

类石榴状结构 $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 纳米电催化剂的设计合成及其氧还原/氧析出性能研究

白正宇,秦金,张琰,原洋

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

摘要:金属有机框架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)具有结构丰富可调和组分多元有序的重要特点,被广泛应用于能源存储、催化材料等领域。目前大多数报道集中在将 MOFs 作为前驱体,对其进行高温煅烧处理,从而制备 MOFs 衍生电催化剂,其中高温过程容易导致有序孔道结构破坏、催化活性组分损失等问题。通过原位自组装 MOFs 合成策略,成功制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 复合纳米材料,该材料可直接作为有效的氧还原/氧析出双功能催化材料。实验结果表明,该复合催化材料保留了 ZIF-8 的多孔框架结构,而 Co_3O_4 纳米粒子则作为活性组分呈“石榴籽”状稳定分散在 ZIF-8 的内部,将其作为可充式锌-空气电池催化剂,在 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的恒压充放电循环条件下进行电池性能测试,测试结果表明,该锌-空气电池可稳定循环 100 h 以上,并且过程中没有明显电压降,表现出良好的催化活性和稳定性。该研究为新型双功能催化材料设计合成提供了新的思路,也为免煅烧 MOFs 衍生电催化材料的研究发展提供了实验依据。

关键词:双功能电催化剂;氧还原反应;氧析出反应;金属有机骨架;锌-空气电池

中图分类号: O413

文献标志码: A

随着能源与环境问题日益突出,清洁可持续能源技术系统需要不断进行创新发展,新型高效电化学能源器件材料是该领域的重要研究方向^[1-2]。金属空气电池具有环境友好、能量密度高且安全性能高等优势,是极具发展潜力的新一代绿色电源,已经引起研究者的密切关注^[3-4]。因此,研究金属空气电池相关的科学理论和方法技术,对推动清洁能源新兴领域前沿科技发展具有重要意义。可充式锌空气电池是金属空气电池的一种,具有理论能量密度高、原材料资源丰富的优点,在未来的电源设备上具有广阔的应用前景^[5-6]。可充式锌空气电池存在放电和充电两个可逆过程,其空气电极分别发生氧功能的两种相反途径电化学反应,即氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)^[7-8]。由此对空气电极催化材料的要求也随之提高,理想的催化材料是双功能催化材料,即材料自身兼具 ORR 催化活性和 OER 催化活性,这也是空气电极高性能催化材料的关键技术。目前,关于 ORR 和 OER 双功能电催化材料的研究正在快速发展,以适应锌空电池等先进金属空气电池技术的实际应用需要,该领域的研究重点是发展新的材料合成方法和性能调控理论,从而有效提高催化剂活性并降低材料成本。贵金属 Pt 和 Ir/Ru 基催化剂分别是目前催化 ORR 反应和 OER 反应活性最好的材料,但由于其资源稀缺且难以实现 ORR/OER 双功能催化,限制了其在锌空电池等金属空气电池双功能催化剂中的应用^[9-10]。因此,设计合成非贵金属催化剂是当前双功能催化材料研究领域的重要内容,通过对材料的结构组成、微观形貌等方面创新设计,增强非贵金属催化材料本征催化性能和提高催化活性位密度,从而获得性能良好的 ORR/OER 双功能催化剂。

在非贵金属双功能催化材料中,过渡金属化合物和碳基材料是近些年研究较多的两类催化材料。由于过渡金属具有丰富可变的价态,在催化过程中可以演变出多种价电子构型,因此可以分别适用于产生 ORR 和 OER 催化活性位。多样化的过渡金属化合物电子结构特征,为进一步调控其本征物性提供了条件,从而改善

收稿日期:2021-05-13;修回日期:2021-05-18.

基金项目:国家自然科学基金(51922008;51872075);国家 111 引智计划项目(D17007).

作者简介(通信作者):白正宇(1979—),女,河南濮阳人,河南师范大学教授,博士生导师,国家优青,研究方向为能源材料电化学,E-mail:baizhengyu@htu.edu.cn.

导电性和形成更丰富的 ORR/OER 电催化活性位点.研究表明,四氧化三钴(Co_3O_4)具有适用氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)的双功能催化活性^[11-12].但是,由于 Ostwald 熟化机制导致的晶体生长过度等因素^[13-14],高分散且稳定化的 Co_3O_4 纳米颗粒的制备较为困难,成为制约其性能提升的关键因素^[15-16].金属有机框架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)是以金属离子和有机配体通过配位键自组装形成的具有周期性多孔网络结构的有机-无机杂化材料^[17-18].通过改变金属离子和有机配体的种类,能够在分子层面实现对孔结构以及组分的精确调控,从而为建立结构与催化活性之间的构效关系提供有力依据.MOFs 材料往往作为前驱体应用于电催化剂的制备,比如 MOFs 高温热解所得到的金属-氮-碳(M-N-C)材料由于具有较高的催化活性^[19-20],已成为 MOFs 衍生电催化材料的常见制备方法,此类方法不足之处之一在于高温处理过程造成 MOFs 的有序多孔结构难以良好保留.但是,利用未经煅烧 MOFs 的原生多孔特性可使其作为理想的催化载体,能够促进负载纳米颗粒的稳定分散,从而提高催化材料的活性和稳定性^[16-17].

本文通过原位自组装合成策略,综合利用 MOFs 的微观结构特征与 Co_3O_4 的双功能催化活性,成功制备了类石榴状结构 Co_3O_4 @ZIF-8 复合材料.其中,金属有机框架材料 ZIF-8 作为“石榴”外壳和“石榴”内部隔膜,将“石榴籽” Co_3O_4 纳米晶均匀封装到其空腔之内.得益于这样独特的复合纳米结构,ZIF-8 的高比表面积多孔结构可以有效防止 Co_3O_4 的大量团聚,并且能够显著促进催化活性位点的暴露和电化学物质的迁移.电化学测试结果显示,该复合材料具有良好的 ORR/OER 双功能电催化性能,并在锌-空气电池工作环境下具有良好的稳定性,为免煅烧 MOFs 衍生双功能电催化材料的设计合成及性能调控提供了实验依据.

1 实验部分

1.1 材料制备

1.1.1 Co_3O_4 纳米粒子的合成

称取 160 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分散于 15 mL 异丙醇中,搅拌 20 min 后再加入 3 mL 异丙醇并继续搅拌 40 min.将 110 mg 六水合硝酸钴加入到上述溶液中,溶解均匀后转移至 50 mL 不锈钢高压反应釜,在 180 °C 温度下反应 6 h,待自然冷却后,用乙醇将所得产物离心洗涤、干燥,制得 Co_3O_4 纳米颗粒产物.

1.1.2 Co_3O_4 @ZIF-8 的合成

称取 526 mg 2-甲基咪唑(2-Melm)溶于 40 mL 甲醇溶液中,将其加入到溶解 801 mg 六水合硝酸锌的 40 mL 甲醇溶液中.随后,加入 10 mg Co_3O_4 纳米粒子,超声均匀后常温静置反应 24 h,利用甲醇将产物多次洗涤离心干燥,制得 Co_3O_4 @ZIF-8 催化剂.

1.2 材料表征

利用 JSM-6390LV 扫描电子显微镜(SEM)对 Co_3O_4 @ZIF-8 催化剂的微观表面形貌进行表征;通过 JEM-2100 高分辨率透射电子显微镜(TEM)观察材料内部微观结构;利用 PANalytical B.V.X'Pert3 Powder X-射线粉末衍射仪(XRD)、ESCALAB 250Xi X-射线光电子能谱仪(XPS)对材料的物相、组成及价态进行分析;以高纯氮气作为吸附质,利用 ASAP2020M 比表面积测试仪对材料比表面积以及孔结构进行测试表征.

1.3 电化学测试

利用上海辰华电化学工作站 CHI 660D,在室温下采用标准三电极体系(高纯碳棒为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,直径为 4 mm 的玻碳电极作为工作电极),在 O_2 或 N_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中进行 ORR 和 OER 电化学测试.采用电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、周期 40 min 的恒电流脉冲方法对锌-空气电池进行恒电流充放电循环测试.

电极的制备过程为:称取 2 mg Co_3O_4 @ZIF-8 催化剂与 1 mg 炭黑超声分散于 485 μL 异丙醇溶液中.随后加入 5% Nafion 溶液 15 μL 继续超声均匀.用微量进样器移取上述 40 μL 分散液滴至抛光后的玻碳电极表面,在红外烤灯的辅助作用下晾干,即为所制备的工作电极.所有测试电位均通过可逆氢电极(RHE)进行校正:

$$E_{(\text{RHE})} = E_{(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} + 0.0591 \times \text{pH} + E_{(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}^\theta,$$

$E_{(RHE)}$ 为相对于可逆氢电极的电位, $E_{(Hg/Hg_2Cl_2)}$ 为相对于饱和甘汞电极所测得的实验电位, $E_{(Hg/Hg_2Cl_2)}^\theta = 0.2415 \text{ V}(25^\circ\text{C})$.

2 结果与讨论

ZIF-8 是典型的多孔晶态金属有机框架材料,其高比表面积和有序多孔结构能够在催化过程中发挥重要作用^[21-22].因此,本文设计了一种基于 ZIF-8 的类石榴状结构 $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 纳米电催化剂用于氧还原/氧析出性能研究,具体合成过程如图 1 所示.首先,利用 PVP 作为表面活性剂,通过水热法得到 Co_3O_4 纳米颗粒;然后,将含有 Co_3O_4 纳米颗粒的甲醇溶液加入到含有 2-甲基咪唑与锌离子的溶液中,通过原位自组装策略得到具有类石榴状结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 纳米复合材料. Co_3O_4 纳米颗粒具有良好的催化活性,是替代贵金属基催化剂最具发展前景的材料之一.将 ZIF-8 作为载体对 Co_3O_4 进行封装,可有效增加 Co_3O_4 在催化过程中的分散度和稳定性^[23],从而暴露更多催化活性位点,提高材料催化活性.

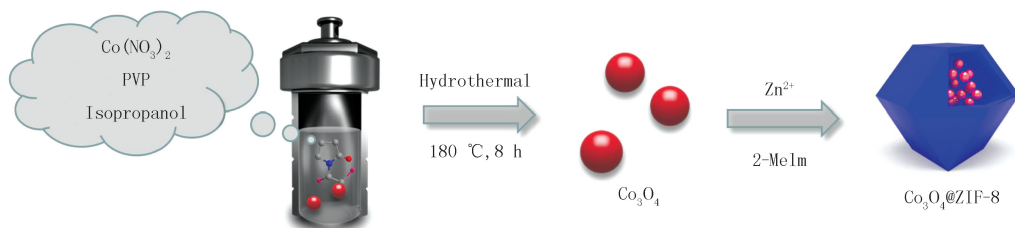


图1 类石榴状 $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 纳米复合材料合成示意图

Fig.1 Schematic illustration of the synthesis for pomegranate-like $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$

通过 SEM 图片考察材料的微观形貌(如图 2 所示).从样品扫描电镜图片(图 2a)可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 纳米催化剂保持了 ZIF-8 典型的正十二面体形貌,且粒径分布均一,分散度良好,平均粒径约为 $1.5 \mu\text{m}$.从高倍扫描电镜图中(图 2b)可以看出,该十二面体具有不平整的多孔表面,这种局部多孔形貌是由 Co_3O_4 与 ZIF-8 之间的紧密接触作用所致^[24].透射电镜图片(图 2c)可以看到

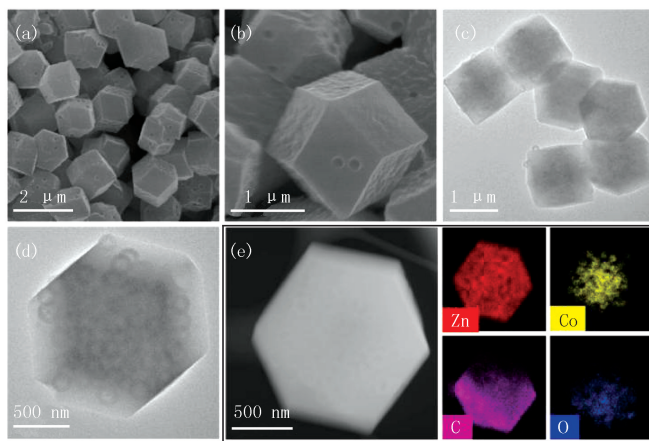


图2 $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的SEM图(a-b), $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的TEM图(c-d), $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的STEM以及结构中Zn, Co, C, O元素面扫分布图(e)

Fig.2 SEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ (a-b), TEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ (c-d), STEM and elemental mapping images of Zn, Co, C, O elements in $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ (e)

$\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 材料的内部微观形貌,从图 2c 可知, $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 正十二面体具有三维相互交联的多孔结构.放大的透射电镜图显示粒径约为 190 nm 的石榴籽状 Co_3O_4 均匀地镶嵌在正十二面体当中,并与 ZIF-8 共同形成多孔表面(图 2d).元素 Mapping 面扫分析可以进一步探究该纳米复合材料中各种元素的分布情况,从图 2e 中可知,元素 Zn, C 均匀分布在材料表面,表明成功制备了 ZIF-8 框架结构,而元素 Co, O 则均匀分布在十二面体内腔,表明 Co_3O_4 纳米颗粒包覆在 ZIF-8 中.在复合材料的形成过程中, Co_3O_4 可以看作是一个模板支撑材料,在甲醇溶液中诱导 ZIF-8 空腔在其表面原位形成,ZIF-8 骨架还可以作为类石榴结构腔

内薄膜,将 Co_3O_4 纳米粒子串联固定,并进一步促进电化学反应中电子在 Co_3O_4 活性中心间的传递。

通过对样品进行 XRD 测试来分析材料的物相与组成.首先,对所合成的 Co_3O_4 前驱体进行了测试,测试显示 31.3° 、 36.9° 、 44.8° 、 59.4° 、 65.3° 的衍射峰分别对应立方晶相 Co_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面,并且没有多余的衍射峰,表明所制备的 Co_3O_4 为纯相(图 3a);随后,在含有 Co_3O_4 的甲醇溶液中原位合成 ZIF-8,所得样品 XRD 图谱中 Co_3O_4 的衍射峰完全消失,而新衍射峰与已知 ZIF-8 的拟合 XRD 谱图完全一致(图 3b),说明 ZIF-8 在含有 Co_3O_4 的溶液中成功地合成出来,并能够利用其多孔特性将石榴籽状 Co_3O_4 完全包覆在结构当中。

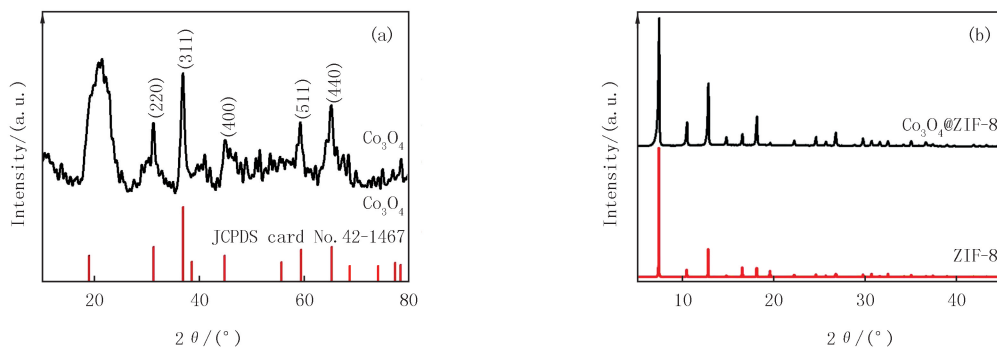


图3 制备的 Co_3O_4 纳米颗粒前驱体的XRD图谱(a)和 Co_3O_4 @ZIF-8XRD图谱以及拟合的ZIF-8 XRD图谱(b)

Fig. 3 XRD patterns of Co_3O_4 (a) and the as-prepared Co_3O_4 @ZIF-8, the simulative pattern of ZIF-8(b)

Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料中 Zn, Co, C, N, O 各元素组成和价态均可以通过 X-射线光电子能谱(XPS)确定(图 4a).在高分辨 Co $2p$ 光谱中,位于 781.8 eV 和 796.8 eV 的双峰分别归属于 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ 自旋轨道(图 4b)^[25].其中,结合能为 781.5 eV 和 795.8 eV 的拟合峰对应 Co^{2+} ,结合能为 781.6 eV 和 796.3 eV 的拟合峰表明 Co^{3+} 的存在,以上结果表明 Co^{2+} 和 Co^{3+} 共存于 Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料中^[26-27].在高分辨 Zn $2p$ 光谱中,位于 1022.8 eV 的主峰表明锌元素主要以二价形式存在于 Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料中(图 4c).在高分辨 N $1s$ 光谱中, 399.1 eV 和 401.5 eV 处的峰值分别对应 C-N键和 M-N_x(图 4d)^[28].以上测试表征结果表明,成功制备了 Co_3O_4 @ZIF-8 复合材料.同时,利用氮气吸脱附等温曲线分析了 Co_3O_4 @ZIF-8 复合材料的比表面积和孔径分布(如图 4e 显示). Co_3O_4 @ZIF-8 复合材料的氮气吸脱附等温曲线显示出典型的 IV 型等温线,该材料比表面积高达 $1155.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径约为 2.38 nm .较高的比表面积有利于暴露更多的催化活性位点,同时,ZIF-8 的框架结构也可进一步增加 Co_3O_4 在催化过程中的分散度,从而提高材料的 ORR 和 OER 的电催化活性,为提高锌-空气电池效率提供强有力的基础。

为了探讨 Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料的电催化活性,做了一系列的电化学测试.首先,分别在氮气或氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中,扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,对材料进行循环伏安(CV)测试.图 5a 显示,在氮气饱和 0.1 mol/L KOH 溶液中进行 CV 测试时,没有出现明显的氧化还原峰;而在氧气饱和 0.1 mol/L KOH 溶液中 CV 测试时,在 0.62 V vs. RHE 出现明显的阴极还原峰,说明类石榴状 Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料显示出较好的 ORR 催化活性^[29].为进一步了解 Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料对 ORR 催化反应的动力学过程,利用线性扫描(LSV)对材料做进一步电化学性能测试.从图 5b 可以看出, Co_3O_4 @ZIF-8 催化剂的 ORR 起峰电位为 0.80 V vs. RHE ,半波电位为 0.71 V vs. RHE ,并且,随着电极转速的增加,催化剂的极限电流密度随之增大, $0.6 \sim 0.2 \text{ V}$ 为稳定的极限扩散电流区域(图 5b).类石榴状 Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料表现出的良好 ORR 活性,归结于其大比表面积和多孔结构的存在,可以暴露更多的催化活性位点,从而显著增加材料的催化活性.根据 Koutecky-Levich(K-L)方程可知, Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料在 0.1 mol/L KOH 溶液中的电子转移数约等于 4,说明 Co_3O_4 @ZIF-8 催化的 ORR 反应是按照四电子转移途径进行的(图 5c)^[30-33].同时,也对该材料催化 ORR 稳定性做了进一步测试,结果显示该材料在 0.1 mol/L KOH 溶液中循环 800 次后,其起始、半波电位和极限电流均无明显降低,从而证明该催化剂具

有良好的 ORR 稳定性(图 5d).又进一步将该材料在 0.1 mol/L KOH 溶液中进行 OER 催化性能测试.在转速为 1 600 r/min 下,材料的起始电位为 1.6 V *vs.* RHE,在 10 mA · cm⁻² 的电流密度下,过电位为 550 mV,最大电流密度约 35 mA · cm⁻²(图 5e).并且经过循环 800 次后,OER 的起始、半波电位和极限电流均无明显变化,从而证明其具有良好的 OER 稳定性(图 5f).

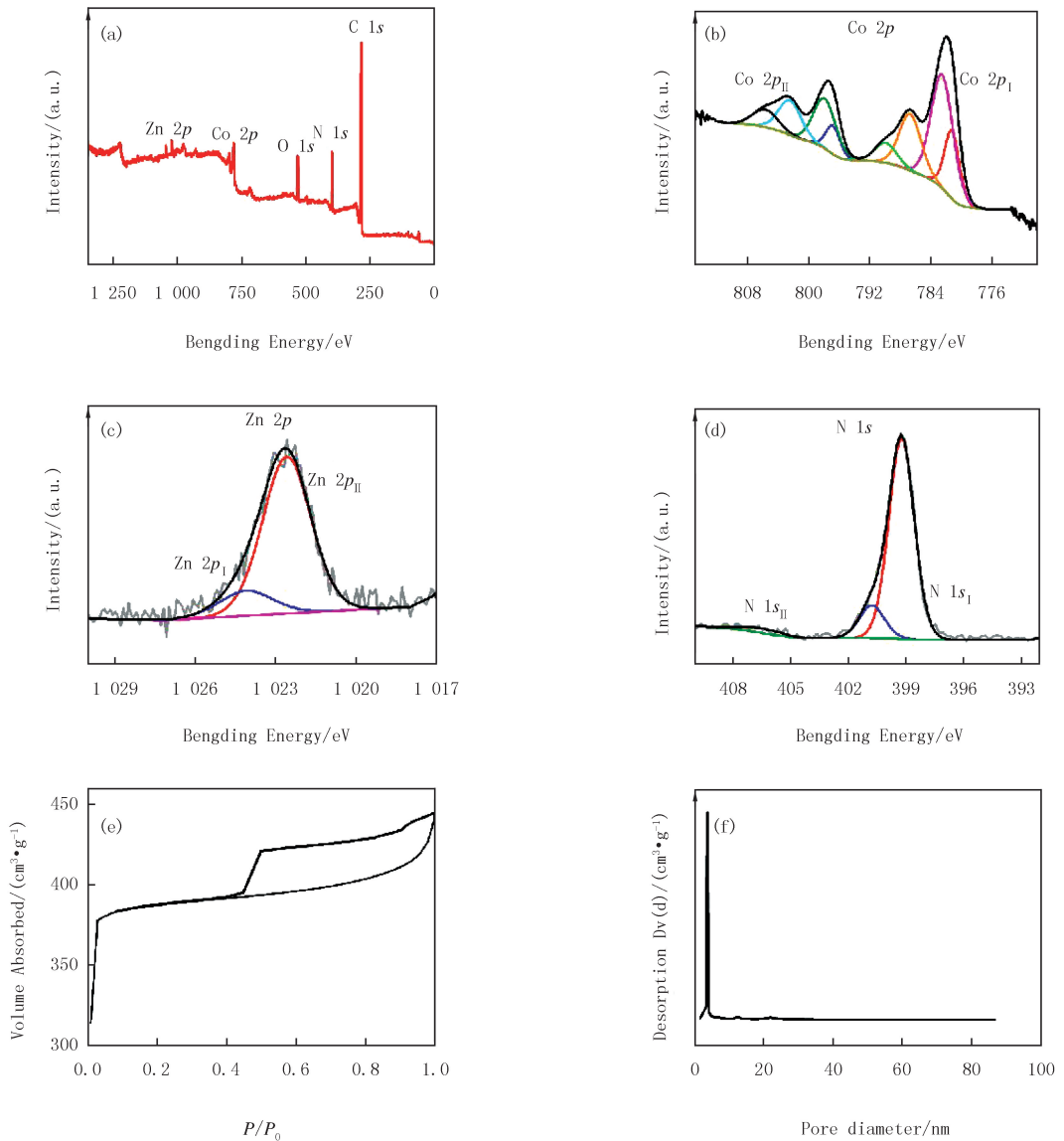


图4 Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料的 XPS 全谱 (a) 以及高分辨 Co 2p (b), Zn 2p (c), N 1s (d) 光谱, Co_3O_4 @ZIF-8 纳米复合材料的氮气等温吸-脱附曲线 (e) 以及孔径分布图谱 (f)

Fig. 4 XPS spectrum (a) and high-resolution Co 2p (b), Zn 2p (c), N 1s (d) XPS spectra of Co_3O_4 @ZIF-8, N_2 adsorption/desorption isotherms (e) and pore size distribution of Co_3O_4 @ZIF-8 (f)

为了进一步验证 Co_3O_4 @ZIF-8 的 ORR 和 OER 双功能电催化活性和稳定性,以 Co_3O_4 @ZIF-8 复合材料作为锌-空气电池阴极催化剂,并对该电池的性能进行测试(如图 6 所示).图 6a 为该锌-空气电池的充放电极化曲线,可以看出,该电池在较高的电流密度下,充放电电压差较小,说明该电池具有良好的充放电能力;并且该电池在 5 mA · cm⁻² 的恒压充放电循环下,可以稳定循环 100 h 以上而无明显的电压降,证明该催化剂在锌空电池工作环境下具有良好的稳定性(图 6b).

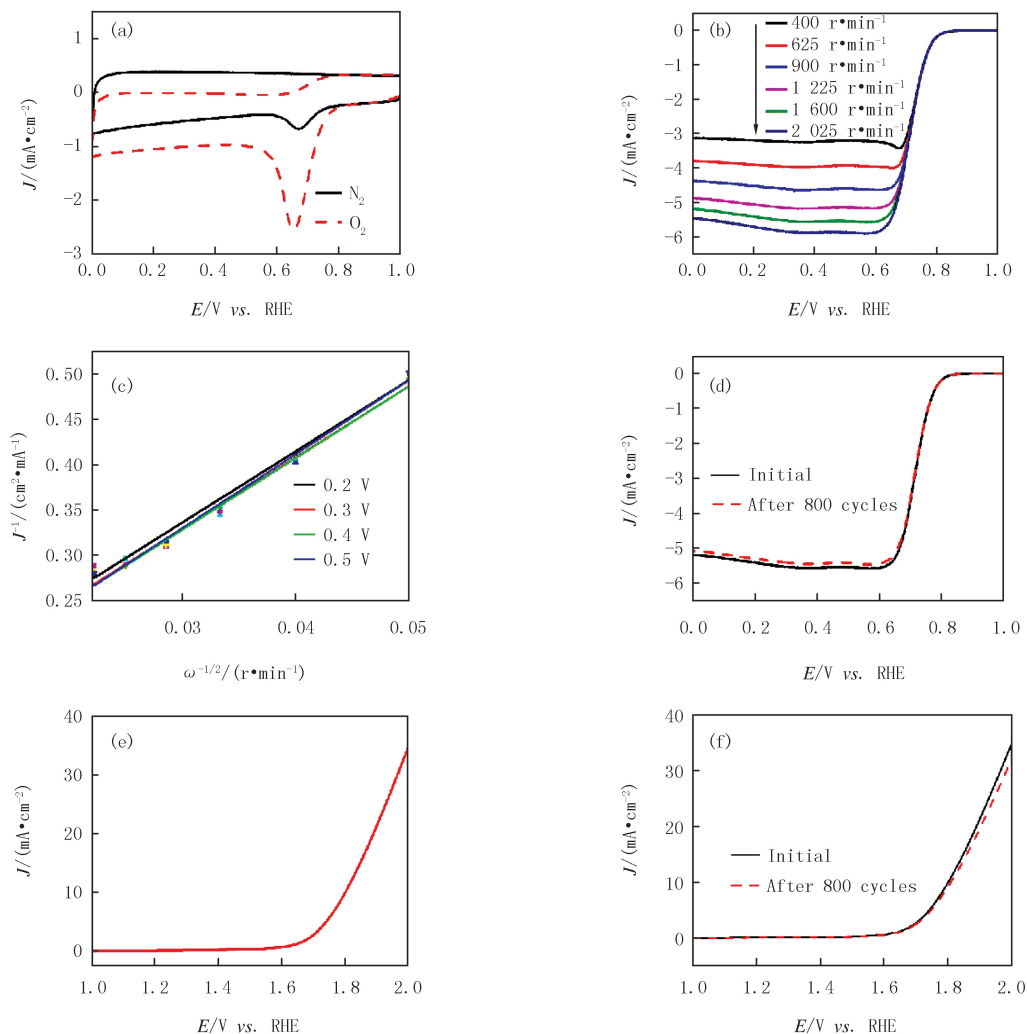


图5 在氮气或氧气饱和的0.1 mol/L KOH溶液中, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料的CV图(a),不同转速下, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的ORR极化曲线(b),不同电位下, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的K-L曲线图(c),800次循环前后的ORR活性比较(d),1 600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ OER的极化曲线图(e),800次循环前后的OER活性比较(f)

Fig. 5 CV curves of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ in N_2 or O_2 -saturated 0.1 mol/L KOH solution(a),ORR polarization curves of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ at different rotating speeds(b),K-L plots of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ at different electrode potentials(c),ORR curves of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ before and after cycling 800 cycles(d),OER polarization curves of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ before and after cycling 800 cycles (f)

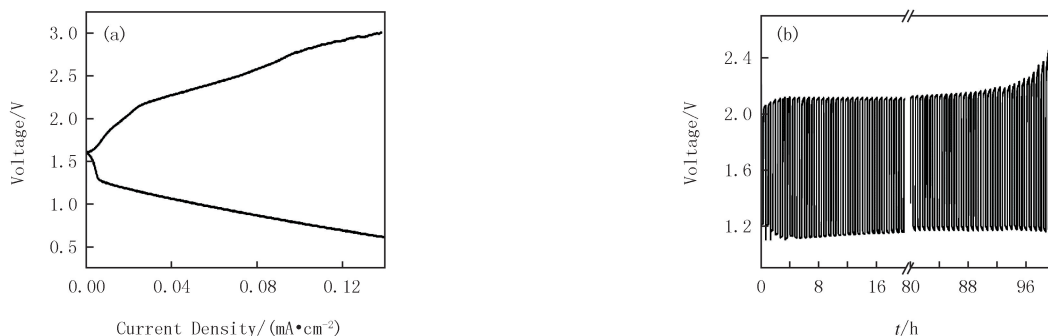


图6 以 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 为催化剂的锌-空气电池充放电极化曲线(a)和锌空气电池在5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的恒流充放电循环(b)

Fig. 6 Polarization curves of the Zn-air battery using the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ as catalyst(a) and Galvanostatic charge-discharge cycling at a current density of 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)

4 结 论

通过原位自组装方法设计合成了一种类石榴状结构 $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 纳米复合材料,该材料经电化学测试表现出优良的氧还原/氧析出反应双功能催化活性和稳定性.这些优异性能主要归因于所合成复合材料结构的特殊性,其类石榴皮及内膜的 ZIF-8 三维多孔结构,不仅可以呈良好分散石榴籽状的 Co_3O_4 纳米粒子串联固定,促进催化活性中心间的电荷传输与物质迁移,并且其限域作用可有效遏制 Co_3O_4 纳米粒子在催化过程中的团聚发生.本文研究拓宽了 MOFs 材料在双功能电催化剂中的应用形式,有利于促进新型 MOFs 基电催化材料的设计合成与性能探索.

参 考 文 献

- [1] ZHOU T P,ZHANG N,WU C Z,et al.Surface/interface nanoengineering for rechargeable Zn-air batteries[J].Energy & Environmental Science,2020,13(4):1132-1153.
- [2] LIANG Z Z,WANG H Y,ZHENG H Q,et al.Porphyrin-based frameworks for oxygen electrocatalysis and catalytic reduction of carbon dioxide[J].Chemical Society Reviews,2021,50(4):2540-2581.
- [3] ZHOU M,BAO S J,BARD A J.Probing size and substrate effects on the hydrogen evolution reaction by single isolated Pt atoms,atomic clusters,and nanoparticles[J].Journal of the American Chemical Society,2019,141(18):7327-7332.
- [4] WANG H F,TANG C,ZHANG Q.A review of precious-metal-free bifunctional oxygen electrocatalysts:rational design and applications in Zn-Air batteries[J].Advanced Functional Materials,2018,28(46):1803329.
- [5] SUN W,WANG F,ZHANG B,et al.A rechargeable zinc-air battery based on zinc peroxide chemistry[J].Science,2021,371(6524):46-51.
- [6] HOPKINS B J,CHERVIN C N,LONG J W,et al.Projecting the specific energy of rechargeable zinc-air batteries[J].ACS Energy Letters,2020,5(11):3405-3408.
- [7] FU J,LIANG R L,LIU G H,et al.Recent progress in electrically rechargeable zinc-air batteries[J].Advanced Materials,2019,31(31):1805230.
- [8] LUO M H,SUN W P,XU B B,et al.Interface engineering of air electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries[J].Advanced Energy Materials,2021,11(4):2002762.
- [9] ZHU X F,HU C G,AMAL R,et al.Heteroatom-doped carbon catalysts for zinc-air batteries:progress,mechanism,and opportunities[J].Energy & Environmental Science,2020,13(12):4536-4563.
- [10] FU J,CANO Z P,PARK M G,et al.Electrically rechargeable zinc-air batteries:progress,challenges,and perspectives[J].Advanced Materials,2017,29(7):1604685.
- [11] ZHANG S L,GUAN B Y,LU X F,et al.Metal atom-doped Co_3O_4 hierarchical nanoplates for electrocatalytic oxygen evolution[J].Advanced Materials,2020,32(31):2002235.
- [12] BAI Z Y,LI S S,FU J,et al.Metal-organic framework-derived Nickel Cobalt oxysulfide nanocages as trifunctional electrocatalysts for high efficiency power to hydrogen[J].Nano Energy,2019,58:680-686.
- [13] VOORHEES P W.The theory of Ostwald ripening[J].Journal of Statistical Physics,1985,38(1):231-252.
- [14] CHALLA S R,DELARIVA A T,HANSEN T W,et al.Relating rates of catalyst sintering to the disappearance of individual nanoparticles during Ostwald ripening[J].Journal of the American Chemical Society,2011,133(51):20672-20675.
- [15] HANSEN T W,DELARIVA A T,CHALLA S R,et al.Sintering of catalytic nanoparticles:particle migration or Ostwald ripening[J].Accounts of Chemical Research,2013,46(8):1720-1730.
- [16] BERA R K,PARK H,RYOO R. Co_3O_4 nanosheets on zeolite-templated carbon as an efficient oxygen electrocatalyst for a zinc-air battery [J].Journal of Materials Chemistry A,2019,7(16):9988-9996.
- [17] LI M H,CHEN J X,WU W W,et al.Oxidase-like MOF-818 nanozyme with high specificity for catalysis of catechol oxidation[J].Journal of the American Chemical Society,2020,142(36):15569-15574.
- [18] XIA B Y,YAN Y,LI N,et al.A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst[J].Nature Energy,2016,1:15006.
- [19] NAM D H,SHEKHAH O,LEE G,et al.Intermediate binding control using metal-organic frameworks enhances electrochemical CO_2 reduction[J].Journal of the American Chemical Society,2020,142(51):21513-21521.
- [20] WANG W T,BATOOL N,ZHANG T H,et al.When MOFs meet MXenes:superior ORR performance in both alkaline and acidic solutions[J].Journal of Materials Chemistry A,2021,9(7):3952-3960.
- [21] ZHANG W N,LIU Y Y,LU G,et al.Mesoporous metal-organic frameworks with size-, shape-, and space-distribution-controlled pore structure[J].Advanced Materials,2015,27(18):2923-2929.
- [22] THOMAS M,ILLATHVALAPPIL R,KURUNGOT S,et al.Graphene oxide sheathed ZIF-8 microcrystals:engineered precursors of ni-

- trogen-doped porous carbon for efficient oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(43):29373-29382.
- [23] LIU G, XU Y, HAN Y D, et al. Immobilization of lysozyme proteins on a hierarchical zeolitic imidazolate framework (ZIF-8)[J]. *Dalton Transactions (Cambridge, England)*, 2017, 46(7):2114-2121.
- [24] BAI Z Y, HENG J M, ZHANG Q, et al. Rational design of dodecahedral $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ hollowed-out nanocages as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(34):1802390.
- [25] WANG Z C, XU W J, CHEN X K, et al. Defect-rich nitrogen doped $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ porous nanocubes enable high-efficiency bifunctional oxygen electrocatalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33):1902875.
- [26] LUO S J, LI X M, ZHANG B H, et al. MOF-derived $\text{Co}_3\text{O}_4@NC$ with core-shell structures for N_2 electrochemical reduction under ambient conditions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(30):26891-26897.
- [27] MA L T, CHEN S M, PEI Z X, et al. Flexible waterproof rechargeable hybrid zinc batteries initiated by multifunctional oxygen vacancies-rich cobalt oxide[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8):8597-8605.
- [28] GONG K, DU F, XIA Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. *Science*, 2009, 323(5915):760-764.
- [29] WANG L, YIN F X, YAO C X. N-doped graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in an alkaline electrolyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28):15913-15919.
- [30] REN D Z, YING J, XIAO M L, et al. Hierarchically porous multimetal-based carbon nanorod hybrid as an efficient oxygen catalyst for rechargeable zinc-air batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(7):1908167.
- [31] MASA J, BATCHELOR-MCAULEY C, SCHUHMAN W, et al. Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation[J]. *Nano Research*, 2014, 7(1):71-78.
- [32] HUANG H, FENG X, DU C C, et al. High-quality phosphorus-doped MoS_2 ultrathin nanosheets with amenable ORR catalytic activity[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2015, 51(37):7903-7906.
- [33] JIAO W L, CHEN C, YOU W B, et al. Hollow palladium-gold nanochains with periodic concave structures as superior ORR electrocatalysts and highly efficient SERS substrates[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(18):1904072.

Design and synthesis of pomegranate-like $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ nano-electrocatalysts for oxygen reduction/evolution reactions

Bai Zhengyu, Qin Jin, Zhang Yan, Yuan Yang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxing 453007, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have received widespread applications in energy storage, catalytic materials and other fields owing to the significant characteristics of adjustable architectures, multivariate ordered components etc. Over the years, various reports focus on the MOFs derived electrocatalysts preparations by calcining MOF precursors at high temperature. However, high temperature processes will easily lead to the destruction of ordered pores structures as well as the loss of catalytic active components. In this paper, pomegranate-like $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ electrocatalyst was prepared by using in situ self-assemble strategy for the sake of effectively catalyzing both the oxygen reduction and evolution. Morphology characterizations exhibit that the porous framework of ZIF-8 is retained, besides Co_3O_4 nanoparticles as active components are stably dispersed in the interior of ZIF-8 with the shape of "pomegranate seeds". The pomegranate-like $\text{Co}_3\text{O}_4@ZIF-8$ was further used as the cathode catalyst in zinc-air battery and testing at $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, showing that the battery can be cycled over 100 h without visible voltage losses during both discharged and charged processes. This study provides a neoteric idea for the design and synthesis of novel bifunctional catalytic materials and also establishes an experimental basis for the development of electrocatalytic materials derived from MOFs without calcination.

Keywords: bifunctional electrocatalysts; oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction; metal-organic frameworks; zinc-air battery

本期专家介绍



白正宇,河南师范大学化学化工学院教授,博士,博士生导师,国家优秀青年基金获得者,河南省高校科技创新团队带头人.主要研究方向为绿色新能源纳米结构材料、新型能量或物质转化电催化剂,包括燃料电池、金属-空气电池、二氧化碳和氮气还原等电催化材料的绿色仿生合成及性能研究.主持国家优秀青年基金、面上项目、青年基金等国家项目 3 项,主持河南省高校科技创新团队支持计划、河南省基础与前沿技术研究等省部级项目 4 项.在 *Nat Commun*, *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Adv Energy Mater*, *Adv Funct Mater* 等国际刊物上发表 SCI 收录论文 80 余篇,3 篇为 ESI 高被引论文,4 篇为封面论文.研究成果分别被 *Nature Review Materials* 作为研究亮点专题报道、受邀在 Wiley 等官方网站进行视频报道.获授权发明专利 12 件.受邀在国际和全国学术会议作邀请或主题报告 8 次.2018 年获第四届国际电化学科学与技术大会(EEST2018)“杰出青年学者”称号.

杨红生,中国科学院海洋研究所研究员,博士,博士生导师.现任中国科学院海洋研究所/烟台海岸带研究所常务副所长.兼任中国海洋湖沼学会副理事长、秘书长,中国自然资源学会副理事长,中国海洋湖沼学会棘皮动物分会理事长等.长期从事养殖生态学、海参遗传育种与养殖、海洋牧场建设等研究.2009 年入选“新世纪百千万人才工程”国家级人选和“山东省有突出贡献的中青年专家”,2015 年入选泰山学者特聘专家,2016 年入选山东省智库岗位专家,2017 年任农业部海洋牧场建设专家咨询委员会副主任/委员,2018 年入选“渔业科技创新领军人才”等,2021 年入选国家生态环境保护领军人才.并担任《海洋科学》主编、*Aquaculture and Fisheries* 副主编、*Korean Journal of Malacology* 编委、*Journal of Ocean University of China (English Edition)* 编委等.曾获山东省技术发明奖一等奖 1 项(2011)、山东省科技进步奖一等奖 2 项(2005、2014)、中国科学院科技促进发展奖 1 项(2017).



余国营,河南师范大学卓越人才特聘教授,博士,博士生导师,河南师范大学生命科学学院院长,河南省-科技部共建细胞分化调控国家重点实验室培育基地主任,国家肺纤维化生物学学科创新引智基地(111 计划)主任.中国科学院“百人计划”,河南省卫生计生科技创新人才“51282”工程专家,河南省呼吸学科重点学科学术带头人,中国细胞生物学学会理事.自 2005 年以来,一直在美国匹兹堡大学、耶鲁大学从事特发性肺纤维化及肺癌发病机理和治疗对策的应用基础研究.主持美国 NIH 基金项目、国家重点研发项目和科技部新冠肺炎应急攻关专项等项目,在 *Nature Medicine*, *PNAS*, *AJRCCM*, *EMBO*, *AJP*, *Cancer Research* 等杂志发表论文 80 余篇.获得美国专利授权 11 件,中国专利受理 1 件.曾获中国科协青年科学家奖、国际肺与气道纤维化组织青年科学家奖、肺纤维化基金会 Albert 科学家成就奖.