

材料研发

引文格式:蓝公家,杨涛,韩治成,等.碱性燃料电池氧还原二维Co基催化剂制备与性能研究[J].中国有色冶金,2025,54(2):84-95.

LAN Gongjia, YANG Tao, HAN Zhicheng, et al. Preparation and performance of two-dimensional Co-based catalysts for oxygen reduction in alkaline fuel cells[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 84-95.

碱性燃料电池氧还原二维Co基催化剂制备与性能研究

蓝公家, 杨涛, 韩治成, 温国胜, 张城, 李艳平, 严大洲

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 碱性燃料电池,由于其能量转换效率高、工作温度相对较低、绿色无污染等优点,近年来备受关注。然而,阴极的氧还原反应动力学缓慢是碱性燃料电池的关键限制因素,开发应高活性、稳定和低成本氧还原反应催化剂具有重要意义。本研究以不同比例的钴锌双金属为金属源,将前驱体直接热解制备了一种新型二维片状结构的钴基催化剂,记为Co@NC-L-Co_xZn_y。采用SEM、TEM、SAED、EDS-Mapping、XRD、XPS、BET、ICP-MS和Raman等分析技术表征了催化剂的形貌结构,在碱性环境中测试了Co@NC-L-Co_xZn_y的电化学性能。结果表明,Co@NC-L-Co₃Zn₁呈现出叶片状结构,具有优异的电催化活性与稳定性,在0.1 mol/L KOH电解液中初始电压(E_{on-set})和半波电位($E_{1/2}$)分别为0.918 V和0.853 V,计时电流法运行10 000 s后维持初始电流的87.3%,其性能与商用催化剂20wt% Pt/C相当。

[关键词] 金属有机框架;二维片状结构;碱性燃料电池;钴基催化剂;氧还原反应

[中图分类号] **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2025)02-0084-12

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.009

0 引言

碱性燃料电池具有能量转换效率高、工作温度相对较低、绿色无污染等优点^[1],近年来成为科研工作者的研究热点。碱性燃料电池在阴极上发生氧化还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR),氧还原反应需经历多步质子耦合电子的转移过程($O_2 \rightarrow H_2O$),其四电子转移过程中存在较高的活化能

垒,反应动力学缓慢,导致显著的反应过电位^[2]。当前,铂(Pt)基催化剂虽然具有高活性和稳定性,但Pt基贵金属的资源稀缺性、成本高昂和抗中毒能力差等问题,严重制约其大规模应用。因此,开发兼具高活性、长寿命且具有成本效益的ORR催化剂是碱性燃料电池的核心关键^[3]。

金属有机框架(Metal organic frameworks, MOFs)是由金属离子作为中心轴和有机配体作为连接体而构成的一类多孔材料^[4]。作为一种新型多孔材料,MOFs具有结构可设计性、较大的比表面积、高孔隙率和规则的孔道结构等特点,其在制备ORR催化剂方面取得了很大的进步^[5]。其中,二维ZIFs结合了二维材料和MOFs的各自特点,具有二维材料的片状结构和MOFs规则的孔道结构等优点^[6],使得其在电催化等领域的研究备受青睐。例如,Huo和Zheng等^[7]合成了具有片状核壳结构的前驱体ZIF-L-Zn@ZIF-L-Co,将前驱体ZIF-L-Zn@ZIF-L-Co热解之后,得到了异质外延生长的

[收稿日期] 2024-10-20 [修订日期] 2024-12-05

[录用日期] 2024-12-08 [出版日期] 2025-04-01

[第一作者] 蓝公家(1988—),男,黑龙江宝清人,博士,工程师,研究方向为电池与电解池领域新能源材料。

[通信作者] 杨涛(1989—),男,四川南充人,博士,高级工程师,研究方向为新能源材料。

[基金项目] 中国五矿集团有限公司科技专项计划项目“绿色氢能制备与存储关键技术及装备”(2021ZXAO3);中国恩菲工程技术有限公司自研项目“PEM电解水析氧催化剂的微结构设计 with 性能调控研究”(YZ2383)。

催化剂 HM-Co@NC (Heteroepitaxially MOFs derived Co, N co-doped Carbon catalyst), HM-Co@NC 在 0.1 mol/L KOH 中初始电压和半波电位分别为 0.998 V 和 0.905 V, 超过商用化 Pt/C 催化剂。然而, 有关二维结构 ZIFs 衍生的催化剂仍然存在一些问题: ①合成催化剂步骤相对复杂, 其制备工艺需要进一步优化; ②催化剂中单个活性位点的催化活性不高, 即催化剂的本征活性需要进一步优化提高。

基于以上考虑, 本研究采用“一锅法”开发了钴-锌双金属 ZIFs-L 作为前驱体, 命名为 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$, $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ 具有 Co-ZIF-L 和 Zn-ZIF-L 的各自优点 (Co-ZIF-L 的碳化材料具有 Co-N-C 活性位点, Zn-ZIF-L 中 Zn 的挥发构筑缺陷)。前驱体 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ 热解得到催化剂 Co@NC-L- Co_xZn_y , 本文研究了前驱体中 Co 元素与 Zn 元素的比例对其催化活性的影响, 同时也分析了催化剂的活性位点。

1 实验介绍

1.1 材料与试剂

六水合硝酸钴 (分析纯, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六

水合硝酸钴 (分析纯, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 购买于阿拉丁试剂公司; 2-甲基咪唑 (分析纯, 2-MeIM) 购买于伊诺凯试剂有限公司; 聚全氟磺酸乙烯 (Nafion 5wt%, D-520, Dupont)、Pt/C 催化剂 (20wt%) 购于苏州晟尔诺科技有限公司。

1.2 前驱体及催化剂的制备

前驱体 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ 的合成方法如下所述^[8]。首先将 5.2 g 2-甲基咪唑溶解于 100 mL 去离子水中形成溶液 A; 一定质量 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 100 mL 去离子水中形成溶液 B, Co^{2+} 与 Zn^{2+} 的物质的量比分别为 1:0、6:1、3:1、1:1、0:1, 其具体组成见表 1; 金属离子与 2-甲基咪唑的物质的量比为 1:8, 将溶液 B 缓慢逐滴滴加至溶液 A 中, 室温下充分搅拌反应 24 h; 反应完毕, 将溶液在 35 ℃ 静置 2 h, 使用去离子水洗涤, 然后在 10 000 r/min 条件下进行离心 (台式高速离心机, 型号 SIGMA 3K15, 曦玛离心机 (扬州) 有限公司), 最后将样品在 60 ℃ 烘箱干燥, 得到粉末状固体记为 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$, 其中 x 和 y 为合成前驱体原料中的 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 的物质的量整数比例。催化剂合成示意图如图 1 所示。

表 1 制备前驱体 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ 的原料比例

Table 1 The preparation of $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ diagram on the amount

前驱体	2-甲基咪唑/g	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$
$\text{Co}_1\text{Zn}_0\text{-BMZIF-L}$	5.200 0	2.304 1	0
$\text{Co}_6\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$	5.200 0	1.974 9	0.336 5
$\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$	5.200 0	1.728 1	0.588 8
$\text{Co}_1\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$	5.200 0	1.152 1	1.177 6
$\text{Co}_0\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$	5.200 0	0	2.355 1

制备催化剂 Co@NC-L- Co_xZn_y 的方法如下所述。将上述制备的前驱体 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ 置于瓷舟中放入管式炉 (型号 BTF-1400C-III Φ 80, 安徽贝意克设备技术有限公司), 在流动 N_2 气氛保护下以升温速率 5 ℃/min 从室温加热至 900 ℃, 保持 900 ℃ 热解碳化 2 h, 待管式炉冷却至室温后取出, 得到催化剂记为 Co@NC-L- Co_xZn_y , 其中 x 和 y 是合成前驱体原料中 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 物质的量整数比例。

1.3 物理表征与测试

扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, SU-8020, Japan, 加速电压 10 kV) 和透射电子显微镜 (TEM-

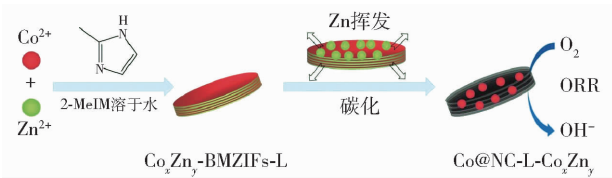


图 1 二维片状结构催化剂

Co@NC-L- Co_xZn_y 的合成示意图

Fig.1 Schematic illustration of preparation Co@NC-L- Co_xZn_y from $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$

2100F 或 JEM-1011, Japan, 加速电压 100 kV) 用于表征催化剂的形貌结构, TEM 配备的能量色散光谱

(EDS)用于表征材料的元素分布(EDS-Mapping);X-射线衍射(XRD, D/max 2500, Japan)用于表征催化剂的晶体结构参数, XRD 扫描范围 $5 \sim 80^\circ$, 扫描速度 2° min^{-1} ; X 射线光电能谱(XPS, ESCALAB 250XI, Thermo Fisher Scientific, VG Co. Ltd)用于表征催化剂的元素价态和化学组成等, X 射线光电能谱仪采用 200 W 功率的 Al-K α 作为单色器 X 射线源;拉曼光谱(Raman spectroscopy, LabRAM HR Evolution, HORIBA Scientific, France)用于表征催化材料的缺陷和石墨化程度, 拉曼光谱仪使用 Ne-He 作为激光源, 激发波长为 $\lambda_{\text{excitation}} = 532 \text{ nm}$; 利用氮气吸附法(Micromeritics ASAP 2460 Physisorption Analyzer, NOVA3200e and autosorb iQ, USA)测定样品的比表面积(BET)、孔体积、孔径分布(用 DFT 方法对脱附数据进行分析);电感耦合等离子体-质谱仪(美国安捷伦 Agilent 7800 ICP-MS)用于检测前驱体和催化剂中金属元素含量, ICP-MS 冷却气流量为 15 L/min, RF 功率为 1 550 W, 分辨率为 $0.8 \pm 0.1 \text{ amu}$ 。

1.4 催化剂电化学性能测试

通过 CV(伏安循环)和 LSV(线性伏安循环)来测试所制备催化剂的 ORR 性能。利用三电极体系, 通过计算机控制的电化学工作站(CHI-760e, 上海辰华仪器有限公司)配套旋转圆盘电极(RDE, 日本 ALS)进行 CV 和 LSV 测试实验。以负载催化剂的玻璃碳电极为工作电极, 以 Pt 丝为对电极, 以 Hg/HgO 为参比电极($E_{\text{Hg/HgO}}^\ominus = 0.098 \text{ V}$)。

制备工作电极的方法如下所述。实验之前, 使用三氧化二铝抛光粉对玻璃碳电极进行打磨, 打磨完毕, 用乙醇水溶液超声洗干净。称取 5 mg 的催化剂于离心管中, 向其中依次加入 270 μL 去离子水、200 μL 异丙醇和 30 μL 的 Nafion (5wt%), 再超声分散 60 min 以上获得催化剂的分散液。取 15 μL 的上述分散液滴涂到打磨好的玻璃碳电极表面上(催化剂的负载量约为 $765 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), 自然晾干 12 h 后, 得到制备好的工作电极。

进行电化学测试前, 通过 CV 方法充分活化催化剂材料, 进而除去吸附的 O_2 和不稳定物质对电化学测试的影响。充分活化之后, 向测试的电解液中分别通入 O_2 和 N_2 约 30 min, 使得电解液分别为 O_2 饱和状态和无 O_2 状态。测试的电解液环境为 0.1 mol/L KOH (pH = 13); CV 测试的扫描速度为 50

mV/s; LSV 测试的扫描速度为 5 mV/s, 转速分别为 2 500、2 000、1 600、1 200、900、500 r/min。扫描窗口为 (0.2, -1) V。

所有 CV 和 LSV 的电极电势都通过 Nernst 方程^[9]将其转化为可逆氢电极电势(RHE, Reversible Hydrogen Electrode), 见式(1)。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059\text{pH} + E_{\text{Hg/HgO}}^\ominus \quad (1)$$

式中: E_{RHE} 为可逆氢电极电势, V; $E_{\text{Hg/HgO}}$ 为 Hg/HgO 参比电极上测试的实验电势, V; $E_{\text{Hg/HgO}}^\ominus$ 为 Hg/HgO 在室温下的标准电势, 0.098 V。

计时电流法($i-t$, chronoamperometric response)是测试催化剂的稳定性和甲醇耐受性的重要手段, 其通过在电极上给定一个恒定值的电压, 分析电流随时间的变化曲线。 $i-t$ 测试的初始电压为 -0.1 V, 转速为 1 600 r/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y 的表征

对所制备的催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y 和相应前驱体采用 SEM、TEM、HR-TEM、Mapping 表征其形貌和结构(图 2 和图 3)。图 2(a) 和 2(c) 是前驱体 Co₃Zn₁-BMZIF-L 的 SEM 图和 TEM 图, 可以看出其呈现出规整的叶片状结构, 相应的催化剂 Co@NC-L-Co₃Zn₁ 的 SEM(图 2(b)) 和 TEM(图 2(d)) 也依然保持着二维片状结构。但是对比前驱体, 相应催化剂的表面变得粗糙, 而且结构存在一定程度的坍塌, 这是由于前驱体在热解过程中 Zn 挥发所导致^[10]。图 3 是前驱体 Co_xZn_y-BMZIFs-L 和其相应催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y 的 SEM 图, 可以看出它们前驱体依然保持规整的二维片状结构, 其相应催化剂结构发生一定程度的坍塌, 这是由于 Zn 挥发以及 ZIF-L 在高温热解过程中材料的骨架收缩所引起。

通过 TEM(图 2(e)) 和 HR-TEM(图 2(f)) 可以看出催化剂 Co@NC-L-Co₃Zn₁ 具有石墨化碳包覆 Co 纳米颗粒的结构, 这种独特的结构形成了多层级孔, 在金属 Co 中心和 N 原子之间形成了紧密的骨架^[11]。进一步, Co@NC-L-Co₃Zn₁ 的 HR-TEM(图 2(g)) 可以看出, Co 纳米颗粒被石墨化碳包裹着, 嵌入内部的 Co 纳米颗粒和外面包围的石墨化碳都显示出清晰的晶格条纹, 分别对应的是 Co 纳米颗粒的面心立方结构(fcc)(JCPDS No.: PDF#

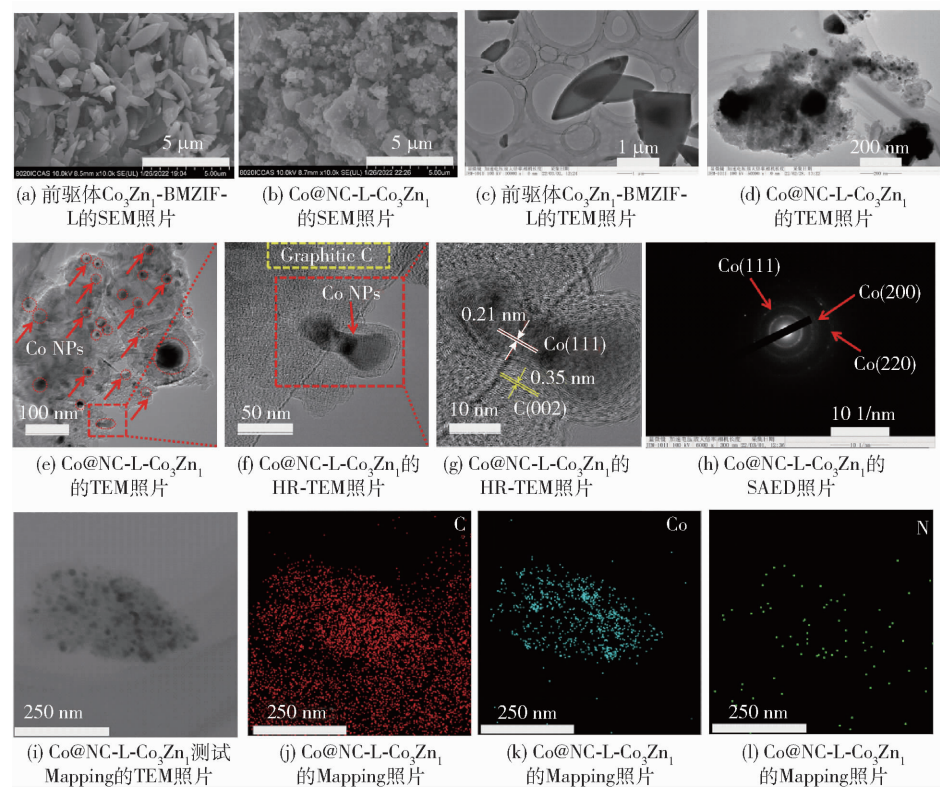


图 2 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$ 及 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 的 SEM、TEM 和 Mapping 照片

Fig.2 SEM, TEM and Mapping images of $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$ and $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$

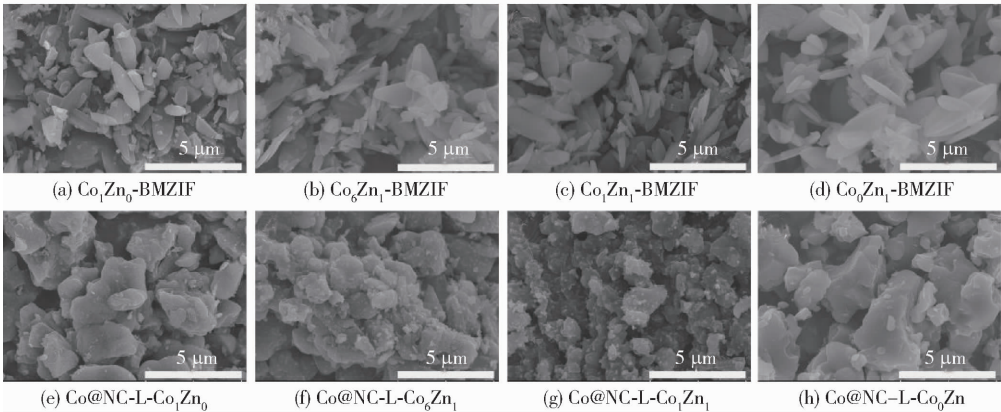


图 3 前驱体 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ 和催化剂 $\text{Co@NC-L-Co}_x\text{Zn}_y$ 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of precursor $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ and catalyst $\text{Co@NC-L-Co}_x\text{Zn}_y$

15-0806)^[12] 的 Co(111) 晶面和石墨化 C(002) 晶面 (JCPDS No. : PDF#01-0640)^[13]。图 2(h) 为 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 的 SAED 图 (选区电子衍射, Selected Area Electron Diffraction), 可以看出其具有典型的多晶衍射环, 证明了 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 具有多晶结构, 而其 Co(111)、Co(200) 和 Co(220) 衍射环与 HR-TEM(图 2(g)) 以及 XRD(图 4(b)) 相一致。Co

@NC-L- Co_3Zn_1 的 Mapping 结果(图 2(i-l)) 更进一步证明了其独特的二维片状结构, 且 Co、N 和 C 元素分布较为均匀。以上结果表明前驱体中 Zn 元素挥发可以抑制 Co 纳米颗粒在热解过程中发生的团聚现象, 促使 Co 纳米颗粒被石墨化碳包覆结构的形成, 这种独特的结构有利于 ORR 催化活性的提高。

为了分析催化剂 $\text{Co@NC-L-Co}_x\text{Zn}_y$ 的晶体结构和表面元素组成,进行了XRD和XPS测试表征(图4)。图4(a)为前驱体 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ 的XRD结果,可以看出前驱体的XRD衍射峰与文献^[14]报道的独特二维片状结构的衍射峰相一致。图4(b)为相应催化剂的XRD结果,可以看出,位于 26.3° 属于石墨化碳 C(002) 的衍射峰(JCPDS No.: PDF#01-0640),其余的三个衍射峰位于 44.2° 、 51.4° 和 75.8° ,分别对应于 *fcc* 结构 Co 纳米颗粒的 Co(111)、Co(200) 和 Co(220) 晶面(JCPDS No.:

PDF#15-0806)^[15]。前驱体 $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{-BMZIFs-L}$ 中 Co 含量增加,催化剂 $\text{Co@NC-L-Co}_x\text{Zn}_y$ 中金属 Co 的衍射峰更明显,这一结果也与图 2(g) 的 HR-TEM 和图 2(h) 的 SAED 结果相一致。

从图 4(c) 可以看出,前驱体 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$ 的 XPS 谱图显示出 5 个明显的特征峰,分别是 C1s (284.83 eV)、N1s (399.15 eV)、O1s (531.90 eV)、Co2p (781.28 eV)、Zn2p (1021.96 eV) 特征峰,而催化剂 $\text{Co@NC-L-Co}_1\text{Zn}_0$ 、 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 、 $\text{NC-Co}_0\text{Zn}_1$ 的 XPS 谱图显示出 C1s、N1s、O1s、Co2p 这 4

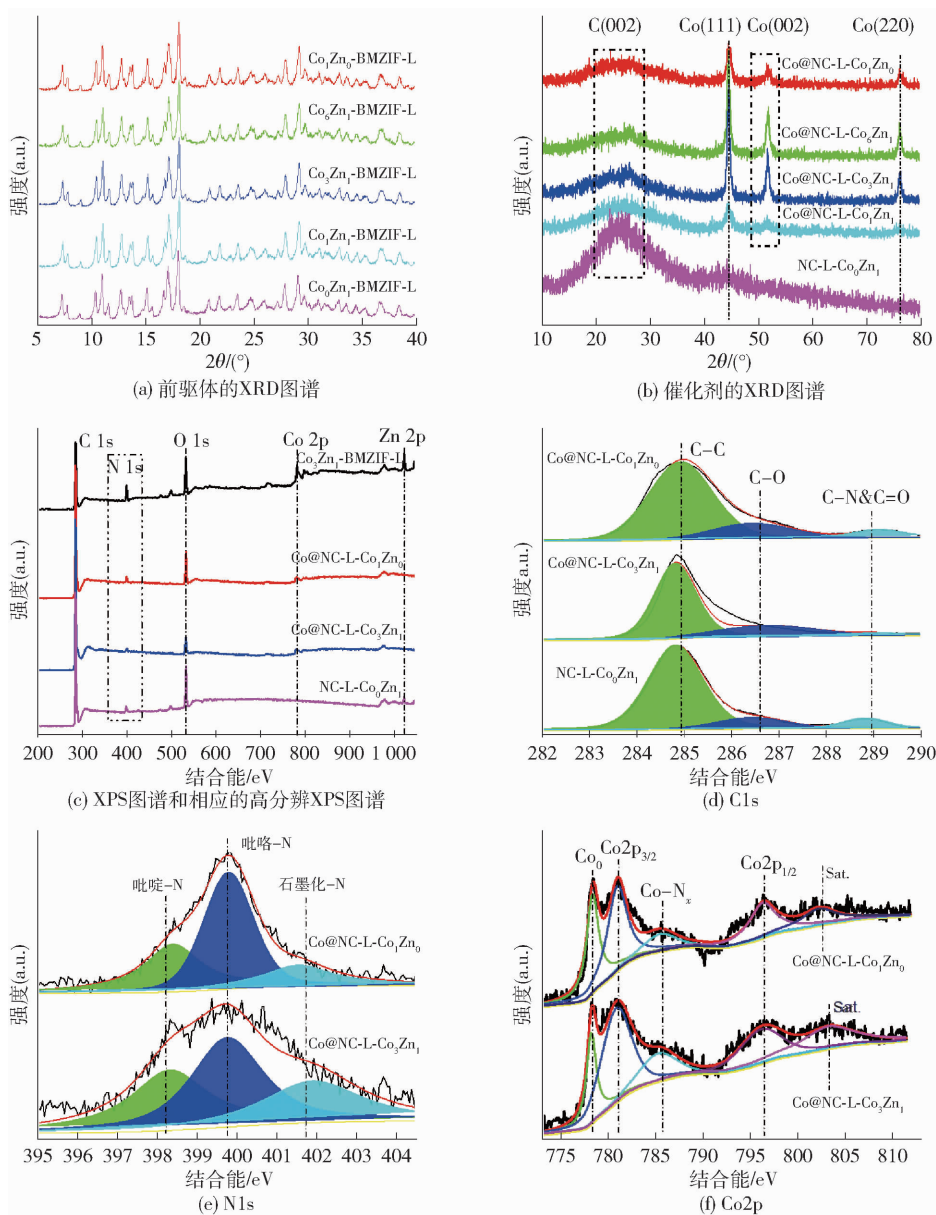


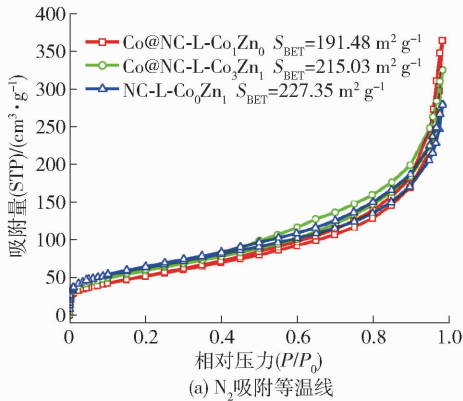
图4 不同催化剂的物理表征

Fig.4 Physical characterizations of different catalysts

个特征峰,前驱体 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$ 中 Zn 元素在解热过程中挥发出去。其原子百分含量和质量百分含量如表 2 和表 3 所示。XPS 的高分辨率 C1s 图谱(图 4(d))显示存在三种结构类型的碳化物,分别为 C-C (284.87 eV)、 C-O (285.61 eV)、 $\text{C-N\&C=O}$ (288.93 eV)^[16]。高分辨 C1s 谱图中 C-C 的拟合峰值最大,证明了催化剂存在石墨化碳的程度较高。而石墨化 C-C 键和 C-N 键的结构会加速质子-电子在质子化过程中的转移^[17]。从图 4(e)可以看出,XPS 的高分辨 N1s 图谱对吡啶-N、吡咯-N 和石墨化-N 进行拟合分峰,分别位于 398.25 eV、399.78 eV、401.82 eV 附近。通常认为吡啶-N 和石墨化-N 能提供孤对电子和 p 电子^[18],吡啶-N 和石墨化-N 这两种结构 N 也被认为是 ORR 催化剂中有效的催化活性位点^[19]。图 4(f)为 $\text{Co@NC-L-Co}_1\text{Zn}_0$ 和 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 的高分辨率 Co2p 图谱,出现了几个主要特征峰 Co^0 、 $\text{Co2p}_{3/2}$ 、 Co-N_x 、 $\text{Co2p}_{1/2}$ 和卫星峰,分别位于 778.22 eV、781.21 eV、786.22 eV、796.41 eV、803.11 eV 附近。而 ORR 催化剂的重要活性位点 Co-ORR 包括 $\text{Co2p}_{3/2}$ 、 Co-N_x 、 $\text{Co2p}_{1/2}$ 。

表 2 通过 XPS 测试得到的前驱体及催化剂中元素含量(原子百分比)

前驱体及催化剂	XPS test(atomic percent, absolutely)					%
	C1s	O1s	N1s	Co2p	Zn2p	
$\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$	70.38	16.43	8.78	2.96	1.45	
$\text{Co@NC-L-Co}_1\text{Zn}_0$	84.92	11.38	2.97	0.74	—	
$\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$	90.90	6.13	2.23	0.75	—	
$\text{NC-L-Co}_0\text{Zn}_1$	82.24	14.18	3.58	—	—	



为进一步分析所制备催化剂的比表面积和多孔结构,实验测定了 77 K 时的 N_2 吸附脱附等温线。从图 5(a)可以看出, $\text{Co@NC-L-Co}_1\text{Zn}_0$ 、 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 和 $\text{NC-L-Co}_0\text{Zn}_1$ 的吸附脱附等温曲线都呈现出滞后环的 IV 型曲线,说明其均存在介孔结构。从表 4 可以看出, $\text{Co@NC-L-Co}_1\text{Zn}_0$ 、 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 和 $\text{NC-L-Co}_0\text{Zn}_1$ 的 S_{BET} (总比表面积)分别为 $191.48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、 $215.03\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 和 $227.35\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 。尽管 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 的 S_{BET} 略低于 $\text{NC-L-Co}_0\text{Zn}_1$,但其介孔比表面积($S_{\text{meso}} = 210.10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)和平均孔径(9.36 nm)更大。由于介孔结构更充分暴露 ORR 催化活性位点,加速氧物种(如 *O 、 *OH 和 *OOH)的传质速度^[20],表明 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 可能具有良好的 ORR 催化活性。图 5(b)所示为 $\text{Co@NC-L-Co}_1\text{Zn}_0$ 、 $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 和 $\text{NC-L-Co}_0\text{Zn}_1$ 的孔径分布,更进一步证明了其具有介孔结构。综合以上结果说明, $\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$ 的孔结构特征更有利于 ORR 催化活性的提高。

表 3 通过 ICP-MS 测试得到的前驱体及催化剂中金属元素含量(质量百分比)

前驱体及催化剂	The metal element content of precursors and catalysts from ICP-MS test	
	(mass percent)	%
$\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$	Co	Zn
$\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{-BMZIF-L}$	15.2	5.3
$\text{Co@NC-L-Co}_1\text{Zn}_0$	20.3	0
$\text{Co@NC-L-Co}_3\text{Zn}_1$	38.7	0
$\text{NC-L-Co}_0\text{Zn}_1$	0	0

表 3 通过 ICP-MS 测试得到的前驱体及催化剂中金属元素含量(质量百分比)

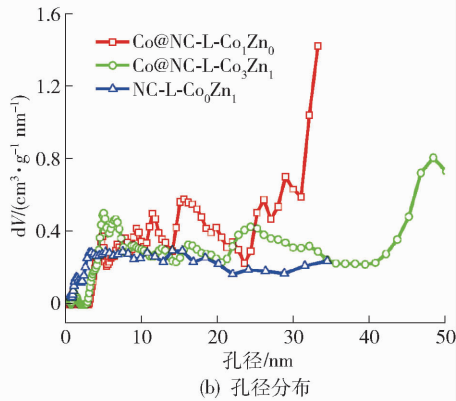


图 5 不同催化剂的 N_2 吸附等温线和孔径分布

Fig. 5 N_2 sorption isotherms and pore size distribution of different catalysts

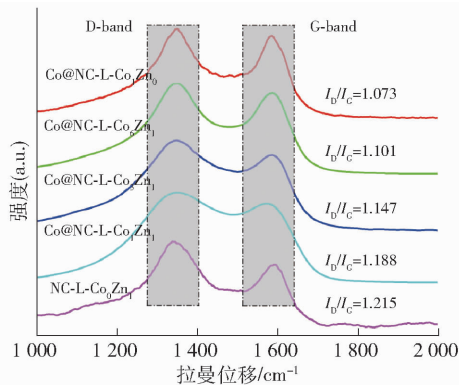
表4 不同催化剂的比表面积和孔结构参数

Table 4 Specific surface area and porous structure parameter of different catalysts

催化剂	比表面积 ^① / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔比表面积 ^② / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔比表面积 ^③ / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积 ^④ / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积 ^④ / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
Co@NC-L-Co ₁ Zn ₀	191.48	0	191.48	0.564	0	1.18
Co@NC-L-Co ₃ Zn ₁	215.03	4.93	210.10	0.503	0.001	9.36
NC-L-Co ₀ Zn ₁	227.35	24.31	203.04	0.432	0.010	7.60

注:①比表面积通过 BET 方法获得;②微孔表面积通过 t -plot 方法得到;③介孔比表面积通过 $S_{\text{Meso}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{Micro}}$ 得到;④孔体积为 $P/P_0 = 0.99$ 时的孔体积。

拉曼光谱是表征材料的缺陷和石墨化程度的重要手段,本实验所制备催化剂的拉曼光谱如图6所示。在 1380 cm^{-1} 附近和 1590 cm^{-1} 附近分别是 Co@NC-L-Co_xZn_y 材料的 D 带和 G 带^[21],D 带和 G 带分别代表着材料的缺陷结构和石墨化结构。通常,通过 D 带和 G 带的峰值强度比 (I_D/I_G) 来评价材料的缺陷程度。从图中可以看出,随着前驱体 Zn 含量的增加, I_D/I_G 比值从 1.073 增大到 1.215。这是由于 Zn 挥发会产生缺陷^[22],前驱体中 Zn 比例增加,其相应的碳化材料 Co@NC-L-Co_xZn_y 的缺陷程度也会增大,相应的 I_D/I_G 比值也会变大。

图6 Co@NC-L-Co_xZn_y的拉曼谱图Fig. 6 The Raman spectra of Co@NC-L-Co_xZn_y

2.2 催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y在碱性环境中的 ORR 性能

在碱性环境中通过测试催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y 的 CV 和 LSV 来评价其 ORR 活性。如图 7 (a) ~ (b) 所示,Co@NC-L-Co₁Zn₀、Co@NC-L-Co₆Zn₁、Co@NC-L-Co₃Zn₁、Co@NC-L-Co₁Zn₁、NC-L-Co₀Zn₁ 和 20wt% Pt/C 的 ORR 峰电位分别为 0.791 V、0.779 V、0.813 V、0.783 V、0.592 V 和 0.844 V。其中,Co@NC-L-Co₃Zn₁ 在系列催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y 中的 ORR 峰电位数最大,表

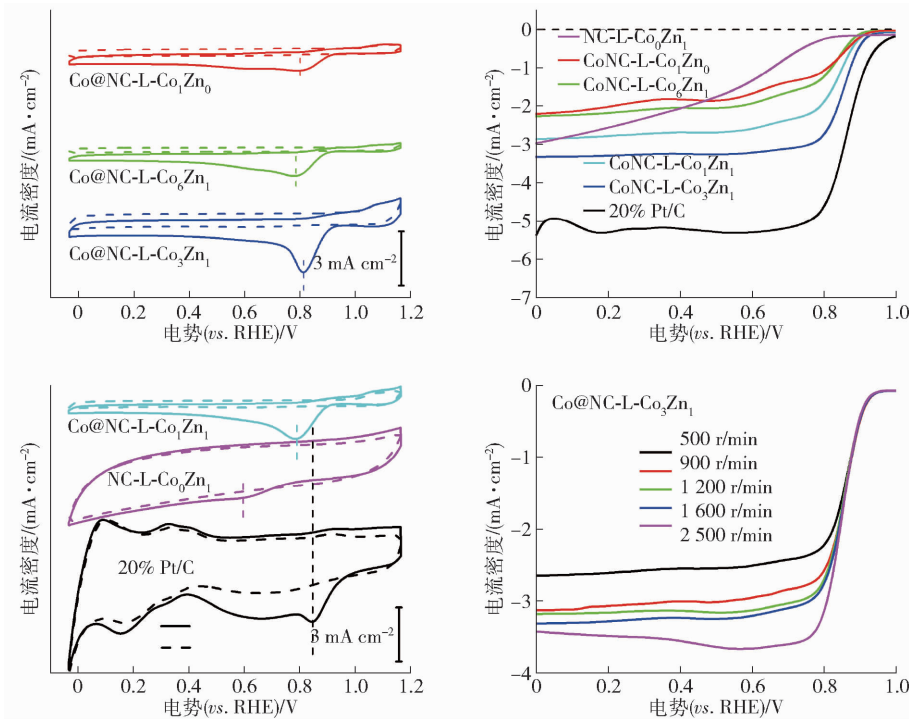
明了 Co@NC-L-Co₃Zn₁ 在碱性环境中也呈现出优异的 ORR 活性。

图 7 (c) 为不同材料在 1600 r/min 条件下的 LSV 曲线。通过 LSV 曲线可以得出相应的初始电压 $E_{\text{on-set}}$ 、半波电位 $E_{1/2}$ 和极限扩散电流密度 j_L (表 5)。由表 5 可以看出,在碱性环境中,催化剂 Co@NC-L-Co₁Zn₀、Co@NC-L-Co₆Zn₁、Co@NC-L-Co₃Zn₁、Co@NC-L-Co₁Zn₁、NC-L-Co₀Zn₁ 和 20wt% Pt/C 的 $E_{\text{on-set}}$ 分别为 0.909 V、0.901 V、0.918 V、0.907 V、0.786 V 和 0.954 V,其 $E_{1/2}$ 分别对应为 0.798 V、0.812 V、0.853 V、0.832 V、0.572 V 和 0.866 V。在系列催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y 中,Co@NC-L-Co₃Zn₁ 的 $E_{\text{on-set}}$ 和 $E_{1/2}$ 更大,且其极限扩散电流密度为 3.322 mA cm^{-2} 。图 7 (d) 和图 8 所示为催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y 在不同转速下 (500 ~ 2500) r/min 的 LSV 曲线,可以看出相应 LSV 曲线中的电流密度随着转速的增加而增大。以上电化学性能测试结果表明,Co@NC-L-Co₃Zn₁ 在碱性环境中具有较优异的 ORR 催化活性,性能接近商用 Pt/C 催化剂,且具有成本效益,展现了其作为碱性燃料电池阴极催化剂材料的应用潜力。

2.3 催化剂 Co@NC-L-Co_xZn_y 的稳定性和甲醇耐受性

在燃料电池的实际应用中,ORR 催化剂的长期稳定性和甲醇耐受性是其规模化应用的重要参数^[23]。ORR 性能测试证明了 Co@NC-L-Co₃Zn₁ 优异的催化活性,因此,本实验测试 Co@NC-L-Co₃Zn₁ 和 20wt% Pt/C 的长期稳定性和甲醇耐受性。

从图 9 (a) 中可知,在 0.1 mol/L KOH 中 $i-t$ 测试持续运行 10000 s 后,Co@NC-L-Co₃Zn₁ 显示出较缓慢的电流衰减,维持初始电流的 87.3%,超过相应 20wt% Pt/C 的 84.5%,说明在碱性环境中,Co@NC-L-Co₃Zn₁ 比 20wt% Pt/C 具有更好的稳定



(a ~ b)不同催化剂的 CV 曲线;(c) 催化剂 Co@ NC-L-Co_xZn_y及 20wt% Pt/C 在 1 600 r/min 转速下的 LSV 曲线;
(d) 在 Co@ NC-L-Co₃Zn₁在(500 ~2 500) r/min 下的 LSV 曲线

图 7 不同催化剂在碱性条件下的 ORR 性能

Fig. 7 ORR performance of different catalysts in 0.1 mol/L KOH

表 5 在碱性环境中催化剂 Co@ NC-L-Co_xZn_y的 ORR 性能参数

Table 5 The ORR properties of Co@ NC-Co_xZn_y in 0.1 mol/L KOH

催化剂	E_{on-set}/V	ORR 峰电位/V	$j_L/(mA \cdot cm^{-2})$	$E_{1/2}/V$
Co@ NC-L-Co ₁ Zn ₀	0.909	0.791	2.201	0.798
Co@ NC-L-Co ₀ Zn ₁	0.901	0.779	2.261	0.812
Co@ NC-L-Co ₃ Zn ₁	0.918	0.813	3.322	0.853
Co@ NC-L-Co ₁ Zn ₁	0.907	0.783	2.858	0.832
NC-L-Co ₀ Zn ₁	0.786	0.592	2.965	0.572
20wt% Pt/C	0.954	0.844	5.437	0.866

性。而且从图 9(b)可以看出,向 0.1 mol/L KOH 中加入 3 M 甲醇,响应电流出现断崖式下降,在 $i-t$ 运行到第 800 s 的时刻,Co@ NC-L-Co₃Zn₁ 材料的响应电流下降到 49.8%,而 20wt% Pt/C 相应的下降到 45.1%。因此,这些结果证明了在碱性环境中 Co@ NC-L-Co₃Zn₁比商用 20wt% Pt/C 具有更好的稳定性和甲醇耐受性。

2.4 催化剂 Co@NC-L-Co₃Zn₁的催化活性机理与结构分析

以 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 为金

属源,将其溶解在去离子水中,然后将 2-甲基咪唑溶解在水溶液中,溶解的 2-甲基咪唑作为有机配体,与金属离子 Co²⁺和 Zn²⁺进行配位形成二维片状结构的双金属 ZIFs,即 Co_xZn_y-BMZIFs-L。以 Co_xZn_y-BMZIFs-L 为前驱体,在氮气氛围下 900 ℃ 热解制备催化剂 Co@ NC-L-Co_xZn_y;前驱体中的 Zn 元素挥发产生了缺陷,而双金属 ZIFs-L 中的 Co 元素、N 元素和 C 元素保留了下来。

采用不同钴锌比例的双金属前驱体制备系列催化剂 Co@ NC-L-Co_xZn_y,通过电化学测试发现催化

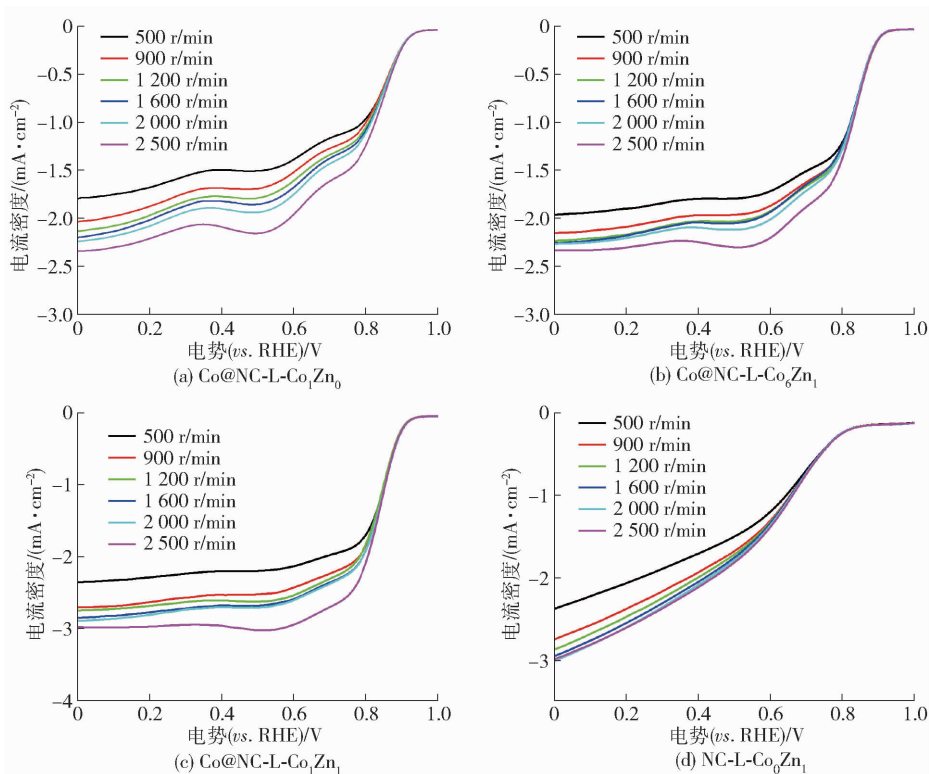


图8 不同催化剂在碱性条件下(500~2 500) r/min的LSV曲线

Fig.8 LSV curves of different catalysts at (500~2 500) r/min in 0.1 mol/L KOH

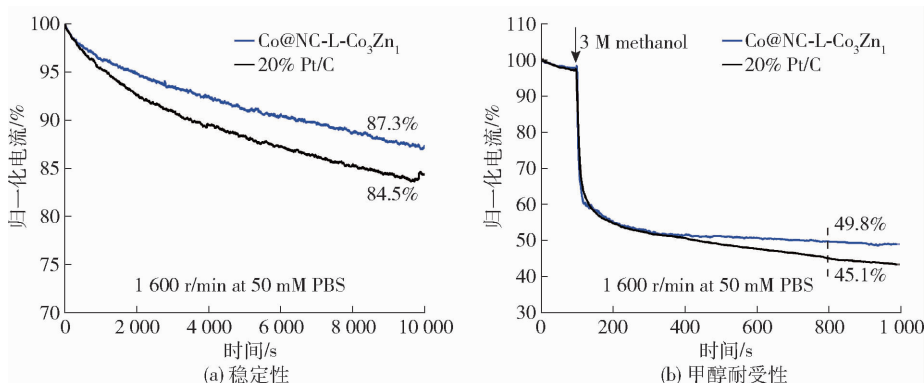


图9 Co@NC-L-Co₃Zn₁和20wt% Pt/C的稳定性和甲醇耐受性

Fig.9 Stability and methanol tolerance for Co@NC-L-Co₃Zn₁ and 20wt% Pt/C

性能最优的是Co@NC-L-Co₃Zn₁催化剂。在碱性环境中,Co@NC-L-Co₃Zn₁初始电压(E_{on-set})、半波电位($E_{1/2}$)和极限扩散电流密度(j_L)分别为0.918 V、0.853 V和3.322 mA cm⁻¹。计时电流法测试,在10 000 s时刻,维持初始电流的84.5%,Co@NC-L-Co₃Zn₁的催化活性和稳定性与商用Pt/C催化剂性能相当。Co@NC-L-Co₃Zn₁优异的催化性能归因于其独特的二维片状结构、较大的比表面积

(215.03 m² g⁻¹)、丰富的活性位点(Co-N_x、吡啶-N和石墨化-N)和较高的石墨化程度($I_D/I_G = 1.147$)。

2.5 催化剂Co@NC-L-Co₃Zn₁的活性比较与成本核算

表6是催化剂Co@NC-L-Co₃Zn₁与文献中已报道的ORR催化剂的活性比较,可以看出,Co@NC-L-Co₃Zn₁的初始电压(E_{on-set})和半波电位($E_{1/2}$)超过了目前文献报道的大多数ORR催化剂的活性,与

商用催化剂 20wt% Pt/C 的性能相当,证明催化剂 Co@ NC-L-Co₃Zn₁在碱性燃料电池产业化应用方面展现出非常好的前景。

表 6 Co@ NC-L-Co₃Zn₁与文献中已报道的 ORR 催化剂的活性比较
Table 6 Comparison with the activity of ORR catalysts reported in the literature

ORR 催化剂	$E_{\text{on-set}}/\text{V}$	$j_{\text{L}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{1/2}/\text{V}$	电解质	扫描速度/ $(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	参考文献
Fe-NC-1%	0.937	5.512	0.897	0.1 mol/L KOH	10	[24]
Co/N-GO	0.920	4.5	0.788	0.1 mol/L KOH	10	[25]
BM ₂ -C ₆ -50 ^T	0.910	5.26	0.84	0.1 mol/L KOH	10	[26]
Co,N-PCL	0.910	5.22	0.846	0.1 mol/L KOH	10	[27]
D-ZIF	0.860	2.31	0.60	0.1 mol/L KOH	5	[28]
20wt% Pt/C	0.954	5.437	0.866	0.1 mol/L KOH	5	本研究
Co@ NC-L-Co ₃ Zn ₁	0.918	3.322	0.853	0.1 mol/L KOH	5	本研究

3 结论

ORR 催化剂对碱性电池阴极的氧化还原反应速度具有关键作用,本文采用“一锅法”开发了钴-锌双金属前驱体 Co_xZn_y-BMZIFs-L,再通过热解得到催化剂 Co@ NC-L-Co_xZn_y,本文研究了前驱体中 Co 元素与 Zn 元素的比例对其催化活性的影响,得到以下主要结论。

1)以去离子水为溶剂,Co²⁺和 Zn²⁺作为金属中心,2-甲基咪唑作为有机配体,通过调整不同钴、锌比例,在室温下直接合成了双金属前驱体 Co_xZn_y-BMZIFs-L,将 Co_xZn_y-BMZIFs-L 在 N₂ 的氛围下 900 ℃ 热解得到催化剂 Co@ NC-L-Co_xZn_y。

2)电化学测试结果表明,当前驱体 Co 与 Zn 的物质的量比为 3:1 时,即催化剂 Co@ NC-L-Co₃Zn₁,电化学性能最优;在 0.1 mol/L KOH 电解液中,Co@ NC-L-Co₃Zn₁ 初始电压 ($E_{\text{on-set}}$) 和半波电位 ($E_{1/2}$) 分别为 0.918 V 和 0.853 V,计时电流法运行 10 000 s 后维持初始电流的 87.3%。该结果说明,Co@ NC-L-Co₃Zn₁ 活性接近商用 Pt/C 催化剂,稳定性和甲醇耐受性甚至超过 Pt/C 催化剂。

3)该催化剂独特的二维片状结构赋予其较大的比表面积和丰富的孔隙率,不仅能够暴漏出更多的活性位点,且有利于反应物和产物的扩散传输,从而提升催化反应的效率。这一研究工作为碱性燃料电池阴极氧还原催化剂的开发应用提供了新的思路和指导意义。

附 1 本文缩写

MOFs:金属有机框架(Metal Organic Frame-

- works)
ZIFs:沸石咪唑框架(Zeolitic Imidazolate Frameworks)
ORR:氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction)
CV:循环伏安法(Cyclic Voltammetry)
LSV:线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry)
SEM:扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope)
TEM:透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope)
HR-TEM:高分辨透射电子显微镜(High-Resolution Transmission Electron Microscope)
XRD:X 射线衍射(X-ray Diffraction)
XPS:X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy)
ICP-MS:电感耦合等离子体-质谱(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)
at. %:原子百分含量(Atomic)
wt. %:质量百分含量(Weight)
RHE:可逆氢电极(Reversible Hydrogen Electrode)
 $E_{\text{on-set}}$:初始电压(On-set Potential)
 $E_{1/2}$:半波电位
 j_{L} :极限扩散电流密度(Diffusion-Limited Current Density)
RDE:旋转圆盘电极(Rotating Disk Electrode)
SAED:选区电子衍射(Selected Area Electron

Diffraction)

EDS:X 射线能谱分析(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)

Mapping:元素映射

2-MeIm;2-甲基咪唑(2-methylimidazole)

JCPDS:粉末衍射标准联合委员会(Joint Committee Powder Diffraction Standards)

fcc:面心立方(face centered cubic)

vs.:参比(versus)

BMZIFs-L:片状结构双金属沸石咪唑框架(Bimetallic Zeolitic Imidazolate Frameworks Leaf)

Co@NC-L:片状结构钴-氮-碳材料(Cobalt@Nitrogen-Carbon Leaf)

BMZIFs:双金属沸石咪唑框架(Bimetallic Zeolitic Imidazolate Frameworks)

[参考文献]

- [1] PENG X, KULKARNI D, HUANG Y, et al. Using operando techniques to understand and design high performance and stable alkaline membrane fuel cells [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1–10.
- [2] ZENG Rui, YANG Yao, FENG Xinran, et al. Nonprecious transition metal nitrides as efficient oxygen reduction electrocatalysts for alkaline fuel cells [J]. *Science Advances*, 2022, 8: 1584.
- [3] BERRETTI E, PAGLIARO M V, GIACCHERINI A, et al. Experimental evidence of palladium dissolution in anodes for alkaline direct ethanol and formate fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 418: 140351.
- [4] WANG Hailong, ZHU Qilong, ZOU Ruqiang, et al. Metal-organic frameworks for energy applications [J]. *Chem*, 2017, 2: 52–80.
- [5] YANG Chao, SHANG Shanshan, GU Qinfen, et al. Metal-organic framework-derived carbon nanotubes with multi-active Fe–N/Fe sites as a bifunctional electrocatalyst for zinc-air battery [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 66: 306–313.
- [6] PENG Haihao, CAO Jiao, XIONG Weiping, et al. Two-dimension N-doped nanoporous carbon from KCl thermal exfoliation of Zn–ZIF–L: Efficient adsorption for tetracycline and optimizing of response surface model [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123498.
- [7] HUO Meiling, SUN Tu, WANG Yanzhi, et al. A heteroepitaxially grown two-dimensional metal-organic framework and its derivative for the electrocatalytic oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 10408–10416.
- [8] XU Xueqing, RAN Feitian, FAN Zhimin, et al. Cactus-inspired bimetallic metal-organic framework-derived 1D–2D hierarchical Co/N-decorated carbon architecture toward enhanced

electromagnetic wave absorbing performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 13564–13573.

- [9] YANG W, CHATA G, ZHANG Y, et al. Graphene oxide-supported zinc cobalt oxides as effective cathode catalysts for microbial fuel cell: High catalytic activity and inhibition of biofilm formation [J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 811–819.
- [10] LIU Xu, WANG Lei, ZHANG Guangying, et al. Zinc assisted epitaxial growth of N-doped CNTs-based zeolitic imidazole frameworks derivative for high efficient oxygen reduction reaction in Zn–air battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 127569.
- [11] XU Yangyang, DENG Peilin, CHEN Guangda, et al. 2D Nitrogen-doped carbon nanotubes/graphene hybrid as bifunctional oxygen electrocatalyst for long-life rechargeable Zn–air Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30: 1906081.
- [12] WANG Tingting, KOU Zongkui, MU Shichun, et al. 2D dual-metal zeolitic-imidazolate-framework-(ZIF)-derived bifunctional air electrodes with ultrahigh electrochemical properties for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1705048.
- [13] YOU Bo, JIANG Nan, SHENG Meili, et al. Bimetal-organic framework self-adjusted synthesis of support-free nonprecious electrocatalysts for efficient oxygen reduction [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 7068–7076.
- [14] ZHANG Chaochao, YANG Hao, ZHONG Dan, et al. A yolk-shell structured metal-organic framework with encapsulated iron-porphyrin and its derived bimetallic nitrogen-doped porous carbon for an efficient oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 9536–9544.
- [15] XUE Wendan, ZHOU Qixing, CUI Xun, et al. Metal-organic frameworks-derived heteroatom-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Nano Energy*, 2021, 86: 106073.
- [16] HUO Meiling, WANG Bin, ZHANG Chaochao, et al. 2D Metal-organic framework derived CuCo alloy nanoparticles encapsulated by nitrogen-doped carbonaceous nanoleaves for efficient bifunctional oxygen electrocatalyst and zinc-air batteries [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25: 12780–12788.
- [17] YANG Wei, DONG Yingying, LI Jun, et al. Templating synthesis of hierarchically meso/macroporous N-doped microalgae derived biocarbon as oxygen reduction reaction catalyst for microbial fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 2530–2542.
- [18] WEI Dacheng, LIU Yunqi, WANG Yu, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties [J]. *Nano Letters*, 2009, 9: 1752–1758.
- [19] LI Yanguang, ZHOU Wu, WANG Hailiang, et al. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7: 394–400.
- [20] LI Xiaoge, GUAN Buyuan, GAO Shuyan, et al. A general dual-

- templating approach to biomass-derived hierarchically porous heteroatom-doped carbon materials for enhanced electrocatalytic oxygen reduction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12: 648 – 655.
- [21] LI Meng, LI Yanwen, YU Xiaolong, et al. Enhancing bioelectricity generation of bio-electrochemical reactors using porous nickel-based composite as effective oxygen reduction catalyst [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 124137.
- [22] SALIBA D, AMMAR M, RAMMAL M, et al. Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 1812 – 1823.
- [23] DAI Ying, CHAN Yingzi, JIANG Baojiang, et al. Bifunctional Ag/Fe/N/C catalysts for enhancing oxygen reduction via cathodic biofilm inhibition in microbial fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 6992 – 7002.
- [24] 叶谢维伊, 郑志平, 匡勤. 二维 ZIF-L 衍生的叶片状 Fe-NC 材料的制备及其氧还原催化性能研究 [J]. *无机盐工业*, 2021, 53(6): 1 – 7.
- YE Xieweiyi, ZHENG Zhiping, KUANG Qin, Preparation of 2D leaf-like Fe-NC materials derived from ZIF-L and study on their oxygen reduction catalytic performance [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(6): 1 – 7.
- [25] 朱军杰, 段纯, 梁彦瑜. 钴-氮共掺杂石墨烯基二维介孔碳纳米材料用于氧还原催化剂 [J]. *化学研究*, 2018, 29(3): 221 – 232.
- ZHU Junjie, DUAN Chun, LIANG Yanyu. Cobalt-nitrogen co-doped graphene-based 2D mesoporous carbon nanomaterials for oxygen reduction catalyst [J]. *Chemical Research*, 2018, 29(3): 221 – 232.
- [26] LI Chenguang, LI Yuting, YAO Zhihui, et al. A mild approach to bimetallic ZIF – derived porous carbons as highly efficient oxygen reduction electrocatalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 6188 – 6196.
- [27] PARK H, OH S, LEE S, et al. Cobalt- and nitrogen-codoped porous carbon catalyst made from core-shell type hybrid metal-organic framework (ZIF-L@ZIF-67) and its efficient oxygen reduction reaction (ORR) activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246: 322 – 329.
- [28] YANG Fan, XIE Jinhao, LIU Xiaoqing, et al. Linker defects triggering boosted oxygen reduction activity of Co/Zn – ZIF nanosheet arrays for rechargeable Zn – Air batteries [J]. *Small* 2021, 17: 2007085.

Preparation and performance of two-dimensional Co-based catalysts for oxygen reduction in alkaline fuel cells

LAN Gongjia, YANG Tao, HAN Zhicheng, WEN Guosheng, ZHANG Cheng, LI Yanping, YAN Dazhou
(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Alkaline fuel cells have attracted much attention in recent years due to their high energy conversion efficiency, relatively low operating temperature, and green green environment-friendly advantages. However, the sluggish kinetics of oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode is a key limiting factor for alkaline fuel cells. It is of great significance to develop ORR catalysts with high activity, stability and low cost. In this study, a novel cobalt-based catalyst with two-dimensional leaf structure, denoted as Co@NC-L-Co_xZn_y, was prepared by direct pyrolysis of precursors with different proportions of Cobalt-Zinc bimetallic as metal sources. The morphology and structure of the catalysts were characterized by SEM, TEM, SAED, EDS-Mapping, XRD, XPS, BET, ICP-MS, and Raman. The electrochemical performance of Co@NC-L-Co_xZn_y was tested in an alkaline environment. The results show that Co@NC-L-Co₃Zn₁ exhibits a leaf-like structure with excellent electrocatalytic activity and stability. The $E_{\text{on-set}}$ and $E_{1/2}$ in 0.1 mol/L KOH electrolyte are 0.918 V and 0.853 V, respectively. After running for 10 000 s by chronoamperometry ($i-t$), 87.3% of the initial current is maintained, and its performance is comparable to that of commercial catalytic material 20wt% Pt/C.

Key words: metal-organic frameworks; two-dimensional leaf structure; alkaline fuel cells; Co-based catalysts; oxygen reduction reaction