



基于金属沸石咪唑酯骨架的 含氮碳材料的催化氧还原性能

张莉莉, 刘素琴, 何 震

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 以乙酸钴(锌)、苯并咪唑为原料, 采用液相法快速地合成金属沸石咪唑酯骨架(M-ZIFs)材料, 通过高温裂解, 得到含氮碳材料 $M-N_x/C$, 并对其氧还原性能进行研究。通过 X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), 透射电镜(TEM), X 射线光电子能谱分析(XPS)和电化学测试等手段对合成催化剂的形貌、成分和电催化性能进行了表征。通过比较发现, 具有较高的石墨化程度和 $Co-N_x$ 活性位点的 $Co-N_x/C$ 材料的催化氧还原性能远高于 $Zn-N_x/C$ 的, 具有较正的氧还原起始电位(0.92 V)和半波电位(0.83 V), 接近铂碳的指标; 而在稳定性方面, 该材料在反应 10000s 后仍能保持 94.2% 的电流密度, 远高于铂碳的 80.8%。

关键词: 含氮碳材料; 氧还原; 活性位点; 电催化

文章编号: 1004-0609(2018)-07-1394-07

中图分类号: O69

文献标志码: A

燃料电池作为一种绿色能源, 具有无污染、无毒、放电电压平稳、高比能量等优点, 是一种很有应用前景的新能源^[1]。目前燃料电池的研究已经取得较大的进展, 然而阴极氧还原放电反应缓慢制约了整个电池性能的提高^[2], 因此, 氧还原催化剂被广泛研究^[3-5]。Pt/C 材料因为其在氧还原反应中的高活性而被认为是水系氧还原反应中催化性能最好的催化剂, 但高成本和低稳定性限制了其大规模应用。近年来, 杂原子掺杂的功能碳材料作为最有希望替代 Pt 的非贵金属催化剂而备受关注。例如由硫酸铁、硝酸钴和乙二胺热解制备的 FeCo-EDA^[6]在碱性溶液中显示了很好的氧还原催化活性和稳定性。研究表明在高温条件下, 碳材料中氮元素与过渡金属(Fe、Co 等)在高温下形成有效的 $Co(Fe)-N_x$ 活性位点^[7], 有利于氧分子的吸附, 与碳原子形成共轭体系的氮, 能使碳原子 π 电子分散而带正电荷, 增强氧分子的化学吸附, 使 O—O 键容易断裂^[8]。因此 $M-N_x/C$ 催化剂具有很高的氧还原催化性。

有机金属沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs), 是一种以锌或钴离子为连接点, 咪唑类有机配体支撑构成的三维孔状结构的聚合物^[9]。由于 ZIFs 材料比表面积大、含氮量高而经常作为 $M-N_x/C$ 催化剂的前驱体^[10]。由于锌的低沸熔点特性, 在高温下易蒸发, 因此 Zn-ZIF

可作为前驱体制备获得不含金属的氧还原催化剂^[11-12], 但由于它缺少 $Co(Fe)-N_x$ 活性位点以及石墨化程度低, 催化效果并不理想。之后有人采用 $Co-ZIF$ ^[13]和 $Zn-Co-ZIF$ ^[14]作为前驱体制备得到含氮碳材料。由于钴在高温条件下不仅能与氮元素形成 $Co(Fe)-N_x$ 活性位点, 还能催化碳材料石墨化, 因此该材料表现出与 Pt/C 相当的氧还原催化性能, 但是生成前驱体的反应缓慢, 制备时间长且产率低, 不适合大剂量制备。

因此, 本文作者提出一种快速、大量制备 M-ZIFs ($M=Co, Zn$)的方法, 采用乙酸钴(乙酸锌)与苯并咪唑在乙醇和二甲基甲酰胺的混合溶液中快速反应来得到 M-ZIFs, 之后在氨氢气下高温裂解得到球状的 $M-N_x/C$ 材料。通过催化性能测试发现, $Zn-N_x/C$ 的氧还原催化效果不理想, $Co-N_x/C$ 表现出优异的氧还原催化性能。

1 实验

1.1 含氮碳材料 $M-N_x/C$ 的制备与表征

5 mmol $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ ($M=Co, Zn$)在超声的条件下溶于 25 mL 无水乙醇和 25 mL 二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶液得到溶液 A。10 mmol 苯并咪唑也

在超声条件下溶于 25 mL 无水乙醇和 25 mL 二甲基甲酰胺(DMF)得到溶液 B。然后将溶液 A 以 2 滴/s 的速度注入溶液 B 之中, 将得到的混合溶液在 40 °C 条件下恒温持续搅拌 30min。将得到的悬浊液使用离心分离得到固体, 用乙醇洗涤多遍后在 80 °C 下干燥 2 h 得到前驱体 M-ZIFs。取 500 mg 前驱体 M-ZIFs 置于瓷舟之中, 将瓷舟平放于管式炉石英管正中间。通入 Ar/H₂(10%, 体积分数)保护气, 采用 5 K/min 的升温速度升至 350 °C 并保温 1 h 以脱除吸附的水分和杂质有机物, 然后以 5 K/min 升温至 800 °C, 保温反应 3 h 后自然冷却至室温, 得到最后的产物 M-N_x/C。

采用日本理学生产的 Rigaku 2500 型(18 kW)衍射仪对材料的晶体组成与结构进行表征; 采用 FEI Nova NanoSEM 230 场发射扫描电镜和 JEM-2100F 透射电子显微镜(HRTEM)对材料的形貌进行表征; 采用 ThermoFisher-VG Scientific 生产的 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱分析对材料表面元素成分及其化学态进行分析; 采用美国康塔公司生产的 Monosorb 比表面积与孔径分布测试仪对材料的比表面积和孔径进行测试分析。

1.2 工作电极的制备及催化性能测试

取 5 mg M-N_x/C 或 20%Pt/C, 950 μ L 无水乙醇和 50 μ L 5%Nafion(质量分数)溶液, 超声分散至均匀墨水状的悬浮液。取 10 μ L 悬浮液涂于玻碳电极表面, 用红外灯烘干。玻碳电极的负载量为 0.25 mg/cm²。

本文实验中采用循环伏安法(CV)、线性扫描伏安法(LSV)、计时电流法对电极的电催化性能和稳定性进行评价, 并与 20%Pt/C(质量分数)催化剂进行比较。所有电化学测试都在 CHI660D 电化学工作站上进行, 参比电极为 AgCl(饱和 KCl 溶液), 铂电极为参比电极, 工作电极为负载所制备的催化剂的玻碳(GC)旋转圆盘电极(美国 Pine, $d=5$ mm), 电解液为 0.1 mol/L 的 KOH 溶液, 测试温度为 25 °C。根据不同的测试要求, 在进行电化学测试前, 需对电解液通氧气或通氮气 30 min, 保证电解液氧气饱和或氮气饱和。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 所示为材料 M-N_x/C 的 XRD 谱, 图 1 下方是石墨和钴的标准峰。从图 1 中可知, Zn-N_x/C 在 25° 和 44° 左右出现两个对应于 C(002)和 C(101)的峰, 峰宽很大, 说明石墨化程度较低。由于锌的熔沸点低,

在高温下易蒸发, 因此在 Zn-N_x/C 的 XRD 谱中没有明显对应于 Zn 的峰。Co-N_x/C 在 44° 和 51° 出现的衍射峰对应的是 α -Co 的(111)和(200)晶面, 而在 26° 出现了较强的对应于 C(002)的尖峰, 说明钴的存在使 Co-N_x/C 的石墨化程度提高了。

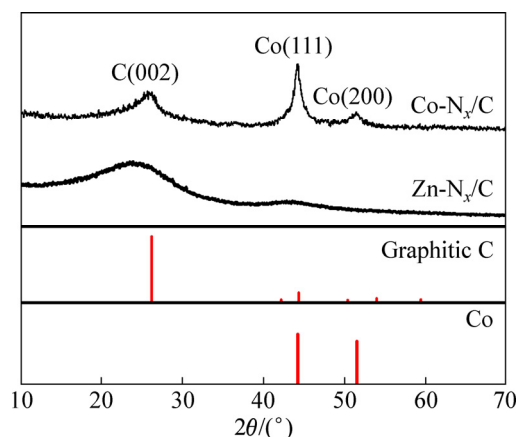


图 1 样品 M-N_x/C 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of M-N_x/C

图 2(a)和(b)所示分别为含氮碳材料 Zn-N_x/C 和 Co-N_x/C 的 SEM 像。如图 2(a)所示, Zn-N_x/C 颗粒有粘连, 说明高温条件下, Zn 的蒸发使部分碳骨架崩塌, 小颗粒的碳材料发生团聚现象。图 2(b)中 Co-N_x/C 颗粒没有粘连, 但是其表面都比较粗糙。图 2(c)所示为 Co-N_x/C 的 TEM 像, 图中显示 Co-N_x/C 颗粒直径为 100~150 nm, 表面分布着大量的小孔。图 2(d)则显示材料 Co-N_x/C 存在晶间距为 0.2 nm 的晶格, 对应的是 Co(111), 它的附近存在晶间距为 0.34 nm 的晶格, 对应的是 C(002), 进一步说明钴的存在提高了材料的石墨化程度。

图 3(a)和(b)所示分别是 Zn-N_x/C 和 Co-N_x/C 的氮气吸附脱附曲线, 图中嵌套的小图分别为对应的孔径分布图。图 3 中两种材料曲线在低压下($p/p_0 < 0.1$)都存在吸收量的陡增, 根据 IUPAC 的分类为典型的 type-IV 等温线, 这类曲线说明 M-N_x/C 由大量的微孔和部分的介孔组成。根据 BET 法计算得到 Zn-N_x/C、Co-N_x/C 的比表面积分别为 580 和 436 m²/g。从比表面积数据看, Zn-N-C 的比表面积比 Co-N_x/C 的大, 说明在热解过程中, Zn 的离去产生小孔, 使材料有了更大的比表面积。材料的孔径分析由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法给出, 如图 4(a)和(b)中小图所示, Zn-N_x/C、Co-N_x/C 的介孔分布都集中在 4 nm 左右, 两者的平均孔径分别为 3.8 nm 和 1.5 nm, 从而可以推断出 Zn-N_x/C 中介孔的比例并不高, 所以其平均孔径比较小, 不利

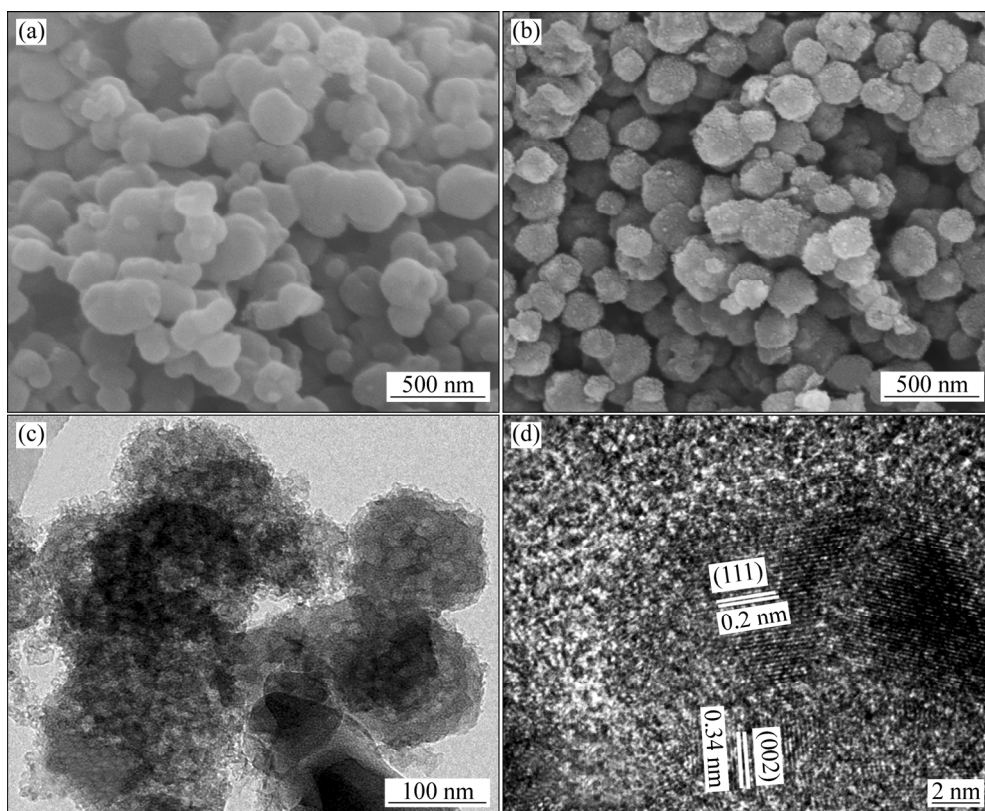


图2 Zn-N_x/C 和 Co-N_x/C 的 SEM 像以及 Co-N_x/C 的 TEM 像

Fig. 2 SEM images of products obtained for Zn-N_x/C (a), Co-N_x/C (b) and TEM images of Co-N_x/C (c, d)

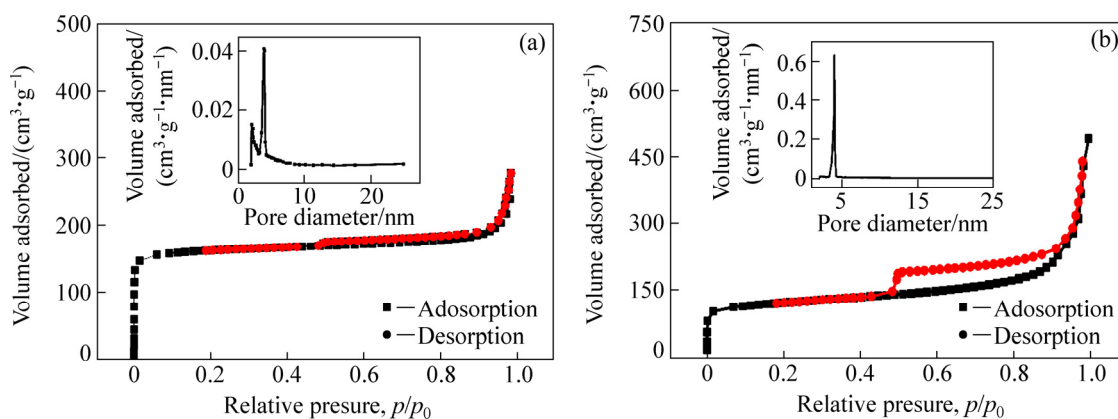


图3 Zn-N_x/C 和 Co-N_x/C 的氮气吸附脱附曲线和孔径分布曲线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distribution (inset) of Zn-N_x/C (a) and Co-N_x/C (b)

于氧还原过程中氧气传输, 而 Co-N_x/C 的介孔比例都比较高, 有利于氧还原过程中氧气传输^[15]。

根据 XPS 可计算得到 M-N_x/C 中金属、氮元素的含量及实际存在形式。各元素含量如表 1 所列, 其中 Zn-N_x/C 中 Zn 含量少于 0.2%, 说明锌已经基本上被去除, 而 Co-N_x/C 中 Co 的含量为 1.38%。氮元素对氧还原过程十分重要, 吡咯氮(N₅, 400.4 eV)能和石墨氮(N_Q, 401.2 eV)的存在, 能提高电子迁移速率, 加快催

化反应^[16], 而吡啶氮(298.4 eV)和 Co-N_x(399.2 eV)都能为 ORR 提供活性位点^[17]。Zn-N_x/C 和 Co-N_x/C 的总氮含量相近, 依据两者的 N 1s 分峰图(见图 4(a)和 4(b)), 可计算得到氮的各种存在形式的含量。从表 2 可知, 两种材料的吡咯氮和吡啶氮含量相近, 不同的是 Zn-N_x/C 有较多含量的石墨氮, 而 Co-N_x 因为有 Co 的存在多了能为 ORR 提供活性位点的 N(Co-N_x)。对 Co 的 Co 2p_{3/2} 峰谱进行分峰拟合(见图 4(c)), 发现 Co 主

表 1 M-N_x/C 中各元素的含量

Element	Mole fraction/%	
	Co-N _x /C	Zn-N _x /C
C	91.86	90.26
N	2.90	3.01
O	3.86	6.62
Zn	—	0.08
Co	1.36	—

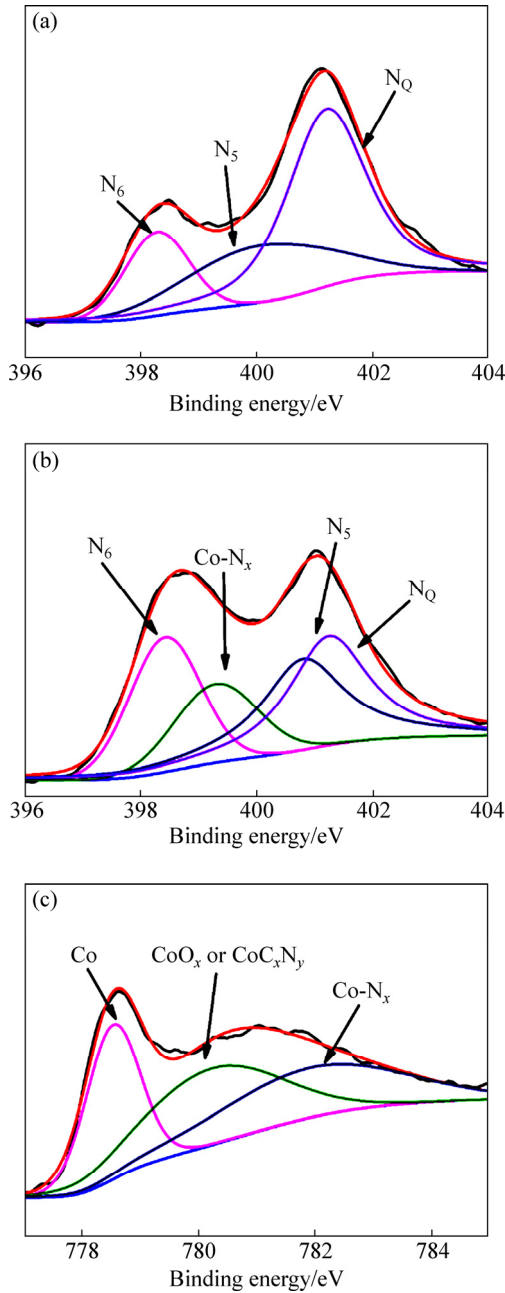


图 4 Zn-N_x/C 的 N 1s 分峰图、Co-N_x/C 的 N 1s 分峰图以及 Co-N_x/C 的 Co 2p 3/2 分峰图

Fig. 4 N 1s spectra of Zn-N_x/C (a), N 1s spectra (b) and Co 2p_{3/2} spectra of Co-N_x/C (c)

要有 3 个峰, 分别为 Co(778.5 eV)、CoC_xN_y 或 CoO_x (780.3 eV)和 Co-N_x(781.6 eV)^[18], 通过计算可得这 3 种存在形式的钴含量分别为 0.42%、0.51%和 0.45%(摩尔分数), 如表 3 所示, 其中能为 ORR 提供活性位点的 Co(Co-N_x)与前面的 N(Co-N_x)相一致, 根据两者的含量, 可计算出 $x=1.29$ 。

表 2 M-N_x/C 中氮元素各种存在形式的含量

Component	Mole fraction/%	
	Co-N _x /C	Zn-N _x /C
N ₆	0.69	0.64
N ₅	2.90	0.80
N _Q	3.86	1.57
Co-N _x	0.58	—

表 3 Co-N_x/C 中钴的各种存在形式的含量

Component	Mole fraction/%
Co	0.42
CoO _x or CoC _x N _y	0.51
Co-N _x	0.45

2.2 电催化性能测试

图 5(a)所示为 Co-N_x/C 在氮气饱和以及氧气的 0.1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线(扫速为 50 mV/s)。图中显示 Co-N_x/C 在氮气饱和的条件下无明显氧还原峰, 而在氧气饱和的条件下有明显的氧还原峰, 氧还原电位为 0.82 V。图 5(b)所示为 Co-N_x/C、Zn-N_x/C 和 Pt/C 在饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液的极化曲线(转速为 1600 r/min, 扫速为 5 mV/s)。从图 5(b)中可知, Zn-N_x/C 表现出较差的催化氧还原性能, Co-N_x/C 则表现出较好的氧还原催化性能, 具有较正的起始还原位点(0.92 V)和半波电位(0.83V)以及更大的电流密度(5.8 mA/cm²), 接近于 Pt/C 的性能(起始位点为 0.95 V, 半波电位为 0.85 V), 说明 Co 的存在对催化氧还原的重要性。

图 6(a)所示为不同转速下 Co-N_x/C 催化剂的极化曲线。由图 6(a)可知, 随着转速的提高, 电解质扩散速度增大, 电流密度增大。由于 ORR 属于一级动力学过程, 其电子转移数可以通过 Koutecky-Levich 方程得到。

Koutecky-Levich 方程如下所示:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{J_K}$$

(1)

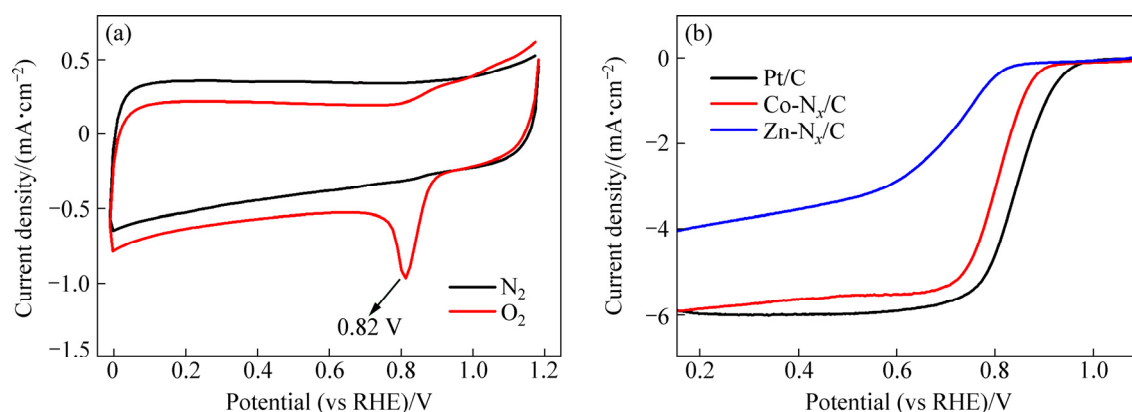


图 5 Co-N_x/C 循环伏安曲线, Co-N_x/C、Zn-N_x/C 和 Pt/C 极化曲线

Fig. 5 CV curves of Co-N_x/C (a) and LSV curves for Co-N_x/C, Zn-N_x/C and Pt/C (b)

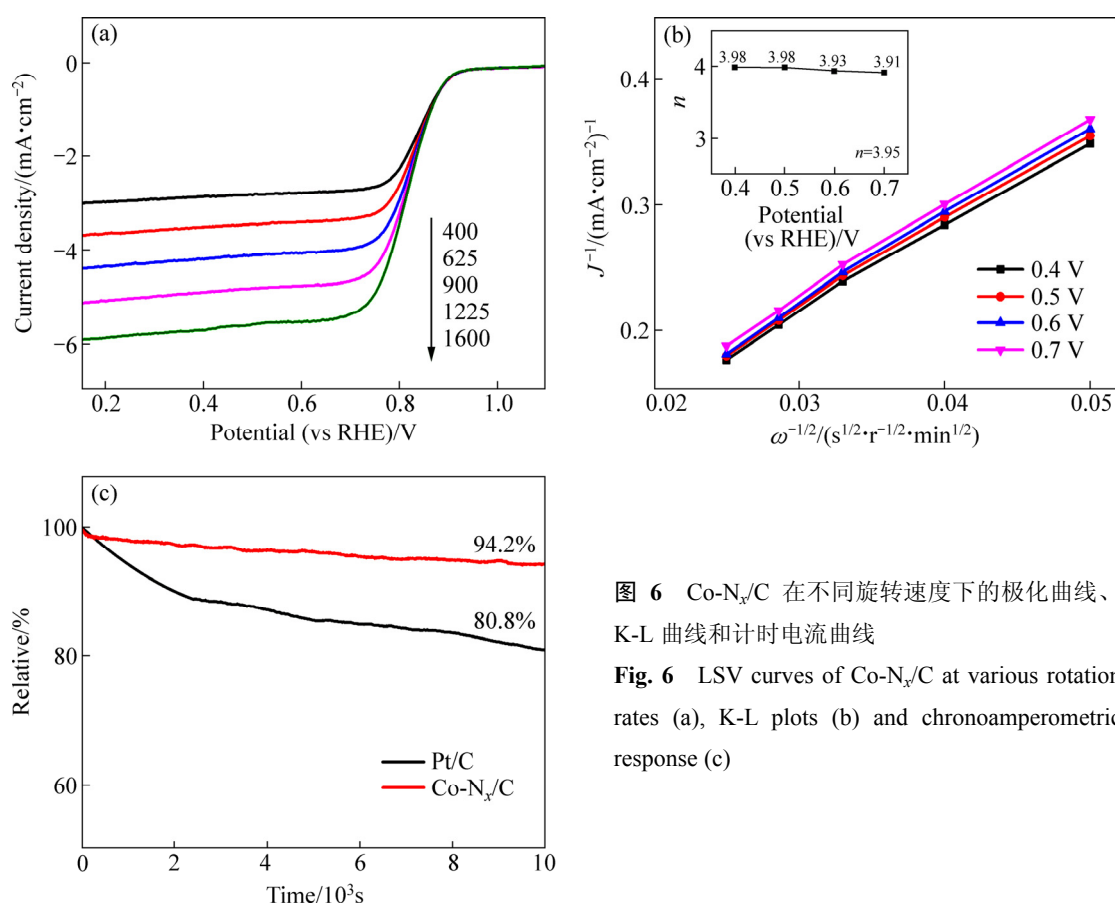


图 6 Co-N_x/C 在不同旋转速度下的极化曲线、K-L 曲线和计时电流曲线

Fig. 6 LSV curves of Co-N_x/C at various rotation rates (a), K-L plots (b) and chronoamperometric response (c)

$$B = 0.2nF c_0 D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (2)$$

$$J_K = nF k c_0 \quad (3)$$

式中: J 为所测的电流密度; J_K 和 J_L 分别表示动力学电流密度和极限电流密度; ω 表示旋转速度; n 表示在氧还原过程中转移的电子数; F 是法拉第常数 ($F=96485 \text{ C/mol}$); c_0 是 O_2 的体积浓度 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$); D_0 是 O_2 在 0.1 mol/L KOH 溶液中的扩散系

数 ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$); ν 是电解质的动力学黏度 ($0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$); k 是电子转移速率常数。

根据以上公式得到 K-L 曲线如图 6(b) 所示, 通过进一步计算, 得到在 $0.4\text{--}0.7 \text{ V}$ 电位下的平均电子转移数为 3.95, 说明该催化剂催化氧还原是接近于 4 电子过程的高效氧还原反应。该材料的催化稳定性是通过计时电流法测得的(见图 6(c)), 在 0.6 V 下, 经过 10000 s , 其电流密度稳定在 94.2% , 而 Pt/C 的电流密度则衰

减到 80.8%, 说明 Co-N_x/C 材料在具有较好的稳定性。

3 结论

1) 提出一种快速、大量制备 M-ZIFs(M=Co, Zn) 的方法, 采用乙酸钴(乙酸锌)与苯并咪唑在乙醇和二甲基甲酰胺的混合溶液中快速反应来得到 M-ZIF, 之后在氩氢气下高温裂解得到多孔球状的 M-N_x/C 材料。

2) 由于材料具有较高石墨化程度以及 Co-N_x 氧还原活性位点存在, Co-N_x/C 氧还原催化性能远高于 Zn-N_x/C 的: 较正的氧还原电位(0.92 V)和半波电位(0.83 V), 接近于商业铂碳; 在稳定性方面, 该材料在反应 10000 s 后仍能保持 94.2% 的电流密度, 远高于商业铂碳的 80.8%。

REFERENCES

- [1] ARORA P, ZHANG Z J. Battery separators[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104: 4419–4462.
- [2] 王 瀛, 张丽敏, 胡天军. 金属空气电池阴极氧还原催化剂研究进展[J]. *化学学报*, 2015, 73(4): 316–325.
WANG Y, ZHANG L, HU T. Progress in oxygen reduction reaction electrocatalysts for metal-air batteries[J]. *Acta Chim Sinica*, 2015, 73(4): 316–325.
- [3] 王亚光, 何则强, 龙秋萍, 熊利芝. MnO₂@graphene复合材料的制备及其对微生物燃料电池阴极氧还原反应的催化活性[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(12): 2596–2604.
WANG Y, HE Z, LONG Q, XIONG L. Preparation and catalytic activity for cathodic oxygen reduction reaction in microbial fuel cell of MnO₂@graphene composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(12): 2596–2604.
- [4] WU Q M, RUAN J M, ZHOU Z C, SANG S B. Effect of preparation routes on activity of Ag-MnO_x/C as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(2): 510–519.
- [5] SONG Y F, WANG X Y, BAI Y S, WANG H, HU B A, SHU H B, YANG X K, YI L H, JU B W, ZHANG X Y. Preparation and performance of hierarchically porous carbons as oxygen electrodes for lithium oxygen batteries[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(12): 3685–3690.
- [6] CHEN Z, CHOI J Y, WANG H J, Li H, CHEN Z W. Highly durable and active non-precious air cathode catalyst for zinc air battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(7): 3673–3677.
- [7] LEFERVE M, PROIETTI E, JAOUEN F, DODELET J P. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells[J]. *Science*, 2009, 324(5923): 71–74.
- [8] ZHENG Y, JIAO Y, CHEN J, LIU J, LIANG J, DU A J, ZHANG W M, ZHU Z H, SMITH S C, JARONIEC M, LU G Q M, QIAO S Z. Nanoporous graphitic-C₃N₄@carbon metal-free electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(50): 20116–20119.
- [9] PARK K S, NI Z, COTE A P, CHOI J Y, HUANG R, URIBE-ROMO F J, CHAE H K, O'KEEFFE M, YAGHI O M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 2006, 103(27): 10186–10191.
- [10] SHANG L, YU H J, HUANG X, BIAN T, SHI R, ZHAO Y F, WATERHOUSE G I N, WU L Z, TUNG C H, ZHANG T R. Well-dispersed ZIF-derived Co,N-Co-doped carbon nanoframes through mesoporous-silica-protected calcination as efficient oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(8): 1668–1674.
- [11] ZHANG P, SUN F, XIANG Z H, SHEN Z G, YUN J, CAO D P. 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.
- [12] ZHANG L J, SU Z X, JIANG F L, YANG L L, QIAN J J, ZHOU Y F, LI W M, HONG M C. Highly graphitized nitrogen-doped porous carbon nanopolyhedra derived from ZIF-8 nanocrystals as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6590–6602.
- [13] XIA B Y, YAN Y, LI N, WU H B, LOU X W, WANG X. A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(1): 15006–15013.
- [14] CHEN Y Z, WANG C M, WU Z Y, XIONG Y J, XU Q, YU S H, JIANG H L. From bimetallic metal-organic framework to porous carbon: High surface area and multicomponent active dopants for excellent electrocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(34): 5010–5016.
- [15] SHI W, WANG Y C, CHEN C, YANG X D, ZHOU Z Y, SUN S G. A mesoporous Fe/N/C ORR catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(7): 1103–1108.
- [16] WANG D W, SU D S. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 576–591.
- [17] GUO D H, SHIBUYA R, AKIBA C, SAJI S, KONDO T, NAKAMURA J. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. *Science*, 2016, 351(6271): 361–365.

- [18] MOROZAN A, JEGOU P, JOUSSELME B, PALACIN S.
Electrochemical performance of annealed cobalt-
benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction

reaction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(48):
21600–21607.

M-ZIF_s derived N-containing carbon material for oxygen reduction reaction

ZHANG Li-li, LIU Su-qin, HE Zhen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: M-N_x/C was obtained by pyrolyzing the M-ZIFs through quick liquid phase reaction of cobalt (zinc) acetate and organic ligand (Benzimidazole). Then the morphology, composition and electrocatalytic activity were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectra (XPS) and electrochemical measurements. Compared with Zn-N_x/C, Co-N_x/C has higher electrocatalytic activity for possessing high graphitization and CoN_x active sites for oxygen reduction reaction (ORR). The onset potential and half wave potential of oxygen reduction on Co-N_x/C electrode are 0.92 V and 0.83 V, respectively, which are close to those of Pt/C. As for the stability, the Co-N/C maintains 94.2% current density after 10000 s, while the Pt/C maintains 80.8%.

Key words: N-containing carbon material; oxygen reduction; active site; eletrocatalysis

Foundation item: Projects (2016TP1007, 2017TP1001) supported by the Hunan Provincial Science and Technology Plan Project, China

Received date: 2017-04-06; **Accepted date:** 2018-05-11

Corresponding author: LIU Su-qin; Tel: +86-15307317737; E-mail: sqliu2003@126.com

(编辑 王 超)