

ZIF-9 基氮硫掺杂的多孔碳制备及其表征

韩亭亭^{1,3} 毕 博^{2*} 祁 月¹ 刘莹莹³

(1. 长春师范大学化学学院, 长春 130032; 2. 吉林省兰舍硅藻新材料有限公司, 长春 130000;
3. 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

摘 要 以类沸石咪唑酯骨架结构材料 $\text{Co}(\text{bIm})_2$ (ZIF-9) 为前驱体, 在氮气氛围中进行 700°C 热解, 得到了掺杂氮的多孔碳材料 $\text{Co}/\text{C}-700$ 。利用原位掺杂, 同时高温碳化 ZIF-9 和硫粉, 在同样条件下合成氮-硫双掺杂的多孔碳材料 $\text{CoS}/\text{C}-700$ 。对合成材料 $\text{Co}/\text{C}-700$ 和 $\text{CoS}/\text{C}-700$ 进行了表征, 显示了样品的成功合成。同时研究了 $\text{Co}/\text{C}-700$ 和 $\text{CoS}/\text{C}-700$ 作为修饰碳糊电极材料在碱性电解液中的电化学性质, $\text{Co}/\text{C}-700$ 和 $\text{CoS}/\text{C}-700$ 具备良好的电化学可逆性, 可作为电极材料。

关键词 类沸石咪唑酯骨架结构材料, ZIF-9, 多孔碳材料, 氮硫掺杂

Synthesis and characterization of ZIF-9-derived porous carbon dual-doped with nitrogen and sulfur

Han Tingting^{1,3} Bi Bo² Qi Yue¹ Liu Yingying³

(1. School of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun 130032;
2. Jilin Province Lanshe Diatom New Material Co., Ltd., Changchun 130000;
3. Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract Zeolite imidazole ester frame structure material $\text{Co}(\text{bIm})_2$ (ZIF-9) was used as sacrifice template for the direct synthesis of porous carbon material $\text{Co}/\text{C}-700$ by 700°C pyrolysis in N_2 . Nitrogen and sulfur dual-doped porous carbon material $\text{CoS}/\text{C}-700$ was synthesized using in-situ formation in mentioned above reaction condition. Samples were characterized, and the results illustrated the successful synthesis. The electrochemical property of $\text{Co}/\text{C}-700$ and $\text{CoS}/\text{C}-700$ as modified CPE materials was researched in alkaline electrolyte. The results showed that $\text{Co}/\text{C}-700$ and $\text{CoS}/\text{C}-700$ had good electrochemical reversibility and could be the electrode material.

Key words zeolite imidazolate framework, ZIF-9, porous carbon material, nitrogen and sulfur dual-doping

多孔碳材料因具有大的比表面积和孔隙率、优异的生物相容性和孔径可调等优点, 同时具有低廉的成本、出色的稳定性和导电性等, 近年来得到了科研工作者的广泛关注^[1]。最近, 以多孔金属有机框架材料(MOFs)作为模板/前驱体合成功能性碳材料也得以迅速的发展。MOFs 与一些无机分子筛类似, 具有产率较高、多变的拓扑结构、丰富的孔隙、较大的比表面积和孔容量、特定大小和形状的孔道以及功能多样等特点^[2]。目前, 从 MOFs 合成多孔碳材料主要有以下两种方法: 一是利用 MOFs 为牺牲模板与外加碳源混合热解产生多孔碳; 二是直接碳

化 MOFs。以上两种方法在制备功能性多孔碳上有着各自的优势^[3]。

类沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)是 MOFs 材料中的一类^[4-5]。以 ZIFs 为模板制备的掺杂氮的多孔碳材料不仅可为多孔碳材料提供氮原子, 而且还具有交叉三维网络结构, 热稳定性好, 能提供较大的双电层电容, 较高含氮量可提供较高的电容^[6]。目前, 以 ZIFs 作为制备多孔碳材料的模板或前驱体的研究鲜有报道, 尤其是其他杂原子掺杂的多孔碳材料更为少见。

$\text{Co}(\text{bIm})_2$ (ZIF-9) 作为 ZIFs 中的一种, 其骨架

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21601019); 长春师范大学自然科学基金(长师大自科合字[2017]第 006 号); 吉林省科技厅优秀青年人才基金项目(20170520038JH)

作者简介: 韩亭亭(1984-), 女, 硕士, 主要从事金属有机骨架材料的研究。

联系人: 毕博(1983-), 男, 博士, 主要从事无机非金属材料的研究和应用。

中的每一个钴离子与 4 个来自苯并咪唑环上的氮相连,形成 CoN_4 四面体结构,具有与方钠石(SOD)类似的拓扑结构,ZIF-9 的结构如图 1 所示^[7]。本研究以 ZIF-9 为模板制备氮掺杂的多孔碳材料,同时引入硫制备氮-硫双掺杂多孔碳材料,并进行了循环伏安测试。

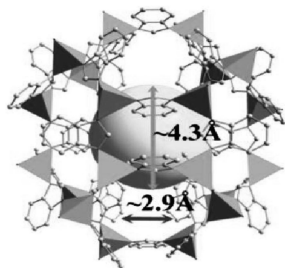


图 1 ZIF-9 的结构示意图

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

四水合乙酸钴(质量分数 98%);苯并咪唑(HbIm,质量分数 99%);无水乙醇;硫粉(化学纯)。

管式炉(OTF-1200X 型),合肥科晶;粉末 X-射线衍射仪(D8 Focuss 型),德国 Bruker;扫描电子显微镜(SU8010 型),日本;气体吸附仪(V-Sorb 2008S 型),北京金埃谱;热重分析仪(Perkin-Elmer TG-7 型),日本;电化学工作站(CHI660E 型),上海辰华。

1.2 ZIF-9 的合成

参照文献^[7]方法合成 ZIF-9,首先将 0.12g (1mmol) HbIm 溶解于 7g 无水乙醇中,随后加入 0.06g 氨水(28%~30%水溶液),常温搅拌 10min。再向其中加入 0.125g(0.5mmol)四水合乙酸钴,溶液迅速变紫,继续搅拌 5h。将得到的混合物离心分离后用无水乙醇冲洗沉淀 3 次,最后将紫色产品在空气中晾干。

1.3 Co/C-700^[7]和 CoS/C-700 的合成

将装有 1g ZIF-9 的瓷舟放置在管式炉内,通氮气(流速 45mL/min),从室温以 5℃/min 的速度升至 700℃,并保温 2h,然后自然降温。紫色的 ZIF-9 完全转化成黑色的粉末,该粉末标记为 Co/C-700。将分别装有 1g ZIF-9 和 0.5g 硫磺的两个瓷舟放在管式炉内。碳化步骤与上述方法相同,得到的黑色粉末标记为 CoS/C-700。

1.4 碳糊电极的制备^[8]

称取 80mg 石墨粉和 20mg 样品放入玛瑙研钵中,加入少量的石蜡后将其研磨均匀并呈糊状,将该

糊状物装入一端为铜棒的空的聚四氟乙烯管(内径为 3mm)中,压实之后在称量纸上打磨、抛光,再用蒸馏水冲洗几次得到样品修饰的碳糊电极。

2 结果与讨论

2.1 粉末 X-射线衍射分析

如图 2 所示,Co/C-700 的特征峰与文献中报道的该材料的特征峰位置一致,均归属于钴和碳^[7]。通过比标准卡片,CoS/C-700 的衍射峰依次对应于 CoS(100)、(101)、(102)、(110)、(103)、(201)和(202)的晶面,而并没有金属钴的特征峰出现^[9]。此外,2 θ =25.8°的特征峰归属于碳(002)的衍射峰,该衍射峰不强,是由于 ZIF-9 的碳化程度不高。

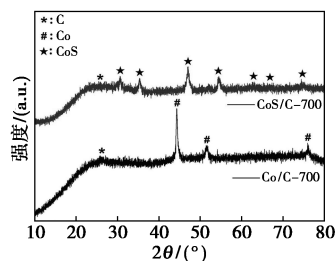


图 2 Co/C-700 和 CoS/C-700 的粉末 X-射线衍射谱图

2.2 扫描电子显微镜分析

如图 3 所示,ZIF-9 经过煅烧后的样品均由于结构的坍塌产生大量粒径为 0.3~0.5 μm 的纳米粒子。众多小纳米粒子的堆积使样品中存在一些孔隙结构,这些孔隙结构会使 Co/C-700 和 CoS/C-700 的比表面积增加,从而有利于电化学实验中电解液的扩散,更能提高样品的电化学性质^[8]。

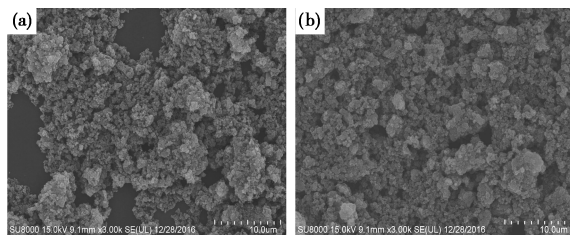


图 3 Co/C-700(a)和 CoS/C-700(b)的扫描电镜图

2.3 氮气吸附-脱附分析

如图 4 所示,Co/C-700 和 CoS/C-700 的吸附-脱附曲线为典型的 IV 型等温线。在低相对压力下,吸附量增加,这是因为样品中存在微孔。而在相对压力为 0.5~1.0 时,等温线中出现了滞后环,这表明样品中存在介孔,这是由于粒子之间形成的空隙引发 N_2 分子在表面凝聚的结果^[10]。Co/C-700 和 CoS/C-700 详细的孔结构参数列于表 1。与 Co/C-

700 相比较,CoS/C-700 的 BET 和 Langmuir 比表面积、孔体积都略微降低。这是因为在碳化过程中,硫粉的存在使 ZIF-9 的框架产生大幅度塌陷。另外,Co/C-700 和 CoS/C-700 在 0.70~2.25nm 范围内具有一致的孔径分布,表明 ZIF-9 在碳化过程中起到了模板的作用。

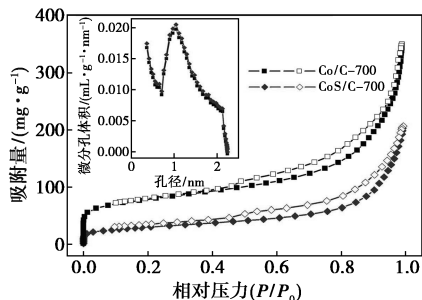


图 4 Co/C-700 和 CoS/C-700 的氮气吸附-脱附等温曲线图和孔尺寸分布图(插图)

表 1 Co/C-700 和 CoS/C-700 的 BET 和 Langmuir 比表面积、孔容积和孔径

样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Langmuir 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
Co/C-700	270.59	376.82	0.48	1.04
CoS/C-700	108.78	146.93	0.31	1.04

2.4 热失重分析

图 5 是 Co/C-700 和 CoS/C-700 在空气气氛下,从室温升至 800℃ 的热失重曲线。从图中可以看出,Co/C-700 和 CoS/C-700 从室温升至 241℃ 和 380℃ 时,样品的重量分别有少量增加,这是由于样品中 Co 和 CoS 被氧化成高价态造成的^[11]。Co/C-700 在 242~400℃ 范围内有大幅度失重,是因为该温度下样品中的 N、C 和 Co 在空气中氧化,释放出 NO_2 和 CO_2 的同时得到 Co_3O_4 。而 CoS/C-700 在 381~555℃ 和 556~800℃ 呈现两步失重,分别对应于样品中的 N、C、S 和 Co 在空气中氧化以及 CoS 的氧化。

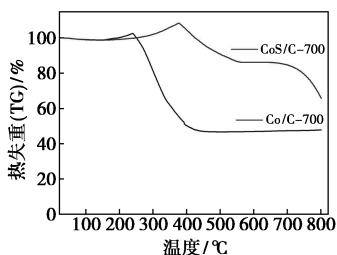


图 5 Co/C-700 和 CoS/C-700 的热失重曲线图

2.5 循环伏安测试

对 Co/C-700 和 CoS/C-700 修饰的碳糊电极进行了循环伏安测试。测试在室温下采用三电极体系[工作电极:样品修饰的碳糊电极;参比电极:Ag/AgCl(饱和氯化钾);辅助电极:铂丝电极],电解液为 1mol/L 的 KOH 水溶液。图 6 是工作电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线图,测试的电位窗口是 -1.5~0.6V。在 0~0.45V 内所有的循环伏安曲线都出现一对氧化还原峰,该结果说明 Co/C-700 和 CoS/C-700 的比电容是氧化还原机理,二者的氧化还原能力来自于金属离子 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 之间的反应^[12]。

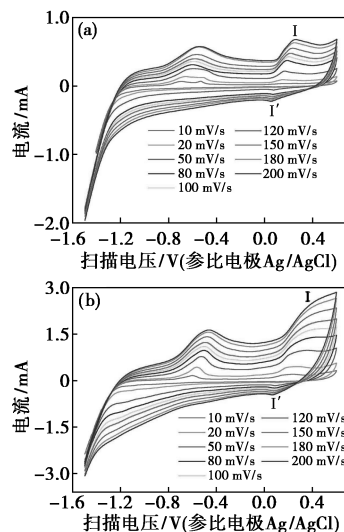


图 6 不同扫描速率下 Co/C-700(a) 和 CoS/C-700(b) 的循环伏安曲线图

从图 6 也可看到,在不同扫描速率下测得的循

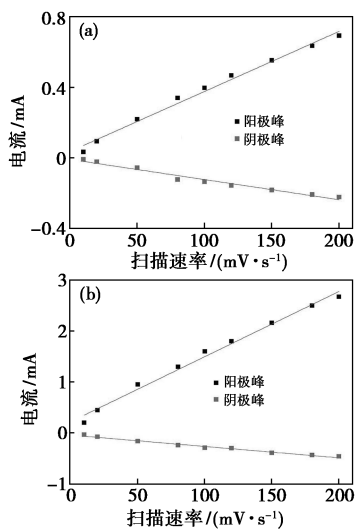


图 7 Co/C-700(a) 和 CoS/C-700(b) 的扫描速率与峰电流(I 和 I')的关系曲线图

环伏安曲线形状基本保持不变,只是峰的位置稍有变动,说明电极材料 Co/C-700 和 CoS/C-700 具备较好的电化可逆性。同时如图 7 所示,随着扫描速率的增大,阳极峰向正极移动,阴极峰向负极移动,表明该过程是可逆的表面控制过程^[13]。与 Co/C-700 修饰的碳糊电极相比,CoS/C-700 碳糊电极的氧化峰和还原峰电流均有所增加,这说明 CoS/C-700 中的钴离子反应更充分,这可能由于材料中含有的硫使电子转移变得容易。

3 结论

通过直接碳化和原位掺杂法合成了 Co/C-700 和 CoS/C-700。Co/C-700 和 CoS/C-700 均为纳米导电多孔碳材料,由于 CoS/C-700 中的硫元素使得电子转移变得容易,其循环伏安曲线中的氧化峰和还原峰电流均高于 Co/C-700。Co/C-700 和 CoS/C-700 均具备良好的电化可逆性,可作为电极材料。

参考文献

- [1] 吴雪艳,王开学,陈接胜.多孔碳材料的制备[J].化学进展,2011,24(2/3):262-274.
- [2] 曹思佳,陈凡,陈宜法,等.金属有机骨架材料的薄膜化研究[J].化学通报,2017,80(1):3-9.
- [3] 姚显芳,李映伟.MOFs 作为牺牲模板制备纳米多孔碳材料的方法及其应用[J].科学通报,2015,10(20):1906-1914.
- [4] Zheng H Q,Zhang Y N,Liu L F,et al.One-pot synthesis of metal-organic frameworks with encapsulated target molecules and their applications for controlled drug delivery[J].J Am

Chem Soc,2016,138(3):962-968.

- [5] 郭翔,茹晓云,王晓凡,等.沸石咪唑酯金属-有机骨架材料的合成研究[J].化工新型材料,2015,43(5):179-183.
- [6] Banerjee R,Furukawa H,Britt D,et al.Control of pore size and functionality in isorecticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties[J].J Am Chem Soc,2009,131(11):3875-3877.
- [7] Chaikittisilp W,Torad N L,Li C L,et al.Synthesis of nanoporous carbon-cobalt-oxide hybrid electrocatalysts by thermal conversion of metal-organic frameworks[J].Chem Eur J,2014,20(15):4217-4221.
- [8] 许文娟,焦晨旭.碳糊电极和化学修饰碳糊电极制备及应用综述[J].应用化工,2010,39(5):755-757.
- [9] Wu R B,Wang D P,Rui X H,et al.In-situ formation of hollow hybrids composed of cobalt sulfides embedded within porous carbon polyhedra/carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries[J].Adv Mater,2015,27(19):3038-3044.
- [10] Zhang S L,Chen L,Zhou S X,et al.Facile synthesis of hierarchically ordered porous carbon via in situ self-assembly of colloidal polymer and silica spheres and its use as a catalyst support[J].Chem Mat,2010,22(11):3433-3440.
- [11] Chen B L,Li R,Ma G P,et al.Cobalt sulfide/N,S codoped porous carbon core-shell nanocomposites as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions nanoscale[J].Nanoscale,2015,7(48):20674-20684.
- [12] Lin K Y A,Yang H T,Lee W D.Enhanced removal of diclofenac from water using a zeolitic imidazole framework functionalized with cetyltrimethylammonium bromide[J].RSC Adv,2015,5(99):81330-81340.
- [13] Pang J,Deng J,Du S,et al.Color changeable OLEDs controlled by doping ratio and driving voltage with an anthracene derivative doped layer[J].Dalton Trans,2012,2(27):10175-10178.

收稿日期:2017-03-13

(上接第 204 页)

- [6] 赵斯琴,郭敏,张梅,等.非金属元素 S、N 与 Eu^{3+} 共掺杂纳米 TiO_2 光催化剂的水热法制备及其性能研究[J].中国科学(化学),2011,41(11):1699-1705.
- [7] 冯西平,张宏,杭祖圣. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化研究进展[J].功能材料与器件学报,2012,18(3):214-222.
- [8] 王彦娟,孙佳瑶,封瑞江,等.三元金属硫化物-石墨相氮化碳异质结催化剂的制备及光催化性能[J].物理化学学报,2016,32(3):728-736.
- [9] 张健,王彦娟,胡绍争.钾离子掺杂对石墨型氮化碳光催化剂能带结构及光催化性能的影响[J].物理化学学报,2015,31(1):159-165.
- [10] 张芬,柴波,廖翔,等. $\text{RGO/C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及可见光催化性能[J].无机化学学报,2014,30(4):821-827.
- [11] 金瑞瑞,游继光,张倩,等. Fe 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其可见光催化性能[J].物理化学学报,2014,30(9):1706-1712.
- [12] 张聪,米屹东,马东,等. $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备及性能[J].环境化学,2017,36(1):147-152.
- [13] 左小容,傅敏,李亚林,等. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的制备及可见光催化性能研究[J].人工晶体学报,2016,45(9):2289-

2294.

- [14] 梁瑞钰,徐冬冬,查文莹,等.铈掺杂石墨相氮化碳的合成及可见光光催化性能[J].高等学校化学学报,2016,37(11):1953-1959.
- [15] 杨晓晖,王红军,陆希峰,等.石墨型 C_3N_4 的固态合成及嵌锂性能研究[J].化学学报,2009,67(11):1166-1170.
- [16] 崔玉民,孙倩,李慧泉,等. $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂的制备及性能[J].阜阳师范学院学报(自然科学版),2015,32(1):24-28.
- [17] 刘谋圳,从宪玲,蒲锡鹏,等. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及其光催化性能研究[J].化工新型材料,2016,44(7):93-98.
- [18] 周望岳,陈献诚,李清祈,等.正丁烯在铁系尖晶石催化剂上氧化脱氢的反应机理[J].催化学报,1983,4(3):167-176.
- [19] 李纪连,李新勇,李文钊.铁酸锌纳米半导体电极制备及其光电化学性质研究[J].南昌大学学报(理科版),1997,21(1):58-62.
- [20] 张密林,刘顺隆,彭艳兵.尖晶石结构铁氧体的制备及其分解 CO_2 的研究[J].哈尔滨工程大学学报,1999,20(6):52-56.

收稿日期:2017-03-20

修稿日期:2018-05-02