

CuMOF 基催化剂的制备及其电催化性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.01.009

石璞¹ 陈真¹
李文²

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007

摘要:以五水硝酸铜,对苯二甲酸,2-氨基嘧啶,科琴黑为原材料,通过水热法及惰性气氛下煅烧过程得到产物 CuMOF- x ($x=1, 2, 3$)。重点研究了单配体对苯二甲酸、2-氨基嘧啶、二元混合配体对产物的氧还原催化性能的影响。利用电化学工作站,采用线性扫描伏安法对其氧还原催化性能进行测试,并采用 Koutecky-Levich 方程对其氧还原电子转移数进行计算。研究结果表明,含氮单配体 2-氨基嘧啶对产物氧还原催化性能的影响要优于羧酸单配体对苯二甲酸配体,而两者的二元混合配体效果最佳;所制得的 3 种催化剂 CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) 催化氧气还原均以 $4e^-$ 途径进行。

关键词: CuMOF; 氧还原反应; 对苯二甲酸; 2-氨基嘧啶

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)01-0063-06

引文格式: 石璞,陈真,李文. CuMOF 基催化剂的制备及其电催化性能研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(1): 63-68.

1 研究背景

燃料电池是一种通过化学反应的方式将燃料(氢气,有机小分子物质如甲醇、乙醇、丙醇、甲酸等)和氧化剂(如氧气和过氧化氢等)之间的化学能不经燃烧直接转换成电能的装置,是继水力发电、热能发电和原子能发电之后的第四种发电技术^[1]。早在 1839 年就已经有科学家对以氢气为燃料的燃料电池进行了研究^[2]。燃料电池作为一种绿色、先进的能源转换技术,具有发电效率高、比能量高、燃料广泛、污染极少等特点,已经成为学者们研究的热点。

然而,阴极氧气还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)的速率相当缓慢,已经严重阻碍了其发展和应用。传统贵金属基催化剂如 Pt、Pd 基催化剂的氧还原催化性能优良,但是其价格昂贵、储量

稀少,制造成本太高,无法广泛商业应用^[3-4]。因此,如何开发出一种高效、廉价的氧还原催化剂已成了燃料电池发展的瓶颈问题。

金属-有机骨架材料(metal organic frames, MOFs)具有周期性网络状结构^[5-6],由无机金属中心(金属离子或金属簇)与有机配体自组装而成。研究表明,以 MOFs 为前驱体经高温热解衍生而成的复合材料,保留了 MOFs 的典型特点,如具有丰富孔结构、大比表面积等,常应用于电催化剂、超级电容器等方面^[4,7]。近年来,MOFs 为前驱体直接热解产生的 T-C、T-N-C、TO_x-C (T=Co、Fe、Mn、Cu 等)型氧还原催化剂成为研究热点^[8]。

有学者利用 Cu(NO₃)₂·5H₂O、H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O、H₃BTC(均苯三酸)、(CH₃)₄NOH 为原料,通过 180 °C 水热反应 24 h 得到铜基金属有机骨架(CuMOF)

收稿日期: 2019-10-28

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作/港澳台科技创新合作重点专项基金资助项目(2018YFE0110200)

作者简介: 石璞(1976-),男,湖南株洲人,湖南工业大学副教授,硕士,主要从事高分子材料与新型能源材料方面的教学与研究, E-mail: shipu1976@163.com

POM@MOF, 再经后续高温煅烧 (600 °C, 2 h) 制得了铜基催化剂 $\text{MoO}_2\text{@Cu@C}$ 。该催化剂用于全固态柔性超级电容器中性能优良^[9]。此外, 铜酞菁基二维 MOF 衍生的 $\text{PcCu-O}_8\text{-Co}$ 表现出优良的氧还原催化性能 (在碱性电解液中, 其半波电位 $E_{1/2}=0.83\text{ V}$ (vs. RHE), 极限电流密度 $j_L=5.3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电子转移数 $n=3.93$)^[10]。 Cu-Ni-MOF , Cu-MOF@mC (mC 指介孔碳) 在双电层电容器及氧还原反应中均表现优良^[11]。虽然这些 MOF 衍生材料都表现出优良的电化学性能, 但是其制备过程比较复杂, 不利于批量生产和规模化应用。

本文主要以对苯二甲酸 (羧酸配体)、2-氨基嘧啶 (含氮配体)、 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (二价铜源), 科琴黑 (KB600) 为原材料, 经一步水热过程制备 CuMOF 前驱体, 然后在惰性气氛下高温煅烧得到产物。并研究含氮配体、羧酸配体、混合二元配体对产物氧还原催化性能的影响。

2 实验部分

2.1 实验药品与仪器

主要药品: 五水硫酸铜, 分析纯, 吴江市永盛化工有限公司; 对苯二甲酸, 分析纯, 翁江化学试剂厂; 2-氨基嘧啶, 分析纯, 武汉市合中生化学有限公司; 浓盐酸, 淄博市临淄环保产业开发公司; 氢氧化钠, 洛阳金象化学科技有限公司; 乙醇 (质量分数为 95%), 岳阳兴旺化工有限公司; 浓氨水, 无锡阳山生化有限责任公司。

主要仪器: 数控超声波清洗器, KQ6000PV, 昆山市超声仪器有限公司; 分析天平, AY220, 上海智理科学仪器有限公司; 旋转蒸发器, R-1002VN, 郑州市亚荣仪器有限公司; 循环水式多用真空泵, SHD-III, 常州普天仪器制造有限公司; 电热鼓风干燥箱, DHG-9625A, 上海一恒科学仪器有限公司; 数显智能控温磁力搅拌器, SZCL-3B, 巩义予华仪器有限责任公司; 快速节能管式电阻炉, LTKC-2-10, 武汉亚华电炉有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S, 巩义予华仪器有限责任公司; 电化学工作站, CHI760E, 上海辰华仪器有限公司; 旋转圆盘电极, MSR, 美国 PINE 公司; 扫描电子显微镜, Helios NanoLab 600i, 美国 FEI 公司。

2.2 CuMOF 的制备

准确称取 0.50 g 对苯二甲酸于烧杯中, 加入 0.35

g 氢氧化钾, 加入 30 mL 蒸馏水, 适当加热并搅拌使之溶解; 用质量分数为 5% 的盐酸水溶液将混合液的 pH 值调为 7; 再在搅拌下加入 1.00 g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.20 g KB600, 持续搅拌约 0.5 h, 得 A 液。

准确称取 0.50 g 2-氨基嘧啶和 1.00 g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加 30 mL 蒸馏水, 适当加热并搅拌使之溶解; 再加入 0.20 g KB600, 持续搅拌约 0.5 h, 得 B 液。

准确称取 0.25 g 对苯二甲酸、0.25 g 2-氨基嘧啶、1.00 g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 30 mL 蒸馏水适当加热并搅拌使之溶解; 再加入 0.20 g KB600, 持续搅拌约 0.5 h, 得 C 液。

将 A、B、C 液分别转移至 100 mL 反应釜中, 用 40 mL 蒸馏水冲洗烧杯剩余溶液并倾倒入反应釜中, 放入电热鼓风干燥箱内于 160 °C 反应 12 h。将水热反应产物倒入圆底烧瓶, 于 80 °C 下水浴旋转蒸发除水, 再于 60 °C 下真空干燥过夜。刮下圆底烧瓶内的产物, 用玛瑙研钵研磨为粉状, 装于瓷舟中, 于管式电阻炉中氮气气氛下, 以 5 °C/min 的速率升至 800 °C 后保温 2 h, 自然冷却至室温得产物, 3 种产物分别记为 CuMOF-1, CuMOF-2, CuMOF-3。

3 种产物的合成原材料配方如表 1 所示。

表 1 CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) 的合成原材料配方
Fig. 1 The raw material formulas for preparing CuMOF- x ($x=1, 2, 3$)

催化剂	原 材 料/g			
	对苯二甲酸	2-氨基嘧啶	五水硫酸铜	KB600
CuMOF-1	0.50	0	1.00	0.20
CuMOF-2	0	0.50	1.00	0.20
CuMOF-3	0.25	0.25	1.00	0.20

2.3 表征及催化性能测试

采用扫描电子显微镜对所制备的催化剂进行微观形貌表征。

采用三电极体系, 即 Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝电极为辅助电极, 旋转玻碳电极为工作电极, 以 0.1 mol/L 的 KOH 水溶液为电解液, 对所制得的样品进行线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 测试, 进而进行氧还原催化活性的分析与比较。

工作电极的准备: 准确称取 CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) 6 mg, 加 950 μL 无水乙醇, 超声 20 min; 再加入质量分数为 5% 的萘酚 (Nafion) 溶液 50 μL , 超声 20 min, 得到分散均匀的催化剂测试液^[12]。取 10 μL 催化剂测试液滴涂于旋转玻碳电极, 自然干燥后即作为工作电极。

3 结果与分析

3.1 氧还原催化性能

催化剂 CuMOF-1、CuMOF-2、CuMOF-3 在 1600 r/min 转速下的 LSV 图如图 1 所示。从该图可知, 催化剂 CuMOF-3 对应的起始电位为 -0.05 V (vs. Ag/AgCl), 半波电位为 -0.22 V (vs. Ag/AgCl), 极限电流密度为 $-6.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。相比之下, CuMOF-1, CuMOF-2 的起始电位分别为 -0.15 V (vs. Ag/AgCl)、 -0.05 V (vs. Ag/AgCl), 半波电位分别为 -0.29 V (vs. Ag/AgCl)、 -0.27 V (vs. Ag/AgCl), 极限电流密度分别为 $-7.10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 与 $-5.80\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

一般地, 起始电位与半波电位越正, 表明氧还原动力学行为越好。在转速为 1600 r/min 时, 极限电流密度的绝对值最大为 $6.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 低于此值表明催化性能不佳, 高于此值表明体系中含有其它还原反应产生的电流^[13-14]。综上所述, 在 CuMOF-1、CuMOF-2、CuMOF-3 中, CuMOF-3 表现出最优的氧还原催化性能。

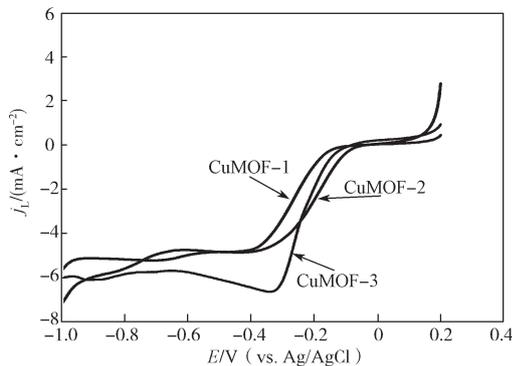
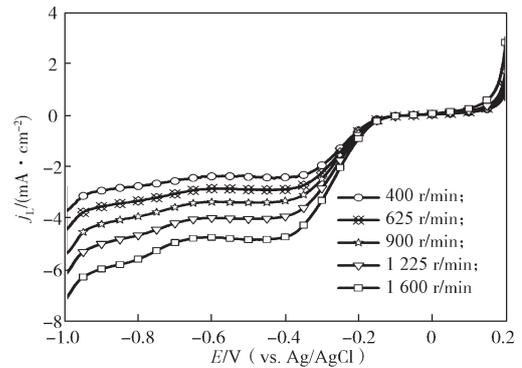
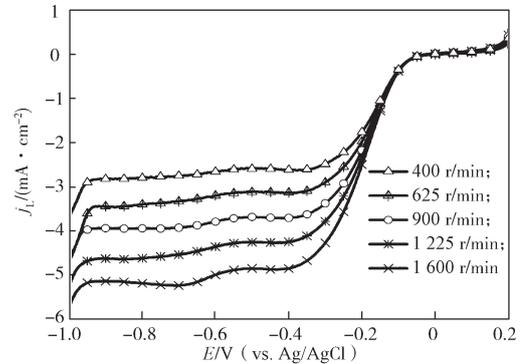


图 1 CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) 在 1600 r/min 下的 LSV 图
Fig. 1 LSVs of CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) at 1600 r/min

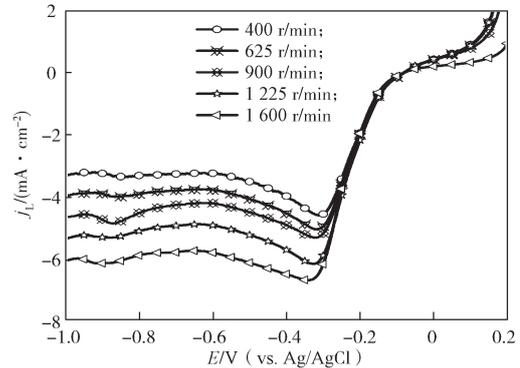
图 2 为 3 种催化剂在不同转速 (400~1600 r/min) 下的 LSV 曲线图。从图可知, 随着转速的增大, 各催化剂对应的 LSV 曲线, 其起始电位基本不变, 但其极限电流密度却随之不断增大。众所周知, 起始电位受电动力学控制, 而这由催化剂材料的性质决定; 极限电流密度受浓差极化影响, 各转速条件下浓差极化不同, 即转速越大, 氧气分子在电解液中分布越均匀, 浓差极化越小, 极限电流密度越大^[15-16]。比较图 2 中的 3 个分图可知, 催化剂 CuMOF-3 受浓差极化影响最小, 表明其催化剂内物质传输通道要优于 CuMOF-1 和 CuMOF-2。



a) CuMOF-1



b) CuMOF-2



c) CuMOF-3

图 2 CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) 在不同转速下的 LSV 图
Fig. 2 LSVs of CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) at different rotation speeds

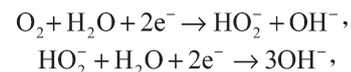
3.2 电子转移数

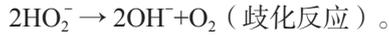
通常, 在碱性电解液中 ORR 反应有两种电子转移途径, 即四电子途径 ($4e^-$) 与两电子途径 ($2e^-$)^[17-18]。两种反应途径的反应式如下:

$4e^-$ 途径



$2e^-$ 途径





通常利用 Koutecky-Levich (K-L) 方程 (1) 来计算 ORR 过程中的电子转移数^[19-20]。

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_L}, \quad (1)$$

式中: j 为电极的总电流密度;

j_K 为无任何传质作用时的动力学电流密度;

j_L 为极限电流密度。

极限电流密度可表示为

$$j_L = B\omega^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{\frac{2}{3}}\nu^{\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}。 \quad (3)$$

式 (2)~(3) 中: ω 为电极转速, $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$;

n 为电子转移数;

F 为法拉第常数, 且 $F=96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;

C_0 为氧气在 0.1 mol/L KOH 中的饱和浓度, 且 $C_0=1.2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

D_0 为氧气在 0.1 mol/L KOH 中的扩散系数, 且 $D_0=1.9\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$;

ν 为电解液的运动黏度, 且 $\nu=0.01\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

因此, K-L 方程常简化为 j^{-1} 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的线性关系:

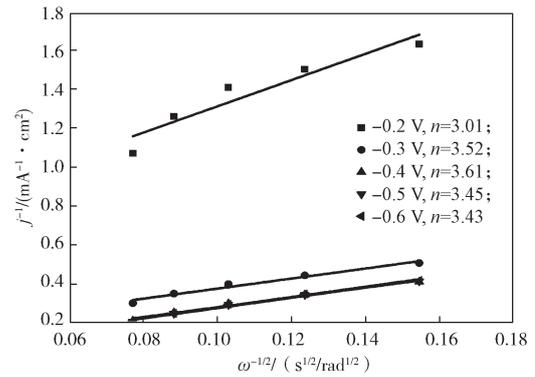
$$\frac{1}{j} = B^{-1}\omega^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{j_K}。 \quad (4)$$

在某个电位下, 根据不同转速 ω 得到的电流密度 j , 可以计算出多组 j^{-1} 和 $\omega^{-1/2}$ 值; 以 j^{-1} 为纵坐标 $\omega^{-1/2}$ 为横坐标作图, 得到此电位下的 K-L 曲线。对此曲线进行线性拟合可以得到其斜率, 此斜率的值便为 B^{-1} ; 再根据 B 与 n 的关系式 (3) 可以计算出电子转移数 n ^[15]。

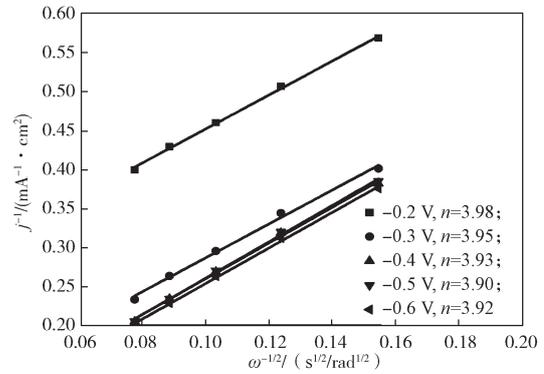
根据在碱性条件下的 $4e^-$ 与 $2e^-$ 途径可知, 当 n 为 2 时, 氧气转化成中间产物为 HO_2^- , 再转化成 OH^- ; 当 n 为 4 时, 氧气会被直接还原成 OH^- 。显然, 后者的电催化效率要比前者高得多。所以, 研究者们都希望研制出催化氧还原以 $4e^-$ 途径进行反应的高效能催化剂。

图 3 为 3 种催化剂 CuMOF-1、CuMOF-2、CuMOF-3 的 K-L 曲线图。由图可知, 这 3 种催化剂分别在 $-0.2, -0.3, -0.4, -0.5, -0.6\text{ V}$ 电位处的电子转移数均在 $3.0\sim 4.0$ 之间。这说明这 3 种催化剂催化氧气还原都主要以 $4e^-$ 途径进行, 能量转换效率高。另

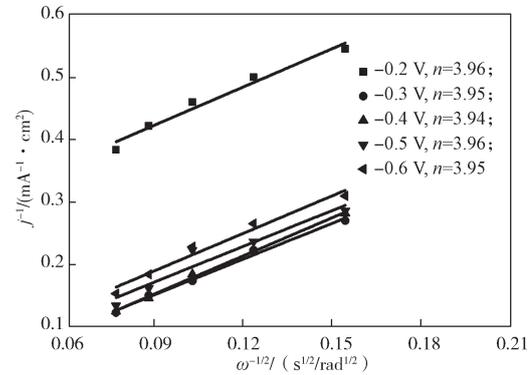
外, 催化剂 CuMOF-3 在 $-0.2\sim -0.6\text{ V}$ 电压范围内的电子转移数为 $3.94\sim 3.96$, 非常接近且变化很小。



a) CuMOF-1



b) CuMOF-2



c) CuMOF-3

图 3 CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) 在不同电位下的 K-L 曲线图

Fig. 3 The K-L plots of CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) at different potentials

不同电位下, 催化剂 CuMOF-1、CuMOF-2、CuMOF-3 的电子转移数比较如图 4 所示。由图可以看出, 在 $-0.2\sim -0.6\text{ V}$ 电压范围内, CuMOF-3 的电子转移数为 $3.94\sim 3.96$, 非常接近且变化很小。所以, 从整体上来, CuMOF-3 在三者中具有最佳的氧还原的反应动力学行为, 催化性能最优。这表明, 在本实

验条件下, 使用混合碳 / 氮源二元配体, 要比单一碳源、单一氮源配体的效果好。

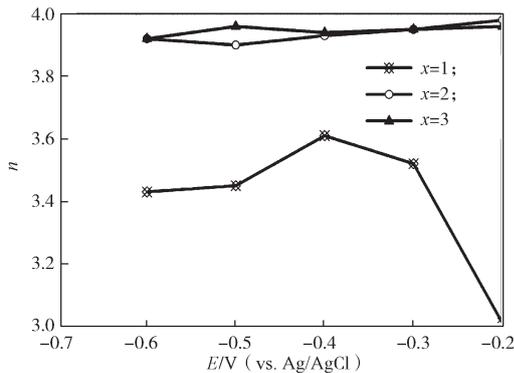


图 4 不同电位下 CuMOF-x ($x=1, 2, 3$) 的电子转移数比较

Fig. 4 The electron transfer numbers of CuMOF-x ($x=1, 2, 3$) at different potentials

3.3 最佳催化剂的形貌

氧还原反应发生在催化剂、电解液、氧气分子的三相交界面上, 催化剂表面形貌状态对催化过程有重要影响, 并在一定程度上反映出催化性能的优劣^[21]。图 5 是催化剂 CuMOF-3 的扫描电镜图。

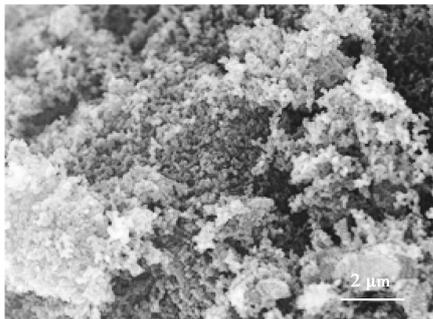


图 5 CuMOF-3 的扫描电镜图

Fig. 5 The SEM image of CuMOF-3

从图 5 可以看出, 该催化剂为颗粒状形貌, 在颗粒间存在不少孔隙结构, 这种孔隙结构提高了催化剂的比表面积, 使反应活性位点增多, 有利于氧气吸附; 颗粒间的孔道空隙则有利于电解液与氧气分子的传质^[8]。

4 结论

本论文主要探究了含氮单配体 2-氨基嘧啶、羧酸单配体对苯二甲酸、混合二元配体 (2-氨基嘧啶与对苯二甲酸质量比 1:1), 对 CuMOF-x ($x=1, 2, 3$) 催化剂的氧还原催化活性的影响。研究表明, 2-

氨基嘧啶含氮配体比对苯二甲酸配体效果要好, 而混合配体效果最佳; 3 种催化剂均催化氧气还原以 $4e^-$ 途径进行。

参考文献:

- [1] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, et al. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt[J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443-447.
- [2] 桂长清. 动力电池 [M]. 2 版, 北京: 机械工业出版社, 2012: 346-376.
- [3] YIN S B, MU S C, PAN M, et al. A Highly Stable TiB₂-Supported Pt Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(19): 7931-7936.
- [4] WANG L, HAN Y Z, FENG X, et al. Metal-Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 361-381.
- [5] LI J S, ZHOU Z, LIU K, et al. Co₃O₄/Co-N-C Modified Ketjenblack Carbon as an Advanced Electrocatalyst for Al-Air Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 343: 30-38.
- [6] LIU X W, SUN T J, HU J L, et al. Composites of Metal-Organic Frameworks and Carbon-Based Materials: Preparations, Functionalities and Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3584-3616.
- [7] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444-1230452.
- [8] LIU K, ZHOU Z, WANG H Y, et al. N-Doped Carbon Supported Co₃O₄ Nanoparticles as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Al-Air Batteries[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(60): 55552-55559.
- [9] ZHANG Y D, LIN B P, SUN Y, et al. MoO₂@Cu@C Composites Prepared by Using Polyoxometalates@Metal-Organic Frameworks as Template for All-Solid-State Flexible Supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188: 490-498.
- [10] ZHONG H X, LY K H, WANG M C, et al. A Phthalocyanine-Based Layered Two-Dimensional Conjugated Metal-Organic Framework as a Highly Efficient

- Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(31): 10677–10682.
- [11] KIM H S, KANG M S, YOO W C. Boost-up Electrochemical Performance of MOFs Via Confined Synthesis Within Nanoporous Carbon Matrices for Supercapacitor and Oxygen Reduction Reaction Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5561–5574.
- [12] ZHANG J X, WANG X M, QIN D D, et al. Fabrication of Iron-Doped Cobalt Oxide Nanocomposite Films by Electrodeposition and Application as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320: 73–82.
- [13] ZITOLO A, GOELLNER V, ARMEL V, et al. Identification of Catalytic Sites for Oxygen Reduction in Iron- and Nitrogen-Doped Graphene Materials[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(9): 937–942.
- [14] LEE W H, LEE D W, KIM H. Development of Nitrogen-Doped Carbon Catalysts Using Melamine-Based Polymer as a Nitrogen Precursor for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(7): F744–F749.
- [15] KONG J F, CHENG W L. Recent Advances in the Rational Design of Electrocatalysts Towards the Oxygen Reduction Reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(6): 951–969.
- [16] HU C G, DAI L M. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Electrocatalysis Beyond the ORR[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(39): 11736–11758.
- [17] LI F Z, CHEN Z, SHI P, et al. Facile Preparation of Trace-Iron Doped Manganese Oxide/N-Doped Ketjenblack Carbon Composite for Efficient ORR Electrocatalyst[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 100: 230–238.
- [18] LI F Z, LI J S, FENG Q J, et al. Significantly Enhanced Oxygen Reduction Activity of Cu/Cu_{N_xC_y} Co-Decorated Ketjenblack Catalyst for Al-Air Batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(2): 419–425.
- [19] LI J C, HOU P X, LIU C. Heteroatom-Doped Carbon Nanotube and Graphene-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Small*, 2017, 13(45): 1702002–1702010.
- [20] WANG H F, TANG C, ZHANG Q. Template Growth of Nitrogen-Doped Mesoporous Graphene on Metal Oxides and Its Use as a Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions[J]. *Catalysis Today*, 2018, 301: 25–31.
- [21] MASA J, XIA W, MUHLER M, et al. On the Role of Metals in Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(35): 10102–10120.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation and Electro-Catalytic Performance Studies of CuMOF Based Catalysts

SHI Pu¹, CHEN Zhen¹, LI Wen²

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) was obtained by hydrothermal method and calcination under inert atmosphere with cupric nitrate pentahydrate, terephthalic acid, 2-aminopyrimidine and ketjenblack 600 as raw materials. The effects of terephthalic acid, 2-aminopyrimidine and binary hybrid ligand on the catalytic properties of the products were deeply studied. The catalytic performance of oxygen reduction (ORR) as-prepared catalysts was measured by linear scanning voltammetry using electrochemical workstation, and the electron transfer numbers of oxygen reductions were calculated by Koutecky-Levich equation. The result showed that 2-aminopyrimidine nitrogen-containing ligand had better effect than that of terephthalic acid ligand on the catalytic performance for ORR, and the binary mixed ligand of the two had the best effect. The as prepared three catalysts CuMOF- x ($x=1, 2, 3$) all catalyzed oxygen reduction reaction through a $4e^-$ pathway.

Keywords: CuMOF; oxygen reduction reaction; terephthalic acid; 2-aminopyrimidine