

基于二羧酸配体构筑的铁基金属有机骨架材料的制备及其电催化析氧性能

吴方^{1,2*}, 李秋琳³, 丁梦圆¹, 高慧花¹, 侯永琪¹, 徐赵萍¹, 方佳妮¹

(1. 蚌埠学院材料与化学工程学院, 安徽 蚌埠 233030; 2. 安徽省硅基新材料工程实验室, 安徽 蚌埠 233030; 3. 苏州科技大学材料科学与工程学院, 江苏 苏州 215011)

摘要:以三氯化铁为铁源、不同的二羧酸为配体, 制备一系列铁基金属有机骨架材料(MOFs)。利用 XRD、SEM 和 FT-IR 等表征手段对其结构、形貌进行表征。结果表明, 不同二羧酸配体构筑的铁基 MOFs 的析氧活性不同。相较于其他配体, 以反丁烯二酸为配体构筑的 MOFs 表现出优异的析氧活性, 在 1 mol/L KOH 电解液中, 仅需 255 mV 和 302 mV 过电势即可达到 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 的电流密度, 其对应的 Tafel 斜率仅为 28.3 mV/dec; 此外, 该 MOFs 催化剂表现出优异的催化稳定性。

关键词:金属有机骨架材料; 析氧反应; 二羧酸配体; 电解水

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0210-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.038

Preparation of Fe-based metal organic frameworks from dicarboxylic acid ligands for electrocatalytic oxygen evolution

WU Fang^{1,2*}, LI Qiu-lin³, DING Meng-yuan¹, GAO Hui-hua¹, HOU Yong-qi¹, XU Zhao-ping¹, FANG Jia-ni¹

(1. School of Material and Chemical Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, China;

2. Anhui Provincial Engineering Laboratory of Silicon-Based Advanced Materials, Bengbu 233030, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract: A series of iron-based metal organic frameworks (MOFs) are synthesized by using ferric trichloride as iron source and different dicarboxylic acids as ligands. The samples' structure and morphology are systematically investigated by means of XRD, SEM and FT-IR. Electrochemical tests indicate that Fe-based MOFs constructed with different dicarboxylic acid ligands have different oxygen evolution performances. Compared with other ligands, the MOFs constructed with fumaric acid as ligand exhibit excellent oxygen evolution activity, which can achieve a current density of 10 mA·cm⁻² and 100 mA·cm⁻² with only 255 mV and 302 mV of potentials, respectively in 1 mol·L⁻¹ KOH electrolyte. The corresponding Tafel slope is 28.3 mV·dec⁻¹. In addition, this MOFs catalyst exhibits excellent catalytic stability.

Key words: metal organic frameworks; oxygen evolution reaction; dicarboxylic acid ligands; water splitting

为应对化石能源过度开采而引发的能源危机和环境污染问题, 人们迫切需要一种新型清洁、高能量密度的能源载体。氢气因能量密度大、燃烧无污染而受到人们的广泛关注。电解水制氢工艺相对成熟、设备简单, 是最有前景的制氢方式^[1]。然而电解水中阳极析氧过程涉及一个 4 电子的电子耦合过程, 反应动力缓慢, 严重降低电解水的效率。因此为了提高反应的效率, 降低反应过电位, 必须找到稳定高效的阳极析氧催化剂以促进电解水的进行。贵金属催化剂如 RuO₂、IrO₂ 等可作为评价析氧活性的基准催化剂^[2], 然而其储量有限、价格昂贵, 不利于其在电解水领域规模化应用。设计、开发非贵金属基

析氧催化剂受到广泛关注。已报道的非贵金属催化剂有过渡金属硫化物、氧化物、氮化物、硒化物、磷化物等^[3-5]。近年来, 金属有机骨架材料(MOFs) 因具有丰富的配位不饱和活性位点、易修饰改性、比表面积大等特点, 也被用于电解水领域^[6]。

目前, 基于 MOFs 的析氧催化剂的研究多集中于中心原子的掺杂优化工作; 而对 MOFs 的配体结构与析氧活性之间的构效关系缺乏研究^[6-7]。为此, 笔者以三氯化铁为铁源、不同二羧酸(反丁烯二酸、2-氨基对苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、对苯二甲酸)为有机配体, 采用水热方法合成了系列二羧酸铁基 MOFs。析氧测试表明, 以反丁烯二酸为有机

收稿日期: 2022-07-05; 修回日期: 2022-09-29

基金项目: 蚌埠学院高水平科研培育项目(2021pyxm08); 蚌埠学院高层次人才科研启动项目(BBXY2021KYQD04)

作者简介: 吴方(1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为电催化材料, 通讯联系人, bbwuf@163.com。

配体构筑的铁基 MOFs 具有最佳的析氧活性和催化稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:无水乙醇、对苯二甲酸、反丁烯二酸、2-氨基对苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、*N,N*-二甲基甲酰胺、氯化铁、氢氧化钾,均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司生产;泡沫镍(NF),规格为 1 mm,深圳科晶有限公司生产;实验所用超纯水均由实验室自制。

仪器:KQ-100B 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;DZF-6050 型真空干燥箱,巩义市予华仪器有限公司生产;CHI760E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;DHG-9140A 型电热鼓风干燥箱,常州国华仪器设备厂生产;CenLee2050 型离心机,湖南湘立科学仪器有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 清洗泡沫镍

将裁剪好的泡沫镍先后浸泡在 3 mol/L HCl、丙酮、乙醇和超纯水中,超声清洗 30 min,以去除泡沫镍表面的杂质,随后将清洗后的泡沫镍真空干燥,备用。

1.2.2 其他配体构筑的 MOFs 的制备

将 1 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 二羧酸配体(对苯二甲酸、氨基-对苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、反丁烯二酸)溶于 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中,随后将混合液转移至高压反应釜中,并将高压反应釜置于鼓风干燥箱中,设定温度为 125℃、时间为 12 h。反应完毕后,冷却至室温。用乙醇和超纯水离心洗涤产物,最终产物放入真空干燥箱中真空干燥即可获得最终催化剂。相应的产物分别标记为 H_2BDC 、 $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ ^[7]、4-4'-BPDC^[8]、fumarate^[8-9]。

1.2.3 电极的制备

将 5 mg MOFs 粉末或商业 RuO_2 均匀分散到 1 mL 超纯水/乙醇/Nafion 混合液(三者体积比为 7:2:1)中,超声 30 min 形成均匀的悬浮液。将 100 μL 悬浮液滴加到已清洗的泡沫镍上,室温下干燥,备用。

1.3 材料表征

利用日本理学 smart lab 型 X 射线粉末衍射仪

表征催化剂的结构,测试范围为 5~50°。利用蔡司 merlin 场发射扫描电镜对催化剂的微观形貌进行观察;利用赛默飞傅里叶红外光谱仪表征 MOFs 的官能团结构。

1.4 电化学性能测试

在辰华电化学工作站 CHI760E 上,以制备的电极为工作电极、 Hg/HgO 为参比电极(内参比溶液为 1 mol/L KOH)、石墨棒为对电极、1 mol/L KOH 为电解液构建三电极体系进行测试。利用线性扫描伏安法(LSV)测试电极的析氧活性,扫描速率为 1 mV/s,并对极化曲线进行 95%的 iR 补偿。在非法拉第电势的范围内以 40~140 mV/s 的扫描速率进行循环伏安(CV)测试,计算电极的双电层电容(C_{dl})。所测电势按照公式 $E(\text{RHE}) = E(\text{Hg}/\text{HgO}) + 0.921\text{V}$ 换算为相对标准氢电极。电化学阻抗谱(EIS)的测量频率为 0.01 Hz~100 kHz,振幅为 5 mV。利用计时电位法测试催化剂的催化稳定性,在 10 mA/cm^2 的电流密度下持续测试 12 h。

2 结果与讨论

2.1 MOFs 结构组成分析

fumarate 的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 7.29、10.14° 处的衍射峰与拟合 MIL-88A 的特征峰完全吻合,说明催化剂 fumarate 即为 MIL-88A(Fe)^[9]。特别是在 2θ 为 10.14° 时出现了最高的尖峰,说明制备的 fumarate 颗粒非常小,得到的样品晶体结构完美。

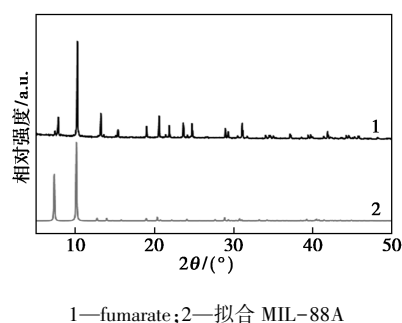
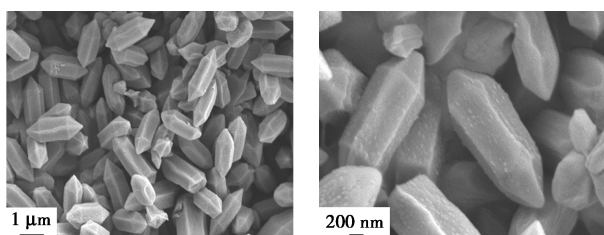


图 1 fumarate 粉末 X-射线衍射图谱

2.2 MOFs 形貌结构分析

催化剂 fumarate 的低倍和高倍 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,fumarate 的颗粒呈纺锤状,大小均匀,纺锤长度约为 1.5 μm ,宽度约为 600 nm,与文献[10]中报道的 MIL-88A(Fe)的形貌一致。这种纺锤状结构有助于增大催化剂的比表面积,促进反应进行。



(a) fumarate(放大倍数 1 万) (b) fumarate(放大倍数 3 万)

图 2 fumarate 的低倍和高倍 SEM 图

2.3 FT-IR 分析

催化剂 fumarate 的 FT-IR 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 3 000~3 400 cm^{-1} 处的特征峰归属于 O—H 的伸缩振动吸收峰, 1 385 cm^{-1} 和 1 560 cm^{-1} 处的峰归属于羧基的对称和不对称伸缩振动^[11-12], 而 548 cm^{-1} 处的特征峰对应 Fe—O 键, 是羧酸配体与 Fe^{3+} 形成的金属—O 键。综合 XRD、SEM 和 FT-IR 表征结果表明, 成功制得 MIL-88A(Fe)。

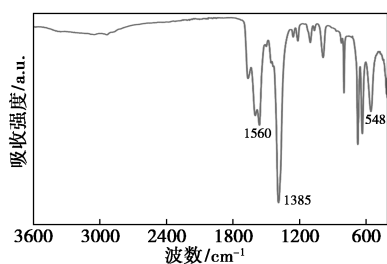
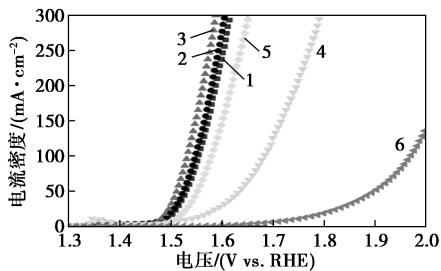


图 3 fumarate 的 FT-IR 谱图

2.4 析氧性能测试

在 1 mol/L KOH 电解液中, 利用泡沫镍作载体对制备的二羧酸 MOFs 进行析氧活性评价, 并以商用 RuO_2 和 NF 进行对比。各种电极的极化曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 达到 10 mA/cm^2 的电流密度时, fumarate、 H_2BDC 、 RuO_2 、4-4'-BPDC、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 NF 所需的过电势分别为 255、259、346、277、258 mV 和 515 mV; 而达到 100 mA/cm^2 的电流密度

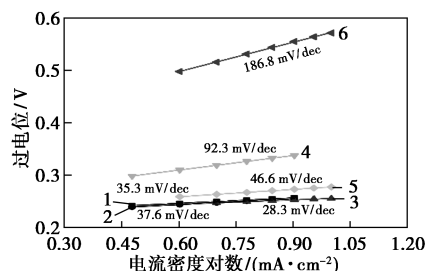


1— H_2BDC ; 2— $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$; 3—fumarate;
4— RuO_2 ; 5—4-4'-BPDC; 6—NF

图 4 fumarate、BDC、 RuO_2 、4-4'-BPDC、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 NF 的 LSV 曲线

时, fumarate、 H_2BDC 、 RuO_2 、4-4'-BPDC、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 NF 所需的过电势分别为 302、325、453、350、318 mV 和 740 mV。fumarate 所需的过电位最小, 析氧活性最好。Fumarate 的析氧活性显著优于贵金属基催化剂和非金属基催化剂^[13-14]。由此可见, 配体结构的改变可以有效调节 MOFs 的析氧活性。

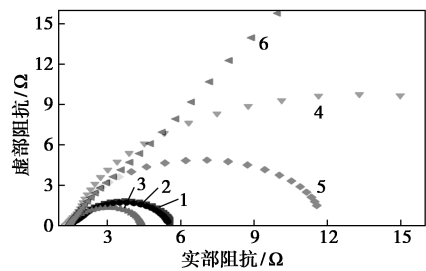
塔菲尔斜率是衡量催化剂性能的一个重要参数。fumarate、 H_2BDC 、 RuO_2 、4-4'-BPDC、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 NF 的 Tafel 曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出, fumarate (28.3 mV/dec)、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ (37.6 mV/dec)、 H_2BDC (35.3 mV/dec)、 RuO_2 (92.3 mV/dec) 和 4-4'-BPDC (46.6 mV/dec) 的 Tafel 斜率远远小于 NF (186.8 mV/dec)。fumarate 的 Tafel 斜率最小, 表明其具有优越的析氧反应动力学。



1— H_2BDC ; 2— $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$; 3—fumarate;
4— RuO_2 ; 5—4-4'-BPDC; 6—NF

图 5 fumarate、 H_2BDC 、 RuO_2 、4-4'-BPDC、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 NF 的 Tafel 曲线

fumarate、 H_2BDC 、 RuO_2 、4-4'-BPDC、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 NF 的能斯特曲线如图 6 所示。由图 6 中可以看出, fumarate、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 、 H_2BDC 的阻抗半径明显小于 RuO_2 、4-4'-BPDC, 即 fumarate、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 、 H_2BDC 的电荷转移电阻小于 RuO_2 、



1— H_2BDC ; 2— $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$; 3—fumarate;
4— RuO_2 ; 5—4-4'-BPDC; 6—NF

图 6 fumarate、 H_2BDC 、 RuO_2 、4-4'-BPDC、 $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 NF 的能斯特曲线

4-4'-BPDC。此外, fumarate 的电荷转移电阻最小, 所以 fumarate 在电化学析氧过程中的电荷转移速率最快。

利用双电层电容值来评估催化剂的电化学活性面积大小。不同催化剂以不同扫描速率在非法拉第电压区的 CV 曲线如图 7(a)~图 7(e) 所示。利用 CV 曲线获得的双电层电容如图 7(f) 所示。由图 7 中可以看出, RuO_2 具有最大的双电层电容值 (2.13 mF/cm^2)。在二羧酸 MOFs 中, 4-4'-BPDC 和 $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ 的双电层电容层值较大, 分别 1.82 mF/cm^2 和 1.8 mF/cm^2 。由极化曲线数据可知, fumarate 具有最佳的析氧活性, 然而其却具有最小的双电层电容值, 说明电化学活性面积并不是影响此类催化剂活性的关键因素^[15]。MOFs 基催化剂在析氧过程中会发生结构演变, 转变为相应的过渡

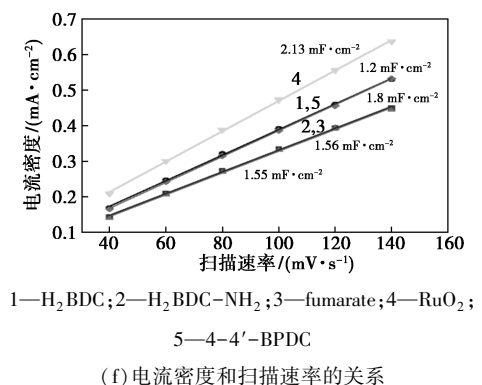
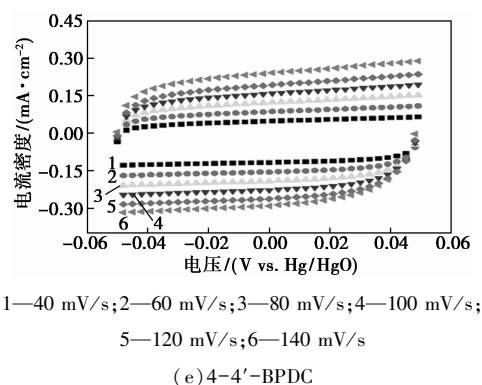
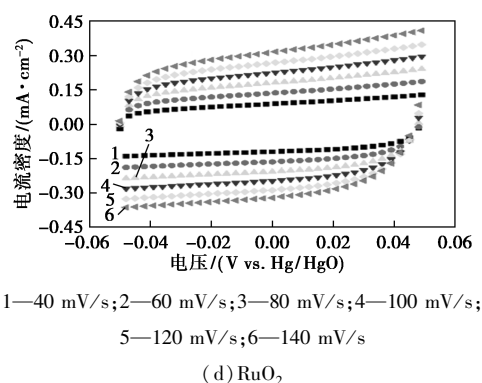
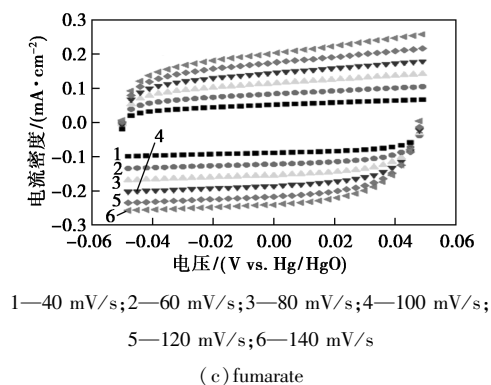
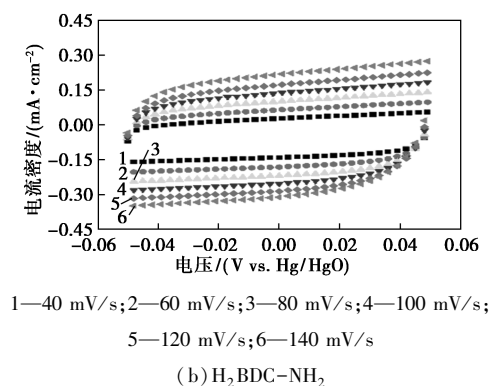
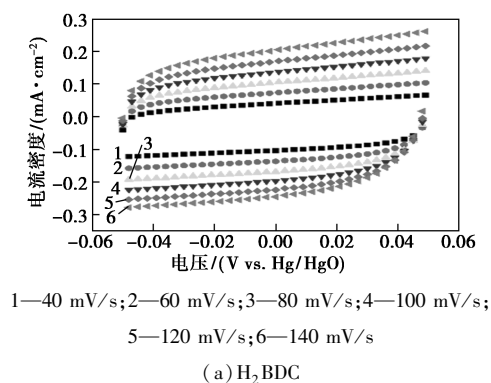
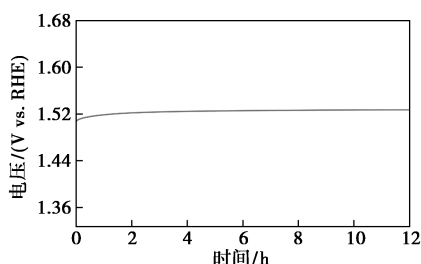


图 7 各催化剂在不同扫速下的循环伏安曲线及其在电位为 0.92 V vs. RHE 下的电流密度和扫描速率的关系

金属(羟基)氧化物^[12,16], 而不同配体结构的 MOFs 结构演变的难易程度以及演变最终结构有所差别。Fumarate 具有的优异的析氧活性归属于其特有的配体结构及其电化学生物的活性。

综合上述各项测试数据, fumarate 具有最佳的析氧活性。稳定性能对于电催化剂而言也是极其重要的参数, 选择 fumarate 对其进行稳定性测试。利用计时电位法对 fumarate 进行催化稳定性测试, 结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下持续测试 12 h , fumarate 的过电势基本没有变化, 表明 fumarate 具有良好的稳定性。

图 8 fumarate(DMF) $E-t$ 曲线

3 结论

采用溶剂热法合成了一系列二羧酸配体构筑的铁基 MOFs, 并将其制备成电极用于电解水析氧反应。研究发现, 以反丁烯二酸为配体构筑的铁基 MOFs 材料即 MIL-88A(Fe) 具有最佳的析氧活性, 在 1 mol/L KOH 的电解液中, 达到 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 电流密度仅需 255 mV 和 302 mV 的过电位, Tafel 斜率为 28.3 mV/dec。此外, MIL-88A(Fe) 表现出较好的催化稳定性。不同的二羧酸配体构筑的铁基 MOFs 具有不同的析氧活性的原因是: MOFs 的配体结构不同, 孔径不同, 其电导率、活性位点的数目也不尽相同; 在电解水过程中 MOFs 一般会经历结构演变转化为金属(羟基)氧化物。具有不同配体结构的 MOFs 的结构演变的难易程度不同^[11-12, 16-17], 演变产物的物种、结晶度、缺陷程度也不尽相同, 由此造成析氧活性的差异。这项工作为开发 MOFs 基析氧催化剂提供了新思路。

参考文献

- [1] Ifkovits Z P, Evans J M, Meier M C, *et al.* Decoupled electrochemical water-splitting systems: A review and perspective [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(9): 4740-4759.
- [2] Xu K, Zhu Z, Guo W, *et al.* Cerium oxide modified iridium nanorods for highly efficient electrochemical water splitting [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(70): 8798-8801.
- [3] Zhang K, Zou R. Advanced transition metal-based OER electrocatalysts: Current status, opportunities, and challenges [J]. *Small*, 2021, 17(37): 2100129.
- [4] Gao J, Tao H, Liu B. Progress of nonprecious-metal-based electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(31): 2003786.
- [5] Zhao C X, Liu J N, Wang J, *et al.* Recent advances of noble-metal-free bifunctional oxygen reduction and evolution electrocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(13): 7745-7778.
- [6] Zhou X, Jin H, Xia B Y, *et al.* Molecular cleavage of metal-organic frameworks and application to energy storage and conversion [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(51): 2104341.
- [7] Ma J, Bai X, He W, *et al.* Amorphous FeNi-bimetallic infinite coordination polymers as advanced electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(83): 12567-12570.
- [8] Serre C, Mellot-Draznieks C, Surblé S, *et al.* Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks [J]. *Science*, 2007, 315(5820): 1828-1831.
- [9] Chalati T, Horcajada P, Gref R, *et al.* Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(7): 2220-2227.
- [10] Wang L, Zhang Y, Li X, *et al.* The MIL-88A-derived Fe₃O₄-carbon hierarchical nanocomposites for electrochemical sensing [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14341.
- [11] Qian Q, Li Y, Liu Y, *et al.* Ambient fast synthesis and active sites deciphering of hierarchical foam-like trimetal-organic framework nanostructures as a platform for highly efficient oxygen evolution electrocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(23): 1901139.
- [12] Lin H W, Raja D S, Chuah X F, *et al.* Bi-metallic MOFs possessing hierarchical synergistic effects as high performance electrocatalysts for overall water splitting at high current densities [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258(5): 118023.
- [13] Tran P K L, Tran D T, Malhotra D, *et al.* Highly effective freshwater and seawater electrolysis enabled by atomic Rh-modulated Co-CoO lateral heterostructures [J]. *Small*, 2021, 17(50): 2103826.
- [14] Wang Q, Xu H, Qian X, *et al.* Successive anion/cation exchange enables the fabrication of hollow CuCo₂S₄ nanorods for advanced oxygen evolution reaction electrocatalysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(7): 3176-3185.
- [15] Zhou Y, Wang Z, Pan Z, *et al.* Exceptional performance of hierarchical Ni-Fe (hydr) oxide@NiCu electrocatalysts for water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(8): 1806769.
- [16] Li W, Li F, Yang H, *et al.* A bio-inspired coordination polymer as outstanding water oxidation catalyst via second coordination sphere engineering [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5074.
- [17] Shen J, Wang M, Zhang P, *et al.* Electrocatalytic water oxidation by copper(II) complexes containing a tetra- or pentadentate aminopyridine ligand [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(31): 4374-4377. ■

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