论文

溶剂热法制备金属有机框架 HKUST-1 及其析氢性能

聂明*, 陆顺, 李庆, 刘晓卫, 杜胜娟

发光与实时分析教育部重点实验室; 西南大学材料与能源学部, 重庆 400715

*通讯作者, E-mail: niemingcqu@126.com

收稿日期: 2015-09-29; 接受日期: 2015-11-26; 网络版发表日期: 2016-03-18

重庆市自然科学基金重点资助项目(编号: cstc2012jjB5011)、教育部基本科研业务费重点项目(编号: XDJK2013B018)

摘要 金属有机框架(MOFs)类材料在电化学析氢反应中应用较少. 本文采用溶剂热法, 制备了蓝紫色粉末状物质 HKUST-1, 并使用有机溶剂进行活化. 将其负载在电极上进行线性扫描伏安曲线(LSV)、循环伏安曲线(CV)等电化学测试. 结果表明, 相对于玻碳电极(GC), HKUST-1 催化层电极的析氢电位正移达 532 mV, 活化后 HKUST-1 的析氢电位正移达到 658 mV. 对样品的结构与形貌的物理表征结果表明, HKUST-1 具有良好的热稳定性和较大的比表面积; 经全氟磺酸型聚合物(Nafion)溶液处理后, 在提高 HKUST-1 的导电性的同时, 也增强了其电化学稳定性.

关键词 金属有机框架, 析氢反应, 水热法, 活化

1 引言

氢气是可循环利用的清洁燃料, 被认为是理想的能源载体, 在能源可持续应用中具有良好的前景^[1-3]. 电解水制氢($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$)是新兴清洁能源技术的重要组成部分, 由于析氢反应(HER, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)中存在析氢过电位, 致使能耗增加, 需要研发具有高催化活性的催化剂来提高阴极析氢效率, 即在较低的电势下可以提供较高的交换电流^[4]. Pt 是最常见的析氢电催化剂^[5], 但 Pt 属于贵金属、地球储量少、循环稳定性低等原因限制了其商业化应用^[1,6-8]. 因此, 非贵金属催化剂成为当前研究的热点. 非贵

金属催化剂主要由以下几类组成: 过渡金属硫化物^[9,10]、过渡金属氧化物^[11]、过渡金属碳化物^[12,13]、过渡金属氮化物^[14,15]、过渡金属磷化物^[15]、合金化材料^[16]、核壳材料^[17]、低维纳米材料^[18]等. 此外, 将这些材料与载体相结合形成复合材料, 将会显著提高催化效率^[7,19]. 其中, 载体的选择对析氢反应有着重要的影响.

金属有机框架(MOFs)是由金属离子与有机配体相互桥联形成的一种新型多孔材料^[20,21]. MOFs 具有孔结构可设计特性和优越的吸附性能, 因此广泛应用于储气、催化、气体分离和药物传递等方面的研究^[20,22]. 然而, MOFs 在很多方面均表现出应用潜力, 却很少用于电化学催化方面. Chui 等^[23]首次报道了

引用格式: 聂明, 陆顺, 李庆, 刘晓卫, 杜胜娟. 溶剂热法制备金属有机框架 HKUST-1 及其析氢性能. 中国科学: 化学, 2016, 46: 357-364
Nie M, Lu S, Li Q, Liu XW, Du SJ. Facile solvothermal synthesis of HKUST-1 as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 357-364, doi: 10.1360/N032015-00197

HKUST-1 (图 1), 随后他们报道了其结构. 该孔性配位聚合物由双核铜与均苯三甲酸自组装而成, 结晶于立方晶系, 属于空间群 $Fm-3m$; 具有三维开放孔洞, 孔径大小约为 $9 \text{ \AA} \times 9 \text{ \AA}$, BET 比表面积为 $920 \sim 1507 \text{ m}^2/\text{g}$.

目前, 合成 HKUST-1 的方法有水(溶剂)热法^[23]、微波法^[24]、超声法^[25,26]、机械化学法^[27]、离子液体法、电化学合成法^[28]、溶剂扩散法和后合成法^[29]等^[30,31]. 其中, 使用微波法和超声法合成 HKUST-1 的过程虽然省时, 但需要使用大量昂贵的或有毒性的有机溶剂, 如甲醇、*N,N*-二乙基甲酰胺(DEF)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等, 而且会对环境造成污染. 水(溶剂)热法通常使用硝酸铜水合物作为铜源, 以均苯三甲酸(1, 3, 5-BTC)作为配体合成 HKUST-1^[23,27,28], 使用技术比较成熟, 制备的 HKUST-1 颗粒较小、杂质较少、晶体结构缺陷少, 并且具有均匀的孔结构. 本文对原料的选择进行优化, 明显缩短水热反应时间. 然而在 HKUST-1 的制备过程中, 未反应完全的前驱体物质会堵塞 HKUST-1 的孔道, 降低其比表面积和活性位点密度. Nelson 等^[32]发现, 氯仿作为交换溶剂能够高效地置换出 IRMOF-3 材料表面和孔腔内残留的 DMF 溶剂, 活化后其比表面积由 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大至 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$. 因此, 在 HKUST-1 制备的过程中, 活化必不可少且尤为重要.

本文采用溶剂热法合成金属有机框架 HKUST-1, 使用醋酸铜和均苯三甲酸, 并以乙酸作为辅助配体, 简单快速地制备目标产物. 在此基础上使用丙酮、乙醇等低毒性有机溶剂进行活化. 分别将未活化的 HKUST-1 (U-HKUST-1) 和活化的 HKUST-1 (A-HKUST-1) 负载在玻碳电极上, 并以玻碳电极作空白对照, 在碱性条件下进行电化学测试. 电化学测试结

果表明, 在碱性条件下, HKUST-1 具有较好的稳定性, A-HKUST-1 的电化学活性比 U-HKUST-1 更好. 相对于玻碳电极, U-HKUST-1 的析氢电位正移达 532 mV , 而 A-HKUST-1 的析氢电位正移达 658 mV . 对析氢反应前后的催化剂及催化层进行物理表征, 研究表明, 析氢反应前后, 由于 HKUST-1 可能发生部分还原且结构多孔易吸水, HKUST-1 的含水配合物可以(暂时命名为 HKUST-2)保持稳定结构, 并与全氟磺酸型聚合物(Nafion)溶液形成多核 HKUST-2/Cu@Nafion 复合材料, 该材料具有一定的电化学稳定性和活性.

2 实验部分

2.1 HKUST-1 的制备

室温下, 均苯三甲酸(H_3BTC)与乙酸铜($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)以 1:1.5 的摩尔比分别溶解于乙醇和乙酸溶液中, 得到溶液 A 和 B. 在高速搅拌下, 将 A 溶液加入 B 溶液中, 继续搅拌, 待反应完全, 之后离心收集.

2.2 HKUST-1 的活化

将所制备的部分样品 HKUST-1 用乙醇洗涤 3 次, 再用丙酮洗涤 3 次, 最后在 80°C 下干燥 6 h, 得到蓝紫色粉末. 活化的样品记为 A-HKUST-1, 未活化的记为 U-HKUST-1.

2.3 样品的表征

电化学测试使用电化学工作站(CHI 660C, 上海辰华仪器公司, 中国; AUTOLAB, 瑞士万通有限公司公司, 瑞士), 在三电极体系中进行(图 2). 分别称取 U-HKUST-1 和 A-HKUST-1 粉末加入乙醇溶液中, 超声使其分散均匀, 制得催化剂溶液. 分别取一定量溶液滴加在处理过的玻碳电极(直径为 3 mm)表面上, 最后在电极表面上滴加一定量的 Nafion 溶液, 用于保护催化层. 涂有催化剂的玻碳电极作为工作电极, 对电极和参比电极分别为铂丝与饱和氯化钾溶液的 Ag/AgCl 电极. 工作电极上催化剂的负载量为 $0.09 \text{ mg}/\text{cm}^2$. 作为空白对照的玻碳电极涂有等量的 Nafion 溶液. 循环伏安曲线(CV)和线性扫描伏安曲线(LSV)是在 1.0 mol/L KOH 溶液中被测试, 经过活化后分别以 50 和 100 mV/s 的扫描速度测定的. 此外, 对样品进行长时间循环伏安曲线测试, 以表征材料的电化学稳定性. 所有测试实验均在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 环境下进行.

图 1 (a) 双核铜结构 HKUST-1; (b) HKUST-1 的[100]面^[23] (网络版彩图)

图 2 电化学工作站三电极体系示意图与实物图. 其中实物图为 A-HKUST-1 在 LSV 中出现的析氢现象, 扫描速度为 100 mV/s (网络版彩图)

采用 X 射线衍射(XRD, 7000S/L 型, Rigaku Co., 日本)测试来分析材料的物相和结构. 光源采用辐射源 Cu 靶 $K\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$; 步长为 0.02° , 2θ 的扫描范围为 $5^\circ\sim 50^\circ$, 连续扫描.

热稳定性采用热分析仪(Universal V3.9A, TA Instruments, 美国)表征, 氩气气氛, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

样品的形貌分析使用场发射扫描电镜(FE-TEM, JEOL-S6700, JEOL Ltd., 日本)观察, 加速电压为 10 kV, 并使用 FE-SEM 自带的能谱分析仪(EDS)对样品的成分进行分析.

样品的比表面积分析、孔径分布分析和孔容分析在 Autosorb-3B 自动物理吸附仪(ZQDS-MP-30, Quantachrome Instruments, 美国)上用 N_2 进行吸附测试, 吸附温度为 77 K. 样品需在 200°C 的真空条件下预处理 10 h. 比表面积采用 BET 方程由样品的吸附-脱附等温线计算, 孔径分布用 BJH 等效圆柱模型计算.

3 结果与讨论

3.1 电化学表征

相同条件下电极的析氢电位越正, 其析氢活性就越高, 电催化性能越好. 图 3(a)为 HKUST-1 和玻璃碳(GC)在 20°C 、 1 mol/L KOH 溶液中的 LSV. 图 3(b)为先于 LSV 前的 CV, 用于活化电极. 相对于 GC 而言, U-HKUST-1 的析氢电位正移达 532 mV, 而 A-HKUST-1 的析氢电位正移达 658 mV, 其中经由

A-HKUST-1 修饰的工作电极在 LSV 测试中具有明显的析氢现象. 结果表明, 相对于 GC 而言, 溶剂热法制备的 HKUST-1 具有较好的电极电催化析氢性能, 这与 HKUST-1 自身的框架结构相关. 对于 HKUST-1, A-HKUST-1 的析氢电位较 U-HKUST-1 正移 126 mV. 活化可能提高 HKUST-1 的空隙率, 有利于提高氢在 HKUST-1 上的吸附, 从而提高其催化活性.

在析氢动力学研究中, 强极化区析氢过电位可表示为 $\eta=a+b\log i$. 式中, a 代表塔菲尔(Tafel)截距, 其大小反映交换电流密度在 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时析氢过电位的大小, b 代表 Tafel 斜率, i 代表极化电流密度. 其中可以根据 b 的大小来判断析氢反应的过程.

图 4 是 A-HKUST-1、U-HKUST-1 和 GC 的 Tafel 极化曲线图. 根据 Butler-Volmer 方程, Tafel 极化曲线经过线性拟合得到 Tafel 曲线与纵轴截距 a 、斜率 b 以及交换电流密度 i_0 (表 1). 由 Tafel 斜率可知, 3 种电极中, A-HKUST-1 电极析氢的电化学活性最高, Tafel 斜率达到 $167 \text{ mV}/\text{dec}$. 析氢过程可能是由电荷转移过程中的法拉第过程所控制. 与 U-HKUST-1 的 Tafel 斜率($199 \text{ mV}/\text{dec}$)对比可知, 活化对 HKUST-1 产生较大影响, 且提高了电化学催化活性. 实验现象说明, HKUST-1 相对于 GC 具有较高的催化析氢性能, 同时反映出活化处理有助于提高电极的电催化活性.

电催化活性对于催化剂至关重要, 材料的电化学稳定性也成为衡量材料的重要指标^[19]. 图 5 是样品在相同条件下进行的 1000 圈循环伏安扫描曲线, 每隔 500 圈记录一次. U-HKUST-1 和 A-HKUST-1 的氧化还原电流强度经过 1000 圈扫描后并未发生明显变化, 其中 U-HKUST-1 的还原电流衰减达 6.87%, 而 A-HKUST-1 还原电流衰减为 6.07%, 略小于 U-HKUST-1. 这说明, HKUST-1 具有一定的电化学稳定性.

3.2 物理表征

图 6 是采用 X 射线衍射对样品 A-HKUST-1 和 U-HKUST-1 进行的结晶度分析. 样品 HKUST-1 的 X 射线衍射图样与 Chui 等^[23]之前的报道基本一致. 对活化前后的样品进行分析, 活化后的样品在 $2\theta=5.9^\circ$ 、 9.5° 、 11.6° 等位置出现了较强的 HKUST-1 特征衍射峰, 而且衍射峰的强度和形状没有太大差别, 可以推断活化后得到的样品为 A-HKUST-1, 并且在乙醇和

图3 A-HKUST-1、U-HKUST-1 和 GC 的 LSV 曲线(a)和 CV 曲线(b). 扫描速度: LSV, 100 mV/s; CV, 50 mV/s (网络版彩图)

图4 不同电极在 1.0 mol/L KOH 中的 Tafel 曲线(网络版彩图)

表1 不同电极在 1.0 mol/L KOH 溶液中 Tafel 动力学参数

Electrode	Tafel slope b (mV/dec)	a (V)	Exchange current density (mA/cm ²)
GC	434	1.03	4.27×10^{-3}
U-HKUST-1	199	0.81	8.70×10^{-5}
A-HKUST-1	167	0.71	5.88×10^{-5}

丙酮中具有较好的稳定性. 未活化的样品在 $2\theta = 12.8^\circ$ 出现前驱体 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的强衍射峰, 而且 HKUST-1 的特征衍射峰不明显, 表明未活化的样品中残留前驱体 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

由于醋酸极易溶于乙醇、丙酮等极性较大的有机溶剂, 通过乙醇丙酮溶液的洗涤置换以及 100°C 干燥, 可以有效去除 HKUST-1 中残留的乙醇、醋酸等有机小分子. 因此, 活化过程有助于去除样品中残留的前

图5 HKUST-1 在 1 mol/L KOH 溶液中的 1000 圈 CV 曲线. A, A-HKUST-1; U, U-HKUST-1; 扫描速度均为 50 mV/s (网络版彩图)

驱体以及反应过程中的副产物醋酸.

采用 SEM 对样品微观形貌进行了分析. 结果表明, U-HKUST-1 晶体形貌不规则(图 7(a)), 且颗粒大小分布不均匀(图 7(b)), 与文献报道由水热法合成的 HKUST-1 规整的正八面体晶体结构(图 7(c, d))不一致, 这可能是因为样品中存在前驱体, 破坏了结构的规整性. 而经过活化的 HKUST-1, 其形貌与文献报道一致. 配位作用是 MOFs 生长的主要驱动力, 结合 SEM 和其他 MOFs 生长机理^[22,33-35] 可以看出, HKUST-1 的生长有以下几个过程: (1) HKUST-1 通过配位作用初步成核形成纳米小颗粒, 小颗粒进一步

通过配位作用为主的推动力聚集形成大颗粒; (2) 大颗粒间借助配位作用或其他作用力生长成光滑的颗粒或者进一步定向生长晶化; (3) 最后, 这些颗粒自组装成一定的超级结构, 使体系能量降至最低, 处于稳定状态. Mirkin 等^[36]报道, 溶剂也会对产物的结构和形貌具有明显的控制作用. 这说明, 体系中存在的杂质或溶剂会对样品的结构产生影响.

为确定析氢反应后, HKUST-1 是否发生结构变

图 6 A-HKUST-1 和 U-HKUST-1 的 XRD (网络版彩图)

图 7 样品的 FE-SEM 图. (a, b) U-HKUST-1; (c, d) A-HKUST-1 ((d) 插图 HKUST-1 颗粒); (e) 催化层 U-HKUST-1; (f) 催化层 A-HKUST-1 (网络版彩图)

化或破坏. 待析氢反应结束后, 使用剥离法将催化层剥离出来, 并以乙醇为溶剂配制催化层溶液进行物理观察(图 7(e, f)). HKUST-1 极易吸水, 外观上由蓝紫色转变为浅蓝色. 吸水后的 HKUST-1 具有质子传导的特性^[30], 通过 FE-SEM (图 7(d~f))观察到, 多核颗粒状物质被一层膜包覆, 形成多核壳复合材料. 使用 FE-SEM 自带的能谱仪 EDS 表征(图 8), 结果表明颗粒状物质含有 Cu、C、O 等主要元素, HKUST-1 有可能部分还原为 Cu, 而膜状物含有 C、O、S、F、Na 等成分, 与 Nafion 溶液成分一致. 这说明, 在涂覆电极的过程中, HKUST-1 与 Nafion 溶液可能复合形成多核 HKUST-2/Cu@Nafion 材料, 并且具有传导电荷和稳定结构的能力, 但 HKUST-1 自身结构是否发生变化有待进一步研究.

在氩气氛围下, 活化处理前后的 HKUST-1 的 TG 热重曲线如图 9 所示. 热分析表明, HKUST-1 的整体框架在 300℃才开始分解, 与文献中报道的 HKUST-1 的分解温度趋于一致. 但是通过仔细比较, HKUST-1 的失重分为 3 个阶段: 第一阶段, 室温至约 160℃的质量损失, 为样品中水分子和乙醇溶液的挥发; 第二阶段, 160~280℃有较小的质量损失, 主要是残留在样品中的醋酸分子的移除; 第三阶段, 加热至 300℃样品质量迅速减少(约 20%), 主要原因是配体分子均苯三甲酸的失去使 HKUST-1 骨架开始坍塌, 最终得到 CuO. A-HKUST-1 和 U-HKUST-1 在 100~160℃间的质量损失差别在于, A-HKUST-1 内部孔道

图 8 催化层中的元素能谱分析. (a) 颗粒; (b) 膜(网络版彩图)

图9 A-HKUST-1 和 U-HKUST-1 的热重曲线(TG)

较为整齐, 有利于小分子的挥发, SEM 显示其结构可以证明. 在 300°C 下具有较好的热稳定性, 与文献报道 HKUST-1 的热重曲线类似^[23].

多孔材料的孔结构和孔径分布直接影响其性能. 通常用 BET 方程确定多孔材料的比表面积, BET 方程^[37]为:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{CP}{(P^0 - P)[1 + (C - 1)(P/P^0)]} \quad (1)$$

式中 n 为吸附量, n_m 为饱和吸附量, P^0 为饱和蒸气压, P 为吸附压力, C 为常数.

此外, 对于多孔材料的孔径分布可由 Barrett、Joyner 和 Halenda 建立的 BJH 方程确定:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \Delta t_n / 2} \right)^2 (\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} AC_i) \quad (2)$$

该 BJH 方法将相对压力分为 $P_1/P_0, P_2/P_0, \dots$, 相应地, 将孔分为 1、2、... 组. 式中 V_{pn} 为第 n 组孔的

孔体积, r_{pn} 为第 n 组孔的孔半径, r_{kn} 为第 n 组孔的 Kelvin 半径, $\Delta t_n/2$ 为第 n 组孔吸附层厚度的减少量, ΔV_n 为第 n 组孔毛细凝聚物的脱去量, $\Delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} AC_i$ 为半径大于 r_{pn} 的前面各组孔因吸附层厚度减少导致的吸附质脱去的量.

图 10 为 HKUST-1 的氮气吸附等温曲线, 结果表明, 样品中含有不同类型的孔结构. 根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类, HKUST-1 材料的吸附等温线属于第 I 类曲线和第 IV 类曲线的结合体. 在相对压力低于 0.01 时, 吸附曲线急剧上升, 迅速达到平衡, 表明 A-HKUST-1 和 U-HKUST-1 中存在大量微孔且分布均匀. A-HKUST-1 从相对压力 0.9 开始, 曲线再次快速上升, 在相对压力 0.9~1.0 之间存在一个不明显的滞后环. 由此可知, A-HKUST-1 存在着介孔; 而 U-HKUST-1 在低压区, 吸附曲线上升趋势没有 A-HKUST-1 明显, 发生介孔内吸附, 在相对压力 0.1~0.9 之间具有较显著的滞后环, 主要原因是 N_2 在介孔中发生毛细管凝聚, 与孔径分布分析结果相符 (图 10(b)).

这种兼具微孔和介孔的结构 (表 2), 表面会暴露出更多的不饱和金属位点, 增强了与气体分子间的相互作用力^[38]. 通过乙醇丙酮等有机溶剂的活化, 可以有效去除 HKUST-1 结构中残留的前驱体和其他客体分子, 提供更多的吸附位点, 使 N_2 吸附量增加, 有利于提高电催化效率.

4 结论

利用溶剂热法简单快速地制备出 HKUST-1, 进一步使用有机溶剂活化得到较大比表面积的 A-HKU-

图 10 (a) 77 K 时 A-HKUST-1 和 U-HKUST-1 的吸附等温线; (b) BJH 孔径分布曲线

表 2 HKUST-1 的 BET 及孔径参数

Sample	BET (m^2/g)	Pore size (nm)	Type
U-HKUST-1	422.961	1.9063	Micropore
A-HKUST-1	647.760	1.7072	Micropore

ST-1. 电化学测试结果表明, 相对于 GC 电极, HKUST-1 在吸收空气中的水分子后, 经 Nafion 涂覆形成多核 HKUST-2/Cu@Nafion 复合结构材料, 其中相同条件下活化可以降低电极的 Tafel 斜率, 并且可

明显提升其电催化能力, 但 HKUST-1 在该催化条件下其结构是否发生破坏有待进一步研究; 通过其他物理表征结果表明, HKUST-1 因其有序结构而具有较好的热稳定性和较大的比表面积. 这主要归功于 HKUST-1 较大的比表面积、有序的孔结构、并与 Nafion 产生协同效应, 进而提高材料的稳定性和导电性, 这也对今后析氢催化剂的发展提供了新思路.

参考文献

- Gray HB. *Nat Chem*, 2009, 1: 7
- Turner JA. *Science*, 2004, 305: 972–974
- Meyer TJ. *Acc Chem Res*, 1989, 22: 163–170
- Walter MG, Warren EL, McKone JR, Boettcher SW, Mi Q, Santori EA, Lewis NS. *Chem Rev*, 2010, 110: 6446–6473
- Esposito DV, Hunt ST, Stottlemeyer AL, Dobson KD, McCandless BE, Birkmire RW, Chen JG. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9859–9862
- Das RK, Wang Y, Vasilyeva SV, Donoghue E, Pucher I, Kamenov G, Cheng HP, Rinzler AG. *ACS Nano*, 2014, 8: 8447–8456
- Cui W, Liu Q, Cheng N, Asiri AM, Sun X. *Chem Commun*, 2014, 50: 9340–9342
- Laursen AB, Kegnæs S, Dahl S, Chorkendorff I. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5577–5591
- Wang DY, Gong M, Chou HL, Pan CJ, Chen HA, Wu Y, Lin MC, Guan M, Yang J, Chen CW, Wang YL. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1587–1592
- Yang J, Shin HS. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5979–5985
- Kumar B, Saha S, Ojha K, Ganguli AK. *Mater Res Bull*, 2015, 64: 283–287
- Meyer S, Nikiforov AV, Petrushina IM, Köhler K, Christensen E, Jensen JO, Bjerrum NJ. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 2905–2911
- Regmi YN, Waetzig GR, Duffee KD, Schmoecker SM, Thode JM, Leonard BM. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 10085–10091
- Chen WF, Sasaki K, Ma C, Frenkel AI, Marinkovic N, Muckerman JT, Zhu Y, Adzic RR. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6131–6135
- Liu Q, Pu Z, Asiri AM, Sun X. *Electrochim Acta*, 2014, 149: 324–329
- Peng Z, Jia D, Al-Enizi AM, Elzatahry AA, Zheng G. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1402031
- Wang X, Liu G, Wang L, Chen ZG, Lu GQ, Cheng HM. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 42–46
- Martindale BC, Hutton GA, Caputo CA, Reisner E. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6018–6025
- 曹殿学, 吕艳卓. 燃料电池系统. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2009
- Yaghi OM, O'Keeffe M, Ockwig NW, Chae HK, Eddaoudi M, Kim J. *Nature*, 2003, 423: 705–714
- 任晓倩, 李锐, 宋玉娜, 冯霄, 王博. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1521–1527
- Tsuruoka T, Furukawa S, Takashima Y, Yoshida K, Isoda S, Kitagawa S. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 4739–4743
- Chui SS, Lo SM, Charmant JP, Orpen AG, Williams ID. *Science*, 1999, 283: 1148–1150
- Diring S, Furukawa S, Takashima Y, Tsuruoka T, Kitagawa S. *Chem Mater*, 2010, 22: 4531–4538
- Qiu LG, Li ZQ, Wu Y, Wang W, Xu T, Jiang X. *Chem Commun*, 2008: 3642–3644
- Li ZQ, Qiu LG, Xu T, Wu Y, Wang W, Wu ZY, Jiang X. *Mater Lett*, 2009, 63: 78–80
- Yuan W, Garay AL, Pichon A, Clowes R, Wood CD, Cooper AI, James SL. *Cryst Eng Commun*, 2010, 12: 4063–4065
- Panella B, Hirscher M, Pütter H, Müller U. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 520–524
- Jeong NC, Samanta B, Lee CY, Farha OK, Hupp JT. *J Am Chem Soc*, 2011, 134: 51–54
- Ahrenholtz SR, Epley CC, Morris AJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2464–2472
- Maspoch D, Ruiz-Molina D, Veciana J. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 770–818
- Nelson AP, Farha OK, Mulfort KL, Hupp JT. *J Am Chem Soc*, 2008, 131: 458–460
- Wei H, Li B, Du Y, Dong S, Wang E. *Chem Mater*, 2007, 19: 2987–2993
- Oh M, Mirkin CA. *Nature*, 2005, 438: 651–654
- Jeon YM, Armatas GS, Kim D, Kanatzidis MG, Mirkin CA. *Small*, 2009, 5: 46–50

- 36 Jeon YM, Heo J, Mirkin CA. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7480–7481
37 近藤精一, 石川达熊, 安部郁夫. 吸附科学. 北京: 化学工业出版社, 2006
38 Zhao D, Yuan D, Zhou HC. *Energy Environ Sci*, 2008, 1: 222–235

Facile solvothermal synthesis of HKUST-1 as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction

Ming Nie^{*}, Shun Lu, Qing Li, Xiaowei Liu, Shengjuan Du

Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, Ministry of Education; Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

^{*}Corresponding author (email: niemingcqu@126.com)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have few application in electrochemical hydrogen evolution. The simplest MOF as HKUST-1 was prepared through solvothermal method using Cu(OAc)₂H₂O and H₃BTC in each solution, then activated via organic solutions, and it was used in working electrode for electrochemical test, as cathodic polarization linear sweep voltammetry (LSV) and Tafel polarization curves. Electrochemical test results exhibit that compared with glassy carbon (GC) electrode, the hydrogen evolution potential of HKUST-1 catalytic layer of the electrode positive shift of 532 mV, the hydrogen evolution potential of activated one positive shift reaches 658 mV. Then the structure and morphology of the samples were physical characterization results indicate that: HKUST-1 has good stability and large specific surface area, the activation treatment can improve HKUST-1 ratio of surface area. This process improves its conductivity and enhances its electrochemical stability after HKUST-1 modified with Nafion solution.

Keywords: MOFs, HER, solvothermal method, activated method

doi: 10.1360/N032015-00197