

高稳定二维联咔唑 sp^2 碳共轭共价有机框架材料用于高效电催化氧还原^{*}

刘建川 李翠艳 刘耀祖 王钰杰^{*} 方千荣^{*}

(吉林大学化学学院 无机合成与制备化学国家重点实验室 长春 130012)

摘要 化石燃料的过度消耗和环境污染已成为全球面临的主要问题, 如何合理开发利用新能源成为我国能源战略中的主要目标. 新型能量转换技术是促进新能源发展的关键. 目前, 以金属-空气电池、燃料电池等为主导的新型清洁电化学能量转换技术在转换效率、经济性等方面均取得了重大突破, 极具产业化应用前景. 开发高效、稳定、低成本的电化学催化剂是促进清洁能源转换装置发展的关键. 在此, 报道了一种基于联咔唑构筑单元合成的高稳定 sp^2 键型的共价有机框架材料(JUC-557)用于燃料电池阴极氧还原反应(ORR). 该材料具有高比表面积、高稳定性等优点, 同时也表现出高效的 ORR 催化性能和组装锌-空电池的应用潜力. 此外, 该材料相比于贵金属催化剂, 也具有低成本、低污染、结构明确、原子和结构精度可控等优势. 本研究为构建异质原子高效非金属电催化剂提供了一种新思路.

关键词 多孔材料; 共价有机框架; 电催化; 氧化还原; 非金属催化剂

Highly-Stable Two-Dimensional Bicarbazole-based sp^2 -Carbon-conjugated Covalent Organic Framework for Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction^{*}

Liu, Jianchuan Li, Cuiyan Liu, Yaozu Wang, Yujie^{*} Fang, Qianrong^{*}

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract With the extensive utilization of fossil fuels in industrial development, the energy crisis and environmental issues have become crucial challenges for current scientific development. The development of sustainable and clean energy is of great importance for sustainable human progress. Fuel and metal-air batteries have emerged as promising alternatives to fossil fuels, providing environmentally friendly and sustainable clean energy. Improving the efficiency of the oxygen reduction reaction (ORR) is crucial for energy generation and storage processes of batteries. Therefore, the development of efficient and stable ORR electrocatalysts is a key task to improve battery performance. Noble metal-based materials are known for their excellent ORR catalytic performance, but their high cost and instability have limited their applications. Hence, it is essential to develop low-cost, low-pollution, and high-efficiency electrocatalysts as noble metal-based alternatives. Transition-metal (TM)-based materials, metal alloys, and metal-free carbon nanomaterials have been reported as alternatives, but their properties are not as good as those of noble metal-based materials. In addition, their complex processes and difficult-to-identify active sites make it challenging to elucidate the intrinsic mechanisms. Rational design and precise synthesis of electrochemical catalysts are critical strategies. Covalent organic frameworks (COFs) have several advantages, including high crystallinity, high specific surface area, high stability, and regular pore channels. Besides, the construction of COFs has the advantages of pre-design and precise synthesis. Reasonable design and construction unit is an important strategy to realize the functional application of COFs materials. Many new products with structural characteristics have been reported since the introduction of COFs, and they have demonstrated excellent performance in several fields. In this study, we investigated the application of a highly stable sp^2 -carbon-linked COF (JUC-557) based on a bicarbazole building block for electrocatalytic oxygen reduction. We performed various characterizations of JUC-557, which demonstrated its high crystallinity, high specific surface area (870.64 m²/g), and regular structure. Moreover, JUC-557 exhibited excellent thermal and chemical stability. In the ORR performance test, JUC-557 showed good ORR catalytic performance, with an onset potential of 0.80 V vs. RHE, a half-wave potential of 0.68 V vs. RHE, a Tafel slope of only 62.20 mA·cm⁻², and a C_{dl} of 5.79 mF·cm⁻². Moreover, the Zn-air battery assembled with JUC-557 as an air-cathode electrode catalyst has a stable open-circuit voltage of 1.29 V and can easily light

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: wyujie@jlu.edu.cn; qrfang@jlu.edu.cn

Received April 13, 2023; published June 9, 2023.

Project supported by the National Key R&D Program of China (Nos. 2022YFB3704900, 2021YFF0500500), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22025504, 21621001, 22105082) and the SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing.

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家重点研发计划(Nos. 2022YFB3704900, 2021YFF0500500)、国家自然科学基金(Nos. 22025504, 21621001 和 22105082)以及中石化石油化工科学研究院资助.

up the “COF” LED board. In conclusion, the rational construction of COFs as ORR catalysts has great potential in energy device application.

Keywords porous materials; covalent organic frameworks; electrocatalyst; oxidation reduction; metal-free catalyst

1 引言

随着当今的工业发展迅速,严重依赖矿物燃料造成的能源危机和环境污染日益严重^[1]. 倡导绿色化学,开发清洁能源,寻求可持续发展成为当今时代的迫切需求^[2-4]. 燃料和金属空气电池因其环保、可持续、可再生等优点,成为了化石燃料的最佳替代品而被广泛研究^[5]. 氧还原反应(ORR)在燃料电池和金属空气电池等能源生成和存储过程中至关重要^[6]. 目前,已报道的贵金属基催化剂已经实现了很高效的性能,铂基材料已作为商用 ORR 催化剂被广泛应用^[7-11]. 但贵金属基材料的金属丰度低、高成本、不稳定性以及对环境的二次污染限制了其应用的发展^[12]. 构建高效、稳定、低成本、低污染的非金属 ORR 电催化剂替代贵金属基催化剂是 ORR 研究的热点^[2,13].

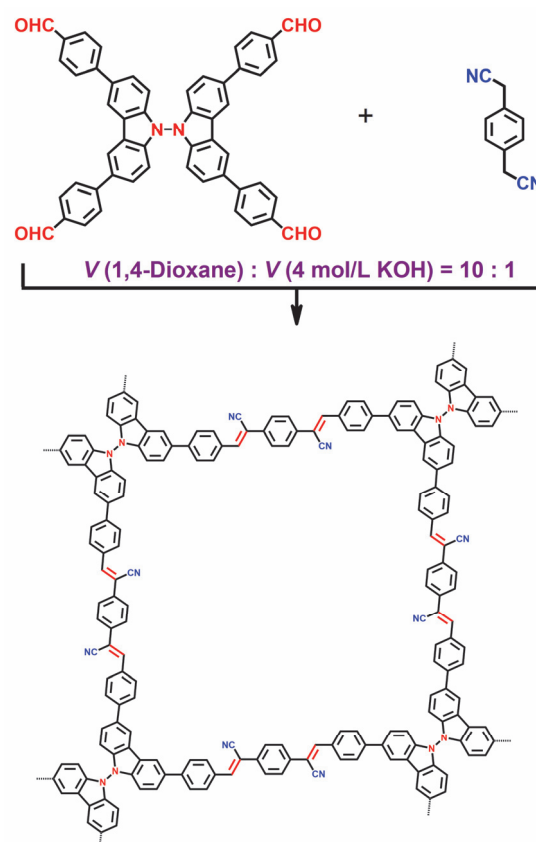
共价有机框架材料(COFs)是一类由轻元素组成的有机构建模块通过共价键连接而成的新型多孔结晶框架材料. 自 2005 年 Yaghi 课题组^[14]报道首例 COFs 至今,COFs 材料的开发和功能化一直都是科学前沿热点领域. COFs 材料具有结构规则、结晶度好、高比表面积、可调孔径等特点,使得其在能量存储^[15-17]、气体存储和分离^[18-20]、药物递送^[21-23]、传感^[24-26]、质子传导性^[27-28]和催化^[29-34]等方面表现出优异的性能. 此外,COFs 结构预先设计的灵活性,有利于定向合成特定功能化的构筑单元^[35-36]. 对于 ORR 催化剂的设计策略上,可以通过选择合适的构筑单元,实现异质原子或电化学活性位点控制以提升材料的催化活性^[37-40].

基于上述 COFs 材料的优势,我们选择本课题组前期工作所报道的一种基于联吡啶构筑单元合成的高稳定性 sp^2 键型的 COF (JUC-557)^[41],探究其 ORR 催化性能. 合成策略如 Scheme 1. 该材料的高稳定性能够为其在复杂溶液催化体系维持原有骨架,同时联吡啶构筑单元实现了 N 掺杂特性,为实现其高效的 ORR 催化活性提供可能.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

通过粉末 X 射线衍射(PXRD)技术对 JUC-557 的结晶度进行表征,并且用 Materials Studios 8.0 软件对 JUC-557 晶胞结构进行模拟和精修^[42]. 如图 1 所示,对 PXRD 实验值精修后, JUC-557 在 $2\theta=3.30^\circ$, 4.82° , 6.58° , 9.87° 时的峰值分别对应于(110)、(120)、(220)、(330)晶面. JUC-557 的模拟晶胞参数为 $a=3.51251$ nm, $b=4.18519$ nm, $c=0.40831$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; 精修后



图式 1 JUC-557 的合成策略

Scheme 1 Synthesis strategy of JUC-557

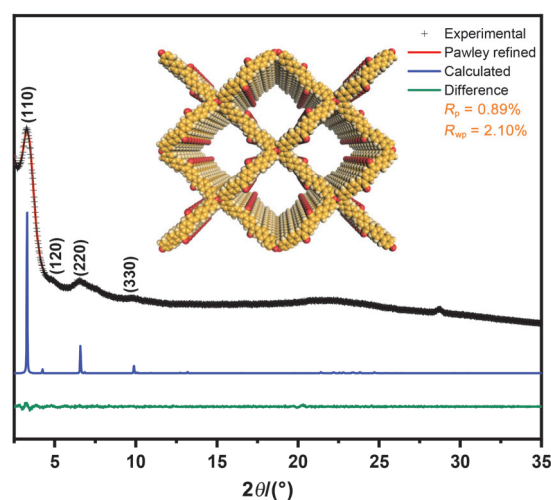


图 1 JUC-557 的 PXRD (黑色: 实验值; 红色: Pawley 精修数据; 蓝色: 模拟值; 绿色: 误差范围; 黄色插图: JUC-557 的模拟结构)

Figure 1 PXRD of JUC-557 (Black: Experimental value; Red: Pawley refined value; Blue: Calculated value; green: Difference; Yellow illustration: Simulated structure of JUC-557)

的 JUC-557 的晶胞参数为 $a=3.50819$ nm, $b=4.18010$ nm, $c=0.40956$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $R_p=0.89\%$, $R_{wp}=2.10\%$. 实验表征的结果和理论模拟的数据相吻合, 图 1 插图展示了 JUC-557 的孔道和框架结构.

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征揭示了 JUC-557 的成键特征. 从图 2a 可见 JUC-557 在 2214 cm^{-1} 处出现的新的伸缩振动峰, 属于侧链氰基(CN)的特征峰; 在 3027 cm^{-1} 处发现了新的伸缩振动峰属于 $\text{C}=\text{CH}$ 的信号, 有力地证明了 $\text{C}=\text{C}$ 键的形成. 为进一步佐证 JUC-557 的成功合成, 我们对该材料进行了固态 ^{13}C 交叉极化魔角旋转核磁共振(^{13}C NMR)的表征和分析. 从图 2b 中可以观察到在化学位移为 δ 108.1 和 141.9 时的典型 $\text{C}=\text{C}$ 信号组合峰, 以及化学位移为 δ 117.5 的 CN 信号峰. 表明了 JUC-557 的成功合成.

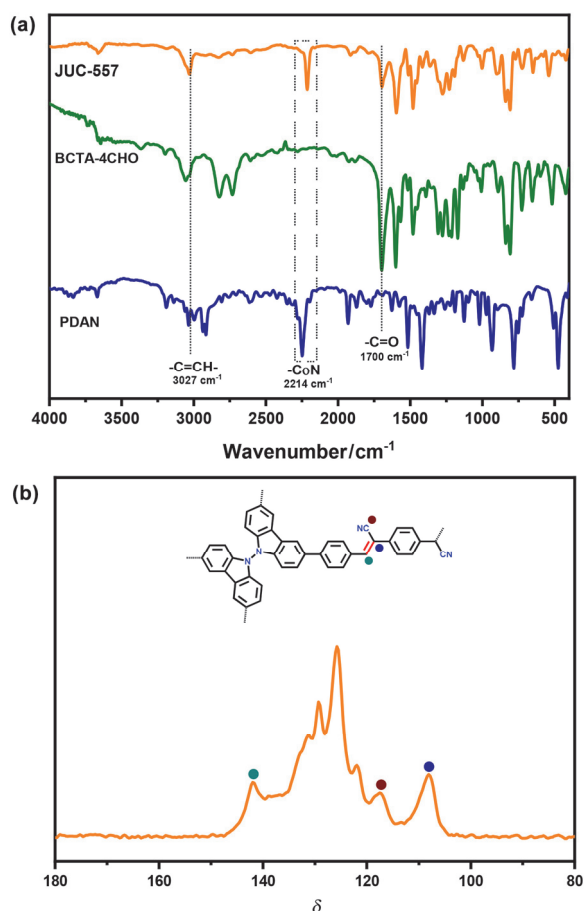


图 2 JUC-557 的(a) FT-IR 谱图和(b)固态 ^{13}C NMR 谱图
Figure 2 (a) FT-IR and (b) solid-state ^{13}C NMR spectra of JUC-557

通过扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对 JUC-557 的形貌进行了表征. 如图 3a 所示, SEM 图像显示了 JUC-557 堆积的弯曲棒状. 图 3b 所见的 TEM 图像显示了该结构层层堆积的现象, 揭示了其二维层状结构的特性.

为了探究 JUC-557 的比表面积和孔隙率特征, 在 77 K 条件下对该材料进行了氮气吸附和脱附等温线测试.

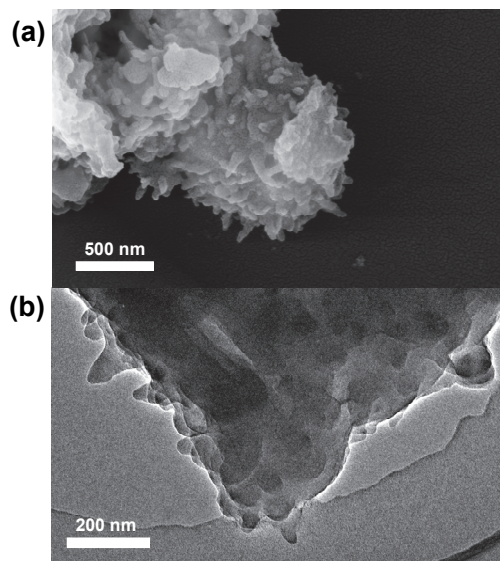


图 3 JUC-557 的(a) SEM 图像和(b) TEM 图像
Figure 3 (a) SEM image and (b) TEM image of JUC-557

如图 4a 所示, JUC-557 在气体压力 p/p_0 低于 0.05 时表现为气体的急剧吸收特征, 这揭示了其微孔的性质. 如图 4b, 通过非局域密度泛函理论(NLDFT)估算的孔径分布, 结果显示 JUC-557 的孔径约为 1.35 nm, 孔隙率与氮气吸脱附等温线特征相吻合. 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算所得到的 JUC-557 的比表面积为 $870.64\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔体积在相对压力 p/p_0 为 0.99 时计算得到为 $0.622\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 这些结果表明 JUC-557 具有较高的比表面积和均一的孔道结构.

值得注意的是, JUC-557 具有优异的热稳定性. 如图 4c 为该材料的热重分析(TGA)曲线, 可以观察到在 800°C 的高温下, JUC-557 仅有 25.17% 的质量损失. 进一步探究其化学稳定性, 将该材料分别浸泡在沸水、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAC)、12 mol/L HCl 和 14 mol/L NaOH 溶液 24 h 后进行 PXRD 表征, 由图 4d 可以看出材料依旧能够保持良好的结晶度. 由此可知, 该材料不仅具有优异的热稳定性, 还具有较好的抗酸碱及有机溶剂的化学稳定性, 为拓展该材料在催化领域的应用提供了保障和可能.

2.2 电化学性能

依托 JUC-557 的高化学稳定性和联吡啶基的 N 掺杂特性, 更深入地探究其用于 ORR 的电催化活性. 使用典型的三电极体系在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解质中评估 JUC-557 的催化活性. 如图 5a, 样品在转速为 1600 r/min 下的线性扫描伏安法(LSV)曲线显示出起始电势(E_{onset})和半波电势($E_{\text{half-wave}}$)分别为 0.80 V vs. RHE 和 0.68 V vs. RHE, 表现出较好的电催化活性. 图 5b 展示了在 225、400、625、900 和 1600 r/min 不同转速下的 LSV 曲线, 在 1600 r/min 转速下, 极限电流密度为

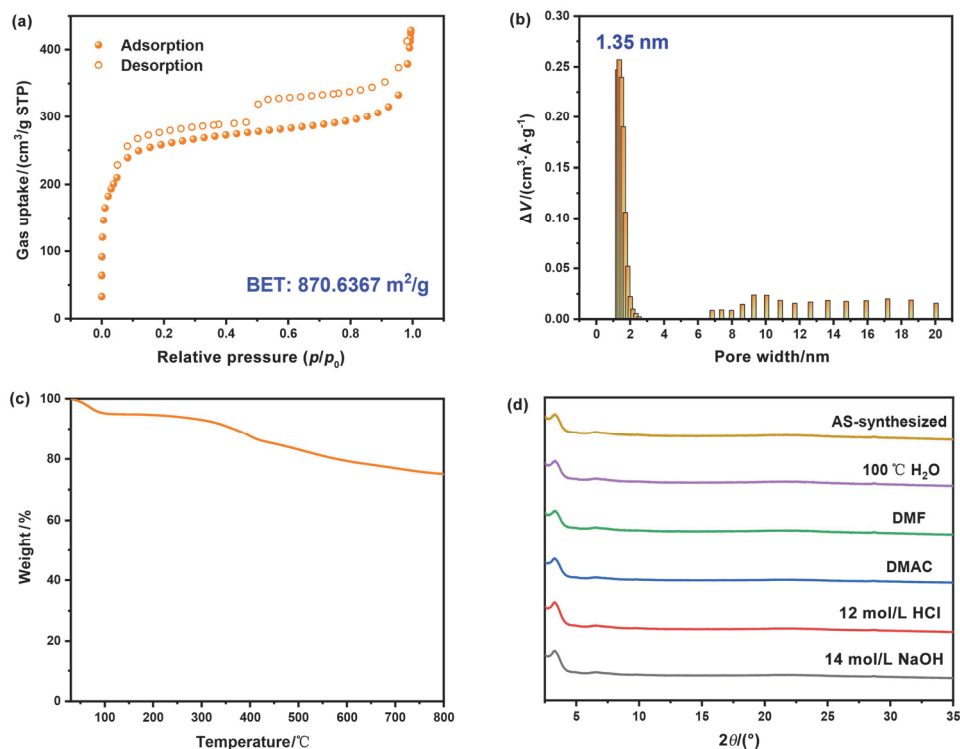


图4 JUC-557的(a) 77 K条件下氮气吸附-脱附等温曲线; (b)孔径分布图; (c)热重曲线; (d)酸、碱和有机试剂处理后的PXRD对比图

Figure 4 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm curves at 77 K; (b) the pore-size distribution of JUC-557; (c) TGA curve; (d) comparison of the PXRD patterns after treatment in different solvents of JUC-557

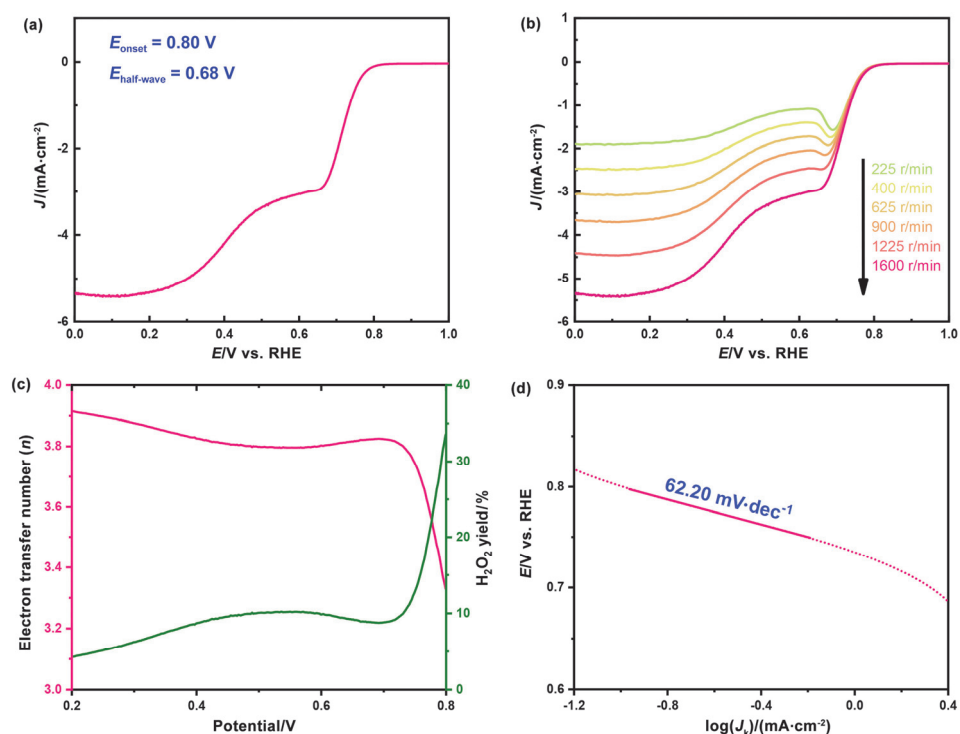


图5 JUC-557的(a) 1600 r/min下线性扫描伏安曲线; (b)不同转速下线性扫描伏安曲线; (c) H_2O_2 产率和转移电子数; (d)塔菲尔斜率曲线

Figure 5 (a) LSV curve at 1600 r/min; (b) LSV curves at different speeds; (c) the H_2O_2 yield and the electron transfer numbers; (d) Tafel plots of JUC-557

$5.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 此外, 根据旋转圆盘电极(RRDE)测量以获得 H_2O_2 产率和转移电子数. 如图 5c 所示, 在 0.2 至 0.8 V 的电位范围下 H_2O_2 的产率为 4.29%至 34.2%, 稳定电流密度下维持着 10%的 H_2O_2 产率, 并且相应的转

移电子数(n)为 3.91 至 3.31. 此结果表明, 该催化过程在 0.6~0.8 V 电压范围下存在发生二电子转移途径, 而在稳态极限电流下接近四电子转移路径. 图 5d 显示了 JUC-557 具有较低的塔菲尔斜率(Tafel slopes, 仅为

62.20 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), 表明 JUC-557 具有较快的催化动力学。

用电化学双层电容(C_{dl})对制备的样品进行电化学活性表面积(ECSA)测定。图 6a 为在不同扫描速率(10、20、40、60、80 和 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的循环伏安曲线(CV)。取 0.145 V vs. RHE 电势下的电流密度和扫描速率作图得到 JUC-557 的 C_{dl} 为 5.79 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 6b)。为了进一步探究所制备的 COFs 的本征活性, 假设联吡唑构筑单元中的 N 原子为活性中心, 选取 0.7 V vs RHE 电势的电流密度通过公式推导得到翻转频率(TOF)为 0.0036 s^{-1} 。此外, JUC-557 的质量活性为 2.71 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 6c)。这些结果均可表明, JUC-557 表现出较高效的 ORR 催化性能。

2.3 稳定性测试

基于上述对 JUC-557 的 ORR 催化性能探究, 进一步对催化剂在 0.1 mol/L KOH 电解液的电流稳定性进行测试。在恒电位 0.7 V vs. RHE 下进行 i - t 测试, 发现其在

长达 20000 s 的测试时间过后电流密度损失较低, 仍然能够维持 91.6% 的电流密度, 证明 JUC-557 催化剂具有良好的催化稳定性(图 6d)。

由于燃料电池中存在甲醇渗透效应, 所以进一步对 JUC-557 进行了甲醇耐受性测试。在催化剂稳定运行 150 s 后向电解液中滴入一滴甲醇溶液, 观察到 JUC-557 的电流密度存在一点程度的电流衰减后又大致恢复, 表明 JUC-557 具有较好的甲醇耐受性。综上所述, JUC-557 作为 ORR 催化剂在甲醇燃料电池中具有巨大的应用潜力(图 6e)。

2.4 锌-空电池性能测试

基于 JUC-557 优异的 ORR 催化性能, 以及其具有良好的催化稳定性和甲醇耐受性。我们将 JUC-557 涂覆在碳纸上作为空气阴极催化剂, 将锌片作为阳极, 自制组装锌-空电池(ZAB), 以评估其在能源器件领域中的

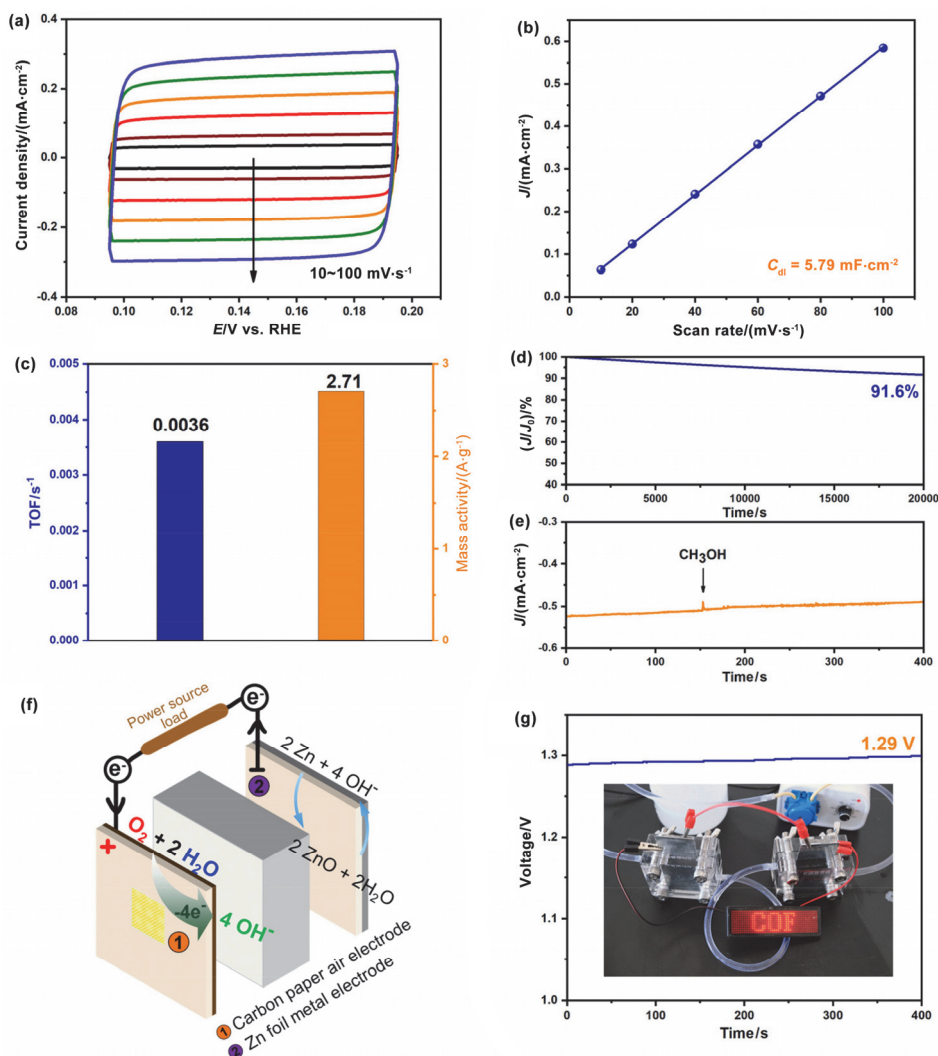


图 6 JUC-557 的(a)不同扫速下的循环伏安曲线; (b)电化学双层电容; (c)翻转频率和质量活性; (d) JUC-557 在 0.7 V (vs. RHE)下的长期稳定性测试; (e)电流-时间曲线; (f)自制锌-空电池示意图; (g)开路电压和基于 JUC-557 的 ZAB 点亮“COF”LED 显示屏的照片

Figure 6 (a) CV curves at different scanning speeds; (b) C_{dl} ; (c) TOF and mass activity; (d) long-term stability test; (e) current-time curve of JUC-557 at 0.7 V (vs. RHE); (f) a schematic diagram of the homemade ZAB; (g) the open circuit voltage and the photograph of a “COF” LED screen powered by series JUC-557 ZAB

应用潜力(图 6f). 如图 6g 所示, 自制 JUC-557 的 ZAB 能够保持 1.29 V 的稳定开路电压(OCV). 此外, 将两个 JUC-557 的 ZAB 串联能够成功点亮标有“COF”字样的 LED 显示屏, 进一步证明了其在能源器件领域的巨大潜力.

3 结论

综上所述, 我们报道了基于联吡唑构筑单元合成的 sp^2 COF (JUC-557) 在电催化氧化还原反应中的应用. 该材料具有 $870.64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 高化学稳定性和热稳定性, 同时基于联吡唑构筑单元基团 N 掺杂的特性, 该材料在电催化 ORR 反应中表现出优异的性能 ($E_{\text{onset}} = 0.80 \text{ V vs. RHE}$, $E_{\text{half-wave}} = 0.68 \text{ V vs. RHE}$, Tafel slopes 仅为 $62.20 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 以及 C_{dl} 为 $5.79 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$). 此外, JUC-557 具有良好的催化稳定性和甲醇耐受性, 在燃料电池中的应用潜力巨大. 我们将 JUC-557 作为空气阴极电极催化剂组装的锌-空电池具有 1.29 V 的稳定开路电压, 并且能够轻松点亮“COF”LED 灯板. 这项研究为未来开发低成本、低污染、高性能的非金属催化剂策略提供了更多的理论基础和材料支撑.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

1,4-苯二乙腈(纯度 98.0%)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; 氢氧化钾(纯度 95.0%)购自阿拉丁试剂有限公司; 无水 1,4-二氧六环(纯度 99.7%), 安耐吉化学; 丙酮、甲醇、乙醇、二氯甲烷、四氢呋喃购自天津市大茂化学试剂公司; 盐酸(AR)购自广东广试试剂科技有限公司; BCTB-4CHO 由文献所提供的方法所合成^[43].

Empyrean DY01610 粉末 X 射线衍射仪(PXRD, 荷兰 PANalytical); Bruker AV-400 核磁共振氢谱仪(^1H NMR, 瑞士 Bruker); Bruker AV 500 型核磁共振波谱仪(^{13}C NMR, 瑞士 Bruker); IRtracer-100 原位红外光谱仪(IR, 日本 Shimadzu); DTG-60 型差热重分析系统(DTA-TG, 日本 Shimadzu); JEOL JSM-6700F 扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社); JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社); Autosorb-iQ3 自动化气体吸附分析仪(美国康塔); CHI 760E 电化学工作站(上海辰华).

4.2 JUC-557 合成过程

4.2.1 3,3,6,6-四溴-9,9-联吡唑(BC-4Br)合成

按文献报道方法稍加修改^[43]. 在 50°C 下将 KMnO_4 (2.92 g, 90.0 mmol) 添加到 3,6-二溴吡唑(2.00 g, 30.0 mmol) 的丙酮(40.0 mL)溶液中. 然后通过加入蒸馏水(100.0 mL)将溶液水解. 用二氯甲烷萃取混合物并蒸发溶剂. 残留物用甲醇洗涤, 得到 BC-4Br (产率 71%). ^1H

NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.27 (d, $J=1.7 \text{ Hz}$, 4H), 7.47 (dd, $J=1.8, 8.5 \text{ Hz}$, 4H), 6.75 (d, $J=8.5 \text{ Hz}$, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 139.31 (CN), 131.19 (CH), 124.81 (CH), 123.30 (CBr), 115.41 (C), 110.59 (CH).

4.2.2 4,4,4,4-([9,9-联吡唑]-3,3,6,6-四基)四苯甲醛(BCTB-4CHO)合成

按文献报道方法稍加修改^[43]. 将 BC-4Br (1.00 g, 1.54 mmol), 4-甲酰基苯硼酸(1.85 g, 12.3 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (90.0 mg, 0.0780 mmol) 和 K_2CO_3 (2.13 g, 15.4 mmol) 加入到双颈烧瓶中并经受真空 15 min. 添加二氧六环(50.0 mL)和 H_2O (8.0 mL), 然后将混合物在 100°C 下加热 48 h. 将溶液倒入装有冰块和 H_2O 的搅拌烧杯中. 通过抽滤分离固体, 转移到烧杯中, 并用少量甲醇处理; 将混合物加热至沸腾, 然后将溶液超声处理 15 min. 通过抽滤分离不溶解的固体, 转移至烧杯中, 并用少量二氯甲烷处理; 加热至沸腾, 然后超声处理 15 min. 抽滤后, 将不溶固体在烘箱中干燥 24 h, 得到灰色固体(产率, 90%). ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 10.06 (d, $J=6 \text{ Hz}$, 4H), 9.06 (s, 4H), 8.015 (d, $J=9 \text{ Hz}$, 16H), 7.761 (d, $J=8.5 \text{ Hz}$, 4H), 6.92 (d, $J=500 \text{ Hz}$, 4H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 25°C , 125 MHz) δ : 193.80, 146.86, 140.58, 135.5, 133.48, 130.85, 128.01, 127.24, 123.36, 121.3, 110.02.

4.2.3 JUC-557 合成过程

按文献所报道的方法^[41]. 将 BCTB-4CHO (37.4 mg, 0.05 mmol) 和 1,4-苯二乙腈(31.2 mg, 0.1 mmol) 混合研磨均匀后加入到玻璃管中, 并向管中加入 1.0 mL 二氧六环和 0.1 mL 4 mol/L KOH 催化剂, 使用冷冻/泵送/解冻循环脱气三次. 通过火焰密封管并在 120°C 下加热 5 天. 冷却至室温后, 打开管, 滤出沉淀物, 用四氢呋喃索氏提取洗涤 24 h. 洗涤完后的固体在 100°C 下真空干燥过夜可得到黄色粉末状 JUC-557 (48.7 mg, 产率 71%).

4.3 Materials Studio 结构模拟

通过 Materials Studio 8.0 软件对 JUC-557 的结构进行模拟^[42]. 具体步骤先选择“Build”板块进行构筑结构晶胞, 空间群设为 C222, 将 JUC-557 的骨架添加到晶胞后, 选择“Modules”板块的“Forcite”, 选择分子动力学能量最小化原理进行优化, 对优化完的晶胞结构选择“Reflex”板块得到模拟结构, 同时也可 Pawley 精修得到最佳晶胞参数.

4.4 电催化氧化还原实验过程

配置 0.1 mol/L KOH 溶液测定 JUC-557 的电催化 ORR 活性. 将 3 mg 催化剂粉末和 3 mg 乙炔黑混合并充分研磨, 再向混合粉末加入 375 μL H_2O 、125 μL 乙醇和 50 μL 5% (w) Nafion 溶液混合, 制备催化剂 ink 溶液, 并在超声浴中超声 1 h 使催化剂粉末分散均匀.

在室温的条件下, 选用石墨棒对电极、Ag/AgCl 参比电极和 RRDE 工作电极于电解槽中构建三电极体系. 通入 30 min 的 O₂ 使体系达到饱和状态, 将 10 μL 溶液滴加到工作电极上晾干成膜后安装在 RRDE 装置上, 在 CHI 760 E 电化学工作站上测试催化剂 ORR 性能.

在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中进行线性扫描伏安法(LSV)测试, 扫描速率为 10 mV·s⁻¹, 电极转速不同(分别为 225、400、625、900、1025 和 1600 r/min). 在相同条件下, 在不同扫描速度(分别为 10、20、40、60、80 和 100 mV·s⁻¹)下进行循环伏安法(CV)测试.

将 60 μL ink 溶液滴加到旋转环盘电极上, 在环境条件下进行干燥, 以备测试双氧水产率. 在测试之前通入 30 min 的 O₂ 使体系达到饱和状态. 选用石墨棒对电极、Ag/AgCl 参比电极和 RRDE 工作电极于电解槽中构建三电极体系. 在 CHI 760 E 电化学工作站上进行线性扫描伏安法(LSV)测试.

根据以下公式计算转移电子数(n)值:

$$n = (4 \times I_d) / (I_d + I_r / N)$$

$$H_2O_2(\%) = 200 \times (I_r / N) / (I_d + I_r / N) \times 100\%$$

其中 I_d 是盘电流, I_r 是环电流, N 是环收集效率(38.6%).

在 CHI 760 E 电化学工作站上, 在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中, 通过测量催化剂在恒电位(0.7 V vs RHE)和恒转速 1600 r/min 下的电流变化来进行长期稳定性测试. 甲醇耐受性试验通过计时电流法进行在 0.7 V vs. RHE 下在 1600 r/min 的旋转速度下测量(在 150 s 下将甲醇滴入电解质中).

根据以下公式计算转换频率(TOF)值:

$$TOF = (J \times A) / (4 \times F \times n)$$

其中 J 是恒定电位(0.7 V vs. RHE)下的电流密度, A 是电极表面积(0.0707 cm²), 数字 4 表示 4 个电子/mol O₂, F 是法拉第常数(96485.3 C·mol⁻¹), n 表示样品中联咪唑 N 原子的摩尔数.

将制备好的 ink 溶液均匀涂在碳纸上, 然后在 100 °C 下干燥 2 h, 质量负载为 1.0 mg·cm⁻². 锌板作为阳极, 制备好的碳纸材料作为空气电极, 组装锌-空气电池测试. 两个电极组装成一个自制的电化学电池, 电解液为 6.0 mol/L KOH.

References

- [1] Zou, X.; Zhang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5148.
- [2] Bu, R.; Lu, Y.; Zhang, B. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2022**, *38*, 1151.
- [3] Yang, C.; Yang, Z.-D.; Dong, H.; Sun, N.; Lu, Y.; Zhang, F.-M.; Zhang, G. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2251.
- [4] Tao, S.; Jiang, D. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 2003.
- [5] Debe, M. K. *Nature* **2012**, *486*, 43.
- [6] Zhang, J.; Zhao, Y.; Chen, C.; Huang, Y.-C.; Dong, C.-L.; Chen, C.-J.; Liu, R.-S.; Wang, C.; Yan, K.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20118.
- [7] Lee, Y.; Suntivich, J.; May, K. J.; Perry, E. E.; Shao-Horn, Y. J. *Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 399.
- [8] Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jonsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.
- [9] Miles, M. *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 521.
- [10] Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. *Science* **2009**, *323*, 760.
- [11] Yang, Z.; Xiang, M.; Zhu, Y.; Hui, J.; Jiang, Y.; Dong, S.; Yu, C.; Ou, J.; Qin, H. *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131347.
- [12] Wang, J.; Cui, W.; Liu, Q.; Xing, Z.; Asiri, A. M.; Sun, X. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 215.
- [13] Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594.
- [14] Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [15] Feng, X.; Liu, L.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Irle, S.; Dong, Y.; Nagai, A.; Jiang, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2618.
- [16] Zhang, Z.; Jiang, F.; Wu, K.; Shen, P. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 56 (in Chinese). (张竹涵, 蒋峰景, 吴珂科, 申鹏, 化学学报, **2022**, *80*, 56.)
- [17] Zhuang, R.; Xu, X.; Qu, C.; Xu, S.; Yu, T.; Wang, H.; Xu, F. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 378 (in Chinese). (庄容, 许潇涵, 曲昌镇, 徐顺奇, 于涛, 王洪强, 徐飞, 化学学报, **2021**, *79*, 378.)
- [18] Li, J. L.; Xiao, Y.; Shui, F.; Yi, M.; Zhang, Z. Y.; Liu, X. L.; Zhang, L. Y.; You, Z. F.; Yang, R. F.; Yang, S. Q.; Li, B. Y.; Bu, X. H. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2445.
- [19] Yu, C.; Li, H.; Wang, Y.; Suo, J.; Guan, X.; Wang, R.; Valtchev, V.; Yan, Y.; Qiu, S.; Fang, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117101.
- [20] Song, J.; Wang, Z.; Liu, Y.; Tuo, C.; Wang, Y.; Fang, Q.; Qiu, S.; *Chem. Res. Chin. Univ.* **2022**, *38*, 834.
- [21] Fang, Q.; Wang, J.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zhuang, Z.; Zheng, J.; Guo, H.; Qiu, S.; Yan, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8352.
- [22] Wang, T.; Zhao, L.; Wang, K.; Bai, Y.; Feng, F. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 600 (in Chinese). (王涛, 赵璐, 王科伟, 白云峰, 冯峰, 化学学报, **2021**, *79*, 600.)
- [23] Liao, L.; Zhang, Z. R.; Guan, X. Y.; Li, H.; Liu, Y. Z.; Zhang, M. H.; Tang, B.; Valtchev, V.; Yan, Y. S.; Qiu, S. L.; Yao, X. D.; Fang, Q. R. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2081.
- [24] Li, Z.; Zhang, Y.; Xia, H.; Mu, Y.; Liu, X. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6613.
- [25] Xian, W.; Zhang, P.; Zhu, C.; Zuo, X.; Ma, S.; Sun, Q. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 2464.
- [26] Haotian, R.; Zhu, Z.; Cai, Y.; Wang, W.; Wang, Z.; Liang, A.; Luo, A. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1524 (in Chinese). (浩天瑞霖, 朱子煜, 蔡艳慧, 王微, 王祯, 梁阿新, 罗爱芹, 化学学报, **2022**, *80*, 1524.)
- [27] Chandra, S.; Kundu, T.; Kandambeth, S.; Babarao, R.; Marathe, Y.; Kunjir, S. M.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6570.
- [28] Shao, M. C.; Liu, Y. Q.; Guo, Y. L. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 1260.
- [29] Li, D.; Li, C.; Zhang, L.; Li, H.; Zhu, L.; Yang, D.; Fang, Q.; Qiu, S.; Yao, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8104.
- [30] Chang, S.; Li, C.; Li, H.; Zhu, L.; Fang, Q. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2022**, *38*, 396.
- [31] Yu, X.; Huang, W.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1494 (in Chinese). (于潇涵, 黄伟, 李彦光, 化学学报, **2022**, *80*, 1494.)
- [32] Chen, Q.; Kuang, Q.; Xie, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 10 (in Chinese). (陈钱, 匡勤, 谢兆雄, 化学学报, **2021**, *79*, 10.)
- [33] Chen, Y.; Chen, Q.; Zhang, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3826 (in Chinese). (陈育萱, 陈奇, 张占辉, 有机化学, **2021**, *41*, 3826.)
- [34] Dong, M.; Li, W.; Zhou, J.; You, S. Q.; Sun, C. Y.; Yao, X. H.; Qin, C.; Wang, X. L.; Su, Z. M. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2678.
- [35] Ma, L.; Wang, S.; Feng, X.; Wang, B. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1383.
- [36] Tang, X.; Chen, Z.; Xu, Q.; Su, Y.; Xu, H.; Horike, S.; Zhang, H.; Li, Y.; Gu, C. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 2842.
- [37] Nagai, A.; Guo, Z.; Feng, X.; Jin, S.; Chen, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 1.
- [38] Xiang, Z.; Xue, Y.; Cao, D.; Huang, L.; Chen, J. F.; Dai, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2433.
- [39] Bunck, D. N.; Dichtel, W. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1885.
- [40] Yu, X.; Ma, Y.; Li, C.; Guan, X.; Fang, Q.; Qiu, S. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2022**, *38*, 167.
- [41] Liu, Y.; Ren, J.; Wang, Y.; Zhu, X.; Guan, X.; Wang, Z.; Zhou, Y.; Zhu, L.; Qiu, S.; Xiao, S.; Fang, Q. *CCS Chem.* **2023**, DOI: 10.31635/ccschem.022.202202352.
- [42] Materials Studio ver. 7.0, Diego, S. Accelrys Inc. **2013**.
- [43] El-Mahdy, A. F.; Lai, M.-Y.; Kuo, S.-W. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 9520.

(Cheng, F.)