

2018-12-28

Caging Porous Co-N-C Nanocomposites in 3D Graphene as Active and Aggregation-Resistant electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction

Lu-yang XIU

Meng-zhou YU

Peng-ju YANG

Zhi-yu WANG

Jie-shan QIU

Recommended Citation

Lu-yang XIU, Meng-zhou YU, Peng-ju YANG, Zhi-yu WANG, Jie-shan QIU. Caging Porous Co-N-C Nanocomposites in 3D Graphene as Active and Aggregation-Resistant electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(6): 180847.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180847

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss6/22>

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.180847

Article ID:1006-3471(2018)06-0715-11

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 715-725

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于内嵌钴/氮掺杂多孔碳三维石墨烯笼的 抗团聚高效氧还原电催化剂

修陆洋, 于梦舟, 杨鹏举, 王治宇*, 邱介山*

(精细化工国家重点实验室, 辽宁省能源材料化工重点实验室, 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 氧还原反应是决定燃料电池、金属-空气电池等多种新型清洁能源存储与转化技术之性能与应用的关键反应。铂及其合金是目前催化活性最好的氧还原反应催化剂, 但其高昂的成本限制了规模化应用。在小尺寸效应作用下, 微纳米结构催化剂颗粒在电极制备与电化学反应过程中的团聚限制了催化剂本征催化活性的充分发挥。本文基于喷雾热解技术, 发展了一种基于内嵌钴/氮掺杂多孔碳三维石墨烯笼的高活性、抗团聚非贵金属氧还原反应催化剂。此结构中, 金属有机骨架化合物 ZIF-67 衍生的钴/氮掺杂多孔碳纳米结构是催化氧还原反应的活性中心, 包覆其外的三维石墨烯笼不仅可在钴/氮掺杂碳纳米结构之间构建连续的三维载流子传导网络, 且可高效抑制其在催化剂制备与电化学反应过程中的团聚与活性损失。在碱性电解液中, 此类非贵金属催化剂表现出可与铂基催化剂媲美的氧还原反应活性和优异的稳定性。

关键词: 氧还原反应; 电催化剂; 钴/氮掺杂碳; 三维石墨烯; 喷雾干燥

中图分类号: O646

文献标识码: A

发展绿色、高效的可再生能源存储与转化技术是人类社会应对全球化能源与环境危机的重大战略需求^[1-3]。以氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 为核心反应的燃料电池、金属-空气电池是当前最具发展前景的新型清洁能源存储与转化技术体系之一^[4-8]。氧还原反应是 O_2 在阴极表面得到电子被还原为 H_2O (酸性电解液) 或 OH^- (碱性电解液) 的过程, 涉及 O_2 溶解扩散与吸附、多电子还原、产物脱附与扩散过程等多步骤反应, 其反应能量势垒高, 过程动力学速率缓慢, 亟需使用高效的催化剂以提高其效率^[9]。铂及其合金是目前催化活性最好的氧还原反应催化剂, 但其大规模商业化应用仍受限于诸多问题: 1) 铂是贵金属, 在自然界中储量低, 价格昂贵; 2) 铂在氧还原反应过程中的团聚、迁移、脱落、溶解与再生长降低催化剂稳定性; 3) 铂基催化剂抗 CO 或甲醇毒化能力弱, 易失活^[10-11]。因此, 开发廉价、高效、稳定的非贵金属氧还原催化剂是推动燃料电池与金属空气电池技术

走向实际应用的重大需求与巨大挑战。

近年来, 基于过渡金属-氮-碳 (M-N-C) 复合结构的非贵金属氧还原反应催化剂逐渐成为国内外电化学催化研究领域的热点之一^[12-16]。M-N-C 结构中过渡金属、氮、碳原子之间的电子迁移与结构协同效应赋予其优异的氧还原反应催化活性、稳定性与抗甲醇毒化能力, 低廉的价格更使其极具替代铂基催化剂的潜力。影响 M-N-C 催化剂性能的因素主要包括: 1) 活性位点的本征催化活性: 由于复杂的电子迁移效应与多变的配位环境, M-N-C 催化剂电催化活性的本质一直难以确定, 研究认为嵌入碳网络中的 M-N_x 配位结构或与之毗邻的 C 原子位点均可作为氧还原催化活性中心; 2) 活性位点的分布状态: 高密度、均匀分布、高度表面暴露的活性位点有利于提高电化学活性面积, 增强催化活性; 3) 催化过程中的荷质输运能力: 丰富的孔道结构可以降低氧气与反应物在催化剂中的传质阻力, 高导电性可以加速载流子在催化剂内部

收稿日期: 2018-09-17, 修订日期: 2018-11-06 * 通讯作者, Tel: (86-411)84986080, E-mail: zywang@dlut.edu.cn; jqiu@dlut.edu.cn

国家自然科学基金优秀青年基金 (No. 51522203) 及面上项目 (No. 51772040)、霍英东青年教师基金 (No. 151047) 与中央高校基本科研业务费 (No. DUT18LAB19) 资助

与反应界面区域的传输速率. 基于以上考虑, 设计构筑高 M-N-C 活性位点密度、大比表面积、高孔隙率、高导电性的微纳米结构是构筑高性能 M-N-C 非贵金属催化剂的关键.

金属有机骨架化合物 (metal-organic frameworks, MOFs) 是一类由过渡金属中心与多齿有机配体通过配位键形成的立体网络多孔晶体材料, 具有比表面积大、孔隙率高、孔径精确可调等优点. 通过调变过渡金属与有机配体的组成结构, 可以进一步在分子层面上实现对 MOFs 化学组成、孔隙结构、晶体结构等的精确控制. 在高温热解过程中, MOFs 自身含有的有机配体可以形成高导电性的碳框架结构, 有机配体中含有的杂原子 (如 N、P 等) 亦可同步掺杂进入碳框架结构内部以提高其化学反应活性, 因此可以作为可控制备高性能 M-N-C 纳米催化剂的理想前驱体之一. Chen 等通过高温焙烧含有不同 Co/Zn 比例的双金属 MOFs 获得比表面积高达 $1225 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 Co-N-C 电催化剂, 在碱性溶液中表现出与 Pt/C 催化剂接近的氧还原反应起始电位与半波电位, 使用三苯基磷在获得的 Co-N-C 电催化剂中掺杂 P 原子可进一步提高其氧还原反应活性^[17]. Li 等以 Fe 基 MOFs、双氰胺与乙酸铁为前驱体, 在不同温度下焙烧后获得洋葱状碳/ Fe_3C 、碳纳米管与氮掺杂石墨烯/石墨烯管复合物三种产物, 其中氮掺杂石墨烯/石墨烯管复合物在酸性和碱性介质中均表现出优异的氧还原反应活性, 其半波电位分别为 0.79 与 0.88 V (vs. RHE)^[18]. 李亚栋等进一步使用 Co/Zn 双金属 MOFs 作为前驱体, 通过控制易挥发性 Zn 的含量调控 Co 原子节点在空间上的距离, 从而避免 Co 在高温下的团聚并获得具有高 Co 单原子负载量 ($> 4 \text{ wt}\%$) 的氮掺杂多孔碳, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中表现出优于商用 Pt/C 催化剂的氧还原反应活性^[19]. 最近, 作者基于高温条件下 MOFs 核壳结构的界面诱导反向缩聚机制, 建立了外壳层为钴/氮共掺杂介孔碳、内壳层为氮掺杂微孔碳的双壳层中空纳米笼构筑新策略. 此结构中, 钴/氮掺杂碳外壳层作为催化氧还原-氧析出反应的双效活性中心, 结构致密的氮掺杂碳内壳层确保了中空结构在电化学反应过程中的结构稳定性, 中空结构在作为纳米限域反应器的同时提供更多的反应活性位点并加速载流子输运. 得益于此, 此类 MOFs 衍生的双壳层中空纳米结构电催化剂在酸性及碱性

溶液中表现出优于商用 Pt/C 催化剂的氧还原反应活性及更佳稳定性, 同时对氧析出反应也具有很好的催化活性^[20].

在小尺寸效应作用下, 微纳米结构催化剂颗粒在电极制备与电化学反应过程中自发倾向于团聚以降低其表面能, 从而导致催化剂的电化学活性面积减小, 稳定性变差, 限制了催化剂本征催化性能的发挥. 针对这一难题, 本文提出一种基于喷雾干燥技术构筑高活性、抗团聚氧还原反应催化剂的新策略. 以沸石咪唑酯骨架化合物 ZIF-67 (zeolitic imidazolate framework-67, ZIF-67) 纳米颗粒作为金属源、碳源与氮源前驱体, 利用喷雾干燥技术将其包裹在微米尺度的三维氧化石墨烯 (GO) 笼中 (产物标记为 ZIF-67@3D GO), 随后通过高温焙烧过程同步实现氧化石墨烯的还原与 ZIF-67 向钴/氮掺杂多孔碳 (Co-N-C) 纳米复合结构的原位转化, 从而获得内嵌 Co-N-C 的三维石墨烯笼分级复合结构 (产物标记为 Co-N-C@3D rGO). 在此结构中, ZIF-67 衍生的 Co-N-C 纳米复合结构是催化氧还原反应的活性中心. 结构稳定的三维石墨烯笼不仅增强活性材料的导电性, 还可在电极制备与电化学反应过程中高效抑制 Co-N-C 活性材料的团聚. 当应用为氧还原反应催化剂时, 此类材料表现出接近 Pt/C 催化剂的活性, 且稳定性和抗甲醇性能优于 Pt/C 催化剂.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

四水合乙酸钴 (天津大茂化学试剂厂, 分析纯), 二甲基咪唑 (天津大茂化学试剂厂, 分析纯), 高锰酸钾 (天津大茂化学试剂厂, 分析纯), 硝酸钠 (天津大茂化学试剂厂, 分析纯), 商业 Pt/C (20wt%, Johnson Matthey), 乙醇 (分析纯), 氮气 (99.99%), 氩气 (99.99%), 浓硫酸 (北京化工厂, 分析纯), 双氧水 (30%, 天津大茂化学试剂厂).

使用美国 FEI NOVA NanoSEM 450 场发射扫描电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, SEM)、美国 FEI Tecnai G2 20 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 研究样品形貌表征; 使用日本理光 D/MAX-2400 X-射线衍射仪 (X-ray diffractionmeter, XRD) 分析样品结构与相态; 使用 Thermo Fisher ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究样品的表面化学组成与结构;

使用 Mettler Toledo 8510e 型热重分析仪 (thermal gravimetric analyzer, TGA) 与 SEM 附带的 Oxford X-Max50 能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 研究样品的化学组成; 使用上海秉越 BY-2000 喷雾干燥装置制备催化剂; 使用上海辰华 CHI 660C 型电化学工作站进行电催化性能测试; 使用美国 Micrometrics ASAP 2020 型吸附仪进行氮气吸-脱附测试。

1.2 催化剂的制备与测试

1) ZIF-67 的合成

将 25 mL 溶有 3 g 四水合乙酸钴的水溶液加入 25 mL 溶有 11.2 g 二甲基咪唑的水溶液中, 搅拌均匀后在室温下静置 10 min. 反应结束后使用甲醇与水交替离心洗涤 3 次后得到紫色 ZIF-67 晶体, 60 °C 烘干备用。

2) GO 的合成

在磁力搅拌下将 1 g 热处理过的膨胀石墨、6 g 高锰酸钾和 1 g 硝酸钠溶于 60 mL 浓硫酸中, 搅拌反应过夜后将反应液缓慢倒入 250 mL 去离子水中, 冷却至室温后加入浓度为 30% 的双氧水直至溶液由棕红色变为亮黄色, 将得到的悬浮液离心水洗至中性即获得棕红色胶状 GO, 冷冻干燥后备用。

3) ZIF-67@3D GO 与 Co-N-C@3D rGO 的合成

将 ZIF-67 与 GO 混合分散在乙醇中形成悬浮液 (ZIF-67 浓度为 $1.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, GO 浓度为 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。以 N_2 为载气, 将此悬浮液以 $50 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 的流速输入预设温度为 200 °C 的喷雾干燥装置, 获得的黑色粉末即为 ZIF-67@3D GO; 将一定量的 ZIF-67@3D GO 置入水平管式炉中, 以 N_2 为保护气氛, 在设定温度 ($T = 700, 800, 900 \text{ } ^\circ\text{C}$) 下焙烧 2 h 获得 Co-N-C@3D rGO, 在不同焙烧温度下获得的产物标记为 Co-N-C@3D rGO-T。

4) ZIF-67 衍生的 Co-N-C 的合成

将一定量的 ZIF-67 置入水平管式炉中, 以 N_2 为保护气氛, 在 800 °C 下焙烧 2 h, 获得的产物即为 Co-N-C。

5) Co-N-C 与石墨烯混合物 (标记为 Co-N-C/rGO) 的合成

将 ZIF-67 与 GO 混合分散在乙醇中形成悬浮液 (ZIF-67 浓度为 $1.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, GO 浓度为 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。冷冻干燥后, 将获得的混合物置入水平管式炉中, 以 N_2 为保护气氛, 在 800 °C 下焙烧 2

h, 获得的产物即为 Co-N-C/rGO。

1.3 材料性能的分析测试

1) XRD 分析

X 射线光源为 $\text{Cu K}\alpha$, 扫描范围为 $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2) XPS 分析

对粉末样品进行 XPS 测试, 使用 $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV) 为激发源, 操作功率为 23.2 W, 样品室真空度 $< 10^{-6} \text{ Pa}$ 。获得的能谱数据使用 C 1s 谱 (284.6 eV) 校正。

3) SEM 分析

将样品均超声分散在乙醇中, 滴涂在铝箔上干燥后用导电胶粘在样品台上进行测试。

4) TEM 分析

将粉末样品超声分散在乙醇中, 滴在铜微栅上烘干后测试。

5) TGA 分析

测试条件为空气气氛 ($\text{O}_2:\text{N}_2=1:4$), 温度范围为室温至 800 °C, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

6) 电化学测试方法

使用标准的三电极体系在室温下进行测试。电解液为氧饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液。工作电极制备方法如下: 将 4 mg 待测样品均匀分散在 0.5 mL 乙醇、0.485 mL 去离子水和 0.015 mL 5% Nafion 中形成墨水状混合液, 用移液器取 10 μL 催化剂混合液滴涂至清洁的玻碳电极上, 室温条件下自然干燥后待用, 催化剂载量为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对电极为 Pt 片 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$), 参比电极为充满饱和 KCl 的 Ag/AgCl 电极。循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 与线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry) 测试使用美国 PINE 旋转圆盘电极 (RDE) 或旋转环盘电极 (RRDE) 进行。RDE 玻碳盘直径 5 mm, 扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电极转速无特殊说明时为 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 所测得电势通过公式 $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.059 \text{ pH} + 0.196$ 转化为可逆氢电势 (RHE)。在氧还原反应过程中, 在氧饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液 (100 mL) 中加入 3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇 (14 mL) 以测试催化剂的抗甲醇中毒性能。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌结构

图 1A 是 ZIF-67@3D GO 的 SEM 照片。喷雾产生的 ZIF-67 纳米颗粒与 GO 的混合微液滴在进

入预设温度区域(200 °C)后,其中的溶剂向外部空间快速蒸发产生指向液滴内部的毛细作用力,使 ZIF-67 纳米颗粒与 GO 自发组装形成表面粗糙的类球状颗粒. 在 800 °C 焙烧后, ZIF-67 纳米颗粒通过一系列的热缩聚-分解过程转化为 Co-N-C 复合结构,同时 GO 被还原为还原石墨烯,但所得 Co-N-C@3D rGO 材料整体上仍较好地维持了原有的类球状形貌(图 1B). TEM 分析表明尺寸约数百纳米的 Co-N-C 复合结构均匀分散在三维石墨烯笼内,在高温焙烧过程中没有发生团聚或熔并,与三维石墨烯笼协同构成尺寸约数微米的石榴状分级三维结构(图 1C). 高分辨率 TEM 分析表明 ZIF-67 衍生的 Co-N-C 复合结构中均匀分散有高密度的 Co 纳米颗粒,其尺寸在 10 ~ 20 nm 左右,外部包覆有少层石墨化碳层. 此类 Co 纳米颗粒具有良好的单晶结构,其在电子束入射方向上的晶面间距为 0.2 nm 左右,与立方相 Co 晶体(JCPDS No. 15-0806, $d_{111} = 0.204$ nm)的(111)晶面间距相近. 对焙烧温度的考察表明:在 700 ~ 800 °C 以下可以获得均匀分散小尺寸 Co 纳米颗粒的 ZIF-67

衍生 Co-N-C 复合结构;在更高温度(如 900 °C)下,Co-N-C 复合结构中 Co 纳米颗粒烧结团聚,形成尺寸在 50~200 nm 不等的颗粒. 对 Co-N-C@3D rGO-800 样品的 EDS 分析表明样品中均匀分布有 C、Co、N 元素(图 1E). 氮吸附-脱附测试表明在此条件下获得的样品其吸附-脱附等温线具有典型的 IV 型等温线特征(图 2). 在低压区($P/P_0 \leq 0.1$)内吸附量急剧上升,表明材料中含有微孔结构;在中高压区($P/P_0 > 0.4$)存在明显的滞后环,表明其中存在丰富的介孔结构. 样品中孔隙结构的来源主要有:1)三维石墨烯笼中,Co-N-C 纳米复合结构之间存在的介尺度空腔结构;2)ZIF-67 热解过程中,有机配体缩聚挥发形成的微孔与介孔结构. 丰富的空隙结构赋予 Co-N-C@3D rGO-800 材料 $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的大比表面积(根据 Brunauer-Emmett-Teller 方法计算),有利于材料催化活性位点的充分暴露与催化反应动力学的加速.

2.2 材料的相态与组成

对 Co-N-C@3D rGO-800 的 XRD 分析见图 3A. 研究表明,800 °C 高温焙烧后, ZIF-67 中的金

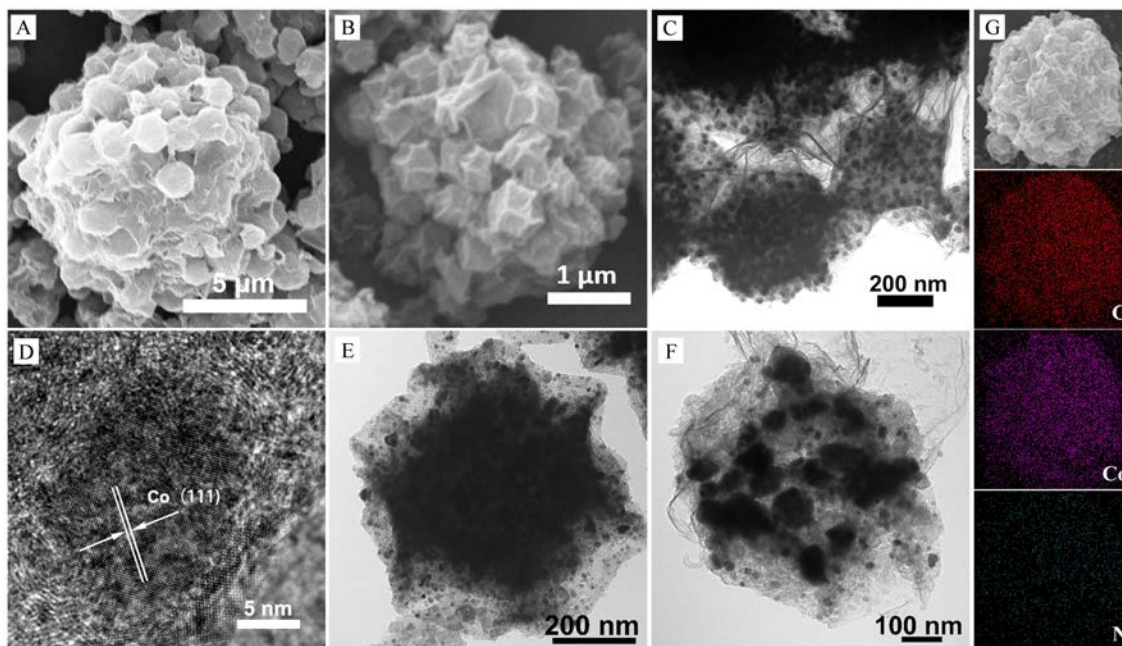


图 1 (A)ZIF-67@3D GO 和(B)Co-N-C@3D rGO-800 的扫描电子显微镜照片;(C)Co-N-C@3D rGO-800 的透射电子显微镜照片;(D)Co-N-C@3D rGO-800 中 Co 纳米颗粒的高分辨率透射电子显微镜照片;(E)与(F)分别为 Co-N-C@3D rGO-700 与 Co-N-C@3D rGO-900 的扫描电子显微镜照片;(G)Co-N-C@3D rGO-800 的元素分布图.

Fig. 1 SEM images of (A) ZIF-67@3D GO and (B) Co-N-C@3D rGO-800; (C) TEM image of Co-N-C@3D rGO-800; (D) HRTEM image of a Co nanoparticle in Co-N-C@3D rGO-800; (E) and (F) are SEM images of Co-N-C@3D rGO-700 and Co-N-C@3D rGO-900, respectively; (G) Elemental mapping showing the presences and uniform distributions of C, Co and N elements in Co-N-C@3D rGO-800.

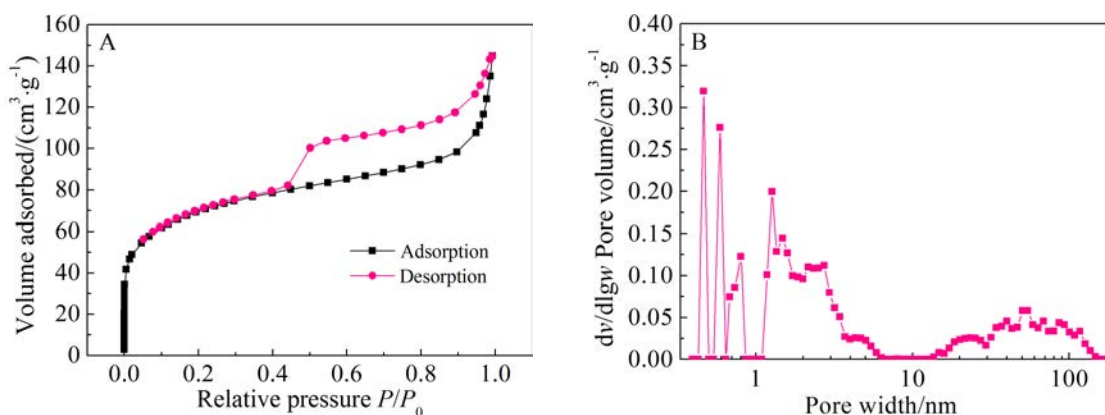


图 2 Co-N-C@3D rGO-800 的 N₂ 吸附-脱附等温线(A)和孔径分布图(B)

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherm (A) and pore size distribution curve(B) of Co-N-C@3D rGO-800 sample

属中心原子可经由迁移-凝聚过程形成单晶 Co 纳米颗粒,其(111)、(200)和(220)晶面($a = 3.545 \text{ \AA}$, JCPDS No. 15-0806)对应于 XRD 谱图中位于 44° 、 52° 及 76° 处的衍射峰. 在金属 Co 纳米颗粒形成过程中,ZIF-67 中的有机配体在金属 Co 的催化石墨化效应诱导下同步转化为短程有序的石墨化碳结构,在 XRD 谱图中产生以 26° 为中心的衍射宽峰. 除此之外,没有其他化合物如 Co 的氧化物等的衍射峰出现. 为计算此样品中 Co 的含量,将其在空气气氛下进行 TGA 分析 (图 3B). 测得失重约 61wt%, 据此计算可知其 Co 含量约为 28wt%. 图 3C 是 700、800 及 900 $^\circ\text{C}$ 焙烧温度下获得样品的 Raman 光谱图,明显可见在 1590 及 1346 cm^{-1} 处出现较强的拉曼吸收峰,分别对应于石墨结构平面上碳键的振动(G 模)与无序碳结构缺陷引起的振动(D 模). 在较低温度下(如 700 $^\circ\text{C}$)获得的样品其 D 模与 G 模的强度比(I_D/I_G)为 1.13,表明其中主要包含低石墨化程度、导电性较差的无序碳;当焙烧温度升高至 800~900 $^\circ\text{C}$,样品中碳结构的石墨化程度逐渐增加,宏观上表现为 I_D/I_G 值的不断减小. 为进一步探究 Co-N-C@3D rGO-800 材料的表面化学组成与结构,对其进行了 XPS 分析. XPS 全谱分析表明 Co-N-C@3D rGO-800 中含有 C、N、O 和 Co 元素,与 XRD 与 EDS 分析结果一致(图 4A). 其中 O 元素的信号是由于样品表面吸附氧的存在所导致的. 高分辨率 Co 2p XPS 谱中,在结合能 777.8 和 792.8 eV 处存在两个特征峰,分别对应于零价 Co 2p 轨道分裂形成的 $2p^{3/2}$ 和 $2p^{1/2}$ 峰 (图 4B)^[21]. 高分辨率 N 1s XPS 谱分析表明样品中存在

吡咯 N、吡啶 N 及石墨化 N 三种类型的 N 原子,其结合能分别位于 400.9 eV、398.5 eV 及 401.8 eV 处 (图 4C)^[22-23]. XPS 定量分析表明样品中 N 元素的原子百分比为 5.28%. N 原子的富电子特性一方面可以在碳结构表面引入微观拓扑缺陷活性位,另一方面还可通过与 Co 及 C 原子之间的配位作用与电子迁移效应产生高密度的局部活性位,因而有利于提高催化剂的氧还原催化活性.

2.3 Co-N-C@3D rGO 催化剂的电化学性能

首先,分别在 O₂ 或 Ar 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中考察 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂的氧还原活性,其 CV 曲线见图 5A. 在 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中,Co-N-C@3D rGO-800 催化剂在 0.72 V 处出现明显的还原峰;而在 Ar 饱和的电解液中并无明显的氧化还原峰出现. 这一结果初步验证了 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂具有氧还原催化活性. 在此基础上考察了不同焙烧温度(700 $^\circ\text{C}$ 、800 $^\circ\text{C}$ 、900 $^\circ\text{C}$)制备的 Co-N-C@3D rGO 样品的氧还原催化活性,其 LSV 曲线见图 5B. 在 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中 Co-N-C@3D rGO-700、Co-N-C@3D rGO-800 及 Co-N-C@3D rGO-900 催化剂对氧还原反应的起始电位分别为 0.87 V、0.92 V 及 0.88 V,半波电位($E^{1/2}$)分别为 0.78 V、0.82 V 及 0.77 V. 可见在三者中,Co-N-C@3D rGO-800 催化剂的活性最优,其性能差异可归结于焙烧温度对催化剂结构的影响:较低温度(如 700 $^\circ\text{C}$)下样品碳化程度较低(图 3C),从而降低其导电性与电子输运能力;过高的温度则导致金属颗粒烧结团聚(图 1F),损失催化活性位点. 为考察三维石墨烯笼的

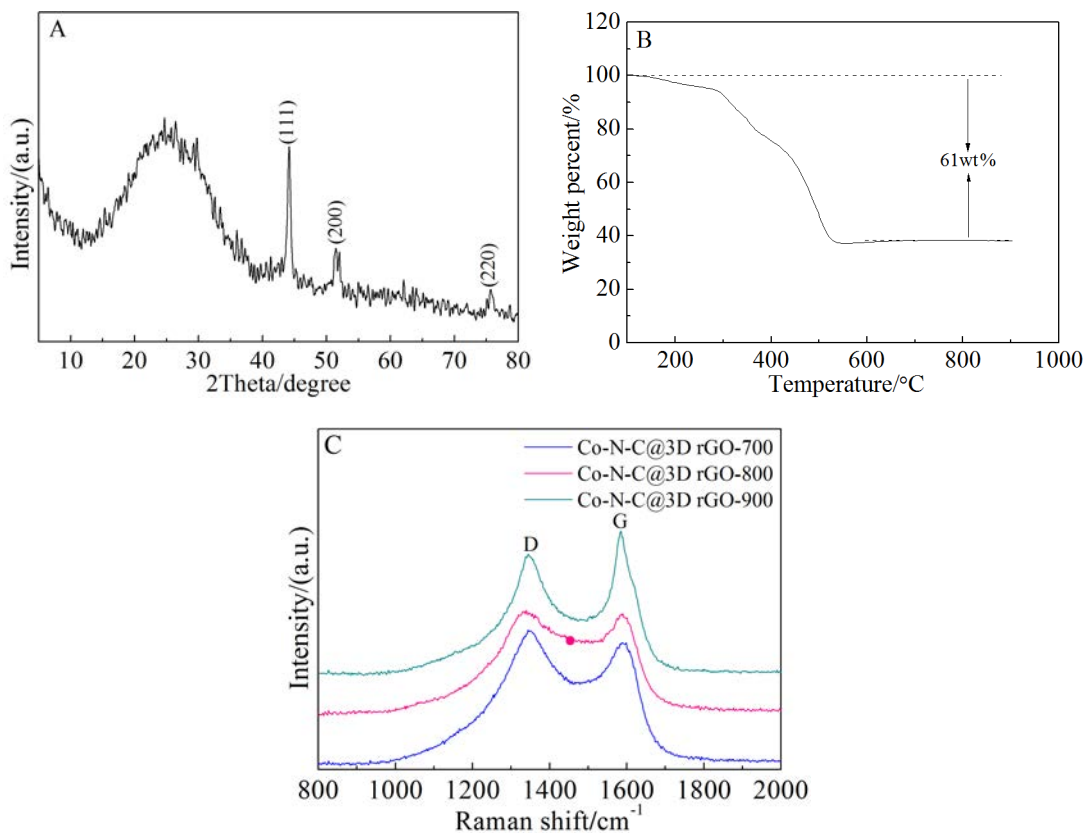


图3 Co-N-C@3D rGO-800 的(A)XRD 谱图和(B)TGA 曲线;(C)700、800 及 900 °C 焙烧条件下获得的 Co-N-C@3D rGO 的 Raman 光谱图

Fig. 3 (A) XRD pattern and (B) TGA curve of Co-N-C@3D rGO-800 sample; (C) Raman spectra of Co-N-C@3D rGO obtained at 700, 800 and 900 °C

形成对材料性能的影响,在相同条件下考察了由 ZIF-67 与 GO 混合物直接碳化得到的 Co-N-C/rGO 催化剂以及 ZIF-67 直接碳化得到的 Co-N-C 催化剂的氧还原活性.二者研究表明:Co-N-C 催化剂的起始电位与半波电位分别为 0.90 V 与 0.81 V, Co-N-C/rGO 催化剂的起始电位与半波电位分别为 0.86 V 与 0.78 V,与 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂相比二者的活性均较差,表明三维石墨烯笼构成的连续导电网络对提高 Co-N-C 复合结构的氧还原催化活性至关重要.此外,Co-N-C@3D rGO-800 催化剂的活性也接近于商业化 Pt/C 催化剂(起始电位 0.96 V,半波电位 0.82 V),并优于报道的诸多非贵金属氧还原反应催化剂^[8, 24-25].图 5C 是 Co-N-C@3D rGO-700、Co-N-C@3D rGO-800、Co-N-C@3D rGO-900、Co-N-C、Co-N-C/rGO 及 Pt/C 催化剂的 Tafel 曲线.其中 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂的 Tafel 斜率仅为 46 mV·dec⁻¹,远低于 Co-N-C@3D rGO-700 (67 mV·dec⁻¹)、Co-N-C@3D

rGO-900 (58 mV·dec⁻¹)、Co-N-C (73 mV·dec⁻¹) 及 Pt/C (60 mV·dec⁻¹) 催化剂,表现出优异的氧还原反应动力学特性.值得注意的是 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂的 Tafel 斜率与 Co-N-C/rGO (47 mV·dec⁻¹) 非常接近,表明三维石墨烯笼的包覆对 Co-N-C 的催化反应动力学速率并无显著影响.

图 5D 是 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂在 RDE 转速为 400、800、1200、1600 及 2000 r·min⁻¹ 下的 LSV 曲线.当电位在 0.9 V 以上,电流密度不随 RDE 转速而变化,表明氧还原过程处于电荷传递过程控制的动力学区域;在 0.7~0.9 V 电位范围内,氧还原反应由电荷转移和扩散过程共同控制;当电位低于 0.7 V,氧还原反应主要由扩散过程控制.在此区域,随 RDE 转速增加,反应扩散电流明显增大.当 RDE 转速为 2000 r·min⁻¹ 时,其极限扩散电流可达 6 mA·cm⁻².根据 Koutecky-Levich 方程^[26],在 RDE 表面,总电流密度(j)与扩散电流密度(j_d)和动力学电流密度(j_k)之间存在如下关

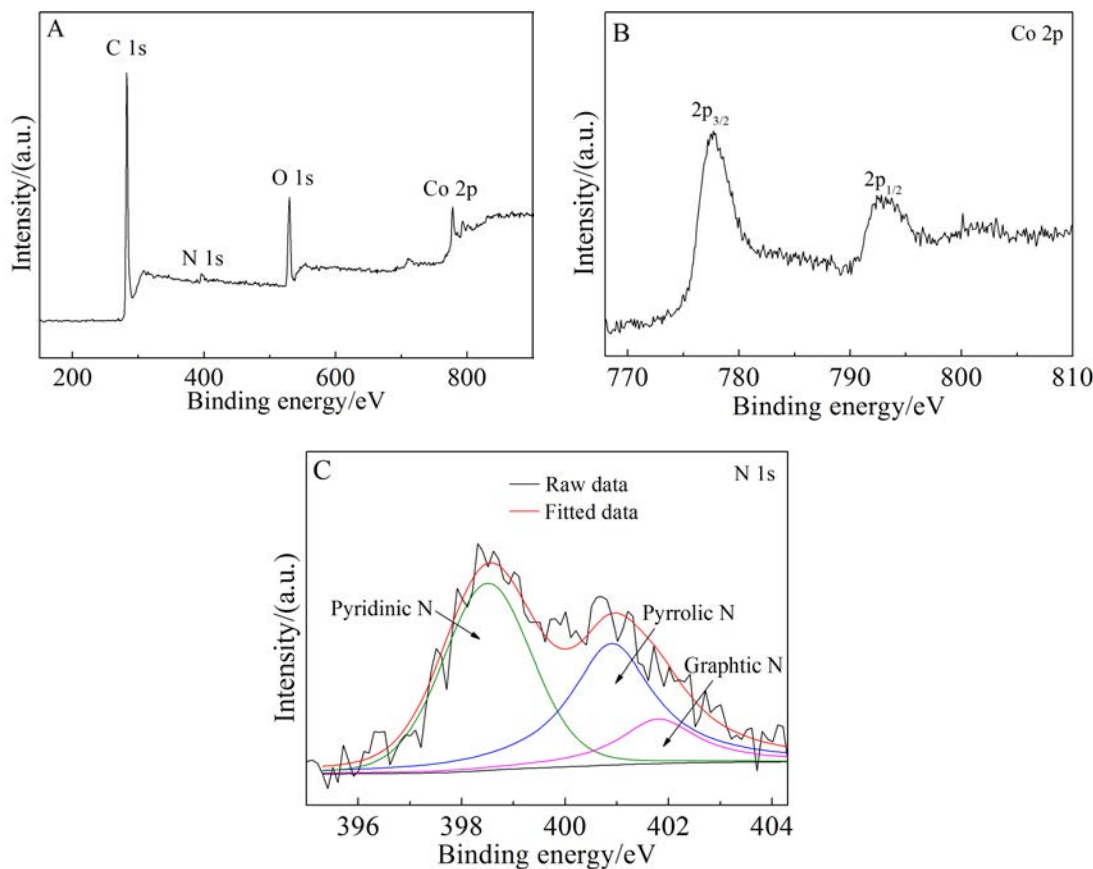


图 4 Co-N-C@3D rGO-800 的 XPS 谱图.(A)全谱;(B)高分辨率 Co 2p 谱;(C)高分辨率 N 1s 谱.

Fig. 4 XPS spectra of Co-N-C@3D rGO-800. (A) Survey scan; (B) High-resolution Co 2p spectrum; (C) High-resolution N 1s XPS spectrum.

系:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \tag{1}$$

式中: ω 为电极转数, B 是 Levich 斜率.

$$B = 0.2nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6} \tag{2}$$

式中, D_0 是氧扩散系数, C_0 是氧溶解度, ν 是动粘度, n 是每个氧分子还原转移的电子数, F 为法拉第常数.

基于这一公式,可根据不同 RDE 转速下的 LSV 曲线计算氧还原反应中每个氧分子的电子转移数(n).图 5E 是 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂的 Koutecky-Levich(K-L)曲线,在 0.2 ~ 0.6 V 电位范围内获得的 K-L 曲线均保持良好的线性关系,表明其氧还原过程遵循一级反应动力学.据此计算得到的 n 值平均为 3.8,表明其在碱性溶液中的氧还原过程主要通过四电子转移过程进行 ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$)^[26].图中不同电位下获得的 K-L 曲线基本平行,表明在测量电位范围内每个氧分

子转移的电子数和催化剂活性表面积没有明显改变.通过 RRDE 测试可进一步监测在氧还原反应过程中形成 H_2O_2 的百分比,同时可根据下式计算 ORR 过程的表现电子转移数^[20]:

$$n = 4 \frac{i_d}{i_d + \frac{i_r}{N}} \tag{3}$$

式中, i_r 是环电流, i_d 是圆盘电极电流, N 是电流收集效率.

由图 5F 可见,Co-N-C@3D rGO 催化剂在 0.45 ~ 0.80 V 电压区间内测得的 H_2O_2 产量低于 16%,氧还原反应过程表现电子转移数为 3.75,与 Pt/C 催化剂大致相当(HO_2^- 产量 15%,电子转移数 3.8),进一步证明 Co-N-C@3D rGO 催化的氧还原反应过程主要遵循四电子转移还原过程.

催化剂的使役稳定性是决定其实际应用潜力的重要因素.在氧还原过程中的稳定性和抗甲醇中毒性能是衡量氧还原反应催化剂使役稳定性的

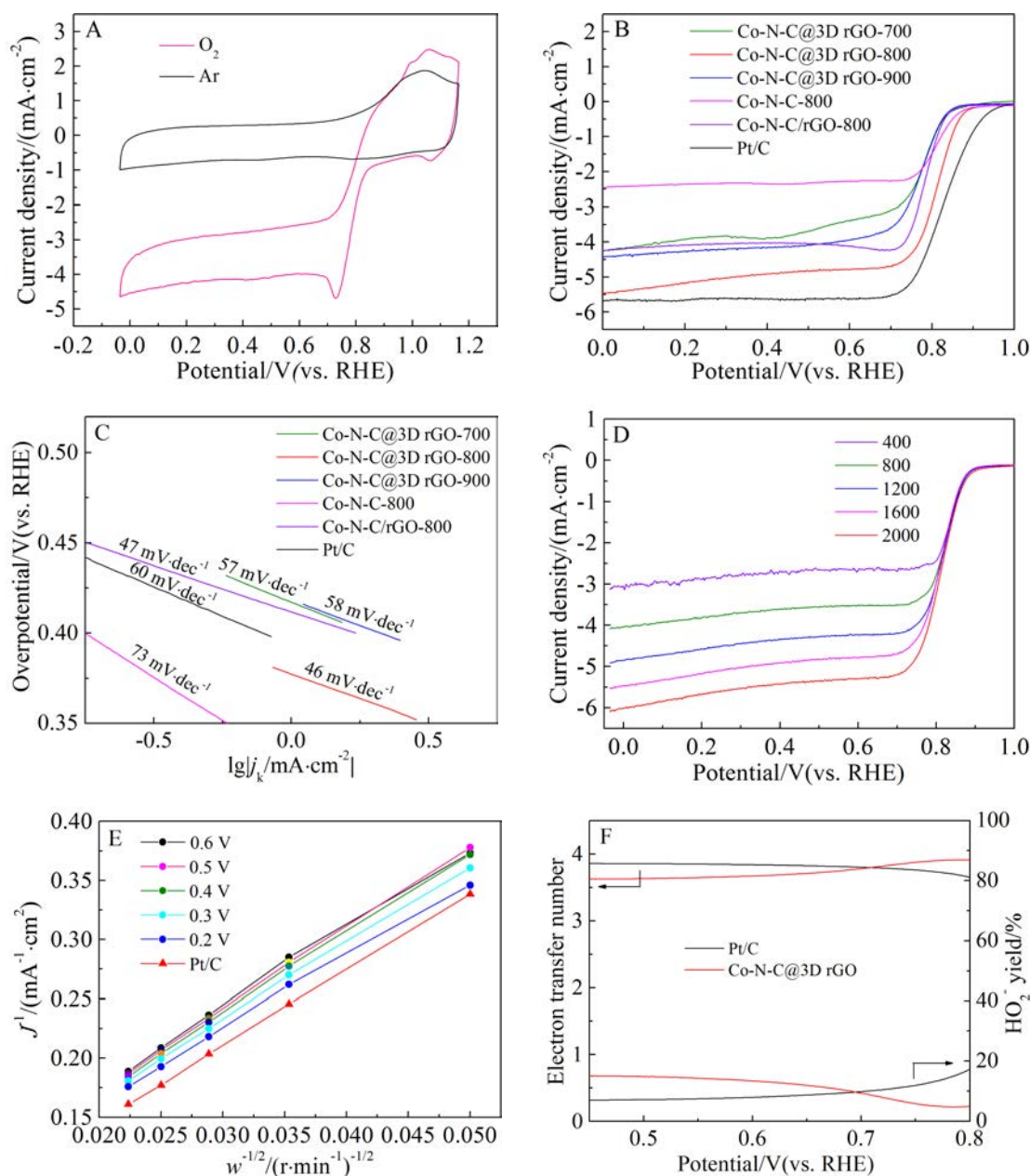


图 5 (A)Co-N-C@3D rGO-800 催化剂分别在 O₂ 或 Ar 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的 CV 曲线,扫描速率为 10 mV·s⁻¹; (B)Co-N-C@3D rGO-700、Co-N-C@3D rGO-800、Co-N-C@3D rGO-900、Co-N-C-800、Co-N-C/rGO-800 及 Pt/C 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的 LSV 曲线,扫描速率为 10 mV·s⁻¹; (C)Co-N-C@3D rGO-700、Co-N-C@3D rGO-800、Co-N-C@3D rGO-900、Co-N-C-800、Co-N-C/rGO-800 及 Pt/C 催化剂的 Tafel 斜率; (D)Co-N-C@3D rGO-800 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中,RDE 转速为 400、800、1200、1600 及 2000 r·min⁻¹ 时的 LSV 曲线,扫描速率为 10 mV·s⁻¹; (E)Co-N-C@3D rGO-800 和 Pt/C 催化剂在不同电位的 K-L 曲线; (F)通过 RRDE 测得的 Co-N-C@3D rGO-800 和 Pt/C 催化剂在氧还原反应过程中的 H₂O₂ 产率和对应的表观电子转移数,环电压为 1.50 V。

Fig. 5 (A) CVs of Co-N-C@3D rGO-800 electrocatalyst in 0.1 mol·L⁻¹ KOH solutions saturated by Ar or O₂ at a scan rate of 10 mV·s⁻¹; (B) LSVs and (C) Tafel plots of Co-N-C@3D rGO-700, Co-N-C@3D rGO-800, Co-N-C@3D rGO-900, Co-N-C-800, Co-N-C/rGO-800 and Pt/C catalysts in O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution at a scan rate of 10 mV·s⁻¹; (D) LSVs of Co-N-C@3D rGO-800 at different rotation rates (400, 800, 1200, 1600 and 2000 r·min⁻¹) in O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution at a scan rate of 10 mV·s⁻¹; (E) K-L plots of Co-N-C@3D rGO-800 and Pt/C catalysts at various potentials; (F) The extent of H₂O₂ production and the corresponding electron transfer number for ORR over Co-N-C@3D rGO-800 and Pt/C catalysts, which were obtained based on the disk and ring currents in RRDE measurements (ring potential: 1.50 V).

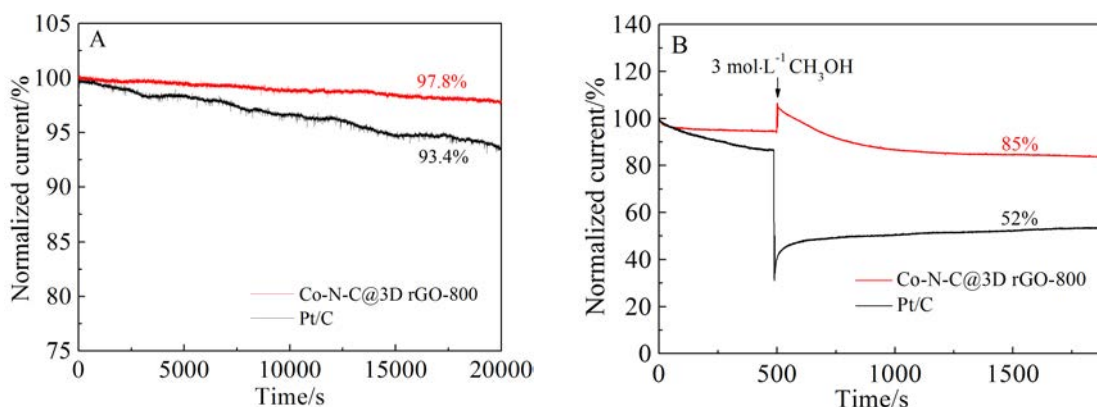


图 6 Co-N-C@3D rGO-800 和 Pt/C 催化剂在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 (A) 计时电流曲线与 (B) 加入浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇后的计时电流曲线. 测试过程中电压固定为 0.56 V , RDE 转速为 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 6 A. Chronoamperometric responses of Co-N-C@3D rGO-800 and Pt/C catalysts at 0.56 V in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution at $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; B. Chronoamperometric responses of Co-N-C@3D rGO and Pt/C catalysts upon adding $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ methanol into O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at 0.56 V .

重要指标. 首先使用计时电流分析法考察了 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂在氧饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的电化学稳定性, 结果见图 6. 当固定电位为 0.56 V 时, Co-N-C@3D rGO-800 催化剂在 20000 s 氧还原反应测试后, 其电流密度衰减率仅为 2.2% ; 在相同条件下, Pt/C 催化剂的电流密度衰减率是其 3 倍 (6.6%). 在氧饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中加入浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇后, Co-N-C@3D rGO-800 催化剂仍能保持初始电流密度的 85% , 而 Pt/C 催化剂的电流密度损失率达 48% . 以上结果表明, Co-N-C@3D rGO-800 催化剂具有远优于商用 Pt/C 催化剂的氧还原反应稳定性与抗甲醇中毒性能.

催化剂中活性位点的本征催化活性与分布状态、内部与表界面区域的荷质输运能力、反应稳定性等均是决定其电化学催化性能的重要因素. 在 Co-N-C@3D rGO-800 催化剂中, ZIF-67 纳米颗粒热解衍生的 Co-N-C 复合结构在整体上继承了利于传质的纳米尺度, 且内部均匀分布高密度的 Co-N-C 位点与丰富的微/介孔结构, 这些结构特征赋予其优异的 ORR 本征催化活性. 在此基础上, 三维石墨烯笼的引入一方面在孤立的 Co-N-C 纳米颗粒之间构建连续的三维导电网络, 从而加速载流子在催化剂内部及界面区域的传输, 另一方面石墨烯笼中存在的介尺度空隙结构也为氧气及反应产物的扩散提供了高效的传输通道. 此外, 三维石墨烯笼在 Co-N-C 纳米结构周围的包覆也可

稳定 Co-N-C 纳米颗粒, 高效抑制其在材料制备与电化学反应过程中的团聚与本征催化活性的损失. 得益于独特的三维分级结构作用与其中各组分的协同作用, Co-N-C@3D rGO-800 催化剂展现出可以媲美甚至优于商用 Pt/C 催化剂的氧还原反应催化活性、动力学速率与稳定性.

3 结 论

本文提出了一种基于喷雾干燥技术构筑高性能、抗团聚氧还原反应催化剂的新策略. 通过喷雾干燥技术及后续的高温焙烧过程, 将 ZIF-67 衍生的 Co-N-C 纳米颗粒包裹在微米级三维石墨烯笼中. 此结构中, Co-N-C 纳米复合结构作为氧还原反应的催化活性中心, 其外部包覆的三维石墨烯笼在增强活性材料导电性的同时, 高效抑制其在电极制备与电化学反应过程中的团聚与本征催化活性的损失. 当应用为氧还原反应催化剂时, 此类材料表现出接近 Pt/C 催化剂的活性, 其起始电位为 0.92 V , 半波电位为 0.82 V , Tafel 斜率低至 $46 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 在 20000 s 氧还原反应测试后, 其电流密度衰减率仅为商用 Pt/C 催化剂的 $1/3$, 同时表现出优于 Pt/C 催化剂的抗甲醇中毒性能. 研究表明 Co-N-C@3D rGO 催化的氧还原过程主要遵循高效的四电子转移还原过程.

参考文献(References):

- [1] Wang H T, Lee H W, Deng Y, et al. Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithi-

- um-induced conversion for overall water splitting[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7261.
- [2] Symes M D, Cronin L. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(5): 403-409.
- [3] Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells[J]. *Nature*, 2006, 443(7107): 63-66.
- [4] Park J, Risch M, Nam G, et al. Single crystalline pyrochlore nanoparticles with metallic conduction as efficient bi-functional oxygen electrocatalysts for Zn-air batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(1): 129-136.
- [5] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(7): 546-550.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Chen G Y, Bare S R, Mallouk T E. Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(8): A1092-A1099.
- [9] Hu C G, Dai L M. Carbon-based metal-free catalysts for electrocatalysis beyond the ORR[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(39): 11736-11758.
- [10] Wu G, Zelenay P. Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1878-1889.
- [11] Jung J I, Jeong H Y, Lee J S, et al. A bifunctional perovskite catalyst for oxygen reduction and evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(18): 4582-4586.
- [12] Masa J, Xia W, Muhler M, et al. On the role of metals in nitrogen-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(35): 10102-10120.
- [13] Zeng M, Liu Y, Zhao F, et al. Metallic cobalt nanoparticles encapsulated in nitrogen-enriched graphene shells: Its bifunctional electrocatalysis and application in zinc-air batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(24): 4397-4404.
- [14] Wu G, More K L, Johnston C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443-447.
- [15] Xu P, Chen W, Wang Q, et al. Effects of transition metal precursors (Co, Fe, Cu, Mn, or Ni) on pyrolyzed carbon supported metal-aminopyrine electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(8): 6195-6206.
- [16] Zhou W W, Zhu J X, Cheng C W, et al. A general strategy toward graphene@metal oxide core-shell nanostructures for high-performance lithium storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(12): 4954-4961.
- [17] Chen Y Z, Wang C, Wu Z Y, 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): 5010-5016.
- [18] Li Q, Xu P, Gao W, et al. Graphene/graphene-tube nanocomposites templated from cage-containing metal-organic frameworks for oxygen reduction in Li-O₂ batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(9): 1378-1386.
- [19] Yin P, Yao T, Wu Y, et al. Single cobalt atoms with precise n-coordination as superior oxygen reduction reaction catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(36): 10800-10805.
- [20] Liu S H, Wang Z Y, Zhou S, et al. Metal-organic-framework-derived hybrid carbon nanocages as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1700874.
- [21] Yu G L, Sun J, Muhammad F, et al. Cobalt-based metal organic framework as precursor to achieve superior catalytic activity for aerobic epoxidation of styrene [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(73): 38804-38811.
- [22] Chai G L, Hou Z, Shu D J, et al. Active sites and mechanisms for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon alloy catalysts: Stone-wales defect and curvature effect[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(39): 13629-13640.
- [23] Guo D, Shibuya R, Akiba C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. *Science*, 2016, 351(6271): 361-365.
- [24] Goubert-Renaudin S N S, Wieckowski A. Ni and/or Co nanoparticles as catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) at room temperature[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 652(1/2): 44-51.

- [25] Mao S, Wen Z, Huang T, et al. High-performance bi-functional electrocatalysts of 3D crumpled graphene-cobalt oxide nanohybrids for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 609-616.
- [26] Hou Y, Huang T, Wen Z, et al. Metal-organic framework-derived nitrogen-doped core-shell-structured porous Fe/Fe₃C@C nanoboxes supported on graphene sheets for efficient oxygen reduction reactions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(11): 1400337.

Caging Porous Co-N-C Nanocomposites in 3D Graphene as Active and Aggregation-Resistant Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction

XIU Lu-yang, YU Meng-zhou, YANG Peng-ju, WANG Zhi-yu*, QIU Jie-shan*

(*State Key Lab of Fine Chemicals, Liaoning Key Lab for Energy Materials and Chemical Engineering, Carbon Research Laboratory, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: Oxygen reduction reaction (ORR) is the cornerstone reaction of many renewable energy technologies such as fuel cells and rechargeable metal-air batteries. The Pt-based electrocatalysts exhibit the highest activity toward ORR, but their large implementation is greatly prohibiting by unaffordable cost and inferior durability. During electrode manufacturing and electrochemical reaction, severe aggregation of catalyst nanoparticles induced by size effect further limits the operational performance of electrocatalysts. We report a new strategy for fabrication of active and aggregation-resistant ORR electrocatalyst by caging metal-organic frameworks derived Co-N-C nanocomposites in permeable and porous 3D graphene cages via sprayed drying the mixed colloids of ZIF-67 nanoparticles and graphene oxide, followed by annealing. The 3D graphene cages around Co-N-C nanocomposites not only provide a continuous conductive network for charge transfer, but also prevent the active phase from aggregation during electrode manufacturing and electrochemical reactions. When evaluated as an ORR electrocatalyst, the material exhibited comparable activity but superior stability to commercial Pt/C catalyst in an alkaline electrolyte.

Key words: oxygen reduction reaction; electrocatalyst; 3D graphene; metal-nitrogen-carbon; spray pyrolysis