

沸石咪唑酯骨架材料负载钴卟啉析氧反应的研究

张腾坤, 李士祥, 王磊鑫, 崔会会, 王金*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年7月3日; 录用日期: 2024年8月14日; 发布日期: 2024年8月28日

摘要

随着全球能源需求的迅猛增长, 氢能作为一种清洁、高效的能源, 其重要性日益凸显。电解水作为制备氢气的理想方法, 其效率的提升关键在于优化两个核心反应: 析氧反应(OER)和析氢反应(HER)。然而, OER由于其复杂的四电子转移过程和缓慢的动力学特性, 成为了限制电解水技术效率提升的关键瓶颈。为了深入研究OER的反应机制, 本文借助沸石咪唑酯骨架(ZIF)材料的独特优势, 将钴卟啉负载在ZIF材料上, 制备了一系列以ZIF材料为基底的OER催化剂。电化学测试表明, 钴卟啉@Ni/Co-ZIF复合材料在碱性条件下具有较好的析氧性能, 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位为345 mV, Tafel斜率为95 mV dec⁻¹, 且拥有良好的稳定性。

关键词

析氧反应, 电解水, 沸石咪唑酯骨架结构, 钴卟啉

Study on the Oxygen Evolution Reaction of Zeolite Imidazolide with Cobalt Porphyrin

Tengkun Zhang, Shixiang Li, Leixin Wang, Huihui Cui, Jin Wang*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 3rd, 2024; accepted: Aug. 14th, 2024; published: Aug. 28th, 2024

Abstract

With the rapid growth of global energy demand, hydrogen energy as a clean and efficient energy carrier, its importance has become increasingly prominent. Water splitting is an ideal method for

*通讯作者。

hydrogen production, and the key to improve its efficiency is to optimize two core reactions: Oxygen evolution (OER) and hydrogen evolution (HER). However, due to its complex four-electron transfer process and slow kinetic characteristics, OER has become a key bottleneck limiting the efficiency of electrolytic water technology. In order to further study the reaction mechanism of OER, a series of OER catalysts based on zeolite imidazolate framework (ZIF) were prepared by loading cobalt porphyrin on ZIF material with the advantage of ZIF. Electrochemical tests show that cobalt porphyrin@Ni/Co-ZIF material has good oxygen evolution performance with overpotential of 345 mV at 10mA cm⁻² current density and Tafel slope of 95 mV dec⁻¹, and good stability under alkaline conditions.

Keywords

Oxygen Evolution Reaction, Water Splitting, Zeolite Imidazolate Framework, Cobalt Porphyrin

Copyright © 2024 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

近年来水的催化电解被视为一种经济有效的生产清洁氢能源的途径，其关键在于开发高性能的电催化剂[1] [2]。催化效率提升的关键在于优化析氧反应(OER)和析氢反应(HER)这两个核心反应。OER 由于其复杂的四电子转移过程和缓慢的动力学特性，成为了限制电解水技术效率提升的关键瓶颈[3]。贵金属催化剂(铂，氧化铱)展现了优异的电催化性能[4] [5]。由于他们成本高昂和稀缺性，其在实际应用中的大规模推广受到了严重限制。为了克服这一挑战，原料廉价易得储量丰富的过渡金属催化剂作为催化水裂解的良好选择受到了广泛的关注[6] [7]。

沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF)作为一种多孔晶体材料，具有高热稳定性、化学稳定性以及可调节的表面能[8] [9]。这些特性使得 ZIF 材料在作为电解水催化剂时，能够提供大的反应界面和稳定的反应环境，从而显著提高催化剂的效率和稳定性[10] [11]。金属卟啉作为一类具有优异催化性能的化合物，其独特的电子分布和配位结构使得其在电催化水分解领域展现出巨大的潜力[12]。金属卟啉与 ZIF 的结合，在充分利用金属卟啉优异的催化性能的同时，也借助 ZIF 材料的结构优势，有助于实现催化剂的高活性和高稳定性。这种复合材料在电催化水分解过程中，能够提高析氧反应 OER 的催化效率，降低过电位，从而提高电解水的整体性能。金属卟啉与 ZIF 结合制备催化剂的过程简单、高效。通过优化合工艺和条件，可以制备出具有高催化活性和稳定性的金属卟啉@ZIF 复合材料，为电解水技术的商业化应用提供了有力支持。

在本论文中，我们以 ZIF 材料为基底，将钴卟啉均匀负载在 Co-ZIF 和 Ni/Co-ZIF 上。电化学测试表明，钴卟啉@Ni/Co-ZIF 复合材料在碱性条件下有较好的催化活性与稳定性。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

六水合硝酸钴(分析纯，上海麦克林生化科技有限公司)，六水合硝酸镍(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，2-甲基咪唑(分析纯，上海麦克林生化科技有限公司)，四苯基卟啉钴(分析纯，安徽泽升科技有限公司)，Nafion 117 全氟树脂溶液(分析纯，上海麦克林生化科技有限公司)氢氧化钾(分析纯，西陇科

学股份有限公司)。

2.2. Co-ZIF 的合成

按照文献方法[13], 将 2.91 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 100 mL 甲醇, 将 3.82 g 2-甲基咪唑溶解于 100 mL 甲醇。然后, 将上述两种溶液混合, 搅拌 1 分钟, 接着在室温下静置 24 小时。最后, 通过离心收集紫色产物, 用甲醇清洗数次, 并在 60℃ 下干燥 12 h。

2.3. Ni/Co-ZIF 的合成

将 0.58 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.29 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 60 mL 甲醇, 将 1.97 g 2-甲基咪唑溶于 20 mL 甲醇。然后, 将上述两种溶液混合, 搅拌 0.5 小时。接着, 将该混合溶液在室温下放置 24 小时。在洗涤和干燥之后, 收集 Ni/Co-ZIF。

2.4. 钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的合成

将 10 mg 钴卟啉、50 mg Ni/Co-ZIF 分散在 30 mL 甲醇中, 加热至 60° C, 并在搅拌下回流 3 小时。然后将所得沉淀离心, 用甲醇洗涤数次, 并在 60℃ 下干燥 12 h。

2.5. 材料的物理测试

选用德国 Bruker D8 Advance 系列设备进行 XRD 测试, 靶材为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15045 \text{ nm}$), 步长为 0.02°。利用德国 ZEISS Ge mini SEM 300 型号扫描电镜得到 SEM 图, 加速电压为 5 kV。

2.6. 电化学性质测试

采用典型的三电极体系在碱性条件下对材料的析氧性能进行测试, 使用的电化学工作站是辰华的 CHI 660D 型, 以 Ag/AgCl (饱和 KCl) 为参比电极, 碳棒为对电极, 玻碳电极(GCE, 直径 3 mm)为工作电极。电解液为 1 M KOH 溶液。将 2 mg 催化剂粉末, 2 mg 碳粉和 10 μL Nafion 溶液(5 wt %)分散在 0.5 mL 溶液中(250 μL 乙醇, 250 μL 水), 超声 30 min 形成油墨。然后取 10 μL 油墨滴在 GCE 表面, 在室温下干燥。线性扫描伏安法(LSV)的扫描速率为 5.0 mV s^{-1} , iR 补偿为 95%。利用公式 $E_{\text{vs RHE}} = E_{\text{vs Hg/HgCl}} + 0.242 \text{ V} + 0.059 \text{ pH}$ 将 Ag/AgCl 电极为基准的电势(vs. Ag/AgCl)转化为以可逆氢电极为基准的电势(vs. RHE)。在 1 M KOH 电解液中, 以 0.01~10⁵ Hz 的频率在相同的三电极上测量了电化学阻抗谱(EIS)数据。通过计算电化学双层电容(C_{dl})来计算电化学表面积(ECSA), 并通过 CV 测试在 1.07~1.17 V vs. RHE 电位范围内对不同扫描速率下的电化学双层电容进行评估。 C_{dl} 的计算公式为 $C_{\text{dl}} = I_{\text{c}}/\nu$, 其中 I_{c} 表示非法拉第电流密度, ν 表示扫描速率。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的物理表征

首先通过对不同材料进行了 XRD 粉末衍射测试, 结果如图 1(a)所示。实验测得的 Co-ZIF 在 20 为 7.36°、13.81°、17.99°、和 26.63° 处有明显的衍射峰, 与前人的工作相吻合[14] [15]。Ni/Co-ZIF 和钴卟啉@Ni/Co-ZIF 衍射峰狭窄尖锐, 结晶度较好, 均含有 Co-ZIF 的特征峰。钴卟啉@Ni/Co-ZIF 样品的 XRD 谱图中没有观测到明显的钴卟啉衍射峰, 这可能是由钴卟啉附着量较少导致的。为了探究样品的形貌和结构, 我们还对样品进行了 SEM 测试, 如图 1(b)~(d) 所示。Co-ZIF 和 Ni/Co-ZIF 晶体均呈现块状结构, 表面较为光滑, 摊杂钴卟啉后钴卟啉@Ni/Co-ZIF 样品仍然呈现块状结构, 但是表面较为粗糙, 说明复合样品中钴卟啉和 Ni/Co-ZIF 成功复合。

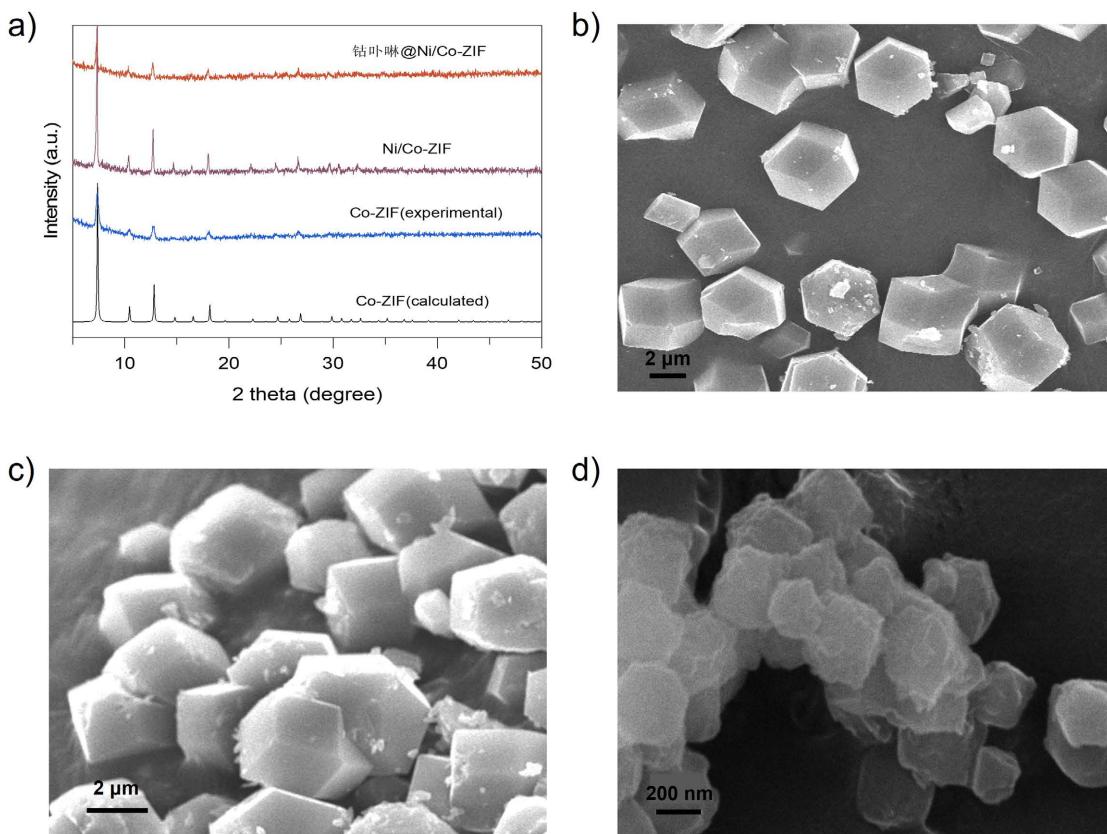


Figure 1. (a) XRD pattern of Co-ZIF, Ni/Co-ZIF and Co porphyrin@Ni/Co-ZIF; SEM images of Co-ZIF (b), Ni/Co-ZIF (c) and Co porphyrin@Ni/Co-ZIF (d)

图 1. (a) Co-ZIF, Ni/Co-ZIF 和钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的 XRD 图; Co-ZIF (b), Ni/Co-ZIF (c) 和钴卟啉@Ni/Co-ZIF (d) 的 SEM 图

3.2. 电化学性质

采用三电极体系测试了钴卟啉@Ni/Co-ZIF 在碱性条件下的 OER 性能, 在相同条件下, 测试了 Co-ZIF 和 Ni/Co-ZIF 的性能作为对照, 结果如图 2 所示。图 2(a)是三个样品分别在 0.5 M KOH 电解液中测得的 LSV 曲线, 扫速为 10 mV s^{-1} , 实验所得的曲线均进行了补偿校准。由图 2(a)可知, 与 Co-ZIF 和 Ni/Co-ZIF 相比, 钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的过电位要低得多。这表明催化剂负载钴卟啉后 OER 性能得到提升。图 2(b)是三个样品分别在 10 mA cm^{-2} 和 50 mA cm^{-2} 处过电位的柱状图, 其中 Co-ZIF 和 Ni/Co-ZIF 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位为 447 和 401 mV, 而钴卟啉@Ni/Co-ZIF 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位为 345 mV, 接近于商用 IrO_2 催化剂(310 mV) [16]。随着电流密度的增大到 50 mA cm^{-2} , 钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的过电位也随之增大, 但仍然小于 Co-ZIF 和 Ni/Co-ZIF 的过电位。

我们对材料的 Tafel 曲线进行了分析, 用来评估 OER 过程的动力学(图 2(c))。通过对 LSV 曲线的线性区间作图, 得到过电位对 $\log|j|$ 的函数图, 拟合得到的斜率即为 Tafel 斜率, 它与 OER 的动力学和机理有关。其中, Tafel 斜率越小, 代表电荷转移速度越快[17]。由图 2(c)可知, 钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的 Tafel 斜率为 95 mV dec^{-1} , 远低于 Ni/Co-ZIF (126 mV dec^{-1}) 和 Co-ZIF (106 mV dec^{-1}), 这表明钴卟啉@Ni/Co-ZIF 与其他材料相比较具有良好的 OER 反应动力学。我们还进行了 EIS 测试, 在合适的电势下记录相应的 Nyquist 曲线, 从而研究所有材料的电荷转移速率(图 2(d))。由图 2(d)可知, 钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的半圆直径明显小于 Ni/Co-ZIF 和 Co-ZIF, 说明电荷移动速度较快, 具有快速的反应动力学。此外, 通过半圆直

径计算 R_{ct} , 钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的 R_{ct} 值为 679.2Ω , 低于其他材料。这证实了在催化过程中催化剂和衬底之间的电荷转移电阻比较低, 使得钴卟啉@Ni/Co-ZIF 催化剂具有更高的 OER 活性, 这与 Tafel 斜率和过电位分析结果相对应。

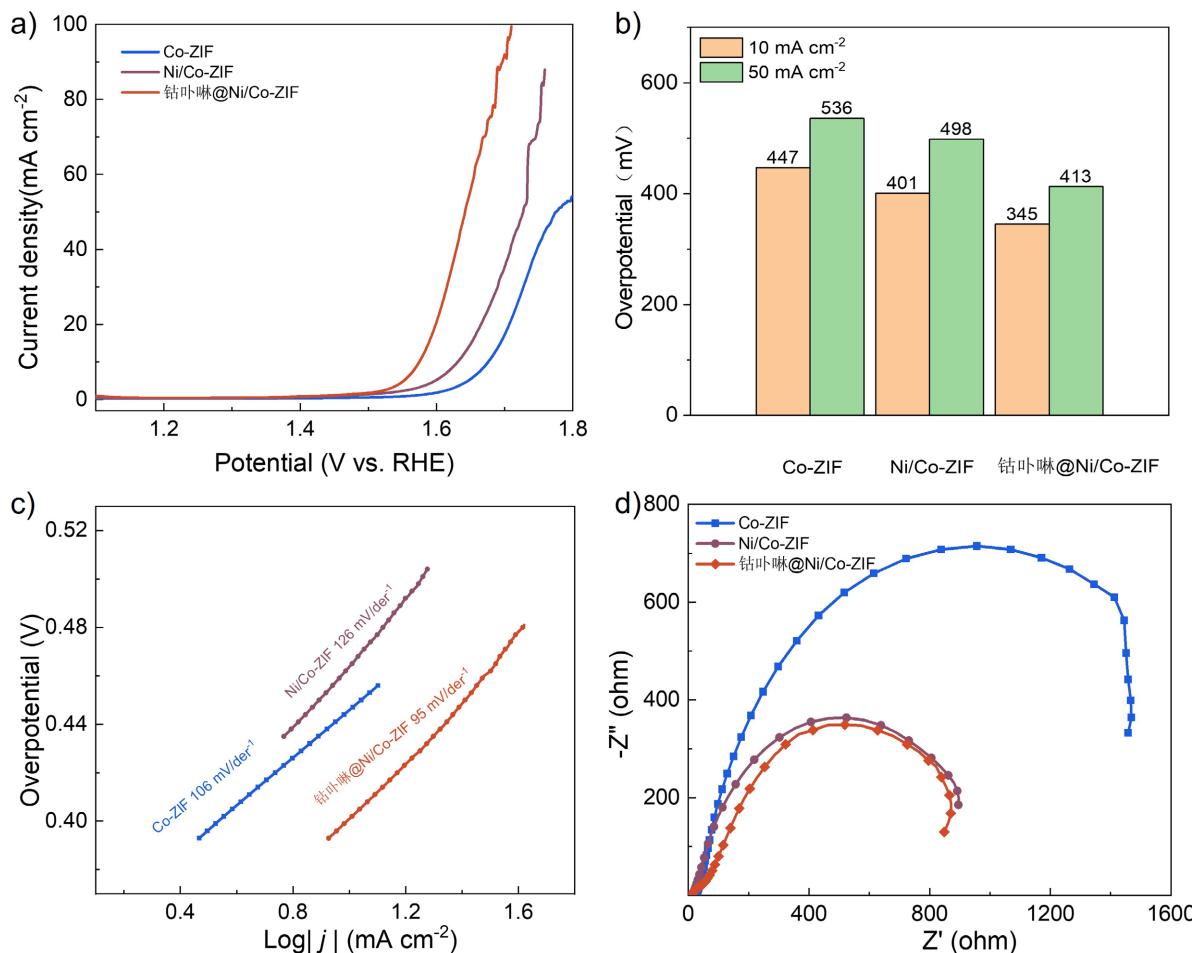


Figure 2. (a) Polarization curves of Co-ZIF, Ni/Co-ZIF and Co porphyrin@Ni/Co-ZIF; (b) Overpotential at 10 and 50 mA cm⁻²; (c) Tafel graph; (d) Nyquist plots

图 2. Co-ZIF, Ni/Co-ZIF 和钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的极化曲线(a); 在 10 和 50 mA cm⁻² 处的过电位(b); Tafel 曲线图(c) 和 Nyquist 曲线(d)

图 3(a)、图 3(b)和图 3(c)分别是 Co-ZIF、Ni/Co-ZIF 和钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的循环伏安曲线图, 扫速由 10 mV s^{-1} 增长至 60 mV s^{-1} 。根据循环伏安曲线计算材料的双层电容[18], 图 3(d)是对应的 C_{dl} 图。由图可知, Co-ZIF、Ni/Co-ZIF 和钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的 C_{dl} 值分别为 2.6 mF cm^{-2} 、 4.2 mF cm^{-2} 和 4.4 mF cm^{-2} 。相较之下, 钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的 C_{dl} 值最大, 表明该材料具有更高的电化学活性面积[19], 这可能是由于钴卟啉与 Ni/Co-ZIF 之间存在协同作用, 有效增大了电活性面积。此外, 在 50 mV s^{-1} 的扫描速率下, 我们对钴卟啉@Ni/Co-ZIF 材料进行了 1000 圈的 CV 循环来测试其稳定性。如图 3(e)所示, 循环 1000 圈后, LSV 曲线变化了约 50 mV, 表明催化剂具有较好的稳定性[20]。为了进一步表征钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的电化学稳定性, 我们还测试了过电位为 345 mV 处的时间-电流曲线, 结果如图 3(f)所示, 电流密度始终趋于稳定, 再次证明该材料具有良好稳定性。

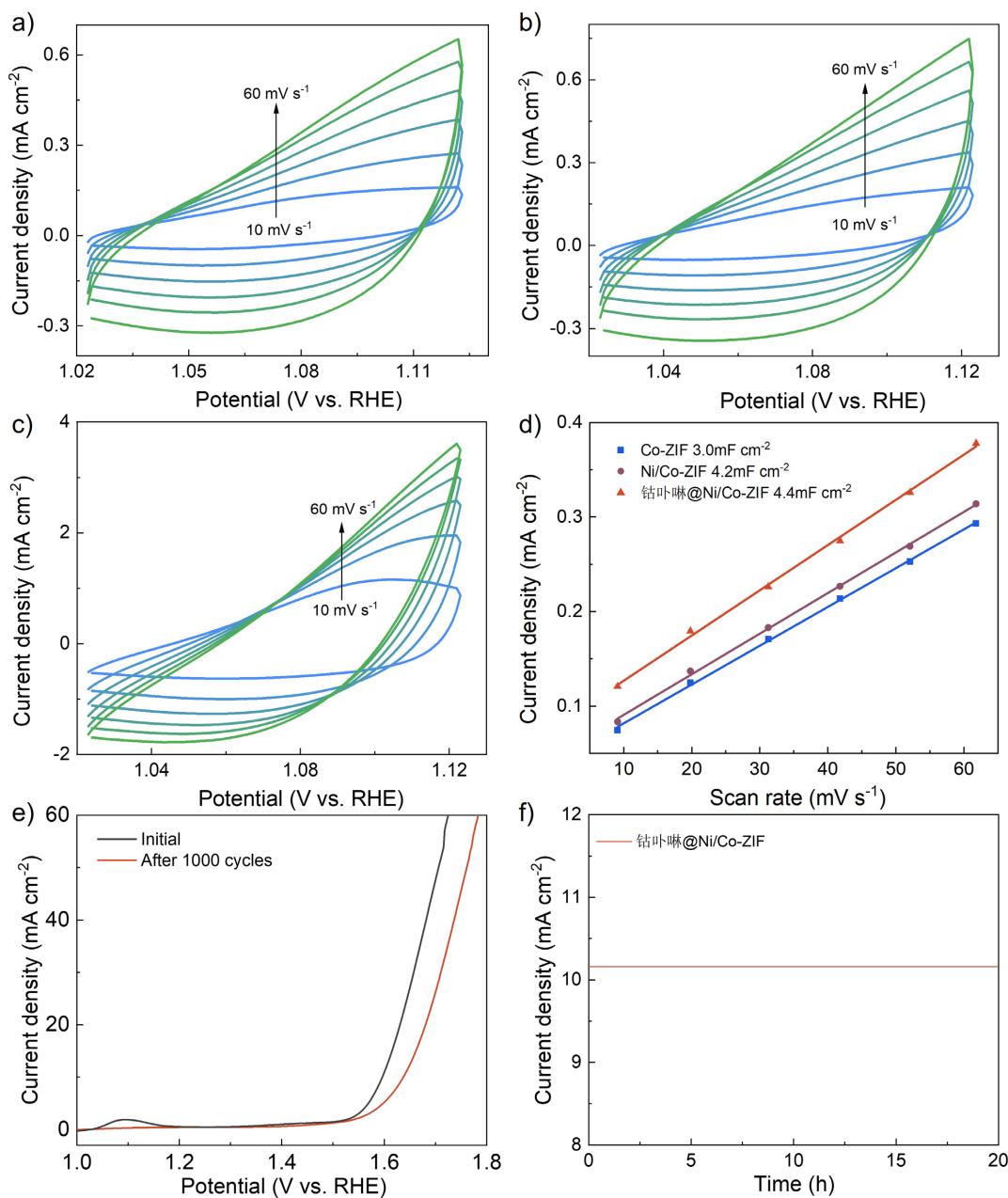


Figure 3. (a)~(c) CV curves in non-faradic region of Co-ZIF, Ni/Co-ZIF and Co porphyrin@Ni/Co-ZIF; (d) Relationship between current density and scan rate; (e) LSV diagram before and after CV cycles of Co porphyrin@Ni/Co-ZIF; (f) i-t curve of Co porphyrin@Ni/Co-ZIF

图 3. (a)~(c) 不同扫描速率下 Co-ZIF、Ni/Co-ZIF 和钴卟啉@Ni/Co-ZIF 非法拉第区的 CV 曲线；(d) 电流密度与扫速的关系图；(e) CV 循环前后的钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的 LSV 曲线；(f) 钴卟啉@Ni/Co-ZIF 的 i-t 曲线

4. 结论

本文以沸石咪唑酯骨架结构材料为基底，成功将钴卟啉负载在材料表面形成钴卟啉@Ni/Co-ZIF 催化材料。钴卟啉的成功掺杂使得该材料的电催化活性远大于 Ni/Co-ZIF 和 Co-ZIF 催化剂。电化学测试表明钴卟啉@Ni/Co-ZIF 在碱性条件下具有较好的 OER 催化性能，在 10 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位为 345 mV ，接近于商用 IrO_2 催化剂(310 mV)，Tafel 斜率为 95 mV dec^{-1} ，且该材料具有较好的电化学稳定性。

该材料的设计合成为构筑高性能，低成本的非贵金属 OER 催化剂提供了更多思路。

基金项目

江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX24_3546、SJCX24_1995、SJCX24_1992)，南通大学大学生创新创业训练计划项目(202410304103Y)，南通大学大型仪器开放基金资助(KFJN2471、KFJN2437)。

参考文献

- [1] Peng, L. and Wei, Z. (2020) Catalyst Engineering for Electrochemical Energy Conversion from Water to Water: Water Electrolysis and the Hydrogen Fuel Cell. *Engineering*, **6**, 653-679. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.07.028>
- [2] Sun, L., Han, L., Huang, J., Luo, X. and Li, X. (2022) Single-Atom Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 17583-17599. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.259>
- [3] Risch, M. (2023) Reporting Activities for the Oxygen Evolution Reaction. *Communications Chemistry*, **6**, Article No. 221. <https://doi.org/10.1038/s42004-023-01024-y>
- [4] Ma, W., Zhang, X., Li, W., Jiao, M., Zhang, L., Ma, R., et al. (2023) Advanced Pt-Based Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Medium. *Nanoscale*, **15**, 11759-11776. <https://doi.org/10.1039/d3nr01940c>
- [5] Lee, S., Lee, Y., Lee, G. and Soon, A. (2022) Activated Chemical Bonds in Nanoporous and Amorphous Iridium Oxides Favor Low Overpotential for Oxygen Evolution Reaction. *Nature Communications*, **13**, Article No. 3171. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30838-y>
- [6] Zhang, T., Zhao, Y., Liu, F., Zheng, M., Shi, K., Liu, J., et al. (2024) Novel Cobalt Nanorods@ Cobalt-Platinum Nanoparticles for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions and Oxygen Evolution Reactions Study. *International Journal of Hydrogen Energy*, **58**, 646-656. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.171>
- [7] Wang, J., Xuan, H., Meng, L., Liang, X., Li, Y., Yang, J., et al. (2023) N, S Co-Doped NiCo₂O₄@comoo4/NF Hierarchical Heterostructure as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 8144-8155. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.253>
- [8] Han, Z., Song, X., Chen, Z., Pan, Y., Lai, X., Wang, D., et al. (2024) Half Etching of ZIF-67 Towards Open Hollow Nanostructure with Boosted Absorption Ability for Toxic Smoke and Fume in Epoxy Composites. *Sustainable Materials and Technologies*, **41**, e01024. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01024>
- [9] Fan, H., Ma, F., Liu, Z., Wang, W., Liu, Z., Liang, X., et al. (2024) ZIF-Derived N-Doped Carbon Nanorods Supporting Bimetallic CoFe Single-Atoms/nanoclusters as Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Stable Zn-Air Batteries. *Rare Metals*. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-02676-y>
- [10] Zhang, H., Zhao, M. and Lin, Y.S. (2019) Stability of ZIF-8 in Water under Ambient Conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, **279**, 201-210. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.035>
- [11] Butt, F.S., Safdar, M., Lewis, A., Mazlan, N.A., Radacsi, N., Fan, X., et al. (2023) Superhydrophobic ZIF-67 with Exceptional Hydrostability. *Materials Today Advances*, **20**, Article 100448. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2023.100448>
- [12] Singh, R. and Mukherjee, A. (2019) Metalloporphyrin Catalyzed C-H Amination. *ACS Catalysis*, **9**, 3604-3617. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00009>
- [13] Wang, M., Zhang, M., Song, W., Zhou, L., Wang, X. and Tang, Y. (2022) Heteroatom-Doped Amorphous Cobalt-Molybdenum Oxides as a Promising Catalyst for Robust Hydrogen Evolution. *Inorganic Chemistry*, **61**, 5033-5039. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03976>
- [14] Liang, Z., Guo, H., Zhou, G., Guo, K., Wang, B., Lei, H., et al. (2021) Metal-Organic-Framework-Supported Molecular Electrocatalysis for the Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 8472-8476. <https://doi.org/10.1002/anie.202016024>
- [15] Andres-Garcia, E., Oar-Arteta, L., Gascon, J. and Kapteijn, F. (2019) ZIF-67 as Silver-Bullet in Adsorptive Propane/Propylene Separation. *Chemical Engineering Journal*, **360**, 10-14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.118>
- [16] Trotochaud, L., Young, S.L., Ranney, J.K. and Boettcher, S.W. (2014) Nickel-Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 6744-6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>
- [17] Anantharaj, S. and Noda, S. (2022) How Properly Are We Interpreting the Tafel Lines in Energy Conversion Electrocatalysis? *Materials Today Energy*, **29**, Article 101123. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101123>
- [18] Lin, D. and Lasia, A. (2017) Electrochemical Impedance Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution at a Rough Palladium Electrode in Acidic Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **785**, 190-195.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.037>

- [19] Li, F., Wang, P., Huang, X., Young, D.J., Wang, H., Braunstein, P., *et al.* (2019) Large-Scale, Bottom-Up Synthesis of Binary Metal-Organic Framework Nanosheets for Efficient Water Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 7051-7056. <https://doi.org/10.1002/anie.201902588>
- [20] Jia, L., Liu, B., Zhao, Y., Chen, W., Mou, D., Fu, J., *et al.* (2020) Structure Design of MoS₂@Mo₂C on Nitrogen-Doped Carbon for Enhanced Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Science*, **55**, 16197-16210. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05107-2>