

3D 氮掺杂多孔碳载 Pt 催化剂对葡萄糖催化氧化性能研究

徐 鑫, 董旭峰*, 黄 昊, 齐 民

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘要:葡萄糖燃料电池因其能够持续产生电能而在生物医用领域受到人们广泛关注。该技术的发展在为植入式医疗设备供电的应用中具有很大潜力。但燃料电池中阳极发生的葡萄糖氧化反应效率低,需要添加催化剂以提高反应效率。铂(Pt)催化剂在使用过程中容易团聚而限制了其催化活性和稳定性等性能的提高。针对此问题,本文以 ZIF-8 为前驱体制备了具有较大比表面积的三维(3D)氮掺杂多孔碳($\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$)材料作为催化剂载体,在其上负载质量分数为 10% 的铂纳米粒子(Pt NPs),制备 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 复合材料。利用 XRD、SEM、TEM、Raman 和 FT-IR 等方法对材料进行结构表征,利用电化学工作站对其电化学性能进行测试。研究表明 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 载体的加入提高了 Pt 纳米粒子的分散程度,提高了催化剂的利用率,使其在电催化葡萄糖氧化过程中具有良好的催化活性和稳定性。经过 300 次的循环伏安(CV)测试,10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 的峰值电流密度在双电层和氧化物区域的电流密度仅下降了 21.12% 和 8.59%,表明该催化剂具有优异的稳定性。这种低载量的贵金属催化剂通过提高催化剂利用率,不仅能够提高催化效率还能降低材料成本,在实际应用中极具潜力。

关键词: ZIF-8; 3D 多孔碳; 铂; 电催化氧化葡萄糖

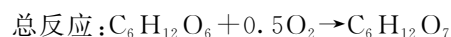
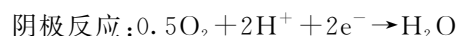
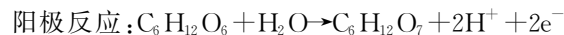
DOI: 10.48014/pcms.20230403001

引用格式: 徐鑫, 董旭峰, 黄昊, 等. 3D 氮掺杂多孔碳载 Pt 催化剂对葡萄糖催化氧化性能研究[J]. 中国材料科学进展, 2023, 2(3): 41-49.

0 引言

随着现代医疗技术的快速发展,植入式医疗设备已发展成为一种新型疾病监测与治疗方式。然而这些设备都需要一个稳定的电源。相对于常规的锂电池而言,利用生物体内内源性物质发电的生物燃料电池无疑是一种更加有前景的能源技术^[1-3]。葡萄糖是维持人类生命活动的能量来源,并且广泛地存在于人体体液中,是生物燃料的绝佳选择^[4]。这种葡萄糖燃料电池以葡萄糖为阳极燃料,氧气为阴极燃料,通过在阳极发生的氧化反应和在阴极发生的还原反应,将化学能转化为电能^[2,5]。在阳极,

葡萄糖被氧化成葡萄糖酸内酯,并释放出两个电子。葡萄糖酸内酯经过水解进而生成葡萄糖酸^[1,6]。研究表明缓慢的葡萄糖氧化动力学及其较低的扩散系数是影响葡萄糖燃料电池发展的重要挑战^[7,8]。因此,需要向阳极中加入催化剂来加速葡萄糖氧化速率。葡萄糖燃料电池中的所发生的反应方程式^[9]如下:



在众多种类的催化剂中,铂纳米粒子(Pt NPs)因其优异的催化活性,良好的生物相容性,耐高温

* 通讯作者 Corresponding author: 董旭峰, dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期: 2023-04-03; 录用日期: 2023-04-25; 发表日期: 2023-09-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费(资助号: DUT22YG201)资助

易杀菌特性以及远超越酶的稳定性,被认为是催化葡萄糖氧化反应的优选催化剂^[10,11]。然而在实际催化反应过程中,铂纳米粒子会发生团聚现象,从而导致活性位点被掩埋,催化效率降低,整体催化活性下降。同时,贵金属的使用也提高了催化剂的成本。研究表明,将金属纳米粒子负载到合适的载体上能够使纳米粒子更好的分散与固定,防止粒子聚集,有助于提高催化剂的利用率,从而提高催化剂的催化活性和稳定性^[12]。催化效率的提高也降低了贵金属的使用,从而减少了催化剂的成本^[13,14]。迄今为止,多类碳材料例如炭黑、活性炭、碳纳米管等作为催化剂载体受到了学者们的广泛关注^[11,15-18]。然而与具有一维或二维结构的碳材料相比,具有三维结构的碳材料能够提供更丰富的活性位点。ZIF-8 是一种具有三维(3D)结构的有机金属框架材料,其在电化学传感、载药以及催化等领域有着广泛的应用^[19,20]。其高热稳定性、多孔性以及大比表面积等特性使其成为了沉积纳米颗粒的理想载体。在 ZIF-8 的碳化过程中,其中的氮元素可以成功地掺杂到多孔碳材料中。材料中含氮官能团的引入可以增强碳材料表面与分子之间的相互作用。氮掺杂还能够增强碳材料的亲水性,从而大大改善催化剂在水性介质中的分散性,进而有助于提高催化性能。由于氮原子与碳原子具有相近的原子半径,含氮组分的引入会影响碳原子的自旋密度以及电荷分布,从而产生更多的缺陷和更多的活性位点。此外,由于氮元素的掺杂为碳材料引入的电负性可以使沉积的金属以较小的尺寸稳定分布在其上,增加金属与碳之间的结合能,从而提高了氮掺杂碳材料负载催化剂在催化反应中的催化活性和反应稳定性^[21,22]。

本文中,为了改善由于 Pt NPs 团聚而导致的催化效率降低,催化活性降低的问题,制备了 ZIF-8 衍生的三维氮掺杂多孔碳(NC_{ZIF-8}),并将其作为铂纳米粒子催化剂的载体,在生理条件下(37℃, pH7.4)催化葡萄糖氧化反应。通过一系列材料表征手段研究了载体的添加对 Pt 催化剂结构与形貌上的影响。通过电化学性能测试,进一步探究了催化剂结构特征与反应过程中电催化活性及稳定性的关系。为高效电催化氧化葡萄糖提出了新的解决方案,也进一步促进了其实际

应用。

1 实验设置

1.1 样品制备

将六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)与 2-甲基咪唑以摩尔比 1 : 8 混合在甲醇溶液中,静置,将白色沉淀洗涤干燥得到 ZIF-8。将制备好的 ZIF-8 材料在 900℃,氮气气氛中碳化 3 小时。自然冷却至室温后,所得黑色粉末在室温下用 38% 盐酸处理 24 小时,以完全除去残留的金属成分,最终得到 NC_{ZIF-8}。称取 100mg NC_{ZIF-8} 载体,加入适量浓度为 2mmol L⁻¹ 氯铂酸溶液($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),超声 30 分钟以获得均匀的悬浮液。用 1.0mol L⁻¹ 氢氧化钠(NaOH)溶液将悬浮液的 pH 调节至 10。过量的硼氢化钠(NaBH_4)溶液用作还原剂,缓慢加入到上述悬浮液中,持续搅拌 6 小时,以保证 Pt(VI)被还原为 Pt(0)。将所得悬浊液静置过夜,并在 4000 rpm 转速下离心得到黑色沉淀物。随后用去离子水和乙醇洗涤 3 次,并在 40℃ 下干燥得到催化剂。所制备的负载量为 10 wt. % 的复合材料被标记为 10% Pt/NC_{ZIF-8}。本文中的纯 Pt 纳米粒子是在不添加 NC_{ZIF-8} 的情况下采用与上述相同的方法制备而成。

1.2 性能及表征

样品的 X 射线粉末衍射(XRD)测试条件为:Cu K α 射线,扫描速率为 2° min⁻¹。透射电子显微镜(TEM)所使用的仪器为 JEM-F200 电子显微镜。扫描电子显微镜(SEM)使用的是 NOVA Nano-SEM 450 仪器。表面积和孔径分布分别用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算。X 射线光电子能谱(XPS)采用 Thermo ESCALAB 250 仪器进行测试。拉曼光谱是在波长为 532nm 下,利用 DXR 显微镜(Thermo Fisher)进行测量。红外光谱由 Thermo Fisher 6700 进行测试。利用电感耦合等离子体分析技术(ICP)对材料中 Pt 的含量进行了测定,使用的仪器为 PerkinElmer Optima 2000DV。

所有电化学性能测试所使用的仪器均为 M204

电化学工作站(Metrohm Autolab, 荷兰)。电解液为添加了 5mM 葡萄糖的 0.1M 磷酸盐缓冲溶液(PBS)。测试采用三电极体系, 玻碳电极(直径 0.3cm)作为工作电极, 对电极采用面积为 1cm^2 的铂片, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

对 ZIF-8、 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 、10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 和 Pt NPs 进行了 XRD 测试。与文献中 ZIF-8 的图谱进行对比, 证实我们成功合成了 ZIF-8 晶体(图 1)^[23]。将 ZIF-8 于 900°C 碳化后, 对应于 ZIF-8 的峰消失, 取而代之的在 2θ 值为 22° 处所对应的石墨化碳(002)晶面的较宽衍射峰出现, 说明 ZIF-8 经过碳化后已完全转化为碳。载 Pt 后的 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 材料在 2θ 值为 39.8° 、 46.2° 和 67.5° 处分别出现了衍射峰, 分别对应了 Pt 的(111)、(200)和(220)晶面(JCPDS #04-0802)^[11]。通过 XRD 测试证明了 Pt NPs 在催化剂载体上的成功负载。同时 ICP 测试证明了 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 复合材料中 Pt 的元素含量为 9.7wt. %, 与理论计算一致。

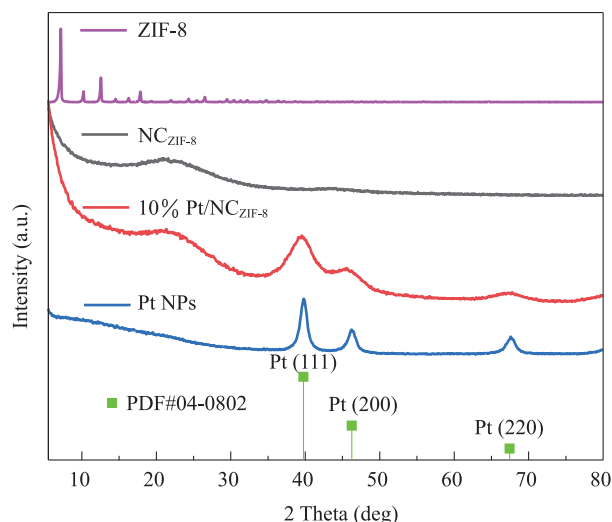


图 1 ZIF-8、 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 、10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 和 Pt NPs 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of ZIF-8, $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$, 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ and Pt NPs

通过 SEM 和 TEM 研究了材料的形貌和微结构特征。如图 2(a)所示, 所制备的 ZIF-8 是尺寸为

80~100nm 的十二面体纳米颗粒。碳化处理后(图 2(b),(c)), $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 的平均粒径减小到 50~60nm, 多面体的微观结构不变, 但表面出现褶皱, 这种形貌对于催化剂的附着更为有利。从图 2(d)中可以观察到, Pt NPs 团聚现象明显。然而从图 2(e)中可以观察到, 随着 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 载体的加入, Pt NPs 呈现出了良好的分散性。通过对纳米粒子的测量, 从图 2(f)中可以观察到 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 中 Pt NPs 的平均粒径为 $2.7 \pm 0.3\text{nm}$ 。而图 2(d)中无载体的 Pt NPs 的平均粒径为 $6.6 \pm 0.2\text{nm}$ 。由此说明对催化剂添加载体后, 载体中氮元素的掺杂为碳材料引入的电负性可以使其上负载的 Pt 纳米颗粒以较小的尺寸稳定分布在其上^[21]。对图 2(f)中的晶格条纹进行测量, 晶格间距为 0.221nm、0.255nm 和 0.360nm 的晶格分别对应着 Pt 的(111)、(200)和(220)晶面, 与 XRD 测试得到的结果相符。

ZIF-8 和 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 材料的 N_2 吸附脱附等温曲线及孔径分布图如图 3 所示。其中, ZIF-8 材料显示出了 I 型等温线, 这表明材料中的孔主要以微孔的形式存在。 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 显示为 IV 型等温线, 表明材料中的孔以微孔和介孔的形式存在^[24]。 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 材料中介孔的形成是由于碳材料气化和锌元素在高温下蒸发蚀刻而形成的^[25]。根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型方法计算, ZIF-8 和 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 的 BET 表面积分别为 $1415\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 和 $944\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。ZIF-8 经碳化后表面积的略微减少, 这是由于碳化过程中材料主体骨架的空腔可能被局部扭曲的碳骨架所占据。这种高表面积多孔碳载体为催化剂的附着提供了大量的位点, 使催化剂能够更好地分散在其上, 大大提高了催化剂的利用率。与商用的负载量 20% 的 Pt/C 催化剂相比, 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 具有更高的 BET 表面积^[26,27]。如图 3(c)所示, 从拉曼光谱中可观察到 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 在 1342cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 处的衍射峰, 分别对应于 D 带和 G 带。在 2850cm^{-1} 处的衍射峰为 2D 带和 D+G 带的组合峰, 这表明无序碳材料中掺杂了氮元素。红外光谱图 3(d)显示出 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 中富含 C-H 和 C-N, 表明氮元素被成功掺杂到碳材料中。

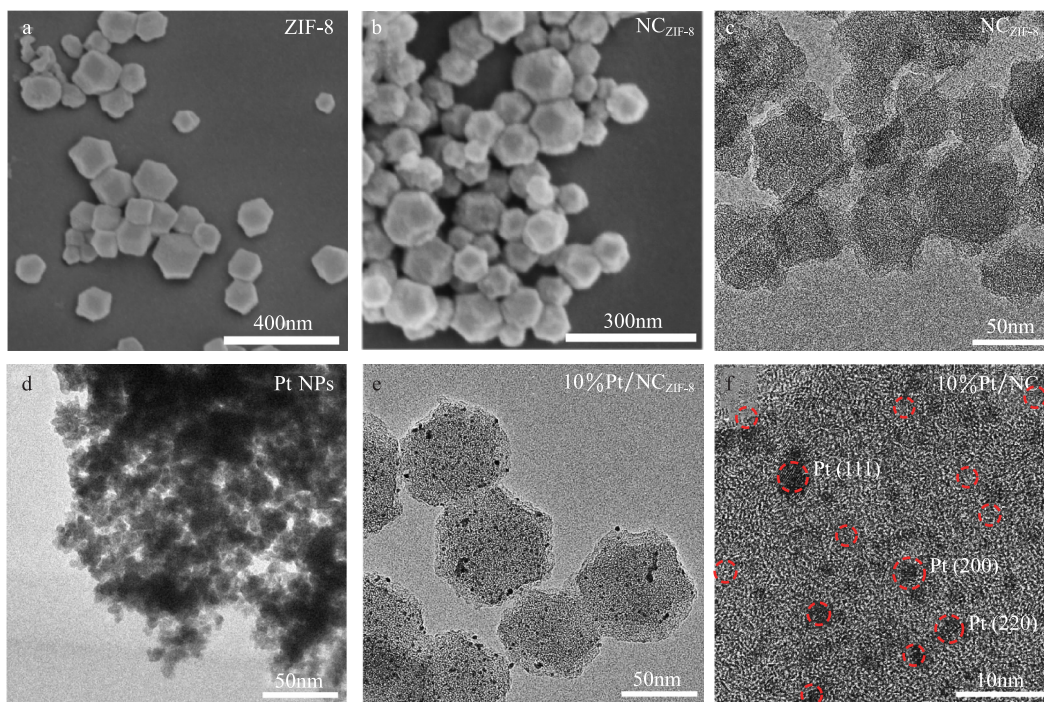


图 2 ZIF-8(a)和 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ (b)的 SEM 图; $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ (c),Pt NPs(d),10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ (e,f)的 TEM 图

Fig. 2 SEM images of ZIF-8(a)and $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ (b);TEM images of $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ (c),Pt NPs(d),10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ (e and f)

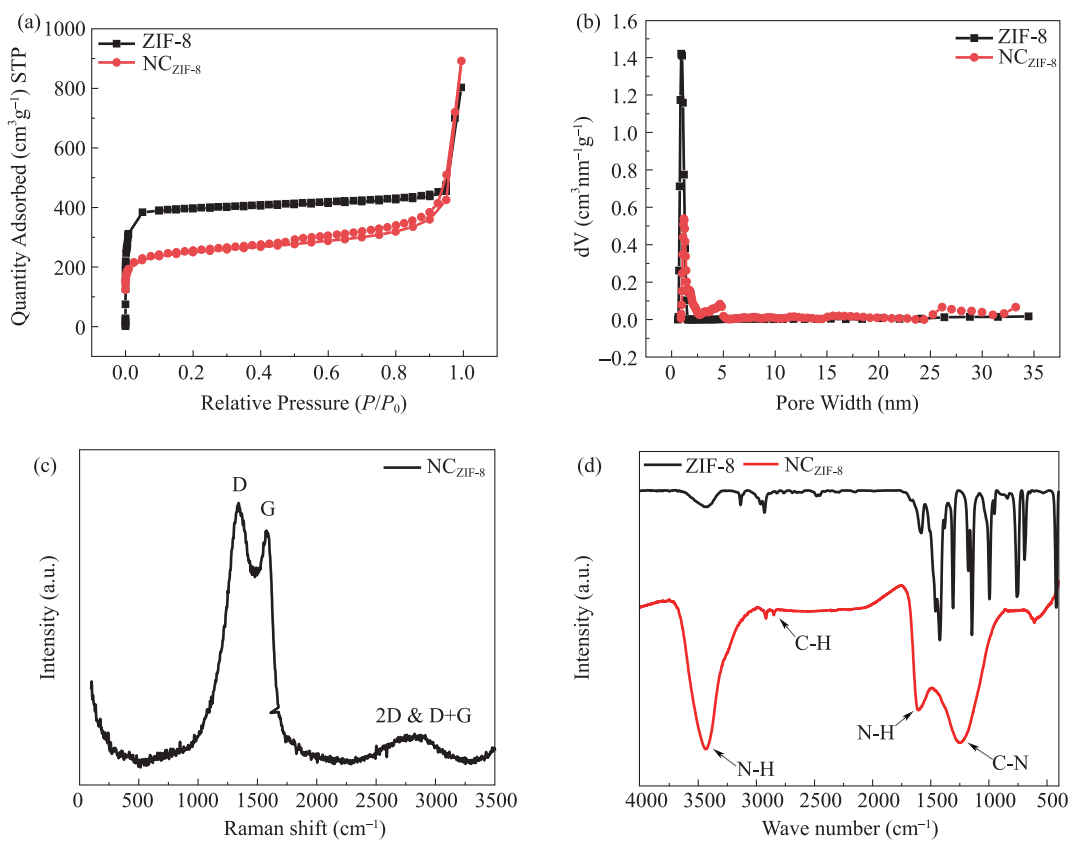


图 3 ZIF-8 和 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 的 N_2 吸附/脱附图(a),孔径分布图(b); $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 的拉曼光谱图(c);ZIF-8 和 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 的 FT-IR 图(d)

Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms(a)and pore size distribution curves(b)for ZIF-8 and $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$;

Raman spectra of $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ (c);FT-IR spectra of ZIF-8 and $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ (d)

利用 XPS 测试对 10% Pt/NC_{ZIF-8} 复合材料中的元素组成进行了测定。从 XPS 总谱图 4(a)中可以观察到 Pt 4f(70.6 eV)、C 1s(284.1 eV)、N 1s(397.9 eV)和 O 1s(531.8 eV)对应衍射峰的存在。图 4(b)中可以观察到 C 1s 峰可分解为三个峰,分别对应于石墨化 sp² 碳(284.1 eV)、C-N(285.8 eV)

和 C-O(288.1 eV)^[28]。如图 4(c)所示,N 1s 的衍射峰可分为吡啶氮(397.5 eV)、吡咯氮(399.2 eV)、石墨化氮(401.0 eV),证实了氮元素的成功掺杂。如图 4(d)所示,结合能为 70.7 eV 和 74.0 eV 处的峰分别对应的是 Pt(0)的 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2}。结合能为 72.4 eV 和 75.7 eV 处的峰值对应的是 Pt²⁺^[29-31]。

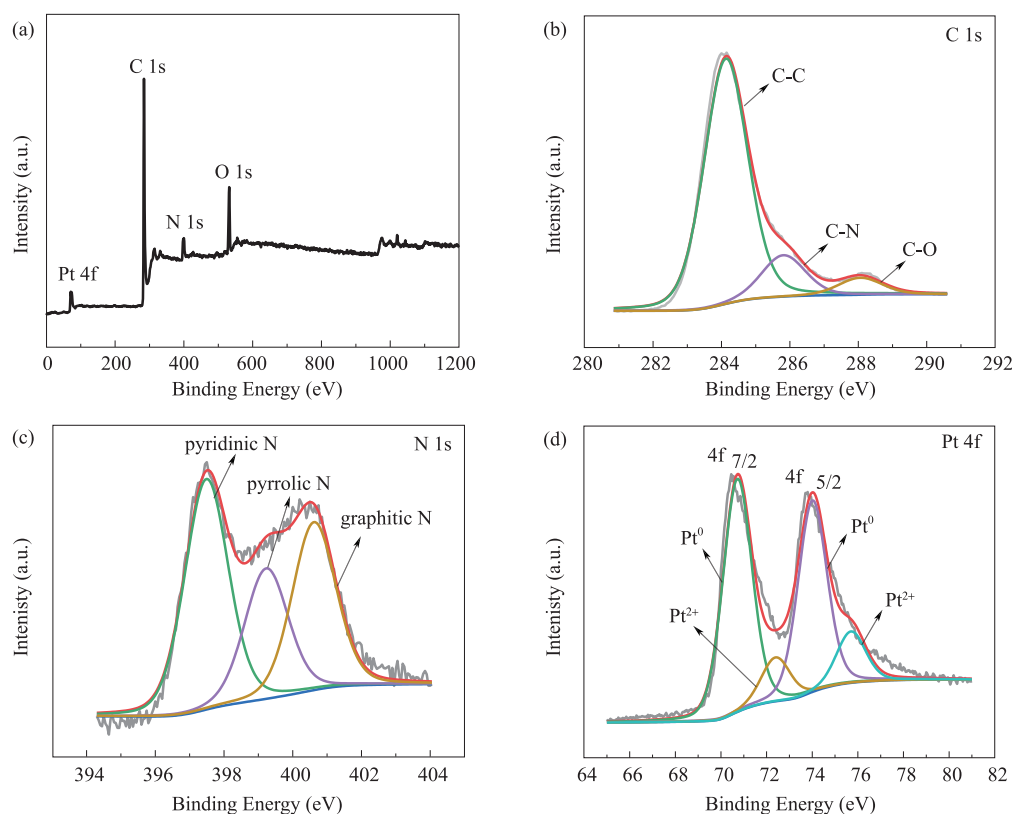


图 4 10% Pt/NC_{ZIF-8} 的 XPS 全谱图(a)以及 C 1s(b), N 1s(c)和 Pt 4f(d)的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS full spectrum of 10% Pt/NC_{ZIF-8} (a); high resolution XPS of C 1s(b), N 1s(c) and Pt 4f(d) spectra for 10% Pt/NC_{ZIF-8}

2.2 电化学性能分析

首先在添加(5mM)与非添加葡萄糖的 PBS 电解质中对 NC_{ZIF-8}、10% Pt/NC_{ZIF-8} 和 Pt NPs 催化剂的电催化活性进行了测试。如图 5(a)所示,NC_{ZIF-8} 在有无葡萄糖的电解液中的 CV 图中均无特征峰,表明载体对葡萄糖几乎无催化作用。图 5(b)中可以看出,10% Pt/NC_{ZIF-8} 和 Pt NPs 在含有葡萄糖的 PBS 溶液中显示出对葡萄糖氧化的特征峰,分别位于氢区、双电层区和氧化物区,证明在催化剂的催化作用下发生了葡萄糖氧化反应。在负电位出现的峰与氢吸附/解吸有关,这一步骤中葡萄糖发生

脱氢反应,被吸附在催化剂表面^[32]。在正电位扫描过程中可以观察到几个氧化峰。位于双电层区域(0.15V)的氧化峰的出现,表明吸附在催化剂表面的葡萄糖中间体在电极表面被氧化,从而产生了电流峰。当电位进一步升高时,累积的中间体会掩盖电极表面的活性位点,抑制葡萄糖的电吸附,导致电流突然下降。在氧化物区域(电压大于 0.4V),催化剂表明形成的 Pt 的氧化物能够进一步将葡萄糖氧化成葡萄糖酸内酯。葡萄糖酸内酯经历水解过程最终形成葡萄糖酸。在负扫过程中,由于 Pt NPs 表面被氧化,葡萄糖的氧化在高电位范围内被抑制。随着反应进行,表面 Pt 氧化物的还原为继续催化葡萄糖氧

化释放出更多的表面活性位点^[11,32]。与 Pt NPs 相比,10% Pt/NC_{ZIF-8} 催化剂表现出更高的峰值电流密度,说明其具有更好的电催化活性。其高电催化活性可归因于 3D NC_{ZIF-8} 载体较大的比表面积和多孔特性使 Pt NPs 更好地分散,从而提高了催化效率。

10% Pt/NC_{ZIF-8} 和 Pt NPs 催化剂的耐久性通过在含有 5mM 葡萄糖的 0.1M PBS 电解质中进行 300 次循环扫描进行了研究。如图 6(a),(b)所示,

随着循环数的增加,电流密度峰值逐渐下降。与第 10 圈 CV 数据相比,第 300 圈 CV 中 10% Pt/NC_{ZIF-8} 催化剂在双电层区和氧化物区域的电流密度分别下降了 21.12% 和 8.59%。同理如图 6(c),(d)所示,Pt NPs 在 300 圈 CV 测试中,在双电层区和氧化物区域的电流密度分别下降了 34.15% 和 19.57%。由此,经过比较表明添加了载体的 10% Pt/NC_{ZIF-8} 表现出了更好的稳定性。

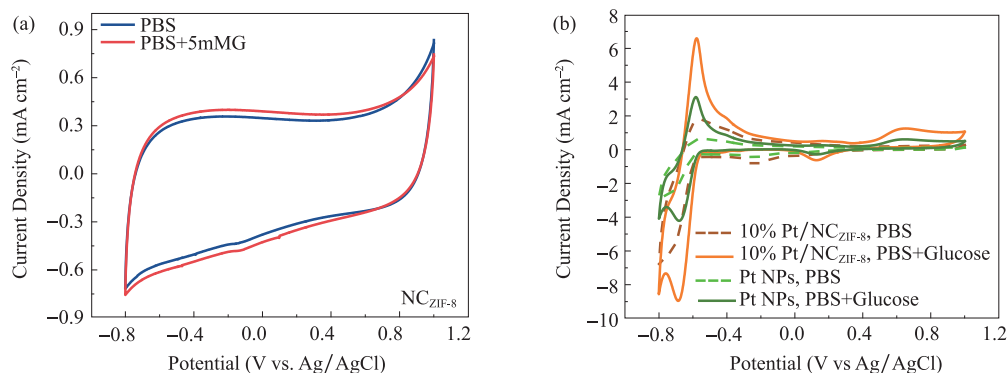


图 5 NC_{ZIF-8} (a),10% Pt/NC_{ZIF-8} 和 Pt NPs (b) 在 0.1 M PBS 有无 5mM 葡萄糖条件下的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of NC_{ZIF-8} (a), 10 % Pt/NC_{ZIF-8} and Pt NPs (b) in 0.1 M PBS solution in the absence and present of 5mM glucose

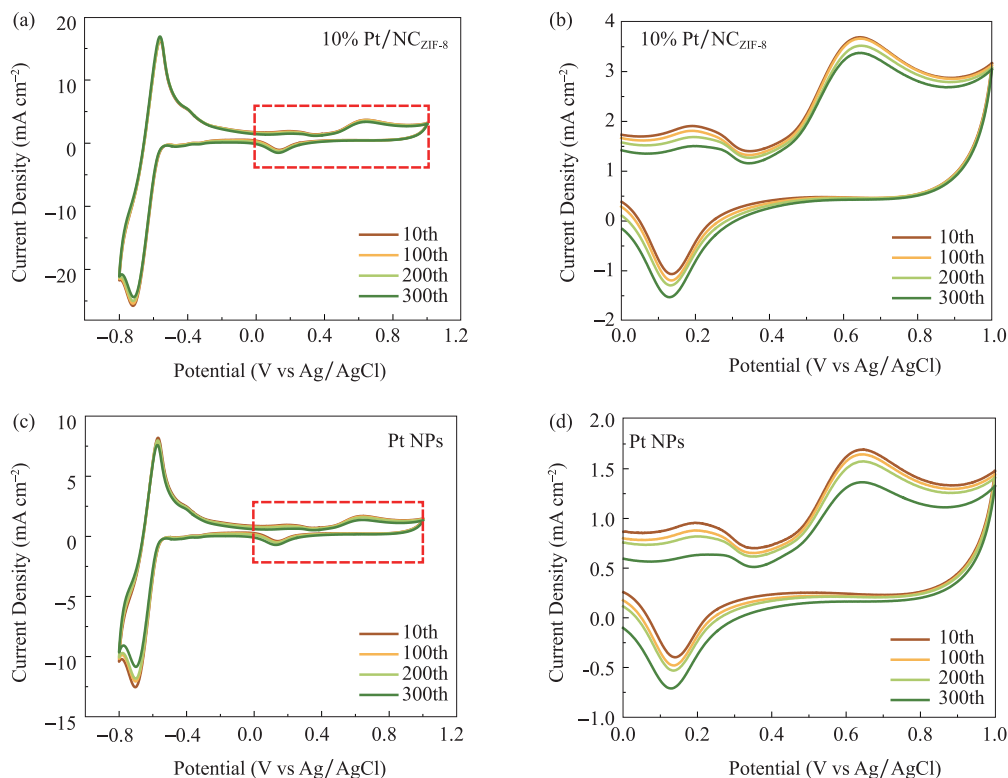


图 6 10% Pt/NC_{ZIF-8} (a,b) 和 Pt NPs (c,d) 在含葡萄糖的 PBS 中不同循环次数的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of 10% Pt/NC_{ZIF-8} (a,b) and Pt NPs (c,d) in 0.1 M PBS solution with 5 mM glucose with different number of cycles

3 结论

本文以 ZIF-8 为前驱体成功制备出了具有 3D 多孔结构的 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 催化剂载体。在其上负载 Pt NPs 后,制备出 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 复合材料。

(1)10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 复合材料中具有 3D 多孔结构的 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 载体具有的较大比表面积和多孔结构,使 Pt NPs 均匀分散,避免了由于 Pt NPs 的团聚而导致的催化剂失活,从而提高了催化活性。

(2) $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 载体的添加使 Pt NPs 锚定在载体上,不易发生团聚现象,从而提高了催化剂的稳定性。10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 催化剂在双电层区和氧化物区域的电流密度分别仅下降了 21.12% 和 8.59%,远小于无载体添加的 Pt NPs 的衰减率。

(3) $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 载体的加入,使 Pt NPs 中的活性位点充分暴露,提高了 Pt 催化剂的利用率,降低了贵金属的用量,同时也降低了催化剂成本。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Purkait T, Dey R S. Fabrication of a membrane-less non-enzymatic glucose-air fuel cell with graphene-cobalt oxide nanocomposite anode and Fe, N-doped biomass carbon cathode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 874: 114467.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114467>
- [2] Frei M, Erben J, Martin J, et al. Nanofiber-deposited porous platinum enables glucose fuel cell anodes with high current density in body fluids [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 362: 168-173.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.001>
- [3] 颜欢, 丁飞, 王朋辉, 等. 用于植入式器件的电源技术研究进展[J]. *电源技术*, 2016, 40(2): 469-472.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-087X.2016.02.071>
- [4] Santiago Ó, Navarro E, Raso M A, et al. Review of implantable and external abiotically catalysed glucose fuel cells and the differences between their membranes and catalysts[J]. *Applied Energy*, 2016, 179: 497-522.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.136>
- [5] 孙乙. 柔性植入式燃料电池电极的制备及其用于自发电神经导管的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
<https://doi.org/10.26945/d.cnki.gbjku.2020.000265>
- [6] Frei M, Martin J, Kindler S, et al. Power supply for electronic contact lenses: Abiotic glucose fuel cells vs. Mg/air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 401: 403-414.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.101>
- [7] Qazzazie D, Yurchenko O, Urban S, et al. Platinum nanowires anchored on graphene-supported platinum nanoparticles as a highly active electrocatalyst towards glucose oxidation for fuel cell applications[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(19): 6436-6447.
<https://doi.org/10.1039/C7NR01391D>
- [8] Torogoe K, Takahashi M, Tsuchiya K, et al. High-power abiotic direct glucose fuel cell using a gold-platinum bimetallic anode catalyst[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(12): 18323-18333.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02739>
- [9] 国红. 纳米多孔金属对葡萄糖的电催化氧化及其在燃料电池中的应用[D]. 天津: 天津理工大学物理学, 2017.
<https://doi.org/10.7666/d.D01223011>
- [10] Le T X H, Bechelany M, Engel A B, et al. Gold particles growth on carbon felt for efficient micropower generation in a hybrid biofuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 219: 121-129.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.135>
- [11] Zhiani M, Barzi S, Gholamian M, et al. Synthesis and evaluation of Pt/rGO as the anode electrode in abiotic glucose fuel cell: Near to the human body physiological condition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(24): 13496-13507.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.058>
- [12] 董广. 用于葡萄糖等小分子电化学反应的电催化剂[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2020.
<https://doi.org/10.27278/d.cnki.gsdqc.2020.000039>
- [13] Guo L, Li Z, Marcus K, et al. Periodically Patterned Au-TiO₂ heterostructures for photoelectrochemical sensor[J]. *ACS Sensors*, 2017, 2(5): 621-625.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00251>
- [14] Chen K, Deng S, Lu Y, et al. Molybdenum-doped titanium dioxide supported low-Pt electrocatalyst for highly efficient and stable hydrogen evolution reaction[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(2): 765-769.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.05.030>
- [15] Vasilenko V, Arkadeva I, Bogdanovskaya V, et al. Glu-

- cose-oxygen biofuel cell with biotic and abiotic catalysts: Experimental research and mathematical modeling[J]. *Energies*(Basel), 2020, 13:5630.
<https://doi.org/10.3390/en13215630>
- [16] Navaee A, Narimani M, Korani A, et al. Bimetallic Fe₁₅Pt₈₅ nanoparticles as an effective anodic electrocatalyst for non-enzymatic glucose/oxygen biofuel cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 208:325-333.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.033>
- [17] Both Engel A, Bechelany M, Fontaine O, et al. One-pot route to gold nanoparticles embedded in electrospun carbon fibers as an efficient catalyst material for hybrid alkaline glucose biofuel cells[J]. *Chem Electro Chem*, 2016, 3(4):629-637.
<https://doi.org/10.1002/celec.201500537>
- [18] 张传香, 陈亚玲, 巩云, 等. 二硫化钼/石墨烯复合材料的一步水热合成及电催化性能[J]. *材料工程*, 2020, 48(05):56-61.
<https://doi.org/10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001129>
- [19] Wang X, Chen X Z, Alcântara C C J, et al. MOFBOTS: metal-organic-framework-based biomedical microrobots [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(27):1901592.
<https://doi.org/10.1002/adma.201901592>
- [20] 徐丹, 陈秀娟, 范影强, 等. ZnO@ZIF-8 作锂离子电池负极材料的电化学性能研究[J]. *功能材料*, 2021, 52(6):6120-6125.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2021.06.017>
- [21] Li M, Xu F, Li H, et al. Nitrogen-doped porous carbon materials: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(11):3670-3693.
<https://doi.org/10.1039/C6CY00544F>
- [22] Meng T, Shang N, Zhao J, et al. Facile one-pot synthesis of Co coordination polymer spheres doped macroporous carbon and its application for electrocatalytic oxidation of glucose[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 589:135-146.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.119>
- [23] Zhang P, Sun F, Shen Z, et al. ZIF-derived porous carbon: a promising supercapacitor electrode material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32):12873-12880.
<https://doi.org/10.1039/C4TA00475B>
- [24] Zhan M, Hussain S, AlGarni T S, et al. Facet controlled polyhedral ZIF-8 MOF nanostructures for excellent NO₂ gas-sensing applications[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 136:111133.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111133>
- [25] Thomas M, Illathvalappil R, Kurungot S, et al. Graphene oxide sheathed ZIF-8 microcrystals: engineered precursors of nitrogen-doped porous carbon for efficient oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(43):29373-29382.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b06979>
- [26] 张俊敏, 谭志龙, 王传军, 等. 碳载体的预处理对 Pt/C 催化剂结构和性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(1):140-146.
<https://doi.org/10.11862/CJIC.2015.022>
- [27] 王福兵. PEM 燃料电池 Pt/C 电催化剂制备和性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
<https://doi.org/10.7666/d.y592081>
- [28] Zhong H, Wang J, Zhang Y, et al. ZIF-8 derived graphene-based nitrogen-doped porous carbon sheets as highly efficient and durable oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(51):14235-14239.
<https://doi.org/10.1002/anie.201408990>
- [29] Zhang P, Sun F, Xiang Z, 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.
<https://doi.org/10.1039/c3ee42799d>
- [30] Sun Y, Duan Y, Hao L, et al. Cornstalk-derived nitrogen-doped partly graphitized carbon as efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(39):25923-25932.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b06895>
- [31] Chu T, Lin F, Kuznetsova I, et al. A novel neutral non-enzymatic glucose biofuel cell based on a Pt/Au nano-alloy anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 486:229374.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229374>
- [32] Pan S, Cai Z, Duan Y, et al. Tungsten diselenide/porous carbon with sufficient active edge-sites as a co-catalyst/Pt-support favoring excellent tolerance to methanol-crossover for oxygen reduction reaction in acidic medium[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219:18-29.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.011>

3D Nitrogen-Doped Porous Carbon Supported Pt Catalyst for Electrocatalytic Oxidation of Glucose

XU Xin, DONG Xufeng^{*}, HUANG Hao, QI Min

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Glucose fuel cells have attracted widespread attention in the biomedical field due to their ability to generate electrical energy continuously. The development of this technology has great potential in the application of powering implantable medical devices. However, the efficiency of the glucose oxidation reaction at the anode of the fuel cell is low, and a catalyst needs to be added to improve the reaction efficiency. Platinum (Pt) catalysts are prone to agglomerate during use, which limits the improvement of their properties such as catalytic activity and stability. To address this problem, in this paper, a three-dimensional (3D) N-doped porous carbon (NC_{ZIF-8}) material with a large specific surface area was prepared as a catalyst carrier using ZIF-8 as a precursor. Low loading rate of platinum (10 wt. %) was prepared (10% Pt/NC_{ZIF-8}) and used as catalysts for glucose oxidation reaction. The materials were structurally characterized by XRD, SEM, TEM, Raman and FT-IR, etc. The electrocatalytic properties of the materials were characterized using an electrochemical workstation. It was shown that the incorporation of NC_{ZIF-8} carrier promotes the dispersion of Pt nanoparticles (NPs) and the utilization of the catalyst, which enhances the catalytic activity and stability of catalysts during electrocatalytic glucose oxidation. After 300 times cyclic voltammetry (CV) tests, the peak current density of 10% Pt/NC_{ZIF-8} only decreased by 21.12% and 8.59% in the double-layer region and oxygen region, respectively, indicating the excellent stability of the catalyst. This kind of catalyst with low loading rate of precious metal has great potential for its practical application by improving catalyst utilization, which not only improves the catalytic efficiency but also reduces the material cost.

Keywords: ZIF-8; 3D porous carbon; platinum; electrocatalytic oxidation of glucose

DOI: 10.48014/pcms.20230403001

Citation: XU Xin, DONG Xufeng, HUANG Hao, et al. 3D nitrogen-doped porous carbon supported Pt catalyst for electrocatalytic oxidation of glucose[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2023, 2(3): 41-49.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

