

二维ZIF8衍生的Fe-N-C纳米片的制备及其氧还原催化性能研究

王晋艺, 刘倩*

天津工业大学, 天津

收稿日期: 2022年10月25日; 录用日期: 2022年11月20日; 发布日期: 2022年11月28日

摘要

开发先进的氧还原反应(ORR)电催化剂是提升燃料电池、金属空气电池器件效率的关键, 对可再生清洁能源的存储与转换利用具有重要意义。本文首先通过无机盐氯化钾辅助热解制备了二维氮掺杂碳(2D-NC)纳米片, 再利用浸渍和两步退火的方法将铁掺杂到2D-NC基质中, 得到二维Fe-N-C (2D-Fe-N-C)纳米片, 相对于已被广泛报道的三维Fe-N-C, 二维Fe-N-C纳米片将更多的活性位点暴露在表面, 有利于提升催化活性。结果表明, 通过加入氯化钾, 2D-NC在较低温度(700°C)下即可碳化, 且通过浸渍和两步低温退火实现铁掺杂, 避免了铁物种的团聚。通过优化无机盐的用量, 得到2D-Fe-N-C-5催化剂在碱性溶液中具有比较优异的催化活性, 相对可逆氢电极, 起始电位达0.999 V, 半波电位为0.808 V, 其氧还原反应的动力学电流密度与商业Pt/C相当, 本文的研究工作对金属-氮-碳催化剂的制备具有一定参考意义。

关键词

金属-氮-碳, 两步退火, 氧还原反应, 电催化, 无机盐辅助热解

Preparation of Two-Dimensional Fe-N-C Nanosheets Derived from ZIF8 and Their Catalytic Performance for Oxygen Reduction Reaction

Jinyi Wang, Qian Liu*

Tiangong University, Tianjin

Received: Oct. 25th, 2022; accepted: Nov. 20th, 2022; published: Nov. 28th, 2022

*通讯作者。

Abstract

The development of advanced electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) is the key to improve the efficiency of fuel cells and metal-air cells, and is of great significance for the storage, conversion and utilization of renewable clean energy. In this paper, two-dimensional nitrogen-doped carbon nanosheets (2D-NC) were prepared by inorganic salt KCl assisted pyrolysis, and then iron was doped into the 2D-NC matrix by immersion and two-step annealing to obtain two-dimensional Fe-N-C nanosheets (2D-Fe-N-C). Compared with the widely reported three-dimensional Fe-N-C, two-dimensional Fe-N-C nanosheets expose more active sites on the surface, which is conducive to improving catalytic activity. The results show that 2D-NC can be carbonized at a lower temperature (700°C) by adding KCl, and iron doping can be achieved by immersion and two-step low temperature annealing, avoiding the agglomeration of iron species. By optimizing the amount of inorganic salts, 2D-Fe-N-C-5 catalyst has excellent catalytic activity in alkaline solution. The onset potential is 0.999 V (vs RHE), and the half-wave potential is 0.808 V (vs RHE). The kinetic current density of its oxygen reduction reaction is equivalent to that of commercial Pt/C. The research work in this paper has certain reference significance for the preparation of metal nitrogen carbon catalysts.

Keywords

Metal-Nitrogen-Carbon, Two-Step Annealing, Oxygen Reduction Reaction, Electrocatalysis, Inorganic Salt Assisted Pyrolysis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氢氧燃料电池和金属-空气电池由于其高能量密度、低运行温度和环境友好性,是实现可再生清洁能源的存储与转换利用的关键技术[1][2]。但这两种器件缓慢的阴极氧还原反应(ORR)动力学在很大程度上限制了其性能,开发高效、经济的 ORR 的电催化剂是实现氢氧燃料电池、金属-空气电池大规模推广应用的主要挑战之一。迄今为止,最有效的 ORR 催化剂是铂基金属(PGM)基材料,可以满足实际应用的高活性和耐久性要求[3]。然而,PGM 的高成本和稀缺性大大阻碍了它们的广泛使用。因此,迫切需要开发低成本、高活性、高稳定性的阴极氧还原电催化剂。

与过渡金属和氮共掺杂的碳材料(M-N-C),特别是单原子,由于其最大的原子利用率和高固有活性[4][5][6],是氧还原反应的潜在候选材料。金属有机框架(MOFs),特别是具有丰富的碳和氮物种的 ZIF-8,是构建 M-N-C 电催化剂的良好平台[7]。据报道,具有活性位点的铁单原子催化剂具有较优越的半波电位($E_{1/2}$),可与商业化的 Pt/C 相媲美[8][9]。目前已经建立了各种技术策略,将 Fe-N_x 位点嵌入到催化剂中,以提高其电催化活性。例如,Chen 课题组制备了一种高活性和稳定的分离单原子 Fe/N 掺杂多孔碳(ISA Fe/CN)催化剂[10]。通过 900°C 的高温热解将 ZIF-8 转化为 N 掺杂多孔碳,同时笼内的 Fe(acac)₃ 被有机连接剂的碳化还原,导致形成锚定在氮物种上的孤立的单个铁原子。该材料体现出了优异的 ORR 电催化性能(半波电位为 0.90 V vs RHE)。煅烧过程可以调节金属离子的配位环境,从而可以调节催化性能,近年来 ZIF-8 衍生的单原子催化剂的设计策略有很大的进展,但是煅烧温度一般都在 800°C 以上。在这个温度

区域, MOF 的晶体结构完全坍塌, 大量有关结构演化的信息被隐藏, 导致该类型材料的电催化活性降低 [11] [12] [13] [14]。另外, 大多数 ZIF-8 是使用有机溶剂甲醇制备得到的, 这不仅提高了成本, 还不利于环保。因此, 合理设计 ZIF-8 衍生的单原子催化剂并降低煅烧温度是制备高性能氧还原催化剂的关键。

近年来, 广大研究者们还发现大多数埋藏在大量碳基质中的 Fe-N-C 位点不能被全面用于催化 ORR [15]。然而, 为了进一步提高其催化性能, 还需要采用更多的策略。Sun 及其同事和 Strasser 及其同事开发的多步热解技术是有效提高铁基碳材料催化性能的最有前途的方法 [16] [17]。Ye 课题组在 Ar 和 NH₃ 中用柠檬酸铁铵功能化的 ZIF-8 的两步热解反应, 以提高在碱性和酸性介质中的 ORR 性能 [18]。通过改变热解时间, 最佳 C-ZIF-8 (4/2) 催化剂在碱性和酸性介质中表现出较高的 ORR 活性, 在锌空气电池和 PEMFC 试验中具有较高的性能, 其中两步退火最主要的目的是可以进一步地将材料全部碳化为 M-N_x [19]。因此, 两步热解为合成 ZIF-8 衍生的高效 ORR 催化剂提供了一个有吸引力的途径。

受上述工作的启发, 我们探索了将无机盐辅助热解和两步退火结合起来的方法来提高活性位点的利用率和促进传质。我们首先通过 KCl 辅助热解法在较低的碳化温度下制备了二维氮掺杂碳基底(2D-NC)。利用 2D-NC 作为载体, 以六水三氯化铁为铁源, 通过两步退火处理合成了形貌良好的二维片状 Fe-N-C 电催化剂(2D-Fe-N-C)。通过对 KCl 用量的优化, 发现用 5 g KCl 制备的氮掺杂碳再经过两步退火而得到的 2D-Fe-N-C-5 催化剂在 0.1 mol/L KOH 中展现出比较优异的催化活性(半波电位 $E_{1/2} = 0.808$ V)。

2. 实验部分

2.1. 试剂

六水合硝酸锌 [Zn(NO₃)₂·6H₂O]、六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、2-甲基咪唑(C₄H₆N₂)、氯化钾(KCl)、盐酸(HCl)、无水乙醇(C₂H₆O), 均为分析纯。实验中所用的试剂未经任何额外处理, 实验用水均为去离子水。

2.2. 2D-NC 的制备

称取 1.275 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 2.915 g 2-甲基咪唑分别溶解在 100 mL 去离子水中, 然后快速混合两种水溶液, 并剧烈搅拌 2 h。将所产生的白色沉淀静置 12 h。离心收集产物, 然后用去离子水和无水乙醇洗涤, 在 80°C 下干燥过夜, 得到 2D ZIF-8。取 0.5 g 2D ZIF-8 与一定量的 KCl 溶解于 40 mL 的去离子水中, 然后旋转蒸发干燥。在干燥(120°C)过夜后, 将 KCl 插入的粉末在 N₂ 发酵中加热至 700°C (加热速率为 5°C/min), 维持 5 h, 分别用 HCl (2 M)、去离子水、无水乙醇洗涤材料, 然后在 80°C 下干燥过夜, 最后得到二维氮掺杂碳基底, 命名为 2D-NC。改变 KCl 的用量, 用 5 g 和 10 g KCl 制备的氮掺杂碳分别标记为 2D-NC-5 和 2D-NC-10。

2.3. 2D-Fe-N-C 的制备

将 174 mg FeCl₃·6H₂O 与 100 mg 2D-NC 分散在 20 mL 无水乙醇溶液中, 超声 10 min, 首先旋转蒸发干燥, 然后在 80°C 的烘箱中干燥。首先在 N₂ 流中加热到 300°C (加热速率为 5°C/min), 维持 5 h; 使用去离子水-无水乙醇混合物彻底洗涤后, 干燥的粉末(80°C)在 N₂ 流下以 550°C (加热速率为 5°C/min), 维持 5 h。得到最终的催化剂二维片状 Fe-N-C 电催化剂, 命名为 2D-Fe-N-C-x (x 表示为加入无机盐 KCl 的用量)。

2.4. 样品结构和电化学性能测试

本文通过扫描电子显微镜(SEM)研究了样品的微观形貌并且通过 X 射线衍射(XRD)研究了样品的晶体结构。

电化学测试均使用电化学工作站(CHI 760E), 选择三电极体系进行相关测试, 以旋转圆盘电极(RDE)为工作电极, 对电极和参比电极分别为石墨棒电极和 Ag/AgCl 电极, 电解液为 0.1 mol/L KOH 溶液。测试中的所有电位都转化为可逆氢电极(RHE)电位, 转换公式:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.964 \quad (1)$$

其中, E_{RHE} 为相对于可逆氢电极的电势(V), $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 为实验测得的相对于 Ag/AgCl 参比电极的电位(V), pH 由电解液的 pH 测得。

3. 结果与讨论

图 1(a)为 2D ZIF-8 前驱体的二维纳米片状形貌。通过旋转蒸发干燥, 将 Fe 源掺杂之后得到的 2D-Fe-N-C-5 仍然具有二维纳米片的形貌(图 1(b))。其中, 2D-Fe-N-C-5 的表面较为平滑, 且无金属颗粒生成。

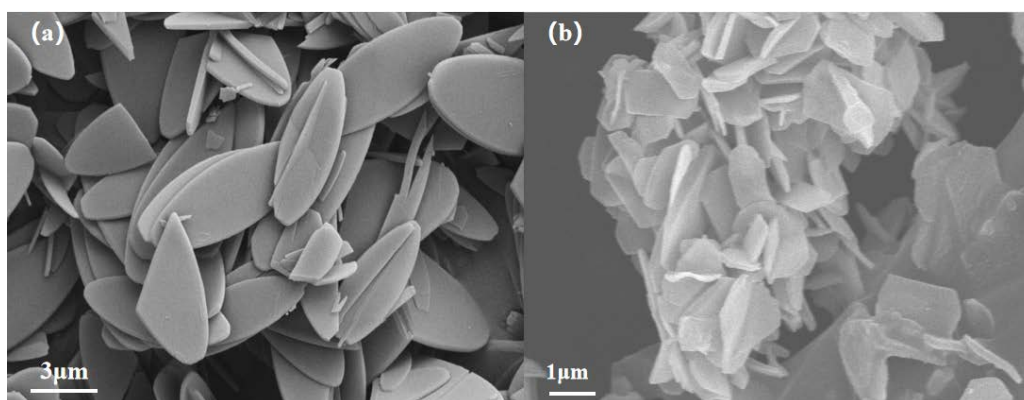


Figure 1. SEM images of (a) 2D ZIF-8 and (b) 2D-Fe-N-C-5

图 1. (a) 2D ZIF-8 和(b) 2D-Fe-N-C-5 的 SEM 图

由扫描电镜可以看出, 在合成 2D-Fe-N-C 时, 通过添加 KCl, 催化剂的形貌没有发生明显的变化, 但是尺寸相对变小。值得注意的是, 扫描电镜图中没有看到明显的金属颗粒/团簇, 且 2D-Fe-N-C-5 样品主要呈现碳材料的二维形貌特征, Fe 元素可能是以单分散的 Fe-N_x 位点分布在碳基底中, 而这种高密度的单分散催化活性中心有望在电催化 ORR 中显现出相对优异的性能。而且相对于已被广泛报道的三维 Fe-N-C, 二维 Fe-N-C 纳米片将更多的活性位点暴露在表面, 有利于提升催化活性。

我们还通过 XRD 研究了样品的晶体结构。由图 2 所示, 2D-Fe-N-C-5 催化剂在 25°和 43°处有两个明显的峰(图 2), 它们被鉴定为一定程度的石墨化碳结构, 分别对应于石墨碳的(100)和(002)平面。除了两个石墨化的碳峰外, 没有观察到其他属于铁种类的峰, 这表明所合成的纳米片中可能不存在铁单质颗粒或氧化铁颗粒。

我们在 O₂ 饱和的 0.1 M KOH 电解液中评估了所有催化剂的活性。通过线性扫描伏安法(LSV)进一步研究所有样品的催化活性, 扫描速率和旋转速度分别设置为 5 m·V·s⁻¹ 和 1600 rpm。如图 3(a)所示, 2D-Fe-N-C-5 表现出较优的 ORR 催化活性, 其起始电位(E_{onset})为 0.999 V, 半波电位($E_{1/2}$)为 0.808 V, 极限电流密度(j_k)为 5.06 mA·cm⁻²; 超过了 2D-Fe-N-C-10 ($E_{\text{onset}} = 1 \text{ V}$, $E_{1/2} = 0.725 \text{ V}$, $j_k = 3.9635 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 且高于文献中报道的不添加 KCl 的 NC ($E_{1/2} = 0.77 \text{ V}$) [20]。显然, 添加适量的 KCl 对提高 Fe-N-C 的催化活性有一定的帮助, 可以归因于纳米片的结构有助于活性位点的暴露, 加速反应物的传输。随着 KCl 用量的进一步增加, 导致了 ORR 催化性能的下降。因此, 本研究中 KCl 的最佳用量为 5 g。

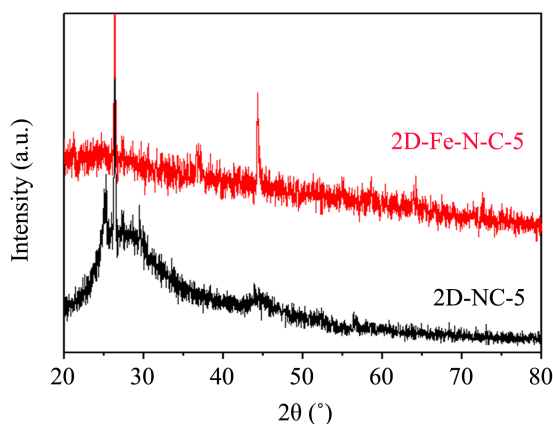


Figure 2. XRD patterns of 2D-Fe-N-C-5 and 2D-NC-5
图 2. 2D-Fe-N-C-5 和 2D-NC-5 的 XRD 光谱

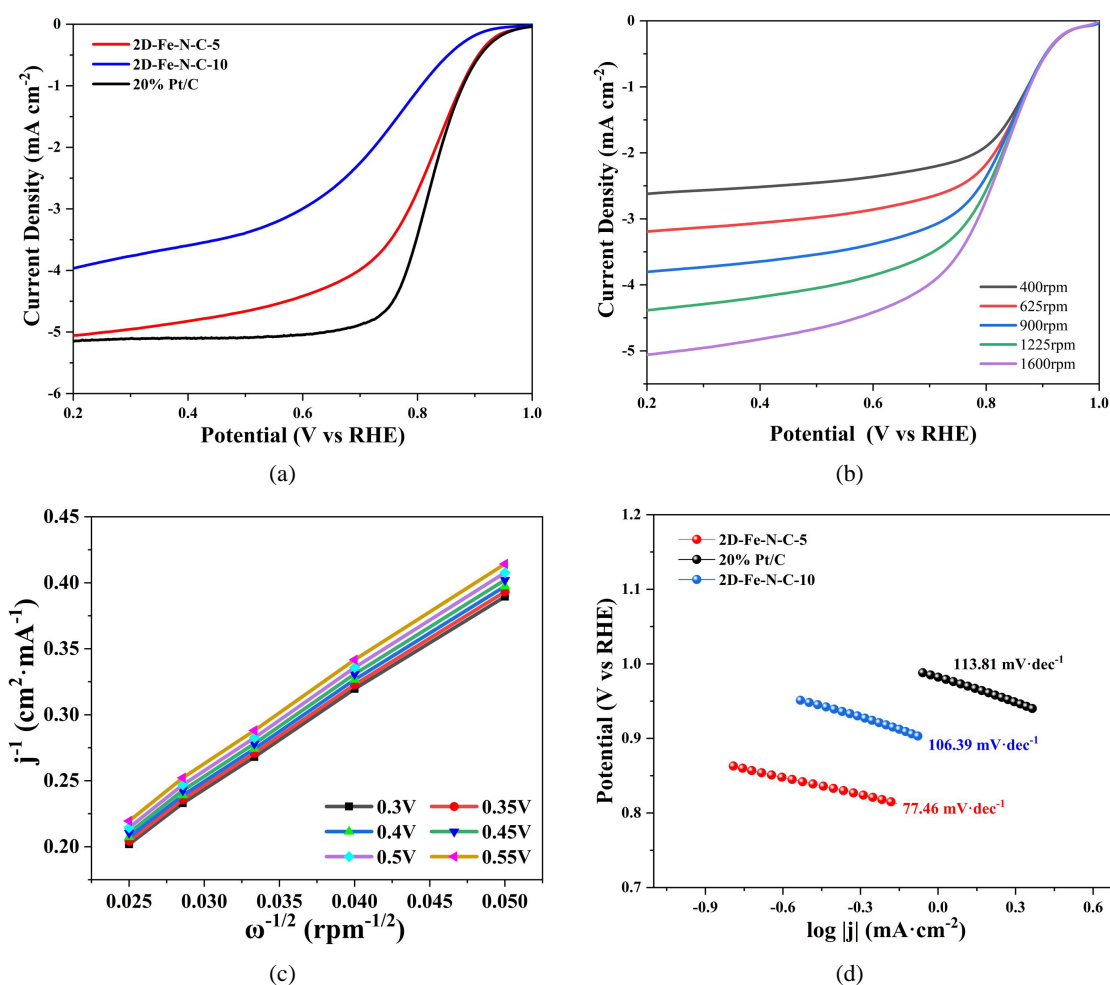


Figure 3. ORR test performance of 2D-Fe-N-C-5 catalyst. (a) Polarization curves of 2D-Fe-N-C-5, 2D-Fe-N-C-10 and 20% Pt/C catalysts; (b) Polarization curves of 2D-Fe-N-C-5 at different speeds; (c) 2D-Fe-N-C-5 electron transfer number; (d) Tafel slope of 2D-Fe-N-C-5, 2D-Fe-N-C-10 and 20% Pt/C catalysts

图 3. 2D-Fe-N-C-5 催化剂的 ORR 测试性能。(a) 2D-Fe-N-C-5、2D-Fe-N-C-10 及 20% Pt/C 催化剂的极化曲线；(b) 2D-Fe-N-C-5 在不同转速下的极化曲线；(c) 2D-Fe-N-C-5 的电子转移数；(d) 2D-Fe-N-C-5、2D-Fe-N-C-10 及 20% Pt/C 催化剂的 Tafel 斜率

为了进一步理解 ORR 的动力学信息, 我们还利用 LSV 曲线研究了 2D-Fe-N-C-5 在不同速度下的电子传递动力学。2D-Fe-N-C-5 电极的极限电流密度随着转速的增加而增加, 导致更快的氧通量到达电极表面, 从而加快 ORR 的反应动力学过程(图 3(b))。如图 3(c)所示, 电子转移数(n)是 ORR 催化剂的另一个关键参数。根据 K-L 方程计算, 在 0.3~0.55 V 的电位范围内, 2D-Fe-N-C-5 的转移电子数在 3.68~3.82 之间, 说明 2D-Fe-N-C-5 催化 ORR 是一个以四电子转移反应为主的过程。为了进一步地验证反应动力学, 根据 LSV 得到了 Tafel 斜率, 如图 3(d)所示。在合成氮掺杂碳的过程中, 加入 KCl 辅助热解, 使得 Tafel 斜率逐渐减小, 2D-Fe-N-C-5 的最终值仅为 $77.46 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 低于 Pt/C ($113.81 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)。说明 KCl 辅助热解和两步退火都在 ORR 动力学方面具有优异的优势。

4. 结论

综上所述, 我们通过 KCl 辅助热解 ZIF-8 制备了 2D-NC, 之后又经过两步退火处理合成了形貌良好的二维片状 Fe-N-C 电催化剂(2D-Fe-N-C)。在合成 2D-NC 时, 加入无机盐 KCl, 降低了碳化温度(700°C), 且形貌也没有发生坍塌和破碎; 在 Ar 气氛中的第一步热解温度低于金属前驱体的分解温度, 所以不能全部碳化成为单原子, 会有团簇或者氧化物附着在表面; 再进行一次热解, 就可以全部碳化成为 Fe-N_x, 使其成分较均匀化, 石墨化程度增加。得益于电子结构和形貌的强协同作用, 所得到的催化剂 2D-Fe-N-C-5 在增强的 ORR 活性中表现出 0.808 V 的半波电位, 且 2D-Fe-N-C-5 也显示出了接近四电子过程。因此, KCl 辅助热解策略和两步退火方法都可以提高其电催化活性, 这对其它氧还原催化剂制备具有一定借鉴作用。

致 谢

本文作者感谢天津市教委科研计划项目(No.2017KJ098)对本论文的资助。

参考文献

- [1] Wang, X.X., Swihart, M.T. and Wu, G. (2019) Achievements, Challenges and Perspectives on Cathode Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Transportation. *Nature Catalysis*, **2**, 578-589. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0304-9>
- [2] Cheng, F. and Chen, J. (2012) Metal-Air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts. *Chemical Society Reviews*, **41**, 2172-2192. <https://doi.org/10.1039/c1cs15228a>
- [3] Kulkarni, A., Siahrostami, S., Patel, A. and Norskov, J.K. (2018) Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*, **118**, 2302-2312. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00488>
- [4] Qin, J., Liu, Z., Wu, D. and Yang, J. (2020) Optimizing the Electronic Structure of Cobalt via Synergized Oxygen Vacancy and Co-N-C to Boost Reversible Oxygen Electrocatalysis for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Applied Catalysis B: Environmental*, **278**, Article ID: 119300. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119300>
- [5] Wang, W., Jia, Q., Mukerjee, S. and Chen, S. (2019) Recent Insights into the Oxygen-Reduction Electrocatalysis of Fe/N/C Materials. *ACS Catalysis*, **9**, 10126-10141. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02583>
- [6] Tang, C. and Zhang, Q. (2017) Nanocarbon for Oxygen Reduction Electrocatalysis: Dopants, Edges, and Defects. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1604103. <https://doi.org/10.1002/adma.201604103>
- [7] Wang, Z., Jin, H., Meng, T., Liao, K., Meng, W., Yang, J., He, D., Xiong, Y. and Mu, S. (2018) Fe, Cu-Coordinated ZIF-Derived Carbon Framework for Efficient Oxygen Reduction Reaction and Zinc-Air Batteries. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1802596. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802596>
- [8] Zhang, H., Hwang, S., Wang, M., Feng, Z., Karakalos, S., Luo, L., Qiao, Z., Xie, X., Wang, C., Su, D., Shao, Y. and Wu, G. (2017) Single Atomic Iron Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media: Particle Size Control and Thermal Activation. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 14143-14149. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06514>
- [9] Li, Z., Wei, L., Jiang, W., Hu, Z., Luo, H., Zhao, W., Xu, T., Wu, W., Wu, M. and Hu, J. (2019) Chemical State of Surrounding Iron Species Affects the Activity of Fe-N_x for Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **251**, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.046>

- [10] Chen, Y., Ji, S., Wang, Y., *et al.* (2017) Isolated Single Iron Atoms Anchored on N-Doped Porous Carbon as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie*, **129**, 7041-7045. <https://doi.org/10.1002/ange.201702473>
- [11] Li, J., Li, C., Feng, S., Zhao, Z., Zhu, H. and Ding, Y. (2020) Atomically Dispersed Zn-N_x Sites in N-Doped Carbon for Reductive N-Formylation of Nitroarenes with Formic Acid. *ChemCatChem*, **12**, 1546-1550. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902109>
- [12] Chen, K., Ci, S., Xu, Q., Cai, P., Li, M., Xiang, L., Hu, X. and Wen, Z. (2020) Iron-Incorporated Nitrogen-Doped Carbon Materials as Oxygen Reduction Electrocatalysts For zinc-Air Batteries. *Chinese Journal of Catalysis*, **41**, 858-867. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63507-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63507-2)
- [13] Wang, X., Chen, Z., Zhao, X., Yao, T., Chen, W., You, R., Zhao, C., Wu, G., Wang, J., Huang, W., Yang, J., Hong, X., Wei, S., Wu, Y. and Li, Y. (2018) Regulation of Coordination Number over Single Co Sites: Triggering the Efficient Electroreduction of CO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 1944-1948. <https://doi.org/10.1002/anie.201712451>
- [14] Song, Y., Zhang, X., Cui, X. and Shi, J. (2019) The ORR Kinetics of ZIF-Derived Fe-N-Celectrocatalysts. *Journal of Catalysis*, **372**, 174-181. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.023>
- [15] Wu, G., More, K.L., Johnston, C.M. and Zelenay, P. (2011) High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science*, **332**, 443-447. <https://doi.org/10.1126/science.1200832>
- [16] Wang, Y.C., Lai, Y.J., Song, L., Zhou, Z.Y., Liu, J.G., Wang, Q., Yang, X.D., Chen, C. and Sun, S.G. (2015) S-Doping of an Fe/N/C ORR Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with High Power Density. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 9907-9910. <https://doi.org/10.1002/anie.201503159>
- [17] Sahraie, N., Kramm, U., Steinberg, J. *et al.* (2015) Quantifying the Density and Utilization of Active Sites in Non-Precious Metal Oxygen Electroreduction Catalysts. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8618. <https://doi.org/10.1038/ncomms9618>
- [18] Ye, Y., Cai, F., Yan, C., *et al.* (2017) Two-Step Pyrolysis of ZIF-8 Functionalized with Ammonium Ferric Citrate for Efficient Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Energy Chemistry*, **26**, 1174-1180. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.013>
- [19] Hai, X., Xi, S., Mitchell, S. *et al.* (2022) Scalable Two-Step Annealing Method for Preparing Ultra-High-Density Single-Atom Catalyst Libraries. *Nature Nanotechnology*, **17**, 174-181. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-01022-y>
- [20] Liu, Y.Z., Zhong, G.Y., Nie, Y.J., *et al.* (2021) Porous Carbon Nanosheets Derived from ZIF-8 Treated with KCl as Highly Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Energy Technology*, **9**, Article ID: 2100035. <https://doi.org/10.1002/ente.202100035>