

# 基于MOF材料制备OER催化电极Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@NF的研究

吴松, 王海人\*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年2月25日; 录用日期: 2022年3月21日; 发布日期: 2022年3月29日

## 摘要

有机金属框架材料具有较大比表面积, 以其作为前驱体制备得到的金属氧化物通常具有丰富的微孔结构, 有利于提高催化性能。本文以泡沫镍为载体, 首先通过溶剂热法制备了Mn-MOF74@NF材料, 再通过管式炉退火得到Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@NF材料, 并研究了该催化材料在碱性介质中的催化析氧性能。结果表明镍电极表面成功负载了晶态纳米柱状氧化锰, 具有巨大的比表面积, 在析氧电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>过电位仅为220 mV, 塔菲尔斜率72.1 mV/dec, 且具有较好的稳定性, 证明该材料具备良好的OER催化性能。

## 关键词

MOF材料, 氧化锰, 电解水, 催化性能, 稳定性

# Research on Preparation of OER Catalytic Electrode Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@NF Based on MOF Material

Song Wu, Hairen Wang\*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Feb. 25<sup>th</sup>, 2022; accepted: Mar. 21<sup>st</sup>, 2022; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

MOF (metal-organic frame) material has a large specific surface area. The metal oxides prepared with MOF as precursor usually have rich microporous structure, which is conducive to improve the catalytic performance. In this paper, by using NF (foamed nickel) as carrier, Mn-MOF74@NF was prepared by solvothermal method, and then annealed in a tubular furnace to obtain Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@NF material. The OER catalytic performance of the catalytic material in alkaline medium was studied.

\*通讯作者。

The results show that crystalline nano columnar manganese oxide was successfully loaded on the surface of nickel electrode, which had a huge specific surface area. When the current density of oxygen evolution is 10 mA/cm<sup>2</sup>, the overpotential is only 220 mV, and the Tafel slope is 72.1 mV/dec. It is proved that the material has good OER catalytic performance.

## Keywords

MOF Material, Manganese Oxide, Electrolytic Water, Catalytic Performance, Stability

Copyright © 2022 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

面对能源需求的增加和化石燃料的枯竭, 寻找发现地球丰富的替代能源和设计高效储能装置已经刻不容缓。氢能作为一种热值大、无污染、高效的新能源, 被公认为代替化石燃料的最理想替代能源, 电化学水分解是一种很有前途的制氢技术, 它将可持续的再生能源资源(水)转化成理想的氢化学能源, 并且原料获取不受环境等条件限制[1]。电解水反应包括阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)两个半反应。为了使电解水在低能垒在进行, 通常需要加入合适的催化剂, 其中阳极的 OER 反应具有较高的活化能垒且动力学反应缓慢, 是确定电解水效率的关键步骤。目前用于 OER 反应中最有效的是贵金属催化剂 IrO<sub>2</sub> 或 RuO<sub>2</sub>, 因成本高的问题在商业中受到巨大限制, 因而开发低成本、高活性和高稳定性的非贵金属催化剂是电解水行业的重大课题。

迄今为止, 锰基阳极材料在能源中的应用已有不少报道[2]-[7], 但其关注度不如 Ni、Co 化合物。事实上由于低成本的优势, 锰系催化剂是很有前景的高效 OER 催化剂。目前的报道中有将 Mn-MOF 作为催化材料直接应用[8] [9], 或通过电沉积获得氧化锰催化层[10], 但其催化性能还有待进一步提高。本文以泡沫镍(NF)为基材, 通过水热法在其上生长 Mn-MOF74 材料, 再通过一步热处理法获得 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化层, 并对其微观结构和催化性能进行了研究。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂

氢氧化钾(KOH), 浓盐酸(HCl), 四水氯化锰(MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), 2,5-二羟基对苯二甲酸(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>), 无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), N,N-二甲基甲酰胺(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO), 以上试剂均为分析纯, 产自国药集团化学试剂有限公司。

### 2.2. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@NF 材料的制备

#### 2.2.1. 泡沫镍(NF)活化

首先, 把泡沫镍裁剪成为 1 cm × 2.5 cm 规格大小, 于 60℃ 的 3 mol/L HCl 溶液中活化 30 min, 然后取出泡沫镍, 用去离子水、无水乙醇分别洗涤 5 次, Ar 气吹干放置。

#### 2.2.2. Mn-MOF-74@NF 材料的制备

称取四水氯化锰 250 mg, 溶解于 20 mL DMF 中, 后加入 60 mg 2,5-二羟基对苯二甲酸, 超声溶解 30 min 后得到明亮的黄色溶液, 加入 2.4 mL 的无水乙醇和 2.4 mL 的超纯水, 搅拌 10 min 后将其转移至 25 mL 聚四氟乙烯内胆高压反应釜中, 将活化后的泡沫镍悬挂其中, 设置温度 120℃, 加热时间 24 h, 自然冷

却至室温。取出后用超纯水和无水乙醇洗涤 3~5 次在空气中干燥, 得到 Mn-MOF-74@NF 材料。

### 2.2.3. $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 材料的制备

将制备好的 Mn-MOF-74@NF 材料放于管式炉中, 设置加热速率  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空气中加热至  $350^\circ\text{C}$  保温 3 h, 冷却至室温后, 得到  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 材料。

## 2.3. 材料的表征

样品的物相数据由德国布鲁克公司 BrukerD8A25 X-射线衍射测试得到。元素定性分析由 X 射线光电子能谱(Scientificlab250Xi, 美国赛默飞世尔科技公司)完成, 并采用日本电子 JSM6510LV 型 SEM 观察样品微观形貌。

电化学性能由上海辰华 CHI660 电化学工作站于三电极体系中完成, 介质为  $1\text{ mol/L KOH}$ , 催化电极为工作电极, 碳棒作为对电极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$  为参比电极, 其中催化电极的工作面积为  $1\text{ cm}^2$ 。极化曲线以  $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率进行, 电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)的交流扰动幅值为  $5\text{ mV}$ , 测量频率范围为  $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ 。催化剂的稳定性测试采用恒电流电解法, 以得到的电压-时间曲线判断其稳定性。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 微观表征

图 1 为所制备样品的 SEM 图, 可清晰观察到 Mn-MOF74 在泡沫镍上完全生长, 将泡沫镍全部覆盖。经过退火后的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 表面结构和形貌发生了变化, 退火过程中虽然长成尺寸更大的氧化锰纳米棒阵列晶体, 但有机元素变成气体挥发, 因此内部微孔结构会增多。

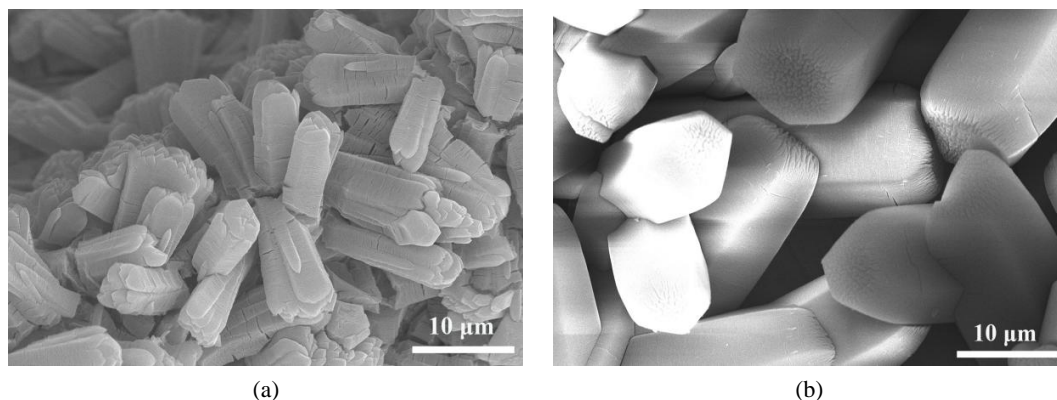


Figure 1. SEM morphologies: (a) Mn-MOF74@NF; (b)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF

图 1. SEM 形貌图: (a) Mn-MOF74@NF; (b)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF

为了进一步对所制备的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 材料进行晶型分析, 通过 X 射线衍射(XRD)对所制备的样品进行了测试。如图 2 所示, 在  $2\theta$  为  $32.95^\circ$ 、 $38.25^\circ$ 、 $45.2^\circ$ 、 $49.4^\circ$ 、 $55.2^\circ$ 、 $65.8^\circ$  的峰都很好的对应了  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  标准卡片(PDF#41-1442)中的(222)、(400)、(332)、(431)、(440)、(622)晶面;  $2\theta$  为  $44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$ 、 $76.3^\circ$  时的峰为泡沫镍基底所产生的峰, 这些晶面和峰值对应了 Ni 的标准 PDF 卡片说明了  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 材料的成功制备。

所制备  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 材料的 XPS 图谱如图 3 所示, 探测到材料中有 Mn2p 和 O1s 峰和 Ni2p 峰的存在。Ni 峰来自于基材, Mn2p<sub>3/2</sub> 和 Mn2p<sub>1/2</sub> 的峰分别位于  $641.63$  和  $653.5\text{eV}$ , 对应于  $\text{Mn}^{3+}$  [11] [12] [13], 证实氧化物主要是三氧化二锰。

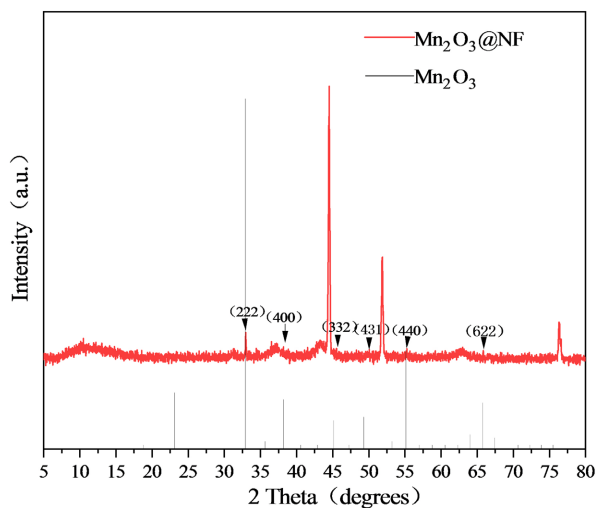


Figure 2. XRD spectra of  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$

图 2.  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  材料 XRD 谱图

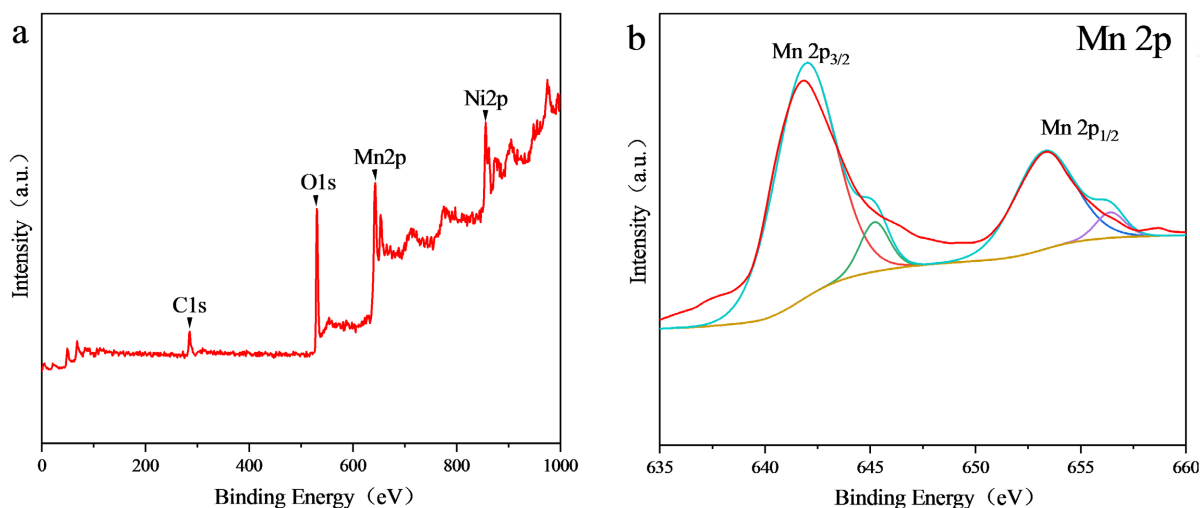
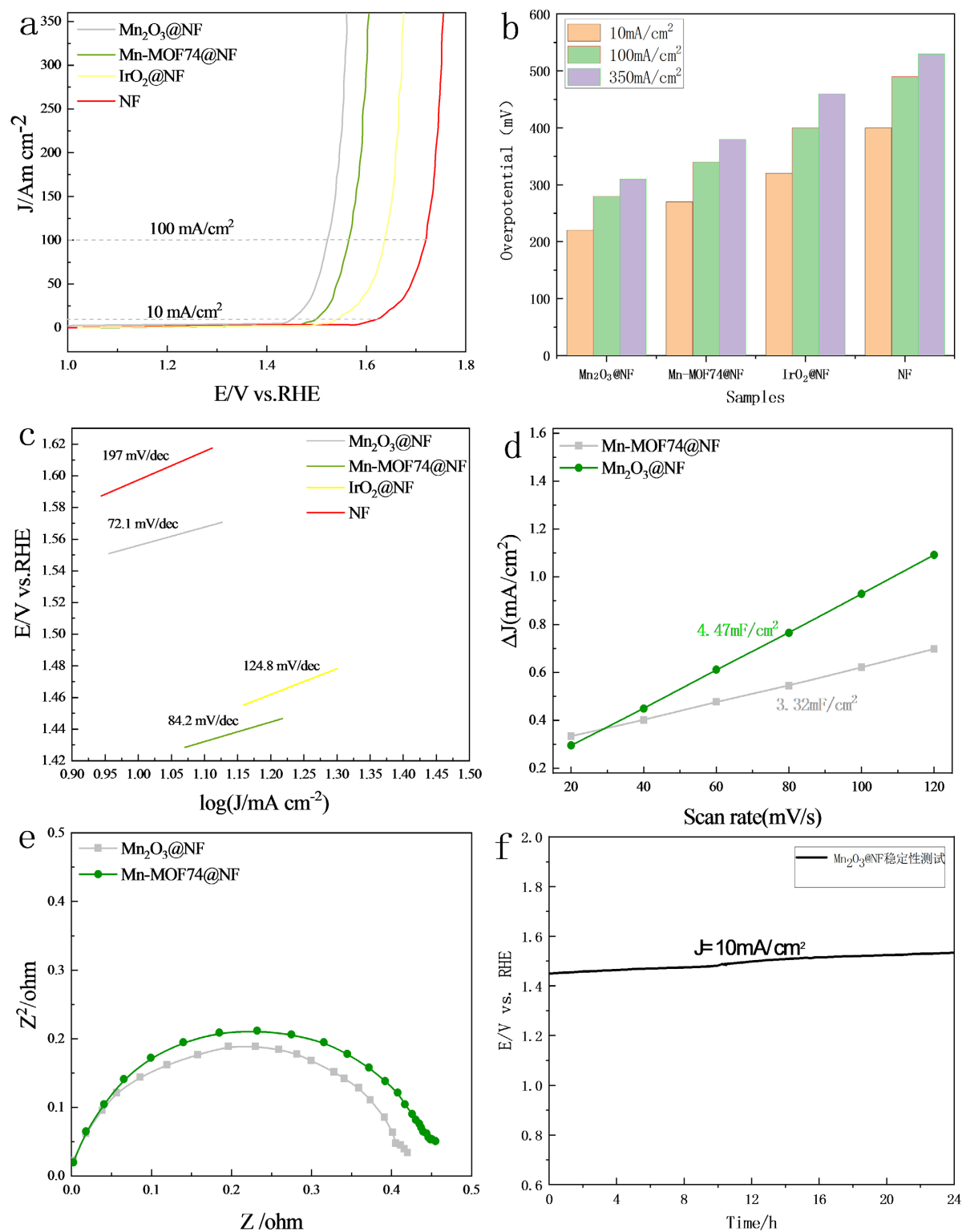


Figure 3. XPS spectrum of  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$ : (a) Full spectrum; (b) Mn2p spectrum

图 3.  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  材料 XPS 谱图: (a) 全谱图; (b) Mn2p 谱图

### 3.2. 催化性能表征

如图 4(a), 图 4(b) 经过管式炉退火后所得到的  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  材料析氧过电位明显减小, 其  $10 \text{ mA/cm}^2$  和  $100 \text{ mA/cm}^2$  时过电位分别为  $220 \text{ mV}$  和  $280 \text{ mV}$ , 并且实现在  $350 \text{ mA/cm}^2$  大电流时, 过电位仅为  $310 \text{ mV}$ , 远小于  $\text{Mn-MOF74@NF}$  ( $380 \text{ mV}$ )、 $\text{IrO}_2@NF$  ( $460 \text{ mV}$ )。图 4(c) 中  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  的塔菲尔斜率最小, 为  $72.1 \text{ mV/dec}$ , 其结果小于  $\text{Mn-MOF74@NF}$  ( $84.2 \text{ mV/dec}$ )、 $\text{IrO}_2@NF$  ( $124.8 \text{ mV/dec}$ )、 $NF$  ( $197 \text{ mV/dec}$ ), 与过电位测试结果一致, 证明制备的  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  材料其 OER 催化性能最优。如图 4(d),  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  的 ECSA 为  $4.47 \text{ mF/cm}^2$ , 大于  $\text{Mn-MOF74@NF}$  的 ECSA  $3.32 \text{ mF/cm}^2$ , 说明  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  自支撑材料具备更多的催化活性位点, 具有更好的 OER 催化活性。阻抗图(图 4(e))反应了所制备材料的析氧电化学反应的电化学反应电阻, 由图可见,  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  的阻抗弧最小, 与上述结果相符。图 4(f) 是  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  自支撑材料的电催化稳定性测试, 在电流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  的条件下经过  $24 \text{ h}$  测试,  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  材料的电位仅上升了  $8\%$ , 证明  $\text{Mn}_2\text{O}_3@NF$  材料的稳定性良好, 在长时间的使用中电位变化较小。



**Figure 4.** The results of OER performance tested in 1 mol/L KOH solution: (a) Polarization curves; (b) Over potential values under different oxygen evolution current density; (c) Tafel slope; (d) Electrochemically active area; (e) Impedance diagram; (f) Stability test

**图 4.** 电解质为 1 mol/L KOH 时 OER 电化学性能测试结果: (a) 极化曲线; (b) 不同析氧电流密度下过电位; (c) 塔菲尔斜率; (d) 电化学活性面积; (e) 阻抗图; (f) 稳定性测试

本文中基于 MOF 前驱体制备得到的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF OER 催化电极, 相比类似文献报道中由电沉积法在二氧化硅薄膜基材上制备的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -MOF 催化剂[10] (在 1.0 mol/L KOH 溶液作电解质, 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下过电位 570 mV, 塔菲尔斜率 118.2mV/dec)以及电沉积法在玻璃碳上制备的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  催化剂[14] (在 1.0 mol/L KOH 溶液作电解质, 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下过电位 340 mV, 塔菲尔斜率 88.1 mV/dec)催化性能均更为优异, 表明由 MOF 前驱体进行热处理制备氧化物催化电极的方法有利于得到高电化学活性的催化表面, 是提高电极活性的重要途径。

#### 4. 结论

通过溶剂热法在泡沫镍上合成了 Mn-MOF74@NF, 进一步由管式炉热处理获得了具备高效催化能力的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 电极材料。SEM 观察到  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 材料的微观结构为覆盖泡沫镍表面生长的纳米棒阵列; XRD 谱图表明氧化物晶型结构完整, XPS 测试证明锰的氧化物为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。OER 性能测试中, 以 1 mol/L KOH 溶液为电解质,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ @NF 材料在 10 mA/cm<sup>2</sup> 时过电位仅为 220 mV, 且在 350 mA/cm<sup>2</sup> 时, 过电位仅为 310 mV。证明了该材料具备在工业中量产使用的可能性。

#### 参考文献

- [1] Souleyman, R., Wang, Z.T., Qiao, C., Naveed, M. and Cao, C.B. (2018) Microwave-Assisted Synthesis of Graphene-Like Cobalt Sulfide Freestanding Sheets as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overallwater Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 7592-7607. <https://doi.org/10.1039/C8TA01266K>
- [2] Bai, Z., Zhang, Y., Zhang, Y., Guo, C., Tang, B. and Sun, D. (2015) MOFs-Derived Porous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  as High-Performance Anode Material for Li-Ion Battery. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 5266-5269. <https://doi.org/10.1039/C4TA06292B>
- [3] Zheng, F., Xia, G., Yang, Y. and Chen, Q. (2015) MOF-Derived Ultrafine MnO Nanocrystals Embedded in a Porous Carbon Matrix as High Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale*, **7**, 9637-9645. <https://doi.org/10.1039/C5NR00528K>
- [4] Zheng, F., Xu, S., Yin, Z., Zhang, Y. and Lu, L. (2016) Facile Synthesis of MOF-Derived  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Hollow Microspheres as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *RSC Advances*, **6**, 93532-93538. <https://doi.org/10.1039/C6RA19334J>
- [5] Maiti, S., Pramanik, A. and Mahanty, S. (2016) Electrochemical Energy Storage in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Porous Nanobars Derived from Morphology Conserved Transformation of Benzenetricarboxylate-Bridged Metal-Organic Framework. *CrystEngComm*, **18**, 450-461. <https://doi.org/10.1039/C5CE01976A>
- [6] Jing, D., Chen, D., Fan, G., Zhang, Q., Xu, J., Gou, S., Li, H. and Nie, F. (2016) From a Novel Energetic Coordination Polymer Precursor to Diverse  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Nanostructures: Control of Pyrolysis Products Morphology Achieved by Changing the Calcination Atmosphere. *Crystal Growth & Design*, **16**, 6849-6857. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00975>
- [7] Ji, D., Zhou, H., Zhang, J., Dan, Y., Yang, H. and Yuan, A. (2016) Facile Synthesis of a Metal-Organic Framework-Derived  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Nanowire Coated Three-Dimensional Graphene Network for High-Performance Free-Standing Supercapacitor Electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 8283-8290. <https://doi.org/10.1039/C6TA01377E>
- [8] Ladrak, T., Smulders, S., Roubeau, O., Teat, S.J., Gamez, P. and Reedijk, J. (2010) Manganese-Based Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for the Cyanosilylation of Acetaldehyde. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **24**, 3804-3812. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000378>
- [9] Kamalpreet, S., Guillen, C., Filip, D., Hao, Z.M., Yuan, T.G. and Oleksandr, V. (2020) Manganese MOF Enables Efficient Oxygen Evolution in Acid. *ACS Materials Letters*, **7**, 798-800. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00123>
- [10] Ramírez, A., Hillebrand, P., Stellmach, D., May, M.M., Bogdanoff, P. and Fiechter, S. (2014) Evaluation of  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Electrodeposited Films for the Oxygen Evolution Reaction of Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 14073-14081. <https://doi.org/10.1021/jp500939d>
- [11] Zahran, Z.N., Mohamed, E.A. and Naruta, Y. (2016) Kinetics and Mechanism of Heterogeneous Water Oxidation by  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Sintered on an FTO Electrode. *ACS Catalysis*, **6**, 4470-4476. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00413>
- [12] Li, Q., Yin, L., Li, Z., Wang, X., Qi, Y. and Ma, J. (2013) Copper Doped Hollow Structured Manganese Oxide Mesocrystals with Vontrolled Phase Structure and Morphology as Anode Materials for Lithium Ion Battery with Improved Electrochemical Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 10975-10984.



- <https://doi.org/10.1021/am403215j>
- [13] Xiao, Y. and Cao, M. (2015) Carbon-Anchored MnO Nanosheets as an Anode for High-Rate and Long-Life Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 12840-12849. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02171>
- [14] Kashyap, H., Chiranjita, G. and Himadri, S. (2018) Cubic Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on Carbon as Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *Molecular Catalysis*, **451**, 153-160. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.012>