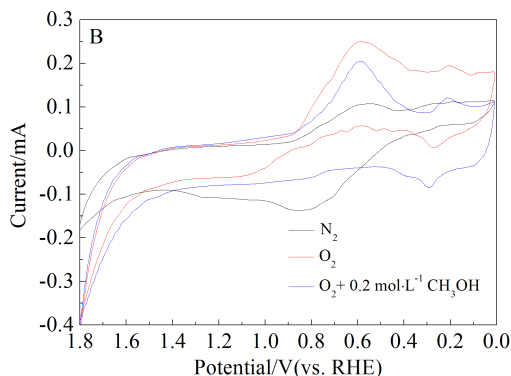
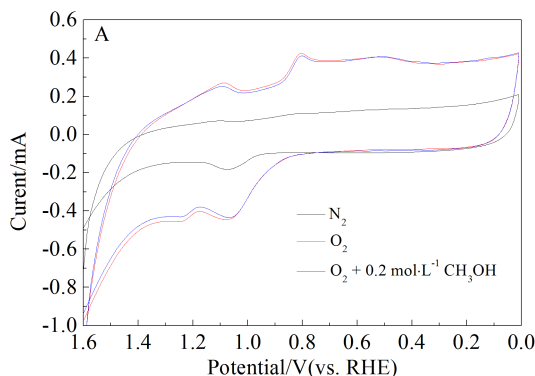


图 8 催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ (A) 和 JM 20% Pt/C (B) 催化剂在 N_2 饱和与 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中的 CV 图, 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 8 CVs on the $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ catalyst (A) and JM 20% Pt/C commercial catalyst (B) in N_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution or O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ solutions (sweep rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

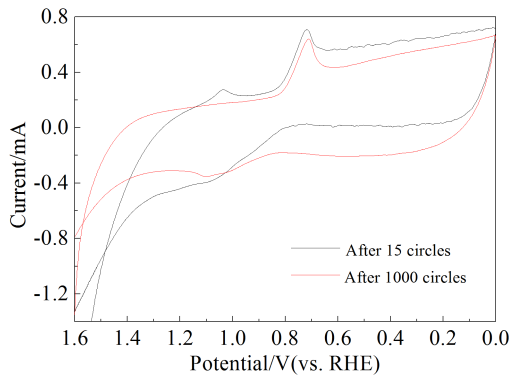


图 9 催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中分别循环 15 周与 1000 周之后的 CV 曲线对比图(扫描速率为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 9 CVs on the $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ catalyst after 15 cycles and 1000 cycles in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution (sweep rate: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

1000 周之后, 催化剂的峰电位及峰电流与初始时相差不大, 这说明催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 的稳定性非常好。

3 结论

本文通过高温热处理碳载钴、氮前驱体合成了 $\text{Co}_x\text{-N}_y/\text{C-T}$ 催化剂, 其中醋酸钴用量对其催化 ORR 活性影响最大, 优化条件下制备的催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 对氧还原反应具有最佳催化活性。SEM、TEM 观测和 BET 曲线表明, 制备的催化剂是纳米级尺寸, 且比表面积较大, 经处理后出现石墨层结构。XRD 和 XPS 表征结果表明, N 和 Co 原子成功掺杂进入催化剂结构中。电催化实验结果表明, 该催化剂对氧还原反应具有良好的催化活性, Co-N-C 可能是催化剂的主要活性位, 并基于 Co-N-C 活性位结构提出电催化氧还原反应的机理主要以 $4e$ 转移为主, 即将 O_2 转化为 H_2O 的过程。与 JM20%Pt/C 催化剂相比, 所制备的最佳催化剂 $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.3}/\text{C-800}$ 具有更好的耐甲醇性和稳定性。

参考文献(References):

[1] Calle-Vallejo F, Martí nez J I, Rossmeisl J. Density functional studies of functionalized graphitic materials with late transition metals for oxygen reduction reactions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(34): 15639-15643.

[2] Chen R, Li H, Chu D, et al. Unraveling oxygen reduction reaction mechanisms on carbon-supported Fe-phthalocya-

nine and Co-phthalocyanine catalysts in alkaline solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (48): 20689-20697.

[3] Ikeda T, Boero M, Huang S F, et al. Carbon alloy catalysts: Active sites for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(38): 14706-14709.

[4] Lee D H, Lee W J, Lee W J, et al. Theory, synthesis, and oxygen reduction catalysis of Fe-porphyrin-like carbon nanotube [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(17): 175502-175505.

[5] Lee K R, Lee K U, Lee J W, et al. Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12 (8): 1052-1056.

[6] Lefèvre M, Dodelet J P. Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane fuel cell conditions: Determination of the amount of peroxide released during electroreduction and its influence on the stability of the catalysts [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(19): 2749-2760.

[7] Liu G, Li X, Ganesan P, et al. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 93(1): 156-165.

[8] Li X G, Liu G, Popov B N. Activity and stability of non-precious metal catalysts for oxygen reduction in acid and alkaline electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19): 6373-6378.

[9] Li X G, Popov B N, Kawahara T, et al. Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (4): 1717-1722.

[10] Ganesan S, Leonard N, Barton S C. Impact of transition metal on nitrogen retention and activity of iron-nitrogen-carbon oxygen reduction catalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(10): 4576-4585.

[11] Kim D W, Li Q L, Saito N. The role of the central Fe atom in the N_4 -macrocyclic structure for the enhancement of oxygen reduction reaction in a heteroatom nitrogen-carbon nanosphere [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(28): 14905-14911.

[12] Yan X H, Xu B Q. Mesoporous carbon material co-doped with nitrogen and iron (Fe-N-C): High-performance cathode catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (23): 8617-8622.

[13] Srinivasu K, Ghosh S K. Transition metal decorated graphene: An efficient catalyst for oxygen reduction reac-

- tion[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117 (49): 26021-26028.
- [14] Zhang H J, Li H L, Li X T, et al. Porolyzing cobalt diethylenetriamine chelate on carbon (CoDETA/C) as a family of non-precious metal oxygen reduction catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39 (1): 267-276.
- [15] Chen J Y, Cui X Q, Zheng W T. The role of trace Fe in Fe-N-doped amorphous carbon with excellent electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction[J]. Catalysis Communications, 2015, 60: 37-41.
- [16] Qian Y D, Du P, Wu P, et al. Chemical nature of catalytic active sites for the oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon-supported non-noble metal catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(18): 9884-9896.
- [17] Bezerra C W B, Zhang L, Lee K, et al. A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(15): 4937-4951.
- [18] Thorum M S, Hankett J M, Gewirth A A. Poisoning the oxygen reduction reaction on carbon-supported Fe and Cu electrocatalysts: Evidence for metal-centered activity[J]. Journal Physical Chemistry Letters, 2011, 2(4): 295-298.
- [19] Lefèvre M, Dodelet J P, Bertrand P. Molecular oxygen reduction in PEM fuel cells: Evidence for the simultaneous presence of two active sites in Fe-based catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106 (34): 8705-8713.
- [20] Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells[J]. Nature, 2006, 443 (7107): 63-66.
- [21] Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, etc. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells[J]. Science, 2009, 324(5923): 71-74.
- [22] Mo Z Y, Liao S J, Zheng Y Y, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon nanotube arrays and their catalysis towards cathodic oxygen reduction in acidic and alkaline media[J]. Carbon, 2012, 50(7): 2620-2627.
- [23] Byon H R, Suntivich J, Crumlin E J, et al. Fe-N-modified multi-walled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in acid[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(48): 21437-21445.
- [24] Niwa H, Horiba K, Harada Y, et al. X-ray absorption analysis of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187 (1): 93-97.
- [25] Liu G, Li X G, Ganesan P, et al. Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(8): 2853-2858.
- [26] Gomathi A, Reshma S, Rao C N R. A simple urea-based route to ternary metal oxynitride nanoparticles[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(1): 72-76.
- [27] Zhao C Y(赵灿云), Huang L(黄林), You Y(尤勇), et al. Recycling MF Solid Waste into mesoporous nitrogen-doped carbon with iron carbide complex in graphitic layers as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2016, 22(2): 176-184.
- [28] Chen C(陈驰), Zhou Z Y(周志有), Zhang X S(张新胜), et al. Synthesis of Fe, N-doped graphene/carbon black composite with high catalytic activity for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2016, 22(1): 25-31.
- [29] Liu Z Y, Zhang G X, Lu Z Y, et al. One-step scalable preparation of N-doped nanoporous carbon as a high-performance electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. Nano Research, 2013, 6(4):293-301.
- [30] Oda K, Yoshio T, Oda K. Preparation of Co-C films by radio-frequency sputtering[J]. Journal of Materials Science Letters, 1990, 9(11): 1319-1321.
- [31] Luigi O, Alessandro H A, Monteverde V, et al. Activity of Co-N multi walled carbon nanotubes electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid conditions[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 296-307.
- [32] Rao C V, Cabrera C R, Ishikawa Y. In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(18): 2622-2627.
- [33] Kónya Z, Kiss J, OszkóA, et al. XPS characterisation of catalysts during production of multiwalled carbon nanotubes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001, 3: 155-158.
- [34] Pels J R, Kapteijn F, Moulijn J A, et al. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis[J]. Carbon, 1995, 33(11): 1641-1653.
- [35] Xu F, Minniti M, Barone P, et al. Nitrogen doping of single walled carbon nanotubes by low energy ion implantation[J]. Carbon, 2008, 46(11): 1489-1496.
- [36] Morozan A, Jegou P, Jusselme B, et al. Electrochemical performance of annealed cobalt-benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction reaction[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(48): 21600-21607.
- [37] Yuasa M, Yamaguchi A, Itsuki H, et al. Modifying carbon particles with polypyrrole for adsorption of cobaltions as electrocatalytic site for oxygen reduction[J]. Materials

- Chemistry, 2005, 17(17): 4278-4281.
- [38] Soin N, Roy S S, Karlsson L, et al. Sputter deposition of highly dispersed platinum nanoparticles on carbon nano tube arrays for fuel cell electrode material[J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(5): 595-598.
- [39] Su F B, Tian Z Q, Poh C K, et al. Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanospheres as an electrocatalyst for fuel cells[J]. *Materials Chemistry*, 2010, 22(3): 832-839.
- [40] Yang S B, Feng X L, Wang X C, et al. Graphene-based carbon nitride nanosheets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(23): 5339-5343.
- [41] Byon H R, Suntivich J, Shao-Horn Y. Graphene-based non-noble-metal catalysts for oxygen reduction reaction in acid[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(15): 3421-3428.
- [42] Wen Z H, Wang X C, Mao S, et al. Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(41): 5610-5616.
- [43] Zhang R, Ma J H, Wang W Y, et al. Zeolite-encapsulated M (Co, Fe, Mn) (SALEN) complexes modified glassy carbon electrodes and their application in oxygen reduction[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 643(1/2): 31-38.

Cobalt-Based Nitrogen-Doped Carbon Non-Noble Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

JIANG Meng-xiu, ZHANG Jing, LI Yue-hua, ZHANG Rong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Transition metal-nitrogen co-doped carbon catalysts have attracted significant attention because of their reasonable activity and remarkable selectivity toward oxygen reduction reaction (ORR) as cathodic reaction in fuel cells. However, the role of transition metal in the active sites of the catalysts still is uncertain. In this work, the $\text{Co}_x\text{-N}_y/\text{C-T}$ catalysts were prepared with BP2000 as a carbon source, urea (Ur) as a nitrogen source and $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as a metal precursor by a simple chemical method. Meanwhile, in order to optimize the ORR activity, the catalysts were synthesized with different amounts of Co and urea, and heat-treated at different temperatures from 600 ~ 1000 °C. SEM, TEM, BET, XRD and XPS techniques were used to characterize the catalysts in terms of structures and compositions, as well as the catalytic active sites. CV and LSV were measured to compare the ORR activity and to obtain the electron transfer number. The peak potential for oxygen reduction was approximately 0.829 V (vs. RHE) on the optimum $\text{Co}_{0.13}\text{-N}_{0.2}/\text{C-800}$ catalyst in an alkaline electrolyte. The results indicated that Co-N-C was potentially catalytic active site and responsible for the ORR catalytic activity in an alkaline electrolyte. The overall electron transfer number for ORR catalyzed by the optimum Co-N/C catalyst was determined to be 3.7, suggesting that the ORR catalyzed by Co-N/C was a mixture of 2- and 4-electron transfer pathways, dominated by a 4-electron transfer process. Furthermore, the $\text{Co}_x\text{-N}_y/\text{C-T}$ catalysts also exhibited excellent methanol tolerance and stability.

Key words: cobalt-based nitrogen-doped carbon catalyst; electrocatalysis; oxygen reduction reaction; catalytic active site; heat-treatmentx