

MOF(Co)/功能化石墨烯制备高效 Co-N-C 型氧还原催化剂研究

樊 荣 薛建军* 赵 媛 赵清清 陈志雄 李京修 杨 林 郝亚楠

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

摘 要 以六水合硝酸钴为金属源, 苯并咪唑为有机配体, 对苯二胺改性氧化石墨烯(PGO)为碳载体, 采用一步溶剂热法合成金属有机骨架(MOF)-PGO 前躯体, 经过高温处理制备了多孔 Co-N-PGO 催化剂。采用比表面积孔隙度分析仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱等物理表征手段对催化剂形貌、结构以及元素形态进行表征, 同时利用线性扫描伏安法和计时电流法对催化剂在碱性电解液中的氧还原(ORR)性能进行测试。结果表明, Co-N-PGO 催化剂具有较高的比表面积和电化学活性面积, 良好的结晶程度以及丰富的孔洞结构。此外, Co-N-PGO 催化剂表现出优异的 ORR 催化活性, 半波电位与商业 Pt/C 催化剂相比仅相差 10mV, 同时拥有更好的稳定性及抗甲醇毒性性能。根据 K-L 方程, Co-N-PGO 催化剂在 ORR 过程中主要为四电子途径, 与 Pt/C 催化剂反应机理相似。

关键词 金属有机骨架, 功能化石墨烯, 氧还原反应

Preparation of Co-N-C oxygen-reduction catalyst via tuning MOF(Co) supported on functionalized graphene

Fan Rong Xue Jianjun Zhao Yuan Zhao Qingqing Chen Zhixiong Li Jingxiu
Yang Lin Hao Yanan

(College of Material Science and Science Technology, Nanjing University of Aeronautics and
Astronautics, Nanjing 211106)

Abstract The Co-N-PGO catalyst was obtained by high temperature heat treatment of MOF-PGO, which was synthesized by one-step solvothermal method using p-phenylenediamine functionalized graphene oxide (PGO) as the support, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ as the metal source and benzimidazole as an organic ligand. The structure of catalysts were characterized by BET, SEM, TEM, XRD, Raman and XPS. At the same time, the oxygen reduction reaction (ORR) performance of catalysts in alkaline electrolyte was investigated by the linear sweep voltammetry (LSV) and the chronoamperometry. The results showed that Co-N-PGO catalyst was highly crystalline with large specific surface area, electrochemical active area and abundant pore structure. In addition, Co-N-PGO catalyst exhibited excellent stability, resistance toward methanol and ORR catalytic activity, which was only 10mV different from commercial Pt/C catalyst at half-wave potential. According to K-L equation, Co-N-PGO catalyst was dominated by a 4-electron transfer process, which was similar to Pt/C catalyst reaction mechanism.

Key words MOF, functionalized graphene oxide, oxygen reduction reaction

随着石油、煤、天然气等能源需求量的日益增加, 能源危机和环境污染问题迫在眉睫, 寻找替代能源刻不容缓^[1]。直接甲醇燃料电池(DMFC)的质量比能量密度和体积比能量密度分别为 6000, 4800Wh/kg, 是锂电池的 10 倍, 同时 DMFC 的能量转化效率远

高于普通蓄电池, 达到了 60%~80%^[2-3]。此外, DMFC 在能量转化过程中产物无毒、噪音小也完全符合环保要求。商业 Pt/C 催化剂具有优异的氧还原(ORR)催化活性, 但成本高、稳定性能较差以及易被甲醇毒化等因素严重束缚了其发展^[4-7]。因此,

基金项目: 研究生创新基地(实验室)开放基金(KFJJ20160611); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 樊荣(1993-), 男, 硕士, 研究方向为电化学。

联系人: 薛建军(1958-), 男, 博士, 教授, 从事电化学研究。

研发价格低廉、ORR 催化活性高的非贵金属催化剂将是解决这一难题的有效途径。

近几年,以金属有机骨架(MOF)为前驱体直接热解产生的 M-N-C(M=Fe、Co 等)型催化剂成为研究热点。MOF 是由金属与有机配体相互交联生成的三维晶体材料^[8],被大量应用于能源气体储存^[9-11]、液相分离、催化剂^[12-13]以及化学传感器^[14]等方面。相比于由碳载体、氮前驱体和过渡金属盐作为前驱体制备的非贵金属催化剂,MOF 作为前驱体不仅可以同时提供碳源、氮源和金属源,而且还拥有规则的三维多孔结构以及 M-N_x 结构。因此,MOF 成为 ORR 阴极催化剂的研究热点。Proietti 等^[15]利用醋酸铁、邻二氮杂菲和 MOF(ZIF-8)制备了高性能 ORR 催化剂,提高了燃料电池的功率密度及容量。Li 等^[16]采用 MOF(MIL-100)作为模板,加入醋酸铁以及二氰二胺(DCDA)制备出大管径碳纳米管,碳纳米管在 KOH 和 H₂SO₄ 电解液中表现出优异的 ORR 性能以及稳定性。但是,将 MOF 作为纳米晶体负载在二维碳材料上作为催化剂前驱体的研究较少,而石墨烯作为一种高导电性的二维材料完全符合 ORR 催化剂的要求。但是,石墨烯在体系中分散性不佳以及相互堆叠团聚的缺点阻碍了催化剂 ORR 性能的提升^[17]。因此,提高石墨烯在体系中的分散程度与 MOF 复合是提高 M-N-C 催化剂 ORR 性能的关键。

本研究采用六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]作为金属源,苯并咪唑作为有机配体合成了 MOF(Co)材料,同时加入用对苯二胺改性的氧化石墨烯(PGO)作为碳载体,在一定温度条件下进行热处理后得到 Co-N-PGO 催化剂。PGO 不仅很好地解决了石墨烯在体系中分散不均的问题,同时也提高了催化剂中氮的含量,有利于提高催化剂 ORR 催化活性。此外,对 Co-N-PGO 样品进行物理表征,并在 0.1mol/L KOH 电解液中测试了其 ORR 催化性能。实验结果表明,Co-N-PGO 催化剂拥有优异的 ORR 催化活性和良好的抗甲醇毒化性能,为制备高效 DMFC 阴极催化剂提供了可能。

1 实验部分

1.1 试剂

鳞片石墨(化学纯),青岛金日来石墨有限公司;H₃PO₄(分析纯),南京化学试剂有限公司;H₂SO₄(分析纯),南京化学试剂有限公司;HCl(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;KMnO₄(分析纯),南

京化学试剂有限公司;H₂O₂(分析纯),南京化学试剂有限公司;NH₃·H₂O(分析纯),南京化学试剂有限公司;对苯二胺(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚硝酸钠(NaNO₂),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Co(NO₃)₂·6H₂O(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;苯并咪唑(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;蒸馏水。

1.2 Co-N-PGO 催化剂的制备

PGO 的制备:通过 Hummer 法^[18]制备实验用氧化石墨烯(GO)。首先将 1.0g GO 加入到 1L 蒸馏水中,超声剥离使其分散均匀,随后将 GO 分散液转移至 60℃ 水浴锅中,同时加入 16mmol 对苯二胺、16mmol H₂SO₄ 以及 16mmol NaNO₂ 反应 4h。自然冷却后,经过离心和纯化处理,冷冻干燥后得到 PGO^[19-20]。

Co-N-PGO 催化剂的制备:以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,将 0.878g 苯并咪唑和 0.420g Co(NO₃)₂·6H₂O 加入到溶剂中充分溶解,随后加入一定量 PGO 超声分散 30min,于 130℃ 冷凝回流反应 24h。反应结束后过滤得到产物,用蒸馏水和乙醇冲洗,冷冻干燥后得到 MOF-PGO。将 MOF-PGO 在氩气氛围中于 800℃(升温速率 5℃/min)热处理 2h,得到 Co-N-PGO 催化剂。

1.3 催化剂表征

利用比表面积孔隙度分析仪(BET,TRISTAR II 3020 型,美国麦克仪器公司)测试催化剂比表面积;利用扫描电子显微镜(SEM,HITACHISU-4800 型,日立仪器有限公司)和透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型,日本电子株式会社)分析催化剂的微观形貌和结构特征;利用 X 射线衍射仪(XRD,Ultima IV X 型,日本理学电机株式会社)对催化剂进行分析,扫描范围 10°~60°,扫描速度 5(°)/min;采用拉曼光谱仪(Renishaw inVia 型,英国雷尼绍公司)分析催化剂中碳结构;利用 X 射线光电子能谱(XPS,ESCALAB 210 型,美国赛默飞世尔科技公司)表征催化剂中元素形态。

1.4 电化学测试

电化学测试液配制:在 1mL 体积比为 4:1 的醇水中加入 5mg 样品和 50μL 全氟磺酸溶液(质量分数 5%),在超声清洗仪中分散 30min。量取 25μL 测试液逐滴滴加在玻碳电极上,晾干。

样品测试均在电化学工作站(CHI660D 型,上海辰华有限公司)上进行,以玻碳电极作为研究电极,Pt 作为辅助电极,双盐桥饱和甘汞电极作为参

比电极,0.1mol/L KOH 溶液作为电解液。电化学测试前,在电解液中对催化剂进行循环伏安(CV)扫描使得体系达到稳定状态。线性扫描伏安法(LSV)测试在氧气饱和的 0.1mol/L KOH 中进行,扫描速度为 50mV/s,扫描范围在 $-0.8 \sim 0.2$ V(vs.SCE),旋转圆盘电极转速为 1600r/min。在氧气饱和的电解液中,以恒定电位 -0.3 V 的计时电流法测试催化剂的抗甲醇毒化性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为 MOF、MOF-PGO 和 Co-N-PGO 的 SEM 图。由图 1(a)可知,MOF(Co)晶型呈规则的块状结构,且相互堆叠在一起,其尺寸也存在一定差异;而随着碳载体 PGO 的加入,MOF(Co)嵌入载体,块状结构的棱边清晰可见,较好的分散程度有利于提高催化剂活性位点分散的均匀程度。图 1(c)为热处理后的催化剂,从图中可以看出催化剂前躯体在高温热解后相互交联,形成含有丰富孔洞结构的多孔碳结构,增加了催化剂的比表面积。Co-N-PGO 具有多孔结构,多孔结构在 ORR 过程中能够有效促进氧气传质过程。

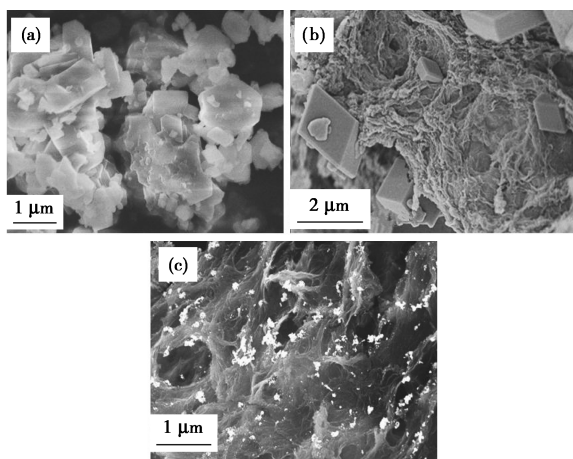


图 1 MOF(a)、MOF-PGO(b)和 Co-N-PGO(c)的 SEM 图

图 2 为 PGO、MOF-PGO、Co-N-PGO 的 TEM 图及 Co-N-PGO 的高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)图。如图 2(a)所示,PGO 呈现出薄薄的片层状结构,且存在着弯曲和褶皱,与 GO 结构十分相似。从图 2(b)看出,MOF-PGO 存在着明显的块状结构和片层状结构,片层状结构可归属于 PGO,而块状结构则归属于 MOF(Co),与 SEM 观察到的 MOF(Co)形貌一致。与未热解的 MOF-PGO 相

比,Co-N-PGO 催化剂中片层状结构和四方形的块状结构不再明显,取而代之的是金属 Co 被碳层包覆而形成的核壳结构。而从图 2(d)中可以明显看出 2 种不同的晶格,其间距 0.243nm 和 0.285nm 分别对应着 Co_3O_4 晶体的 (311) 和 (220) 晶面。 Co_3O_4 纳米颗粒外层包覆的碳层结构可能是 Co 在前躯体热解过程中的诱导效应产生的,有利于提高催化剂在 ORR 中的耐蚀性能。

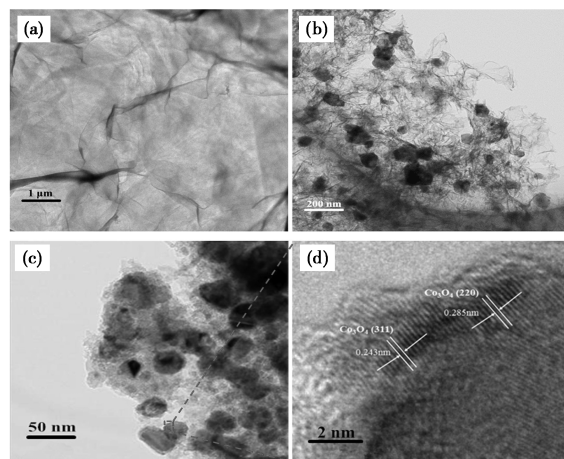


图 2 PGO(a)、MOF-PGO(b)和 Co-N-PGO(c)的 TEM 图以及 Co-N-PGO(d)的 HRTEM 图

图 3 为 MOF、MOF-PGO 和 Co-N-PGO 的 N_2 吸附-脱附等温曲线。由图可知,MOF(Co)虽然具有多孔结构,但其本身固有的 BET 比表面积仅为 $10.0642\text{m}^2/\text{g}$,随着碳载体 PGO 的加入,MOF(Co)比表面积显著增加,达到 $169.8788\text{m}^2/\text{g}$,而 Co-N-PGO 的 BET 比表面积更是高达 $305.4231\text{m}^2/\text{g}$ 。由此可知,PGO 的加入和热处理都能有效增加催化剂的 BET 比表面积,为催化剂产生更多的活性位点提供了有利条件。但催化剂比表面积在电化学反应中并不能被充分利用,这是因为催化剂中部分孔径太小,电解液不能与催化剂直接接触,从而导致其参与电化学反应的真实面积变小。因此,在氮气饱和的电解液中对样品进行 CV 测试,以度量其电化学活性面积,计算方法见式(1)一式(2)^[21-22]:

$$C = I/vm \quad (1)$$

$$EASA = C/C_{GC} \quad (2)$$

式中, C 为单位质量双电层电容, F/g ; I 为实际电流密度, mA/m^2 ; m 为样品负载量, g ; v 为进行 CV 测试的扫描速度, mV/s ; C_{GC} 为玻碳的双电层电容,通常取 0.2F/m^2 ; $EASA$ 为电化学活性面积, m^2/g 。

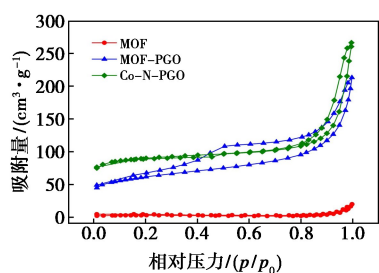


图3 MOF、MOF-PGO 和 Co-N-PGO 的 N_2 吸附-脱附等温曲线

图4为MOF、MOF-PGO和Co-N-PGO的CV曲线图。由图可知,Co-N-PGO的电化学活性面积高达 $133.86\text{m}^2/\text{g}$,远大于MOF和MOF-PGO的电化学活性面积(分别为 $9.64\text{m}^2/\text{g}$ 和 $98.80\text{m}^2/\text{g}$)。Co-N-PGO催化剂较高的ORR催化活性主要归因于其较大的BET比表面积和电化学活性面积。

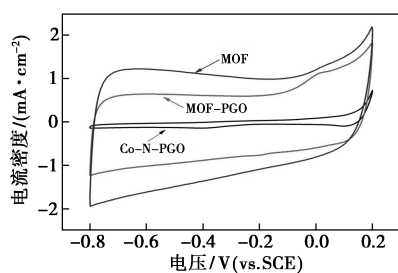


图4 MOF、MOF-PGO 和 Co-N-PGO 的 CV 曲线图

图5为Co-N-PGO催化剂的XRD谱图。由图可知,Co-N-PGO在衍射角 $2\theta = 15.4^\circ$ 、 29.8° 处出现的尖锐峰归属于C,是由MOF和PGO热解后产生的碳引起的。根据标准卡片(JCPDS:15-0806和JCPDS:42-1467)可知,催化剂在 $2\theta = 44.2^\circ$ 、 47.6° 和 52.1° 处出现的峰分别对应Co的(111)、(101)和(220)晶面,而在 $2\theta = 31.3^\circ$ 、 38.5° 处出现的特征峰归属于 Co_3O_4 的(220)和(222)晶面。

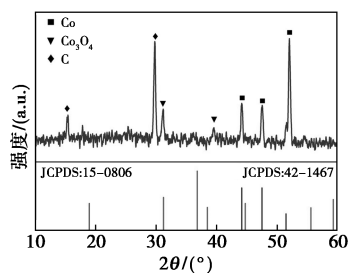


图5 Co-N-PGO 催化剂的 XRD 谱图

图6为PGO、MOF-PGO和Co-N-PGO的拉曼光谱图。由图可知,所有样品的拉曼谱图都存在2个明显的峰,分别对应着D峰(1350cm^{-1})和G峰(1590cm^{-1})^[23-25],D峰强度和G峰强度比值(I_D/I_G)

常用来表示碳结构缺陷程度。测试结果表明,所有样品的碳结构都存在一定程度的缺陷和无序性,因为理想的碳结构不会出现D峰,而碳结构中的缺陷有利于形成催化活性位点。PGO、MOF-PGO和Co-N-PGO的 I_D/I_G 分别为0.84、1.02和1.12,由此可知Co-N-PGO存在较多缺陷,有利于提高ORR催化活性。

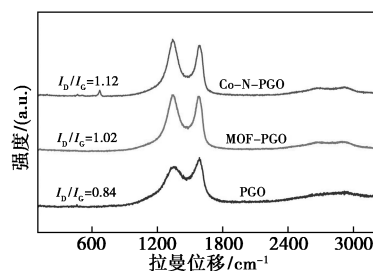


图6 PGO、MOF-PGO 和 Co-N-PGO 的拉曼光谱图

通过XPS对Co-N-PGO催化剂中C、N和Co存在形式进行分析。图7(a)为PGO和Co-N-PGO的XPS全谱对比图,由图可知热解后催化剂中O含量急剧下降,同时C含量显著增加,主要原因是热处理过程中大量含氧基团被分解。此外,Co-N-PGO催化剂主要由C、N、O、Co四种元素组成,原子质量分数分别为92.93%、1.40%、5.02%和0.65%。图7(b)为Co-N-PGO中C1s高分辨XPS谱图,C在催化剂中主要以C—C(284.8eV)、C=O(286.7eV)和C—O/C—NH₂(285.1eV)形式存在。如图7(c)所示,N1s高分辨XPS谱图在398.3eV、400.0eV和401.2eV处分成3个主要的峰,归属于吡啶氮、吡咯氮和石墨型氮。催化剂中N元素以不同形式存在能够调节周围C原子的外层电子环境,影响其ORR催化活性^[26]。Co-N-PGO催化剂中吡啶氮含量最高,其次为石墨型氮,最少的是吡咯氮,这是因为碳结构的缺陷有利于N原子的掺杂和提高催化剂中吡啶氮的含量。据文献^[27]报道,吡啶氮能够促进ORR以四电子的途径发生,同时石墨型氮在一定程度上也能通过提高电子传导速率和改变C原子外层电子结构而达到提高氧气吸附和脱附效果,从而提高ORR催化活性。进一步对Co元素存在形式和价态进行分析,结果如图7(d)所示。从图可以看出,Co2p高分辨XPS谱图主要存在2个特征峰,分别为Co2p_{1/2}(794.8eV)和Co2p_{3/2}(779.2eV),对应着 Co_3O_4 的高能带和低能带,而Co2p_{3/2}对应 Co_3O_4 和单质Co。结合HRTEM和XRD的分析结果,可以证明Co-N-PGO中的Co以 Co_3O_4 和单质Co的形式存在。

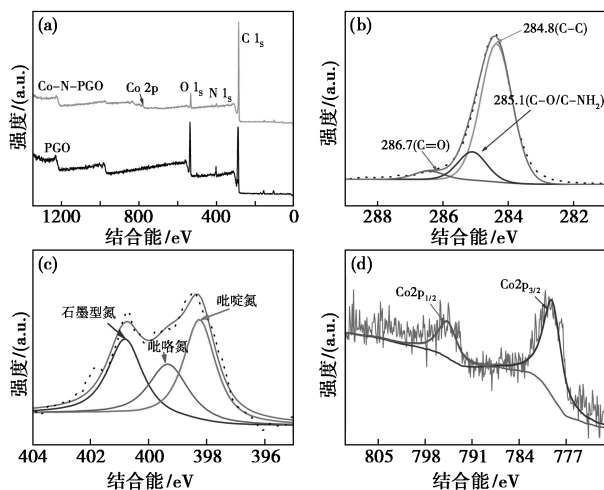


图7 Co-N-PGO 催化剂 XPS 全谱图(a)、C 1s 高分辨 XPS 谱图(b)、N 1s 高分辨 XPS 谱图(c)及 Co 1s 高分辨 XPS 谱图(d)

2.2 ORR 性能测试

在旋转圆盘电极转速为 1600r/min, 氧气饱和的电解液中对 PGO、Co-N-GO、Co-N-PGO 和 Pt/C 催化剂进行 ORR 性能测试, 样品的 LSV 图及塔菲尔(Tafel)曲线图见图 8。由图 8(a)可知, 与 PGO 和 Co-N-GO 相比, Co-N-PGO 在碱性电解质中表现出最佳 ORR 性能, 尤其是 Co-N-GO 和 Co-N-PGO 催化剂的起始电位、半波电位和极限电流均优于 PGO, 可能是金属与氮前驱体在热解过程中产生协同效应形成 Co-N_x 活性位点的原因。Co-N-PGO 的 ORR 催化活性也明显优于 Co-N-GO, 这是因为碳载体的改性增强了载体在前驱体中分散的均匀程度, 同时也在一定程度上也增加了催化剂中 N 元

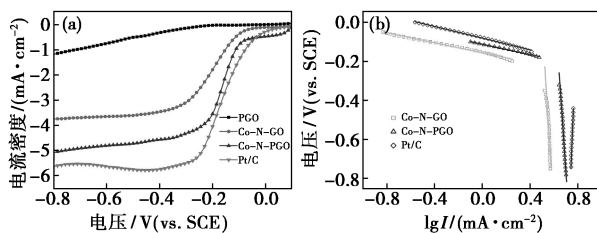


图8 PGO、Co-N-GO、Co-N-PGO 和 Pt/C 催化剂的 LSV 图(a)及 Tafel 曲线图(b)
(注: I 为电流密度。)

表1 PGO、Co-N-GO、Co-N-PGO 和 Pt/C 催化剂电催化性能参数

催化剂	起始电位/V	半波电位/V	极限电流/(mA·cm ⁻²)
PGO	-0.247	-0.540	-1.172
Co-N-GO	-0.102	-0.204	-3.759
Co-N-PGO	-0.092	-0.166	-5.085
20% Pt/C	-0.055	-0.156	-5.648

素的含量, 从而产生更多的 ORR 活性位点。PGO、Co-N-GO、Co-N-PGO 和 Pt/C 催化剂电催化性能参数见表 1。从表 1 可知, 与 PGO 和 Co-N-GO 相比, Co-N-PGO 的起始电位分别提高了 155mV 和 10mV, 半波电位提高了 374mV 和 38mV, 极限电流也有较大幅度的提高。此外, Co-N-PGO 的 ORR 性能与商业 Pt/C 催化剂相当, 在半波电位上仅相差 10mV。

根据 Co-N-GO、Co-N-PGO 和 Pt/C 的 LSV 曲线, 绘制了 Tafel 曲线[见图 8(b)]。从图可以看出, Tafel 斜率在低电势区和高电势区明显不同, 表明反应的限速步骤发生了改变。而在高电势区, 出现 Tafel 斜率主要是因为反应中传质步骤占据主导地位^[28-31]。相比于 Co-N-GO 催化剂, Co-N-PGO 催化剂的 Tafel 曲线截距更大, 表明在相同的电势下 Co-N-PGO 拥有更大的电流密度, 更好的催化活性。此外, 不同样品的 Tafel 斜率十分相似, 说明在 ORR 过程中有相似的机理和电子转移途径。

为进一步研究 Co-N-PGO 在 ORR 中的动力学和电子转移方式, 在旋转圆盘电极转速 400~2025r/min 范围内对 Co-N-PGO 进行 LSV 测试并通过计算得到相对应的 K-L (Koutechy-Levich) 方程。图 9(a)为 Co-N-PGO 催化剂在不同转速条件下的 LSV 图。由图可知, 电流密度与电极转速成正比, 归因于氧气在 KOH 溶液中扩散速率的加快。图 9(b)为 Co-N-PGO 催化剂在不同电势(-0.4~-0.7V)条件下的 K-L 方程拟合曲线图。由图可知, 所有拟合曲线都表现出良好的线性关系, 且通过计算得到转移电子数(n)为 3.87~4.02, 说明 Co-N-PGO 主要以四电子途径发生 ORR 反应, 反应机理与商业 Pt/C 催化剂相似。

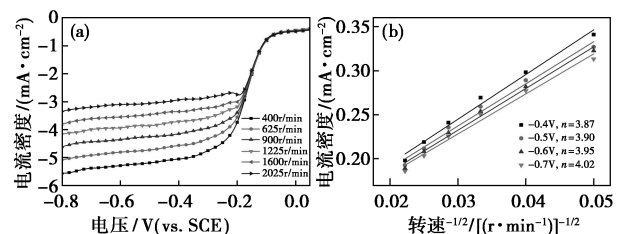


图9 Co-N-PGOO₂ 催化剂在不同转速下的 LSV 图(a)及在不同电势下的 K-L 方程拟合曲线图(b)

2.3 稳定性和抗甲醇毒化测试

考虑燃料电池的实际工作环境, 对 Co-N-PGO 催化剂进行稳定性和抗甲醇毒化测试, 测试结果见图 10。如图 10(a)所示, 在氧气饱和的 0.1mol/L KOH 电解液中, 对 Co-N-PGO 催化剂进行 CV 扫

描,扫描 5000 圈和 10000 圈后,Co-N-PGO 催化剂半波电位($E_{1/2}$)分别下降了 6mV 和 7mV,而起始电位没有明显的衰减,说明 Co-N-PGO 催化剂具有优异的稳定性能。采用计时电流法,在电流稳定 100s 后向电解液中加入 3mol/L 甲醇,测试催化剂抗甲醇毒化性能。如图 10(b)所示,Pt/C 催化剂的初始反应电流大于 Co-N-PGO,但是随着甲醇的加入,Pt/C 催化剂电流衰减较大且难以恢复到原始水平,而 Co-N-PGO 催化剂的反应电流仅有微小波动并快速恢复平稳。故 Co-N-PGO 具有良好的抗甲醇毒化性能和稳定性能。

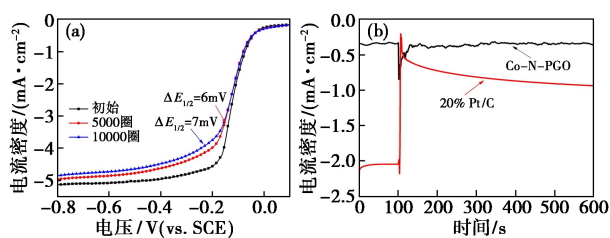


图 10 Co-N-PGO 催化剂的稳定性(a)及抗甲醇毒化性能(b)测试结果

3 结论

(1)以 PGO 做碳载体,采用一步溶剂热法合成的 MOF-PGO 经过热解后生成 Co-N-PGO,Co-N-PGO 具有较高的 BET 比表面积、电化学活性面积以及良好的结晶程度。

(2)Co-N-PGO 催化剂在碱性电解液中表现出优异的 ORR 催化活性、稳定性和抗甲醇毒化性。

(3)Co-N-PGO 催化剂的起始电位、半波电位、极限电流明显优于 PGO 和 Co-N-GO 催化剂,与商业 Pt/C 催化剂相比,半波电位仅相差 10mV。此外,Co-N-PGO 催化剂的 ORR 机理也和 Pt/C 相似,都是以四电子途径进行反应,主要归功于 Co-N-PGO 较大的电化学活性面积、大量的孔隙结构以及丰富的 M-N_x 活性位点。

参考文献

[1] Xia B, Yan Y, Wang X, et al. Recent progress on graphene-based hybrid electrocatalysts[J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(4): 379-399.

[2] Wakihara M. Recent developments in lithium ion batteries[J]. *Materials Science & Engineering Reports*, 2001, 33(4): 109-134.

[3] Liu J, Song P, Ning Z, et al. Recent advances in heteroatom-doped metal-free electrocatalysts for highly efficient oxygen

reduction reaction[J]. *Electrocatalysis*, 2015, 6(2): 132-147.

- [4] Cheng S, Liu H, Logan B E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 364-369.
- [5] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. *Nature*, 2012, 486(7401): 43-51.
- [6] Xia B Y, Yan Y, Li N, et al. A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(1): 15006-15014.
- [7] Chen P, Xu K, Zhou T, et al. Strong-coupled cobalt borate nanosheets/graphene hybrid as electrocatalyst for water oxidation under both alkaline and neutral conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(7): 2488-2492.
- [8] Kong A, Lin Q, Mao C, et al. Efficient oxygen reduction by nanocomposites of heterometallic carbide and nitrogen-enriched carbon derived from the cobalt-encapsulated indium-MOF[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(98): 15619-15622.
- [9] Liu S, Sun L, Xu F, et al. Nanosized Cu-MOFs induced by graphene oxide and enhanced gas storage capacity[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(3): 818-823.
- [10] Deng Y P, Fu F, Wu Z G, et al. Layered/spinel heterostructured Li-rich materials synthesized by a one-step solvothermal strategy with enhanced electrochemical performance for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 4(1): 257-263.
- [11] Ji D, Zhou H, Tong Y, et al. Facile fabrication of MOF-derived octahedral CuO wrapped 3D graphene network as binder-free anode for high performance lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313(1): 1623-1632.
- [12] Wei J, Hu Y, Liang Y, et al. Graphene oxide/core-shell structured metal-organic framework nano-sandwiches and their derived cobalt/N-doped carbon nanosheets for oxygen reduction reactions[J]. *J Mater Chem*, 2016, 100(4): 1860-1870.
- [13] Ma S, Goenaga G A, Call A V, et al. Cobalt imidazolate framework as precursor for oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(7): 2063-2067.
- [14] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1105-1125.
- [15] Proietti E, Jaouen F, Lefèvre M, et al. Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Nature Communications*, 2011, 2(2): 416-422.
- [16] Li Q, Xu P, Gao W, et al. Graphene/graphene-tube nanocomposites templated from cage-containing metal-organic frameworks for oxygen reduction in Li-O₂ batteries[J]. *Advanced*

- Materials, 2014, 26(9):1378-1386.
- [17] Liang H W, Wei W, Wu Z S, et al. Mesoporous metal-nitrogen-doped carbon electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 135(43):16002-16005.
- [18] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8):4806-4814.
- [19] Chen Y, Zhang X, Yu P, et al. Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films; a new approach to creating colloids of graphene monolayers[J]. Chemical Communications, 2009, 30(30):4527-4529.
- [20] Kong L, Zheng L, Niu R, et al. Sulfonated poly (ether ether ketone)/amine-functionalized graphene oxide hybrid membrane for vanadium redox flow battery[J]. RSC Advances, 2016, 6(102):100262-100270.
- [21] Zhou Y, He B, Zhou W, et al. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(2):257-262.
- [22] Wu G, Chen Y S, Xu B Q. Remarkable support effect of SWNTs in Pt catalyst for methanol electrooxidation[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(12):1237-1243.
- [23] Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets[J]. ACS Nano, 2009, 3(9):2653-2659.
- [24] Akhavan O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets[J]. Carbon, 2010, 48(2):509-519.
- [25] Lu X, Hui D, Yang S, et al. Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(25):9224-9232.
- [26] Guo D, Shibuya R, Akiba C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. Science, 2016, 351(6271):361-365.
- [27] Shui J, Wang M, Feng D, et al. N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells[J]. Science Advances, 2015, 1(1):129-135.
- [28] Wang X, Li Q, Pan H, et al. Size-controlled large-diameter and few-walled carbon nanotube catalysts for oxygen reduction[J]. Nanoscale, 2015, 7(47):20290-20298.
- [29] Liu X, Li L, Zhou W, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction based on nitrogen-doped porous carbon from hydrothermal treatment of glucose and dicyandiamide[J]. ChemElectroChem, 2015, 2(6):803-810.
- [30] Chung H T, Johnston C M, Zelenay P. Synthesis and evaluation of heat-treated cyanamide-derived non-precious catalysts for oxygen reduction[J]. ECS Transactions, 2009, 25(1):485-492.
- [31] Tian G L, Zhao M Q, Yu D, et al. Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube hybrids: in situ formation on bifunctional catalysts and their superior electrocatalytic activity for oxygen evolution/reduction reaction[J]. Small, 2014, 10(11):2251-2259.

收稿日期:2017-07-20

修稿日期:2018-11-13

(上接第164页)

- [9] Pietrasik Joanna, Dong Hongchen, Matyjaszewski Krzysztof. Synthesis of high molecular weight poly(styrene-co-acrylonitrile) copolymers with controlled architecture[J]. Macromolecules, 2006, 39(19):6384-6390.
- [10] Megiel E, Kaim A. Factors influencing the C-ON bond strength of the alkoxyamines in the styrene-acrylonitrile-TEMPO copolymerization system[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46(4):1165-1177.
- [11] Martwiset Surangkhan, Chaisaward Kingkan, Treepet Sasimarn, et al. Proton conducting membranes based on poly(acrylonitrile-co-styrene sulfonic acid) and imidazole[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(10):6918-6925.
- [12] Ningaraju S, Hegde V N, Prakash A P G, et al. Free volume dependence on electrical properties of poly(styrene-co-acrylonitrile)/nickel oxide polymer nanocomposites[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 698(16):24-35.
- [13] Tharanikkarasu K, Radhakrishnan G. Tetraphenylethane iniferters. II. toluene diisocyanate-based polyurethane iniferter for "living" radical polymerization of acrylonitrile[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2015, 34(9):1723-1731.
- [14] Yang W T, Rånby B. Radical living graft polymerization on the surface of polymeric materials[J]. Macromolecules, 1996, 29(9):3308-3310.
- [15] Hekmatshoar Rahim, Yavari Issa, Beheshtiha Yahya S, et al. Reductive coupling of carbonyl compounds to pinacols with Zinc in THF-saturated aqueous ammonium chloride[J]. Monatshefte Für Chemie, 2001, 132(6):689-691.
- [16] Zheng X F, Yue M, Yang P, et al. Cycloketyl radical mediated living polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(8):1982-1986.

收稿日期:2018-10-23