文章编号: 1001-3555(2017)05-0463-09

# 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

陈 君,隆继兰\*

(西华师范大学化学化工学院化学合成与污染控制四川省重点实验室,四川南充637000)

**摘要:**采用水热法合成了一系列的 Co-Zn-MOF 材料,随后将其在高温下热解,采用自模板的方式得到双中心 MOFs 衍生的 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂.通过调节前驱体的比例和热解温度,优化了制备 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂的条件.利用粉末 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂的结构及表面化学性质进行表征,采用扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱仪(EDS)考察了 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂的形貌和表面化学元素的种类和组成.通过氧还原反应(ORR)测试了催化剂的催化性能.实验结果表明当热解温度为 800 ℃,Co 与 Zn 摩尔质量之比为1:2时,所得到的 Co-ZnO(1:2)@ CN-800 纳米催化剂的催化活性最高,其起始电势和半波电势分别为 0.90 和 0.78 V,此外,通过计算表明该纳米催化剂在氧还原反应中氧分子还原过程遵循 4e<sup>-</sup>反应路径.

关键词:燃料电池;氧还原反应;氮掺杂碳纳米材料;Co-ZnO@CN

中图分类号: 069 文献标志码: A

近年来,燃料电池因其效率高、环境友好、使用 寿命长、操作方便等优点已经成为研究的热点<sup>[1-3]</sup>. 但由于燃料电池的阴极氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)的反应速率较低,催化剂价格昂 贵,从而很大程度限制了燃料电池的商业化应用<sup>[4]</sup>.

氧还原催化剂大致分为贵金属及其合金,金属 氧化物,功能化碳纳米材料等<sup>[5]</sup>.到目前为止,Pt系 催化剂仍然是催化活性最高的氧还原催化剂.但是 由于 Pt 催化剂稳定性较差,抗毒化能力弱,且价格 昂贵,从而限制了燃料电池的大规模应用<sup>[6]</sup>.新型的 碳纳米材料凭借其独特的结构优势、良好的热稳定 性、化学稳定性、电子和光学等特性,广泛应用于催 化<sup>[7]</sup>,传感<sup>[8]</sup>,吸附<sup>[9]</sup>,药物缓释等领域<sup>[10]</sup>.据研究 报道,电负性较高的杂原子,如 N、P、S 等,掺杂可 以明显改善碳纳米材料的表面活性,改善材料的电 子传输速率,增强催化剂的供电子特性,以及增强载 体与客体分子的结合能,从而使催化剂具有一些新 的反应活性<sup>[11-16]</sup>.因此,研究 N-掺杂碳基非贵金属 纳米催化剂取代昂贵的 Pt 系催化剂用于高效催化氧 还原反应已成为电化学领域的热点.

目前,研究者们已通过各种手段成功制备出了

一系列 ORR 催化性能的杂原子掺杂碳基非贵金属催 化剂,其中,以过渡金属配位聚合物为模板经过高温 焙烧的方法制备出的催化剂具有较高的 ORR 活性和 广泛的适应性,被认为是一条优秀的制备掺杂催化 剂途径<sup>[17]</sup>.此外,在众多模板材料中,具有规则形 貌和多孔结构的金属有机骨架(MOFs)材料被认为是 制备掺杂的碳材料的优秀模板材料<sup>[18]</sup>.

首先采用简易的水热法合成了具有多孔结构的 金属有机骨架(Co-Zn-MOF)材料,随后通过高温热 解制备了非贵双金属氮掺杂碳材料纳米催化剂 Co-ZnO@ CN,并通过一系列的表征方法(XRD, XPS, SEM, EDS, mapping 等)考察了此纳米催化剂的晶 体结构,表面化学性质,形貌及表面元素的种类及 含量,并经过氧还原反应测试它们的催化活性.通 过调整 Co 和 Zn 的摩尔质量比例、热解温度等制备 条件,探究了制备 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂的最佳 条件.

## 1 实验部分

#### 1.1 实验仪器和试剂

扫描电子显微镜(JSM-6530LV),日本 Rigaku

收稿日期: 2017-07-21;修回日期: 2017-08-10.

基金项目:四川省教育厅重点项目(466768);西华师范大学英才科研基金项目(463123);西华师范大学基本科研业务费专项(416529). Scientific Reserch Fund of Sichuan Province Education Department(466768); Meritocracy Research Funds of China West Normal University (463123); Fundamental Research Funds of China West Normal University(416529).

作者简介:陈君(1987-),硕士,讲师, MOFs 材料的制备及处理(Chen Jun(1987-), master, lecturer, preparation and application of MOFs).

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: 892048576@ qq. com.

公司;X-射线粉末衍射仪(UltimalV),日本 Rigaku 公司;X射线光电子能谱(kratos Axis Ultra DLD), 日本岛津;超声波清洗机(DS-8510DTH),上海生 析超声仪器有限公司;电子分析天平(ESJ200-4), 保定市新联仪表机电有限公司;循环水式多用真空 泵(SHZ-IIIB),临海市谭氏真空设备有限公司;高 温高真空气氛管式炉(GSL-1500X),合肥科晶材料 技术有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),巩义市予华仪器有限责任公司;电热恒温 鼓风干燥箱(DL-101-OBS),北京中兴伟业仪器有 限公司;旋转圆盘电极(MSR),美国 PINE 公司; 电化学工作站(CHI760D),上海辰华.

六水合硝酸钴( $Co(NO_3$ ) · 6H<sub>2</sub>O), 六水合硝 酸锌( $Zn(NO_3)_2 · 6H_2O$ ), N, N-二甲基甲酰胺 ( $C_3H_7NO$ , DMF), 乙醇( $C_2H_5OH$ ), 成都科龙试 剂; 对苯二甲酸( $C_8H_6O_4$ ), 三乙烯二胺 ( $C_6H_{12}N_2$ ), 上海阿拉丁; 以上所有试剂均为分析 纯.  $N_2$ , Ar,  $O_2$ , 重庆朝阳气体有限公司. 去离子水 为实验室自制.

#### 1.2 实验方法

1.2.1 Co-Zn-MOF ([CoZn(1, 4-BDC)<sub>2</sub>(DABCO)]・ 4DMF・1/2H<sub>2</sub>O)的制备 分别称取 8.60 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O, 8.60 mmol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O, 17.20 mmol 对苯二甲酸(4-BDC, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), 8.60 mmol DABCO (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)和 120.00 mL DMF 于 150 mL 的圆底烧瓶中,超声使固体溶解至溶液颜色均一 为止.将圆底烧瓶中,超声使固体溶解至溶液颜色均一 为止.将圆底烧瓶堂于油浴锅中,120℃条件下持续反应 42 h,将溶液冷却,随后过滤即得到 Co-Zn-MOF,并 用 DMF 洗涤 3 次,将洗涤后的 Co-Zn-MOF,并 角 DMF 洗涤 3 次,将洗涤后的 Co-Zn-MOF 放入 80℃的烘箱中干燥,即可得到 Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>离子均匀混 合的 Co-Zn(1:1)-MOF. 制备 Co-Zn(2:1)-MOF, Co-Zn(1:2)-MOF, Co-Zn(1:3)-MOF, Co-Zn(1: 4)-MOF 的方法与制备 Co-Zn(1:1)-MOF 方法基本 一致,只需调整 Co/Zn 前驱体的比例即可.

1.2.2 Co-ZnO@ CN 催化剂的制备 分别称取上述 不同比例的 MOFs 放入管式电阻炉中,在 20 mL・ min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> 氛围中,以 2 ℃/min 的升温速率从室温逐 渐升温到 200 ℃,并在该温度下保持 2 h 以除去催 化剂中的溶剂并固化催化剂结构,随后继续升温到 目标温度(600、700、800 和 900 ℃),并在该温度 下维持 8 h. 冷却样品至室温,即可得到黑色粉末 状的 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂.

1.2.3 催化剂的表征 将所制备出来的所有材料 经过 X-射线粉末衍射仪(XRD, UltimalV, Rigaku, Japan)对材料的晶体结构进行分析,测试条件为: 以 Cu Ka 线为衍射源, 40 kV, 30 mA, λ=0.154 3 nm, 扫描速率为 10°・min<sup>-1</sup>, 扫描范围(2*θ*)5°~ 80°. 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6530LV, Rigaku, Japan)对材料的表面形貌进行表征并进行 EDS 和 元素地图分析,其加速电压为3 kV. X 射线光电子 能谱(XPS, Kratos Axis Ultra DLD system, Rigaku, Japan)表征材料的表面化学性质, XPS 测试时分析 室的真空度为10<sup>-9</sup> 托,工作电压为1.33×10<sup>-7</sup> Pa. 1.2.4 电化学测试 工作电极的制备:取0.0050g 催化剂样品, 向其中加入 0.50 mL 乙醇溶液和 0.50 mL 新配 Nafion 溶液, 超声至溶液分散均匀. 取一定量的催化剂溶液修饰于用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抛光过的玻 碳电极,并让其在空气中自然干燥,即可得到催化 剂修饰的工作电极.

在三电极体系中,采用线性扫描伏安法(LSV) 来测试催化剂的 ORR 活性. 三电极体系中,饱和 银/氯化银电极为参比电极,铂丝电极为对电极, 催化剂材料修饰的玻碳电极为工作电极,0.1 mol/ L KOH 溶液作为电解液.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 催化剂表征及结果

图1和图2分别为不同比例 Co-Zn-MOF 材料的 XRD 衍射图和不同比例与不同煅烧温度的 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂的 XRD 衍射图.由图1可知, Co-Zn-MOF材料的XRD特征衍射峰位置主要出现



图 1 Co-Zn-MOF 的 XRD 图 Fig. 1 The XRD patterns of Co-Zn-MOF



![](_page_2_Figure_2.jpeg)

在 8.1°、11.4°、12.4°、16.2°、17.1°、18.7°和 21.3°等位置,与文献所报道的 Co<sub>2</sub>(1,4-BDC)<sub>2</sub> (DABCO) · 4DMF · 1/2H<sub>2</sub>O 和 Zn<sub>2</sub>(1,4-BDC)<sub>2</sub> (DABCO) · 4DMF · 1/2H<sub>2</sub>O 的 XRD 特征峰位置基 本吻合<sup>[19]</sup>,表明合成的 MOF 即为目标材料.

将上述制备得到 Co-Zn-MOF 在高温惰性气氛 中煅烧即可得到 Co-ZnO@ CN 催化剂. 图 2 为 Co-ZnO@ CN 催化剂的 XRD 衍射图,其中,32°、 34.5°、36°、48°、57°、63°和68°归属于 ZnO 的 (100)(002)(101)(102)(110)(103)和(112)面的 特征衍射峰,证明煅烧后的催化剂中含有 ZnO 物 质<sup>[20]</sup>. XRD 衍射峰中,44.5°与 Co(111)面的 XRD 峰基本一致, Co-Zn-MOF 煅烧后表明形成了 Co-ZnO@ CN 纳米合金催化剂.此外,由图 2a 可知,随 着热解温度的升高,催化剂的 XRD 峰强度逐渐增加,表面随着热解温度增加,催化剂暴露的金属活性位越多.同时,由图 2b 可知,当 Co/Zn 比例为2:1时,ZnO 仅暴露(100)和(102)2个晶面,随着Co/Zn 比例中 Zn 含量的增加,在同一温度下,ZnO 所暴露的晶面也逐渐增加.其中,Co-ZnO(1:2)@CN-800 催化剂比 Co-ZnO(1:3)@CN-800 和 Co-ZnO(1:4)@CN-800 的催化剂在43°和69°多两个衍射峰,该峰位置对应于ZnO 的(103)和(201)晶面,表明 Co-ZnO(1:2)@CN-800 催化剂中ZnO 活性位最多,这可能有利于 ORR 反应的进行.

Co-Zn(1:2)-MOF 和 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂的 XPS 图谱如图 3 所示. Co 2p XPS 图谱中, 781.38 eV及其伴峰和 796.38 eV及其伴峰可归属

![](_page_2_Figure_7.jpeg)

图 3 Co-Zn(1:2)-MOF 和 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂的 XPS 对比图 Fig. 3 XPS spectra of Co-Zn(1:2)-MOF and Co-ZnO(1:2)@ CN (a)Co 2p; (b) Zn 2p

于 Co-Zn(1:2)-MOF 中的 Co<sup>2+</sup>(图 3a)  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ , 煅烧后 Co 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  XPS 峰位置分别向 低结合能移动了 2.51 和 2.83 eV, 分别出现在 778.87 和 793.55 eV, 该位置与 0 价态的金属钴纳 米粒子的特征 XPS 峰完全吻合<sup>[21]</sup>,证明煅烧后, Co-Zn-MOF 中的 Co<sup>2+</sup>离子在高温下完全被还原成了 0 价金属 Co 纳米粒子. Co-Zn(1:2)-MOF 中 Zn 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  XPS 峰位置分别出现在 1 021.8 和 1 044.8 eV,该位置与 Zn<sup>2+</sup>的 XPS 特征峰位置基本 —致<sup>[22]</sup>,表明 Co-Zn(1:2)-MOF 中的 Zn 以Zn<sup>2+</sup>的

形式存在. 煅烧后, Zn 的 XPS 峰位置几乎没有发 生变化,证明 Zn 在煅烧后的催化剂中仍然以 2 价 形式存在,结合 XRD 中 ZnO 的特征衍射峰可以推 测,该 2 价形式的 Zn 为 ZnO 纳米颗粒. 由此可以 推测,高温煅烧后得到的催化剂中的金属纳米粒子 为 Co-ZnO 合金纳米粒子.

图 4(a)为催化剂煅烧前 Co-Zn(1:2)-MOF 的 SEM 图,图 4(b)为高温热解后 Co-ZnO(1:2)@ CN-800 的 SEM 图,由图可知,高温热解后的 Co-ZnO@ CN纳米催化剂与热解前的MOF材料具有相

![](_page_3_Picture_5.jpeg)

图 4 SEM 测试结果 Fig. 4 TEM images of (a) Co-Zn(1:2)-MOF, (b) Co-ZnO(1:2)@CN-800 and its EDS result

似结构,但是 Co-ZnO@ CN 材料的表面更加粗糙, 表明煅烧后催化剂的主体框架结构并未完全坍塌, 这种结构在反应中不仅有利于电子的传导,而且有 利于传质的进行.图4(b)插图为 Co-ZnO(1:2)@ CN-800 的 EDS 图. EDS 结果表明,催化剂的表面 同时存在 C、N、O、Co、Zn 这几种元素,结合 XPS 的结果可知,在 Co-ZnO(1:2)@ CN-800 催化剂中,钴以单质 Co 的形式存在,Zn 以 ZnO 的形式存在.

图5为Co-ZnO(1:2)@CN-800的元素地图,

![](_page_3_Figure_10.jpeg)

图 5 Co-ZnO(1:2)@CN-800 的元素地图 Fig. 5 Element mapping of Co-ZnO(1:2)@CN-800 (a) C; (b) O; (c) N; (d) Co; (e) Zn; (f) C, O, N, Co, Zn 进一步印证了该纳米催化剂的表面化学组成及含量. 元素地图结果证明, Zn 的含量约为 Co 的 2 倍, 基本符合 Co: Zn 为 1:2 的摩尔比例.

#### 2.2 催化剂 ORR 性能测试

2.2.1 热解温度的优化 实验首先探索了热解温度对催化剂性能的影响.取前驱体比例为1:2 的 Co-Zn-MOF 为模板材料,在 Ar 气流保护下,分别

在 600、700、800 和 900 ℃ 等条件下煅烧 8 h. 冷却 后即可得到不同热解温度的催化剂,并分别命名为 Co-ZnO(1:2)@ CN-600, Co-ZnO(1:2)@ CN-700, Co-ZnO(1:2)@ CN-800 和 Co-ZnO(1:2)@ CN-900 纳米催化剂(600~900 数字代表催化剂的煅烧 温度),随后将其应用于氧还原(ORR)反应中,测 试其催化活性.实验结果如图6所示,随着热解温

![](_page_4_Figure_6.jpeg)

图 6 (a)不同温度煅烧得到的 Co-ZnO(1:2)@ CN 催化剂的 LSV 曲线; (b)起始电势和半波电势对比图 Fig. 6 (a)The LSV curves of Co-ZnO(1:2)@ CN in different thermolysis temperatures; (b)The comparison images of the onset and half-wave potential

度的升高,催化剂活性逐渐增大,当热解温度增加 到 800 ℃,催化剂的 ORR 活性达到最高,其起始电 势和半波电势分别为:0.90 和 0.78 V (vs RHE). 随后继续增加热解温度至 900 ℃,催化剂的活性却 有所降低,其原因可能在于,太高的温度使催化剂 中的金属纳米颗粒大量团聚,暴露出来的金属活性 位有所减少,从而使催化剂的反应活性降低.因 此,通过该实验可知,催化剂的最佳制备温度为 800 ℃. 2.2.2 金属比例对 ORR 活性的影响 随后,对 Co-Zn-MOF 的前驱体比例进行了优化,分别将前驱 体比例为2:1、1:1和1:2的 Co-Zn-MOF 在 800 ℃热解8h制得不同比例的 Co-ZnO@ CN-800 催化 剂,分别命名为:Co-ZnO(2:1)@ CN-800、Co-ZnO(1:1)@ CN-800和 Co-ZnO(1:2)@ CN-800纳 米催化剂,随后将该系列催化剂用于 ORR 反应中, 测试其反应活性.实验结果如图7所示,Co-ZnO(1:1)@ CN-800,Co-ZnO(1:2)@ CN-800,

![](_page_4_Figure_10.jpeg)

图 7 (a)不同比例的 Co-ZnO@ CN-800 LSV 图; (b)起始电势和半波电势对比图 Fig. 7 (a) The LSV curves of Co-ZnO@ CN-800 in different molar ratio of precursor; (b) The comparison images of the onset and half-wave potential

Co-ZnO(2:1)@CN-800 的起始电势分别为 0.81、 0.90 和 0.85 V, 半波电势分别为 0.65、0.78 和 0.72 V,证明 Co-ZnO(1:2)@CN-800 的比例具有 更好的 ORR 活性.

为了进一步探究 Co-ZnO 比例对催化剂 ORR 活

性的影响,我们还制备了 Co-ZnO(1:3)@ CN-800、 Co-ZnO(1:4)@ CN-800 合金纳米催化剂,并将其 用于 ORR 反应测试其活性,并与 Co-ZnO(1:1)@ CN, Co-ZnO(1:2)@ CN 的 ORR 活性进行对比. 实验结果如图8所示,Co-ZnO(1:1)@ CN-800,

![](_page_5_Figure_5.jpeg)

![](_page_5_Figure_6.jpeg)

Co-ZnO(1:2)@CN-800, Co-ZnO(1:3)@CN-800, Co-ZnO(1:4)@CN-800的起始电势分别为0.81、 0.90、0.85和0.84V,半波电势分别为0.65、 0.78、0.72和0.75V.由此可知,Co-ZnO(1:2)@ CN-800具有最高的起始电势和半波电势,表明在 以上4个催化剂中,Co-ZnO(1:2)@CN-800的 ORR 活性最高,其高活性可能与同温度条件下Co-ZnO(1:2)@CN-800催化剂中的ZnO活性位最多 有关.

为了获得不同比例的 Co-ZnO@ CN 催化剂 ORR 动力学信息,实验随后测定了各电极在不同转 速下的 LSV 曲线,并根据 K-L 方程计算不同催化剂 的电子转移数 n. K-L 方程如下所示:

 $\frac{1}{J} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{J_k}$ 

 $B = 0.62 \,\mathrm{nFC_0 D_{02/3} v^{-1/6}}$ 

上式中的 J 为相应电位下对应的电流密度测定 值, B 为 Levich 常数,  $\omega$  为角速度( $\omega = 2\pi N$ , N 为 线性转速),  $J_{\kappa}$  为动力学电流密度, n 为 ORR 过程 中总的电子转移数, F 为法拉第常数(F = 96 485 C mol<sup>-1</sup>),  $C_0$  为 0.1 mol/L KOH 中溶解氧的浓度( $C_0$  = 1.2×10<sup>-3</sup>mol·L<sup>-1</sup>),  $D_0$  为 0.1 mol/L KOH 中氧气的扩散系数( $D_0$  = 1.9×10<sup>-5</sup> cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>), v 为 0.1 mol/L KOH 的动力学粘度(v = 0.01 cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>).

实验结果如图 9 所示.结果表明,在催化剂的 K-L曲线中,不同电位下的 K-L曲线均表现出良好 的线性关系,说明 ORR 反应速度于溶解氧的浓度 遵循一级反应动力学关系.Co-ZnO(1:3)@CN-800,Co-ZnO(1:4)@CN-800,和Co-ZnO(2:1)@ CN-800 这 3 个比例的电子转移数 *n* 都相近在 2.8 ~ 3.0 之间,表明这些催化剂的 ORR 反应属于 4e<sup>-</sup>和 2e<sup>-</sup>的混合路径.Co-ZnO(1:1)@CN-800 的电子转 移数在 3.5 ~ 3.98 之间,表明该催化剂随着电位的 负移,电子转移由 4e<sup>-</sup>和 2e<sup>-</sup>的混合路径逐渐转向 4e<sup>-</sup>转移路径.Co-ZnO(1:2)@CN-800 在所有的电 位下时电子转移数都保持在 3.8 ~ 3.9,表明其电子 转移偏向 4e<sup>-</sup>路径.

综上所述, Co-ZnO(1:2)@CN-800 具有最高的起始电势(0.90 V),半波电势(0.78 V),其反应路径接近4e<sup>-</sup>机理,相比之下,其反应活性最高.

![](_page_6_Figure_1.jpeg)

![](_page_6_Figure_2.jpeg)

Fig. 9 (a-e) The LSV curves of Co-ZnO@ CN in different molar ratio of precursor with different electrode speed The illustrations are K-L plots in different potential (f) The comparison images of the electron transfer number.

## 3 结论

通过水热法合成了一系列的 Co-Zn-MOF, 随后 通过简单高温热解的方式制备了一系列的不同比例 和不同煅烧温度的 Co-ZnO@ CN 纳米催化剂,并通 过 XRD, XPS, SEM 和 EDS 等对催化剂的晶体结 构,表面化学性质,形貌及表面化学元素的种类和 含量组成进行表征和考察,最后将这一系列的催化 剂用于 ORR 反应中测试其反应活性. 实验结果表明, Co-ZnO@ CN 的最佳前驱体摩尔质量之比为 1:2,最佳热解温度为 800 ℃,所制备的 Co-ZnO (1:2)@ CN-800 纳米催化剂的起始电势为 0.90 V,半波电势为 0.78 V,其电子转移路径符合 4e<sup>-</sup>转移路径,具有较高的 ORR 反应活性. Co-ZnO(1:2)@ CN-800 中的 ZnO 活性位点最多,有利于 ORR 反应的进行.

#### 参考文献:

[1] a. Yi Bao-lian(衣宝廉). The principle, technique and applications of fuel cells(燃料电池原理.技术.应用)
[M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京化学工业出版社), 2003. 219.

b. Ren Hong-yan(任红艳), Liu Zheng-juan(刘郑娟), Xu Shan(许珊), *et al.* Rod-like ceria supported ptas catalysts for methanol oxidation(棒状 CeO<sub>2</sub>负载 Pt 催化 剂的合成及其电化学性能研究) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2015, **29**(2): 173-178.

c. Yang Jian(杨 建), Niu Li-hong(牛丽红), Zhang Zhijun(张治军). Study electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction of dopamine derived transition metal-nitrogen codoped carbon nanotube(多巴胺为前驱体 过渡金属与N共同掺杂的碳纳米管催化剂 ORR 性能 研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(5): 409-419.

[2] a. Li S, Zhang L, Liu H, et al. Heat-treated cobalttripyridyl triazine (Co-TPTZ) electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acidic medium [J]. Electrochim Acta, 2010, 55(15): 4403-4411.

> b. Ni Jun(倪军), Luo Xiao-fang(罗小芳), Zhan Yong (詹勇), et al. Application and progress of the novel activated carbon in the field of catalysis(新型碳材料在 催化领域中的应用及进展) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2016, **30**(3): 282-296.

- [3] Zhang L, Zhang J, Wilkinson D P, et al. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions [J]. J Pow Sour, 2006, 156(2): 171–182.
- [4] Cheng F, Chen J. ChemInform abstract: Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41 (6): 2172 – 2192.
- [5] Wang Ying(王瀛), Zhang Li-min(张丽敏), Hu Tianjun(胡天军). Progress in oxygen reduction electrocatalysts for metal-air batteriers(金属空气电池阴极氧还原 催化剂研究进展)[J]. Acta Chim Sin(化学学报), 2015, 73: 316-325.
- [6] a. Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells [J]. Nature, 2012, 486: 43-51.

b. Yu Rui(喻 瑞), Zhao Zhen-chao(赵侦超), Zhang Zhen-yu(张振宇), *et al.* Effects of Pt modification and reaction atmosphere on the catalytic performances of Cu/ Al-rich beta zeolite in selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>(Pt 修饰和反应气氛对富铝 Cu-Beta 分子筛 NH<sub>3</sub>-SCR 反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 428-434.

c. Wang Ting-ting(王亭亭), Cheng Rui-hua(程瑞华),
Liu Zhen(刘振), *et al.* Conformational analysis of donor DNBP in ziegler-natta propylene polymerization(邻苯 二甲酸正丁酯给电子体构象分析及在 Ziegler-Natta 丙 烯聚合中作用机理研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 88-97.

[7] a. Geng Dong-sheng, Chen Ying, Chen You-gui, et al. High oxygen reduction act-vity and durability of nitrogen doped graphene [J]. Ener & Environ Sci, 2011, 2011 (4): 760-764.

b. Zhou Qian-long(周黔龙), Li Li(李 莉), Yang Chang-long(杨长龙), et al. The photocatalytic and hydrogen production of Pt-doped three-dimensionally ordered macroporous composite ZrO<sub>2</sub> by photoreduction method(光还原 Pt 掺杂三维有序大孔 ZrO<sub>2</sub>复合材料的 光降解与光解水制氢) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2017, **31**(3): 236-246.

c. Lu Gong-xuan(吕功煊), Zhen Wen-long(甄文龙). Formation of helium-3 and helium-4 during photocatalytic hydrogen generation over cadmium sulfideunder visible light irradiation(半导体 CdS 悬浮体系中可见光催化产 氢 同时生成氦-3 和氦-4) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2017, **31**(4): 299–304.

d. Lu Gong-xuan(吕功煊), Tian Bin(田彬). Formation of deuterium and helium during photocatalytic hydrogen generation from water catalyzed by Pt-graphene sensitized with Br-dye under visible light irradiation(溴染料 敏化担载 Pt 石墨烯催化可见光制氢、氘和氦)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2017, **31**(2): 101-104.

- [8] Wang Shuang-yin, Iyyamperumal Eswaramoorthi, Roy Ajit, et al. Vertically ali-gned BCN nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: A synergetic effect by Co-doping with boron and nitrogen[J]. Angew Chem Inter Ed, 2011, 2011 (50): 11756-11760.
- [9] Yang Li-jun, Jiang Shu-juan, Zhao Yu, et al. Borondoped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. Angew Chem, 2011, 2011(123): 7270-7273.
- [10] Yang Zhi, Yao Zhen, Li Gui-fa, et al. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction [J]. ACS Nano, 2011, 2011 (6): 205-211.
- [11] Xu X, Li Y, Gong Y, et al. Synthesis of palladium nan-

oparticles supported on mesoporous N-doped carbon and their catalytic ability for biofuel upgrade [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(41): 16987–16990.

- [12] Shen K, Chen L, Long J, et al. MOFs-templated Co@ Pd core-shell nps embedded in N-doped carbon matrix with superior hydrogenation activities [J]. ACS Catal, 2015, 5(9): 5264-5271.
- [13] Wu Z S, Yang S, Sun Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(22): 9082–9085.
- [14] Xiong H, Moyo M, Motchelaho M A, et al. Fischer-tropsch synthesis: Iron-based catalysts supported on nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by post-doping
   [J]. Appl Catal A Gen, 2014, 482(28): 377-386.
- [15] Varela A S, Ranjbar N S, Steinberg J, et al. Metaldoped nitrogenated carbon as an efficient catalyst for direct CO<sub>2</sub> electroreduction to CO and hydrocarbons [J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(37): 10758-10762.
- [16] Peng H, Mo Z, Liao S, et al. High performance Fe- and N- doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction[J]. Sci Rep, 2013, 3(5): 1765.
- [17] Li Rong(李 容). Synthesis of Heteroatom-doped Gra-

phene for Oxygen Electrocatalysis with High Performace (重庆大学博士论文)[D]. 2015.

- [18] Pan Y, Liu Y, Zeng G, et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system[J]. Chen Commun, 2011, 47(7): 2071-2073.
- [19] Jeong Yong Lee, Olson D H, Long Pan, et al. Microporous metal-organic frameworks with high gas sorptionand separation capacity [J]. Adv Funct Mater, 2007, 17(8): 1255-1262.
- [20] Das R, Pachfule P, Banerjee R, et al. Metal and metal oxide nanoparticle synthesis from metal organic frameworks (MOFs): Finding the border of metal and metal oxides[J]. Nanoscale, 2012, 4(2): 591-599.
- [21] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257 (7): 2717-2730.
- [22] Morozov I G, Belousova O V, Ortega D, et al. Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles [J]. J Allo Comp, 2015, 633(5): 237-245.

## **Bi-centered MOFs-derived Co-ZnO@ CN Nano-material as** Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction

CHEN Jun, LONG Ji-lan\*

(Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637000, China)

Abstract: A series of Co-Zn-MOF materials are synthesized by using hydrothermal method, then these materials are employed as self-templates to synthesize non-precious bi-centered MOFs-derived Co-ZnO@ CN alloy nanocatalysts at high temperatures. The preparation conditions of Co-ZnO@ CN materials are optimized by adjusting the molar ratio of precursor and thermolysis temperatures. The XRD and XPS are employed to characterize the structures and surface chemical state of Co-ZnO@ CN catalysts, and the SEM and EDS are employed to analyze the morphology and the components of Co-ZnO@ CN catalysts, and then these materials are used for ORR to test the catalytic performance. The experimental results indicate that Co-ZnO(1 : 2)@ CN-800 exhibits the optimal activity toward ORR, the onset and half-wave potential of Co-ZnO(1 : 2)@ CN-800 are 0.90 and 0.78 V, respectively. Moreover, The calculation indicates that the reduction of oxygen molecules follow the 4e<sup>-</sup> route on this catalyst.

Key words: fuel cells; oxygen reduction reaction; N-doped carbon nanomaterials; Co-ZnO@ CN