

热解温度对 MOFs 衍生的 ZnO@CN 纳米催化剂氧还原性能的影响

陈 君

(西华师范大学化学化工学院,化学合成与污染控制四川省重点实验室,四川 南充 637000)

摘要:通过水热法合成 Zn-MOF 材料,并将其高温热解制备得到 ZnO@CN 纳米催化剂。通过 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜表征了 ZnO@CN 的结构和组成。为了探究热解温度对 ZnO@CN 催化性能的影响,将制得的 Zn-MOF 材料在不同温度下热解分别得到 ZnO@CN-600、ZnO@CN-700、ZnO@CN-800、ZnO@CN-900,通过氧还原反应测试其催化活性。结果表明,热解温度为 900℃ 时制得的 ZnO@CN-900 起始电势和半波电势分别为 0.890 V 和 0.780 V。动力学研究表明,ZnO@CN-900 的电子转移数约为 4,证明氧气分子在 ZnO@CN-900 催化剂表面还原采用四电子路径。

关键词:燃料电池;氧还原反应;氮掺杂碳;纳米催化剂

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0130-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.031

Influences of pyrolysis temperature on reduction performances of MOFs-derived ZnO@CN nano catalyst

CHEN Jun

(Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, China West Normal University, Nanchong 637000, China)

Abstract: Zn-MOF material is synthesized by using hydrothermal method, and then is pyrolyzed at high temperature to prepare nitrogen-doped carbon nano catalysts (ZnO@CN). The structure and composition of ZnO@CN catalyst are analyzed and characterized by XRD and SEM. In order to investigate the effect of pyrolysis temperature on the catalytic performance of ZnO@CN, the prepared Zn-MOF materials are pyrolyzed at different temperatures to prepare a series of catalysts: ZnO@CN-600, ZnO@CN-700, ZnO@CN-800, ZnO@CN-900. Subsequently, the catalytic activities of these catalysts are tested by the reduction reaction of oxygen. The experimental results indicate that ZnO@CN-900 prepared at 900℃ exhibits optimal catalytic activity with the onset potential at 0.89 V and half-wave potential at 0.78 V. In addition, the kinetic studies show that the electron transfer number of ZnO@CN-900 is around 4, which verifies that the reduction process of oxygen molecular on the surface of ZnO@CN-900 employs a four-electron pathway.

Key words: fuel cells; reduction reaction of oxygen; nitrogen-doped carbon; nano catalyst

在众多清洁能源技术中,燃料电池技术被认为是最有效的解决能源危机和环境保护的有效途径。燃料电池可直接将化学能高效地转换为电能,其在发电的过程中仅排放二氧化碳和水,对空气污染小。常温下燃料电池还具有快速启动、结构简单紧凑、可靠性高、无噪声、可连续稳定工作等特点^[1]。但由于燃料电池的阴极氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)的反应速率较低,催化剂价格昂贵,从而限制了燃料电池的商业化发展。因此,开发具有良好 ORR 催化活性的非贵金属催化剂是燃料电池大规模应用的最终解决途径^[2-4]。

新型碳纳米材料凭借其独特的结构优势,良好的热稳定性、化学稳定性、电子和光学等特性,广泛应用于催化、传感、吸附、药物缓释等方面^[5-6]。研

究报道,电负性较高的杂原子如 N、P、S 等掺杂可以明显改善碳纳米材料的表面活性,改善材料的电子传输速率,增强催化剂的供电子特性,以及增强载体与客体分子的结合能,从而使催化剂具有一些新的反应活性^[7-10]。因此,研究 N-掺杂碳基非贵金属纳米催化剂取代昂贵的 Pt 系催化剂用于高效催化氧还原反应已成为电化学领域的热点。

笔者采用水热法合成金属有机骨架材料(Zn-MOF),并将其用作自模板,通过高温热解的方法制备 ZnO@CN 纳米催化剂,并在碱性条件下测试催化剂的 ORR 活性。为了探究热解温度对 ZnO@CN 纳米催化剂的催化活性的影响,在不同热解温度下制备出了一系列 ZnO@CN 纳米催化剂,并通过 XRD 和 SEM 对其结构及组成进行表征。随后将这一系

列催化剂用于氧还原反应中测试其催化活性,并对催化剂上的氧还原反应动力学参数进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

扫描电子显微镜(JSM-6530LV),日本 Rigaku 公司生产;X-射线粉末衍射仪(Ultima IV),日本 Rigaku 公司生产;超声波清洗机(DS-8510DTH),上海生析超声仪器有限公司生产;电子分析天平(ESJ200-4),保定市新联仪表机电有限公司生产;循环水式多用真空泵(SHZ-III B),临海市谭氏真空设备有限公司生产;高温高真空气氛管式炉(GSL-1500X),合肥科晶材料技术有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),巩义市予华仪器有限责任公司生产;电热恒温鼓风干燥箱(DL-101-OBS),北京中兴伟业仪器有限公司生产;旋转圆盘电极(MSR),美国 PINE 公司生产;电化学工作站(CHI760D),上海辰华生产。

Co(NO₃)·6H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、C₃H₇NO、C₂H₅OH,成都科龙试剂生产;C₈H₆O₄、C₆H₁₂N₂,上海阿拉丁生产;以上所有试剂均为分析纯;N₂、Ar、O₂,重庆朝阳气体有限公司生产;去离子水为实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 Zn-MOF 的制备

将 11.47 mmol 六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、1.47 mmol 对苯二甲酸(C₈H₆O₄)、5.7 mmol 三乙烯二胺(C₆H₁₂N₂)和 120 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)混合加入到圆底烧瓶中,随后超声使固体溶解直到溶液的颜色均一,然后放入 120℃ 的油浴锅中,并在该温度下搅拌 4 h,随后静置保持 44 h。待反应完成后将温度降至室温并过滤,并用 DMF 和甲醇多次洗涤固体样品,接着放入 100℃ 烘箱中干燥 12 h 后得到 Zn-MOF 材料。

1.2.2 ZnO@CN 的制备

取适量 Zn-MOF 样品放到管式电阻炉中,在 20 mL/min Ar 氛围中,以 2℃/min 的升温速率从室温逐渐升温到 200℃,并在 200℃ 下维持 2 h 以完全除去催化剂中的溶剂分子并固化催化剂结构,随后以相同的升温速率继续升温至不同的目标温度:600、700、800℃ 和 900℃,并在该温度下保持 8 h。待冷却后得到黑色粉末状的催化剂,分别命名为 ZnO@CN-600、ZnO@CN-700、ZnO@CN-800、ZnO@CN-900。

1.2.3 催化剂的表征

将所制备的所有材料经 X-射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)进行表征。XRD 测试条件为:以 Cu-Kα 射线为衍射源,波长为 0.154 18 nm,电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描速率为 10(°)/min,扫描步长为 0.02°。

1.2.4 电化学测试

工作电极的制备:取 0.005 g 催化剂样品,向其中加入 0.50 mL 乙醇溶液和 0.50 mL 新配 Nafion 溶液,超声至溶液分散均匀。取一定量的催化剂溶液修饰于用 Al₂O₃ 抛光过的玻碳电极,并让其在空气中自然干燥,即可得到催化剂修饰的工作电极。

在三电极体系中,用线性扫描伏安法(LSV)测试催化剂的 ORR 活性。三电极体系中,饱和银/氯化银电极为参比电极,铂丝电极为对电极,催化剂材料修饰的玻碳电极为工作电极,0.1 mol/L KOH 溶液作为电解液。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征及结果

Zn-MOF 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,其特征峰与文献报道的 Zn-MOF 的峰的位置完全一致,表明实验所制备的 Zn-MOF 即为目标材料。ZnO@CN 的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,XRD 峰位置大致在 31.4、34.1、36.2、

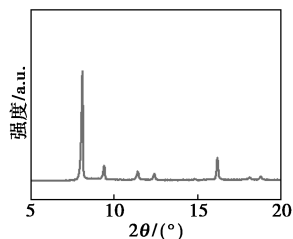
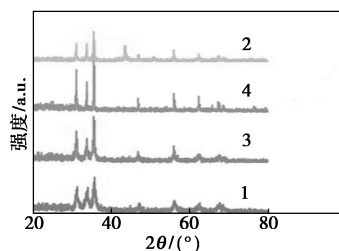


图 1 Zn-MOF 的 XRD 测试结果



1—ZnO@CN-600; 2—ZnO@CN-700;
3—ZnO@CN-800; 4—ZnO@CN-900

图 2 热解 Zn-MOF 得到的 ZnO@CN 的 XRD 谱图

56.3、62.7、66.5°和 68°,与文献中所报道的 ZnO 峰位置完全匹配,表明催化剂中的金属纳米粒子主要为 ZnO,同时证明 Zn-MOF 在高温热解条件下生成了 ZnO@CN 纳米材料。此外,随着热解温度的升高,ZnO 纳米粒子的 XRD 衍射峰强度逐渐增加,证明热解温度越高,纳米粒子的晶型越好。

Zn-MOF 和煅烧得到的 ZnO@CN-900 的 SEM 图如图 3 所示。

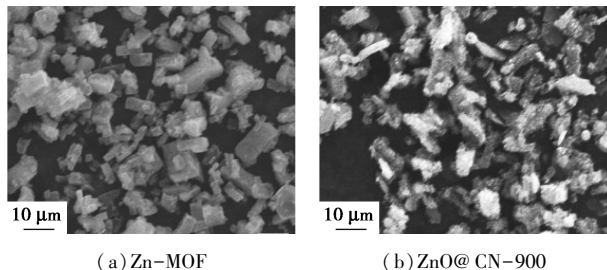


图 3 Zn-MOF 和 ZnO@CN-900 的 SEM 图

由图 3 可以看出,煅烧后 ZnO@CN-900 与煅烧前的 Zn-MOF 的结构相似,表明煅烧后催化剂的主体框架结构并没有完全坍塌,但是煅烧得到的 ZnO@CN-900 的表面比 Zn-MOF 更粗糙多孔,这种多孔结构在反应中不仅有利于电子的传导,而且有利于传质的进行。

2.2 催化剂 ORR 性能测试

ZnO@CN 催化剂在饱和 O₂ 中的 LSV 如图 4 所示,起始电势和半波电势如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着 Zn-MOF 热解温度的升高,催化剂的活性增强,起始电势和半波电势在 900°C 时最大,其起始电势和半波电势分别为 0.890 V 和 0.780 V,同时也表明 ZnO@CN-900 具有最佳的 ORR 性能。

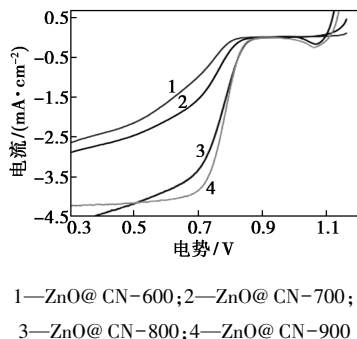
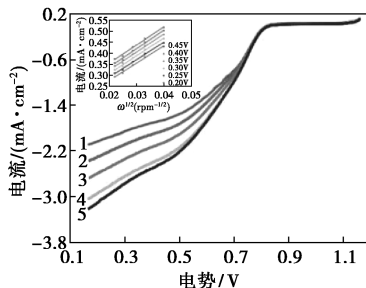


图 4 ZnO@CN 催化剂的 LSV 曲线

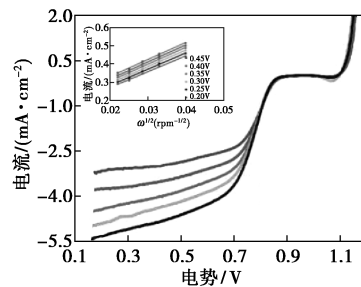
表 1 ZnO@CN 催化剂的起始电势和半波电势对比表

温度/°C	600	700	800	900
起始电势/V	0.868	0.858	0.802	0.890
半波电势/V	0.714	0.759	0.652	0.780

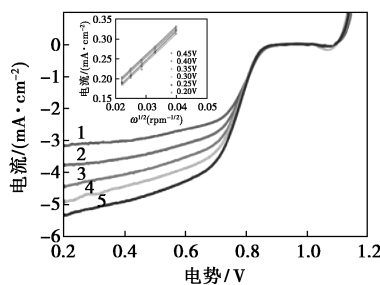
为了测定催化剂的动力学参数,测试了催化剂不同转速下的 LSV 曲线,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,电极的极限扩散电流密度随转速的增大而增大。此外,在不同比例的 K-L 曲线中(图 5 插图),其不同电位下的 K-L 曲线均表现出良好的线性关系,且斜率大致相近,说明在不同电位下,单位氧分子转移的电子数目相当,ORR 反应对于溶解氧



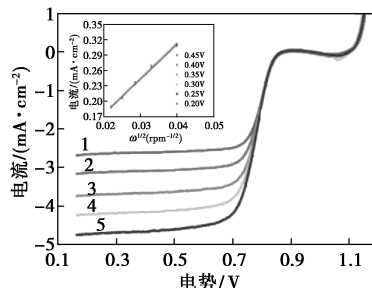
(a) ZnO@CN-600



(b) ZnO@CN-700



(c) ZnO@CN-800



(d) ZnO@CN-900

1—600 r/min; 2—900 r/min; 3—1 225 r/min; 4—1 600 r/min; 5—2 025 r/min

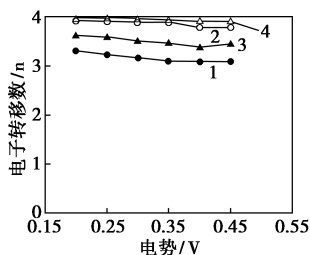
图 5 不同转速下的 LSV 曲线 (插图为催化剂的 K-L 曲线)

浓度遵循一级反应动力学。此外,每个氧分子在还原过程中的电子转移数目可以根据 $K-L$ 方程进行计算,即:

$$1/J = 1/B\omega^{1/2} + (1/J_k)B = 0.62nFC_0D_0^{2/3}v^{-1/6}$$

式中: J 为相应电位下对应的电流密度测定值; B 为 Levich 常数; ω 为角速度($\omega = 2\pi N$, N 为线性转速); J_k 为动力学电流密度; n 为 ORR 过程中总的电子转移数; F 为法拉第常数($F = 96485C\ mol^{-1}$); C_0 为 0.1 mol/L KOH 中溶解氧的浓度($C_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ mol/L); D_0 为 0.1 mol/L KOH 中氧气的扩散系数($D_0 = 1.9 \times 10^{-5}$ cm²/s); v 为 0.1 mol/L KOH 的动力学黏度($v = 0.01$ cm²/s)^[41]。

催化剂的电子转移数如图 6 所示。其中,ZnO@CN-600、ZnO@CN-700、ZnO@CN-800 和 ZnO@CN-900 的电子转移数 n 的范围在 3.9~4.0 之间,表明在这些催化剂表面氧气分子还原路径采用四电子路径。



1—600°C; 2—700°C; 3—800°C; 4—900°C

图 6 不同催化剂的电子转移数 n

3 结论

通过水热法合成了 Zn-MOF,以 Zn-MOF 为自模板,在不同温度下热解制备了一系列 ZnO@CN 纳米催化剂,并通过 XRD 和 SEM 等对催化剂的结构和形貌进行表征,随后将这一系列催化剂用于 ORR 反应测试其催化性能。实验结果表明,热解温度为 900°C 时,制备得到的 ZnO@CN-900 催化剂活性最好,其起始电势和半波电势分别为 0.890 V 和

0.780 V,具有较高的 ORR 反应活性。

参考文献

- [1] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486(7401): 43-51.
- [2] Greeley J, Stephens I E L, Bondarenko A S, et al. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts [J]. Nat Chem, 2009, 1(7): 552-556.
- [3] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2005, 56(1/2): 9-35.
- [4] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. Nature Materials, 2005, 4(5): 366-377.
- [5] Di Noto V, Negro E, Vezzù K, et al. Interplay between structural and electrochemical properties of Pt-Rh carbon nitride electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. Electrochimica Acta, 2011, 57: 257-269.
- [6] Di Noto V, Negro E, Gliubizzi R, et al. A Pt-Fe carbon nitride nanoelectrocatalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells and direct-methanol fuel cells: Synthesis, characterization, and electrochemical studies [J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(17): 3626-3638.
- [7] 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.
- [8] Qu L T, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells [J]. ACS Nano, 2010, 4(3): 1321-1326.
- [9] Yang D S, Bhattacharjya D, Inamdar S, et al. Phosphorus-doped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media [J]. Journal of the American Chemical Society: 2012, 134(39), 16127-16130.
- [10] Liu Z W, Peng F, Wang H J, et al. Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an alkaline medium [J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(14): 3315-3319. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.chemmedia.com.cn/>

GOTOWEB/comtribute.html.