

基于热解 ZIF-8 的氮掺杂碳电化学氧还原合成过氧化氢催化剂

王丹^a 封波^a 张晓昕^b 刘亚楠^a 裴燕^a乔明华^{*,a} 宗保宁^{*,b}^(a) 复旦大学化学系 上海市分子催化和功能材料重点实验室 上海 200438)^(b) 中国石化石油化工科学研究院 催化材料与反应工程国家重点实验室 北京 100083)

摘要 氧气的两电子还原反应(2e-ORR)是绿色、安全的 H₂O₂ 合成路线。本工作以 Zn²⁺和 2-甲基咪唑合成的沸石型咪唑酸框架-8 (ZIF-8)为前驱体,通过高温热解炭化,利用 ZIF-8 中的锌在高温下的可挥发性,制备了非金属氮掺杂石墨化多孔碳材料(*p*-ZIF),系统考察了 ZIF-8 热解炭化温度(900、950 和 1000 °C)对催化剂结构和 2e-ORR 催化性能的影响。*p*-ZIF 不仅保留了 ZIF-8 规整的菱形十二面体形貌,而且氮含量高,拥有高的比表面积和多级孔结构。在酸性条件下的 2e-ORR 反应中,三个 *p*-ZIF 催化剂均显示了较低的过电位和较低的 Tafel 斜率,而且稳定性良好。其中在 H₂O₂ 选择性最高的 *p*-ZIF-950 催化剂上,过电位为 86 mV, H₂O₂ 选择性最高可达 89.2%。在 6 h 恒电位反应中,*p*-ZIF-950 催化剂能够以 87 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ 的恒定速率产生 H₂O₂。根据多种表征结果,推测 *p*-ZIF 催化剂的孔径尺寸和石墨 N 含量是影响其 2e-ORR 催化性能的主要因素。

关键词 过氧化氢; ZIF-8; 热解; 电催化; 氧还原反应

Nitrogen-doped Carbon Pyrolyzed from ZIF-8 for Electrocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide

Wang, Dan^a Feng, Bo^a Zhang, Xiaoxin^b Liu, Yanan^a Pei, Yan^a
Qiao, Minghua^{*,a} Zong, Baoning^{*,b}^(a) Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China)^(b) State Key Laboratory of Catalytic Materials and Reaction Engineering, Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract Electrochemical production of H₂O₂ from O₂ via the two-electron reduction reaction (2e-ORR) is a green and safe process that is being heavily investigated. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) as a subclass of metal-organic frameworks (MOFs) have attracted enormous scientific interests due to their high porosity, excellent mechanical stability, tunable surface properties, and exceptional chemical and thermal stabilities. Herein, a series of pyrolyzed ZIF catalysts (*p*-ZIF) were synthesized by treating 2-methylimidazole zinc salt (ZIF-8) at high temperatures (900, 950 and 1000 °C). During pyrolysis, zinc was vaporized, leaving the metal-free nitrogen-doped porous graphitic carbon materials. The effects of the pyrolysis temperature on the structure and catalytic performance of the *p*-ZIF catalysts in 2e-ORR were systematically studied. In 2e-ORR in an acidic electrolyte, the *p*-ZIF catalysts displayed low overpotential, low Tafel slope, and negligible activity loss after 3000 cycles of accelerated durability testing (ADT). In particular, the *p*-ZIF-950 catalyst possessed the highest H₂O₂ partial current of 0.185 mA at 0 V vs. RHE, followed by the *p*-ZIF-900 (0.146 mA) and *p*-ZIF-1000 (0.135 mA) catalysts. The H₂O₂ selectivity over the *p*-ZIF-950 catalyst was also constantly higher than those over the other two *p*-ZIF catalysts across the potential range investigated and maximized at 89.2%. Highly efficient and durable H₂O₂ production was demonstrated on the *p*-ZIF-950 catalyst by the linear accumulation of H₂O₂ to 522 mmol·g_{cat}⁻¹ within 6 h, translating to an H₂O₂ production rate of 87 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹. The morphology, composition, carbon defect, texture, and surface chemical state were characterized by techniques such as transmission electron microscopy (TEM), elemental analysis, Raman spectroscopy, N₂ physisorption, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The *p*-ZIF catalysts not only nicely carried over the regular rhombic dodecahedral morphology of ZIF-8, but also possessed abundant amount of nitrogen, high specific surface area, and hierarchical pore structure. According to the characterization results, the specific surface area and carbon defect are unlikely the key factors

* E-mail: mhqiao@fudan.edu.cn, zongbn.ripp@sinopec.com; Tel.: 021-31244679

Received January 16, 2022; published April 26, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research and Development Project of China (No. 2016YFB0301602), State Key Laboratory of Catalytic Materials and Reaction Engineering (RIPP, SINOPEC), the National Natural Science Foundation of China (No. 21872035), and Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 19DZ2270100).

项目受国家重点研发专项项目(No. 2016YFB0301602), 石油化工催化材料与反应工程国家重点实验室(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院)开放基金, 国家自然科学基金(No. 21872035)及上海市科委科技基金(No. 19DZ2270100)资助。

that determine the catalytic performance, while the evolutions of the average pore size and surface content of graphitic N mimicked those of the H_2O_2 partial current and selectivity on the *p*-ZIF catalysts. In light of the literature works, the large pore size is proposed to facilitate the in-diffusion of O_2 and out-diffusion of H_2O_2 , while the graphitic N is able to enhance the activation of O_2 and desorption of H_2O_2 , both of which are beneficial to the kinetics of the 2e-ORR reaction.

Keywords hydrogen peroxide; ZIF-8; pyrolysis; electrocatalysis; oxygen reduction reaction

1 引言

过氧化氢(H_2O_2)作为绿色氧化剂,广泛应用于化学合成、废水处理、纺织品、纸张漂白等领域.目前工业上 H_2O_2 主要采用蒽醌法生产,其过程包括加氢、氧化、 H_2O_2 萃取及工作液再生等四个主要步骤^[1].除了加氢过程中使用重芳烃和酯溶剂产生有机物污染外,蒽醌降解反应造成昂贵的蒽醌的损失,工作液再生导致无机固废污染,故该工艺污染严重且成本较高^[2-4].氢氧直接合成为 H_2O_2 生产提供了一条清洁、低成本的路线.但由于 H_2 、 O_2 直接混合存在爆炸风险,因此需要用 N_2 或 CO_2 稀释以避免发生爆炸,从而限制了工艺的生产效率,提高了生产成本^[5].电催化 O_2 两电子还原(2e-ORR)是一种理想的 H_2O_2 生产方法.该方法在常温下进行,具有原料成本低、环境友好、安全性好等优点,并更适合各种分布式应用或现场应用场景,避免蒽醌法工艺生产的双氧水在储运过程中分解导致的安全问题^[6-11].然而,作为合成 H_2O_2 的竞争反应,ORR 反应还可以通过四电子途径(4e-ORR)生成 H_2O ^[12-19],而且后者在热力学上更加有利^[20].此外, H_2O_2 会进一步发生两电子还原生成 H_2O .因此,为了抑制 O_2 的过度还原,提高 H_2O_2 的选择性,开发具有 2e-ORR 专一活性位的电催化剂是关键.

文献中研究得较多的 2e-ORR 电催化剂主要有贵金属^[21-24]、过渡金属^[25-27]和非金属碳基催化剂^[28-29]三类.由于贵金属的成本高,限制了其大规模应用,而且金属催化剂在酸性溶液中易被腐蚀,也制约了其在不同 pH 条件下的 2e-ORR 反应中的应用.碳基催化剂具有成本低、导电性高和耐酸碱腐蚀等优点,是理想的电催化剂^[30-32].掺杂是一种重要的调控碳基催化剂 2e-ORR 催化活性和选择性的策略,许多非金属元素(如 N、O、F、S、B 等)^[28,30,33-38]成功地掺杂进碳基材料中,其中氮掺杂碳基催化剂由于其优异的 2e-ORR 催化性能吸引了广泛关注^[39].

金属-有机框架材料(MOFs)具有结构单元多样、易功能化、比表面积高和孔结构可调节等优点,被应用于气体吸附和储存、电催化、传感器等领域^[40-42].由于其存在有机结构单元,可以通过热解原位转化为金属或非金属掺杂的多孔碳材料,因此 MOFs 是制备功能性多孔碳材料的理想前驱体.由 MOFs 碳化得到的多孔碳材料拥有丰富的微孔、介孔和大孔,这种多级孔结构有利于提高催化剂内部活性位的可及性,缩短反应物和产物的扩散路径,从而提高催化活性和选择性. Liu 等^[42]在 H_2 气氛中高温热解 MOF-5 制备了多级孔碳材料 HPC-24,

其在 pH=1~7 的电解液中均表现出良好的 2e-ORR 活性及选择性.沸石型纳米金属有机框架(ZIF)材料具有沸石和 MOFs 两种材料结构稳定性高及结构、功能可灵活调节的优点^[41].ZIF-8 是以 2-甲基咪唑桥连四面体 Zn^{2+} 形成的拓展三维结构晶体,它是最稳定的 MOFs 结构之一,而且原料便宜易得,合成条件温和^[43-44].与使用含氨基配体合成的 MOFs 不同,ZIF-8 中的芳香甲基咪唑配体 N 含量高($n(\text{N}):n(\text{C})=1:2$,物质的量比),而且氮在芳环骨架中,在高温下比连接在芳环上的含氮前驱体更加难以脱除,从而有利于提高热解后得到的碳材料中的氮掺杂量^[45].热解 ZIF-8 得到的氮掺杂碳材料在一些重要领域显示了良好的应用前景.如 Amali 等^[46]将 ZIF-8 热解,得到了具有微孔、介孔和大孔的多级孔碳材料,可作为电容器的电极材料用于电化学储能. Wei 等^[47]利用 ZIF-8 衍生的氮掺杂碳材料作为锚定基底,在高温下捕获迁移的金属原子,使得 Pd 以单原子形式分散在基底上.在乙炔加氢反应中,该材料表现出良好的催化活性和选择性.

在本工作中,我们以 ZIF-8 作为前驱体,通过高温热解,利用锌在高温下的可挥发性,在不同温度(900、950 和 1000 $^{\circ}\text{C}$)下合成了非金属氮掺杂石墨化多孔碳材料(*p*-ZIF).采用多种手段对 *p*-ZIF 催化剂的形貌、组成、碳缺陷、孔结构、表面物种等进行了表征,系统考察了 ZIF-8 热解炭化温度对催化剂物化性质和 2e-ORR 催化性能的影响,探讨了孔径和石墨 N 含量等因素与 *p*-ZIF 催化剂的 2e-ORR 催化活性和 H_2O_2 选择性之间的关系.

2 结果与讨论

2.1 催化活性和 H_2O_2 选择性

采用线性扫描伏安法(LSV),在 O_2 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO_4 电解液中使用旋转环盘电极(RRDE)考察催化剂的 ORR 活性.图 1 为 *p*-ZIF 催化剂的 LSV 曲线,以及计算得到的 H_2O_2 选择性和电子转移数.当以 H_2O_2 分电流密度 $j(\text{H}_2\text{O}_2)=0.01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的电位作为反应的起始电位时,从图 1a 可得 *p*-ZIF-900、*p*-ZIF-950 和 *p*-ZIF-1000 催化剂上的起始电位分别为 0.621、0.614 和 0.518 V(相对于可逆氢电极 RHE,下同).其中 *p*-ZIF-900 和 *p*-ZIF-950 催化剂上的起始电位均接近 2e-ORR 反应的标准电极电位 0.695 V.如图 2 所示,*p*-ZIF 催化剂上起始电位的顺序与它们的 Tafel 斜率一致^[36,48].*p*-ZIF-900、*p*-ZIF-950 和 *p*-ZIF-1000 催化剂的 Tafel 斜率分别为 137.2、147.7 及 149.8 mV·dec⁻¹,均显著低于 Qin 等^[33]

报道的N、O共掺杂O/N-OMC-700介孔碳材料上的Tafel斜率(258 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), 说明在 *p*-ZIF 催化剂上发生 2e-ORR 反应在动力学上更加有利。

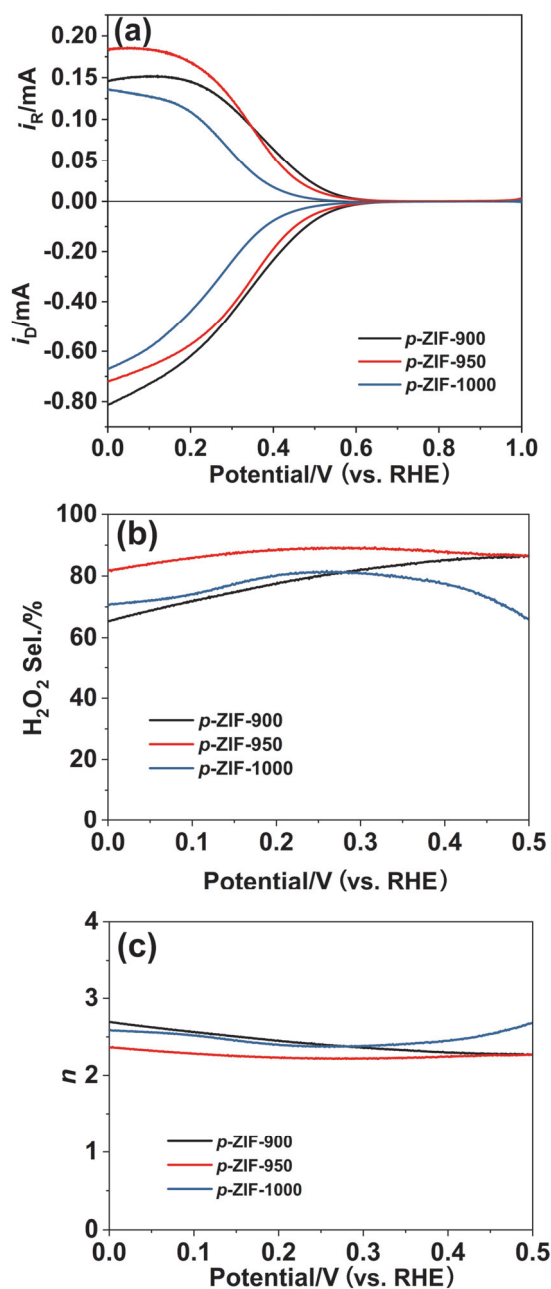


图1 *p*-ZIF 催化剂在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 电解液中采用旋转环盘电极(RRDE)测得的 ORR 结果。(a) 线性扫描伏安曲线; (b) H_2O_2 选择性; (c) 电子转移数

Figure 1 RRDE ORR results of the *p*-ZIF catalysts in the O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ electrolyte. (a) Linear sweep voltammograms (LSV), (b) H_2O_2 selectivity and (c) electron transfer number. Reaction conditions: $40 \mu\text{g}$ of catalyst, scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, and rotation speed of $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. The Pt ring was potentiostated at 1.2 V vs. RHE for H_2O_2 detection

从图 1a 中还可以看到, 在外加电位为 0 V 时, *p*-ZIF-950 催化剂上的 H_2O_2 分电流(i_R)为 0.185 mA , 显

著高于 *p*-ZIF-900 和 *p*-ZIF-1000 催化剂上的 0.146 和 0.135 mA 。在从起始电位到 0 V 的范围内, *p*-ZIF-900 和 *p*-ZIF-950 催化剂的 H_2O_2 分电流始终大于 *p*-ZIF-1000 催化剂。此外, 虽然 *p*-ZIF-900 催化剂的过电位比 *p*-ZIF-950 催化剂低, 但是在 $0.35 \sim 0 \text{ V}$ 范围内, *p*-ZIF-950 的 H_2O_2 分电流明显高于 *p*-ZIF-900 催化剂。*p*-ZIF-950 催化剂与文献中其他碳基催化剂在酸性电解液中的 2e-ORR 催化性能比较如表 S1(见支持信息)所示。从表中可知, 在外加电位同样为 0 V 时, *p*-ZIF-950 催化剂上的 H_2O_2 分电流和 H_2O_2 选择性均明显高于 NF-Cs^[20]、 $\text{N}_3\text{S-C}$ ^[28]及 N-RFC 催化剂^[49]。

由图 1b 可知, 在 $0.5 \sim 0 \text{ V}$ 范围内, *p*-ZIF-900 催化剂上的 H_2O_2 选择性从 0.5 V 时的 86.7% 单调下降至 0 V 时的 65.4% 。*p*-ZIF-1000 催化剂上的 H_2O_2 选择性先从 60.9% 升高到 0.27 V 时的 81.5% , 然后下降到 70.5% 。*p*-ZIF-950 催化剂上的 H_2O_2 选择性则始终保持在 80% 以上, 最高可达 89.2% , 而且在相应外加电位下的选择性始终高于 *p*-ZIF-900 和 *p*-ZIF-1000 催化剂。与之一致, 在 $0.5 \sim 0 \text{ V}$ 范围内, *p*-ZIF-900、*p*-ZIF-950 和 *p*-ZIF-1000 催化剂上的最小电子转移数依次为 2.27 、 2.21 和 2.37 (图 1c)。这些结果表明, 950°C 下热解制备的 *p*-ZIF-950 催化剂最适合用于催化 2e-ORR 反应, 不仅 H_2O_2 选择性最高, 而且催化活性良好。

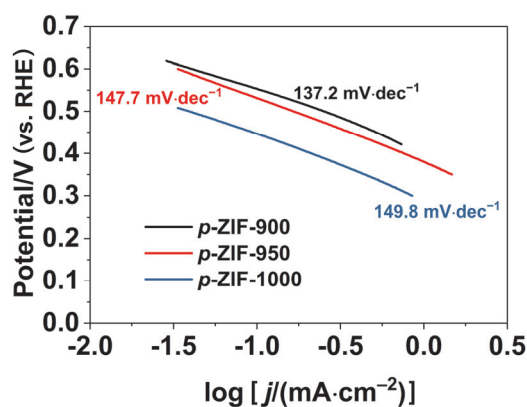


图2 *p*-ZIF 催化剂在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 电解液中的 Tafel 斜率

Figure 2 Tafel slopes of the *p*-ZIF catalysts in the O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ electrolyte. Reaction conditions: scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and rotation speed of $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

2.2 催化剂稳定性和 H_2O_2 的连续生成速率

除活性和选择性外, 稳定性是催化剂的另一重要性质。加速耐久性测试(ADT)已广泛用于评价催化剂的循环稳定性, 方法通常为在快速的扫描速率下对催化剂开展多次的循环伏安(CV)测试。对 *p*-ZIF 催化剂的 ADT 测试条件为在 0 到 1.0 V 之间循环 3000 次, 扫描速率为 $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图 3 可见, 三个催化剂经第 1 次 CV 循环后电流有不同程度的增加, 在随后的 CV 循环中曲线变

化很小,基本保持一致,并优于氮硼共掺杂碳(BN-C1)^[34]和介孔碳(Meso C)等碳基催化剂^[46],表明 *p*-ZIF 催化剂在 2e-ORR 反应中具有突出的电化学稳定性。

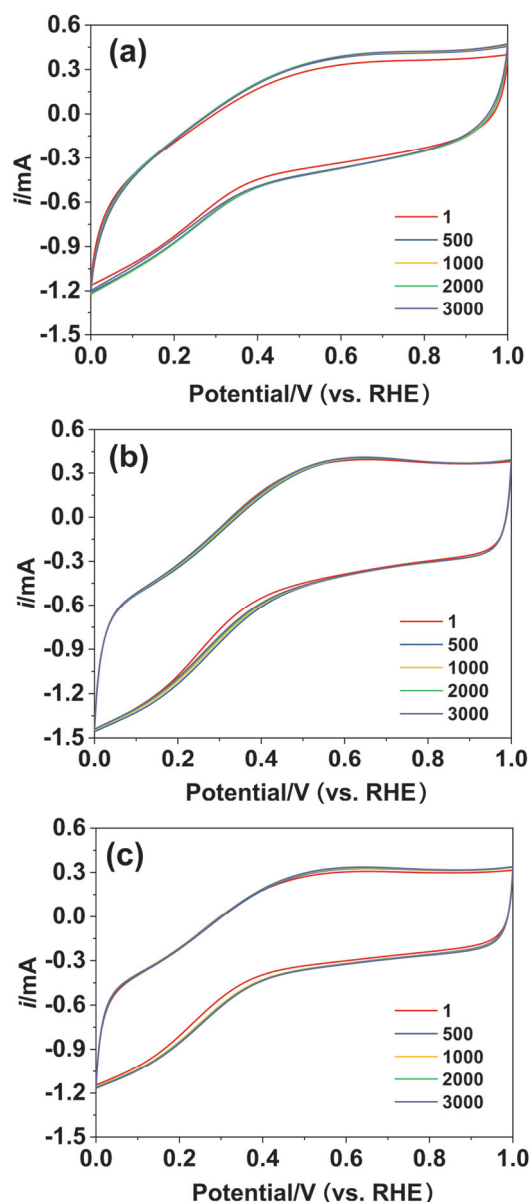


图3 *p*-ZIF 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 中的加速耐久性测试结果. (a) *p*-ZIF-900, (b) *p*-ZIF-950, (c) *p*-ZIF-1000

Figure 3 Stability performance under accelerated durability testing (ADT) conditions in the O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ electrolyte. (a) *p*-ZIF-900, (b) *p*-ZIF-950, and (c) *p*-ZIF-1000

Reaction conditions: 40 μg of catalyst and scan rate of 200 mV·s⁻¹

由于 *p*-ZIF-950 催化剂在 0.35~0 V 范围内的 2e-ORR 催化活性及 H₂O₂ 选择性均明显优于其他两个催化剂,因此我们采用计时电流法考察了该催化剂上 H₂O₂ 浓度的变化及累积量随反应时间的变化。外加电

位恒定在 0.1 V,每隔一段反应时间取一定量的电解液,采用分光光度法分析 H₂O₂ 的实时浓度。如图 4 所示,随着反应时间增加, H₂O₂ 的浓度线性增加,说明在 *p*-ZIF-950 催化剂上能够持续稳定地生成 H₂O₂, 6 h 时 H₂O₂ 浓度可达 522 mmol·g_{cat}⁻¹, 换算得到 H₂O₂ 生成速率为 87 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹。在 6 h 中, *p*-ZIF-950 催化剂的电流始终稳定在 0.62 mA 左右,进一步证明 *p*-ZIF-950 催化剂在 2e-ORR 反应中具有优秀的稳定性。

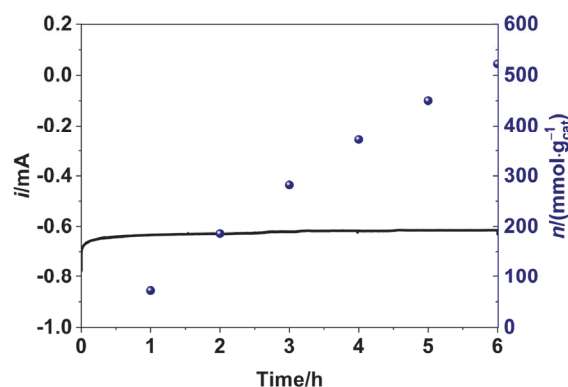


图4 *p*-ZIF-950 催化剂在恒电位下的电流和 H₂O₂ 生成量随时间的变化

Figure 4 The current (left) and the photometrically determined amount of H₂O₂ normalized by the mass of the *p*-ZIF-950 catalyst (right) as a function of the reaction time

Reaction conditions: catalyst loading of 200 μg·cm_{geo}⁻², rotation speed of the working electrode of 1600 r·min⁻¹, and the working voltage of 0.1 V vs. RHE. The 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ electrolyte was continuously bubbled with O₂

2.3 催化剂表征

有机元素分析表明,随着热解温度的升高, *p*-ZIF 催化剂中的 C 含量逐渐增加, O、N 含量则逐渐减少(表 1),但即使在 N 含量最低的 *p*-ZIF-1000 催化剂中仍含有 4.94% (w) 的 N. Perazzolo 等^[49]将介孔炭(RFC)与三聚氰胺混合后热解,得到的氮掺杂碳(N-RFC)中的氮含量仅为 1.73%。Sun 等^[16]将 CMK-3 与离子液体 EMIM-dca 混合后焙烧,得到的氮掺杂碳材料 NCMK3IL50_600T 中含有 3.44% 的氮。这说明热解 ZIF-8 是制备高氮掺杂量碳材料简便有效的方法。

表1 *p*-ZIF 催化剂的体相元素组成和结构性质

Table 1 The bulk compositions and textural properties of the *p*-ZIF catalysts

Catalyst	Bulk composition ^a (w)/%				<i>S</i> _{BET} ^b / (m ² ·g ⁻¹)	<i>V</i> _{pore} ^b / (cm ³ ·g ⁻¹)	<i>d</i> _{pore} ^b / nm
	C	H	O	N			
<i>p</i> -ZIF-900	62.10	3.71	23.12	11.05	870(610)	0.61(0.32)	5.6
<i>p</i> -ZIF-950	73.11	3.89	14.42	8.56	913(636)	0.85(0.34)	9.9
<i>p</i> -ZIF-1000	83.22	4.96	6.85	4.94	1190(761)	0.83(0.41)	5.1

^a Determined by elemental analysis; ^b Determined by N₂ physisorption. In the parenthesis are the specific surface area and volume of the micropores.

图5为 *p*-ZIF 催化剂的 X 射线衍射(XRD)谱. 三个催化剂均在 $2\theta=23^\circ$ 和 44° 出现分别归属于石墨碳的(002)和(100)衍射峰^[33,50]. 在三个催化剂上没有出现除石墨碳以外的衍射峰, 表明 ZIF-8 在高温条件下完全石墨化, 而且 O 和 N 元素在催化剂中高度分散. 同时, 这两个衍射峰发生了宽化, 而且(002)衍射峰的位置低于石墨(JCPDS 26-1079)的标准衍射峰位置, 表明在催化剂的微观结构中存在杂原子掺杂及缺陷^[51-52].

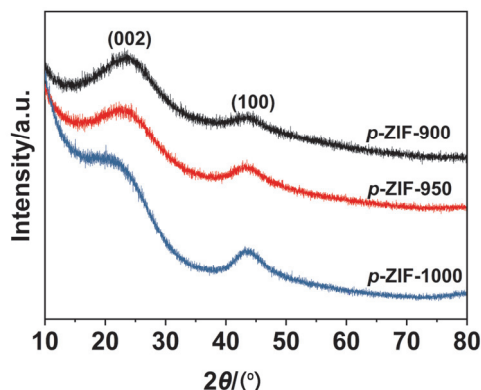


图5 *p*-ZIF 催化剂的 XRD 谱
Figure 5 XRD patterns of the *p*-ZIF catalysts

图6为 *p*-ZIF 催化剂的透射电子显微镜(TEM)照片和能量色散 X 射线能谱(EDS)检测的元素分布. 从图中可见, *p*-ZIF 催化剂较完美地保持了 ZIF-8 的菱形十二面体形貌, 说明在高温热解过程中 ZIF-8 的规整结构没有发生坍塌. 元素分布显示 C、N 和 O 元素在催化剂中分布均匀. 根据 N 和 O 元素分布图的颜色深浅变化, 可以直观地看到随着热解温度的提高, N、O 含量逐渐降低, 与有机元素分析结果一致.

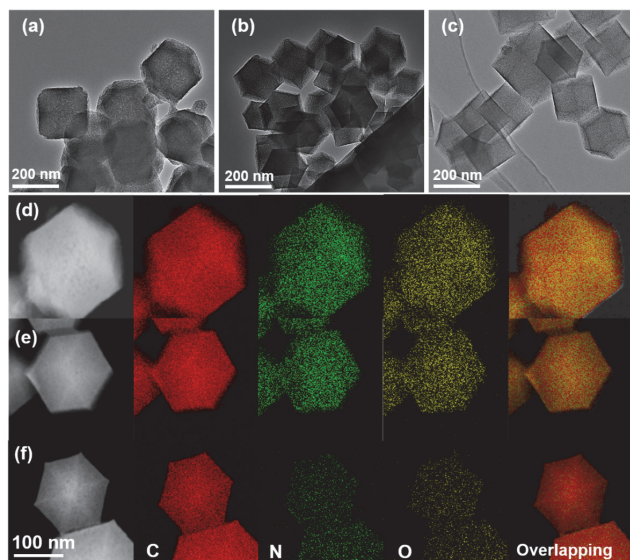


图6 催化剂的 TEM 照片和 EDS 元素分布. (a), (d) *p*-ZIF-900; (b), (e) *p*-ZIF-950; (c), (f) *p*-ZIF-1000

Figure 6 TEM images and EDS mapping of the C, N, and O elements on the *p*-ZIF catalysts. (a), (d) *p*-ZIF-900; (b), (e) *p*-ZIF-950; (c), (f) *p*-ZIF-1000

由于碳缺陷在一些碳基催化剂上被认为是催化 2e-ORR 反应的活性中心^[42,53], 因此我们对 *p*-ZIF 催化剂进行了拉曼表征. 图7中 1320 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处的两个谱带分别归属于石墨材料的 D 带和 G 带, 其中 D 带与石墨材料边缘或平面上的结构缺陷有关, G 带则来自 sp^2 杂化的石墨碳^[42,54]. 经计算, *p*-ZIF-900、*p*-ZIF-950 和 *p*-ZIF-1000 催化剂的 D 带与 G 带的强度比(I_D/I_G)分别为 1.06、0.98 和 0.99. 虽然 *p*-ZIF-900 催化剂最高的 I_D/I_G 比与其最低的电位和最小的 Tafel 斜率一致, 但 *p*-ZIF-950 和 *p*-ZIF-1000 催化剂的 I_D/I_G 比虽然接近, 然而前者的活性和 H_2O_2 选择性均显著高于后者, 说明 *p*-ZIF 催化剂在 2e-ORR 反应中的催化性能并不完全取决于碳缺陷的多寡. 这与 Perazzolo 等^[28]及 Xia 等^[30]的发现一致.

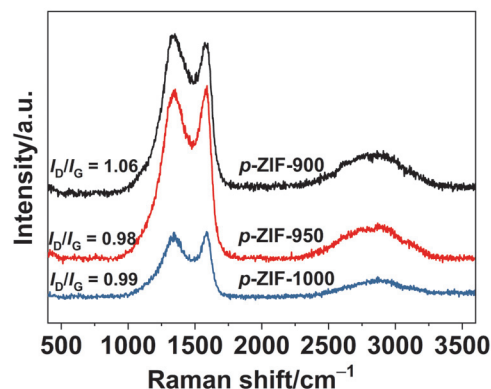


图7 *p*-ZIF 催化剂的拉曼谱
Figure 7 Raman spectra of the *p*-ZIF catalysts

图8为 *p*-ZIF 催化剂的 N_2 物理吸附脱附等温线和孔径分布曲线. 从图8a可见, 三种催化剂均具有典型的 I 型吸附脱附等温线和 H4 型滞后环, 在相对压力较低时快速吸附, 在高压下有小的滞后环, 表明催化剂具有微孔、介孔和大孔共存的多级孔道结构. 图8b及图S1(见支持信息)所示的孔径分布进一步证实了催化剂具有微孔-介孔-大孔多级孔. Liu 等^[42]认为, 具有高比表面的催化剂有利于催化活性的提高, 因其可以提供更多暴露的表面活性位. 然而从表1可知, 随着热解温度的提高, 催化剂的比表面积 S_{BET} 逐渐增大, 但是 *p*-ZIF-1000 催化剂的活性低于其他两个催化剂. 因此, 比表面积不是决定 *p*-ZIF 催化剂 2e-ORR 反应催化性能的关键因素. Iglesias 等^[55]和 Park 等^[54]指出, 催化剂的孔隙率影响传质过程, 较大的孔径不仅有利于降低传质阻力, 提高催化活性, 而且能够避免产物在孔道中过久停留, 发生副反应. 从表1中可见, 在三个催化剂中, *p*-ZIF-950 催化剂的孔容(V_{pore})和平均孔径(d_{pore})均最大, 为 $0.85\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 9.9 nm , 因此与其他两个催化剂相比, 该催化剂上 O_2 的传质应更容易, 产生的 H_2O_2 也更易于离开催化剂内部的孔道, 避免在催化剂的孔中进一步还原生成 H_2O 或发生

歧化分解, 导致 H_2O_2 选择性下降.

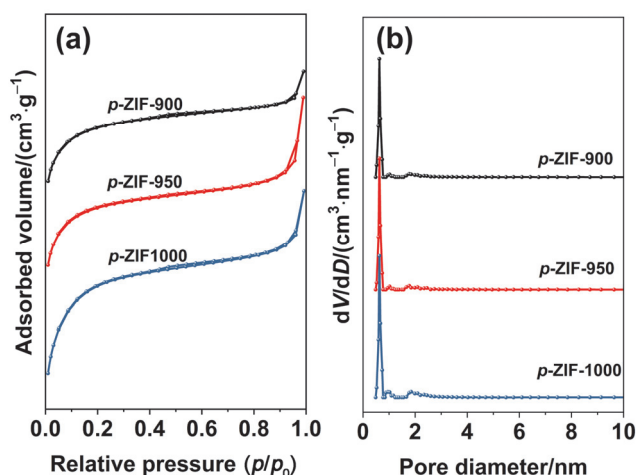


图8 p -ZIF 催化剂的(a) N_2 吸脱附等温线和(b)孔径分布曲线
Figure 8 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of the p -ZIF catalysts

图9为 p -ZIF 催化剂的C 1s 和N 1s 的X 射线光电子能谱(XPS). 图9a 的C 1s 谱可拟合为结合能为284.6、285.8、287.0 和288.9 eV 的四个峰, 分别归属于石墨碳、C—N/C—O、C=O 和O—C=O 中的碳^[53]. 图9b 的N 1s 谱可拟合为吡啶N(398.5 eV)、吡咯N(400.3 eV)、石墨N(401.4 eV)和氮氧化物中的N(403.1 eV)四种氮物种^[33,54]. 表2 总结了由XPS 拟合得到的催化剂表面总氮量和表面各氮物种所占的分数. p -ZIF 催化剂的表面总氮量随热解温度升高不断减少, 与表1 中体相氮含量的变化一致. 但表面石墨N 含量随热解温度升高先增加再降低, p -ZIF-900、 p -ZIF-950 和 p -ZIF-1000 催化剂的表面石墨N 含量依次为1.43、2.23 和1.38 at%, 与三个催化剂在0 V 时的 H_2O_2 分电流顺序一致. 类似地, Zhang 等^[56]通过热解 $\text{COF}_{\text{DAAQ-TFP}}$ 制备了氮掺杂碳材料(G-COF), 发现随着热解温度升高, 氮含量逐渐降低,

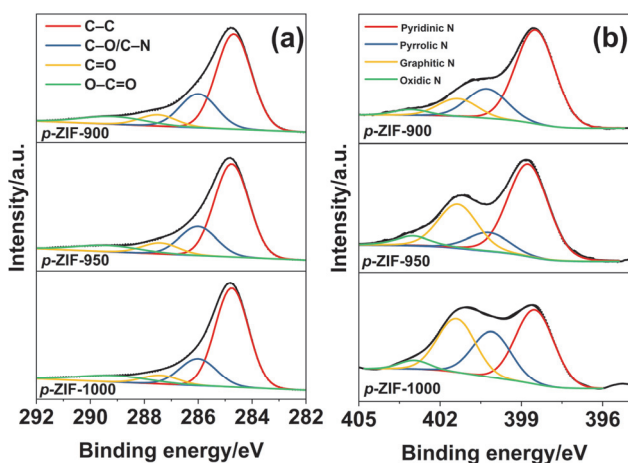


图9 p -ZIF-900、 p -ZIF-950 和 p -ZIF-1000 催化剂的(a) C 1s 和(b) N 1s 谱
Figure 9 (a) C 1s and (b) N 1s spectra of the p -ZIF-900, p -ZIF-950, and p -ZIF-1000 catalysts

但石墨N 含量逐渐增加. 其中, G-COF-950 的石墨N 含量最高, 其2e-ORR 催化活性及 H_2O_2 选择性也最高. 作者提出石墨N 能够给予 π 共轭体系电子, 导致电荷再分配, 从而增强了相邻的 α -C 原子对 O_2 的吸附能力. 2e-ORR 反应由质子耦合电子转移引发, 然后H 原子与 O_2 结合, 形成 $\text{HOO}\cdot$. 电荷分布不均匀的 π 共轭体系向 $\text{HOO}\cdot$ 转移电子, 生成 HOO^- , 后者与质子结合得到 H_2O_2 . Contreras 等^[57]认为石墨N 上的负电荷有利于 H_2O_2 的中间体 $\text{HOO}\cdot$ 发生脱附, 故而有利于生成 H_2O_2 的2e-ORR 反应, 而不利于生成 H_2O 的4e-ORR 反应. 因此, p -ZIF 催化剂上 H_2O_2 分电流或 H_2O_2 选择性的差异与表面石墨N 含量的差异相关, 表面石墨N 含量越高, 越有利于生成 H_2O_2 .

表2 p -ZIF 催化剂经XPS 拟合得到的表面总氮量和表面各氮物种所占的分数
Table 2 Total surface content of nitrogen and the relative fraction of various surface nitrogen species on the p -ZIF catalysts determined by XPS

Catalyst	Surface N/at%	Fraction in surface N				Surface graphitic N/at%
		Pyridinic N	Pyrrolic N	Graphitic N	Oxidic N	
p -ZIF-900	12.0	0.645	0.203	0.119	0.033	1.43
p -ZIF-950	8.5	0.562	0.113	0.263	0.062	2.23
p -ZIF-1000	4.7	0.414	0.255	0.294	0.037	1.38

采用电化学电容法测定了 p -ZIF 催化剂的电化学活性表面积(ECSA). CV 曲线及相应的平均电流密度随扫描速率的变化如图10 所示. 平均电流密度随扫描速率变化的曲线经线性拟合, 得到 p -ZIF-900、 p -ZIF-950 和 p -ZIF-1000 催化剂的ECSA 值分别为19.85、23.82 和14.41 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. 虽然 p -ZIF-1000 催化剂的比表面积最高, 但其ECSA 最小. 这可以归因于该催化剂 <1 nm 的微孔最多(图8 及表1), 不利于电解质的传质所致^[53]. 三个催化剂的ECSA 值顺序与0 V 时三者的 H_2O_2 分电流的变化一致. 这种相关性表明, p -ZIF 催化剂上催化2e-ORR 反应的活性位具有相同的性质, 而催化活性的差异仅在于活性位数量的不同.

3 结论

通过热解ZIF-8 制备的 p -ZIF 氮掺杂碳材料具有完整菱形十二面体形貌、高的比表面积及多级孔结构, 而且氮含量高. 热解温度对 p -ZIF 催化剂在2e-ORR 反应中的催化活性和选择性有显著影响. 其中950 $^{\circ}\text{C}$ 下热解得到的 p -ZIF-950 催化剂在酸性电解液中表现出良好的催化性能, 在0 V 时 H_2O_2 分电流可以达到0.184 mA. 在0~0.5 V 范围内, H_2O_2 选择性始终保持在80%以上, 最高可达89.2%. 加速耐久性测试及计时电流法均表明 p -ZIF-950 催化剂在酸性电解液中的催化活性能够长时间得到保持. p -ZIF 催化剂的孔径尺寸和石墨N 含量可能是影响其2e-ORR 催化性能的关键因素.

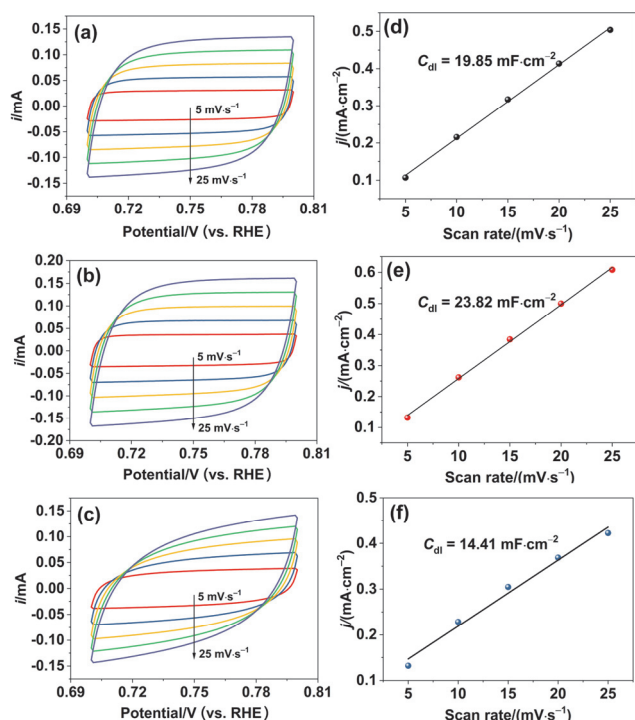


图 10 (a) *p*-ZIF-900, (c) *p*-ZIF-950, (e) *p*-ZIF-1000 催化剂在非法拉第范围内在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中不同扫描速率(5, 10, 15, 20, 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的 CV 谱. (b), (d), (f) 为相应的电流密度随扫描速率的变化曲线

Figure 10 Cyclic voltammograms in the non-Faradic potential region at varying scan rates of 5, 10, 15, 20, and 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in the N_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ electrolyte for the (a) *p*-ZIF-900, (c) *p*-ZIF-950, and (e) *p*-ZIF-1000 catalysts. (b), (d), and (f) are the corresponding plots of average current density vs. scan rate

4 实验部分

4.1 实验药品与材料

硝酸锌、2-甲基咪唑、甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸购自上海国药试剂有限公司, 高氯酸、5% Nafion、异丙醇购自 Sigma-Aldrich 公司.

4.2 催化剂制备

配制 A 液: $1.069 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 12 mL DMF 和 3 mL 甲醇的混合溶剂中; B 液: 1.161 g 2-甲基咪唑溶解于 8 mL DMF 和 2 mL 甲醇的混合溶剂中. 将 B 液倒入 A 液, 静置 24 h 后离心, 甲醇洗涤沉淀 3 次, 在 120°C 烘箱中干燥过夜, 得到白色 ZIF-8 粉末. 将 ZIF-8 置于管式炉中在氮气氛围下热解, 氮气流速 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 保持 3 h . 焙烧温度分别为 900°C 、 950°C 和 1000°C . 冷却至室温, 将得到的黑色粉末用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸洗涤 3 次, 再用去离子水洗涤至中性, 在 110°C 烘箱中干燥过夜. 所得催化剂记为 *p*-ZIF-900、*p*-ZIF-950 和 *p*-ZIF-1000.

4.3 催化剂表征及催化性能测试

X 射线衍射(XRD)在 Bruker 公司的 AXS D8 Ad-

vance 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 线为激发源. 比表面积(S_{BET})、孔容(V_{pore})和平均孔径(d_{pore})采用氮物理吸附方法在 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 Plus 型全自动比表面积和孔隙分布仪上测定. C、N、O 元素含量在 Elementar 公司的 UNICUBE 型元素分析仪上测定. X 射线光电子能谱(XPS)在 Thermo Fisher Scientific 公司的 ESCALAB 250 Xi 型光电子能谱仪上采集. 拉曼光谱(Raman)在 Horiba 公司的 Jobin Yvon XploRA 型共焦拉曼光谱仪上采集. 透射电子显微镜(TEM)和能量色散 X 射线能谱分析(EDS)在 FEI 公司的 Tecnai G2S-Twin F20 型场发射扫描透射电子显微镜和 Oxford Instrument 公司的 X-Max 80T 型 EDS 探测器上进行.

采用电化学电容法测定催化剂的电化学活性表面积(ECSA). 在催化剂不发生氧化还原过程电位范围内, 采用循环伏安法(CV)测定电化学双层电容, 计算公式为:

$$C_{dl} = j_c/v$$

其中 C_{dl} 、 j_c 和 v 分别为催化剂的双层电容(单位 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)、充电电流密度(单位 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和扫描速率(单位 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). 具体测定步骤: 在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中, 以 5、10、15、20 和 $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率在 $0.70\sim 0.80 \text{ V}$ 之间进行扫描, 得到无氧化还原过程的 CV 曲线. 将测得的电流密度对扫描速率作图, 然后线性拟合得到 C_{dl} , 以 C_{dl} 代表 ECSA.

电催化剂浆液配制: 将 2 mg 催化剂与 0.3 mL 超纯水、 0.15 mL 异丙醇、 0.05 mL 5% Nafion 溶液混合, 超声分散 1 h . 取 $10 \mu\text{L}$ 滴于玻碳圆盘电极上, 室温自然干燥.

旋转环盘电极测试: 使用上海辰华仪器公司 CHI760E 型电化学工作站以及 PINE 公司 AFMSRCE 型旋转电极装置, 采用三电极体系对催化剂的 ORR 性能进行考察. 可逆氢电极(RHE)为参比电极, 石墨棒为对电极, 以载有催化剂的环盘电极为工作电极(玻碳盘面积 0.247 cm^2 , Pt 环面积 0.186 cm^2).

电催化测试前, 在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 电解液中以 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率在 $0\sim 1.2 \text{ V}$ 之间分别对玻碳盘电极和 Pt 环电极进行 20 次 CV 循环, 以获得稳定的 CV 谱图. 随后, 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 电解液中进行线性扫描伏安测试(LSV), 扫描速率 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电极转速 $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 电位范围 $1.0\sim 0 \text{ V}$. 在 LSV 测量期间, 从载有催化剂的圆盘电极测得总电流 i_D , Pt 环电极加 1.2 V 的恒电位以分解产生的 H_2O_2 , 测得电流为 i_R , 即 H_2O_2 分电流. H_2O_2 选择性和电子转移数 n 由下列公式计算得到:

$$\text{H}_2\text{O}_2\% = \frac{2}{1 + \frac{|N \times i_D|}{i_R}} \times 100$$

$$n = \frac{4|i_D|}{|i_D| + \frac{i_R}{N}}$$

上式中的 N 为 Pt 环电流收集效率(37%)。

在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 中进行催化剂的加速耐久性测试(ADT)。所用电极和催化剂负载量与 LSV 测试时相同, 电压范围 $0 \sim 1 \text{ V}$, 扫描速率 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 循环 3000 次。

稳定性测试采用计时电流法测定。在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 电解液中, 旋转圆盘电极(RDE, 0.196 cm^2)上催化剂的负载量 $200 \mu\text{g} \cdot \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$, 电位恒定在 0.1 V , 转速 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。每隔一定时间取出反应液, 与 $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 试剂络合后, 根据 Beer-Lambert 定律在 Shimadzu UV-1800 UV-Vis 分光光度计上测定 H_2O_2 浓度。

References

- Li, H. B.; Zheng, B.; Pan, Z. Y.; Zong, B. N.; Qiao, M. H. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2018**, *12*, 124.
- Siahrostami, S.; Verdager-Casadevall, A.; Karamad, M.; Deiana, D.; Malacrida, P.; Wickman, B.; Escudero-Escribano, M.; Paoli, E. A.; Frydendal, R.; Hansen, T. W.; Chorkendorff, I.; Stephens, I. E. L.; Rossmeisl, J. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 1137.
- Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962.
- Yang, S.; Verdager-Casadevall, A.; Arnarson, L.; Silviali, L.; Colic, V.; Frydendal, R.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Stephens, I. E. L. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4064.
- Freakley, S. J.; He, Q.; Harrhy, J. H.; Lu, L.; Crole, D. A.; Morgan, D. J.; Ntainjua, E. N.; Edwards, J. K.; Carley, A. F.; Borisevich, A. Y.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Science* **2016**, *351*, 965.
- Sun, Y. Y.; Li, S.; Jovanov, Z. P.; Bernsmeier, D.; Wang, H.; Paul, B.; Wang, X.; Kühl, S.; Strasser, P. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3388.
- Xia, C.; Xia, Y.; Zhu, P.; Fan, L.; Wang, H. T. *Science* **2019**, *366*, 226.
- Zhang, J.; Zhang, H.; Cheng, M. J.; Lu, Q. *Small* **2020**, *16*, 1902845.
- Yang, S.; Kim, J.; Tak, Y. J.; Soon, A.; Lee, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2058.
- Wang, Y. L.; Li, S. S.; Yang, X. H.; Xu, G. Y.; Zhu, Z. C.; Chen, P.; Li, S. Q. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 21329.
- Zhao, H. Y.; Shen, X. Q.; Chen, Y.; Zhang, S. N.; Gao, P.; Zhen, X. J.; Li, X. H.; Zhao, G. H. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6173.
- Sa, Y. J.; Kim, J. H.; Joo, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1100.
- Zhou, W.; Meng, X.; Gao, J.; Alshawabkeh, A. N. *Chemosphere* **2019**, *225*, 588.
- Tian, X.; Zhao, X.; Su, Y. Q.; Wang, L.; Wang, H.; Dang, D.; Chi, B.; Liu, H.; Hensen, E. J. M.; Lou, X. W.; Xia, B. Y. *Science* **2019**, *366*, 850.
- Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. *Science* **2009**, *323*, 760.
- Sun, Y. Y.; Sinev, I.; Ju, W.; Bergmann, A.; Drespe, S.; Kühl, S.; Spöri, C.; Schmies, H.; Wang, H.; Bernsmeier, D.; Paul, B.; Schmack, R.; Kraehnert, R.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2844.
- Jiang, Y.; Ni, P.; Chen, C.; Lu, Y.; Yang, P.; Kong, B.; Fisher, A.; Wang, X. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801909.
- Melchionna, M.; Fornasiero, P.; Prato, M. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1802920.
- Lu, X. Q.; Cao, S. F.; Wei, X. F.; Li, S. R.; Wei, S. X. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1001 (in Chinese). (鲁效庆, 曹守福, 魏晓飞, 李邵仁, 魏淑贤, 化学学报, **2020**, *78*, 1001.)
- Jia, N.; Yang, T.; Shi, S.; Chen, X.; An, Z.; Chen, Y.; Yin, S.; Chen, P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 2883.
- Pizzutillo, E.; Kasian, O.; Choi, C. H.; Cherevko, S.; Hutchings, G. J.; Mayrhofer, K. J. J.; Freakley, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *683*, 436.
- He, D. Q.; Zhong, L. J.; Gan, S. Y.; Xie, J. X.; Wang, W.; Liu, Z. B.; Guo, W.; Yang, X.; Niu, L. *Electrochim. Acta* **2021**, *371*, 137721.
- Xi, J.; Yang, S.; Silviali, L.; Cao, S.; Liu, P.; Chen, Q.; Zhao, Y.; Sun, H.; Hansen, J. N.; Haraldsted, J. B.; Kibsgaard, J.; Rossmeisl, J.; Bals, S.; Wang, S.; Chorkendorff, I. *J. Catal.* **2021**, *393*, 313.
- Shen, R. G.; Chen, W. X.; Peng, Q.; Lu, S. Q.; Zheng, L. R.; Cao, X.; Wang, Y.; Zhu, W.; Zhang, J. T.; Zhuang, Z. B.; Chen, C.; Wang, D. G.; Li, Y. D. *Chem* **2019**, *5*, 2099.
- Gao, J. J.; Yang, H. B.; Huang, X.; Hung, S. F.; Cai, W. Z.; Jia, C. M.; Miao, S.; Chen, H. M.; Yang, X. F.; Huang, Y. Q.; Zhang, T.; Liu, B. *Chem* **2020**, *6*, 658.
- Jiang, K.; Back, S.; Akey, A. J.; Xia, C.; Hu, Y. F.; Liang, W. T.; Schaak, D.; Stavitski, E.; Nørskov, J. K.; Siahrostami, S.; Wang, H. T. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3997.
- Sun, Y.; Silviali, L.; Sahraie, N. R.; Ju, W.; Li, J.; Zitolo, A.; Li, S.; Bagger, A.; Arnarson, L.; Wang, X.; Moeller, T.; Bernsmeier, D.; Rossmeisl, J.; Jaouen, F.; Strasser, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12372.
- Perazzolo, V.; Durante, C.; Pilot, R.; Paduano, A.; Zheng, J.; Rizzi, G. A.; Martucci, A.; Granozzi, G.; Gennaro, A. *Carbon* **2015**, *95*, 949.
- Hasché, F.; Oezaslan, M.; Strasser, P.; Fellingner, T. *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 251.
- Xia, Y.; Zhao, X. H.; Xia, C.; Wu, Z. Y.; Zhu, P.; Kim, J. Y.; Bai, X. W.; Gao, G. H.; Hu, Y. F.; Zhong, J.; Liu, Y. Y.; Wang, H. T. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4225.
- Chen, S. Y.; Luo, T.; Chen, K. J.; Lin, Y. Y.; Fu, J. W.; Liu, K.; Cai, C.; Wang, Q. Y.; Li, H. J. W.; Li, X. Q.; Hu, J. H.; Li, H. M.; Zhu, M. S.; Liu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16607.
- Xu, Z. H.; Shen, L. M.; Wu, Q.; Sun, T.; Xu, Y. Y.; Li, D. Q.; Du, L. Y.; Yang, L. J.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 793 (in Chinese). (许智慧, 沈丽明, 吴强, 孙涛, 徐宇洋, 黎睦勤, 杜玲玉, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2015**, *73*, 793.)
- Qin, M. C.; Fan, S. Y.; Wang, L.; Gan, G. Q.; Wang, X. Y.; Cheng, J.; Hao, Z. P.; Li, X. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *562*, 540.
- Chen, S. C.; Chen, Z. H.; Siahrostami, S.; Higgins, D.; Nordlund, D.; Sokaras, D.; Kim, T. R.; Liu, Y. Z.; Yan, X. Z.; Nilsson, E.; Sinclair, R.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Bao, Z. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7851.
- Han, G. F.; Li, F.; Zou, W.; Karamad, M.; Jeon, J. P.; Kim, S. W.; Kim, S. J.; Bu, Y. F.; Fu, Z. P.; Lu, Y. L.; Siahrostami, S.; Baek, J. B. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 7293.
- Zhao, K.; Su, Y.; Quan, X.; Liu, Y. M.; Chen, S.; Yu, H. T. *J. Catal.* **2018**, *357*, 118.
- Dong, K.; Liang, J.; Wang, Y. Y.; Xu, Z. Q.; Liu, Q.; Luo, Y. L.; Li, T. S.; Li, L.; Shi, X. F.; Asiri, A. M.; Li, Q.; Ma, D. M.; Sun, X. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10583.
- Fellinger, T.; Hasché, F.; Strasser, P.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4072.
- Zhou, Y.; Chen, G.; Zhang, J. J. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 20849.
- Zhang, L. J.; Su, Z. X.; Jiang, F. L.; Yang, L. L.; Qian, J. J.; Zhou, Y. F.; Li, W. M.; Hong, M. C. *Nanoscale* **2014**, *6*, 6590.
- Guo, W. J.; Yu, J.; Dai, Z.; Hou, W. Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1203 (in Chinese). (郭文娟, 于洁, 代昭, 侯伟钊, 化学学报, **2019**, *77*, 1203.)
- Liu, Y.; Quan, X.; Fan, X.; Wang, H.; Chen, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6837.
- Sun, Y. H.; Qi, Y. X.; Shen, Y.; Jing, C. J.; Chen, X. X.; Wang, X. X. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 147 (in Chinese). (孙延慧, 齐有嘯, 申优, 井翠洁, 陈笑笑, 王新星, 化学学报, **2020**, *78*, 147.)
- Kaneti, Y. V.; Dutta, S.; Hossain, M. S. A.; Shiddiky, M. J. A.; Tung, K. L.; Shieh, F. K.; Tsung, C. K.; Wu, K. C. W.; Yamauchi, Y. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700213.
- Stanczyk, K.; Dziembaj, R.; Piwowarska, Z.; Witkowski, S. *Carbon* **1995**, *33*, 1383.
- Amali, A. J.; Sun, J. K.; Xu, Q. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1519.
- Wei, S. J.; Li, A.; Liu, J. C.; Chen, W. X.; Gong, Y.; Zhang, Q. H.; Cheong, W. C.; Wang, Y.; Zheng, L. R.; Xiao, H.; Chen, C.; Wang, D. S.; Peng, Q.; Gu, L.; Han, X. D.; Li, J.; Li, Y. D. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 856.
- Lu, Z.; Chen, G.; Siahrostami, S.; Chen, Z.; Liu, K.; Xie, J.; Liao, L.; Wu, T.; Lin, D.; Liu, Y.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K.; Cui, Y. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 156.
- Perazzolo, V.; Daniel, G.; Brandiele, R.; Picelli, L.; Rizzi, G. A.; Isse,

- A. A.; Durante, C. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1002.
- [50] Zhang, P.; Sun, F.; Xiang, Z. H.; Shen, Z. G.; Yun, J.; Cao, D. P. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 442.
- [51] Gu, D. G.; Wang, F. F.; Yan, K.; Ma, R. G.; Wang, J. C. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1951.
- [52] Li, L. Q.; Tang, C.; Zheng, Y.; Xia, B. Q.; Zhou, X. L.; Xu, H. L.; Qiao, S. Z. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000789.
- [53] Chen, S. C.; Chen, Z. H.; Siahrostami, S.; Kim, T. R.; Nordlund, D.; Sokaras, D.; Nowak, S.; To, J. W. F.; Higgins, D.; Sinclair, R.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Bao, Z. N. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 311.
- [54] Park, J.; Nabaee, Y.; Hayakawa, T.; Kakimoto, M. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3749.
- [55] Iglesias, D.; Giuliani, A.; Melchionna, M.; Marchesan, S.; Criado, A.; Nasi, L.; Bevilacqua, M.; Tavagnacco, C.; Vizza, F.; Prato, M.; Fornasiero, P. *Chem* **2018**, *4*, 106.
- [56] Zhang, J. Y.; Zhang, G.; Jin, S. Y.; Zhou, Y. J.; Ji, Q. H.; Lan, H. C.; Liu, H. J.; Qu, J. H. *Carbon* **2020**, *163*, 154.
- [57] Contreras, E.; Dominguez, D.; Tiznado, H.; Guerrero-Sanchez, J.; Takeuchi, N.; Alonso-Nunez, G.; Contreras, O. E.; Oropeza-Guzman, M. T.; Romo-Herrera, J. M. *Nanoscale* **2019**, *11*, 2829.

(Cheng, B.)