

文章编号: 1001-3555(2024)01-0042-09

共价有机框架负载贵金属铂用于电催化析氢

张志艳*, 张 潇, 石琛琛

(河北化工医药职业技术学院, 河北 石家庄 050026)

摘要: 我们探究了共价有机框架负载贵金属 Pt 的电催化析氢性能. 以 2,6-二氨基蒽醌和 2,4,6-三甲酰基间苯三酚为构筑单元, 采用溶剂热法合成了 TP-DAAQ COF. 随后通过金属前驱体浸渍法制备了 Pt-TP-DAAQ COF. X 射线粉末衍射, 傅里叶红外光谱, 氮气吸附/脱附等表明成功制备了 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF. 电化学测试结果表明 Pt-TP-DAAQ COF (其中含有 5.8% 的 Pt) 展现了比 20% Pt/C 优异的电催化活性. 当电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Pt-TP-DAAQ COF 的过电位为 45 mV, Tafel 斜率为 $29 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. 这高效的电催化活性源于 TP-DAAQ COF 与 Pt 之间良好的协同效应. Pt-TP-DAAQ COF 具有较大的比表面积和规整的一维孔道, 使催化位点更易于与电解液中的物质发生接触和相互作用, 从而增强了其催化性能.

关键词: 共价有机框架; 贵金属铂; 电催化; 析氢反应; 协同效应

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.01.006

氢气是一种理想的能源载体, 具有环境友好和能量密度高等优点^[1]. 目前, 工业上普遍是使用天然气或水煤气作为原料来制备氢气, 但是该方法能耗高, 且会不断地生成二氧化碳、一氧化碳等对环境有害的气体, 综合考虑这种方法不利于环境可持续发展^[2]. 与以天然气或水煤气为原料制氢相比, 电解水制氢是制备较高纯度氢气的理想方式之一. 由于电解水制氢的原料为水, 不会生成对环境有害的产物. 因此, 电催化水分解制氢有望成为未来制氢工业的核心技术. 然而, 目前电催化析氢反应 (Hydrogen evolution reaction, HER) 仍需要克服电解过程中的能量势垒. 因此, 有必要开发高效的 HER 电催化以提高氢气析出速率. 目前, 铂族催化剂和吸附氢之间具有接近于零的吉布斯自由能, 是最佳的 HER 电催化^[3]. 但是, 贵金属资源稀少和价格昂贵, 限制了 HER 的大规模发展. 所以, 开发经济高效的电催化 HER 催化剂吸引了诸多研究者的广泛关注.

考虑到不同组分之间相互作用所产生的协同效应, 将第二活性组分与载体材料组装成复合催化剂已经在高性能和大规模的工业催化中广泛应用^[4]. 其中, 自 Yaghi 课题组^[5] 成功制备晶态多孔有机聚合物-共价有机框架 (Covalent organic frameworks, COFs) 以来, COFs 作为载体材料在热催化、光催化

和电催化等领域展现了巨大的应用潜力^[6-8], 这得益于 COFs 具有规整的一维孔道、较大的比表面积、 π 共轭的框架、可设计的功能化结构等特点^[9]. 作为第二活性组分, 将低配位、纳米级、孤立的金属活性位点和活性金属氧化物、硫化物与 COFs 集成, 是提高催化性能的方法之一^[10]. 目前, 利用金属位点工程与 COFs 集成合成复合纳米催化剂的前提是将 COFs 碳化, 得到衍生碳^[11]. 但是高温热解可能会造成 COFs 孔道坍塌, 所得衍生碳结构不可控^[12]. 当对 COFs 衍生碳进行金属活性位点修饰时, 很难精准控制修饰位点的位置, 这限制了 COFs 基电催化 HER 性能的进一步提升.

根据以上分析, 将金属物种精确的引入到无热解的 COFs 中, 使其作为一个研究模型, 对于深入理解 COFs 结构与 HER 性能的关系有极大的帮助, 并且有望得到具有良好催化活性的 HER 电催化剂. 我们以 2,6-二氨基蒽醌 (DAAQ) 和 2,4,6-三甲酰基间苯三酚 (TP) 为构筑单元, 合成了一个具有氧化还原活性的 COFs (TP-DAAQ COF). 随后利用浸渍法将金属铂 (Pt) 通过 Pt—N 配位键锚定于 TP-DAAQ COF 的框架中 (Pt-TP-DAAQ COF), 并且利用线性扫描伏安曲线, 电化学交流阻抗, 循环伏安曲线等测试手段探究了 Pt-TP-DAAQ COF 的电化学活性. 结

收稿日期: 2023-08-09; 修回日期: 2023-10-16.

作者简介: 张志艳 (1975—), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为多孔有机聚合物在光催化/电催化中的应用, E-mail: 417419400@qq.com (Zhang Zhi-yan (1975—), female, MS, associate professor, engaged in the application research of porous organic polymers in photocatalysis/electrocatalysis. E-mail: 417419400@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: 417419400@qq.com.

果表明, 当电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Pt-TP-DAAQ COF 过电位为 45 mV, Tafel 斜率为 $29 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 这优异的电催化活性得益于 TP-DAAQ COF 与 Pt 之间的协同效应. 该工作为无热解 COFs 电催化剂的设计奠定了一定的基础.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

2,4,6-三甲酰基间苯三酚 (TP), 98%, 吉林省中科延伸有限公司; 2,6-二氨基蒽醌 (DAAQ), 98%, 阿拉丁试剂有限公司; 1,3,5-三甲苯, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; N,N-二甲基甲酰胺, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; N,N-二甲基乙酰胺, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 冰醋酸, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 丙酮, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 所用水均为去离子水.

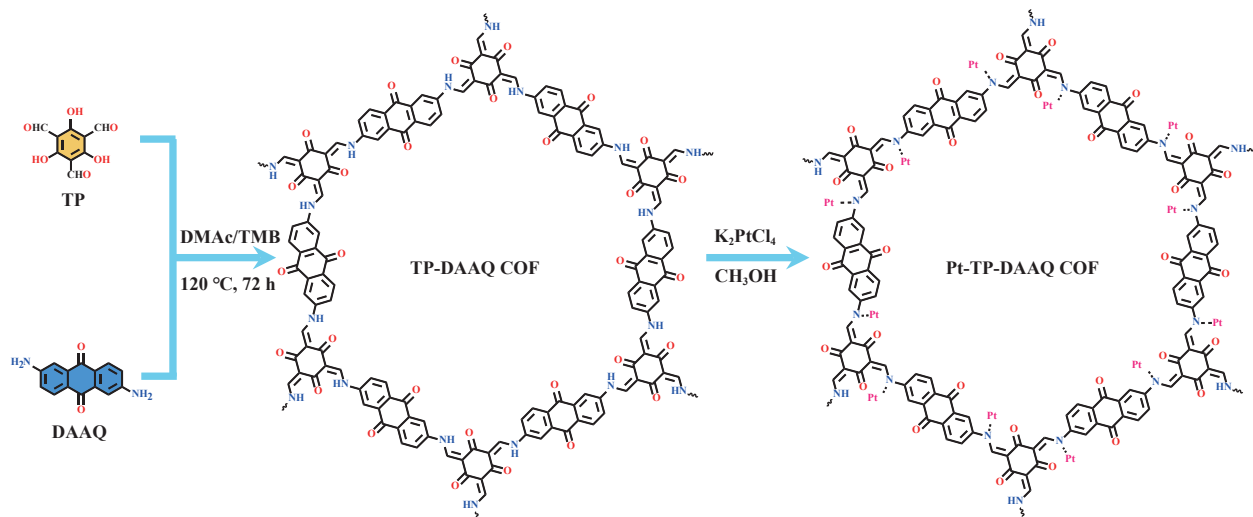


图1 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF 的合成示意图

Fig.1 Schematic diagram of the composition of TP-DAAQ COF and Pt-TP-DAAQ COF

(10 mL) 中, 随后加入 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc, 0.375 mL) 和 1,3,5-三甲苯 (TMB, 0.125 mL), 超声 2 min, 使得反应物均匀分散, 加入催化剂醋酸水溶液 ($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.05 mL), 继续超声 2 min. 将此 Pyrex 管置于液氮 ($-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 中冷冻, 并循环 3 次冷冻-抽气-解冻的步骤, 除去管内的氧气. 最后抽真空且保证管内的液体凝结成固体, 在酒精喷灯下把管密封. 待 Pyrex 管恢复至室温, 将其放入 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱, 反应 3 d. 反应结束后, 待 Pyrex 管冷却至室温, 离心分离得到红色固体. 用 N,N-二甲基甲酰胺 ($3 \times 10 \text{ mL}$) 和丙酮 ($3 \times 10 \text{ mL}$) 依次洗涤红色粉末, 并用四氢呋喃作溶剂将所得粉末索氏提取 24 h. 再将红色粉末置于 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中真空干燥 12 h.

Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 & 能谱 (SEM&EDS)、D/MAX-2500(铜靶) 型 X 射线粉末衍射仪 (PXRD), 日本电子株式会社; Autosorb-iQ 型自动化气体吸附分析仪, 美国康塔仪器公司; VERTEX80/80V 型傅立叶红外光谱 (FT-IR) 仪, 德国布鲁克公司; Zennium Pro 型电化学工作站, 德国札纳公司; PerkinElmer 8300 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国珀金埃尔默; X 射线光电子能谱 (XPS) 的数据采用 Thermo Scientific K-Alpha 光谱仪采集.

1.2 实验过程

1.2.1 TP-DAAQ COF 的合成

根据文献, 采用溶剂热法制备 TP-DAAQ COF^[13], 合成路线如图 1 所示. 将 2,6-二氨基蒽醌 (DAAQ, 0.142 mmol, 34.0 mg) 和 2,4,6-三甲酰基间苯三酚 (TP, 0.096 mmol, 20.0 mg) 加入到 Pyrex 管

1.2.2 Pt-TP-DAAQ COF 的合成

将 TP-DAAQ COF (20.0 mg) 和 K₂PtCl₄ (0.096 mmol, 39.8 mg) 加入到烧瓶中, 加入甲醇 (15 mL), 在搅拌下升温至 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 12 h. 反应结束后, 离心收集固体, 并用去离子水和甲醇依次洗涤所得粉末, 并置于 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中真空干燥 12 h.

1.3 电化学测试

电化学析氢性能测试采用三电极体系利用电化学工作站测试, 碳棒做对电极, Ag/AgCl(饱和氯化钾) 电极做参比电极, 负载着催化剂的玻碳电极 (GCE, 4 mm) 做工作电极. 硫酸水溶液 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 作电解液. 文中所提电势均为标准氢电势, 需用如下公式进行转换: $E_{\text{RHE}} (\text{V}) = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.059 \text{ pH}$. 称取催

化剂样品 (4 mg) 分散到乙醇/水的混合溶液中 (体积比 1 : 3, 1 mL), 并且加入 Nafion 粘合剂 (30 μL). 将上述混合溶液超声 1 h. 移取 5 μL 的悬浮液滴加到打磨好的玻碳电极上, 在室温下自然晾干, 得到工作电极. 线性扫描伏安 (LSV) 测试是在扫描速率为 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 和氮气饱和的硫酸水溶液中测得. 通过 LSV 曲线来计算过电势和塔菲尔斜率. 交流阻抗的频率范围是 100 MHz~100 kHz, 振幅为 5 mV.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和 X 射线粉末衍射分析

采用红外光谱仪分别测定 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF 样品中官能团的变化, 得到的红

外光谱图如图 2(a) 所示. DAAQ 在 3 418 cm^{-1} 处的 N—H 特征峰和 TP 在 1 635 cm^{-1} 处的 -CHO 特征峰完全消失, 在 1 232 cm^{-1} 处出现新的 C—N 的伸缩振动峰, 另外在 1 660 cm^{-1} 出现了烯醇式 C=O 的伸缩振动峰. 从而进一步证明 DAAQ 与 TP 发生缩聚反应^[14]. 掺杂 Pt 后并没有改变其官能团, 证明金属修饰没有对 TP-DAAQ COF 框架造成破坏.

通过 PXRD 和 Materials Studio 软件包确定了 TP-DAAQ COF 的晶体结构^[15]. 如图 2(b) 所示, 实验所得 XRD 数据与模拟的 AA 堆积的 XRD 十分契合 ($a=b=3.10\text{ nm}$, $c=0.35\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$). 对实验所得的 XRD 进行 Pawley 精修, 结果表明 2θ 在 3.47°, 5.89°, 6.77° 和 25.44° 的衍射峰分别对应于

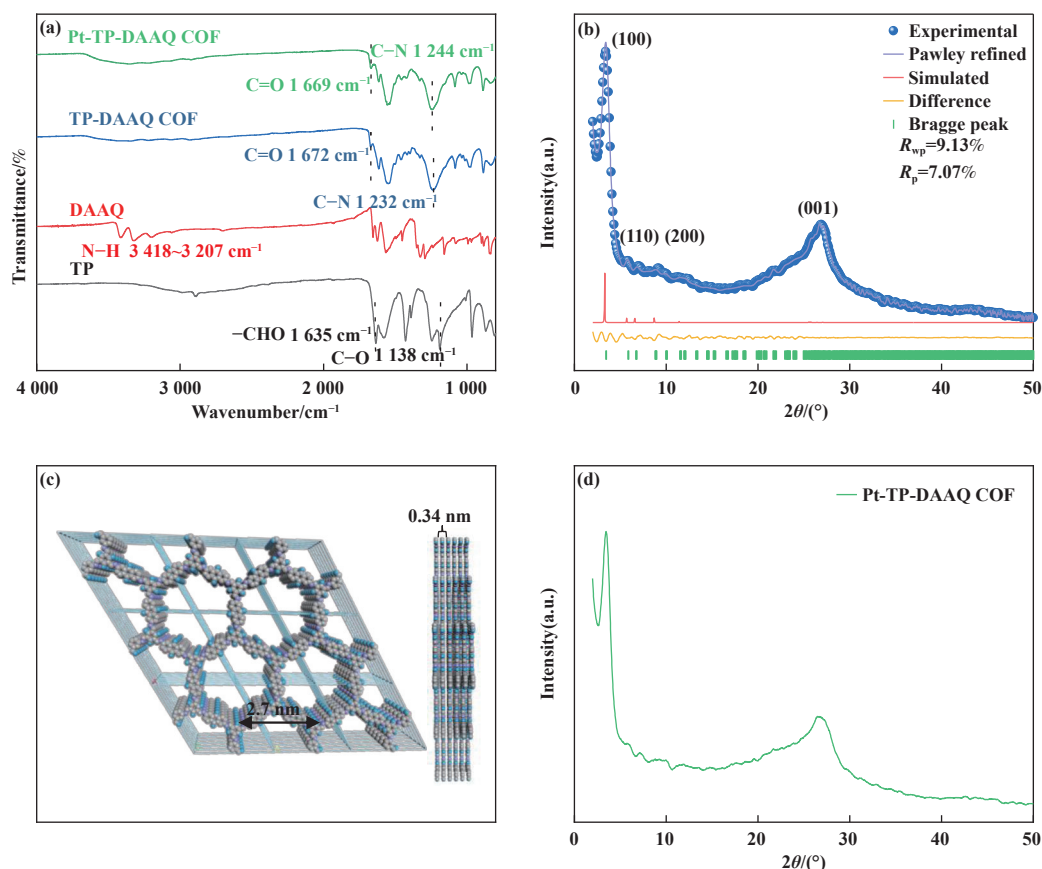


图 2 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF 的 FT-IR 图谱 (a) TP-DAAQ COF 的 XRD 图 (b) Materials Studio 模拟的 TP-DAAQ COF 的拓扑结构 (c) Pt-TP-DAAQ COF 的 XRD 图 (d)

Fig.2 FT-IR of TP-DAAQ COF and Pt-TP-DAAQ COF (a) XRD patterns of TP-DAAQ COF (b), Topology of TP-DAAQ COF simulated by Materials Studio (c), XRD patterns of Pt-TP-DAAQ COF (d)

(100), (110), (200) 和 (001) 晶面^[13]. 综上分析, 推断 TP-DAAQ COF 具有如图 2(c) 所示的拓扑框架结构. 另外, 对 Pt-TP-DAAQ COF 进行 XRD 分析, 结果表明其晶体质量没有明显变化, 证明 Pt-TP-DAAQ COF 具有如同 TP-DAAQ COF 的框架结构.

2.2 氮气吸附/脱附等温线分析

如图 3 所示, 利用氮气作为探针分子在 -196 $^\circ\text{C}$ 下对 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF 进行了氮气吸/脱附测试. TP-DAAQ COF 在低压区 ($P/P_0 < 0.01$) 的吸附量快速升高, 这表明 TP-DAAQ COF 具

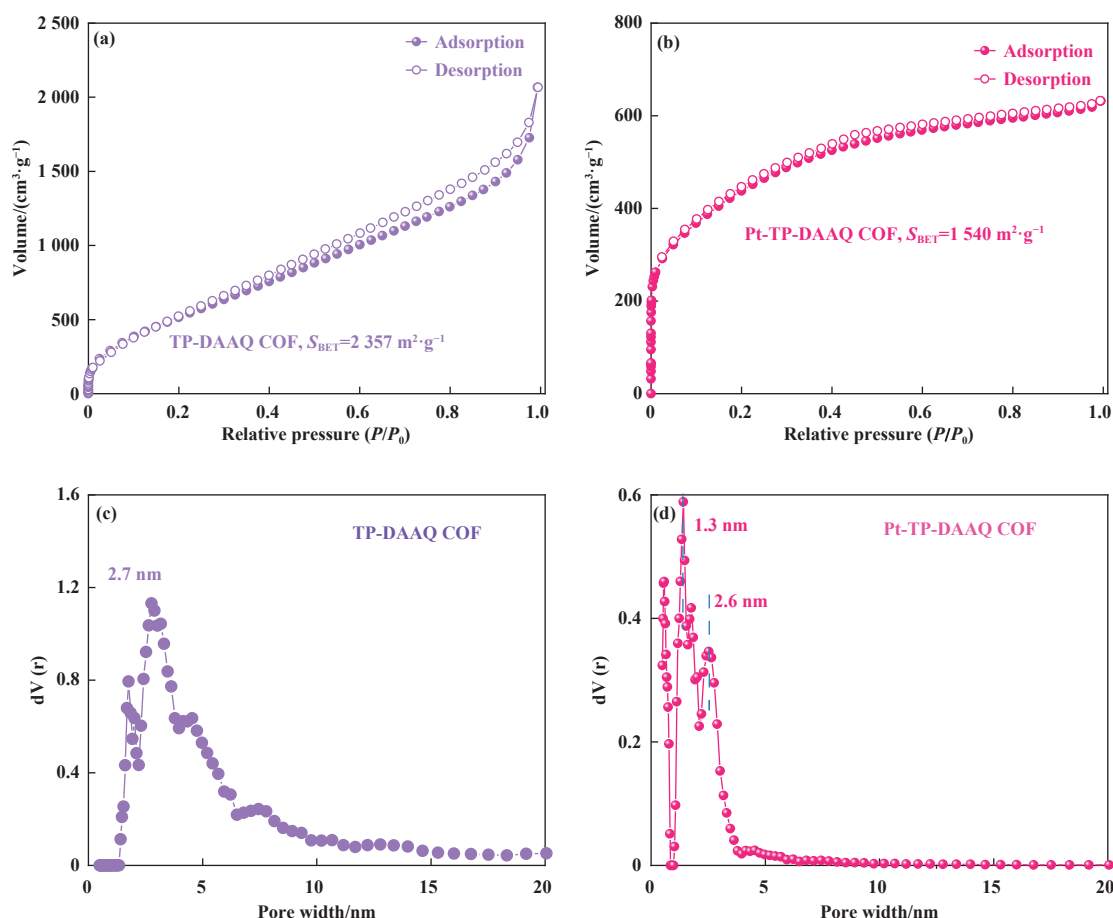


图3 TP-DAAQ COF (a) 和 Pt-TP-DAAQ COF (c) 的氮气吸/脱附等温线; 非定域密度泛函理论计算所得 TP-DAAQ COF (b) 和 Pt-TP-DAAQ COF(d) 的孔径分布图

Fig.3 Nitrogen absorption/desorption isotherms of TP-DAAQ COF (a) and Pt-TP-DAAQ COF (c); The pore width distributions of TP-DAAQ COF (b) and Pt-TP-DAAQ COF (d) obtained by non-localized density functional theory

有非常大的气体吸附量. 经计算得到 TP-DAAQ COF 的比表面积为 $2357 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 掺杂金属 Pt 后 Pt-TP-DAAQ COF 的比表面积为 $1540 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与 TP-DAAQ COF 相比, Pt-TP-DAAQ COF 比表面积降低或许是由于孔道内引入了客体分子, 这同样也说明了 Pt 已进入到 TP-DAAQ COF 的孔道中^[16]. 如图 3(c) 和 (d) 所示, 根据非定域密度泛函理论计算所得 TP-DAAQ COF 的主孔分布在 2.7 nm 左右. Pt-TP-DAAQ COF 中新出现一个 1.3 nm 左右的微孔, 这或许是由于 Pt 锚定在 TP-DAAQ COF 的孔壁上造成的^[10].

2.3 形貌及元素分析

通过扫描电子显微镜分析了材料 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF 的微观形貌. 如图 4 所示, 图中观察到明显的块状堆积结构. 其中, Pt-TP-DAAQ COF 与 TP-DAAQ COF 相比, 表面几乎没有发生变化, 依然是层状堆积结构. 这说明金属 Pt 是

优先生长在 TP-DAAQ COF 内部孔道中, 而不是在 TP-DAAQ COF 外表面. 通过对 Pt-TP-DAAQ COF 进行 SEM-EDS 分析发现 C、N、O 和 Pt 均分布其中. 通过 ICP-OES 分析了 Pt-TP-DAAQ COF 中

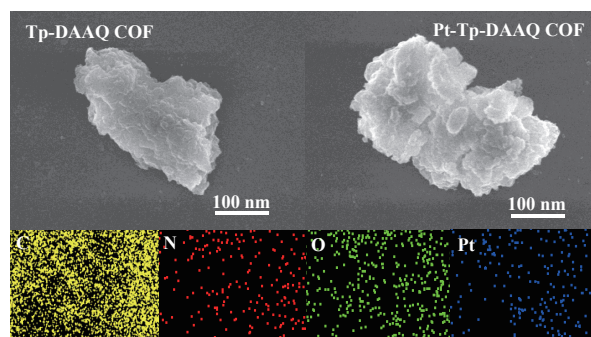


图4 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF 的 SEM 图像, 以及 Pt-TP-DAAQ COF 的 SEM-EDS 图

Fig.4 SEM images of TP-DAAQ COF and Pt-TP-DAAQ COF, and SEM-EDS images of Pt-TP-DAAQ COF

Pt 的质量百分含量为 5.8%.

2.4 XPS 分析

XPS 分析证明 TP-DAAQ COF 中存在 C, N, O 3 种元素 (图 5), 而在 Pt-TP-DAAQ COF 中, 存在 C, N, O 和 Pt 4 种元素, 这一结果与 SEM-EDS 结构一致. 对于 Pt-TP-DAAQ COF, Pt $4f_{7/2}$ 峰位于 72.5 eV. 这些结合能比零价铂的结合能 (70.9 eV) 高出 1 eV 以上, 表明铂的价态为 Pt(II). 另外, 当 Pt 负载在 TP-DAAQ COF 之后, C-NH 的结合能向更高处移动, 表明在 Pt 原子存在的情况下, N 的电子密度降低,

这暗示着 N 与 Pt 之间形成了 Pt—N 配位键^[17]. TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF 的 XPS 中的 C 1s 信号显示了 3 个不同的峰, 这些峰分别对应于不同的碳键合环境: C—C/C=C、C—N 以及 C=O. 此结果表明样品中存在着不同种类的碳化合物. 此外, 在 O 1s 能谱中也观察到了 3 个信号峰, 而且在 Pt 配位前后, 结合能没有发生明显的变化. 这一现象表明, 在 Pt 配位过程中没有形成 Pt—O 键. 因为结合能不变, 这暗示着氧原子仍然以与 TP-DAAQ COF 分子内的其他氧原子相似的方式存在, 没有与铂发

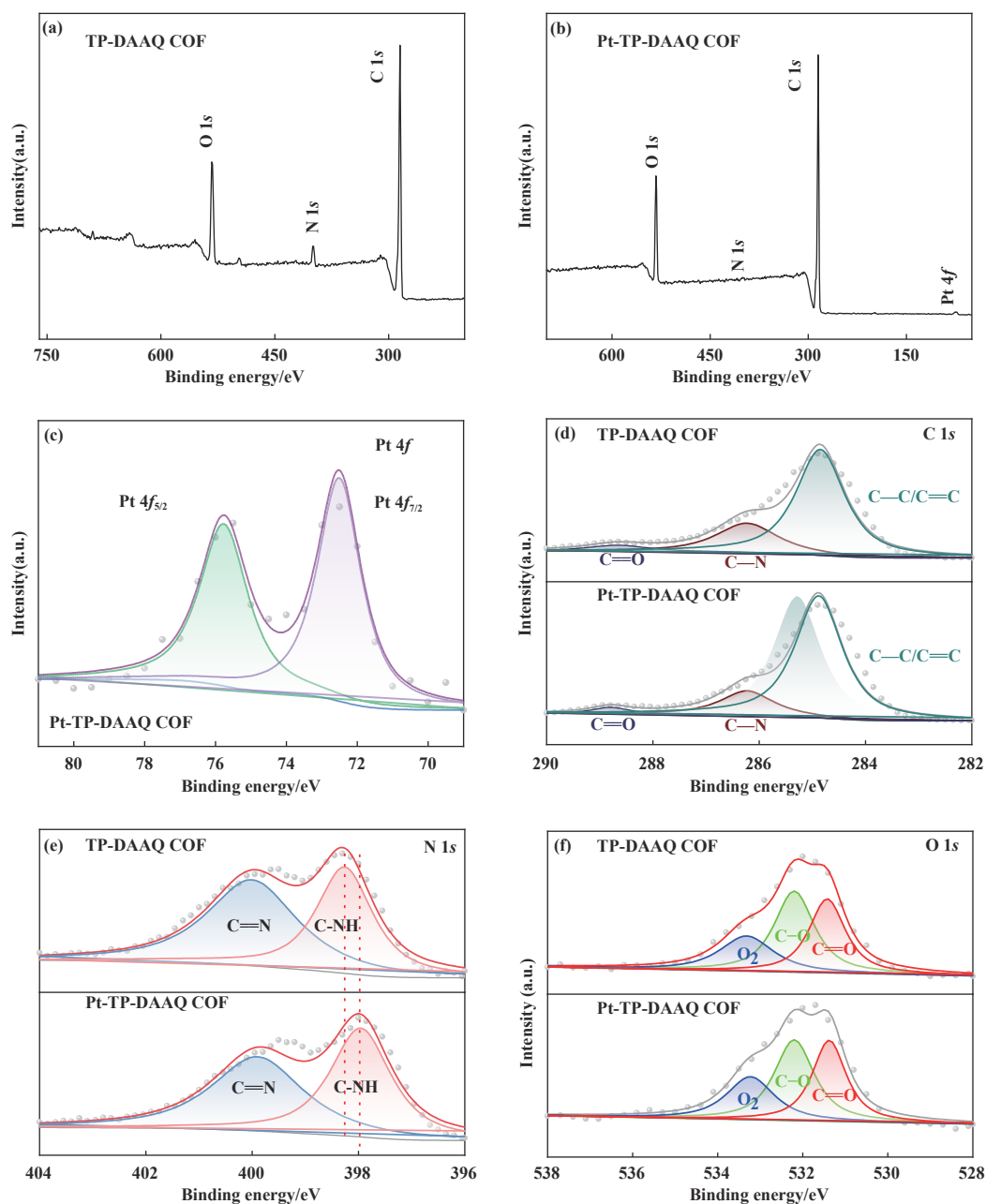


图 5 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF 的 XPS 图
Fig.5 XPS spectra of TP-DAAQ COF and Pt-TP-DAAQ COF

生显著的氧配位反应. N 通常比氧 O 具有较低的电负性, 而 Pt 具有相对较高的电负性. 在化学键形成时, 通常会形成离子键或共价键, 其中电负性差异会起到重要作用. 因此, Pt—N 键的形成可能更有利于能量最低化, 而 Pt—O 键可能不如 Pt—N 键稳定.

2.5 电化学性能测试

采用线性扫描伏安法 (LSV) 测试 Pt-TP-DAAQ COF 的电化学性能, 并且以 TP-DAAQ COF 和 20%Pt/C 作为对照. 如图 6(a) 所示, 当电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Pt-TP-DAAQ COF 的过电位为 45 mV,

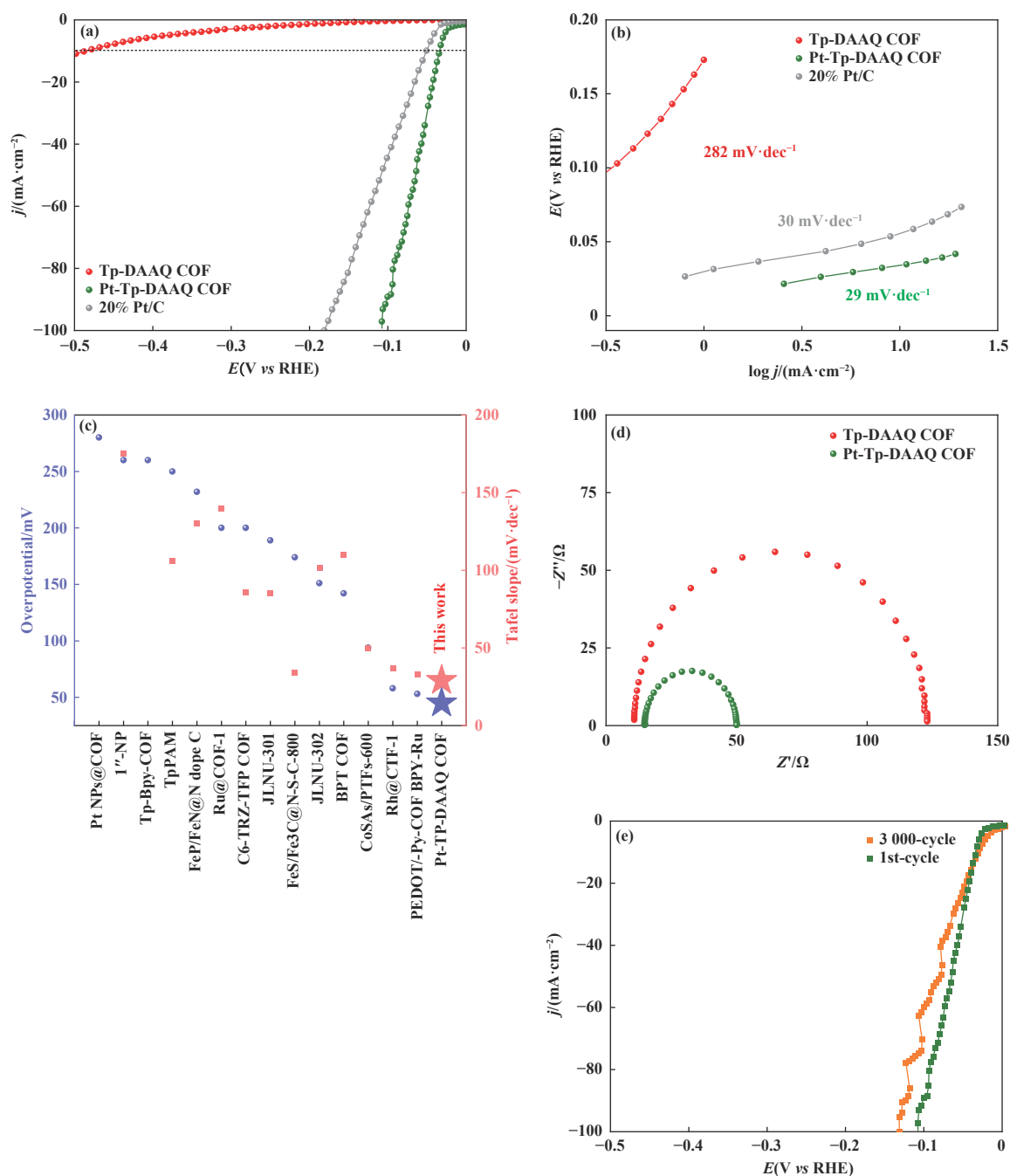


图 6 (a) 硫酸水溶液电解液中 LSV 曲线; (b) Pt-TP-DAAQ COF, TP-DAAQ COF, 20%Pt/C 的 Tafel 斜率; (c) COFs 基电催化性能比较; (d) 能奎斯特图; (e) 稳定性测试

Fig. 6 (a) LSV curve in sulfuric acid solution electrolyte; (b) PT-TP-DAAQ COF, TP-DAAQ COF, Tafel slope of 20%Pt/C; (c) Comparison of electrocatalytic performance of COFs-based electrocatalysts; (d) Nernst plots (e) Stability test

相比于 TP-DAAQ COF(490 mV) 和市售的 Pt/C 催化剂 (50 mV), Pt-TP-DAAQ COF 的过电位减小了 445 和 5 mV. Pt-TP-DAAQ COF 优异的电催化性能得益于 Pt 与 TP-DAAQ COF 之间良好的协同作用. 通过 Tafel 斜率探究了 Pt-TP-DAAQ COF 的电催化 HER 动力学, Tafel 斜率越小, 催化动力学越快. 如图 6(b) 所示, Pt-TP-DAAQ COF 的 Tafel 斜率为 $29 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 小于 TP-DAAQ COF 和市售的 Pt/C 催化剂. Pt-TP-DAAQ COF 遵循 Volmer-Tafel 催化机理, 其决速步骤为 $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$. 与 COFs 基电催化相比, Pt-TP-DAAQ COF 的电催化活性名列前茅 (图 6(c)) [11, 18–27].

采用交流阻抗来研究催化剂中的电荷转移, 根据能奎斯特图, 其半径越小表明电荷转移电阻越小. 与 TP-DAAQ COF 相比, Pt-TP-DAAQ COF 展现了较小的半径, 这说明 Pt-TP-DAAQ COF 能有效促进电荷在电极/电解液界面转移. 另外, 为了验证 Pt-TP-DAAQ COF 的催化稳定性, 我们采用循环伏安法对 Pt-TP-DAAQ COF 测试了 3 000 次循环, 结果表明 Pt-TP-DAAQ COF 经过 3 000 次循环测试之后, 其过电位为 43 mV, 这与第 1 次循环的基本一致, 这表明了 Pt-TP-DAAQ COF 具有良好的稳定性.

3 结论

将贵金属引入到 COF 的孔道中, 设计合成了 Pt-TP-DAAQ COF, 并对其进行电化学析氢性能进行探究. 通过 PXRD, FT-IR, 氮气吸附/脱附测试等证明成功合成了具有较高晶体质量和较大比表面积的 TP-DAAQ COF 和 Pt-TP-DAAQ COF. Pt-TP-DAAQ COF 具有良好的电催化活性, 其催化活性超过了市售的 Pt/C 催化剂. 这优异的电催化活性源于 COFs 具有规整的一维孔道, 加快了质量传输; 较大的比表面积为客体分子的负载提供了平台; Pt(II) 与 TP-DAAQ COF 之间的协同作用提高了 Pt-TP-DAAQ COF 的电催化活性. 因此, 精心设计 COFs 结构, 使得 COFs 具有可控制的催化位点, 这对于开发 COFs 电催化剂有十分重要的意义.

参考文献:

- [1] a. Liu D B, Li X Y, Chen S M, *et al.* Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nat Energy*, 2019, **4**(6): 512–518.
- b. Wei Jing-yu(魏婧宇), Liu Li(刘利), Lu Jin-rong(卢金荣). Porphyrin-modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ to enhance the photocatalytic hydrogen production activity (卟啉修饰 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提高光催化产氢活性研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(5): 439–451.
- c. Zheng Hui-qin(郑会勤), Fan Yao-ting(樊耀亭). Study of photocatalytic hydrogen production performance and mechanism of ‘open butterfly’ compounds(“开放型蝶形”化合物光催化产氢性能与机理探究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 331–341.
- [2] a. Zhang J, Zhang Q Y, Feng X L. Support and interface effects in water-splitting electrocatalysts[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(31): 1808167.
- b. Zhang Zhi-yan(张志艳), Shi Chen-chen(石琛琛), Zhang Xiao(张潇), *et al.* Carbazole-based covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution (咔唑基共价有机框架用于光催化析氢)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 367–374.
- c. Zhou Fei(周飞). Research progress of graphitic carbon nitride for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol coupled with hydrogen production(石墨相氮化碳在光催化苯甲醛氧化耦合制氢领域的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 397–404.
- [3] a. Wang Z P, Xiao B B, Lin Z P, *et al.* PtSe_2/Pt heterointerface with reduced coordination for boosted hydrogen evolution reaction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**(43): 23388–23393.
- b. Chen Yan(陈妍), Yang Tian-xuan(杨天璇), Li Jiang(李江), *et al.* Hydrogen evolution research of Ru-Ni/C catalyst in alkaline medium (Ru-Ni/C 催化剂在碱性介质中的析氢性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(2): 142–150.
- c. Li Bo-yuan(李博远), He Feng-gui(何凤贵), Zhang Ming-hui(张明慧), *et al.* Modification of metal organic framework materials and their application in photo-catalytic hydrogen evolution(金属-有机骨架材料的改性方法及其光催化制氢应用)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 94–107.
- [4] Li Y X, Lai C, Liu S B *et al.* Metallic active-site engineering: A bridge between covalent triazine frameworks and high-performance catalysts[J]. *J Mater Chem A*, 2023, **11**(5): 2070–2091.
- [5] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, **310**(5751): 1166–1170.
- [6] Jin S K, Allam O, Jang S S, *et al.* Covalent organic

- frameworks: Design and applications in electrochemical energy storage devices[J]. *InfoMat*, 2022, **4**(6): e12277.
- [7] Chang Jian-hong (常建红), Xu Guo-jie (徐国杰), Li Hui (李辉), *et al.* Quinone-based covalent organic frameworks for efficient oxygen evolution reaction (基于醌基的共价有机框架用于电催化析氧反应)[J]. *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报), 2020, **41**(7): 1609–1614.
- [8] Li Li (李丽), Li Peng-fei (李鹏飞), Wang Bo (王博). Photocatalytic application of covalent organic frameworks (共价有机框架材料在光催化领域中的应用)[J]. *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报), 2020, **41**(9): 1917.
- [9] Sun T, Xie J, Guo W, *et al.* Covalent-organic frameworks: Advanced organic electrode materials for rechargeable batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, **10**(19): 1904199.
- [10] Aiyappa H B, Thote J, Shinde D B, *et al.* Cobalt-modified covalent organic framework as a robust water oxidation electrocatalyst[J]. *Chem Mater*, 2016, **28**(12): 4375–4379.
- [11] Ma Y C, Fu Y, Jiang W, *et al.* Excellent electrocatalytic performance of metal-free thiophene-sulfur covalent organic frameworks for hydrogen evolution in alkaline medium[J]. *J Mater Chem A*, 2022, **10**(18): 10092–10097.
- [12] Zhang B Y, Chen L L, Zhang Z N, *et al.* Modulating the band structure of metal coordinated Salen COFs and an *in situ* constructed charge transfer heterostructure for electrocatalysis hydrogen evolution[J]. *Adv Sci*, 2022, **9**(22): 2105912.
- [13] Catherine R D, Katharine E S, Thanh-Tam T, *et al.* β -Ketoenamine-linked covalent organic frameworks capable of pseudocapacitive energy storage[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(45): 16821–16824.
- [14] Wang S, Wang Q Y, Shao P P, *et al.* Exfoliation of covalent organic frameworks into few-layer redox-active nanosheets as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(12): 4258–4261.
- [15] Dey K, Pal M, Rout K C *et al.* Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(37): 13083–13091.
- [16] Qiao S L, Zhang B Y, Li Q, *et al.* Pore surface engineering of covalent triazine frameworks@MoS₂ electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *ChemSusChem*, 2019, **12**(22): 5032–5040.
- [17] Kamiya K, Kamai R, Hashimoto K, *et al.* Platinum-modified covalent triazine frameworks hybridized with carbon nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nat Commun*, 2014, **5**: 5040.
- [18] Park E, Jack J, Hu Y M, *et al.* Covalent organic framework-supported platinum nanoparticles as efficient electrocatalysts for water reduction[J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(4): 2596–2602.
- [19] Wu D K, Xu Q, Qian J, *et al.* Bimetallic covalent organic frameworks for constructing multifunctional electrocatalyst[J]. *Chem Eur J*, 2019, **25**(12): 3105–3111.
- [20] Yang C, Tao S S, Huang N, *et al.* Heteroatom-doped carbon electrocatalysts derived from nanoporous two-dimensional covalent organic frameworks for oxygen reduction and hydrogen evolution[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, **3**(6): 5481–5488.
- [21] Fan X B, Kong F T, Kong A G, *et al.* Covalent porphyrin framework-derived Fe₂P@Fe₄N-coupled nanoparticles embedded in N-doped carbons as efficient trifunctional electrocatalysts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(38): 32840–32850.
- [22] Zhao Y X, Liang Y, Wu D X, *et al.* Ruthenium complex of sp² carbon-conjugated covalent organic frameworks as an efficient electrocatalyst for hydrogen Evolution[J]. *Small*, 2022, **18**(14): 2107750.
- [23] Kong F T, Fan X B, Kong A G, *et al.* Covalent phenanthroline framework derived FeS@Fe₃C composite nanoparticles embedding in N-S-codoped carbons as highly efficient trifunctional electrocatalysts[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(51): 1803973.
- [24] Yi J D, Xu R, Chai G L, *et al.* Cobalt single-atoms anchored on porphyrinic triazine-based frameworks as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(3): 1252–1259.
- [25] Patra B C, Khilari S, Manna R N, *et al.* A Metal-free covalent organic polymer for electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(9): 6120–6127.
- [26] Siebels M, Schlüsener C, Thomas J, *et al.* Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(19): 11934–11943.
- [27] Zhang B Y, Liu H N, Zhai P D, *et al.* Well-defined

conjugated reticular oligomer 'blood cells' and conducting polymer 'neurons' constructing 'muscle'-biomimetic

electrocatalysts for water electrolysis[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, **33**(8): 2211440.

Covalent Organic Frameworks Supported Noble-Metal Pt for Electrocatalytic Hydrogen Evolution

ZHANG Zhi-yan^{*}, ZHANG Xiao, SHI Chen-chen

(Hebei Chemical & Pharmaceutical College, Shijiazhuang 050026, China)

Abstract: This work explored the electro-catalytic hydrogen evolution performance of covalent organic frameworks loaded with noble metal Pt. Tp-DAAQ COF was synthesized by solvothermal method using 2,6-diaminoanthraquinone and 2,4,6-Triformylphloroglucinol as building blocks. Subsequently, Pt-TP-DAAQ COF was prepared by impregnation of metal precursor. X-ray powder diffraction, Fourier infrared spectroscopy, and nitrogen adsorption/desorption showed that TP-DAAQ COF and Pt-TP-DAAQ COF were prepared successfully. The results of electrochemical tests showed that Pt-TP-DAAQ COF with a 5.8% Pt content showed better electrocatalytic activity than 20% Pt/C. When the current density is $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the overpotential of Pt-TP-DAAQ COF is 45 mV, and the Tafel slope is $29 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. The synergistic effect between TP-DAAQ COF and Pt enhances the electrocatalytic activity of Pt-TP-DAAQ COF. Pt-TP-DAAQ COF has a larger specific surface area and regular one-dimensional channels, making catalytic sites more accessible for interaction with substances in the electrolyte, thereby enhancing its catalytic performance.

Key words: covalent organic frameworks; noble-metal Pt; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction; synergistic effect