

# 钴掺杂氮化钨/氮掺杂碳的制备及氧还原性能研究

李黎兵, 孔白雪, 刘亚婷, 苗永霞, 杨新丽\*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2026年3月22日; 录用日期: 2026年5月20日; 发布日期: 2026年5月28日

## 摘要

采用一步煅烧法成功制备了钴掺杂氮化钨/氮掺杂碳复合材料(Co-W<sub>2</sub>N-NC), 对该材料进行形貌、结构表征和阴极氧还原(ORR)性能测试。实验结果表明, 在700°C下制备的Co-W<sub>2</sub>N-700催化剂展现出最佳的催化性能, 其活性优于650°C和750°C条件下制备的样品, 这主要是因为700°C时, 催化剂具有丰富的结构缺陷和适度的石墨化特征。通过引入过渡金属钴对W<sub>2</sub>N-NC-700进行改性, Co的引入调节了W<sub>2</sub>N的电子结构, 影响了ORR过程中的传质过程。电化学测试表明, Co-W<sub>2</sub>N-NC-7表现出最佳的ORR性能, 半波电位为0.82 V, 接近20 wt% Pt/C。在15 h的稳定性测试中, 电流仅衰减9.5%, 优于20 wt% Pt/C。

## 关键词

氮化钨, 氮掺杂碳, 过渡金属掺杂, 氧还原反应

# Preparation and Oxygen Reduction Performance of Co-Doped W<sub>2</sub>N/N-Doped Carbon

Libing Li, Baixue Kong, Yating Liu, Yongxia Miao, Xinli Yang\*

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

Received: March 22, 2026; accepted: May 20, 2026; published: May 28, 2026

## Abstract

A cobalt-doped tungsten nitride/nitrogen-doped carbon composite (Co-W<sub>2</sub>N-NC) was successfully

\*通讯作者。

文章引用: 李黎兵, 孔白雪, 刘亚婷, 苗永霞, 杨新丽. 钴掺杂氮化钨/氮掺杂碳的制备及氧还原性能研究[J]. 物理化学进展, 2026, 15(2): 148-160. DOI: 10.12677/japc.2026.152016

synthesized via a one-step calcination method. The morphology, structure, and cathodic oxygen reduction reaction (ORR) performance of the as-prepared material were systematically characterized and evaluated. The experimental results indicate that the Co-W<sub>2</sub>N-700 catalyst, prepared at 700°C, exhibits the optimal catalytic performance, outperforming samples synthesized at 650°C and 750°C. This enhanced performance is primarily attributed to the abundant structural defects and an appropriate degree of graphitization achieved at 700°C. To further enhance the catalytic activity of W<sub>2</sub>N-NC, Co was introduced to modify W<sub>2</sub>N-NC. The incorporation of Co modulates the electronic structure of W<sub>2</sub>N and influences the mass transfer process during the ORR progress. Electrochemical tests reveal that Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 shows the best ORR performance, achieving a half-wave potential of 0.82 V, comparable to commercial 20 wt% Pt/C. In a 15-hour stability test, the current density declines by only 9.5%, outperforming 20 wt% Pt/C.

## Keywords

W<sub>2</sub>N, N-Doped Carbon, Transition Metal Doping, Oxygen Reduction Reaction

Copyright © 2026 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

金属空气电池,特别是锌空气电池(ZABs),因兼具高能量密度(理论值 1086 Wh·kg<sup>-1</sup>,约为锂离子电池 5 倍)与持久供电能力,在助听器等便携设备中已获广泛应用,被认为是未来能源转换系统的有力竞争者。然而,ZABs 的性能受限于阴极氧还原反应(ORR)的效率[1]。ORR 涉及复杂的多步电子转移过程,动力学缓慢,严重制约电池能量转换效率。铂(Pt)基催化剂虽活性优异,但成本高昂且资源稀缺,难以满足大规模、可持续应用的需求[2] [3]。

鉴于此,研究重点正转向非贵金属催化剂体系[4]-[10]。其中钨基化合物因其独特的物化性质备受关注,钨可与 S、C、N、P 等元素形成多种化合物,氮化钨(W<sub>2</sub>N)因具有类铂催化特性、良好导电性及化学稳定性,成为潜力替代材料之一。目前氮化钨纳米颗粒多采用水热法或氨气氮化法合成,但工艺复杂且催化活性有待提升[11]-[14]。现有策略多将氮化钨用作催化剂载体、与氮掺杂碳材料复合,或引入第二种过渡金属进行掺杂改性[15]-[17]。

本文以六氯化钨(WCl<sub>6</sub>)和六水合氯化钴(CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)为钨源与钴源,咪唑为氮源和碳源,通过一步煅烧法成功制备 W<sub>2</sub>N-NC 材料,并考察煅烧温度对其 ORR 性能的影响。在此基础上引入过渡金属钴(Co),借助多种表征手段与电化学测试,系统研究 Co 掺杂对材料电子态的调控作用及掺杂量与催化活性间的构效关系。最后,将优化后的 Co-W<sub>2</sub>N-NC 催化剂用于组装 ZABs 空气阴极,评估其开路电压、功率密度及循环稳定性等关键性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂和仪器

六氯化钨(WCl<sub>6</sub>)、六水合氯化钴(CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、咪唑、无水乙醇均为 AR 分析纯,全氟树脂溶液(Nafion 5 wt% 乙醇溶液)、高纯锌片和炭黑,实验过程中均直接使用,无需纯化处理。

本实验所用仪器如表 1 所示。

**Table 1.** Experimental instruments  
**表 1.** 实验仪器

| 仪器名称      | 型号                  | 生产商              |
|-----------|---------------------|------------------|
| X 射线粉末衍射仪 | Rigaku MiniFlex 600 | 日本 Rigaku        |
| 扫描电子显微镜   | Sigma 300           | 德国 ZEISS         |
| 透射电子显微镜   | Talos F200X G2      | 美国 FEI           |
| X 射线光电子能谱 | Scientific K-Alpha  | 美国 Thermo        |
| 拉曼光谱      | LabRAM HR Evolution | 日本 Horiba        |
| 比表面及孔径分析仪 | ASAP 2460           | 美国 Micromeritics |
| 旋转圆盘电极    | AFMSRCE             | 美国 PINE 公司       |
| 电化学工作站    | CHI660E/CHI760E     | 上海辰华仪器有限公司       |

## 2.2. 钴掺杂氮化钨/氮掺杂碳 Co-W<sub>2</sub>N-NC 材料的制备

W<sub>2</sub>N-NC 材料的制备：将 0.725 g WCl<sub>6</sub> 溶于 20 mL 乙醇中，过滤出不溶物，搅拌 30 min，随后加入 1.244 g 咪唑，搅拌 4 h，烘箱中 100°C 干燥。将干燥的样品放入管式炉中，Ar 气氛下，以 5°C min<sup>-1</sup> 的升温速率升至 700°C，保温 3 h，最后自然冷却至室温，得到 W<sub>2</sub>N-NC 材料。根据煅烧温度不同，所得材料分别命名为 W<sub>2</sub>N-NC-650、W<sub>2</sub>N-NC-700 和 W<sub>2</sub>N-NC-750。

Co-W<sub>2</sub>N-NC 材料的制备：将 0.725 g WCl<sub>6</sub> 溶于 20 mL 乙醇中，过滤出不溶物，搅拌 30 min，随后加入一定量的 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O，搅拌溶解，x% 为 Co 占 W 和 Co 总物质的量的比，随后加入 1.244 g 咪唑，搅拌 4 h，烘箱中 100°C 干燥，除去多余溶剂。将干燥的样品放入管式炉中，Ar 气氛下，以 5°C min<sup>-1</sup> 的升温速率升至 700°C，保温 3 h，最后自然冷却至室温，可得到 Co-W<sub>2</sub>N-NC 材料。根据钴含量的不同，所得材料分别命名为 Co-W<sub>2</sub>N-NC-700-3、Co-W<sub>2</sub>N-NC-5、Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 和 Co-W<sub>2</sub>N-NC-10。

## 2.3. 电池组装和电化学性能测试

电化学性能测试：ORR 测试是在 CHI760E 电化学工作站上采用三电极体系进行。滴涂有催化剂的玻璃碳电极作为工作电极、Ag/AgCl 电极作为参比电极、碳棒电极作为对电极构成三电极体系，在 0.1 M KOH 电解液中进行测试。

工作电极的制备：将 3 mg 催化剂和 3 mg 炭黑分散在含有 800 μL 乙醇和 50 μL Nafion 溶液的混合溶液中，超声 2 h 使其形成均匀的催化剂墨水。随后将 27.9 μL 或 37.5 μL 的催化剂墨水滴涂在直径 5 mm 的圆盘电极或者直径为 5.61 mm 的环盘电极上，其中催化剂的负载量为 0.5 mg·cm<sup>-2</sup>。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. W<sub>2</sub>N-NC 和 Co-W<sub>2</sub>N-NC 材料表征

图 1(a) 是不同煅烧温度下得到的 W<sub>2</sub>N-NC 材料的 XRD 测试结果。可以看出，不同煅烧温度下的 W<sub>2</sub>N-NC 在 2θ 为 27° 左右均出现了馒头峰，对应催化剂中的非晶态氮碳。在 2θ 为 37.7°、43.8°、63.7° 和 76.5° 的位置均有衍射峰存在，分别对应于 W<sub>2</sub>N 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面，与 W<sub>2</sub>N-PDF#25-1257 标准

卡片相对应, 这证实了  $W_2N-NC$  的成功制备。除此之外, 随着催化剂煅烧温度的升高, 催化剂的结晶度越来越好, 衍射峰的强度逐渐变强, 并且  $W_2N-NC-750$  在  $2\theta$  为  $80.3^\circ$  处还出现了(222)晶面的衍射峰。尽管  $W_2N-NC-750$  具有较好的结晶度, 但是随着煅烧温度升高, 晶粒尺寸也随之变大。

通过拉曼光谱(Raman)分析了催化剂中碳材料的结构。在约  $1350\text{ cm}^{-1}$  出现的峰为 D 峰, 与碳材料中的缺陷和无序结构有关; 在约  $1580\text{ cm}^{-1}$  处出现的峰为 G 峰, 与碳材料中石墨化程度和晶体结构有关, D 峰和 G 峰都是由于  $sp^2$  杂化引起的。图 1(b) 是不同煅烧温度下  $W_2N-NC$  的 Raman 图, 对图谱分析可得  $I_D/I_G$  的比值。结果表明, 随着温度的升高  $I_D/I_G$  的比值逐渐增大, 证明温度越高催化剂中的缺陷越多, 可以提供更多的活性位点, 从而提高 ORR 的催化性能。当煅烧温度  $750^\circ\text{C}$  时, 计算所得的  $I_D/I_G$  为 1.44, 催化剂的活性位点增加, 但其导电性能降低, 合适  $I_D/I_G$  更有利于 ORR 过程[18]。

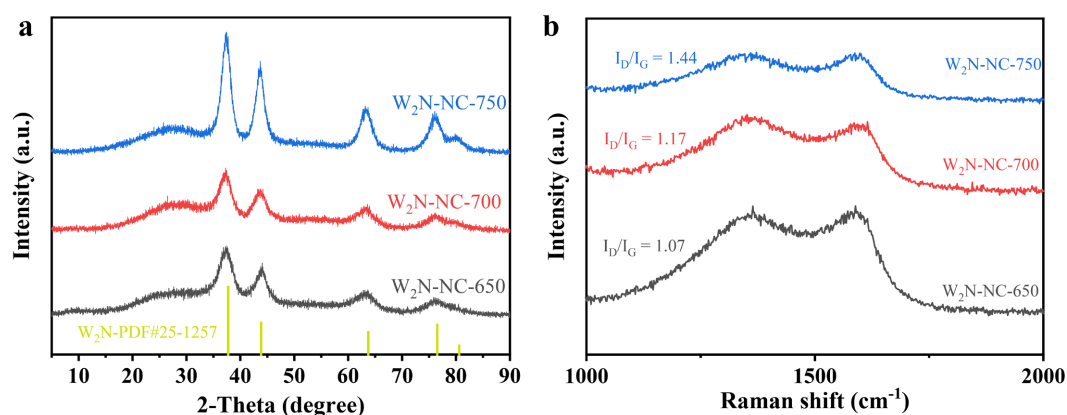


Figure 1. (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of  $W_2N-NC$  calcined at different temperatures

图 1. 不同煅烧温度下  $W_2N-NC$  材料的(a) XRD 图和(b)拉曼图谱

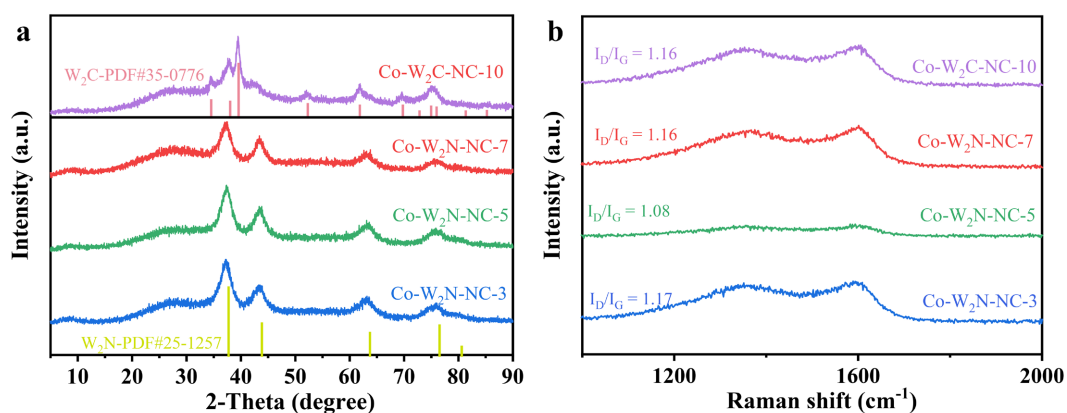


Figure 2. (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of  $Co-W_2N-NC$  with different Co content

图 2. 不同 Co 含量的  $Co-W_2N-NC$  材料的(a) XRD 图和(b)拉曼图谱

图 2(a) 是不同 Co 含量  $Co-W_2N-NC-x$  ( $x=3, 5, 7, 10$ ) 材料的 XRD 测试结果。从图中可以看出,  $Co-W_2N-NC$  系列样品的 XRD 衍射峰与  $W_2N-NC-700$  的衍射峰相同, 这可能是由于掺杂的 Co 含量较少, 未引起晶体结构的改变。当含量为 10 时, 形成了  $W_2C$ , 与  $W_2C-PDF\#35-0776$  标准卡片相对应, 这可能是由于 Co 的含量增加, N 更多地与 Co 配位, 因此导致 W 与 C 配位。形成的  $W_2C$  本征活性不足, 导致催化剂活性位点调控难度增加。

图 2(b)是 Co-W<sub>2</sub>N-NC 的 Raman 谱图,对图谱进行分析得到 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 的比值。掺杂 Co 后催化剂的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比值和未掺杂 Co 的基本相同,说明掺杂后晶体结构未发生变化,这与 XRD 结果保持一致。

图 3 是 W<sub>2</sub>N-NC-700 和 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 催化剂的 SEM 图。从图中可以看出,在 W<sub>2</sub>N-NC-700 中掺杂过渡金属 Co 后,样品的形貌未发生明显变化,主要为相对均匀块状固体和纳米颗粒,这也与 XRD 和 Raman 的结果保持一致。Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 仍然呈现出纳米片堆叠形成的颗粒,颗粒分布比较均匀。

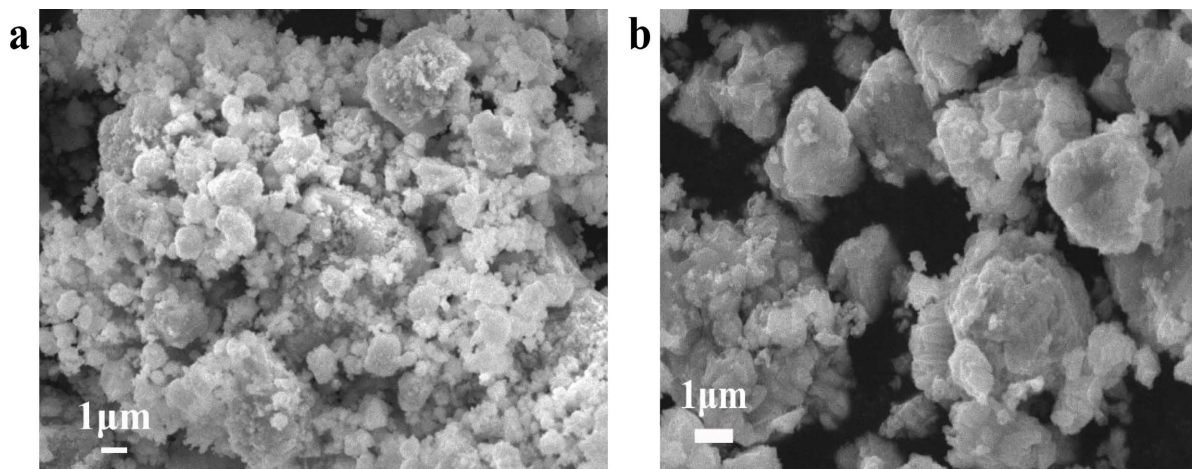


Figure 3. SEM images of (a) W<sub>2</sub>N-NC-700 and (b) Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 samples

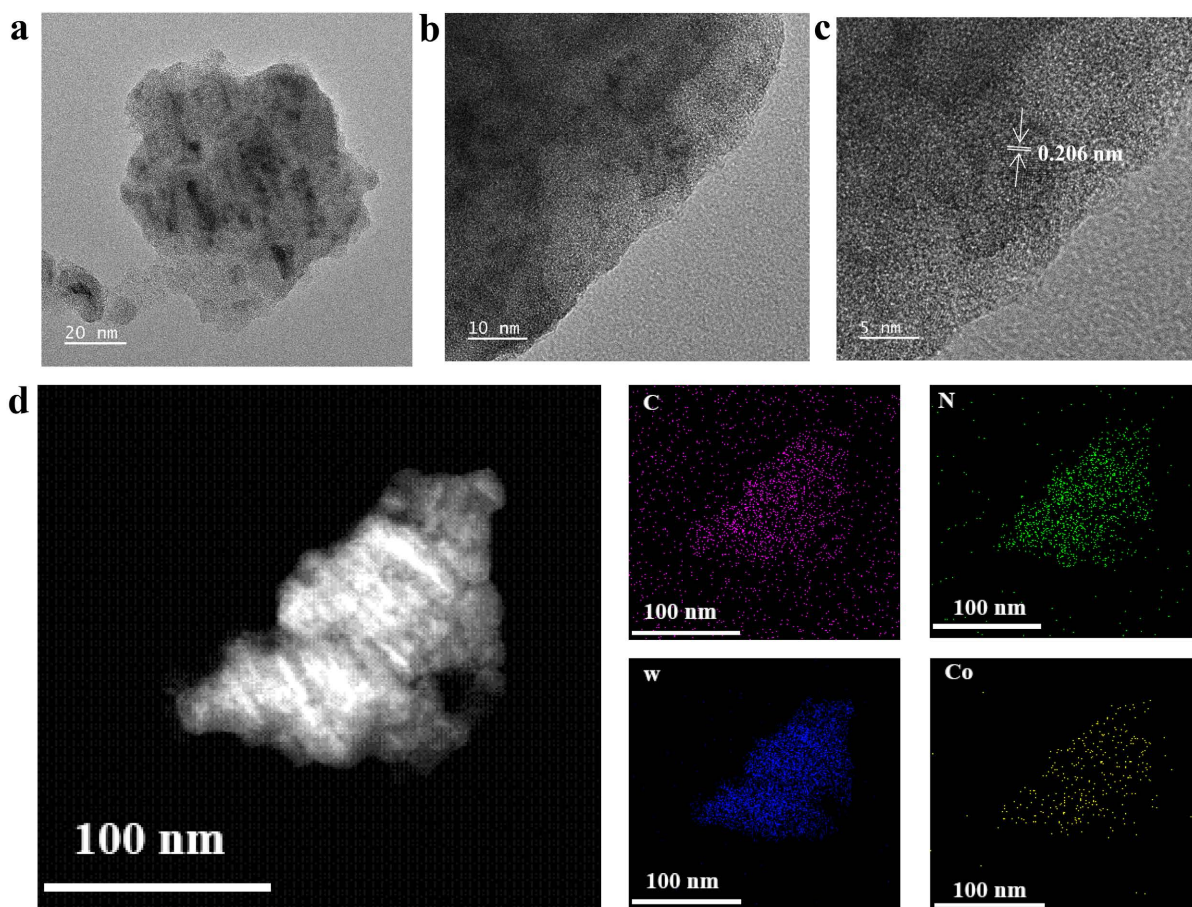
图 3. (a) W<sub>2</sub>N-NC-700 和(b) Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 样品的 SEM 图

图 4 是 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 在不同放大倍数下 TEM,进一步验证催化剂是以纳米片的形式存在。测量了晶格间距,对应 W<sub>2</sub>N 的(200)晶面,这也与 XRD 的结果保持一致。通过高角度环形暗场扫描电子显微镜(HAADF-STEM)与能量色散 X 射线光谱(EDX)测试了 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的元素分布,从图中可以看出,C、N、W 在碳基底上均匀分布,由于 Co 含量在催化剂合成时加入较少,所以 Co 元素的分布也较少。

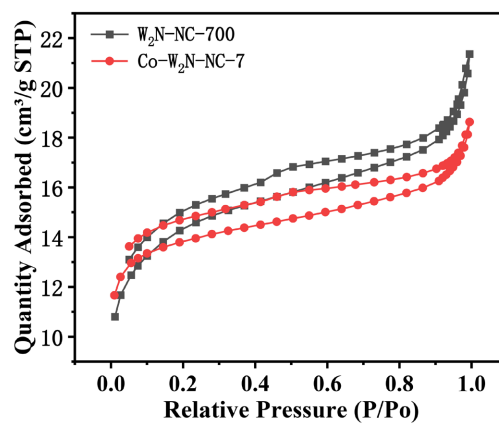
图 5 是 W<sub>2</sub>N-NC-700 和 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的氮气吸附脱附测试结果。从图中可以看出,Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的吸附等温线仍然为 IV 型,表明催化剂具有介孔结构。W<sub>2</sub>N-NC-700 和 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的 BET 比表面积分别为 53.9 m<sup>2</sup>/g 和 52.8 m<sup>2</sup>/g,Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的比表面积稍微下降,可能是由于掺杂 Co 所致。

图 6 是 W<sub>2</sub>N-NC-700 和 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的 XPS 能谱图。从 XPS 全谱中可以看出(图 6(a)),Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 中含有 C、N、O、W、Co 五种元素,表明 Co 成功掺杂在 W<sub>2</sub>N-NC-700 中。图 6(b)是 C 1s 的能谱图,从图中可以观察到三个特征峰,分别位于 284.8 eV、285.4 eV、287.5 eV 处,对应 C-C、C-N 和 C=O,其中 C-N 表明氮成功掺杂进了碳基底上[19]。图 6(c)是 N 1s 的能谱图,从图中可以观察到三个特征峰,分别是 pyridinic-N (398.4 eV)、pyrrolic-N (400.3 eV)和 W-N 键(397.3 eV),据报道,pyridinic-N 和 pyrrolic-N 可以增强 ORR 的催化活性[10][20]。O 1s 能谱中(图 6(d)),存在两个特征峰,分别在 529.6 eV 和 530.8 eV 处,对应 W-O 键和表面吸附氧[21]。W 4f 精细谱(图 6(e))中观察到位于 35.7 eV 和 37.8 eV 的一对特征峰,这与六价钨的典型结合能值相符,分别对应于 W<sup>6+</sup>的 4f<sub>7/2</sub> 和 4f<sub>5/2</sub> 轨道。如图 6(f)所示是 Co 2p 能谱图,图中可以看出存在一对主峰分别位于 780.3 eV 和 796.0 eV,对应 Co<sup>2+</sup>,同时在 801.8 eV 和 785.4 eV 处的峰对应 Co 的卫星峰[22]。与 W<sub>2</sub>N-NC-700 相比,Co-W<sub>2</sub>N-NC-700 中 W 4f 的结合能负移,表明钨原子周围的电子云密度显著增加。这一现象可归因于钴原子的电子调控作用:具有富 d 电子特性的钴可通过电子转移效应,有效调节了缺电子态 W<sub>2</sub>N 的电子结构。具体而言,钴的引入引发了显著的电子再分配过程,并优化了活性中心的配位微环境,使 W<sub>2</sub>N 从原有的“电子匮乏”状态转变为“电子适度富集”

的有利状态。这种电子结构的调控优化了关键反应中间体在催化剂表面的吸附强度，从而实现了催化性能的显著提升[23]-[25]。

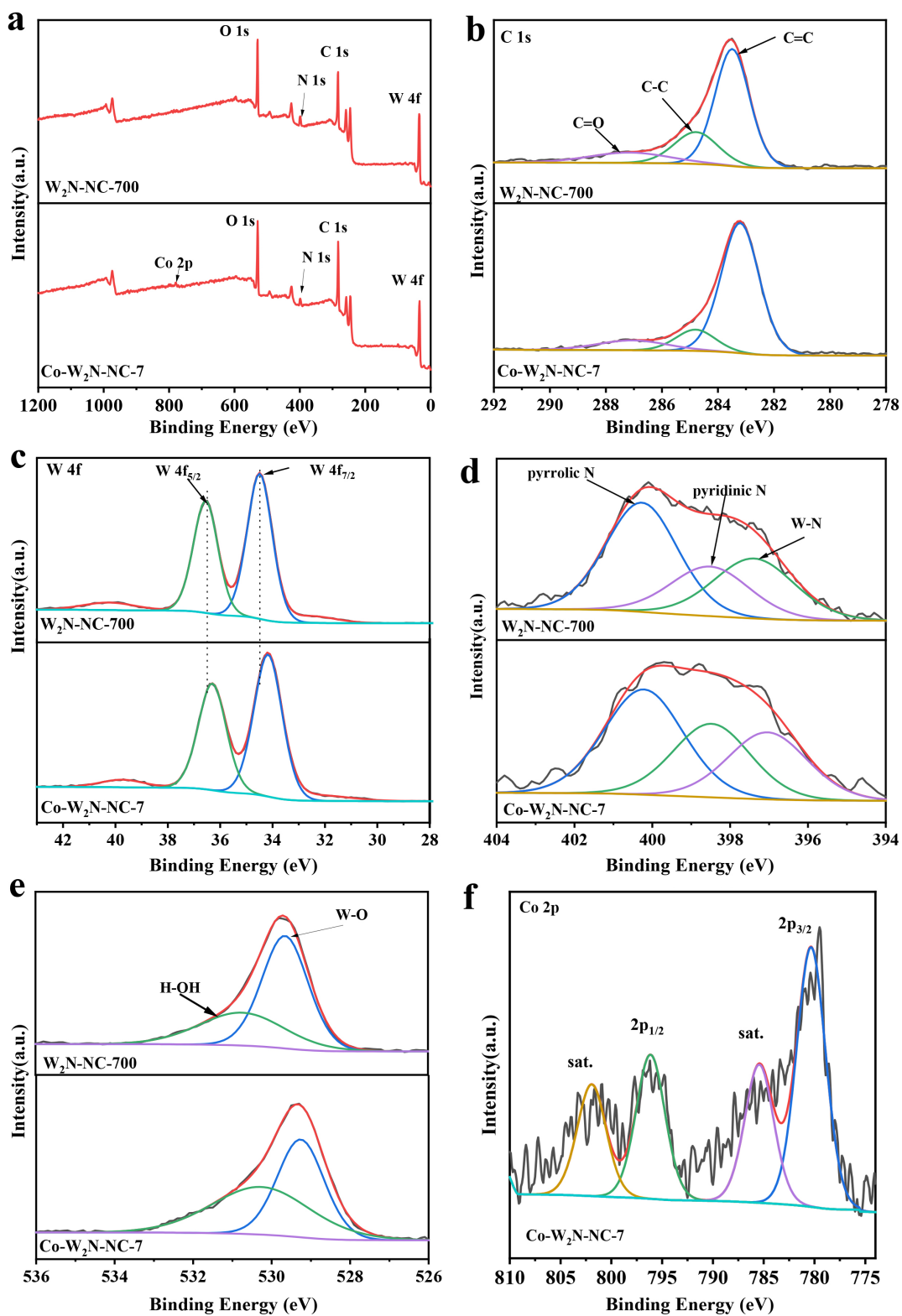


**Figure 4.** (a)~(c) TEM images of Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 at different magnifications; (d) EDS-mapping  
**图 4.** (a)~(c) Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 催化剂不同放大比例下的 TEM 图; (d) EDS-mapping 图



**Figure 5.** N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of W<sub>2</sub>N-NC-700 and Co-W<sub>2</sub>N-NC-7

**图 5.** W<sub>2</sub>N-NC-700 和 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 催化剂氮气吸附脱附等温线

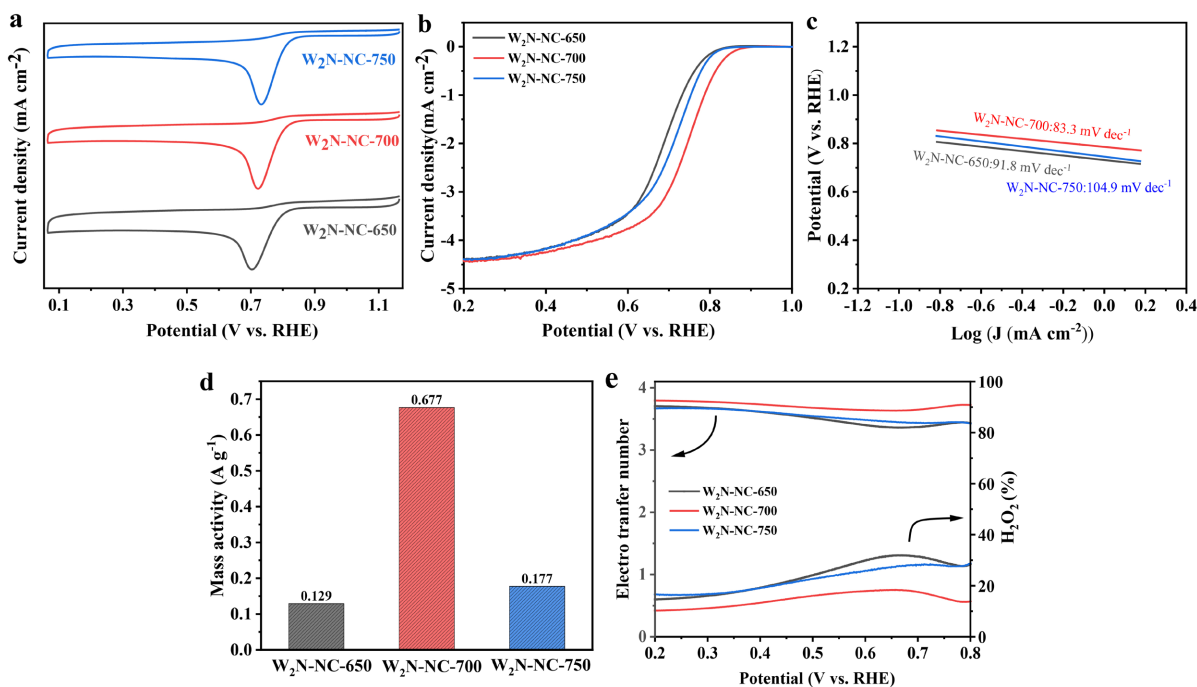


**Figure 6.** XPS spectra of  $W_2N-NC-700$  and  $Co-W_2N-NC-7$ : (a) Survey scan, (b) C 1s, (c) W 4f, (d) N 1s, (e) O 1s, (f) Co 2p of  $Co-W_2N-NC-7$  sample

**图 6.**  $W_2N-NC-700$  和  $Co-W_2N-NC-7$  的 XPS 图: (a) 全谱, (b) C 1s, (c) W 4f, (d) N 1s, (e) O 1s, (f)  $Co-W_2N-NC-7$  的 Co 2p

### 3.2. Co-W<sub>2</sub>N-NC 材料的氧还原性能分析

使用旋转圆盘电极, 采用 N<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 M KOH 溶液为电解质, 测试了不同煅烧温度下 W<sub>2</sub>N-NC 催化剂的 ORR 性能, 结果如图 7 所示。图 7(a) 是不同煅烧温度 W<sub>2</sub>N-NC 催化剂的 CV 曲线, 在 O<sub>2</sub> 饱和和电解质中观察到了氧还原峰, 证明不同煅烧温度下的催化剂均有 ORR 活性, 这可归因于催化剂中 W<sub>2</sub>N 和氮掺杂碳的协同作用。W<sub>2</sub>N-NC-650、W<sub>2</sub>N-NC-700、W<sub>2</sub>N-NC-750 的还原峰电位分别为 0.70 V、0.73 V、0.72 V。其中 W<sub>2</sub>N-NC-700 的氧还原峰电位最正, 表明其 ORR 性能最好。图 7(b) 是不同煅烧温度催化剂的 LSV 曲线, 其中 W<sub>2</sub>N-NC-700 的半波电位为 0.74 V, 性能优于 W<sub>2</sub>N-NC-650 (0.68 V) 和 W<sub>2</sub>N-NC-750 (0.70 V)。塔菲尔斜率大小反映了催化反应动力学性能的优劣, 利用 LSV 曲线拟合了不同温度下的塔菲尔斜率, 如图 7(c) 所示。W<sub>2</sub>N-NC-700 的塔菲尔斜率为 83.3 mV dec<sup>-1</sup>, 小于 W<sub>2</sub>N-NC-650 (91.8 mV·dec<sup>-1</sup>) W<sub>2</sub>N-NC-750 (104.9 mV·dec<sup>-1</sup>), 表明 W<sub>2</sub>N-NC-700 具有较快的反应动力学。这可能是由于 W<sub>2</sub>N-NC-700 存在介孔结构加快了电子传递, 同时 W<sub>2</sub>N-NC 存在较多的碳缺陷可以提供更多的反应活性位点。计算了不同煅烧温度下的催化剂在 0.85 V 处的质量活性, 结果如图 7(d) 所示。W<sub>2</sub>N-NC-700 的质量活性分别是 W<sub>2</sub>N-NC-650 和 W<sub>2</sub>N-NC-750 的 5.2 倍和 3.8 倍, 进一步证明了 W<sub>2</sub>N-NC-700 的优异性能。利用旋转环盘电极 (RRDE) 测试可得 W<sub>2</sub>N-NC 系列催化剂的电子转移数和过氧化氢产率, 结果表明, 不同的催化剂下 ORR 均是二电子和四电子混合反应途径组成, 且过氧化氢产率较高, 大于 15%。

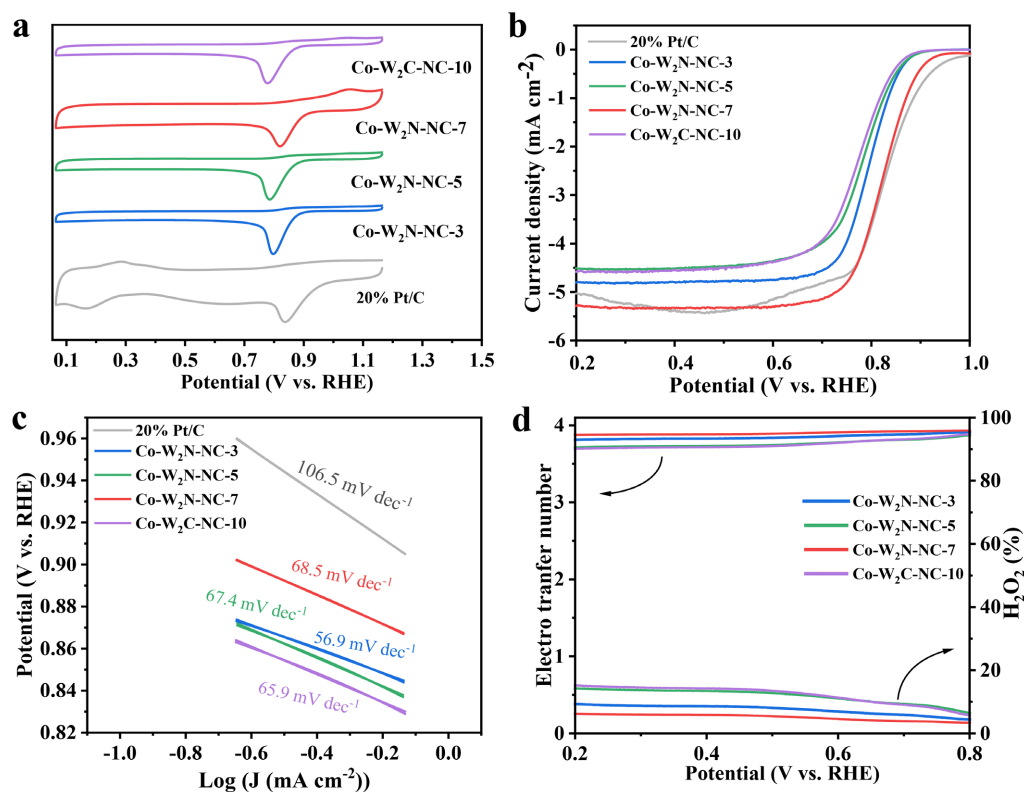


**Figure 7.** Electrochemical tests of different W<sub>2</sub>N-NC catalysts in 0.1 M KOH solution. (a) CV curves, (b) LSV curves, (c) Tafel plots, (d) Mass activity at 0.85 V, (e) number of electrons transferred and Percentage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation

图 7. 不同 W<sub>2</sub>N-NC 催化剂在 0.1 M KOH 溶液中的电化性能测试。(a) CV 曲线, (b) LSV 曲线, (c) Tafel 曲线, (d) 在 0.85 V 处的质量活性, (e) 电子转移数和过氧化氢产率

通过对比不同煅烧温度下 W<sub>2</sub>N-NC 催化剂的性能、塔菲尔斜率以及电化学活性面积可知, 700℃煅烧得到的 W<sub>2</sub>N-NC-700 催化剂 ORR 性能最好, 存在的活性位点最多。但是得到的催化剂仍然与商业 20% Pt/C 的性能差距较大, 因此通过掺杂过渡金属 Co 进一步提升催化剂的性能。并通过改变 Co 的加入量,

寻找性能最佳的催化剂。改变 Co 占 Co 和 W 总物质的量的比, 制备了一系列催化剂 Co-W<sub>2</sub>N-NC-x (x = 3, 5, 7, 10), 其 ORR 测试结果如图 8 和表 2 所示。



**Figure 8.** Electrochemical tests of different Co-W<sub>2</sub>N-NC and 20% Pt/C catalysts in 0.1 M KOH solution. (a) CV curves, (b) LSV curves, (c) Tafel plots, (d) number of electrons transferred and Percentage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation

**图 8.** 不同 Co-W<sub>2</sub>N-NC 和 20% Pt/C 催化剂在 0.1 M KOH 溶液中的电化学性能测试。(a) CV 曲线, (b) LSV 曲线, (c) Tafel 曲线, (d) 电子转移数和过氧化氢产率

**Table 2.** The ORR performance parameters of different Co-W<sub>2</sub>N-NC and 20% Pt/C catalysts

**表 2.** 不同 Co-W<sub>2</sub>N-NC 以及 20% Pt/C 催化剂的 ORR 性能参数

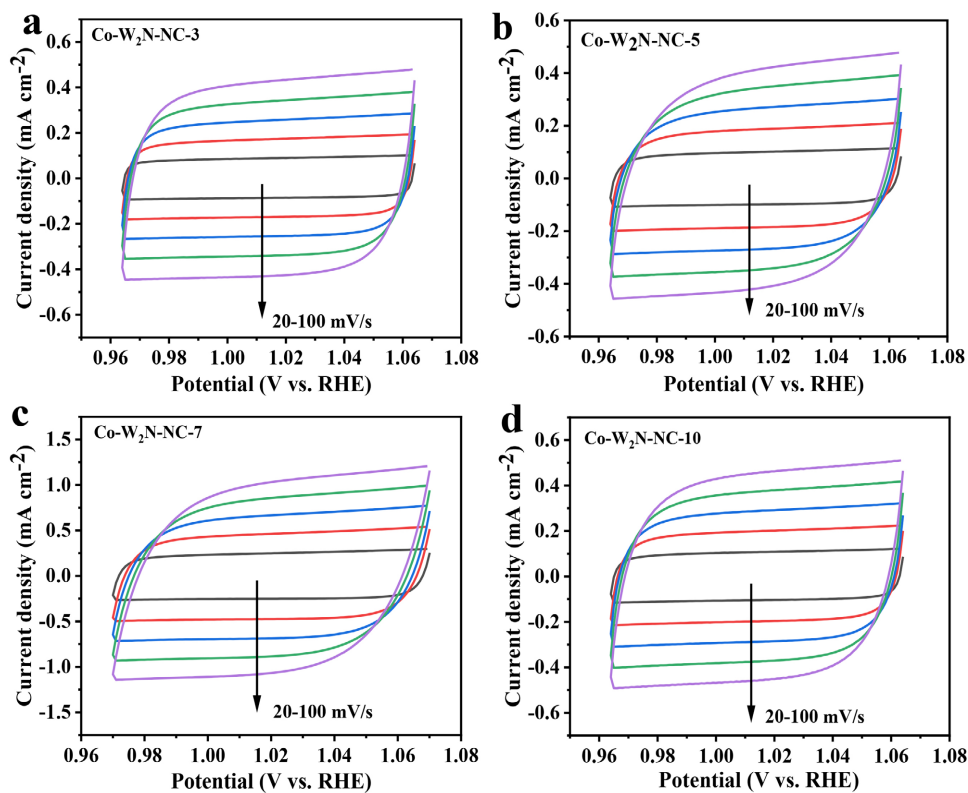
| Sample                    | E <sub>onset</sub> (V vs. RHE) | E <sub>1/2</sub> (V vs. RHE) | J <sub>d</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> ) |
|---------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| W <sub>2</sub> N-NC-700   | 0.86                           | 0.74                         | 4.42                                  |
| Co-W <sub>2</sub> N-NC-3  | 0.89                           | 0.79                         | 4.79                                  |
| Co-W <sub>2</sub> N-NC-5  | 0.89                           | 0.78                         | 4.51                                  |
| Co-W <sub>2</sub> N-NC-7  | 0.94                           | 0.82                         | 5.29                                  |
| Co-W <sub>2</sub> N-NC-10 | 0.88                           | 0.77                         | 4.57                                  |
| 20% Pt/C                  | 0.95                           | 0.83                         | 4.96                                  |

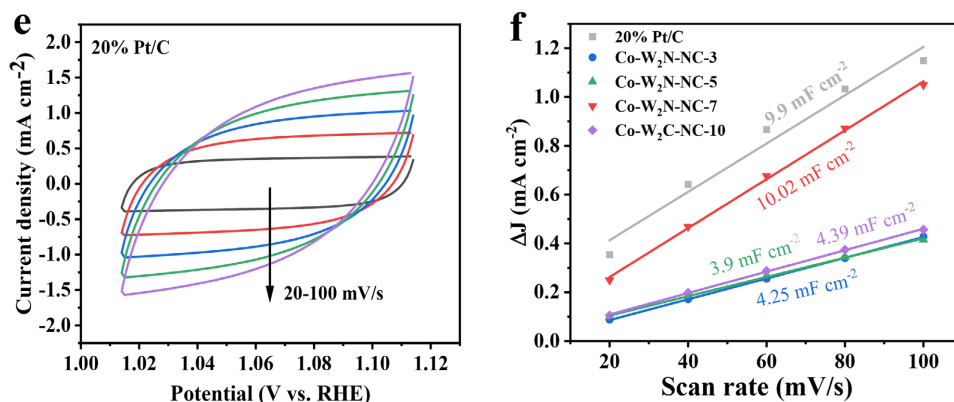
通过测试饱和 O<sub>2</sub> 电解质中 CV 曲线, Co-W<sub>2</sub>N-NC 均出现了还原峰, 如图 8(a)所示。Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的氧还原峰电位最大达到 0.82 V, 与 20% Pt/C 的氧还原峰电位相当(0.83 V), 而其余催化剂的氧还原峰

电位分别为 0.78 V, 0.78 V, 0.77 V, 初步证实 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 性能最好。通过 LSV 曲线(图 8(b)), 得到催化剂的起始电位和半波电位分别为 0.94 V 和 0.82 V, 与 20% Pt/C 的性能接近。Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的优良活性可以通过其较小的塔菲尔斜率得到进一步证明, 如图 8(c)所示。Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 (68.5 mV·dec<sup>-1</sup>)的 Tafel 斜率低于 20% Pt/C (106.5 mV·dec<sup>-1</sup>), 这也说明 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 在 ORR 中具有更快的反应动力学和电子转移速率。不同催化剂的 ORR 性能参数比较见表 2 所示。通过旋转圆盘电极(RRDE)测试可得过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)产率从而确定在 ORR 过程中的四电子选择性。如图 8(d)所示, Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 催化剂显示出较低的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产率, 并通过计算得出电子转移数为 4。掺杂 Co 后 ORR 过程中的催化路径发生了显著转变, 从原先的二电子与四电子混合反应路径优化为单一的四电子转移路径。这一转变显著提高了反应效率, 使氧气能够更高效地直接还原为水, 而非通过二电子路径产生过氧化氢中间产物。此外, 与 W<sub>2</sub>N-NC 相比, Co-W<sub>2</sub>N-NC 的过氧化氢产率降至 5%, 显著抑制了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成, 从而有效缓解了反应过程中催化剂的化学腐蚀问题。

通过非法拉第区间的双电层电容分析了催化剂的电化学活性面积, 如图 9 所示。由图可知 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的电化学活性面积最大(10.02 mF·cm<sup>-2</sup>), 与 20% Pt/C 相当, 大于 Co-W<sub>2</sub>N-NC-3 (4.25 mF·cm<sup>-2</sup>)、Co-W<sub>2</sub>N-NC-5 (3.9 mF·cm<sup>-2</sup>)、Co-W<sub>2</sub>N-NC-10 (4.39 mF·cm<sup>-2</sup>), 这主要是由于掺杂 Co 后调控了 W<sub>2</sub>N-NC 的电子结构, 促进了 ORR 过程中的传质。

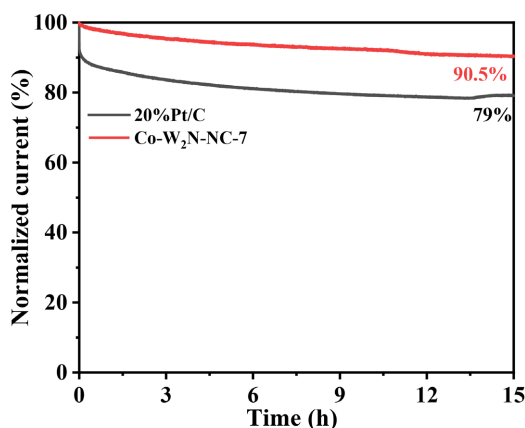
催化剂的稳定性是评价催化剂性能的重要指标之一。使用计时电流法测试了 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 的稳定性, 如图 10 所示。在 0.7 V 恒定电压下, 经过 15 h 的测试后, Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 仍保持初始电流的 90.5%, 而 20% Pt/C 保持电流的 79%。结果表明, Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 具有优异的稳定性且优于 20% Pt/C。这主要是由于 Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 具有丰富的碳缺陷结构, 能够为 ORR 提供更多的反应位点; 其次存在的介孔结构, 加快离子扩散速率和电子转移, 从而提高稳定性。





**Figure 9.** CV curves in 0.1 M KOH solution at a sweep rate of 20~100 mV·s<sup>-1</sup>. (a) Co-W<sub>2</sub>N-NC-3, (b) Co-W<sub>2</sub>N-NC-5, (c) Co-W<sub>2</sub>N-NC-7, (d) Co-W<sub>2</sub>N-NC-10, (e) 20% Pt/C, (f) C<sub>dl</sub> plots of different Co-W<sub>2</sub>N-NC and 20% Pt/C catalysts

**图 9.** 在 0.1 M KOH 中 20~100 mV·s<sup>-1</sup> 扫速下的 CV 曲线: (a) Co-W<sub>2</sub>N-NC-3, (b) Co-W<sub>2</sub>N-NC-5, (c) Co-W<sub>2</sub>N-NC-7, (d) Co-W<sub>2</sub>N-NC-10, (e) 20% Pt/C, (f) 不同 Co-W<sub>2</sub>N-NC 催化剂和 20% Pt/C 催化剂的 C<sub>dl</sub> 曲线



**Figure 10.** Current vs. time (I-T) curves of Co-W<sub>2</sub>N-NC and 20% Pt/C at 0.7 V

**图 10.** Co-W<sub>2</sub>N-NC 和 20% Pt/C 催化剂在 0.7 V 下的计时电流曲线

## 4. 结论

本章通过高温热解法制备了 Co-W<sub>2</sub>N-NC 催化剂, 系统探究了热解温度和 Co 掺杂量对材料性能的影响。结果表明: W<sub>2</sub>N 最佳制备温度为 700℃, 此时催化剂具有最佳的碳缺陷和电导率。电化学测试表明 W<sub>2</sub>N-NC-700 的起始电位 0.86 V 和半波电位 0.74 V 均优于 650℃ 和 750℃, 且 W<sub>2</sub>N-NC-700 具有最小的 Tafel 斜率和较大的电化学活性面积。与 W<sub>2</sub>N-NC-700 相比, Co-W<sub>2</sub>N-NC-7 掺杂的 Co 调控了钨的电子结构, 优化了反应中间体在催化剂表面的吸附有利于提高 W<sub>2</sub>N 的本征活性。当 Co 掺杂量为 7% 时, 催化剂的起始电位和半波电位分别为 0.94 V 和 0.82 V, 电化学活性面积为 10.02 mF·cm<sup>-2</sup>, 优于其他含量的催化剂。实验结果表明, 适量的钴掺杂可以显著提高催化剂的 ORR 活性。

## 参考文献

- [1] Boonlha, S., Tirapanich, T., Prasert, A., Kityakarn, S. and Chakthranont, P. (2025) Enhancing the Electronic Structure of Macroporous LaCoO<sub>3</sub> through Ce and Ni Doping for High-Performance Bifunctional Electrocatalysts in Rechargeable Zinc-Air Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, **8**, 3404-3415. <https://doi.org/10.1021/acs.aem.4c02918>

- [2] Qi, Y., Shan, W., Yu, H., Cui, J., Lou, Z., Feng, X., *et al.* (2025) A pH Universal ORR Catalyst with Core-Shell Zif-Derived Binary Cobalt/Iron Sites for Zn-Air Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **510**, Article 161543. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.161543>
- [3] Chai, R., Han, S., Wang, L., Li, S., Pan, H., Zhang, H., *et al.* (2025) Electronic Structure Tunable Metallosupramolecular Polymers as Bifunctional Electrocatalysts for Rechargeable Zn-Air Battery. *Small*, **21**, Article 2500616. <https://doi.org/10.1002/sml.202500616>
- [4] Pan, J., Tian, X., Zaman, S., *et al.* (2018) Recent Progress on Bifunctional Transition Metal Oxides for Li-Air and Zn-Air Batteries. *Batteries & Supercaps*, **2**, 336-347.
- [5] Yan, X., Prabhu, P., Xu, H., Meng, Z., Xue, T. and Lee, J. (2019) Recent Progress of Metal Carbides Encapsulated in Carbon-Based Materials for Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction. *Small Methods*, **4**, Article 190575. <https://doi.org/10.1002/smt.201900575>
- [6] Jo, Y., Jung, W.S. and Lim, B. (2023) Review of Electro-Catalysts Supported by Metal Oxides for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. *Korean Journal of Metals and Materials*, **61**, 231-241. <https://doi.org/10.3365/kjmm.2023.61.4.231>
- [7] Qin, R., Wang, P., Lin, C., Cao, F., Zhang, J., Chen, L., *et al.* (2020) Transition Metal Nitrides: Activity Origin, Synthesis and Electrocatalytic Applications. *Acta Physico Chimica Sinica*, **37**, Article 2009099. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb202009099>
- [8] Cui, P., Zhao, L., Long, Y., Dai, L. and Hu, C. (2023) Carbon-Based Electrocatalysts for Acidic Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202218269. <https://doi.org/10.1002/anie.202218269>
- [9] Abdelkareem, M.A., Wilberforce, T., Elsaid, K., Sayed, E.T., Abdelghani, E.A.M. and Olabi, A.G. (2021) Transition Metal Carbides and Nitrides as Oxygen Reduction Reaction Catalyst or Catalyst Support in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 23529-23547. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.250>
- [10] Cai, B., Shen, D., Xie, Y., Yan, H., Wang, Y., Chen, X., *et al.* (2024) Unlocking Superior Hydrogen Oxidation and CO Poisoning Resistance on Pt Enabled by Tungsten Nitride-Mediated Electronic Modulation. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 33193-33203. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c12720>
- [11] Tan, S., Tackett, B.M., He, Q., Lee, J.H., Chen, J.G. and Wong, S.S. (2020) Synthesis and Electrocatalytic Applications of Flower-Like Motifs and Associated Composites of Nitrogen-Enriched Tungsten Nitride (W<sub>2</sub>N<sub>3</sub>). *Nano Research*, **13**, 1434-1443. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2687-y>
- [12] Jing, S., Luo, L., Yin, S., Huang, F., Jia, Y., Wei, Y., *et al.* (2014) Tungsten Nitride Decorated Carbon Nanotubes Hybrid as Efficient Catalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**, 897-903. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.026>
- [13] Dong, Y. and Li, J. (2015) Tungsten Nitride Nanocrystals on Nitrogen-Doped Carbon Black as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions. *Chemical Communications*, **51**, 572-575. <https://doi.org/10.1039/c4cc07137a>
- [14] Zhang, J., Chen, J., Luo, Y., Chen, Y., Kiani, M., Wei, X., *et al.* (2018) Controllable Synthesis of Two-Dimensional Tungsten Nitride Nanosheets as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Science China Materials*, **61**, 1567-1574. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9262-5>
- [15] Yan, H., Tian, C., Wang, L., Wu, A., Meng, M., Zhao, L., *et al.* (2015) Phosphorus-Modified Tungsten Nitride/Reduced Graphene Oxide as a High-Performance, Non-Noble-Metal Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie*, **127**, 6423-6427. <https://doi.org/10.1002/ange.201501419>
- [16] Wu, A., Gu, Y., Yang, B., Wu, H., Yan, H., Jiao, Y., *et al.* (2020) Porous Cobalt/Tungsten Nitride Polyhedra as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 22938-22946. <https://doi.org/10.1039/d0ta09620b>
- [17] Yan, H., Meng, M., Wang, L., Wu, A., Tian, C., Zhao, L., *et al.* (2015) Small-Sized Tungsten Nitride Anchoring into a 3D CNT-rGO Framework as a Superior Bifunctional Catalyst for the Methanol Oxidation and Oxygen Reduction Reactions. *Nano Research*, **9**, 329-343. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0912-x>
- [18] Zhang, W., Chen, Y., Zhang, L., Feng, J., Li, X. and Wang, A. (2022) Theophylline-Regulated Pyrolysis Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes with Iron-Cobalt Nanoparticles for Greatly Boosting Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, **626**, 653-661. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.06.130>
- [19] Cui, N., Bi, K., Sun, W., Wu, Q., Li, Y., Xu, T., *et al.* (2021) Effect of Pyrolysis Conditions on the Performance of Co-Doped MOF-Derived Carbon Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts*, **11**, Article 1163. <https://doi.org/10.3390/catal11101163>
- [20] do Rêgo, U.A., Lopes, T., Bott-Neto, J.L., Gómez-Marin, A.M., Tanaka, A.A. and Ticianelli, E.A. (2018) Non-Noble Fe-N<sub>x</sub>/C Electrocatalysts on Tungsten Carbides/N-Doped Carbons for the Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis*, **10**, 134-148. <https://doi.org/10.1007/s12678-018-0503-1>

- 
- [21] Paudel, D.R., Pan, U.N., Ghising, R.B., Kandel, M.R., Prabhakaran, S., Kim, D.H., *et al.* (2023) Multi-Interfacial Dendritic Engineering Facilitating Congruous Intrinsic Activity of Oxide-Carbide/MOF Nanostructured Multimodal Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Electrocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **331**, Article 122711. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122711>
- [22] Jing, Y., Cheng, Y., Wang, L., Liu, Y., Yu, B. and Yang, C. (2020) MOF-Derived Co, Fe, and Ni Co-Doped N-Enriched Hollow Carbon as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Engineering Journal*, **397**, Article 125539. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125539>
- [23] Bukola, S., Merzougui, B., Akinpelu, A. and Zeama, M. (2016) Cobalt and Nitrogen Co-Doped Tungsten Carbide Catalyst for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions. *Electrochimica Acta*, **190**, 1113-1123. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.074>
- [24] 王灿. 过渡金属掺杂钨基电催化剂的制备及其性能研究[D]: [博士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2020.
- [25] Lang, X., Qadeer, M.A., Shen, G., Zhang, R., Yang, S., An, J., *et al.* (2019) A Co-Mo<sub>2</sub>N Composite on a Nitrogen-Doped Carbon Matrix with Hydrogen Evolution Activity Comparable to That of Pt/C in Alkaline Media. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 20579-20583. <https://doi.org/10.1039/c9ta07749a>