

# NH<sub>3</sub> 热处理 ZIF-8 制备燃料电池氧还原催化剂的研究

梁成明, 冉 帅, 董旭峰\*, 齐 民\*

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:** 燃料电池中的催化剂由于制备成本高、工艺复杂等因素严重阻碍了燃料电池的发展, 本文利用 NH<sub>3</sub> 热处理 ZIF-8 制备了一种分级多孔的 N 掺杂碳材料, 并对其微观结构及电化学行为进行表征分析。结果发现, 化学刻蚀工艺可以在 ZIF-8 中引入中孔 (2~50nm) 或大孔 (>50nm), 形成分级多孔结构, 通过控制刻蚀液的 pH 可以有效调节 ZIF-8 的孔径。而 NH<sub>3</sub> 热处理可以有效调节碳材料中的孔道结构, 增加材料中微孔 (< 2nm) 与中孔的数量, 增大材料的比表面积。并且 NH<sub>3</sub> 可以作为 N 源在材料中掺入一定数量的 N, 同时可以调节碳材料中的吡啶 N 与吡咯 N 向更稳定的石墨 N 转化, 通过控制 NH<sub>3</sub> 热处理的温度可以对碳材料的孔隙结构及 N 掺入含量进行合理控制。本文制备的 N-C@2.5pH-1000 电催化性能优异, 具有和商用 Pt/C 催化剂相近的氧化还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 活性和更加优良的循环稳定性。本文提出的合成策略为制备高效廉价的燃料电池催化剂提供了新的思路。

**关键词:** 燃料电池; ZIF-8; NH<sub>3</sub>; 分级孔结构; N 掺杂碳材料

**DOI:** 10.48014/pcms.20230318001

**引用格式:** 梁成明, 冉帅, 董旭峰, 等. NH<sub>3</sub> 热处理 ZIF-8 制备燃料电池氧还原催化剂的研究[J]. 中国材料科学进展, 2023, 2(2): 24-34.

## 0 引言

随着技术的进步, 燃料电池作为一种新型能源储存与转化设备, 受到了越来越多的关注。目前, Pt/C 催化已经成为商业燃料电池催化的主导, 而铂基材料也被认为是一种理想的 ORR 电催化剂, 但由于其紧缺性、高生产成本以及不良的持久性, 使得它在商业化应用上受到了一定程度的限制。近年来, 为了解决这些挑战, 研究者们正在努力设计和合成一种全新的多孔碳电催化, 以取代商用的 Pt/C 催化剂<sup>[1,2]</sup>。

近年来, 金属有机骨架 (metal-organic framework, MOF) 作为高孔隙率碳基电催化剂的新型前驱体已经引起了人们的极大关注。ZIF-8 属于

MOF 中的一个子类, 它是一种由 2-甲基咪唑 (2-methylimidazole, 2-MIM) 和 Zn<sup>2+</sup> 配位点组合而成的配位聚合物, 具备方钠石拓扑构造<sup>[3]</sup>。它的碳化衍生物因具有较高的比表面积和稳定的结构而被逐渐应用于电催化领域, 然而 ZIF-8 的衍生碳材料常常在 ORR 中表现出较低的催化活性, 这是因为这些碳材料中存在不合理的孔道结构和对 ORR 较低的反应活性<sup>[4]</sup>。研究表明, ZIF-8 的衍生碳材料中含有大量的微孔, 这些微孔不利于低浓度电解质中氧物质的传质和暴露, 所以常常会导致 ORR 电催化性能不理想<sup>[5-8]</sup>。为了解决这一问题, 研究者们做了很多努力, 研究发现设计分级的孔道结构将大大提高材料对氧物质的输送能力, 促进其 ORR 催化活性, 其中微孔在低浓度电解质中将作为吸附中

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

收稿日期: 2023-03-18; 录用日期: 2023-04-03; 发表日期: 2023-06-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (资助号 DUT22YG201) 资助。

心来提高 ORR 的催化效率,而中孔和大孔有助于大分子的传输,使反应物可以到达整个催化层的活性中心<sup>[9-11]</sup>。研究同时发现,除了调节碳材料的孔结构外,在碳材料中进行杂原子的掺杂和对非活性位置的活化也是提高 ORR 活性的有效手段<sup>[12-14]</sup>。在众多杂原子掺杂的研究中,在碳基质中进行 N 元素的掺杂被认为是最有效的,N 原子的引入会在 C 原子的周围引起电荷离域效应,从而显著改善碳结构与外来分子之间的相互作用,进而增强碳材料对 ORR 的反应活性<sup>[13,15,16]</sup>。比如,Zheng 等<sup>[17]</sup>研究了 N、S、P 三种不同非金属掺杂对催化剂材料性能的影响,结果发现 N 原子(70pm)和 C 原子(77pm)的原子半径较为接近,所以 N 原子可以很容易地掺入到碳晶格中,形成稳定的 N-C 键。而 P 原子(110pm)则有着更大的原子半径,当 P 掺入到 C 中会使得碳结构高度扭曲导致材料的稳定性差等问题。另外,N(3.04)的电负性大于 C(2.55),当 N 掺入碳材料中时这种高电负性原子的引入会破坏 C 的电中性,创建出有利于增强 ORR 活性的带电中心( $\text{C}^+$ )。而 S(2.58)与 C(2.55)的电负性较为接近,S 的掺入不能显著破坏 C 的电中性,因此 S 掺杂的碳材料常常表现出较低的催化活性。

目前在碳材料中进行分级孔的制备较为复杂,制备过程常常包括模板的制备和模板的后处理等烦琐的过程<sup>[18-20]</sup>,且后处理一般需要使用有毒的 HF,对人体与环境有害,所以需要找到一种方便快捷无污染的分级孔制备方法简化现有的制备工艺,实现降低成本同时节约时间的目的。而 N 的掺杂也因制备手法较为单一、难于控制 N 的掺入量以及位置等问题<sup>[21,22]</sup>,使得材料的催化活性与 Pt/C 催化剂差距较大,所以也需要一种简单高效的合成策略制备出一种具备高活性的 N 掺杂碳材料。

针对以上问题,本文提出了一种将化学刻蚀法与  $\text{NH}_3$  活化热处理相结合的方法,制备出了一种掺杂原子 N 的具有高活性的分级多孔 ORR 催化剂,表征了催化剂的形貌和结构,并研究了其催化性能。

## 1 实验设置

### 1.1 试剂与仪器

乙酸锌( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 98%),购于上海

麦克林生化科技有限公司;2-甲基咪唑( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , 98%),购于上海阿拉丁生化科技有限公司;二甲酚橙四钠盐( $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ , 分析纯),购于上海麦克林生化科技有限公司;甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 分析纯),购于天津市富宇精细化工有限公司;乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 分析纯),购于天津市科密欧化学试剂有限公司;盐酸(HCl, 分析纯),购于天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH, 分析纯),购于天津市东丽区天大化学试剂厂;氢氧化钾(KOH, 分析纯),购于国药集团化学试剂有限公司;Nafion(5%),购于杜邦公司;Pt/C(40% Pt),购于 Johnson Matthey 公司。

采用日本电子 JEOL 公司热场发射扫描电子显微镜(JSM-7610FPlus, 工作电压为 5kV)观测样品表面形貌特征;采用荷兰帕纳科公司 X 射线衍射仪(Empyrean 锐影,  $\text{Cu K}_\alpha$  射线源, 40kV, 40mA)表征样品晶体结构;采用美国赛默飞公司 X 射线光电子能谱(Thermo Scientific K-Alpha)分析样品表面化学组成;采用美国康塔仪器公司全自动比表面积和孔径分布仪(Quantachrome Autosorb IQ)分析样品的比表面积及孔径分布;采用日本 Horiba 公司高分辨拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution)分析样品的石墨化程度;采用上海晨华股份有限公司电化学分析仪(CHI 760E)测试样品的电化学性能;采用美国 Pine 公司旋转环盘电极装置系统对样品的性能进行评价。

### 1.2 材料的制备

ZIF-8 是根据 Civan Avci<sup>[23]</sup>提出的溶剂法在水中合成的。随后使用二甲酚橙四钠盐(xylenol orange, XO)的酸溶液作为刻蚀液处理 ZIF-8,用 1M HCl 或 1M NaOH 调节刻蚀液至  $\text{pH}=2.5$ (用校准的 pH 计测定 pH)将其配置成酸性刻蚀液,然后将该刻蚀液倒入到 ZIF-8 悬浊液中,最后得到 ZIF-8@2.5pH。通过两次碳化处理获得了 N-C@2.5pH-1000。具体来说是将一定量的 ZIF-8@2.5pH 在 Ar 中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至  $500^\circ\text{C}$ ,保温 2 h,接着,以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热到  $950^\circ\text{C}$ ,保温 2 h,随后自然冷却到室温得到 N-C@2.5pH。最后将上述制备的 N-C@2.5pH 以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率在  $\text{NH}_3$  中进行第二次热处理,并在指定温度保

温 1 h, 最终获得分级多孔炭(N-C@2.5pH-X, X=800, 900, 1000)。

### 1.3 电化学测试

电极负载碳材料催化剂: 将 5mg 上述制备的碳材料在 1mL 溶液(包括 960 $\mu$ L 乙醇和 40 $\mu$ L 5wt% Nafion)中超声分散 0.5h, 然后将 5 $\mu$ L 墨水滴在刚刚抛光的直径为 4mm 的玻碳电极上, 随后自然干燥。

电极负载 Pt/C 催化剂: 将 5mg 40% Pt/C 催化剂在 1mL 溶液(包含 960 $\mu$ L 乙醇和 40 $\mu$ L 5wt% Nafion)中超声分散 0.5h, 然后将 5 $\mu$ L 墨水滴在刚刚抛光的直径为 4mm 的玻碳电极上, 随后自然干燥。

采用传统的三电极体系, 使用碳棒和 Hg/HgO (1M KOH) 分别作为对电极和参比电极。线性扫描伏安实验(linear-sweep voltammetry, LSV)分别在 N<sub>2</sub> 饱和和 O<sub>2</sub> 饱和的电解液中进行扫描, 电解液为 0.1M KOH, 扫描速度为 10mV/s, 工作电极转速设置为 400~2500rpm。

所有测量的电势(相对于 Hg/HgO 参比电极)都根据能斯特方程换算成可逆氢电极电势(RHE):

$$E_{[RHE]} = E_{[Hg/HgO]} + 0.098 + 0.059pH \quad (1)$$

氧化还原反应中每个氧分子的电子转移数根据 Koutechy-Levich(K-L)方程<sup>[24]</sup>确定:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{J_K} \quad (2)$$

$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6} \quad (3)$$

$$J_K = nFkC_0 \quad (4)$$

式中,  $J$  是测量的电流密度,  $\omega$  为电极旋转速率(rad/s),  $B$  是利用 K-L 图的曲线斜率确定的,  $J_L$  和  $J_K$  分别是扩散和动力学限制电流密度,  $n$  是转移电子数,  $F$  是法拉第常数( $F=96485C/mol$ ),  $C_0$  是溶液中氧气的浓度( $C_0=1.26 \times 10^{-6}mol/cm^3$ ),  $D_0$  是氧气分子的扩散率( $D_0=1.93 \times 10^{-5}cm^2/s$ ),  $v$  是溶液的动力学黏度( $v=0.01cm^2/s$ ), 当电极旋转速度以 rad/s 表示时, 采用常数 0.62。旋转环盘电极(rotating-ring disk electrode, RRDE)测试是在 0.1M KOH 电解液中进行, 设置扫描速度为 10mV/s。过氧化氢的产率[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(%)]和电子转

移数( $n$ )由下列方程<sup>[25]</sup>计算得到:

$$H_2O_2(\%) = \frac{200I_r/N}{I_r/N + I_d} \quad (5)$$

$$n = \frac{4I_d}{I_r/N + I_d} \quad (6)$$

式中,  $I_d$  和  $I_r$  分别表示盘电流和环电流,  $N$  表示 Pt 环的电流收集效率(0.37)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的形貌与结构分析

图 1a 是使用乙酸锌和 2-甲基咪唑为原料制备的 ZIF-8, 平均尺寸为 1~2 $\mu$ m, 具有典型菱形十二面体形貌特征。当用配置好的 XO 刻蚀液处理 ZIF-8, 刻蚀液中的盐酸会质子化 2-甲基咪唑接头, 从而破坏 Zn-2-MIM 键, 随后刻蚀液中的 XO 与释放出来的 Zn<sup>2+</sup> 发生配位作用, 防止 Zn<sup>2+</sup> 与 2-MIM 重新连接。可以看到在蚀刻液的作用下 ZIF-8 的表面产生了很多中孔和大孔结构(图 1b), 其中蚀刻液的 pH 值在 2-甲基咪唑配体质子化过程中起着重要作用, 在酸性较强的条件下, 2-甲基咪唑配体质子化发生得很快, 导致结构失控的过腐蚀和坍塌。在酸性较弱的条件下, 2-甲基咪唑配体不能完全质子化, 即使延长刻蚀周期也不能得到纳米框架结构。之后, 在 Ar 氛围中碳化 ZIF-8@2.5pH 得到 N-C@2.5pH(图 1c), N-C@2.5pH 良好地保持了碳化前的形貌, 这得益于分段的碳化过程和较慢的升温速率, 有效地控制了含 N 有机物的分解速度。最后将 N-C@2.5pH 在 NH<sub>3</sub> 下进行第二次热处理, 以调节其中的孔道结构, 激活材料内部的非活性 N, 调节 N 与 C 的结合方式。本文使用了 3 种不同的 NH<sub>3</sub> 活化温度以获得性能最佳的分级多孔 N 掺杂碳催化剂(表示为 N-C@2.5pH-X, X=800, 900, 1000 $^{\circ}C$ )。其中, N-C@2.5pH-800(图 1d)与 N-C@2.5pH(图 1c)的形貌类似, 可以明显观察到碳材料表面具有 100nm 左右的大孔, 而 N-C@2.5pH-900(图 1e)和 N-C@2.5pH-1000(图 1f)中则观察到更多的其他尺寸孔存在, 证明 NH<sub>3</sub> 热处理可以有效调控材料微结构, 并且随着碳化温度的提高碳材料中的分级孔数量逐渐增多。

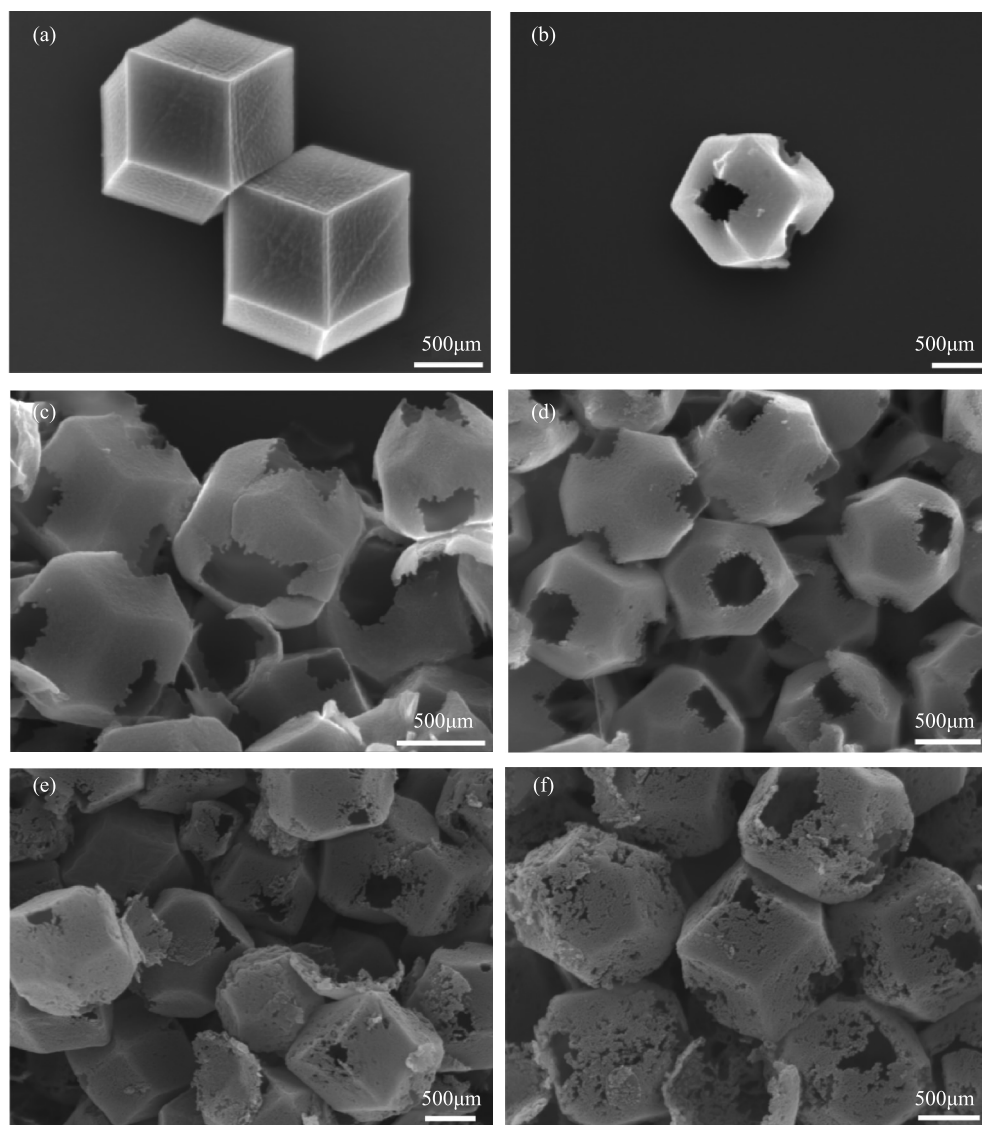


图 1 几种样品的 SEM 图片

(a) ZIF-8, (b) ZIF-8@2.5pH, (c) N-C@2.5pH, (d) N-C@2.5pH-800, (e) N-C@2.5pH-900, (f) N-C@2.5pH-1000

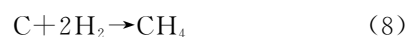
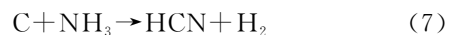
Fig. 1 SEM images of several samples

(a) ZIF-8, (b) ZIF-8@2.5pH, (c) N-C@2.5pH, (d) N-C@2.5pH-800, (e) N-C@2.5pH-900, (f) N-C@2.5pH-1000

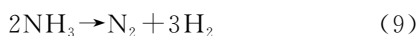
使用 XRD 研究了 ZIF-8 碳化前后的晶体结构, 观察到碳化前 ZIF-8 与 ZIF-8@2.5pH 的 XRD 图谱(图 2a)中出现了相同的衍射峰, 这些衍射峰依次相对于 ZIF-8 的 (011)、(002)、(112)、(022)、(013) 和 (222) 晶面, 与模拟的 ZIF-8 晶体结构一致。碳化后的 XRD 图谱(图 2b)显示, 在  $25^\circ$  左右, 所有材料都出现了一个明显的主峰, 该峰归属于 (002) 的石墨碳相, 这一发现为石墨碳的形成提供了重要的线索。

BET 测试结果表明, 氮气吸附/脱附曲线(图

2c)中, 几种样品均表现出相似的特征, 但是经  $\text{NH}_3$  二次碳化处理后, 样品的气体吸附能力显著提升, 而且随着二次碳化温度的升高, 其吸附能力也会有所增强。图 2d 中对比了几种样品的比表面积, 随着  $\text{NH}_3$  活化温度的增加, BET 比表面积显著增加, 其中 N-C@2.5pH-1000 的比表面积可以达到  $1562\text{m}^2/\text{g}$ 。这可能是由于氨和碳基质在高温下发生了以下反应, 使得材料产生了更多孔隙。







在孔径分布(图 2e)的测试中几种样品都存在大量直径为 0.55nm 和 1.45nm 的微孔,这些微孔是 ZIF-8 衍生碳的本征特性孔结构,这是因为 ZIF-8 在碳化过程中其中的  $\text{Zn}^{2+}$  会被生成的碳原位还原为金属单质 Zn,当碳化温度高于 Zn 的沸点(907℃)时,Zn 会气化蒸发逸出反应体系,在这一过程中,Zn 作为造孔剂活化碳基底,并产生大量纳米级孔道,由此形成大量微孔。图中还观测到了 4.2nm 的中孔,这些中孔是化学刻蚀引入的。在刻蚀过程中酸化的 XO 溶液可同时充当蚀刻剂和螯合剂,XO 溶液会依次质子化 2-MIM 配体,破坏  $\text{Zn}(\text{II})$ -2-MIM 配位键,隔离释放出来的  $\text{Zn}^{2+}$ ,形成水溶性 Zn-XO 络合物,这个过程会将 Zn 原子从 ZIF-8 晶体中逐渐拆除,并且会首先在  $\text{Zn}^{2+}$  存在的位置开始,并逐渐向周围扩散,最后形成材料中的多孔结构(图 1b)。图中几种样品都有着相同的孔径分布,但经过  $\text{NH}_3$  处理后的样品明显有更大的孔容,而且孔容会随着温度的升高逐渐提高,这表明孔的数量是逐渐增多的,这一结果也说明了在  $\text{NH}_3$  中进行二次碳化处理会显著增加微孔和中孔的数量,而且这可以通过调节热处理的温度进行控制。

在拉曼光谱(图 2f)中  $1338\text{cm}^{-1}$  和  $1586\text{cm}^{-1}$  附近可看到两个宽峰,分别属于多孔炭的特征 D 峰和 G 峰。D 峰反映了缺陷的碳结构,而 G 峰则反映了石墨烯中理想的  $\text{sp}^2$  碳原子的面内振动所产生的石墨碳结构。从图中可以看出,N-C@2.5pH 的  $I_D/I_G$  值较大,而经  $\text{NH}_3$  活化处理的样品则有较低的  $I_D/I_G$  值,并且随着碳化温度的升高该值逐渐减小,这表明一次碳化得到的碳组织其石墨化程度较低,而二次碳化则可以提高样品的石墨化程度,这有利于提高催化剂的导电性,从而有助于增强催化剂的电催化性能。

在 XPS 图谱(图 2g)中观察到所有材料都显示出 4 个峰位,分别对应 C1s、N1s、O1s、Zn2p 电子轨道,这 4 种表面原子含量随着  $\text{NH}_3$  活化温度的增加而有规律的变化,随着  $\text{NH}_3$  活化温度的增加,Zn 含量逐渐减少,O 物质的含量逐渐减少,这可能是  $\text{NH}_3$  促进了 Zn 的逸出,并在高温下与碳表面的氧官能团反应的结果。值得注意的是,在  $\text{NH}_3$  活化后,N 含量也随着活化温度的增加逐渐降低,这可

能是因为  $\text{NH}_3$  在提供氮源的同时也作为一种腐蚀性气体在较高温度下烧掉部分含 N 的碳基质(公式 7)。对这些样品中的 N 元素进行分峰拟合处理(图 2h)发现,在  $398.4 \pm 0.2\text{eV}$ 、 $400.4 \pm 0.2\text{eV}$ 、 $401.3 \pm 0.2\text{eV}$  和  $403.4 \pm 0.2\text{eV}$  出现 4 个峰位,分别对应吡啶 N、吡咯 N、石墨 N 和氧化 N。经  $\text{NH}_3$  处理后,由于活化温度的升高,N 总含量显著降低,吡啶 N 和氧化 N 含量也有所减少,而吡咯 N 和石墨态 N 含量则有所增加,因此,考虑到 N 类型的变化,可以发现  $\text{NH}_3$  优先与吡啶 N 周围的碳反应,同时作为掺杂到碳基质中的石墨 N 源(图 2i)。有研究表明,ORR 活性并不是依赖于总 N 含量,而是更多地依赖于该体系中不同类型 N 的相对含量<sup>[26]</sup>。一般认为,除氧化 N 外,所有其他 N 构型都能提高电催化性能。其中吡啶型 N 具有电荷中和效应,能够增强接受质子的能力,促进氧和中间产物(如  $\text{O}_2^*$ 、 $\text{OOH}^*$ 、 $\text{O}^*$ 、 $\text{OH}^*$ )的吸附,而吡咯型 N 则可以降低  $\text{O}_2$  吸附的能垒,从而通过增加电子转移来促进 ORR 中的第一个电子转移过程,石墨化 N 可以提供更多的价电子来提高导电性,同时通过诱导不均匀的电子分布和短的 C-N 键来促进  $\text{O}_2$  的吸附和随后 O=O 键的解离/弱化,从而大幅提升电性能<sup>[27]</sup>。总的来说, $\text{NH}_3$  活化策略可以极大地重构碳材料表面功能,特别是其中的 N 类型,这可能对其 ORR 性能产生巨大影响。

## 2.2 材料的氧还原电催化性能

旋转圆盘电极(rotating disk electrode, RDE)测试结果发现,在  $\text{O}_2$  饱和的 0.1M KOH 溶液中,经  $\text{NH}_3$  活化处理的催化剂材料有着更优良的 ORR 电性能。图 3a 为几种催化剂材料的 LSV 曲线,从图中可以看到经  $\text{NH}_3$  活化过的催化剂材料表现出更加优异的电化学活性,伴随  $\text{NH}_3$  活化温度的提高,催化活性也会呈现出逐步上升的趋势(图 3a、3b),其中 N-C@2.5pH-1000 的起始电位为 0.98V,半波电位为 0.79V,与 40% Pt/C 的测试结果分别相差 50mV 和 40mV。N-C@2.5pH-1000 同时具有较高的极限电流密度,其极限电流密度达到  $6.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,超过所制备的其他催化剂材料与 40% Pt/C 催化剂。

图 3c 是 Tafel 斜率对比图,其中 N-C@2.5pH-

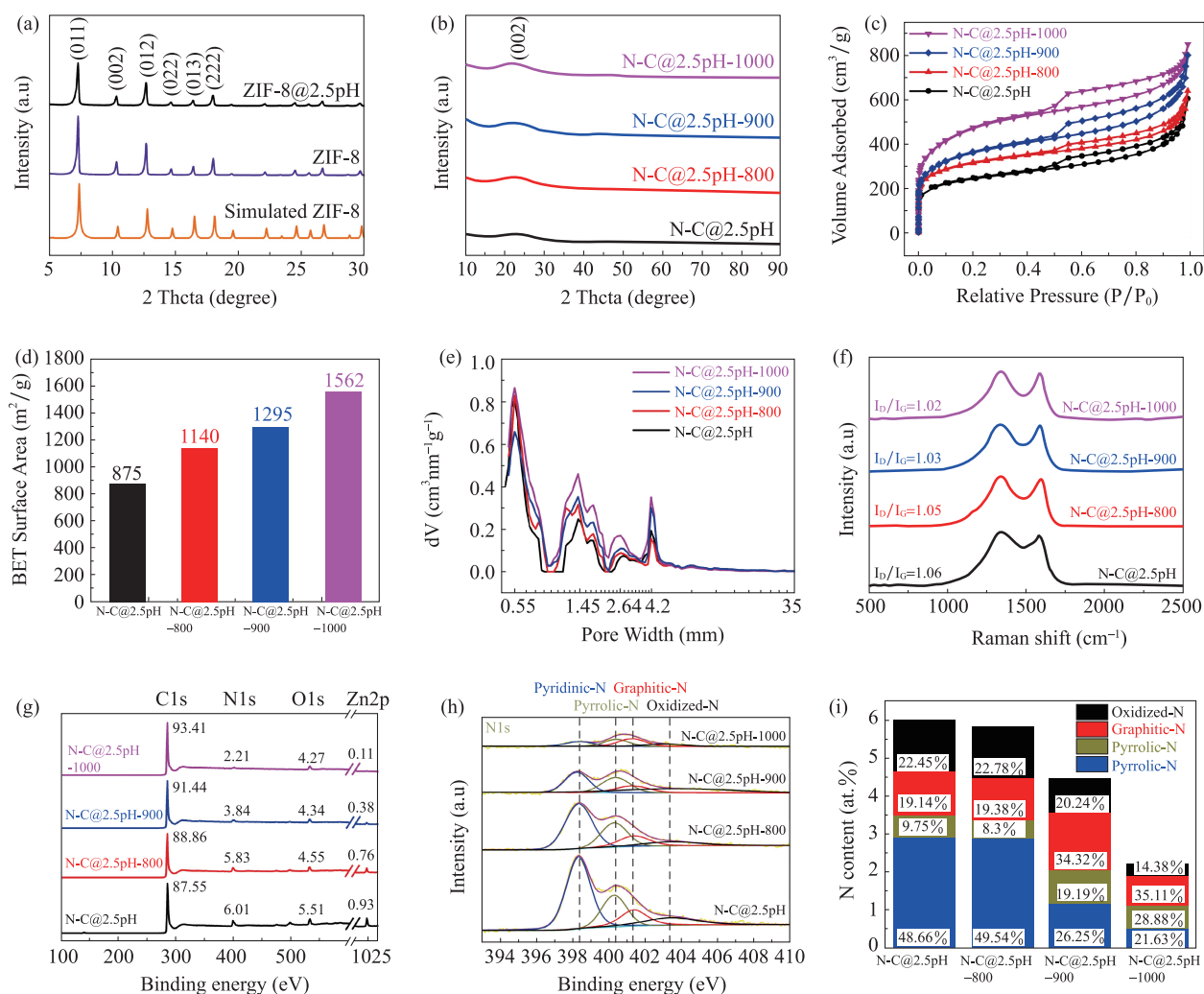


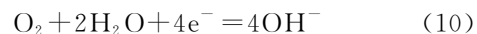
图 2 (a)碳化前的 XRD 图谱, (b)碳化后的 XRD 图谱, (c)氮气吸附/脱附曲线, (d)比表面积柱状图, (e)孔径分布图谱, (f)拉曼光谱图, (g)XPS 总图谱, (h)N 分峰拟合图谱, (i)几种类型 N 的含量与占比图谱

Fig. 2 (a)XRD profiles before carbonization, (b)XRD profiles after carbonization, (c)Nitrogen adsorption/desorption curves, (d)Histograms of specific surface area, (e)Pore size distribution profiles, (f)Raman spectroscopies, (g)XPS general profiles, (h)N split peak fitting profiles, (i)Content and proportion profiles of several types of N

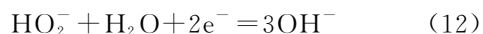
1000 的斜率最小,为  $51\text{mV dec}^{-1}$ ,这表示改变相同的电流,  $\text{N-C@2.5pH-1000}$  需要升高的电压最小,证明其具有优异的动力学行为。随着  $\text{NH}_3$  碳化温度的升高, Tafel 斜率会明显减小,其动力学也逐渐加快,证明热处理温度的升高有助于提高催化剂材料 ORR 动力学行为。

电子转移数( $n$ )是 ORR 催化剂的一个重要参数。在碱性环境中,由于每个氧气分子被还原成氢氧根需要 4 个电子,所以  $\text{O}_2$  被还原为  $\text{OH}^-$  会有两种可能的反应方式,分别为 4 电子转移过程和 2 电子转移过程:

4 电子转移过程:



2 电子转移过程:



在 4 电子转移过程中,  $\text{O}_2$  会得到 4 个电子被直接还原为  $4\text{OH}^-$ ,而在 2 电子转移过程中,  $\text{O}_2$  会首先得到 2 个电子被还原为  $\text{HO}_2^-$  和  $\text{OH}^-$ ,随后  $\text{HO}_2^-$  会再得到 2 个电子被还原为  $3\text{OH}^-$ 。由于 2 电子过程中的第一步反应(式(11))可以进行逆反应生成氧气,因此 2 电子反应过程的效率一般低于 4 电子反应过程。而且,2 电子转移过程中生成的  $\text{HO}_2^-$  会攻击燃料电池的离聚体和膜,造成严重的

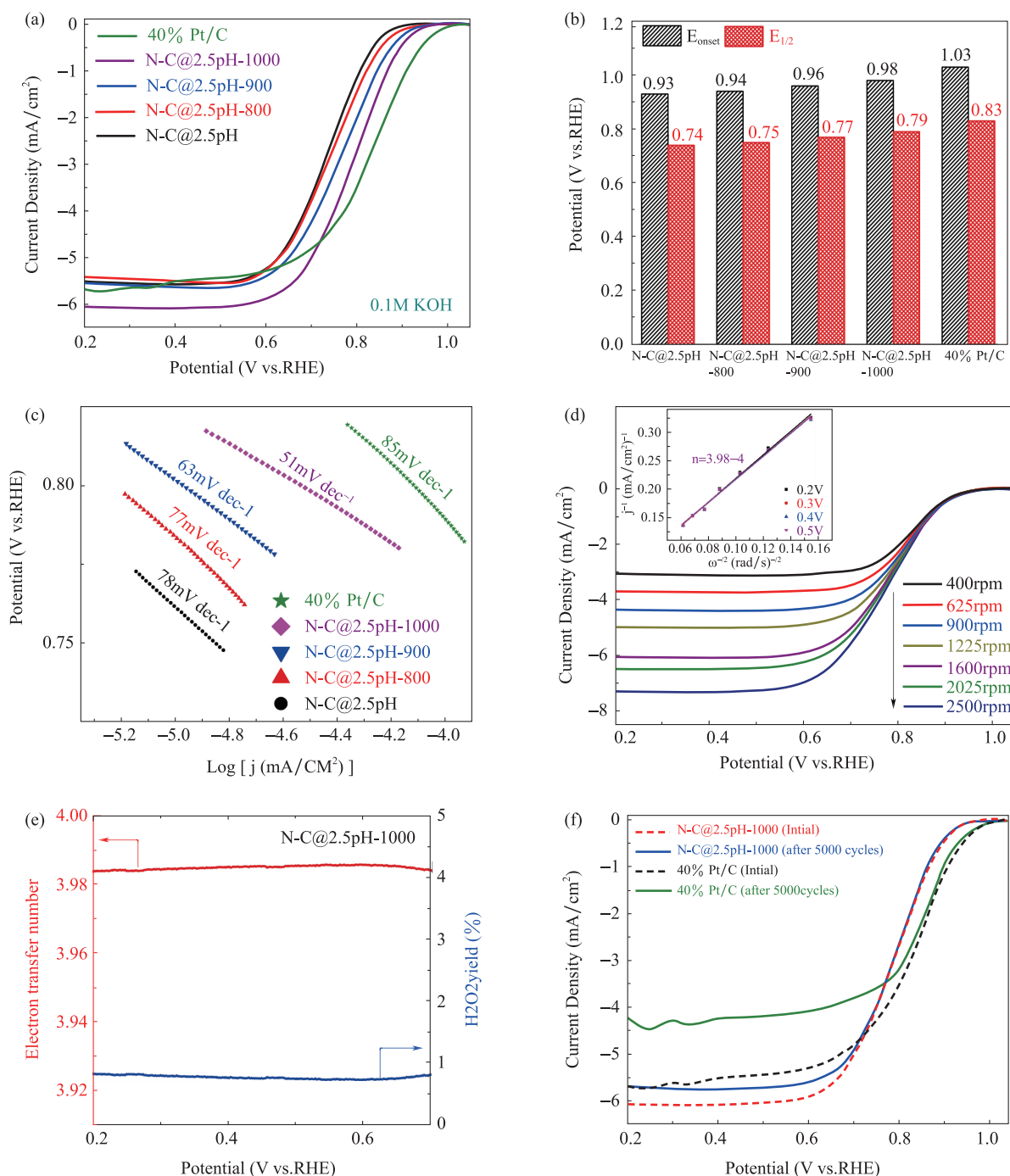


图3 (a) LSV 曲线, (b) 几种催化剂材料的电位对比柱状图, (c) Tafel 曲线, (d) N-C@2.5pH-1000 在不同转速下的 LSV 曲线。

插图是对应的 K-L 图, (e) N-C@2.5pH-1000 的电子转移数和  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率, (f) 5000 次 CV 循环前后的 ORR 极化曲线

Fig. 3 (a) LSV curves, (b) Histograms of potential comparison of several catalyst materials, (c) Tafel curves, (d) LSV curves of N-C@2.5pH-1000 at different rotational speeds, the inset is corresponding K-L plots, (e) Electron transfer numbers and  $\text{H}_2\text{O}_2$  yields of N-C@2.5pH-1000, (f) ORR polarization curves before and after 5000 CV cycles

性能退化和电池失效, 所以现有燃料电池催化剂的研究一般要求对 4 电子转移过程的高选择性以达到加快反应速率和提高电池使用寿命的目的。在图

3d 中对 N-C@2.5pH-1000 进行了不同旋转速度 (400~2500rpm) 的 RDE 扫描以分析其 ORR 动力学。结果表明, 随着旋转速度的增加, 极限电流密

度逐渐增大且在不同的转速下都有着明显的平台区,  $J_L$  随转速的提高而增大, 符合一阶动力学方程<sup>[28]</sup>。利用 K-L 方程计算了 N-C@2.5pH-1000 的电子转移数, 计算结果显示 N-C@2.5pH-1000 的电子转移数  $n$  接近 4 (图 3d 插图)。为了验证该计算值利用 RRDE 测试再次计算 N-C@2.5pH-1000 的电子转移数和过氧化氢产率 (图 5e), 结果显示其电子转移数大于 3.98, 具有较高的 4 电子转移过程选择性, 同时其  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率小于 1%, 与 K-L 方程计算结果基本一致, 这些结果也意味着该催化剂会有优异的循环稳定性。

使用加速循环伏安测试 (cyclic voltammetry, CV) 比较了 N-C@2.5pH-1000 和 40% Pt/C 的长期稳定性, 结果显示两种材料的循环稳定性存在显著差异 (图 3f), 其中, 40% Pt/C 在 5000 次的 CV 循环后, 半波电位降低了 8.5mV, 极限电流密度也显著减少, 降低了  $1.24\text{mA}/\text{cm}^2$ 。而 N-C@2.5pH-1000 经 5000 次 CV 循环后其半波电位减小约 1.5mV, 极限电流密度减少约  $0.35\text{mA}/\text{cm}^2$ , 表明其具有优异的循环稳定性, 优于 40% Pt/C 催化剂。

### 3 结论

(1) 化学刻蚀是一种可在 MOF 中引入中孔或大孔的有效手段, 使用合适的碳化方式可以使得这种分级多孔结构得到较为完整的保持。

(2)  $\text{NH}_3$  后处理工艺可以有效调节材料微结构, 使用  $\text{NH}_3$  进行后处理的碳材料其比表面积提高了  $680\text{m}^2/\text{g}$ , 并且随着  $\text{NH}_3$  碳化温度的提高, 碳材料中分级孔的数量逐渐增多。

(3)  $\text{NH}_3$  后处理工艺可以提高碳材料的石墨化程度, 增强其导电性能, 也会改变材料中 N 与 C 的结合方式, 将不稳定的吡啶 N 与吡咯 N 向更稳定的石墨 N 转化。

(4)  $\text{NH}_3$  后处理工艺可以有效增强材料的动力学性能, 提高材料的 ORR 催化活性, 并且随着  $\text{NH}_3$  碳化温度的提高, ORR 催化活性逐渐提高。经  $\text{NH}_3$  二次碳化处理后的碳材料其 Tafel 斜率降低  $27\text{mV dec}^{-1}$ , ORR 起始电位与半波电位提升 0.05 V, 电子转移数接近 4,  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率低于 1%。

利益冲突: 作者声明无利益冲突。

### 参考文献 (References)

- [1] Lu X F, Xia B Y, Zang S Q, et al. Metal-organic frameworks based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(12): 4634-4650.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201910309>
- [2] Yang L, Zeng X, Wang W, et al. Recent progress in MOF-derived, Heteroatom-doped porous carbons as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(7): 1704537.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201704537>
- [3] Du L, Xing L, Zhang G, et al. Metal-organic framework derived carbon materials for electrocatalytic oxygen reactions; Recent progress and future perspectives[J]. *Carbon (New York)*, 2020, 156: 77-92.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.029>
- [4] Xuan C, Hou B, Xia W, et al. From a ZIF-8 polyhedron to three-dimensional nitrogen doped hierarchical porous carbon; an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry, A: Materials for Energy and Sustainability*, 2018, 6(23): 10731-10739.  
<https://doi.org/10.1039/C8TA02385A>
- [5] Ren Q, Wang H, Lu X, et al. Recent progress on MOF-derived Heteroatom-doped carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(3): 1700515.  
<https://doi.org/10.1002/advs.201700515>
- [6] Lai Q, Zhao Y, Liang Y, et al. In situ confinement pyrolysis transformation of ZIF-8 to nitrogen-enriched meso-microporous carbon frameworks for oxygen reduction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(45): 8334-8344.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201603607>
- [7] Zhang W, Arramel A, Wong P K J, et al. Core-shell hybrid zeolitic imidazolate framework-derived hierarchical carbon for capacitive deionization[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 14653-14660.  
<https://doi.org/10.1039/D0TA05709F>
- [8] Wang Y, Zhou J, He Y, et al. Highly performed nitrogen-doped porous carbon electrocatalyst for oxygen reduction



- reaction prepared by a simple and slight regulation in hydrolyzing process of ZIF-8 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 302: 122415.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122415>
- [9] Qiao M, Wang Y, Wang Q, et al. Hierarchically ordered porous carbon with atomically dispersed FeN<sub>4</sub> for ultra-efficient oxygen reduction reaction in proton-exchange membrane fuel cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(7): 2688-2694.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201914123>
- [10] Lei, Cao X, Zhou Z, et al. Nitrogen and fluorine hybridization state tuning in hierarchical honeycombl-like carbon nanofibers for optimized electrocatalytic ORR in alkaline and acidic electrolytes [C]// 中国化学会 2019 能源材料和缺陷化学研讨会, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.076>
- [11] Martinez U, Komini Babu S, Holby E F, et al. Progress in the development of Fe-based PGM-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1806545.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201806545>
- [12] Wu M, Wang K, Yi M, et al. A facile activation strategy for an MOF-derived metal-free oxygen reduction reaction catalyst: direct access to optimized pore structure and nitrogen species [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(9): 6082-6088.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01649>
- [13] Wang M, Su K, Zhang M, et al. Advanced trifunctional electrocatalysis with Cu-, N-, S-doped defect-rich porous carbon for rechargeable Zn-air batteries and self-driven water splitting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(39): 13324-13336.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04745>
- [14] Yang L, Shui J, Du L, et al. Carbon-based metal-free ORR electrocatalysts for fuel cells: past, present, and future [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(13): 1804799.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201804799>
- [15] Li Y, Han J, Xu Z, et al. N-, P-, and O-tridoped carbon hollow nanospheres with openings in the shell surfaces: a highly efficient electrocatalyst toward the ORR [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2021, 37(5): 2001-2010.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03620>
- [16] Wang M, Yang W, Li X, et al. Atomically dispersed Fe-heteroatom (N, S) bridge sites anchored on carbon nanosheets for promoting oxygen reduction reaction [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 379-386.  
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c02484>
- [17] Zheng X, Wu J, Cao X, et al. N-, P-, and S-doped graphene-like carbon catalysts derived from onium salts with enhanced oxygen chemisorption for Zn-air battery cathodes [J]. *Applied Catalysis, B, Environmental*, 2019, 241: 442-451.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.054>
- [18] Woo J, Sa Y J, Kim J H, et al. Impact of textural properties of mesoporous porphyrinic carbon electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity [J]. *Chem ElectroChem*, 2018, 5(14): 1928-1936.  
<https://doi.org/10.1002/celec.201800183>
- [19] Tan H, Tang J, Zhou X, et al. Preparation of 3D open ordered mesoporous carbon single-crystals and their structural evolution during ammonia activation [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(68): 9494-9497.  
<https://doi.org/10.1039/C8CC05318A>
- [20] 曹雪萍. ZIF-8 复合材料基氮掺杂多孔碳的制备及其电化学性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.  
<https://doi.org/10.7666/d.D845849>
- [21] Wang S, Qin J, Meng T, et al. Metal-organic framework-induced construction of actiniae-like carbon nanotube assembly as advanced multifunctional electrocatalysts for overall water splitting and Zn-air batteries [J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 626-638.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.07.043>
- [22] 黄林. 基于三聚氰胺复合树脂的燃料电池非铂阴极催化材料的制备、表征和性能研究 [D]. 南京: 南京大学, 2020.  
<https://doi.org/10.27235/d.cnki.gniju.2020.000075>
- [23] Avci C, Aríñez-Soriano J, Carne-Sanchez A, et al. Post-synthetic anisotropic wet-chemical etching of colloidal sodalite ZIF crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(48): 14417-14421.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201507588>
- [24] Guo Y, Yuan P, Zhang J, et al. Carbon nanosheets containing discrete Co-N<sub>x</sub>-B<sub>y</sub>-C active sites for efficient oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1894-1901.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08721>
- [25] Li C, Zhao D, Long H, et al. Recent advances in carbonized non-noble metal-organic frameworks for electrochemical catalysis of oxygen reduction reaction [J]. *Rare*

- Metals, 2021, 40(10):2657-2689.  
<https://doi.org/10.1007/s12598-020-01694-w>
- [26] Wang H F, Chen L, Pang H, et al. MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(5):1414-1448.  
<https://doi.org/10.1039/C9CS00906J>
- [27] Liu J, Zhu D, Guo C, et al. Design strategies toward advanced MOF-derived electrocatalysts for energy-conversion reactions [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(23):1700518.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201700518>
- [28] Tong M, Sun F, Xie Y, et al. Operando cooperated catalytic mechanism of atomically dispersed Cu-N<sub>4</sub> and Zn-N<sub>4</sub> for promoting oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(25):14005-14012.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202102053>

# Study on the Preparation of Oxygen Reduction Catalyst for Fuel Cell by $\text{NH}_3$ Heat Treatment ZIF-8

LIANG Chengming, RAN Shuai, DONG Xufeng<sup>\*</sup>, QI Min<sup>\*</sup>

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

**Abstract:** The development of catalyst in fuel cell is seriously hampered due to high preparation costs and complex processes. In this paper, a graded porous N-doped carbon material was prepared using  $\text{NH}_3$  heat treatment ZIF-8, and its microstructure and electrochemical behavior were characterized and analyzed. It is found that the chemical etching process can introduce mesoporous (2-50 nm) or macropores (> 50 nm) into ZIF-8 to form a graded porous structure, and the pore size of ZIF-8 can be effectively adjusted by controlling the pH of the etching solution. The  $\text{NH}_3$  heat treatment can effectively adjust the pore structure in carbon materials, increase the number of micropores (< 2 nm) and mesopores in the materials, and increase the specific surface area of the materials.  $\text{NH}_3$  can be used as an N source to dope the material with a certain amount of N. It can also regulate the conversion of pyridine N and pyrrole N in the carbon material to the more stable graphite N, and the pore structure and N doping content of the carbon material can be reasonably controlled by controlling the temperature of  $\text{NH}_3$  heat treatment. The N-C@2.5 pH-1000 prepared in this paper has excellent electrocatalytic performance, similar oxygen reduction reaction (ORR) activity and better cycling stability than commercial Pt/C catalysts. The synthetic strategy proposed in this paper provides a new idea for the preparation of efficient and inexpensive fuel cell catalysts.

**Keywords:** Fuel cell; ZIF-8;  $\text{NH}_3$ ; graded porous structure; N-doped carbon material

**DOI:** 10.48014/pcms.20230318001

**Citation:** LIANG Chengming, RAN Shuai, DONG Xufeng, et al. Study on the preparation of oxygen reduction catalyst for fuel cell by  $\text{NH}_3$  heat treatment ZIF-8[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2023, 2(2): 24-34.

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/>).

