

顶端包裹及表面负载Co的N掺杂碳纳米管的制备及其电催化性能研究

王湛威, 刘梦冉, 张 健, 杜梦琦, 冯家迅, 李 波, 孙旭镯*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2025年7月21日; 录用日期: 2025年8月19日; 发布日期: 2025年8月28日

摘 要

在非贵金属催化剂中, 原子分散在氮共掺杂多孔碳上的3d过渡金属(如Fe、Co、Ni等)催化剂(M-N-C)显示出巨大潜力, 其中Co-N-C催化剂因其较低的芬顿反应活性和更高的热力学稳定性, 成为研究热点。本研究以N掺杂的氧化石墨烯为基底, 通过硼氢化钠还原及管式炉退火煅烧等多个步骤, 成功制备出顶端包裹及表面负载Co颗粒的氮掺杂碳纳米管(Co/Co@o-NCNT)双功能电催化剂, 具有较高的比表面积。Co/Co@o-NCNT在0.1 M KOH中催化剂Co/Co@o-NCNT-900的半波电位 $E_{1/2} = 0.86$ V, 优于Pt/C ($E_{1/2} = 0.85$ V)。在1 M KOH中, 该催化剂在10 mA/cm²的电流密度时, OER过电位为317 mV, 说明其具有优异的ORR活性和OER活性。

关键词

过渡金属, 氧还原反应, 析氧反应, 双功能催化剂

Preparation of Tip-Wrapped and Surface-Loaded Co-Doped N-Doped Carbon Nanotubes and Their Electrocatalytic Properties

Zhanwei Wang, Mengran Liu, Jian Zhang, Mengqi Du, Jiaxun Feng, Bo Li, Xuzhuo Sun*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Jul. 21st, 2025; accepted: Aug. 19th, 2025; published: Aug. 28th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 王湛威, 刘梦冉, 张健, 杜梦琦, 冯家迅, 李波, 孙旭镯. 顶端包裹及表面负载 Co 的 N 掺杂碳纳米管的制备及其电催化性能研究[J]. 物理化学进展, 2025, 14(3): 572-582. DOI: 10.12677/japc.2025.143054

Abstract

Among the non-precious metal catalysts, 3d transition metal (e.g., Fe, Co, Ni, etc.) catalysts (M-N-C) with atoms dispersed on nitrogen co-doped porous carbon show great potential, among which Co-N-C catalysts have become a research hotspot due to their lower Fenton reaction activity and higher thermodynamic stability. In this study, nitrogen-doped carbon nanotubes (Co/Co@o-NCNT) bifunctional electrocatalysts with tip-wrapped and surface-loaded Co particles were successfully prepared from N-doped graphene oxide by reduction with sodium borohydride and annealing and calcination in a tube furnace in several steps. And it has a high specific surface area. The half-wave potential $E_{1/2}$ of Co/Co@o-NCNT-900 catalyst in 0.1 M KOH is 0.86 V, which is better than that of Pt/C ($E_{1/2} = 0.85$ V). In 1 M KOH solution, the catalyst has an OER overpotential of 317 mV at a current density of 10 mA/cm². It shows that it has excellent ORR activity and OER activity.

Keywords

Transition Metals, Oxygen Reduction Reaction, Oxygen Precipitation Reaction, Bifunctional Catalysts

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 能源危机和环境污染推动了可再生能源储能技术的研究和发展, 包括燃料电池[1][2]、水电解[3]-[5]和锌空气电池(ZABs)[6][7]。这些能源设备的整体性能严重依赖于以下两种主要的电化学氧化还原反应: 氧还原反应(ORR)、析氧反应(OER)[8]-[10]。因此, 合理设计高效的双功能电催化剂对于水分解和可充电锌空气电池(ZABs)至关重要。

过渡金属氮掺杂碳材料(M-N-Cs)被认为是非贵金属催化剂中理想的电催化剂, 氮掺杂可以与金属物种反应形成 M-N-C 活性位点, 并通过增强金属物种与载体之间的协同效应来改善反应动力学[11][12], 从而有效地增加催化活性[13]。在碳材料中掺入孤对电子 N 表现出明显的 ORR 和 OER 活性[14]。氮掺杂碳包覆金属纳米颗粒的碳层可以改变局部电子环境, 保护嵌入的金属颗粒在电催化过程中不被腐蚀和团聚, 这可以具有更高的催化能力和稳定性[15]。因此, M-N-C 材料具有实现高催化活性 ORR 和 OER 的双功能的广阔前景。

本研究通过多尺度结构工程策略, 设计并制备了 Co/Co@o-NCNT-900 催化剂, 系统融合了原子、分子及微观结构的协同优势。双氰胺二次煅烧诱导形成 Co-N-C 活性位点, 其中钴原子与碳骨架中的吡啶氮/石墨氮配位, 通过优化*OOH 中间体的吸附能垒, 显著加速 O-O 键解离。分子层面上, H₂O₂ 氧化处理引入的羟基与环氧基团(o-NCNT)增强了碳载体的亲水性, 促进反应物向活性位点的扩散。石墨碳包覆的钴纳米颗粒(Co@C)有效抑制金属核心的氧化与团聚, 而交联的氮掺杂碳纳米管网络则构建了高效电子传导路径[16]。这种“Co-N 位点 - 氧功能化表面 - 核壳结构”的多级协同设计, 不仅平衡了催化活性与稳定性, 还为高性能双功能催化剂的设计提供了新范式, 有望推动锌空气电池等能源器件的实际应用。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

本研究所用试剂包括硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、二氰二胺($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$)、氢氧化钾(KOH)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)、浓硫酸(H_2SO_4)、浓磷酸(H_3PO_4)、高锰酸钾(K_2MnO_4)、过氧化氢(H_2O_2)、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)。以上试剂均为分析纯,实验过程中均直接使用,无需纯化。

本研究所使用的仪器为 Bruker 公司 D8 Advance X 射线粉末衍射仪、美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜、美国 Thermo Scientific 公司 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电电子能谱、上海辰华仪器有限公司 CHI660E 电化学工作站。

2.2. 催化剂的合成及电催化性能测试

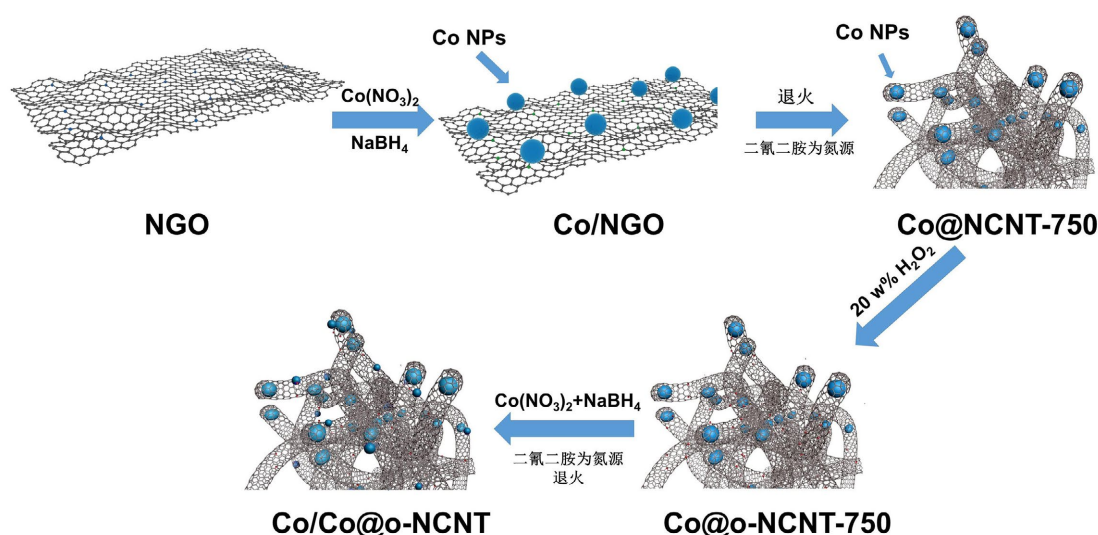


Figure 1. Synthesis process of Co/Co@o-NCNT

图 1. Co/Co@o-NCNT 的制备流程图

(1) NGO 的制备

石墨烯(GO)与三聚氰胺(质量比 1:3)溶于蒸馏水中,超声 30 min,离心去除多余的水,烘干,在惰性气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C ,保温 180 min,自然降温,通过热解实现氮原子掺杂。

(2) Co@-NCNT 的制备

取 20 mg NGO, 29.1 mg 六水硝酸钴,混合加入 10 mL 蒸馏水,缓慢滴加 10 mL 1w%NaBH₄,在冰水浴中搅拌 2 h,再对溶液进行离心,直至上清液透明,去除上清液,将固体物质真空干燥。称取 25 mg 样品于一瓷舟中,放在管式炉中部,称取 2 g 二氰二胺于一大瓷舟中,放置在样品的前端 1 cm 左右。管式炉设置升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在 750°C 保温 2 h 得到氮化的样品,命名为 Co@NCNT-750。

(3) Co@o-NCNT-750 的制备

将 Co@NCNT-750 缓慢加入到 15 mL 30% H₂O₂ 中,在冰水浴中滴加,搅拌 24 小时,引入羟基/环氧基团,随后离心,直至上清液透明,去除上清液,离心洗涤后的样品在 60°C 下真空干燥 12 h 得到氧功能化产物 Co@o-NCNT-750。

(4) Co/Co@o-NCNT 的制备

如图 1 所示,取 20 mg 上述流程制备的 Co/Co@o-NCNT-750,接着混合 29.1 mg 六水硝酸钴于烧杯

中, 加入 10 mL 蒸馏水, 缓慢滴加 10 mL 1w% NaBH_4 , 放出大量气泡, 在冰水浴中搅拌 2 h, 再对溶液进行离心, 直至上清液透明, 去除上清液, 离心洗涤后的样品在 60°C 下真空干燥 12 h。称取 25 mg 干燥后的样品于一瓷舟放在管式炉中, 称取 2 g 二氰二胺于一小瓷舟中, 放置在样品的前端 1 cm 左右。管式炉设置升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 在 900°C 保温 2 h 最终形成 $\text{Co}/\text{Co}@o\text{-NCNT-900}$ 。

(5) 催化剂 ink 的配制

将称取 3 mg 催化剂于样品管中, 向其加入 180 μL 乙醇、420 μL 蒸馏水, 40 μL 5 wt% Nafion 溶液, 超声使其混合均匀。将 27 μL 催化剂墨水均匀滴涂于旋转圆盘电极(RDE)或旋转环盘电极(RRDE)上, 负载量为 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂表征

采用粉末 X 射线衍射(XRD)分析确定样品的结构特征。如图 2 所示, 样品在 44.20° 、 51.51° 和 75.83° 处有明显的衍射峰, 分别与 Co 的(111)、(200)和(220)立方面对齐。证明了热解后 Co 是以 Co 纳米颗粒的形态存在的[17]。这可能是因为热解过程中, 二氰二胺分解为还原性气体, 将 Co^{2+} 还原为 Co 纳米颗粒。此外, 26.51° 的峰对应于石墨碳的(002)晶面, 表明在高温热解下形成了石墨碳。XRD 分析表明, 通过调控热解温度与还原性气体环境, 成功实现了钴纳米颗粒的原位生长及其与石墨化碳基体的复合。

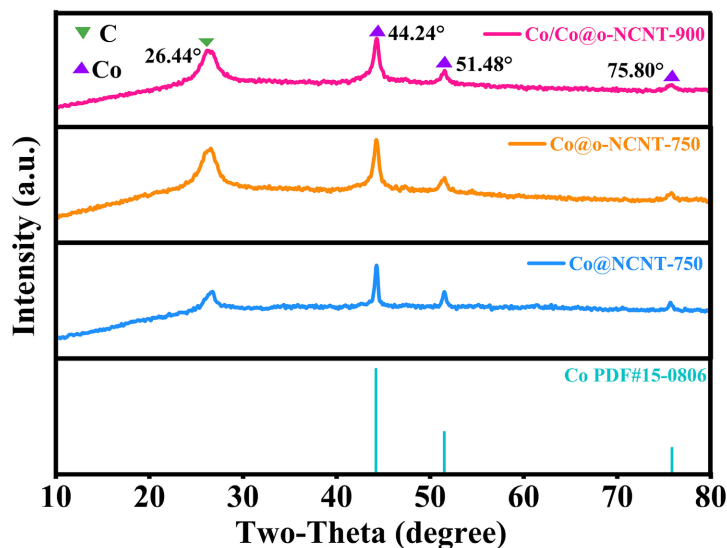


Figure 2. (a) XRD patterns of $\text{Co}@o\text{-NCNT-750}$, $\text{Co}@o\text{-NCNT-750}$, $\text{Co}/\text{Co}@o\text{-NCNT}$

图 2. (a) $\text{Co}@o\text{-NCNT-750}$, $\text{Co}@o\text{-NCNT-750}$, $\text{Co}/\text{Co}@o\text{-NCNT}$ 的 XRD 谱图

如图 3(a)~(c)所示, 所制备的 $\text{Co}/\text{Co}@o\text{-NCNT}$ 展现出管径分布均匀的密集碳纳米管结构。在低倍数下的 SEM 图像显示所形成的纳米管密集的弯曲缠绕在一起, 基本看不到原有的 NGO 结构。在高倍数的 SEM 图像中, 可以看到所形成的碳纳米管管径均匀, 呈螺旋状, 这种螺旋状的结构与纳米管的生长机制有关[18]。图 3(d)~(f)所示透射电子显微镜 TEM 图像, 显示了大量弯曲的、管径较均匀的多壁纳米管结构。碳纳米管呈竹节状形态, 这是氮掺杂碳纳米管的典型形态特征[19]。可以看到丰富的金属 Co 纳米颗粒均匀地嵌埋在碳纳米管和碳纳米管的尖端, 并且可以清晰地观察到核壳结构。值得注意的是, 从图中可以明显看出所制备的 $o\text{-NCNT}$ 的直径与 Co 纳米颗粒的直径非常匹配(图 3(d)), 碳纳米管的包覆有效地抑制了 Co 纳米颗粒(10~20 nm)的脱落和团聚, 提高了催化剂在 ORR 过程中的稳定性, 这证实了所形成

的纳米管是以钴纳米颗粒为中心形成的。推测其生长过程是：二氰二胺前驱体在高温下受热分解产生的含氮和含碳气体首先在钴纳米颗粒表面形成碳壳，并进一步在碳壳的基础上推动钴纳米颗粒运动，在此过程中纳米管不断延长，最终形成弯曲的纳米管结构。对生长的氮掺杂碳纳米管的管径进行了统计，生长的纳米管平均管径约为 32.5 nm，略厚于 Co 纳米颗粒的尺寸。在图 3(g) 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像中，被碳包裹的晶格条纹间距为 0.205 nm，与 Co 的 (111) 晶面对应，证实了 Co 纳米颗粒的形成。高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-TEM) 图像进一步展示了 Co 金属的分布情况，可以看到大量白色亮点遍布整个碳纳米管中 (图 3(h))。这些亮点属于钴纳米颗粒 [20]，可以看出钴除了分布在碳纳米管的顶端，在整个催化剂材料中都有分布，证明成功合成了顶端包裹及表面负载 Co 颗粒的碳纳米管。此外，能量色散 X 射线光谱 (EDXS) 图像也进一步证实了 N 均匀分布在生长的碳纳米管表面，进一步说明形成了 N 掺杂碳纳米管。

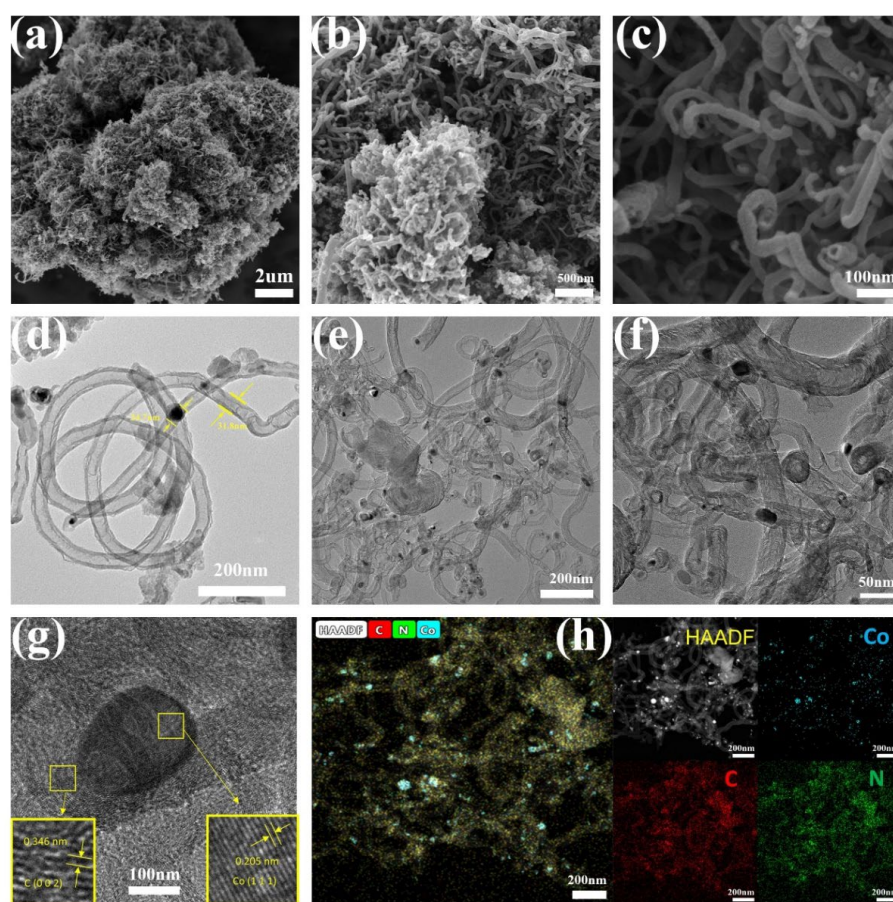


Figure 3. SEM images of (a)~(c) Co/Co@o-NCNT, TEM images of (d) Co@NCNT-750, (e-f) Co/Co@o-NCNT, (g) HRTEM images of Co/Co@o-NCNT. (h) Element (Co, C and N) mapping images of Co/Co@o-NCNT

图 3. (a)~(c) Co/Co@o-NCNT 的 SEM 图, (d) Co@NCNT-750 的 TEM 图, (e)~(f) Co/Co@o-NCNT 的 TEM 图, (g) Co/Co@o-NCNT 的 HRTEM 图, (h) Co/Co@o-NCNT 的 HRTEM 图及 Co、N 和 C 元素的 EDS mapping 图

此外，催化剂的形貌受煅烧温度的影响，随着煅烧温度的升高，Co 纳米颗粒的尺寸增大，在反应温度达到一定程度后，前驱体热解形成的气体不断地接触在钴纳米颗粒上，通过钴纳米颗粒的催化使纳米管不断生长，逐渐成型。如图 4(a)~(c) 所示，温度过低 Co@NCNT-600 无法实现碳纳米管的生产。温度过高，Co@NCNT-900 催化剂中 Co 纳米颗粒呈团块状，结块的 Co 纳米颗粒阻塞了部分活性位点，阻碍了

催化剂的 ORR 性能。

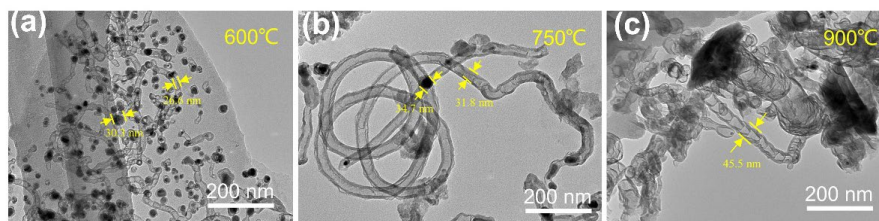


Figure 4. (a)~(c) TEM of precursor Co@NCNT prepared at different temperatures (600°C; 750°C; 900°C)

图 4. (a)~(c)在不同温度(600°C; 750°C; 900°C)制备的前驱体 Co@NCNT 的 TEM

X 射线光电子能谱(XPS)可用于揭示催化剂表面的元素组成、原子价态和电子结构。如图 5(a)所示, XPS 的全谱表明 Co/Co@o-NCNT-900 中存在 C、N、O 和 Co 元素。图 5(b)中 Co/Co@o-NCNT-900 的 C 1 s 精细谱可以分峰拟合的四个峰, 分别对应于 C-C、C-N、C-O、C=O。C 1 s 中 C-N 峰(285.9 eV)的存在, 证明 N 原子掺杂到碳基质中, 碳包覆层(Co@C)与氮掺杂碳基体的协同作用有效抑制钴纳米颗粒的氧化与团聚, 提升催化循环稳定性。对 N 1 s 精细谱进行分峰拟合, 显示出对应于吡啶氮(398.8 eV)、Co-N (399.7 eV)、吡咯氮(401 eV)、石墨氮(402.2 eV)和氧化氮(404.7 eV)的五个峰(图 5(c)), 其中, 吡啶氮(占比最高)与 M-N 的协同作用被广泛认为是氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)的关键活性位点[21], 能够优化含氧中间体的吸附/解吸能垒, 促进电子转移过程, 从而提升 ORR 的催化活性, 双氰二胺高温热解不仅作为氮源提升整体 N 含量, 同时通过气相沉积在钴颗粒表面形成 Co-N 配位结构[22][23]。在 Co 2p 高分辨谱中(图 5(d)), Co 2p_{3/2} 与 Co 2p_{1/2} 主峰分别位于 779.0 eV 和 794.8 eV, 结合其卫星峰(787.3 eV、803.8 eV), 证实金属钴(Co⁰)为主要存在形式[24]。此外, 780.6 eV 处出现的弱峰可归属为 Co-N 配位结构, 表明钴纳米颗粒与氮掺杂碳基体间存在强电子相互作用[17][25]。

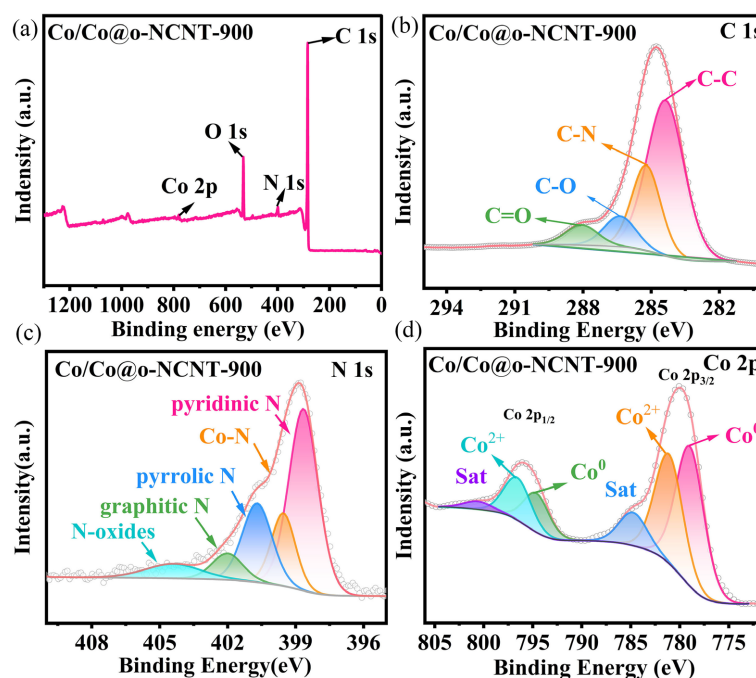


Figure 5. (a) High-resolution XPS survey spectra of Co/Co@o-NCNT-900, High-resolution XPS spectra of Co/Co@o-NCNT-900 (b) C 1 s; (c) N 1 s; (d) Co 2p

图 5. (a) Co/Co@o-NCNT-900 的高分辨 XPS 总谱, Co/Co@o-NCNT-900 的高分辨 XPS 能谱(b) C 1 s; (c) N 1 s; (d) Co 2p

3.2. 电化学性能测试

(1) 碱性条件下的 ORR 性能测试

首先探究了不同温度(700℃、800℃、900℃)对其催化性能的影响。如图 6 所示, Co/Co@o-NCNT-900 展现出明显优于 Co/Co@o-NCNT-800 (0.85 V)和 Co/Co@o-NCNT-700 (0.84 V)的 ORR 性能, 证实 900℃ 制备的样品具有最佳的 ORR 催化性能。

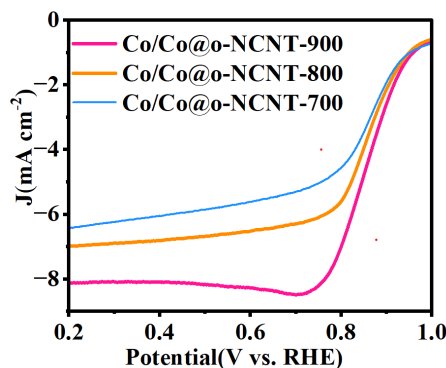


Figure 6. ORR polarization curve with a sweep rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ at different temperatures
图 6. 在不同温度下扫率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 ORR 极化曲线

在 N_2 和 O_2 饱和的 0.1 M KOH 中通过在旋转圆盘电极(RDE)上研究所制备的催化剂的 ORR 催化性能。通过对比 N_2 和 O_2 饱和电解液中 Co/Co@o-NCNT-900 CV 图(图 7(a)), 发现 Co/Co@o-NCNT-900 在 O_2 饱和溶液中表现出一个明显的阴极还原峰, 为 0.78 V, 接近文献中 Pt/C 的 0.81 V。通过线性扫描伏安法(LSV)对这些制备的材料进行进一步的研究(图 7(b)), Co/Co@o-NCNT-900 的 ORR 半波电位($E_{1/2} = 0.860 \text{ V}$)和起始电位($E_0 = 1.11 \text{ V}$)都高于 Co@o-NCNT-750 (0.77 V, 0.86 V)和 Co@NCNT-750 (0.76 V, 0.85 V), 甚至优于 20 wt%的 Pt/C (0.85 V, 0.99 V), 说明利用二氰二胺进行二次煅烧, 提高 Co-N 的含量, 有助于提升 ORR 性能。值得注意的是, Co/Co@o-NCNT-900 表现出的 ORR Tafel 斜率为 $90.0 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (图 7(c))。这个值低于 Pt/C ($118.1 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 表明 Co/Co@o-NCNT 的 ORR 具有更快的反应动力学。这归因于掺杂碳纳米管结构中的氮原子会和 Co 纳米颗粒形成丰富的 Co-N-C 催化活性位点, 有助于提高催化剂 ORR 性能。

为了确定 Co/Co@o-NCNT-900 催化剂的电子转移数, 在不同转速下测试了 LSV 曲线(图 7(d))。在 400~2025 rpm 转速区间内的 LSV 曲线显示, 随着转速的增加, 电流密度明显上升。这一趋势归因于高转速条件下电极表面扩散路径的减小和氧气流动的加快。图 7(e)所示, 在 0.2 至 0.6 V 的电位区间内, Co/Co@o-NCNT-900 的 K-L 曲线呈现线性关系, 表明其遵循一级反应动力学过程。通过 Koutecky-Levich 方程计算催化剂的电子转移数(n), Co/Co@o-NCNT-900 的平均电子转移数为 3.98, 接近氧还原的理论电子转移数($n=4$), 这表明催化剂在 ORR 反应中均是四电子的转移过程。此外, 采用旋转环盘电极(RRDE)对 Co/Co@o-NCNT-900 在 ORR 催化过程中的过氧化氢(H_2O_2)产率和电子转移数(n)进行了测定(图 7(f)), 在 0.2~0.7 V 的电压范围内, Co/Co@o-NCNT-900 的电子转移数接近于 4, 再次验证遵循四电子转移途径。此外, Co/Co@o-NCNT-900 的 H_2O_2 产率在该电位区间内保持在 7%以下, 接近于 Pt/C, 表明 Co/Co@o-NCNT-900 具有更高的 ORR 催化选择性, 能够有效抑制 H_2O_2 的生成。

甲醇耐受性实验如图 7(g)所示, 在电解液中加入甲醇后, Co/Co@o-NCNT-900 的 $i-t$ 曲线几乎没有变化, 展示出具有优异的甲醇耐受性。相比之下, 商业 Pt/C 的电流密度显著提升, 表明其对甲醇渗透具有高敏感性。采用恒定电压测试评估了 Co/Co@o-NCNT-900 的稳定性。在连续电解 8 h 后, Co/Co@o-NCNT-

900 的电流密度仅降低了 3.9%，而 Pt/C 的电流密度仅保持在初始值的 83%，表明 Co/Co@o-NCNT-900 催化剂具有优异的稳定性(图 7(h))。通过循环稳定性实验进一步验证 Co/Co@o-NCNT-900 的稳定性。如图 7(i)所示，经过 5000 圈循环伏安(CV)测试后，Co/Co@o-NCNT-900 的半波电位($E_{1/2}$)几乎没有变化(约为 2 mV)，说明 Co/Co@o-NCNT-900 具有更优异的耐久性。

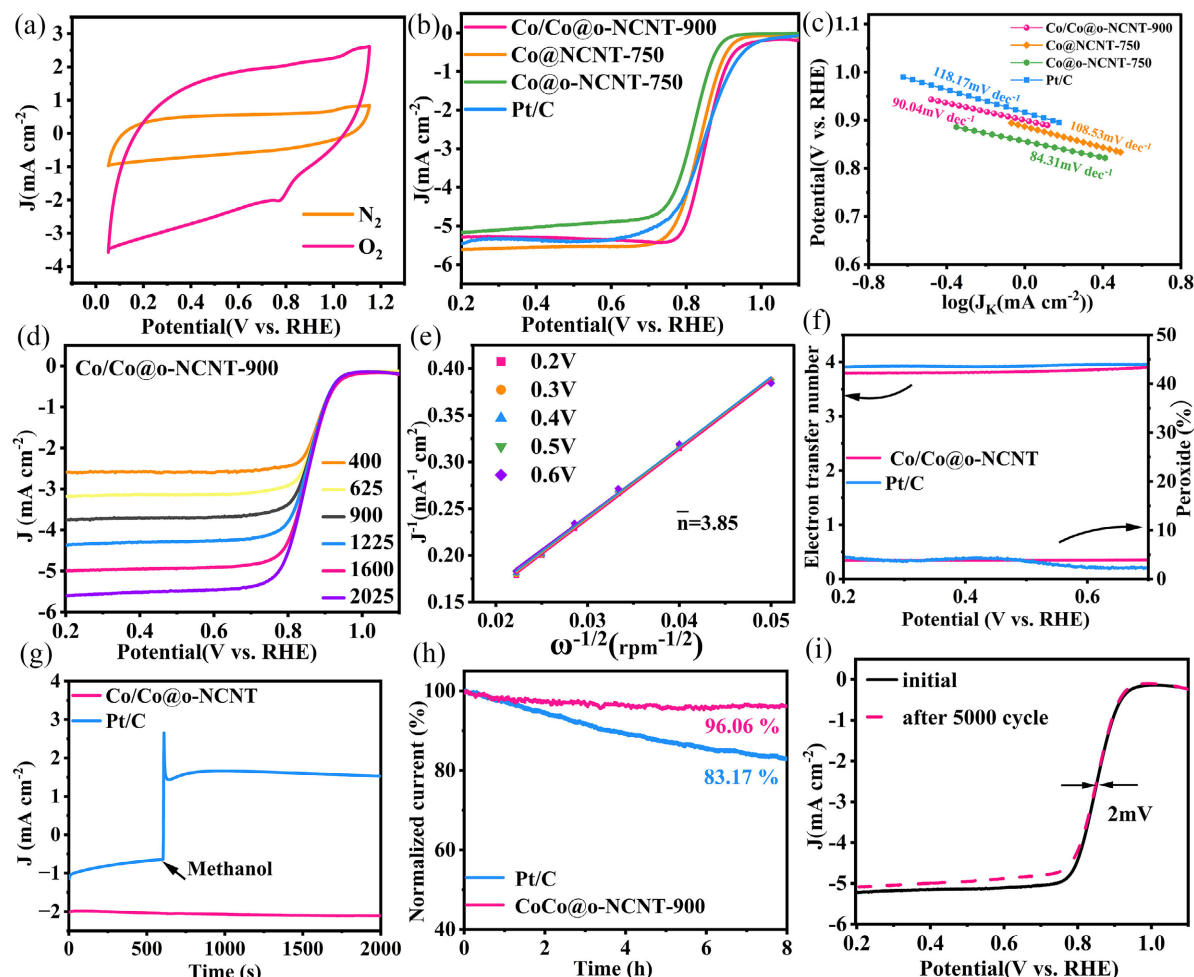


Figure 7. (a) CV curves, (b) ORR polarization curves ($5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), (c) Tafel slopes, (d) LSV curves at different speeds, (e) K-L diagrams, (f) peroxide yield ($\text{H}_2\text{O}_2\%$) measured and Electron transfer number by RRDE, (g) Methanol toxicity experiment and (h) Chronoamperometric curves of Co/Co@o-NCNT-900 and Pt/C under 0.1 M KOH conditions, (i) The polarization curves before and after 5000 cycles of Co/Co@o-NCNT-900

图 7. (a) 在 O_2 饱和的 0.1 M KOH 中的 CV 曲线, (b) 在扫率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 ORR 极化曲线, (c) Tafel 斜率, (d) 不同转速下的 LSV 曲线, (e) K-L 图, (f) 用 RRDE 法测定过氧化物产率和电子转移数, (g) 甲醇的耐毒性测试, (h) Co/Co@o-NCNT 和 Pt/C 催化剂的 ORR 稳定性测试, (i) 在 0.1 M KOH 中经 5000 圈 CV 循环稳定性测试前后 LSV 对比, Co/Co@o-NCNT-900 和 Pt/C 在 0.1 M KOH 条件下 (g) 甲醇毒化实验和 (h) 计时电流曲线, (i) Co/Co@o-NCNT-900 进行 5000 次循环前后的极化曲线

(2) 碱性条件下的 OER 性能测试

在 N_2 饱和的 1.0 M KOH 中, 以 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下评价了催化剂的 OER 活性。首先探究了不同温度对其催化性能的影响。如图 8(a)所示, 证实 900 $^\circ\text{C}$ 制备的样品具有最佳的 OER 催化性能。如图 8(b)所示, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, Co/Co@o-NCNT-900 的过电位低至 317 mV, 优于 Co@o-NCNT-750 (350 mV) 和 Co@NCNT-750 (352 mV), 可能是 d 轨道优化了对含氧中间体的吸附/脱附强度, 有效促进了 OER 反

应。采用 Tafel 来评估速率决定步骤的催化动力学。Tafel 斜率值在 $40\sim 60\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 范围内, 通常表明催化剂具有较高的表面反应活性。图 8(c)所示, Co/Co@o-NCNT-900 的 Tafel 斜率为 $90.5\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 显著低于对比样, 表明具有更小的电子传输和传质能垒, 展现出更快的 OER 动力学。电化学阻抗谱(EIS)测试结果表明(图 8(d)), Co/Co@o-NCNT-900 的 Nyquist 图显示出一个更小的准半圆, 证明 Co/Co@o-NCNT-900 催化剂在 OER 反应过程中电子转移电阻最小(Rct), 具有更快的电荷转移速率。活性位点的性质和数量是电化学析氧反应的关键。因此, 利用双电层电容(C_{dl})测定电化学表面积(ESCA)。如图 8(e)~(h)所示, 根据 Co/Co@o-NCNT-900 的 CV 曲线计算出其 C_{dl} 值为 $59.3\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 高于 Co@o-NCNT-750 和 Co@NCNT-750, 说明 Co/Co@o-NCNT-900 具有最大的比表面积, 能够暴露出更多的活性位点, 有利于催化反应。

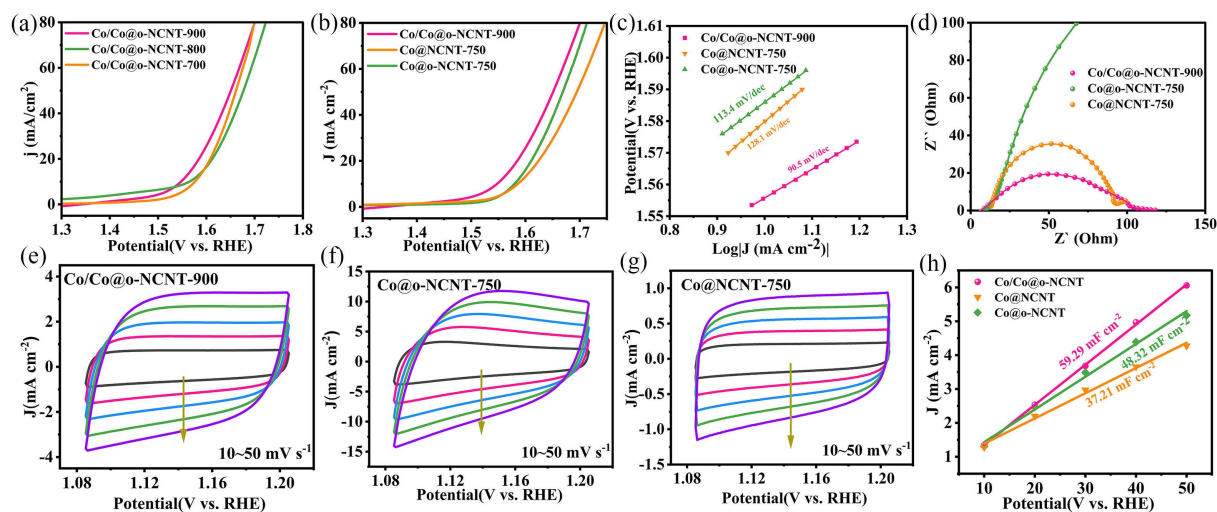


Figure 8. (a) OER polarization curves of Co/Co@o-NCNT at different temperatures with a sweep rate of $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) ORR polarization curves at scanning rate of $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ for Co/Co@o-NCNT-900; Co@o-NCNT-750 and Co@NCNT-750, (c) Tafel slopes, (d) Nyquist plots. CV curves with different scan rates ($10\sim 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (e) Co/Co@o-NCNT-900, (f) Co@o-NCNT-750 and Co@NCNT-750, (h) C_{dl} obtained by cyclic voltammetry at different scan rates

图 8. (a) Co/Co@o-NCNT 在扫率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 不同温度的 OER 极化曲线, (b) Co/Co@o-NCNT-900、Co@o-NCNT-750 和 Co@NCNT-750 在扫率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 OER 极化曲线, (c) Tafel 斜率, (d) 能奎斯特图。不同扫描速率下($10\sim 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (e) Co/Co@o-NCNT-900, (f) Co@o-NCNT-750 和(g) Co@NCNT-750 的 CV 曲线, (h) 双电层电容 C_{dl}

4. 结论

以 NGO 为基底材料, 负载 Co 颗粒后以二氰二胺为氮源, 经管式炉退火生长出包裹 Co 颗粒的 N 掺杂碳纳米管, 之后利用 H_2O_2 增加碳纳米管表面的含氧官能团, 再经硼氢化钠还原和二次煅烧, 成功制备出顶端包裹及表面负载 Co 纳米颗粒的氮掺杂碳纳米管(Co/Co@o-NCNT)的三功能电催化剂。基于较高的比表面积以及高含量的 N 活性中心, 900°C 制备的 Co/Co@o-NCNT-900 具有最优异的 ORR 性能($E_{1/2} = 0.86\text{ V}$), 优于 $20\text{ wt}\%$ Pt/C ($E_{1/2} = 0.85\text{ V}$)。同时其在稳定性和抗甲醇毒性上表现出色。通过测量计算, 该催化剂的电子转移数 $n \approx 4$, 证明其在 ORR 催化过程是标准的 4 电子过程, 并且 H_2O_2 产率仅为 1.5% , 进一步证实 Co/Co@o-NCNT-900 具备高效且稳定的 ORR 催化性能。Co/Co@o-NCNT-900 在 1.0 M KOH 溶液中, $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的 OER 过电位为 317 mV 。以上工作充分证明 Co/Co@o-NCNT 是一种高效且稳定的 ORR、OER 双功能电催化剂, 为设计研发双功能催化剂供了一种新策略, 具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Yang, B. and Xiang, Z. (2024) Nanostructure Engineering of Cathode Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells:

- From Catalysts to Membrane Electrode Assembly. *ACS Nano*, **18**, 11598-11630. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c01113>
- [2] Li, J., Jing, Z., Bai, H., Chen, Z., Osman, A.I., Farghali, M., *et al.* (2023) Optimizing Hydrogen Production by Alkaline Water Decomposition with Transition Metal-Based Electrocatalysts. *Environmental Chemistry Letters*, **21**, 2583-2617. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01616-z>
 - [3] Gao, Y., Liu, L., Jiang, Y., Yu, D., Zheng, X., Wang, J., *et al.* (2024) Design Principles and Mechanistic Understandings of Non-Noble-Metal Bifunctional Electrocatalysts for Zinc-Air Batteries. *Nano-Micro Letters*, **16**, Article No. 162. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01366-9>
 - [4] Nazir, G., Rehman, A., Lee, J., Kim, C., Gautam, J., Heo, K., *et al.* (2024) A Review of Rechargeable Zinc-Air Batteries: Recent Progress and Future Perspectives. *Nano-Micro Letters*, **16**, Article No. 138. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01328-1>
 - [5] Xu, H., Zhu, H., Huang, C., Zhang, Z., Shuai, T., Zhan, Q., *et al.* (2023) Recent Advances in Fe-N-C- and Co-N-C-Based Materials as Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution. *Science China Chemistry*, **67**, 1137-1160. <https://doi.org/10.1007/s11426-023-1863-8>
 - [6] Wu, X., Wang, R., Ma, F., Liu, X., Jia, D., Yang, H., *et al.* (2023) FeCo-N Encapsulated in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Bifunctional Electrocatalysts with a High Stability for Zinc Air Batteries. *Rare Metals*, **42**, 1526-1534. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02173-0>
 - [7] Yang, H., Zhang, T., Chi, X., Yu, X., Chen, J., Chen, J., *et al.* (2022) Promoting Oxygen Reduction via Coordination Environment Modulation through Secondary Metal-Atom Incorporation. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 19626-19634. <https://doi.org/10.1039/d2ta01962k>
 - [8] Huang, H., Zhao, Y., Bai, Y., Li, F., Zhang, Y. and Chen, Y. (2020) Conductive Metal-Organic Frameworks with Extra Metallic Sites as an Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Science*, **7**, Article 2000012. <https://doi.org/10.1002/advs.202000012>
 - [9] Gao, S., Zhang, Y., Li, H., He, J., Xu, H. and Wu, C. (2021) The Microwave Absorption Properties of Residual Carbon from Coal Gasification Fine Slag. *Fuel*, **290**, Article 120050. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120050>
 - [10] Zhang, H., Cheng, W., Luan, D. and Lou, X.W. (2021) Atomically Dispersed Reactive Centers for Electrocatalytic Co₂ Reduction and Water Splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 13177-13196. <https://doi.org/10.1002/anie.202014112>
 - [11] Xiao, X., Zhang, H., Xiong, Y., Liang, F. and Yang, Y. (2021) Iridium-Doped N-Rich Mesoporous Carbon Electrocatalyst with Synthetic Macrocycles as Carbon Source for Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article 2105562. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105562>
 - [12] Li, L., Li, N., Xia, J., Zhou, S., Qian, X., Yin, F., *et al.* (2023) Metal-Organic Framework-Derived Co Single Atoms Anchored on N-Doped Hierarchically Porous Carbon as a Ph-Universal ORR Electrocatalyst for Zn-Air Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 2291-2301. <https://doi.org/10.1039/d2ta08808h>
 - [13] Tsutsumi, M., Islam, M.S., Karim, M.R., Rabin, N.N., Ohtani, R., Nakamura, M., *et al.* (2017) Tri-Functional OER, HER and ORR Electrocatalyst Electrodes from in Situ Metal-Nitrogen Co-Doped Oxidized Graphite Rods. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **90**, 950-954. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170102>
 - [14] Tian, G., Zhao, M., Yu, D., Kong, X., Huang, J., Zhang, Q., *et al.* (2014) Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotube Hybrids: In Situ Formation on Bifunctional Catalysts and Their Superior Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution/reduction Reaction. *Small*, **10**, 2251-2259. <https://doi.org/10.1002/sml.201303715>
 - [15] Wang, Q., Ye, K., Xu, L., Hu, W., Lei, Y., Zhang, Y., *et al.* (2019) Carbon Nanotube-Encapsulated Cobalt for Oxygen Reduction: Integration of Space Confinement and N-Doping. *Chemical Communications*, **55**, 14801-14804. <https://doi.org/10.1039/c9cc08439h>
 - [16] Li, J., Hou, P., Zhao, S., Liu, C., Tang, D., Cheng, M., *et al.* (2016) A 3D Bi-Functional Porous N-Doped Carbon Microtube Sponge Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *Energy & Environmental Science*, **9**, 3079-3084. <https://doi.org/10.1039/c6ee02169g>
 - [17] Tian, W., Ren, J. and Yuan, Z. (2022) In-Situ Cobalt-Nickel Alloy Catalyzed Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays as Superior Freestanding Air Electrodes for Flexible Zinc-Air and Aluminum-Air Batteries. *Applied Catalysis B: Environmental*, **317**, Article 121764. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121764>
 - [18] Zhang, W., Guo, X., Li, C., Xue, J., Xu, W., Niu, Z., *et al.* (2023) Ultralong Nitrogen/Sulfur Co-Doped Carbon Nanohollow-sphere Chains with Encapsulated Cobalt Nanoparticles for Highly Efficient Oxygen Electrocatalysis. *Carbon Energy*, **5**, e317. <https://doi.org/10.1002/cey2.317>
 - [19] Xia, S., Zhou, Q., Sun, R., Chen, L., Zhang, M., Pang, H., *et al.* (2023) In-Situ Immobilization of Coni Nanoparticles into N-Doped Carbon Nanotubes/Nanowire-Coupled Superstructures as an Efficient Mott-Schottky Electrocatalyst toward Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Chinese Journal of Catalysis*, **54**, 278-289.

- [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(23\)64545-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(23)64545-0)
- [20] Li, G., Tang, Y., Fu, T., Xiang, Y., Xiong, Z., Si, Y., *et al.* (2022) S, N Co-Doped Carbon Nanotubes Coupled with CoFe Nanoparticles as an Efficient Bifunctional ORR/OER Electrocatalyst for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **429**, Article 132174. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132174>
- [21] Zhang, C., Wang, X., Ma, Z., Yao, H., Liu, H., Li, C., *et al.* (2023) Spin State Modulation on Dual Fe Center by Adjacent Ni Sites Enabling the Boosted Activities and Ultra-Long Stability in Zn-Air Batteries. *Science Bulletin*, **68**, 2042-2053. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2023.07.049>
- [22] Bisen, O.Y., Nandan, R., Yadav, A.K., Pavithra, B. and Kar Nanda, K. (2021) *In Situ* Self-Organization of Uniformly Dispersed Co-N-C Centers at Moderate Temperature without a Sacrificial Subsidiary Metal. *Green Chemistry*, **23**, 3115-3126. <https://doi.org/10.1039/d0gc04050a>
- [23] Wu, M., Zhang, G., Chen, N., Hu, Y., Regier, T., Rawach, D., *et al.* (2021) Self-Reconstruction of Co/co₂p Heterojunctions Confined in N-Doped Carbon Nanotubes for Zinc-Air Flow Batteries. *ACS Energy Letters*, **6**, 1153-1161. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00037>
- [24] Guo, H., Feng, Q., Zhu, J., Xu, J., Li, Q., Liu, S., *et al.* (2019) Cobalt Nanoparticle-Embedded Nitrogen-Doped Carbon/Carbon Nanotube Frameworks Derived from a Metal-Organic Framework for Tri-Functional ORR, OER and HER Electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 3664-3672. <https://doi.org/10.1039/c8ta11400e>
- [25] Zhu, A., Tan, P., Qiao, L., Liu, Y., Ma, Y., Xiong, X., *et al.* (2017) Multiple Active Components, Synergistically Driven Cobalt and Nitrogen Co-Doped Porous Carbon as High-Performance Oxygen Reduction Electrocatalyst. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **4**, 1748-1756. <https://doi.org/10.1039/c7qi00427c>