

基于多孔有机聚合物设计合成氧还原催化剂

张万里 杨子凤 焦 芮 朱照琪 李 安*

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘 要 氧还原是许多能量转换装置中的关键反应。在简要阐述氧还原反应机理的同时, 结合笔者自身团队研究成果重点介绍了近年来新兴的多孔材料(金属有机框架 MOF、共轭微孔聚合物 CMP 等)在电催化中的应用。针对目前电催化剂存在的问题, 指出未来的研究思路, 包括利用先进的技术手段原位表征催化剂的活性位点, 由高活性位逆向推算催化剂的最优结构, 优化材料的制备条件。由理论指导实践, 在深入认识氧还原反应机理的前提下开发高效稳定、经济环保的新型电催化剂。

关键词 燃料电池, 电催化, 多孔材料, 多孔有机聚合物, 氧还原反应

Insight into material design for ORR based on porous organic polymer

Zhang Wanli Yang Zifeng Jiao Rui Zhu Zhaoqi Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Oxygen reduction reaction (ORR) is central to many devices of energy storage and conversion. Along with a succinct introduction of the mechanism of ORR, basing on current research findings of authors' group, focuses on reviewing the status of novel porous materials (i. e., MOF, CMP, etc.) in electrocatalyst. However, some obstacles such as low activity complex structures of functional carbon materials hindering the commercialization of these catalysts. In terms of the issues, the trend of further development for ORR catalysts was put forward. Great efforts were supposed to be made including the use of advanced technique to identify the active site in suit, predicted the optimal structure for ORR from the high-active site, and optimized the preparation of materials. In addition, theory was combined with practice. Only fully understanding the mechanism of ORR, a new class of electrocatalyst with high efficiency, stability, economy and environment friendly will be developed.

Key words fuel cells, electrocatalysis, porous material, porous organic polymer, oxygen reduction reaction

早期工业的兴起伴随着矿产资源大规模地开发和利用, 传统的化石燃料如煤、石油和天然气等不可再生资源正面临资源短缺甚至枯竭的困境。另一方面, 传统燃料不合理的开采和使用污染了水、大气和土壤等自然环境。但是在国家政策的鼓励下, 环保意识深入人心, 科技发展与环境的关系也在不断变化, 从矛盾对立到协调发展是时代发展的要求。燃料电池作为一种清洁、高效、燃料来源广泛的能量转换装置, 能将化学能直接转换成电能^[1-2], 受到了国内外新能源专家的密切关注。但是燃料电池阴极上的氧还原反应(ORR)动力学缓慢, 又需要更高的铂负载量, 其催化剂的活性、成本问题严重限制了燃料电池的商业应用^[3]。现如今, 随着科技的进步, 各类先进的实验手段和表征手段^[4-5]如同步辐射光源等层出不穷, 使得研究人员对催化剂的活性位和工

作状态有了更深入的认识, 对设计合成新型催化剂具有显著的指导意义。

合金化能够降低合金顶层金属铂的氧吸附能^[6], 铂合金如超晶格铂合金^[7-8]显示出比传统商业铂碳更高的催化活性。但铂资源稀缺、成本高昂、稳定性差且易中毒成为制约铂基催化剂大规模使用的关键^[9-10]。另一方面越来越多的非铂基催化剂如金属氮掺杂碳材料(M-N-C)^[11]、过渡金属硫化物^[12], 甚至非金属催化剂氮掺杂碳纳米管^[13-15]因为具有活性高、成本低、稳定性好和耐中毒等优点而成为研究的热点。

1 氧还原催化剂的机理研究

ORR 指的是在碱性溶液中氧被还原生成氢氧根离子的过程, 在酸性溶液中氧被还原生成双氧水

作者简介: 张万里(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为共轭微孔聚合物及电催化。

联系人: 李安(1973-), 男, 研究员, 博士研究生导师, 主要研究领域为微纳孔化工材料。

的过程。一般分为直接四电子和二电子两种路径。四电子途径催化效率高,且能有效地减少双氧水对电极支撑材料的腐蚀,增强催化剂的稳定性,因此成为燃料电池阴极反应的理想路径。ORR 涉及多个反应中间体(OOH^* 、 OH^* 和 O^*)。这些含氧物种在催化剂表面的吸附一方面是电子传输的必备条件,另一方面又遮蔽催化剂表面活性位造成催化效率低下。图 1 给出了催化 ORR 活性与不同金属结合能的火山型关系^[16]。最佳的催化剂与反应中间体应当有适中的结合能^[16-19]。中间体吸附太弱不利于质子和电子的转移,反之会导致含氧物种难于脱附造成活性位点被占据,从而阻碍 ORR 的进行。另一方面,金属的电子结构 d-态与费米能级(最高占据态)相对位置越大,催化剂表面与中间体的相互作用越强^[20]。因此开发出最佳的电子结构和适当的结合能催化剂将得到最优的氧还原活性。

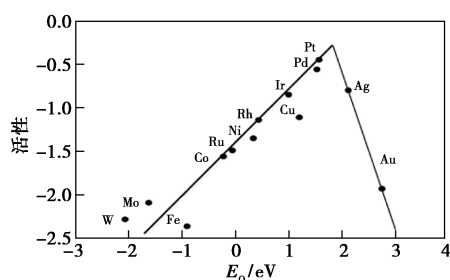


图1 ORR 催化活性和不同金属分子结合能的火山型关系图^[16]

2 几种新型多孔有机聚合物在 ORR 中的应用

多孔有机聚合物是一种比表面积大、孔隙结构可调的有机聚合物^[21-22]。近年来,金属有机框架(MOF)和共轭微孔聚合物(CMP)在气体存储与分离、催化和储能等领域有广泛的应用^[23],在 ORR 中也受到广泛关注。

2.1 MOF

MOF 同传统的多孔材料相比,展现出结构多样和可设计性强等优点^[24]。经过热解后,原来的金属元素和有机化合物会原位转化成金属、金属氧化物、金属碳化物负载的多孔碳,甚至是非金属氮掺杂碳材料,被广泛用于气体吸附存储、电催化和传感器等领域^[5,25-26]。近年来,MOF 材料被广泛地用作自牺牲的模板或者前驱体制备具有好的电子结构和表面结构的杂原子掺杂多孔碳,这是一种有效制备原位掺杂其他原子碳材料催化剂的策略^[23]。MOF 材料作为电催化剂设计的独特性在于其通过有机配体

的周期性,它不仅表现出固有的导电性,而且氮位点的分布呈现规律性^[27]。Zhong 等^[25]通过一种新型可拓展的策略静电纺丝,制备了铁基 MOF 材料和聚丙烯基纤维,碳化合成的氮掺杂多孔碳纳米纤维具有很高的比表面积和石墨化程度。其丰富的 FeC_3 纳米粒子和分层多级多孔结构增强了电子转移和与电解液接触的面积。该催化剂在碱性环境中表现出高的氧还原活性,起始电位为 1.012V vs. RHE,半波电位为 0.873V,分别比商业铂碳催化剂高出 13mV 和 46mV。Gonen 等^[28]通过简单的溶剂热法在活性炭上原位合成了 4 种不同过渡金属配位的苯三甲酸金属有机框架 M-BTCs@AC 复合材料($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$),该类催化剂的开路电压均在 0.8V 以上,ORR 均为近四电子过程。它们的催化活性按照 $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co}$ 的顺序增加。Gonen 等^[28]提出协同金属离子的是氧而不是氮,拓展了传统的金属氮掺杂($M\text{-N}_4$)催化剂基团及其衍生物,利用氧、羧酸等杂原子作为配体,开拓了催化剂设计的新领域。

MOF 基 ORR 催化剂的合成策略主要有直接碳化和碳化 MOF 衍生物复合材料等。这类材料的关键在前驱体的设计。同时高温热解带来的催化剂复杂结构严重阻碍了氧还原活性位点的探究。且 MOF 材料要想在电催化领域中高效应用,其在水介质中的稳定性需要得到有效改进^[10]。

2.2 共轭微孔聚合物

近年来本课题一直致力于 CMP 的研究,CMP 具有结构可调、永久孔隙度、比表面积大,极好的化学、物理稳定性等优点^[29-31],在吸附、分离、水处理和环境保护等方面^[32-35]均有广阔的应用前景。但其催化 ORR 的报道还比较少见。Roy 等^[10]提出了一种连接供体节点和受体间隔制备高活性催化剂的策略。该研究作为一种概念证明了 CMP 具有高效催化 ORR 和良好稳定性的潜质。此外,密度泛函理论(DFT)计算表明 $\text{N}(2p)\text{-O}(2p)$ 相互作用较强,揭示了半导体性质,以及氧与催化中心结合的方式。这一工作显示了无金属纯 CMP 在能量转换过程中的潜在应用。基于实验结果,研究人员提出了 ORR 活性的本质:(1)制造一种固有的导电和电化学活性结构;(2)在多孔结构中生成 O_2 结合位点。系统地共价键附加供体和受体,结构分析表明两种材料上致密的氮原子分布有利于 O_2 的结合,导致还原活性高。三苯胺分别与四苯乙烯和联苯反应设计合成了两种新的具有较高导电性的 CMP。密集的氮

位置使氧分子易于结合,从而可能实现电催化还原。核结构三苯胺可使整个 CMP 中氮位点均匀分布,有利于促进氧在催化剂表面的吸附。这种将供体与受体系统连接起来形成富氮无金属 CMP 的方法,可以为低成本、轻质量、高性能的碱性燃料电池 ORR 催化剂铺平道路,这将是一个很好的开端。Lin 等^[36]采用硫酸催化缩合法,以 1,2,4,5-苯四胺四盐酸盐和环己六酮为单体在 175℃ 硫酸催化条件下反应 8h 得到 CMP,然后和植酸复合在 1000℃ 下碳化得到氮磷共掺杂的多孔石墨碳纳米片,比表面积可达 1385 m²/g。电化学测试表明,该催化剂在酸、碱甚至中性溶液中都表现出很好的氧还原活性,这归因于共掺杂和大量活性位点暴露^[37]。在 0.1 mol/L 氢氧化钾电解液中该催化剂半波电位为 0.84 V vs.RHE。其催化性能非常接近商业铂碳。

二维纳米材料可以通过附加功能配体来设计全新的材料。超薄的 MoS₂ 纳米片是构建高比表面积、高柔韧性杂化材料的理想原料。但 MoS₂ 作为模板制备具有优异性能的二维三明治状材料,由于其较差的溶剂加工能力,仍然是一个巨大的挑战。Yuan 等^[9]以四碘苯基功能化的 MoS₂ 纳米片为模板,成功地制备了高比表面积 MoS₂ 偶联的三明治状共轭微孔聚合物(M-CMPs)。夹层结构中的多孔碳和 MoS₂ 强相互作用提高了 ORR 和电化学储能性能。掺杂 MoS₂ 的三明治结构的二维多孔碳材料混合物比没有掺杂的纯 CMP 材料表现出一个更正的半波电位(0.83 V vs.RHE)和更高的扩散限制电流(5.4 mA/cm²)。该策略可以推广到用于生产各种能量转换和存储的多层混合材料。

CMP 这类材料因为本征导电性差,选其作为催化剂往往需要用高温热解的办法来增加其导电性。但热解经常导致不良的结构出现甚至破坏原有的好结构。石墨烯作为一种高导电性的二维材料,比表面积大、共轭体系大,具有独特的高电荷迁移率和热、化学稳定性^[38]。Guo 等^[39]通过自组装法直接混合共价有机聚合物(COP)与高导电的还原氧化石墨烯(rGO)开发了一种新的简便方法。选用含氮量高的卟啉为单体合成 COP。这种方法不用高温热解,避免了高温可能带来的骨架结构的破坏。并且能从原子的角度控制催化剂的结构。该催化剂的氧还原活性跟商业铂碳相比还不够好,但是开辟了一种模式或者案例。研究人员通过预先设计的策略不仅实现了 ORR 高效的催化,还在各种光电器件等领域表现出广阔的应用前景。

3 结语

现有的催化剂材料还存在活性低、稳定性差、成本高等问题,所以在新材料的设计上仍有很大的改进空间。杂原子掺杂碳作为一种有前途的催化剂或能量转换与储存材料,因其独特的结构和电子性能而受到越来越多的关注。而具有高比表面积和多层孔隙分布的多孔有机聚合物元素选择丰富、稳定性高是可控碳基材料结构的理想选择。多孔有机聚合物研究为制备高效金属掺杂的多孔碳催化剂甚至是非金属催化剂提供了一个很好的设计思路。虽然很多材料在碱性环境下表现出较高的催化活性,但在酸性条件中表现就不尽人意,严重阻碍了燃料电池的商业应用。因此,开发高效稳定的非贵金属催化剂仍需要科学工作者更多的努力与坚持。

参考文献

- [1] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. *Nature*, 2012, 486(7401): 43-51.
- [2] 吕旭初, 韩俊, 贺山山, 等. 绿色能源电催化电极用氮化碳基纳米材料的设计[J]. *现代化工*, 2018, 38(1): 30-34.
- [3] 刘云海. 氮硫共掺杂碳纳米管的制备及其催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(7): 127-130.
- [4] Jia Q, Liu E, Jiao L, et al. X-ray absorption spectroscopy characterizations on PGM-free electrocatalysts: justification, advantages, and limitations[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1805157.
- [5] Cheng W, Zhao X, Su H, et al. Lattice-strained metal-organic-framework arrays for bifunctional oxygen electrocatalysis[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(2): 115-122.
- [6] Chen S, Niu Z, Xie C, et al. Effects of catalyst processing on the activity and stability of Pt-Ni nanoframe electrocatalysts[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8697-8705.
- [7] Sial M, Lin H, Zulfiqar M, et al. Trimetallic PtCoFe alloy monolayer superlattices as bifunctional oxygen-reduction and ethanol-oxidation electrocatalysts[J]. *Small*, 2017, 13(24): 1700250.
- [8] Kang Y, Ye X, Chen J, et al. Design of Pt-Pd binary superlattices exploiting shape effects and synergistic effects for oxygen reduction reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(1): 42-45.
- [9] Yuan K, Zhuang X, Fu H, et al. Two-dimensional core-shelled porous hybrids as highly efficient catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(24): 6858-6863.
- [10] Roy S, Bandyopadhyay A, Das M, et al. Redox-active and semi-conducting donor-acceptor conjugated microporous polymers as metal-free ORR catalysts[J]. *Journal of Materials*

- Chemistry A, 2018, 6(14): 5587-5591.
- [11] Sarapuu A, Kibena-Poldsepp E, Borghei M, et al. Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(3): 776-804.
- [12] Majidi L, Yasaei P, Warburton R E, et al. New class of electrocatalysts based on 2D transition metal dichalcogenides in ionic liquid[J]. Advanced Materials, 2019, 31(4): 1804453.
- [13] Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Science, 2009, 323(5915): 760.
- [14] 王启晨, 王璟, 雷永鹏, 等. 碳纳米管基非贵金属催化剂在电催化氧化还原中的应用研究进展[J]. 无机化学学报, 2018, 34(5): 807-822.
- [15] 赵卫芳, 郭梦薇, 朱振涛, 等. 一步热解合成氮掺杂石墨烯载铂纳米粒子及其对氧还原反应的电催化性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(5): 84-86.
- [16] Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(46): 17886-17892.
- [17] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [18] Yan D, Li Y, Huo J, et al. Defect chemistry of nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reactions[J]. Advanced Materials, 2017, 29(48): 1606459.
- [19] Zhu C, Li H, Fu S, et al. Highly efficient nonprecious metal catalysts towards oxygen reduction reaction based on three-dimensional porous carbon nanostructures[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(3): 517-531.
- [20] Nørskov J K, Bligaard T, Rossmeisl J, et al. Towards the computational design of solid catalysts[J]. Nature chemistry, 2009, 1(1): 37-46.
- [21] 王昌安, 王为. 有机多孔催化研究进展[J]. 化学学报, 2015, 73(6): 498-529.
- [22] 任浩, 朱广山. 有机多孔材料: 合成策略与性质研究[J]. 化学学报, 2015, 73(6): 587-599.
- [23] 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.
- [24] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444.
- [25] Zhong R, Wu Y, Liang Z, et al. Fabricating hierarchically porous and Fe₃C-embedded nitrogen-rich carbon nanofibers as exceptional electrocatalysts for oxygen reduction[J]. Carbon, 2019, 142: 115-122.
- [26] Zhang C L, Lu B R, Cao F H, et al. Electrospun metal-organic framework nanoparticle fibers and their derived electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Nano Energy, 2019, 55: 226-233.
- [27] Miner E M, Fukushima T, Sheberla D, et al. Electrochemical oxygen reduction catalysed by Ni₃ (hexaiminotriphenylene)₂ [J]. Nature Communications, 2016, 7: 10942.
- [28] Gonen S, Lori O, Cohen-Taguri G, et al. Metal organic frameworks as a catalyst for oxygen reduction: an unexpected outcome of a highly active Mn-MOF-based catalyst incorporated in activated carbon[J]. Nanoscale, 2018, 10(20): 9634-9641.
- [29] Jiang J X, Wang C, Laybourn A, et al. Metal-organic conjugated microporous polymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(5): 1072-1075.
- [30] Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Conjugated microporous poly (aryleneethynylene) networks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 119(45): 8728-8732.
- [31] Li A, Lu R F, Wang Y, et al. Lithium-doped conjugated microporous polymers for reversible hydrogen storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(19): 3330-3333.
- [32] Li A, Sun H X, Tan D Z, et al. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 2062-2065.
- [33] Qian X, Zhu Z Q, Sun H X, et al. Capture and reversible storage of volatile iodine by novel conjugated microporous polymers containing thiophene units[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(32): 21063-21069.
- [34] Wei H, Wang F, Qian X, et al. Superhydrophobic fluorine-rich conjugated microporous polymers monolithic nanofoam with excellent heat insulation property[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 856-866.
- [35] Mu P, Zhang Z, Bai W, et al. Superwetting monolithic hollow-carbon-nanotubes aerogels with hierarchically nanoporous structure for efficient solar steam generation[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9: 1802158.
- [36] Lin D, Hu C, Chen H, et al. Microporous N, P-codoped graphitic nanosheets as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction in whole pH range for energy conversion and biosensing dissolved oxygen [J]. Chemistry-A European Journal, 2018, 24(69): 18487-18493.
- [37] 王秀丽, 何兴权. 氮/硫双掺多孔碳负载 Fe₉S₁₀ 纳米粒子的氧还原电催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(7): 1524-1531.
- [38] Yang W, Chen L, Liu X, et al. A new method for developing defect-rich graphene nanoribbons/onion-like carbon@Co nanoparticles hybrid materials as an excellent catalyst for oxygen reactions[J]. Nanoscale, 2017, 9(4): 1738-1744.
- [39] Guo J, Lin C Y, Xia Z, et al. A pyrolysis-free covalent organic polymer for oxygen reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(38): 12567-12572.