



炭黑负载酞菁共价有机框架衍生催化剂的制备及其氧还原性能

肖龙飞, 李楠

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要:以四氨基钴酞菁(Cobalt tetraaminophthalocyanine, $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4$)为结构单元, 4,4'-联苯二甲醛为连接基团, 通过希夫碱反应在炭黑表面原位生长得到 Co-COFs/CB 前驱体, 然后高温热解得到高效氧还原活性的过渡金属/氮/碳(M-N-C)催化剂: Co-COFs/CB-X ($X=600, 700, 800\text{ }^\circ\text{C}$)。使用透射电子显微镜、傅里叶红外光谱和 X 射线光电子能谱等对样品的微观形貌、官能团结构以及表面成分等进行表征。测试表明: Co-COFs/CB-700 催化剂存在暴露的 Co-N/C、吡啶氮以及石墨氮的活性位点, 有效提高了氧还原活性和稳定性。Co-COFs/CB-700 催化剂的半波电位达到 0.841 V, 极限电流密度为 5.96 mA/cm^2 , 电子转移数为 3.78~3.96, HO_2^- 产率为 2.5%~14.1%。这表明 Co-COFs/CB-700 催化剂具有接近 20% Pt/C 的氧还原活性, 氧还原途径为接近 4 电子的反应途径, 且稳定性和抗甲醇性能均优于 20% Pt/C。这说明 Co-COFs/CB-700 催化剂在燃料电池和金属空气电池领域具有潜在的应用前景。

关键词: 四氨基钴酞菁; 炭黑; 共价有机框架; 氧还原

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 07-0453-09

Preparation and oxygen reduction performance of carbon black-loaded phthalocyanine covalent organic framework derived catalyst

XIAO Longfei, LI Nan

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: With cobalt tetraaminophthalocyanine ($\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4$) as the structural unit and 4,4'-biphenyldicarbaldehyde as the linking group, the Co-COFs/CB precursor is grown in situ on the surface of carbon black by Schiff's base reaction. After that, the transition metal/nitrogen/carbon(M-N-C) catalyst with high oxygen reduction activity is obtained through high-temperature pyrolysis: Co-COFs/CB-X ($X=600, 700\text{ }^\circ\text{C}$ and $800\text{ }^\circ\text{C}$). Transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, etc. are used to characterize the microstructure, functional group structure and surface composition, etc. of samples. The characterization test shows that exposed active sites of Co-N/C, pyridine nitrogen and graphite nitrogen exist in the Co-COFs/CB-700 catalyst and effectively enhance its oxygen reduction activity and stability. The half-wave potential of the Co-COFs/CB-700 catalyst reaches 0.841 V, the limiting current density is 5.96 mA/cm^2 , the number of electrons transferred is 3.78~3.96 and the HO_2^- yield is 2.5%~14.1%, indicating s that the Co-COFs/CB-700 catalyst has an oxygen reduction activity of nearly 20% Pt/C. The oxygen reduction pathway is a reaction

收稿日期: 2021-01-09 网络出版日期: 2021-03-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703201)

作者简介: 肖龙飞(1993—), 男, 甘肃庆阳人, 硕士研究生, 主要从事电催化氧还原方面的研究。

通信作者: 李楠, E-mail: linan@zstu.edu.cn

pathway close to 4 electrons, whose stability and methanol resistance are better than 20% Pt/C. This shows that Co-COFs/CB-700 catalyst has a potential application prospect in the fields of fuel cells and metal-air batteries.

Key words: cobalt tetraaminophthalocyanine; carbon black; covalent organic framework; oxygen reduction

0 引言

近年来,化石燃料造成的空气污染、水污染等环境问题引起了人们的关注,众多研究人员开始研究开发清洁可持续的能源转换方式^[1]。燃料电池因其副产物为水、转化效率高、原料可再生以及价格低等特点,被认为是一种具有发展潜力的可持续能源转换装置^[2]。金属空气电池具有能量密度高、环境友好、安全性好以及成本低等优点,也被视为未来最具发展潜力的能源方式之一^[3]。但是,燃料电池和金属空气电池的阴极反应是迟缓的4电子氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)过程,严重阻碍其商业化应用^[4]。因此开发高活性、稳定性良好以及成本低的 ORR 催化剂对于燃料电池和金属空气电池的商业化应用非常重要。

一直以来贵金属 Pt 及其衍生物被认为是 ORR 活性最高的催化剂,但是 Pt 基催化剂存在循环性较差、甲醇耐受性低、储量稀少、成本高昂等问题,阻碍了其在燃料电池和金属空气电池的广泛应用^[5]。过渡金属(Fe、Co、Ni 等)氧气吸附能力强,通过将其与导电性能良好的碳材料(石墨烯、碳纳米管、炭黑等)复合,可以广泛应用在电池材料中^[6-9];也可以经过高温热处理等步骤,得到氧还原活性较高且稳定性优良的过渡金属/氮/碳催化剂(M-N-C)^[10-11]。金属酞菁(MPc, M=Fe、Co、Ni)是一个 18- π 共轭大环结构,具有出色的化学稳定性,通过选择不同的金属中心或者取代外围基团,可以调节其氧化还原性能,广泛应用于催化领域^[12-13]。

共价有机框架(COFs)是一类新型的多孔材料,具有比表面积高、多孔性以及密度低等优势,在催化、能量存储、气体存储等领域具有广阔的应用前景^[14]。COFs 含碳量丰富,通过调节合成单元的化学结构,引入相应的金属活性中心,能够作为一类新的自牺牲前驱体,设计和制备 COFs 衍生的高活性电催化剂^[15-16]。

为制备低成本、活性高、稳定性优良的 M-N-C 催化剂,以四氨基钴酞菁(cobalt tetraaminophthalocyanine, CoPc(NH₂)₄)为结构单元,4,4'-联苯二甲醛为连接基团,通过希夫碱反应在炭黑表面原位生长得到 Co-COFs/CB 前驱体,经高温热解得到 Co-COFs/

CB-X(X=600、700、800 °C)催化剂。实验利用 Co-COFs 锚定 Co 原子,形成 Co-N/C、吡啶氮和石墨氮的活性位点,有效提高催化剂的 ORR 活性、稳定性以及抗甲醇性能,这为开发稳定高效的非贵金属 ORR 催化剂提供了参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

4-硝基邻苯二甲酸(98%)购自上海麦克林生物化学有限公司;尿素(99.0%)、4,4'-联苯二甲醛(>98.0%)、CoCl₂·6(H₂O)(98.0%)、Na₂S·9H₂O(≥98.0%)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, ≥99.0%)和 KOH(≥90%)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;三氯甲烷(99.0%)和丙酮(99.5%)购自杭州双林化学试剂有限公司;钼酸铵(99.0%)购自天津永大化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)和甲醇(99.5%)购自杭州高精精细化工有限公司;20% Pt/C(99.5%)催化剂购自庄信万丰(上海)化工有限公司。所有药品均为分析纯,使用时均未纯化。

1.2 CoPc(NH₂)₄ 的合成

CoPc(NH₂)₄ 根据文献[17]报道的方法制备。合成步骤如下:将 4-硝基邻苯二甲酸(60.00 mmol)、尿素(500.00 mmol)、钼酸铵(0.13 mmol)和 CoCl₂·6H₂O(15.20 mmol)的混合物放入玛瑙研钵中充分研磨混合,转移到 1000 mL 烧杯中,在 140 °C 恒温反应 30 min,并用玻璃棒搅拌数次。然后在 190 °C 恒温 4 h,待反应结束后自然冷却至室温。将反应得到的粗产物在研钵中粉碎研细,分别在 95 °C 的 HCl 水溶液(1 mol/L, 1000 mL)和 NaOH 水溶液(1 mol/L, 1000 mL)中搅拌 2 h。用去离子水洗涤除去中间体和未反应的组分,离心得到墨绿色固体,在真空烘箱干燥后得到四硝基钴酞菁(CoPc(NO₂)₄)。将未处理的 CoPc(NO₂)₄(10.38 g, 16.00 mmol)加入装有 200 mL DMF 的三颈烧瓶中,再加入 Na₂S·9H₂O(0.17 mol)并在 60 °C 下搅拌反应 4 h。然后将 2000 mL 去离子水加入溶液中,离心收集沉淀物。将沉淀物在 95 °C 下,用 1000 mL 浓度为 1 mol/L HCl 溶液和 1000 mL 浓度为 1 mol/L

NaOH 水溶液搅拌洗涤 2 h。最后将产物离心并用去离子水洗涤至中性,在 60 °C 真空烘箱中干燥过夜,得到蓝绿色的 $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4$ (3.10 g)。

1.3 四氨基钴酞菁共价有机聚合物包覆炭黑催化剂 (Co-COFs/CB) 的制备

Co-COFs/CB 的制备基于席夫碱反应^[18]。具体方法如下:将 $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4$ (44.40 mg, 0.07 mmol) 与炭黑 (22.20 mg) 在 10 mL DMAc 中搅拌 12 h, 然后加入 4,4'-联苯二甲醛 (58.86 mg, 0.14 mmol) 搅拌 6 h; 将混合后的溶液转移至 Pyrex 玻璃管中, 通过 3 次冷冻-解冻循环除去溶液中的氧气等, 使 Pyrex 玻璃管中充满氮气; 用高温喷火枪密封玻璃管, 并在真空烘箱中 150 °C 下反应 48 h; 反应结束冷却至室温后, 离心收集 Pyrex 玻璃管中的沉淀物, 并用 DMAc、四氢呋喃、氯仿和丙酮洗涤数次。将上述黑色产物在真空烘箱中 120 °C 下干燥过夜, 得到 102.50 mg 黑色固体产物。

Co-COFs/CB- X ($X=600$ 、700 °C 和 800 °C) 的制备: 将 100.00 mg Co-COFs/CB 样品放置在管式炉中, 然后通入氮气作为保护气体, 氮气流速为 0.2 L/min。以 5 °C/min 的升温速率从室温加热至 400 °C 并保温 2 h; 然后继续以 5 °C/min 的升温速率加热至热解温度 (600、700 °C 和 800 °C) 并保温 2 h; 最后以 5 °C/min 的降温速率冷却至室温, 收集最终的黑色产物约 60.25 mg。

1.4 材料表征

使用场发射扫描电镜 (SEM, Zeiss Sigma 300) 和透射电子显微镜 (HR-TEM, JEOL JEM 2100) 观测样品的微观形貌; 使用 X 射线二维衍射仪 (XRD, Bruker D8 Discover) 测定样品的晶体结构; 使用傅里叶红外光谱 (FTIR, Nicolet 5700) 测定样品的官能团结构; 采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo ESCALAB 250XI) 测定样品的表面成分; 使用上海辰华 CHI760E 电化学工作站和美国 Pine 旋转圆盘电极 (RDE)/旋转环盘电极 (RRDE) 系统测试样品的电化学性能。

1.5 电化学性能测试

1.5.1 工作电极的制备

本文使用典型的三电极体系测试电化学性能, 其中参比电极为带盐桥的银/氯化银 (Ag/AgCl) 电极, 石墨棒为对电极, 涂敷催化剂油墨的玻碳电极 (直径 5 mm) 为工作电极。

工作电极的制备过程如下: 使用 0.30、0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光液以画“8”法将玻碳电极表面抛光至

镜面效果, 并用去离子水超声清洗 3 次, 在室温下干燥待用 (用干净烧杯罩住, 防止污染); 将 5.0 mg 的 Co-COFs/CB-700 催化剂粉末分散在 970 mL 异丙醇水溶液 ($V_{\text{异丙醇}}:V_{\text{水}}=1:1$) 和 30 μL Nafion (5% Dupont) 的混合溶液中, 超声 40 min 至催化剂分散均匀, 得到分散均匀的催化剂油墨; 取 20 μL 的催化剂油墨滴至玻碳电极表面, 在室温下干燥备用。工作电极上的催化剂负载量为 0.51 mg/cm^2 , 并用 20% Pt/C 作为对照样。

1.5.2 氧还原性能测试

电解质溶液选择 N_2 或 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液, 使用 RDE 电极在 0.2~1.1 V 区间内测试得到循环伏安曲线 (CV), 扫描速率为 50 mV/s。分别在 400、625、900、1225、1600、2025 r/min 和 2500 r/min 的转速下得到 ORR 的线性扫描伏安曲线 (LSV), 扫描区间为 0.2~1.1 V, 扫描速率为 5 mV/s。通过计时电流法 ($i-t$) 在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中在 1600 r/min 下测定催化剂的循环耐久性和甲醇耐受性, 扫描电压为 0.6 V。

RRDE 电极测试用于评估催化剂在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 中的电子转移数 (n) 和 HO_2^- 产率 (Y), 扫描速率为 5 mV/s, 转速为 1600 r/min。电子转移数 (n) 和 HO_2^- 产率 (Y) 按照以下公式计算:

$$n = \frac{4I_d}{I_d + I_r/N},$$

$$Y/\% = \frac{2I_r}{N(I_d + I_r/N)} \times 100,$$

其中: I_d 是测试得到的盘电流; I_r 是测试得到的环电流; N 是 RRDE 电极的环电极收集率 ($N=0.37$); 环电极的电压为 1.5 V。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌结构表征

图 1 为 Co-COFs/CB 和 Co-COFs/CB-700 的 SEM 图以及相应的局部高倍图。由图 1(a)—(b) Co-COFs/CB 的 SEM 图可以看出, Co-COFs/CB 的形貌以炭黑纳米颗粒为主, 尺寸分布约在 60.3~68.5 nm 之间, 并且未发现团聚的 Co-COFs 结构, 说明催化剂 Co-COFs/CB 整体是比较均匀的。图 1(c)—(d) 为 Co-COFs/CB-700 的 SEM 图, 结果表明, 高温热解后的 Co-COFs/CB-700 形貌与 Co-COFs/CB 相比没有发生明显的变化, 尺寸有所减小, 约在 42.1~54.4 nm, 其原因为 Co-COFs/CB 表面的包覆层发生碳化。

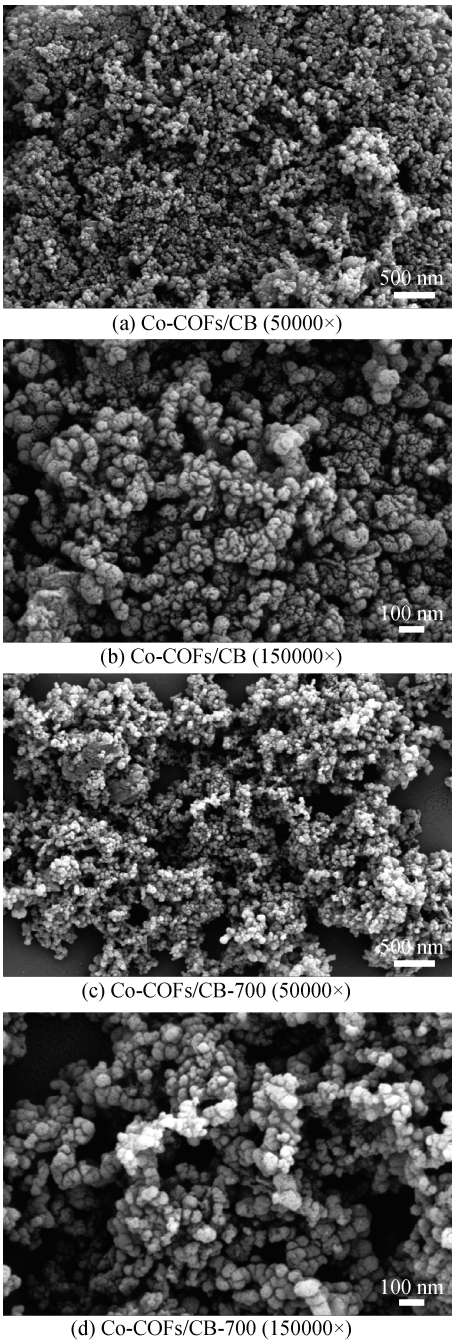


图1 Co-COFs/CB和Co-COFs/CB-700的SEM图

图2为Co-COFs/CB-700的TEM以及HR-TEM图。由图2(a)–(b)的TEM图可知,整个催化剂的形貌为球状,尺寸分布比较均一(直径为42.2~51.4 nm),高倍下的局部图表明没有形成明显可见的Co纳米颗粒,与SEM的结果相符。从图2(c)–(d)的HR-TEM图中能够看到,在炭黑的边缘能够观察到层状结构,厚度约为4.5 nm,并且可以观测到比较清晰的C(002)晶面的层状晶格条纹,测量得知晶格的平面间距约为0.33 nm,可能是包覆在炭黑表面的Co-COFs层碳化后形成的^[19]。

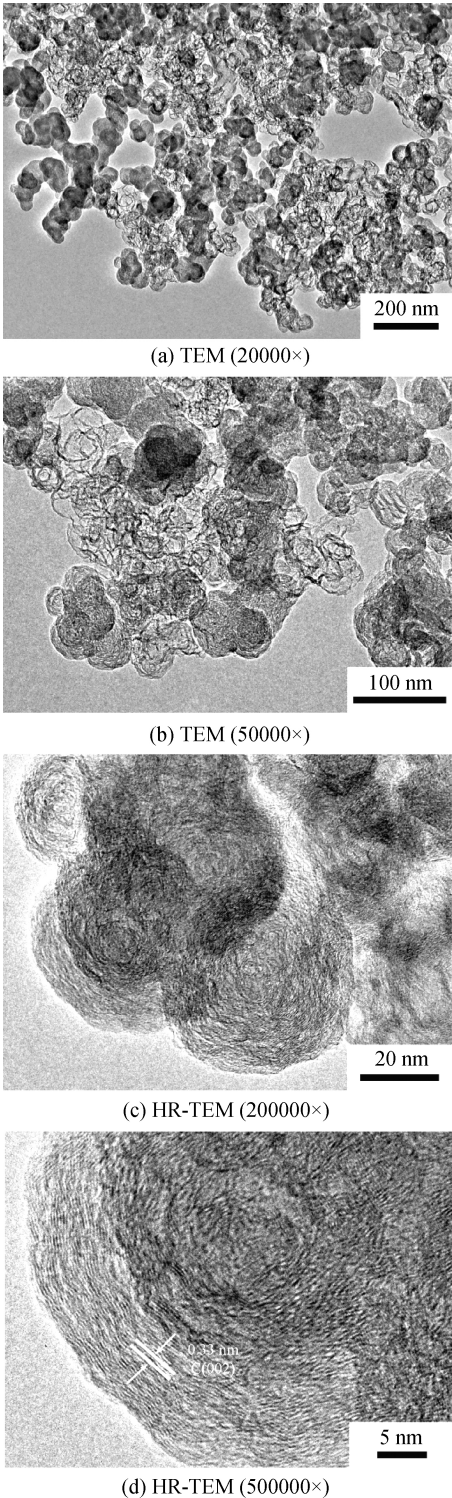


图2 Co-COFs/CB-700的TEM和HR-TEM图

图3为不同样品的XRD图谱。根据图3可知,所有的样品在 $2\theta=25.3^\circ$ 显示出比较宽的C(002)的特征峰,其原因是样品中存在无定形碳(炭黑)和石墨碳(石墨结构)两种类型^[20];Co-COFs/CB-700在 $2\theta=44.4^\circ$ 出现了Co的特征峰,归于Co(111)晶面,为氧还原反应提供活性位点;Co-COFs/CB-800除具有Co(111)晶面的峰外,在 $2\theta=36.5^\circ$ 、 42.6° 以及

61.5°处出现 CoO 的特征峰,可能导致氧还原活性位点的减少和消失,不利于氧还原性能的提高^[21]。

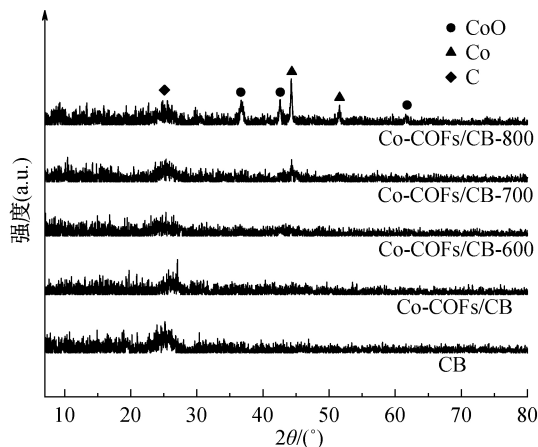


图 3 不同催化剂的 XRD 图

图 4 为不同催化剂的 FTIR 光谱图。由图 4 分析可知,CoTAPc 在 3200~3300 cm^{-1} 处宽的特征吸收峰是—NH₂ 的伸缩振动峰;4,4'-联苯二甲醛在 1690 cm^{-1} 处的强吸收峰则可以归于醛基 C=O 的伸缩振动峰;对于 Co-COFs/CB 催化剂,能够看到—NH₂ 的特征吸收峰消失,醛基 C=O 的伸缩振动峰减弱,且在 1600~1650 cm^{-1} 之间出现 C=N 的吸收特征峰,说明通过反应成功形成 Co-COFs 结构^[22]。

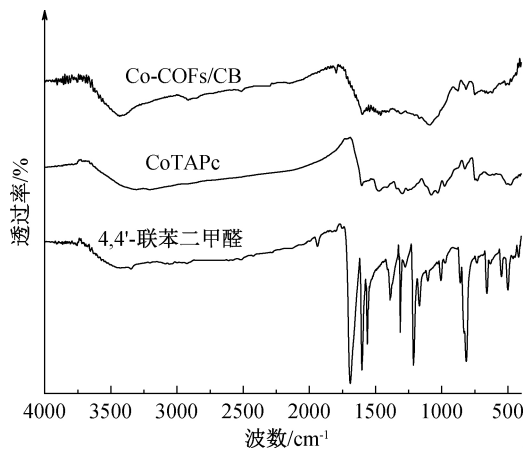
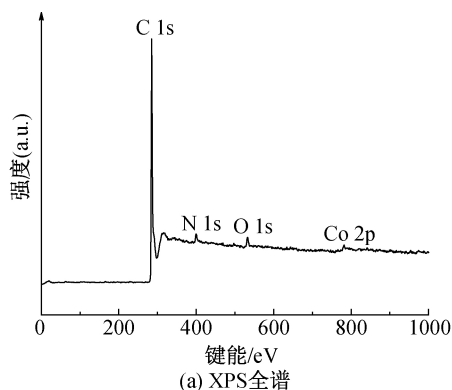


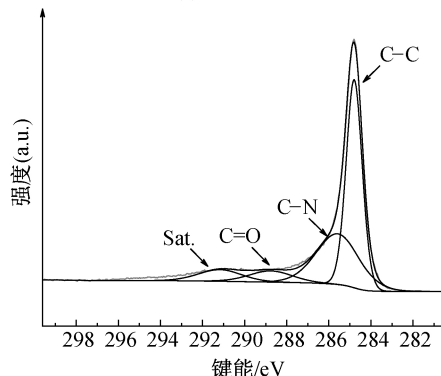
图 4 不同催化剂的 FTIR 图

图 5 为 Co-COFs/CB-700 的 XPS 全谱和高分辨谱图。从图 5(a)全谱可以看出 Co-COFs/CB-700 中以 C 元素为主,并含有 N、O、Co 元素,结合表 1 可知 C、N、O、Co 的含量分别为 93.06%、3.86%、2.70%、0.39%。图 5(b)为 C 1s 的高分辨谱图,能够看出有 3 个主峰以及 1 个卫星峰,其中位于 284.8、285.6 eV 和 288.7 eV 处的峰分别归于 C—C 键、C—N 键和 C=O 键的结合能。C—N 键可以为 ORR 提供活性位点,并且氮掺杂的碳材料能够促进 ORR 性能^[23]。图 5(c)为 N 1s 的高分辨谱

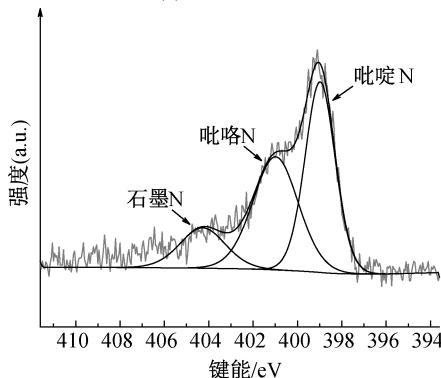
图,可以看出 Co-COFs/CB-700 存在 398.9、400.9 eV 及 404.2 eV 三个主峰,可以分别归于吡啶 N、吡咯 N 以及石墨 N,进一步证明 N 元素的成功掺杂。吡啶 N 有助于 ORR 电催化活性的提高,同时石墨 N 能够从相邻的碳原子中获取电子来增强氧原子的吸附,从而提高 ORR 的反应效率^[24-25]。图 5(d)为 Co 2p 的高分辨谱图,Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的特征峰分别对应于 780.8 eV 和 796.1 eV 处的峰,Co—O 键和 Co—N/C 键分别对应 780.6 eV 和 783.1 eV 处的峰。其中,Co—O 键的存在可以归因于催化剂表面的氧化物,而 Co—N/C 键能够防止 Co 在电化学反应过程中的脱落和聚集,进一步提高电催化反应的电子传输能力和稳定性,同时提供氧还原活性位点,提高催化剂的氧还原性能^[26]。



(a) XPS 全谱



(b) C 1s 高分辨谱图



(c) N 1s 高分辨谱图

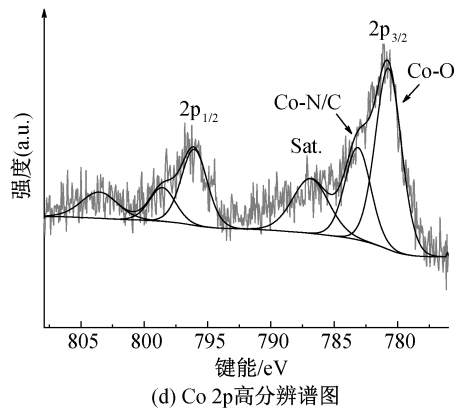


图5 Co-COFs/CB-700 的XPS全谱和高分辨谱图

表1 Co-COFs/CB-700 催化剂的表面元素含量 %

样品	元素			
	C	N	O	Co
Co-COFs/CB-700	93.06	3.86	2.70	0.39

2.2 氧还原性能测试

图6为20% Pt/C、Co-COFs/CB-600、Co-COFs/CB-700和Co-COFs/CB-800四种催化剂在N₂或O₂饱和的0.1 mol/L KOH电解质溶液中的CV曲线。由图6可以看出,在N₂饱和的电解质溶液中,所有催化剂的CV曲线均未出现氧还原峰,而在O₂饱和的电解质溶液中出现了较强的氧还原峰,说明所有催化剂均具有氧还原活性。其中,Co-COFs/CB-700的氧还原峰电位为0.830 V,高于Co-COFs/CB-600的0.795 V和Co-COFs/CB-800的0.806 V,这说明700 °C下制备的Co-COFs/CB-700催化剂ORR性能最优。同时,Co-COFs/CB-700氧还原峰的电位仅比商业20% Pt/C的0.864 V低34 mV,说明Co-COFs/CB-700具有较好的氧还原性能。

图7是不同催化剂在O₂饱和的0.1 mol/L KOH电解质溶液中的LSV曲线、Tafel斜率曲线、电子转移数以及HO₂⁻产率曲线。图7(a)为相应催化剂的LSV曲线,结合表2可知,Co-COFs/CB-700的起始电位为0.928 V,半波电位为0.841 V,极限电流密度为5.96 mA/cm²,均高于Co-COFs/CB-600(0.878 V、0.803 V、5.01 mA/cm²)和Co-COFs/CB-800(0.892 V、0.820 V、5.08 mA/cm²),其氧还原性能最接近20% Pt/C(0.978 V、0.861 V、6.02 mA/cm²)。同时,从图7(b)的Tafel曲线可知,Co-COFs/CB-700具有最小的Tafel斜率(42 mV/dec),ORR反应动力学较快,具有最高效率的氧还原能力,这也进一步证明上述结果。为进一步探究Co-COFs/CB-700的氧还原过

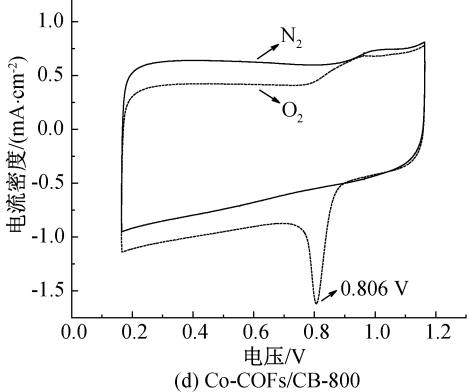
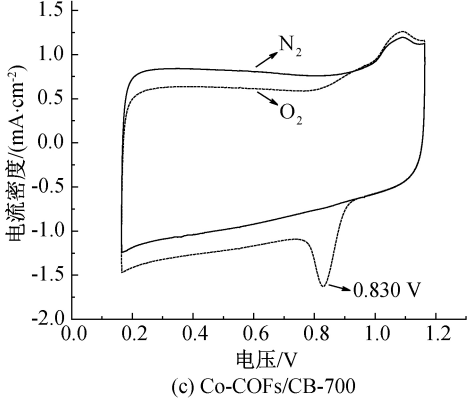
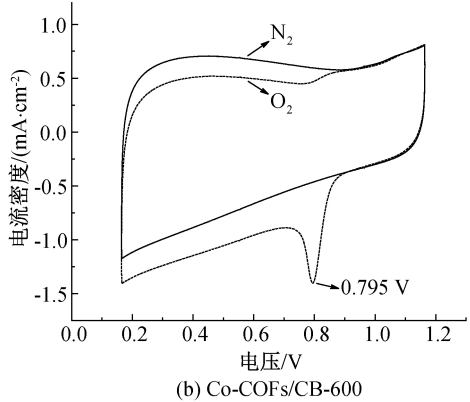
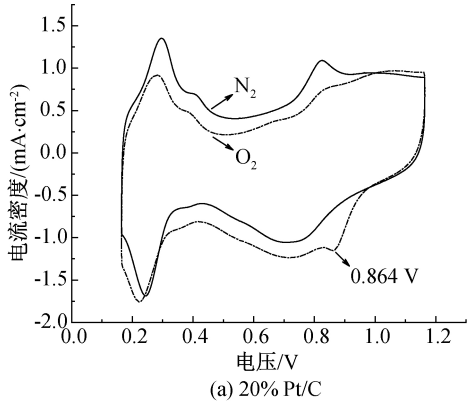


图6 在0.1 mol/L KOH溶液中的CV曲线

程,采用RRDE电极测试得到电子转移数和HO₂⁻产率曲线,结果如图7(c)—(d)所示。由图7(c)—(d)可知,Co-COFs/CB-700的电子转移数为3.78~3.96,HO₂⁻产率为2.5%~14.1%,接近于20% Pt/C的

3.87~3.94 和 2.7%~6.3%，证明 Co-COFs/CB-700 的 ORR 动力学进程接近理想的 4 电子途径，是一类性能优良且高效的 ORR 催化剂，在燃料电池和金属空气电池方面具有应用前景。

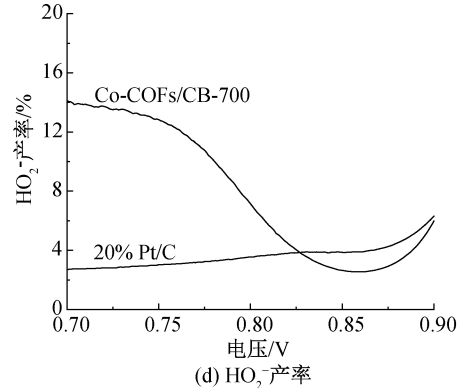
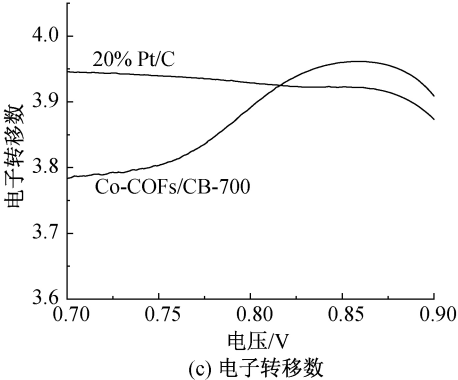
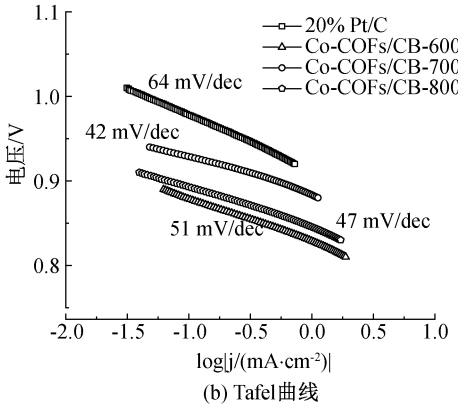
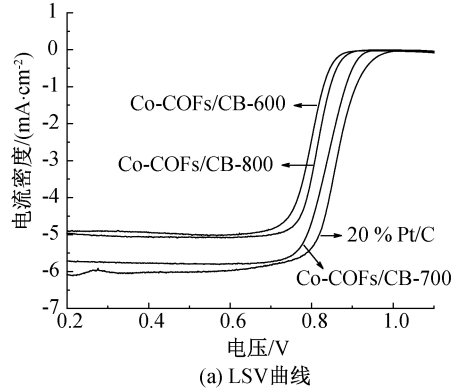


图 7 在 0.1 mol/L KOH 溶液中的 LSV 曲线、Tafel 曲线、电子转移数和 HO₂⁻ 产率

表 2 不同催化剂的氧还原性能对比

样品	起始电位/V	半波电位/V	极限电流密度/(mA·cm ⁻²)
20% Pt/C	0.978	0.861	6.02
Co-COFs/CB-600	0.878	0.803	5.01
Co-COFs/CB-700	0.928	0.841	5.96
Co-COFs/CB-800	0.892	0.820	5.08

循环稳定性和抗甲醇性能也是评价 ORR 催化剂性能的重要指标。用计时电流法 ($i-t$) 来表征 Co-COFs/CB-700 催化剂的 ORR 稳定性和抗甲醇性能,结果如图 8 所示。从图 8(a)的稳定性曲线可以看出,在 0.6 V 的电压下,经过 30000 s 的循环,Co-COFs/CB-700 催化剂的电流密度下降约 15%,而 20% Pt/C 下降约 31%,这表明 Co-COFs/CB-700 催化剂的稳定性要优于 20% Pt/C。此外,由图 8(b)的抗甲醇性能曲线能够看出,在注入 3 mol/L 甲醇后,20% Pt/C 的电流密度出现一个急剧的降低,说明其抗甲醇性能较差;而 Co-COFs/CB-700 催化剂的电流密度则呈先略微升高后逐渐稳定,说明 Co-COFs/CB-700 催化剂的甲醇耐受性明显优于 20% Pt/C。

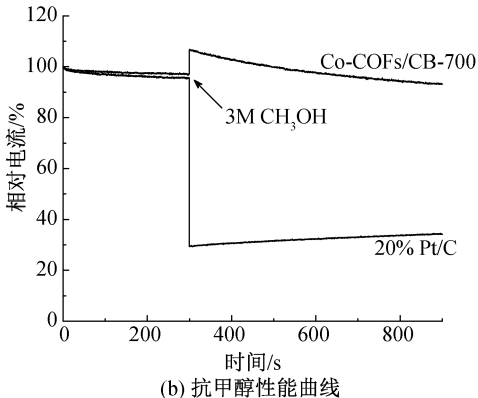
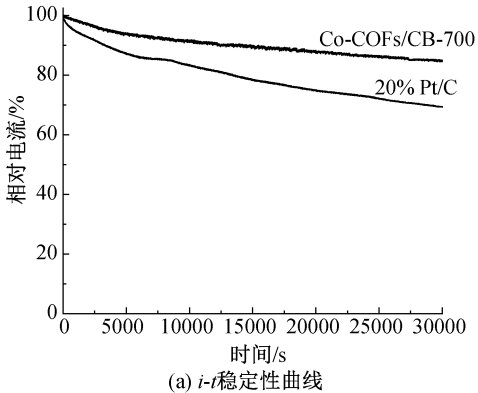


图 8 Co-COFs/CB-700 的稳定性和抗甲醇性能测试

3 结 论

本文以炭黑为载体,四氨基钴酞菁为结构单元,4,4'-联苯二甲醛为连接基团,通过简单的希夫碱反应,在炭黑表面原位生长 Co-COFs,得到前驱体 Co-COFs/CB;然后高温热解得到 M-N-C 催化剂: Co-COFs/CB-X ($X = 600、700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$); 氧还原性能测试表明,Co-COFs/CB-700 具有最优的氧还原性能和稳定性,主要研究结论如下:

a) Co-COFs/CB-700 催化剂中含有暴露的 Co-N/C、吡啶氮以及石墨氮的活性位点,能够有效提高催化剂的 ORR 活性和稳定性;

b) 在 0.1 mol/L KOH 溶液中,Co-COFs/CB-700 催化剂的起始电位、半波电位以及极限电流密度接近 20% Pt/C 的氧还原活性,说明其具有较好的氧还原性能;其电子转移数达到 $3.78 \sim 3.96$, HO_2^- 产率低至 $2.5\% \sim 14.1\%$,证明 Co-COFs/CB-700 催化剂的 ORR 过程接近理想的 4 电子途径。

c) Co-COFs/CB-700 催化剂在 30000 s 循环后仍具有约 84.8% 的电流密度,且抗甲醇性能明显优于 20% Pt/C,这对开发高活性和稳定性的非贵金属 ORR 催化剂具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] Zhao H, Yuan Z Y. Transition metal-phosphorus-based materials for electrocatalytic energy conversion reactions[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(2): 330-343.
- [2] Wan X, Liu X, Li Y, et al. Fe - N - C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells [J]. Nature Catalysis, 2019, 2(3): 259-268.
- [3] Hu X, Min Y, Ma L L, et al. Iron-nitrogen doped carbon with exclusive presence of Fe_xN active sites as an efficient ORR electrocatalyst for Zn-air battery [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, (268): 118405.
- [4] Wang Y J, Zhao N, Fang B, et al. Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells; particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(9): 3433-3467.
- [5] Wu J, Yang H. Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(8): 1848-1857.
- [6] Cai S C, Meng Z H, Tang H L, et al. 3D Co-N-doped

hollow carbon spheres as excellent bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217: 477-484.

- [7] Yang G, Choi W C, Pu X, et al. Scalable synthesis of bi-functional high-performance carbon nanotube sponge catalysts and electrodes with optimum C - N - Fe coordination for oxygen reduction reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(6): 1799-1807.
- [8] 马丹阳,蔡周阳,徐彦,等. 碳纳米管-介孔碳/硫复合材料的制备及其电化学性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(4): 492-498.
- [9] 蔡周阳,李玉姣,林山,等. 氮掺杂介孔碳/硫复合材料的制备及其用作锂硫电池正极材料的研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(5): 551-559.
- [10] Zhu C Z, Fu S F, Song J H, et al. Self-assembled Fe-N-doped carbon nanotube aerogels with single-atom catalyst feature as high-efficiency oxygen reduction electrocatalysts[J]. Small, 2017, 13(15): 1603407.
- [11] Xu H, Wang D, Yang P X, et al. Atomically dispersed M-N-C catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(44): 23187-23201.
- [12] 许斌彬,黄三庆,吕汪洋,等. 碳纳米管/石墨烯负载四氨基钴酞菁电极用于亚硝酸钠的检测[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2015, 33(4): 464-467.
- [13] 胡积润,徐建峰,吕汪洋,等. 钴酞菁/PAN 纳米纤维催化 H_2O_2 对酸性红 G 的降解[J]. 现代纺织技术, 2017, 25(1): 40-45.
- [14] Lohse M S, Bein T. Covalent organic frameworks: Structures, synthesis, and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(33): 1705553.
- [15] Chen L Y, Zhang L, Chen Z J, et al. A covalent organic framework-based route to the in situ encapsulation of metal nanoparticles in N-rich hollow carbon spheres[J]. Chemical Science, 2016, 7(9): 6015-6020.
- [16] Chen H, Li Q H, Yan W S, et al. Templated synthesis of cobalt subnanoclusters dispersed N/C nanocages from COFs for highly-efficient oxygen reduction reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126149.
- [17] Achar B N, Fohlen G M, Parker J A, et al. Synthesis and structural studies of metal (II) 4, 9, 16, 23-phthalocyanine tetraamines[J]. Polyhedron, 1987, 6(6): 1463-1467.
- [18] Ding X S, Han B H. Metallophthalocyanine-based conjugated microporous polymers as highly efficient

- photosensitizers for singlet oxygen generation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(22): 6536-6539.
- [19] Ma L, Wang R, Li Y H, et al. Apically Co-nanoparticles-wrapped nitrogen-doped carbon nanotubes from a single-source MOF for efficient oxygen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(47): 24071-24077.
- [20] Wu G, Chen Z, Garzon F H, et al. Polyaniline-derived non-precious catalyst for the polymer electrolyte fuel cell cathode[J]. *ECS Transactions*, 2008, 16(2): 159-170.
- [21] Wang S G, Qin J W, Meng T, et al. Metal-organic framework-induced construction of actiniae-like carbon nanotube assembly as advanced multifunctional electrocatalysts for overall water splitting and Zn-air batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 626-638.
- [22] Liao Z J, Wang Y L, Wang Q L, et al. Bimetal-phthalocyanine based covalent organic polymers for highly efficient oxygen electrode[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 204-211.
- [23] Niu W H, Li L G, Liu X J, et al. Mesoporous N-doped carbons prepared with thermally removable nanoparticle templates: an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(16): 5555-5562.
- [24] Guo D H, 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.
- [25] Guo J N, Ning M Y, Xiang Z G, et al. Highly efficient iron-nitrogen electrocatalyst derived from covalent organic polymer for oxygen reduction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 6(26): 1168-1173.
- [26] Yu P, Wang L, Sun F F, et al. Co nanoislands rooted on Co-N-C nanosheets as efficient oxygen electrocatalyst for Zn-Air batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): 1901666.

(责任编辑: 廖乾生)