

聚离子液体 / 三聚氰胺碳基材料的制备及电化学性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.03.008

熊玉兵 钱浙濠
宋红红

浙江理工大学
化学与化工学院
浙江 杭州 310018

摘要: 将三聚氰胺和聚[3-氯甲基-1-乙烯基咪唑双(三氟甲磺酰基)酰亚胺] (PCMVIImTf₂N) 以不同质量比原位复合作为前驱体, 经高温煅烧制备得到多孔碳基催化剂。研究表明: 当三聚氰胺与聚离子液体 PCMVIImTf₂N 的质量比为 1:7 时, 制得的 NC-7 在 0.5 mol/L 硫酸 (H₂SO₄) 电解液中显示出最佳的电催化析氢能力; 在电流密度为 10 mA/cm² 时, 其过电位为 117 mV, 对应的 Tafel 斜率为 46 mV/dec, 性能优于众多无金属电催化剂。

关键词: 聚离子液体; 三聚氰胺; 碳基材料; 催化性能

中图分类号: TQ426.7

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)03-0061-09

引文格式: 熊玉兵, 钱浙濠, 宋红红. 聚离子液体 / 三聚氰胺碳基材料的制备及电化学性能 [J]. 包装学报, 2024, 16(3): 61-69.

1 研究背景

随着化石能源的大量开采和使用, 环境污染和能源危机日益严重, 因此, 迫切需要开发清洁能源来替代化石能源。氢能作为一种高效、环保的清洁能源, 受到了研究人员的广泛关注^[1-3]。在各种制氢方法中, 水电解制氢具有简单、无污染等优点, 是目前较有前途的一种制氢方法^[4-6]。然而, 电催化分解水存在反应动力学较慢, 过电位较高等问题, 导致能耗和生产成本增加^[7]。因此, 设计一种高效的析氢反应 (hydrogen evolution reactions, HER) 催化剂, 对于加速反应动力学和降低过电位至关重要。在各种可用的催化剂中, 负载金属铂 (Pt) 的催化剂, 因具有极高的交换电流密度和较小的 Tafel 斜率, 而表现出良好的电催化性能^[8]。为了产氢的可持续化, 研究并开发廉价且具有较高催化活性和稳定性的可

替代贵金属 Pt 的材料是当务之急。目前, 有效的电催化体系都是基于过渡金属的, 例如 Co、Ni、Fe、Mo 和它们的衍生物^[9-11]等。这些物质对酸性质子交换膜存在固有的电解性腐蚀。除过渡金属外, 高效、低成本的催化体系还没有被发现, 这在很大程度上缩小了 Pt 替代物的选择性。

碳基材料由于其良好的电子传输能力与优异的耐酸碱性, 而备受科研人员的关注。低维碳材料作为一种非金属催化剂, 其表面暴露的大量活性位点使其在电催化析氢反应中有较大的应用潜力^[12-14]; 但这些材料的 HER 机理还鲜为人知。目前, 关于电催化 HER 的大部分实验和理论研究只专门针对于金属催化剂, 非金属材料是否可以表现出类似的催化行为和比金属更好的催化活性无人所知。

氮化碳 (C₃N₄) 是一种高氮含量的碳基材料, 其中氮主要以吡啶氮和石墨氮形式存在。C₃N₄ 可以

收稿日期: 2024-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21774101); 浙江省自然科学基金资助项目 (LZY23B040001)

作者简介: 熊玉兵 (1974-), 男, 江西九江人, 浙江理工大学教授, 博士, 主要从事基于离子液体刺激响应性高分子及 CO₂ 捕集转化利用的研究, E-mail: yubing_xiong@163.com

通过裂解氰胺^[15]、三聚氰胺^[16]、乙二胺/四氯化碳^[17]而得到,其拥有优秀的化学稳定性、良好的电子结构和环境友好等特点,被应用于光催化、二氧化碳还原及其他能量转化过程中^[18-20];然而其电导率($<10^{-2}$ S/cm)和比表面积低,限制了在电化学相关方面的应用。

聚离子液体(polymeric ionic liquid, PIL)具有优异的结构可设计性^[21],并且可通过原位复合在分子水平上对产物的组成进行有效控制,使杂原子均匀分布,从而有效提高材料整体的电子导电性和化学稳定性。为了设计出一种高交换电流密度和较小 Tafel 斜率的非金属催化剂,本研究以原位复合聚[3-氰甲基-1-乙烯基咪唑双(三氟甲磺酰基)酰亚胺](poly[3-cyanomethyl-1-vinylimidazole bis(trifluoromethanesulfonyl) imide], PCMVImTf₂N)的三聚氰胺作为前驱体,高温煅烧后形成类石墨氮化碳。这种制备类石墨氮化碳的方法,通过引入 PIL 组分有效解决了 C₃N₄ 自身电导率和比表面积低的问题,还利用了 C₃N₄ 优异的电子结构使其可以在无金属参与的情况下,显示出优异的电催化析氢性能。

2 实验部分

2.1 主要实验材料和仪器

1) 材料:双三氟甲烷磺胺,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。1-乙烯基咪唑,分析纯;溴乙腈,分析纯;三聚氰胺,纯度 98%;萨恩化学技术(上海)有限公司。无水乙醇,分析纯,安徽安特生物化学有限公司。甲醇,分析纯,安徽安特食品股份有限公司。浓硫酸,纯度 98%;无水乙醚,分析纯;二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO),分析纯;北京化工厂有限责任公司。Nafion 溶液,质量分数 5%,杜邦中国集团有限公司。Pt/C, Pt 的质量分数 20%,阿法埃莎(中国)化学有限公司。偶氮二异丁腈,纯度 98%,天津市凯信化学工业有限公司。氩气,纯度 99.999%,咸阳伟丽气体制造有限公司。N, N'-二甲基甲酰胺,分析纯;四氢呋喃,分析纯;利安隆博华(天津)医药化学有限公司。氨水,分析纯,荥阳市黄河化工试剂厂。

2) 仪器:电化学工作站,CHI660e 型,上海辰华仪器有限公司;电子天平,FA1004 型,上海良平仪器仪表有限公司;低温冷液循环泵,DLSB-5/20 型,郑州长城科工贸有限公司;循环水式多用真空泵,

SHB-III 型,郑州长城科工贸有限公司;X 射线光电子能谱仪,ESCALAB 250Xi 型,美国 ThermoFisher Scientific 公司;透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM),JEM-1200EX 型,日本 JEOL 公司;拉曼光谱仪,LabRAM HR Evolution 型,法国 HORIBA Jobin Yvon S. A. S 公司;X 射线衍射仪,D/Max-2400 型,日本 Rigaku 公司;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),Tecnai G2 F20 型,美国 FEI 公司。元素分析仪,Unicube & Shimadzu TOC-L 型,德国元素分析系统公司。

2.2 样品的制备

1) NCs 碳材料样品

将聚离子液体 PCMVImTf₂N 与三聚氰胺按不同的质量比例在二甲基亚砜(DMSO)中溶解,得到均匀的亮黄色溶液。将溶液转移到培养皿中,在 80 ℃ 的烘箱中常压干燥 3 h,除去溶剂。将干燥后的产物浸没于提前配制好的质量分数为 0.2% 的氨水乙醇溶液中 2 h,进行去质子化;去质子化后的复合物在室温下自然干燥。将干燥后的产物(NC-UN)作为前驱体放入氧化铝坩埚,在管式炉中氩气保护下,以 3 ℃/min 的速率升温至目标温度(650, 700, 800, 900, 1000 ℃),在目标温度下保持 1 h;再自然冷却至室温,得到目标产物样品(NC-x)。将聚离子液体 PCMVImTf₂N 与三聚氰胺按不同质量比例混合后制得样品分别命名为 NC-x,其中 x=6, 7, 8, 如表 1 所示。下文中没有特别说明的情况下,都是指 1000 ℃ 下制备的 NC-x。

表 1 样品 NC-x 的具体质量配比
Table 1 Specific mass ratio of sample NC-x

样品	$m(\text{PCMVImTf}_2\text{N})/\text{mg}$	$m(\text{三聚氰胺})/\text{mg}$	质量比
NC-6	120	20	6
NC-7	140	20	7
NC-8	160	20	8

2) C₃N₄ 样品

取 100 mg 三聚氰胺放入氧化铝坩埚,在管式炉中氩气保护下,以 3 ℃/min 的速率升温至 550 ℃,在目标温度下保持 1 h;再自然冷却至室温,得到目标产物样品 C₃N₄。

3) PIL-1000 样品

取 100 mg 聚离子液体 PCMVImTf₂N 放入氧化铝坩埚,在管式炉中氩气保护下,以 3 ℃/min 的速率升温至 1000 ℃,在目标温度下保持 1 h;再自然冷却

至室温, 得到目标产物样品 PIL-1000。

2.3 测试与表征

1) 形貌分析

用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 NC-7 的形貌进行表征。

2) 结构分析

用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、全自动比表面积及孔隙度分析仪、元素分析仪、X 射线光电子能谱仪对 NCs 碳材料、PCMVIImTf₂N 以及 C₃N₄ 进行结构表征。

3) 电化学性能测试

采用电化学工作站对材料进行电化学性能测试, 其中线性扫描伏安法、Tafel 曲线、安倍-时间曲线、电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试均在室温下进行。

在三电极体系测试中, 以直径为 3 mm 的玻碳棒为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极, 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液为电解液。

工作电极的制备的方法: 称取 5 mg 碳材料分散到 500 μ L 质量分数为 0.5% 的 Nafion 水溶液中, 超声 30 min; 将 5 μ L 的上述分散液滴加到玻碳电极上, 形成均匀的电极膜, 自然晾干, 其碳材料在工作电极的负载量为 0.7 mg/cm²。

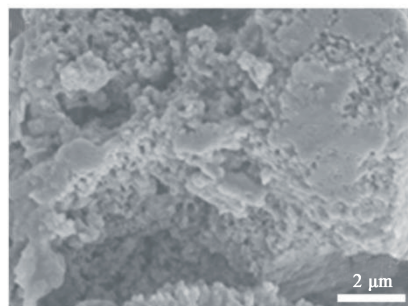
文中的电位 (E) 值都是相对于可逆氢电极, 相对于饱和甘汞电极测量值 $E(\text{vs.RHE}) = E(\text{vs.SEC}) + 0.24 + 0.059 \times \text{pH}$ (没有 iR 校正)。

3 结果与讨论

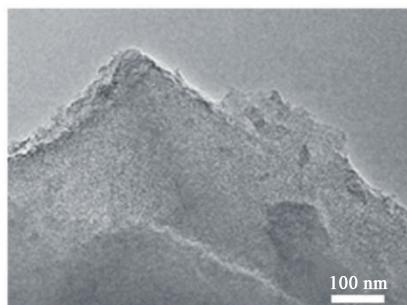
3.1 NCs 碳材料的形貌分析

采用 SEM 和 TEM 对 NC-7 的形貌进行了表征, 结果如图 1 所示。

由图 1a 可知, NC-7 中可能由于三聚氰胺的存在, 在高温裂解过程中出现了团聚。这间接说明三聚氰胺与聚离子液体 PCMVIImTf₂N 原位复合后, 经高温碳化形成了类石墨氮化碳。由图 1b 可知, 粗糙的碳材料内部含有随机分布的孔隙和缺陷结构。这说明聚离子液体 PCMVIImTf₂N 在体系中起到了模板的作用, 也进一步说明聚离子液体 PCMVIImTf₂N 与三聚氰胺之间存在范德华力, 通过氨水乙醇溶液的去质子化进一步使前驱体形成孔道结构, 从而有利于电解质离子的扩散和转移, 提高电化学性能。



a) SEM 图



b) TEM 图

图 1 NC-7 的形貌表征

Fig. 1 The morphology characterization of NC-7

3.2 NCs 碳材料的 X 射线衍射分析

NCs 碳材料的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 谱图如图 2 所示。

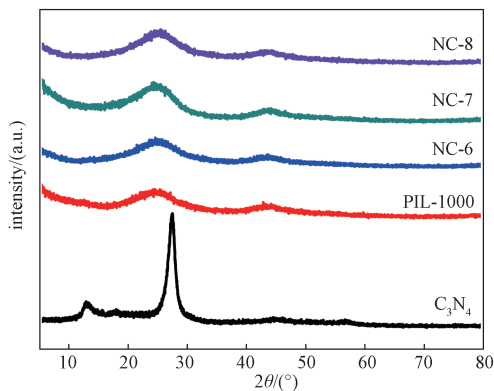


图 2 NCs 碳材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of corresponding NCs carbon materials

由图 2 可知, C₃N₄ 在 $2\theta=27.9^\circ$ 位置出现衍射峰, 对应的是 (002) 晶面, 是芳香族层堆积的特征峰; 在 $2\theta=13.8^\circ$ 位置出现的衍射峰对应的 (100) 晶面, 是平面结构引起, 例如晶面中孔的距离。三聚氰胺与聚离子液体 PCMVIImTf₂N 复合制备的 NCs 碳材料在 $2\theta=25^\circ$ 和 $2\theta=43.8^\circ$ 出现两个衍射峰, 分别对应的是 (002) 晶面和 (100) 晶面, 表明

NCs 碳材料是无定型碳结构，三聚氰胺与聚离子液体 PCMVImTf₂N 形成较强的相互作用界面，从而使 NCs 碳材料具有较低的结晶度和石墨化程度。

3.3 NCs 碳材料的拉曼光谱分析

NCs 碳材料的拉曼光谱图如图 3 所示。由图可知，C₃N₄ 在 1400 cm⁻¹ 和 1600 cm⁻¹ 处有特征峰，分别对应于 N=C=N 和 —C≡N。NCs 碳材料在 1350 cm⁻¹ 和 1585 cm⁻¹ 处有特征峰，分别对应的是 D 峰和 G 峰。D 峰表示无序石墨碳的缺陷结构，G 峰表示石墨化碳的 sp² 杂化。I_D/I_G 的比值表示石墨烯的缺陷密集程度，比值越大，缺陷程度越大，更有利于电子的传输。NC-6、NC-7、NC-8 的 I_D/I_G 分别为 1.01, 1.02, 1.01，其中 NC-7 的最大，这说明 NC-7 的石墨化程度较低，孔隙结构较大，其结果与 XRD 的分析一致。

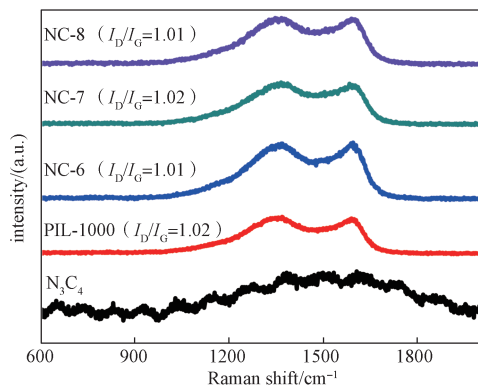


图 3 NCs 碳材料的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of corresponding NCs carbon materials

3.4 NCs 碳材料的孔结构和比表面积分析

采用全自动比表面积及孔隙度分析仪对 NCs 碳材料的孔结构和 BET 比表面积分析，结果如图 4~5 和表 2 所示。

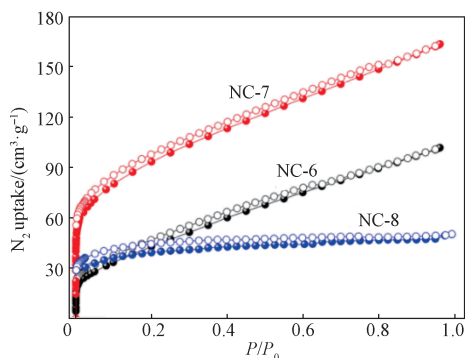


图 4 NCs 碳材料的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption curves of NCs carbon materials

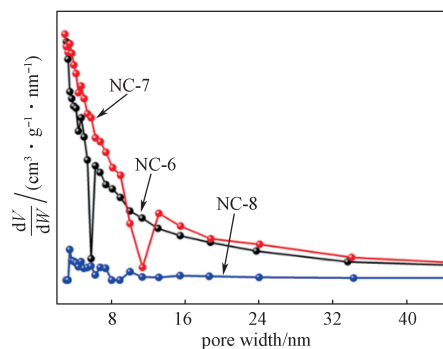


图 5 NCs 碳材料的孔径分布曲线

Fig. 5 Pore size distribution curves of NCs carbon materials

表 2 NCs 碳材料的孔结构参数

Table 2 The pore structure parameters of NCs carbon materials

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
NC-6	167.54	0.1574
NC-7	333.94	0.2528
NC-8	126.96	0.0778

由图 4 可知，NCs 碳材料的氮气吸附-脱附等温线为 IV 型，表明 NCs 碳材料是以介孔为主的多孔材料。由图 5 可知，NC-7 的孔径分布范围较宽，以介孔为主，同时还有少量大孔存在。由表 2 可知，NC-7 的 BET 比表面积为 333.94 m²/g，孔体积为 0.2528 cm³/g，均明显大于 NC-6 和 NC-8 的。因此，三聚氰胺与聚离子液体 PCMVImTf₂N 以 1:7 的质量比进行原位复合得到的类石墨氮化碳，具有良好的孔结构和较高的比表面积，更有利于电子的传输和电化学性能的提高。

3.5 NCs 碳材料的 X 射线光电子能谱分析

利用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 和元素分析 (elementary analysis, EA)，分析 NCs 碳材料及原料的化学组成和元素含量，结果如表 3 和图 6~7 所示。

表 3 NCs 碳材料及原料的元素分析结果

Table 3 Elemental analysis results of NCs carbon materials and raw materials

样品	元素含量 /%			
	C	N	O	S
NC-6	88.63	1.50	9.14	0.73
NC-7	89.11	1.47	8.89	0.53
NC-8	87.89	1.15	10.51	0.55
PIL-1000	93.36	2.41	3.79	0.45
C ₃ N ₄	60.13	39.40	0.47	0

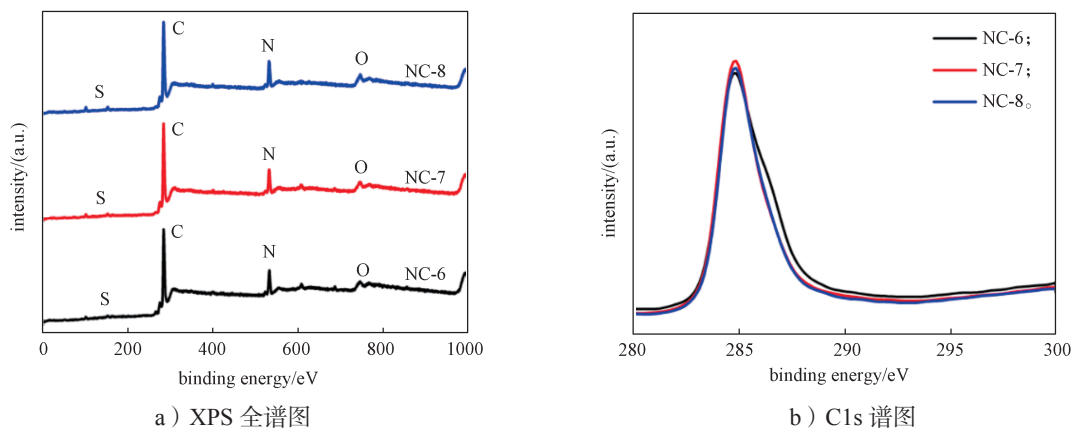


图 6 NCs 碳材料的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of NCs carbon material

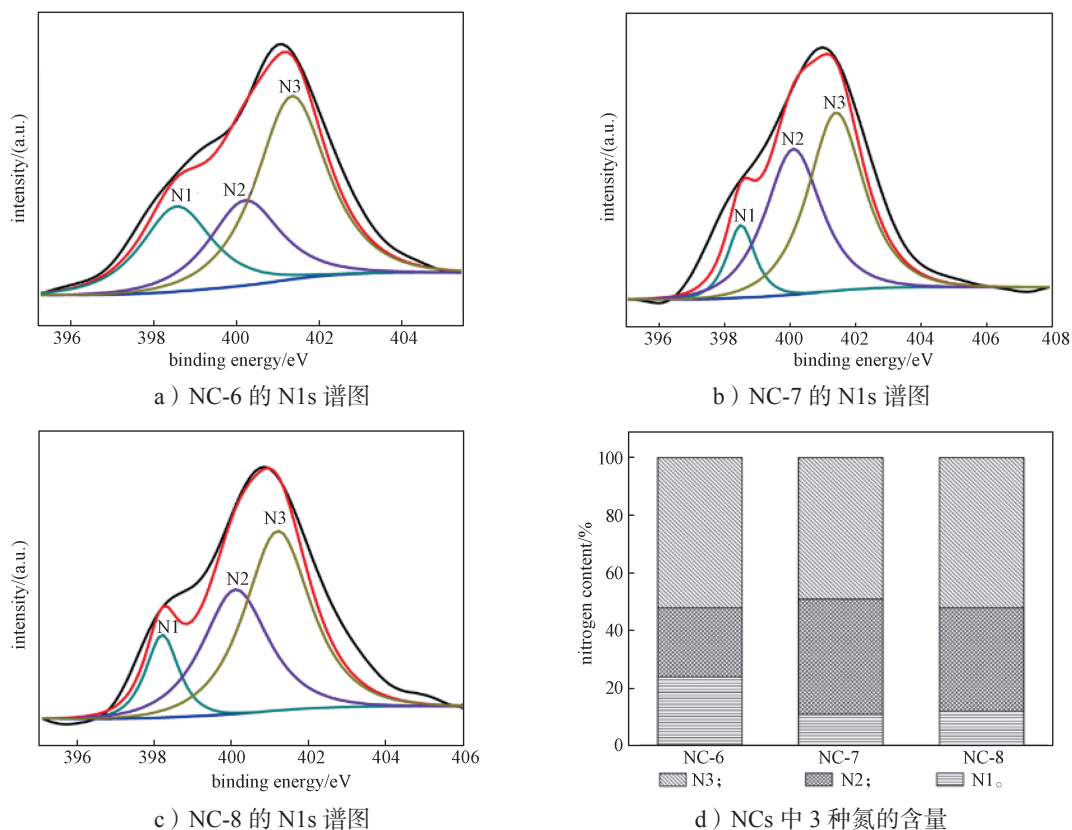


图 7 NCs 碳材料的 N1s 谱图及不同类型氮的含量

Fig. 7 N1s spectra of NCs carbon materials and the contents of different types of nitrogen

由表 3 和图 6a 可知, NC-6、NC-7、NC-8 碳材料中均含有 C、N、O、S 四种元素, 其中 S 元素是由聚离子液体 PCMIImTf₂N 所引入, S 原子与体系中其他原子产生协同作用, 从而产生有效的催化作用。碳材料中的氧元素可能来自于大气中的 O₂, 或者吸附在碳材料上的水蒸气、CO₂。

由图 6b 可知, C1s 的信号峰主要集中在大约

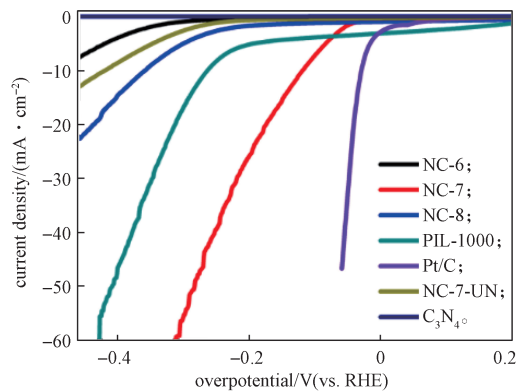
285 eV 附近 (类石墨 sp² 碳), 且不对称, 这表明在基质中主要存在 C—N 键, 因此该材料通常被认为是类石墨氮化碳材料^[22]。NC-7 样品的 C1s 信号具有较高的结合能, 表明 NC-7 具有较低的石墨化程度, 这与拉曼分析和 XRD 分析的结果一致。

图 7 为 NCs 碳材料的 N1s 谱图及不同类型氮的含量。图 7a~7c 中结合能在 398.0, 400.0, 401.3 eV

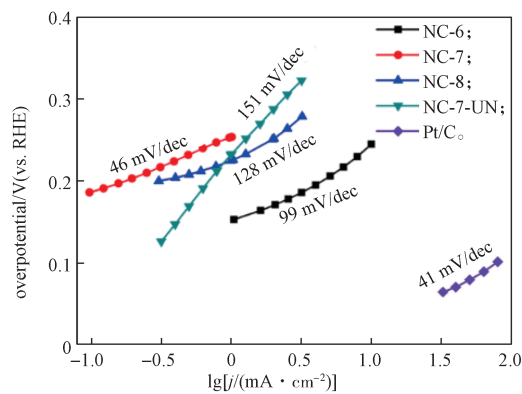
附近的3个信号峰,分别对应于吡啶氮(N1)、吡咯氮(N2)、石墨氮(N3)^[23]。随着聚离子液体PCMVImTf₂N与三聚氰胺配比的不同,NC-6、NC-7、NC-8的这3个峰发生了明显的变化。在NC-6中,吡啶氮与吡咯氮的含量一样,均为24%,石墨氮为52%;在NC-7中,吡啶氮为11%,吡咯氮为40%,石墨氮为49%;在NC-8中,吡啶氮为12%,吡咯氮为36%,石墨氮为52%。与NC-6和NC-8相比,NC-7中的石墨氮比例减少,而吡咯氮比例明显增加。

3.6 NCs 碳材料的电化学性能分析

采用电化学工作站测试 NCs 碳材料及其它催化剂在 HER 中的催化活性,结果如图 8 所示。测试时,将适量的 NCs 碳材料催化剂滴加在玻碳电极上作为工作电极,0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液为电解液。



a) 极化曲线



b) Tafel 曲线

图 8 在酸性条件下不同催化剂的催化性能

Fig. 8 The catalytic performance of the catalyst under acidic conditions

由图 8a 可知, NC-7 表现出了最佳的析氢催化性能,即电流密度为 10 mA/cm² 时,过电位为 117 mV。纯的三聚氰胺在 550 °C 下碳化制备的

C₃N₄ 基本没有析氢催化性能;而纯的聚离子液体 PCMVImTf₂N 在 1000 °C 下碳化制备的 PIL-1000,在析氢催化性能测试过程中严重偏离基线。

Tafel 斜率 b 可由公式 $\eta = b \lg j + a$ 计算得出,结果如图 8b 所示。其中: η 是过电位, j 是电流密度, a 是电流密度为一单位 (1 A/cm²) 时的过电位值。由图可知, NC-7 对应的 Tafel 斜率为 46 mV/dec, 表明其具有最佳的电催化活性。

对不同碳化温度下制备的 NC-7 的析氢催化性能进行考察,结果如图 9 所示。由图可知,只有 1000 °C 进行碳化得到的碳材料具有良好的析氢催化性能。因为裂解温度会影响到碳材料中 N 键的结构配置^[24],而在 1000 °C 条件下制备的催化剂表现出较好的性能,可能是由于在此温度下裂解形成了最佳的 N 结构。

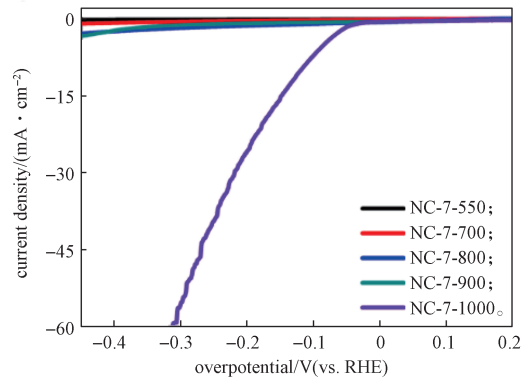


图 9 不同碳化温度下制备的 NC-7 极化曲线

Fig. 9 The polarization curves of NC-7 prepared at different carbonization temperatures

为了进一步研究 NCs 碳材料的电化学行为,在恒定过电压条件下进行 EIS 测试,其中交流阻抗频率为 0.01 Hz~100 MHz,电解质为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄,结果如图 10 所示。

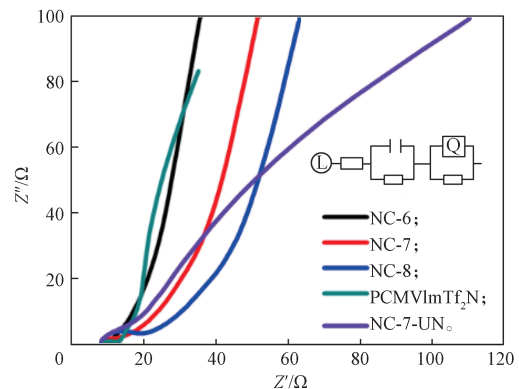


图 10 不同催化剂的 EIS 曲线

Fig. 10 EIS curves of different catalysts

从图 10 可以看到, 体系中的阻抗由两部分组成: 高频区半圆和低频区的直线。通过研究, 证明低频区为物质转移 (mass-transfer) 控制, 高频区为电荷转移 (charger-transfer) 主导。使用 ZSimDemo 软件对 NC-7 进行等效电路拟合, 得到 NC-7 的内阻为

7.467 Ω 。

将本研究所制备的碳材料 NC-7 的催化性能与其它类似的材料作比较, 结果如表 4 所示。由表可知, NC-7 具有更优的过电位 (117 mV) 和 Tafel 斜率 (46 mV/dec), 表明其具有更好的 HER 活性。

表 4 NC-7 与类似材料的催化性能比较

Table 4 Comparison of catalytic performance between NC-7 and similar materials

材 料	过电位 /mV	Tafel 斜率 /(mV·dec ⁻¹)	电解液		文献
			名称	浓度 /(mol·L ⁻¹)	
1-1-NBC	590	205.0	H ₂ SO ₄	0.5	[25]
S/N-CLs	75	73.0	H ₂ SO ₄	0.5	[26]
PNC-4	140	64.3	H ₂ SO ₄	0.5	[27]
20-NMWNT	340	—	KOH	0.1	[28]
NC-7	117	46.0	H ₂ SO ₄	0.5	本研究

采用循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 在酸性条件下对 NC-7 的长期稳定性进行评估, 结果如图 11 所示。由图可知, NC-7 在进行 CV 循环 1000 圈后, 仅观察到较低的阴极电流, 整体呈现出良好的电催化稳定性。

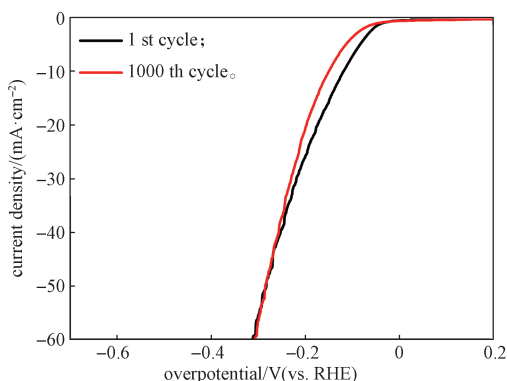


图 11 NC-7 在扫描 1000 圈前后 HER 的极化曲线

Fig. 11 HER polarization curves for NCs before and after 1000 cycles of potential sweeps

4 结语

PIL 具有优异的结构可设计性, 并且本身可以形成孔道结构。C₃N₄ 是一种可以由三聚氰胺裂解而得到的高氮含量的碳基材料, 它具有优异的电子结构。本文将聚离子液体 PCMVImTf₂N 与三聚氰胺复合后, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧制备出的类石墨氮化碳材料 NC-7, 结合了 PIL 与 C₃N₄ 优点, 具有最佳的 N 结构和较高的比表面积 (333.94 m²/g)。它在 0.5 mol/L

的 H₂SO₄ 电解液中, 电流密度为 10 mA/cm² 时, 过电位为 117 mV, 对应的 Tafel 斜率为 46 mV/dec, 显示出良好的电催化析氢能力。

参考文献:

- [1] XU X X, ZHOU Q, YU D H. The Future of Hydrogen Energy: Bio-Hydrogen Production Technology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(79): 33677–33698.
- [2] YAN J Y. Negative-Emissions Hydrogen Energy[J]. Nature Climate Change, 2018, 8: 560–561.
- [3] LE P A, TRUNG V D, NGUYEN P L, et al. The Current Status of Hydrogen Energy: An Overview[J]. RSC Advances, 2023, 13(40): 28262–28287.
- [4] WANG Y, WANG B, XIA S, et al. Enhanced Hydrogen Evolution Performance of Co/CoP in Electrolysis of Water by Interfacial Regulation of Crystal Plane Orientation[J/OL]. International Journal of Hydrogen Energy. [2024–02–22]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319923044944?via%3Dihub>.
- [5] DAI Y C, CHEN W B, GUO B C, et al. Ni₂P@MoS₂/CC Catalysts with Heterogeneous Structure are Used for Highly Efficient Electrolysis of Water for Hydrogen Evolution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 905: 164157.
- [6] WU F S, ZENG L, PEI A, et al. N, P Co-Doped Graphene-Supported Monometallic Nanoparticles for

- Highly Efficient Hydrogen Evolution by Acid Electrolysis of Water[J/OL]. *Journal of Materials Chemistry A*. [2024-03-08]. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/ta/d3ta07750k>.
- [7] CUI H W, CHEN Y X. “Buckets Effect” in the Kinetics of Electrocatalytic Reactions[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 89: 399–396.
- [8] CONWAY B E, TILAK B V. Interfacial Processes Involving Electrocatalytic Evolution and Oxidation of H₂ and the Role of Chemisorbed H[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(22/23): 3571–3594.
- [9] DENG X, ZHENG C Y, LI Y S, et al. Conductive Catalysis by Subsurface Transition Metals[J]. *National Science Review*, 2024, 11(1): nwae015.
- [10] SUN F C, LI Q, XUE H G, et al. Pristine Transition-Metal-Based Metal-Organic Frameworks for Electrocatalysis[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(5): 1273–1299.
- [11] ZHANG A, LIANG Y X, ZHANG H, et al. Doping Regulation in Transition Metal Compounds for Electrocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(17): 9817–9844.
- [12] FEI H L, DONG J C, CHEN D L, et al. Single Atom Electrocatalysts Supported on Graphene or Graphene-Like Carbons[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(20): 5207–5241.
- [13] YANG P P, YANG X, LIU W Z, et al. Graphene-Based Electrocatalysts for Advanced Energy Conversion[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(5): 1265–1278.
- [14] ALI M, RIAZ R, ANJUM A S, et al. Graphene Quantum Dots Induced Porous Orientation of Holey Graphene Nanosheets for Improved Electrocatalytic Activity[J]. *Carbon*, 2021, 171: 493–506.
- [15] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water Under Visible Light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76–80.
- [16] THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(41): 4893–4908.
- [17] VINU A, SRINIVASU P, SAWANT D P, et al. Three-Dimensional Cage Type Mesoporous CN-Based Hybrid Material with very High Surface Area and Pore Volume[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(17): 4367–4372.
- [18] FAN Q Q, SU J N, SUN T, et al. Advances of the Functionalized Carbon Nitrides for Electrocatalysis[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(2): 211–236.
- [19] NICHOLS F, LIU Q M, SANDHU J, et al. Platinum-Complexed Phosphorous-Doped Carbon Nitride for Electrocatalytic Hydrogen Evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(11): 5962–5970.
- [20] CHEBANENKO M I, LOBINSKY A A, NEVEDOMSKIY V N, et al. NiO-Decorated Graphitic Carbon Nitride Toward Electrocatalytic Hydrogen Production from Ethanol[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(34): 12088–12097.
- [21] ZHANG P F, YUAN J Y, FELLINGER T P, et al. Improving Hydrothermal Carbonization by Using Poly(Ionic Liquid)s[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(23): 6028–6032.
- [22] VINU A, ARIGA K, MORI T, et al. Preparation and Characterization of Well-Ordered Hexagonal Mesoporous Carbon Nitride[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(13): 1648–1652.
- [23] QU L T, LIU Y, BAEK J B, et al. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1321–1326.
- [24] LIU R L, WU D Q, FENG X L, et al. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(14): 2565–2569.
- [25] QU L H, ZHANG Z Y, ZHANG H, et al. Transformation from Graphitic C₃N₄ to Nitrogen-Boron-Carbon Ternary Nanosheets as Efficient Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction and Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448: 618–627.
- [26] ATCHUDAN R, EDISON T N J I, PERUMAL S, et al. Electrocatalytic and Energy Storage Performance of Bio-Derived Sulphur-Nitrogen-Doped Carbon[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 833: 357–369.
- [27] ZHANG Q, LUO F, LING Y, et al. Constructing Successive Active Sites for Metal-Free Electrocatalyst with Boosted Electrocatalytic Activities Toward Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction Reactions[J].

ChemCatChem, 2018, 10(22): 5194–5200.

[28] DAVODI F, TAVAKKOLI M, LAHTINEN J, et al.

Straightforward Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Highly Active Bifunctional Electrocatalysts

for Full Water Splitting[J]. Journal of Catalysis, 2017, 353: 19–27.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation and Electrochemical Properties of Poly(Ionic Liquid)/Melamine Carbon-Based Materials

XIONG Yubing, QIAN Zhehao, SONG Honghong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Melamine and poly [3-cyanomethyl-1-vinylimidazole bis(trifluoromethanesulfonyl) imide] (PCMVI_mTf₂N) were in-situ compounded with different mass ratios as precursors, and calcined at high temperature to prepare a porous carbon-based catalyst. The experimental results showed when the mass ratio of melamine to PCMVI_mTf₂N was 1:7, the prepared carbon material NC-7 exhibited excellent electrocatalytic hydrogen evolution ability in 0.5 mol/L sulfuric acid (H₂SO₄) electrolyte. When the current density was 10 mA/cm², the overpotential was 117 mV, and the corresponding Tafel slope was 46 mV/dec, the performance was better than those of many metal-free electrocatalysts.

Keywords: poly(ionic liquid); melamine; carbon-based material; catalytic performance