http://pmse.scu.edu.cn

巯基配位的金属有机框架在高效电催化析氧中的应用

郑炜琼，刘习奎，李 爽，程 冲
(四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065)

摘要：金属有机框架(MOFs)材料已被探索作为析氧反应(OER)的有效电催化剂。然而，在大电流密度下，MOFs结构不稳定的问题严重阻碍了其大规模应用。文中采用硫醇官能化的2,5-二巯基对苯二甲酸(H_4DMBD)与FeNi金属离子配合制备了一种具有巯基S配位的双金属MOFs(FeNi-DMBDC)。得益于独特的Fe-S和Ni-S配位结构，FeNi-DSBDC在碱性OER催化中表现出高活性和良好的稳定性，只需要274 mV的过电位就可达到100 mA/cm^{2}的工作电流密度。同时，负载在导电载体碳布(CC)上的FeNi-DSBDC可以实现安培级的工作电流密度，在50 mA/cm^{2}和100 mA/cm^{2}的电流密度下具有长期稳定性(>200 h)。这不仅拓宽了MOFs材料在高效稳定的OER催化剂中的应用潜力，也为分子设计和配体调控策略在催化剂设计中的作用提供了新见解。

关键词：金属有机框架；析氧反应；电催化剂；配位调控
中图分类号：O641.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)06-0106-09

由可再生电力供电的电合成生产化学品和燃料是面向碳中和的变革性技术。作为化学储能的重要形式，包括氢、氧和合成燃料将成为未来可再生能源为主体的新型电力系统的重要组成部分。在大多数情况下，阴极电化学还原反应，通常包括析氢反应(HER)、氧气还原反应(ORR)、CO_2电还原反应(CO_2RR)，以及有机电催化加氢等，都会与阳极的析氧反应(OER)发生耦合[1, 2]。然而，OER存在动力学势垒高的缺点，热力学分析表明，驱动上述电化学过程的电能大约90%都被OER消耗。此外，目前商用的OER电催化剂因稀缺的自然储量和昂贵的成本进一步限制了该技术的规模化应用[3, 4]。

近年来，由配位金属节点和有机配体组装而成的金属有机聚合物材料已成为电催化领域研究的热点。其中，金属有机框架(MOFs)材料由于其可接近的金属位点、可调节的孔隙率和结构明确的周期性框架结构，在构建高效的阳极反应催化剂方面有很大的应用前景[5]。有研究表明，成本低、储量丰富的FeNi基MOFs在碱性介质中对OER表现出一定的活性，通过调整金属配体成分和调节MOFs的电子结构可以提高其电催化活性[6~8]。例如，Morsali等[9]开发了具有优异OER性能的Fe_2Ni MIL-88，在碱性条件下其催化活性超过了商用IrO_2基催化剂。另外，Lang等[10]通过自下而上的溶剂热方法制备的Ni-Fe-MOF纳米片材料可直接作为OER催化剂，该策略可拓展一系列双金属Ni-M-MOF(M=Al，Mn，Zn，Co和Cd)的合成。为了进一步提高其电催化活性，开发了几种有效的策略，如超薄2D纳米片工程、晶格应变可调性、配体竞争非晶化和金属氢氧化物等，但因其低的导电性和较差的化学稳定性限制了在工业中作为阳极电催化剂的应用[11~13]。因此，设计先进MOFs结构和相关分子工程策略实现高效稳定的阳极氧化过程具有重要的实际应用意义，但仍面临挑战。

因此，本文以2,5-二巯基对苯二甲酸(DMBDC)与FeNi金属离子自组装配位合成了具有独特Fe-S

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0113
收稿日期：2024-02-27
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52273269)
通讯联系人：程冲，主要从事高分子基先进催化材料研究，E-mail: chong.cheng@scu.edu.cn

和Ni-S配位微环境的FeNi基MOFs纳米片（FeNi-DSBDC）作为OER电催化材料。就形态、组成和结构而言，FeNi-DSBDC兼具了许多优点：(1) 暴露良好的活性位点，MOFs中的Fe和Ni双金属协同作用，每个位点的固有活性增强；(2) 超薄的纳米片形态可加速反应过程中的质量和电子转移动力学；(3) 活性位点周围独特的配位微环境，具有Fe－S和Ni－S的配位微环境，其中电负性较低的S配体提供更强的M(d)-S(p)重叠，从而具有更高的导电性。电子结构分析表明，电荷从Fe传递给Ni，降低了Ni中心的价态，有助于电催化过程中活性物种NiOOH的形成，从而促进阳极氧化活性。电催化测试表明，FeNi-DMBDC只需要274 mV的超低过电位就可达到100 mA/cm^2，并且表现出超小的Tafel斜率为13.3 mV/dec。同时，负载在碳布（CC）上的FeNi-DMBDC达到了安培级电流密度，在50 mA/cm^{2}和100 mA/cm^{2}中的高电流密度下可以稳定催化200 h，具有很大的应用潜力。配位调控策略为优化FeNi基MOFs催化剂的OER性能，提高其与阴极电化学还原反应耦合的活性和稳定性提供了一种有效方法，为合理设计高效耐用的非贵金属基OER催化剂开辟了一条通用途径。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

2,5-二巯基对苯二甲酸：吉林研申；对苯二甲酸、四水合乙酸镍、七水合硫酸亚铁、N, N-二甲基甲酰胺、氢氧化钾：阿拉丁试剂；无水乙醇：西陇科学；甲醇：安耐吉化学；氧化钌、Nafion D520：阿法埃莎；科琴黑：科路得。

X射线衍射仪：DX-2700BH，丹东浩元仪器有限公司；扫描电子显微镜：Apreo S HiVoc，美国FEI公司；X射线光电子能谱：ESCAL 250，美国赛默飞公司；电化学工作站：CHI760E，上海辰华；傅里叶变换红外光谱仪：Nicolet 560，美国赛默飞公司。

1.2　制备过程

1.2.1　FeNi-DSBDC的制备：将2,5-二巯基对苯二甲酸（H_4DMBD，180 mg，0.765 mmol）溶解在DMF（18 mL）中，通过超声处理将其混匀制得有机配体溶液，并将其平均地添加到18个Pyrex玻璃管中。将$Ni(OAc)_2\cdot 4H_2O$（199 mg，0.16 mmol）和$FeSO_4\cdot 7H_2O$（222.4 mg，0.16 mmol）溶于20 mL去离子水中，通过超声处理混匀制得溶液，所得溶液平均滴加到装有有机配体溶液的Pyrex玻璃管中，其中$FeSO_4\cdot 7H_2O$中Fe与$Ni(OAc)_2\cdot 4H_2O$中Ni的摩尔比（n(Fe) :n(Ni)）为1:1。然后向每个密封的玻璃管中加入60 μL乙酸溶液作为调节剂来控制产物的形态和大小，得到混合液。将混合液在120 ℃进行溶剂热反应48 h，然后自然冷却至室温，得到黑色产物。为了收集产物，将来自多个管的反应混合物在离心管中合并，离心分离出产物，并分别用DMF和乙醇洗涤3次。最后，将产物置于70 ℃新鲜的甲醇中活化24 h，再在60 ℃真空烘箱中干燥12 h，得到薄片状的FeNi-DSBDC MOF材料。其制备过程如Fig.1所示。为了比较Fe-Ni的影响，总金属添加量固定为0.32 mmol，调整Fe盐和Ni盐的摩尔比，分别命名为Fe-DSBDC，Fe_3Ni- DSBDC，FeNi- DSBDC，$FeNi_3$-DSBDC和Ni-DSBDC。

1.2.2　FeNi-BDC的制备：在50 mL反应釜中加入溶有对苯二甲酸（BDC，40 mg，0.17 mmol）的DMF（4 mL）。通过超声处理将$Ni(OAc)_2\cdot 4H_2O$（39.8 mg，0.16 mmol）和$FeSO_4\cdot 7H_2O$（44.5 mg，0.16 mmol）溶

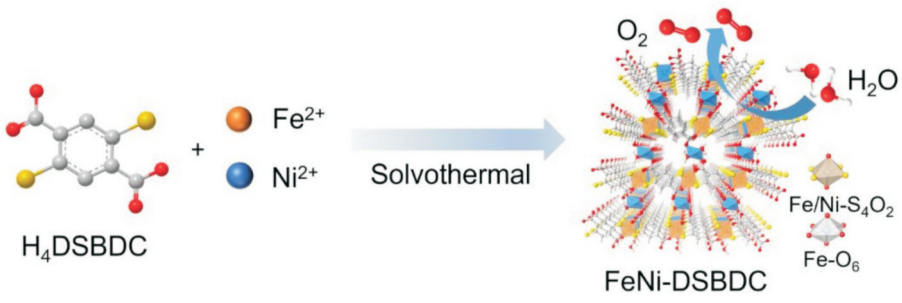


Fig. 1　Schematic diagram of the preparation for FeNi-DSBDC

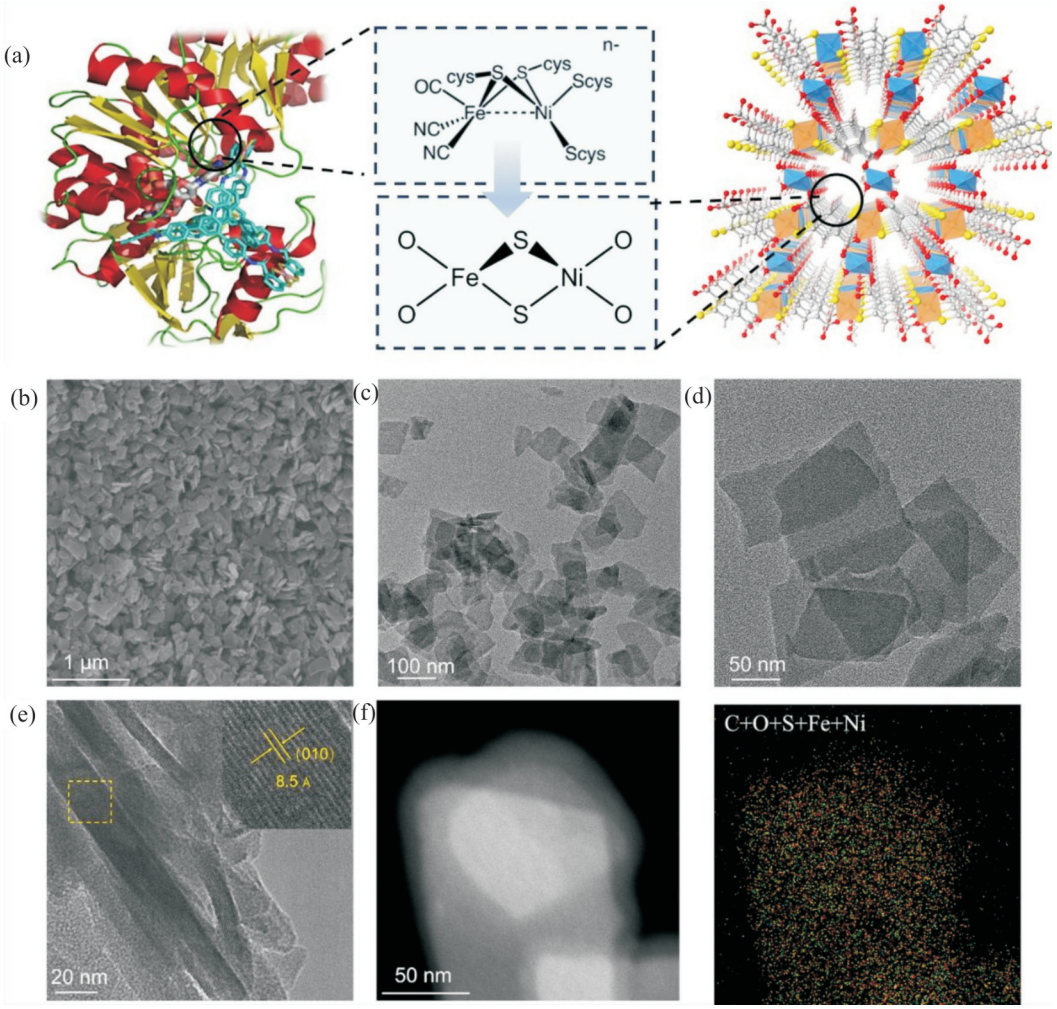


Fig. 2 (a) Natural iron-sulfur proteins with FeNi catalytic and mimicking MOFs structure; (b) SEM image, (c, d) SEM images, (e) HAADF-STEM image, and (f) elemental mapping image of FeNi-DSBDC, the orange, red, yellow, green and blue dots represent C, O, S, Fe and Ni, respectively

于4 mL去离子水中，并将其加入到上述反应釜中。随后，在150 ℃进行溶剂热反应3 h，再自然冷却至室温，通过离心分离收集棕黄色粉末，依次用DMF和乙醇洗涤3次。最后，将产物置于70 ℃新鲜的甲醇中活化24 h，再在60 ℃真空烘箱中干燥12 h，得到片状的2D FeNi-BDC MOF材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征：利用扫描电子显微镜（SEM）观察所制备催化剂的形貌；使用美国FEI Talos F200X获得透射电子显微镜（TEM）结果及能量色散X射线光谱（EDS）元素映射。

1.3.2 结构分析：在电压40 kV、电流50 mA的条件下，采用Cu Kα辐射（λ=0.154 nm）进行粉末XRD分析。X射线光电子能谱（XPS）在K-Alpha X射线光电子能谱仪系统上使用带有128通道探测器的半球180°双焦点分析仪进行分析。傅里叶变换红外光谱（FT-IR）采用溴化钾压片法，在EverGlo光源下进行中红外范围测量。

1.3.3 电化学性能分析：电化学表征均在常温使用电化学工作站的三电极电解池中进行。采用RHE校准的Ag/AgCl为参比电极，石墨棒为对电极，面积为0.196 cm^2的玻碳电极或者面积为1 cm×0.5 cm的碳布（CC）为工作电极的衬底，用于表征催化剂的OER活性。电化学实验在饱和Ar的1 mol/L KOH电解液中进行，旋转圆盘电极（RDE）的测量在转速1600 r/min、扫描速率5 mV/s的条件下进行，测试曲线实时通过iR校正。电化学阻抗谱（EIS）在0.01 Hz~100 kHz的频率范围内进行，交流振幅设置为5 mV。

制备工作电极时，首先将10 mg的催化剂分散于1.0 mL Nafion和EtOH混合溶液（质量分数0.5%）中，经过超声处理制得催化剂墨水。取5 μL的催化剂墨水滴到面积为0.196 cm^2的玻碳电极（负载量0.25 mg/cm^2）以进行电化学分析。稳定性分析是在CC上进行的，将配置好的催化剂油墨（10 mg/mL）滴涂到1 cm×0.5 cm的CC（负载量2 mg/cm^2）上作为工作电极进行。

2　结果与讨论

2.1　材料形貌表征

受生物体铁硫蛋白中心天然催化特性的启发，如Fig.2(a)所示，$Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$和H_4DMBD配体通过溶解热反应组装成双金属FeNi-DSBDC MOFs。H_4DMBD配体分子中的巯基与邻近的羧基构成了金属阳离子的强螯合基团，形成了界面Fe—S—Ni键微环境。SEM和TEM表明所制备的FeNi-DSBDC材料呈现超薄纳米片形态，具有潜在的快速传质能力(Fig.2(b~d))。高分辨率TEM（HRTEM）图像显示，FeNi-DSBDC的晶格条纹距离约为0.85 nm，这与样品(010)的晶粒平面非常吻合(Fig.2(e))。选区能量色散X射线光谱（EDX）绘图图像证实，MOFs中的C，O，S，Ni和Fe元素空间分布均匀，具有良好的重叠性，未观察到明显的金属纳米颗粒(Fig.2(f))。

2.2　材料结构分析

调节Fe^{2+}和Ni^{2+}前驱体的摩尔比制备了多种含有巯基配位的MOFs材料，对其进行FT-IR分析。如Fig.3(a)所示，相比于H_4DMBD配体，样品中1573 cm^{-1}和1389 cm^{-1}处的吸收峰归属于配位羧基（—COO）基团的不对称振动和对称振动，表明H_4DMBD发生了去质子化。同样地，FT-IR结果证明了对比样FeNi-BDC的成功合成，即在1499 cm^{-1}，1579 cm^{-1}和1374 cm^{-1}处出现了新红外光谱峰(Fig.3(b))。这些结果表明，金属Fe和Ni与配体成功配位形成MOFs，标志着FeNi-DSBDC和FeNi-BDC的成功制备。

通过XRD研究了该样品的相结构，结构模拟结果与测试结果高度吻合，并与上述HRTEM结果一致，表明金属与配体成功配位形成结晶性MOFs晶体结构(Fig.4(a))。为了进一步分析合成的FeNi-DSBDC和FeNi-BDC的化合物组成和电子状态，进行了XPS分析。Fig.4(b)显示了XPS全谱，确认了FeNi-DSBDC中C，S，O，Fe和Ni元素的存在，与上述EDX结果一致。在Fig.3(c)所示的高分辨率区域扫描中可以观察到Fe-S和Ni-S信号，同样地，在Fe2p和Ni2p XPS光谱中也观察到这一信号，表明Fe和Ni与S都有配位(Fig.4(c~e))。除了Fe-S配位的存在，FeNi-DSBDC的Fe2p轨道还显示出2个双峰，位于723.9/711.7 eV和727.2/714.8 eV，分别对应于Fe^{2+}和Fe^{3+}[14]。与FeNi-BDC相比，Fe^{2+}和Fe^{3+}显示出非常明显的正移，并且Fe^{3+}峰面积增加，说明Fe在FeNi-DSBDC中处于高价态(Fig.4(d))。如Fig.4(e)所示，FeNi-DSBSC和FeNi-BDC的高分辨率Ni2p谱低结合能处主峰分别位于854.7 eV和855.1 eV，存在明显的Ni-S键向低结合能处的偏移，偏移量为0.4 eV。O1s谱也显示了M-O的信号峰，表明金属FeNi与配

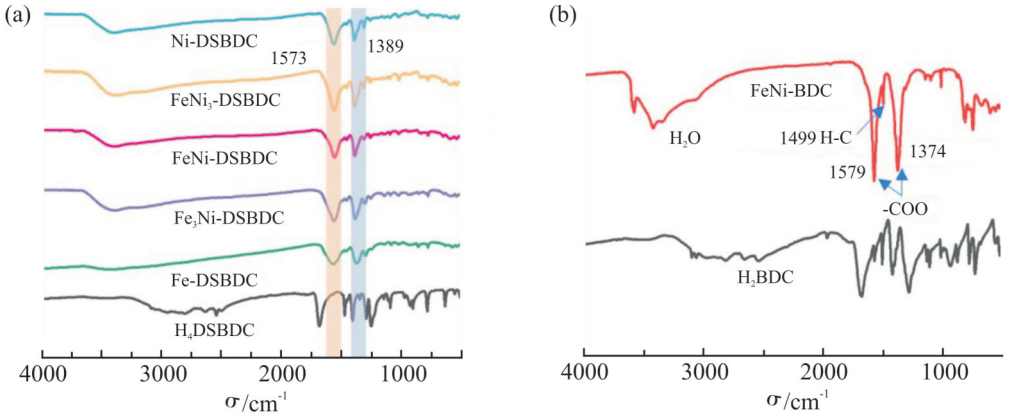


Fig. 3　FT-IR spectra for (a) Fe-DSBDC, Fe_3Ni-DSBDC, FeNi-DSBDC, $FeNi_3$-DSBDC, Ni-DSBDC, and (b) FeNi-BDC

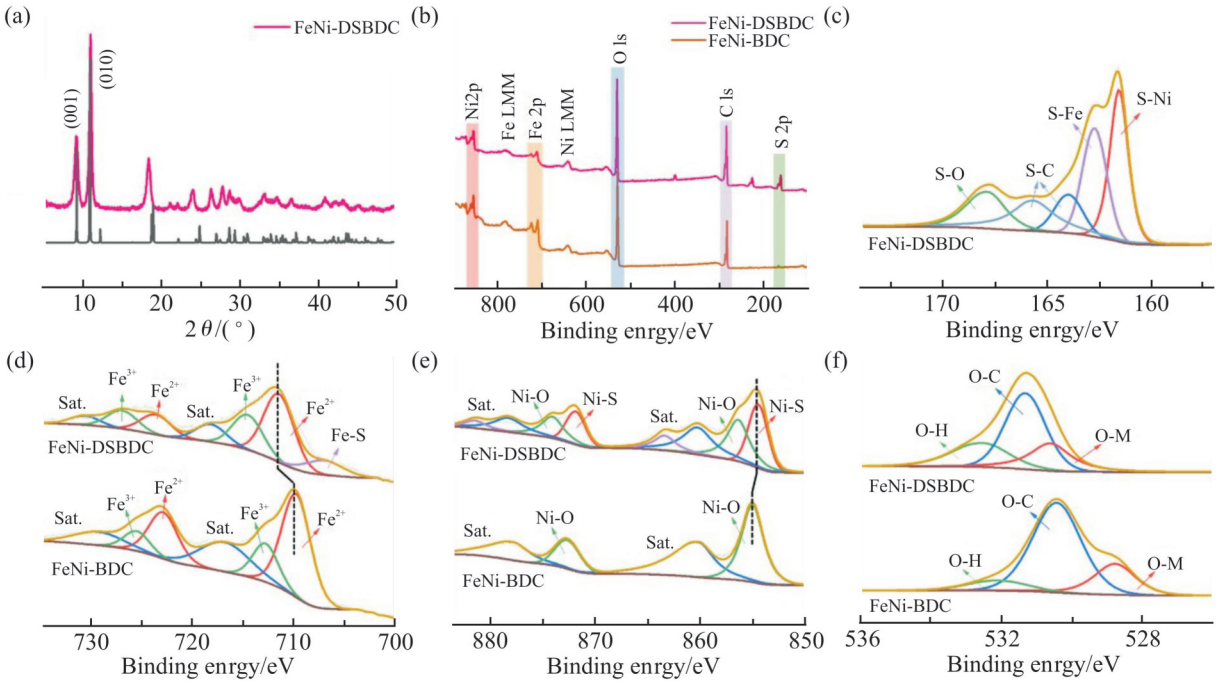


Fig. 4 (a) Experimental and simulated XRD patterns of FeNi-DSBDC; (b) XPS survey spectra; (c) S2p, (d) Fe2p, (e) Ni2p and (f) O1s regions for FeNi-DSBDC and FeNi-BDC

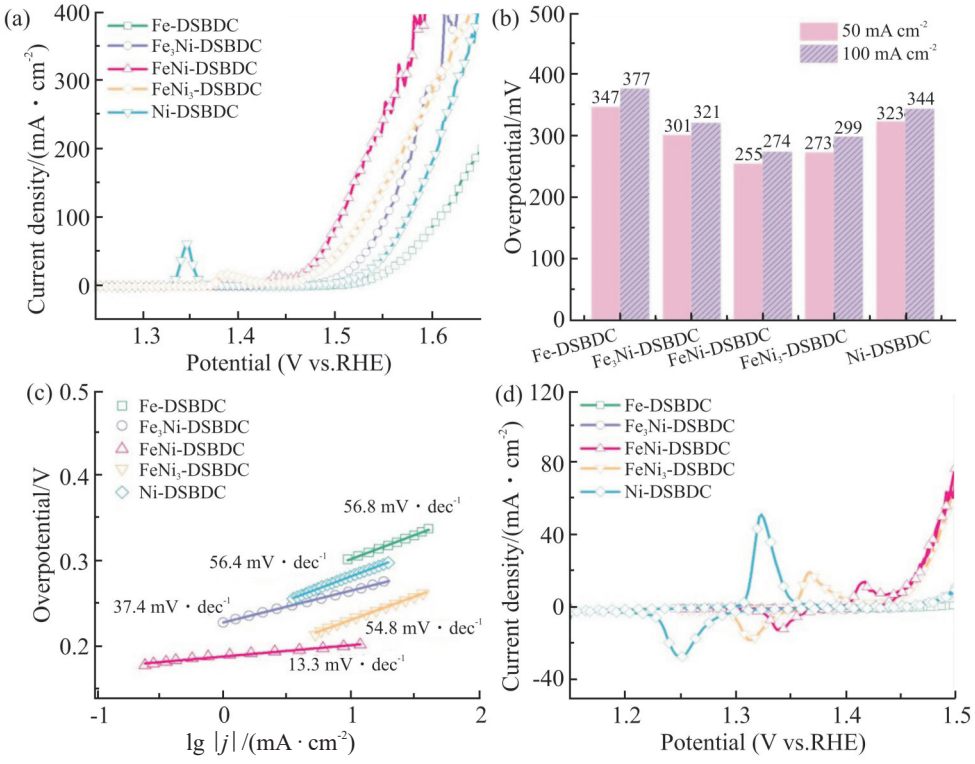


Fig. 5 OER performance of different proportions of samples in 1 mol/L KOH: (a) LSV curves; (b) comparison of overpotentials at 50 mA/cm^2 and 100 mA/cm^2; (c) Tafel slope; (d) CV curves

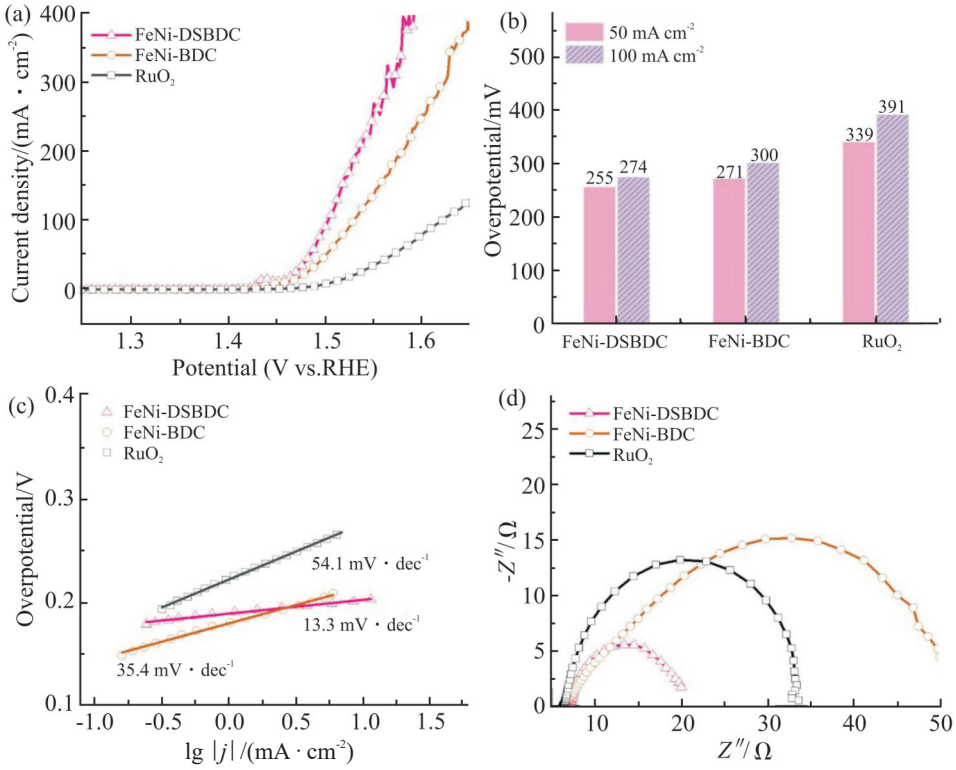


Fig. 6 OER performance of FeNi-DSBDC, FeNi-BDC and commercial RuO_2 in 1 mol/L KOH: (a) LSV curves; (b) comparison of overpotentials at 50 mA/cm^2 and 100 mA/cm^2; (c) Tafel slope; (d) Nyquist plots

体羧基上的O成功配位(Fig.4(f))[8]。综上,高分辨率XPS分析结果表明,配体引入巯基后,更多的电子从Fe转移到Ni。这种现象可归因于FeNi和S之间更强的相互作用,电子通过Fe^{2+}和Fe^{3+}状态的循环变化转移到Fe-S-Ni微环境的活性中心Ni。

2.3　电催化性能分析

为了表征材料的电催化活性,在饱和Ar的1 mol/L KOH电解质中通过三电极系统使用旋转圆盘电极对制备的催化剂进行OER性能测试, 本文中所有线性扫描伏安(LSV)曲线均经过i-R校正。首先,为了得到更多关于活性位点的信息,制备了一系列的不同FeNi金属比例的对照样。从Fig.5的电化学测试数据可以看到,Fe原子的加入提高了Ni-DSBDC的OER催化活性,另外,当Fe和Ni投料摩尔比为1∶1时所得到的FeNi-DSBDC具有最佳电催化OER活性和最快反应动力学,其在50 mA/cm^{2}和100 mA/cm^{2}时,过电位分别为255 mV和274 mV(Fig.5(a, b))。Tafel斜率分析被用来进一步揭示不同金属比例的材料催化活性,如Fig.5(c)所示,FeNi-DSBDC的Tafel斜率明显最小,表明该材料在OER催化过程的动力学速率最快。采用循环伏安法(CV)测试电催化剂的氧化还原特性,Ni-DSBDC显示了Ni^0至Ni^{2+}和Ni^{2+}至$Ni^{3+/4+}$的氧化还原特征,而Fe-DSBDC没有出现相应的氧化还原峰,证实催化剂中存在原子Ni活性中心。此外,随着Ni含量的增多,电催化剂的氧化还原特性更加明显。特别值得注意的是,Fe的存在使Ni的氧化峰向正电位偏移,改变了Ni的氧化还原特征,降低了Ni预氧化为高价活性位点所需要的过电位,从而有效提升了整个OER催化活性(Fig.5(d))。

在相同条件下,对比研究了FeNi-BDC和商业RuO_2的OER活性。Fig.6(a)显示了在相同条件测试下电催化剂的LSV曲线,FeNi-DSBDC在50 mA/cm^{2}和100 mA/cm^{2}处的过电位低于FeNi-BDC(271 mV, 300 mV)和商业RuO_2(339 mV, 391 mV, Fig.6(a, b))。如Fig.6(c)所示,FeNi-DSBDC碱性OER的Tafel斜率为13.3 mV/dec,比FeNi-BDC(35.4 mV/dec)和商业RuO_2(54.1 mV/dec)还要低,说明FeNi-DSBDC具有更快的析氧反应动力学,即Fe-S-Ni配位微环境的存在对MOFs材料的OER高活性起着至关重要的作用。在电催化反应过程中,阻抗的大小影响着反

应的进行，通过测试阻抗谱图可以解析材料在测试过程中所涉及的电荷转移电阻，对于催化性能的分析具有很大帮助。因此，采用EIS来分析电催化剂在催化反应过程中的电子转移动力学。从结果可以看出，FeNi-BDC，商业RuO_2和FeNi-DSBDC的半圆直径显然都依次减小，证明FeNi-DSBDC在OER反应中具有最快的电荷转移能力和优异的催化活性(Fig.6(d))。

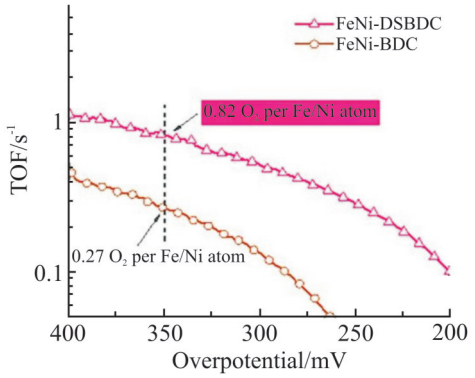


Fig. 7 TOF value for FeNi-DSBDC and FeNi-BDC in 1 mol/L KOH

TOF值分析被用来进一步揭示不同催化剂的本征催化活性，如Fig.7所示，在1 mol/L KOH中，FeNi-DSBDC催化剂表现出0.82 s^{-1}的TOF值，是FeNi-BDC催化剂的3.04倍，这显著证明了FeNi-DSBDC由于独特的仿酶活性中心Fe-S-Ni的作用，Fe可以灵活调控Ni的电子结构而表现出较高的本征OER活性。

CC由于其价格低廉，表面积大，导电性优良，常用作导电载体。当负载到CC上时，FeNi-DSBDC/CC电极在不同电压下表现出出色的OER活性，在1.8 V的电压下可以达到安培级的工业电流密度(Fig.8(a))，远优于FeNi-BDC/CC和RuO_2/CC。另外，FeNi-BSC/CC电极的Tafel斜率非常小，仅为43.2 mV/dec，远小于FeNi-BDC（66.9 mV/dec）和RuO_2（107.1 mV/dec，Fig. 8（b））。此外，催化剂的稳定性是决定其能否商业化的重要因素之一。采集了FeNi-DSBDC/CC催化剂的连续2段计时电位测量，以评估催化剂的稳定性。如Fig.8(c)所示，FeNi-DSBDC/CC可以在50 mA/cm^2和100 mA/cm^2的恒定电流密度下稳定工作运行。每段稳定运行100 h后，电压都没有发现明显的上升，优于先前报道的大多数MOFs电催化剂，说明FeNi-DSBDC独特的Fe-S-

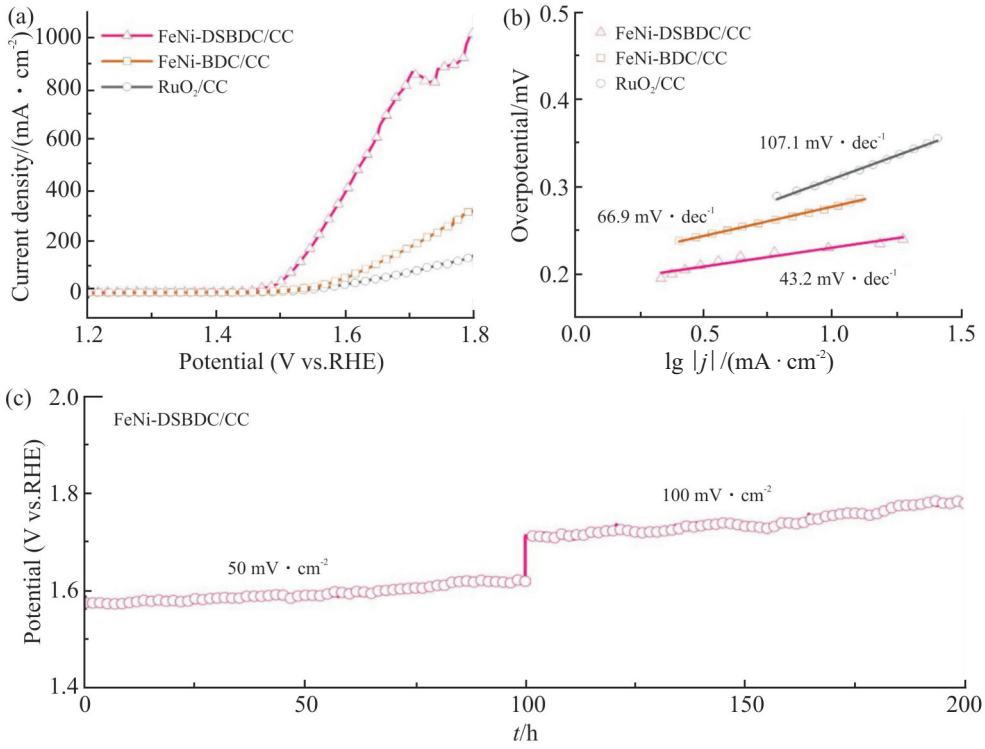


Fig. 8 OER performance of FeNi-DSBDC, FeNi-BDC and RuO_2 loaded on CC in 1 mol/L KOH: (a) LSV curves; (b) Tafel slope; (c) chronopotentiometric curves obtained from FeNi-DSBDC/CC at the constant current densities of 50 mA/cm^2 and 100 mA/cm^2

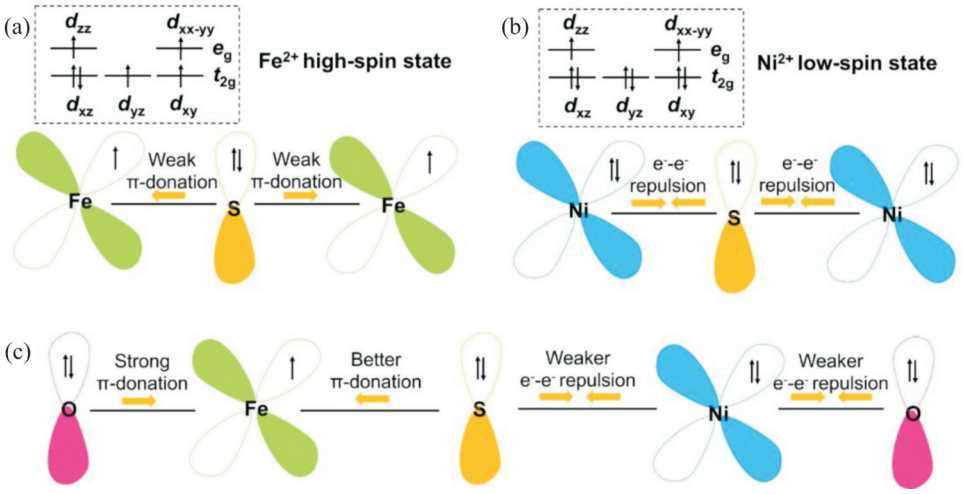


Fig. 9 Schematic representations of d-electron regulations for (a) Fe-S-Fe, (b) Ni and (c) O-Fe-S-Ni-O

Ni配位结构和电子相互作用对OER稳定性具有重要作用。

2.4 机理研究

基于上述材料表征和性能测试结果，本文从Fe掺杂的Ni-DSBDC的价电子结构角度出发，利用O-Fe-S-Ni-O键合结构分析了Ni^{2+}和Fe^{2+}离子的协同电子效应，进而阐明FeNi-DSBDC催化剂的优异OER活性。如Fig.9(a, b)所示，Fe^{2+}的价电子构型为$t_{2g}^{4}e_{g}^{2}$，在t_{2g}轨道和e_g轨道中均存在2个不成对的电子，表现出高自旋态，与配位S的电子相互作用较弱[15]。而Ni^{2+}的价电子构型为低自旋的$t_{2g}^{6}e_{g}^{2}$，t_{2g}轨道没有不成对的电子，和S原子存在较强的电子相互作用[16]。值得注意的是，在Fe^{2+}掺杂后，S和Ni^{2+}之间的电子排斥作用将触发部分电子从Fe到Ni的转移(Fig.9(c))。Fe原子将电子通过O-Fe-S-Ni-O传递给Ni，不仅调控了Ni的电子性质，还抑制了Ni活性位点在反应过程中的氧化，进而优化Ni活性位点对OER反应中间体的吸-脱附能，即随着Ni周围电子密度的降低，具有半满e_g轨道的Ni^{2+}与氧物种形成适当的结合能，从而有利于提高OER的催化活性和加快反应速率[17]。

3 结论

受生物体铁硫蛋白中心天然催化特性的启发，本文通过金属有机配位特性制备了具有独特Fe-S-Ni配位微环境的金属有机聚合物FeNi-DSBDC MOFs，在碱性OER中表现出优异的催化活性。适当的Fe掺杂量既能保证足够的Ni活性位点数量，也能提供较强的电子相互作用，从而达到安培级的超高电流密度和长时间稳定性，这表明其在大规模工业方面具有实际应用的潜力，远优于商用RuO_2和先前报道的MOFs催化剂。这种有机配体调控策略不仅为筛选高活性高稳定性的阳极电催化剂开辟一条新的途径，而且将进一步推动MOFs分子工程策略的发展，以获得应用更广泛的先进MOFs电催化剂。

参考文献：

[1] Wu Z Y, Chen F Y, Li B, *et al*. Non-iridium-based electrocatalyst for durable acidic oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysis[J]. Nature Materials, 2023, 22: 100-108.

[2] Guo Y, Yuan P, Zhang J, *et al*. Carbon nanosheets containing discrete co- Nx- By- C active sites for efficient oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries [J]. ACS Nano, 2018, 12: 1894-1901.

[3] Zhang Y, Wu C, Jiang H, *et al*. Atomic iridium incorporated in cobalt hydroxide for efficient oxygen evolution catalysis in neutral electrolyte[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1707522.

[4] Yu M, Budiyanto E, Tüysüz H. Principles of water electrolysis and recent progress in cobalt-, nickel-, and iron-based oxides for the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61: e202103824.

[5] Wu H, Zheng W, Zhu R, *et al.* Modulating coordination structures and metal environments of MOFs-engineered electrocatalysts for water electrolysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139475.

[6] Wang T, Wu Y, Han Y, *et al*. Hofmann-type metal–organic framework nanosheets for oxygen evolution[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4: 14161-8.

[7] Zhang H T, Guo Y H, Xiao Y, *et al.* Heterobimetallic NiFe cooperative molecular water oxidation catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202218859.

[8] Li S, Chen B, Wang Y, *et al*. Oxygen-evolving catalytic atoms on metal carbides[J]. Nature Materials, 2021, 20: 1240-1247.

[9] Abazari R, Sanati S, Morsali A. Mixed metal Fe_2Ni MIL-88B metal–organic frameworks decorated on reduced graphene oxide as a robust and highly efficient electrocatalyst for alkaline water oxidation[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61: 3396-3405.

[10] Li F L, Wang P, Huang X, *et al.* Large-scale, bottom-up synthesis of binary metal-organic framework nanosheets for efficient water oxidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 7051-7056.

[11] Zou Z, Wang T, Zhao X, *et al.* Expediting in-situ electrochemical activation of two-dimensional metal-organic frameworks for enhanced OER intrinsic activity by iron incorporation[J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 7356-64.

[12] Zhou J, Han Z, Wang X, *et al.* Discovery of quantitative electronic structure-OER activity relationship in metal-organic framework electrocatalysts using an integrated theoretical-experimental approach[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2102066.

[13] Li S, Ma R, Hu J, *et al.* Coordination environment tuning of nickel sites by oxyanions to optimize methanol electro-oxidation activity[J]. Nature Communications, 2022, 13: 2916.

[14] Tian S, Hu M, Xu Q, *et al.* Single-atom Fe with Fe_1N_3 structure showing superior performances for both hydrogenation and transfer hydrogenation of nitrobenzene[J]. Science China Materials, 2021, 64: 642-650.

[15] Zhang J Y, Yan Y, Mei B, *et al*. Local spin-state tuning of cobalt-iron selenide nanoframes for the boosted oxygen evolution[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14: 365-373.

[16] Li C F, Zhao J W, Xie L J, *et al*. Surface-adsorbed carboxylate ligands on layered double hydroxides/metal–organic frameworks promote the electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 18129-18137.

[17] Zhuang L, Ge L, Liu H, *et al*. A surfactant-free and scalable general strategy for synthesizing ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets for the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 13565-13572.

Metal-Organic Frameworks with Sulfhydryl Coordination for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction

Weiqiong Zheng, Xikui Liu, Shuang Li, Chong Cheng

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Metal-organic frameworks (MOFs) materials have been explored as effective electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER). However, their structural instability at high current densities has hindered their large-scale industrial application. Herein, S-coordinated bimetallic MOFs (FeNi-DMBDC) were synthesized by the thiol-functionalized 2,5-dimercaptoterephthalic acid (H_4DMBD) with FeNi metal ion coordination. Benefit from the unique Fe-S and Ni-S coordination structures, the FeNi-DSBDC exhibits high activity and good stability in alkaline OER catalysis, which requires a low overpotential of only 274 mV to reach the current density of 100 mA/cm^2. Meanwhile, when FeNi-DSBDC was loaded on a conductive carrier carbon cloth (CC), it can achieve amperometry current densities and operate stably for more than 200 h at the current densities of 50 mA/cm^2 and 100 mA/cm^2. This study not only broadened the potential of MOFs materials for efficient and stable anodic catalysis, but also provided new insights into the role of utilizing molecular design and ligand modulation strategies in electrocatalyst design.

Keywords: metal-organic frameworks; oxygen evolution reaction; electrocatalysts; coordination modulation