

超细铂纳米颗粒/MOF 载体电子相互作用增强的全 pH 析氢反应性能

于文丽^{1,2}, 王子璇², 董斌¹, 吴则星², 柴永明¹, 王磊²

(1. 中国石油大学(华东)化学化工学院, 重质油国家重点实验室, 青岛 266580;

2. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 生态化工国家重点实验室培育基地, 生态化工与绿色制造国际科技合作基地, 青岛 266042)

摘要 金属与载体的相互作用会引起金属与载体之间的电荷转移, 从而优化催化剂的催化性能, 是设计高效、高稳定性电催化剂的关键. 本文利用抗坏血酸辅助的方法, 将超细 Pt 纳米颗粒锚定在金属有机框架材料 (MOF) 表面合成了催化剂 Pt-Vc-MOF. 由于 Pt-Vc-MOF 具有较强的界面相互作用, MOF 载体可以将电子转移至 Pt, 从而形成丰富且有效的催化活性位点, 有助于增加催化析氢反应活性. 所合成的催化剂在酸性、碱性和中性电解液中分别表现出 17, 45 和 32 mV (10 mA/cm²) 的低过电位, 更小的 Tafel 斜率和 12 h 的连续操作稳定性, 优于商用 Pt/C 催化剂.

关键词 全 pH; 金属载体相互作用; 电子效应; 超细铂纳米颗粒; 析氢反应

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240408

pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction Performance Boosted by Electronic Interaction Between Ultrafine Pt Nanoparticles and MOF Support

YU Wenli^{1,2}, WANG Zixuan², DONG Bin¹, WU Zexing², CHAI Yongming¹, WANG Lei^{2*}

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Key Laboratory of Eco-chemical Engineering, Ministry of Education, International Science and Technology Cooperation Base of Eco-chemical Engineering and Green Manufacturing, College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract The metal-support interactions can induce the charge transfer between the metal and the support, changing the catalytic performance of the catalyst, which is the key to design an efficient and durable electrocatalyst to promote the electrocatalytic reaction. In this work, the ultrafine Pt nanoparticles were anchored on the surface of MOF (Pt-Vc-MOF) by ascorbic acid assisted treatment. Due to the strong interfacial interaction of Pt-Vc-MOF, MOF-support can donate electrons to Pt, contributing to abundant catalytic active sites to effectively promote hydrogen evolution reaction. The electron-enriched Pt exhibits a low overpotential of 17, 45 and 32 mV at 10 mA/cm² in acidic, alkaline and neutral electrolytes, respectively, which was superior to commercial Pt/C catalysts.

收稿日期: 2024-08-30. 网络首发日期: 2024-10-12.

联系人简介: 王磊, 男, 博士, 教授, 主要从事绿色能源与功能材料研究. E-mail: inorchemwl@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52272222, 52072197)、泰山学者青年人才计划项目(批准号: tsqn201909114)、中国石油大学(华东)研究生创新基金和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 24CX04025A)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52272222, 52072197), the Taishan Scholar Young Talent Program, China (No. tsqn201909114), the Innovation Fund Project for Graduate Student of China University of Petroleum (East China) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (No. 24CX04025A).

This work can provide ideas for the design of high efficiency catalyst with supported nanometric metal cluster.

Keywords pH-Universal; Metal-support interaction; Electronic effect; Ultrafine Pt nanoparticles; Hydrogen evolution reaction

面对为未来社会提供可持续发展动力的迫切需求,探索绿色能源技术已成当务之急^[1-5].在此背景下,电解水制氢成为了研究焦点^[6-11].为了解决析氢反应(HER)高过电位和动力学缓慢的问题,高效析氢催化剂的设计与合成至关重要^[12-14].尤其在碱性和中性电解质中,需要额外能量来断裂强H—O—H共价键以释放质子并形成M—H*中间体,这导致析氢反应动力学缓慢^[15,16].即便是在酸性电解液中存在大量质子有助于提升反应动力学,但高腐蚀性的环境也带来了安全性和稳定性问题.因此,应当聚焦于开发新型电催化剂,旨在全面优化析氢反应的动力学与稳定性,使之能适应酸性、碱性及中性的全pH范围电解质环境^[17-20].

商用Pt/C作为典型的负载型金属催化剂一直被认为是一种优良的析氢反应催化剂.然而,为了获得理想的反应动力学性能,商业Pt/C催化剂中金属Pt的负载量高,不可避免地增加了制氢成本^[21-24].因此,探索既能加速Pt基催化剂的反应动力学又能减少贵金属用量的有效途径显得尤为重要^[25-27].为了提高负载型Pt基催化剂的HER性能,通常采用改善Pt纳米颗粒(NPs)的尺寸或结构的方式,不仅可以提高贵金属的利用率以降低催化剂成本,还可改善催化剂与反应物分子的吸附和转化^[28,29].此外,当负载的金属纳米颗粒与载体接触时,催化剂可能会表现出强烈的金属-载体相互作用,这不仅有助于增强催化反应的稳定性,还可通过调节金属与载体间的电子结构优化催化活性^[30-32].重要的是,复合催化剂中载体的变化也会影响催化性能(活性、选择性和稳定性)^[33].碳载体被认为是电化学惰性的,其固有的惰性往往使其难以直接参与电催化反应,从而限制了其在电催化过程中的作用^[34-36].

金属有机骨架材料(MOFs)是一类新型的多孔材料,由有机配体和金属离子或金属簇组成,具有高结晶度和长程有序性、配位不饱和和金属节点多、功能有机基团丰富等优点,且MOFs及其衍生物由于其多样化的化学组成、高比表面积和孔隙率、可调节的催化位点以及可调节的电子结构,从而成为最有前途的催化剂载体之一.另一方面,MOF具有比表面积大、化学组成可调、孔结构可调和拓扑结构多样等特点,可用作制备催化剂的前驱体,被广泛应用于电化学水裂解,以MOFs材料为载体有利于提高负载物质的分散性,防止活性中心相互覆盖,提高有效电催化位点数量,促进电子的快速传递^[37,38].

当与载体结合时,Pt的(111)晶面在电催化反应中比其它晶面的催化活性更高^[39].因此,基于MOF载体构建的Pt基纳米团簇催化剂,对于全pH范围内的高效制氢极具潜力.

本文利用抗坏血酸将Pt金属纳米颗粒锚定在MOF上,合成了具有金属-载体电子相互作用的Pt-Vc-MOF催化剂.电化学性能测试结果表明,Pt-Vc-MOF具有优异的HER活性和稳定性,优于商业Pt/C催化剂.其优异的活性和稳定性得益于Pt纳米颗粒与富氧MOF载体间高效电子转移产生的富电子Pt表面,显著增强了催化活性,为设计高效、功能性载体的析氢电催化剂提供了新思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,6-萘二甲酸(C₁₂H₈O₄,纯度≥98%)、异丙醇(分析纯)、六水合氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O,分析纯)和*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),上海阿拉丁生化科技有限公司;六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O],分析纯,西安西隆科技有限公司;L-抗坏血酸,分析纯,上海麦克林生化有限公司;萘酚(Nafion,优级纯),阿尔法(中国)化学有限公司;去离子水(电阻率≥18 MΩ·cm).

Zeiss Sigma-300型场发射扫描电子显微镜(FESEM,工作电压10 kV),德国卡尔蔡司公司;Talos F200X型透射电子显微镜(TEM,工作电压200 kV)和Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司;FEI Tecni G20能量色散X射线能谱仪(EDX),美国FEI公司;Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪(XRD,辐射源CuKα),荷兰帕纳克公司;Agilent720ES型电感耦合等离子体光学发射光谱仪(ICP-OES),美国安捷伦科技公司;OTF-1200X-5L型真空管式炉,合肥科晶材

料技术有限公司; CHI 760E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Pt-Vc-MOF的合成 将87.24 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和80 mg 2,6-萘二甲酸溶于1 mL去离子水和12 mL DMF的混合溶剂中, 然后将混合溶液转移到25 mL反应釜中并于130 °C下反应12 h, 冷却至室温后离心, 随后在60 °C下真空干燥, 得到绿色Ni-MOF前驱体. 将20 mg Ni-MOF前驱体和0.8 mL $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(5 mg/mL)分散于32 mL去离子水中, 并加入0.56 g L-抗坏血酸, 混合后在65 °C水浴中加热4 h, 反应后得到Pt-Vc-MOF. 作为对比, Pt-MOF的合成方法与Pt-Vc-MOF相同, 但不添加L-抗坏血酸.

1.2.2 电催化析氢工作电极的制备 将5.0 mg Pt-Vc-MOF催化剂超声分散于0.5%(质量分数)萘酚异丙醇溶液中, 将20 μL 该溶液滴于电极面积为0.196 cm^2 的玻璃碳电极上, 待干燥后直接作为工作电极.

1.2.3 电化学性能测试 采用电化学工作站和标准三电极系统, 在不同介质溶液中进行电催化析氢测试. 以可逆氢电极(RHE)为参比电极(海水测量以Ag/AgCl电极为参比电极, $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0596\text{pH} + 0.1989$), 碳棒为对电极. 测试条件: 室温, 电解液为0.5 mmol/L H_2SO_4 (pH=0), 在0.05~-0.50 V (vs. RHE)电压范围内, 以5 mV/s的扫描速率进行线性扫描伏安(LSV)曲线测试, 所有LSV测试均进行95%内部电阻(iR)补偿.

2 结果与讨论

2.1 Pt-Vc-MOF的合成与表征

Pt-Vc-MOF由两步法合成. 首先, 通过简单的水热法合成了Ni-MOF前驱体, 然后, 利用抗坏血酸的辅助, 在水浴过程中将超细Pt纳米颗粒固定在Ni-MOF上[图1(A)]. 对制备材料的晶体相进行XRD表征, 与Ni-MOF谱图相比, Pt-Vc-MOF的XRD谱图中在 $2\theta=40^\circ$ 以及 46° 处出现了Pt(PDF#87-0642)的衍射峰(图S1, 见本文支持信息), 证明Pt成功固定在了Ni-MOF上^[40].

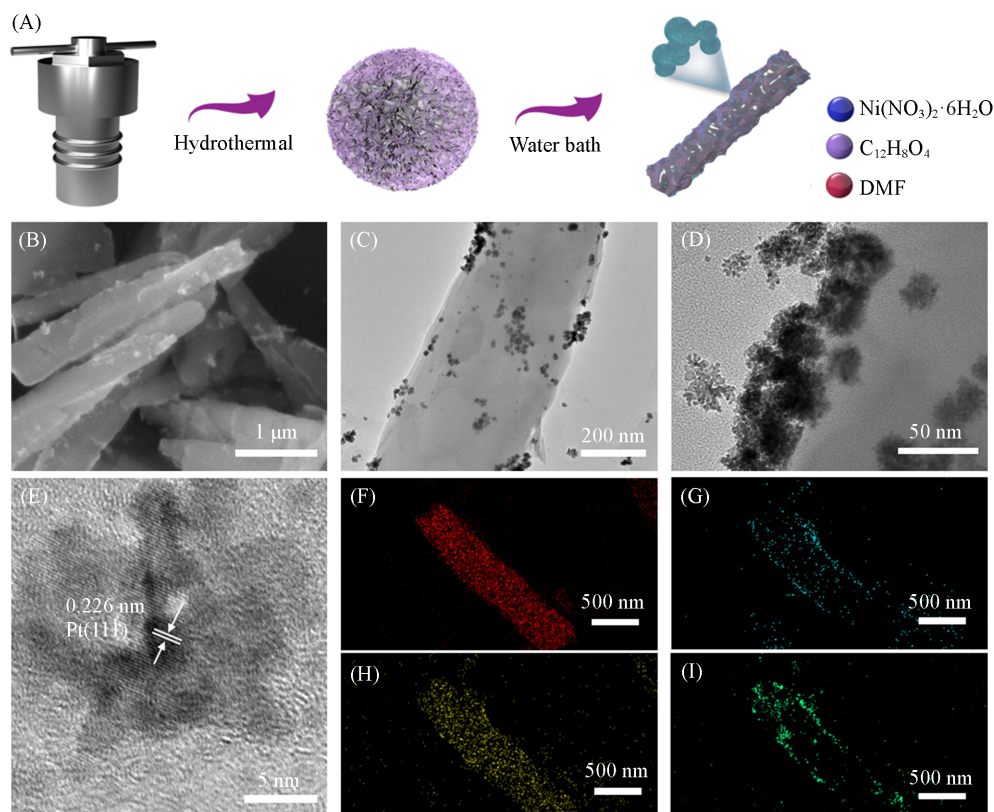


Fig. 1 Diagram of the synthesis process of Pt-Vc-MOF(A), SEM image(B), TEM images(C, D), HRTEM image(E) and EDS elemental mappings of C(F), Ni(G), O(H) and Pt(I) of Pt-Vc-MOF

通过SEM和TEM对Pt-Vc-MOF的形貌进行表征[图1(B)~(D)],可见Pt-Vc-MOF具有均匀的纳米棒形貌,同时观察到超细的Pt纳米粒子修饰在载体Ni-MOF表面,表明在抗坏血酸的作用下,Pt被还原至Ni-MOF表面形成Pt纳米颗粒.纳米棒载体的分散和支撑作用使贵金属Pt的利用效率最大化,因而具有优异的电催化性能.在没有抗坏血酸的情况下,Pt-MOF样品的TEM照片显示,Pt纳米团簇几乎没有被锚定到前驱体上,表明抗坏血酸在协助贵金属锚定方面起着关键作用(图S2,见本文支持信息).通过高分辨TEM(HRTEM)进一步研究了超细Pt纳米颗粒的晶格间距[图1(E)],其中,0.226 nm的晶面间距对应于Pt(111)晶面,表明Pt的(111)晶面在Pt-Vc-MOF的HER催化反应中占主导地位^[39].EDX元素映射图像显示材料中存在C,Ni,O和Pt元素,其中,C,Ni和O在材料中均匀分布,Pt以细小颗粒的形式修饰在Ni-MOF的表面[图1(F)~(I)],这对催化剂发挥高效性能具有重要的作用.

ICP-OES结果表明,Pt-Vc-MOF中Pt的含量为8.6%(质量分数)(表S1,见本文支持信息).表面接触角是一个衡量催化剂析氢效率的重要指标.表面接触角的增加可以作为促进催化剂析氢性能的证据,因此,测量了材料的亲水接触角约为70°(图S3,见本文支持信息),合成出的最优催化剂仅需17 mV的过电位即可达到10 mA/cm²的电流密度,甚至优于商业Pt/C(35 mV@10 mA/cm²),这表明其在析氢能力上十分优秀并具有潜力,说明材料具有优异的亲水性,利于传质.

图S4(见本文支持信息)中的氮气吸附-脱附等温线存在明显的滞后环,表明所制备的Pt-Vc-MOF催化剂为典型的介孔材料,孔径分布曲线表明孔径约为10~30 nm,催化剂的比表面积为6.29 m²/g.用XPS测定了样品中元素的组成和表面化学状态.催化剂的XPS全谱如图S5(见本文支持信息)所示,可以观察到Pt,Ni,O和C元素的特征峰,证明了催化剂中这些元素的存在.在C_{1s}XPS谱中,284.8,286.5 eV(C—O)和288.7 eV(C=O)处出现了3个主峰[图2(A)],归属于有机配体^[39].在O_{1s}XPS谱中,C—O和M—O的特征峰分别位于531.8和533.4 eV处[图2(B)],引入Pt纳米粒子后,C—O和M—O的结合能略有增加,符合电子通过Pt—Ni化合键向Pt转移、MOF的电子密度降低的设计,改变

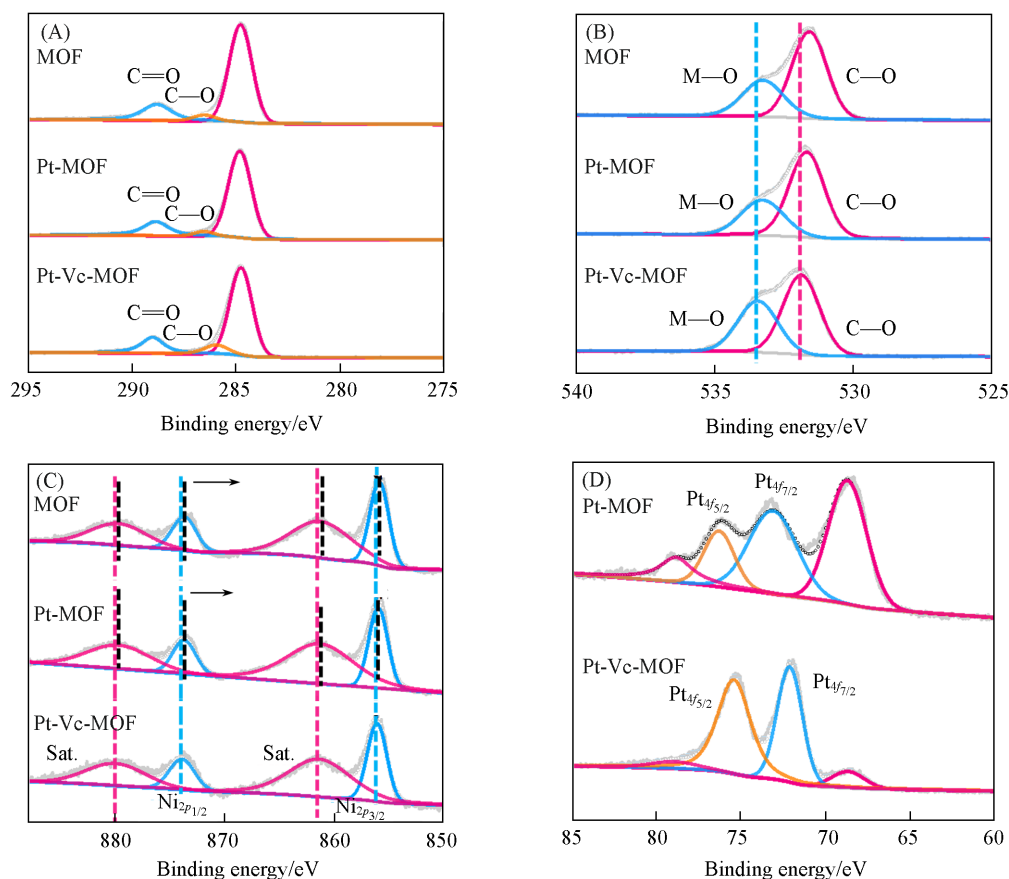


Fig. 2 C_{1s}(A), O_{1s}(B), Ni_{2p}(C) and Pt_{4f}(D) XPS spectra of MOF, Pt-MOF and Pt-Vc-MOF

了复合催化剂的电子结构,进而优化HER催化中间体的吸附-脱附行为^[39,41].图2(C)为Ni_{2p}的高分辨率XPS谱图,可见,位于856.0,861.5,880.0和873.6 eV处的4个峰归属于Ni_{2p_{1/2}}和Ni_{2p_{3/2}}及其卫星峰^[40,42].通过对比,负载金属Pt后Ni_{2p}的结合能正向移动,这表明Pt-Vc-MOF将Ni的外层电子通过Pt—Ni化合键转移到Pt上,Ni原子的价态发生变化,2p能级电子云密度降低,导致内层电子的结合能增加.这可能是由于Pt纳米颗粒与Ni-MOF相互作用促进了金属-载体之间的电子转移,电子由载体向金属转移,提高了Pt的核外电子云密度并促进H*在该催化位点上的吸附.由图2(D)可见,在Pt_{4f}中的特征峰证明了Pt⁰的存在^[43-46].众所周知,零价态Pt的存在能为析氢反应提供高效的活性位点^[47,48].

2.2 Pt-Vc-MOF析氢反应催化性能

2.2.1 酸性溶液中的析氢反应催化性能

在酸性(0.5 mol/L H₂SO₄)、碱性(1.0 mol/L KOH)和中性(1.0 mol/L PBS)电解质中,利用三电极体系测试了所制催化剂的HER性能.首先,在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中对电催化剂Pt-Vc-MOF及其对比样品的HER性能进行了研究.图3(A)显示了扫描速率为5 mV/s经iR补偿后的LSV测试结果.原始MOF几乎没有HER性能,即使在-0.4 V(vs. RHE)的电位下,电流密度也可以忽略不计.相比之下,Pt-MOF达到10 mA/cm²需要的过电位为64 mV,证明Pt的引入显著改善了MOF载体的电催化析氢性能,是提升材料HER活性的关键,而Pt-Vc-MOF的HER电催化活性最优异,仅需17 mV的过电位即可达到10 mA/cm²的电流密度,甚至优于商业Pt/C(35 mV@10 mA/cm²),证明抗坏血酸在载体锚定支撑Pt的过程中起关键作用.LSV数据的对比结果证明,Ni-MOF载体负载Pt之后可以大幅提升材料的电催化HER活性,同时,Pt与Ni-MOF界面处的强相互作用进一步提升了Pt-Vc-MOF的催化活性.为了研究合成催化剂的电化学动力学,根据测试的LSV曲线拟合得到Tafel斜率.由图3(B)可见,Pt-Vc-MOF的Tafel斜率为28.6 mV/dec,低于Pt-MOF(53.7 mV/dec)和Pt/C(29.9 mV/dec),说明在Pt-Vc-MOF电极上发生的HER反应遵循Volmer-Tafel机制,最小的Tafel斜率意味着

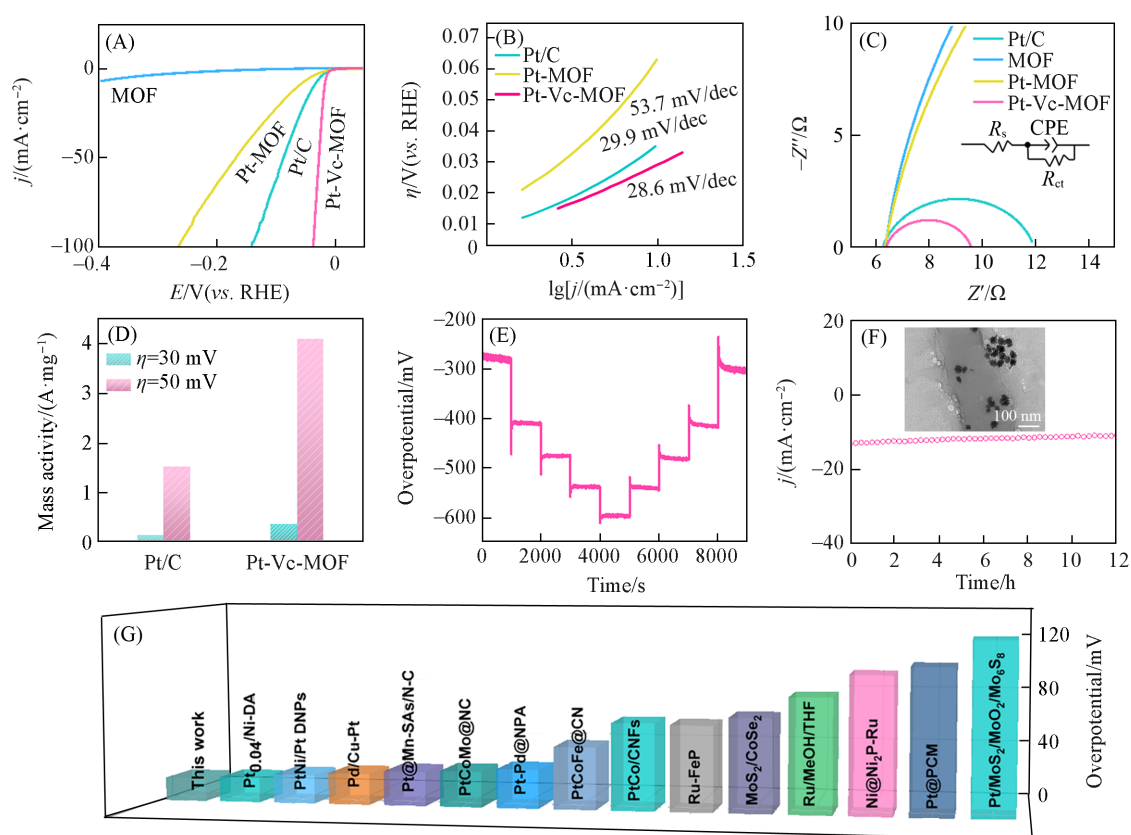


Fig. 3 LSV curves(A), Tafel slope(B), EIS(C) and mass activity(D) of Pt-Vc-MoF and reference samples in 0.5 mol/L H₂SO₄, multistep chronopotentiometric curves(E) and stability test(F) of Pt-Vc-MoF, performance comparison of Pt-Vc-MoF and with recently reported catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄(G)

Inset of (C): equivalent circuit diagram; inset of (F): TEM image after test.

Pt-Vc-MOF具有最优的催化反应动力学. 优异的催化性能归因于超细Pt纳米颗粒与载体间优化的电子转移路径及增强的质子-电子耦合作用, 这些因素共同促进了 H_2 的高效释放, 显著提升了HER效率. 电化学阻抗谱(EIS)测试用来研究界面反应、电催化动力学性质及电极-电解质界面间的电荷转移电阻(R_{ct}), 根据记录的数据绘制Nyquist图(其中, R_s 为溶液电阻, CPE为恒相位原件). 通常, Nyquist图中圆弧半径越小, 表明催化剂的电导率越高和界面电子传递能力越好^[49-51]. 如图3(C)所示, 在100 kHz~0.01 Hz范围内, 对Pt-Vc-MOF及其对比样品进行EIS测试, Pt-Vc-MOF的半径最小, 说明电荷转移电阻最小, 这也与LSV和Tafel的结果一致, 共同验证了材料自身优异的HER性能. 比较了不同Pt负载催化剂质量归一化后的质量活性[图3(D)], 在50 mV过电位下, Pt-Vc-MOF的质量活性为4.1 A/mg_{Pt}, 高于此过电位下Pt/C的质量活性(1.53 A/mg_{Pt}). 催化剂的稳定性也是评价HER电催化剂的重要指标之一, 采用多步计时电位法研究了催化剂的稳定性, 当施加电流密度在10~90 mA/cm²间变化时, 正反过程对应的电位都保持相同且稳定, 表明Pt-Vc-MOF具有优异的稳定性[图3(E)]. 并且对Pt-Vc-MOF材料在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中、在10 mA/cm²的电流密度下进行了长时间的耐蚀性测试[图3(F)]. 发现该材料在经过长达12 h的恒电流电解测试后, 性能没有明显下降, 并且测试后的TEM照片显示, 经过12 h的长期稳定性测试后, 样品仍保持原始形态[图3(F)插图], 表明Pt-Vc-MOF催化剂具有良好的稳定性. 此外, 与近来报道的催化剂相比, Pt-Vc-MOF表现出优异的催化活性[图3(G)和表S2(见本文支持信息)].

2.2.2 碱性溶液中的析氢反应催化性能 在碱性电解液中要通过水解离产生质子, 这比酸性条件下需要更高的反应能垒. 电化学研究结果表明, 制备的Pt-Vc-MOF样品在碱性条件下也表现出优异的HER活性和稳定性. 由图4(A)可见, 与Pt-MOF(304 mV@10 mA/cm²)、MOF(570 mV@10 mA/cm²)和Pt/C

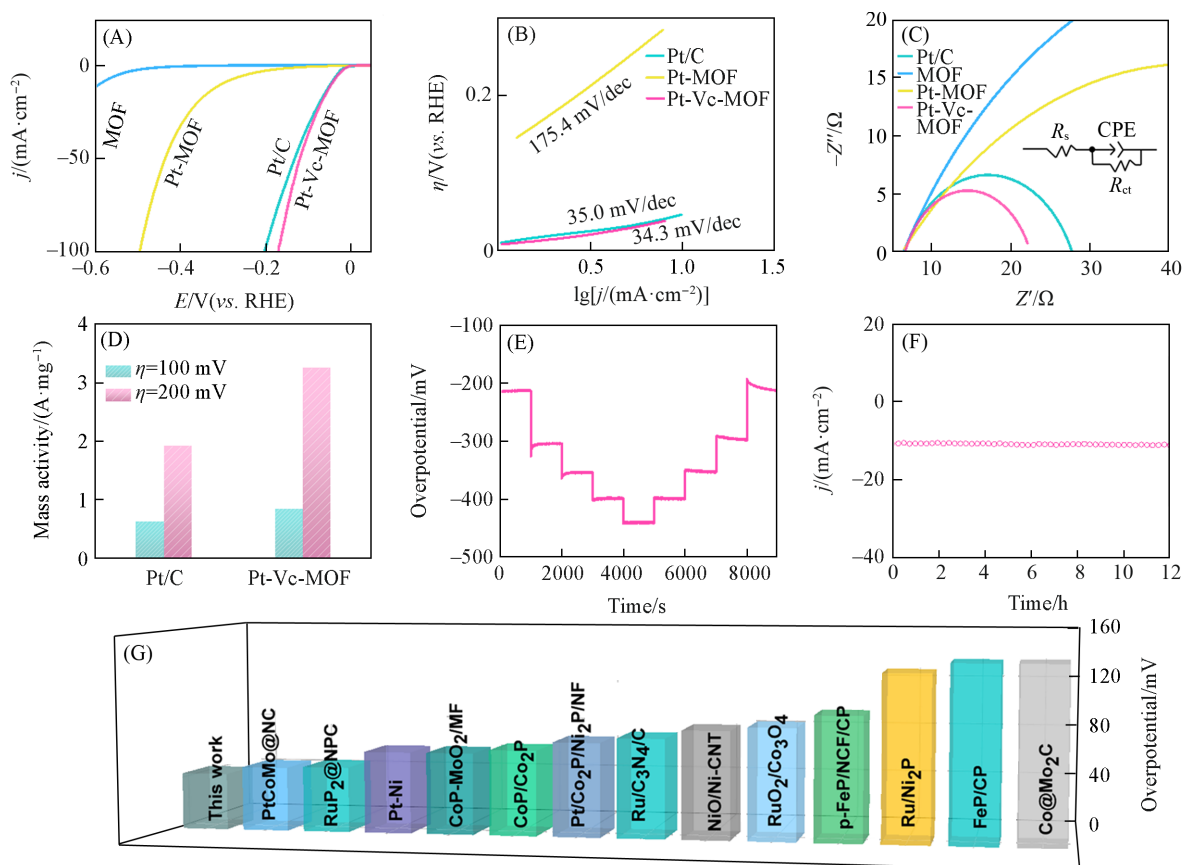


Fig. 4 LSV curves(A), Tafel slope(B), EIS(C) and mass activity(D) of Pt-Vc-MoF and reference samples in 1 mol/L KOH, multistep chronopotentiometric curves(E) and stability test(F) of Pt-Vc-MoF, performance comparison of Pt-Vc-MoF with recently reported catalysts in 1 mol/L KOH(G)

Inset of (C): equivalent circuit diagram.

(48 mV@10 mA/cm²)相比, Pt-Vc-MOF(45 mV@10 mA/cm²)表现出最高的碱性HER性能. 通过Tafel斜率研究了合成样品的反应动力, 由图4(B)可见, Pt-Vc-MOF的Tafel斜率为34.3 mV/dec, 低于Pt/C(35.0 mV/dec)和Pt-MOF(175.4 mV/dec). 为了进一步了解电催化剂的动力学表现, 进行了交流阻抗分析. 图4(C)为样品的EIS结果, 可见, Pt-Vc-MOF的阻抗直径明显小于商用Pt/C, 具有更快的界面电荷转移速率. 此外, Pt-Vc-MOF在100和200 mV下的质量活性分别达到0.84和3.25 A/mg_{Pt}, 优于Pt/C催化剂[图4(D)]. 通过多步恒电压稳定性测试研究了Pt-Vc-MOF在碱性电解液中的稳定性[图4(E)]. 可见, Pt-Vc-MOF催化剂在碱性环境中依然表现出了卓越的稳定性, 电流密度逐级增大, 每阶段中电压保持稳定且逆过程中的电压响应与之匹配. 另外, *i-t*稳定性测试结果表明, Pt-Vc-MOF催化剂在12 h内电流密度几乎没有衰减[图4(F)]. 进一步分析了Pt-Vc-MOF催化剂经过长期稳定性测试后的XPS光谱. XPS全谱图(图S6, 见本文支持信息)证明了其化学组成和元素价态几乎未发生变化, 高分辨率的Ni_{2p}, O_{1s}, C_{1s}和Pt_{4f} XPS光谱(图S7, 见本文支持信息)显示的结果与测试前样品的相关结果几乎相同, 没有出现新的金属和氧化物峰, 原始峰也没有发生位移, 这表明其具有稳定的性能. 因此, 证明Pt-Vc-MOF作为有效的氢气生成催化剂具有巨大的潜力. 与已报道的类似催化剂相比, 合成的Pt-Vc-MOF也在碱性条件下表现出优异的性能[图4(G)和表S3(见本文支持信息)].

2.2.3 中性溶液中的析氢反应催化性能 为了进一步验证Pt-Vc-MOF催化剂的全pH适应性, 测试了其在1.0 mol/L PBS溶液中的HER电催化性能(图5). 可见, Pt-Vc-MOF在中性电解液中仍然保持优异的HER性能. 从图5(A)可见, Pt-Vc-MOF催化剂达到10 mA/cm²的过电位为32 mV(*vs.* RHE), 明显优于Pt/C(51 mV@10 mA/cm²)、Pt-MOF(386 mV@10 mA/cm²)和MOF(688 mV@10 mA/cm²). 其对应的

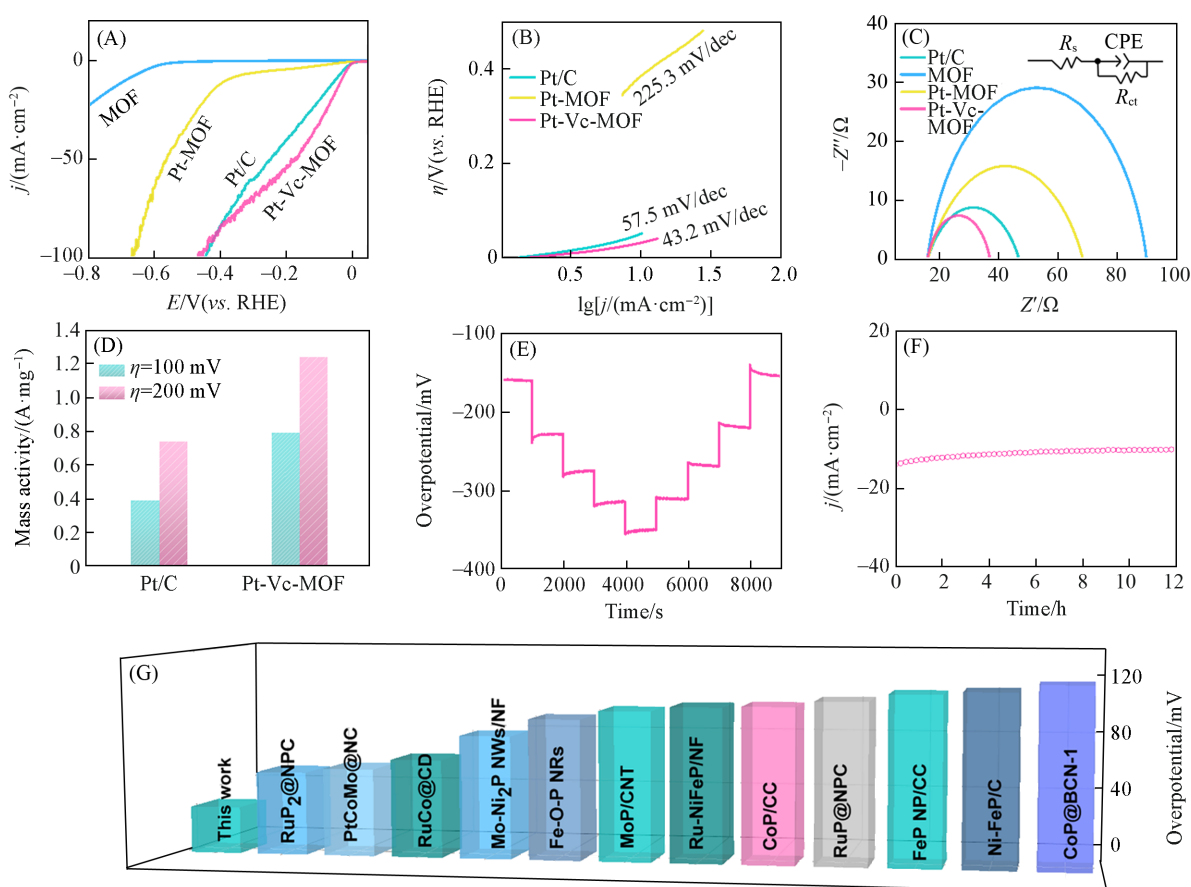


Fig. 5 LSV curves(A), Tafel slope(B), EIS(C) and mass activity(D) of Pt-Vc-MoF and reference samples in 1 mol/L PBS, multistep chronopotentiometric curves(E) and stability test(F) of Pt-Vc-MoF, performance comparison of Pt-Vc-MoF with recently reported catalysts in 1 mol/L PBS(G)

Inset of (C): equivalent circuit diagram.

Tafel斜率为43.2 mV/dec, 低于相同条件下Pt/C(57.5 mV/dec)和Pt-MOF(225.3 mV/dec)[图5(B)]. 另外, 在交流阻抗谱中, Pt-Vc-MOF表现出最小的电荷转移电阻[图5(C)], 证明了Pt-Vc-MOF在中性电解液中具有快速的动力学性能. 此外, Pt-Vc-MOF在100和200 mV下的质量活性分别为0.74和1.24 A/mg_{Pt}, 优于商业Pt/C催化剂[图5(D)]. 从图5(E)和(F)可见, Pt-Vc-MOF在中性电解液中也表现出优异的稳定性. Pt-Vc-MOF的性能与最近报道的催化剂相当[图5(G)和表S4(见本文支持信息)].

2.2.4 碱性海水中的析氢反应催化性能 由于地球上的海水资源丰富, 海水电解制氢是一种极具吸引力的途径, 为大规模可持续的绿色氢能生产提供了广阔前景^[52]. 图6(A)和(B)给出了通过测试合成的催化剂在碱性海水(1.0 mol/L KOH 海水)中的性能, Pt-Vc-MOF表现出优异的催化活性, 达到10 mA/cm²的过电位为109 mV(*vs.* RHE), 其对应的Tafel斜率为72.1 mV/dec, 略高于相同条件下的Pt/C, EIS也遵循相同的规律[图6(C)]. 与类似催化剂的析氢活性相比, 制备的Pt-Vc-MOF具有更低的过电位和更小的Tafel斜率[图6(D)和表S5, 见本文支持信息]. 此外, 多步计时电位和恒电流测试结果证明, 其在碱性海水中具有出色的稳定性[图6(E)和(F)].

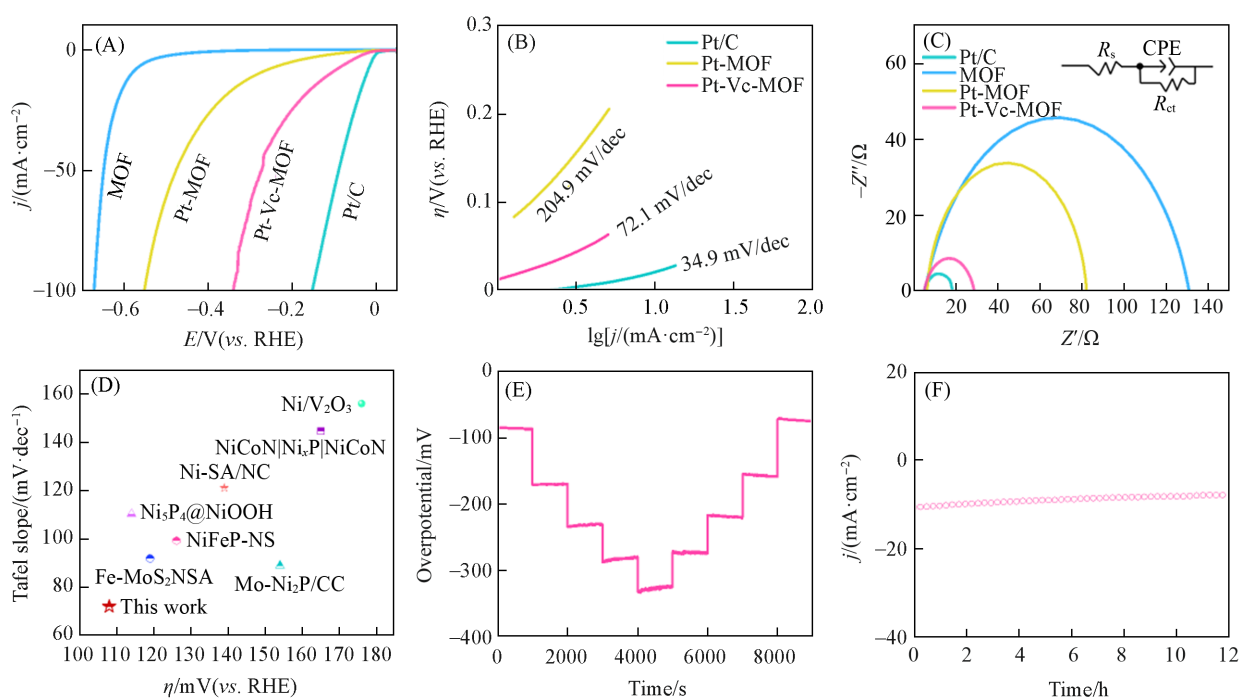


Fig. 6 LSV curves(A), Tafel slope(B) and EIS(C) of Pt-Vc-MoF and reference samples in alkaline seawater, performance comparison(D) of Pt-Vc-MoF and recently reported catalysts in alkaline seawater, multistep chronopotentiometric curves(E) and stability test(F) of Pt-Vc-MoF
Inset of (C): equivalent circuit diagram.

3 结 论

设计合成了以Ni-MOF为载体的纳米棒状Pt-Vc-MOF催化剂, 其表面修饰有超细Pt纳米颗粒, 目的是为了制备出全pH环境下的高效析氢反应(HER)电催化剂. 合成的催化剂结合了超细Pt纳米粒子和MOF的优点, 使催化剂在酸性、碱性和中性介质中均展现了优异的HER催化性能. 在不同pH值电解液中的Tafel斜率分别为28.6 mV/dec(酸性)、34.3 mV/dec(碱性)和43.2 mV/dec(中性), 表现出了与Pt相接近的电催化活性和很好的稳定性. 这一方面得益于Pt的电子结构被强烈的金属-载体相互作用改变, 富电子Pt有利于促进HER; 另一方面超细Pt纳米颗粒可以最大限度地利用活性位点. 这两种优势的结合共同促进了吸附/解吸过程, 加速了反应动力学. 研究结果为设计具有金属-载体相互作用的金属簇和MOF提供了有效的方法.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240408>.

参 考 文 献

- [1] Han H. G., Choi J. W., Son M., Kim K. C., *eScience*, **2024**, 4(3), 100204
- [2] An L., Zhu J., Yang J., Wang D., *Nano Mater. Sci.*, **2024**, doi: 10.1016/j.nanoms.2024.01.011
- [3] Zheng L., Niu M., Zeng T., Ge X., Wang Y., Guo C. X., Yuan W., Cao D., Zhang L. Y., Li C. M., *eScience*, **2024**, 4(1), 100187
- [4] Deng R., Guo M., Wang C., Zhang Q., *Nano Mater. Sci.*, **2024**, 6(2), 139—173
- [5] Chen Z., Han N., Wei W., Chu D., Ni B. J., *EcoEnergy*, **2024**, 2(1), 114—140
- [6] Ye S., Luo F., Zhang Q., Zhang P., Xu T., Wang Q., He D., Guo L., Zhang Y., He C., Ouyang X., Gu M., Liu J., Sun X., *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12(3), 1000—1007
- [7] Xu J., Zhong M., Song N., Wang C., Lu X., *Chinese Chem. Lett.*, **2023**, 34(2), 107359
- [8] Sarabia F. J., Climent V., Feliu J. M., *Chinese J. Catal.*, **2022**, 43(11), 2826—2836
- [9] Li D., Chen X., Lv Y., Zhang G., Huang Y., Liu W., Li Y., Chen R., Nuckolls C., Ni H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, 269, 118824
- [10] Han J., Meng X., Lu L., Wang Z. L., Sun C., *Nano Energy*, **2020**, 72, 104669
- [11] He B., Cao Y., Lin K., Wu M., Zhu Y., Cui X., Hu L., Yang Y., Liu X., *eScience*, **2024**, doi: 10.1016/j.esci.2024.100242
- [12] Park S., Lee Y. L., Yoon Y., Park S. Y., Yim S., Song W., Myung S., Lee K. S., Chang H., Lee S. S., An K. S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 304, 120989
- [13] Pan J., Wang P., Wang P., Yu Q., Wang J., Song C., Zheng Y., Li C., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405, 126622
- [14] Liu Z. L., Lei B., Zhu Z. L., Tao L., Qi J., Bao D. L., Wu X., Huang L., Zhang Y. Y., Lin X., Wang Y. L., Du S., Pantelides S. T., Gao H. J., *Nano Lett.*, **2019**, 19(8), 4897—4903
- [15] Zhou Y. N., Yu W. L., Liu H. J., Fan R. Y., Han G. Q., Dong B., Chai Y. M., *EcoEnergy*, **2023**, 1(2), 425—436
- [16] Sher Shah M. S. A., Jang G. Y., Zhang K., Park J. H., *EcoEnergy*, **2023**, 1(2), 344—374
- [17] Liu M., Lv G., Liu H., Liu T., Kong L., Liao L., *Chinese Chem. Lett.*, **2024**, 35(3), 108459
- [18] Liang L., Jin H., Zhou H., Liu B., Hu C., Chen D., Wang Z., Hu Z., Zhao Y., Li H. W., He D., Mu S., *Nano Energy*, **2021**, 88, 106221
- [19] Li H., Dai S., Bhalothia D., Hu A., Chou J. P., Chen T. Y., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(20), 12019—12028
- [20] Goyal A., Louisia S., Moerland P., Koper M. T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(11), 7305—7312
- [21] Henning S., Ishikawa H., Kühn L., Herranz J., Müller E., Eychmüller A., Schmidt T. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(36), 10707—10710
- [22] Zhang N., Shao Q., Wang P., Zhu X., Huang X., *Small*, **2018**, 14(19), 1704318
- [23] Li J., Liu J., Chen C., Guo J., Bi R., Chen S., Zhang L., Zhu M., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 436, 135186
- [24] Zhao L., Jiang J., Xiao S., Li Z., Wang J., Wei X., Kong Q., Chen J. S., Wu R., *Nano Mater. Sci.*, **2023**, 5(3), 329—334
- [25] Alinezhad A., Gloag L., Benedetti T. M., Cheong S., Webster R. F., Roelsgaard M., Iversen B. B., Schuhmann W., Gooding J. J., Tilley R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(41), 16202—16207
- [26] Li L., Wang S., Xiong L., Wang B., Yang G., Yang S., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(20), 12800—12807
- [27] Fan Y., Zhang X., Zhang M., Yue X., Du W., Xia H., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 470, 144149
- [28] Sun S., Zhang Y. C., Shen G., Wang Y., Liu X., Duan Z., Pan L., Zhang X., Zou J. J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 243, 253—261
- [29] Pei A., Xie R., Zhang Y., Feng Y., Wang W., Zhang S., Huang Z., Zhu L., Chai G., Yang Z., Gao Q., Ye H., Shang C., Chen B. H., Guo Z., *Energy Environ. Sci.*, **2023**, 16(3), 1035—1048
- [30] Xu M., Peng M., Tang H., Zhou W., Qiao B., Ma D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(4), 2290—2307
- [31] Hernández Mejía C., van Deelen T. W., de Jong K. P., *Nat. Commun.*, **2018**, 9(1), 4459
- [32] Sun H., Tung C. W., Qiu Y., Zhang W., Wang Q., Li Z., Tang J., Chen H. C., Wang C., Chen H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(3), 1174—1186
- [33] Wang X., Tong Y., Feng W., Liu P., Li X., Cui Y., Cai T., Zhao L., Xue Q., Yan Z., Yuan X., Xing W., *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 3767
- [34] Kim J., Oh Y., Shin J., Yang M., Shin N., Shekhar S., Hong S., *ACS Nano*, **2022**, 16(12), 21626—21635
- [35] Tsakova V., *ACS Omega*, **2022**, 7(4), 3158—3166
- [36] Yan Q. Q., Wu D. X., Chu S. Q., Chen Z. Q., Lin Y., Chen M. X., Zhang J., Wu X. J., Liang H. W., *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 4977
- [37] Guo C., Jiao Y., Zheng Y., Luo J., Davey K., Qiao S. Z., *Chem*, **2019**, 5(9), 2429—2441
- [38] Jia D., Zhao J., Tao Z., Gao H., Fu Z., Yan R., Zhu Z., Shu X., Wang G., *Carbon*, **2021**, 184, 855—863
- [39] He Z. L., Huang X., Chen Q., Zhai C., Hu Y., Zhu M., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2022**, 616, 279—286
- [40] Yang J., Shen Y., Sun Y., Xian J., Long Y., Li G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(17), e202302220

- [41] Wang J., Wang Z., Huang B., Ma Y., Liu Y., Qin X., Zhang X., Dai Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*(8), 4024—4030
- [42] Sreenavya A., Aswin P., Ganesh V., Venkatesha N. J., Sakthivel A., *Mater. Today Sustain.*, **2022**, *18*, 100153
- [43] Do V. H., Li Y., Prabhu P., Xie W., Kidkhunthod P., Wang H., Wang G., Lee J. M., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(50), 2302297
- [44] Chen Y., Pei J., Chen Z., Li A., Ji S., Rong H., Xu Q., Wang T., Zhang A., Tang H., Zhu J., Han X., Zhuang Z., Zhou G., Wang D., *Nano Lett.*, **2022**, *22*(18), 7563—7571
- [45] Zhu S., Wang X., Luo E., Yang L., Chu Y., Gao L., Jin Z., Liu C., Ge J., Xing W., *ACS Energy Lett.*, **2020**, *5*(9), 3021—3028
- [46] Li Z., Ul Hassan Q., Zhang W., Zhu L., Gao J., Shi X., Huang Y., Liu P., Zhu G., *Chinese J. Catal.*, **2023**, *46*, 113—124
- [47] Han J., Gong C., He C., He P., Zhang J., Zhang Z., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*(31), 16403—16408
- [48] Dong W. J., Xiao Y., Yang K. R., Ye Z., Zhou P., Navid I. A., Batista V. S., Mi Z., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 179
- [49] Zhang B., Zhang B., Zhao G., Wang J., Liu D., Chen Y., Xia L., Gao M., Liu Y., Sun W., Pan H., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 5894
- [50] Tang T., Liu X., Luo X., Xue Z., Pan H. R., Fu J., Yao Z. C., Jiang Z., Lyu Z. H., Zheng L., Su D., Zhang J. N., Zhang L., Hu J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(25), 13805—13815
- [51] Lyu C., Cao C., Cheng J., Yang Y., Wu K., Wu J., Lau W. M., Qian P., Wang N., Zheng J., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *464*, 142538
- [52] Gu Y., Nie N., Liu J., Yang Y., Zhao L., Lv Z., Zhang Q., Lai J., *EcoEnergy*, **2023**, *1*(2), 405—413

(Ed.: Y, K, S)