

ZIF-67/石墨烯复合物衍生的氮掺杂碳限域 Co 纳米颗粒 用于高效电催化氧还原

闫绍兵^a 焦龙^a 何传新^{*,b} 江海龙^{*,a}

(^a中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

(^b深圳大学化学系 广东深圳 518071)

摘要 燃料电池阴极氧还原(ORR)催化剂目前主要以商业 Pt/C 为主,其高成本和稀缺性极大地限制了燃料电池的广泛应用.为了替代 Pt/C 催化剂,廉价高效的非贵金属催化剂目前受到了广泛的研究和关注.利用氧化石墨烯(GO)为诱导模板,借助表面丰富的含氧官能团,实现了 Co 基金属有机框架材料(MOF) (ZIF-67)在 GO 表面的原位生长,构筑了 ZIF-67/GO 层状复合材料.热解过程中,石墨烯的存在有效抑制了 Co 纳米颗粒的团聚,并且很好地维持了原始的层状结构.最终获得的 Co@N-C/rGO 复合催化剂材料实现了活性位的高度分散,并且具有丰富的孔结构和优异的导电性能.在电化学性能测试中 Co@N-C/rGO 表现出优异的 ORR 性能,其起始电位为 0.96 V,半波电位 0.83 V,远优于 ZIF-67 直接热解得到的 Co@N-C 材料,且性能与商业 Pt/C 催化剂相当.此外,Co@N-C/rGO 复合催化剂还表现出良好的催化稳定性和甲醇耐受性,显示出该材料作为燃料电池氧还原催化剂的重要潜力.

关键词 金属有机框架材料;氮掺杂碳;石墨烯;电催化;氧还原反应

Pyrolysis of ZIF-67/Graphene Composite to Co Nanoparticles Confined in N-Doped Carbon for Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction

Yan, Shaobing^a Jiao, Long^a He, Chuanxin^{*,b} Jiang, Hailong^{*,a}

(^a Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(^b Department of Chemistry, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518071, China)

Abstract Commercial Pt/C, with the ideal 4e⁻ transfer process for oxygen reduction reaction (ORR), is regarded as the optimal cathode catalyst of fuel cells at present. However, as a noble metal element, the high cost and scarcity of Pt seriously restrict the wide application of fuel cells. On account of this, cheap and high-performance non-noble metal catalysts receive extensive research attentions at present. In this work, by using graphene oxide (GO) as the template, we can realize the *in-situ* growth of Co-based metal organic framework (MOF) (ZIF-67) on the GO surface by means of the abundant oxygen-containing functional groups on GO, forming the ZIF-67/GO layered composite. During the pyrolysis at 700 °C in N₂ atmosphere, the graphene can effectively inhibit the agglomeration of Co nanoparticles with the well retained layered morphology, which can be confirmed by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy and nitrogen isothermal adsorption tests were used to analyze the components and microstructure of obtained materials. Moreover, the catalytic performances of different material towards ORR have been also measured by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV) analysis in alkaline electrolyte with rotating disk electrode (RDE) at different speeds. Thanks to the high dispersion of active sites, abundant pore structures and excellent conductivity of the obtained Co@N-C/rGO composite, it shows excellent ORR performances with an initial potential of 0.96 V and a half-wave potential of 0.83 V, far superior to that of the Co@N-C catalyst obtained by direct pyrolysis of ZIF-67, and even comparable to that of commercial Pt/C catalyst. In addition, the Co@N-C/rGO composite also exhibits good catalytic stability under constant potential for 20000 s and shows favorable methanol tolerance which is better than Pt/C, demonstrating its great potential as an oxygen reduction catalyst for fuel cell applications.

Keywords metal-organic framework; nitrogen-doped carbon; graphene; electrocatalysis; oxygen reduction reaction

* E-mail: hexc@szu.edu.cn; jianglab@ustc.edu.cn; Tel.: 0551-63607861; Fax: 0551-63607861

Received April 1, 2022; published May 5, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFA1500400) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21725101, 22161142001, 22001242).

科技部重点研发计划(No. 2021YFA1500400)和国家自然科学基金(Nos. 21725101, 22161142001, 22001242)资助项目.

1 引言

随着近年来工业化进程的快速推进,人类对化石能源需求急剧增加,带来了日益严重的能源短缺和环境污染等问题.为了应对上述问题,发展清洁高效、可持续的能源转化技术具有重要的现实意义^[1-4].其中,燃料电池是将氢气等可再生清洁燃料的化学能转化为电能的一种高效清洁能源技术,是应对当前能源和环境问题的理想选择之一.氧还原反应(ORR)作为燃料电池中至关重要的阴极反应,其催化反应效率很大程度上决定了燃料电池的整体性能^[5-7].然而由于 O—O 键极强的键能(498 kJ/mol),导致阴极 ORR 反应动力学较为缓慢,严重制约了燃料电池的性能提升^[8-10].Pt 基贵金属是目前性能最好的 ORR 电催化剂之一,但由于其资源稀缺,价格昂贵,极大限制了燃料电池的大规模商业化应用^[11-14].为了克服这一瓶颈,发展高效、廉价的非贵金属 ORR 催化剂显得尤为重要.

金属-有机框架材料(MOFs)是一类由金属离子和有机配体形成的晶态多孔材料.由于其明确的结构、极高的表面积、均匀的孔结构以及可灵活剪裁修饰等特性,为构建高效催化体系提供了理想平台^[15-18].此外,借助 MOF 材料的结构和成分优势,其作为前驱体获得的衍生材料不仅可以极大程度地继承 MOF 材料的多孔性,还可以实现化学组分的灵活调变,同时又能实现形貌的有效控制,使得 MOF 衍生材料在催化应用上同样表现出了巨大的优势^[19-21].尤其在电催化领域,MOF 衍生的多孔碳基非贵金属纳米催化剂有效实现了催化位点精准构建、提高活性位点利用效率、促进了高效传质,展现了优异的电催化性能^[22-25].然而,MOF 衍生碳材料以无定形碳为主,在导电性上相对较差,制约了在其性能的进一步优化^[26-28].为了优化 MOF 衍生材料的电催化性能,提高其电导率至关重要.石墨烯材料因其卓越电子转移活性^[29-32]、高比表面积^[33-34]和电化学稳定性^[35]等优势而成为最佳候选材料之一.因此,通过将 MOF 衍生材料与石墨烯材料相复合,充分结合两者优势,将极大地改善催化剂的电催化性能^[36-38].

本工作以 Co 基 MOF 材料(ZIF-67)和氧化石墨烯(GO)为前驱体,通过 GO 作为模板诱导 ZIF-67 在其表面原位生长得到了 ZIF-67/GO 层状复合材料.通过进一步热转化得到了氮掺杂多孔碳限域的高度分散的 Co 纳米颗粒和还原氧化石墨烯(rGO)的复合材料(Co@N-C/rGO).Co@N-C/rGO 复合材料继承了 MOF 材料的多孔性,而石墨烯的存在有效抑制了 Co 的团聚,从而获得了高度分散的 Co 纳米颗粒催化活性位,进一步结合 rGO 材料优异的导电性,Co@N-C/rGO 催化剂在碱性电解质中表现出了优异的电催化 ORR 活性,其起始电位和半波电位分别为 0.96 和 0.83 V,远远优于纯 ZIF-67 热解得到的 Co@N-C 材料,并且与商业 Pt/C 催化剂性能相当.同时 Co@N-C/rGO 也表现出优异的催化稳定性

和抗甲醇氧化性能,展现了其作为燃料电池阴极催化剂的广阔应用前景.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

借助于 GO 表面丰富的含氧官能团,可以有效吸附溶液中的 Co^{2+} ,进而加入 2-甲基咪唑配体,借助 GO 表面吸附的 Co^{2+} 和 2-甲基咪唑的配位作用,实现了 ZIF-67 在 GO 表面的原位生长,最终获得了 ZIF-67/GO 复合材料.X 射线衍射(XRD)谱图显示合成的 ZIF-67/GO 与不含 GO 的 ZIF-67 材料都具有良好的结晶性,并且衍射峰与 ZIF-67 的模拟 XRD 图谱一致,证明了 MOF 复合材料的成功合成(图 1a).通过在氮气氛围下 700 °C 高温热解,纯 ZIF-67 和 ZIF-67/rGO 材料可以分别衍生得到 Co@N-C 以及 Co@N-C/rGO 复合材料.XRD 图谱显示,Co@N-C 材料与 Co@N-C/rGO 复合材料在 2θ 为 44.2°, 51.5°和 75.9°处均有明显的衍射峰,对应于面心立方结构(fcc)的单质 Co 特征峰(Co PDF#15-0806),表明热解后 Co 主要以单质的形式存在(图 1b).

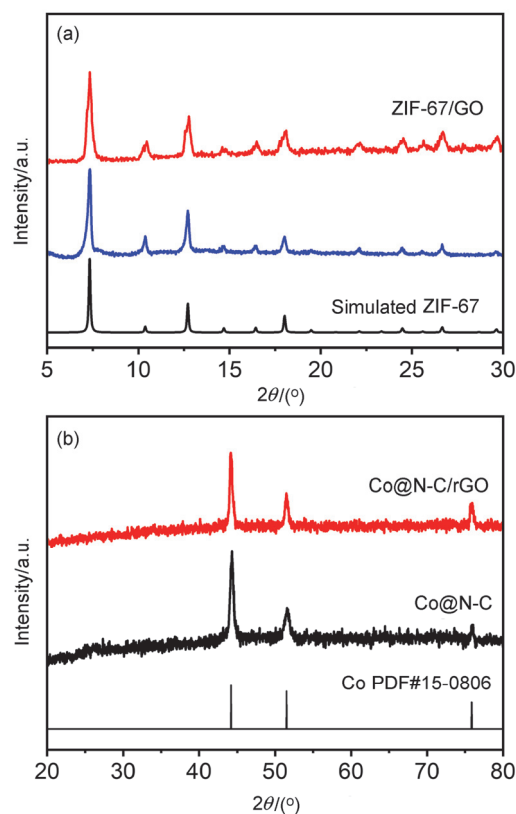


图 1 (a) ZIF-67 和 ZIF-67/GO 的 XRD 图谱, (b) Co@N-C 和 Co@N-C/rGO 的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of (a) ZIF-67 and ZIF-67/GO, (b) Co@N-C and Co@N-C/rGO

图 2 为纯 ZIF-67 及其衍生的 Co@N-C 材料的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)照片. 结果

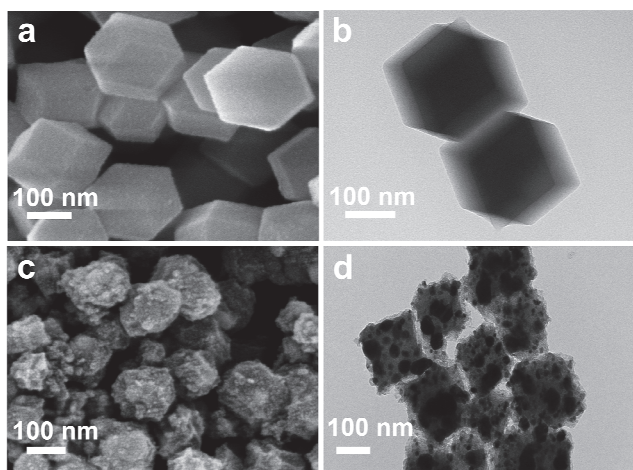


图2 ZIF-67的(a) SEM图像与(b) TEM图像, Co@N-C的(c) SEM图像与(d) TEM图像

Figure 2 SEM (a) and TEM (b) images of ZIF-67, SEM (c) and TEM (d) images of Co@N-C

显示 ZIF-67 材料呈现均匀、单分散的多面体颗粒形态, 颗粒尺寸大约 200~250 nm(图 2a, 2b). 热转化后得到 Co@N-C 的电镜图中可以看出 ZIF-67 的多面体形貌在热解后基本能够维持, 但是 Co 颗粒出现严重的团聚(图 2c, 2d). 与纯的 ZIF-67 材料不同, ZIF-67/GO 材料中 ZIF-67 均匀分布在 GO 片层上, 呈现明显的层状三明治结构(图 3a). 由于 GO 作为异质形核位点, 促进了 ZIF-67 在 GO 表面大量快速形核生长, 故得到的 ZIF-67 的颗粒尺寸明显减小, 大约在 180 nm 左右. 在热解后, GO 载体上由于大量的含氧官能团被还原, 从而转变为 rGO 材料, 同时负载的 ZIF-67 热转化后尺寸出现了明显的收缩, 但仍然能维持原始的颗粒状形貌, 并均匀地分散在层状 rGO 上(图 3b). TEM 图片可以看出, 不同于单独 ZIF-67 热解之后严重的 Co 团聚现象, ZIF-67/GO 热解之后 Co 纳米颗粒较小, 并呈现均匀分散状态(图 3c). 进一步, 高分辨透射电镜(HRTEM)照片可以清晰地观察到 Co 的 $d(111)$ 晶面的晶格条纹, 表明热解后的 Co@N-C 和 Co@N-C/rGO 材料中 Co 以单质相形式存在, 这与前面 XRD 的测试结果相一致(图 1b). 此外, 在 Co@N-C/rGO 材料的 HRTEM 电镜照片中可以明显看到结晶性良好的碳的晶格条纹, 预示着该材料良好的导电性能(图 3d). 选区电子衍射图片可以观察到清晰明亮的衍射斑点和多晶衍射圆环, 表明得到的 Co@N-C/rGO 材料具有良好的结晶性(图 3d 插图). 在形貌和物相表征的基础上, 进一步对 Co@N-C/rGO 材料进行了元素分布表征(elemental mapping), 从元素分布图像中更可以看出 Co 与 N 元素均匀分布在碳载体上, 进一步证明了材料成分的均一性(图 3e).

通过 N_2 吸附-脱附测试对材料的比表面积和微观孔结构进行研究分析(支持信息图 S1, 图 S2). ZIF-67 和 ZIF-67/GO 两个材料都呈现出相似的 I 型 N_2 等温吸附-

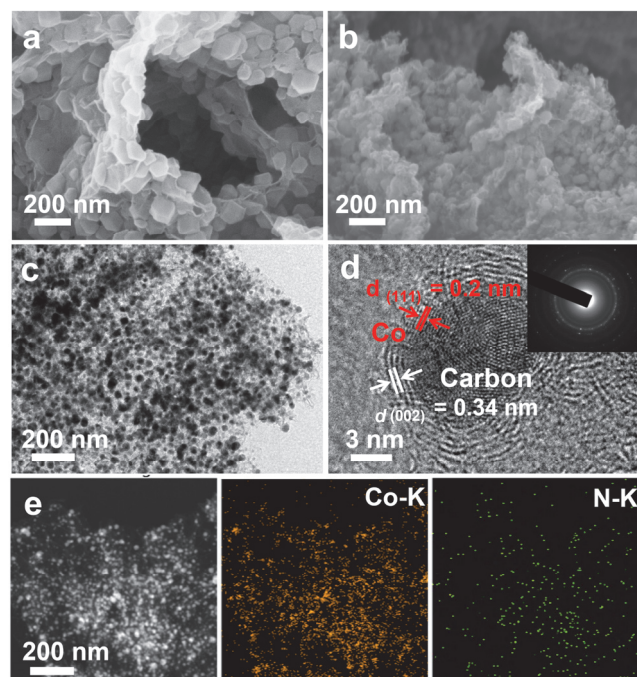


图3 (a) ZIF-67/GO的SEM图像, Co@N-C/rGO的(b) SEM图像和 (c) TEM图像. (d) Co@N-C/rGO的HRTEM图像(插图: Co@N-C/rGO的选区电子衍射(SAED)图片), (e) Co@N-C/rGO的元素分布图片

Figure 3 (a) SEM image of ZIF-67/GO, (b) SEM and (c) TEM images of Co@N-C/rGO, (d) HRTEM image (inset: the SAED image of Co@N-C/rGO), (e) elemental mapping images of Co@N-C/rGO

脱附曲线, 证明两个材料都是以微孔分布为主(支持信息图 S1a). 此外 ZIF-67 和 ZIF-67/GO 两个材料表现出了相似的比表面积, 分别为 1294 和 1148 m^2/g . 孔径分布曲线进一步证明了 ZIF-67 和 ZIF-67/GO 材料的微孔特性(支持信息图 S1b). 热解之后得到的 Co@N-C 材料和 Co@N-C/rGO 材料同样具有相似的比表面积和孔径分布(支持信息图 S2a, S2b), 表明石墨烯的加入对材料的微观孔结构无显著影响.

X 射线光电子能谱(XPS)进一步对催化剂材料的化学组成及其存在形式进行了确认(支持信息图 S3). Co 2p 的 XPS 测试结果显示, Co@N-C 和 Co@N-C/rGO 材料在 793.4 和 778.4 eV 有两个峰, 分别对应金属 Co 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 表示金属 Co 均以零价形式存在(图 4a, 支持信息图 S4a), 该结果与前面 XRD 和 HRTEM 的结果相一致(图 1b, 图 3d). 此外 N 1s 的 XPS 图谱表明 Co@N-C 和 Co@N-C/rGO 材料中均包含吡啶氮(Pyridinic N, 398.4 eV)、吡咯氮(Pyrolic N, 399.6 eV)、石墨氮(Graphitic N, 401.4 eV)和氧化态的氮(Oxidized N, 404.6 eV)这四种存在形式(图 4b, 支持信息图 S4b). 当前研究普遍认为氮掺杂物种的存在可以有效地促进催化剂的催化性能^[39-41]. 进一步分析发现, Co@N-C 和 Co@N-C/rGO 材料中各个氮物种的含量相似, 这表明 GO 的引入对 MOF 衍生材料中的氮物种影响较小.

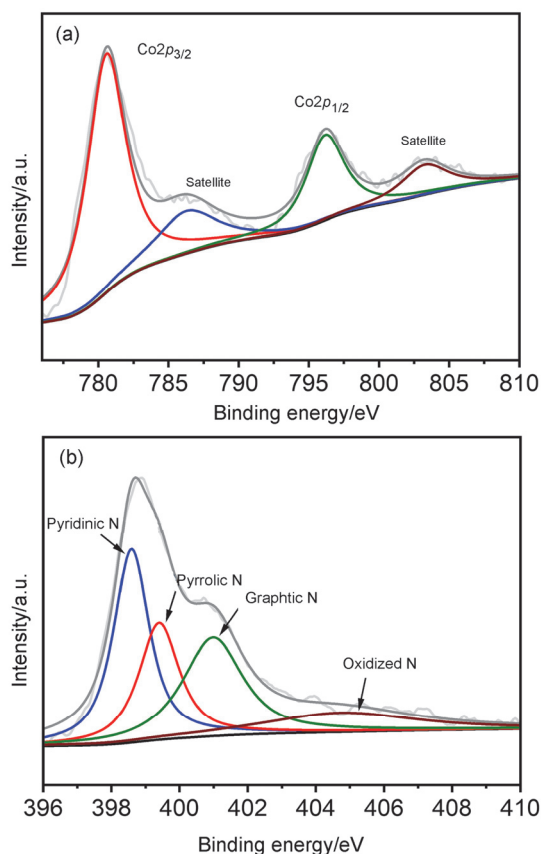


图4 (a) Co@N-C/rGO 的高分辨 Co 2p XPS 谱图, (b) Co@N-C/rGO 的高分辨 N 1s XPS 谱图

Figure 4 High-resolution spectra of Co 2p for (a) Co@N-C/rGO, high-resolution spectra of N 1s for (b) Co@N-C/rGO

利用拉曼(Raman)光谱对催化剂的碳结构进行了表征分析。光谱显示 Co@N-C 和 Co@N-C/rGO 材料在 1350 和 1590 cm^{-1} 处都存在 2 个明显的特征峰, 分别对应碳材料的 D 峰和 G 峰(支持信息图 S5)。其中 D 峰与 G 峰的强度比值(I_D/I_G)常用以表征碳材料的缺陷程度^[42-45]。结果显示, Co@N-C/rGO 材料的 I_D/I_G 比值为 1.003, 与 Co@N-C 材料的比值 1.004 相一致。

2.2 催化剂的 ORR 性能

在前期表征的基础上, 进一步对获得的催化剂材料在 0.1 mol/L KOH 中进行了 ORR 性能测试。首先对不同催化剂材料在 N_2 和 O_2 气氛下进行了循环伏安(CV)测试(图 5a)。通过 CV 曲线发现, Co@N-C, Co@N-C/rGO, rGO 和商业 Pt/C 催化剂在内的四种催化剂在 O_2 条件下均存在明显的氧还原峰, 表明这四种催化剂均具有 ORR 活性。其中, Co@N-C/rGO 催化剂的氧还原峰电位约在 0.78 V, 高于 Co@N-C 催化剂的 0.72 V, rGO 催化剂的 0.42 V 与 Pt/C 催化剂的 0.77 V, 表明 Co@N-C/rGO 材料在 0.1 mol/L KOH 中具有更优异的 ORR 活性。

为了进一步评估催化剂的 ORR 性能, 利用旋转圆盘电极(RDE)测试了四种催化剂在 1600 r/min 的转速下

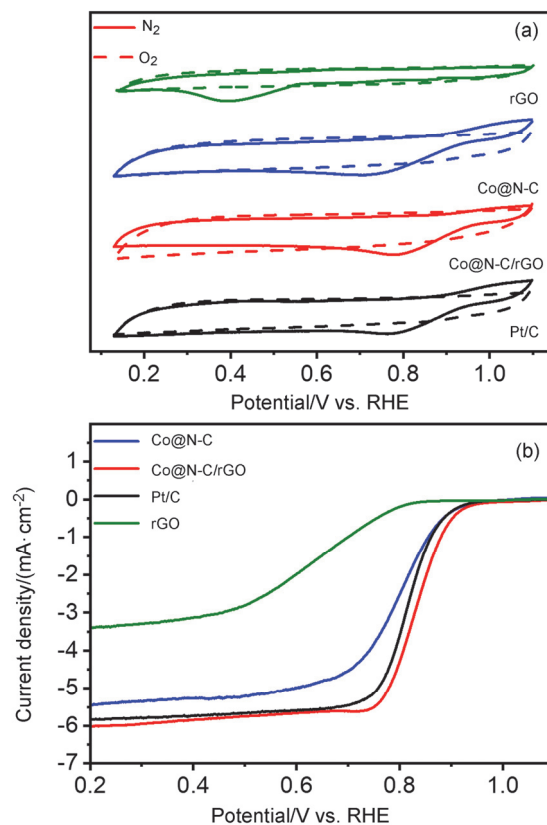


图5 (a)催化剂在 N_2 和 O_2 条件下的 CV 曲线, (b)催化剂的 LSV 性能曲线

Figure 5 (a) The CV curves under N_2 and O_2 atmosphere, (b) the LSV curves of different catalysts

的线性伏安特性(LSV)曲线(图 5b)。结果显示 Co@N-C/rGO 催化剂具有最高的起始电位(0.96 V)和半波电位(0.83 V), 分别比 Co@N-C 催化剂高出 20 与 40 mV, 同时比商业 Pt/C 催化剂分别高出 20 与 20 mV(表 1)。此外, Co@N-C/rGO 催化剂极限扩散电流远优于 Co@N-C 催化剂和 rGO, 并且可媲美商业 Pt/C 催化剂, 清晰地展现了 Co@N-C/rGO 优异的电催化 ORR 活性。

表 1 不同催化剂的催化性能参数对比

催化剂	起始电位 (vs. RHE)/V	半波电位 (vs. RHE)/V	电子转移数	J_k / ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Co@N-C	0.94	0.79	3.11	8.84
Co@N-C/rGO	0.96	0.83	3.72	14.09
Pt/C	0.94	0.81	3.85	14.01

在性能测试的基础上, 我们测试了在不同转速条件下催化剂的 LSV 曲线, 进一步理解 ORR 过程中的电子转移机制(图 6a, 支持信息 S6a, S7a)。根据 Koutecky-Levich 方程, 计算得到不同催化剂在各转速下进行 ORR 的转移电子数与动力学电流密度 J_k 。如图 6b, 支持信息 S6b, S7b 和表 1 所示。Co@N-C/rGO 催化剂具有优

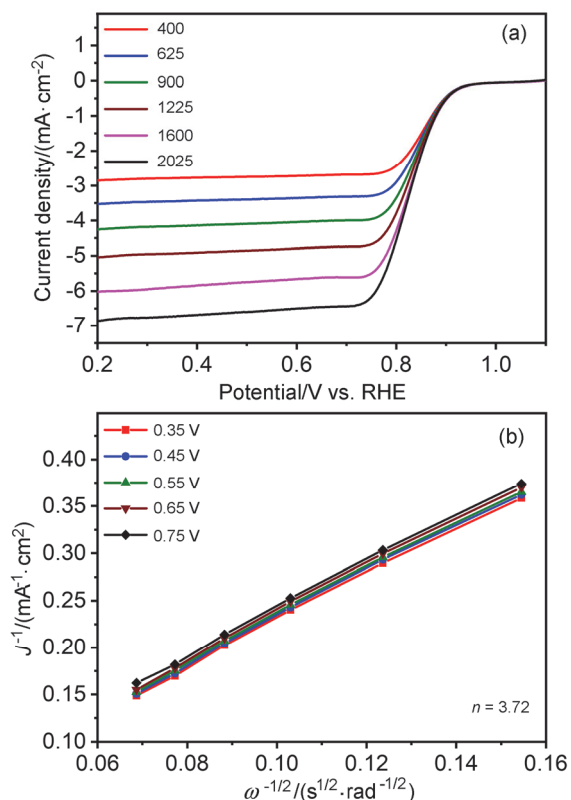


图6 (a) Co@N-C/rGO 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中不同转速下的 LSV 曲线, (b) Co@N-C/rGO 催化 ORR 的转移电子数
Figure 6 (a) The LSV curves for Co@N-C/rGO in O₂ saturated 0.1 mol/L KOH under different rotation speeds, (b) the electron transfer number calculation for Co@N-C/rGO

异的动力学电流密度, 其数值可媲美 Pt/C 催化剂, 显著优于 Co@N-C 材料. 计算得到 Co@N-C/rGO 催化剂的转移电子数为 3.72, 与商业 Pt/C 电子转移数相当, 接近标准的 4 电子转移数, 而对应的 Co@N-C 催化剂电子转移数为 3.11, 表明 Co@N-C/rGO 催化剂更有利于通过四电子转移过程将 O₂ 还原成 OH⁻.

2.3 催化剂的稳定性测试

基于前面对催化剂活性的测试, 进一步在恒电位模式下对性能最优的 Co@N-C/rGO 催化剂进行了稳定性测试. 通过在恒电位 0.9 V vs. RHE 下进行测试发现, Co@N-C/rGO 催化剂在长时间运行下可以维持良好的稳定性, 其电流密度在 20000 s 的测试时间内没有出现明显的衰减, 而对比商业 Pt/C 催化剂则电流密度衰减较为明显, 证明 Co@N-C/rGO 催化剂具有良好的催化稳定性(图 7a).

考虑到燃料电池中的甲醇渗透效应, 进一步对 Co@N-C/rGO 催化剂的甲醇耐受性进行了测试. 在催化剂稳定运行 200 s 后向电解液中加入浓度为 3 mol/L 的甲醇溶液, 观察到在添加了甲醇溶液后, Pt/C 催化剂的电流密度迅速降低, 而 Co@N-C/rGO 催化剂则在抗甲

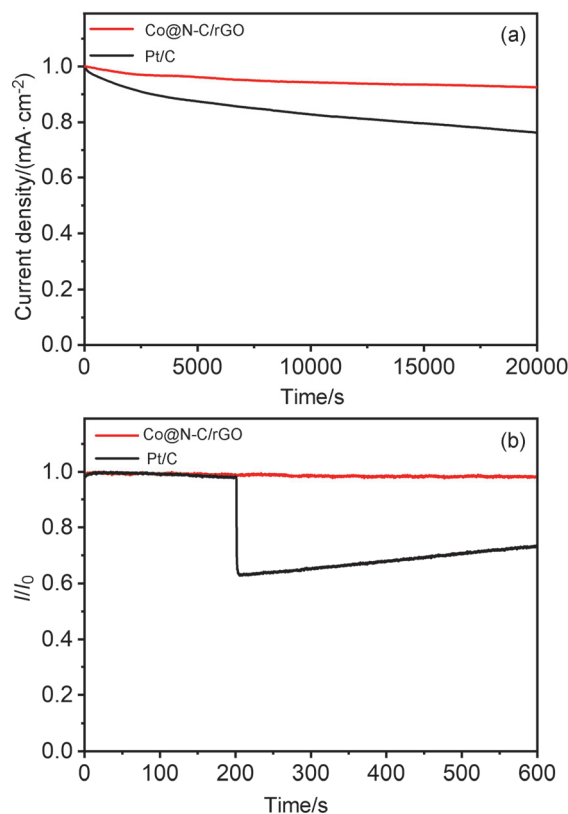


图7 (a) Co@N-C/rGO 和 Pt/C 催化剂的恒电位稳定性测试, (b) 甲醇耐受性测试
Figure 7 (a) Stability tests at constant potential, (b) methanol tolerance tests for Co@N-C/rGO and Pt/C

醇毒性测试中表现出较好的耐受性, 在加入甲醇溶液后未出现明显的电流衰减, 表明 Co@N-C/rGO 催化剂在甲醇燃料电池中的巨大应用潜力(图 7b).

3 结论

综上所述, 该研究工作利用 GO 纳米片为诱导模板, 借助其表面具有的丰富含氧官能团, 在其表面原位生长 Co 基 MOF 材料(ZIF-67), 构筑了 ZIF-67/GO 层状复合材料, 并通过热转化过程得到 Co@N-C/rGO 催化剂材料. Co@N-C/rGO 催化剂具有高度分散的催化活性位点, 丰富的孔结构优势, 以及优异的导电性能, 在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中展现出优异的 ORR 催化活性和稳定性, 其起始电位和半波电位分别为 0.96 和 0.83 V, 并且表现出良好的 4 电子转移特性, 可与商业的 Pt/C 催化剂相媲美, 展现了其在燃料电池阴极催化剂中极大的应用潜力. 该研究充分整合了 MOF 和石墨烯材料的优势, 为高效电催化剂的设计开辟了一条全新的思路. 基于 MOF 材料结构和成分的多样性和灵活性, 该研究思路在高效催化剂设计上具有极大的拓展性, 可以广泛应用于不同领域、不同催化体系中催化剂的性能优化.

4 实验部分

4.1 Co@N-C 的制备

取 766 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30 mL 甲醇和 30 mL 乙醇中形成溶液 A, 取 820 mg 2-甲基咪唑溶于 10 mL 甲醇和 10 mL 乙醇中形成溶液 B, 各自超声均匀后, 在搅拌下将两份溶液混合, 并室温下继续搅拌 6 h. 待反应结束后, 离心洗涤干燥后得到 ZIF-67. 将得到的产物在 N_2 气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 700°C , 并在此温度下保持 2 h, 待自然冷却后得到 Co@N-C 材料.

4.2 Co@N-C/rGO 的制备

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1149 mg) 分散在 45 mL 甲醇和 45 mL 乙醇中形成溶液 A. 将 2-甲基咪唑(1230 mg) 分散在 15 mL 甲醇和 15 mL 乙醇中形成溶液 B. 在搅拌条件下将 GO 溶液(7.5 mg, 3 mg/mL) 滴加到溶液 A 中, 然后超声分散. 随后向溶液 A 中加入溶液 B, 将混合溶液继续搅拌 5 min 后室温静置 24 h, 经抽滤和水洗、冷冻干燥 24 h 后, 得到紫色粉末. 在 N_2 气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将产物在 700°C 下加热 2 h, 自然冷却后得到 Co@N-C/rGO 催化剂材料.

4.3 rGO 的制备

取适量 GO 溶液(3 mg/mL) 离心洗涤, 经冷冻干燥后得到 GO 固体粉末. 将得到的 GO 粉末在 N_2 气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 700°C , 并在此温度下保持 2 h, 自然冷却后得到 rGO 材料.

4.4 工作电极的制备

测试前, 先用去离子水将玻碳电极冲洗干净, 然后再取适量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(粒径 300 nm) 置于电极打磨布上, 滴加少许去离子水, 手持玻碳电极按照“8”字形在打磨布上对电极表面进行打磨抛光. 最后用去离子水将电极表面清洗干净, 吹干备用.

称取 2 mg 催化剂粉末, 溶于 1 mL 乙醇中, 再加入 20 μL Nafion 分散液[5% (w)], 超声 30 min 以混合均匀. 将 30 μL 催化剂溶液均匀滴涂在玻碳电极上(直径为 5 mm), 催化剂载量为 $0.3\text{ mg}/\text{cm}^2$.

4.5 测试条件

在 CHI 760E 电化学工作站上采用三电极体系对所制备催化剂的 ORR 性能进行测试. 该体系中, 滴涂催化剂的旋转圆盘电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为对电极. 各项测试均在 N_2 或 O_2 饱和的 0.1 mol/L 的 KOH 溶液中进行. 进行电化学测试前先对催化剂进行循环伏安(CV)扫描使体系稳定, 各项测试扫描速率为 $5\text{ mV}/\text{s}$. 文中使用的电势根据 $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag}/\text{AgCl}) + 0.197 + 0.059\text{pH}$ 进行换算. 其中, $E(\text{vs. RHE})$ 为可逆氢电极电势, $E(\text{vs. Ag}/\text{AgCl})$ 为施加的工作电位相对于 Ag/AgCl 参比电极的值, 0.197 为 25°C 下 Ag/AgCl 电极在

饱和 KCl 溶液中相对于标准氢电极的值.

References

- [1] Li, X.; Yang, X.; Xue, H.; Pang, H.; Xu, Q. *EnergyChem* **2020**, *2*, 100027.
- [2] Tang, C.; Wang, H.-F.; Zhang, Q. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 881.
- [3] Xu, H.; Cheng, D.; Cao, D.; Zeng, X. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 339.
- [4] He, C.; Wu, Q.-J.; Mao, M.-J.; Zou, Y.-H.; Liu, B.-T.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 2368.
- [5] Yang, Z.; Yang, H.; Shang, L.; Zhang, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113278.
- [6] Yi, J.-D.; Xu, R.; Wu, Q.; Zhang, T.; Zang, K.-T.; Luo, J.; Liang, Y.-L.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 883.
- [7] Zhang, H.; Xia, W.; Shen, H.; Guo, W.; Liang, Z.; Zhang, K.; Wu, Y.; Zhu, B.; Zou, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 1871.
- [8] Zhang, J.; Dai, L. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7244.
- [9] Jia, Y.; Xue, Z.; Yang, J.; Liu, Q.; Xian, J.; Zhong, Y.; Sun, Y.; Zhang, X.; Liu, Q.; Yao, D.; Li, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202110838.
- [10] Han, A.; Wang, X.; Tang, K.; Zhang, Z.; Ye, C.; Kong, K.; Hu, H.; Zheng, L.; Jiang, P.; Zhao, C.; Zhang, Q.; Wang, D.; Li, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 119262.
- [11] Zhang, E.; Tao, L.; An, J.; Zhang, J.; Meng, L.; Zheng, X.; Wang, Y.; Li, N.; Du, S.; Zhang, J.; Wang, D.; Li, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117347.
- [12] Luo, M.; Zhao, Z.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Xing, Y.; Lv, F.; Yang, Y.; Zhang, X.; Hwang, S.; Qin, Y.; Ma, J. Y.; Lin, F.; Su, D.; Lu, G.; Guo, S. *Nature* **2019**, *574*, 81.
- [13] Dou, S.; Tao, L.; Huo, J.; Wang, S.; Dai, L. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1320.
- [14] Chen, X.; Ma, D.-D.; Chen, B.; Zhang, K.; Zou, R.; Wu, X.-T.; Zhu, Q.-L. *Appl. Catal. B* **2020**, *267*, 118720.
- [15] Lu, X.; Xia, B.; Zang, S.-Q.; Lou, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 4634.
- [16] Xiong, W.; Li, H.; You, H.; Cao, M.; Cao, R. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 609.
- [17] Shan, Y.; Chen, L.; Pang, H.; Xu, Q. *Small Struct.* **2020**, *2*, 2000078.
- [18] He, C.; Liang, J.; Zou, Y.-H.; Yi, J.-D.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, DOI: 10.1093/nsr/nwab157.
- [19] Chen, W.; Pei, J.; He, C.-T.; Wan, J.; Ren, H.; Wang, Y.; Dong, J.; Wu, K.; Cheong, W.; Mao, J.; Zheng, X.; Yan, W.; Zhuang, Z.; Chen, C.; Peng, Q.; Wang, D.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1800396.
- [20] Jiao, L.; Yang, W.; Wan, G.; Zhang, R.; Zheng, X.; Zhou, H.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 20589.
- [21] Wang, Y.; Huang, N.-Y.; Shen, J.-Q.; Liao, P.-Q.; Chen, X.-M.; Zhang, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 38.
- [22] Jiao, L.; Zhou, Y.-X.; Jiang, H.-L. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1690.
- [23] Wu, Q.; Zhang, C.; Sun, K.; Jiang, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 688 (in Chinese). (吴浅耶, 张晨曦, 孙康, 江海龙, 化学学报, **2020**, *78*, 688.)
- [24] Sun, T.; Li, Y.; Cui, T.; Xu, L.; Wang, Y.-G.; Chen, W.; Zhang, P.; Zheng, T.; Fu, X.; Zhang, S.; Zhang, Z.; Wang, D.; Li, Y. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 6206.
- [25] Ding, D.; Shen, K.; Chen, X.; Chen, H.; Chen, J.; Fan, T.; Wu, R.; Li, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7879.
- [26] Yuan, S.; Zhang, J.; Hu, L.; Li, J.; Li, S.; Gao, Y.; Zhang, Q.; Gu, L.; Yang, W.; Feng, X.; Wang, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 21685.
- [27] Wang, Y.; Waterhouse, G.; Shang, L.; Zhang, T. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *11*, 2003323.
- [28] Hu, L.; Li, W.; Wang, L.; Wang, B. *EnergyChem* **2021**, *3*, 100056.
- [29] Hwang, E. H.; Adam, S.; Sarma, S. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 186806.
- [30] Xue, Z.; Li, Y.; Zhang, Y.; Geng, W.; Jia, B.; Tang, J.; Bao, S.; Wang, H.-P.; Fan, Y.; Wei, Z.-W.; Zhang, Z.; Ke, Z.; Li, G.; Su, C.-Y. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801564.
- [31] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tuntuc, E.; Banerjee, S.; Colombo, L.; Ruoff, R. *Science* **2009**, *324*, 1312.
- [32] Wang, X.-S.; Yang, X.; Chen, C.-H.; Li, H.-F.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 22 (in Chinese). (王旭生, 杨霄, 陈春辉, 李红芳, 黄远标, 曹荣, 化学学报, **2022**, *80*, 22.)
- [33] Stankovich, S.; Dikin, D.; Dommett, G.; Kohlhaas, K.; Zimney, E.; Stach, E.; Piner, R.; Nguyen, S.; Ruoff, R. *Nature* **2006**, *442*, 282.

- [34] Stoller, M.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498.
- [35] Liu, S.; Zhang, H.; Zhao, Q.; Zhang, X.; Liu, R.; Ge, X.; Wang, G.; Zhao, H.; Cai, W. *Carbon* **2016**, *106*, 74.
- [36] Chen, K.; Sun, Z.; Fang, R.; Shi, Y.; Cheng, H.-M.; Li, F. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1707592.
- [37] Zheng, Y.; Zheng, S.; Xue, H.; Pang, H. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1804950.
- [38] Zhang, Z.; Ge, C.; Chen, Y.; Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 60 (in Chinese). (张志琦, 葛承宣, 陈玉刚, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2019**, *77*, 60.)
- [39] Zhao, Y.; Wan, J.; Yao, H.; Zhang, L.; Lin, K.; Wang, L.; Yang, N.; Liu, D.; Song, L.; Zhu, J.; Gu, L.; Zhao, H.; Li, Y.; Wang, D. *Nature Chem.* **2018**, *10*, 924.
- [40] Li, L.; Tang, C.; Zheng, Y.; Xia, B.; Zhou, X.; Xu, H.; Qiao, S.-Z. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000789.
- [41] Cheon, J.; Kim, K.; Sa, Y.; Sahngong, S.; Hong, Y.; Woo, J.; Yim, S.; Jeong, H. Y.; Kim, Y.; Joo, S. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501794.
- [42] Jiang, M.; Fu, C.; Cheng, R.; Zhang, W.; Liu, T.; Wang, R.; Zhang, J.; Sun, B. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2000747.
- [43] Han, H.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Cong, Y.; Qin, J.; Gao, R.; Chai, C.; Song, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2008017 (in Chinese). (韩洪仁, 王彦青, 张云龙, 丛媛媛, 秦嘉琪, 高蕊, 柴春晓, 宋玉江, 物理化学学报, **2021**, *37*, 2008017.)
- [44] Yi, J.; Li, Q.; Chi, S.; Huang, Y.; Cao, R. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2022**, *38*, 141.
- [45] Zhang, M.-D.; Yi, J.-D.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *Chin. J. Struct. Chem.* **2021**, *40*, 1213.

(Lu, Y.)