

# Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C/KB 催化材料的制备及氧还原催化性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.04.007

李福枝 武华训 谭平  
李广利 刘军 贺全国

湖南工业大学  
生命科学与化学学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:**以氯化钴为钴源,对苯二甲酸为配体,科琴黑600(KB600)作为导电碳载体,采用水热法制备前驱体CoMOF,在惰性气氛下煅烧得到产物Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C/KB。研究了氯化钴和对苯二甲酸用量对产物的氧还原催化性能的影响。研究表明,氯化钴与对苯二甲酸的用量变化会影响产物的氧还原催化性能,当两者用量分别为3 mmol和2 mmol时,所得催化剂的氧还原催化性能最佳。

**关键词:**水热法; CoMOF; 氧还原反应

**中图分类号:** TQ152

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2019)04-0047-06

**引文格式:** 李福枝,武华训,谭平,等. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C/KB 催化材料的制备及氧还原催化性能研究[J]. 包装学报, 2019, 11(4): 47-52.

## 1 研究背景

燃料电池包括传统燃料电池与金属燃料电池,前者燃料(负极)为氢气、甲醇、乙醇、丙醇等,氧化剂为氧气和过氧化氢等;后者燃料(负极)为活泼金属(如锌、镁、铝等作为负极),氧化剂为空气中的氧气(或H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、次氯酸钠等作为正极)。燃料电池中阴极氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)非常缓慢,阻碍了其广泛商业化应用<sup>[1]</sup>。目前, Pt/C 催化剂由于具有高效 ORR 催化性能而被普遍用作评价其它材料催化活性的标准对照物<sup>[2]</sup>。然而,由于铂金属储量少、价格高,难以广泛应用。因此,寻找到高效、非贵金属铂基氧还原催化剂是降低燃料电池成本、促进商业化应用的关键因素<sup>[3]</sup>。

金属-有机骨架材料(metal organic frames, MOFs)是由含氮、含氧有机多齿配体与过渡金属离子配位形成的,具有周期性网络状的大分子聚合物<sup>[4]</sup>。研究表明,以MOFs为前驱体经高温热解衍生而成的复合材料,保留了MOFs的典型特点,如具有大比表面积、丰富孔结构等,常常应用于氧还原催化剂、超级电容器、能源气体储存等方面<sup>[5]</sup>。近年来,MOFs为前驱体直接热解产生的T-C、T-N-C、TO<sub>x</sub>-C(T=Co, Fe, Mn等)型氧还原催化剂成为研究热点<sup>[6]</sup>。

以Fe-MOF衍生制得的Fe/Fe<sub>3</sub>C@石墨烯/碳纳米管表现出优良ORR和OER(oxygen evolution reaction, 氧析出)催化活性<sup>[7]</sup>。通过热解以含铁盐的ZIF-8制备得到的Fe、N、S共掺杂碳基/碳纳米

收稿日期: 2019-05-19

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ50127, 2018JJ3134), 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(18A273, 18C0522)

作者简介: 李福枝(1978-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为能源材料, E-mail: li-fu-zhi@163.com

通信作者: 贺全国(1973-), 男, 湖南常德人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事纳米材料, 生物功能材料, 生物医学传感器方面的教学与研究, E-mail: hequanguo@126.com

管复合材料 (Fe-N-S/CNN)，具有优良的 ORR 催化性能<sup>[8]</sup>。由 ZIF-67/G 派生的氮掺杂多孔碳材料表现优异的 ORR 催化活性、催化稳定性和耐甲醇耐受性<sup>[9]</sup>。虽然这些催化剂都表现出优良的 ORR 催化性能，但是其制备过程比较复杂，不利于批量生产和规模化应用。

本文采用对苯二甲酸作配体，氯化钴作二价钴源，KB600 做导电碳载体，经一步水热过程合成了 CoMOF 前驱体物，然后在惰性气氛下高温煅烧 CoMOF 得到 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C/KB 催化剂。研究普遍认为，过渡金属 Co<sup>2+</sup> 的电催化活性要比 Mn、Cu、Ni 高，尤其是在 ORR 催化方面<sup>[10]</sup>；对苯二甲酸配体与 Co<sup>2+</sup> 的配位能力强，能促进前驱体的形成。同时，实验中使用导电性优良的科琴黑碳粉 (KB600) 来提高复合材料的导电性，从而保证所制备的催化剂具有高效 ORR 的电催化活性。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 主要药品与仪器

主要药品：六水合氯化钴，西陇化工股份有限公司；2-氨基嘧啶，西陇化工股份有限公司；对苯二甲酸，优顿（天津）精细化工有限公司。以上药品均为分析纯。

主要仪器：水热反应釜，不锈钢壳聚四氟乙烯内胆，郑州科仪科贸有限公司；电热鼓风干燥箱，DHG-9625A，上海一恒科学仪器有限公司；节能管式电阻炉，Sk4-5-12B，武汉亚华电炉有限公司；电化学工作站，CHI760e，上海辰华仪器有限公司。

### 2.2 实验方法

取 2 mmol 的对苯二甲酸于 150 mL 烧杯中，加入 30 mL 去离子水搅拌均匀。然后取 4 mmol 的氢氧化钾于上述烧杯中，搅拌后超声分散 10 min，用氨水与盐酸溶液调 pH 值至 7~8。取 2 mmol 六水合氯化钴、2 mmol 2-氨基嘧啶、0.2 g 科琴黑 (KB600) 于上述溶液中，搅拌 30 min 后转移至 100 mL 水热反应釜，补加去离子水至溶液总体积为 80 mL。将反应釜拧紧置于鼓风干燥箱，160 °C 保持 12 h。然后自然冷却至室温，80 °C 水浴减压旋转蒸发除掉大部分溶剂，于 100 °C 下鼓风干燥箱中干燥至恒重，用玛瑙研钵研细。将研细的物质倒入瓷舟中，用铜箔均匀包裹紧、铜丝捆绑好，放入管式炉中，在氩气氛围 800 °C 下煅烧 2 h。所得催化剂记为 CoTA-x/KB，其中 Co

表示钴，TA 表示对苯二甲酸，KB 表示科琴黑 600，x=1~7，表示样品编号。

固定 KB600 的用量不变，研究六水合氯化钴 (CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 与对苯二甲酸 (terephthalic acid, TPA) 用量对催化剂性能的影响，各物质的具体用量见表 1。

表 1 催化剂制备过程中各原料的具体用量

Table 1 Raw material dosages in the preparation process

催化剂	$n(\text{Co}^{2+})/$ mmol	$n(\text{TPA})/$ mmol	$m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/$ g	$m(\text{KB600})/$ g
CoTA-1/KB	2	2	0.476	0.20
CoTA-2/KB	2	4	0.476	0.20
CoTA-3/KB	2	6	0.476	0.20
CoTA-4/KB	2	8	0.475	0.20
CoTA-5/KB	1	2	0.238	0.20
CoTA-6/KB	3	2	0.714	0.20
CoTA-7/KB	4	2	0.952	0.20

### 2.3 表征方法及催化性能测试方法

采用扫描电子显微镜 (Helios NanoLab 600i Dual Beam FIB System, FIB 600i) 对所制备的催化剂进行微观形貌表征。二次电子像分辨率：0.9 nm (15 kV)，1.4 nm (1 kV)；放大倍数：40~600 000；加速电位：0.5~30.0 kV；离子成像分辨率：4 nm (30 kV)；加速电位：0.5~30.0 kV。

采用 X 射线全自动衍射仪 (Rigaku D/Max 2550V) 对物相进行测试表征。X 射线发生器：功率为 18 kW (60 kV, 450 mA)，Cu K<sub>α</sub> 射线；扫描范围：10°~80°，扫速为 4.0°/min；扫描方式： $\theta$ -2 $\theta$  测角仪。所得结果采用 Jade 系列软件进行衍射图谱结构鉴定。

称取 6 mg Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C/KB 产物于 900  $\mu$ L 无水乙醇中，超声波处理 30 min 使之分散均匀。再加入 100  $\mu$ L 的 Nafion 溶液，超声波处理 30 min。量取上述溶液 10  $\mu$ L，滴到旋转玻碳电极上，使之均匀布满整个玻碳表面，用远红外灯中温烘烤 5 min (烘干)，在氧气饱和的浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钾溶液中，采用三电极体系的线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 法，进行氧还原催化活性测试与比较。工作电极为旋转圆盘电极，辅助电极为铂丝电极，参比电极为 Ag/AgCl<sup>[4, 11]</sup>。

## 3 结果与分析

### 3.1 对苯二甲酸用量对 ORR 催化性能的影响

图 1 是催化剂 CoTA-x/KB (x=1, 2, 3, 4) 在 0.2~-1.0

V (vs. Ag/AgCl) 电位范围内, 1 600 r/min 转速下以 10 mV/s 的速度, 负方向扫描所得到的线性扫描伏安图 (LSV 图)。

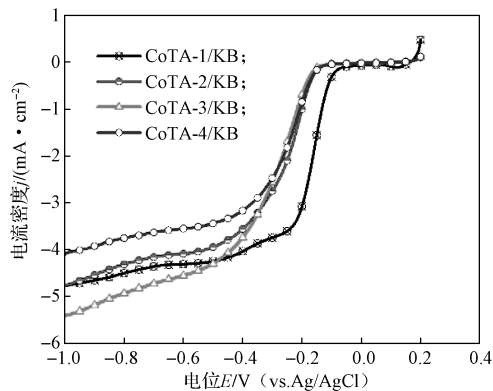


图 1 CoTA-x/KB ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 的线性扫描伏安图

Fig. 1 LSVs of CoTA-x/KB ( $x=1, 2, 3, 4$ )

由图 1 可知, 在催化剂 CoTA-1/KB、CoTA-2/KB、CoTA-3/KB 和 CoTA-4/KB 中, CoTA-1/KB 表现出最正的起始电位为 0.164 V (vs. Ag/AgCl), 最正的半波电位为 -0.175 V (vs. Ag/AgCl), 极限电流密度为  $-4.77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 约等于 CoTA-2/KB 的 ( $-4.76 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 小于 CoTA-3/KB 的 ( $-5.40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 大于 CoTA-4/KB 的 ( $-4.08 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 具体数据详见表 2。综合来看, 当六水合氯化钴与对苯二甲酸用量均为 2 mmol 时所得催化剂 CoTA-1/KB 的氧还原催化性能最佳。

表 2 催化剂 CoTA-x/KB ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 的 LSV 图数据分析结果

Table 2 LSV analysis results of CoTA-x/KB ( $x=1, 2, 3, 4$ )

催化剂	起始电位 / V (vs. Ag/AgCl)	极限电流密度 / ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	半波电位 / V (vs. Ag/AgCl)
CoTA-1/KB	0.164	-4.77	-0.175
CoTA-2/KB	0.103	-4.76	-0.268
CoTA-3/KB	0.140	-5.40	-0.312
CoTA-4/KB	0.134	-4.08	-0.311

### 3.2 氯化钴用量对 ORR 催化性能的影响

综上所述, 在 CoTA-1/KB 的基础上再进行优化: 保持对苯二甲酸的用量不变, 而改变六水合氯化钴的用量, 使其与对苯二甲酸毫摩尔用量分别为 1:2、3:2、4:2, 对应催化剂依次标记为 CoTA-5/KB、CoTA-6/KB、CoTA-7/KB, 研究六水合氯化钴用量的改变对催化剂 ORR 催化性能的影响, 制备过程中各物质用量具体见表 1。图 2 是 4 种催化剂 CoTA-x/KB ( $x=1, 5, 6, 7$ ) 在 0.2~1.0 V (vs. Ag/AgCl) 电位范围内,

在 1 600 r/min 转速下以 10 mV/s 的速度, 负方向扫描所得到的线性扫描伏安曲线图。

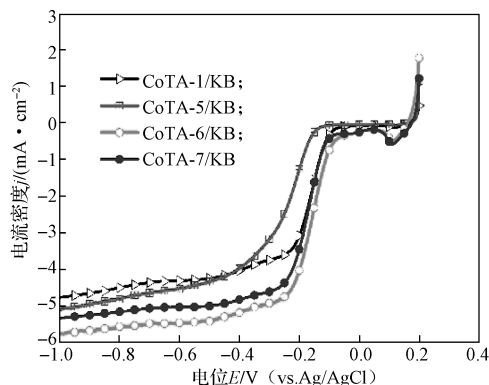


图 2 CoTA-x/KB ( $x=1, 5, 6, 7$ ) 的线性扫描伏安图

Fig. 2 LSVs of CoTA-x/KB ( $x=1, 5, 6, 7$ )

从图 2 可知, 在催化剂 CoTA-1/KB、CoTA-5/KB、CoTA-6/KB 和 CoTA-7/KB 中, CoTA-6/KB 表现出最正的起始电位为 0.173 V (vs. Ag/AgCl), 最正的半波电位为 -0.164 V (vs. Ag/AgCl), 极限电流密度为  $-5.76 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 比 CoTA-1/KB、CoTA-5/KB、CoTA-7/KB 的都要好, 具体数据见表 3。

表 3 催化剂 CoTA-x/KB ( $x=1, 5, 6, 7$ ) LSV 图的数据分析结果

Table 3 LSV analysis results of CoTA-x/KB ( $x=1, 5, 6, 7$ )

催化剂	起始电位 / V (vs. Ag/AgCl)	极限电流密度 / ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	半波电位 / V (vs. Ag/AgCl)
CoTA-1/KB	0.164	-4.77	-0.175
CoTA-5/KB	0.148	-5.09	-0.253
CoTA-6/KB	0.173	-5.76	-0.164
CoTA-7/KB	0.155	-5.35	-0.176

由表 3 可知, 在固定对苯二甲酸用量为 2 mmol 的条件下, 当六水合氯化钴的用量为 3 mmol 时所制得的催化剂 CoTA-6/KB 的氧还原催化性能最佳, 而当六水合氯化钴的用量小于 3 mmol 或者大于 3 mmol 时, 氧还原催化性能均呈下降趋势。

### 3.3 K-L 曲线分析

起始电位、极限电流密度、半波电位常常用来衡量 ORR 催化性能的好坏<sup>[12]</sup>。一般来说, 起始电位与半波电位越正、极限电流密度越大, 催化剂性能就越好, 反之则越差<sup>[13]</sup>。此外, 氧还原反应的电子转移数 ( $n$ ), 也是评价催化剂性能的一个重要依据。氧还原过程比较复杂, 从电子转移数角度来说, 通常分为两类: 一类是四电子还原过程 ( $4e^-$ ), 氧分子直接被还原成  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$ , 能量转化效率大; 另一类是

二电子还原过程(2e), 氧气分子先被还原成中间态 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 然后 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 再被氧化或者发生歧化反应, 能量转化效率较低, 且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 对催化剂还有一定的毒化作用<sup>[14]</sup>。

常用 Koutechy-Levich 方程(K-L 方程)<sup>[4]</sup> 计算 ORR 过程中的电子转移数, K-L 方程为

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L}$$

式中:  $j$  为实际测得的催化剂的电流密度;

$j_k$  为动力学电流密度;

$j_L$  为 LSV 曲线中的扩散极限电流密度。

$$\text{而 } j_L = B\omega^2 = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2},$$

即  $B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6}$ , 所以

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + B^{-1}\omega^{-1/2}.$$

上述各式中:  $F$  为法拉第常数, 且  $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$C_0$  为氧气在 0.1 mol/L 的 KOH 溶液中的饱和浓度, 且  $C_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$D_0$  为氧气在 0.1 mol/L 的 KOH 溶液中的扩散系数, 且  $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ;

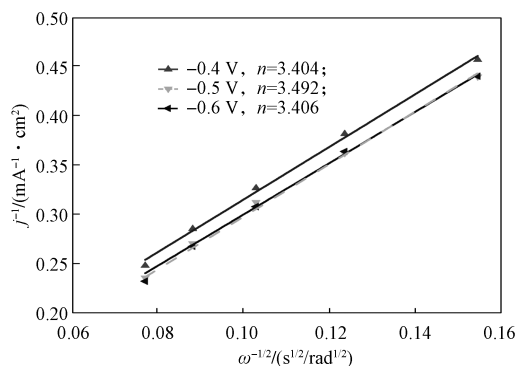
$v$  为电解液的运动黏度, 且  $v = 0.01 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ;

$\omega$  为电极转速,  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

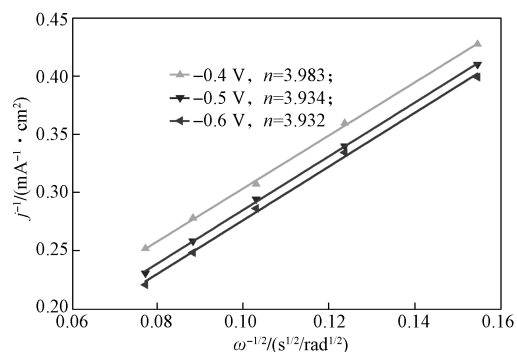
K-L 方程常简化为  $j^{-1}$  和  $\omega^{-1/2}$  之间的线性关系。

在某个电位下, 根据不同的转速得到的电流密度  $j$ , 可以计算出多组  $j^{-1}$  和  $\omega^{-1/2}$  值, 以  $j^{-1}$  为纵坐标、 $\omega^{-1/2}$  为横坐标作图, 得到此电位下的 K-L 曲线。对此曲线进行线性拟合可以得到其斜率, 此斜率的值便为  $B^{-1}$ ; 再根据上述  $B$  与  $n$  的关系式通过计算可以得出电子转移数  $n$ 。

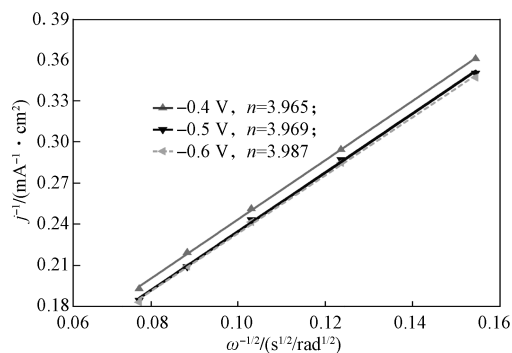
4 种催化剂 CoTA-1/KB、CoTA-5/KB、CoTA-6/KB、CoTA-7/KB 的 K-L 曲线如图 3 所示, 4 种催化剂在各电位下的电子转移数如表 4 所示。从图 3 和表 4 可以看出, 4 种催化剂分别在 -0.4, -0.5, -0.6 V 电位处的电子转移数均在 3.0~4.0 之间。这说明 4 种催化剂催化氧气还原都主要以 4e 机理进行, 能量转换效率高。另外, 催化剂 CoTA-1/KB 电子转移数为 3.40~3.50, 其他 3 种催化剂电子转移数非常接近, 都在 3.93~3.99 之间。可见, CoTA-5/KB、CoTA-6/KB、CoTA-7/KB 催化氧还原的反应动力学过程十分相近, 而且催化效率较 CoTA-1/KB 更高。



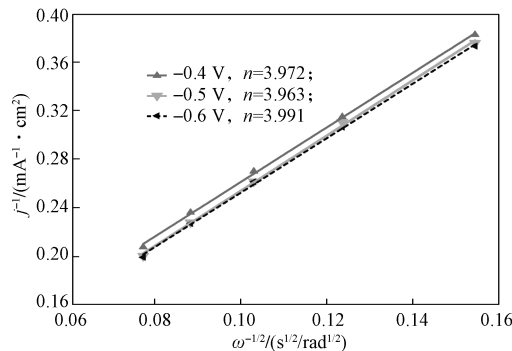
a) CoTA-1/KB



b) CoTA-5/KB



c) CoTA-6/KB



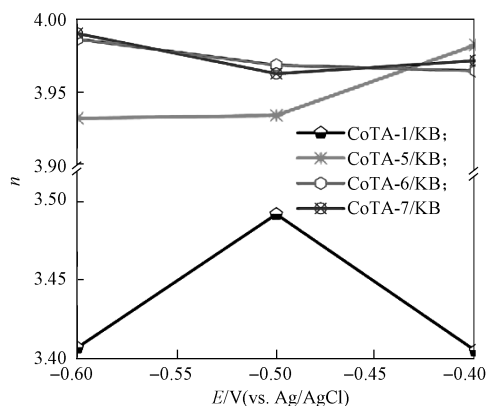
d) CoTA-7/KB

图 3 CoTA-x/KB (x=1, 5, 6, 7) 的 K-L 曲线图  
Fig. 3 K-L plots of CoTA-x/KB (x=1, 5, 6, 7)

表 4 CoTA-*x*/KB (*x*=1, 5, 6, 7) 催化 ORR 的电子转移数Table 4 Electron transfer numbers of CoTA-*x*/KB (*x*=1, 5, 6, 7)

电位 <i>E</i> /V	4 种催化剂的电子转移数 <i>n</i>			
	CoTA-1/KB	CoTA-5/KB	CoTA-6/KB	CoTA-7/KB
-0.4	3.404	3.983	3.965	3.972
-0.5	3.492	3.934	3.969	3.963
-0.6	3.406	3.932	3.987	3.991

图 4 为催化剂 CoTA-1/KB、CoTA-5/KB、CoTA-6/KB、CoTA-7/KB 的 *n*-*E* 图。从图 4 可以看出, 催化剂 CoTA-6/KB 在各个电位下既具有大的电子转移数, 而且各电位下的电子转移数变化比较平缓。这表明该催化剂不仅能高效催化氧气还原, 而且在各电位下极化小, 能迅速进行电子转移, 催化效率平稳。

图 4 CoTA-*x*/KB (*x*=1, 5, 6, 7) 的 *n*-*E* 图Fig. 4 The *n*-*E* plots of CoTA-*x*/KB (*x*=1, 5, 6, 7)

由 3.1~3.3 节的分析可知, 催化剂 CoTA-6/KB 的氧还原催化性能是 7 者 (CoTA-*x*/KB, *x*=1, 2, ..., 7) 中最佳的。

### 3.4 最佳催化剂形貌及物相表征

氧还原反应发生在催化剂、电解液、氧气分子的三相交界面上, 催化剂表面形貌状态对催化过程有重要影响, 并在一定程度上反映出催化性能的优劣。图 5 是催化剂 CoTA-6/KB 的扫描电镜图。

由图 5 可知, 该催化剂为纳米级颗粒状物质, 颗粒直径约为 40~50 nm, 而且还存在着大量的细微孔道结构。纳米级颗粒催化剂比表面积大, 反应活性位点增多; 颗粒间的孔道空隙则有利于电解液与氧气分子的传质, 同时还增大了比表面积, 反应活性位点更多地暴露, 有利于氧气吸附<sup>[6]</sup>。

图 6 是催化剂 CoTA-6/KB 的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图。从该图可知, 催化剂的主要成分为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 C。

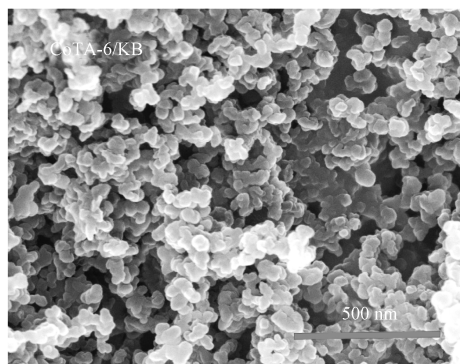


图 5 CoTA-6/KB 的扫描电镜图

Fig. 5 The SEM image of CoTA-6/KB

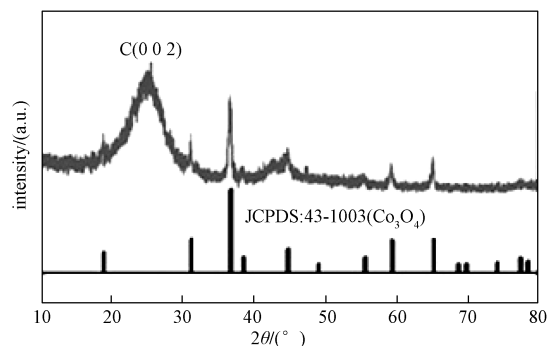


图 6 CoTA-6/KB 的 XRD 图

Fig. 6 The XRD pattern of CoTA-6/KB

## 4 结论

用水热法合成了 CoMOF 前驱体, 在惰性气氛下高温煅烧 CoMOF 得到催化剂 CoTA-*x*/KB (*x*=1, 2, ..., 7)。研究发现氯化钴与对苯二甲酸的用量变化会影响产物的氧还原催化性能, 当两者用量分别为 3 mmol 和 2 mmol 时, 所得催化剂 (CoTA-6/KB) 的氧还原催化性能最佳。经表征发现, 该催化剂的主要成分为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 C, 而且是纳米级颗粒状物质, 并伴有大量细微孔道结构。正是催化剂的这种物相成分和微观形貌特点决定了它优异的氧还原催化性能。

### 参考文献:

- [1] LI Y G, DAI H J. Recent Advances in Zinc-Air Batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(15): 5257-5275.
- [2] YAMAMOTO K, IMAOKA T, CHUN W J, et al. Size-Specific Catalytic Activity of Platinum Clusters Enhances Oxygen Reduction Reactions[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(5): 397-402.

- [3] GE X M, SUMBOJA A, WUU D, et al. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(8): 4643–4667.
- [4] LI J S, ZHOU Z, LIU K, et al.  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co-N-C}$  Modified Ketjenblack Carbon as an Advanced Electrocatalyst for Al-Air Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 343: 30–38.
- [5] WANG L, HAN Y, FENG X, et al. Metal-Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, 307: 361–381.
- [6] LIU K, ZHOU Z, WANG H, et al. N-Doped Carbon Supported  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Al-Air Batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(60): 55552–55559.
- [7] LI J S, LI S L, TANG Y J, et al. Nitrogen-Doped Fe/ $\text{Fe}_3\text{C}$ @Graphitic Layer/Carbon Nanotube Hybrids Derived from MOFs: Efficient Bifunctional Electrocatalysts for ORR and OER[J]. Chem Commun (Camb), 2015, 51(13): 2710–2713.
- [8] LIU X W, SUN T J, HUA J L, et al. Composites of Metal-Organic Frameworks and Carbon-Based Materials: Preparations, Functionalities and Applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(10): 3584–3616.
- [9] ZHANG P, SUN F, XIANG Z H, et al. ZIF-Derived in Situ Nitrogen-Doped Porous Carbons as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. Energy Environmental Science, 2014, 7(1): 442–450.
- [10] LIU Y Y, IANG H L, ZHU Y H, et al. Transition Metals (Fe, Co, and Ni) Encapsulated in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Bi-Functional Catalysts for Oxygen Electrode Reactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(5): 1694–1701.
- [11] LI J S, CHEN J J, WANG H Y, et al. Fe/N Co-Doped Carbon Materials with Controllable Structure as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Al-Air Batteries[J]. Energy Storage Materials, 2017, 8: 49–58.
- [12] LAI Y Q, WANG Q Y, WANG M R, et al. Facile Synthesis of Mesoporous Fe-N-C Electrocatalyst for High Performance Alkaline Aluminum-Air Battery[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 801(15): 72–76.
- [13] XIA W, MAHMOOD A, LIANG Z B, et al. Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(8): 2650–2676.
- [14] ZHANG G, LU W T, CAO F F, et al. N-Doped Graphene Coupled with Co Nanoparticles as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Media[J]. Journal of Power Sources, 2016, 302: 114–125.

(责任编辑: 邓光辉)

## Preparation and Performance Study of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}/\text{KB}$ Catalyst for Oxygen Reduction Reaction

LI Fuzhi, WU Huaxun, TAN Ping, LI Guangli, LIU Jun, HE Quanguo

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** By adopting hydrothermal method with cobalt chloride as cobalt source, terephthalic acid as ligand and ketjenblack 600 as conductive carbon carrier,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}/\text{KB}$  was obtained by calcinating CoMOF precursor in an inert atmosphere. The dosage effects of cobalt chloride and terephthalic acid on catalytic performance were systematically studied. As the result suggested, the oxygen reduction catalytic performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}/\text{KB}$  was greatly changed with different usages of cobalt chloride and terephthalic acid. When the amounts of cobalt chloride and terephthalic acid were 3 mmol and 2 mmol respectively, the catalytic performance was the best.

**Keywords:** hydrothermal method; CoMOF; oxygen reduction reaction