

2023-10-28

## Preparation and Electrocatalytic Performance of FeNi-CoP/NC Bifunctional Catalyst

Si-Miao Liu

Jing-Jiao Zhou

Shi-Jun Ji

*Coellece of Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning, 361005, China,*  
jishijun@dlmu.edu.cn

Zhong-Sheng Wen

---

### Recommended Citation

Si-Miao Liu, Jing-Jiao Zhou, Shi-Jun Ji, Zhong-Sheng Wen. Preparation and Electrocatalytic Performance of FeNi-CoP/NC Bifunctional Catalyst[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2023 , 29(10): 211118.

DOI: 10.13208/j.electrochem.211118

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol29/iss10/4>

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.

# FeNi-CoP/NC 双功能催化剂的制备及电催化性能研究

刘思淼, 周景娇, 季世军\*, 文钟晟

大连海事大学交通运输工程学院, 辽宁 大连 116026

## 摘要

以 ZIF-67 为前驱体, 采用异原子掺杂、高温热处理等方法制备了含有多种过渡金属、非金属粒子的多孔碳材料作为锌-空气电池催化剂。通过 SEM、XRD、XPS 和电化学方法对催化剂进行物理化学表征和催化性能测试, 最后组装成全电池进行充放电性能实验。结果表明, 制得的 FeNi-CoP/NC 的 ORR 半波电位达到了 0.83 V, 高于商用的 Pt/C 催化剂; OER 电流密度在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时过电位为 290 mV 并可平稳地保持 12 h, 显示了良好的催化活性与稳定性。全电池性能测试显示其峰值功率密度较高为  $150 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 在  $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下保持了 0.6 V 的较窄电势间隙。

关键词: ZIF-67; 氧还原反应; 氧析出反应; 锌空气电池; 非贵金属催化剂

## 1. 引言

锌-空气电池 (zinc air battery) 因容量大、能量密度高和价格低廉早已应用于应急电源和助听器等, 近年来, 可充锌-空气电池的发展也开始逐渐引起人们的关注 [1, 2]。可充锌-空气电池具有放电和充电两个过程, 分别对应于氧还原反应 (ORR) 与氧析出反应 (OER) 两种相反的电化学途径。对此, Pt/C 和  $\text{IrO}_2$  电催化剂分别被引入电池中用以提高 ORR 或 OER 反应活性。然而, Pt、Ir 和 Ru 等贵金属储量低, 价格昂贵且稳定性差, 阻碍了其大规模应用 [3, 4]。因此, 开发价格低廉、催化活性高和稳定性强的 ORR 和 OER 双功能催化剂, 对推动能源技术的发展具有十分重要的意义 [5, 6]。

在非贵金属催化剂材料中, 碳基材料和过渡金属化合物因其价格低廉、资源丰富和环境友好而被广泛关注 [7]。已有资料表明, 金属有机骨架化合物 MOFs (metal organic framework) 因高比表面积、多孔性和结构稳定被广泛应用于气体存储、传感器和催化剂 [8–10]。最近, MOFs 还被作为用作前驱体, 利用简单的热解工艺制备 MOFs 衍生的金属/碳复合材料催化剂 [11–14], 显示了良好的催化活性和发展前景。由于过渡金属磷化物的

良好导电性和在碱性溶液中的高稳定性显示较大潜力 [15], 将金属磷化物与 MOFs 材料形成复合材料, 将进一步提高催化性能 [16, 17]。为此, 本文在热解 ZIF-67 制备 Co/NC 复合粉体的基础上, 成功掺入 Ni、Fe 和 P 元素, 获得了含有多种过渡金属、非金属粒子的多孔碳材料 FeNi-CoP/NC。测试结果表明, 获得的 FeNi-CoP/NC 具有优异的催化活性和稳定性, 其 ORR 半波电位为 0.83 V, 高于商用的 Pt/C 催化剂; 在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下 OER 过电位为 290 mV 并平稳地保持了 12 h, 分析认为这与 Co、Ni 和 Fe 的协同作用及 Co-P 键的加入有效地增加了催化活性位点有关。本研究制备的 FeNi-CoP/NC 材料在可充电锌-空气电池领域展示了良好的应用前景。

## 2. 实验

### 2.1. 试剂与仪器

试剂: 硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、2-甲基咪唑、硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、次磷酸钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )、氢氧化钾 (KOH)、甲醇, 均为分析纯。

仪器: 采用 Cu 靶 X 射线衍射仪 (X-ray

收稿日期: 2021-11-28; 修订日期: 2022-09-07; 录用日期: 2022-09-10; 网络出版日期: 2022-09-11

\* 通讯作者, 季世军, Tel: (86)18904083770, E-mail: jishijun@dlmu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21975036)、中央高校基本科研业务费专项 (No. 3132019328) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.211118>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY 4.0 license. (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

diffraction, XRD, RAGAKU, D/MAX-Ultima+) 分析样品物相结构; 采用场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 及配备的 X 射线光电子能谱 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS, ZEISS SUPRA55/SAPPHIRE) 分析样品形貌和元素分布; 采用 WBL-8XX 型比表面积测定仪分析吸附脱附曲线、孔容孔径分布; 采用 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Thermo Scientific K-Alpha, X 射线束 ( $E = 1486.6 \text{ eV}$ )) 分析样品的化学成分; 电化学测试在 VersaSTAT 3 型 Princeton 电化学工作站上完成。

## 2.2. 样品的合成

### 2.2.1. Co/NC、NiCo/NC 和 FeNiCo/NC 的合成

将 4.85 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  添加到 500 mL 的甲醇中, 剧烈搅拌至室温, 记作溶液 A。然后将 5.466 g 2-甲基咪唑加入的 500 mL 甲醇溶液, 剧烈搅拌, 记作溶液 B, 随后将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中并在室温下搅拌 3 小时。上述溶液在室温下静置 24 h 后, 用甲醇洗涤离心 3 次, 并在  $60^\circ\text{C}$  下干燥, 以获得 ZIF-67[18]。再将 0.5 g ZIF-67 分散到含有 0.218 g 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的 60 mL 乙醇溶液中搅拌 30 min, 离心并在  $60^\circ\text{C}$  下干燥 8 h 以获得 Ni 掺杂的 ZIF-67 (Ni-ZIF-67)。将上述两种产物在  $\text{N}_2$  气氛下以  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  在  $800^\circ\text{C}$  下热解 2 h 即可获得 Co/NC 和 NiCo/NC。FeNiCo/NC 的制备方法与 NiCo/NC 相似, 只是在含有 0.218 g 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的 60 mL 乙醇溶液中加入 0.05 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

### 2.2.2. FeNi-CoP/NC 的合成

将  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  和 FeNiCo/NC 前驱体分别以 1.5:1 质量比放置在石英舟的上游和下游端, 随后将石英舟在氮气氛围中在  $350^\circ\text{C}$  下退火 3 h 即可得到 FeNi-CoP/NC。

## 2.3. 电化学测试

工作电极制备: 将 10 mg 催化剂分散于 1 mL 异丙醇和 30  $\mu\text{L}$  5wt% 的 Nafion 混合溶液中, 超声 30 min 后形成均匀墨水。取 10  $\mu\text{L}$  上述溶液滴加到抛光的玻碳电极上。

电化学测试: ORR 与 OER 测试均在  $25^\circ\text{C}$  室温条件下, 使用 VersaSTAT 3 型 Princeton 电化学工作站进行, 分别以玻碳电极、饱和甘汞电极和铂盘电极作为工作电极、参比电极和对电极。电化学测试前分别在溶液中通入 30 min  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$ , 利用循环伏安法 (CV) 以  $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速循环扫描 50

圈以上, 达到稳定后分别在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中通过线性扫描伏安法 (LSV) 进行氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 和析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER) 测试, 扫速均为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 2.4. 锌-空气电池测试

锌空气电池以 0.5 mm 厚锌板作为阳极, 阴极采用疏水性碳纤维纸作为基底, 空气侧为气体扩散层, 电解液侧为催化剂层, 以  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 和  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  混合溶液作为电解质。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. XRD 表征

图 1A 为以 ZIF-67 为前驱体制备的 Co/NC、NiCo/NC、FeNiCo/NC 和 FeNi-CoP/NC 的 XRD 图谱。其中的 Co/NC 在  $26.2^\circ$ 、 $44.2^\circ$ 、 $51.5^\circ$  和  $75.8^\circ$  处的衍射峰分别对应于 C (PDF#75-1621) 的 (002) 和 Co (PDF#15-0806) 的 (111)、(200)、(220) 晶面。而如图 1B 则显示, 随着 Ni、Fe 元素的加入, 相应的衍射峰出现轻微偏移, 这与 Ni、Fe 原子占据 ZIF-67 中 Co 的位置有关, 较小原子半径的镍替换结构中的钴, 使晶格收缩, 峰位置向高角度偏移。而随后加入的铁原子, 由于原子半径较大, 使晶格膨胀, 峰位置向低角度偏移, 表明铁、镍已成功进入 ZIF-67 中, 并通过热处理形成相应的合金相 [19]。加入磷元素后, 新形成的几处明显的衍射峰对应于 CoP 的衍射峰 (PDF#29-0497), 分别为  $31.6^\circ$  (011)、 $36.3^\circ$  (111)、 $46.2^\circ$  (112)、 $48.1^\circ$  (211)、 $56.8^\circ$  (301)。同时, 图 1A、B 也可以看出所有样品在掺杂时都保留了原有的 C 峰和 Co 峰, 表明其它元素的加入并不会改变前驱体的晶体结构。

### 3.2. SEM 表征

图 2A-D 分别为 Co/NC、NiCo/NC、FeNiCo/NC 和 FeNi-CoP/NC 的 SEM 图像。如图所有样品均呈现菱形十二面体结构。随着 Ni、Fe 元素的加入, 样品表面覆盖的颗粒增多。图 2D 为掺入 P 元素后样品的形貌, 掺杂 P 元素后样品仍保持着正十二面体的结构, 边缘轮廓更加模糊, 嵌入的颗粒更密集并且尺寸变得更大, 这可能是由于 CoP 的体积膨胀使其紧密堆积, 导致颗粒聚集 [20]。FeNi-CoP/NC 的微区元素面扫描结果 (图 3A-H) 和 XPS 与 EDS 的元素含量显示 (表 S1), FeNi-CoP/NC 由 C、N、O、P、Co、Ni 和 Fe 元素组成, 掺杂 Fe、Ni、P

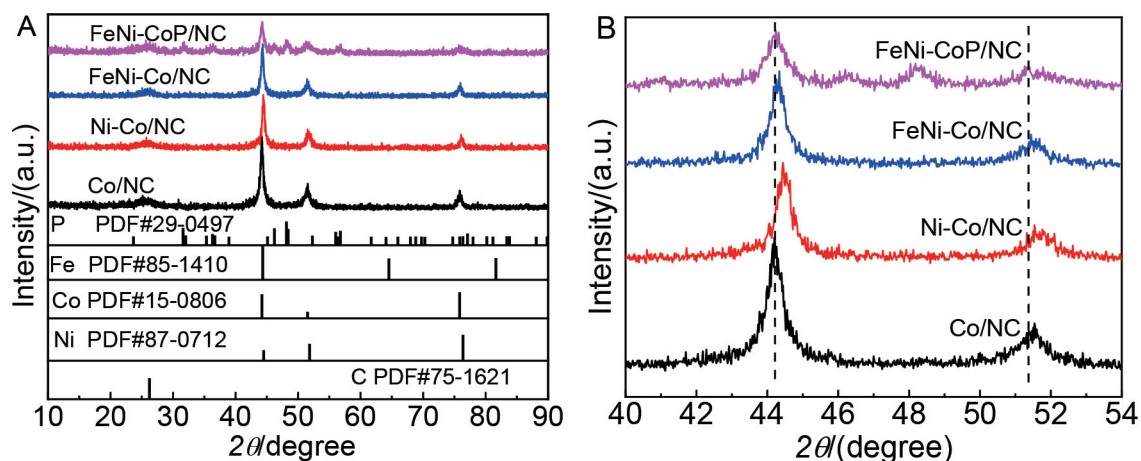


图 1 Co/NC、NiCo/NC、FeNiCo/NC 和 FeNi-CoP/NC 的 (A)XRD 图谱和 (B) 在 40–54 ° 的 XRD 放大图  
 Fig. 1 (A) XRD patterns of Co/NC, NiCo/NC, FeNiCo/NC and FeNi-CoP/NC, and (B) enlarged patterns at 40–54 ° in (A)

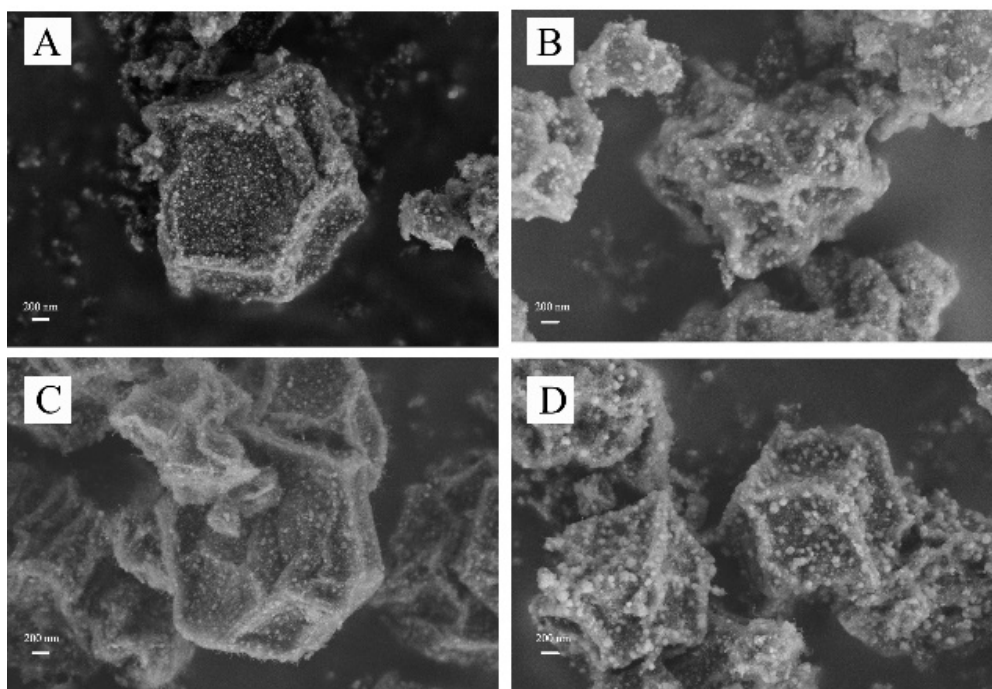


图 2 (A) Co/NC、(B) NiCo/NC、(C) FeNiCo/NC 和 (D) FeNi-CoP/NC 的 SEM 图像  
 Fig. 2 SEM images of (A) Co/NC, (B) NiCo/NC, (C) FeNiCo/NC and (D) FeNi-CoP/NC

元素均负载在样品上。

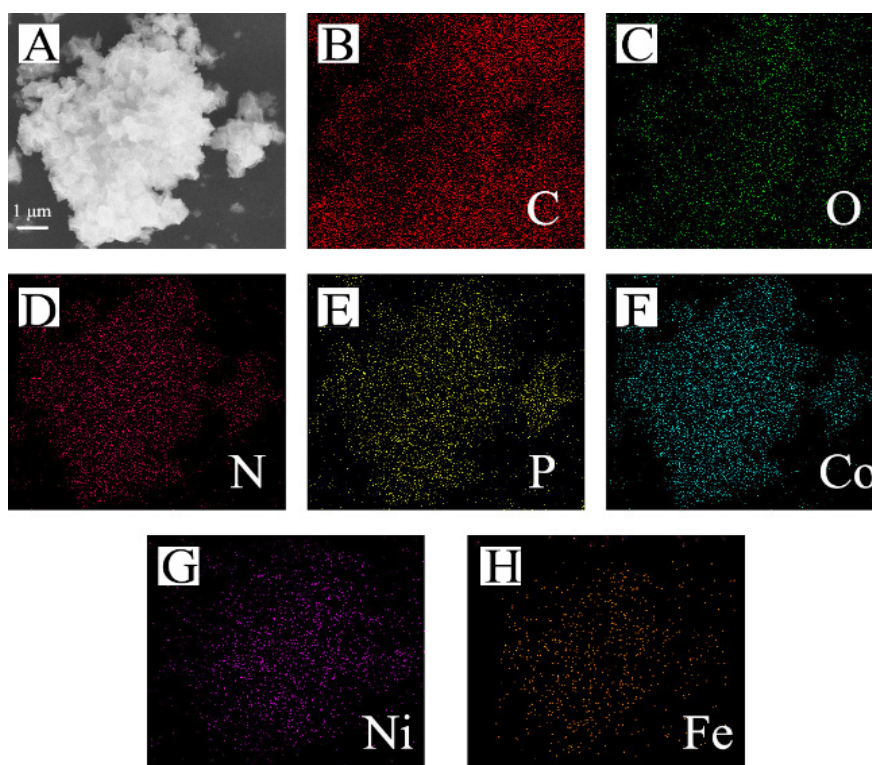
### 3.3. 氮气吸脱附曲线测试

如图 4A 为 FeNi-CoP/NC 的氮气吸/脱附曲线，其中在高压区域 ( $P/P_0=0.4-1.0$ ) 的比表面积为  $402 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。如图 4B 为通过 BJH 模型计算 FeNi-CoP/NC 的孔径分布，表明样品中存在大量中孔和少量微孔。较大的表面积可提供更多活性位点，有效促

进催化反应过程中的传质过程。

### 3.4. XPS 表征

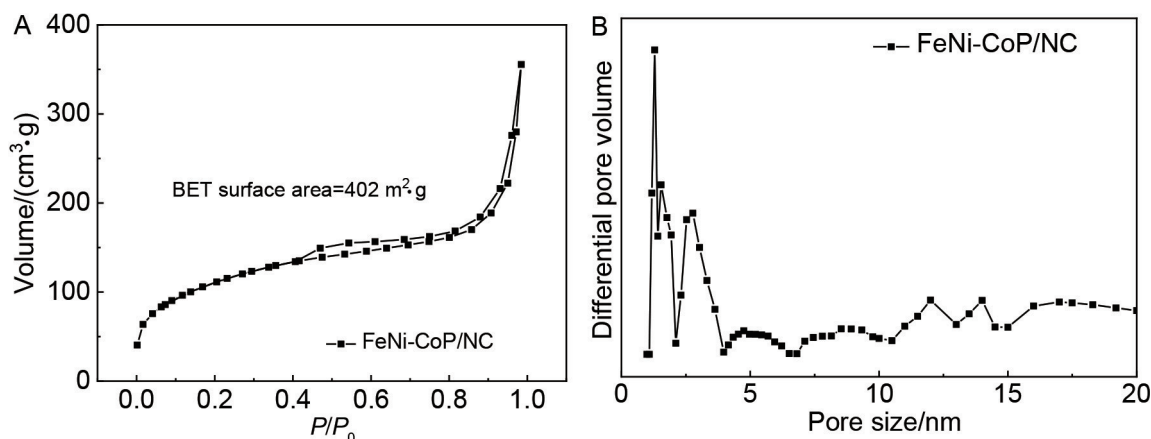
通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 FeNi-CoP/NC 的元素组成，图 5A 为 C 1s 高分辨光谱，除了 283.68 eV 和 284.38 eV 的杂化碳外，在 287.88 eV 和 291.08 eV 处含有 C–O 键和 C–N 键，有相关研究表明，N 的掺杂与表面的部分氧化有利于改善催



**图 3** FeNi-CoP/NC 基于图 (A) 的元素分布图。(B) C, (C) O, (D) N, (E) P, (F) Co, (G) Ni, (H) Fe  
**Fig. 3** Elemental distribution images of FeNi-CoP/NC based on (A). (B) C, (C) O, (D) N, (E) P, (F) Co, (G) Ni, (H) Fe

化性能 [21]。图 5B 是 N 1s 高分辨光谱, 其中 3 个峰 (398.28 eV、400.48 eV、405.28 eV) 分别对应于 Graphitic-N、Pyrrolic-N、Pyridinic-N[22, 23]。图 5C 是 P 2p 高分辨光谱, 除了表面氧化致使生成的 P-O 峰 (133.98 eV) 外, 位于 129.28 eV 的 Co-P 键是促进氧化还原的活性位点, 同时这也进一步证明了 P 元素的掺入 [24]。Co 2p (图 5D) 可分为 5 个峰, 结合能为 777.98 eV、781.68 eV、785.98 eV、797.78 eV、802.93 eV 并分别对应于 CoO、

Co-O 键和 Co-N 键 [24]。图 5E 是 Ni 2p 高分辨光谱, 由 Ni<sup>0</sup>、Ni<sup>2p<sub>1/2</sub></sup> 和 Ni<sup>2p<sub>3/2</sub></sup> 组成, 在 854.18 eV、861.28 eV、871.78 eV 处分为 3 个峰, 854.18 eV 的峰对应于金属 Ni, 861.28 eV 和 871.78 eV 的峰分别对应于 Ni<sup>3+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup>, 并且丰富的价态对增强催化性能起着重要作用 [25, 26]。图 5F 是 Fe 2p 高分辨光谱, 在 713.78 eV、722.28 eV 为 Fe 的两个峰分别对应于 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup>。上述结果表明, Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 在 FeNi-CoP/NC 中共存 [27]。金属化学稳定



**图 4** FeNi-CoP/NC 的 (A) N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线; (B) 孔径分布曲线  
**Fig. 4** (A) Nitrogen adsorption and desorption isotherms of FeNi-CoP/NC; (B) The corresponding pore size distribution curve

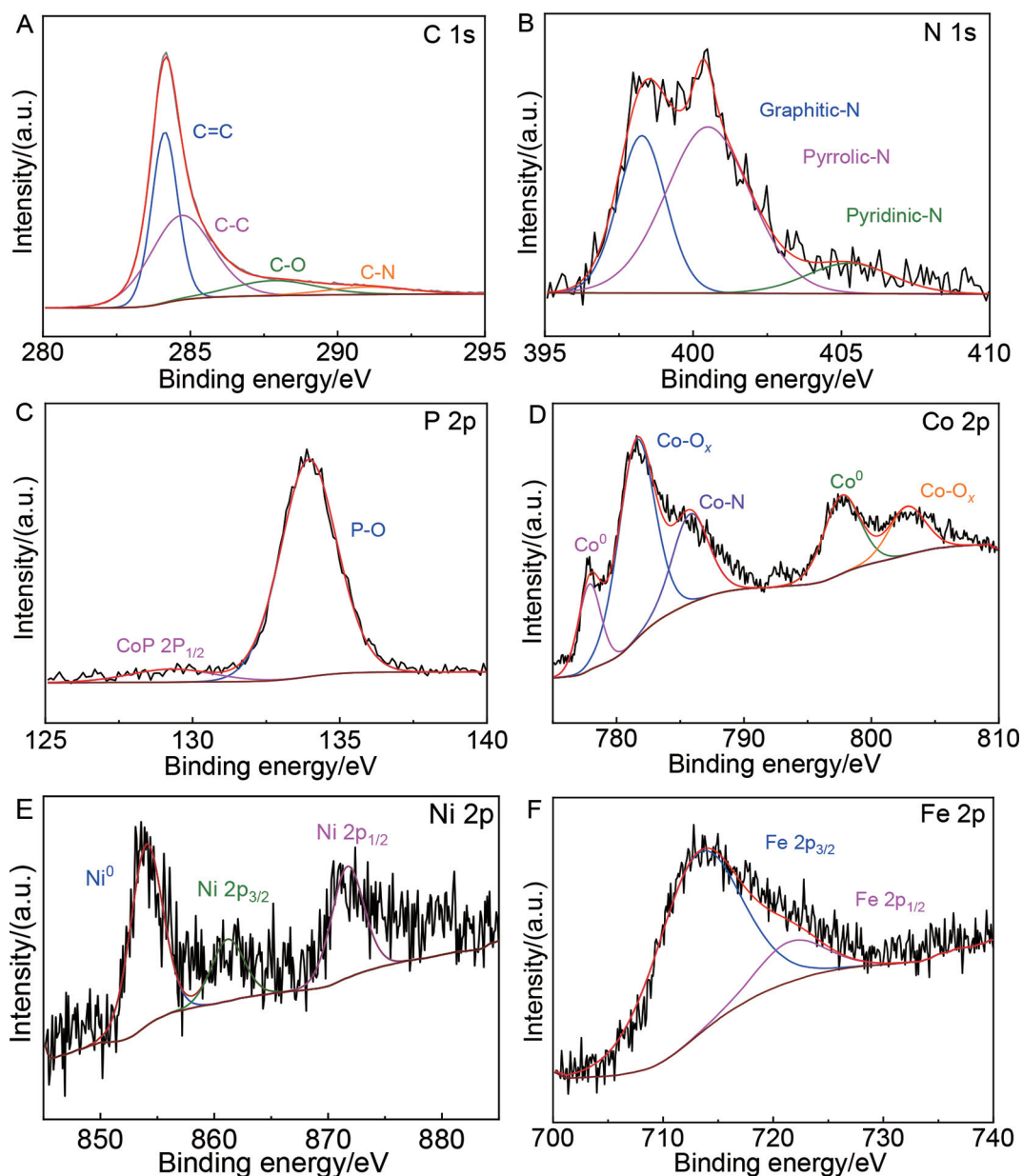


图5 高分辨 XPS 光谱。(A) C 1s, (B) N 1s, (C) P 2p, (D) Co 2p, (E) Ni 2p, (F) Fe 2p  
**Fig. 5** High-resolution XPS spectra. (A) C 1s, (B) N 1s, (C) P 2p, (D) Co 2p, (E) Ni 2p, (F) Fe 2p

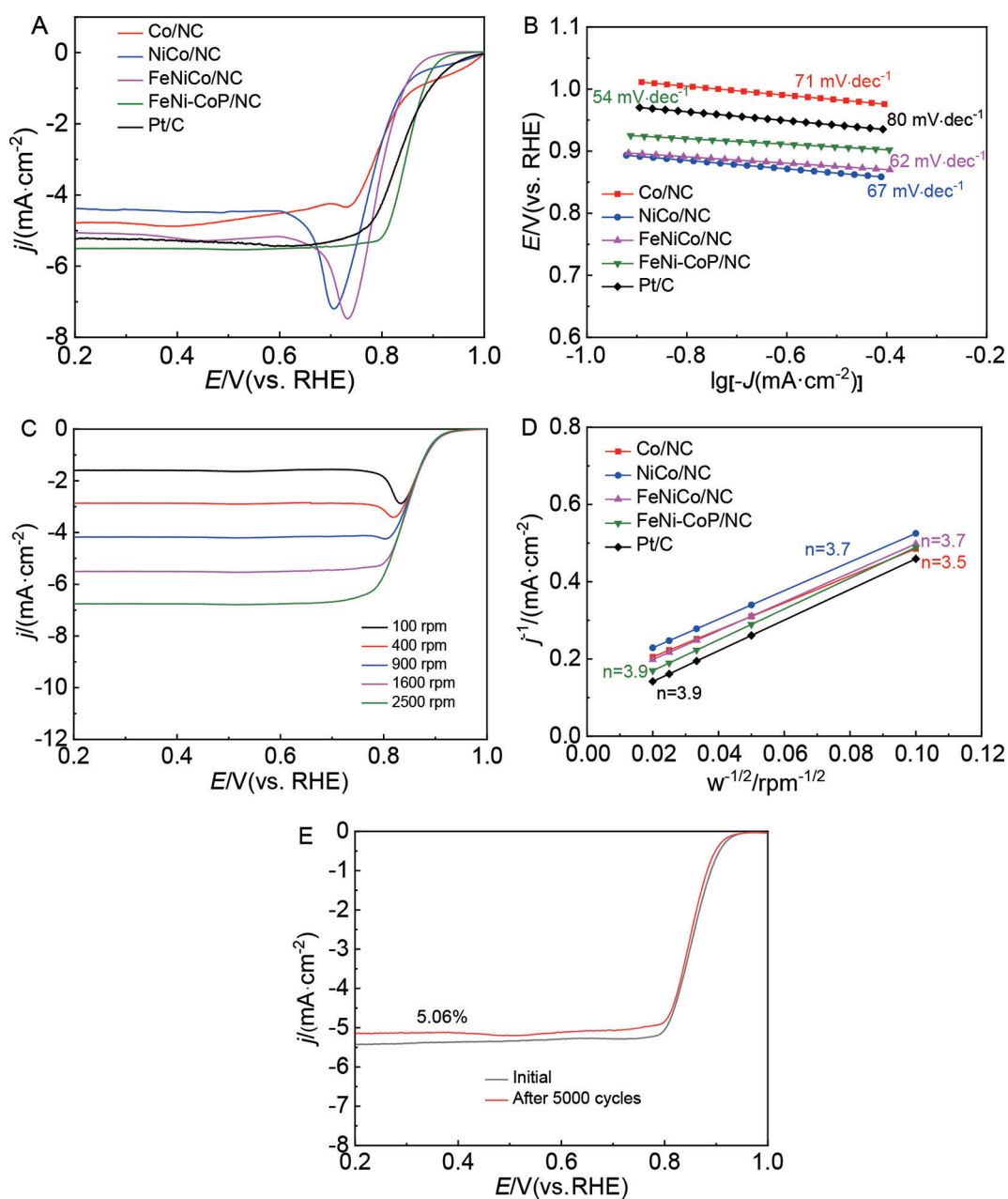
态多为低价态，因此，多种元素与丰富高价态为材料加速电子/质子的转移，从而实现良好的催化性能 [28]。

### 3.5. 电化学测试

#### 3.5.1. ORR 催化性能测试

为了测试 FeNi-CoP/NC 的 ORR 催化性能，在旋转圆盘电极上进行电化学测试。图 6A 显示了 Co/NC、NiCo/NC、FeNiCo/NC、FeNi-CoP/NC 与商用 20wt%Pt/C 在转速 1600 rpm 时的 LSV 曲线。FeNi-CoP/NC 的起始电位 (0.94 V)、半波

电位 (0.85 V) 以及极限电流密度 ( $5.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 接近于商用 Pt/C 的起始电位 (0.96 V)、半波电位 (0.84 V) 和极限电流密度 ( $5.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。此外，塔菲尔斜率能很好地表现出材料的催化动力学，图 6B 显示 FeNi-CoP/NC 具有较小的塔菲尔斜率 ( $54 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )，低于 Co/NC ( $71 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )、NiCo/NC ( $67 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )、FeNiCo/NC ( $62 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ) 和 Pt/C ( $80 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )。图 6C 为不同转速下 FeNi-CoP/NC 的 LSV 曲线，随转速增大，起始电位基本没有变化，但极限电流密度显著增大。转速增大有利于传质过程的进行，因而电流密度显著增大。同时，K-L 方程计算电子转移数结果如图



**图 6** Co/NC、NiCo/NC、FeNiCo/NC、FeNi-CoP/NC 和 Pt/C 在 1600 rpm 的 (A) 氧还原极化曲线; (B) 氧还原塔菲尔曲线; (C) FeNi-CoP/NC 氧还原极化曲线; (D) 0.6 V 下的 K-L 曲线; (E) FeNi-CoP/NC 在 5000 圈 CV 循环后的 ORR 极化曲线

**Fig. 6** (A) Oxygen reduction polarization curves of Co/NC, NiCo/NC, FeNiCo/NC, FeNi-CoP/NC and Pt/C at 1600 rpm; (B) Oxygen reduction Tafel plots; (C) Oxygen reduction polarization curves of FeNi-CoP/NC at different rotation speeds; (D) K-L plots at 0.6 V; (E) ORR polarization curves of FeNi-CoP/NC before and after 5000 cycles

6D 所示, 所制备的几种催化剂都接近四电子转移反应, FeNi-CoP/NC 性能甚至可与商业 Pt/C 媲美, 表明催化剂副产物产量较少, 并且进一步证明催化剂具有良好的 ORR 动力学性能。与 Co/NC 相比, FeNi-CoP/NC 的优异催化性能与 Fe、Ni 的掺杂使暴露的表面积增加、P 元素增加了 Co-P 键活性位点以及 Fe、Ni、Co、P 元素间的协同作用有关。另外, 采用 CV 循环方法表征 FeNi-CoP/NC 的稳定性, 如图 6E, 在 5000 个循环周期内 ORR 的催

化活性仅下降 5.06%, 并且半波电位几乎没有发生改变, 说明 FeNi-CoP/NC 具有良好的 ORR 催化稳定性。

### 3.5.2. OER 催化性能测试

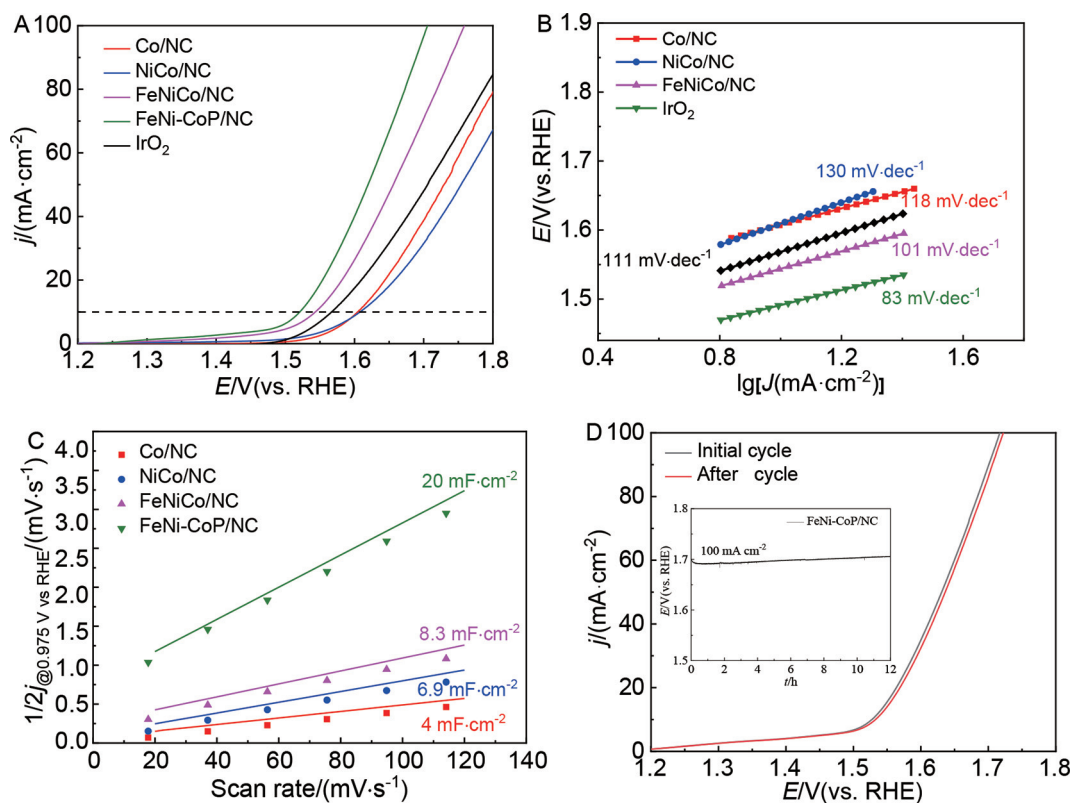
除了优异的 ORR 性能, 所制备的 FeNi-CoP/NC 也显示出较好的 OER 性能。图 7A 为通过三电极体系评估 1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH 条件下 Co/NC、NiCo/NC、FeNiCo/NC、FeNi-CoP/NC 和商业 IrO<sub>2</sub> 催化剂的 LSV 曲线。由图 7B 可以看出, 当

电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 相对于 Co/NC (375 mV)、NiCo/NC (377 mV)、FeNiCo/NC (313 mV) 和商用  $\text{IrO}_2$  (337 mV), FeNi-CoP/NC (290 mV) 具有更优异的氧析出催化性能, 这可能归因于 MOF 制备的多孔碳材料本身具有的大的比表面积和大量的活性位点特性。Tafel 斜率是反映析氧反应动力学的一个重要参数, 其中 FeNi-CoP/NC 的 Tafel 斜率为  $83 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 略低于商业  $\text{IrO}_2$  的  $111 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 表明 FeNi-CoP/NC 具有更快速的电子转移过程。Fe 引入后 FeNi-CoP/NC 的催化性能大幅提升, 其卓越电催化活性可归因于 Fe、Co、Ni 含有的丰富价态、Co-P 键提供了更多高价态, 加速了四步协同质子/电子转移步骤, 并且 CoP 良好的导电性, 也有效地提高了所获得催化剂的 OER 活性 [29]。电化学活性面积 (electroactive surface area) 通过测量电化学双层电容 (double-layer capacitance) 估算, 可以通过以下公式获得:  $\text{ECSA} = R_f \times S$ , 其中  $S$  为电极的几何面积;  $R_f$  由基于光滑金属表面 ( $40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 与双层电容 ( $C_{\text{dl}}$ ) 的关系  $R_f = (C_{\text{dl}}/S)/40$  确定, 由此得出  $C_{\text{dl}}$  与 ECSA 成正比。  $C_{\text{dl}}$  采用绘制非法拉第区电位  $0.975 \text{ V}$  下

扫描速率 (20、40、60、80、100 和  $120 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 与电流密度的线性关系图得到, 斜率即为  $C_{\text{dl}}$ 。如图 7C, FeNi-CoP/NC 以  $20 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  的最高值显示该催化剂通过两次热处理后的有机骨架结构塌陷可以暴露更多的活性位点, 这个结果对应于优异的 OER 性能, 同时证明高比表面积的催化剂对 OER 性能有帮助。为了探究样品 FeNi-CoP/NC 的稳定性, 将催化剂在  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  扫描 12 个小时, 并对比前后 OER 催化性能。如图 7D 所示, FeNi-CoP/NC 的 OER 电催化性能并未发生太大改变, 表明样品 FeNi-CoP/NC 在碱性条件下具有良好的稳定性。

### 3.5.3. 全电池测试

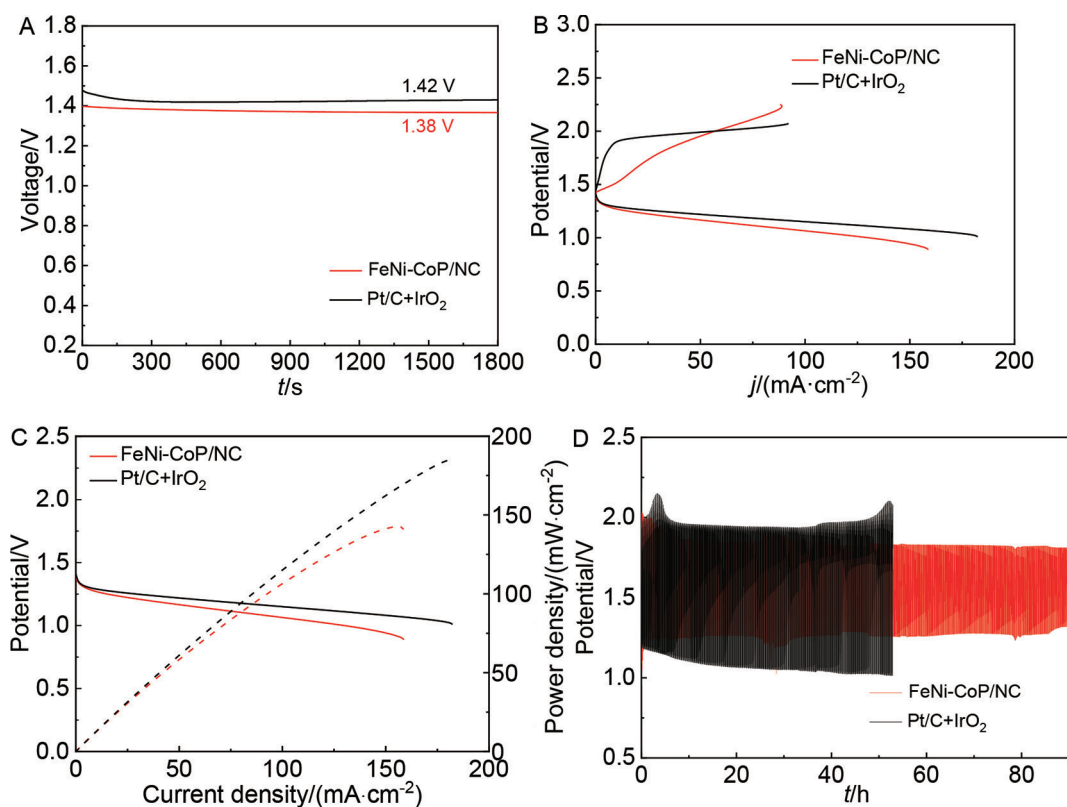
最后, 为进一步展示 FeNi-CoP/NC 的实际应用潜力, 组装了小型锌空气电池, 测试如图 8A 所示。由图可以看出, FeNi-CoP/NC 催化剂驱动的电池具有  $1.38 \text{ V}$  的稳定开路电压, 接近于 Pt/C+ $\text{IrO}_2$  的  $1.42 \text{ V}$ , 同时二者均具有较小的充放电电压间隙, 图 8B 表明本文所制备的 FeNi-CoP/NC 催化剂应用在电池上时具有堪比商业材料优异的性能, 图 8C 也显示出 FeNi-CoP/NC 催化剂的功率密度 ( $150$



**图 7** Co/NC、NiCo/NC、FeNiCo/NC、FeNi-CoP/NC 和  $\text{IrO}_2$  (A) 在电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时的氧析出极化曲线; (B) 氧析出塔菲尔曲线; (C)  $C_{\text{dl}}$  值; (D) 样品 FeNi-CoP/NC 稳定性 OER 曲线

**Fig. 7** Electrochemical properties of Co/NC, NiCo/NC, FeNiCo/NC, FeNi-CoP/NC and  $\text{IrO}_2$ . (A) the oxygen evolution polarization curves at  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (B) the oxygen evolution Tafel plots; (C) determination of  $C_{\text{dl}}$  value; (D) OER curves revealing the FeNi-CoP/NC stability





**图 8** Co/NC、NiCo/NC、FeNiCo/NC、FeNi-CoP/NC 和 IrO<sub>2</sub> (A) 在电流密度为 10 mA·cm<sup>-2</sup> 时的氧析出极化曲线; (B) 氧析出塔菲尔曲线; (C) C<sub>dl</sub> 值; (D) 样品 FeNi-CoP/NC 稳定性 OER 曲线  
**Fig. 8** Electrochemical properties of Co/NC, NiCo/NC, FeNiCo/NC, FeNi-CoP/NC and IrO<sub>2</sub>. (A) the oxygen evolution polarization curves at 10 mA·cm<sup>-2</sup>; (B) the oxygen evolution Tafel plots; (C) determination of C<sub>dl</sub> value; (D) OER curves revealing the FeNi-CoP/NC stability

mW·cm<sup>-2</sup>) 接近于 Pt/C+IrO<sub>2</sub> (182 mW·cm<sup>-2</sup>)。此外, 如图 8D, 与商用电极相比, FeNi-CoP/NC 复合物电极在 3 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下充放电循环高达 90 h, 同时 FeNi-CoP/NC 驱动的电池还具有更窄的电位间隙 (0.6 V), 说明该催化剂电极具有较好的催化活性与稳定性。

## 4. 结论

本文通过简单掺杂、高温热处理等方法制备了 FeNi-CoP/NC 多功能催化剂, 由于具有多孔的骨架结构、合适的元素间的协同效应以及 Co-P 键的加入, FeNi-CoP/NC 催化剂较商用 Pt/C 具有更高的半波电位 (0.83 V) 和极限电流密度 (5.5 mA·cm<sup>-2</sup>), 在电流密度为 10 mA·cm<sup>-2</sup> 时较 IrO<sub>2</sub> 具有更低的过电势 (290 mV)。同时, 由 FeNi-CoP/NC 驱动的电池可以实现充放电, 持续放电高达 90 h, 并具有较窄的电位间隙 (0.6 V)。本项工作也为可充锌空气电池高性能非贵金属多功能电催化剂材料的设计和合成提供了一个新思路。

## 参考文献 (References):

- [1] Shi Q, Liu Q, Zheng Y P, Dong Y Q, Wang L, Liu H T, Yang W Y. Controllable construction of bifunctional CoxP@N,P-doped carbon electrocatalysts for rechargeable zinc-air Batteries[J]. Energy Environ. Mater., 2022, 5(2): 515–523.
- [2] Lu X F, Chen Y, Wang S B, Gao S Y, Lou X W. Interfacing manganese oxide and cobalt in porous graphitic carbon polyhedrons boosts oxygen electrocatalysis for Zn-air batteries[J]. Adv. Mater., 2019, 31(39): 1902339.
- [3] Xu M N, Guo H, Zhang T T, Zhang J Y, Wang X Q, Yang W. High-performance zeolitic imidazolate frameworks derived three-dimensional Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/polyaniline nanocomposite for supercapacitors[J]. J. Energy Storage, 2021, 35: 102303.
- [4] Lin H, Wu Y J, Li J T, Zhou Y. One-Pot Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Fe-N-C oxygen reduction electrocatalyst and its performance for zinc-air battery[J]. J. Electrochem, 2021, 27(4): 366–376.
- [5] Tan Y Y, Zhang Z Y, Lei Z, Wu W, Zhu W B, Cheng N C, Mu S C. Thiourea-zeolitic imidazolate framework-67 assembly derived Co-CoO nanoparticles encapsulated in N, S codoped open carbon shell as bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable flexible solid Zn-air batteries[J]. J. Power Sources, 2020, 473: 228570.
- [6] Chen Y Q, Huang J L, Chen Z R, Shi C G, Yang H Z, Tang Y C, Cen Z H, Liu S H, Fu R W, Wu D C. Molecular engineering toward high-crystallinity yet high-surface-area porous carbon nanosheets for enhanced electrocatalytic oxygen reduction[J].

- Adv. Sci., 2021, 9(3): 2103477.
- [7] Liu S H, Huang J L, Tang Y C, Wu D C. Controllable preparation and functionalization strategies of novel polymer-based porous carbon materials[J]. *APS.*, 2021, 52(7): 679–686.
- [8] Wang J Y, Cui C, Lin R B, Xu C H, Wang J, Li Z Q. Hybrid cobalt-based electrocatalysts with adjustable compositions for electrochemical water splitting derived from Co<sup>2+</sup>-loaded MIL-53(Fe) particles[J]. *Electrochim. Acta*, 2018, 286: 397–405.
- [9] Huang C, Li H H, Liu F, Liu E Q, Yang W J, Luo W P. Metalloporphyrin-immobilization MOFs derived metal-nitrogen-carbon catalysts for effective electrochemical oxygen reduction[J]. *J. Solid State Chem.*, 2020, 292: 121671.
- [10] Lin X D, Tang Y C, Su Q F, Liu S H, Wu D C. Hierarchical porous carbon materials: structure design, functional modification and new energy devices applications[J]. *CTESC Journal.*, 2020, 71(6): 2586–2598.
- [11] Lai Q X, Zhao Y X, Liang Y Y, He J P, Chen J H. In situ confinement pyrolysis transformation of ZIF-8 to nitrogen-enriched meso-microporous carbon frameworks for oxygen reduction[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(45): 8334–8344.
- [12] Zhang X, Chen A, Zhong M, Zhang Z H, Zhang X, Zhou Z, Bu X H. Metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-derived materials for energy storage and conversion[J]. *Electrochem. Energy Rev.*, 2019, 2(1): 29–104.
- [13] Li X R, Yang X C, Xue H G, Pang H, Xu Q. Metal-organic frameworks as a platform for clean energy applications[J]. *EnergyChem*, 2020, 2(2): 100027.
- [14] Liu S H, Wang Z Y, Zhou S, Yu F J, Yu M Z, Chiang C Y, Zhou W Z, Zhao J J, Qiu J S. Metal-organic-framework-derived hybrid carbon nanocages as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution[J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(31): 1700874.
- [15] Liu Z, Yu X, Xue H G, Feng L G. A nitrogen-doped CoP nanoarray over 3D porous Co foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(21): 13242–13248.
- [16] Liu M J, Li J H. Cobalt phosphide hollow polyhedron as efficient bifunctional electrocatalysts for the evolution reaction of hydrogen and oxygen[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(3): 2158–2165.
- [17] Liu Q, Tian J Q, Cui W, Jiang P, Cheng N Y, Asiri A M, Sun X P. Carbon nanotubes decorated with CoP nanocrystals: A highly active non-noble-metal nanohybrid electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(26): 6710–6714.
- [18] Li L, Xie W X, Chen J, Yang J. ZIF-67 derived P/Ni/Co/NC nanoparticles as highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction (ORR)[J]. *J. Solid State Chem.*, 2018, 264: 1–5.
- [19] Zhu J, Zheng X, Wang J, Wu Z X, Han L L, Lin R Q, Xin H L L, Wang D L. Structurally ordered Pt-Zn/C Series nanoparticles as efficient anode catalysts for formic acid electrooxidation[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(44): 22129–22135.
- [20] You B, Jiang N, Sheng M L, Gul S, Yano J, Sun Y J. High-performance overall water splitting electrocatalysts derived from cobalt-based metal-organic frameworks[J]. *Chem. Mat.*, 2015, 27(22): 7636–7642.
- [21] Zhang Y F, Su Q, Xu W J, Cao G Z, Wang Y P, Pan A Q, Liang S Q. A confined replacement synthesis of bismuth nanodots in MOF derived carbon arrays as binder-free anodes for sodium-ion batteries[J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(16): 1900162.
- [22] Jiang B C, Li Z Z. MOF-derived Co, Ni, Mn co-doped N-enriched hollow carbon for efficient hydrogen evolution reaction catalysis[J]. *J. Solid State Chem.*, 2021, 295: 121912.
- [23] Liu K, Wang J A, Zheng H F, Sun X D, Yang Z M, Man J Z, Wang X Y, Sun J C. Direct synthesis of tin spheres/nitrogen-doped porous carbon composite by self-formed template method for enhanced lithium storage[J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2022, 104: 88–97.
- [24] Huang X K, Xu X P, Li C, Wu D F, Cheng D J, Cao D P. Vertical CoP nanoarray wrapped by N,P-doped carbon for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline conditions[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(22): 1803970.
- [25] Liu P B, Gao S, Wang Y, Huang Y, Wang Y, Luo J H. Core-shell CoNi@graphitic carbon decorated on B,N-codoped hollow carbon polyhedrons toward lightweight and high-efficiency microwave attenuation[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(28): 25624–25635.
- [26] Zhou W J, Wu X J, Cao X H, Huang X, Tan C L, Tian J, Liu H, Wang J Y, Zhang H. Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanorods/Ni foam composite electrode with low overpotential for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6(10): 2921–2924.
- [27] Reddy G K, Kim S J, Dong J H, Smirniotis P G, Jasinski J B. Long-term WGS stability of Fe/Ce and Fe/Ce/Cr catalysts at high and low steam to CO ratios-XPS and Mössbauer spectroscopic study[J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2012, 415: 101–110.
- [28] Bi Y M, Cai Z, Zhou D J, Tian Y, Zhang Q, Zhang Q, Kuang Y, Li Y P, Sun X M, Duan X. Understanding the incorporating effect of Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> in NiFe-layered double hydroxide for electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. *J. Catal.*, 2018, 358: 100–107.
- [29] Mao H, Guo X, Fu Y L, Yang H R, Zhang Y, Zhang R, Song X M. Enhanced electrolytic oxygen evolution by the synergistic effects of trimetallic FeCoNi boride oxides immobilized on polypyrrole/reduced graphene oxide[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(4): 1821–1828.

# Preparation and Electrocatalytic Performance of FeNi-CoP/NC Bifunctional Catalyst

Si-Miao Liu, Jing-Jiao Zhou, Shi-Jun Ji\*, Zhong-Sheng Wen

College of Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning, 361005, China

## Abstract

Rechargeable zinc-air batteries have gradually attracted much attention worldwide due to their high capacity, high energy density and low price. Oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) correspond to the charging and discharging processes in rechargeable zinc-air battery, respectively. At present, commercial Pt/C and IrO<sub>2</sub> catalysts hinder the large-scale application of zinc-air batteries due to low reserves, high prices and poor stability. Therefore, exploring high performance, low cost and high stability with dual functional catalysts is important for the development of rechargeable zinc-Air batteries. The metal-organic frameworks (MOFs) have high specific surface area, structural stability, good catalytic activity and application prospects. Transition metals have high catalytic activity, but they are easily corroded in alkaline solutions. Non-metallic materials are inexpensive and have catalytic activity under a specific structure. Taking the advantages of the above-mentioned materials, ZIF-67 was used as the precursor, along with heteroatom doping and high temperature heat treatment to prepare a porous carbon material FeNi-CoP/NC containing multiple transition metals and non-metal particles as a zinc-air battery catalyst. Physical and chemical characterizations, and catalytic performance testing of the catalyst were carried out by SEM, XRD, XPS and electrochemical methods, and finally assembled into a full battery for charge and discharge performance experiments. The results showed that the prepared FeNi-CoP/NC catalyst had rhombohedral dodecahedron structure and specific surface area of 402 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. The half-wave potential went up to 0.83 V when used as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction in zinc-air batteries. After 5000 cycles, the current density only lost 5.06% and the half-wave potential changed little, revealing a good stability; the overpotential of OER was 290 mV at the current density of 10 mA·cm<sup>-2</sup>. And the catalyst could be kept stable for 12 h at 100 mA·cm<sup>-2</sup>. The performance test of the full battery demonstrated that the peak power density was as high as 150 mW·cm<sup>-2</sup>, and a narrow potential gap of 0.6 V was maintained at the current density of 3 mA·cm<sup>-2</sup>. The good catalytic activity might be mainly attributable to the fact that doping with multiple metal elements can provide rich valences to accelerate the four-step coordinated proton/electron transfer step, and the good conductivity of CoP also effectively improves the catalytic activity of FeNi-CoP/NC. This work provides useful guidance for improving the electrocatalytic performance of the catalyst through simple doping and heat treatment strategies.

**Key words:** ZIF-67; Oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction; Zinc-air battery; Non-precious metal catalyst