

复合物 Pt@PCN-250-Fe 在电催化析氢方面的应用

袁 雪 张美茜 刘雪美 徐大为 丁 硕 刘建华 戴昉纳

(中国石油大学(华东)理学院,山东 青岛 266580)

摘 要 氢能由于具有环境友好、可再生、零二氧化碳排放等特点,被认为是未来最具有潜力的能源载体和传统化石能源的最佳替代品. 电解水包括两个半反应:析氢反应(HER)和析氧反应(OER). 近几年来,贵金属由于其优异的催化性能,特别是与新旧能源转换与利用相关的电催化性能,已经引起了人们的广泛关注. 贵金属铂(Pt)是 HER 最优异的催化剂,但其高昂的价格、极低的地球储量极大的限制了其大规模的工业化应用. 为了减少 Pt 用量,本实验采用具有大的比表面积、丰富的孔洞且易于制备的金属有机框架材料(简称 MOFs)PCN-250-Fe 与适量氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)进行复合再经过高温还原煅烧,最终得到具有良好 HER 性能的复合产物 Pt@PCN-250-Fe,同时,我们对此复合产物进行了一系列的材料表征及电化学 HER 性能研究.

关键词 金属-有机框架物;低温还原;析氢反应

中图分类号 O6-33

文献标识码 A

0 引言

随着人类社会的快速发展,人类对可再生能源的需求快速增加,能源危机已经成为全球共同关注的焦点^[1]. 因此,发展一种适合全球经济、清洁绿色、持续高效的新型能源刻不容缓. 氢能由于具有环境友好、可再生、零二氧化碳排放等特点,被誉为未来的清洁能源,而电解水产氢恰恰是制备氢气的一种有效方式^[2]. 目前电解水产氢催化剂主要为铂(Pt)等贵金属,但是它们的价格高昂且储量有限,严重限制了其工业化应用^[3]. 将 Pt 与其他材料复合不仅可以降低 Pt 的含量,与 Pt 相比,复合材料可以显著改善其电催化性能. 而且,据我们所知,到目前为止,开发一种兼顾高活性和高稳定性的 HER 电催化材料仍然是一项巨大的挑战^[4].

金属-有机框架材料(简称 MOFs)指有机配体与金属离子通过配位键自组装形成的具有长程有序结构的功能性多晶材料^[5]. MOFs 具有结构和功能多样性、比表面积大、孔道可调控等优点,被认为是目前非常具有研究和发展前景的新型储氢材料. 然而,以 MOFs 为载体的催化剂复合材料在实际实验过程中也存在一些不足,比如部分 MOFs 材料不耐酸碱,无法在电解液中稳定存在;MOFs 复合之后的材料形貌无法维持,导致比表面积发生变化等等^[6]. 为解决上述问题,我们选择了对酸碱相对比较稳定的 MOFs 材料 PCN-250-Fe,并利用 MOFs 材料本身的多孔性,使其与适量氯铂酸(H_2PtCl_6)进行复合再经过高温还原煅烧,最终得到具有良好 HER 性能的复合产物 Pt@PCN-250-Fe.

1 实验部分

1.1 实验试剂

3,3',5,5'-偶氮苯四羧酸(H_4ABTC)购买于安耐吉试剂公司;无水乙醇、冰醋酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、浓硫酸(95%-98%)均为天津市富宇精细化工有限公司所产,三水合乙酸钠、无水氯化铁、六水合硝酸亚铁、六水合氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)均为国药集团所产,以上试剂均为分析纯.

1.2 实验仪器

KQ2200DE 型数控超声波清洗仪,昆山市超声仪器有限公司;DGG-9070BD 型电热恒温鼓风干燥箱,上

收稿日期:2018-10-12

基金项目:结构化学国家重点实验室 2016 年度开放课题(20160006)资助

通讯作者:戴昉纳,女,汉族,博士,教授,研究方向:金属有机框架材料,E-mail:20110022@upc.edu.cn.

海森信实验仪器有限公司;GSL-1400X 型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;SuperNova 型,美国 Agilent 公司;X-Pert PRO MPD 型 X-射线粉末分析测试仪,荷兰帕纳科公司;STA449 F3 TG-DSC 型梅特勒(Mettler Toledo)同步热分析仪,Netzsch;Vario EL3 型元素分析测试仪,ELEMENTAR;iCAP 7400ICP-OES 型电感耦合等离子体光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;ASAP-2020 型气体吸附测试仪,宁波欧普仪器有限公司;Gamry-30115 型电化学工作站,美国 Gamery;日立 S4800,昆山伯莱恩光学有限公司。

1.3 实验步骤

1.3.1 乙酸铁 $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的合成. 将醋酸钠 (CH_3COONa , 42 g, 0.31 mol) 和硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 g, 0.02 mol) 分别溶于 70 mL 去离子水中,之后将两者混合搅拌,12 h 后出现深棕色的沉淀,离心,用水和乙醇洗涤三次,最后置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱烘干。

1.3.2 PCN-250-Fe 的合成. 取 3,3',5,5'-偶氮苯四羧酸(H_4ABTC)(10 mg)和 $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (15 mg)溶解在 1 mL 冰醋酸和 2 mL DMF 的混合溶液中,超声使其全部溶解并转移到反应釜中,将反应釜置于烘箱中以 $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 维持 12 h,之后自然冷却到室温,过滤洗涤得到红棕色块状晶体。

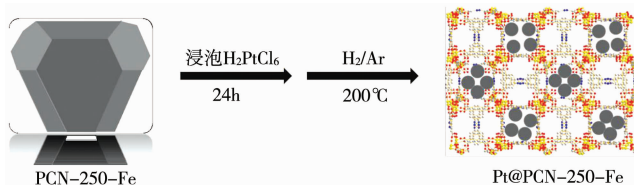


图 1 Pt@PCN-250-Fe 的合成流程

1.3.3 Pt@PCN-250-Fe 的合成. 如图 1 所示,我们取 50 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 去离子水中并加入 200 mg 配合物 PCN-250-Fe,搅拌 24 h 后取出干燥. 取 200 mg 得到的样品放在坩埚中,将盛有样品的坩埚放于管式炉中,在 H_2/Ar ($\text{V}/\text{V}=1:19$)混合气体的氛围下以 $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,保温 2 h 后自然冷却至室温,取出样品命名为 Pt@PCN-250-Fe。

2 PCN-250-Fe 及 PCN-250-Fe@Pt 的基本表征

2.1 PCN-250-Fe 的 HER 性质测试

本实验采用的是由工作电极、参比电极、对电极构成的三电极体系,电解液为 $0.5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液,电化学工作站为 Gamry 3000 上进行测试. 本实验中使用的工作电极为玻碳电极,参比电极选用的饱和甘汞电极(SCE),对电极使用的是石墨棒. 用到的转换公式为 $E(\text{RHE})=E(\text{SCE})+0.0591\text{ pH}+0.245$,其中, $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 的 $\text{pH}=0$. 测试曲线主要包括:(1) 线性扫描伏安曲线(LSV):扫描范围从 0 V 到 -0.8 V ,扫速 $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;(2) 电化学阻抗(EIS):测试中选取直流电压 $\text{DC}=-0.3\text{ V}$,频率范围是 $10^5\text{-}10^{-2}\text{ Hz}$;(3) 计时电流稳定性测试(I-T):测试时电压一般选用极化曲线中电流密度为 $10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时对应的电压值,测定时间一般选择 12 h,观察电流随时间的变化情况。

2.2 PCN-250-Fe 的结构分析

金属有机框架物 PCN-250-Fe 可以通过 X-射线单晶衍射仪对其结构进行详细解析,再利用 OLEX 软件对其结构解析和精修,最后根据解析结果,再利用 diamond 软件模拟出具体的结构与框架如下图所示. PCN-250-Fe 晶体属于正交晶系, $\text{P4-}3\text{n}$ 空间群,其分子式可以写为 $\text{Fe}_6\text{C}_{48}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{32}$,其不对称结构单元包含两个配位的 H_4ABTC 配体、两个独立的二价铁离子、四个三价铁离子和四个水分子^[8-10]. 离子的配位模式相同,均为六配位:四个不同配体的四个羧基氧原子、一个水分子和一个桥连金属离子的 $\text{u}_3\text{-O}$ 配位, Fe-Ocarboxylate 平均键长为 2.009 \AA Fe-Owater 键长为 2.03 \AA PCN-250-Fe 的金属离子和配体配位方式如图 2(a)和 2(b),空间堆积如图 2(c)。

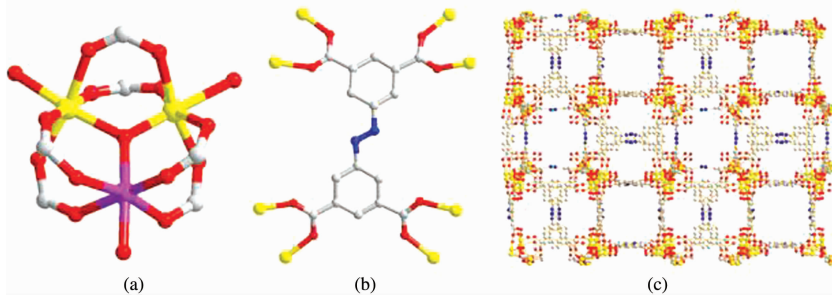


图2 (a)PCN-250 的一个 SBU;(b)配体 H_4ABTC 的配位模式;(c)PCN-250 的三维堆积图

2.3 PCN-250-Fe 的热重分析

热重分析(TG 或 TGA)是指在程序控制温度下测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术,用来研究材料的热稳定性和组分^[11].我们使用热重分析仪将样品在氮气氛围下从 40 °C 升温到 900 °C,观察其失重情况.如图 3 所示,100 °C 之前的重量损失来自于晶格溶剂分子的失去;在 450 °C 到 600 °C 之间样品重量快速降低,说明配合物的骨架坍塌.该结果印证了在 200 °C 下还原不对晶体骨架产生影响从而有利于电催化过程中电子的传导这一说法.

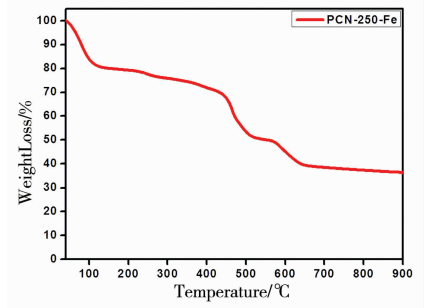


图3 PCN-250-Fe 的热重分析

2.4 X 射线粉末衍射分析

对制备得到的所有样品进行 X 射线粉末衍射分析,如图 4 所示. PCN-250-Fe 与 Pt@PCN-250-Fe 的 XRD 峰值与拟合峰值基本吻合,说明实验涉及到的这两步反应并没有破坏 MOFs 本身的结构与框架.而在 Pt@PCN-250-Fe 的 XRD 中并没有明显的其他的峰出现,可能由于 Pt 的含量不是太高,Pt 的具体含量及其存在可以通过 ICP、XPS 等相关表征来证明.

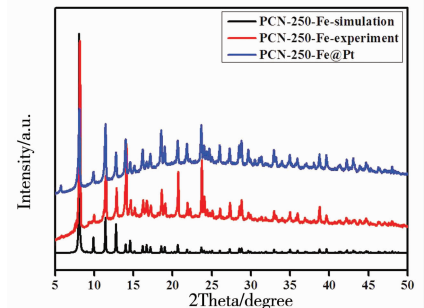


图4 PCN-250-Fe 与 PCN-250-Fe@Pt 的 X 射线粉末衍射图

2.5 PCN-250-Fe@Pt 的 ICP 分析

ICP 发射光谱法是根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析的方法^[12]. ICP 发射光谱仪主要应用于无机元素的定性及定量分析.如表 1 所示,我们对样品中的 Pt 元素含量进行了 ICP 测试,由计算可知,Pt 元素在样品中的质量分数为 2.1% 左右.

表 1 铂元素的电感耦合等离子体质谱测试结果

样品编号	取样质量/g	定容体积/mL	稀释系数	所测元素	仪器读数	单位
PCN-250-Fe@Pt	0.0231	25	50	Pt	0.3948	mg/L

2.6 Pt@PCN-250-Fe 的 X 射线光电子能谱分析

为了确定 Pt@PCN-250-Fe 的表面电子状态和物质的组成,对 Pt@PCN-250-Fe 进行 X 射线光电子能谱测试(XPS).图 5(a)是 XPS 总谱,证明了该催化剂中有 C、N、O、Fe 和 Pt 等五种化学元素的存在.图 5(b)进一步对金属 Pt 进行分析,在 71.2eV 和 74.2eV 两个位置的峰值是分别对应了金属 Pt 的 Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2} 的自旋轨道峰.除此之外,在 72.5 eV 和 76 eV 处出现两个峰对应部分 PtO 的生成.图 5(c)是元素 Fe 的 XPS 图像,位于 710.8 eV、713 eV 和 724.6 eV 处的峰,分别对应 Fe³⁺ 2p_{3/2}、Fe²⁺ 2p_{3/2} 和 Fe³⁺ 2p_{1/2} 的特征峰.图 5(d)是 C 1s 的 XPS 谱图,284.6 eV 286.2 eV 和 288.6 eV 三个峰的位置对应的是 C-C/C-C 键、C-N 键和 C=O 的特征峰值.图 5(e)和(f)是 N 1s 和 O 1s 的 XPS 谱图,说明了 N、O 两种元素的存在,N 元素来自于 PCN-250-Fe 的配体,O 元素来自配合物的配体和表面的部分氧化.

注:(a)全能谱,(b)Pt 4f,(c)Fe 2p,(d)C 1s,(e)N 1s,(f)O 1s.

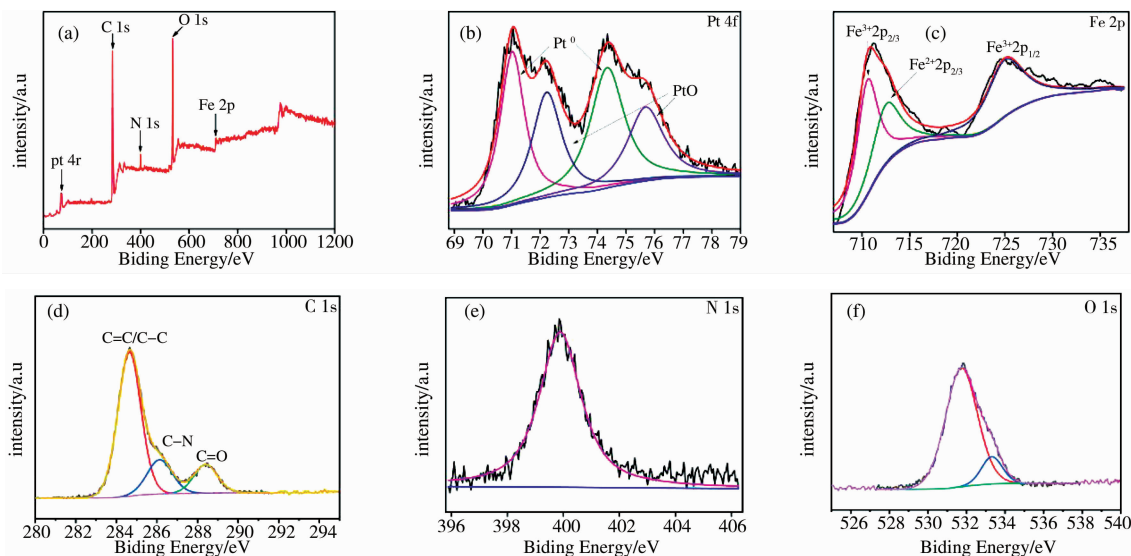


图 5 PCN-250-Fe@Pt 的 X 射线光电子能谱

2.7 气体吸附性能分析

图 6 是 PCN-250-Fe 的气体吸附等温线和孔径分布图,由图可知,晶体具有较大的比表面积且孔道均匀,孔直径集中在 0.357 nm 左右;此外,还测试并分析了 Pt@PCN-250-Fe 的吸附情况,发现其在 77 K 下没有气体吸附,说明吸附了 Pt 原子。

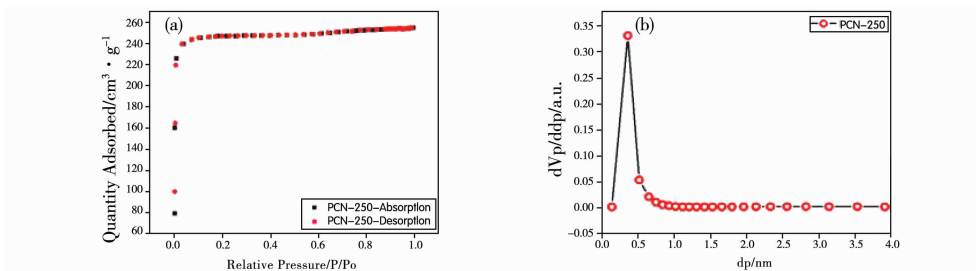


图 6 (a)77 K 时,PCN-250-Fe 的 N₂ 吸附等温线;(b)PCN-250-Fe 的孔径分布图

2.8 Pt@PCN-250-Fe 的扫描电镜分析

图 7(a)和(b)是配合物 PCN-250-Fe 的扫描电镜图,由此可以看出,我们的得到的 PCN-250-Fe 大小均匀,单粒晶体具有规则的多面体结构,且表面光滑.图 7(c)和(d)是 PCN-250-Fe 浸泡适量氯铂酸后的扫描电镜图,晶体完好地保持了原有的形貌.图 7(e)和(f)是管式炉中 200 °C 还原之后的扫描电镜图,由图可知还原之后,晶体基本保持了原有的形貌,晶体的表面经过低温处理变得略微有些粗糙,为电催化提供了更多的活性位点,有利于催化反应的发生^[13].

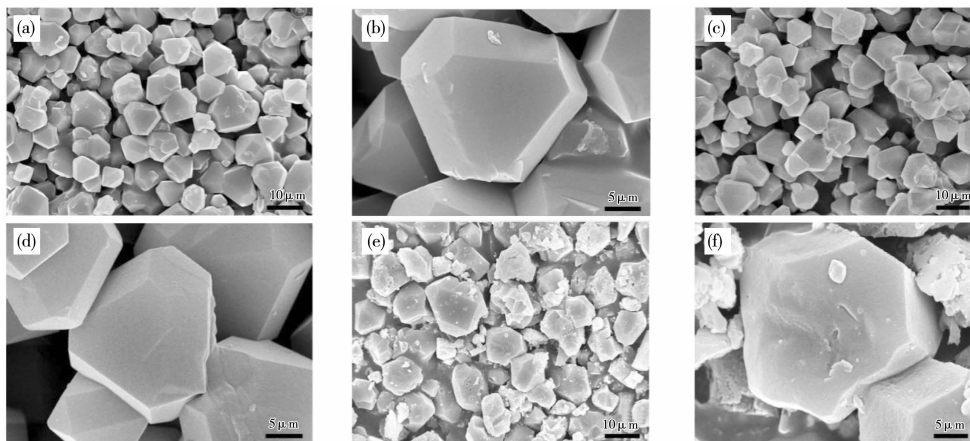


图 7 PCN-250-Fe@Pt 的扫描电镜图:(a,b)PCN-250-Fe;(c,d)PCN-250-Fe@H₂PtCl₆;
(e,f)PCN-250-Fe@Pt

2.9 电化学性能研究

如图 8(a)所示,发现 PCN-250-Fe 本身基本没有析氢性能,在浸泡氯铂酸后,析氢性能有所提高,原因可能为,六氯合铂酸一般是由单质铂溶于王水或者氯化铂溶于盐酸得到,不可避免的有微量的零价 Pt 存在,而零价的 Pt 是 HER 最好的催化剂,这也就导致了 PCN-250-Fe@H₂PtCl₆ 有一定的催化活性.进一步低温还原之后,Pt⁴⁺被还原成了单质 Pt,催化活性显著提高,这也间接证明了适量的 Pt 的引入,可以大大的提高催化活性,表现在 10 mA·cm⁻²时对应的过电势为-90 mV(vs RHE),但是与 Pt/C 相比 仍存在一定的差距.由图 8(b)可知,三者的塔菲尔斜率分别为 42.11,128.86,136.57 mV·dec⁻¹.显然,PCN-250-Fe@Pt 催化剂与 PCN-250-Fe@H₂PtCl₆ 和 Pt/C 的反应机理并不相同,该催化剂是 Heyrovsky 机理,放电反应快;而后者属于 Volmer 机理,放电过程速度较慢.图 8(c)为 PCN-250-Fe 和 PCN-250-Fe@Pt 的电化学阻抗图谱.在阻抗图中,在高频下由半圆的直径确定催化剂表面处的电荷转移电阻(R_{ct}).通常,R_{ct} 值与电催化活性相反地变化.也就是说,较小的直径对应于更快的 HER 动力学^[6].由图可知 PCN-250-Fe@Pt 的 R_{ct} 远远小于 PCN-250-Fe,具有更好的电催化活性.图 8(d-f)分别为 Pt/C (20%),PCN-250-Fe,PCN-250-Fe@Pt 的电流-时间曲线,由图可见,Pt/C (20%)的稳定性很好,几乎为 100%,而单纯的 PCN-250-Fe 循环 15 h 后,仅能维持 86.9%.负载 Pt 之后的 PCN-250-Fe@Pt,稳定性提高到 98%,这也间接地说明了 Pt 的负载不仅能够提高其催化活性,而且能够提高其循环稳定性.

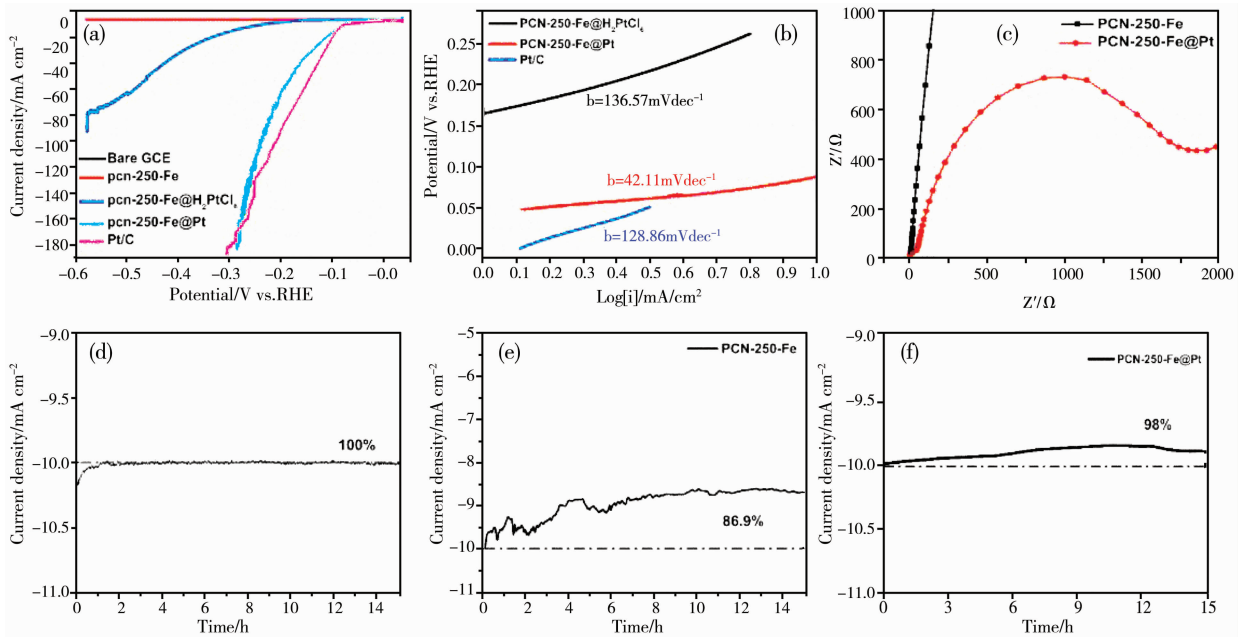


图 8 PCN-250-Fe@Pt 在 0.5 M H₂SO₄ 中对 HER 的电催化活性:(a)极化曲线;(b)塔菲尔斜率图(5 mV/s);
(c)PCN-250-Fe@Pt 和 PCN-250-Fe 的电化学阻抗图;(d-f)Pt/C(20%),PCN-250-Fe 和
PCN-250-Fe@Pt 的电流-时间曲线

3 结论

本实验采用具有大的比表面积、丰富的孔洞且易于制备的金属有机框架材料(简称 MOFs)PCN-250-Fe 与适量氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)进行复合再经过高温还原煅烧,最终得到具有良好 HER 性能的复合产物 Pt@PCN-250-Fe,其中 Pt 的含量大概为 2.1%.该方法制备得到的 Pt@PCN-250-Fe 中 Pt 的含量虽然不是很高,但是从催化性能来看,不仅降低了起始电位和塔菲尔斜率,还提高了循环稳定性,进而实现了高效 HER 电催化剂的制备.总之,本实验提供了一种简单易行的方法来制备具有优异 HER 性能的 Pt-基复合材料.

参 考 文 献

- [1] 孟宪华,邵鑫,刘凤珍.氧化石墨-银复合物的微波辅助合成与表征[J].聊城大学学报(自然科学版),2012,25(2):30-33.
- [2] 吕新虎,王丽萍,李玉超,等.氧化石墨烯/PMMA 复合材料的制备与表征[J].聊城大学学报(自然科学版),2012,25(1):81-84.
- [3] 戴昉纳.基于多羧酸配体的新型金属-有机超分子的合成、结构及性能研究[D].济南:山东大学,2011.

- [4] Fan Weidong. Expanded porous metal-organic frameworks by SCSC: organic building units modifying and enhanced gas adsorption properties[J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(13): 6420-6425.
- [5] Liu Xiaobin. Multifunctional lanthanide-organic frameworks for fluorescent sensing, gas separation and catalysis [J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(9): 3743-3749.
- [6] Deng Heng. Laser induced MoS₂/ carbon hybrids for hydrogen evolution reaction catalysts[J]. *Mater Chem A*, 2016, 4: 6824-6830.
- [7] 寇雪莹, 孙炜伟. 金属有机骨架材料对于氨基硼烷储放氢性能的改善研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2017, 30(1): 56-60.
- [8] 段文增, 霍艳敏, 韩银锋, 等. 两个镉金属配合物的合成、晶体结构和热力学性质研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2014, 27(4): 42-48.
- [9] 李国豪, 张静静, 王莉, 等. 一个钼(III)的二维层状配位聚合物的合成、结构及近红外发光性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2015, 28(1): 40-44.
- [10] 仪修杰, 王春雷, 杜鹃, 等. (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.945}Ba_{0.055}TiO₃ 单晶的生长及光学性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2012, 25(3): 46-49.
- [11] 李朋, 张海涛, 邵林, 等. 柠檬酸络合法制备 ZnO 粉体及表征[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2012, 25(4): 50-52.
- [12] 崔慧, 代艳竹, 陶绪泉, 等. Cu(II), Co(II), Ni(II)与 2,2'-二硫代二苯甲酸配合物的合成与表征[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2010, 23(1): 27-29.
- [13] 谢倩, 贾正栋, 邓爱霞, 等. 水热法制备不同形貌和结构的 BiVO₄/GO 复合光催化剂[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2013, 26(2): 59-63.

Application of Complex PCN-250-Fe@Pt in Electrocatalytic Hydrogen Evolution

YUAN Xue ZHANG Mei-xi LIU Xue-mei XU Da-wei

DING Shuo LIU Jian-hua DAI Fang-na

(School of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract Hydrogen energy is considered to be the most promising energy carrier to replace traditional fossil energy because of its clean and efficient in the future. The state-of-the-art catalyst for hydrogen evolution in electrolyzed water mainly rely on the use of noble-metal-based electrocatalysts. The high price and extremely low earth reserves limit its industrial applications. Metal organic framework material (MOFs), as a class of crystalline coordination polymers with large specific surface area and abundant pores, have been widely used as precursors for controllable fabrication functional materials. In order to reduce the amount of noble-metal (such as Pt), we rationally chose PCN-250-Fe as precursor to react with chloroplatinic acid (H₂PtCl₆·6H₂O). After low temperature reduction, the composite Pt@PCN-250-Fe with good HER performance was obtained. At the same time, we carried out a series of characterizations and electrochemical HER performance studies on the composite Pt@PCN-250-Fe.

Key words metal organic framework; low temperature reduction; hydrogen evolution reaction