



**Immobilisierung von Metall-Nanopartikeln auf Kohlenstoff-
Materialien für die Anwendung in der Elektrokatalyse zur
Wasserspaltung**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Lars Rademacher

aus Mülheim an der Ruhr

Düsseldorf, Januar 2024

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Univ.-Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Univ.-Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2024

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Lars Rademacher, versichere an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Inhalte wurden als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, der 3. Januar 2024

Unterschrift

Danksagung

Ich möchte mich zunächst bei *Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak* für die Erteilung des Themas in der vorliegenden Arbeit und für die Unterstützung während der gesamten Promotion bedanken. Insbesondere bedanke ich mich für die Möglichkeit zur freien Entfaltung innerhalb des Themenfelds Elektrokatalyse sowie für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen in den Seminaren und in den Veröffentlichungsprozessen.

Mein Dank gilt auch *Herrn Prof. Dr. Christian Ganter* für die Übernahme des Koreferats.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis für die Zusammenarbeit und die Unterstützung. Ebenfalls danke ich *Herrn Marcell Demandt* für seine Hilfsbereitschaft und seine Unterstützung bei technischen Angelegenheiten. Des Weiteren bedanke ich mich bei *Frau Birgit Tommes* und *Frau Annette Ricken* für die Unterstützung sowie für die Durchführung der Infrarot- und der Atomabsorptionsspektroskopie. Mein Dank gilt an dieser Stelle auch den Kollegen aus der NMR-Abteilung, der Massenspektrometrie und insb. aus der Glasbläserei.

Ich möchte mich auch herzlich bei *Herrn Dr. Juri Barthel* bedanken für die geduldige Einweisung in die Transmissionselektronenmikroskopie, die fachliche Unterstützung und die netten Gespräche.

An dieser Stelle möchte ich allen Co-Autoren danken, die an meinen Publikationen mit ihrem fachlichen Wissen mitgewirkt haben. Allen voran möchte ich an dieser Stelle *Herrn Dr. István Boldog* für sein Mitwirken danken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Studenten *Herrn Özgür Karakas*, *Herrn Dominic Badermann*, *Herrn Nabil Assahub* und *Frau Bahia Ali* für ihr Engagement und ihre Anregungen während ihrer Zeit unter meiner Betreuung bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei *Herrn Dr. Dennis Woitassek*, *Frau Linda Sondermann*, *Herrn Till Strothmann*, *Frau Thi Hai Yen Beglau*, *Herrn Dr. Soheil Abdpour* und *Frau Marilyn Kaul* für die Hilfe, die Auszeiten und die vielen netten Diskussion bedanken. Zusammenhalt ist keine Selbstverständlichkeit und ich bin dankbar für jeden Einzelnen in unserem kleinen Team. Ich hatte eine schöne Zeit mit euch.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern *Heinz und Bettina Rademacher*, meinem Bruder *Erik Rademacher* und meiner Liebe *Sina Schiemann*. Ihr habt mich in meinem Leben immer unterstützt und mich stets motiviert. Ich bin froh euch zu haben und ich bin euch auf ewig dankbar für die Liebe, die ihr mir Tag für Tag schenkt. Vieles wäre ohne euch Undenkbar.

Für meine Familie.

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste.....	I
Kurzzusammenfassung	III
Abstract	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1. Einleitung	1
1.1. Elektrokatalyse.....	1
1.1.1. Wasserstoffentwicklungsreaktion.....	5
1.1.2. Sauerstoffreduktionsreaktion	7
1.2. Metall-Nanopartikel	8
1.3. Ionische Flüssigkeiten und zyklische Carbonate	10
1.4. Kohlenstoffmaterialien	13
1.5. Poröse organische Polymere	16
2. Motivation.....	21
3. Kumulative Arbeit	23
3.1. Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction	23
3.2. Microwave-assisted synthesis of iridium oxide and palladium nanoparticles supported on a nitrogen-rich covalent triazine framework as superior electrocatalysts for the hydrogen evolution and oxygen reduction reaction	43
3.3. Ruthenium nanoparticles on covalent triazine frameworks incorporating thiophene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction.....	85
3.4. Co-Autor Veröffentlichungen	133
4. Unveröffentlichte Arbeit	139
4.1. Iridium- und Palladium-Nanopartikel immobilisiert auf DCP-CTF aus 2,6-Dicyanopyridin.....	139
4.2. Ruthenium-Nanopartikel immobilisiert auf Mixed-Linker-CTFs aus 2,5-Dicarbonitrilthiophen und 1,4-Dicarbonitrilbenzol.....	146
4.3. Experimenteller Teil.....	157
4.3.1. Verwendete Chemikalien.....	157
4.3.2. Geräte und Methoden.....	157
4.3.3. Präparativer Teil	159
5. Zusammenfassung	161
6. Literaturverzeichnis	170

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde in der Zeit vom August 2020 bis Januar 2024 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Aufsicht von Prof. Dr. Christoph Janiak angefertigt.

Publikationsliste

Erst-Autor Veröffentlichungen

- (1) L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, Ö. Karakas, A. Spieß, D. Woschko, T. Heinen, J. Barthel, C. Janiak: „*Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction*”

Electrochem. Commun. **2022**, 136, 107243. DOI: 10.1016/j.elecom.2022.107243

- (2) L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, T. Heinen, J. Barthel, C. Janiak: „*Microwave-assisted synthesis of iridium oxide and palladium nanoparticles supported on a nitrogen-rich covalent triazine framework as superior electrocatalysts for the hydrogen evolution and oxygen reduction reaction*“

Front. Chem. **2022**, 10, 945261. DOI: 10.3389/fchem.2022.945261

- (3) L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, B. Ali, L. Sondermann, T. Strothmann, I. Boldog, J. Barthel, C. Janiak: „*Ruthenium nanoparticles on covalent triazine frameworks incorporating thiophene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction*”

J. Mater. Chem. A **2014**, Advance Article. DOI: 10.1039/D3TA05597C

Co-Autor Veröffentlichungen

- (4) L. Sondermann, W. Jiang, M. Shviro, A. Spieß, D. Woschko, L. Rademacher, C. Janiak: „*Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)*”

Molecules **2022**, 27, 1241. DOI: 10.3390/molecules27041241

- (5) R. T. Massah, S. L. Z. Jiokeng, J. Liang, E. Njanja, T. Matemb Ma Ntep, A. Spiess, L. Rademacher, C. Janiak, I. K. Tonle: „*Sensitive Electrochemical Sensor Based On an Aminated MIL-101(Cr) MOF for the Detection of Tartrazine*”

ACS Omega **2022**, 7, 19420–19427. DOI: 10.1021/acsomega.2c01106

- (6) E. Poonakim, A.-C. Nickel, M. S. Ardestani, L. Rademacher, M. Kaul, E. Apartsin, S. G. Meuth, A. Gorji, C. Janiak, U. D. Kahlert: „*CD133-Functionalized Gold Nanoparticles as a Carrier Platform for Telaglenastat (CB-839) against Tumor Stem Cells*”

Int. J. Mol. Sci. **2022**, 23, 5479. DOI: 10.3390/ijms23105479

- (7) S. Ghasemzadeh, H. Hosseini-Monfared, M. Ghorbanloo, T. H. Y. Beglau, L. Rademacher, A. Spieß, D. Woschko, C. Janiak: „*Scalable synthesis of SWCNT via CH₄/N₂ gas: The effects of purification on photocatalytic properties of CNT/TiO₂ nanocomposite*”

J. Environ. Chem. Eng. **2022**, 10, 108440. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108440

- (8) T. H. Y. Beglau, L. Rademacher, R. Oestreich, C. Janiak: „*Synthesis of Ketjenblack Decorated Pillared Ni (Fe) Metal-Organic Frameworks as Precursor Electrocatalysts for Enhancing the Oxygen Evolution Reaction*”

Molecules **2023**, 28, 4464. DOI: 10.3390/molecules28114464

- (9) S. Abdpour, L. Rademacher, M. N. A. Fetzer, T. H. Y. Beglau, C. Janiak: „*Iron-Containing Nickel Cobalt Sulfides, Selenides, and Sulfoselenides as Active and Stable Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in an Alkaline Solution*”

Solids **2023**, 4, 181–200. DOI: 10.3390/solids4030012

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese von Metall-Nanopartikeln (M-NP) immobilisiert auf porösen, organischen Trägermaterialien in NP-stabilisierenden Reaktionsmedien für die elektrokatalytische Anwendung in der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) sowie schwerpunktmäßig in der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER). Beide Reaktionen bilden wichtige Prozesse in der elektrochemischen Energieumwandlung und benötigen zur Senkung von Energieverbrauch und Materialkosten Elektrokatalysatoren mit hoher Aktivität und Stabilität. M-NP sind in diesem Kontext aufgrund des hohen Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenatomen und der daraus resultierenden einzigartigen Eigenschaften von besonderem Interesse. Untersucht wurde daher im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss von verschiedenen Reaktionsmedien und Trägermaterialien auf die morphologischen Eigenschaften von M-NP und auf die elektrokatalytischen Eigenschaften der Komposite mit dem Ziel die elektrokatalytische Leistung zu verbessern.

Im Zuge des ersten Forschungsschwerpunktes dieser Arbeit wurde der Einfluss von verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (ILs) auf die Herstellung von Kompositmaterialien aus metallischen Zinn-Nanopartikel (Sn-NP) und dem Ruß Ketjen Black (KB), sowie auf die elektrokatalytischen Eigenschaften der hergestellten Komposite untersucht. Die eingesetzten ILs auf Imidazolium-Basis dienten als elektrosterische Stabilisatoren für die entstehenden Sn-NP bei der Reduktion von Zinn(II)chlorid mit Natriumborhydrid. Dabei wurden feinverteilte, 40 – 90 nm große Sn-NP erhalten, welche in größeren KB-Agglomeraten eingebettet vorlagen. Durch den Einsatz von ILs ergaben sich unterschiedliche Einflüsse auf die chemischen und strukturellen Eigenschaften der Komposite im Vergleich zu Sn/KB hergestellt in HCl/H₂O (Sn/KB_H₂O). Hinsichtlich der HER zeigte die Vergleichsprobe Sn/KB_H₂O die höhere Leistung mit einer Überspannung von lediglich 136 mV (Pt/C: 46 mV) im Vergleich zu den in IL hergestellten Kompositmaterialien. Nach den elektrochemischen Stabilitätstests zeigten die in IL synthetisierten Komposite eine verbesserte Leistung mit gesunkenen Überspannungen von bis zu 166 mV. Sn/KB_H₂O zeigte hingegen mit 184 mV eine Leistungsabnahme. Die Ergebnisse deuteten auf eine stärkere Wechselwirkung von Resten der IL mit der Oberfläche der Sn-NP und auf ein Freiwerden von IL-blockierten Aktivseiten während der Stabilitätsteste hin.

Im zweiten Teil wurden Iridiumoxid (IrO_x-NP) und Palladium Nanopartikel (Pd-NP) mit Größen von 2 bis 13 nm auf einem kovalenten Triazin-Netzwerk (CTF), basierend auf dem Monomer 2,6-Dicarbonitrilpyridin (DCP), immobilisiert und für die Anwendung in der HER sowie der ORR untersucht. CTFs zeichnen sich hierbei insbesondere aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt, der hohen Porosität und der elektrischen Leitfähigkeit als geeignete Trägermaterialien aus. Die Eigenschaften der CTFs werden dabei maßgeblich durch das Monomer und die

Synthesemethode bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden CTFs mittels einer ionothermalen Synthese bei Temperaturstufen von 600 bzw. 750°C in Gegenwart von dem als Katalysator und Porenbildner wirkenden Zinkchlorid hergestellt. Die Beladung der scherbenartigen CTF-Partikel mit IrO_x- bzw. Pd-NP erfolgte mit einer mikrowellenunterstützten thermischen Zersetzungsreaktion in der IL [BMIm][NTf₂] bzw. in Propylencarbonat (PC). Abhängig von den gewählten Temperaturen während der Synthese der CTFs ergaben sich unterschiedliche Einflüsse auf die Eigenschaften der CTFs und der späteren Komposite, welche hervorragende Leistungen hinsichtlich der HER mit niedrigen Überspannungen von 47 bis 325 mV (Pt/C: 46 mV) und hinsichtlich der ORR mit hohen Halb-Wellen-Potentialen zwischen 810 und 872 mV (Pt/C: 884 mV) aufwiesen. Insbesondere die IrO_x-Proben zeigten hohe Leistungen in der HER, während die Pd-Proben eine bessere Leistung in der ORR zeigten. Die Ergebnisse verdeutlichen die vielversprechenden Eigenschaften von Kompositen aus CTFs und M-NP, die zu einer hohen elektrokatalytischen Aktivität und Stabilität führen.

Im Rahmen des letzten Forschungsschwerpunkts wurden die chemischen, strukturellen und elektrokatalytischen Eigenschaften von verschiedenen thiophenhaltigen CTFs sowie deren mit Ruthenium-NP (Ru-NP) beladenen Komposite untersucht. Ru ist hierbei von besonderem Interesse, da es innerhalb der Edelmetalle bei vergleichsweise geringen Materialkosten eine hohe Leistung im Hinblick auf die HER zeigt. Die Dotierung von kohlenstoffreichen Trägermaterialien kann zusätzlich die hohe Affinität von Ru zu Wasserstoff optimieren und so die elektrokatalytische Leistung gemäß dem Prinzip von Sabatier (d.h. eine optimierte Bindung von Reaktanden am Katalysator) verbessern. Dazu wurden CTFs mit verbrückenden Thiophen- (Th-CTF), Phenylthiophen- (PhTh-CTF), Bithiophen- (BTh-CTF) oder Quaterthiophen-Einheiten (QTh-CTF) bei 400 bzw. 600°C ionothermal hergestellt und anschließend in einer Mikrowellenreaktion in PC mit Ru-NP beladen. Als Vergleichsmaterial diente das mit Phenyl-Einheiten verknüpfte CTF-1. Die neuartigen Komposite mit 2 – 9 nm großen Ru-NP zeigten eine hohe elektrokatalytische Aktivität hinsichtlich der HER mit geringen Überspannungen von bis zu 30 mV in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Pt/C: 9 mV) und 3 mV in 1 mol L⁻¹ KOH (Pt/C: 26 mV). Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die strukturellen sowie chemischen Eigenschaften der thiophenhaltigen Komposite, u. a. die elementare Zusammensetzung, die Größe der Ru-NP und die Porosität, maßgeblich von der Wahl des Monomers und der Synthesebedingungen bestimmt waren. Außerdem ergab der Vergleich der Materialien, dass nicht ein einzelner Parameter die elektrochemische Aktivität steuert, sondern das Zusammenspiel vieler Parameter.

Abstract

This dissertation deals with the synthesis of metal nanoparticles (M-NP) immobilized on porous organic support materials in NP-stabilizing reaction media for the electrocatalytic application in the oxygen reduction reaction (ORR) and primarily in the hydrogen evolution reaction (HER). Both reactions form important processes in electrochemical energy conversion and require electrocatalysts with high activity and stability to reduce energy consumption and material costs. M-NPs are of particular interest in this context due to the high ratio of surface to bulk atoms and the resulting unique properties. Therefore, the influence of various reaction media and support materials on the morphological properties of M-NPs and on the electrocatalytic properties of the composites was investigated in this work with the aim of optimizing the electrocatalytic performance.

In the first research focus of this work, the influence of various ionic liquids (ILs) on the synthesis of composite materials consisting of metallic tin nanoparticles (Sn-NPs) and Ketjen Black (KB) carbon black was examined, along with the electrocatalytic properties of the produced materials. The used imidazolium-based ILs served as electrosteric stabilizers for the NPs formed during the reduction of tin(II) chloride with sodium borohydride. Finely dispersed 40 – 90 nm Sn-NPs were obtained, which were embedded in larger KB agglomerates. The use of ILs resulted in different influences on the chemical and structural properties of the composites compared to Sn/KB produced in HCl/H₂O (Sn/KB_H₂O). In terms of the HER, the comparative sample Sn/KB_H₂O showed the higher performance with an overpotentials of only 136 mV (Pt/C: 46 mV) compared to the composites produced in IL. After electrochemical stability tests, the composites synthesized in IL showed improved performance with decreased overpotentials down to 166 mV. In contrast, Sn/KB_H₂O showed a decrease in performance with 184 mV. The results indicated a stronger interaction of IL residues with the surface of the Sn-NPs and a release of IL-blocked active sites during the stability tests.

In the second part, iridium oxide (IrO_x-NPs) and palladium nanoparticles (Pd-NPs) with sizes ranging from 2 to 13 nm were immobilized onto a covalent triazine framework (CTF), based on the 2,6-dicarbonitrilpyridine (DCP) monomer, and tested for an application in the hydrogen evolution reaction (HER) and the oxygen reduction reaction (ORR). In particular, CTFs serve as promising support materials due to their structural diversity, high porosity, and electrical conductivity. The properties of CTFs are significantly controlled by the chosen monomer and the applied synthesis route. In this work, CTFs were synthesized through an ionothermal process at temperature stages of 600 or 750°C in the presence of zinc chloride, which acted as a catalyzer and a pore-forming agent. The deposition of IrO_x- or Pd-NPs on the shard-like CTF particles was done through a microwave-assisted thermal decomposition reaction in the IL [BMIm][NTf₂] or in propylene carbonate (PC). Depending on the temperatures selected

during the synthesis of the CTFs, different influences were found on the properties of the CTFs and the resulting composites, which exhibited excellent performance towards HER with low overpotentials ranging from 47 to 325 mV (Pt/C: 46 mV) and towards ORR with high half-wave potentials between 810 and 872 mV (Pt/C: 884 mV). Notably, the IrO_x samples demonstrated high performance in the HER, whereas the Pd samples exhibited superior performance in the ORR. These results highlight the promising properties of M-NP/CTF composites, leading to materials with high electrocatalytic activity and stability.

In the context of the last research focus, the chemical, structural, and electrocatalytic properties of various thiophene-based CTFs and their composites loaded with ruthenium-NPs (Ru-NPs) were investigated. Ruthenium is of particular interest due to its high performance towards HER and its significantly lower costs compared to other noble metals. The doping of carbon-rich support materials can optimize the high affinity of Ru for hydrogen, thereby improving electrocatalytic performance following Sabatier's principle (i.e., an optimized binding of reactants to the catalyst). For this purpose, CTFs bridged by thiophene (Th-CTF), phenylthiophene (PhTh-CTF), bithiophene (BTh-CTF), or quaterthiophene units (QTh-CTF) were ionothermally synthesized at 400 or 600°C and subsequently decorated with Ru-NPs in a microwave reaction using PC. CTF-1, based on bridged phenyl units, was used as a comparative material. The novel composites with Ru-NPs ranging from 2 to 9 nm exhibited high electrocatalytic activity towards the HER with low overpotentials down to 30 mV in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Pt/C: 9 mV) and 3 mV in 1 mol L⁻¹ KOH (Pt/C: 26 mV). It was also found that the structural and chemical properties of the thiophene-containing composites, including the elemental composition, the size of the Ru-NPs and the porosity, were significantly determined by the choice of the monomer and the synthesis conditions. Furthermore, the comparison of the materials showed that it is not a single parameter that controls the electrochemical activity, but the interaction of many parameters.

Abkürzungsverzeichnis**Abkürzungen chemischer Verbindungen**

acac	Acetylacetonat
[BMIm][BF ₄]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[BMIm][Cl]	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[BMIm][NTf ₂]	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
[BMIm][PF ₆]	1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
CTFs	Kovalente Triazin-Netzwerke (engl.: <i>covalent triazine frameworks</i>)
CTF-1	Kovalentes Triazin-Netzwerk basierend auf 1,4-Dicarbonitrilbenzol
DCB	1,4-Dicarbonitrilbenzol
DCP	2,6-Dicarbonitrilpyridin
DCP-CTF	Kovalentes Triazin-Netzwerk basierend auf 2,6-Dicarbonitrilpyridin
DCT	2,5-Dicarbonitrilthiophen
DCB _{100-x} DCT _x -CTF bzw. DCT _x -CTF	Kovalentes Triazin-Netzwerk basierend auf „100-x“ Massenanteilen an 1,4-Dicarbonitrilbenzol und „x“ Massenanteilen an 2,5-Dicarbonitrilthiophen
[HO-EMIm][BF ₄]	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
KB	Ketjen Black
PC	Propylencarbonat
Pt/C	Platin auf Aktivkohle
X-CTF (mit X = Th, PhTh, BTh und QTh)	Kovalentes Triazin-Netzwerk mit verbrückenden Thiophen- (Th-CTF), Phenylthiophen- (PhTh-CTF), Bithiophen- (BTh-CTF) oder Quaterthiophen-Einheiten (QTh-CTF)

Physikalische Einheiten und Formelzeichen

Ø	Durchschnitt
α	Durchtrittsfaktor
η	Überspannung
λ	Wellenlänge
θ	Beugungswinkel
Ω	Elektrischer Widerstand
°	Grad
°C	Grad Celsius
Å	Ångström (10^{-10} m)
A	Ampere
a. u.	Willkürliche Einheit (engl.: <i>arbitrary unit</i>)
b	Tafel-Steigung

<i>B</i>	Halbwertsbreite
<i>c</i>	Konzentration
cm	Zentimeter (10^{-2} m)
<i>E</i>	Elektrodenpotential
E^0	Standardelektrodenpotential
eV	Elektronenvolt
<i>F</i>	Faraday-Konstante
g	Gramm
<i>G</i>	Freie Enthalpie
Gew. %	Gewichtsprozent (engl.: <i>weight percent</i> , wt%)
h	Stunde
Hz	Hertz
<i>I</i> bzw. <i>i</i>	Strom
<i>j</i>	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
<i>K</i>	Scherrer-Faktor
K	Kelvin
keV	Kiloelektronenvolt (10^3 eV)
kHz	Kilohertz (10^3 Hz)
<i>L</i>	Kristallitgröße
L	Liter
m	Meter
mA	Milliampere (10^{-3} A)
mbar	Millibar (10^{-3} bar)
mg	Milligramm (10^{-3} g)
min	Minute
mmol	Millimol (10^{-3} mol)
mol	Stoffmenge
mV	Millivolt (10^{-3} V)
nm	Nanometer (10^{-9} m)
μ L	Mikroliter (10^{-6} L)
<i>R</i>	Gaskonstante
s	Sekunde
<i>S</i>	Oberfläche
<i>T</i>	Temperatur
U min ⁻¹	Umdrehungen pro Minute

V	Volt
V	Volumen
W	Watt
z	Elektronenanzahl

Sonstige Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
COD	Crystallography Open Database
CV	Cyclovoltammetrie
fcc	kubisch flächenzentriert (engl.: <i>face-centered cubic</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
E _{Akt.}	Aktivierungsenergie
hcp	hexagonal dichteste Packung (engl.: <i>hexagonal close packed</i>)
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl.: <i>hydrogen evolution reaction</i>)
HOR	Wasserstoffoxidaionsreaktion (engl.: <i>hydrogen oxidation reaction</i>)
ILs	Ionische Flüssigkeiten (engl.: <i>ionic liquids</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure & Applied Chemistry</i>
LSV	Lineare Voltammetrie (engl.: <i>linear sweep voltammetry</i>)
M	Metall
(M-)NP	(Metall-)Nanopartikel
NLDFT	Nicht-linear Dichtefunktionaltheorie
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: <i>oxygen evolution reaction</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: <i>oxygen reduction reaction</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl.: <i>reversible hydrogen electrode</i>)
POPs	Poröse organische Polymere (engl.: <i>porous organic polymers</i>)
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl.: <i>standard hydrogen electrode</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

1. Einleitung

1.1. Elektrokatalyse

Der weltweit steigende Energiebedarf, der Umstieg auf erneuerbare Energien sowie die langfristig sichere Energiespeicherung und -versorgung zählen zu den bedeutendsten Herausforderungen in unserer Zeit.^[1–4] Viele der bisherigen Prozesse wie die Energieerzeugung durch die Verbrennung von Brennstoffen und die Gewinnung von chemischen Grundstoffen wie Wasserstoff, Ammoniak, Methanol usw., beruhen auf fossilen Rohstoffen (wie Rohöl), welche endlich sind und mit hohen Emissionen des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid einhergehen.^[3–9] Trotz der langfristig negativen Folgen für die Umwelt sowie der starken wirtschaftlichen und politischen Abhängigkeit der Märkte von fossilen Rohstoffen lag der Anteil an fossilen Energieträgern im Jahr 2018 noch bei ~ 80 %.^[6,10–13] Es werden daher neue Verfahren und Materialien benötigt, um energieintensive chemische und energieerzeugende Prozesse effizienter, nachhaltiger und unabhängiger zu gestalten.^[2,4,5,7,12,14] Die Elektrokatalyse bietet eine Möglichkeit elektrische Energie aus Strom von erneuerbaren Energiequellen effizient in chemische Energie umzuwandeln, zu speichern und für verschiedenste Anwendungen bereitzustellen.^[15–19] Zu dieser Form der regenerativen Energieumwandlung zählt insb. die Erzeugung von grünem Wasserstoff durch die elektrochemische Wasserspaltung, welche sich klassischerweise aus der Wasserstoff- (engl.: *hydrogen evolution reaction*, HER) und der Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: *oxygen evolution reaction*, OER) zusammensetzt (Abbildung 1a).^[4] Der gewonnene Wasserstoff kann u. a. in Brennstoffzellen elektrochemisch über die Wasserstoffoxiations- (engl.: *hydrogen oxidation reaction*, HOR) und die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: *oxygen reduction reaction*, ORR) zur Erzeugung von elektrischer Energie nutzbar gemacht oder als Rohstoff eingesetzt werden (Abbildung 1b).^[4,19]

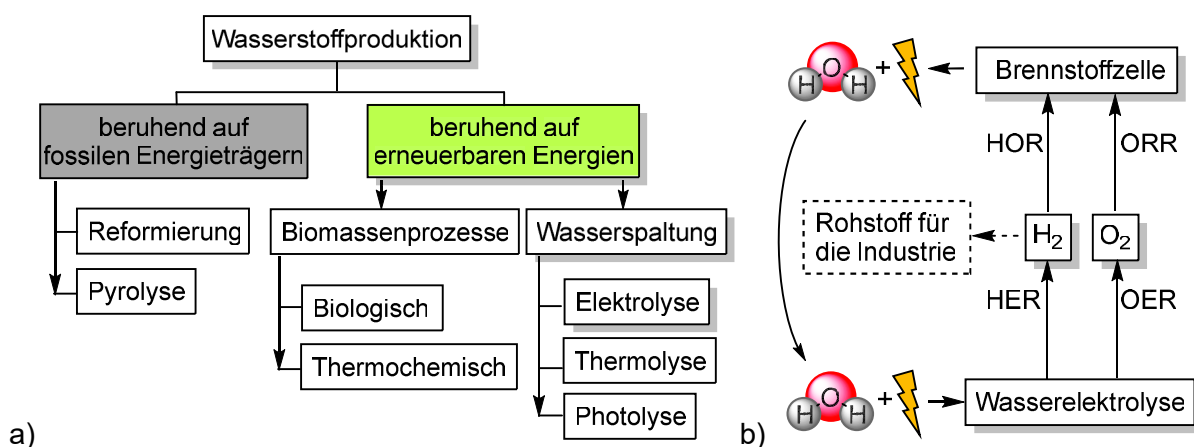


Abbildung 1: (a) Methoden zur Wasserstoffgewinnung nach Nikolaidis et al.^[9] und (b) Übersicht zur elektrochemischen Energieumwandlung mittels Wasserelektrolyse und Brennstoffzellen nach Wei et al.^[20]

Mitunter entscheidend für die Realisierung einer nachhaltigen, auf Wasserstoff ausgerichteten Energiewirtschaft ist die Entwicklung energieeffizienter sowie kostengünstiger Elektrokatalysatoren für Elektrolyseure und Brennstoffzellen.^[6,12,21]

Die Elektrokatalyse umfasst thematisch jedoch nicht nur die klassische Wasserspaltung und die Brennstoffzelle.^[11] Weitere wichtige elektrokatalytische Prozesse sind die elektrochemische Oxidation von Alkoholen^[22,23], Urea^[24] und Chlorid^[25–27], die Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff^[28] sowie die Umwandlung von Kohlenstoffdioxid in höherwertige Kohlenwasserstoffe^[29,30].

Im Allgemeinen handelt es sich bei der Elektrokatalyse um ein Teilgebiet der Elektrochemie.^[31,32] Die Elektrochemie stellt einen Zusammenhang zwischen den elektrischen und chemischen Phänomenen an den Grenzflächen zwischen stromtransportierenden Elektroden und einem leitenden Elektrolyten innerhalb einer Zelle her.^[33,34] Der Stromfluss wird dabei durch eine mit einem Elektronentransfer verbundene Redoxreaktion an den Elektroden sowie der Möglichkeit von Elektronen zwischen unterschiedlichen Energieniveaus zu wandern bestimmt.^[33,35] Hierbei erfolgt an der als Anode bezeichneten Reaktionsseite die elektrochemische Oxidation unter Elektronenabgabe und an der Kathode die elektrochemische Reduktion unter der Elektronenaufnahme.^[33] Treibende Kraft einer elektrochemischen Reaktion ist eine Änderung der freien Reaktionsenthalpie (ΔG), welche die elektrische Arbeit über eine messbare Potentialdifferenz (ΔE) zwischen der Anode, mit dem Potential E_{Anode} , und der Kathode, mit dem Potential E_{Kathode} , bestimmt (Gl. 1 & 2), die dem System zugeführt werden muss ($\Delta G < 0$) bzw. von diesem freiwillig geleistet wird ($\Delta G > 0$). Befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht ($\Delta G = 0$) erfolgt kein Stromfluss.^[35,36]

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (1)$$

mit

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \quad (2)$$

Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit eines Elektrodenpotentials E wird durch die Nernst-Gleichung (Gl. 3) beschrieben, welche sich aus der Gaskonstante R , der Temperatur T , der Anzahl der beteiligten Elektronen z , der Faraday-Konstante F , der Konzentrationen der oxidierten sowie der reduzierten Spezies $c_{\text{Ox./Red.}}$ und dem Standardelektrodenpotential E^0 zusammensetzt.^[35]

$$E = E^0 + ((R \cdot T)/(z \cdot F)) \cdot \ln(c_{\text{Ox.}}/c_{\text{Red.}}) \quad (3)$$

Da die elektrochemische Reaktion mehreren kinetisch gehemmten Vorgängen unterliegt, besteht allerdings eine als Überspannung η bezeichnete Differenz zwischen dem tatsächlichen

und dem theoretischen Elektrodenpotential (Gl. 4). Die Überspannung resultiert dabei aus der kumulativen Wirkung verschiedener Faktoren, wie u. a. dem Ladungsdurchtritt an der Elektrodenoberfläche η_D , der Diffusion von Teilchen η_d sowie einer möglichen vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktion η_r (bspw. einer Protonierung).^[1,33,37]

$$\eta = E_{\text{Zersetzung}} - E_{\text{Theoretisch}} = \eta_D + \eta_d + \eta_r + \dots \quad (4)$$

Die Elektrokatalyse im engeren Sinn befasst sich mit der Erhöhung der Rate einer elektrochemischen Reaktion, bei der ein Reaktand unter der Beteiligung eines Elektrokatalysators und eines Elektronentransfers elektrochemisch umgesetzt wird.^[32,38,39] Der als Elektronendonator oder -akzeptor dienende Elektrokatalysator senkt die Aktivierungsenergie und damit die für die elektrochemische Reaktion benötigte Überspannung ohne selbst eine dauerhafte Veränderungen einzugehen (Abbildung 2).^[1,13,32,33,39] In der Elektrolyse wird die Überspannung zur Beurteilung der Leistung eines Elektrokatalysators üblicherweise als konkrete Größe bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} angegeben.^[1,7]

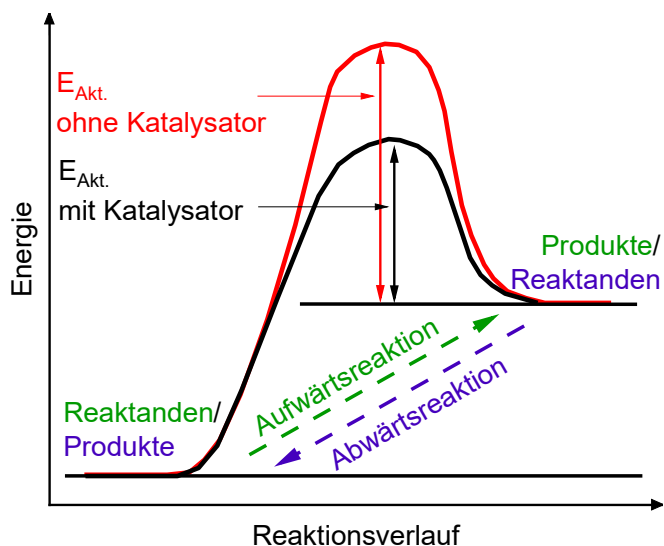


Abbildung 2: *Energiediagramm einer energiebedürftigen Aufwärtsreaktion bzw. einer energiefreisetzenden Abwärtsreaktion mit und ohne Verwendung eines Katalysators, welcher die verlustbehaftete Aktivierungsenergie ($E_{\text{Akt.}}$) einer Reaktion senkt. Abbildung in Anlehnung an Wang et al.^[13] und Banoth et al.^[32]*

Der verlustbehaftete Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze kann näherungsweise durch die Tafel-Gleichung beschrieben werden (Gl. 5) mit der Stromdichte j , der Austauschstromdichte j_0 und der Tafelsteigung b , die sich zusammensetzt aus der Gaskonstante R , der Temperatur T , dem Durchtrittsfaktor α , der Anzahl der beteiligten Elektronen z und der Faraday-Konstante F .^[33] Die Tafel-Steigung sowie die Austauschstromdichte werden als weitere Parameter zur Beurteilung der Leistung eines Elektrokatalysators herangezogen.^[7,40,41] Die Tafel-Steigung quantifiziert die benötigte

Änderung des Potentials bei einer Änderung der Stromdichte um eine Dekade. Austauschstromdichten werden wiederum zur Bestimmung der Aktivität eines Elektrokatalysators am Gleichgewichtspotential, d. h. bei einem nicht vorhandenen Netto-Umsatz, angeführt.^[1,42]

$$\eta = b \cdot \log(j/j_0) = ((2,303 \cdot R \cdot T)/(\alpha \cdot z \cdot F)) \cdot \log(j/j_0) \quad (5)$$

Optimalerweise operieren Elektrokatalysatoren in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtspotentials einer elektrochemischen Reaktion, d. h. bei einer geringen Überspannung und einer hohen Austauschstromdichte.^[1,32] Des Weiteren sollten Elektrokatalysatoren eine geringe Tafel-Steigung, eine hohe elektrochemische Stabilität, eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine hohe Massenaktivität aufweisen.^[1,7,32,43]

Zur Charakterisierung der elektrokatalytischen Eigenschaften eines Materials wird ein Drei-Elektroden-Aufbau genutzt (Abbildung 3), welcher aus einer Arbeitselektrode, einer Referenzelektrode und einer Gegenelektrode besteht.^[20,44]

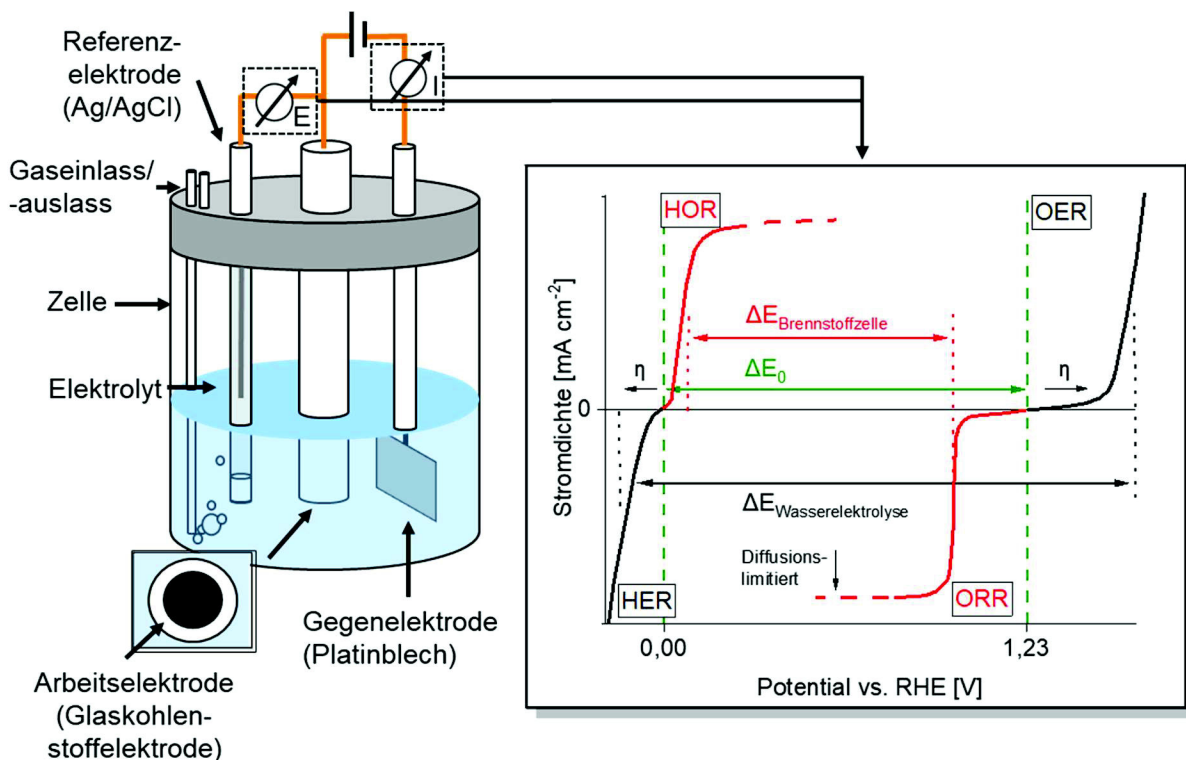


Abbildung 3: Aufbau einer typischen elektrochemischen Messzelle mit einer Drei-Elektroden-Konfiguration sowie Skizzierung der reaktionstypischen Stromdichte-Potential-Verläufe im Fall der elektrokatalytischen Wasserspaltung (schwarze Linien) und der Brennstoffzelle (rote Linien). Abbildung erstellt in Anlehnung an Wei et al.^[20] und Jiao et al.^[45]

Als Arbeitselektrode kann bspw. eine Glaskohlenstoffelektrode eingesetzt werden. Diese dient als elektrisch leitendes Substrat für den aufzubringenden Elektrokatalysator und ermöglicht die kontrollierte Untersuchung der ablaufenden elektrochemischen Vorgänge, u. a. durch

Stromdichte-Potential-Messungen, mithilfe eines Potentiostaten, welcher das auf einen Bezugspunkt gemessene Potential reguliert.^[20,33]

Unter Standardbedingung ist das Potential E^0 einer Elektrodenseite auf die Standard-Wasserstoffelektrode (engl. *standard hydrogen electrode*, SHE) referenziert. Gebräuchlicher ist die Verwendung der reversiblen Wasserstoffelektrode (engl. *reversible hydrogen electrode*, RHE) als Referenzpunkt, welche bei verschiedenen pH-Werten eingesetzt wird. Auch werden sogenannte Pseudoreferenzelektroden (z.B.: Ag/AgCl-Elektroden) eingesetzt, welche nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht operieren und deren gemessenes Potential meist nachträglich auf eine Wasserstoffelektrode referenziert wird.^[20,33,46,47] Die Gegenelektrode schließt den Stromkreis und ermöglicht den fast stromlosen Betrieb der Referenzelektrode. Ein Stromfluss zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode würde einen Spannungsabfall hervorrufen und die genaue Untersuchung der stattfindenden Vorgänge an der Arbeitselektrode verhindern.^[33,46]

1.1.1. Wasserstoffentwicklungsreaktion

Elektrokatalytisch-produzierter Wasserstoff zeichnet sich als nachhaltiger Energieträger aus sowie als Rohstoff für verschiedenste industrielle Anwendungen, bspw. für die Erzeugung von grünem Stahl^[48,49], der Aufbereitung von Hüttengasen zu höherwertigen chemischen Produkten^[50], der Ammoniak-Synthese^[4,15] und der Produktion von synthetischen Kraftstoffen^[4]. Wasserstoff kann über die HER, der kathodischen Teilreaktion der elektrochemischen Wasserspaltung, bei einem theoretischen Potential von 0 V vs. RHE generiert werden.^[13,20] Die Reaktion wird dabei im Wesentlichen vom pH-Wert des Elektrolyten bestimmt (Gl. 6 & 7).^[13]

Im sauren Elektrolyten:



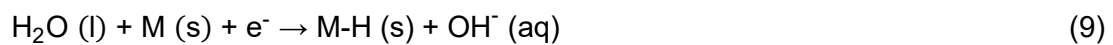
Im alkalischen Elektrolyten:



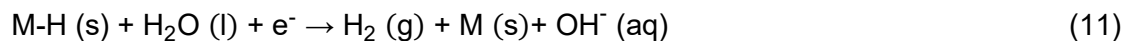
Die HER unterliegt hierbei einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus, welcher sich in die Volmer-, die Heyrovsky- und die Tafel-Reaktion gliedert. Im sauren Elektrolyten adsorbieren zunächst Protonen an der Oberfläche einer metallischen Elektrode unter Aufnahme von Elektronen und der Bildung eines Wasserstoff-Metall-Intermediats (M-H^*) (Volmer-Reaktion, Gl. 8 & 9). Anschließend wird elementarer Wasserstoff von der Oberfläche der Elektrode unter Aufnahme eines weiteren Elektrons und in Anwesenheit eines weiteren Protons abgespalten (Heyrovsky-Reaktion, Gl. 10 & 11). Die Tafel-Reaktion, bei der zwei adsorbierte Wasserstoffatome über eine chemische Kopplungsreaktion von der Elektrodenoberfläche

abgespalten werden, bildet einen weiteren möglichen Desorptionsschritt (Gl. 12).^[1,13,40] Unter alkalischen Bedingungen ist die HER aufgrund der Wasserdissoziation bei der Bildung des Wasserstoff-Metall-Intermediats mit einem höheren energetischen Aufwand verbunden.^[13] Elektrokatalysatoren zeigen aufgrund dessen meist eine geringere Aktivität im Alkalischen.^[21,41,51,52] Eine Ausnahme bildet hierbei Ruthenium, welches im Alkalischen eine höhere Aktivität aufweisen kann aufgrund eines möglicherweise begünstigenden Einflusses durch unterschiedliche Oxidationszustände an der Metalloberfläche.^[52,53]

Volmer-Reaktion:



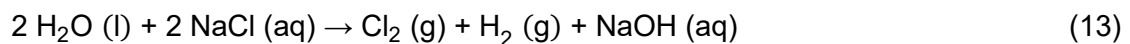
Heyrovsky-Reaktion:



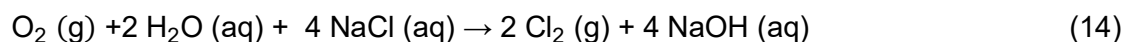
Tafel-Reaktion:



Der Großteil des weltweit elektrokatalytisch-produzierten Wasserstoffs wird gegenwärtig als Beiprodukt im Chlor-Alkali-Prozess generiert (Gl. 13).^[8,26,54]



Doch hohe Kosten im Vergleich zu fossilen Energieträgern bzw. grauen Wasserstoff, welcher ebenfalls aus fossilen Energieträgern stammt, begrenzen die industrielle Nutzung von grünem Wasserstoff, wodurch der globalproduzierte Wasserstoff zu ~ 95 % aus fossilen Quellen stammt.^[3,4,19] Mitunter wird die Generierung von Wasserstoff in der Chlor-Alkali-Elektrolyse aufgrund der höheren Zellspannung und des dadurch höheren energetischen Aufwands sogar unterbunden durch Sauerstoffverzehrkathoden (Gl. 14), trotz möglicher ökonomischer Vorteile im Vergleich zur isolierten HER im Fall der Wasserelektrolyse.^[26,33,37,53]



Die wachsende Bedeutung von grünem Wasserstoff sowie fallende Kosten für regenerativen Strom und eingesetzte Materialien können das allgemeine Interesse an grünem Wasserstoff steigern.^[8] Sowohl in der Wasserelektrolyse als auch in der Chlor-Alkali-Elektrolyse werden in der Praxis aus Kostengründen Stahlkathoden als Elektroden eingesetzt, welche niedrige Aktivitäten und eine starke Korrosion aufweisen.^[33,54] Der Einsatz von hoch aktiven Materialien wie den Edelmetallen Platin, Iridium, Rhodium und Rhenium ist jedoch aufgrund der hohen

Kosten begrenzt.^[1,54,55] Daher werden kosteneffiziente Materialien mit geringer Überspannung und hoher Robustheit benötigt, wie z. B. nanoskalierte Materialien, Nicht-Edelmetalle oder andere aktivere Verbindungen wie Metallsulfide und Metallphosphide.^[1,13,43,54–57]

1.1.2. Sauerstoffreduktionsreaktion

Die ORR ist eine kathodische Teilreaktion zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrischer Energie u. a. im Anwendungsbereich von Brennstoffzellen, Metall-Luft-Batterien und der Chlorat-Synthese.^[33,58,59] Allerdings gilt die ORR als leistungsbegrenzende Reaktionsseite, da die hierfür benötigte Aktivierungsenergie, bspw. im Vergleich zu der anodischen Wasserstoffoxidation in Brennstoffzellen, oft um ein Vielfaches höher ist.^[33,37,60] Alternative Oxidationsmittel für Brennstoffzellen wie Wasserstoffperoxid oder Chlor sind weniger praktikabel, wodurch die Optimierung von Elektrokatalysatoren für die ORR von hoher Bedeutung ist.^[25,33,37,39]

Grundsätzlich können bei der ORR zwei Reaktionswege unter der Beteiligung einer direkten oder indirekten Reduktion auftreten. Für diese Prozesse werden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen postuliert.^[61–63] Im direkten vier-Elektronen-Prozess kann der Mechanismus über die vollständige Bindung beider Atome des Sauerstoffmoleküls an der Oberfläche des Elektrokatalysators erfolgen, welche anschließend Protonen und Elektronen aufnehmen (Gl. 15 & 19). Der indirekte Prozess führt hingegen über die Bindung von nur einem Sauerstoffatom an die Katalysatoroberfläche und involviert die Bildung von Wasserstoffperoxid (Gl. 16 & 20), welches in einem weiteren Schritt elektrochemisch reduziert (Gl. 17 & 21) wird oder disproportioniert (Gl. 18 & 22).^[33,61–63]

Im sauren Elektrolyten:

Direkte Reduktion



Indirekte Reduktion



Zersetzung:

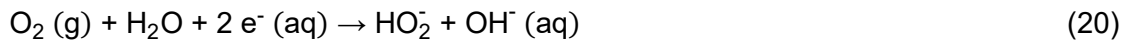


Im alkalischen Elektrolyten:

Direkte Reduktion:



Indirekte Reduktion:



Zersetzung:



Anders als bei der Wasserspaltung wird die Aktivität eines Elektrokatalysators hinsichtlich der diffusionslimitierten ORR über das Eintrittspotential, d. h. bei einem signifikanten Stromanstieg oder bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, und über das Halb-Wellen-Potential, welches dem Potential bei der Hälfte des maximal fließenden Grenzstroms entspricht, quantifiziert.^[61] Statt bei einem theoretischen Potential von $1,23 \text{ V vs. RHE}$ liegen die gemessenen Werte für viele Materialien meist jedoch bei deutlich geringeren Potentialen.^[63,64] Vor diesem Hintergrund weisen insb. Pt-haltige Elektrokatalysatoren hohe Aktivität auf.^[59,64–67] Allerdings sind mit diesem Katalysator hohe Kosten sowie eine geringe elektrochemische Stabilität verbunden.^[64–68] Aus diesem Grund wird auch hinsichtlich der ORR nach alternativen Materialien geforscht basierend auf kostengünstigeren Metallen mit ähnlicher Aktivität zu Pt.^[60,67,69] Ebenfalls lassen sich mit nanopartikulären Elektrokatalysatoren bis hin zu Katalysatoren bestehend aus einzelnen Atomen hohe Aktivitäten sowie ein reduzierter Materialeinsatz erzielen.^[63,64]

1.2. Metall-Nanopartikel

Nanopartikel (NP) bilden eine Unterkategorie innerhalb der sogenannten Nanoobjekte, einer Stoffklasse von nanoskalierte Strukturen, und sind Teilchen mit einer Ausdehnung von unter 100 nm in allen drei Raumdimensionen.^[70–72] Weitere Kategorien bilden die Nanofasern bzw. Nanoröhrchen mit zwei nanoskalierten Raumdimensionen und die Nanoplättchen mit einer nanoskalierten Raumdimension.^[71–73] Durch das geringe Volumen und der im Verhältnis dazu hohen Anzahl an Oberflächenatomen besitzen NP veränderte magnetische, optische sowie chemische Eigenschaften im Vergleich zu ihren makroskopischen Analoga.^[74–78] Dazu zählen eine Absenkung des Schmelzpunktes sowie eine gesteigerte chemische Aktivität durch die höhere Anzahl an freien Koordinationsstellen.^[76,77] Die aktive Fläche und die katalytische Effizienz nehmen dabei mit sinkender Partikelgröße zu.^[79] Ebenfalls verändert sich die elektronische Struktur der Materialien und ähnelt zunehmend einzelnen diskreten Orbitalen statt einem Energieband, wodurch M-NP einzigartige elektronische Eigenschaften aufweisen

(Abbildung 4).^[35,77–81] Eine Sonderform von NP bilden Nanocluster, die Größen von < 2 nm aufweisen. Diese bestehen aus nur wenigen Atomen und weisen u. a. ein diskretes Energieband auf.^[79–83] Aufgrund dieser Vielzahl an Eigenschaften finden NP vielfach Anwendung in der Medizin^[84–86], der Sensorik^[87,88], in Batterien^[89,90], der konventionellen chemischen Katalyse^[75,78,91], der Photokatalyse^[92] und der Elektrokatalyse^[21,83].

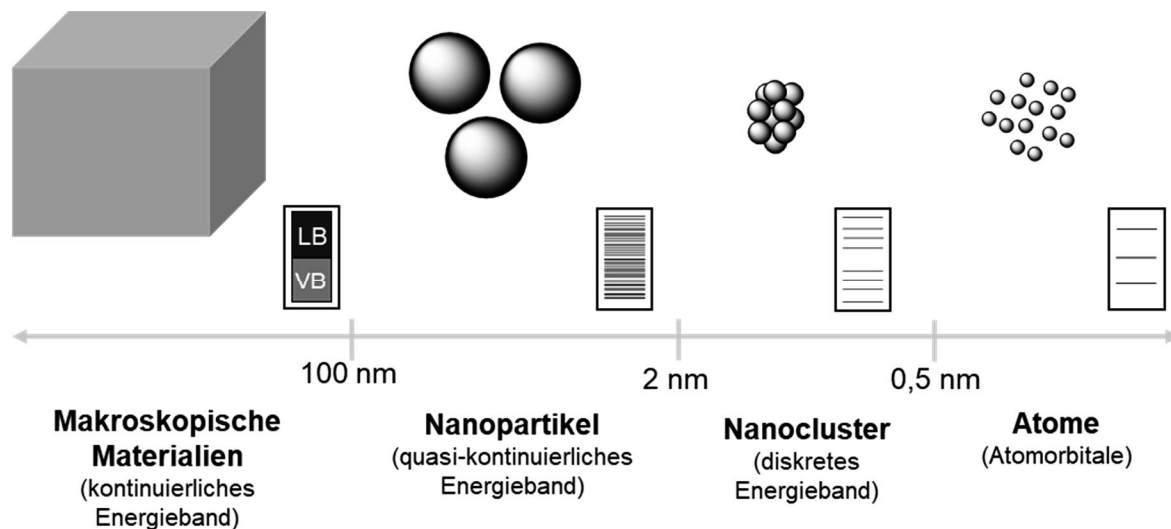


Abbildung 4: Schematische Darstellung der geometrischen und elektronischen Eigenschaften von makroskopischen Materialien (mit einem Valenz- (VB) und einem Leitungsband (LB)) bis hin zu einzelnen Atomen. Abbildung erstellt in Anlehnung an Ding et al.^[81]

NP können mit Hilfe von zwei übergeordneten Ansätzen hergestellt werden, dem „*Top-Down*“ und dem „*Bottom-Up*“-Verfahren.^[93] Bei Ersterem werden makroskopische Materialien durch meist physikalische Prozesse zu NP zerkleinert. Hierzu zählt die Zersetzung von makroskopischen Körpern z. B. in Kugelmøhlen, durch Kathodenzerstäubung oder durch Laserablation.^[73,74,93] Beim „*Bottom-Up*“-Verfahren werden NP über Wachstumsprozesse aus Atomen oder molekularen Vorläuferverbindungen, sogenannten Präkursoren, aufgebaut.^[93,94] Dies kann mit Gasphasenprozessen, wie der physikalischen bzw. chemischen Gasphasenabscheidung oder der Flammenpyrolyse, erfolgen.^[70] Weitere Verfahren bilden Solvothermal-Synthesen, Sol-Gel-Prozesse, Fällungsreaktionen sowie eine Vielzahl von Reduktionsreaktionen, die den Flüssigphasenprozessen zugeordnet werden.^[70,74,93] Abhängig von den gewählten Eigenschaften und Methoden können verschiedene Verbindungen, wie bspw. Metallsalze oder Metallorganyle, als Präkursoren eingesetzt werden.^[70,93] Vor diesem Hintergrund werden auch Metallcarbonyle erprobt, welche nahezu keine Kontamination durch Reste oder andere Verunreinigungen verursachen, da lediglich flüchtiges Kohlenmonoxid entsteht und keine Reduktionsmittel benötigt werden.^[70,76] Verwendet werden Metallcarbonyle bspw. in Mikrowellenzersetzungsreaktionen zur energieeffizienten Herstellung von NP.^[70,91]

NP sind aufgrund ihrer geringen Größe nur kinetisch stabil und neigen daher über Agglomeration, Aggregation, Koaleszenz und Ostwald-Reifung zum thermodynamisch günstigeren Partikelwachstum, da größere Partikel durch die geordnete und vollständig koordinierte Anordnung von Atomen oder Molekülen energetisch stabiler sind (Abbildung 5).^[76,94–99] Kleinere Partikel bevorzugen daher die Auflösung über die sogenannte Ostwald-Reifung, während sich die Atome auf den Oberflächen von größeren wachsenden Partikeln in einem exothermen Prozess anlagern.^[70,95,97–99] Der Prozess der Agglomeration bezeichnet wiederum die zunächst schwache Wechselwirkung von Partikeln ohne die Ausbildung von starken Bindungen. Im Fall von Aggregation liegen starke Bindungen zwischen den Partikeln vor.^[71] Die Koaleszenz ist eine weitere Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen Partikeln und beschreibt das vollständige Verschmelzen von zwei ähnlichen Partikeln zu einem großen Partikel.^[94]

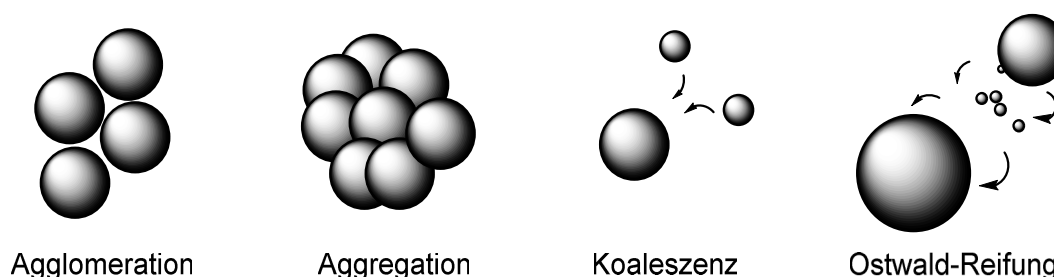


Abbildung 5: Schematische Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungsprozesse von NP, welche zum Partikelwachstum führen.^[71]

1.3. Ionische Flüssigkeiten und zyklische Carbonate

Zur Hemmung des Partikelwachstums werden molekulare Stabilisatoren benötigt, die die Oberfläche der M-NP durch sterische, elektrostatische oder elektrosterische Abstoßung vor interpartikulären Wechselwirkungen schützen, wobei letztere eine Kombination von sterischen und elektrostatischen Effekten ist.^[76,98,99] Sterische Stabilisationseffekte können z. B. durch Tenside^[100], Polymere^[101,102] oder andere Liganden mit langkettigen organischen Resten^[103] erfolgen. Diese Stabilisatoren bilden durch Kontaktierung der NP-Oberfläche über kovalente oder über koordinative Bindungen mittels funktioneller Gruppen eine sterisch-anspruchsvolle Schutzhülle, welche das Partikelwachstum hemmt.^[70,103,104] Elektrostatische Stabilisierungsprozesse werden durch angelagerte Ionen (NO_3^- , SO_4^{2-} , usw.) bzw. ionische Verbindungen ermöglicht.^[99] Die mit einer geladenen Schicht umhüllten NP stoßen sich infolgedessen durch coulombsche Wechselwirkungen untereinander ab.^[98,105] Besonders vielversprechende Verbindungen vor dem Hintergrund der Stabilisierung von NP sind ionische Flüssigkeiten (ILs)^[97,103,106] und organische Carbonate^[104].

ILs bilden per Definition eine Stoffklasse bestehend aus schwach koordinierenden Anionen und Kationen mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 100°C und weisen elektrosterische Stabilisationseffekte auf.^[70,97,107,108] Aufgrund von sterischen Effekten und der Delokalisierung von Ladung bilden ILs keine stabile Kristallstruktur aus und besitzen nahezu keine Gitterenergie. Stattdessen bilden diese ein geordnetes supramolekulares Netzwerk basierend auf elektrostatischen und Van-der-Waals Wechselwirkungen aus (Abbildung 6).^[98,106]

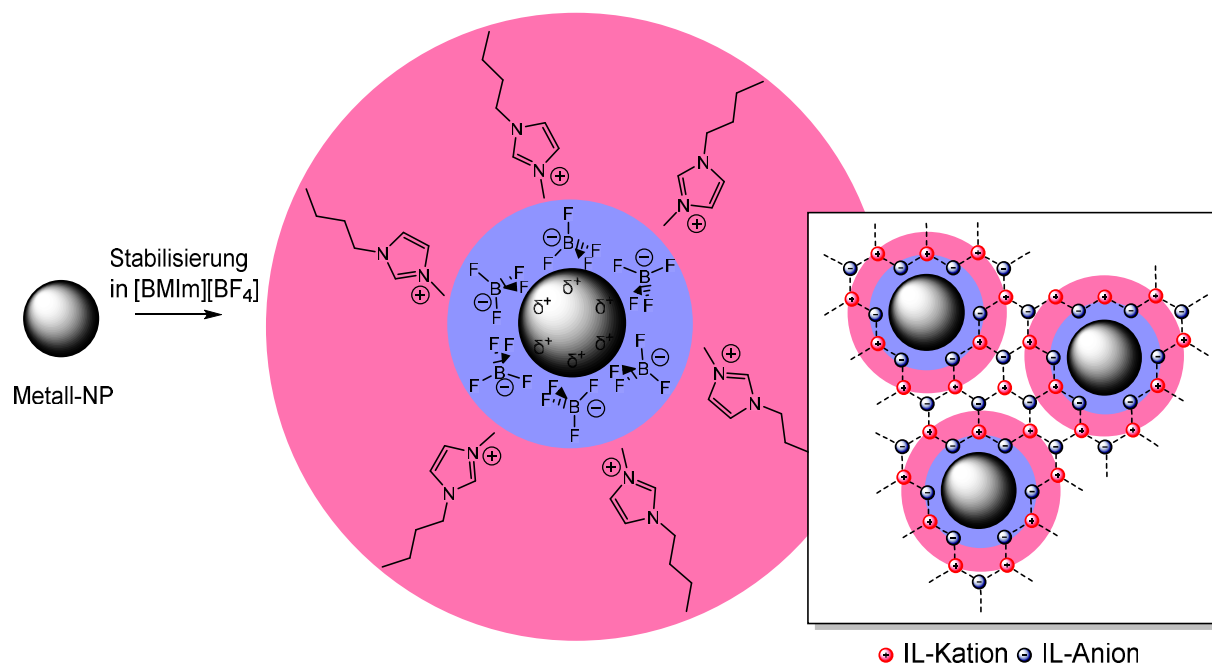


Abbildung 6: *Elektrosterische Stabilisierung von einem M-NP in der IL [BMIm][BF₄], in Anlehnung an Janiak et al.^[70,98] und Kang et al.^[108]*

Durch die große Auswahl an austauschbaren Ionen lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften von ILs zudem gezielt, bspw. über Salzmetathesereaktionen und/oder über die Modifizierung der Ionen, anpassen, wodurch ILs auch als „*Designer Solvents*“ bezeichnet werden.^[55,70,109,110] Entsprechend können über die Wahl des Anions bzw. des Kations Eigenschaften der ILs, wie der Schmelzpunkt, die Viskosität oder die Hydrophilie gesteuert werden (Abbildung 7), aber auch die Eigenschaften von in IL stabilisierten NP, wie deren Größe.^[98] Eine weitere bedeutende Eigenschaft von ILs ist zudem ihr im Gegensatz zu konventionellen organischen Verbindungen sehr geringe Dampfdruck. Diese Eigenschaft ist insbesondere in industriellen Anwendungen von Interesse und kann u. a. eine Belastung der Umwelt durch flüchtige organische Verbindungen verhindern.^[98,107,108,111] Neuere Generationen von ILs sind zudem weniger toxisch sowie biologisch abbaubar.^[112–114]

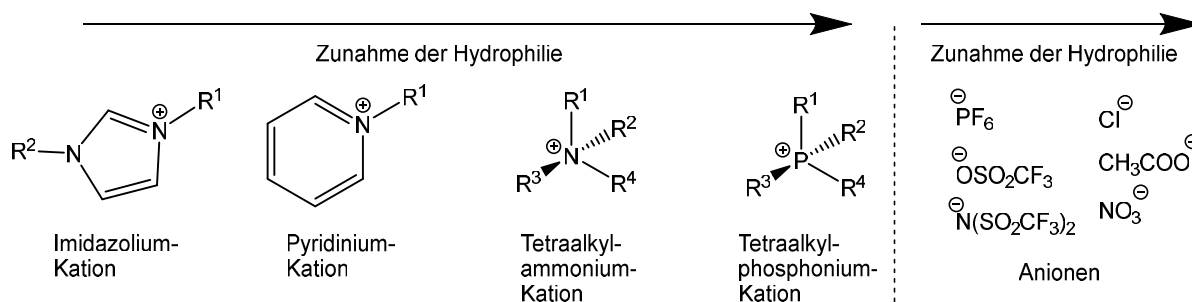


Abbildung 7: Strukturformeln typischer Kationen und Anionen von ILs sowie deren Einordnung entsprechend der hydrophilen Eigenschaften. Abbildung erstellt in Anlehnung an Ye et al.^[115]

Des Weiteren besitzen ILs eine hohe thermische und elektrochemische Stabilität, eine hohe Polarität und eine hohe elektrische Leitfähigkeit.^[97,108] Aufgrund dessen finden diese Stoffe Anwendung als Elektrolyte in Batterien^[116] und in Brennstoffzellen^[117,118], als Lösungsmittel in der organischen Synthese und der Katalyse^[119,120], als Reaktionsmedien für die Synthese von Nanostrukturen^[121] sowie als Schmiermittel^[122]. Das hohe Dipolmoment und eine hohe Wärmeleitfähigkeit machen ILs außerdem für Mikrowellensynthesen bedeutend.^[123]

Zyklische Carbonate dagegen sind organische Ester, welche auf mehrgliedrigen Ringen basieren (Abbildung 8) und NP-stabilisierende Eigenschaften besitzen können.^[124–127] Hierbei wird angenommen, dass der stabilisierende Effekt auf der Koordination des Sauerstoffs im Carbonat an dem M-NP und dessen anschließende Umhüllung beruht.^[125] Neben verschiedenen weiteren Routen, wird diese Stoffklasse üblicherweise über eine zyklische Additionsreaktionen von CO_2 an Epoxiden im großtechnischen Maßstab gewonnen.^[124,128–131] Zyklische Carbonate finden Anwendung z. B. in der Herstellung von Kunststoffen wie Polycarbonaten, kosmetischen und medizinischen Produkten, in Batterien, als Brennstoffzusätze oder als Lösungsmittel.^[128,129,131] Da die meisten zyklischen Carbonate als sehr schwach oder nicht toxisch eingestuft sind, biologisch abbaubar sind und nachhaltig produziert bzw. recycelt werden könnten, werden diese Stoffe in der Literatur auch zu den „grünen Lösungsmitteln“ gezählt.^[124,129–132] Insbesondere Propylencarbonat (PC) wird aufgrund seines ausgeprägten polaren Charakters, seines geringen Dampfdrucks und seiner geringen Entflammbarkeit als Alternative zu konventionellen polar aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril diskutiert.^[104,124,126,129,132,133]

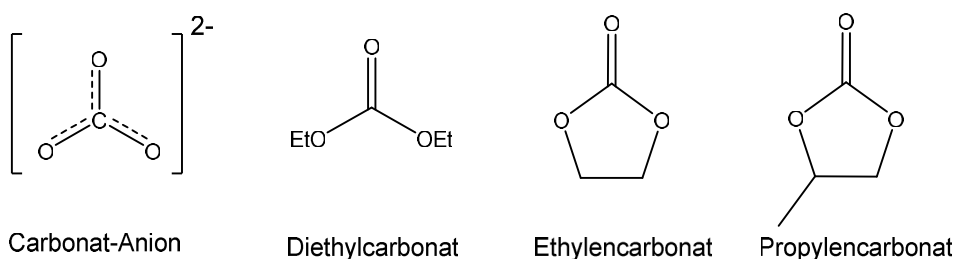


Abbildung 8: Unterschiedliche Strukturformeln von gängigen Carbonaten.

1.4. Kohlenstoffmaterialien

Neben stabilisierenden Reaktionsmedien wie ILs oder zyklischen Carbonaten werden auch feste Trägermaterialien zur weiteren Stabilisierung und Fixierung von M-NP genutzt.^[75,78,134–136] Kohlenstoffmaterialien sind aufgrund der sehr hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, einer gleichzeitig hohen Beständigkeit und geringen Kosten in vielen Anwendungen von großer Bedeutung.^[137–142] In der Natur kommt elementarer Kohlenstoff in den Modifikationen Diamant und Graphit vor. Fullerene bilden eine weitere mögliche Modifikation von Kohlenstoff (Abbildung 9).^[143]

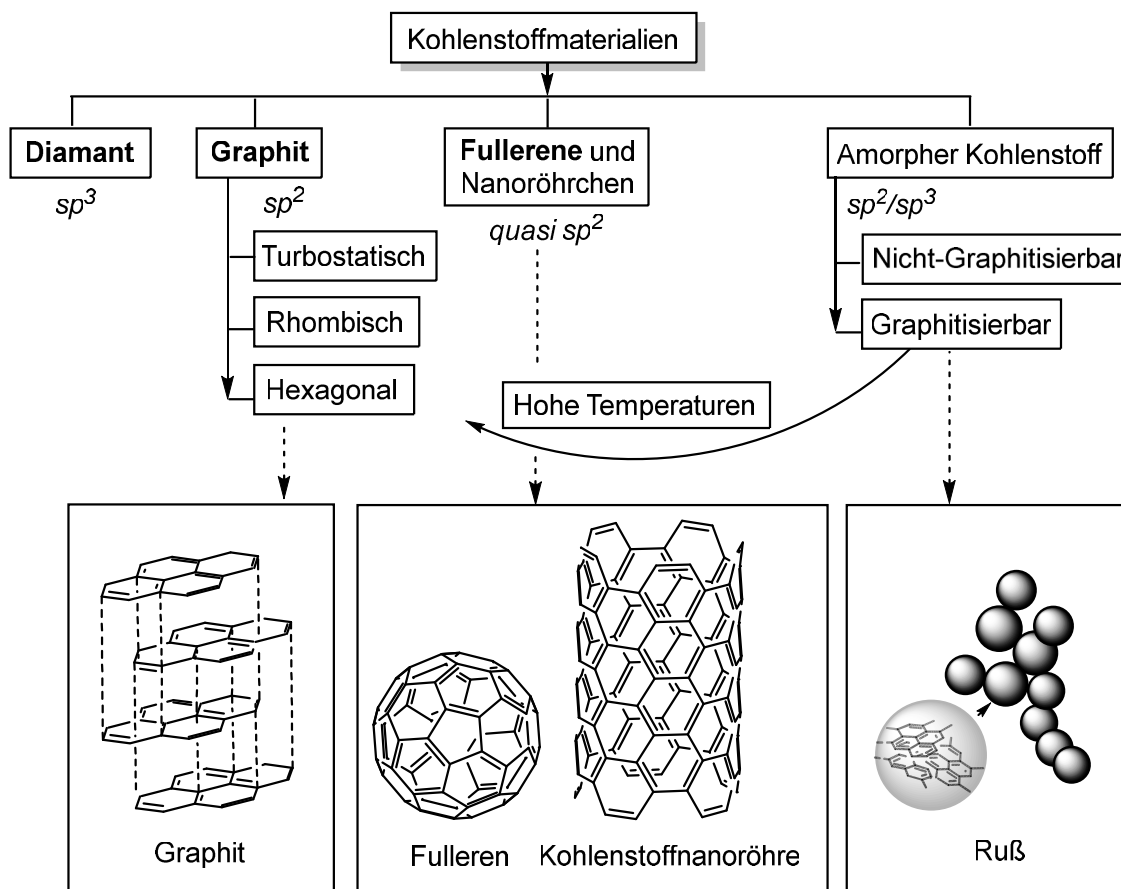


Abbildung 9: Einteilung von Kohlenstoffmaterialien (Kohlenstoffmodifikationen in dicker Schrift) sowie in kursiv die Hybridisierung der zugrundeliegenden Kohlenstoffatome. Abbildung erstellt in Anlehnung an Yuan et al.^[139]

Synthetische Formen von graphitischen oder graphitähnlichen Kohlenstoffmaterialien sind u. a. Aktivkohle, künstliche Graphite und Glaskohlenstoffe.^[137,142,143] Eine weitere Form bilden Ruße, welche graphitähnliche Strukturen aufweisen und aufgrund der nanopartikulären Struktur ebenfalls zu den kohlenstoffbasierten Nanomaterialien gezählt werden.^[137–139,143] Den Nanomaterialien lassen sich mitunter auch die nanoskalierten Fullerene, die Kohlenstoffnanoröhren und die, vom Graphit stammenden, als einzelne bis wenige Nanoschichten vorliegenden Graphene zuordnen.^[2,141]

Typischerweise bestehen graphitische Materialien aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche teilweise mehrdimensionale wabenartige Schichtstrukturen aus aneinander kondensierten Sechsringen ausbilden.^[138–142] Im Fall von Graphit sind diese Schichtstrukturen hexagonal, rhombisch oder turbostatisch (d.h. verschoben und verdreht) angeordnet.^[139,142] Die hohe elektrische Leitfähigkeit kommt durch die elektronische Konfiguration der Kohlenstoffatome zustande.^[144] Während die in der Ebene liegenden s- und p-Orbitale kovalente Bindungen ausbilden, liegen die anderen Elektronen delokalisiert in Orbitalen orthogonal zur Schichtebene vor und bewirken eine Stabilisierung der kovalenten Bindungen sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit durch freibewegliche π -Elektronen.^[138,141–145]

Aufgrund dieser weitreichenden Eigenschaften dienen Kohlenstoffmaterialien häufig als Elektrodenmaterialien^[2,142,146–148], als verstärkende Füllmaterialien^[145,148,149] sowie als Filtermaterialien^[142,148]. Dotierungen mit Heteroatomen ermöglichen zudem die weitere Modifizierung der Materialeigenschaften.^[146,148] Des Weiteren zeichnen sich einige dieser Verbindungen durch NP-stabilisierende Effekte aus, wodurch sich diese als Trägermaterialien für nanopartikuläre Katalysatoren eignen.^[138] Funktionelle Gruppen an der Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien stärken zudem die Adsorption von metallischen Verbindungen und verbessern deren Dispersion.^[138] Verwendung finden solche metallhaltigen Komposite in der organischen Katalyse^[55,125,150], in der Elektrokatalyse^[55,69,151,152], in Kondensatoren^[152] und in Batterien^[153]. Bekanntestes Beispiel sind Pt-haltige Kohlenstoffmaterialien, welche eine nahezu unangefochten hohe Aktivität in der HER und der ORR aufweisen.^[65,138,154,156]

Vor dem Hintergrund elektrochemischer Anwendungen zeigen insb. Ruße in vielen Studien herausragende Eigenschaften und werden bspw. als Additive in Kompositen mit M-NP eingesetzt, um die elektrische Leitfähigkeit und die katalytische Aktivität der Materialien zu steigern.^[146,157–160] Ruße bestehen aus aggregierten, fast sphärischen Primärpartikeln, welche aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen größere klumpenartige Aggregate bis Agglomerate formen.^[142,160] Die nanoskalierten Primärpartikel weisen größtenteils graphitähnliche Bereiche auf, welche turbostatisch angeordnet und weitestgehend amorph sind.^[140,142] Die elektrische Leitfähigkeit entsteht wiederum durch die interpartikuläre Überlappung von Graphen-artigen Schichten.^[160] Die Herstellung von Rußen verläuft über die unvollständige Pyrolyse von organischen Polymeren und Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von ~ 1500 °C, wobei sich formende aromatische Schichten zufällig vernetzen und dabei unterschiedliche Anordnungen ausbilden aufgrund von teilweise vorhandenen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[138,142,160] Häufig genutzte Industrieruße in elektrochemischen Anwendungen sind u. a. Vulcan XC-72, Ketjen Black (KB) und Acetylen Black, welche sich in der Herstellung und den Eigenschaften, wie bspw. der Struktur und der elektrischen Leitfähigkeit, unterscheiden.^[63,151]

Herausforderungen an die Komposite aus Katalysator und Kohlenstoffträger sind vor dem Hintergrund der Stabilität in katalytischen Anwendungen insbesondere Degradationsprozesse, welche infolge die Leistung des Katalysators senken.^[69,136] Zu diesen Prozessen zählen u. a. die Kohlenstoffkorrosion, das Lösen von Partikeln von der Oberfläche des Trägermaterials, Partikelwachstumsprozesse und das Auflösen von Partikeln (Abbildung 10).^[69,136]

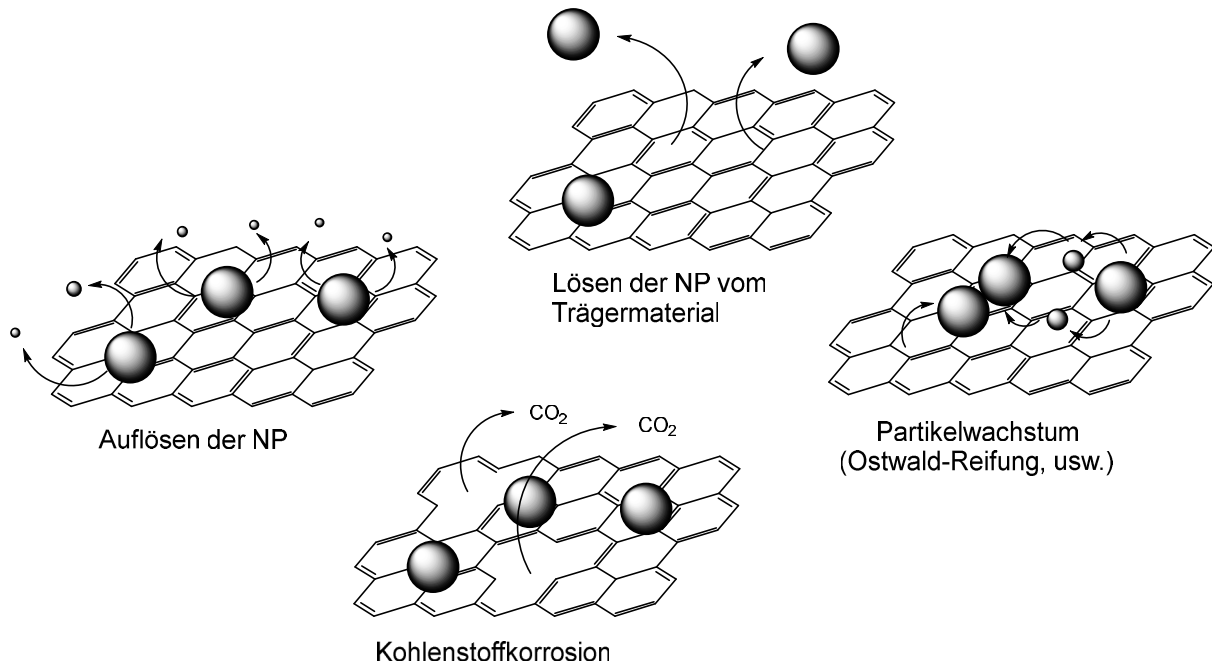


Abbildung 10: Schematische Darstellung möglicher Degradationsprozess im Rahmen der Katalyse von auf Graphenschichten stabilisierten M-NP. Abbildung erstellt in Anlehnung an Karczmarzka et al.^[69]

1.5. Poröse organische Polymere

Poröse organische Polymere (POPs) sind auf kovalenten Bindungen beruhende makroskopische Molekülnetzwerke und zählen aufgrund der ausgeprägten Porenstruktur, wie auch die auf koordinativen Bindungen beruhenden Metall-organischen Gerüstverbindungen oder die vollständig anorganischen Silikate, zu der Gruppe der porösen Materialien.^[161] Das Porenvolumen in diesen Materialien beträgt üblicherweise 20 – 95 % gemessen am Gesamtvolumen des Feststoffes.^[162,163] Zugrundeliegende Porentypen können zudem in Abhängigkeit vom Durchmesser in Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2 – 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) unterschieden werden (Abbildung 11).^[161–164]

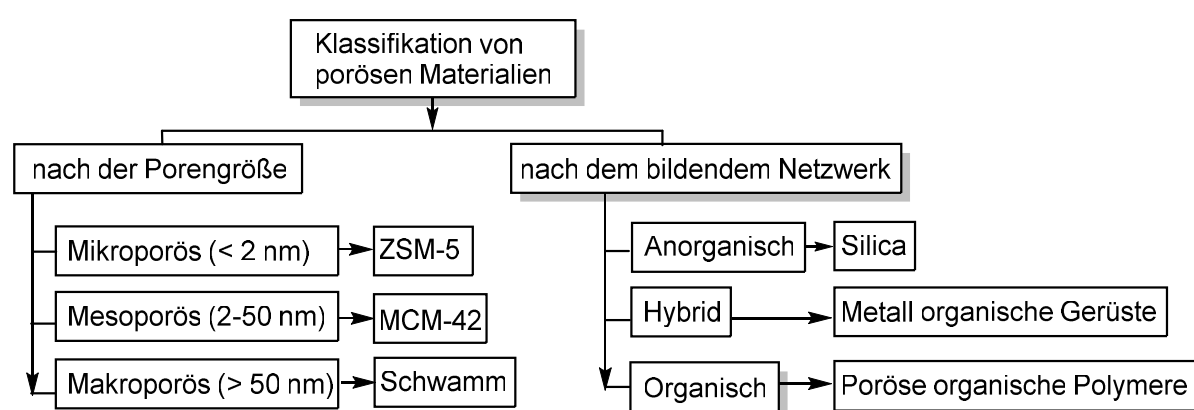


Abbildung 11: *Klassifikation von porösen Materialien nach der Porengröße und dem bildendem Netzwerk.*^[165]

Eine weitere Unterscheidung erfolgt in geöffnete Poren, die mit der äußeren Oberfläche des Feststoffs verbunden sind, und geschlossene Poren, welche im Feststoff isoliert von der äußeren Oberfläche vorliegen. Offene Poren, die an mehreren Stellen mit der äußeren Oberfläche verbunden sind, werden spezifischer als durchdringende Poren bezeichnet.^[162] Im Hinblick auf katalytische Anwendungen sind insb. Materialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer offenen Porenstruktur von Bedeutung, da diese eine großflächige Verteilung von katalytisch aktiven Stellen sowie den schnellen Transport von Reaktanden und Produkten ermöglichen.^[162,166,167] In der Elektrokatalyse kommen den verschiedenen Porengrößen unterschiedliche, spezifischere Bedeutungen zu. Während katalytisch aktive Stellen hauptsächlich in den Mikro- und Mesoporen, welche im Wesentlichen zur Oberflächengröße beitragen, verortet werden, wird den Makroporen insb. der Transport von Teilchen zugeordnet.^[168–171] Materialien für elektrochemische Anwendungen sollten daher ein ausgedehntes System verschiedener Porengrößen im Sinne eines hierarchisch aufgebauten Porensystems aufweisen.^[169]

POPs können solche hierarchischen Strukturen kontrolliert ausbilden.^[171–174] Diese über organische Bausteine verknüpften Netzwerke lassen sich in verschiedene Untergruppen wie

den hochvernetzten porösen Polymeren, den konjugierten mikroporösen Polymeren, den porösen aromatischen Netzwerken und den kovalenten organischen Netzwerken unterteilen.^[161,174]

Kovalente Triazin-Netzwerke (engl. *covalent triazine frameworks*, CTFs) bilden eine weitere Untergruppe von POPs und basieren auf verknüpften 1,3,5-Triazin-Einheiten, welche eine Schichtstruktur mit hoher Oberfläche und hoher Porosität ausbilden.^[161,175–179] Diese bindungsstarken Netzwerke weisen im Vergleich zu anderen POPs eine hohe chemische und thermische Stabilität auf und bilden, abhängig von der gewählten Synthesemethode und dem zugrundeliegenden Monomer, teilkristalline, meist jedoch amorphe Strukturen aus.^[161,175,177] Durch die große Auswahl an verschiedenen Monomeren und Synthesemethoden lassen sich zudem die Eigenschaften der CTFs, wie bspw. die Porosität sowie die Anzahl und Art an Heteroatomen, verschieden konfigurieren.^[175,180–182] Dadurch können CTFs gezielt für unterschiedliche Anwendungen, bspw. in der Gassorption, der Gastrennung oder der Schadstoffentfernung, hergestellt und optimiert werden.^[177,183] Des Weiteren können die Stickstoffatome der Triazin-Einheiten als katalytische Zentren, als Liganden für molekulare Katalysatoren sowie als Verankerungspunkte für M-NP wirken (Abbildung 12).^[184,185]

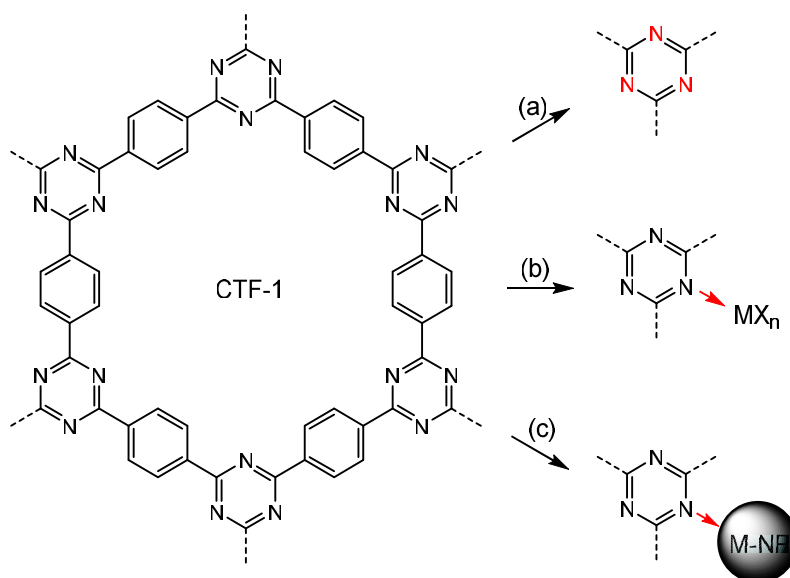


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Struktur des mit Phenyl-Einheiten verbrückten CTF-1 sowie der Stickstoffatome (a) als katalytische Zentren, (b) als Liganden für molekulare Katalysatoren und (c) als Verankerungspunkte für M-NP, angelehnt an Artz et al.^[184]

Aufgrund dieser umfangreichen Eigenschaften werden CTFs auch für den Einsatz in der organischen Katalyse^[186], der Photokatalyse^[187,188], Batterien^[189], Kondensatoren^[190] und der Elektrokatalyse^[181,186,191] erprobt. Die für elektrochemische Anwendungen notwendige elektrische Leitfähigkeit wird hierbei durch ein konjugiertes π -Elektronensystem ermöglicht.^[178]

Verfahren zur Synthese von CTFs lassen sich in zwei übergeordneten Ansätzen unterscheiden. Eine Möglichkeit ist der Aufbau des Netzwerks auf der Basis von Verbindungen mit bereits vorhandenen Triazinringen, bspw. durch Schiff'sche-Base-Reaktionen, Friedel-Craft Reaktionen, nukleophile Substitutionen oder Kopplungsreaktionen.^[175] Diese meist auf moderaten Bedingungen beruhenden Reaktionen führen zu CTFs mit defektarmen Strukturen, welche jedoch teilweise eine geringe Porosität besitzen und organische Lösungsmittel sowie teilweise teure Katalysatoren benötigen.^[185,192]

Gebräuchlicher für die Herstellung von CTFs ist die zyklische Trimerisierung von funktionellen Gruppen zu Triazinen.^[175] Erste Versuche zur Synthese von Triazin-Netzwerken wurden bereits 1973 durch Miller unternommen.^[177,185] Größere Bedeutung sowie eine konkrete Konzeptualisierung erlangten CTFs erst im Jahr 2008 im Rahmen der Veröffentlichung von Kuhn et. al. über die Möglichkeit der ionothermalen Synthese verschiedener CTFs, u. a. von dem mit Phenylringen verknüpften CTF-1.^[175,185,193,194] Im Fall von ionothermalen Synthesen werden Monomere mit Nitrilgruppen in geschmolzenem ZnCl_2 bei Temperaturen von 400°C über mehrere Stunden zu CTFs umgesetzt (Abbildung 13).

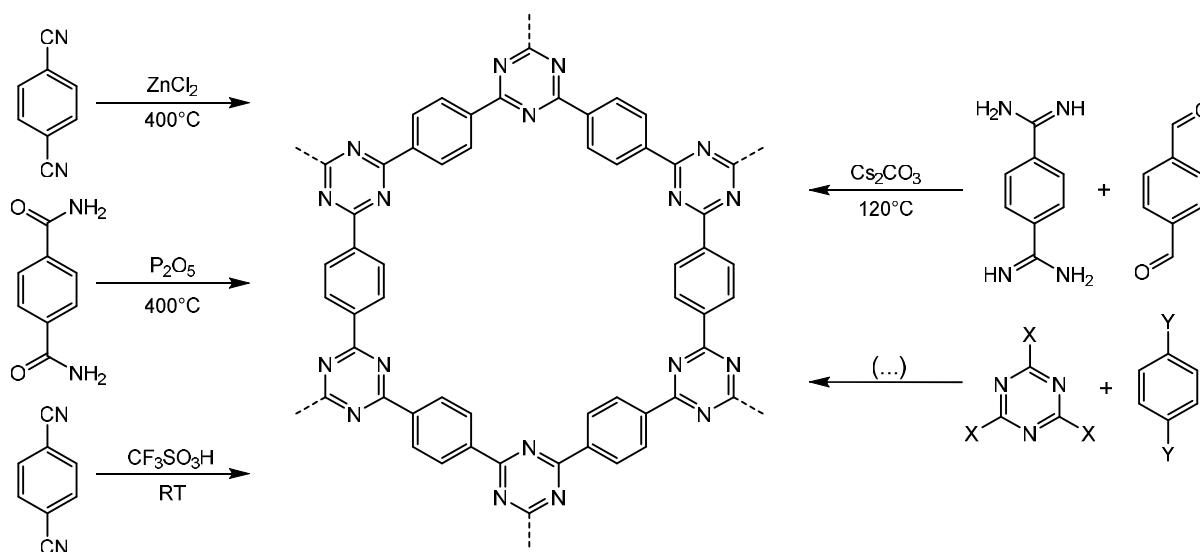


Abbildung 13: Syntheseverfahren zur Herstellung von CTFs ausgehend von der Trimerisierung von funktionellen Gruppen bzw. von bereits vorhandenen Triazin-Bausteinen, angelehnt an Liao et al.^[175]

Hierbei dient üblicherweise ZnCl_2 als Porenbildner (Porogen) und kombiniert zusätzlich die Eigenschaften einer Lewis Säure, welche die Trimerisierung katalysiert, sowie eines Lösungsmittels.^[175,195] Um eine oxidative Zersetzung sowie eine vollständige Sublimation des Präkursors während der Synthese zu verhindern, wird dieser Reaktionstyp üblicherweise unter inerten Bedingungen in gasdichten Glasampullen durchgeführt.^[194,196] Die Eigenschaften des erhaltenen CTFs werden hierbei, neben dem eingesetzten Monomer, maßgeblich durch die gewählten Reaktionstemperaturen und die Menge an eingesetztem ZnCl_2 bestimmt.^[180] Im

Unterschied zu anderen Methoden sind die dabei erhaltenen Materialien weitestgehend amorph, denn durch die hohen Temperaturen tritt ein Verlust der geordneten Struktur des Netzwerks ein.^[161,175,177,193] Kristalline CTFs sind wenig berichtet und erfordern geringe Reaktionstemperaturen und Monomere mit planarer Struktur.^[185,197] Hierbei ist zu beachten, dass Temperaturen unterhalb von 350°C lediglich Oligomere ohne Porosität erzeugen, wobei zu hohe Temperaturen eine Zerstörung der Porenstruktur bewirken können.^[185,192]

Ebenfalls findet im Fall von ionothermalen Reaktionen eine partielle Karbonisation (engl. *carbonization*) in den Materialien statt, welche einen Massenverlust (insb. von Heteroatomen), eine relative Zunahme von Kohlenstoff in der elementaren Zusammensetzung sowie strukturelle Defekte in dem Netzwerk bewirkt.^[172,175,197–199] Im Genaueren beschreibt die Karbonisation den Prozess, bei dem ein organischer Präkursor in einer inerten bzw. reduzierenden Umgebung unter hohen Temperaturen zu einem Kohlenstoffmaterial umgesetzt wird.^[144] Dabei treten Dehydrierungsreaktionen, Kondensationsreaktionen, Isomerisierungen sowie die Diffusion flüchtiger Verbindungen aus dem Material auf.^[144,200] Das entstehende Produkt besitzt anschließend Graphit-ähnliche Bereiche in der Struktur mit unterschiedlich angeordneten Schichten (parallel oder ungeordnet), wobei ein zunehmend amorpher Charakter eine geringere thermische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit bewirkt.^[144,200] Für CTFs und andere Netzwerke sind die Karbonisation und die einhergehende Graphitisierung mitunter entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit.^[192,199–202] Aufgrund dessen werden insbesondere durch Karbonisation hervorragende Elektrokatalysatoren erhalten.^[192,199,203] Des Weiteren werden CTFs durch die strukturellen Veränderungen, welche oberhalb von 400°C eintreten, und dem einhergehenden Verlust von Stickstoff teilweise auch den Stickstoff-dotierten porösen Kohlenstoffmaterialien zugeordnet.^[197] Viele ionothermal hergestellte CTFs weisen zudem eine hohe spezifische Oberfläche sowie eine permanente und hohe Porosität auf, welche gezielt über die Variation der Reaktionstemperatur angepasst werden kann bis hin zur Bildung von hierarchischen Strukturen.^[197,204–206] Zudem zeigen diese CTFs als Trägermaterialien für NP eine vergleichsweise hohe Stabilität und nur geringe Veränderungen in der katalytischen Aktivität.^[185]

Eine weitere Möglichkeiten zur Synthese von CTFs bildet die aromatische Amid-Kondensation.^[175,207] Dazu werden bei Temperaturen von bis zu 400°C Diamid-Präkursoren in Phosphorpentoxid (P_2O_5) über Kondensationsreaktionen zu den entsprechenden CTFs umgesetzt. Diese CTFs besitzen ebenfalls eine hohe spezifische Oberfläche und weisen keine schwer entfernbaren Zn-Reste auf.^[175,177] Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen findet in diesen CTFs ebenfalls teilweise eine partielle Karbonisation statt.^[175] Weitere Alternativen ohne den Einfluss von Karbonisation bilden die Amidin-Aldehyd-Kondensation und die Brönsted-Säure-katalysierte Polymerisation, deren Vorteile in den sehr geringen Reaktionstemperaturen, den kurzen Reaktionszeiten und der Bildung weitgehend defektfreier

Strukturen liegen.^[177] Letzter ist jedoch hinsichtlich möglicher Monomere begrenzt und bildet oft Materialien mit nur geringer Oberfläche aus.^[185]

2. Motivation

Die HER und die ORR sind wichtige kathodische Reaktionen in der elektrochemischen Energieumwandlung und erfordern Materialien mit hoher Effizienz hinsichtlich des Energie- und Materialaufwands.^[21,55,136] M-NP zeigen aufgrund ihrer hohen Anzahl an Oberflächen- zu Volumenatomen eine ausgeprägte katalytische Aktivität.^[21,65,68,98] Angesichts des thermodynamisch begünstigten Partikelwachstums sind NP jedoch instabil und verlieren infolgedessen Leistung.^[21,68] Stabilisierende Reaktionsmedien wie ILs und zyklische Carbonate können das Partikelwachstum durch sterische und elektrostatische Effekte hemmen.^[98,104] Trägermaterialien dienen wiederum der langfristigen Fixierung von NP und sollen ein weiteres Partikelwachstum, auch im Rahmen von Degradierungsprozessen in der Elektrokatalyse, verhindern sowie die Leistung verbessern.^[69,75,83,134–136]

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Erprobung neuartiger, effizienter und stabiler Elektrokatalysatoren basierend auf M-NP, welche mittels stabilisierender Reaktionsmedien in KB Agglomeraten eingebettet bzw. auf CTFs immobilisiert werden. Die erhaltenen Komposite sollen bezüglich ihrer chemischen und strukturellen Eigenschaften sowie ihrer elektrokatalytischen Aktivität im Hinblick auf die HER bzw. die ORR untersucht werden.

Im ersten thematischen Schwerpunkt soll vor diesem Hintergrund der Einfluss verschiedener Ionen in Imidazolium-basierten ILs auf die Synthese und die elektrokatalytischen Eigenschaften von in KB Ruß eingebetteten Sn-NP bestimmt werden. ILs können im Bezug darauf, abhängig vom Aufbau, unterschiedliche Einflüsse auf die Eigenschaften von NP haben, wie u. a. auf die Größe, die Oxidationsempfindlichkeit oder die Aktivität der NP in Katalysen.^[70,98,114] Als Vergleich soll eine im wässrigen Reaktionsmedium hergestellte Probe dienen. Zur Untersuchung der elektrokatalytischen Aktivität sollen die hergestellten Komposite im Hinblick auf die HER erprobt werden.

Im zweiten thematischen Schwerpunkt sollen im Vergleich zu den bisher in der Literatur untersuchten M-NP@CTF Kompositen hoch effiziente IrO_x- und Pd-NP mittels einer Mikrowellenzersetzungsreaktion der Präkursoren Ir₄(CO)₁₂ in PC und Pd(acac)₂ in [BMIm][NTf₂] auf einem stickstoffreichen CTF, basierend auf dem Monomer 2,6-Dicyanopyridin, immobilisiert und charakterisiert werden. CTF gelten diesbezüglich aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt und hohen Stabilität als vielversprechende Trägermaterialien für die Stabilisierung von M-NP.^[184,186,191] Die hergestellten Komposite sollen im Anschluss in der HER und der ORR angewandt werden. Ebenfalls soll der Einfluss verschiedener Reaktionstemperaturen in der ionothermalen Synthese der CTFs auf die IrO_x@CTF und Pd@CTF Komposite untersucht werden.

Im Rahmen des letzten Themenschwerpunkts sollen mitunter neuartige thiophenhaltige CTFs als Trägermaterialien für in PC hergestellte Ru-NP (Ru/CTF) untersucht werden, da ein Dotieren von Trägermaterialien mit Heteroatomen, wie Schwefel, eine Optimierung der elektronischen Struktur sowie der Aktivität von Katalysatoren ermöglichen kann.^[41,202,203] Hierzu sollen CTFs mit verbrückenden Thiophen-, Phenylthiophen-, Bithiophen- und Quaterthiophen-Einheiten eingesetzt werden, welche zuvor ionothermal bei verschiedenen Reaktionstemperaturen hergestellt werden sollen. Anschließend sollen die CTFs in einer Mikrowellenzersetzungsreaktion mit Ru-NP beladen werden und die entstandenen Ru/CTF Komposite hinsichtlich der HER in unterschiedlichen Elektrolyten untersucht werden. Als Vergleich soll das Thiophen-freie CTF-1, welches aus dem 1,4-Dicyanobenzol hergestellt wird, dienen.

3. Kumulative Arbeit

Die nachfolgenden Kapitel 3.1, 3.2 und 3.3 enthalten die drei Arbeiten, welche innerhalb der Promotion eigenständig erarbeitet und veröffentlicht worden sind. Die Arbeiten sind chronologisch aufgeführt. Seitenzahlen, Literaturverzeichnisse sowie Nummerierungen von Tabellen, Figuren und Gleichungen sind unverändert übernommen. Unveröffentlichte Ergebnisse sind in Kapitel 4 aufgeführt.

3.1. Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction

Lars Rademacher, Thi Hai Yen Beglau, Özgür Karakas, Alex Spieß, Dennis Woschko, Tobias Heinen, Juri Barthel, Christoph Janiak

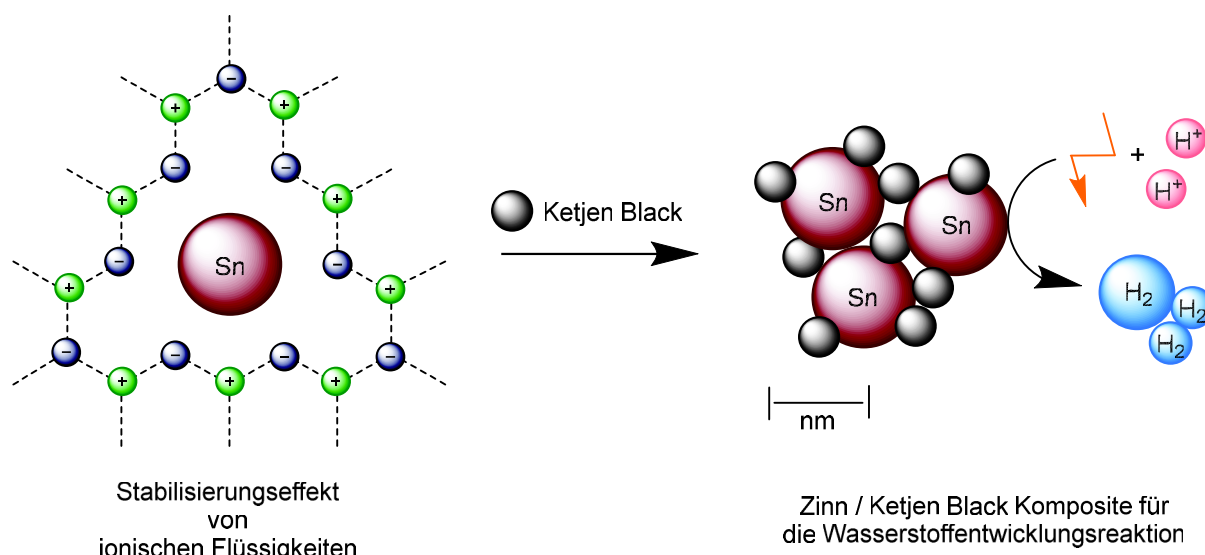
Electrochem. Commun. **2022**, 136, 107243.

DOI: 10.1016/j.elecom.2022.107243, Referenz: [159]

(CC BY-NC-ND Lizenzierung)

Kurzfassung:

Zinn-Nanopartikel (Sn-NPs) eingebettet in Ketjen Black (KB) Ruß wurden aus wasserfreiem Zinn(II)chlorid durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Gegenwart verschiedener ionischer Flüssigkeiten (ILs) auf Imidazolium-Basis oder Wasser synthetisiert und für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) in der elektrokatalytischen Wasserspaltung getestet. Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie zeigten die Bildung von feinverteilten Sn-NP auf KB mit durchschnittlichen Größen von 49 ± 25 bis 96 ± 49 nm in Abhängigkeit vom gewählten Reaktionsmedium. Die Porosität wurde durch Stickstoffsorptionsmessungen untersucht, die einen Erhalt der mesoporösen Struktur von KB in den Kompositen zeigen mit BET-Oberflächen im Bereich von 276 bis 568 m² g⁻¹ und Gesamtporenvolumen von 0,38 bis 0,75 cm³ g⁻¹. Der Metallgehalt in den Sn/KB Kompositen wurde mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt und liegt zwischen 31 und 46 Gew.%. Hinsichtlich der HER zeigte Sn/KB synthetisiert in HCl/H₂O eine bessere Leistung mit einer niedrigen Überspannung von 136 mV, verglichen mit den Überspannungen der in IL synthetisierten Proben, welche zwischen 205 und 319 mV liegen. Die Tafel-Analyse ergab eine Steigung von 120 mV dec⁻¹ und ein niedriger Ladungstransferwiderstand bestätigte die gute Leistung von Sn/KB hergestellt in HCl/H₂O. Nach dem Stabilitätstest zeigte die in der IL [HO-EMIm][BF₄] synthetisierte Probe eine verbesserte Leistung mit einer Überspannung von 166 mV.



Anteile an der Publikation:

- Eigenständige Planung des Forschungsvorhabens und Durchführung der Literaturrecherche.
- Synthese und Charakterisierung der ILs [BMIm][Cl], [BMIm][NTf₂], [BMIm][BF₄] und [BMIm][PF₆] mit der Unterstützung von Herrn Özgür Karakas im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit.
- Synthese, Charakterisierung und elektrochemische Untersuchung der in IL sowie im wässrigen Medium hergestellten Komposite aus KB und Sn-Nanopartikel mit der Unterstützung von Herrn Özgür Karakas.
- Eigenständige Durchführung der TEM-, TEM-EDX-Messungen in Zusammenarbeit mit Herrn Juri Barthel.
- Durchführung der REM-, REM-EDX-Messungen durch Frau Thi Hai Yen Beglau und Herrn Alex Spieß
- Durchführung der XPS-Messungen durch Frau Thi Hai Yen Beglau. Die Auswertung der XPS-Messungen erfolgte selbstständig.
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Dennis Woschko und Herrn Tobias Heinen.
- Selbstständige Auswertung von allen Rohdaten und Ergebnissen sowie Anfertigung des Manuskripts und aller enthaltenen Figuren, Graphen und Tabellen.
- Überarbeitung des Manuskripts mit den Kommentaren aller Co-Autoren.
- Überarbeitung des Manuskripts mit Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak nach der Revision.
- Einreichung der Publikation in dem internationalen Journal „*Electrochemical Communications*“ mit Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.



Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction

Lars Rademacher^a, Thi Hai Yen Beglau^a, Özgür Karakas^a, Alex Spieß^a, Dennis Woschko^a, Tobias Heinen^a, Juri Barthel^b, Christoph Janiak^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany

^b Ernst Ruska-Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Tin nanoparticles
Ionic liquid
Ketjen Black
Electrocatalysis
Hydrogen evolution reaction

ABSTRACT

Tin nanoparticles (Sn-NPs) embedded in Ketjen Black carbon (KB) were synthesized from anhydrous tin(II) chloride by reduction with sodium borohydride in the presence of different imidazolium based ionic liquids (ILs) or water and tested towards the hydrogen evolution reaction (HER) in electrocatalytic water splitting. Transmission and scanning electron microscopy showed the formation of well distributed Sn-NPs on KB with average sizes of 49 ± 25 to 96 ± 49 nm depending on the IL or water medium. Porosity was investigated by nitrogen sorption measurements indicating the preservation of the mesoporous structure of KB with BET surface areas in the range of 276 to 568 m² g⁻¹ and total pore volumes of 0.38 to 0.75 cm³ g⁻¹. The metal content of the Sn/KB composites was determined by thermogravimetric analysis to be between 31 and 46 wt%. Sn/KB synthesized in HCl/H₂O showed a better performance towards HER with an overpotential of 136 mV compared to the overpotential of the other samples synthesized in IL ranging between 205 and 319 mV. Tafel analysis yielded a slope of 120 mV dec⁻¹ and a low charge transfer resistance confirmed the good performance of Sn/KB synthesized in HCl/H₂O. After stability test the sample synthesized in the IL [HO-EMIm][BF₄] demonstrated an improved performance with an overpotential of 166 mV.

1. Introduction

Considering the growing need for energy storage for the increasing implementation of renewable energies, electrocatalytic produced hydrogen is a promising candidate not only for many energy demanding applications but also for the chemical industry as feedstock and even for steel production [1–3]. Often expensive metals like platinum are used as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in water splitting [4]. However, there is a great interest in finding non-precious metals with high electrocatalytic activity, which comprises a low overpotential, a high stability, fast kinetics and low costs [5–8].

Tin based materials are promising candidates due to their activity towards the hydrogen evolution reaction (HER) and lower costs compared to noble metals like platinum [9]. Tin compounds are already used in electrochemical applications for lithium batteries [10], for the electrocatalytic reduction of carbon dioxide [11] and for supercapacitors [12,13]. To the best of our knowledge, only few studies of Sn-based materials for HER, especially regarding monometallic materials,

have been done. Ola et al. for example synthesized different Sn nanostructures on graphitic carbon nitride with sizes up to 4.5 μm by chemical vapor deposition and overpotentials starting at 260 mV [9]. Zhang et al. tested different tin oxide nanostructures delivering overpotentials starting at approximately 148 mV [14]. Shinde et al. used tin (II) sulfide nanoparticles (NPs) on nitrogen reduced graphene and achieved an overpotential of 125 mV [15]. Ravula et al. synthesized and tested tin disulfide forming plate like and nanoparticulate structures on reduced graphene oxide whose overpotentials exceeded 500 mV [4]. Azizi et al. investigated the electrocatalytic properties of metallic Sn bars and showed that the Tafel slope reaches a value of 126 mV dec⁻¹ indicating the Volmer reaction as rate determining step [16].

Nanostructures provide a high surface area and thereby allow for a high activity but stabilizers are needed to prevent the thermodynamically favored agglomeration. Ionic liquids (ILs) can act as molecular stabilizers with adjustable properties [17,18]. Several studies deal with the use of ILs for electrocatalytic applications. Zhang et al. achieved very low overpotentials starting at 169 mV by molybdenum dioxide particles

* Corresponding author.

E-mail address: janiak@uni-duesseldorf.de (C. Janiak).

<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107243>

synthesized in [BMIm][NTf₂] [19]. Siebels et al. synthesized rhodium and platinum NPs supported on a covalent triazine-based framework by a simple microwave reaction in [BMIm][NTf₂], which then showed a low overpotential of 77 mV and a Tafel slope of 37 mV dec⁻¹ towards HER [20]. In these cases, ILs exhibited outstanding stabilizing properties corresponding to weak coordinating cations and anions preventing the thermodynamically favored agglomeration of NPs [17,18].

Here we tested Sn-NPs for the first time embedded in KB and synthesized in ILs towards HER. The Sn/KB composites were synthesized by a simple chemical reduction reaction and the medium IL was compared to HCl/H₂O as solvent to try to provide an alternative to noble metal containing materials, which are typically used as electrocatalysts for HER.

2. Experimental

2.1. Materials

SnCl₂ (98%) was obtained from Across Organics, Ketjen Black EC 600JD from Akzo Nobel and NaBH₄ (for synthesis) from AppliChem. For the synthesis of [BMIm][Cl] 1-chlorobutane (>99%) from Alfa Aesar and N-methylimidazole (>99%) from Tokyo Chemical Industries were used. LiNTf₂ from Fluorochem, HPF₆ (60 wt% in H₂O) from Sigma Aldrich and HBF₄ (50 wt% in H₂O) from Alfa Aesar were employed for the chloride to NTf₂⁻, PF₆⁻ or BF₄⁻ ion exchange to yield the ILs. [HO-EMIm][BF₄] was purchased from io-li-tec and used as received. Pt/C (20 wt%) was obtained from Sigma Aldrich. [BMIm][NTf₂], [BMIm][PF₆] and [BMIm][BF₄] were synthesized by first reacting 1-chlorobutane with N-methylimidazole to yield [BMIm][Cl] [21]. Subsequently, the ion exchange was carried out with LiNTf₂, HPF₆ or HBF₄ [22]. Impurities were removed with active carbon and by washing with water. Afterwards the ILs were pre-dried under vacuum at 70 °C for 5 h and further under high vacuum (<10⁻⁶ mbar) for 5 h. The purity was confirmed with ¹H-/¹³C NMR and anion-exchange chromatography to over 98%. The water content was determined twice by Karl-Fisher titration to less than 10 ppm for [BMIm][NTf₂], [BMIm][PF₆], to ~ 500 ppm for [BMIm][BF₄] and to ~ 16.000 ppm for [HO-EMIm][BF₄].

2.2. Synthesis of Sn/KB materials

For the synthesis of Sn/KB 31.6 mg (0.167 mmol) of anhydrous SnCl₂ and 20 mg of KB were dispersed in 2 g of IL or N₂-saturated 0.1 mol L⁻¹ HCl solution. Furthermore, 63.5 mg (1.667 mmol) of NaBH₄ was mixed with 2 g of the used IL or HCl medium. The SnCl₂ solutions and the NaBH₄/IL dispersions were stirred under inert atmosphere for 4 h and sonicated for 30 min. NaBH₄ in N₂-saturated 0.1 mol L⁻¹ HCl solution was prepared directly before use. The corresponding solutions were combined and stirred for 24 h for samples prepared in IL and for 1 h for Sn/KB H₂O to complete the reaction. The products were then handled in air. Samples prepared in IL were washed with acetonitrile and acetone (3 × 4 mL) with intermediate separation by centrifugation (6000 rpm) until a colorless and clean washing solution was obtained. The Sn/KB sample from HCl/H₂O was washed with acetone only. Products were dried under vacuum for 8 h and stored under inert (Ar) atmosphere. The samples were designated according to the used solvent as Sn/KB_IL or Sn/KB_H₂O.

2.3. Electrochemical measurements

For electrochemical measurements an Interface 1010E potentiostat from Gamry Instruments coupled with RRDE-3A station from ALS Japan was used consisting of a platinum wire, a Ag/AgCl reference electrode (with saturated 3.5 mol L⁻¹ KCl solution) and a glassy carbon electrode (5 mm diameter). The catalyst loading was 0.255 mg cm⁻². A N₂-saturated 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution serves as electrolyte. Potentials were converted to values with reference to reversible hydrogen electrode

(RHE). HER measurements were conducted at different potentials and scan rates ranging from 0.1 to -0.8 V vs. RHE and 10 to 100 mV s⁻¹ at a rotation rate of 3600 rpm. Prior to electrochemical measurements the samples were activated with several sweeps. The polarization curves were corrected by iR compensation. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed at -290 mV vs. RHE in a frequency range of 1 to 100 kHz.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization of Sn-NPs on KB

The synthesis of metal NPs in ILs using a reduction agent is an established method [17]. The Sn/KB materials in this work were synthesized by chemical reduction of SnCl₂ with NaBH₄ in the presence of KB in different ILs or water under nitrogen atmosphere. From the used amount of SnCl₂ a Sn loading of 50 wt% could be theoretically achieved in every Sn/KB sample. Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements show the presence of body-centered tetragonal (bct) Sn reproducibly in every sample (Fig. 1). The reflexes of the samples synthesized in IL have a wider full width at half maximum than the sample in HCl/water which translates into smaller crystallites for the former (Table 1). The crystallite sizes were calculated by the Scherrer equation (Eq. SI(1), SI) using the four strongest reflexes corresponding to (2 0 0), (1 0 1), (2 2 0) and (2 1 1) in the powder pattern (Table 1). The averaged crystallite sizes range between 22 and 38 nm. As expected, the crystallite size decreases with the use of ILs due to their stabilizing effect.

Characterization towards morphology and size of the synthesized Sn/KB composites was done by transmission electron microscopy (TEM) which gave average Sn nanoparticle sizes from 50 to 100 nm (Fig. 2, Fig. SI1, Supporting Information (SI)), in good agreement with the expected smaller average crystallite size from the Scherrer equation (PXRD) which ranged from 22 to 38 nm. The crystallite size is usually smaller than the particle size when the latter are formed by aggregated

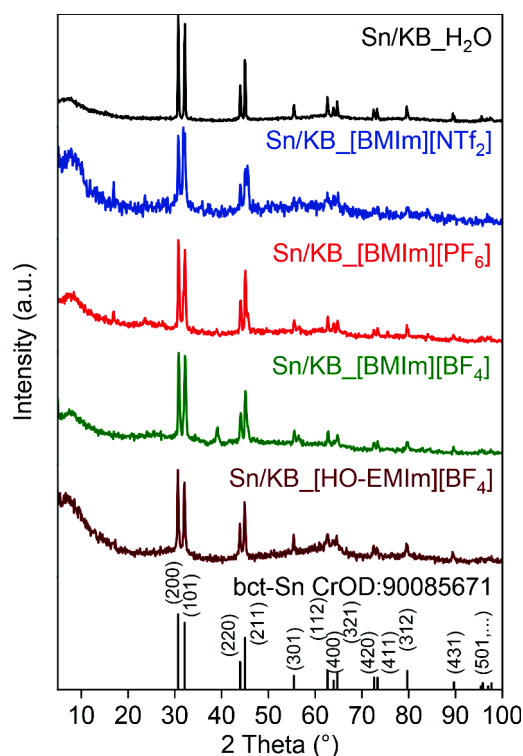


Fig. 1. PXRD patterns of Sn/KB materials synthesized in various ILs and in HCl/H₂O. The diffractogram of bct-Sn was simulated based on the crystallographic open database (CrOD 9008570) cif-file.

Table 1

NP sizes, crystallite sizes, Sn contents and results from nitrogen sorption experiments of the Sn/KB materials.

Sn/KB	NP size by TEM (nm) ^a	Crystallite size by XRD (nm) ^b	Sn content by TGA (%)	BET surface area (m ² /g) ^c	Total pore volume (cm ³ /g) ^d
H ₂ O	49 ± 25	38 ± 2	46	479	0.64
[BMIm][NTf ₂]	54 ± 20	22 ± 2	42	276	0.38
[BMIm][PF ₆]	65 ± 25	27 ± 4	36	568	0.75
[BMIm][BF ₄]	96 ± 49	24 ± 2	45	378	0.52
[HO-EMIm][BF ₄]	49 ± 30	30 ± 3	31	452	0.67
KB alone	–	–	–	1385	1.84

^a The size and size distribution was manually determined from 150 particles. ^b Calculated by the Scherrer equation using the first four reflexes at (2 0 0), (1 0 1), (2 2 0) and (2 1 1), Scherrer factor = 1. ^c Five adsorption points between $p/p_0 = 0.1$ – 0.3 were selected for BET determination. ^d Total pore volume at $p/p_0 = 0.95$.

crystallites. For estimation of the mean particle size, 150 particles were estimated and averaged (Table 1). The size distribution in the TEM images also shows diameters above 100 nm (Fig. 2). Within the series of samples Sn/KB_[BMIm][BF₄] exhibits the highest average particle size, indicating a weaker stabilization of the formed NP towards particle growth by the IL. Fig. 2a–e show the Sn particles which are surrounded by or deposited on KB particles. The Sn particles are faceted, indicative of nanocrystals, which cluster in aggregated structures (Fig. SI2). The KB shows only low contrast against the carbon-coated copper grid. Representative selected area diffraction (SAED) (Fig. 2f) of the particles in Fig. 2a confirms the presence of bct-Sn due to strong diffraction spots

belonging to the (2 0 0), (1 0 1), (2 2 0) and (2 1 1) crystal planes. Energy-dispersive X-ray (EDX) spectra at the positions in Fig. 2 show the presence of Sn in each sample (Fig. SI1).

The distribution of Sn was further investigated by scanning electron microscopy (SEM) and SEM-EDX mapping (Fig. 3) and shows a rather uniform coverage of Sn on the surface of large KB agglomerates. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies confirmed the zero-valent oxidation state of Sn (Fig. SI3). All high-resolution Sn 3d spectra confirm Sn(0) with binding energies of 485.3 ± 2 eV for Sn 3d_{1/2} and 485.6 ± 2 eV for Sn 3d_{3/2} [9,23] and rule out any remaining Sn(II).

Sn loadings on KB were determined by thermogravimetric analysis (TGA) based on residual masses of SnO₂ assuming the complete oxidation of Sn(0) to SnO₂ (Table 1, Fig. SI5). The composite Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] had the lowest (31 wt%) and Sn/KB_H₂O together with Sn/KB_[BMIm][BF₄] had the highest Sn loading (46 wt%). Thus, it can be concluded that the synthesis in [BMIm][BF₄] and HCl/water results in better reduction to Sn(0) and subsequent deposition on KB.

Nitrogen sorption measurements of KB alone and the Sn/KB materials yielded type II adsorption isotherms with a type H3 hysteresis loop for desorption (Fig. 4), indicative of macroporous materials and non-rigid aggregates [24]. The porosity is due to KB which has a BET surface area $S(\text{BET})$ of $1385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a total pore volume of 1.84 g cm^{-3} . Noteworthy, the BET surfaces areas for Sn/KB are significantly lower than the calculated values from the mass-weighted $S(\text{BET})$ of $1385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ of KB according to Eq. (1). For a Sn content of 31 wt% as in Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] the expected $S(\text{BET})$ would be $956 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ whereas $452 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ were found. For a Sn content of 46 wt% as in Sn/KB_H₂O the $S(\text{BET})$ of $748 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ is calculated, while $479 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ were found.

$$S(\text{BET})_{\text{calc.}} = \frac{\text{wt\% of KB}}{100} \times S(\text{BET, KB})$$

$$= \frac{100 - \text{wt\% of Sn}}{100} \times S(\text{BET, KB}) \quad (1)$$

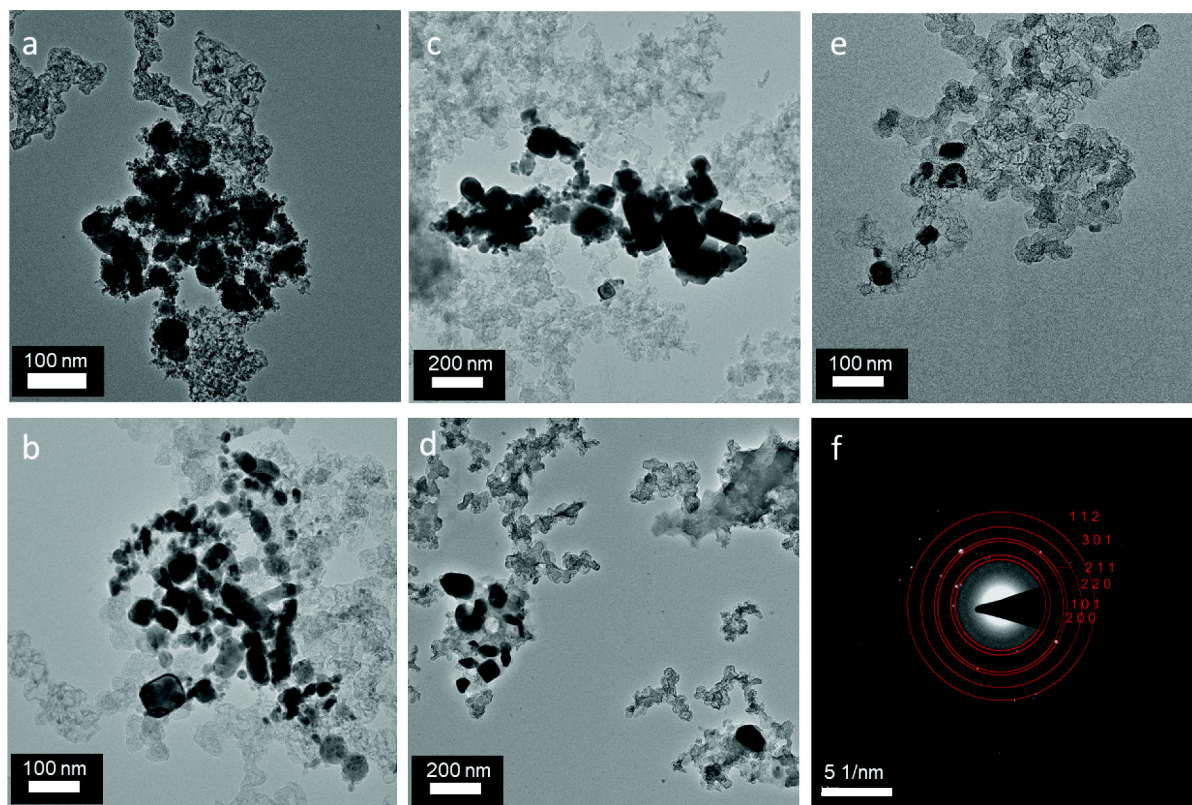


Fig. 2. TEM images of Sn/KB_H₂O (a), Sn/KB_[BMIm][NTf₂] (b), Sn/KB_[BMIm][PF₆] (c), Sn/KB_[BMIm][BF₄] (d) and Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] (e). SAED pattern of Sn/KB_H₂O (f).

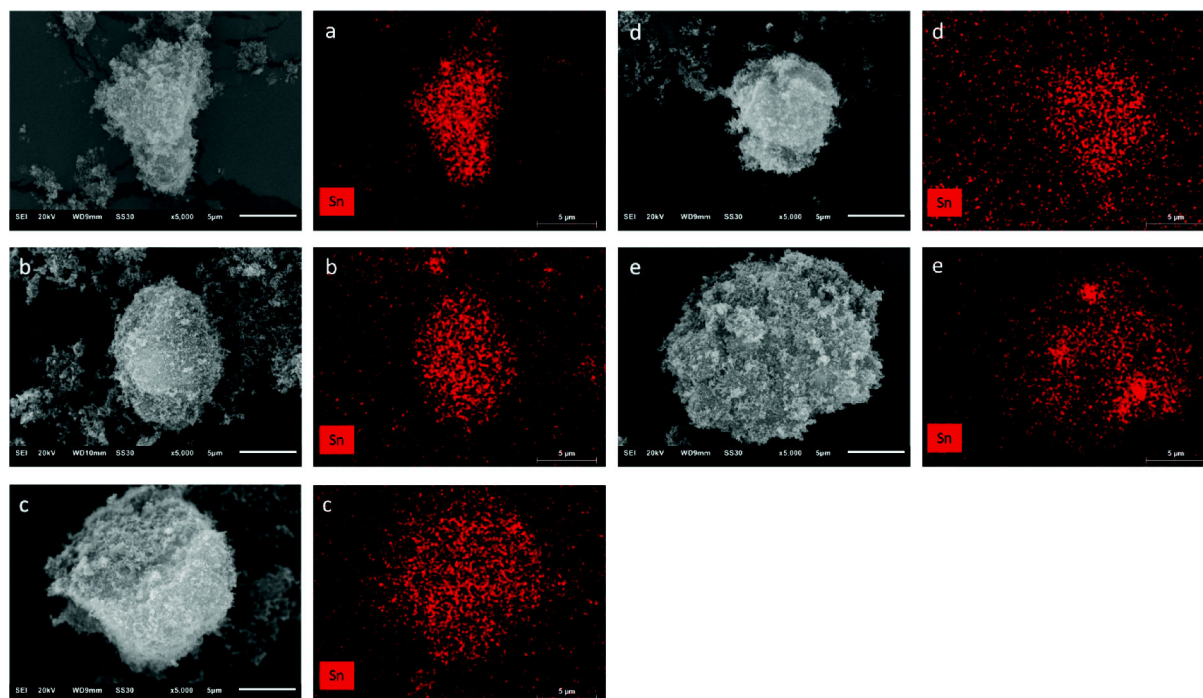


Fig. 3. SEM images and EDX elemental mappings of Sn (in red) for Sn/KB_{H₂O} (a), Sn/KB_{[BMIm][NTf₂]} (b), Sn/KB_{[BMIm][PF₆]} (c), Sn/KB_{[BMIm][BF₄]} (d) and Sn/KB_{[HO-EMIm][BF₄]} (e). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

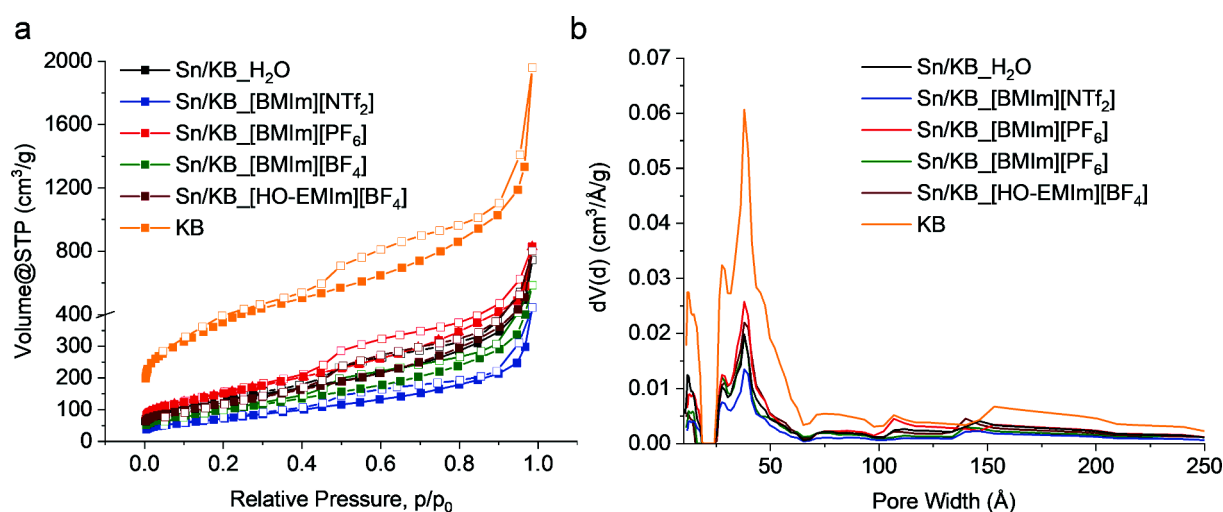


Fig. 4. Nitrogen sorption isotherms (a) (adsorption: filled boxes; desorption: empty boxes) and pore size distribution curves (b) of the Sn/KB materials.

The lower than expected surface areas and porosities of the Sn/KB composites may not be traced to residual IL, since the effect is also observed in Sn/KB_{H₂O}, but to pore-blocking and pore-filling by the formation of the Sn nanoparticles. Still some porosity remains in the composites which is essential for ion conductivity and mass transport during electrocatalysis [5].

3.2. Electrochemical properties

The electrocatalytic properties of the Sn/KB composites towards HER were measured twice, to ensure reproducibility, in a three-electrode setup in a 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte and was compared to commercial 20 wt% Pt/C. Fig. 5a shows the polarization curves of the synthesized Sn/KB materials and Pt/C. It can be seen that the polarization curves of the samples synthesized in [HO-EMIm][BF₄] and in water are

closest to the theoretical HER starting point at 0 V vs. RHE, while the polarization curves of Sn/KB_{[BMIm][PF₆]}, Sn/KB_{[BMIm][NTf₂]} and Sn/KB_{[BMIm][BF₄]} are increasingly shifted to more negative potentials. Fig. 5b gives a graphical presentation of the overpotentials at 10 mA cm⁻² taken from the polarization curves before and after stability test. At this current density Sn/KB_{H₂O} synthesized in water shows an overpotential of 137 mV vs. RHE while the samples which were synthesized in IL, require overpotentials above 200 mV to reach 10 mA cm⁻² (Table 2). For comparison, the 20 wt% Pt/C standard has an overpotential of 46 mV at 10 mA cm⁻², which is in accordance with the literature [9].

Tafel plots were made to evaluate the materials regarding reaction kinetics and the sensitivity of the current to a change in the applied potential (Fig. 5c). It should be noted that the kinetics of HER depend on the reaction path. Ideal catalysts should have low Tafel slopes besides

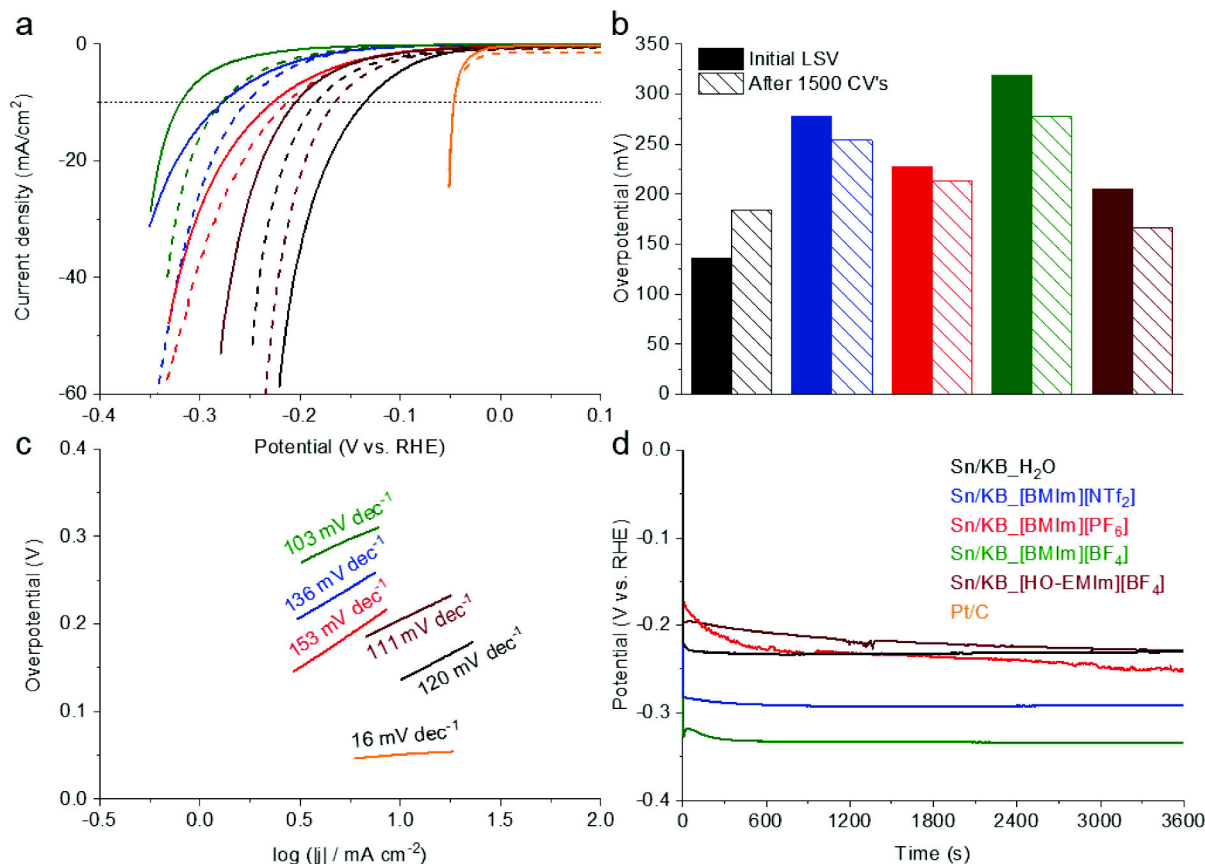


Fig. 5. HER polarization curves (a) (before stability test: solid lines; after stability test: dashed lines), overpotentials at 10 mA cm^{-2} (b), Tafel plots (c) and chronopotentiometry at 15 mA cm^{-2} (d) of the Sn/KB materials (Pt/C was not investigated by chronopotentiometry).

Table 2

Overpotentials at 10 mA cm^{-2} , Tafel slopes and estimated charge transfer resistances of the Sn/KB materials at -290 mV vs. RHE.

Sn/KB	Overpotential at 10 mA cm^{-2} (mV) ^a	Tafel slope (mV dec^{-1})	Charge transfer resistance (Ω) ^b	Overpotential after 1500 CVs at 10 mA cm^{-2} (mV)
H ₂ O	137	120	3.0	184
[BMIm][NTf ₂]	278	136	23.4	254
[BMIm][PF ₆]	228	153	11.5	213
[BMIm][BF ₄]	319	103	71.8	278
[HO-EMIm][BF ₄]	205	111	11.1	166

^a See Table S11 for further comparisons to other materials. ^b Evaluation by using a Voigt circuit model for data fitting.

low overpotentials [5]. As expected, the Pt/C standard shows a Tafel slope of only 16 mV dec^{-1} , which also indicates that the Tafel reaction $2 \text{ M-H}^* \rightleftharpoons 2 \text{ M} + \text{H}_2$ is the rate determining reaction [9]. The Tafel slopes of the Sn/KB materials are in a range of 103 to 153 mV dec^{-1} (Table 2) with the samples from the two BF₄ ILs Sn/KB_[BMIm][BF₄] and Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] having the lowest slopes (103 mV dec^{-1} and 111 mV dec^{-1} , respectively). The samples synthesized in the NTf₂ and PF₆ ILs gave the highest slopes with 136 mV dec^{-1} and 153 mV dec^{-1} . In general, the slopes for Sn/KB are relatively high in comparison to the measured overpotential and the Tafel slopes of other materials (Tab. S11). Due to these high slope values of $\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$, the Volmer reaction $\text{H}^+ + \text{M} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M-H}^*$ can be assumed as the rate determining

step for these materials in the acidic electrolyte [5].

For evaluating the electrochemical stability of the Sn/KB materials, durability tests with cyclic potentials sweeps (CV) were conducted. From Fig. 5b it can be seen that the sample synthesized in water shows an increase in the overpotential from 136 to 184 mV after 1500 cycles, corresponding to deactivation. The other samples exhibit an activation, that is lower overpotentials after the stability test. Pt/C remains unchanged. In particular the overpotential of Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] drops to 166 mV upon activation. Even after 1500 cycles the overpotentials of the other Sn/KB_IL samples stay above 200 mV (at 10 mA cm^{-2}). To check the stability at a constant current, chronopotentiometry at 15 mA cm^{-2} was carried out after 1500 CVs and shows stable potentials for 1 h at constant current (Fig. 5d). For Sn/KB_[BMIm][PF₆] and Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] a slightly decreasing performance can be observed while the other Sn/KB samples are stable. Another durability test of Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] confirms the good long-term performance during 16 h chronopotentiometry (Fig. S16).

Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was conducted before the stability test to evaluate the impedance of the materials at a defined alternating current (AC) potential. Fig. 6 shows the resulting Nyquist plots of the Sn/KB materials at a potential of -290 mV vs. RHE. From the shape of the semicircles it can be seen that the samples continue to follow the similar trend as in the previous electrochemical results. Sn/KB_{H₂O} shows the Nyquist plot with the smallest radius at this AC potential indicating the best performance in the series due to a low charge transfer resistance. To estimate specific values for the charge transfer resistances, a Voigt circuit model was fitted to the experimental data. The values confirm the above conclusions and give the lowest charge transfer resistance with 3.0Ω for Sn/KB_{H₂O} followed by Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] with 11.1Ω indicating a slower electron transfer (Table 2).

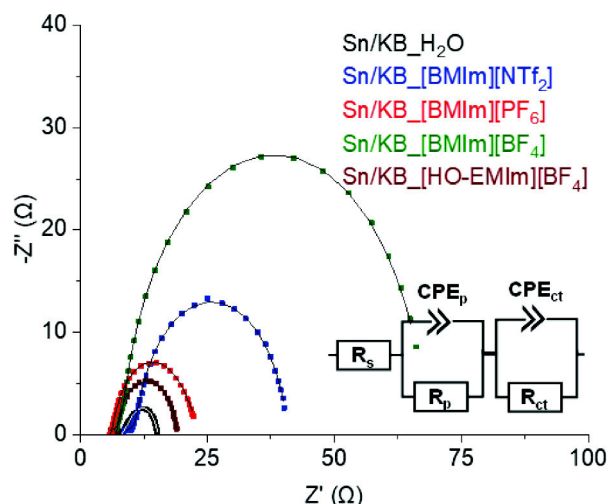


Fig. 6. Nyquist plot of Sn/KB materials at -290 mV vs. RHE. Data are fitted to a Voigt circuit model (solid lines) with resistance elements for the electrolyte R_s , electrode porosity R_p and charge transfer R_{ct} . Double-layer capacitance is represented by constant phase elements CPE [25,26].

4. Conclusion

Sn/KB composite materials were synthesized using imidazolium-based ILs or acidic water (hydrochloric acid) as solvents and were tested towards the HER. The formation of metallic Sn nanoparticles was confirmed by PXRD, TEM- and SEM-EDX as well as XPS. Larger Sn-NPs were observed when IL was used. Nitrogen sorption showed reduced BET surfaces and pore volumes except for the sample synthesized in [BMIm][PF₆] having a much lower Sn content. Sn/KB synthesized from hydrochloric acid, Sn/KB_{H₂O} showed the best performance with a low overpotential of 137 mV to reach 10 mA cm⁻², a Tafel slope of 120 mV dec⁻¹ and a low charge transfer resistance, while materials synthesized in ILs gave higher overpotentials. Yet, after the stability test the overpotential increased to 184 mV for Sn/KB_{H₂O}. To the contrary, a small activation is present in stability tests with the samples prepared in ILs. Thereby, the overpotential for Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] becomes lower (166 mV) than for Sn/KB_{H₂O} (184 mV) after the stability tests. Also, the other IL samples improved their overpotential after the stability test. A reason for these phenomena could be the strong interaction of IL with the surface of KB or the Sn-NPs. It can be assumed that IL remains on the surface of the particles reducing the initial electrocatalytic activity but preventing the NPs from aggregation. Partial removal of the IL during the time of the stability test then sets additional Sn surface free for the improved performance. Still, the interaction of a metal NP with IL is far from understood [18]. In contrast to other monometallic Sn-based materials, we obtained Sn particles with sizes on the nanoscale, embedded in or deposited on Ketjen Black, by a simple chemical reduction using NaBH₄ and different solvents, demonstrating remarkable performances towards HER.

Funding

This research was supported by a joint National Natural Science Foundation of China–Deutsche Forschungsgemeinschaft (NSFC-DFG) project (DFG JA466/39-1).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107243>.

References

- [1] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 365 (2007) 1043–1056, <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1965>.
- [2] N. Rambhujun, M.S. Salman, T. Wang, C. Prathana, P. Sapkota, M. Costalin, Q. Lai, K.-F. Aguey-Zinsou, *MRS Energy Sustain.* 7 (2020) 1–16, <https://doi.org/10.1557/mre.2020.3>.
- [3] J. Grotz, W. Korf, R. Lyons, *Int. J. Hydrog. Energy* 16 (1991) 691–693, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(91\)90193-M](https://doi.org/10.1016/0360-3199(91)90193-M).
- [4] S. Ravula, C. Zhang, J.B. Essner, J.D. Robertson, J. Lin, G.A. Baker, A.C.S. Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 8065–8074, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13578>.
- [5] M. Zeng, Y. Li, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 14942–14962, <https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>.
- [6] J. Ying, X.Y. Yang, G. Tian, C. Janiak, B.L. Su, *Nanoscale* 6 (2014) 13370–13382, <https://doi.org/10.1039/C4NR03225J>.
- [7] S. Gong, Y.-X. Zhang, Z. Niu, *ACS Catal.* 10 (2020) 10886–10904, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02587>.
- [8] Y. Xin, S. Li, Y. Qian, W. Zhu, H. Yuan, P. Jiang, R. Guo, L. Wang, *ACS Catal.* 10 (2020) 11280–11306, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03617>.
- [9] O. Ola, Y. Chen, K. Thummavichai, Y. Zhu, *Sustain. Energy Fuels* 4 (2020) 5223–5228, <https://doi.org/10.1039/D0SE00812E>.
- [10] N. Soulimi, D. Dambournet, C. Rizzi, J. Sirieix-Plénet, M. Duttine, A. Wattiaux, J. Swiatowska, O.J. Borkiewicz, H. Groult, L. Gaillon, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 10099–10106, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01850>.
- [11] J. Gu, F. Héroguel, J. Luterbacher, X. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 2943–2947, <https://doi.org/10.1002/anie.201713003>.
- [12] Y. Zhao, J. Liang, C. Wang, J. Ma, G.G. Wallace, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702524, <https://doi.org/10.1002/aenm.201702524>.
- [13] V. Velmurugan, U. Srinivasarao, R. Ramachandran, M. Saranya, A.N. Grace, *Mater. Res. Bull.* 84 (2016) 145–151, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.07.015>.
- [14] Y. Zhang, J. Zou, Z. He, Y. Zhao, X. Kang, Y. Zhao, Z. Miao, *J. Alloy. Compd.* 865 (2021), 158597, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158597>.
- [15] S.S. Shinde, A. Sami, D.-H. Kim, J.-H. Lee, *Chem. Commun.* 51 (2015) 15716–15719, <https://doi.org/10.1039/C5CC05644F>.
- [16] O. Azizi, M. Jafarian, F. Global, H. Heli, M. Mahjan, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 1755–1761, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.043>.
- [17] C. Janiak, *Zeitschrift für Naturforschung B* 68 (2013) 1059–1089, <https://doi.org/10.5560/znb.2013-3140>.
- [18] S. Wegner, C. Janiak, *Metal Nanoparticles*, in: *Ionic Liquids*, B. Kirchner, E. Perlt. (eds) *Ionic Liquids II. Topics in Current Chemistry Collections*, Springer Berlin Heidelberg, 2017, 153–184, https://doi.org/10.1007/978-3-319-89794-3_6.
- [19] B. Zhang, Y. Xue, A. Jiang, Z. Xue, Z. Li, J. Hao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 7217–7223, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00722>.
- [20] M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y.-X. Xiao, X.-Y. Yang, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 11934–11943, <https://doi.org/10.1039/C8TA12353E>.
- [21] A. Aupoix, B. Pégot, G. Vo-Thanh, *Tetrahedron* 66 (2010) 1352–1356, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.11.110>.
- [22] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, <https://doi.org/10.1002/9783527621194>.
- [23] Y. Okamoto, W. Carter, D. Hercules, *Appl. Spectrosc.* 33 (1979) 287–293, <https://doi.org/10.1366/0003702794925859>.
- [24] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [25] Z. Shi, Y. Wang, H. Lin, H. Zhang, M. Shen, S. Xie, Y. Zhang, Q. Gao, Y. Tang, *J. Mater. Chem. A* (2016) 6006–6013, <https://doi.org/10.1039/C6TA01900E>.
- [26] A.K. Ipadeola, K.I. Ozoemena, *RSC Adv.* 10 (2020) 17359–17368, <https://doi.org/10.1039/D0RA02307H>.

Supporting Information

Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction

Lars Rademacher¹, Thi Hai Yen Beglau¹, Özgür Karakas¹, Alex Spieß¹,
Dennis Woschko¹, Tobias Heinen¹, Juri Barthel² and Christoph Janiak^{*1,§}

¹Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany,

²Ernst Ruska-Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

Emails:

larad101@hhu.de, beglau@hhu.de, oekar103@uni-duesseldorf.de, alex.spiess@hhu.de,
dennis.woschko@hhu.de, heinent@uni-duesseldorf.de, ju.barthel@fz-juelich.de,
janiak@hhu.de

Characterization methods

^1H - and ^{13}C -NMR spectra were collected on a Bruker Avance III-300 or a Bruker Avance III-600 spectrometer. Ion chromatograms (IC) were recorded with a Dionex ICS 1100 ion chromatograph equipped with suppressed conductivity detection and with the analytical column IonPac AS 22 from Dionex (4 x 250 mm) plus the corresponding guard column AG 22 (4 x 50 mm). The suppressor (AERS 500, Dionex) was automatically regenerated with an external water module. The injection volume was 25 μL and the standard eluent of $4.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ was mixed with 30 vol.-% of acetonitrile. Coulometric Karl-Fischer titration was carried out with an ECH AQUA 40.00 Karl-Fischer titrator from Analytik Jena. The measurements were done by using the add-on headspace module, thermostated to 170 $^\circ\text{C}$, with dried sample container and crimp caps ($\varnothing = 20 \text{ mm}$, with PTFE septum).

Nitrogen sorption experiments were carried out with a Nova 4000e from Quantachrome. The subsequent evaluation was done with NovaWin 11.03 software. For determination of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas five adsorption points between $p/p_0 = 0.1 - 0.3$ were selected. The pore size distribution was determined by non-local density functional theory (NLDFT) calculations using the " N_2 at 77 K on carbon, slit pore, (NLDFT) equilibrium model".

Powder X-ray diffractograms (PXRD) were measured at ambient temperature on a Bruker D2-Phaser using a rotating flat sample silicon holder and $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$, 30 kV). All samples were measured between 5° and $100^\circ 2\theta$ for 30 min. Crystallite sizes were calculated using the Scherrer equation and the four strongest reflexes. From differences in the crystallite size derived from each of these four reflexes a variance was estimated for the crystallite size.

$$\varepsilon = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos(\theta)} \quad (1)$$

ε = Crystallite size

K = Scherrer factor, 1

λ = Wavelength

B = Half width of the reflex

θ = Diffraction angle

Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus, using Al-crucibles and a heating rate of 5 K min^{-1} under synthetic air atmosphere between 30 $^\circ\text{C}$ and 1000 $^\circ\text{C}$. The TGA studies have been used in this work as an auxiliary method to assess the Sn content, based on the formation of tin oxide.

Scanning electron microscopy (SEM) images were acquired on a JEOL JSM-6510 Advanced electron microscope (Jeol, Akishima, Japan) equipped with a LaB_6 cathode operating at 5 - 20 keV and an Xflash 410 (Bruker, Billerica, US) silicon drift detector.

Transmission electron microscopy (TEM) combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (TEM-EDX) was performed with a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage. Conventional TEM images were recorded with a Gatan UltraScan 1000P

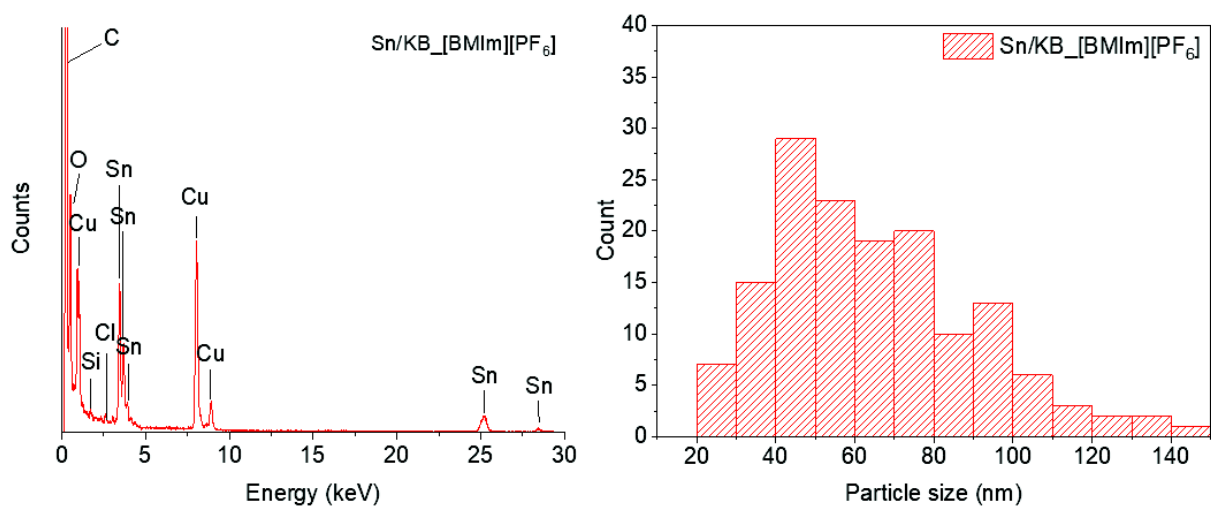
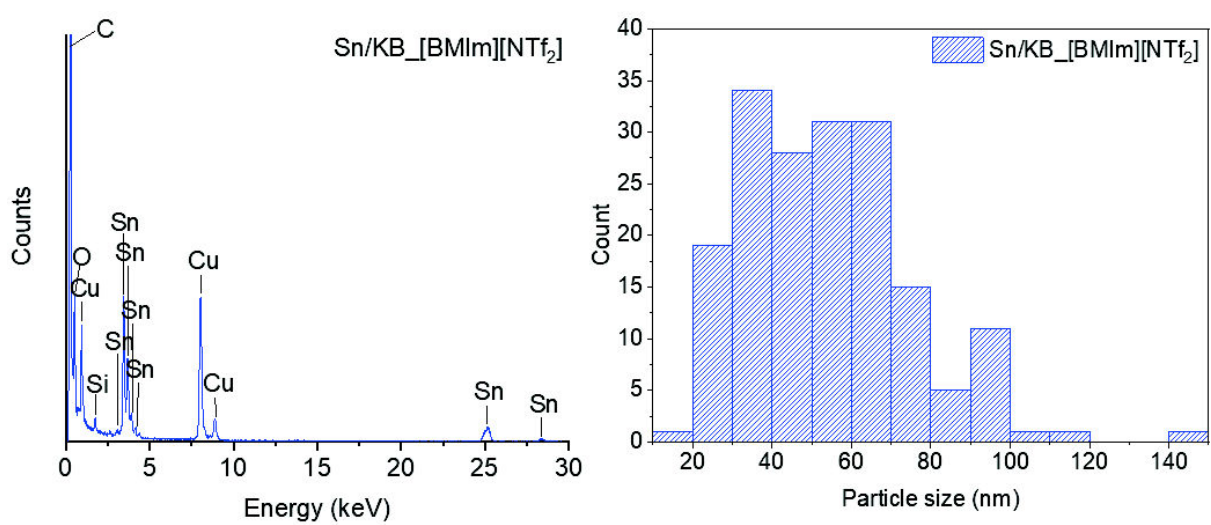
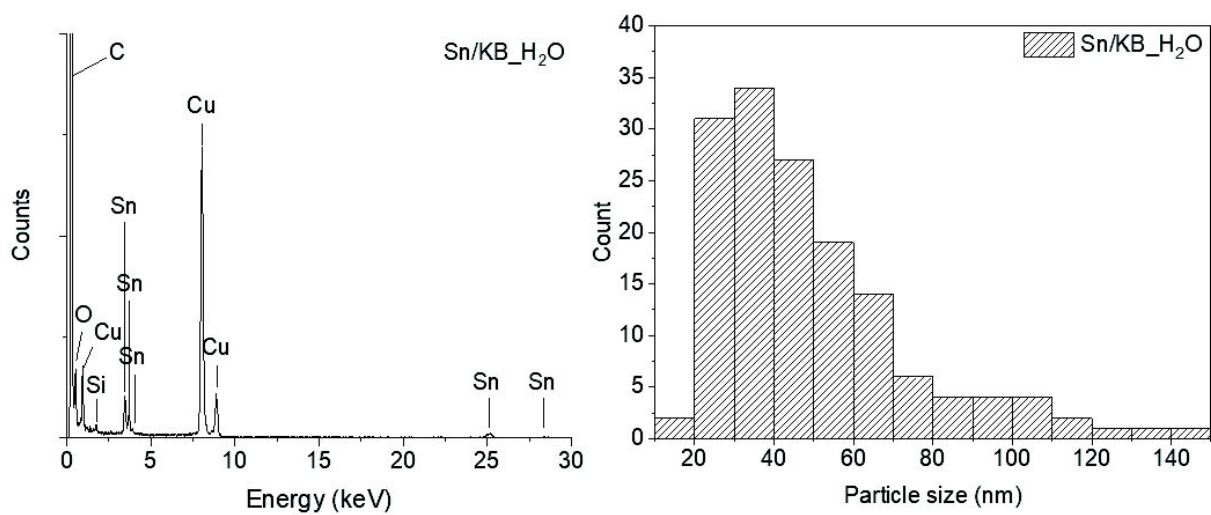
detector. TEM samples were prepared by drop-casting the diluted material on 200 μm carbon-coated copper grids. The size distribution was determined manually or with the aid of the Gatan Digital Micrograph software from at least 150 individual particles.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted at a ULVAC-PHI VersaProbe II microfocus spectrometer using an Al K α X-ray source operating with 1486.8 eV. The program Casa XPS, version 2.3.19PR1.0, was used to evaluate the spectra.

Further experimental data

Figure SI1 contains the TEM-EDX spectra of the synthesized Sn/KB composites which confirm the presence of Sn in the investigated particle clusters (see Fig. 2). Peaks corresponding to Cu result from the used sample holder. Occurring peaks which belong to Si can originate from used glassware. The particle size distribution is in good arrangement with calculated crystallite sizes (see Table 1). Most particles exceed diameters of >20 nm. Sn/KB_H₂O and Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] feature slightly narrower size distributions compared to the other ILs.

Figure SI2 shows the high-resolution TEM image of exemplary Sn particles in the Sn/KB_H₂O sample. Lattice fringes of the clustered nanocrystals exhibit a d-spacing of 0.29 nm, which agrees with the (200) plane of tetragonal Sn.



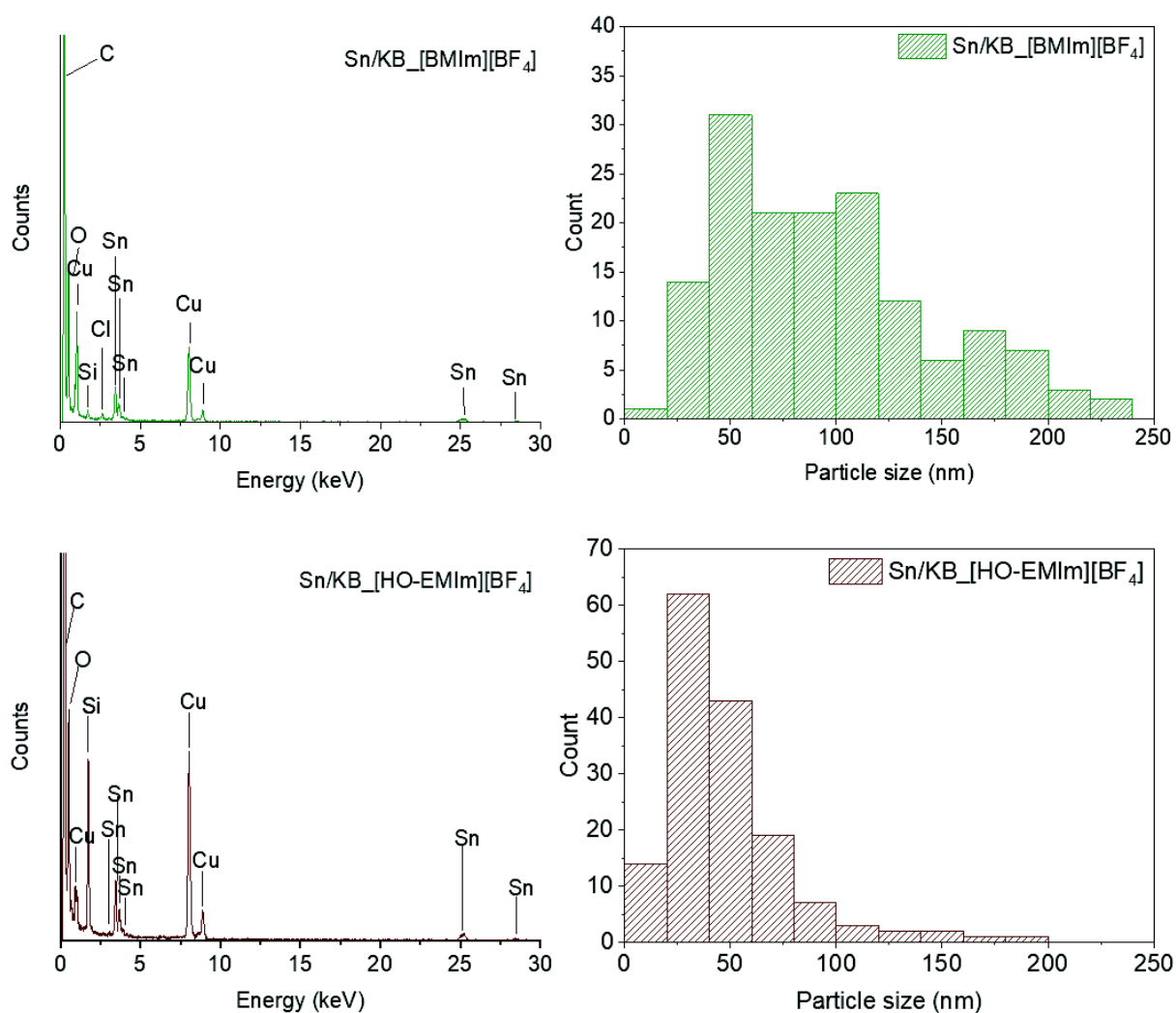


Fig. SI1: TEM-EDX spectra on the left and particle size distribution on the right for Sn/KB_H₂O, Sn/KB_[BMIm][NTf₂], Sn/KB_[BMIm][PF₆], Sn/KB_[BMIm][BF₄] and Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄].

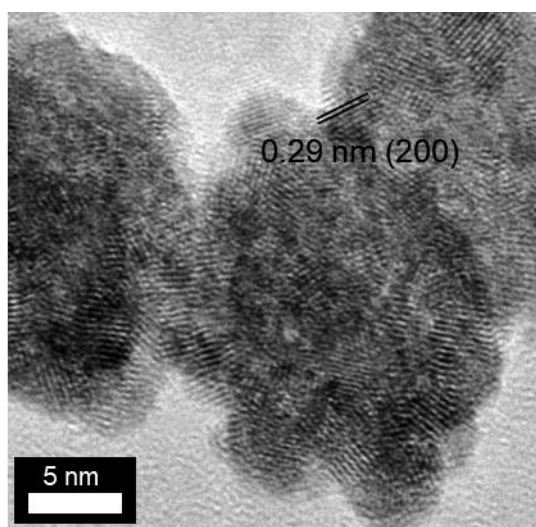
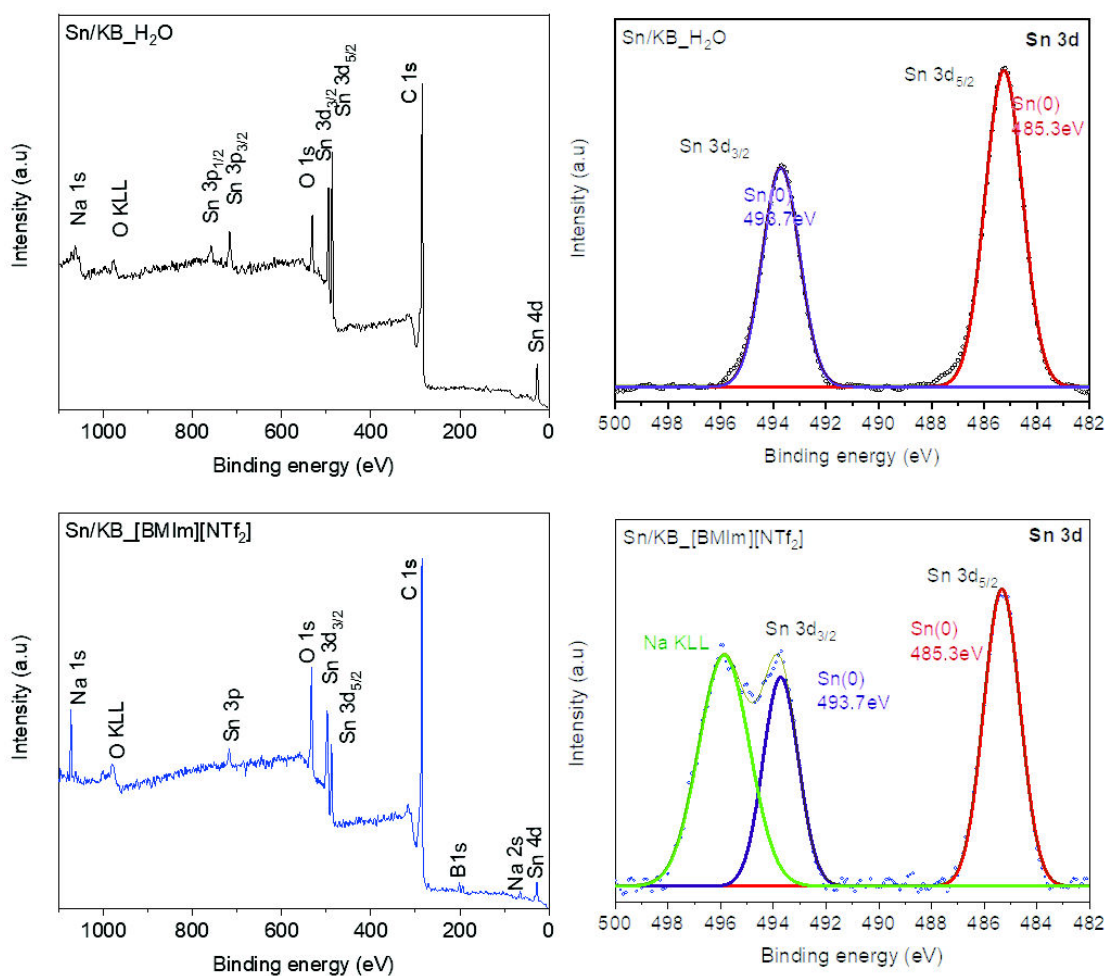


Fig. SI2: High resolution TEM image of Sn/KB_H₂O. The d-spacing of 0.29 nm agrees with the (200) plane of tetragonal Sn.

Figure SI3 summarizes XPS data from the prepared samples and contains information about their consumption and chemical states of the including elements. The survey and the Sn 3d spectra shows minor amounts of by-products due to the reduction agent and ionic liquid. For Sn/KB_H₂O the Na KLL peak is very small and consequently trivial. Furthermore, the Sn(0) species dominates the Sn 3d spectra showing peaks around 485.3 and 495.7 eV in good accordance with values in the literature.^{1,2} Consequently, even after several hours of stirring in solvent and handling at atmosphere no oxidation happened during preparation. Other states of Sn can't be observed. It should be noted that XPS only provides information about the surface without conclusion about the inner of the agglomerated particles.



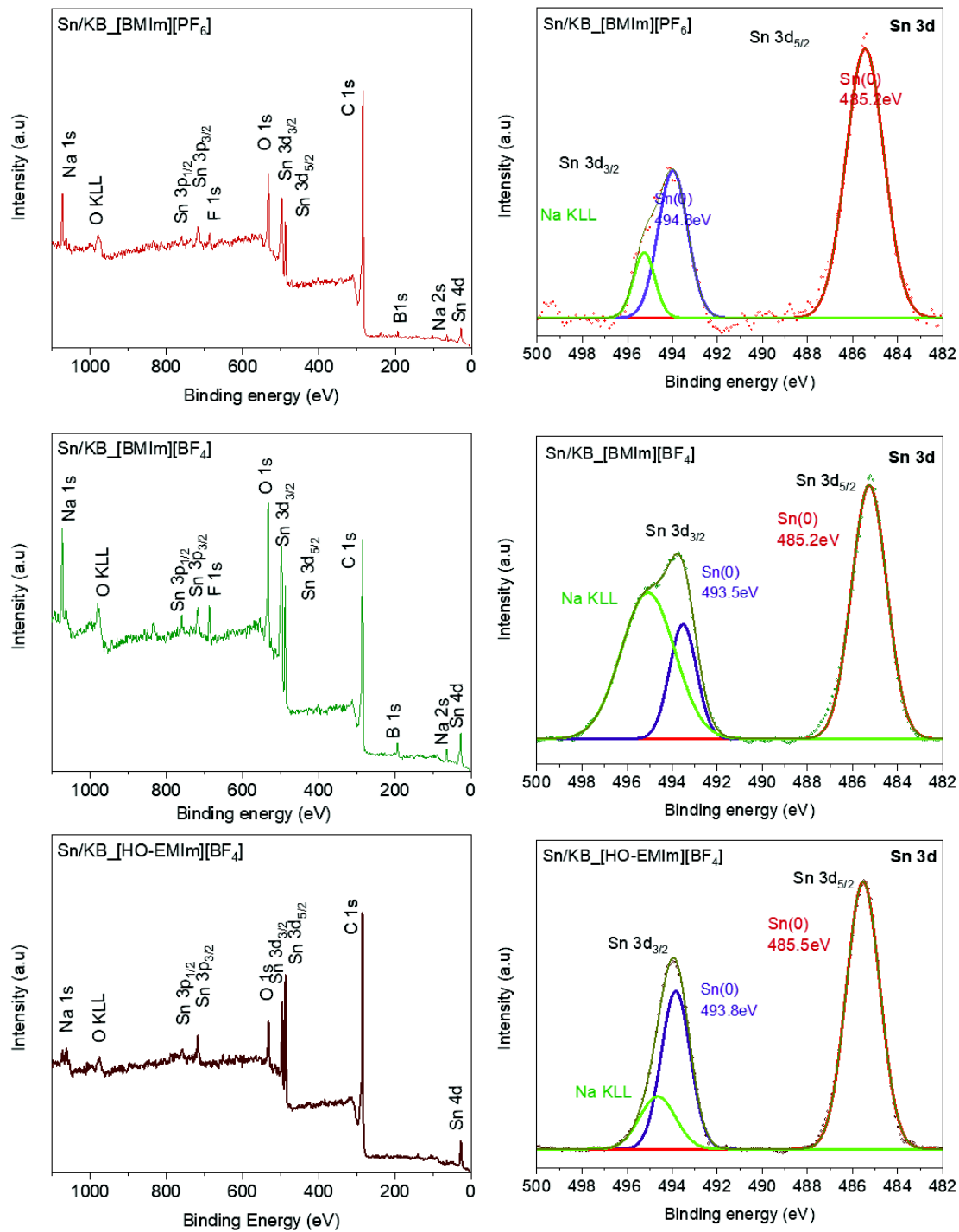


Fig. SI3: XPS survey spectra on the left and Sn 3d spectra on the right for Sn/KB_H₂O, Sn/KB_[BMIm][NTf₂], Sn/KB_[BMIm][PF₆], Sn/KB_[BMIm][BF₄] and Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄].

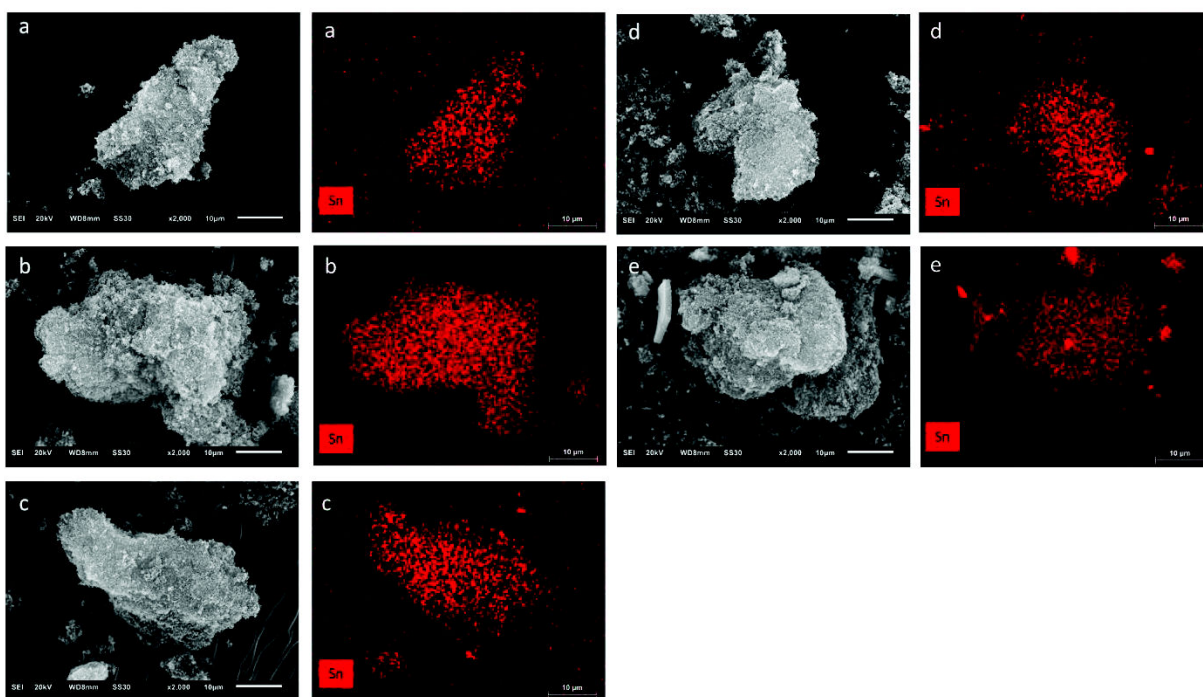


Fig. SI4: Additional SEM images of Sn/KB_H₂O (a), Sn/KB_[BMIm][NTf₂] (b), Sn/KB_[BMIm][PF₆] (c), Sn/KB_[BMIm][BF₄] (d) and Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] (e).

Thermogravimetric analysis (TGA) of the Sn/KB materials until 1000 °C under synthetic air atmosphere using a heating rate of 5 K/min shows the decomposition of the material starting at 400 °C in most samples.

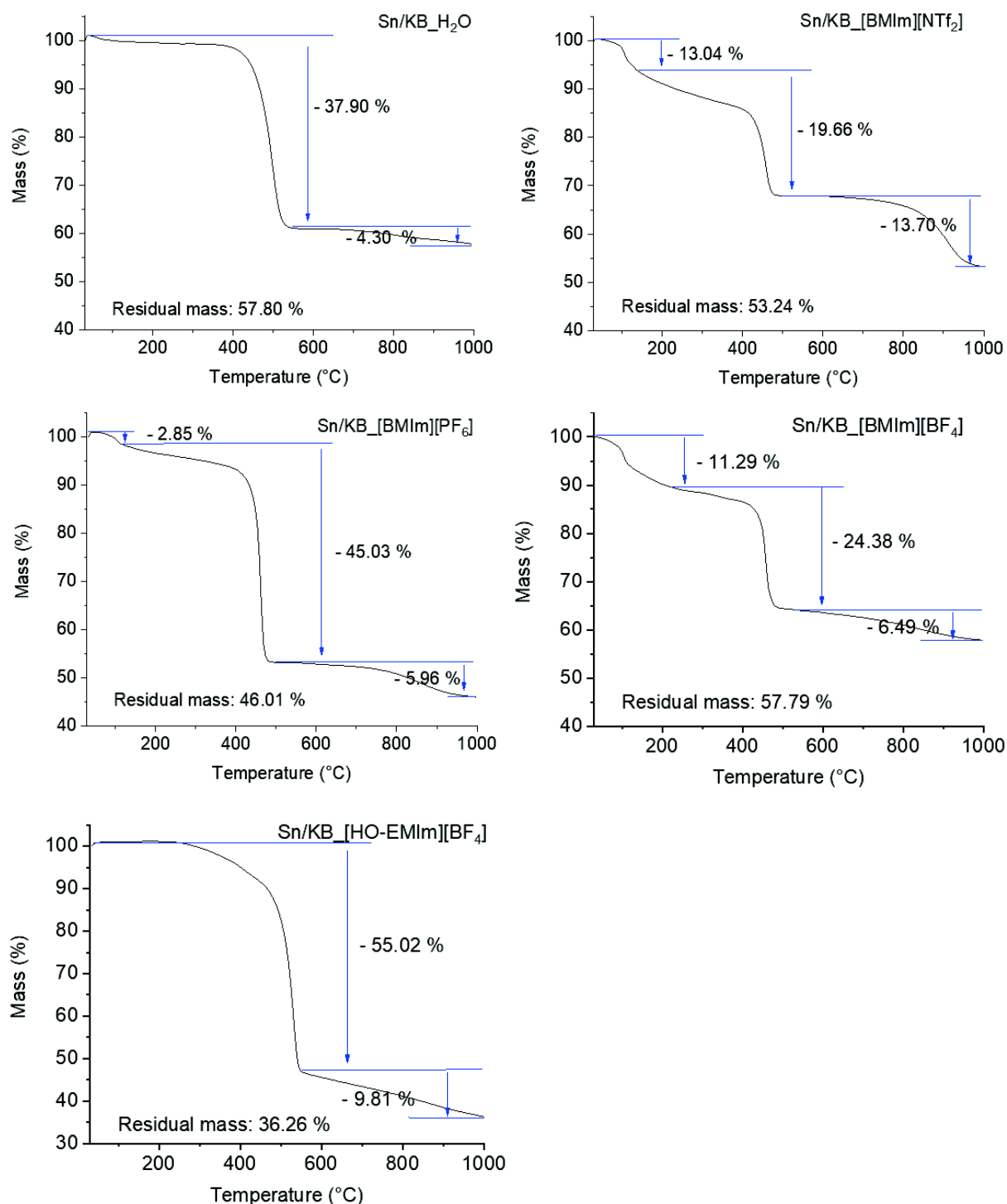


Fig. SI5: Thermogravimetric analysis of Sn/KB_H₂O, Sn/KB_[BMIm][NTf₂], Sn/KB_[BMIm][PF₆], Sn/KB_[BMIm][BF₄] and Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄].

Figure SI6 depicts the long-term chronopotentiogram of Sn/KB__{[HO-EMIm][BF₄]} at 15 mA cm⁻² during 16 h with a rotation of 1600 rpm (albeit without CV test). The sample shows an activation, comparable to results from the CV stability test.

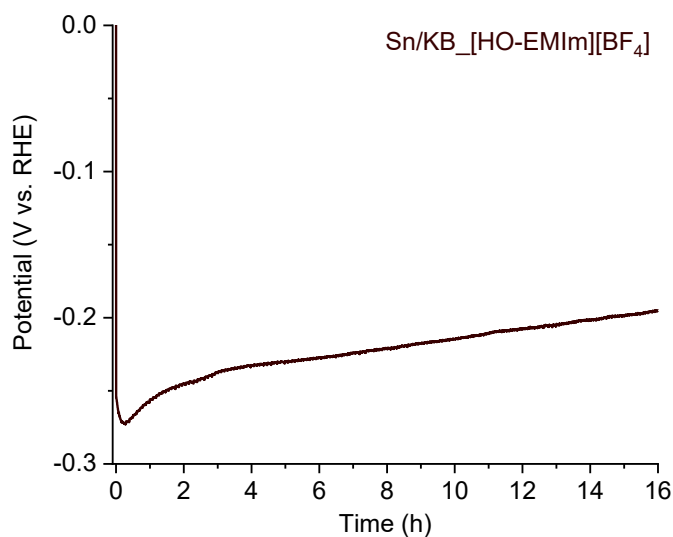


Fig. SI6: Chronopotentiometry using 15 mA cm⁻² for 16 h at Sn/KB__{[HO-EMIm][BF₄]}.

Table SI1: Comparison of materials towards HER.

Material	Synthesis	Electrolyte	Overpotential at 10 mA cm ⁻² (mV)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Lit.
Sn/KB	Chemical reduction in H ₂ O	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	137	120	This work
Sn/KB	Chemical reduction in ionic liquids	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	205-319	103-153	This work
Sn/C ^a	Chemical vapour deposition	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	260	53	2
SnS/N-rGr ^b	Solvothermal reaction in DMF+EG	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	125	38	3
Sn	Metallic bar	0.1 mol/L H ₂ SO ₄	-	126	4
SnS ₂ -MoS ₂	Hydrothermal reaction	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	240	65	5
Ru/CTF-1	Microwave reaction in [BMIm][NTf ₂]	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	58	37	6
Pt/CTF-1	Microwave reaction in [BMIm][NTf ₂]	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	111	88	6
MoP-KB	Phosphating by high temperature reduction	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	400 (at 151 mA cm ⁻²)	55	7
Mo ₂ C/KB	Carbonization by high temperature reduction	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	180	49	8

^a Sn nanospheres on graphitic carbon nitride ^b SnS on nitrogen reduced graphene

References

- 1 Y. Okamoto, W. Carter, D. Hercules, *Appl. Spectrosc.* **1979**, 33, 287-293.
<https://doi.org/10.1366%2F0003702794925859>
- 2 O. Ola, Y. Chen, K. Thummavichai, Y. Zhu, *Sustain. Energy Fuels* **2020**, 4, 5223-5228.
<https://doi.org/10.1039/D0SE00812E>
- 3 S. S. Shinde, A. Sami, D.-H. Kim, J.-H. Lee, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15716-15719.
<https://doi.org/10.1039/C5CC05644F>
- 4 O. Azizi, M. Jafarian, F. Global, H. Heli, M. Mahjan, *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, 32, 1755-1761.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.043>
- 5 S. Ravula, C. Zhang, J. B. Essner, J. D. Robertson, J. Lin, G. A. Baker, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 8065-8075. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13578>
- 6 M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y.-X. Xiao, X.-Y. Yang, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 11934-11943. <https://doi.org/10.1039/C8TA12353E>
- 7 D. Wang, Y. Shen, X. Zhang, Z. Wu, *J. Mat. Sci.* **2017**, 52, 3337-2242.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-0621-1>
- 8 D. Wang, J. Wang, X. Luo, Z. Wu, L. Ye, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6, 983-990.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03317>

3.2. Microwave-assisted synthesis of iridium oxide and palladium nanoparticles supported on a nitrogen-rich covalent triazine framework as superior electrocatalysts for the hydrogen evolution and oxygen reduction reaction

Lars Rademacher, Thi Hai Yen Beglau, Tobias Heinen, Juri Barthel, Christoph Janiak

Front. Chem. **2022**, 10, 945261.

DOI 10.3389/fchem.2022.945261, Referenz: [181]

(CC BY 4.0 Lizenzierung)

Kurzfassung:

Iridiumoxid ($\text{IrO}_x\text{-NP}$) und Palladium Nanopartikel (Pd-NP) wurden auf einem 2,6-Dicyanopyridin-basierten kovalenten Triazin-Netzwerk immobilisiert mit einer energiesparenden und nachhaltigen mikrowellenunterstützten thermischen Zersetzungsreaktion in Propylencarbonat und in der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigen gleichmäßig verteilte NP mit Größen von 2 bis 13 nm, welche auf den CTF-Partikeln stabilisiert sind. Metallanteile zwischen 10 und 41 Gew.% wurden mit Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Stickstoffsorptionsmessungen von den metallbeladenen CTFs ergaben Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Oberflächen zwischen 904 und 1353 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Die Composite zeigen eine hervorragende Leistung hinsichtlich der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) mit niedrigen Überspannungen von 47 bis 325 mV und hinsichtlich der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) mit hohen Halb-Wellen-Potentialen zwischen 810 und 872 mV. Insbesondere die IrO_x -Proben zeigen hohe Leistungen bei der HER, während die Pd-Proben eine bessere Leistung bei der ORR zeigen. Bei beiden Reaktionen können die Elektrokatalysatoren mit der hohen Leistung von Pt/C konkurrieren. Exemplarische Voltammetrie-Stabilitätstests mit 1000 Zyklen und anschließender TEM-Analyse zeigen eine gute Langzeitstabilität der Materialien. Die Ergebnisse zeigen die vielversprechenden Synergieeffekte von NP-dekorierten CTF-Materialien, die eine hohe elektrokatalytische Aktivität und Stabilität bewirken.

Anteile an der Publikation:

- Eigenständige Planung des Forschungsvorhabens und Durchführung der Literaturrecherche.
- Eigenständige Synthese und Charakterisierung der IL [BMIm][NTf₂], der kovalenten Triazin-Netzwerke sowie der mit Ir- und Pd-NP beladenen kovalenten Triazin-Netzwerke.
- Eigenständige Durchführung der TEM-, TEM-EDX-Messungen mit der Unterstützung von Herrn Juri Barthel.
- Durchführung der REM-, REM-EDX- sowie XPS-Messungen durch Frau Thi Hai Yen Beglau. Die Auswertung der XPS-Messungen erfolgte selbstständig.
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Tobias Heinen.
- Selbstständige Auswertung von allen Rohdaten und Ergebnissen.
- Eigenständige Anfertigung des Manuskripts und aller enthaltenden Figuren, Graphen und Tabellen.
- Überarbeitung des Manuskripts mit den Kommentaren aller Co-Autoren.
- Überarbeitung des Manuskripts mit Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak nach der Revision.
- Einreichung der Publikation beim internationalen Journal „*Frontiers in Chemistry*“ mit Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.



OPEN ACCESS

EDITED BY

Baiqing Yuan,
Ludong University, China

REVIEWED BY

Jiahuan Luo,
Anyang Institute of Technology, China
Yanyan Liu,
Chinese Academy of Forestry, China

*CORRESPONDENCE

Christoph Janiak,
janiak@uni-duesseldorf.de

SPECIALTY SECTION

This article was submitted to
Electrochemistry,
a section of the journal
Frontiers in Chemistry

RECEIVED 16 May 2022

ACCEPTED 27 June 2022

PUBLISHED 26 July 2022

CITATION

Rademacher L, Beglau THY, Heinen T,
Barthel J and Janiak C (2022),
Microwave-assisted synthesis of iridium
oxide and palladium nanoparticles
supported on a nitrogen-rich covalent
triazine framework as superior
electrocatalysts for the hydrogen
evolution and oxygen
reduction reaction.
Front. Chem. 10:945261.
doi: 10.3389/fchem.2022.945261

COPYRIGHT

© 2022 Rademacher, Beglau, Heinen,
Barthel and Janiak. This is an open-
access article distributed under the
terms of the [Creative Commons
Attribution License \(CC BY\)](#). The use,
distribution or reproduction in other
forums is permitted, provided the
original author(s) and the copyright
owner(s) are credited and that the
original publication in this journal is
cited, in accordance with accepted
academic practice. No use, distribution
or reproduction is permitted which does
not comply with these terms.

Microwave-assisted synthesis of iridium oxide and palladium nanoparticles supported on a nitrogen-rich covalent triazine framework as superior electrocatalysts for the hydrogen evolution and oxygen reduction reaction

Lars Rademacher¹, Thi Hai Yen Beglau¹, Tobias Heinen¹,
Juri Barthel² and Christoph Janiak^{1*}

¹Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, Germany, ²Ernst Ruska-Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany

Iridium oxide (IrO_x-NP) and palladium nanoparticles (Pd-NP) were supported on a 2,6-dicyanopyridine-based covalent-triazine framework (DCP-CTF) by energy-saving and sustainable microwave-assisted thermal decomposition reactions in propylene carbonate and in the ionic liquid [BMIm][NTf₂]. Transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirm well-distributed NPs with sizes from 2 to 13 nm stabilized on the CTF particles. Metal contents between 10 and 41 wt% were determined by flame atomic absorption spectroscopy (AAS). Nitrogen sorption measurements of the metal-loaded CTFs revealed Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas between 904 and 1353 m² g⁻¹. The composites show superior performance toward the hydrogen evolution reaction (HER) with low overpotentials from 47 to 325 mV and toward the oxygen reduction reaction (ORR) with high half-wave potentials between 810 and 872 mV. IrO_x samples in particular show high performances toward HER while the Pd samples show better performance toward ORR. In both reactions, electrocatalysts can compete with the high performance of Pt/C. Exemplary cyclic voltammetry durability tests with 1000 cycles and subsequent TEM analyses show good long-term stability of the materials. The results demonstrate the promising synergistic effects of NP-decorated CTF materials, resulting in a high electrocatalytic activity and stability.

KEYWORDS

iridium oxide, palladium, nanoparticles, ionic liquid, propylene carbonate, covalent triazine framework, hydrogen evolution reaction, oxygen reduction reaction

1 Introduction

The hydrogen evolution reaction (HER) and the oxygen reduction reaction (ORR) are crucial processes for achieving a sustainable and CO₂-free energy supply in many industrial sectors (Gretz et al., 1991; Shao et al., 2016; Dubouis and Grimaud, 2019; Zhu et al., 2020; Dong et al., 2021; Rahman et al., 2021). Many studies have focused on noble metal-based electrocatalysts, mainly platinum, due to their superior electrocatalytic activity toward both reactions (Zheng et al., 2014; Liu et al., 2017). Due to the high costs of noble metals, their nanoparticulate state is an area of active research. Nanoparticles (NPs) provide a high surface-to-volume ratio so that the mass-based catalytic properties improve through the high fraction of surface atoms (Janiak, 2013; Wang et al., 2018; Zeng and Li, 2015; Jeevanandam et al., 2018).

However, the thermodynamically favored agglomeration of NPs requires the use of molecular stabilizers. One extensively studied class of NP stabilizers is ionic liquids (ILs). ILs consist of weakly coordinating ions that prevent the agglomeration of metal nanoparticles (M-NP) by electrostatic and steric interactions, also known as electrostatic interactions (Janiak, 2013; Fredlake et al., 2004; Wegner and Janiak, 2017). Alternatively, propylene carbonate (PC) also functions as a stabilizing agent in the synthesis of M-NPs (Vollmer et al., 2012; Esteban et al., 2015a; Siebels et al., 2018). PC is of interest due to its low toxicity and high sustainability contrary to other organic solvents, giving PC the designation as a *green* solvent (Schäffner et al., 2009; Alder et al., 2016; Millán et al., 2020). Furthermore, both ILs and PC have negligible vapor pressure and are highly dipolar (Schütte et al., 2014). These combined properties are essential factors for an efficient, additive-free, and safe synthesis of metal NP by a fast microwave-induced synthesis, potentially superior to other NP preparation methods using conventional heating or further additives (Bilecka and Niederberger, 2010; Marquardt et al., 2011; Vollmer et al., 2012; Siebels et al., 2018).

In addition, carbon materials with high porosity and electrical conductivity are often used as stabilizing support for M-NPs (Liu Y. et al., 2019; Woitassek et al., 2022). Covalent triazine frameworks (CTFs) can be considered nitrogen-containing carbonaceous materials when derived from ionothermal synthesis where the ordered network of aromatic triazine rings represents only an idealized structure. Ionothermally-synthesized CTFs combine high porosity and surface area with good thermal and chemical stability, due to the strong covalent C-C and C-N bonds, as well as a high electrical conductivity of its extensively electronic structure. Therefore, CTFs are interesting carbon materials in electrocatalytic reactions, such as the HER and the ORR (Zhang et al., 2016; Tao et al., 2019; Zhang and Jin, 2019; Kamiya, 2020). The nitrogen content of CTFs enables them to

act as catalysts by providing a high number of catalytic active sites, crucial for the performance of carbon electrocatalysts (Liu M. et al., 2019; Gunasekar and Yoon, 2020; Liu et al., 2020). Sönmez et al. tested several CTFs toward ORR with half-wave potentials starting at 680 mV (Sönmez et al., 2021). Jena et al. prepared a binaphthol-based CTF showing a half-wave potential of 737 mV toward ORR and an overpotential of 310 mV toward HER (Jena et al., 2020). Both studies can show that the electrocatalytic performance strongly depended on the quantity and configuration of nitrogen species acting as active sites. Synergistic effects between the nitrogen species are also discussed (Ning et al., 2019). In this regard, CTFs form a group of materials with adjustable properties (Tao et al., 2019). Doping with metals generates composites with improved electrocatalytic properties compared to bare materials. The strong nitrogen-metal interactions stabilize anchored M-NPs maintaining their high surface-to-volume ratio and allowing electronic interaction between the orbitals of the NP and the CTF support, promoting the overall activity of the electrocatalyst (Li and Antonietti, 2013; Yi et al., 2021). Siebels et al. stabilized rhodium and platinum NPs on a 1,4-dicyanobenzene-based CTF (CTF-1) and achieved overpotentials of 58 and 111 mV toward HER (Siebels et al., 2019). Öztürk et al. synthesized nickel NPs supported on CTF-1 demonstrating good ORR performances with half-wave potentials starting at 775 mV (Öztürk et al., 2020). Qiao et al. prepared molybdenum sulfide NP on CTF-1 achieving HER overpotentials starting at 93 mV (Qiao et al., 2019).

2,6-Dicyanopyridine-based CTFs (DCP-CTFs), provide an additional heteroatom with an unshared electron pair through the pyridine nitrogen atom, as a coordination site for M-NPs apart from the nitrogen atoms in the triazine ring. Zhang et al. tested different metal ions and clusters on DCP-CTF toward HER, with overpotentials starting at 46 mV for Pt containing DCP-CTF and 71 mV for Pd clusters (Zhang et al., 2021). Iwase et al. synthesized a copper-decorated DCP-CTF/Ketjen Black composite, showing a half-wave potential of 810 mV (Iwase et al., 2015). A similar approach was used by Zhou et al. with cobalt, reaching 830 mV (Zhou et al., 2021). To the best of our knowledge, the use of iridium or palladium compounds supported on CTFs toward HER and ORR is rarely researched. Although both metals are close in their electrocatalytic properties to platinum in terms of ORR and HER and provide comparable high performances (Shao et al., 2016; Sarkar and Peter, 2018; Chen et al., 2019; Zhu et al., 2020).

In this study, we present palladium and iridium oxide NPs supported on DCP-CTF, synthesized by microwave-assisted thermal decomposition reactions of metal precursors in the presence of the IL [BMIm][NTf₂] and PC, and illustrate their high electrocatalytic activity toward HER and ORR.

1.1 Materials

2,6-Dicyanopyridine, DCP (2,6-pyridinedicarbonitrile, purity 97%) was obtained from Sigma Aldrich, anhydrous zinc chloride, ZnCl_2 (98%) from Alfa Aesar, tetrairidium dodecacarbonyl, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (98%) from Alfa Aesar and palladium acetylacetonate, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (99%) from abcr. Propylene carbonate (PC) (99.7%) was received from Carl Roth and dried under a high vacuum ($<10^{-6}$ mbar) for 16 h before use. For the synthesis of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$, 1-chlorobutane ($>99\%$) from Alfa Aesar and N-methylimidazole ($>99\%$) from Tokyo Chemical Industries were converted in a microwave reaction to $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ (Aupoix et al., 2010). Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiNTf_2 , from Fluorochem was subsequently used in an ion exchange reaction yielding the IL (Wasserscheid and Welton, 2007). Impurities were removed with active carbon and by washing with water. Afterward, the IL was dried under a high vacuum ($<10^{-6}$ mbar) for 16 h. The purity was confirmed with ^1H -/ ^{13}C -NMR and anion chromatography to over 98%. The water content was determined twice by Karl-Fisher titration to less than 10 ppm for $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ and for PC, less than 1000 ppm. Graphitized carbon containing 20 wt% platinum (Pt^{20}/C) was obtained from Sigma Aldrich for electrochemical performance comparison.

1.2 Methods

Powder X-ray diffractograms (PXRD) were measured on a Bruker D2-Phaser using a rotating flat silicon sample holder and Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$, 30 kV). The averaged crystallite sizes ε were calculated by using the Scherrer equation (Eq. 1) with a Scherrer factor $K = 1$ and selected reflexes at diffraction angles θ having half widths B . A variance was estimated from the differences in the crystallite sizes from different θ angles.

$$\varepsilon = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos(\theta)} \quad (1)$$

^1H - and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Bruker Advance III-600 spectrometer using the residual proton solvent signal in acetonitrile- d_3 versus TMS as reference ($\delta = 1.94$ ppm in ^1H , $\delta = 1.32$ ppm in ^{13}C NMR).

Ion chromatograms (IC) for $[\text{BMImNTf}_2]$ were collected with an ICS 1100 ion chromatograph equipped with an IonPac AS 22 analytical column (4×250 mm) and an AG 22 guard column (4×50 mm) from Dionex. The AERS 500 suppressor was regenerated with water. The injection volume was 25 μL and as eluent a mixture of 4.5 mmol L^{-1} sodium carbonate and 1.0 mmol L^{-1} sodium hydrogen carbonate with 30 vol% of acetonitrile has been used.

Coulometric Karl-Fischer titration for the water content in $[\text{BMImNTf}_2]$ and PC was conducted with an ECH AQUA 40.00 titrator from Analytik Jena. The measurements were performed with the headspace module, heated to 170°C , and sample containers sealed with crimp caps.

Nitrogen sorption experiments were carried out with a Nova 4000e from Quantachrome. The data were evaluated with the NovaWin 11.03 software. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas were determined by selecting five adsorption points in the relative pressure range p/p_0 of 0.05–0.3. The distribution of pore sizes was determined by non-local density functional theory (NLDFT) based on the " N_2 at 77 K on carbon, slit pore (NLDFT) equilibrium model". Theoretical (expected) surface areas $S(\text{BET})_{\text{calc}}$. For the NP@CTF composites were calculated by Eq. 2.

$$\begin{aligned} S(\text{BET})_{\text{calc}} &= \frac{\text{wt\% of CTF}}{100} \times S(\text{BET, CTF}) \\ &= \frac{100 - \text{wt\% of M}}{100} \times S(\text{BET, CTF}) \quad (2) \end{aligned}$$

Thermogravimetric analysis (TGA) of the CTFs was performed with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus operated from 30 to 1000°C with synthetic air atmosphere, using a heating rate of 5 K min^{-1} and aluminum oxide crucibles as samples holders. Elemental (CNH) analyses of the CTFs were done with a Vario MICRO cube from Elementar Analysentechnik. Flame atomic absorption spectroscopy (AAS) for the Pd and Ir analysis was measured on a PinAAcle 900T from Perkin-Elmer. Samples for AAS were obtained by complete decomposition of defined amounts (~ 3 mg) in 20 ml boiling aqua regia to which 20 ml of concentrated hydrochloric acid (HCl) was subsequently added. The reduced-volume solution was diluted with 20 ml semi-concentrated HCl, filtered, and transferred into a graduated flask. Ir samples were additionally treated with 2000 mg L^{-1} lanthanum using lanthanum (III) nitrate.

Scanning electron microscopy (SEM) images in combination with elemental mapping by energy-dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX) were acquired on a JEOL JSM-6510 advanced electron microscope operating with a LaB_6 cathode at 5–20 keV and Xflash 410 silicon drift detector from Bruker. Before measurements, samples were coated with gold (Au) by sputter deposition using a Jeol JFC 1200 fine coater.

Transmission electron microscopy (TEM) was conducted with an FEI Tecnai G2 F20 electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage. TEM images were recorded with a Gatan UltraScan 1000P detector and TEM-EDX spectra with an EDAX detector system. TEM samples were prepared by diluting small amounts of material in acetonitrile and subsequently depositing the suspension on a 200 μm carbon-coated copper grid. The average size and size distribution from 300 individual particles was determined manually with the Gatan Digital Micrograph software. Diffraction images were calibrated with

Debye–Scherrer patterns recorded from a gold reference sample (Luysberg et al., 2016).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed at a ULVAC-PHI VersaProbe II microfocus spectrometer equipped with an Al K α X-ray source operating with 1486.8 eV. The C1s signal at 284.4 eV was taken as the reference for the binding energy scale. The evaluation of the spectra was done with the Casa XPS software, version 2.3.19PR1.0.

1.3 Synthesis of DCP-CTF600 and DCP-CTF750

The synthesis of covalent triazine frameworks from the monomer 2,6-pyridinedicarbonitrile was carried out as described in the literature (Artz et al., 2015; Tuci et al., 2017). Under inert (Ar) conditions anhydrous ZnCl₂ (1.576 g, 11.6 mmol; 5 eq.) and 2,6-pyridinedicarbonitrile (0.300 g, 2.3 mmol, 1 eq.) were mixed and filled into a quartz glass ampoule. The ampoule was evacuated for at least 4 h, sealed, and thermally treated in a tube oven by different temperature programs. In the first step the material was heated for 10 h at 400°C (Tuci et al., 2017; Siebels et al., 2019; Öztürk et al., 2020). Subsequently, the ampoules were heated for 10 h at 600°C or 750°C. Afterward, the ampoule was opened and the black product was ground in a mortar and stirred in 100 ml millipore water for 5 days. The mixture was filtered and the collected black product was stirred in 2 mol L⁻¹ HCl for 1 day. The washing procedure was continued with millipore water (3 × 75 ml), tetrahydrofuran (3 × 75 ml) and acetone (3 × 75 ml). The samples were dried under a high vacuum (<10⁻⁶ mbar) for 16 h, stored under an inert atmosphere (Ar) and designated according to the applied maximum temperature as DCP-CTF600 or DCP-CTF750.

1.4 Synthesis of Pd- and IrO_x@CTF

Pd(acac)₂ (28.6 mg, 94 μmol or 57.2 mg, 188 μmol) and 20 mg of DCP-CTF600/750 were dispersed in 2 g of [BMIm][NTf₂] for 1 h in a microwave vial under inert conditions (Ar). Similarly, Ir₄(CO)₁₂ (14.4 mg, 52 μmol or 28.8 mg, 104 μmol) and 20 mg DCP-CTF were dispersed in 2 g of PC. The amount of the metal precursor was set to yield 33 or 50 wt% metal NPs in the composite. The mixtures were placed in a CEM Discover microwave and irradiated at 250°C with a power of 100 W for 20 min (Pd-NP) or 3 × 10 min (IrO_x-NP) respectively. The resulting products were washed with 4 ml acetonitrile and centrifuged four times. Afterward, the dark products were dried under vacuum for 5 h. The samples were designated as Pd^{XX}@CTF600/750^{IL} or IrO_x^{XX}@CTF600/750^{PC}. The weight percentage (wt%) of metal in the composite was determined by AAS and is represented as superscript XX to the metal component.

1.5 Electrochemical measurements

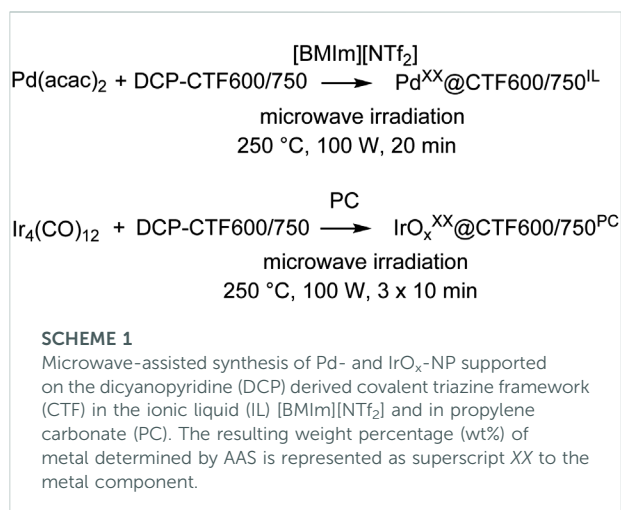
Electrocatalytic measurements were conducted on an Interface 1010E potentiostat from Gamry Instruments. An RRDE-3A station from ALS Japan, a platinum counter electrode, and a glassy carbon (GC) electrode (5 mm diameter) were used for the three-electrode setup. The catalyst ink was prepared by dispersing 2.50 mg of the catalyst with 10 μl Nafion solution in 0.50 ml ethanol and subsequent sonication, resulting in a catalyst loading of 0.255 mg cm⁻². For testing the samples toward HER, a nitrogen saturated 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution served as electrolyte and an Ag/AgCl reference electrode (stored in 3.5 mol L⁻¹ KCl solution) was used. Potentials were related to the reversible hydrogen electrode (RHE) afterward. Measurements were performed at different potentials from 100 to -600 mV vs RHE with scan rates of 10 mV s⁻¹ and, for stability tests, 100 mV s⁻¹. Bubble formation at the GC surface was suppressed by using a rotation rate of 3600 rpm. The samples were activated with several cyclic voltammetry (CV) sweeps prior to the electrochemical measurements. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed at -290 and -100 mV vs RHE in a frequency range from 1 to 100 kHz. For ORR experiments, a 1 mol L⁻¹ O₂-saturated potassium hydroxide electrolyte, a reversible hydrogen electrode from Gaskatel and a potential window from 1100 to 200 mV vs RHE was used instead. The rotation of the GC electrode was set to 1600 rpm. EIS was performed at 900 or 930 mV vs RHE in a frequency range from 1 to 100 kHz. All samples were measured twice to ensure reproducibility. Polarization curves were corrected by iR compensation.

2 Results and discussion

2.1 Characterization of DCP-CTF600 and DCP-CTF750

The monomer 2,6-dicyanopyridine (DCP) provides a comparatively high nitrogen content in the resulting CTF which is seen as crucial for good catalytic and NP stabilizing properties. We have synthesized DCP-CTF according to the literature by a fast ionothermal (ZnCl₂) method using two different reaction temperatures (600 and 750°C; for further details see supporting information file (Kuhn et al., 2008; Artz et al., 2015; Tuci et al., 2017; Liu Y. et al., 2019).

The powder X-ray diffraction measurements of DCP-CTF600 and DCP-CTF750 illustrate the lack of crystallinity which is typical for CTFs synthesized by the ionothermal method at high temperatures due to the absence of a long-range order (Supplementary Figure S11). The CHN elemental analysis yields the expected reduced nitrogen content which agrees with literature data (Supplementary Table S11). Common to the ionothermal synthesis route, the obtained



CTFs contain less nitrogen compared to the ideal structure due to partial decomposition with nitrogen loss (Kuhn et al., 2008; Siebels et al., 2019; Öztürk et al., 2020). Thermogravimetric analysis shows thermal stability of the CTFs up to 400°C. Typically, CTFs are synthesized at 400°C while at higher temperatures of typically 600°C the CTF materials become more essentially nitrogen-doped porous carbon materials (Öztürk et al., 2020). Noteworthy, the higher synthesis temperature leads to an increase in surface area, pore-volume, and pore size (Dey et al., 2017). High temperatures are also necessary to enhance the electrical conductivity of the CTF by graphitization (Liu M. et al., 2019; Öztürk et al., 2020). Nitrogen sorption measurements reveal a type I(b) isotherm for DCP-CTF600 and a combination of type I(b) to type II for the adsorption branch of DCP-CTF750 indicative of micro-porous materials and micro-to-macroporous materials with broader pore size distributions (Supplementary Figure S12) including wider micropores (<2 nm) and narrow mesopores (2–50 nm), respectively (Thommes et al., 2015). The desorption branch of DCP-CTF750 has a small H4 loop which is often found for micro-mesoporous carbons. The BET surfaces area for DCP-CTF600 with 1334 m² g⁻¹ is significantly lower than for DCP-CTF750 with

2542 m² g⁻¹ in agreement with the literature (Supplementary Table S12) (Artz et al., 2015; Dey et al., 2017; Tuci et al., 2017). Also, the total pore volume increased from 0.79 to 1.77 cm³ g⁻¹ with the synthesis temperature. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows the formation of pyridinic, pyrrolic, oxidized, and quaternary/graphitic nitrogen (Supplementary Figure S13). Our evaluation reveals that the amount of graphitic nitrogen with the binding energy at ~ 400 eV and of oxidized nitrogen at ~ 402 eV increases in particular with higher synthesis temperature. SEM pictures show the formation of shard-like particles with a layered structure having sizes in the micrometer range (Supplementary Figure S14).

2.2 Characterization of Pd- and IrO_x@CTF

Microwave-assisted thermal decomposition reactions of metal complexes are established methods for the synthesis of metal NPs in ILs or PC (Vollmer et al., 2012; Janiak, 2013; Marquardt et al., 2014; Esteban et al., 2015a; Siebels et al., 2018). Besides the high absorption cross-section for microwave irradiation by ILs or PC also the formed metal NPs absorb microwave energy and become hot spots. This induces a rapid heating of the reaction mixture and a thereby high reaction rate (Bilecka and Niederberger, 2010; Vollmer et al., 2010). The Pd- and IrO_x-NP supported covalent triazine frameworks in this work were synthesized by using Pd(acac)₂ or Ir₄(CO)₁₂ as precursor materials for the formation of M-NPs (Scheme 1).

The CTF (DCP-CTF600 or DCP-CTF750) and the ratio of metal precursor to CTF were varied. The used amount of metal precursor loadings of 33 (in a 1:2 wt/wt approach) and 50 wt% (in a 1:1 wt/wt approach) could be theoretically achieved in the samples. The metal content in the samples was determined by flame AAS showing that a large amount of metal is deposited on the covalent triazine framework. Compared to the theoretical values, especially IrO_x samples show lower percentages of Ir, from 10–20 wt% only, indicating remaining metal particles or unreacted precursor in the dispersion. While Pd mass percent are almost in the theoretical range with 22–41 wt% (Table 1). With

TABLE 1 Metal content in the Pd- and IrO_x@CTF materials.

Material ^a	Solvent	Theor. Metal content (wt%) ^b	Metal content determined by AAS (wt%)	Yield of metal deposit (%) ^c
Pd ²² @CTF600 ^{IL}	[BMIm][NTf ₂]	33	22	67
Pd ²⁹ @CTF750 ^{IL}	[BMIm][NTf ₂]	33	29	88
Pd ⁴¹ @CTF750 ^{IL}	[BMIm][NTf ₂]	50	41	82
IrO _x ¹⁰ @CTF600 ^{PC}	PC	33	10	30
IrO _x ¹⁴ @CTF750 ^{PC}	PC	33	14	42
IrO _x ²⁰ @CTF750 ^{PC}	PC	50	20	40

^aThe weight percentage (wt%) of metal determined by AAS is represented as superscript XX to the metal component.

^bPossible metal content for quantitative metal precursor decomposition and deposition.

^cAAS-determined metal content divided by theor. metal content.

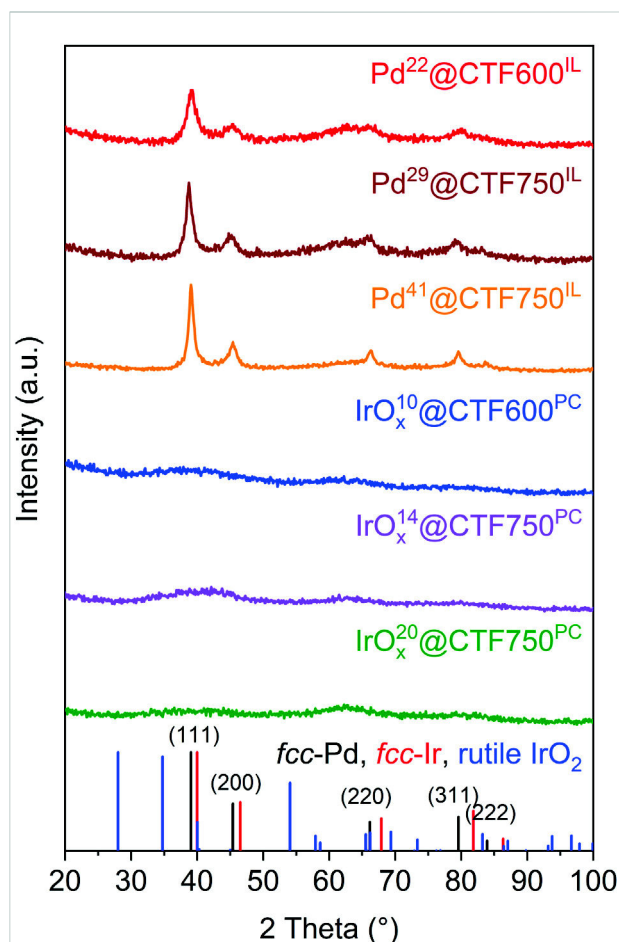


FIGURE 1

PXRD patterns of Pd@CTF and amorphous IrO_x@CTF materials synthesized in [BMIM][NTf₂] or PC. The reference diffractograms of fcc-Pd, fcc-Ir, and rutile IrO₂ were adapted from the crystallographic open database cif-files (CrOD 1011104 for Pd, CrOD 1534947 for Ir and CrOD 1538153 for IrO₂).

a higher reaction temperature during CTF synthesis, a higher metal loading was achieved in the subsequent microwave reactions. In the case of the Pd materials, the loading increased from 22 to 29 wt% and for the IrO_x materials from 10 to 14 wt%. Also, higher fractions of metal precursor in the reaction mixture, resulting in larger proportions of metal in the materials. Compared to a 1:2 metal-to-CTF ratio, the metal yields in a 1:1 approach are slightly lower in comparison to the theoretical values. In the following, the samples were designated according to their metal content.

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements confirm the reproducible formation of face-centered cubic Pd showing broad reflexes which indicate small crystallites (Figure 1). For crystallite size calculations the Scherrer equation was used with reflexes that correspond to the (111) (200), (220), and (311) planes (Eq. 1). The crystallite sizes from each reflex were subsequently averaged and a variance was determined. The calculated crystallite size

remained essentially invariant from 4 ± 2 to 5 ± 2 nm when going from CTF600 to CTF750 with Pd²² to Pd²⁹. This indicates that the presence of larger pore sizes in CTF750 does not necessarily lead to a bigger crystallite size. However, a higher amount of metal precursor leads to an increased crystallite size of 8 ± 2 nm, when going from the Pd²⁹ to Pd⁴¹, respectively. A reason for this could be a declining stabilization effect of the IL due to the higher amount of metal in the dispersion and an NP saturated CTF surface. In contrast, IrO_x samples show no reflexes, indicating amorphous particles (Pfeifer et al., 2016; Jiang et al., 2019).

The chemical composition and state of selected Pd@CTF and IrO_x@CTF materials were further investigated by XPS (Figure 2). For Pd²⁹@CTF750^{IL} the zero-valent oxidation state of palladium metal from the reductive decomposition of Pd^{II}(acac)₂ could be proven with the high-resolution spectra for Pd 3d with binding energies of 334.95 and 340.24 eV (doublet separation of 5.29 eV) (Figure 2A) (Moulder et al., 1992; Yang et al., 2014). While for IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} two different oxidation states were confirmed from the deconvolution of the high-resolution spectrum (Figure 2B). The binding energies at 61.69 and 64.66 eV (doublet separation of 2.97 eV) are in good agreement with the literature for the 4f_{7/2} state of Ir (+IV) and Ir (+III) which suggests a mixed valent oxide (Hall and Sherwood, 1984; Pfeifer et al., 2016; Jürgensen et al., 2020; Park et al., 2020). According to the peak fitting, the Ir(+IV) state is present with 76 at%, and the Ir(+III) state with 24 at%. Furthermore, the high-resolution spectrum for IrO_x¹⁴@CT750^{PC} reveals the absence of metallic iridium or remaining iridium (0) precursor for which the binding energies would be expected at 60.9 eV (doublet separation of 2.98 eV) (Yang et al., 2014). The O 1s high-resolution spectrum of Pd²⁹@CTF750^{IL} demonstrates carbon-bound oxygen belonging to the CTF at a binding energy of 531.68 eV (Figure 2C) while for IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} additional metal-bound oxygen is detected at a lower binding energy of 529.73 eV (Figure 2D) (Jürgensen et al., 2020). Notably, the oxidation of bulk iridium metal is expected at 400 °C under atmospheric air, therefore oxidation during handling in air can be excluded (Zhu et al., 2014). However, XPS analysis shows that the iridium (0) precursor is oxidized when synthesized in oxygen-containing propylene carbonate, PC. This can be attributed to the formation of nanoparticulate structures having a high reducing reactivity toward the carbonate group in PC such that the presumably initially formed nano-iridium(0) is oxidized. The peak fitting of the N 1s high-resolution spectrum (Figure 2E) shows an additional peak at 397.02 eV in the Pd sample associated with the Pd-N interaction of the Pd-NP and the CTF support (Chen et al., 2020). The fitted spectrum of the Ir sample (Figure 2F) shows a peak at 399.61 eV which can be attributed to the Ir-N interaction (Li and Antonietti, 2013). Moreover, the survey spectra also exhibit the expected signals of carbon and nitrogen belonging to the CTF (Supplementary Figure S17). Only for Pd²⁹@CTF750^{IL} a small residue of the ionic liquid can be concluded from the fluorine signal.

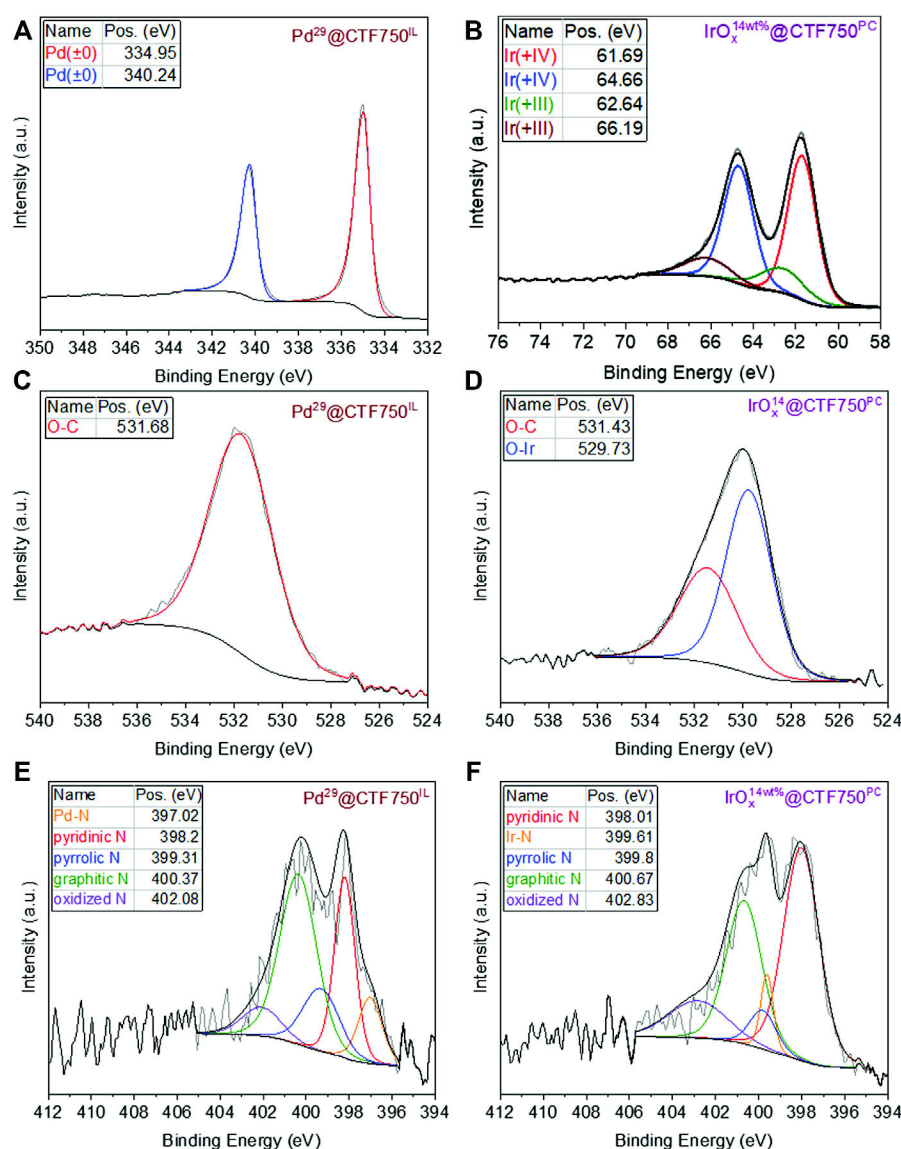


FIGURE 2

High resolution X-ray photoelectron spectra before electrocatalysis of Pd- and IrO_x-NPs supported DCP-CTF, showing (A) Pd 3d and (B) Ir 4f orbitals and the corresponding spectra of (C,D) the O 1s orbital and (E,F) the N 1s orbital.

Transmission electron microscopy (TEM) was performed for the characterization of the synthesized samples toward morphology and size of the nanoparticles. TEM images in Figure 3 show the distribution of nanoparticles on CTF flakes, with the latter having a lower contrast compared to the M-NPs. The sizes of 300 particles were measured and subsequently evaluated. For Pd-containing samples, average particle sizes with size dispersions of 11 ± 2 to 13 ± 2 nm were determined, in good agreement with the respective crystallite sizes from PXRD and the Scherrer equation (Table 1). The crystallite size is expected to be smaller than the particle size from TEM since several crystallites can form a particle. Among the Pd samples, the

average crystallite and particle size increases with the Pd content while the presence of larger pores in DCP-CTF750 compared to DCP-CTF600 does not affect the particle size. The IrO_x samples show similar average particle sizes in the range of 2 ± 1 nm obviously also unaffected by metal loading and the pore size of the CTF. For both Pd and IrO_x the particle size distributions can be considered narrow for syntheses of nanoparticles in IL or PC (Supplementary Figure S18) (Schütte et al., 2014; Esteban et al., 2015b; Schütte et al., 2017; Siebels et al., 2018). Furthermore, the TEM images show exfoliated CTF sheets. The exfoliation of carbon-type materials emerges during microwave heating in IL and PC (Marquardt et al., 2011; Marquardt et al., 2014; Esteban

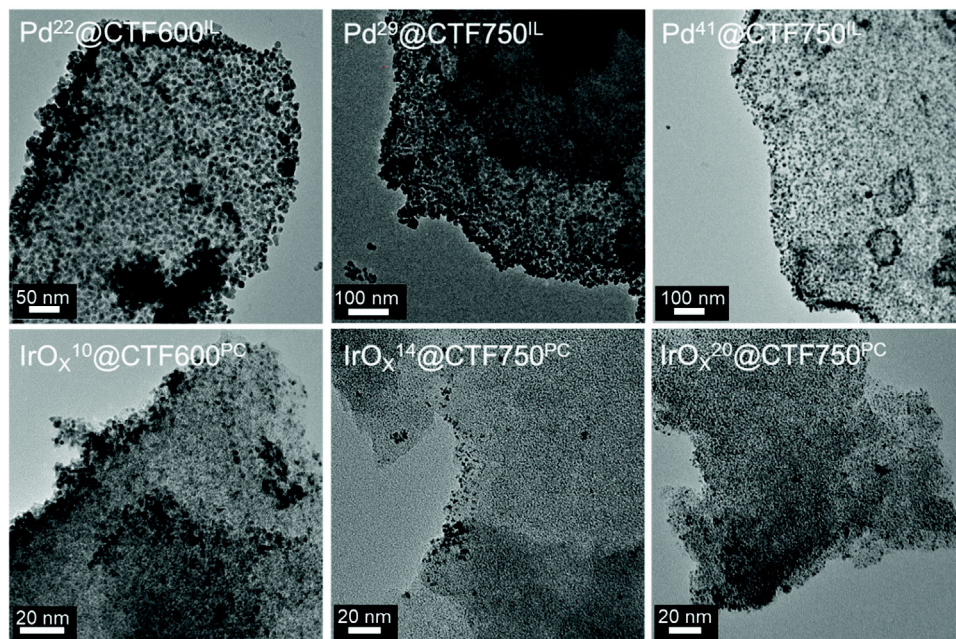


FIGURE 3
TEM images of Pd- and IrO_x-NP supported DCP-CTF materials before electrocatalysis.

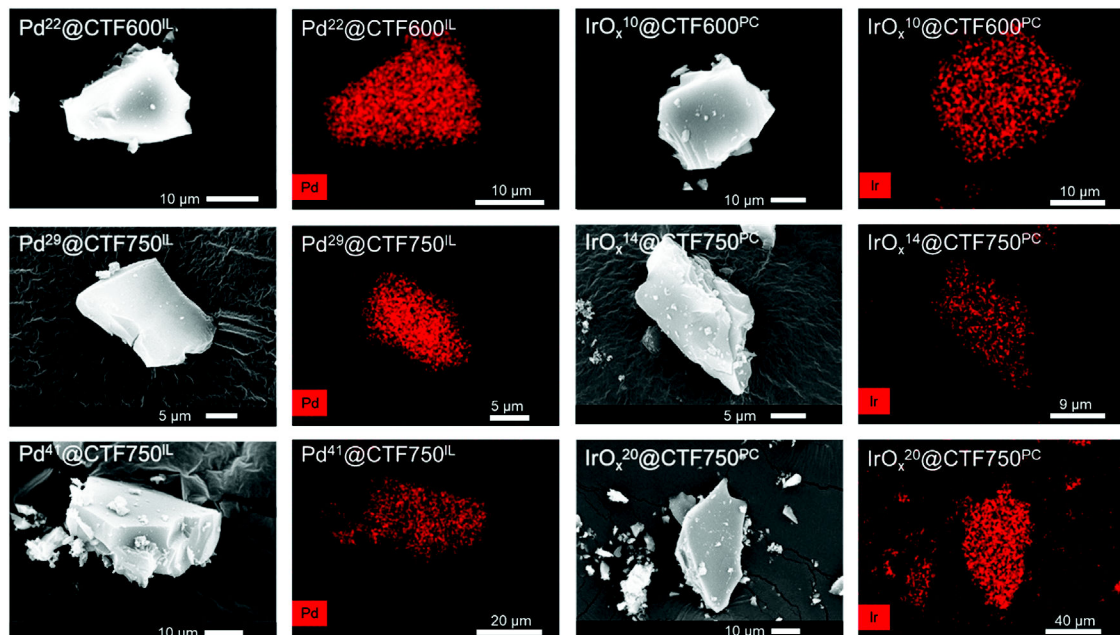


FIGURE 4
SEM images and EDX Pd and Ir mappings (in red) for Pd- and IrO_x@CTF composites.

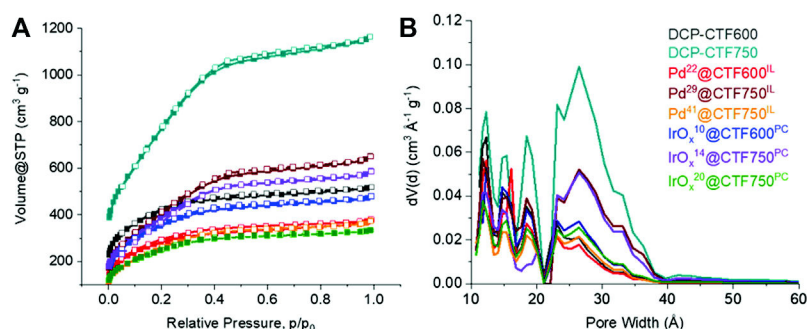


FIGURE 5

(A) Nitrogen adsorption (filled symbols) and desorption isotherms (empty symbols) and (B) pore size distribution curves of the Pd- and IrO_x-NP decorated DCP-CTF materials and native CTFs.

et al., 2015a). The exfoliation improves the accessibility of the *in situ* formed NPs to the CTF surface (Wang et al., 2010; Siebels et al., 2019). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurements confirm the high purity of the samples showing here no remaining zinc chloride and only negligible amounts of IL in the NP@CTF samples (Supplementary Figure S19). Selected area electron diffraction (SAED) is presented as an example for Pd²⁹@CTF750^{IL} showing ring patterns of a polycrystalline sample belonging to the (111) (200), (220) and (311) planes of Pd metal (Supplementary Figure S19). In the case of the amorphous IrO_x-containing samples, SAED did not show diffraction patterns.

Further characterization regarding morphology was done by scanning electron microscopy (SEM) and SEM-EDX mapping. Pictures of the samples show a uniform and complete coverage of Pd or IrO_x on the surface of shard-like CTF particles (Figure 4). Similar to the TEM results, no minor amounts of metal could be detected by SEM-EDX outside the CTF particles, which also demonstrates the good stabilization properties of DCP-CTF600 and DCP-CTF750.

The porosity of the CTF and Pd- and IrO_x@CTF materials was investigated by nitrogen sorption measurements and yielded a type I(b) isotherm, typical for microporous materials (<2 nm), with contribution from type II at higher relative pressure for mesopores (2–50 nm) (Figure 5) (Thommes et al., 2015). The isotherm shapes of Pd- or IrO_x@CTF resemble the shapes of the neat CTF isotherms, with expected lower uptakes. Consequently, the porosity in the metal-loaded materials decreased compared to the native CTFs. While DCP-CTF600 and -750 achieved BET surface areas of 1334 and 2542 m² g⁻¹ and pore volumes of 0.79 and 1.77 cm³ g⁻¹, respectively, the NP-supported materials have surface areas of 904–1353 m² g⁻¹ and pore volumes from 0.50 to 0.98 cm³ g⁻¹, due to the nonporous metal content (Table 1). A high surface area and a high pore volume are essential requirements for mass transport and ion conductivity in electrocatalysis (Zeng and Li, 2015). Furthermore, the BET

surface decreases with a higher metal loading, that is in the case of Pd²⁹@CTF750^{IL} and Pd⁴¹@CTF750^{IL} from 1353 to 971 m² g⁻¹, and for IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} and IrO_x²⁰@CTF750^{PC} from 1229 to 918 m² g⁻¹. It should be mentioned that the expected BET surface areas and pore volumes based on the CTF content are higher than the experimental values (Eq. 2, Supplementary Table S13). The lower-than-expected porosity of the samples can be attributed to pore-blocking caused by the NPs. Pore blocking by remaining IL can be excluded since PC which should be fully removable through evacuation gives the same lower than expected porosity. Also, the exfoliation of the CTF layers in IL and PC reduces the porosity of the CTFs but provides the increased outer surface area for the deposition of NPs (Siebels et al., 2019).

2.3 Hydrogen evolution reaction

To investigate the electrocatalytic activity of the Pd- and IrO_x@CTF samples toward HER, electrochemical measurements were performed in a 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte and the obtained results compared with commercial Pt²⁰/C (Siebels et al., 2019). The latter can be regarded as a benchmark material in electrocatalysis for HER and ORR (Zeng and Li, 2015; Kocha et al., 2017; Woitassek et al., 2022). Figure 6A presents the polarization curves of the samples after activation. Here, in particular, IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} and IrO_x²⁰@CTF750^{PC} demonstrate curves which are very close to the theoretical starting point of the HER at 0 V vs RHE followed by Pd²⁹@CTF750^{IL} and Pd⁴¹@CTF750^{IL}. Furthermore, results show low performances in the selected potential area for native DCP-CTF600 samples. Until -600 mV neat (metal-free) DCP-CTF600 achieved only a small current density of 0.45 mA cm⁻². Thus, the overpotential at 10 mA cm⁻², $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}^{\text{HER}}$, could not be measured in the selected potential area. Also, DCP-CTF750 alone shows a high overpotential of 370 mV to achieve 10 mA cm⁻² (Figure 6B). The difference

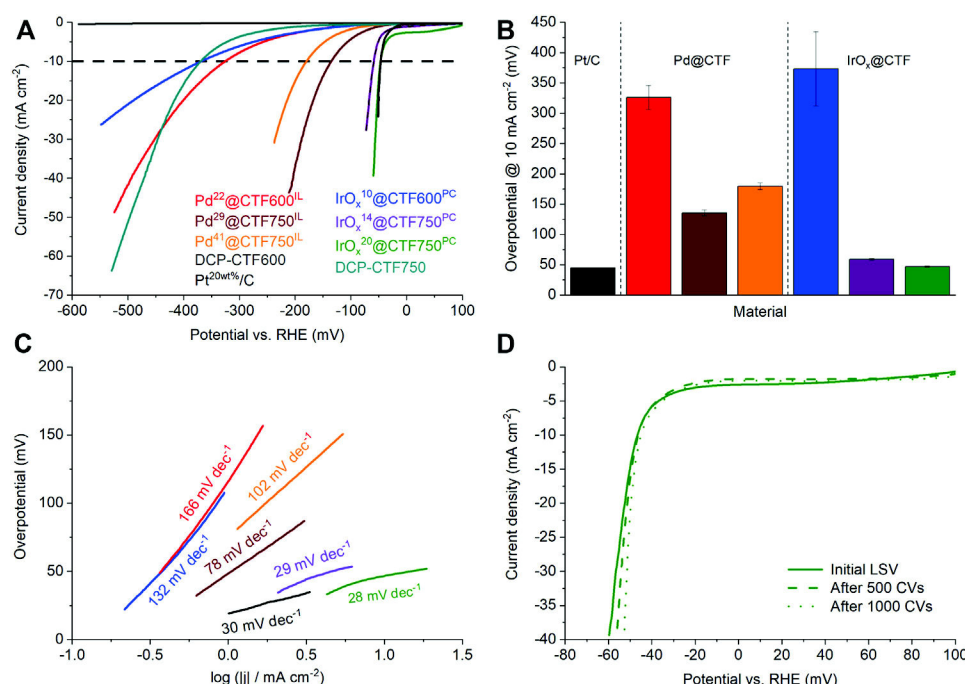


FIGURE 6 (A) HER polarization curves, (B) overpotentials determined at 10 mA cm⁻², and (C) Tafel plots of the Pd- and IrO_x@CTF materials in 0.5 mol/L H₂SO₄. (D) Polarization curves of IrO_x²⁰@CTF750^{PC} after CV stability test.

between CTF600 and CTF750 can be explained by the increased graphitization of the CTF at 750°C, which leads to a higher electrical conductivity (Öztürk et al., 2020). Also, the higher surface area and structural defects caused by the increased temperature during ionothermal synthesis give rise to better electrocatalytic performance. Several studies show that the nitrogen species notably affect the electrocatalytic performance of CTF-based materials. Especially quaternary/graphitic nitrogen is discussed as performance-boosting species (Jena et al., 2020; Sönmez et al., 2021). Compared to native CTF600, the materials Pd²²@CTF600^{IL} and IrO_x¹⁰@CTF600^{PC} have already significantly lower overpotentials with 325 and 368 mV at 10 mA cm⁻², respectively. Accordingly, the metal load improves the electrocatalytic properties of DCP-CTF600 significantly, with Pd²²@CTF600^{IL} being better than IrO_x¹⁰@CTF600^{PC}.

IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} and IrO_x²⁰@CTF750^{PC} show very low overpotentials with 59 and 47 mV at 10 mA cm⁻², respectively, and compete with the performance of Pt²⁰/C having an overpotential of 46 mV. Thereby, the overpotential of Pt²⁰/C is in good accordance with the literature (Qiao et al., 2019; Siebels et al., 2019). These results present an outstanding performance of IrO_x-NP decorated CTFs as electrocatalysts toward HER (Supplementary Table SI4). The observed overpotentials of the Pd samples are 135 mV for Pd²⁹@CTF750^{IL} and 180 mV for Pd⁴¹@CTF750^{IL} indicating a tradeoff relation between the amount Pd and the electrocatalytic performance. This can be explained by

blocked pores, reduced active sites, or an increased amount of M-NP not deposited on the conductive CTF (since the overall mass of M-NP@CTF catalyst in the ink is same) causing reduced electrocatalytic performance. A similar tradeoff phenomenon was observed in the study of Qiao et al. (Qiao et al., 2019).

Besides low overpotentials, a good electrocatalyst should have low Tafel slopes, which characterize the sensitivity of the current to an applied potential (Zeng and Li, 2015). The Tafel slope also allows insights into the rate-determining reaction path. Figure 6C shows the Tafel plots of the samples based on the kinetically controlled areas at low overpotentials. Again, the samples are led by the superior performance of IrO_x²⁰@CTF750^{PC} with 28 mV dec⁻¹ indicating very fast kinetics and the Tafel reaction 2 M-H* ⇌ 2M + H₂ as a rate-determining step (~30 mV dec⁻¹). This sample is followed by IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} with 29 mV dec⁻¹. Pt²⁰/C with 30 mV dec⁻¹. Pd²⁹@CTF750^{IL} with 78 mV dec⁻¹ shows slower kinetics which can be assigned to the Heyrovsky reaction M-H* + e⁻ + H⁺ ⇌ M + H₂ (~40 mV dec⁻¹) as a rate-determining step. The slopes of the other samples partially exceed 120 mV dec⁻¹ indicating the Volmer process M + e⁻ + H⁺ ⇌ M-H* as a rate-determining step and a low sensitivity to the applied potential (Table 2).

To check the longer-term stability in HER, a cyclic voltammetry (CV) durability test comprising 1000 cycles was carried out exemplarily on IrO_x²⁰@CTF750^{PC} which demonstrated the best performance among the NP@CTF samples regarding HER (Figure 6D). Even after 1000 CV cycles the sample showed a

TABLE 2 Average crystallite and particle sizes and porosity of Pd- and IrO_x@CTF materials.

Material	Crystallite size (nm) ^a	NP size (nm) ^c	BET surface area (m ² g ⁻¹) ^d	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹) ^e
DCP-CTF600	—	—	1334	0.79
DCP-CTF750	—	—	2542	1.77
Pd ²² @CTF600 ^{IL}	4 ± 2	11 ± 2	904	0.56
Pd ²⁹ @CTF750 ^{IL}	5 ± 2	11 ± 2	1353	0.98
Pd ⁴¹ @CTF750 ^{IL}	8 ± 2	13 ± 3	971	0.55
IrO _x ¹⁰ @CTF600 ^{PC}	b	2 ± 1	1055	0.72
IrO _x ¹⁴ @CTF750 ^{PC}	b	2 ± 1	1229	0.88
IrO _x ²⁰ @CTF750 ^{PC}	b	2 ± 1	918	0.50

^aDetermined from PXRD and calculated by the Scherrer equation with Scherrer factor = 1 using the Pd-metal reflexes at (111), (200), (220) and (311).

^bNo reflexes present for amorphous IrO_x.

^cDetermined by TEM. The mean size and size distribution (Fig. S18) were manually measured from 300 particles.

^dFrom N₂ sorption at 77 K, cf. Fig. 5a. For BET, calculation five adsorption points between p/p₀ = 0.05–0.3 were selected.

^eDetermined at p/p₀ = 0.95.

stable overpotential with 45 mV at 10 mA cm⁻² exhibiting superior stability. TEM investigations after these 1000 cycles demonstrate no significant change in the average particle size of the IrO_x-NPs with 2 ± 1 nm (Supplementary Figure S110) and thus show good stabilization by the metal-nitrogen interaction.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at defined potentials was performed before the stability test. Data were plotted in a Nyquist plot and fitted to a Voigt circuit model with several circuit elements (Supplementary Figure S112). While Pd²²@CTF600^{IL} and IrO_x¹⁰@CTF600^{PC} show high charge-transfer resistances, R_{ct}, with 38.4 and 55.8 Ω, respectively, Pd²⁹@CTF750^{IL} with 4.6 Ω and Pd⁴¹@CTF750^{IL} with 6.4 Ω have lower charge transfer resistances. IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} and IrO_x²⁰@CTF750^{PC} demonstrate the lowest resistances with 4.1 and 2.3 Ω, respectively (Supplementary Table S14).

2.4 Oxygen reduction reaction

The ORR was only investigated for the DCP-CTF750 series because of their generally better performance over the DCP-CTF600 materials (Figure 7A). Measurements were performed twice in O₂-saturated 1.0 mol L⁻¹ KOH electrolyte and compared with commercial Pt²⁰/C (Liang et al., 2012). Figure 7A shows the polarization curves of the tested samples after activation with the typical kinetic, mixed-kinetic-diffusion, and diffusion-controlled regions (Xia et al., 2016). Here, the Pd- and IrO_x@CTF750 materials demonstrate outstanding current densities compared to Pt²⁰/C. As shown in Figure 7A, the current densities at 400 mV, $i_{400\text{ mV}}^{\text{ORR}}$, especially for IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} with 3.8 mA cm⁻² and IrO_x²⁰@CTF750^{PC} with 4.1 mA cm⁻² are very high and are followed by Pd²⁹@CTF750^{IL} with 3.8 mA cm⁻² and Pd⁴¹@CTF750^{IL} with 3.1 mA cm⁻². The high currents especially for the IrO_x-containing samples can be attributed to the small particle sizes. For Pd samples, the high metal content in particular influences

the measured current density similar to the results of the HER measurements.

The half-wave potential, $E_{1/2}^{\text{ORR}}$, of Pd²⁹@CTF750^{IL} is more positively shifted within the prepared materials, indicating a better ORR activity (Figure 7B) (Öztürk et al., 2020). As for the IrO_x-containing materials, a higher metal content does not directly relate to an increased ORR activity in terms of the measured current densities and half-wave potentials. Noteworthy, the current density and the half-wave potential do not increase significantly with increased metal content in the IrO_x@CTF750 series. In contrast, Pd⁴¹@CTF750^{IL} has a much lower half-wave potential with 810 mV in comparison to Pd²⁹@CTF750^{IL} with 872 mV (Table 3). This could be related to the blocking of active sites by the high metal loading similar to the HER results. According to these conclusions from ORR and HER measurements, we assume that the synergistic effect of M-NP and CTF is characterized by an optimum in the loading or relative ratio. Furthermore, the comparison of the measured half-wave potentials for the different metal species results in a similar trend as in the literature for Pt, Pd, and Ir (Rahman et al., 2021). For Pt²⁰/C a current density of 2.8 mA cm⁻² and a half-wave potential of 884 mV could be measured in the 1.0 mol L⁻¹ KOH electrolyte, which is comparable to the literature (Yan et al., 2015; Öztürk et al., 2020). Note that the current density is strongly influenced by the concentration of the electrolyte. A high KOH concentration is associated with a reduced O₂ solubility and diffusion resulting in a reduced current density. Furthermore, especially for Pt/C the formation of PtOH is favored at higher electrolyte concentrations (Jin et al., 2010; Yan et al., 2015; Iwai et al., 2019). Here, the synthesized materials demonstrate competitive performance (Supplementary Table S15).

Tafel plots for ORR with NP@CTF750 are presented in Figure 7C and are characterized by a lower and a higher potential region. Similar to HER, smaller Tafel slopes for ORR indicate fast kinetics and a better electrocatalytic activity (Siow et al., 2021). Here, IrO_x²⁰@CTF750^{PC} demonstrates an outstandingly low

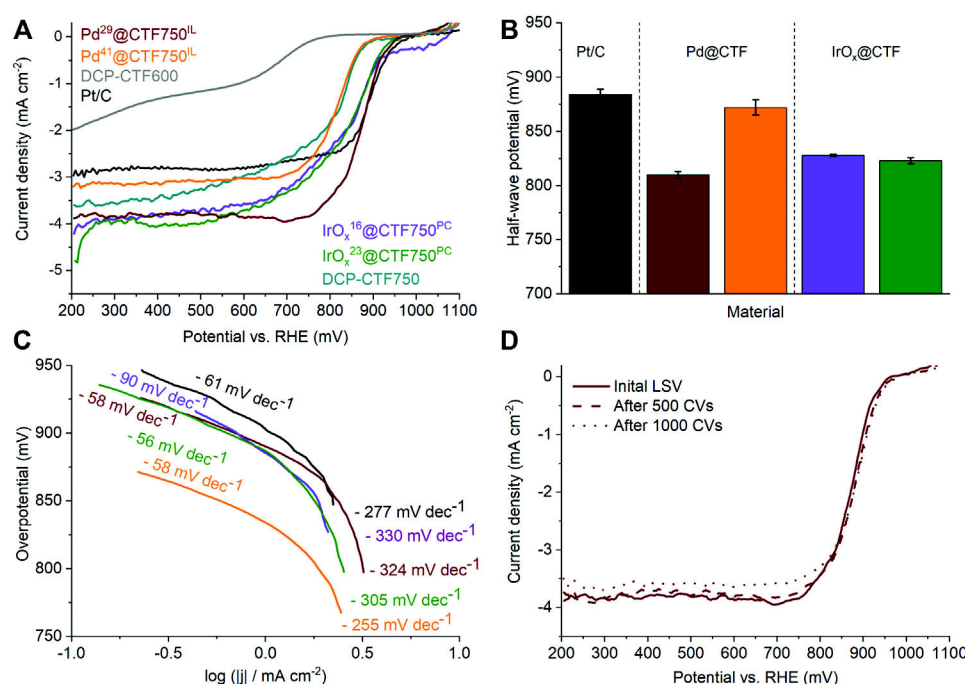


FIGURE 7

(A) ORR polarization curves, (B) half-wave potentials, and (C) Tafel plots of the Pd- and IrO_x@CTF samples in 1.0 mol/L KOH. (D) Polarization curves of Pd²⁹@CTF750^{IL} after CV stability test.

TABLE 3 HER and ORR parameters of the Pd- and IrO_x@CTF materials.

Material ^a	$\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}^{\text{HER}}$ (mV) ^b	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	$E_{1/2}^{\text{ORR}}$ (mV) ^c	$i_{400 \text{ mV}}^{\text{ORR}}$ (mA cm ⁻²) ^d	Tafel slope (mV dec ⁻¹)
DCP-CTF600	>600	—	663	1.3	—
DCP-CTF750	370	162	800	3.4	58/339
Pd ²² @CTF600 ^{IL}	325	166	—	—	—
Pd ²⁹ @CTF750 ^{IL}	135	78	872	3.8	58/324
Pd ⁴¹ @CTF750 ^{IL}	180	102	810	3.1	58/313
IrO _x ¹⁰ @CTF600 ^{PC}	368	132	—	—	—
IrO _x ¹⁴ @CTF750 ^{PC}	59	29	823	3.8	90/330
IrO _x ²⁰ @CTF750 ^{PC}	47	28	828	4.1	56/305
Pt ²⁰ /C	46	30	884	2.8	61/277

^aHER was conducted in N₂ saturated 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and ORR in O₂ saturated 1.0 mol L⁻¹ KOH with potentials related to the RHE. Outstanding values are highlighted in bold.

^bOverpotential in HER at 10 mA cm⁻².

^cHalf-wave potential in ORR.

^dCurrent density in ORR at 400 mV.

Tafel slope with 56 mV dec⁻¹ in the lower overpotential region and 305 mV dec⁻¹ at higher potentials. Pt²⁰/C shows comparable results to the literature with 61 and 277 mV dec⁻¹ for the lower and higher potential region (Park et al., 1986; Shinagawa et al., 2015).

Stability toward ORR was tested by a cyclic voltammetry (CV) durability test comprising 1000 cycles and was exemplary

carried out on Pd²⁹@CTF750^{IL} (Figure 7D). After 1000 CV cycles the sample shows a nearly unchanged half-wave potential with 879 mV and a current density of 3.6 mA cm⁻², demonstrating excellent stability in 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte. TEM measurements after electrocatalysis yield a slight increase in the average particle size from 11 ± 2 to 14 ± 3 nm which may

indicate an agglomeration of particles during electrocatalysis (Supplementary Figure SI10).

The data from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (Supplementary Figure SI12) was plotted in a Nyquist plot and fitted to a simplified Voigt circuit model to obtain a quantitative data for the charge transfer resistance (Ruiz-Camacho et al., 2017). Based on this model for Pd²⁹@CTF750^{IL} a low charge transfer resistance of 284 Ω at 900 mV vs RHE was obtained (Table 4).

3 Conclusion

Pd and IrO_x nanoparticles deposited on a nitrogen-rich CTF were prepared by a simple and energy-saving microwave reaction route using the IL [BMIm][NTf₂] or propylene carbonate as reusable solvents without further additives. Pd(acac)₂ and Ir₄(CO)₁₂ served as metal precursors. The CTF supports were synthesized by the fast ionothermal (ZnCl₂) method at 600 and 750 °C. Deposition of Pd- and IrO_x-NPs on exfoliated CTF layers was proven by PXRD, XPS, SEM, and TEM measurements.

The materials demonstrate competitive electrocatalytic activities toward HER and ORR compared to commercial Pt²⁰/C. Here, the amount of metal NP and the characteristics of the CTF influence the performance during electrocatalysis. For HER a higher temperature during CTF synthesis results in a smaller overpotential due to partial graphitization. Moreover, a higher metal loading increases the overpotential due to a lower porosity, blocked active sites, and larger nanoparticles. In particular, IrO_x samples could achieve very low overpotentials of 47–368 mV and Tafel slopes of 28–132 mV dec⁻¹, matching the performance of Pt²⁰/C. After a stability test with 1000 CVs, the good performance of IrO_x²⁰@CTF750^{PC} persists. In comparison, Pd samples demonstrate higher overpotentials from 135 to 325 mV and Tafel slopes from 78 to 166 mV dec⁻¹. As expected for ORR, the best performance can be assigned to Pd²⁹@CTF750^{IL} with a half-wave potential of 872 mV and a good stability after 1000 CVs. Here, IrO_x-samples show higher current densities up to 4.1 mA cm⁻¹ at 400 mV and half-wave potentials of 823 and 827 mV. Striking is the low performance of Pd⁴¹@CTF750^{IL} with a half-wave potential of 810 mV which can be attributed to reduced active sites and larger NP sizes.

This study shows that the preparation of M-NP decorated CTFs by microwave reactions is a promising opportunity to efficiently synthesize materials with high electrocatalytic activity and stability.

Data availability statement

The raw data supporting the conclusion of this article will be made available by the authors, without undue reservation.

Author contributions

LR synthesized materials, carried out characterization and electrochemical measurements, and wrote the manuscript. TB performed X-ray photoelectron microscopy and scanning electron microscopy. TH carried out the thermogravimetric analysis. JB participated in transmission electron microscopy. CJ supervised, provided funding for the work, proofread, and refined the manuscript.

Funding

This research was supported by a joint National Natural Science Foundation of China–Deutsche Forschungsgemeinschaft (NSFC-DFG) project (DFG JA466/39–1).

Acknowledgments

The authors would like to thank the CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics @ Heinrich Heine University) for recording the NMR-spectroscopic data. We thank Birgit Tommes and Annette Ricken for their help with the IR and AAS measurements.

Conflict of interest

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Publisher's note

All claims expressed in this article are solely those of the authors and do not necessarily represent those of their affiliated organizations, or those of the publisher, the editors and the reviewers. Any product that may be evaluated in this article, or claim that may be made by its manufacturer, is not guaranteed or endorsed by the publisher.

Supplementary material

The Supplementary Material for this article can be found online at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2022.945261/full#supplementary-material>

References

- Alder, C. M., Hayler, J. D., Henderson, R. K., Redman, A. M., Shukla, L., Shuster, L. E., et al. (2016). Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. *Green Chem.* 18, 3879–3890. doi:10.1039/C6GC00611F
- Artz, J., Mallmann, S., and Palkovits, R. (2015). Selective aerobic oxidation of HMF to 2,5-diformylfuran on covalent triazine frameworks-supported Ru catalysts. *ChemSusChem* 8, 672–679. doi:10.1002/cssc.201403078
- Aupoix, A., Pégot, B., and Vo-Thanh, G. (2010). Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation. *Tetrahedron* 66, 1352–1356. doi:10.1016/j.tet.2009.11.110
- Bilecka, I., and Niederberger, M. (2010). Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* 2, 1358–1374. doi:10.1039/B9NR00377K
- Chen, X., Xu, Q., Zhao, B., Ren, S., Wu, Z., Wu, J., et al. (2021). Adsorption behavior and electron structure engineering of Pd-IL catalysts for selective hydrogenation of acetylene. *Catal. Lett.* 151, 3372–3380. doi:10.1007/s10562-020-03485-5
- Chen, Z., Duan, X., Wei, W., Wang, S., and Ni, B.-J. (2019). Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution. *J. Mat. Chem. A* 7, 14971–15005. doi:10.1039/C9TA03220G
- Dey, S., Bhunia, A., Breitzke, H., Groszewicz, P. B., Buntkowsky, G., and Janiak, C. (2017). Two linkers are better than one: Enhancing CO₂ capture and separation with porous covalent triazine-based frameworks from mixed nitrile linkers. *J. Mat. Chem. A* 5, 3609–3620. doi:10.1039/C6TA07076K
- Dong, Y., Ying, J., Xiao, Y. X., Chen, J. B., and Yang, X. Y. (2021). Highly dispersed Pt nanoparticles embedded in N-doped porous carbon for efficient hydrogen evolution. *Chem. Asian J.* 16, 1878–1881. doi:10.1002/asia.202100438
- Dubouis, N., and Grimaud, A. (2019). The hydrogen evolution reaction: From material to interfacial descriptors. *Chem. Sci.* 10, 9165–9181. doi:10.1039/C9SC03831K
- Esteban, R. M., Schütte, K., Brandt, P., Marquardt, D., Meyer, H., Beckert, F., et al. (2015a). Iridium@graphene composite nanomaterials synthesized in ionic liquid as re-usable catalysts for solvent-free hydrogenation of benzene and cyclohexene. *Nano-Structures Nano-Objects* 2, 11–18. doi:10.1016/j.nano.2015.07.001
- Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N. V. K., and Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data* 49, 954–964. doi:10.1021/je034261a
- Gretz, J., Korf, W., and Lyons, R. (1991). Hydrogen in the steel industry. *Int. J. Hydrogen Energy* 16, 691–693. doi:10.1016/0360-3199(91)90193-M
- Gunasekar, G. H., and Yoon, S. (2020). “New aspects of covalent triazine frameworks in heterogeneous catalysis,” in *Emerging carbon materials for catalysis*. Editor S. Sadjadi (Amsterdam: Elsevier), 1–32.
- Hall, H. Y., and Sherwood, P. M. A. (1984). X-ray photoelectron spectroscopic studies of the iridium electrode system. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80, 135–152. doi:10.1039/F1984000135
- Iwai, Y., Miura, A., Rosero-Navarro, N. C., Higuchi, M., and Tadanaga, K. (2019). Composition, valence and oxygen reduction reaction activity of Mn-based layered double hydroxides. *J. Asian Ceram. Soc.* 7, 147–153. doi:10.1080/21870764.2019.1581321
- Iwase, K., Yoshioka, T., Nakanishi, S., Hashimoto, K., and Kamiya, K. (2015). Copper-modified covalent triazine frameworks as non-noble-metal electrocatalysts for oxygen reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 11068–11072. doi:10.1002/anie.201503637
- Janiak, C. (2013). Ionic liquids for the synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Z. für Naturforsch. B* 68, 1059–1089. doi:10.5560/zn.2013-3140
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., and Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 9, 1050–1074. doi:10.3762/bjnano.9.98
- Jena, H. S., Krishnaraj, C., Parwaiz, S., Lecoeuve, F., Schmidt, J., Pradhan, D., et al. (2020). Illustrating the role of quaternary-N of BINOL covalent triazine-based frameworks in oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *ACS Appl. Mat. Interfaces* 12, 44689–44699. doi:10.1021/acsami.0c11381
- Jiang, B., Kim, J., Guo, Y., Wu, K. C. W., Alshehri, S. M., Ahmad, T., et al. (2019). Efficient oxygen evolution on mesoporous IrOx nanosheets. *Catal. Sci. Technol.* 9, 3697–3702. doi:10.1039/C9CY00302A
- Jin, W., Du, H., Zheng, S., Xu, H., and Zhang, Y. (2010). Comparison of the oxygen reduction reaction between NaOH and KOH solutions on a Pt electrode: The electrolyte-dependent effect. *J. Phys. Chem. B* 114, 6542–6548. doi:10.1021/jp102367u
- Jürgensen, L., Frank, M., Graf, D., Gessner, I., Fischer, T., Welter, K., et al. (2020). Nanostructured IrOx coatings for efficient oxygen evolution reactions in PV-EC setup. *Z. Phys. Chem.* 234, 911–924. doi:10.1515/zpch-2019-1450
- Kamiya, K. (2020). Selective single-atom electrocatalysts: A review with a focus on metal-doped covalent triazine frameworks. *Chem. Sci.* 11, 8339–8349. doi:10.1039/D0SC03328F
- Kocha, S. S., Shinozaki, K., Zack, J. W., Myers, D. J., Kariuki, N. N., Nowicki, T., et al. (2017). Best practices and testing protocols for benchmarking ORR activities of Fuel cell electrocatalysts using rotating disk electrode. *Electrocatalysis* 8, 366–374. doi:10.1007/s12678-017-0378-6
- Kuhn, P., Antonietti, M., and Thomas, A. (2008). Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 3450–3453. doi:10.1002/anie.200705710
- Li, X.-H., and Antonietti, M. (2013). Metal nanoparticles at mesoporous N-doped carbons and carbon nitrides: Functional mott-Schottky heterojunctions for catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 42, 6593–6604. doi:10.1039/c3cs60067j
- Liang, Y., Wang, H., Zhou, J., Li, Y., Wang, J., Regier, T., et al. (2012). Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 3517–3523. doi:10.1021/ja210924tXia
- Liu, J., Jiao, M., Lu, L., Barkholtz, H. M., Li, Y., Wang, Y., et al. (2017). High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nat. Commun.* 8, 15938. doi:10.1038/ncomms15938
- Liu, M., Guo, L., Jin, S., and Tan, B. (2019). Covalent triazine frameworks: Synthesis and applications. *J. Mat. Chem. A* 7, 5153–5172. doi:10.1039/C8TA12442F
- Liu, Y. Y., Hu, M., Xu, W., Wu, X., and Jiang, J. (2019). Catalytically active carbon from cattail fibers for electrochemical reduction reaction. *Front. Chem.* 7, 2296–2646. doi:10.3389/fchem.2019.00786
- Liu, Y., Sun, K., Cui, X., Li, B., and Jiang, J. (2020). Defect-rich, graphenelike carbon sheets derived from biomass as efficient electrocatalysts for rechargeable zinc-air Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 2981–2989. doi:10.1021/acssuschemeng.9b07621
- Luysberg, M., Heggen, M., and Tillmann, K. (2016). FEI Tecnai G2 F20. *Jlsrf* 2, A77. doi:10.17815/jlsrf-2-138
- Marcos Esteban, R., Schütte, K., Marquardt, D., Barthel, J., Beckert, F., Mülhaupt, R., et al. (2015b). Synthesis of ruthenium@graphene nanomaterials in propylene carbonate as re-usable catalysts for the solvent-free hydrogenation of benzene. *Nano-Structures Nano-Objects* 2, 28–34. doi:10.1016/j.nano.2015.07.002
- Marquardt, D., Beckert, F., Pennetreau, F., Tölle, F., Mülhaupt, R., Riant, O., et al. (2014). Hybrid materials of platinum nanoparticles and thiol-functionalized graphene derivatives. *Carbon* 66, 285–294. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.002
- Marquardt, D., Vollmer, C., Thomann, R., Steurer, P., Mülhaupt, R., Redel, E., et al. (2011). The use of microwave irradiation for the easy synthesis of graphene-supported transition metal nanoparticles in ionic liquids. *Carbon* 49, 1326–1332. doi:10.1016/j.carbon.2010.09.066
- Millán, D., Rojas, M., Tapia, R. A., and Pavez, P. (2020). Microwave-assisted nucleophilic degradation of organophosphorus pesticides in propylene carbonate. *Org. Biomol. Chem.* 18, 7868–7875. doi:10.1039/D0OB01620A
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., and Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp.
- Ning, X., Li, Y., Ming, J., Wang, Q., Wang, H., Cao, Y., et al. (2019). Electronic synergism of pyridinic- and graphitic-nitrogen on N-doped carbons for the oxygen reduction reaction. *Chem. Sci.* 10, 1589–1596. doi:10.1039/C8SC04596H
- Öztürk, S., Xiao, Y.-X., Dietrich, D., Giesen, B., Barthel, J., YingYang, J., et al. (2020). Nickel nanoparticles supported on a covalent triazine framework as electrocatalyst for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reactions. *Beilstein J. Nanotechnol.* 11, 770–781. doi:10.3762/bjnano.11.62
- Park, S. M., Ho, S., Aruliah, S., Weber, M. F., Ward, C. A., Venter, R. D., et al. (1986). Electrochemical reduction of oxygen at platinum electrodes in KOH solutions - temperature and concentration effects. *J. Electrochem. Soc.* 133, 1641–1649. doi:10.1149/1.2108982
- Park, Y. J., Lee, J., Park, Y. S., Yang, J., Jang, M. J., Jeong, J., et al. (2020). Electrodeposition of high-surface-area IrO₂ films on Ti felt as an efficient catalyst for the oxygen evolution reaction. *Front. Chem.* 8, 593272. doi:10.3389/fchem.2020.593272
- Pfeifer, V., Jones, T. E., Velasco Vélez, J. J., Massué, C., Greiner, M. T., Arrigo, R., et al. (2016). The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 2292–2296. doi:10.1039/C5CP06997A

- Qiao, S., Zhang, B., Li, Q., Li, Z., Wang, W., Zhao, J., et al. (2019). Pore surface engineering of covalent triazine frameworks@MoS₂ electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *ChemSusChem* 12, 5032–5040. doi:10.1002/cssc.201902582
- Rahman, S. T., Rhee, K. Y., and Park, S.-J. (2021). Nanostructured multifunctional electrocatalysts for efficient energy conversion systems: Recent perspectives. *Nanotechnol. Rev.* 10, 137–157. doi:10.1515/ntrev-2021-0008
- Ruiz-Camacho, B., Baltazar Vera, J. C., Medina-Ramírez, A., Fuentes-Ramírez, R., and Carreño-Aguilera, G. (2017). EIS analysis of oxygen reduction reaction of Pt supported on different substrates. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 30364–30373. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.087
- Sarkar, S., and Peter, S. C. (2018). An overview on Pd-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Inorg. Chem. Front.* 5, 2060–2080. doi:10.1039/C8QI00042E
- Schäffner, B., Verevkin, S. P., and Börner, A. (2009). Organische Carbonate. Grüne Lösungsmittel für Synthese und Katalyse. *Chem. Unserer Zeit* 43, 12–21. doi:10.1002/ciuz.200900468
- Schütte, K., Barthel, J., Endres, M., Siebels, M., Smarsly, B. M., Yue, J., et al. (2017). Synthesis of metal nanoparticles and metal fluoride nanoparticles from metal amidinate precursors in 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids and propylene carbonate. *ChemistryOpen* 6, 137–148. doi:10.1002/open.201600105
- Schütte, K., Meyer, H., Gemel, C., Barthel, J., Fischer, R. A., and Janiak, C. (2014). Synthesis of Cu, Zn and Cu/Zn brass alloy nanoparticles from metal amidinate precursors in ionic liquids or propylene carbonate with relevance to methanol synthesis. *Nanoscale* 6, 3116–3126. doi:10.1039/C3NR05780A
- Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.-P., and Chenitz, R. (2016). Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chem. Rev.* 116, 3594–3657. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00462
- Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T., and Takanabe, K. (2015). Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci. Rep.* 5, 13801. doi:10.1038/srep13801
- Siebels, M., Mai, L., Schmolke, L., Schütte, K., Barthel, J., Yue, J., et al. (2018). Synthesis of rare-earth metal and rare-earth metal-fluoride nanoparticles in ionic liquids and propylene carbonate. *Beilstein J. Nanotechnol.* 9, 1881–1894. doi:10.3762/bjnano.9.180
- Siebels, M., Schlüsener, C., Thomas, J., Xiao, Y.-X., Yang, X.-Y., and Janiak, C. (2019). Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction. *J. Mat. Chem. A* 7, 11934–11943. doi:10.1039/C8TA12353E
- Siow, J. H., Bilad, M. R., Caesarendra, W., Leam, J. J., Bustam, M. A., Sambudi, N. S., et al. (2021). Progress in development of nanostructured manganese oxide as catalyst for oxygen reduction and evolution reaction. *Energies* 14, 6385. doi:10.3390/en14196385
- Sönmez, T., Belthle, K. S., Iemhoff, A., Uecker, J., Artz, J., Bisswanger, T., et al. (2021). Metal free-covalent triazine frameworks as oxygen reduction reaction catalysts - Structure-electrochemical activity relationship. *Catal. Sci. Technol.* 11, 6191–6204. doi:10.1039/D1CY00405K
- Tao, L., Wang, Y., Zou, Y., Zhang, N., Zhang, Y., Wu, Y., et al. (2019). Charge transfer modulated activity of carbon-based electrocatalysts. *Adv. Energy Mat.* 10, 1901227. doi:10.1002/aenm.201901227
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
- Tuci, G., Pilaski, M., Ba, H., Rossin, A., Luconi, L., Caporali, S., et al. (2017). Unraveling surface basicity and bulk morphology relationship on covalent triazine frameworks with unique catalytic and gas adsorption properties. *Adv. Funct. Mat.* 27, 1605672. doi:10.1002/adfm.201605672
- Vollmer, C., Redel, E., Abu-Shandi, K., Thomann, R., Manyar, H., Hardacre, C., et al. (2010). Microwave irradiation for the facile synthesis of transition-metal nanoparticles (NPs) in ionic liquids (ILs) from metal-carbonyl precursors and Ru-, Rh-, and Ir-NP/IL dispersions as biphasic liquid-liquid hydrogenation nanocatalysts for cyclohexene. *Chem. Eur. J.* 16, 3849–3858. doi:10.1002/chem.200903214
- Vollmer, C., Thomann, R., and Janiak, C. (2012). Organic carbonates as stabilizing solvents for transition-metal nanoparticles. *Dalton Trans.* 41, 9722–9727. doi:10.1039/C2DT30668A
- Wang, R., Chen, Z., Hu, N., Xu, C., Shen, Z., and Liu, J. (2018). Nanocarbon-based electrocatalysts for rechargeable aqueous Li/Zn-air Batteries. *ChemElectroChem* 5, 1745–1763. doi:10.1002/celec.201800141
- Wang, X., Fulvio, P. F., Baker, G. A., Veith, G. M., Unocic, R. R., Mahurin, S. M., et al. (2010). Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids. *Chem. Commun.* 46, 4487–4489. doi:10.1039/C0CC00799D
- Wasserscheid, P., and Welton, T. (2007). *Ionic liquids in synthesis*. Weinheim: Wiley VCH. doi:10.1002/9783527621194
- Wegner, S., and Janiak, C. (2017). “Metal nanoparticles in ionic liquids,” in *Ionic liquids II*. Editors B. Kirchner and E. Perlt (Heidelberg: Springer), 153–184. doi:10.1007/978-3-319-89794-3_6
- Woitasek, D., Lerch, S., Jiang, W., Shviro, M., Roitsch, S., Strassner, T., et al. (2022). The facile deposition of Pt nanoparticles on reduced graphite oxide in tunable aryl alkyl ionic liquids for ORR catalysts. *Molecules* 27, 1018. doi:10.3390/molecules27031018
- Xia, W., Mahmood, A., Liang, Z., Zou, R., and Guo, S. (2016). Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 2650–2676. doi:10.1002/anie.201504830
- Yan, W.-Y., Zheng, S.-L., Jin, W., Peng, Z., Wang, S.-N., Du, H., et al. (2015). The influence of KOH concentration, oxygen partial pressure and temperature on the oxygen reduction reaction at Pt electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 741, 100–108. doi:10.1016/j.jelechem.2014.12.044
- Yang, S., Dong, J., Yao, Z., Shen, C., Shi, X., Tian, Y., et al. (2014). One-pot synthesis of graphene-supported monodisperse Pd nanoparticles as catalyst for formic acid electro-oxidation. *Sci. Rep.* 4, 4501. doi:10.1038/srep04501
- Yi, L., Feng, B., Chen, N., Li, W., Li, J., Fang, C., et al. (2021). Electronic interaction boosted electrocatalysis of iridium nanoparticles on nitrogen-doped graphene for efficient overall water splitting in acidic and alkaline media. *Chem. Eng. J.* 415, 129034. doi:10.1016/j.cej.2021.129034
- Zeng, M., and Li, Y. (2015). Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *J. Mat. Chem. A* 3, 14942–14962. doi:10.1039/C5TA02974K
- Zhang, B., Zhang, Y., Hou, M., Wang, W., Hu, S., Cen, W., et al. (2021). Pristine, metal ion and metal cluster modified conjugated triazine frameworks as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *J. Mat. Chem. A* 9, 10146–10159. doi:10.1039/D1TA00589H
- Zhang, J., Terrones, M., Park, C. R., Mukherjee, R., Monthioux, M., Koratkar, N., et al. (2016). Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon* 98, 708–732. doi:10.1016/j.carbon.2015.11.060
- Zhang, Y., and Jin, S. (2019). Recent advancements in the synthesis of covalent triazine frameworks for energy and environmental applications. *Polymers* 11, 31. doi:10.3390/polym11010031
- Zheng, Y., Jiao, Y., Zhu, Y., Li, L. H., Han, Y., Chen, Y., et al. (2014). Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst. *Nat. Commun.* 5, 3783. doi:10.1038/ncomms4783
- Zhou, S., Xiao, Z., Yang, Q., Huang, X., Niu, Y., Ma, Y., et al. (2021). Atomic cobalt anchored on covalent triazine frameworks with ultra-high performance toward oxygen reduction reaction. *Sci. China Mat.* 64, 2221–2229. doi:10.1007/s40843-020-1609-9
- Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L. Y. S., and Wong, K.-Y. (2020). Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles. *Chem. Rev.* 120, 851–918. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00248
- Zhu, L. A., Bai, S., Zhang, H., Ye, Y., and Gao, W. (2014). Long-term high-temperature oxidation of iridium coated rhenium by electrical resistance heating method. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 44, 42–48. doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.01.010

Supplementary Material

Microwave-assisted synthesis of iridium oxide and palladium nanoparticles supported on a nitrogen-rich covalent triazine framework as superior electrocatalysts for the hydrogen evolution and oxygen reduction reaction

Lars Rademacher,^a Thi Hai Yen Beglau,^a Tobias Heinen,^a Juri Barthel,^b and Christoph Janiak^{*a}

^aInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany

^bErnst Ruska-Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

Emails:

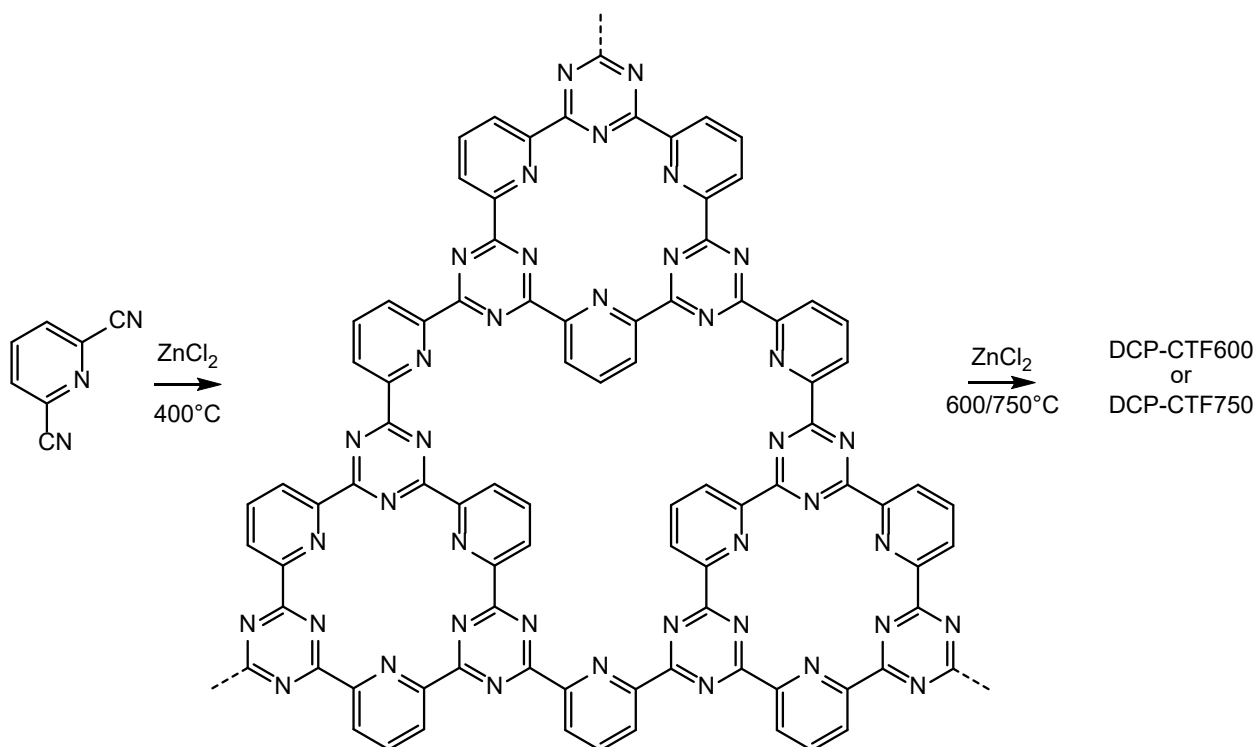
lars.rademacher@hhu.de, beglau@hhu.de, heinent@hhu.de, ju.barthel@fz-juelich.de, janiak@hhu.de

Table of contents

S1.	Synthesis and Characterization of DCP-CFT600 and DCP-	2
S2.	Characterization of Pd- and IrO _x @CTF	10
S3.	Comparison of NP@CTF materials	18
S4.	References	23

S1. Synthesis and Characterization of DCP-CFT600 and DCP-

DCP-CTF600 and DCP-CTF750 were synthesized by the ionothermal method through mixing 0.300 g (2.3 mmol, 1 eq.) of the monomer 2,6-dicyanopyridine, DCP (2,6-pyridinedicarbonitrile) with 1.576 g (11.6 mmol; 5 eq.) zinc chloride, ZnCl_2 in a molar ratio of 1:5 under argon (Ar) atmosphere, placed and sealed in an evacuated quartz glass ampoule. The ampoules were heated in a tube oven at 400 °C for 10 h and afterwards at 600 or 750 °C for 10 h yielding the corresponding CTFs (Scheme S1). The product was stirred for several days in 100 mL water and in 100 mL 2 mol L^{-1} HCl. Subsequently the powder was washed with water (3x75 mL), tetrahydrofuran (3x75 mL) and acetone (3x75 mL). Afterwards, the black powders were dried under high vacuum ($< 10^{-6}$ bar) for 16 h.



Scheme S1. Synthesis of DCP-CTF600/750 by the ionothermal method using 2,6-pyridinedicarbonitrile as monomer and zinc chloride functioning as ionic liquid, Lewis acid and porogen for the triazine ring and network formation.

Elemental analysis (EA) shows nitrogen contents in the materials comparable with the literature (Tuci et al., 2017; Artz et al., 2015; Sönmez et al., 2021). Measured values for the nitrogen content are below the theoretical values for the idealized structure. Nitrogen loss in the ionothermal synthesis of CTFs is well known and can be attributed to the high temperature during synthesis, resulting in elimination of H-C-N species. This leads to graphitization of the material and partial the loss of triazine functionalities (Tab. S1) (Öztürk et al., 2020). Nevertheless, the nitrogen content is still high compared to other CTF materials, due to the additional pyridine nitrogen atom (Liu et al., 2019; Kuhn et al., 2008; Kuhn et al., 2009). The large difference to 100% for the sum of the CHN%, denoted as "rest" in Table S1, stems from an incomplete combustion of the samples during CHN analysis because thermogravimetric analysis up to 1000 °C shows the complete decomposition of the CTF material and thereby the absence of significant inorganic impurities (Fig. SI6).

Table SI1. Elemental analysis of DCP-CTF600 and DCP-CTF750.

Material^a	DCP/ZnCl₂ molar ratio	Carbon (wt%)	Hydrogen (wt%)	Nitrogen (wt%)	Rest (wt%)
DCP-CTF calc. (C ₇ H ₃ N ₃) ^b		65.11	2.34	32.55	0
this work (400/600/3) ^c	1:5	58.29	2.48	19.06	20.17
this work (400/750/3) ^d	1:5	78.54	0.91	9.56	10.99
Tuci et al., 2017 (400/600/10) ^c	1:5	-	-	21.6	-
Tuci et al., 2017 (400/750/10) ^d	1:5	-	-	7.4	-
Artz et al., 2015 (400/600/10) ^c	1:5			17.2	
Sönmez et al., 2021 (400/600/10) ^c	1:5	-	-	18.8	
Kuhn et al., 2008 (400/-/10) ^e	1:10	50.1	2.56	27.71	19.63

^a CTFs were heated to 400 °C for 10 h in a first step followed by a second step at 600 or 750 °C for 10 h (temperature step 1 / temperature step 2 / heating rate in °C/min to reach the temperature in step 1 and step 2). Kuhn et al. heated to 400 °C for 40 h only. ^b Calculation based on idealized structures of DCP-CTF with the identical elemental composition as the DCP monomer (C₇H₃N₃).

^c DCP-CTF600

^d DCP-CTF750

^e DCP-CTF400

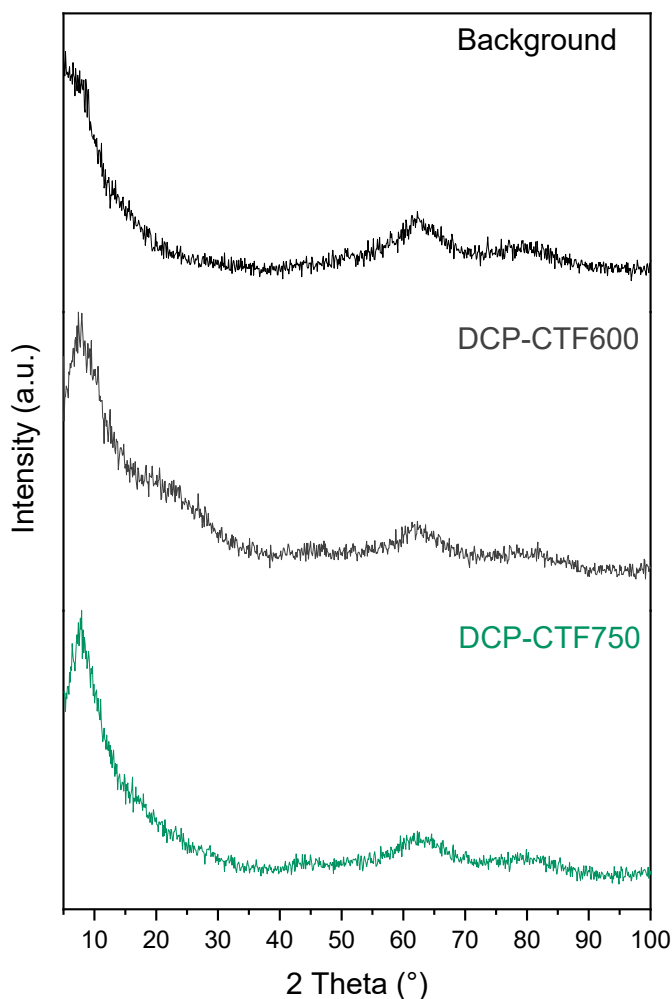


Fig. S11. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the DCP-CTF600 and DCP-CTF750 show the absence of crystallinity, that is a rather amorphous material which is typical for CTFs synthesized by the ionothermal method (Tuci et al., 2017; Liu et al., 2019, Iwashita et al., 2004). Due to the high temperatures during ionothermal synthesis together with nitrogen loss, partial decomposition and defect formation in the structure a long-range order is missing in the CTF materials. Especially above 400 °C the CTF becomes mainly a nitrogen-doped carbon material (Öztürk et al., 2020). No crystalline ZnCl_2 impurities were detected by PXRD.

The comparison of BET surface area and total pore volume from nitrogen sorption measurements in Table S12 shows some minor differences. Noticeable, the BET surface of the CTF prepared at 400 °C by Kuhn et al. is significantly smaller, in line with the known strong increase of the porosity of the CTFs with temperature in the ionothermal synthesis (Tuci et al., 2017; Artz et al., 2015; Kuhn et al., 2008; Kuhn et al., 2009).

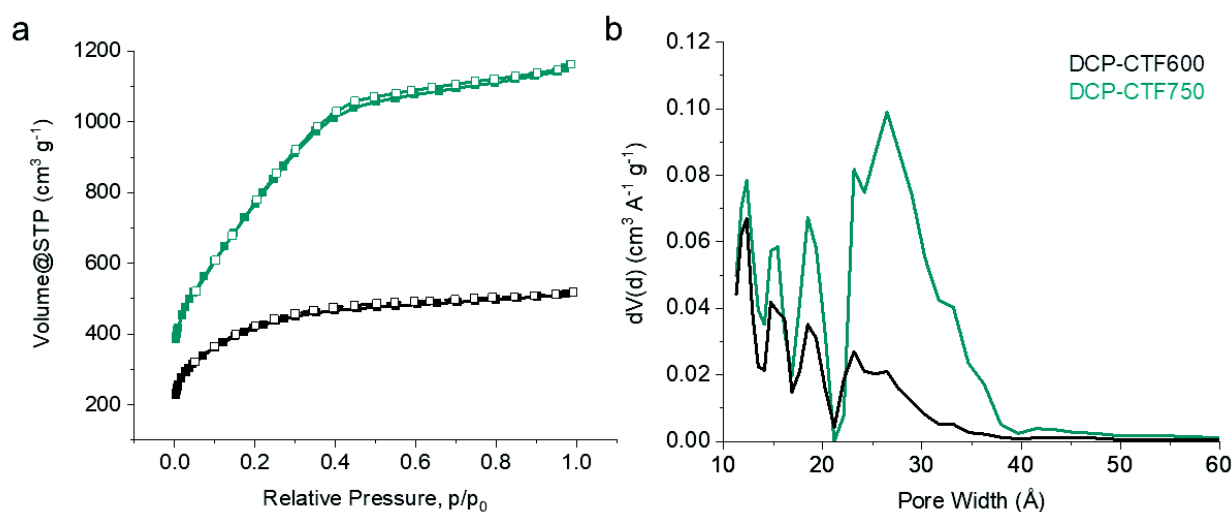


Fig. SI2. (a) Nitrogen sorption isotherms (adsorption: filled boxes; desorption: empty boxes) and (b) pore size distribution curves of pristine DCP-CTF600 and DCP-CTF750.

Table SI2. Comparison of BET surface areas and total pore volumes.

Material ^a	Monomer/ZnCl ₂ molar ratio	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹) ^b
this work (400/600/3) ^c	1:5	1334	0.79
this work (400/750/3) ^d	1:5	2542	1.77
Tuci et al., 2017 (400/600/10) ^c	1:5	1239	0.49
Tuci et al., 2017 (400/750/10) ^d	1:5	3040	1.51
Artz et al., 2015 (400/600/10) ^c	1:5	1179	0.64
Sönmez et al., 2021 (400/600/10) ^c	1:5	1050	0.57
Kuhn et al., 2008 (400/-/10) ^e	1:10	730	0.36

^a Listed CTFs were heated to 400°C in a pre-step followed by a second step at 600 or 750°C for 10 h (temperature step 1 / temperature step 2 / heating rate in °C/min to reach the temperature in step 1 and step 2). Kuhn et al. heated to 400 °C for 40 h only. ^b at p/p₀ = 0.95 - 0.99

^c DCP-CTF600

^d DCP-CTF750

^e DCP-CTF400

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the neat CTFs (Fig. SI3) shows the formation of different nitrogen species typical for CTFs (Sönmez et al., 2021; Öztürk et al., 2020, Osadchii et al., 2017). Notably, the content of graphitic nitrogen at ~400 eV and oxidized nitrogen at ~402 eV depends on the synthesis temperature. High temperatures during synthesis promote an increased fraction of graphitic nitrogen, which is in good correlation with the improved electrocatalytic performance. The peaks at ~397 eV and 399 eV correspond to pyridinic and pyrrolic nitrogen. The high resolution spectra of the C 1s orbital confirm the presence of different carbon species (Sönmez et al., 2021; Öztürk et al., 2020, Liu et al., 2019). The peaks ~284, ~285 and ~287 eV belong to carbon bound to pyridinic/pyrrolic nitrogen and to the triazine-ring carbon atoms. The peak at ~290 eV is assigned to oxygen bonded carbon (Liu et al., 2020).

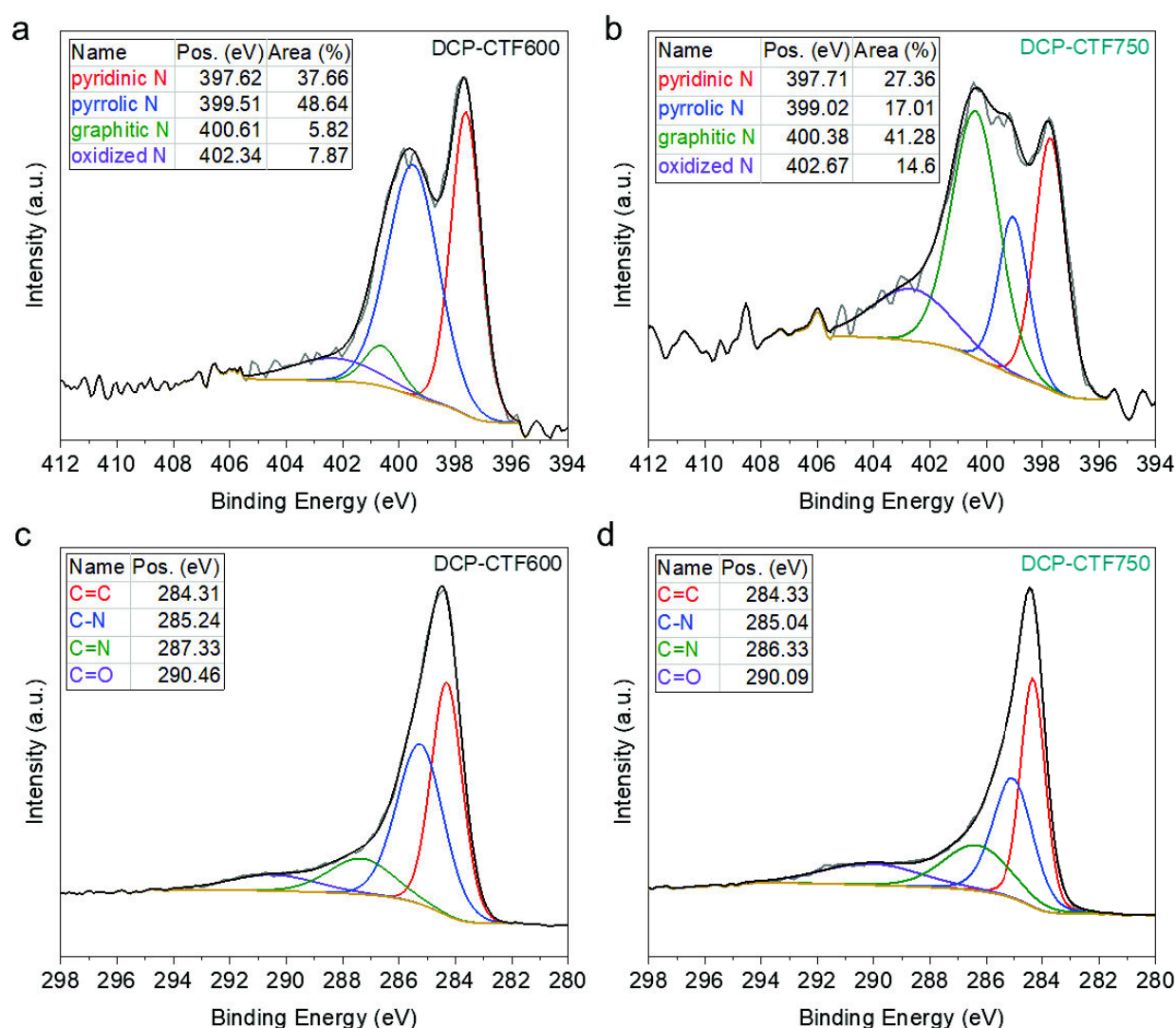


Fig. SI3. XPS measurements of (a, c) DCP-CTF600 and (b, d) DCP-CTF750 with (a, b) deconvoluted N 1s and (c, d) C 1s spectra.

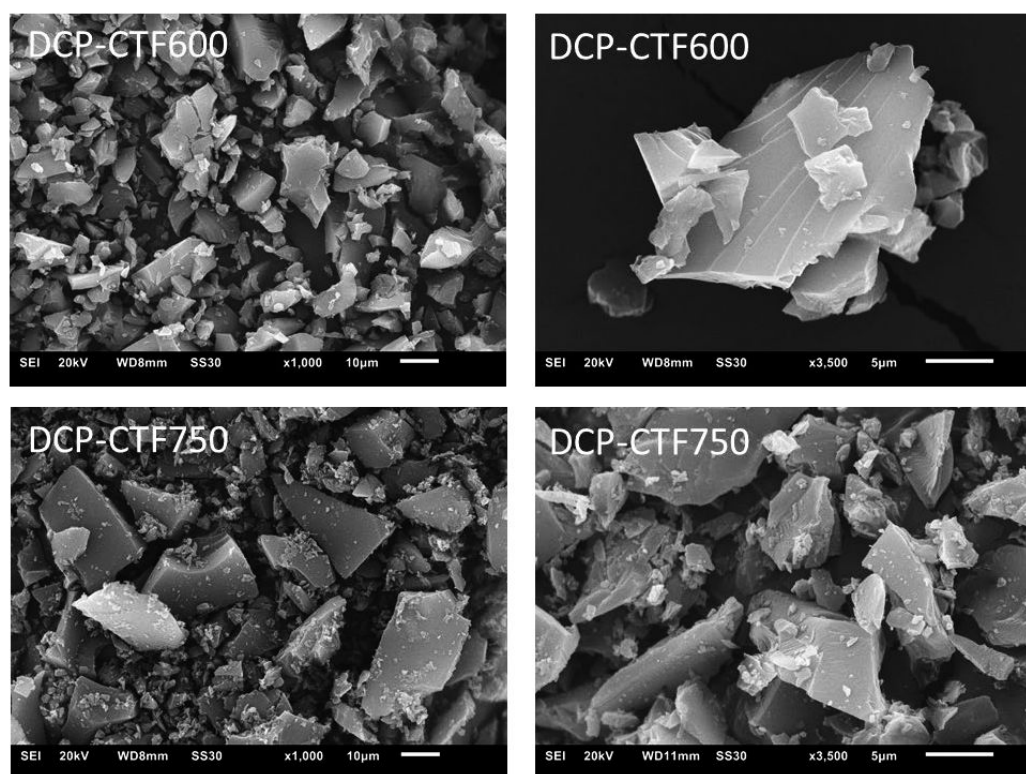


Fig. SI4. SEM images of DCP-CTF600 and DCP-CTF750.

Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the DCP-CTFs demonstrate the disappearance of the DCP nitrile groups with their band at 2245 cm^{-1} and the formation of a triazine ring with its broad band at 1567 cm^{-1} (Fig. SI5).

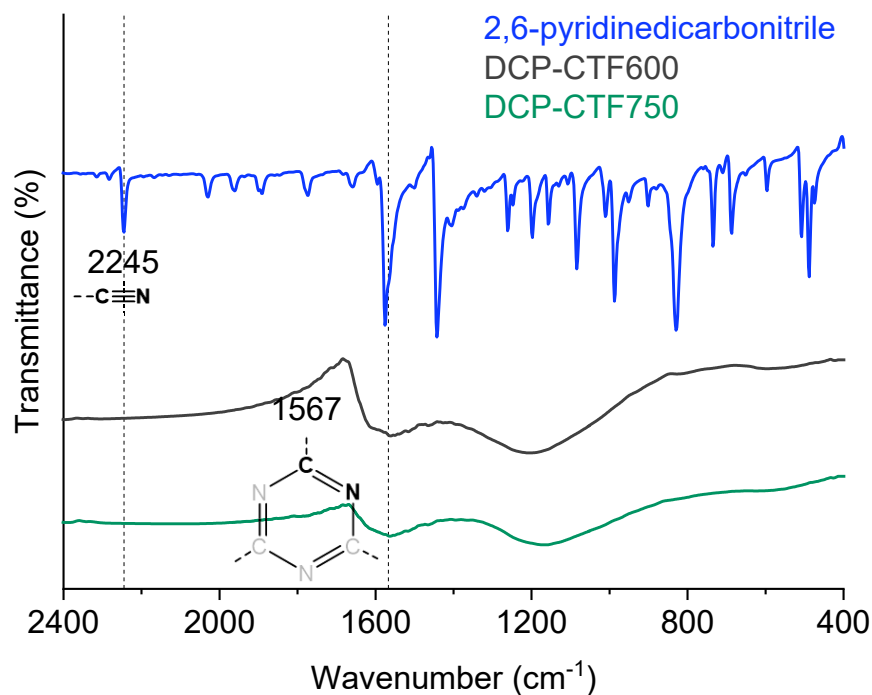


Fig. SI5. Infrared spectra of the monomer 2,6-dicyanopyridine (DCP, 2,6-pyridinedicarbonitrile), DCP-CTF600 and DCP-CTF750.

Fig. SI6 shows the thermogravimetric analysis (TGA) curves from the decomposition of the DCP-CTFs under synthetic air at a heating rate of 5 K min^{-1} . Residual masses are 0.84 % for DCP-CTF600 and 1.08 % for DCP-CTF750 and appear to be due to an incomplete combustion as indicated by the still slightly negative slope at 1000°C . Both CTFs demonstrate high thermal stability and start decomposing at 400°C .

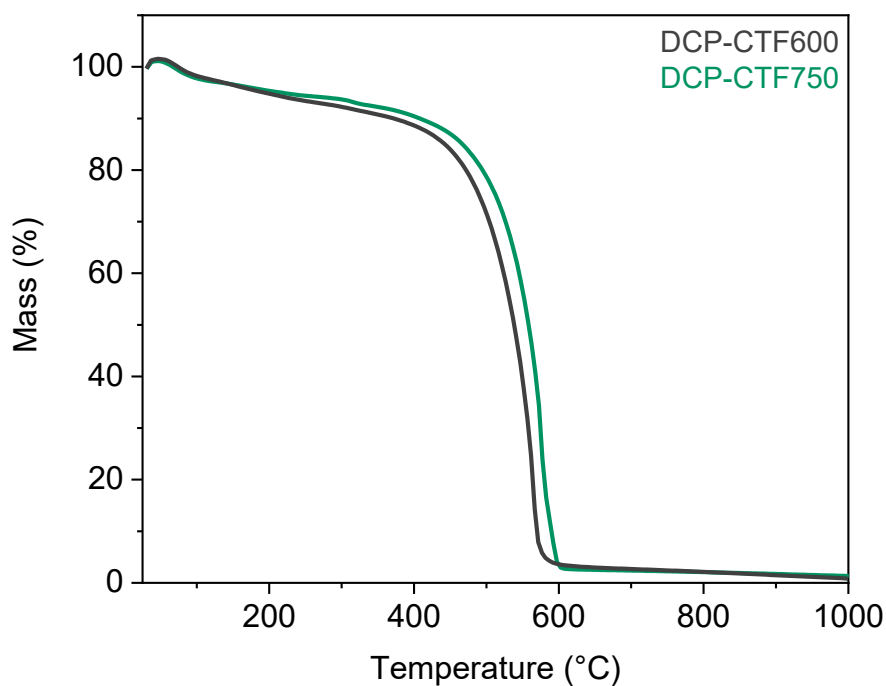


Fig. SI6. TGA curve for the decomposition of DCP-CTF600 and DCP-CTF750.

S2. Characterization of Pd- and IrO_x@CTF

Fig. SI7 shows the survey spectra of Pd²⁹@CTF750^{IL} and IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} with peaks for Pd, C, N and F (from IL) and Ir, C, N, O, respectively. Peaks belonging to oxygen are only detected in the Ir sample, while the Pd sample does not show any oxygen content. Thereby and by the deconvolution of the high-resolution spectra, XPS confirmed the presence of IrO_x and the absence of Ir(0) as in the Ir₄(CO)₁₂ precursor or in Ir metal (Fig. 2b,d; main text). Fluorine present in Pd²⁹@CTF750^{IL} derives from residual IL.

The F KLL and O KLL peak are due the Auger electron in the Auger spectrum, which is part of the XP spectrum.

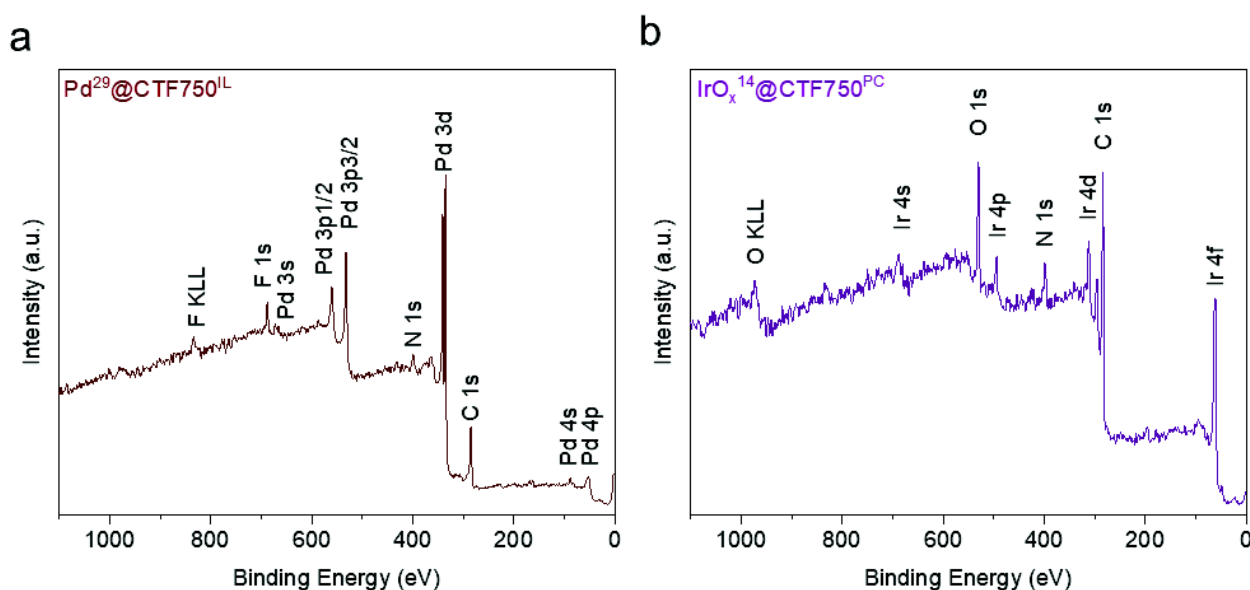
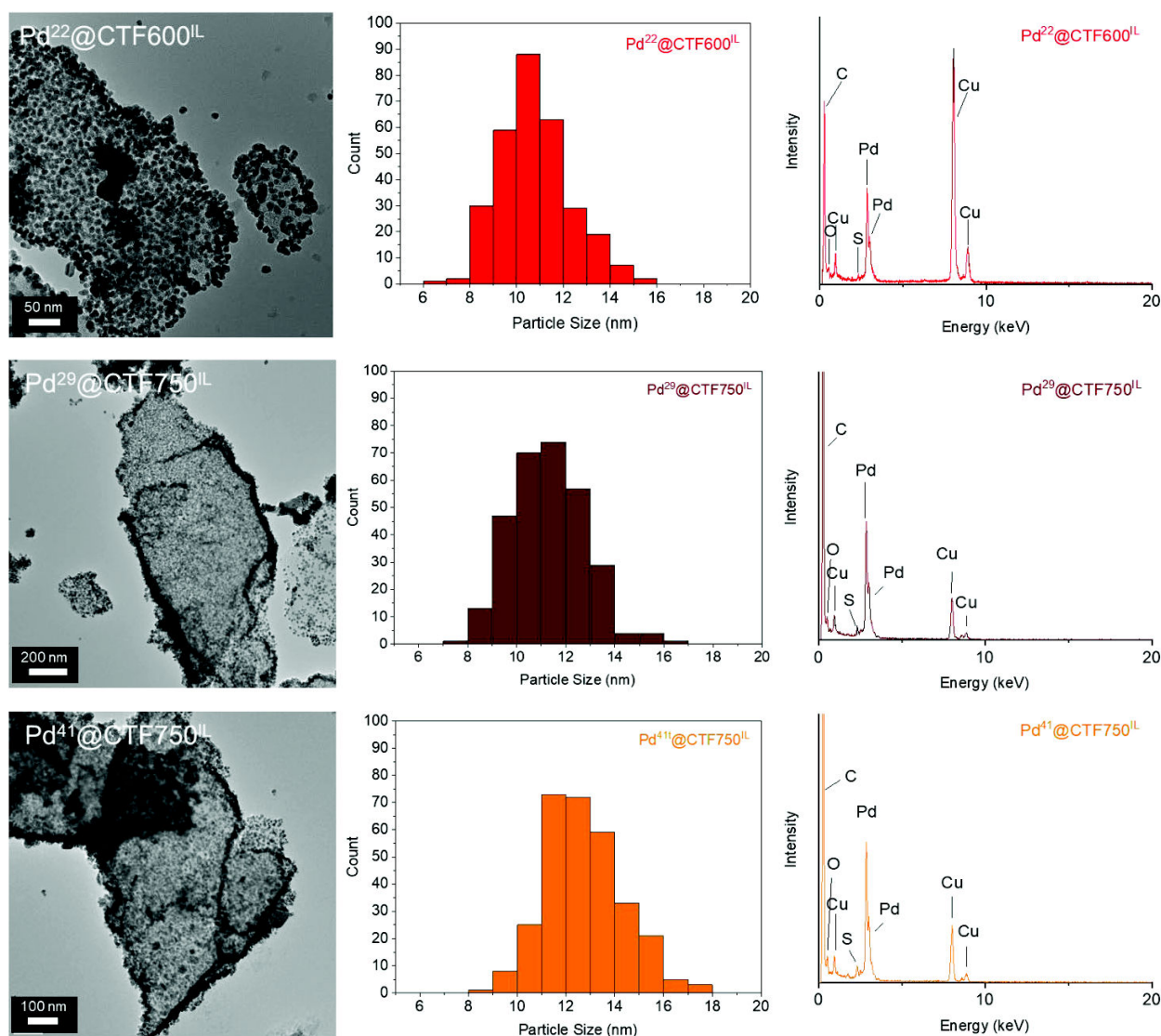


Fig. SI7. X-ray photoelectron survey spectra (XPS) of (a) Pd²⁹@CTF750^{IL} and (b) IrO_x¹⁴@CTF750^{PC}.

Fig. SI8 displays additional transmission electron microscopy (TEM) images, particles size distributions and energy dispersive X-ray spectra (TEM-EDX) of the NP@CTF composites. Particles size distributions are based on 300 manually measured particles showing a Gaussian-similar distribution. Ir containing materials show very small nanoparticles, while Pd containing samples have average NP sizes from 11 to 13 nm which lie above the calculated crystallite size (from the Scherrer equation). Furthermore, for Pd@CTF, in particular, a shift towards larger particles sizes with higher metal amount can be observed. EDX in combination with TEM shows signals of Ir and Pd. Signals belonging to Si and Cu in the EDX spectra result from the used glass ware during synthesis or storage and from the carbon-coated copper TEM grid. Zn and Cl signals are not present in the EDX indicating the absence of ZnCl_2 .

a)



b)

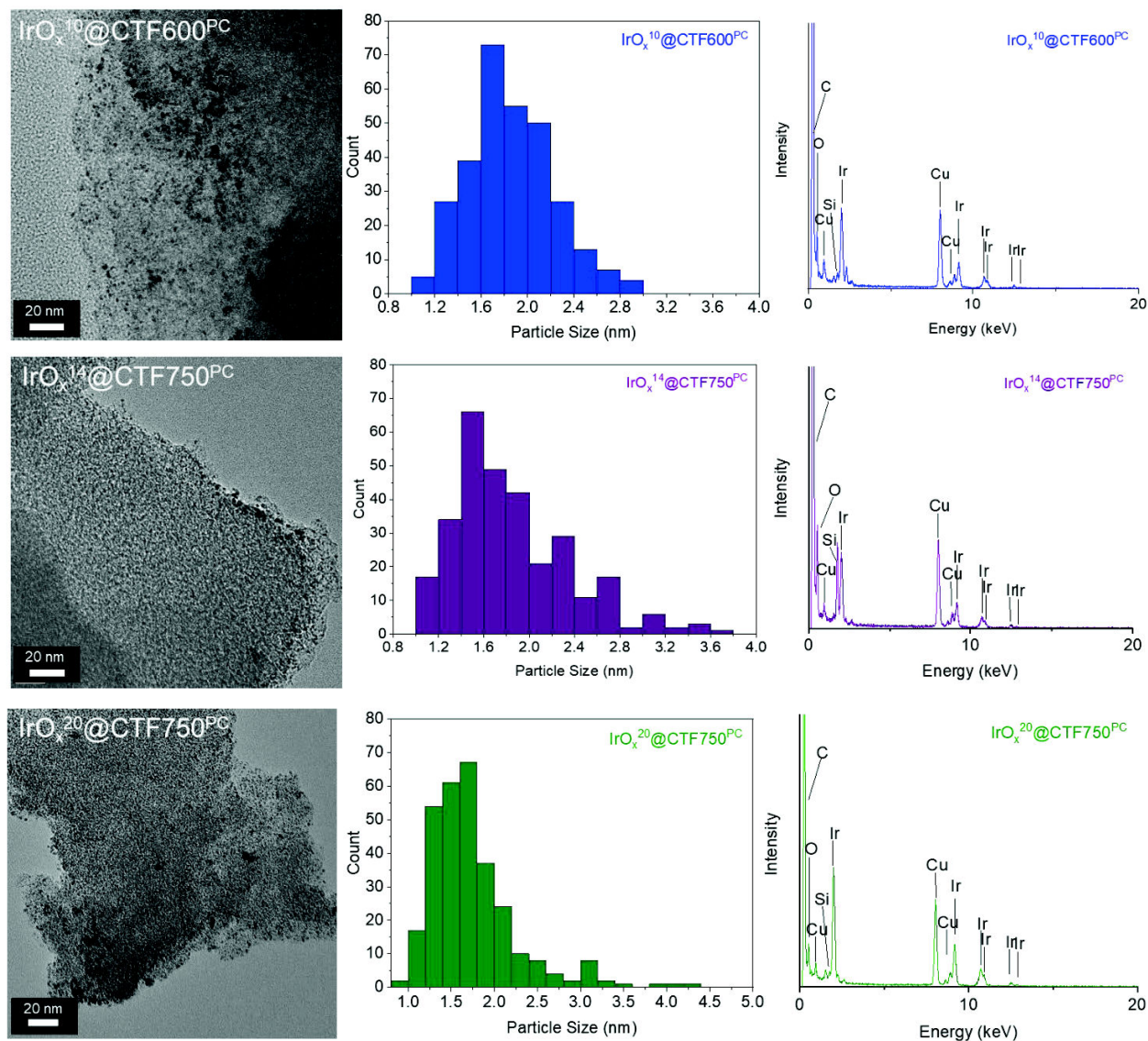


Fig. SI8. TEM pictures, particle size distribution and TEM-EDX spectra of (a) Pd@CTF and (b) IrO_x@CTF samples.

Representative selected area electron diffraction (SAED) was conducted for Pd²⁹@CTF750^{IL} and shows the characteristic ring pattern of face-centered cubic Pd (Fig. SI9) in accordance with the powder X-ray diffractograms (Fig. 1, main text) and the verification of Pd metal from XPS (Fig. 2, main text). SAED for IrO_x containing samples did not give reflections or a ring pattern due to the amorphous character together with the very small particle size.

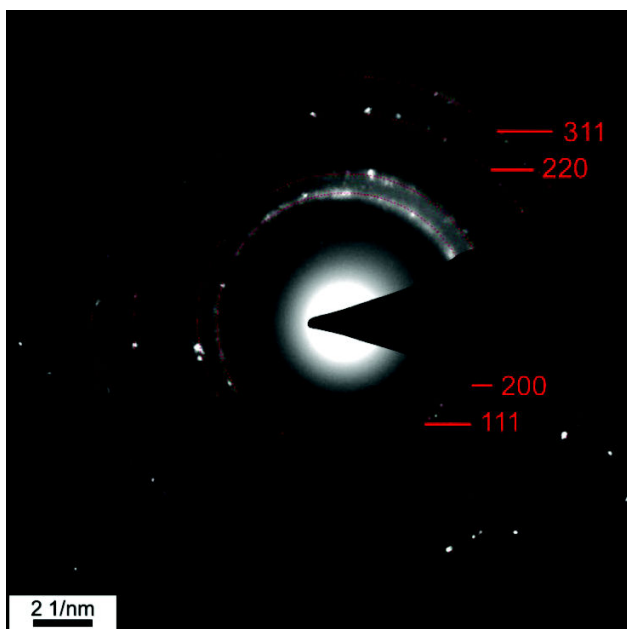


Fig. SI9. Exemplary selected area electron diffraction (SAED) of Pd²⁹@CTF750^{IL} before electrocatalysis showing the ring pattern of *fcc*-Pd. The SAED of Pd²⁹@CTF750^{IL} after the ORR stability test is given in Fig. SI11.

Table SI3. Experimental and expected BET surface areas of NP@CTF materials.

Material	Experimentally measured BET surface area (m² g⁻¹)	Expected BET surface area (m² g⁻¹)^a	Deviation (%)
Pd ²² @CTF600 ^{IL}	904	1040	-13
Pd ²⁹ @CTF750 ^{IL}	1353	1805	-25
Pd ⁴¹ @CTF750 ^{IL}	971	1500	-35
IrO _x ¹⁰ @CTF600 ^{PC}	1055	1201	-12
IrO _x ¹⁴ @CTF750 ^{PC}	1229	2186	-44
IrO _x ²⁰ @CTF750 ^{PC}	918	2034	-55

^a Calculation of expected BET by Eq. 1 (main text) based on the metal content determined by AAS

Fig. SI10 shows TEM images, particles size distributions and TEM-EDX spectra of $\text{IrO}_x^{20}@\text{CTF750}^{\text{PC}}$ after the HER stability test and of $\text{Pd}^{29}@\text{CTF750}^{\text{IL}}$ after the ORR stability test. The presence of Ir and Pd after 1000 CVs in both materials remains unchanged. The particle size distribution shows a negligible shift to larger particle sizes for the IrO_x sample with a constant average size of 2 ± 1 nm and a small shift for Pd from 11 ± 2 to 14 ± 3 after the CV stability test.

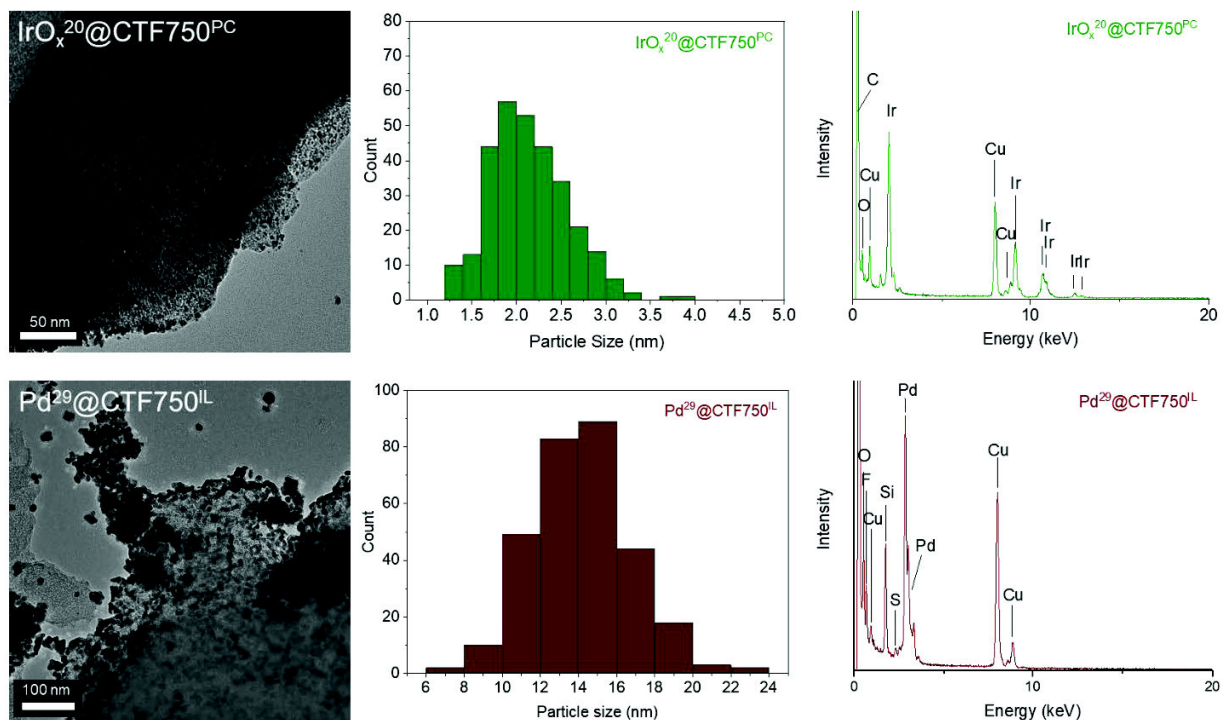


Fig. SI10. TEM images, particles size distribution and TEM-EDX spectrum of $\text{IrO}_x^{20}@\text{CTF750}^{\text{PC}}$ (HER) and $\text{Pd}^{29}@\text{CTF750}^{\text{IL}}$ (ORR) after durability test.

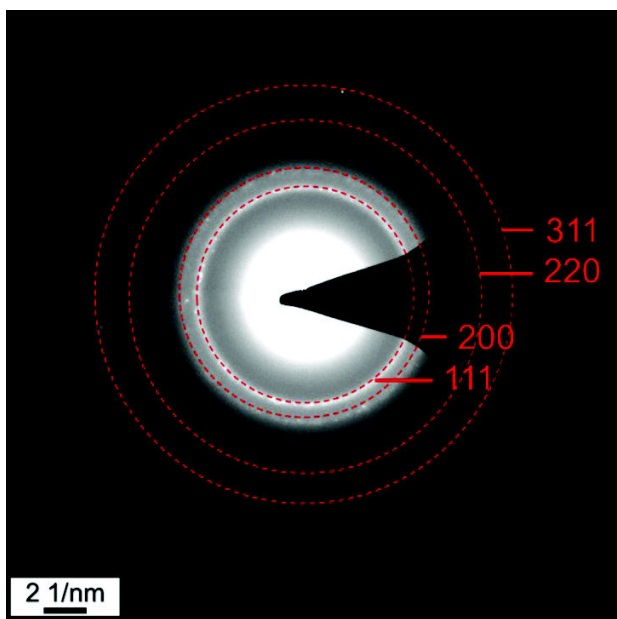


Fig. SI11. SAED of Pd²⁹@CTF750^L after ORR stability test with 1000 CVs showing the ring pattern of *fcc*-Pd.

Fig. SI12 and Table SI3 summarize the results from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the NP@CTF materials performed under HER and ORR conditions. Data were plotted in a Nyquist plot and fitted to Voigt circuit models (Fig. SI12) to obtain quantitative data for the charge transfer resistances (Shi et al., 2016; Ipadeola and Ozoemena, 2020; Ruiz-Camacho et al., 2017). The curvature of the Nyquist plots is determined by the applied potential, the electrolyte and the properties of the electrocatalyst. Under HER conditions the radii of the semicircles and the calculated charge transfer resistances significantly decrease with the decrease in overpotential (Fig. SI12a) which suggests lower charge transfer resistances following the same trend like in the measured overpotentials (Table 2, main text). Under ORR conditions the samples behave different. Except for Pd²⁹@DCP-CTF750 the charge transfer resistance of the other samples exceeds 100,000 Ω .

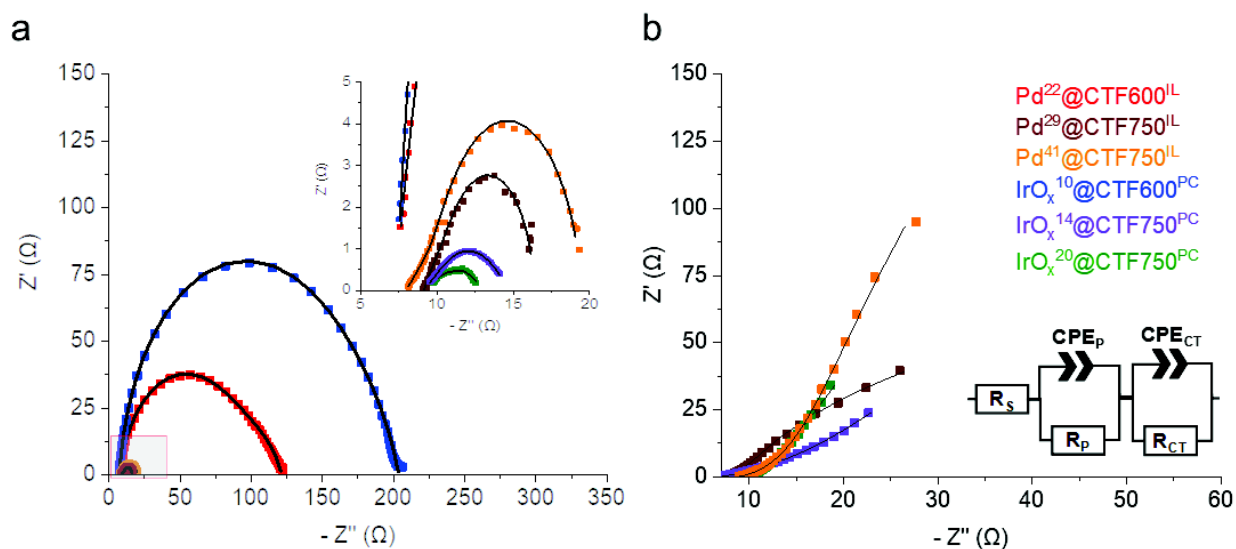


Fig. 12. Nyquist plots of Pd- and IrO_x@CTF materials (a) in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and (b) 1.0 mol L⁻¹ KOH. Data were fitted to a Voigt circuit model (solid lines) with resistance, R, and constant phase, CPE, elements for the electrolyte, the electrode porosity and the charge transfer.

Table SI4. Charge transfer resistance of Pd- and IrO_x@CTF materials for HER and ORR conditions.

Material	R _{CT} in 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (Ω)	R _{CT} in 1.0 mol L ⁻¹ KOH (Ω)
Pd ²² @CTF600 ^{IL}	38.4	-
Pd ²⁹ @CTF750 ^{IL}	4.6	279.8
Pd ⁴¹ @CTF750 ^{IL}	6.4	> 100,000
IrO _x ¹⁰ @CTF600 ^{PC}	55.8	-
IrO _x ¹⁴ @CTF750 ^{PC}	4.1	> 100,000
IrO _x ²⁰ @CTF750 ^{PC}	2.3	> 100,000

S3. Comparison of NP@CTF materials

Table SI5. Comparison of NP@CTF materials towards HER.

Material	Synthesis	Metal content (wt%)	Setup, electrolyte and catalyst loading	Overpotential at 10 mA cm ⁻² (mV)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Lit.
Pd@DCP-CTF	Microwave reaction in [BMIm][NTf ₂] using Pd(acac) ₂	22 - 41 wt% (by AAS)	RDE, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.225 mg cm ⁻²	135 - 325	78 - 166	This work
IrO _x @DCP-CTF	Microwave reaction in PC using Ir ₄ (CO) ₁₂	10 - 20 wt% (by AAS)	RDE, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.225 mg cm ⁻²	47 - 368	28 - 132	This work
Rh/CTF-1	Microwave reaction in [BMIm][NTf ₂] using Rh ₆ (CO) ₁₆	4.4 wt% (by AAS)	RDE, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.015 mg cm ⁻² (metal content)	58	37	Siebels et al., 2019
Pt/CTF-1	Microwave reaction in [BMIm][NTf ₂] using Pt(acac) ₂	not given	RDE, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.015 mg cm ⁻² (metal content)	111	88	Siebels et al., 2019
CTF@MoS ₂ -5 ^a	Hydrothermal reaction using Thiourea and (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	not given	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.159 mg cm ⁻²	93	43	Qiao et al., 2019

DCP-CTF@Pd-MC	Decomposition of Pd(OAc) ₂ in CH ₂ Cl ₂	not given	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.159 mg cm ⁻²	71	45.6	Zhang et al., 2020
DCP-CTF@Pt-MC	Chemical reduction of H ₂ PtCl ₆ using NaBH ₄ in H ₂ O	not given	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.159 mg cm ⁻²	60	30.7	Zhang et al., 2020
n-Pd@NDCDs ^b	Hydrothermal	not given	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.05 mg cm ⁻²	291	135	Chandrasekaran et al., 2020
Pd ₁₂₀ /Ti ^c	Aerosol assisted chemical vapour deposition (AACVD)	-	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	40	52.3	Ehsan et al., 2020
PdMnCo/NC-2 ^d	Sonication	26.1 wt% (Pd, by ICP)	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.285 mg cm ⁻²	34	31	Zhang et al., 2017
Pd/C	<i>Commercial (Sigma Aldrich)</i>	30 wt%	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.285 mg cm ⁻²	96	43	Zhang et al., 2017
Pd _{83.5} Ir _{12.6}	Wet-chemical method	-	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.103 mg cm ⁻²	73	48.4	Wang et al., 2020
Ir/SiNW ^e	Hydrothermal reaction using H ₂ IrCl ₆	17.7 (by XRF)	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0.339 mg cm ⁻²	22	20	Sheng et al., 2019
G-Ir	Thermal reduction of (NH ₄) ₂ [IrCl ₆] under H ₂ atmosphere	1.48 (by EDS)	GC, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	~ 280	40	Lim et al., 2015

IrO ₂ /N@C ^f	Thermal treatment	not given	Ti foil, 0.5 mol L ⁻¹ HClO ₄	35	31	Kundu et al., 2020
IrO ₂	Commercial	-	Ti foil, 0.5 mol L ⁻¹ HClO ₄	145	49	Kundu et al., 2020

^a CTF-1 is used. ^b Pd nanoparticles supported nitrogen doped carbon dots. ^c Pd film grown on Ti foil with 120 min deposition time. ^d PdMnCo nanoparticles on nitrogen doped carbon. ^e Iridium/silicon nanowire composite. ^f Iridium oxide on nitrogen doped carbon.

Table SI6. Comparison of NP@CTF materials towards ORR.

Material	Synthesis	Metal content (wt%)	Setup, electrolyte and catalyst loading	Half-wave potential (mV)	Current density at 0.4 V (mA cm ⁻²)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Lit.
Pd@DCP-CTF	Microwave reaction in [BMIm][NTf ₂] using Pd(acac) ₂	22 - 41 wt% (by AAS)	RDE, 1.0 mol L ⁻¹ KOH, 0.225 mg cm ⁻²	810 - 872	3.1 - 3.8	58	This work
IrO _x @DCP-CTF	Microwave reaction in PC using Ir ₄ (CO) ₁₂	10 - 20 wt% (by AAS)	RDE, 1.0 mol L ⁻¹ KOH, 0.225 mg cm ⁻²	823 - 828	3.8 - 4.1	56 - 90	This work
Pd/FLG ^a	Thermal reduction of Pd(NO ₃) ₂ under H ₂ atmosphere	40 wt% (by TGA)	(R)RDE, 0.1 mol L ⁻¹ KOH, 25 µg cm ⁻²	955	~ 5.5	32	Truong-Phuoc et al., 2014
Pd/C	Thermal reduction of Pd(NO ₃) ₂ under H ₂ atmosphere	40 wt% (by TGA)	(R)RDE, 0.1 mol L ⁻¹ KOH, 25 µg cm ⁻²	905	~ 5.5	62	Truong-Phuoc et al., 2014
Ir-SAC ^b	Decomposition of Ir-ZIF-8	0.2 (by ICP)	(R)RDE, 0.1 mol L ⁻¹ HClO ₄ , 0.4 mg cm ⁻²	864	~ 6.0	41	Xiao et al., 2019

Ir/C	Commercial	20	(R)RDE, 0.1 mol L ⁻¹ HClO ₄ , 0.036 mg cm ⁻²	590	-	97	Xiao et al., 2019
Mn _{0.8} -Fe _{0.2} LDH ^c	Co-participation	-	RDE, 1.0 mol L ⁻¹ KOH, 200 µg cm ⁻²	-	~ 2.2	-	Iwai et al., 2019
Pt/C	Commercial	not given	RDE, 1.0 mol L ⁻¹ KOH, 200 µg cm ⁻²	-	~ 2.7	-	Iwai et al., 2019
Ni/CTF-1	Microwave reaction in [BMIm][NTf ₂] using Ni(COD) ₂	22 wt% (by AAS)	RDE, 1.0 mol L ⁻¹ KOH, 0.225 mg cm ⁻²	775	~ 4.0	not given	Öztürk et al., 2020
Cu-CTF/CP ^d	Impregnation of CuCl ₂	0.58 at% (by XPS)	(R)RDE, 0.1 mol L ⁻¹ NaOH, 0.24 mg cm ⁻²	810	~ 4.5	not given	Iwase et al., 2015
Co-CTF/KB ^d	Impregnation of Co(OAc) ₂	4 wt%	(R)RDE; 0.1 mol L ⁻¹ KOH, 0.255 mg cm ⁻²	830	~ 6.0	65	Zhou et al., 2021

^a Few-layered graphene supported Pd. ^b Iridium as single-atom catalyst. ^c Layered double hydroxide. ^d DCP based CTF.

S4. References

- Tuci, G., Pilaski, M., Ba, H., Rossin, A., Luconi, L., Caporali, S., Pham-Huu, C., Palkovits, R., Giambastiani, G. (2017). Unraveling surface basicity and bulk morphology relationship on covalent triazine frameworks with unique catalytic and gas adsorption properties. *Adv. Funct. Mater.* 27, 1605672. doi: 10.1002/adfm.201605672
- Artz, J., Mallmann, S., Palkovits, R. (2015). Selective aerobic oxidation of HMF to 2,5-diformylfuran on covalent triazine frameworks-supported Ru catalysts. *ChemSusChem* 8, 672–679. doi: 10.1002/cssc.201403078
- Sönmez, T., Belthle, K. S., Iemhoff, A., Uecker, J., Artz, J., Bisswanger, T., Stampfer, C., Hamzah, H. H., Nicolae, S. A., Titirici, M.-M., Palkovits, R. (2021). Metal free-covalent triazine frameworks as oxygen reduction reaction catalysts—structure—electrochemical activity relationship. *Catal. Sci. Technol.* 11, 6191–6204. doi: 10.1039/D1CY00405K
- Öztürk, S., Xiao, Y. X., Dietrich, D., Giesen, B., Barthel, J., Ying, Yang, X.-Y., Janiak, C. (2020). Nickel nanoparticles supported on a covalent triazine framework as electrocatalyst for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reactions. *Beilstein J. Nanotechnol.* 11, 770–781. doi: 10.3762/bjnano.11.62
- Liu, M., Guo, L., Jin, S., Tan, B. (2019). Covalent triazine frameworks: synthesis and applications *J. Mater. Chem. A* 7, 5153–5172. doi: 10.1039/C8TA12442F
- Kuhn, P., Antonietti, M., Thomas, A. (2008). Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 3450–3453. doi: 10.1002/anie.200705710
- Kuhn, P., Thomas, A., Antonietti, M. (2009). Toward Tailorable Porous Organic Polymer Networks: A High-Temperature Dynamic Polymerization Scheme Based on Aromatic Nitriles. *Macromolecules* 42, 319–326. doi: 10.1021/ma802322j
- Iwashita, N., Park, C. R., Hiroyuki, F., Shiraishi, M., Inagaki, M. (2004). Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. *Carbon* 42, 701–714. doi: 10.1016/j.carbon.2004.02.008
- Osadchii, D. Y., Olivos-Suarez, A. I., Bavykina, A. V., Gascon, J. (2017). Revisiting Nitrogen Species in Covalent Triazine Frameworks. *Langmuir* 33, 14278–14285. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02929
- Liu, Q., Yang, S., Repich, H., Zhai, Y., Xu, X., Liang, Y., Li, H., Wang, H., Yu, F. (2020). Porous Functionalized Covalent-Triazine Frameworks for Enhanced Adsorption Toward Polysulfides in Li-S Batteries and Organic Dyes. *Front. Chem.* 8, 584204. doi: 10.3389/fchem.2020.584204
- Shi, Z., Wang, Y., Lin, H., Zhang, H., Shen, M., Xie, S., Zhang, Y., Gao, Q., Tang, Y. (2016) Porous nanoMoC@graphite shell derived from a MOFs-directed strategy: an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem.* 4, 6006–6013. doi: 10.1039/C6TA01900E

- Ipadeola, A. K. and Ozoemena, K. I. (2020). Alkaline water-splitting reactions over Pd/Co-MOF-derived carbon obtained via microwave-assisted synthesis. *RSC Adv.* 10, 17359–17368. doi: 10.1039/D0RA02307H
- Ruiz-Camacho, B., Vera, J. B., Medina-Ramírez, A., Fuentes-Ramírez, R., Carreño-Aguilera, G. (2017). EIS analysis of oxygen reduction reaction of Pt supported on different substrates. *Int. J. Hydrog. Energy* 42, 30364–30373. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.087
- Siebels, M., Schlüsener, C., Thomas, J., Xiao, Y. X., Yang, X. Y., Janiak, C. (2019). Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* 7, 11934–11943. doi: 10.1039/C8TA12353E
- Qiao, S., Zhang, B., Li, Q., Li, Z., Wang, W., Zhao, J., Zhang, X., Hu, Y. (2019). Pore Surface Engineering of Covalent Triazine Frameworks@MoS₂ Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Sus. Chem.* 12, 5032–5040. doi: 10.1002/cssc.201902582
- Zhang, B., Zhang, Y., Hou, M., Wang, W., Hu, S., Cen, W., Cao, X., Qiao, S., Han, B.-H. (2021). Pristine, metal ion and metal cluster modified conjugated triazine frameworks as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* 9, 10146–10159. doi: 10.1039/D1TA00589H
- Chandrasekaran, P., Edison, T. N. J. I., Sethuraman, M. G. (2020). Electrocatalytic performance of carbon dots/palladium nanoparticles composite towards hydrogen evolution reaction in acid medium. *Int. J. Hydrog. Energy* 45, 53, 28800–28811. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.262
- Ehsan, M. A., Suliman, M. H., Rehman, A., Hakeem, A. S., Yamani, Z. H., Qamar, M. (2020). Direct deposition of a nanoporous palladium electrocatalyst for efficient hydrogen evolution reaction. *New J. Chem.* 44, 7795–7801. doi: 10.1039/D0NJ00507J
- Zhang, R., Sun, Z., Feng, R., Lin, Z., Liu, H., Li, M., Yang, Y., Shi, R., Zhang, W., Chen, Q. (2017). Rapid Adsorption Enables Interface Engineering of PdMnCo Alloy/Nitrogen-Doped Carbon as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 38419–38427. doi: 10.1021/acsami.7b10016
- Wang, C., Xu, H., Shang, H., Jin, L., Chen, C., Wang, Y., Yuan, M., Du, Y. (2020). Ir-Doped Pd Nanosheet Assemblies as Bifunctional Electrocatalysts for Advanced Hydrogen Evolution Reaction and Liquid Fuel Electrocatalysis. *Inorg. Chem.* 59, 3321–3329. doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c00132
- Sheng, M., Jiang, B., Wu, B., Liao, F., Fan, X., Lin, H., Li, Y., Lifshitz, Y., Lee, S.-T., Shao, M. (2019). Approaching the Volcano Top: Iridium/Silicon Nanocomposites as Efficient Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Nano* 13, 2786–2794. doi: 10.1021/acsnano.8b07572
- Lim, C. S., Sofer, Z., Toh, R. J., Eng, A. Y. S., Luxa, J., Pumera, M. (2015). Iridium- and Osmium-decorated Reduced Graphenes as Promising Catalysts for Hydrogen Evolution. *ChemPhysChem* 16, 1898–1905. doi: 10.1002/cphc.201500174
- Kundu, M. K., Mishra, R., Bhowmik, T., Kanrar, S., Barman, S. (2020). Three-dimensional hierarchically porous iridium oxide-nitrogen doped carbon hybrid: An efficient bifunctional catalyst

for oxygen evolution and hydrogen evolution reaction in acid. *Int. J. Hydrog. Energy* 44, 6036–6046. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.186

Truong-Phuoc, L., Pham-Huu, C., Da Costa, V., Janowska, I. (2014). Few-layered graphene-supported palladium as a highly efficient catalyst in oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.* 50, 14433–14435. doi: 10.1039/C4CC05527F

Xiao, M., Zhu, J., Li, G., Li, N., Li, S., Cano, Z. P., Ma, L., Cui, P., Xu, P., Jiang, G., Jin, H., Wang, S., Wu, T., Lu, J., Yu, A., Su, D., Chen, Z. (2019). A Single-Atom Iridium Heterogeneous Catalyst in Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 9640–9645. doi: 10.1002/anie.201905241

Iwai, Y., Miura, A., Rosero-Navarro, N. C., Higuchi, M., Tadanaga, K. (2019). Composition, valence and oxygen reduction reaction activity of Mn-based layered double hydroxides. *J. Asian Ceram. Soc.* 7, 147–153. doi: 10.1080/21870764.2019.1581321

Iwase, K., Yoshioka, T., Nakanishi, S., Hashimoto, K., Kamiya, K. (2015). Copper-modified covalent triazine frameworks as non-noble-metal electrocatalysts for oxygen reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 11068–11072. doi: 10.1002/anie.201503637

Zhou, S., Xiao, Z., Yang, Q., Huang, X., Niu, Y., Ma, Y., Zhi, L. (2021). Atomic cobalt anchored on covalent triazine frameworks with ultra-high performance towards oxygen reduction reaction. *Sci. China Mater.* 64, 2221–2229. doi: 10.1007/s40843-020-1609-9

3.3. Ruthenium nanoparticles on covalent triazine frameworks incorporating thiophene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction

Lars Rademacher, Thi Hai Yen Beglau, Bahia Ali, Linda Sondermann, Till Strothmann, István Boldog, Juri Barthel, Christoph Janiak

J. Mater. Chem. A **2024**, Advance Article.

DOI: 10.1039/D3TA05597C, Referenz: [182]

(CC BY-NC 3.0 DEED Lizenzierung)

Kurzfassung:

In dieser Studie wurden 2 bis 4 nm große Ruthenium Nanopartikel (Ru-NP) (21 bis 33°Gew.%) über die Zersetzung von Trirutheniumdodecacarbonyl, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, mittels Hitze durch Mikrowellen auf musterhaften CTF-1 und auf thiophenhaltige CTFs immobilisiert um den Einfluss von dem Thiophen-Anteil auf die elektrokatalytischen Eigenschaften in der HER zu untersuchen. Die CTFs wurden ionothermal bei Temperaturen von 400°C und 600°C (CTF_400/600) hergestellt unter Verwendung der Präkursoren Thiophen- (Th-CTF), Phenylthiophen (PhTh-CTF), Bithiophen- (BTh-CTF) und Quaterthiophendicarbonitril (QTh-CTF). Die homogene Struktur der Ru/CTF Komposite wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) weist die erfolgreiche Einbettung von Thiophen-Einheiten sowie die Trägerung von Ru-NP nach. Die Ru/CTF Komposite behielten ihre porösen Eigenschaften bei, wobei die berechneten Brunauer-Emmett-Teller (BET) Oberflächen zwischen 540 und 1326 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ liegen. Niedrige Überspannungen und Tafel-Steigungen hinsichtlich der HER mit bis zu 30 mV bei 10 mA cm^{-2} und 55 mV dec^{-1} wurden in 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 gemessen, wobei der niedrigste (d. h. beste) Wert für Ru/BTh-CTF_600 beobachtet wurde. Bemerkenswert ist, dass Ru/CTF Komposite mit CTFs, die bei 600°C hergestellt wurden, im Allgemeinen bessere Leistungen zeigen als solche, die bei 400°C hergestellt wurden, da sie aufgrund einer stärkeren Karbonisation während der Synthese niedrigere Überspannungen aufweisen. In 1 mol L^{-1} KOH zeigen die Ru/CTF Materialien sogar Überspannungen von bis zu 3 mV, wobei Ru/PhTh-CTF_600 und Ru/QTh-CTF_600 die beiden Materialien mit der höchsten Aktivität sind. Tafel-Steigungen von bis zu 39 mV dec^{-1} deuten zudem auf schnelle kinetische Vorgänge. Stabilitätsteste von Ru/BTh-CTF_600, Ru/PhTh-CTF_600 und Ru/QTh-CTF_600 mit 2000 Cyclovoltammogrammen zeigen geringfügige bis keine Veränderungen in der elektrokatalytischen Leistung.

Anteile an der Publikation:

- Eigenständige Planung des Forschungsvorhabens und Durchführung der Literaturrecherche.
- Eigenständige Synthese und Charakterisierung von Bithiophen-2,2'-dicarbonitril und Quarterthiophen-5,5''-dicarbonitril. Synthese des 5-(4-Cyanophenyl)-2-thiophencarbonitril mit der Unterstützung von Frau Bahia Ali im Rahmen ihrer Masterarbeit.
- Selbstständige Synthese und Charakterisierung der CTFs sowie der Ru/CTF Komposite. Synthese des auf dem 5-(4-Cyanophenyl)-2-thiophencarbonitril beruhenden Komposits mit der Unterstützung von Frau Bahia Ali im Rahmen ihrer Masterarbeit.
- Eigenständige Durchführung der TEM-, TEM-EDX-Messungen mit der Unterstützung von Herrn Juri Barthel.
- REM-, REM-EDX- sowie XPS-Messungen durch Frau Thi Hai Yen Beglau. Die Auswertung der XPS-Messungen erfolgte selbstständig.
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Till Strothmann.
- Durchführung der Stickstoffsorptionsmessungen durch Frau Linda Sondermann.
- Selbstständige Auswertung von allen Rohdaten und Ergebnissen.
- Eigenständige Anfertigung des Manuskripts und aller enthaltenden Abbildungen, Graphen und Tabellen.
- Überarbeitung des Manuskripts mit den Kommentaren von Herrn Till Strothmann, Frau Linda Sondermann, Herrn Dr. István Boldog und Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Überarbeitung des Manuskripts mit Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak nach der Revision.
- Einreichung der überarbeiteten Publikation beim internationalen Journal „*Journal of Materials Chemistry A*“ durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.



Cite this: DOI: 10.1039/d3ta05597c

Ruthenium nanoparticles on covalent triazine frameworks incorporating thiophene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction†

Lars Rademacher,^a Thi Hai Yen Beglau,^a Bahia Ali,^a Linda Sondermann,^a Till Strothmann,^a István Boldog,^a Juri Barthel^b and Christoph Janiak^{*a}

In this study, 2 to 4 nm ruthenium nanoparticles (Ru-NPs) were loaded (21 to 33 wt%) by decomposition of triruthenium dodecacarbonyl, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, through microwave heating on the prototypal CTF-1 and on thiophene-containing CTFs to access the influence of the thiophene content on the electrocatalytic properties in the hydrogen evolution reaction (HER). The CTFs were synthesized ionothermally with heating at 400 °C and 600 °C (CTF_400/600) using thiophene- (Th-CTF), phenylthiophene- (PhTh-CTF), bithiophene- (BTh-CTF) or quaterthiophene- (QTh-CTF) dinitrile precursors. The homogenous nature of the Ru/CTF composite materials was confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed the successful introduction of thiophene units and the deposition of Ru-NPs. The Ru/CTF composite materials retained their porosity with calculated Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas being between 540 to 1326 m² g^{−1}. Low overpotentials and Tafel slopes towards HER down to 30 mV at 10 mA cm^{−2} and 55 mV dec^{−1} were recorded in 0.5 mol L^{−1} H₂SO₄ with the lowest (*i.e.* best) value observed for Ru/BTh-CTF_600. Notably, Ru/CTF composite materials based on CTFs synthesized at 600 °C are generally superior compared to the ones at 400 °C by exhibiting lower overpotentials due to more pronounced carbonization during synthesis. In 1 mol L^{−1} KOH the Ru/CTFs demonstrate even lower overpotentials down to 3 mV with Ru/PhTh-CTF_600 and Ru/QTh-CTF_600 as the two best materials. Tafel slopes down to 39 mV dec^{−1} indicate fast kinetics. Durability tests of Ru/BTh-CTF_600, Ru/PhTh-CTF_600 and Ru/QTh-CTF_600 with 2000 voltammetry cycles show minor to no alterations in the electrocatalytic performances.

Received 14th September 2023
Accepted 15th December 2023

DOI: 10.1039/d3ta05597c

rsc.li/materials-a

Introduction

The hydrogen evolution reaction (HER) is the cathodic half-reaction for water splitting and the electrocatalytic method of hydrogen generation, a key resource for numerous industrial and energy related processes.^{1–4} Developing energy-efficient electrocatalysts for HER is crucial for implementing a hydrogen economy.⁵ In this regard, electrocatalysts based on noble metals are receiving much attention due to their unparalleled activity in the HER.^{6,7} However, cost impediments focus the attention on the nanoparticulate state of noble metals.^{6,8,10} Nanoparticles (NPs) possess high activities due to their large

surface to volume ratio, which is accompanied by a larger number of outer atoms acting as active sites.^{6,8} Ruthenium (Ru), one of the comparatively less expensive noble metals, shows a competitive catalytic performance towards HER among its noble peers with properties similar to platinum (Pt), thus constituting an area of active research.^{5,6,11} In particular, composite-catalysts based on carbon materials are in demand due to their enhanced performance and durability.^{12,13}

The primary prerequisite for high electrocatalytic performance of metallic Ru in HER is its strong affinity towards hydrogen. However, excessive binding strength might decelerate the kinetics according to the principle of Sabatier (*i.e.* that the binding of the substrates and the products should be of intermediate strength).^{5,6,13,14} The introduction of nitrogen (N) donor ligands, which coordinate to Ru, is a means to stabilize the NPs against aggregation as well as to tune the local chemical environment, thereby facilitating the desorption of hydrogen.^{5,13–15} The introduction of other heteroatoms, particularly sulfur (S), could have similar effects for additional fine-tuning the electrocatalytic performance.^{5,6,16–18} The efficiency of the HER reaction also strongly depends on the nature of the

^aInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: Janiak@uni-duesseldorf.de

^bErnst Ruska-Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and characterization of the thiophene dinitrile CTF precursors. Additional data from CTF and Ru/CTF characterization. Comparison of electrocatalysts. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ta05597c>



Table 1 Reaction pathways of the HER under different conditions^{6,13}

Step	Condition	Pathway	Tafel slope (mV dec ⁻¹)
Volmer (adsorption)	Acidic	$M + e^- + H_3O^+ \rightarrow M-H + H_2O$	>120
	Neutral, alkaline	$M + e^- + H_2O \rightarrow M-H + OH^-$	
Heyrovsky (desorption)	Acidic	$H_{ad}/M-H + e^- + H^+ \rightarrow M + H_2$	40–120
	Neutral, alkaline	$M-H + e^- + H_2O \rightarrow M + H_2 + OH^-$	
Tafel (desorption)	Acidic	$M-H + M-H \rightarrow 2M + H_2$	~30
	Neutral, alkaline		

electrolyte, which essentially affects the reaction mechanism (Table 1).

In alkaline electrolytes further improvement is possible by accelerating the dissociation of water, a challenging step within the mechanism.^{13,19} Here, an enhanced water adsorption and breakage of the O–H bond can facilitate the HER performance.^{13,20} Sulfur in the form of sulfides, actually a known catalyst poison for many chemical reactions catalyzed by noble metals,^{21,22} is, on the other hand, known for its active site- and dissociation-promoting properties and its benign role in some cases of electrocatalysis (e.g. metal sulfides^{23,24}), and thereby could be beneficial for HER.^{13,17,25} Supported by density functional theory (DFT) calculations, several studies report a greatly reduced dissociation barrier of adsorbed H₂O by increasing the electron deficiency of Ru in S-doped carbon supports, which is further connected with an optimized adsorption/desorption of hydrogen.^{14,17,20}

Thus, both N- and S-ligands are introduced into carbon supports by doping strategies commonly using sulfuric acid, nitric acid, thioacetamide and other precursors, which result in catalytic materials with (often) poorly defined active sites, but nevertheless with improved performance.^{20,25–28} Alternatively, both elements can be incorporated directly in the form of repeating structural moieties into the materials. In this regard, thiophene-containing compounds have emerged as promising candidates for applications in electrocatalysis.^{29–34} Towards HER, Li *et al.* tested sulfur-doped carbon nanosheets derived from polythiophene as support for Ru nanoclusters demonstrating a very low overpotential of 19 mV in an alkaline electrolyte.¹⁷ Ru nanoclusters decorated on S,N-doped carbon prepared from an aniline-thiophene-copolymer by Li *et al.* exhibit a 14 mV overpotential.³⁵ Chakrabarty *et al.* applied a Pt-NP/poly(α -terthiophene) composite, which shows a 67 mV overpotential in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄.³⁶ Zhang *et al.* synthesized a cobalt containing polythiophene composite by electropolymerization achieving an overpotential of 75 mV.³⁷

Another requirement for electrocatalysts is a high porosity, thereby enhancing the exposure of active sites.^{6,13} Covalent triazine frameworks (CTFs) form a promising group of ideally regular, but often rather amorphous porous organic polymers, based on linked triazine nodes. CTFs can be synthesized by cyclotrimerization of molecular di- or polynitrile precursors.^{38–41} They are of particular interest due to their high structural variety and tunability, depending primarily on the structure of the precursor and the method of synthesis.³⁸ Various studies concerning thiophene-containing CTFs are published, since the

triazine moiety as an electron withdrawing group together with electron donating thiophene could constitute donor-acceptor (DA) polymers with low band gap and improved conductivity.^{42–56} The primary route of CTF synthesis, the cyclotrimerization of oligo-nitrile precursors, is achieved *via* various ways, like ionothermal (ZnCl₂) or superacid-catalyzed polymerization, or amide condensation. Each way offers different advantages depending on the desired properties and intended applications.^{42,46,48,57,58} These properties render CTFs highly suitable for energy storage and conversion applications.^{42,59–62} CTFs synthesized by ionothermal processes, without the use of expensive catalysts or toxic solvents, present tunable high surface area materials.⁴¹ Importantly, ionothermal synthesis produces CTFs with sufficient electrical conductivity as a result of partial carbonization.^{38,63,64}

Especially metal NPs deposited on CTFs as composites are promising electrode materials, demonstrating improved performances over their individual components.^{63–66} While there are some existing studies, the research on M-NP/CTF composites targeting electrocatalytic HER remains relatively limited, especially concerning thiophene-based CTFs. As a singular example, Yau *et al.* synthesized a CTF-related nickel containing microporous organic polymer incorporating triazine and thiophene moieties by polycondensation of 2,5-thiophenedicarboxaldehyde and melamine; the resulting material demonstrated an overpotential of 597 mV.⁶⁷ Among non-thiophene CTF work, Siebels *et al.* deposited Rh- and Pt-NPs on 1,4-dicyanobenzene-based CTF-1 and the materials demonstrated overpotentials of 58 and 111 mV, respectively, in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄.⁶⁸ Qiao *et al.* tested molybdenum sulfide NPs on CTF-1 achieving 93 mV.⁶⁹ Zhang *et al.* synthesized composite materials with Cu, Ni, Co, Pd, Pt ions and clusters on a 2,6-dicyanopyridine-based (DCP)-CTF and on a 5,5'-dicyano-2,2'-bipyridine-based (BPY)-CTF with overpotentials from 46 to 470 mV.⁶⁵ Ju *et al.* prepared a triazine-ring doped carbon material from a tetracyanoquinodimethane-based CTF decorated with Ru-NPs, achieving an ultralow overpotential of only 2 mV in 1 mol L⁻¹ KOH.⁷⁰

In this study, we report the synthesis of novel Ru-NP decorated thiophene-containing covalent triazine frameworks (Fig. 1) and their electrocatalytic activities towards the HER in an acidic and in an alkaline electrolyte. The deposition of Ru-NPs on the preformed CTFs was carried out by a microwave-assisted thermal decomposition of Ru₃(CO)₁₂ in propylene carbonate (PC) without any stabilizing additives.^{9,10,63} The respective CTFs were synthesized by ionothermal reactions in



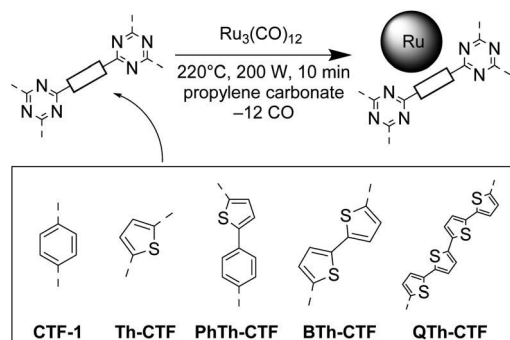


Fig. 1 Schematic synthesis of Ru-NPs on CTFs in propylene carbonate (PC) by microwave-assisted thermal decomposition of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

ZnCl_2 from dinitrile precursors and constitute triazine moieties connected by thiophene (Th-CTF), phenylthiophene (PhTh-CTF), bithiophene (BTh-CTF) or quaterthiophene (QTh-CTF) bridges (Fig. 1). To the best of our knowledge the ionothermal synthesis of these CTFs is not known (except for Th-CTF).³⁹ However, analogous porous organic polymers, which were non-ionothermally synthesized, have been published.^{45,71–75} A PhTh-based CTF has been obtained through a Brønsted acid route with very low BET surface area.⁴⁵ BTh-cross-linked triazine polymers were prepared *via* electropolymerization and Yamamoto-type Ullmann coupling.^{72–74} A QTh-cross-linked triazine polymer with a low BET surface was synthesized through a Stille coupling reaction.⁷⁵

Results and discussion

Synthesis and characterization of the CTFs

The selection of targeted CTFs involved mono-, bi-, and quaterthiophene bridges between the triazine moieties, to elucidate the influence of the thiophene moiety and of the bridge length on the properties of the resultant materials, as well as of a mixed phenylthiophene bridge to assess the ‘dilution’ of the bridge by a non-specific aromatic entity (*cf.* Fig. 1). The nitrile groups of the precursors thiophene-2,5-dicarbonitrile (leading to Th-CTF), 5-(4-cyanophenyl)thiophene-2-carbonitrile (leading to PhTh-CTF), 2,2'-bithiophene-5,5'-dicarbonitrile (leading to BTh-CTF), and 2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene-5,5'''-dicarbonitrile (leading to QTh-CTF) were in an ideal view trimerized to triazine rings *via* ionothermal synthesis in ZnCl_2 at temperatures of 400 or 600 °C (_400 or _600 suffix in the code) (*cf.* Fig. S1 and S2†). The same conditions were used for the synthesis of the paradigmatic CTF-1 with phenylene bridges being a reference CTF material (Table S1†). All of the synthesized CTFs were mostly non-crystalline (Fig. S3†).³⁹ Broad reflexes at around 8° and 26° correspond to the (100) and (001) planes and support the typical layered structure of the CTFs.^{38–41,48}

The CHNS elemental analysis (EA) confirms the presence of nitrogen and sulfur in the CTF samples, albeit significantly less than the theoretical amount for the idealized CTF structure (Table S2†). As expected, and typically observed for ionothermally synthesized CTFs, the contents of N and S were lower compared to the theoretical values due to partial

carbonization of the intermediates or the CTF at 400 and particularly at 600 °C, releasing HCN and other volatiles.^{40,41,76} Already at 400 °C, which is a normal temperature for ionothermal CTF synthesis, usually about half of the theoretical N content is lost, while at significantly higher temperature the products rather represent N-doped porous carbons.^{63,64,77,78} The decreased content of the triazine and thiophene functionalities with increase of the synthesis temperature is also reflected by the increase of the carbon to heteroatom ratio, $\text{C}/(\text{S} + \text{N})$, given in Table S2.† The loss of N and S varied strongly with the monomer. For Th-CTF and BTh-CTF_400 over 50% of the theoretical N and S percentage was found. For PhTh-CTF_400, both N and S content dropped to less than 20% of the theoretical value. While the N content in QTh-CTF_400 was at 25%, over 50% of the theoretical S content was preserved here. The latter is an example that the loss of N and S do not have to occur in parallel.

PhTh-CTF_400 and PhTh-CTF_600 show the lowest N and S contents with absolute amounts down to ~1 wt%, which can be explained by the high amount of hydrogen atoms in the formula benefitting the formation of gaseous HCN, H_2S , HSCN and related products. The thiophen units in the CTF_400 samples (except Th-CTF) seemed to be more stable during synthesis in comparison to the triazine units as demonstrated by the higher S/N ratios compared to the theoretical ratios (Table S2†). With increasing temperature to 600 °C the loss of S becomes more significant and an enhanced loss of sulfur at higher temperatures increases the relative amount of carbon and nitrogen, comparable to findings in the literature.²⁸ As will be seen, the carbonization is beneficial in the context of electrical conductivity and increased micro- and meso-porosity.^{59,64} However, compared to other carbon supports for electrocatalysts having ~3 wt% sulfur, the obtained amount of sulfur in the ionothermally synthesized CTFs is very high.^{20,25,79}

Scanning electron microscopy, SEM illustrated a largely shard-like morphology of particles with dimensions of 5 to 50 μm (Fig. S4†). A combination with energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX mapping reveals the homogenous distribution of sulfur near the surface of the CTF particles (Fig. S4 and S5†).

Thermogravimetric analysis, TGA (Fig. S6a and b†) indicated a varied stability of the CTFs in synthetic air. Except for CTF-1_400 and Th-CTF_400, which give a 10% mass loss up to 300 °C, the CTF_400 compounds were stable at least up to ~300 °C and show only slight degradation until decomposition at 400 °C. Among the CTF_600 samples, Th-CTF_600 starts a continuous mass loss at 150 °C while the others possess a stability until ~500 °C. Residual masses at 1000 °C were below 8 wt% and within the range published in the literature but are indicative of inorganic residues.^{39,41} Coupled TGA-mass spectrometry for gas analysis of formed volatiles was exemplarily done for Th-CTF and BTh-CTF samples and indicated the formation of NO_2 and SO_2 between ~300 to ~700 °C with maxima around 550–600 °C (Fig. S6c–f†).

Nitrogen gas adsorption measurements yielded IUPAC Type I(b) to Type II isotherms for almost all CTFs typical for materials having wider micropores (<2 nm) and mesopores (2–50 nm)



Table 2 Porosity related parameters for neat CTFs derived from nitrogen sorption measurements

Material	BET surface area ^a (m ² g ⁻¹)	Total pore volume ^b (cm ³ g ⁻¹)	Micropore volume ^c (cm ³ g ⁻¹)	Average pore width (nm)
CTF-1_400	978	0.57	0.33	2.3
CTF-1_600	1752	1.59	0.52	3.6
Th-CTF_400	935	0.44	0.34	1.9
Th-CTF_600	1532	0.81	0.49	2.1
PhTh-CTF_400	485	0.36	0.15	3.0
PhTh-CTF_600	1177	1.64	0.18	5.5
BTh-CTF_400	1336	0.80	0.43	2.4
BTh-CTF_600	1846	1.39	0.48	3.0
QTh-CTF_400	1651	1.27	0.43	3.1
QTh-CTF_600	2236	1.37	0.64	2.4

^a From nitrogen sorption measurements at 77 K, cf. Fig. S7a and b. Calculated BET area based on the adsorption points between $P/P_0 = 0.05$ – 0.2 .

^b Determined at $P/P_0 = 0.95$. ^c Calculated by NLDFT for ≤ 2 nm pores.

(Fig. S7a and b†).⁸⁰ The desorption curves show usually a H4 hysteresis loop in a P/P_0 range characteristic for mesopores and small macropores with a step-down at $P/P_0 < 0.5$ common for this hysteresis type. For PhTh-CTF_600 the isotherm is of Type IV(a), indicating a more mesoporous adsorbent with a H2(b) hysteresis.⁸⁰ Accordingly, most of the pores are larger than 2 nm (Fig. S7c and d†). Interestingly, in case of Th-CTF_400 and Th-CTF_600 the isotherms are only of Type I(b) with essentially no hysteresis indicating a distinctive microporous character. To some extent this character is also present in QTh-CTF_600 having a narrow hysteresis and a more pronounced Type I(b) portion. The calculated BET surface areas range from 485 to 2236 m² g⁻¹ depending on the dinitrile CTF precursors, and the synthesis temperature (Table 2).

As expected and in accordance to the literature,^{38–41,77} the synthesis temperature of 600 °C gave significantly higher surface areas than at 400 °C, with values becoming approximately twice as large at 600 °C for CTF-1 and PhTh-CTF. The values of 978 and 1756 m² g⁻¹ for CTF-1 are in the expected range of the literature (791 (400 °C) to 1750 m² g⁻¹ (600 °C), depending on the actual conditions).^{38–41,81} The highest surface areas were observed for the QTh-CTFs at their respective temperature. More thiophene units in the precursor and hence longer inter-triazine bridges led, as expected, to an increased surface area. Th-CTF_400 with 935 m² g⁻¹ exceeded the literature value of 584 m² g⁻¹.^{41,64} PhTh-CTF_400 with 485 m² g⁻¹ and PhTh-CTF_600 with 1177 m² g⁻¹ feature the lowest surface areas at the given temperatures. A possible reason may be the evident asymmetry of the PhTh-dinitrile precursor.

Generally, with increasing temperature, the relative proportion of the mesopores increases at the expense of the micropore volume, which leads to hierarchical porosity beneficial for the mass transport and diffusion.^{59,82,83} The total pore volumes range from 0.32 to 1.64 cm³ g⁻¹ and show a similar trend within the samples as the BET surface areas, except that PhTh-CTF_600 demonstrates the highest total pore volume which is also characterized by a larger fraction of mesopores in the pore size distribution (Fig. S7d†). Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the CTFs and the underlying dinitrile precursors reveal the triazine ring formation with a broad band at

1567 cm⁻¹ while the characteristic band of the nitrile groups at 2245 cm⁻¹ (–CN stretching vibration) disappears (Fig. S8†).^{39,59,63}

Characterization of Ru/CTF

Preparation of metal NPs by the microwave-assisted thermal decomposition of a precursor in solvents with considerable dielectric losses (*i.e.* solvents, which are good absorbers of microwave radiation) is an efficient synthesis method of NPs.^{10,84} Propylene carbonate is a suitable polar solvent with high boiling point, low toxicity, environmental sustainability, and has been established for metal nanoparticle synthesis.^{9,10,85–89} The Ru/CTF composites were prepared by microwave induced heating of a slurry of Ru₃(CO)₁₂ and the CTF in a ratio to aim for 33 wt% of Ru content in the product (Fig. S9†). The actual content of Ru in the composites was post-synthetically determined by AAS between 21 and 33 wt% and the molar Ru : S ratio from AAS/CHNS elemental analysis (EA) and EDX. Noteworthy, the latter gave a reasonable to good agreement (Table 3). Due to the loss of heteroatoms the proportion of Ru increases from the Ru/CTF_400 to the respective Ru/CTF_600 samples. The highest Ru : S ratios with 17 : 1 and 43 : 1 are present in the Ru/PhTh-CTF samples due to the low S contents in the PhTh-CTFs (*cf.* Table S2†). Overall, the deposition was quite efficient, leaving only a minor part of non-deposited Ru, mostly in the form of metal NPs dispersed in PC, which are removed during the purification.

The formation of Ru-NPs with hexagonal close packed (hcp) phase was supported by powder X-ray diffraction (PXRD) measurements albeit showing only broad reflexes because of the very small particle size (Fig. 2, Table 3).^{9,90} Narrower reflexes were only seen in the case of Ru/CTF-1_600, yielding crystallites with 7 nm average size from the Scherrer equation based on the (100) reflex which is in good agreement with the transmission electron microscopy (TEM) derived average size of 9 ± 2 nm. The poorly crystalline CTF-materials do not contribute much to the PXRD. Only in the patterns of the Ru/PhTh-CTFs there is a broader reflex at $\sim 25^\circ$ visible, which is attributed to the interlayer spacings between the aromatic layers in the CTF. Compared to the PXRDs of the neat CTFs, the (001) reflections



Table 3 Metal content, Ru-NP size, and nitrogen sorption derived parameters of the Ru/CTF materials

Material	Metal content ^a (wt%)	Ru : S molar ratio by AAS/EA	Ru : S molar ratio by EDX	NP size ^b (nm)	BET surface area (est. value) ^{c,d} (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (est. value) ^e (cm ³ g ⁻¹)
Ru/CTF-1_400	32	—	—	3 ± 1	631 (665)	0.40 (0.39)
Ru/CTF-1_600	21	—	—	9 ± 2	871 (1384)	1.13 (1.26)
Ru/Th-CTF_400	27	3 : 1	3 : 1	4 ± 1	850 (683)	0.43 (0.32)
Ru/Th-CTF_600	26	7 : 1	11 : 1	4 ± 1	1326 (1134)	0.88 (0.60)
Ru/PhTh-CTF_400	30	17 : 1	25 : 1	3 ± 1	540 (306)	0.45 (0.23)
Ru/PhTh-CTF_600	25	43 : 1	38 : 1	2 ± 1	788 (883)	1.01 (1.23)
Ru/BTh-CTF_400	32	2 : 1	3 : 1	2 ± 1	667 (908)	0.37 (0.54)
Ru/BTh-CTF_600	30	7 : 1	8 : 1	2 ± 1	1072 (1292)	0.79 (0.97)
Ru/QTh-CTF_400	21	1 : 1	1 : 1	2 ± 1	959 (1304)	0.60 (1.00)
Ru/QTh-CTF_600	33	10 : 1	10 : 1	2 ± 1	794 (1498)	0.48 (0.92)

^a As determined by AAS (the ratio of precursors corresponded to a potential 33 wt% metal content in the case of quantitative reaction). ^b NP size determined from TEM, cf. Fig. S10–S14. ^c From nitrogen sorption measurements, cf. Fig. 5a and b. ^d BET calculation based on the adsorption points between $P/P_0 = 0.05$ – 0.2 . In parentheses estimated BET surface area from the percent content of the CTF in the composite (eqn (2)). ^e Determined at $P/P_0 = 0.95$. Estimated pore volume in parentheses derived according to eqn (2).

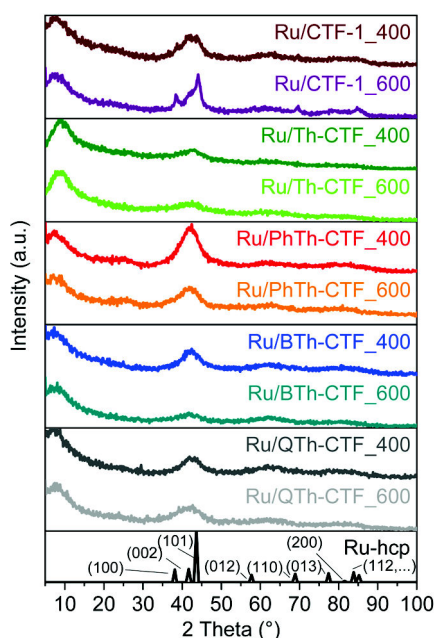


Fig. 2 PXRD patterns of the Ru/CTF composites. The simulated diffractogram of Ru-hcp with the assignment of the lattice planes corresponds to the COD 1512537 entry of the crystallographic open database.

have strongly decreased in intensity, which could be caused by the exfoliation or intercalation of Ru-NPs inbetween the CTF sheets during the Ru-NP deposition in PC (cf. Fig. S1†). The exfoliation is an often-observed process, which emerges during thermal treatment of materials which are morphologically similar to graphite and enhances the accessibility of the surface for the *in situ* formed NPs as well as of active sites.^{63,64,91,92}

TEM images show a rather uniform distribution of Ru-NPs on the CTF flakes (Fig. 3). The high-resolution image of an Ru-NP on CTF-1_600 exhibits a lattice spacing of ~ 0.23 nm belonging to the (100) planes of Ru-hcp.^{90,93} Selected area electron diffraction (SAED) conducted for Ru@CTF-1_600

demonstrates the characteristic ring pattern of Ru-NPs, with rings assignable to (100), (101), (110), (013) and (112) planes of the hcp phase, similar to the PXRD results (cf. Fig. 2).¹⁷ In general, smaller NP sizes are often associated as dominating parameter for a high electrocatalytic activity towards the HER.^{6,8} The determined average NP size of many Ru/CTFs of 2 ± 1 nm (Table 3, Fig. S10–S14†) is close to the scale of some small discrete nanoclusters. Moreover, the Ru-NP sizes exhibit no difference among these samples indicating that the presence of larger pore sizes in the micro- to mesoporous thiophene-containing CTFs does not lead to larger NPs. In Ru/CTF-1_600 larger NPs were found (av. size 9 nm) while in the thiophene-CTF_600s the average size lies below 4 nm, indicating that the thiophene containing materials enable a better stabilization of small NPs. A smaller size of the Ru-NPs can understandably lead to a higher activity as their surface area will be overproportionally increased. SEM-EDX mapping confirms the homogeneous distribution of Ru and S on the shard-like CTF particles (Fig. 4) and yield a matching molar Ru : S ratio to AAS/CHNS analysis (Table 3).

Nitrogen gas adsorption measurements confirm the expected decrease in the specific surface area and pore volume in Ru/CTFs compared to the pristine CTFs due to the additional mass of non-porous Ru-NPs. The isotherms of the metal loaded CTFs resemble the isotherms of the neat CTFs, with lower specific uptake. Most composites exhibit also a IUPAC Type I(b) isotherm with contribution of a Type II isotherm at higher relative pressures, typical for microporous (<2 nm) materials with narrow mesopores (2–50 nm).⁸⁰ Furthermore, Ru/PhTh-CTF_600 still exhibits a Type IV(a) isotherm with an H2(b) hysteresis. Contrary to the pristine CTFs, Ru/Th-CTF_400 and Ru/Th-CTF_600 now exhibit small H4 hysteresis loops. Table 3 also lists the estimated BET surface areas based on the CTF weight percentage. Most experimental surface areas are smaller than expected, except for the Ru/Th-CTFs and for Ru/PhTh-CTF_400. Possibly, for these latter CTFs, an exfoliation during the microwave reaction may occur and/or the intercalation of NPs enhance the porosity of the structure.^{63,94–96} The usually



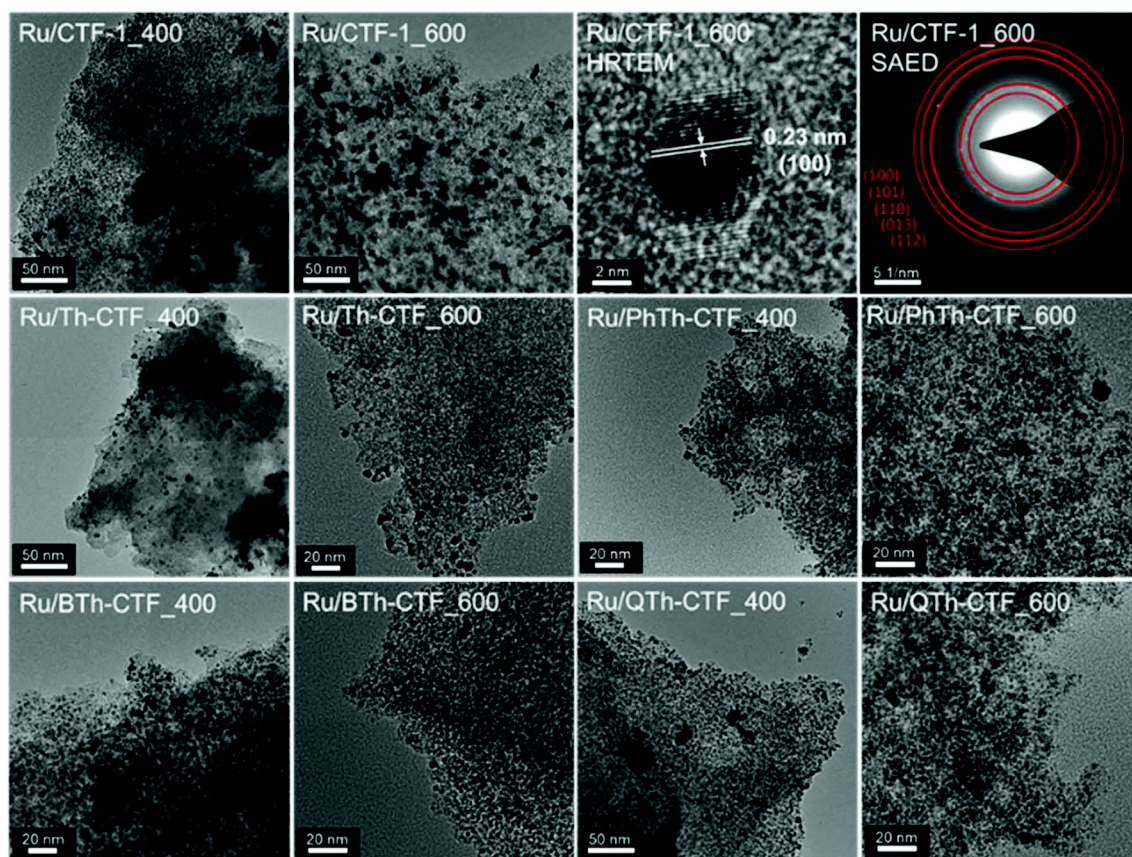


Fig. 3 TEM images of Ru-NP/CTF materials. A high-resolution TEM (HRTEM) image and selected area electron diffraction (SAED) is shown for Ru@CTF-1_600.

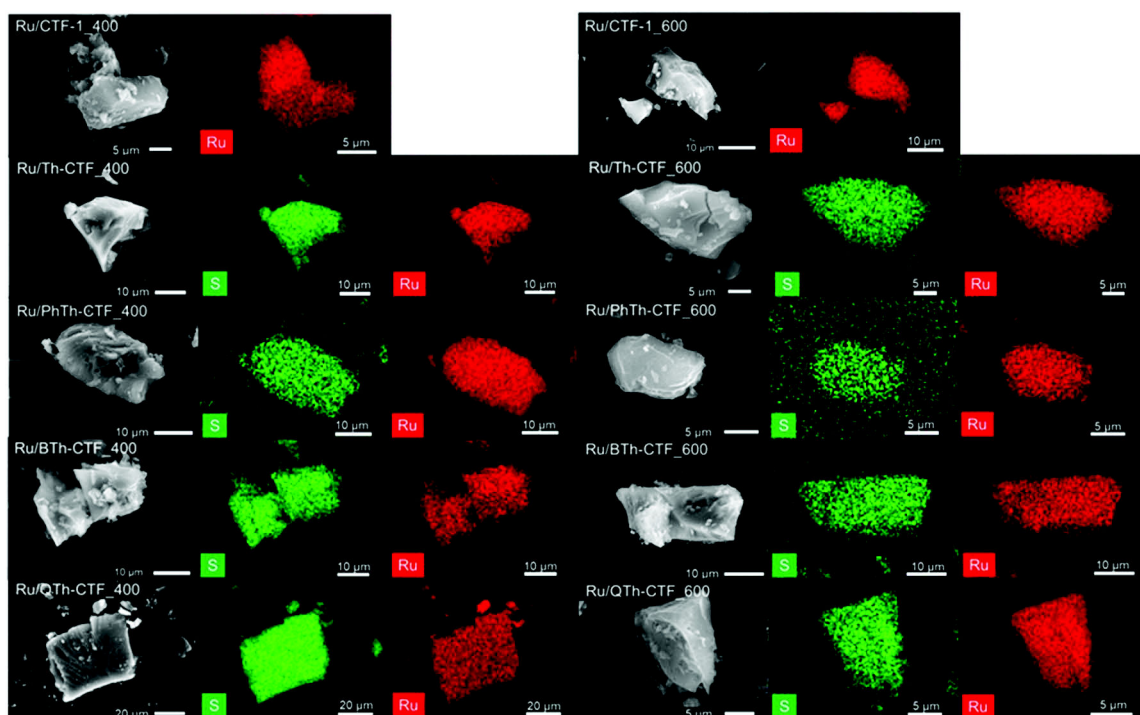


Fig. 4 SEM images and EDX mappings of S (in green) and Ru (in red) for the Ru/CTF composites.



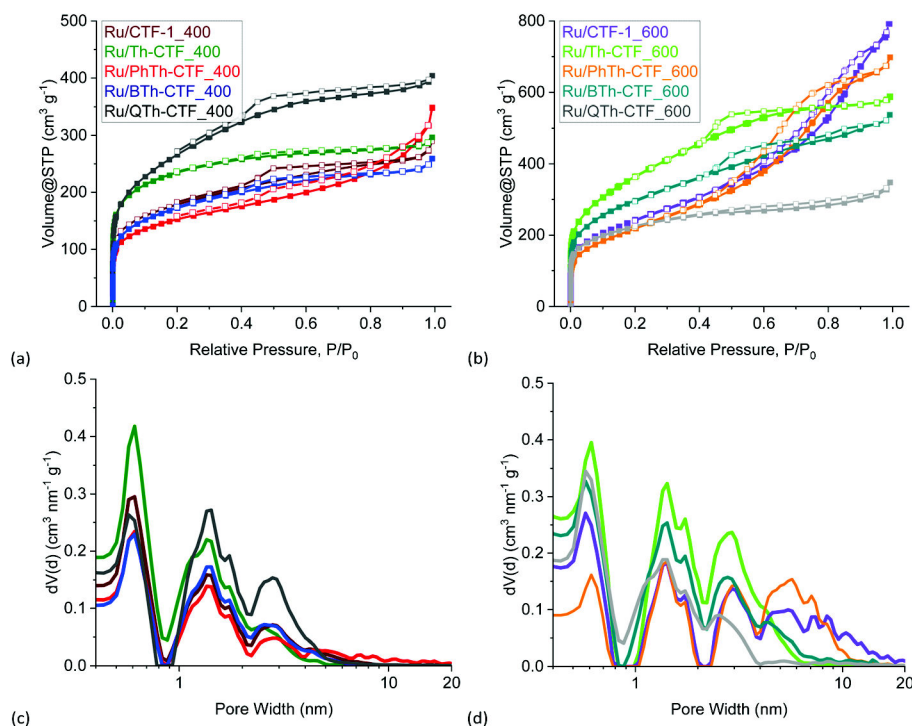


Fig. 5 (a and b) Nitrogen adsorption (filled boxes) and desorption isotherms (empty boxes) and (c and d) pore size distribution curves of the Ru/CTF materials.

lower experimental values can be explained by more distinct pore-blocking effects caused by the deposited NPs or remaining PC in the pores.⁶³

High-resolution X-ray photoelectron spectra (XPS) of the Ru 3p_{3/2} and 3p_{1/2} orbital states (~465 and ~486 eV, respectively) illustrate the multi-valent oxidation states of the Ru-NPs (Fig. 6).

The Ru(0) state can be assigned to the binding energies of ~462 and ~484 eV for the 3p_{3/2} and 3p_{1/2} peaks, respectively. The presence of Ru(*n*+) species is evidenced by peaks at ~465 and ~487 eV and attributed to surface oxidation during exposure to air.^{20,97} However, the Ru(0) state exhibits the largest relative contribution with at least ~58 at% (Table S3†). The N 1s high-

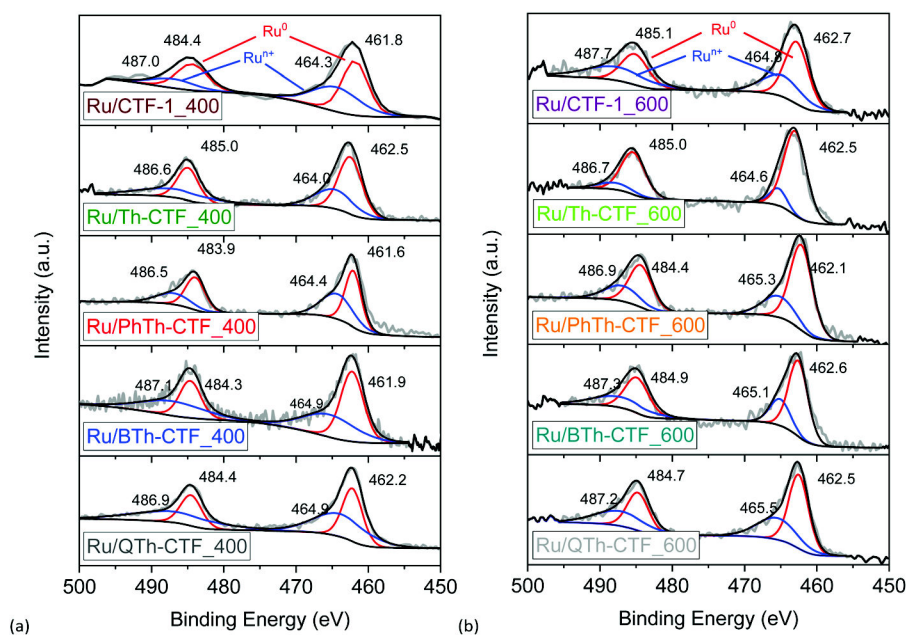


Fig. 6 High resolution X-ray photoelectron spectra of Ru 3p orbitals from (a) Ru/CTF_400 and (b) Ru/CTF_600.



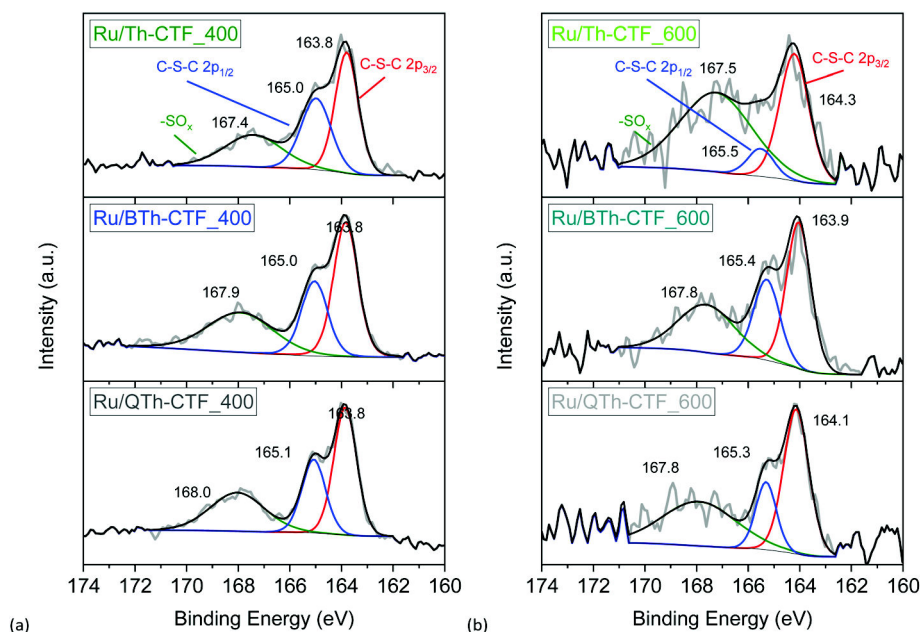


Fig. 7 High resolution X-ray photoelectron spectra of S 2p orbitals from (a) Ru/CTF_400 and (b) Ru/CTF_600. In case of Ru/PhTh-CTF the overall amount of sulfur (<1 wt%) is lower than the XPS detection limit.

resolution spectra (Fig. S15†) can be deconvoluted into four peaks corresponding to pyridinic, pyrrolic, graphitic and oxidized nitrogen (based on the nomenclature used for N-doped carbon materials) with maxima at ~ 398 , ~ 399 , ~ 400 , and ~ 402 eV, respectively.^{63,76,98} Notably the peak at ~ 398 eV is also referred to the nitrogen in the formed triazine ring.⁹⁷ According to the peak fitting, the nitrogen species exhibit variations in their relative proportions, as summarized in Table S3.† Ru/QTh-CTF_600 and Ru/Th-CTF_400 demonstrate the highest proportions of pyridinic nitrogen and pyrrolic nitrogen, respectively, while Ru/Th-CTF_600 exhibits the highest amount of graphitic nitrogen. Furthermore, with an additional temperature step at 600 °C during ionothermal synthesis, the amount of oxidized nitrogen tends to increase in the materials with up to ~ 26 at% in the Ru/PhTh-CTF_600. Notably, graphitic and pyridinic nitrogen are discussed as causes for an improved electrical conductivity and activity in CTFs and N-doped carbon materials.^{28,59,64} Peak fitting of the S 2p high-resolution spectra (Fig. 7) reveals the presence of thiophene moieties (organic sulfide species, C-S-C) in the CTF evidenced by peaks at ~ 164 and ~ 165 eV. Peaks at ~ 168 eV correspond to different organic sulfur oxide species ($-\text{SO}_x$, with $x = 1-4$), such as sulfinyl, sulfone, sulfonate, or sulfate.²⁰ Nevertheless, the organic sulfide species is dominating in all Ru/CTFs with around 60–70 at% except in Ru/Th-CTF_600 where the sulfur oxide species exceeds 50 at% (Table S3†).

Hydrogen evolution reaction in H_2SO_4

The electrocatalytic performance of the Ru/CTF composites towards HER was tested with a three-electrode setup (see Experimental section for details). Polarization curves of the composites tested in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ are presented in Fig. 8a

and b. Generally, samples for which the underlying CTF is synthesized at 400 °C lie towards higher potentials. This is seemingly due to a lower electrical conductivity of these CTFs.^{59,64} In accordance with literature findings, the synthesis temperature can exert a predominant influence on the electrocatalyst performance despite the loss of thiophene.^{28,63,64} The polarization curves of Ru/BTh-CTF_600, Ru/QTh-CTF_600 and Ru/PhTh-CTF_600 are located close to the equilibrium potential of the HER at 0 mV vs. RHE similar to Pt/C, used as benchmark (Fig. 8b). Fig. 8c presents the overpotentials at a current density of 10 mA cm^{-2} . Here, Ru/BTh-CTF_600 and Ru/QTh-CTF_600 demonstrate remarkably low overpotentials with 30 and 42 mV. Ru/PhTh-CTF_600 with the lowest thiophene content also has a remarkably low 56 mV overpotential. For comparison, Pt/C possesses an overpotential of 9 mV in good agreement with the literature (~ 10 mV).^{99,100} The introduction of thiophene-bridges into the CTF has no straightforward trend for the electrocatalytic activity of the Ru/CTF samples since parameters such as the elemental composition (by at% and species distribution), Ru-NP size, Ru metal content, the CTF surface area and the porosity vary independently with the underlying monomer. Nevertheless, the thiophene containing samples can reach low overpotentials down to 30 mV whereas the non thiophene containing Ru/CTF_1_600 sample exhibits 90 mV.

Furthermore, subsequent coating of the Ru/CTF_1_600 electrode with molecular thiophene does not show signs of catalyst poisoning to the Ru active sites for low molar Ru:S ratios (Fig. S17†). Until molar Ru:S ratios of 1:2.5 the measured overpotentials remain nearly unchanged despite the affinity of Ru towards sulfur and the possibility of molecular thiophene to occupy the active Ru sites.^{101,102} The incorporated thiophene units in the CTF support are probably not small



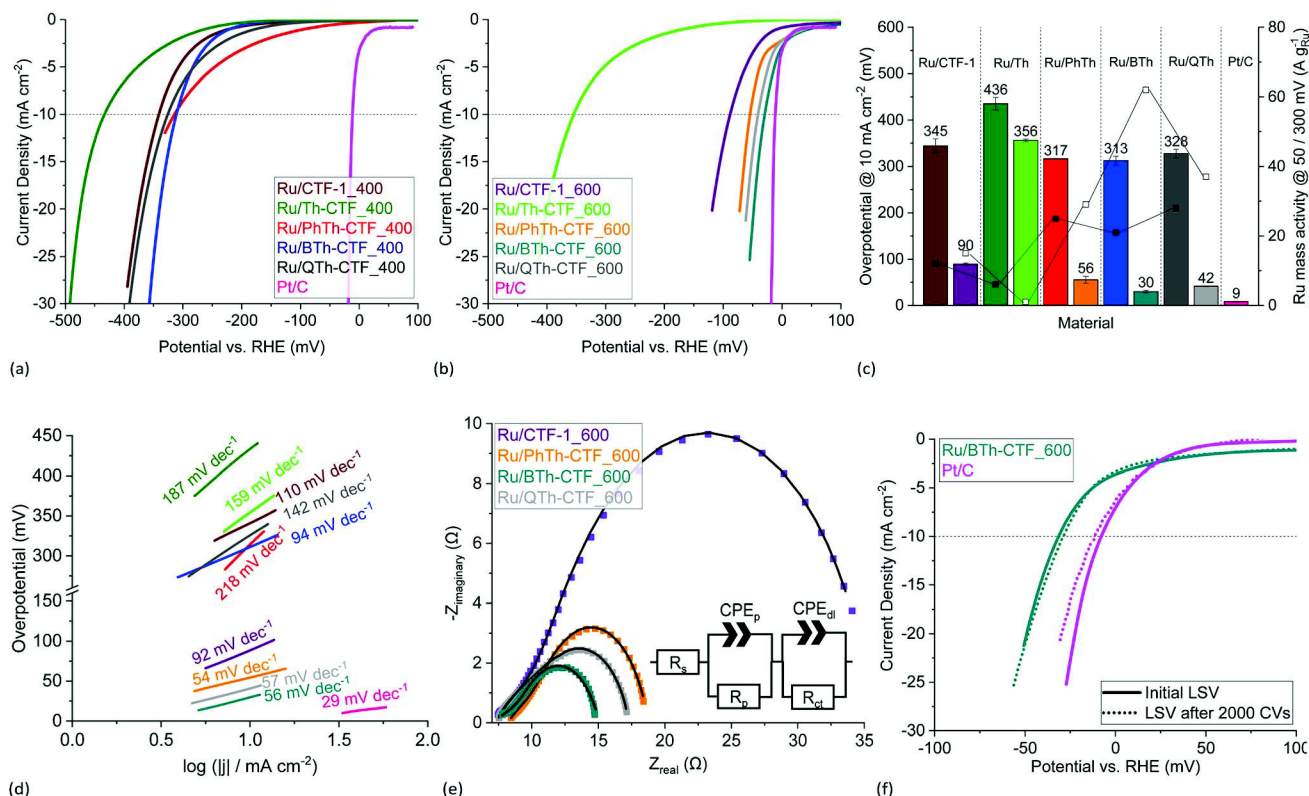


Fig. 8 HER LSV polarization curves in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ of (a) Ru/CTF_400 and (b) Ru/CTF_600. (c) Overpotentials (left bars for _400, right bars for _600 samples), Ru mass activities (filled boxes @ 300 mV, empty boxes @ 50 mV) and (d) Tafel plots of Ru/CTFs. (e) Nyquist plots at -100 mV vs. RHE and fitted EEC models (solid lines) of Ru/CTF_600 with resistors for the electrolyte resistance, R_s , the electrode porosity, R_p , and the charge transfer, R_{ct} , as well as constant phase elements assigned to the electrode porosity, CPE_p , and double layer capacitance, CPE_{dl} .^{109–111} (f) LSV polarization curves of Ru/BTh-CTF_600 after 2000 CV cycles durability test.

enough to reach all active Ru sites. Thus, the results indicate that small amounts of sulfur species do not act as catalyst poison towards Ru.

For Ru/CTF_400 composites with thiophene-bridges, overpotentials from 313 to 328 mV were measured evidencing a slight positive effect of phenyl-, di- and tetrathiophene units compared to Ru/CTF-1_400 having 345 mV. Only for Ru/Th-CTF higher overpotentials were measured, possibly caused by the low carbon content or a larger band gap by the bridging thiophene units affecting the electronic properties of the support.^{103–106} As reported by Gershoni-Poranne *et al.* already a few additional repeating units in thiophene oligomers can advantageously decrease the electronic band gap drastically.¹⁰³ The introduction of a donor-acceptor system and a three dimensional layered structure can further narrow the band gap of the support.^{104,106} Ru mass activities in Fig. 8c correlate with the measured overpotentials. In particular, Ru/PhTh-CTF_600, Ru/QTh-CTF_600 and Ru/BTh-CTF_600 demonstrate high activities with up to 62 A g_{Ru}⁻¹ at 50 mV. Ru/CTF-1_600 possesses 15 A g_{Ru}⁻¹. Ru/Th-CTF_600 shows the lowest mass activity among the Ru/CTF_600 samples with 1 A g_{Ru}⁻¹. Furthermore, for samples with CTFs synthesized at 400 °C Ru mass activities range from 6 to 28 A g_{Ru}⁻¹ at 300 mV overpotential. Notably, the metal content can also determine the overpotentials of the composites. A series of Ru/BTh-CTF_600

samples with 12, 22, 30 and 43 wt% Ru shows an optimum at a loading of 30 wt% metal content (Fig. S18 and S19†).

Tafel slopes of Ru/PhTh-CTF_600, Ru/BTh-CTF_600 and Ru/QTh-CTF_600 show similar values between 54 and 57 mV dec⁻¹ significantly lower than Ru/CTF-1_600 having 92 mV dec⁻¹ (Fig. 8d). Here, kinetics could be approximated by the Heyrovsky reaction as rate determining step (~40 mV dec⁻¹) for the thiophene containing CTFs, where an H-atom (either adsorbed H_{ad} or as metal-hydride) binds with another proton and an extra electron to form a hydrogen molecule (in acidic media: H_{ad}/M-H + e⁻ + H⁺ → M + H₂).⁷ Ru/Th-CTF_600 demonstrates the highest slope among the Ru/CTF_600 composites correlating with the lower overall performance. The Tafel slope is not only an indicator for the rate determining reaction mechanism, but it is also an evaluation approach for electrocatalysts. A higher Tafel slope means an unfavorable stronger increase of the potential difference with increase of current density.^{7,13} Pt/C, known for its close-to-thermoneutral hydrogen binding, exhibits an expected low Tafel slope of 29 mV dec⁻¹ (lit.: ~23 mV dec⁻¹)¹⁰⁰ indicating a stronger influence by the Tafel step on the reaction kinetics.^{7,107,108}

The Tafel reaction is the chemical recombination of two H-atoms (adsorbed or metal hydride) (M-H + M-H → 2M + H₂).⁷ The performances of the Ru/CTF_400 composites are more sluggish than those with CTFs obtained at 600 °C and range



from 94 to 218 mV dec⁻¹. For Ru/PhTh-CTF_400, Ru/Th-CTF_400 and Ru/QTh-CTF_400 the Volmer step (>120 mV dec⁻¹), which is the electrochemical adsorption of protons ($M + e^- + H^+ \rightarrow M-H + H_2O$), is potentially determining in the reaction rate.^{18,112} In this case, the coverage with hydrogen on the metal surface is limited and the adsorbed hydrogen is converted to molecular hydrogen by the Heyrovsky and/or Tafel step.¹⁹ However, a slope of ~120 mV dec⁻¹ can also be attributed to the Heyrovsky reaction as rate determining step but only in case of a high hydrogen coverage (*i.e.* >> 60%) on the electrode surface.^{107,113} However, theoretical calculations by Li *et al.* postulate an optimization of the strong hydrogen adsorption on Ru clusters by an N,S-doped carbon support due to an improved charge distribution around the active sites.¹⁷

Exchange current densities were extracted from the Tafel plots to evaluate the reaction rate (*i.e.* transfer of electrons) of the electrocatalyst at the equilibrium potential (Table S4†).^{7,19,20} Calculated values range from 0.1 to 3.0 mA cm⁻². The highest value was determined for Ru/BTh-CTF_600 followed by Pt/C with 2.7 mA cm⁻² located in a commonly found magnitude indicative for a fast reaction rate.^{7,20} Generally, Ru/CTF_600 samples reveal higher exchange current densities compared to the other samples in good correlation with the estimated overpotentials.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed at -100 mV vs. RHE, and the Nyquist plots are illustrated in Fig. 8e. Impedance profiles are almost entirely dominated by depressed arcs decreasing in size from Ru/CTF_1_600 to Ru/BTh-CTF_600 which can be attributed to an improved HER processes.^{109–111,114} Moreover, Ru/CTF_600 samples clearly show an additional small semi-circle at high frequencies. For evaluation, these data points were fitted to an electrical equivalent circuit (EEC) model with two series connected time constants, commonly used to interpret the contribution of the electrode porosity at higher frequencies (R_p -CPE_p) and of the HER charge transfer located at lower frequencies (R_{ct} -CPE_{dl}).^{109–111} Constant phase elements were used to describe the deviation from idealized capacitors caused by different types of inhomogeneities giving better fittings.^{109–111} Determined parameters from the fittings are listed in Table S4† and present a comparable trend to the overpotentials. Ru/BTh-CTF_600 shows the lowest charge transfer resistance with 5.2 Ω, while Ru/QTh-CTF_600, Ru/PhTh-CTF_600 and Ru/CTF_1_600 have higher resistances with up to ~23 Ω. Samples with CTFs, which were heated only to 400 °C during synthesis show almost no apparent hydrogen production at -100 mV vs. RHE resulting in broader Nyquist plots (Fig. S20a†). A cyclic voltammetry (CV) durability test with 2000 cycles was carried out for Ru/BTh-CTF_600 (Fig. 8f) having the lowest overpotential in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ among the Ru/CTF composites. Even after 2000 CV cycles the tested sample demonstrated a robust overpotential of 29 mV and a Tafel slope of 56 mV dec⁻¹. In case of the benchmark material Pt/C the overpotential increases slightly from 9 to 12 mV and the Tafel slope from 29 to 32 mV dec⁻¹. Subsequent TEM measurements showed no apparent changes in the morphology and average size of the Ru particles, which remained at 2 ± 1 nm (Fig. S21†).

Hydrogen evolution reaction in KOH

In 1 mol L⁻¹ KOH the Ru/CTF composites indicate a more distinct behavior. In particular composites with thiophene synthesized at 600 °C demonstrate polarization curves that are very close to the potential of the HER at 0 V vs. RHE (*cf.* Fig. 9a and b). Overpotentials derived from the polarization curves were presented in Fig. 9c, whereby the thiophene containing Ru/CTF_600 samples demonstrate overpotentials down to 3 mV in comparison to Ru/CTF_1_600 having 26 mV and Pt/C with 26 mV (*lit.*: 25 mV).²⁵ Ru/Th-CTF_600 exhibits again the highest overpotential among the CTF_600 series, albeit lower than in the acidic electrolyte. The good performance of Ru-based electrocatalysts in alkaline electrolyte is known especially when these materials contain organic supports featuring moieties with N and/or S heteroatoms (see comparison of materials, Table S5†). Typical for many electrocatalysts, the performance of Pt/C in 1 mol L⁻¹ KOH is lower compared to the performance in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄.^{6,13,99}

In our tests, the highest overpotentials with up to 616 mV were observed for Ru/Th-CTF_400, Ru/BTh-CTF_400 and Ru/QTh-CTF_400 which could possibly be assigned to the very high sulfur content since Ru/PhTh-CTF_400 and non-thiophene-containing Ru/CTF_1_400 demonstrate lower overpotentials. Here, the results indicate a trade-off behavior between the sulfur content (as well as the temperature during CTF synthesis) and the HER performance. Samples with sulfur contents below ~6 wt% in the CTF can exhibit improved performances while high amounts always cause weaker performances in the alkaline electrolyte (*cf.* Fig. S17†).

An outlier is the low performance of Ru/Th-CTF_600. The electrocatalytic performance does not follow the increase in surface area or pore volume, as otherwise Ru/Th-CTF_600 would have to be among the best performing composites. Th-CTF_600 has a sulfur content of only 4.8 wt%, yet, the Th-CTF_600 sticks out with at very high nitrogen content (18.4 wt%) while the other CTF_600's have at the most 7.8 wt% (for BTh-CTF_600) (Table S2†). This suggests that a too high nitrogen content in the CTF support can be disadvantageous. Further, XPS analysis (Table S3†) points for Ru/Th-CTF_600 to a significantly higher percentage of pyrrolic N species (30.4% vs. <20.6%), lower percentage of pyridinic N species (9.1% vs. >21.7%), higher Ru(0) (85% vs. <67.3%) and lower Ru(*n*+) species (15.0% vs. >32.7%) than for the other Ru/CTF_600 composites. In this context we note that the lower active Ru/Th-CTF_600 has an average Ru-NP size of 3.9 nm, while the other Ru/thiophene-CTF_600s fall below 2.3 nm with their average. Hence, their higher activity can then be a consequence of the better stabilization of smaller Ru-NPs sizes through an optimal sulfur and nitrogen content.

Ru mass activities in Fig. 9c demonstrate a very high activity at 20 mV overpotential for Ru/PhTh-CTF_600 with 114 A g_{Ru}⁻¹ followed by Ru/QTh-CTF_600, Ru/BTh-CTF_600, and Ru/CTF_1_600, whereas Ru/CTF_400 samples show Ru mass activities below 8 A g_{Ru}⁻¹ at 300 mV.

Tafel analysis reveals again low slopes in the range of 39 to 44 mV for Ru/PhTh-CTF_600, Ru/QTh-CTF_600 and Ru/BTh-



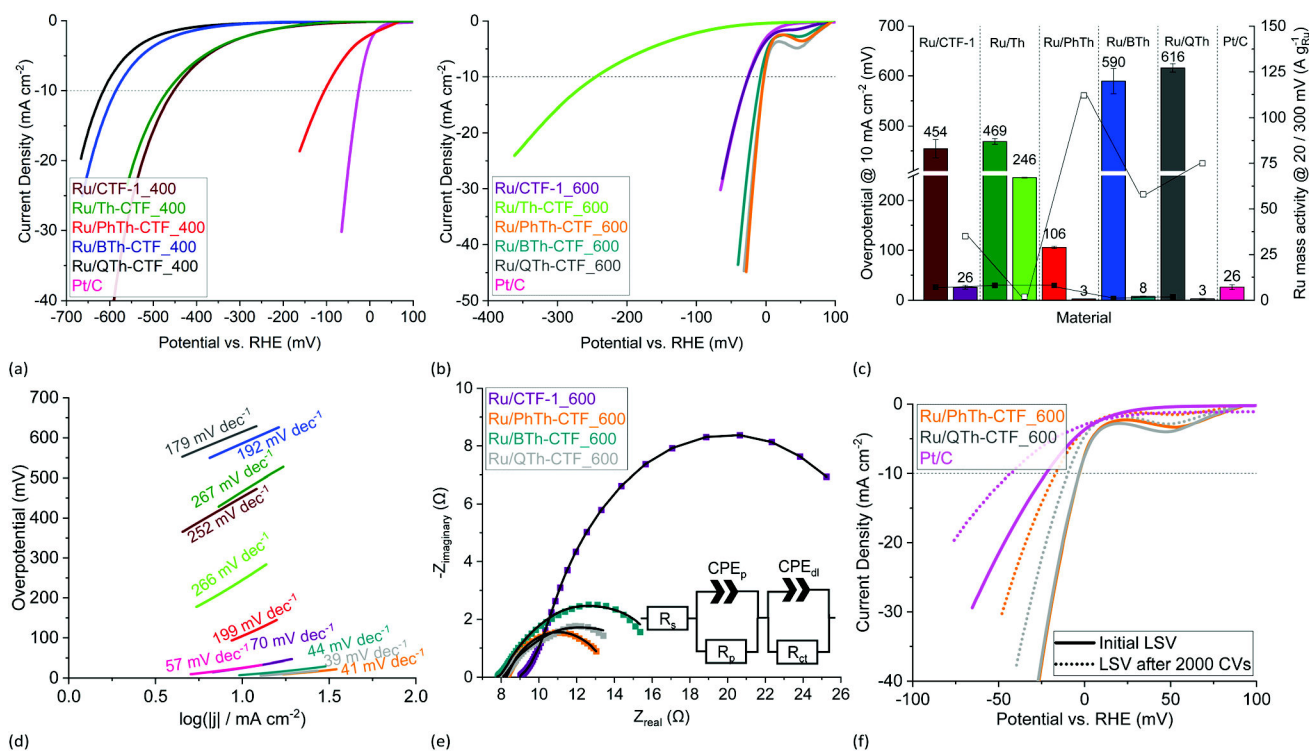


Fig. 9 HER LSV polarization curves in 1 mol L⁻¹ KOH of (a) Ru/CTF_400 and (b) Ru/CTF_600. (c) Overpotentials (left bars for _400, right bars for _600 samples), Ru mass activities (filled boxes @ 300 mV, empty boxes @ 20 mV) and (d) Tafel plots of Ru/CTFs. (e) Nyquist plots at -20 mV vs. RHE and fitted EEC models (solid lines) of Ru/CTF_600 with resistors for the electrolyte resistance, R_s , the electrode porosity, R_p , and the charge transfer, R_{ct} , as well as constant phase elements assigned to the electrode porosity, CPE_p , and double layer capacitance, CPE_{dl} .^{109–111} (f) LSV polarization curves of Ru/PhTh-CTF_600 and Ru/QTh-CTF_600 after 2000 CV cycles durability test.

CTF_600 implying the Heyrovsky reaction ($M - H + e^- + H_2O \rightarrow M + H_2 + OH^-$) as rate determining step (Fig. 9d). For comparison, Pt/C and Ru/CTF-1_600 have much higher slopes of 57 (lit.: 56 mV dec⁻¹)²⁵ and 70 mV dec⁻¹, respectively. Ru/CTF_400 samples all exceed 120 mV dec⁻¹, which is indicative for the Volmer reaction as rate determining step ($M + e^- + H_2O \rightarrow M - H + OH^-$). Notably, Sun *et al.* and Wang *et al.* postulate an improved dissociation of H₂O on the surface of Ru clusters on S-doped or N,S-doped graphene oxide compared to the undoped material based on theoretical density functional theory (DFT) and nudged elastic band (NEB) calculations.^{14,20} Exchange current densities were in the range of 0.1 to 11.0 mA cm⁻² (Table S4†). Here, Ru/PhTh-CTF_600 demonstrated the highest exchange current density of 11.0 mA cm⁻² followed by Ru/QTh-CTF_600 with 9.3 mA cm⁻². For comparison, Pt/C has an exchange current density of 3.2 mA cm⁻².²⁰

Nyquist plots of the performed EIS measurements at -20 mV vs. RHE are presented in Fig. 9e. Within the tested samples the diameter of the arcs decreases from Ru/CTF-1_600 to Ru/PhTh-CTF_600. Comparable to the results in H₂SO₄, Ru/CTF_600 samples partially show a small semi-circle at higher frequencies attributed to the influence of the electrode porosity. For evaluation, impedance profiles were fitted to a Voigt model with two time constants.^{109–111} Ru/PhTh-CTF_600 and Ru/QTh-CTF_600 show the lowest charge transfer resistances while Ru/BTh-CTF_600 and Ru/CTF-1_600 have higher resistances (Table S4†). Furthermore, a strong manifestation of the

hydrogen adsorption can be found in the Ru/Th-CTF_600 sample if the Armstrong model is applied, as evidenced by the shoulder of the semicircle at $Z_{real} = >50 \Omega$ (Fig. S20b†), which is also supported by the high Tafel slope of 266 mV dec⁻¹ (Fig. 9). The remaining Ru/CTF_400 samples are generally dominated by large open arcs in the Nyquist plots which can be attributed to an overall sluggish HER accompanied with high resistances and weak capacitive effects. CV stability tests with 2000 cycles were carried out for Ru/PhTh-CTF_600 and Ru/QTh-CTF_600 demonstrating the lowest overpotentials in 1 mol L⁻¹ KOH (Fig. 9f). After 2000 CV cycles the recorded polarization curves show an increase in the overpotential from 3 to 21 mV for Ru/PhTh-CTF_600, from 3 to 11 mV for Ru/QTh-CTF_600 and from 26 to 42 mV for Pt/C. Obviously, the performance of Ru/QTh-CTF_600 is more stable. Tafel slopes increase slightly to 43 mV dec⁻¹ for Ru/QTh-CTF_600, to 52 mV dec⁻¹ for Ru/PhTh-CTF_600 and from 57 to 80 mV dec⁻¹ for Pt/C. TEM measurements after the stability tests show no significant changes in the size and morphology of the particles. In case of Ru/PhTh-CTF_600 the Ru-NP average size has slightly increased from 2 ± 1 to 3 ± 1 nm while for Ru/QTh-CTF_600 the particle size remains unchanged at 2 ± 1 nm (Fig. S21†).

Conclusion

Ionothermally synthesized CTFs with thiophene (Th), phenylthiophene (PhTh), bithiophene (BTh) and quaterthiophene



(QTh) building units were successfully decorated with 21 to 33 wt% of Ru-NPs by an efficient decomposition reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in propylene carbonate under microwave-induced heating. TEM images show the stabilization of small 2 to 4 nm NPs while SEM-EDX mapping demonstrates a uniform distribution of Ru and S without local accumulations, which suggests that CTFs are promising as supports for homogenous nanoparticulate electrocatalysts. Electrochemical measurements reveal a high performance of Ru-NP decorated CTFs towards HER with overpotentials down to 30 mV in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and as low as 3 mV in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$. Importantly, CTFs which were ionothermally synthesized at 600°C exhibit in general better electrocatalytic performances as at 400°C . The graphitization or more extended carbonization at 600°C yields an increased surface area and porosity and a higher electrical conductivity in the CTF framework. At the same time, the sulfur content in the thiophene containing CTFs decreases with temperature while the relative amount of nitrogen remains nearly unaffected. The best performance in the H_2SO_4 electrolyte towards the HER was found for Ru/BTh-CTF₆₀₀ with a nearly unchanged overpotential of 29 mV after 2000 CVs while Ru/QTh-CTF₆₀₀ and Ru/PhTh-CTF₆₀₀ demonstrate the lowest overpotentials in KOH at 11 and 21 mV after 2000 CVs. Depending on the electrolyte, Tafel slopes range from 54 to 218 mV dec^{-1} in H_2SO_4 and from 39 to 267 mV dec^{-1} in KOH. The comparison of the low active Ru/Th-CTF₆₀₀ to the higher active Ru/CTF₆₀₀ composites demonstrates that it is not a single parameter that controls the activity but the interplay of parameters that influence and fine-tune the electronic structure and the number of the active sites. Thorough analyses showed that the elemental composition (by at% and species distribution), Ru-NP size, Ru metal content, the CTF surface area and the porosity vary simultaneously with the change in monomer. Still, we have here for the first time demonstrated that thiophene-based CTFs used as carbon support materials for the deposition of metal nanoparticles can reach very low overpotentials and good electrocatalytic properties. Obviously, the introduction of thiophene-bridges into the CTF shows no clear trend in the electrocatalytic tests since other parameters vary simultaneously but independently with the choice of the underlying CTF monomer, the temperature during ionothermal synthesis and the electrolyte.

Part of the problem with CTFs lies in the successful but high-temperature ionothermal synthesis conditions which lead to monomer-dependent degradation. Thus, in future work we aim to decouple the correlation of these parameters by testing other synthesis routes for thiophene-CTFs for a more in depth understanding of the origin behind a possible high performance of Ru/CTF composites. Furthermore, heightened attention should be directed to varying heteroatom quantities and heteroatom species in electrocatalysts since the influence on the electrocatalytic performance could involve trade-off dynamics. To conclude, this study reveals the promising opportunity to synthesize tunable thiophene-containing CTFs with anchored Ru-NPs demonstrating high electrocatalytic activities and optimizable properties towards the HER in an acidic and an alkaline electrolyte.

Experimental

Materials

2,5-Thiophenedicarbonitrile (97%) was purchased from BLD Pharm; 1,4-dicyanobenzene (97%), triruthenium dodecacarbonyl, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99%), graphitized carbon containing 20 wt% platinum, Pt/C, and Nafion 1100 W containing solution from Sigma-Aldrich; 0.5 mol L^{-1} sulfuric acid solution, H_2SO_4 , and 1.0 mol L^{-1} potassium hydroxide solution, KOH, from VWR chemicals; anhydrous zinc chloride, ZnCl_2 (98%), from Alfa Aesar. Propylene carbonate, PC (99.7%), from Carl Roth was dried for 16 h under high vacuum ($<10^{-6}$ mbar) before use. Water was purified with a Sartorius Arium Mini ultrapure water system. The synthesis and characterization of the thiophene dinitrile precursors is described in the ESI.†

Methods

^1H - and ^{13}C -NMR spectra were acquired using a Bruker Avance III-600 spectrometer. Mass spectrometry with electron impact ionization (EI) was performed by a Finnigan Trace DSQ spectrometer with direct sample inlet. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra from 4000 to 400 cm^{-1} were acquired using a Bruker TENSOR 37 IR on samples in KBr pellets. Elemental analyses (CHNS) were performed using a Elementar Vario MICRO Cube analyzer. Powder X-ray diffraction (PXRD) was conducted on a Bruker D2 Phaser diffractometer, operated with a scan time of 30 min between 5° and $100^\circ 2\theta$ using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$, 30 kV) and equipped with a rotating low-background silicon sample holder. The crystallite size L was calculated using the Match! Version 3.3.0 software according to the Scherrer equation (eqn (1))

$$L = (K \times \lambda) / (B \times \cos(\theta)) \quad (1)$$

where the K factor was taken as 1, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, θ is the diffraction angle, and B is the full width at half maximum (FWHM). Subtracting the instrumental broadening was done using LaB_6 as standard.

Nitrogen sorption experiments were carried out on a Bel-sorp MAX-II automatic gas adsorption analyzer and the samples were activated at 120°C for 5 h under a dynamic vacuum down to $\sim 10^{-5}$ mbar before the measurements. Data evaluation was done with the BELMaster7 software. For calculating the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas, adsorption points in the relative pressure range P/P_0 of 0.05–0.2 were selected.⁸⁰ The pore size distributions were calculated based on non-local density functional theory (NLDFT) using the “ N_2 at 77 K on carbon, slit pore, (NLDFT) equilibrium model”.^{80,115} Expected specific BET surface areas for the M/CTF composites $S^{\text{BET}}(\text{M/CTF})_{\text{theo}}$ were estimated by multiplying the weight percentage of CTF in the composite with the surface area of the neat CTF (eqn (2)), assuming that the non-porous metal nanoparticles do not significantly contribute to the surface area.⁶³

$$S^{\text{BET}}(\text{M/CTF})_{\text{theo}} = (\text{wt\% CTF}/100) \times S^{\text{BET}}(\text{CTF}) \quad (2)$$



For thermogravimetric analysis (TGA) of the pure CTFs a Netzsch TG 209 F3 Tarsus was used and operated with synthetic air atmosphere and a heating rate of 10 K min^{-1} . TGA curves were baseline corrected with a blank run.¹¹⁶ Gaseous products were analyzed with a GAM 200 mass spectrometer from InProcess Instruments. Flame atomic absorption spectroscopy (AAS) analysis for the ruthenium content in Ru/CTF was measured on a PinAAcle 900T from PerkinElmer. For the AAS sample preparation, exactly weighted amounts ($\sim 3\text{ mg}$) of the sample were decomposed completely in 20 mL of boiling aqua regia. The solution was concentrated by evaporation to a minimal amount of liquid then diluted with 20 mL of concentrated HCl (36 wt%). The evaporative concentration procedure was repeated, the residue dissolved in 20 mL of semi-concentrated HCl (18 wt%) and diluted with deionized water in a 100 mL volumetric flask. Scanning electron microscopy (SEM) was done on a JEOL JSM-6510 advanced electron microscope equipped with a LaB₆ cathode at 5–20 keV in combination with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) for elemental mapping using an Xflash 410 silicon drift detector from Bruker (the samples were not gold-sputtered because the CTFs ensured sufficient conductivity. This way the sulfur content could be quantified without interference from an otherwise overlapping gold signal). Transmission electron microscopy (TEM) was performed using an FEI Tecnai G2 F20 electron microscope operated with an accelerating voltage of 200 kV and an EDAX detector system for EDX analysis. The TEM images were recorded with a Gatan UltraScan 1000P detector.¹¹⁷ The average size and size-distribution were calculated from over 300 manually measured individual particle sizes using the Gatan Digital Micrograph software. X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) was done with a ULVAC-PHI VersaProbe II microfocus spectrometer with an Al K α X-ray source (1486.8 eV). As reference for the binding energy scale the Cu 2p_{3/2} signal at 932.6 eV of a Cu standard was used, since the commonly used C 1s signal and the Ru 3d signal overlap.¹¹⁸ The spectra were evaluated using the Casa XPS software, version 2.3.19PR1.0.

Synthesis of CTFs

The ionothermal synthesis of CTF-1 and Th-CTF was carried out according to Kuhn *et al.*^{39–41} The preparation of the new ionothermally synthesized thiophene-CTFs was carried out by adapting published CTF procedures.^{38–41,48,64,119} The amount of 0.3 g of the dinitrile CTF precursor ('monomer') was mixed with 10 molar equivalents of anhydrous ZnCl₂ in a glovebox under argon atmosphere (see Table S1† for details). The mixture was transferred into a quartz glass ampoule, the ampoule was evacuated, sealed, and then placed in a tube furnace. Warning: high pressure builds up during the synthesis, which necessitate the use of quartz ampoules even at 400 °C. Subpar quality of the sealing can lead to explosion. Two treatment protocols were used. In both cases the treatment started by heating up to 400 °C at 3 °C min^{-1} and holding at this temperature for 40 h. For the first protocol, with the resultant materials designated as "_400", the thermal treatment was finished at that point. According to the second protocol, with the resultant materials

noted as "_600", the samples were additionally heated at 600 °C for 20 h. The ampoules were opened carefully after cooling down to room temperature and the formed black residue was collected. The product was subsequently ground in a mortar and vigorously stirred in 250 mL of deionized 'ultrapure' water for 5 days. Then the product was filtered, dispersed in 200 mL of 2 mol L^{-1} HCl and left stirring for 1 day. The residue was filtered, washed with water ($3 \times 75\text{ mL}$), tetrahydrofuran ($3 \times 75\text{ mL}$), and acetone ($3 \times 75\text{ mL}$). All samples were dried under high vacuum ($<10^{-6}\text{ mbar}$) for 16 h and stored under Ar atmosphere. The thiophene-based CTFs were designated as X-CTF_400 or X-CTF_600 according to the used thiophene monomer X with X = Th (thiophene), PhTh (phenylthiophene), BTh (bithiophene) and QTh (quaterthiophene) (*cf.* Fig. 1) and the used temperature (400 or 600 °C). For the case of the phenylene bridge (1,4-dicyanobenzene monomer) the standard CTF-1 acronym was used.³⁹

Synthesis of Ru/CTF composites

Ru₃(CO)₁₂ (21.1 mg, 0.33 mmol) and 20 mg of CTF were dispersed with stirring in 1.65 mL (2.0 g) of dried propylene carbonate (PC) in a thick-walled microwave pressure vial for 30 min under inert conditions (Ar). The amount of metal precursor was set to yield a Ru/CTF composite with approximately 33 wt% metal content upon quantitative decomposition. The vials were processed in a CEM Discover microwave at 220 °C with a dynamic power of 200 W for 10 min (the auto-relieve for the pressure was set at 7 bar, which was not reached under standard synthetic conditions). The product was suspended in acetonitrile (4 mL) and the solvent, together with unreacted dissolved Ru₃(CO)₁₂ and unsupported, still dispersed M-NPs, was separated as the supernatant by centrifugation at 3500 rpm ($\sim 5500\times g$) for 7 min. This separation procedure was repeated two more times. The final centrifugate residue was dried under vacuum ($<10^{-2}\text{ mbar}$) overnight and stored at ambient conditions under air atmosphere.

For the series of Ru/BTh-CTF_600 samples with AAS-determined 12, 22, 30 and 43 wt% Ru, 6.3, 12.8, 21.1 and 31.7 mg, respectively, of Ru₃(CO)₁₂ and 20 mg of CTF were dispersed with stirring in 1.65 mL (2.0 g) and treated as described above.

Electrochemical measurements

Electrochemical measurements were performed using a three-electrode setup on an RRDE-3A station from ALS Japan, which included a platinum counter electrode, a rotating glassy carbon (GC) working electrode with a geometric area of 0.196 cm^2 and an Interface 1010E potentiostat (Gamry Instruments). For the catalyst ink 2.50 mg of the sample were dispersed in a solution of 20 μL Nafion ($\sim 5\text{ wt\%}$) in 0.50 mL of ethanol. Subsequently, 10 μL of the ink were transferred on the GC electrode for an electrocatalyst loading of 0.255 mg cm^{-2} . The electrolytes were purged with nitrogen for 10 min before measurements and replaced after each sample. The measurements in 0.5 mol L^{-1} H₂SO₄ were performed using an Ag/AgCl reference electrode (stored in 3 mol L^{-1} NaCl). Measured potentials, $E_{\text{Ag/AgCl}}$, were



subsequently related to the potential, E_{RHE} , of a reversible hydrogen electrode (RHE; 'Mini-Hydroflex', Gaskatel). For calibration, the open circuit voltage (OCV) between both electrodes was measured in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and was subsequently used for determining the relation $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + \text{OCV}$, with OCV = 248 mV.¹²⁰ In the case of alkaline conditions, samples were tested in 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte using the RHE. The linear sweep voltammetry (LSV) curves were recorded from 150 to -600 mV vs. RHE with a scan rate of 10 mV s⁻¹. All measurements were performed twice to ensure reproducibility. Gas bubble formation and mass transport limitations at the electrode surface were prevented by applying an electrode rotation of 3600 rpm. The uncompensated ohmic electrolyte resistance (R_u) was found to be in the range of ~8 Ω. All polarization curves were corrected after the scan individually by complete R_u compensation according to $E_{\text{comp.}} = E_{\text{uncomp.}} - I \times R_u$.^{121,122} Measured currents I were normalized to the geometrical surface area of the GC electrode after the measurement. Overpotentials (at 10 mA cm⁻² by default), η , were calculated according to $\eta = E_{\text{RHE}} - E_{\text{HER}}$, where $E_{\text{HER}} = 0$ V. Ru mass activities were normalized to the Ru content determined by AAS. The Tafel plots were derived from the LSV curves. For determination of Tafel slopes, b , and exchange current densities, j_0 , a line, conforming to the Tafel equation, $\eta = b \times \log(j/j_0)$, with the current density j , was fitted to the linear portion of the Tafel plots. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed at fixed potentials of -100 mV vs. RHE in H₂SO₄ and of -20 mV vs. RHE in KOH.¹¹⁴ Measurements were conducted in a frequency range from 1 to 100 kHz with an alternating current (AC) amplitude of 10 mV. Fittings, based on an electrical equivalent circuit (EEC) model with series connected branches (simplified porous electrode with one time constant related to HER kinetics) or parallel connected branches (two time constants related to HER kinetics), were generated using a non-linear least-squares routine.^{109–111,114,123} CV stability tests for the best samples were performed using a graphite counter electrode and a scan rate of 100 mV s⁻¹.

Author contributions

Conceptualization, L. R.; methodology, L. R.; validation, L. R.; formal analysis, L. R.; investigation, L. R., T. H. Y. B., B. A., L. S. and T. S.; resources, J. B. and C. J.; writing—original draft preparation, L. R.; writing—review and editing, L. R., I. B. and C. J.; visualization, L. R. and C. J.; supervision, C. J.; project administration, L. R. and C. J.; funding acquisition, C. J.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The research of C. J. was supported by a joint National Natural Science Foundation of China-Deutsche Forschungsgemeinschaft (NSFC-DFG) project (DFG JA466/39-1). The authors would like to thank the CeMSA@HHU (Center for

Molecular and Structural Analytics @ Heinrich Heine University) for recording the NMR-spectroscopic and mass spectrometric data. We thank Birgit Tommes and Annette Ricken for their help with the IR and AAS measurements.

References

- W. Liu, H. Zuo, J. Wang, Q. Xue, B. Ren and F. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 10548–10569, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.12.123](#).
- J. A. Okolie, B. R. Patra, A. Mukherjee, S. Nanda, A. K. Dalai and J. A. Kozinski, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 8885–8905, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2021.01.014](#).
- R. Ramachandran and R. K. Menon, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, **23**, 593–598, DOI: [10.1016/S0360-3199\(97\)00112-2](#).
- S. Sharma and S. K. Ghoshal, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2015, **43**, 1151–1158, DOI: [10.1016/j.rser.2014.11.093](#).
- S. Y. Bae, J. Mahmood, I. Y. Jeon and J. B. Baek, *Nanoscale Horiz.*, 2020, **5**, 43–56, DOI: [10.1039/C9NH00485H](#).
- J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee and K.-Y. Wong, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 851–918, DOI: [10.1021/acs.chemrev.9b00248](#).
- M. Zeng and Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 14942–14962, DOI: [10.1039/C5TA02974K](#).
- D. Woitassek, T. Strothmann, H. Biller, S. Lerch, H. Schmitz, Y. Song, S. Roitsch, T. Strassner and C. Janiak, *Molecules*, 2023, **28**, 405, DOI: [10.3390/molecules28010405](#).
- R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Mülhaupt and C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **2**, 28–34, DOI: [10.1016/j.nanoso.2015.07.002](#).
- C. Vollmer, R. Thomann and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 9722–9727, DOI: [10.1039/C2DT30668A](#).
- W. Luo, Y. Wang and C. Cheng, *Mater. Today Phys.*, 2020, **15**, 100274, DOI: [10.1016/j.mtphys.2020.100274](#).
- H. Wang, W. Fu, X. Yang, Z. Huang, J. Li, H. Zhang and Y. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 6926–6956, DOI: [10.1039/C9TA11646J](#).
- Y. Yang, Y. Yu, J. Li, Q. Chen, Y. Du, P. Rao, R. Li, C. Jia, Z. Kang, Y. Shen and X. Tian, *Nano-Micro Lett.*, 2021, **13**, 1–20, DOI: [10.1007/s40820-021-00679-3](#).
- M. J. Wang, M. Ji, X. Zheng, C. Jiang, H. Zhao, Z. X. Mao, M. Zhang, C. Zhu and J. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **551**, 148742, DOI: [10.1016/j.apsusc.2020.148742](#).
- X. Huang, R. Lu, Y. Cen, D. Wang, S. Jin, W. Chen, I. Geoffrey, N. Waterhouse, Z. Wang, S. Tian and X. Sun, *Nano Res.*, 2023, **16**, 9073–9080, DOI: [10.1007/s12274-023-5711-1](#).
- Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang and M. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 2131–2136, DOI: [10.1002/anie.201410050](#).
- C. F. Li, J. W. Zhao, L. J. Xie, Y. Wang, H. B. Tang, L. R. Zheng and G. R. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 12659–12669, DOI: [10.1039/D1TA02568F](#).
- Y. Jiao, Y. Zheng, K. Davey and S. Z. Qiao, *Nat. Energy*, 2016, **1**, 16130, DOI: [10.1038/nenergy.2016.130](#).



- 19 Z. Chen, X. Duan, W. Wei, S. Wang and B. J. Ni, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 14971–15005, DOI: [10.1039/C9TA03220G](#).
- 20 X. Sun, X. Gao, J. Chen, X. Wang, H. Chang, B. Li, D. Song, J. Li, H. Li and N. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 48591–48597, DOI: [10.1021/acsami.0c14170](#).
- 21 J. Oudar, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1980, **22**, 171–195, DOI: [10.1080/03602458008066533](#).
- 22 J. K. Dunleavy, *Platinum Met. Rev.*, 2006, **50**, 110, DOI: [10.1595/147106706X111456](#).
- 23 J. Yu, Y. Guo, S. Miao, M. Ni, W. Zhou and Z. Shao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 34098–34107, DOI: [10.1021/acsami.8b08239](#).
- 24 P. Li, X. Duan, S. Wang, L. Zheng, Y. Li, H. Duan, Y. Kuang and X. Sun, *Small*, 2019, **15**, 1904043, DOI: [10.1002/smll.201904043](#).
- 25 C. Ling, H. B. Li, C. Z. Yuan, Z. Yang, H. B. Chong, X. J. Qian, X. J. Lu, T. Y. Cheang and A. W. Xu, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 3865–3872, DOI: [10.1039/D1CY00621E](#).
- 26 R. K. Shervedani and A. Amini, *Carbon*, 2015, **93**, 762–773, DOI: [10.1016/j.carbon.2015.05.088](#).
- 27 Z. Li, Y. Yao, Y. Niu, W. A. Zhang, B. Chen, X. Zeng and J. Zou, *Chem. Eng. J.*, 2021, **418**, 129321, DOI: [10.1016/j.cej.2021.129321](#).
- 28 Y. M. Zhao, T. Z. Ren, Z. Y. Yuan and T. J. Bandoz, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2020, **297**, 110033, DOI: [10.1016/j.micromeso.2020.110033](#).
- 29 Y. Tian, Z. Wei, X. Wang, S. Peng, X. Zhang and W. M. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 4184–4192, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.09.142](#).
- 30 M. T. Giacomini, M. Balasubramanian, S. Khalid, J. McBreen and E. A. Ticianellia, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A588, DOI: [10.1149/1.1562932](#).
- 31 R. Schrebler, M. A. Del Valle, H. Go, C. Veas and R. Co, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **380**, 219–227, DOI: [10.1016/0022-0728\(94\)03628-G](#).
- 32 C. H. Ng, O. Winther-Jensen, C. A. Ohlin and B. Winther-Jensen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 886–894, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.10.105](#).
- 33 J. Niedbala, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **118**, 46–50, DOI: [10.1016/j.matchemphys.2009.06.034](#).
- 34 S. Elmas, W. Beelders, S. J. Bradley, R. Kroon, G. Laufersky, M. Andersson and T. Nann, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 10206–10214, DOI: [10.1021/acssuschemeng.7b02198](#).
- 35 T. Li, X. Zhang, Y. Chen, L. Zhong, S. Li, P. Zhang and C. Zhao, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 16967–16973, DOI: [10.1039/D1TA04917H](#).
- 36 S. Chakrabartty, C. S. Gopinath and C. R. Raj, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 22821–22829, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2017.07.152](#).
- 37 X. Zhang, X. Zhang, W. Zhu and X. Liang, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 6177–6185, DOI: [10.1039/D2DT00515H](#).
- 38 C. Krishnaraj, H. S. Jena, K. Leus and P. Van Der Voort, *Green Chem.*, 2020, **22**, 1038–1071, DOI: [10.1039/C9GC03482J](#).
- 39 P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3450–3453, DOI: [10.1002/anie.200705710](#).
- 40 P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13333–13337, DOI: [10.1021/ja803708s](#).
- 41 P. Kuhn, A. Thomas and M. Antonietti, *Macromolecules*, 2009, **42**, 319–326, DOI: [10.1021/ma802322j](#).
- 42 R. Caballero, B. Cohen and M. Gutiérrez, *Molecules*, 2021, **26**, 7666, DOI: [10.3390/molecules26247666](#).
- 43 K. Wang, Y. Tang, Q. Jiang, Y. Lan, H. Huang, D. Liu and C. Zhong, *J. Energy Chem.*, 2017, **26**, 902–908, DOI: [10.1016/j.jechem.2017.07.007](#).
- 44 W. Huang, Q. He, Y. Hu and Y. Li, *Angew. Chem.*, 2019, **131**, 8768–8772, DOI: [10.1002/ange.201900046](#).
- 45 W. Huang, J. Byun, I. Rörich, C. Ramanan, P. W. Blom, H. Lu, D. Wang, L. Caire da Silva, R. Li, L. Wang, K. Landfester and K. A. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 8316–8320, DOI: [10.1002/anie.201801112](#).
- 46 W. Huang, B. C. Ma, H. Lu, R. Li, L. Wang, K. Landfester and K. A. Zhang, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 5438–5442, DOI: [10.1021/acscatal.7b01719](#).
- 47 H. Chai, S. Wang, X. Wang, J. Ma and J. Jin, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 3700–3709, DOI: [10.1021/acscatal.2c00285](#).
- 48 L. Liao, M. Li, Y. Yin, J. Chen, Q. Zhong, R. Du, S. Liu, Y. He, W. Fu and F. Zeng, *ACS Omega*, 2023, **8**, 4527–4542, DOI: [10.1021/acsomega.2c06961](#).
- 49 L. Liao, D. Ditz, F. Zeng, M. Alves Favaro, A. Iemhoff, K. Gupta, H. Hartmann, C. Szczuka, P. Jakes, P. J. C. Hausoul, J. Artz and R. Palkovits, *ChemistrySelect*, 2020, **5**, 14438–14446, DOI: [10.1002/slct.202004115](#).
- 50 L. Frey, J. F. Pöhls, M. Hennemann, A. Mähringer, S. Reuter, T. Clark, R. T. Weitz and D. D. Medina, *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**, 2205949, DOI: [10.1002/adfm.202205949](#).
- 51 H. Liu, X. Zheng, J. Xu, X. Jia, M. Chao, D. Wang and Y. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 16794–16800, DOI: [10.1021/acsami.3c01154](#).
- 52 Y. Ma, Y. Fu, W. Jiang, Y. Wu, C. Liu, G. Che and Q. Fang, *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 10092–10097, DOI: [10.1039/D2TA00659F](#).
- 53 B. Cai, L. Cao, R. Zhang, N. Xu, J. Tang, K. Wang, Q. Li, B. Xu, Y. Liu and Y. Fan, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, **6**, 930–938, DOI: [10.1021/acsaem.2c03322](#).
- 54 R. Sun and B. Tan, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2022, **38**, 310–324, DOI: [10.1007/s40242-022-1468-4](#).
- 55 X. Xue, J. Luo, L. Kong, J. Zhao, Y. Zhang, H. Du, S. Chen and Y. Xie, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 10688–10698, DOI: [10.1039/D0RA10862F](#).
- 56 M. S. Kim, C. S. Phang, Y. K. Jeong and J. K. Park, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 5655–5659, DOI: [10.1039/C7PY01023K](#).
- 57 M. Liu, K. Yang, Z. Li, E. Fan, H. Fu, L. Zhang, Y. Zhang and Z. Zheng, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 92–95, DOI: [10.1039/D1CC05619K](#).
- 58 C. B. Meier, R. Clowes, E. Berardo, K. E. Jelfs, M. A. Zwijnenburg, R. S. Sprick and A. I. Cooper, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 8830–8838, DOI: [10.1021/acs.chemmater.9b02825](#).
- 59 Y. Li, S. Zheng, X. Liu, P. Li, L. Sun, R. Yang, S. Wang, W. Zhong-Shuai, X. Bao and W. Q. Deng, *Angew. Chem.*, 2018, **130**, 8124–8128, DOI: [10.1002/ange.201711169](#).



- 60 Y. Zhang and S. Jin, *Polymers*, 2018, **11**, 31, DOI: [10.3390/polym11010031](#).
- 61 Y. Zheng, N. A. Khan, X. Ni, K. A. Zhang, Y. Shen, N. Huang, X. Y. Kong and L. Ye, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 6314–6334, DOI: [10.1039/D3CC00712J](#).
- 62 Z. Xiang, D. Cao, L. Huang, J. Shui, M. Wang and L. Dai, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 3315–3320, DOI: [10.1002/adma.201306328](#).
- 63 L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, T. Heinen, J. Barthel and C. Janiak, *Front. Chem.*, 2022, **10**, 945261, DOI: [10.3389/fchem.2022.945261](#).
- 64 S. Öztürk, Y. X. Xiao, D. Dietrich, B. Giesen, J. Barthel, J. Ying, X.-Y. Yang and C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2020, **11**, 770–781, DOI: [10.3762/bjnano.11.62](#).
- 65 B. Zhang, Y. Zhang, M. Hou, W. Wang, S. Hu, W. Cen, X. Cao, S. Qiao and B. H. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 10146–10159, DOI: [10.1039/D1TA00589H](#).
- 66 J. D. Yi, R. Xu, G. L. Chai, T. Zhang, K. Zang, B. Nan, H. Lin, Y. L. Liang, J. Lv, J. Luo, Y. B. Huang and R. Cao, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 1252–1259, DOI: [10.1039/C8TA09490J](#).
- 67 A. M. Yau, A. Khaligh and D. Tuncel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, **140**, e53492, DOI: [10.1002/app.53492](#).
- 68 M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y. X. Xiao, X. Y. Yang and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 11934–11943, DOI: [10.1039/C8TA12353E](#).
- 69 S. Qiao, B. Zhang, Q. Li, Z. Li, W. Wang, J. Zhao, X. Zhang and Y. Hu, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 5032–5040, DOI: [10.1002/cssc.201902582](#).
- 70 Q. Ju, R. Ma, Y. Pei, B. Guo, Z. Li, Q. Liu, T. Thomas, M. Yang, G. J. Hutchings and J. Wang, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 2000067, DOI: [10.1002/aenm.202000067](#).
- 71 L. Liu, C. Song and A. Kong, *Mater. Lett.*, 2020, **277**, 128291, DOI: [10.1016/j.matlet.2020.128291](#).
- 72 H. Chai, S. Wang, X. Wang, J. Ma and J. Jin, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 3700–3709, DOI: [10.1021/acscatal.2c00285](#).
- 73 Y. Zhang, H. Lv, Z. Zhang, L. Wang, X. Wu and H. Xu, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2008264, DOI: [10.1002/adma.202008264](#).
- 74 Z. Wang, J. Liu, Y. Fu, C. Liu, C. Pan, Z. Liu and G. Yu, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 4128–4131, DOI: [10.1039/C7CC00704C](#).
- 75 X. Han, Y. Zhang, Y. Dong, J. Zhao, S. Ming and J. Zhang, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 708–718, DOI: [10.1039/D1RA07916F](#).
- 76 D. Y. Osadchii, A. I. Olivos-Suarez, A. V. Bavykina and J. Gascon, *Langmuir*, 2017, **33**, 14278–14285, DOI: [10.1021/acs.langmuir.7b02929](#).
- 77 S. Dey, A. Bhunia, H. Breitzke, P. B. Groszewicz, G. Buntkowsky and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3609–3620, DOI: [10.1039/C6TA07076K](#).
- 78 S. Dey, A. Bhunia, I. Boldog and C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **241**, 303–315, DOI: [10.1016/j.micromeso.2016.11.033](#).
- 79 Y. Wang, W. Luo, H. Li and C. Cheng, *Nanoscale Adv.*, 2021, **3**, 5068–5074, DOI: [10.1039/D1NA00424G](#).
- 80 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069, DOI: [10.1515/pac-2014-1117](#).
- 81 Y. Zhao, K. X. Yao, B. Teng, T. Zhang and Y. Han, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3684–3692, DOI: [10.1039/C3EE42548G](#).
- 82 D. Schneider, D. Mehlhorn, P. Zeigermann, J. Kärger and R. Valiullin, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 3439–3467, DOI: [10.1039/C5CS00715A](#).
- 83 L. Zu, W. Zhang, L. Qu, L. Liu, W. Li, A. Yu and D. Zhao, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 2002152, DOI: [10.1002/aenm.202002152](#).
- 84 H. Duan, D. Wang and Y. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 5778–5792, DOI: [10.1039/C4CS00363B](#).
- 85 B. Schäffner, S. P. Verevkin and A. Börner, *Chem. Unserer Zeit*, 2009, **43**, 12–21, DOI: [10.1002/ciuz.200900468](#).
- 86 M. Siebels, L. Mai, L. Schmolke, K. Schütte, J. Barthel, J. Yue, J. Thomas, B. Smarsly, A. Devi, R. A. Fischer and C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, **9**, 1881–1894, DOI: [10.3762/bjnano.9.180](#).
- 87 K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. Smarsly, J. Yue and C. Janiak, *ChemistryOpen*, 2017, **6**, 137–148, DOI: [10.1002/open.201600105](#).
- 88 R. Marcos Esteban, H. Meyer, J. Kim, C. Gemel, R. A. Fischer and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **13–14**, 2106–2113, DOI: [10.1002/ejic.201500969](#).
- 89 K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer and C. Janiak, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3116–3126, DOI: [10.1039/C3NR05780A](#).
- 90 Y. Li, L. A. Zhang, Y. Qin, F. Chu, Y. Kong, Y. Tao, Y. Li, Y. Bu, D. Ding and M. Liu, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 5714–5720, DOI: [10.1021/acscatal.8b01609](#).
- 91 D. Marquardt, F. Beckert, F. Pennetreau, F. Tölle, R. Mülhaupt, O. Riant, S. Hermans, J. Barthel and C. Janiak, *Carbon*, 2014, **66**, 285–294, DOI: [10.1016/j.carbon.2013.09.002](#).
- 92 Y. Tao, W. Ji, X. Ding and B. H. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 7336–7365, DOI: [10.1039/D0TA12122C](#).
- 93 J. Oh, J. S. Lee and J. Jang, *Polymers*, 2020, **12**, 1427, DOI: [10.3390/polym12061427](#).
- 94 M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson and H. C. Schniepp, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 24992–25002, DOI: [10.1039/C2JM34517J](#).
- 95 S. Im, Y. R. Park, S. Park, H. J. Kim, J. H. Doh, K. Kwon, W. G. Hong, B. Kim, W. S. Yang, T. Kim and Y. J. Hong, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **412**, 160–169, DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.03.282](#).
- 96 Y. Si and E. T. Samulski, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6792–6797, DOI: [10.1021/cm801356a](#).
- 97 Z. Zhang, S. Yao, X. Hu, F. Okejiri, K. He, P. Liu, Z. Tian, V. P. Dravid, J. Fu, X. Zhu and S. Dai, *Adv. Sci.*, 2021, **8**, 2001493, DOI: [10.1002/advs.202001493](#).
- 98 A. Vesel, R. Zaplotnik, G. Primc and M. Mozetič, *Nanomaterials*, 2020, **10**, 2286, DOI: [10.3390/nano10112286](#).
- 99 R. Y. Shao, L. W. Chen, Q. Q. Yan, W. J. Zeng, P. Yin and H. W. Liang, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, **4**, 4284–4289, DOI: [10.1021/acsaem.1c00308](#).
- 100 J. Yang, Y. Ji, Q. Shao, N. Zhang, Y. Li and X. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1803722, DOI: [10.1002/adfm.201803722](#).



- 101 J. M. Badano, M. Quiroga, C. Betti, C. Vera, S. Canavese and F. Coloma-Pascual, *Catal. Lett.*, 2010, **137**, 35–44, DOI: [10.1007/s10562-010-0336-x](#).
- 102 J. N. Stanley, P. Benndorf, F. Heinroth, A. F. Masters and T. Maschmeyer, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 28062–28071, DOI: [10.1039/C4RA03474K](#).
- 103 R. Gershoni-Poranne, A. P. Rahalkar and A. Stanger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 14808–14817, DOI: [10.1039/C8CP02162G](#).
- 104 A. Ajayaghosh, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 181–191, DOI: [10.1039/B204251G](#).
- 105 S. Rasmussen, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, ed. S. Kobayashi and K. Müllen, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 1–13, DOI: [10.1007/978-3-642-36199-9_5-1](#).
- 106 R. Gutzler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 29092–29100, DOI: [10.1039/C6CP06101J](#).
- 107 T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza and K. Takanabe, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 13801, DOI: [10.1038/srep13801](#).
- 108 X. Peng, H. Bao, J. Sun, Z. Mao, Y. Qiu, Z. Mo, L. Zhuo, S. Zhang, J. Luo and X. Liu, *Nanoscale*, 2021, **13**, 7134–7139, DOI: [10.1039/D1NR00795E](#).
- 109 V. Bachvarov, E. Lefterova and R. Rashkov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 12762–12771, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.05.164](#).
- 110 A. Lasia, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. B. E. Conway, J. O. Bockris and R. E. White, Springer, Boston, 2002, vol. 32, pp. 143–248, DOI: [10.1007/0-306-46916-2_2](#).
- 111 A. Laszczyńska, W. Tylus and I. Szczygieł, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 22813–22831, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2021.04.103](#).
- 112 Y. Zheng, Y. Jiao, L. H. Li, T. Xing, Y. Chen, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, *ACS Nano*, 2014, **8**, 5290–5296, DOI: [10.1021/nm501434a](#).
- 113 F. Bao, E. Kemppainen, I. Dorbandt, R. Bors, F. Xi, R. Schlatmann, R. Van de Krol and S. Calnan, *ChemElectroChem*, 2021, **8**, 195–208, DOI: [10.1002/celec.202001436](#).
- 114 S. Anantharaj and S. Noda, *ChemElectroChem*, 2020, **7**, 2297–2308, DOI: [10.1002/celec.202000515](#).
- 115 W. J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek and P. Eliášová, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 3400–3438, DOI: [10.1039/C5CS00508F](#).
- 116 R. L. Gibson, M. J. Simmons, E. H. Stitt, L. Horsburgh and R. W. Gallen, *Chem. Eng. Technol.*, 2022, **45**, 238–248, DOI: [10.1002/ceat.202100120](#).
- 117 M. Luysberg, M. Heggen and K. Tillmann, *J. Large-Scale Res. Facil.*, 2016, **2**, A77, DOI: [10.17815/jlsrf-2-138](#).
- 118 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 1992.
- 119 A. Bhunia, S. Dey, M. Bous, C. Zhang, W. von Rybinski and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 484–486, DOI: [10.1039/C4CC06393G](#).
- 120 D. Yoon, B. Seo, J. Lee, K. S. Nam, B. Kim, S. Park, H. Baik, S. H. Joo and K. Lee, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 850–856, DOI: [10.1039/C5EE03456F](#).
- 121 S. Anantharaj and S. Noda, *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 9348–9354, DOI: [10.1039/D2TA01393B](#).
- 122 W. Zheng, *ACS Energy Lett.*, 2023, **8**, 1952–1958, DOI: [10.1021/acsenergylett.3c00366](#).
- 123 R. D. Armstrong and M. Henderson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1972, **39**, 81–90, DOI: [10.1016/S0022-0728\(72\)80477-7](#).



Electronic Supplementary Information (ESI)

Ruthenium nanoparticles on covalent triazine frameworks incorporating thiophene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction

Lars Rademacher,^a Thi Hai Yen Beglau,^a Bahia Ali,^a Linda Sondermann,^a Till Strothmann,^a István Boldog,^a Juri Barthel,^b Christoph Janiak^{a,*}

Address:

^a *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany*

^b *Ernst Ruska-Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany*

Emails:

lars.rademacher@hhu.de, beglau@hhu.de, bahia.ali@hhu.de, linda.sondermann@hhu.de, till.strothmann@hhu.de, boldogi@hhu.de, ju.barthel@fz-juelich.de, janiak@hhu.de

Contents

Materials	1
Synthesis and characterization of the thiophene dinitrile CTF precursors	1
Characterization of CTFs	3
Characterization of Ru/CTF	12
Electrochemical characterization of Ru/CTF	19
Comparison of electrocatalysts	25
References	27

Materials

2,2'-Bithiophene-5,5'-dibromide (98%) and 2-thiophenecarbonitrile (99.98%) were obtained from BLD Pharm; 4-bromobenzonitrile (99%), palladium acetate, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (98%), tetrakis(triphenylphosphine)palladium, $\text{Pd}(\text{PPh})_3$ (99%), and triruthenium dodecacarbonyl, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99%), from Sigma Aldrich; potassium acetate, KOAc (p.a.), and iron chloride hexahydrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a.), from AppliChem; anhydrous potassium carbonate, K_2CO_3 (p.a.), and Toluol (p.a.) from Fisher Scientific; dimethylacetamide, DMA (99+%), and copper cyanide, CuCN (+99%), from Acros Organics; dimethylformamide, DMF (p.a.), from Honeywell, thiophene (99%) from Alfa Aesar. Water was purified with a Sartorius Arium Mini ultrapure water system.

Synthesis and characterization of the thiophene dinitrile CTF precursors

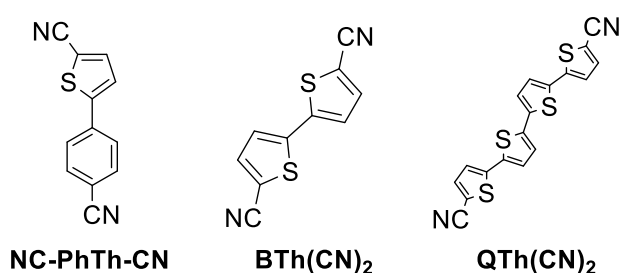


Fig. S1 Synthesized thiophene dinitrile CTF precursors.

5-(4-cyanophenyl)thiophene-2-carbonitrile (NC-PhTh-CN) was synthesized *via* a palladium-catalyzed C-H arylation, similarly to the literature.¹ 0.436 g (4.00 mmol) of 2-cyanothiophene, 0.364 g (2.00 mmol) of 4-bromobenzonitrile, 0.392 g (4 mmol) of KOAc, and 2 mg (0.009 mmol) of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ were dissolved in 8 mL of dried DMA and stirred at 150 °C for 20 h. After cooling, 30 mL of water were added, and the mixture was extracted with 2×50 mL of dichloromethane. The organic phase was washed with 2×100 mL purified water and dried with MgSO_4 . Column chromatography with cyclohexane / ethyl acetate (20:1 → 10:1) yields 0.315 g (75 %) of the yellow product.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.64 (m, 4H), 7.57 (d, 4.0 Hz, 1H); 7.32 (d, 4.0 Hz, 1H); ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 148.9, 138.5, 136.3, 133.1, 126.8, 125.1, 118.2, 113.7, 112.8, 110.5; $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ found (calc.): 68.39 (68.55), 3.10 (2.88), 12.76 (13.32), 15.15 (15.25); MS (EI): m/z = 210 (100 %); IR (KBr cm^{-1}) 3097, 2964, 2212, 1602, 1410, 1262, 1096, 1022, 800, 698, 534.

2,2'-bithiophene-5,5'-dicarbonitrile (BTh(CN)₂) was synthesized *via* a Rosenmund-von Braun reaction according to the literature.² 2.00 g (6.17 mmol) of 2,2'-bithiophen-5,5'-dibromide and 1.66 g (18.52 mmol) of CuCN was refluxed in 30 mL of DMF for 18 h at 150 °C under nitrogen atmosphere. To the reaction medium, cooled to 60 °C, a solution of 10 g (37 mmol) of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolved in 23 mL of 2 mol L^{-1} HCl were added at once, and the mixture was stirred for 4 h. Extraction by dichloromethane (3×100 mL) was followed by washing of the combined organic extracts with

2 mol L⁻¹ HCl (3×100 mL) then water. The organic layer was dried over MgSO₄ and the crude product was recovered *via* evaporation of the solvent. Column chromatography using dichloromethane / ethyl acetate (2:1) yielded 0.360 g of a yellow crystalline product (27 %).

¹H NMR (600 Hz, DMSO-d₆) δ (ppm): 8.03 (d, 4.0 Hz, 1H), 7.71 (d, 4.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (600 Hz, DMSO-d₆) δ (ppm): 141.7, 140.9, 127.7, 114.3, 109.1; C₁₀H₄N₂S₂ found (calc.): 55.50 (55.54), 1.97 (1.86), 12.71 (12.95), 29.72 (29.65); MS (EI): m/z = 216 (100%); IR (KBr cm⁻¹) 3091, 3070, 2214, 1813, 1634, 1426, 1288, 1210, 1154, 1054, 880, 809, 520, 489.

2,2':5,2'':5'',2'''-quaterthiophene-5,5'''-dicarbonitrile (QTh(CN)₂) was synthesized via a palladium-catalyzed C–H arylation according to the literature.³ 1.00 g (3.08 mmol) of 2,2'-bithiophen-5,5'-dibromide, 2.02 g (18.5 mmol) of 2-thiophenecarbonitrile, 286 mg (0.248 mmol) Pd(PPh₃)₄, 1.281 g (9.27 mmol) of K₂CO₃, and 0.095 g (0.93 mmol) of pivalic acid were vigorously stirred during 48 h at 110 °C under nitrogen atmosphere. After the mixture was cooled to room temperature, water was added, and the mixture filtered through celite. The celite plug with the residue was washed with 4x50 mL of water and 4x50 mL of diethyl ether (i.e. thoroughly washing of the top layer surface with the poorly soluble crude product, to remove inorganics, 2-thiophenecarbonitrile and the 2,2'-bithiophene-5,5'-dibromide). The crude product was washed down by diethyl ether / tetrahydrofuran (1:1) to separate it from the dark brown residues of the Pd catalyst. After removal of the solvent and thorough washing by 2x50 mL methanol 0.56 g (48 %) of red solid was obtained.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm): 7.96 (d, 4.0 Hz, 2H), 7.57 (d, 4.0 Hz, 2H); 7.52 (d, 4.0 Hz, 2H), 7.48 (d, 3.8 Hz, 2H); MS (EI): m/z = 380 (100%); C₁₈H₈N₂S₄ found (calc.): 56.80 (56.82), 2.25 (2.12), 5.96 (7.36), 33.61 (33.70); IR (KBr cm⁻¹): 3067, 2960, 2210, 1657, 1536, 1439, 1259, 1039, 851, 793, 540, 494.

Characterization of CTFs

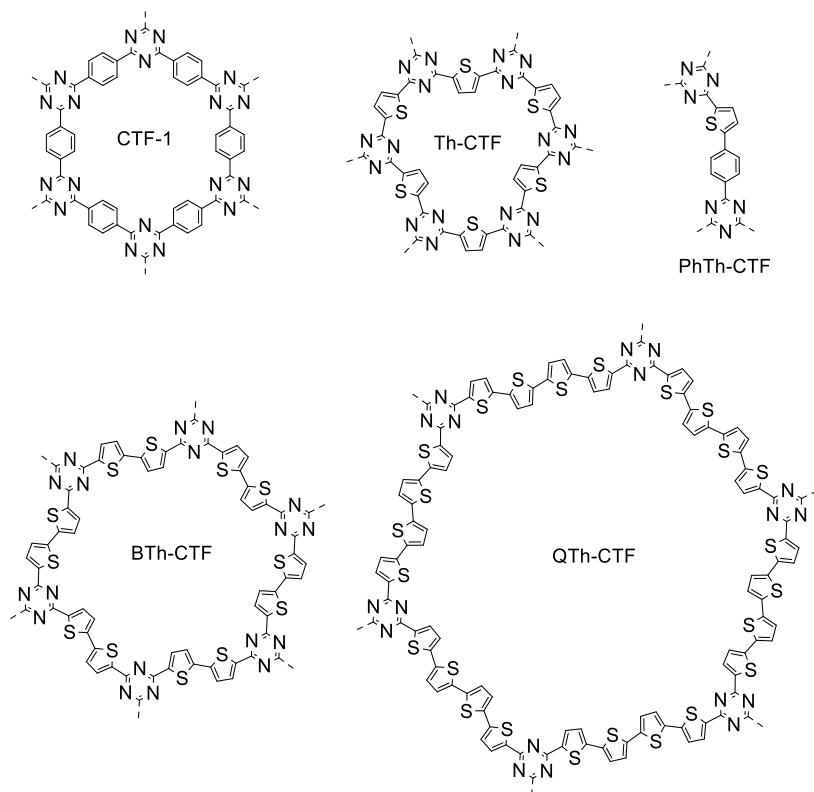


Fig. S2 Idealized illustration of the hexagonal unit in CTFs with phenyl (CTF-1), thiophene (Th-CTF), bithiophene (BTh-CTF) or quaterthiophene (QTh-CTF) linkers between the triazine nodes. The phenylthiophene-linked CTF (PhTh-CTF) is asymmetric and doesn't possess hexagonal units.

Table S1 Parameters for the CTF synthesis.

Material	Step 1 400 °C (h)	Step 2 600 °C (h)	Precursor (g)	Precursor (mmol)	ZnCl ₂ (x10 mmol Precursor) (g)
CTF-1_400	40	-	0.300	2.341	3.190
CTF-1_600	40	20	0.300	2.341	3.190
Th-CTF_400	40	-	0.300	2.224	3.031
Th-CTF_600	40	20	0.300	2.224	3.031
PhTh-CTF_400	40	-	0.300	1.427	1.944
PhTh-CTF_600	40	20	0.300	1.427	1.944
BTh-CTF_400	40	-	0.300	1.387	1.890
BTh-CTF_600	40	20	0.300	1.387	1.890
QTh-CTF_400	40	-	0.300	0.788	1.075
QTh-CTF_600	40	20	0.300	0.788	1.075

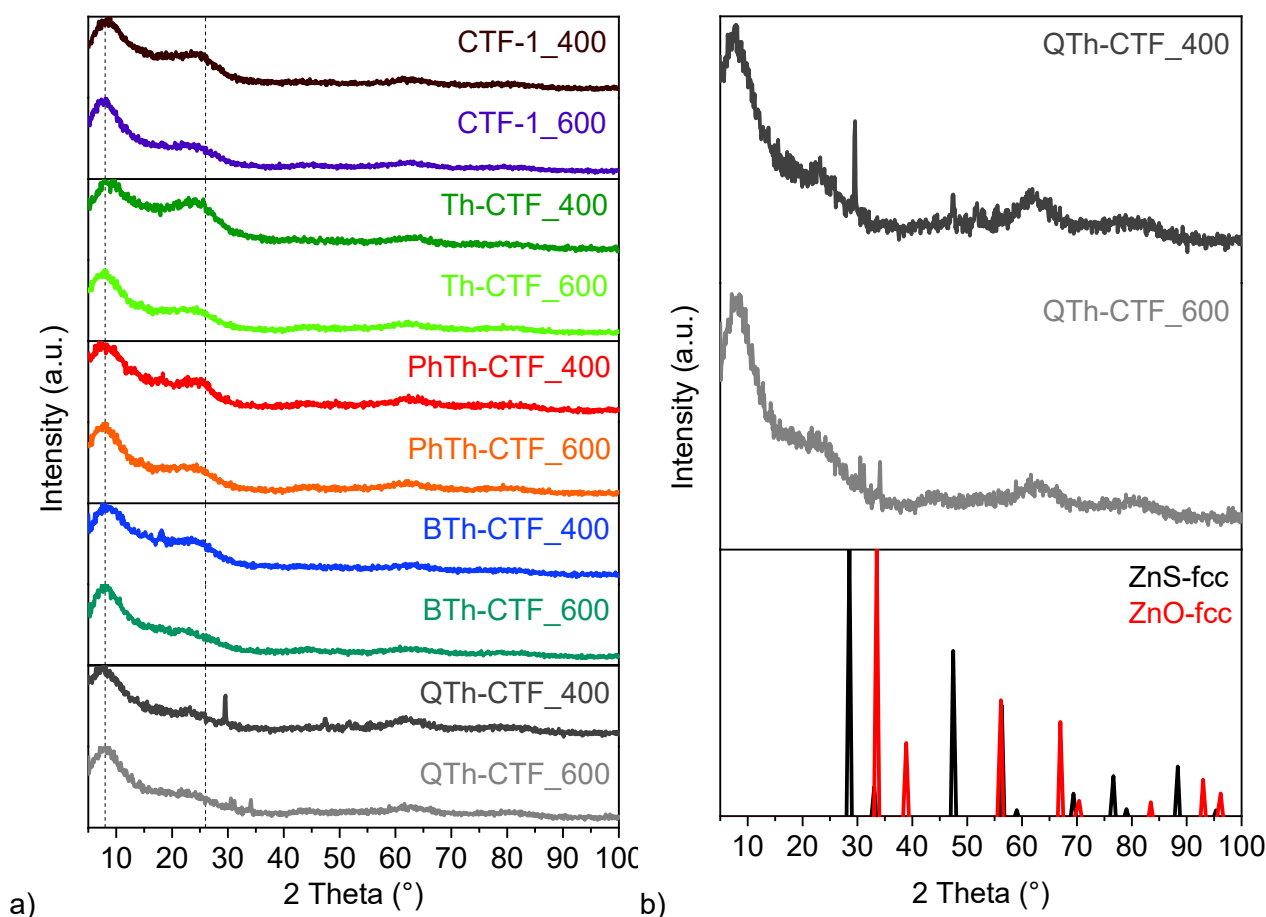


Fig. S3 (a) Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the synthesized thiophene containing CTFs and the CTF-1 benchmarks. (b) Comparison of the PXRD patterns from the QTh-CTFs samples with the simulated diffractograms of ZnS-fcc (CrOD 1100043) and ZnO-fcc (CrOD 1537875).

Powder patterns in Fig. S3(a) illustrate the absence of crystallinity in the pristine CTFs. This is typical for CTFs which are prepared under the ionothermal synthesis as the high temperatures cause partial decomposition and the formation of defects in the framework. However, broad reflexes were detected at 8° and 26° corresponding to the (100) and (001) planes of layered aromatic sheets.⁴⁻⁷ Additional reflexes at 28° and 34° in the QTh-CTF samples are assigned to residual amounts of face-centered cubic ZnO and ZnS in the framework (Fig. S3(b)). Minor amounts of Zn are typical for ionothermal synthesized CTFs even after several washing steps.⁴ Although these rests were mostly amorphous, the large pores in QTh-CTF appear advantageous for the formation of larger ZnS and ZnO crystallites which are causal for the small reflexes in the diffractograms.

Table S2 Elemental composition of the neat CTFs determined by CHNS analysis.^a

Material ^{a,b}	Carbon (wt%)	Hydrogen (wt%)	Nitrogen (wt%)	Sulfur (wt%)	C/(S+N) mass ratio	S/N mass ratio
<i>CTF-1 calc.</i> ^a	74.99	3.15	21.86	-	3.43	-
CTF-1_400 (normalized ^b)	73.48 (84.70)	2.97 (3.42)	10.30 (11.87)	-	7.13	-
CTF-1_600 (normalized ^b)	74.19 (90.07)	1.50 (1.82)	6.68 (8.11)	-	11.11	-
<i>Th-CTF calc.</i> ^a	53.67	1.49	20.87	23.85	1.20	1.14
Th-CTF_400 (normalized ^b)	55.19 (62.21)	2.19 (2.47)	17.13 (19.31)	14.21 (16.02)	1.76	0.83
Th-CTF_600 (normalized ^b)	63.16 (71.80)	1.68 (1.91)	18.36 (20.87)	4.77 (5.42)	2.73	0.26
<i>PhTh-CTF calc.</i> ^a	68.55	2.88	13.32	15.25	2.40	1.14
PhTh-CTF_400 (normalized ^b)	74.64 (91.77)	3.10 (3.81)	1.08 (1.33)	2.51 (3.09)	20.79	2.32
PhTh-CTF_600 (normalized ^b)	74.59 (95.02)	1.60 (2.04)	1.54 (1.96)	0.77 (0.98)	32.29	0.50
<i>BTh-CTF calc.</i> ^a	55.54	1.86	12.95	29.65	1.30	2.29
BTh-CTF_400 (normalized ^b)	60.99 (67.29)	1.54 (1.70)	7.98 (8.80)	20.13 (22.21)	2.17	2.52
BTh-CTF_600 (normalized ^b)	66.77 (81.24)	1.88 (2.29)	7.75 (9.43)	5.79 (7.04)	4.93	0.75
<i>QTh-CTF calc.</i> ^a	56.82	2.12	7.36	33.70	1.38	4.58
QTh-CTF_400 (normalized ^b)	66.53 (72.00)	1.59 (1.72)	1.78 (1.93)	22.50 (24.35)	2.74	12.64
QTh-CTF_600 (normalized ^b)	77.73 (89.10)	1.47 (1.69)	3.26 (3.74)	4.78 (5.48)	9.67	1.47

^a Theoretical composition based on the idealized structures of the CTFs (CTF-1: C₈H₄N₂; Th-CTF: C₆H₂N₂S; PhTh-CTF: C₁₂H₆N₂S; BTh-CTF: C₁₀H₄N₂S₂; QTh-CTF: C₁₈H₈N₂S₄).

^b The experimental composition wt%(C+H+N+S) does not add up to 100% due to either residual ZnCl₂/Zn oxidehydroxide, which cannot be removed completely, incomplete combustion of the CTFs during CHNS analysis and/or the adsorption of moisture from air during CHNS sample preparation.^{4,8-12} In order to assess the prospective wt% (C, H, N, S) without this contamination a normalization to 100% has been carried out (entries in parentheses).

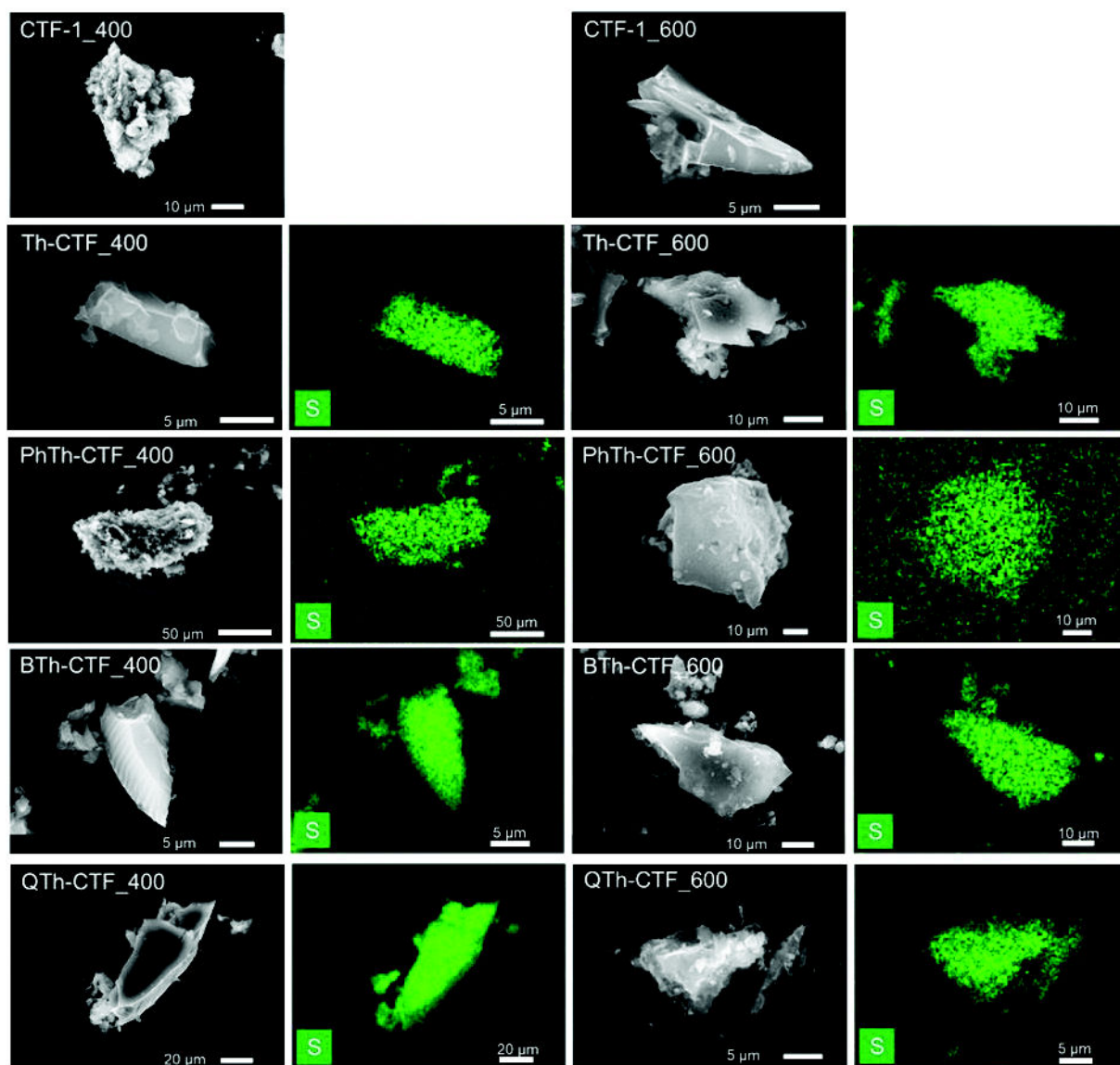


Fig. S4 SEM images and SEM-EDX mapping of sulfur for the CTFs.

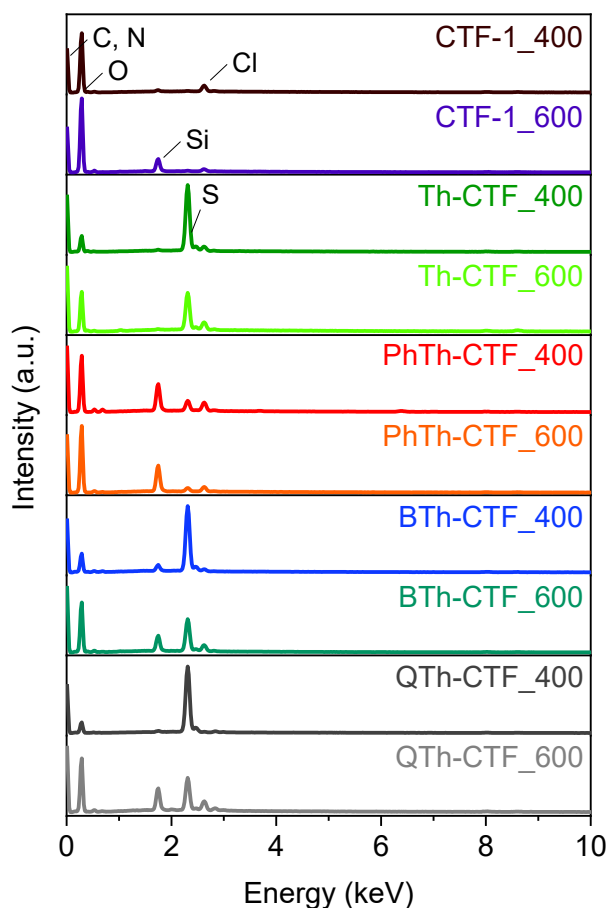


Fig. S5 SEM-EDX spectra of the CTFs.

Fig. S5 depicts the energy dispersive X-ray spectra (SEM-EDX) of the CTF particles. The samples were not gold-sputtered because the CTF ensured sufficient conductivity. This way the sulfur content could be quantified without interference from an otherwise overlapping gold signal. Detected signals belong to C, N, O, Si, S, and Cl. The Si signals in the EDX spectra result from the used glass ware during synthesis or storage and Cl signals from remaining ZnCl_2 .

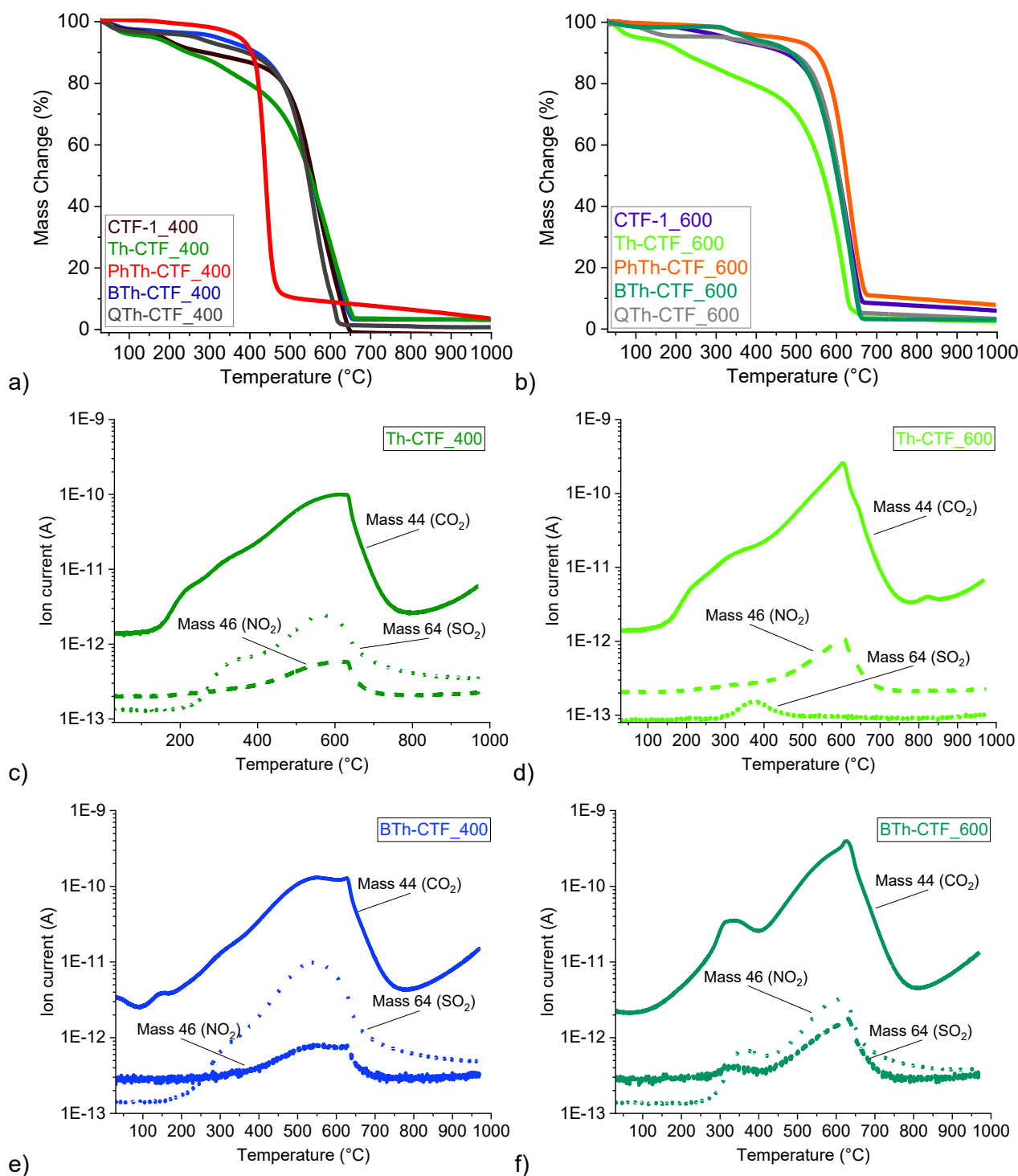


Fig. S6 (a,b) TGA curves for the decomposition of the pure CTFs in synthetic air and (c–f) exemplary mass spectroscopic analysis of gaseous products during decomposition of Th-CTF and BTh-CTF.

Fig. S6a,b shows the curves from thermogravimetric analysis (TGA) of the CTFs under synthetic air and a heating rate of 10 K min^{-1} . Residual masses were below 8 wt% and can result from a slow combustion, as indicated by the still slightly negative slope at 1000°C , as well as from inorganic impurities, as detected by EDX. The decomposition of CTFs mainly starts at 400°C demonstrating the high thermal stability of the CTFs.^{4,6} However, minor mass losses already happen before 400°C . Only the Th-CTF samples show a continuous high loss of mass already at the beginning. The highest

thermal stability is exhibited by PhTh-CTF₆₀₀. Results of mass spectroscopy gas analysis of masses 44 (belonging to CO₂), 46 (belonging to NO₂) and 64 (belonging to SO₂) were illustrated in Fig. S6c-f showing especially the early loss of sulfur from the thiophen units in Th-CTF and BTh-CTF.

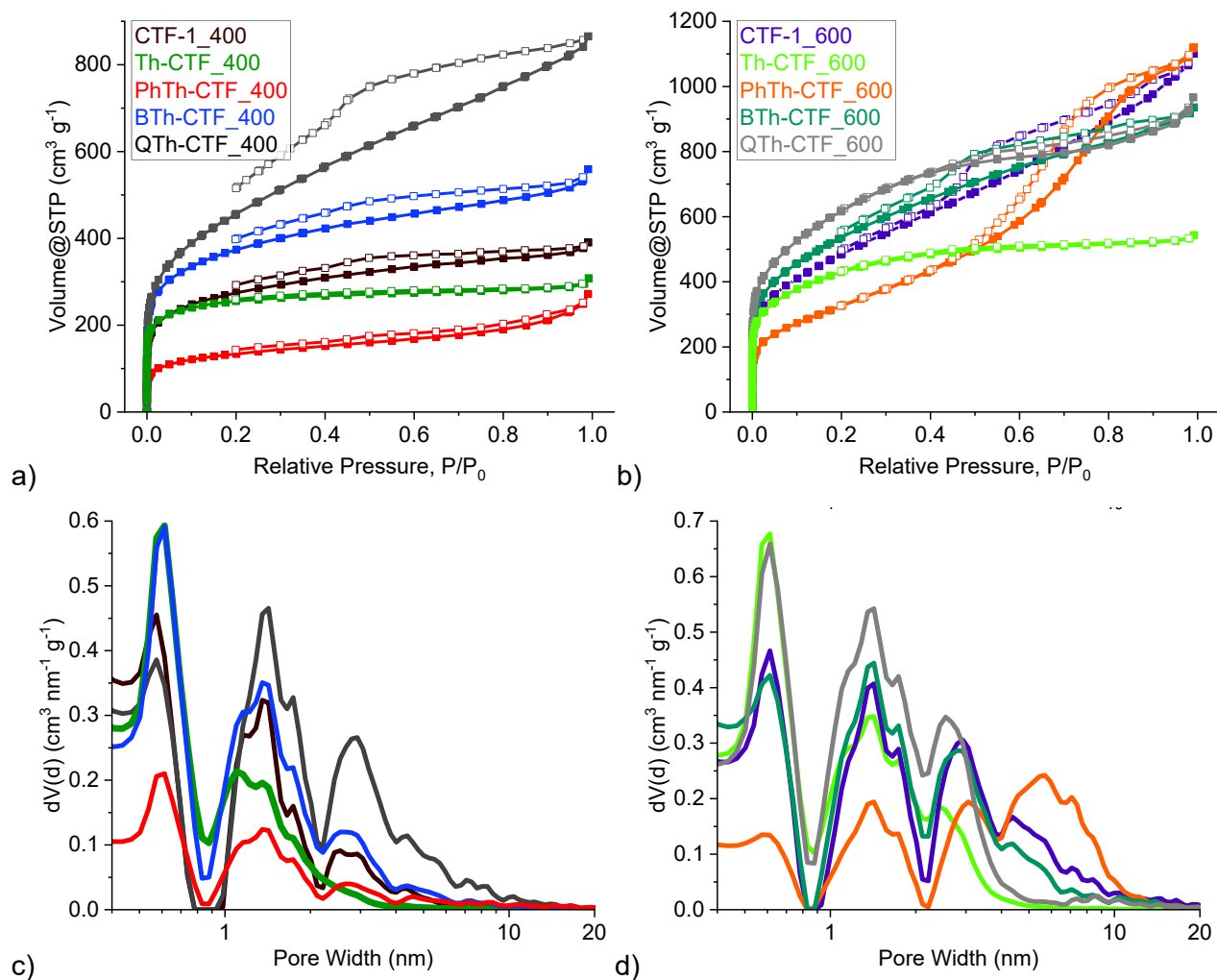
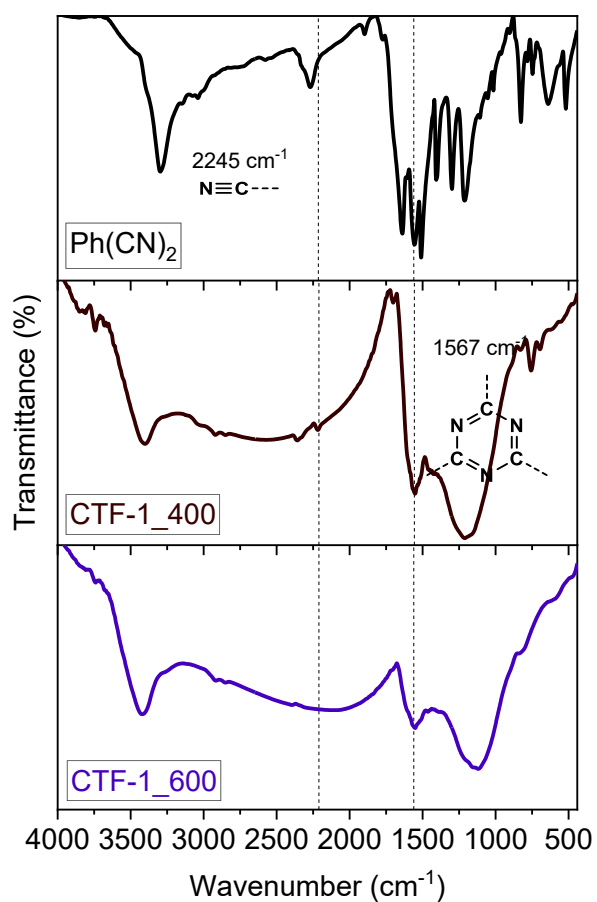
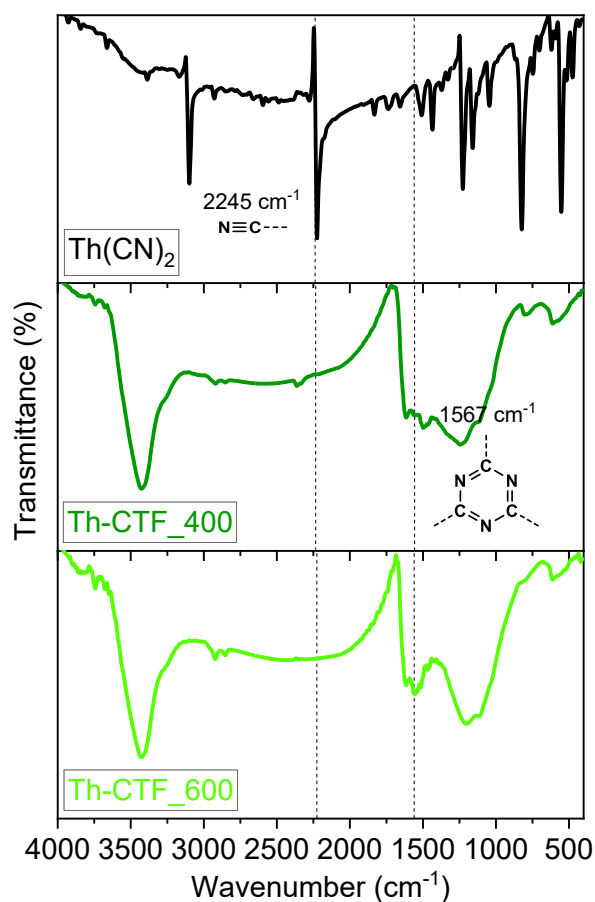


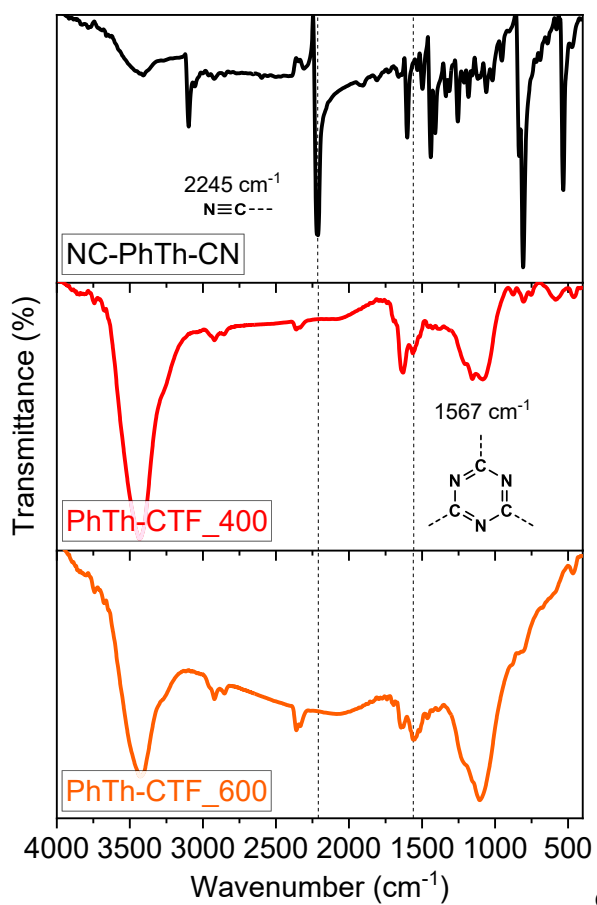
Fig. S7 (a,b) Nitrogen sorption isotherms (adsorption: filled boxes; desorption: empty boxes) and (c,d) pore size distribution curves of the pristine CTFs.



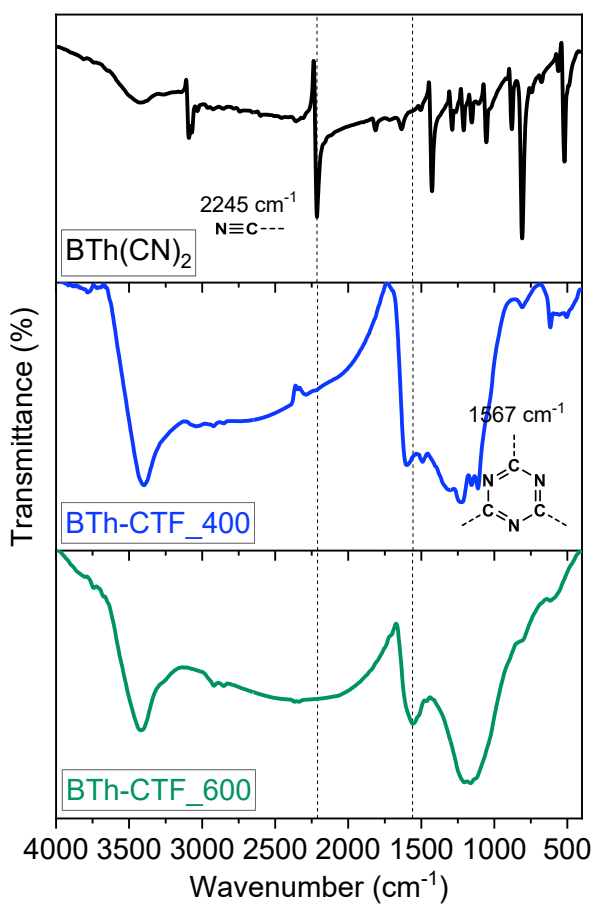
a)



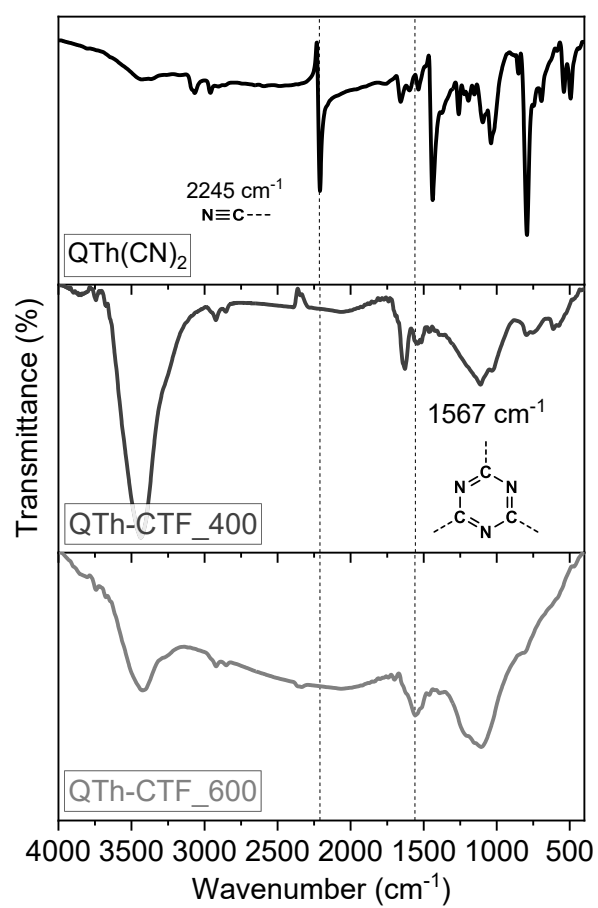
b)



c)



d)



e)

Fig. S8 (a–e) Infrared spectra of the dinitrile CTF precursors and the CTFs.

Characterization of Ru/CTF

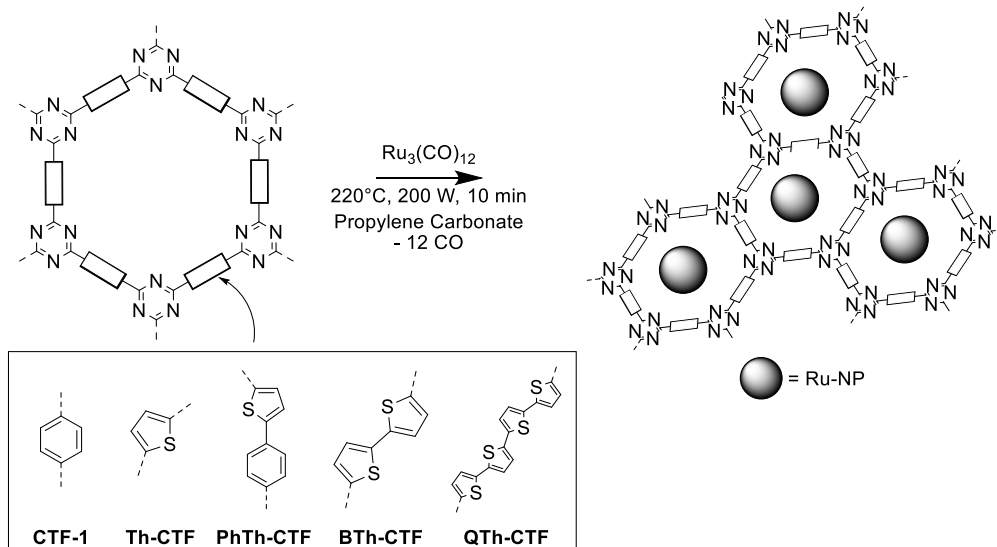


Fig. S9 Microwave assisted synthesis of Ru-NP stabilized on an idealized porous CTF. Bars denote the bridging phenyl (CTF-1), thiophene (Th-CTF), phenylthiophene (PhTh-CTF), bithiophene (BTh-CTF) or quaterthiophene (QTh-CTF) units between the triazine nodes.

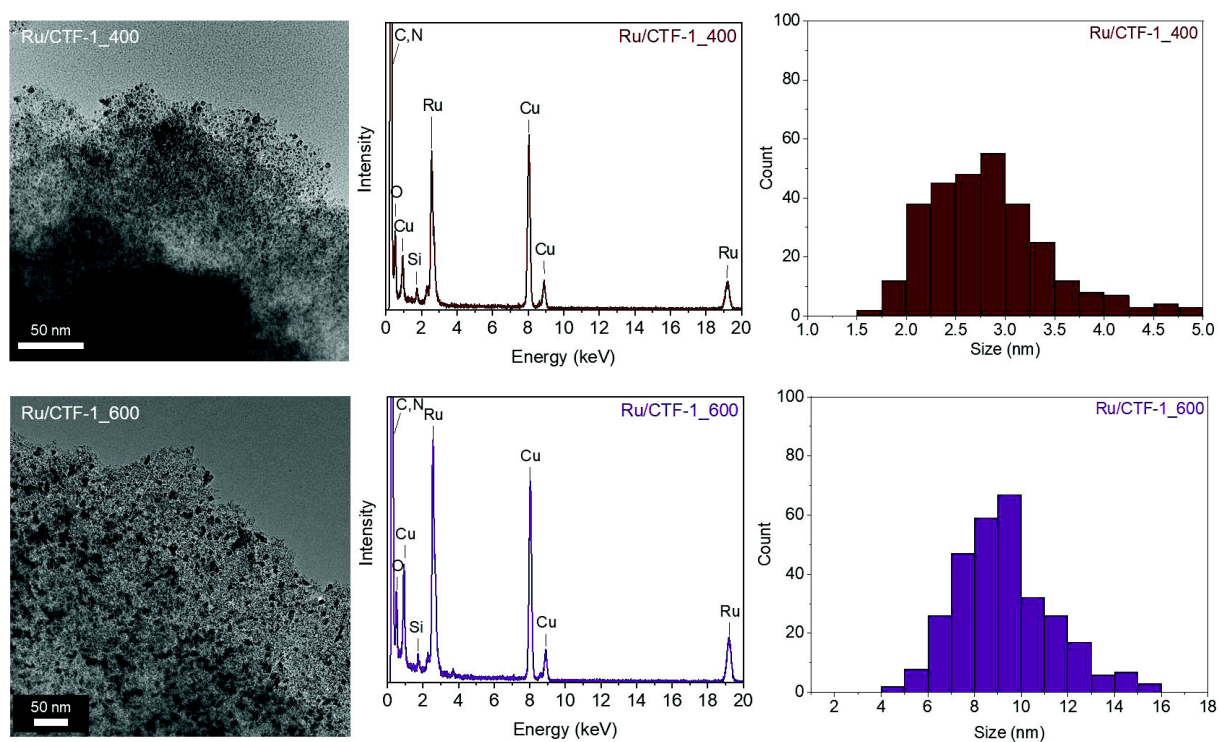


Fig. S10 TEM pictures, TEM-EDX spectra and particle size distribution of Ru/CTF-1_400 (av. 2.8 nm) and Ru/CTF-1_600 (av. 9 nm).

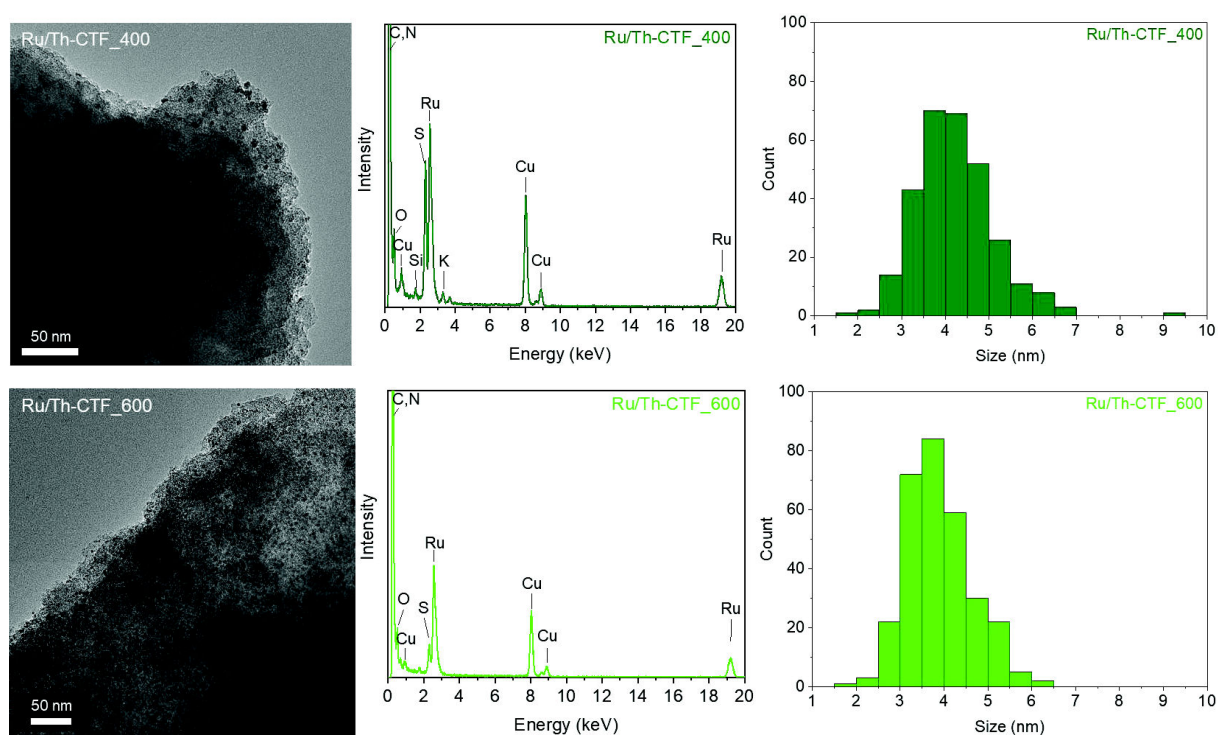


Fig. S11 TEM pictures, TEM-EDX spectra and particle size distribution of Ru/Th-CTF_400 (av. 4.2 nm) and Ru/Th-CTF_600 (av. 3.9 nm).

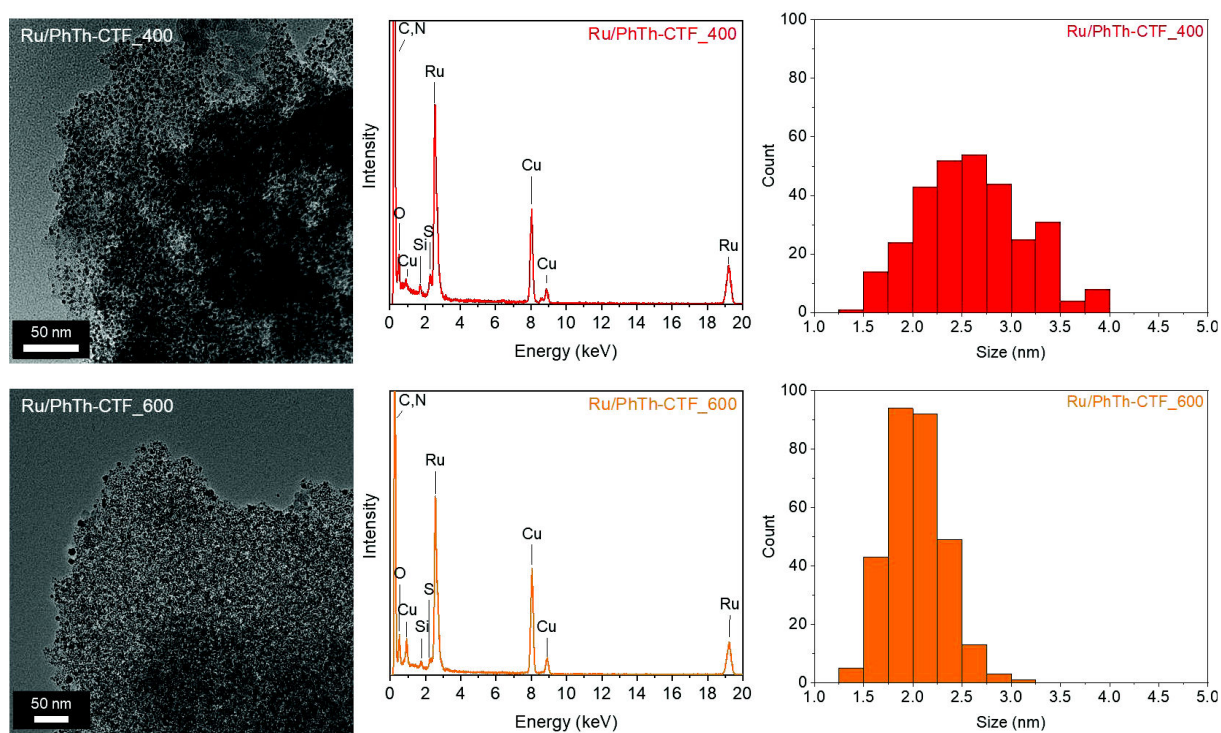


Fig. S12. TEM pictures, TEM-EDX spectra and particle size distribution of Ru/PhTh-CTF_400 (av. 2.6 nm) and Ru/PhTh-CTF_600 (av. 2.0 nm).

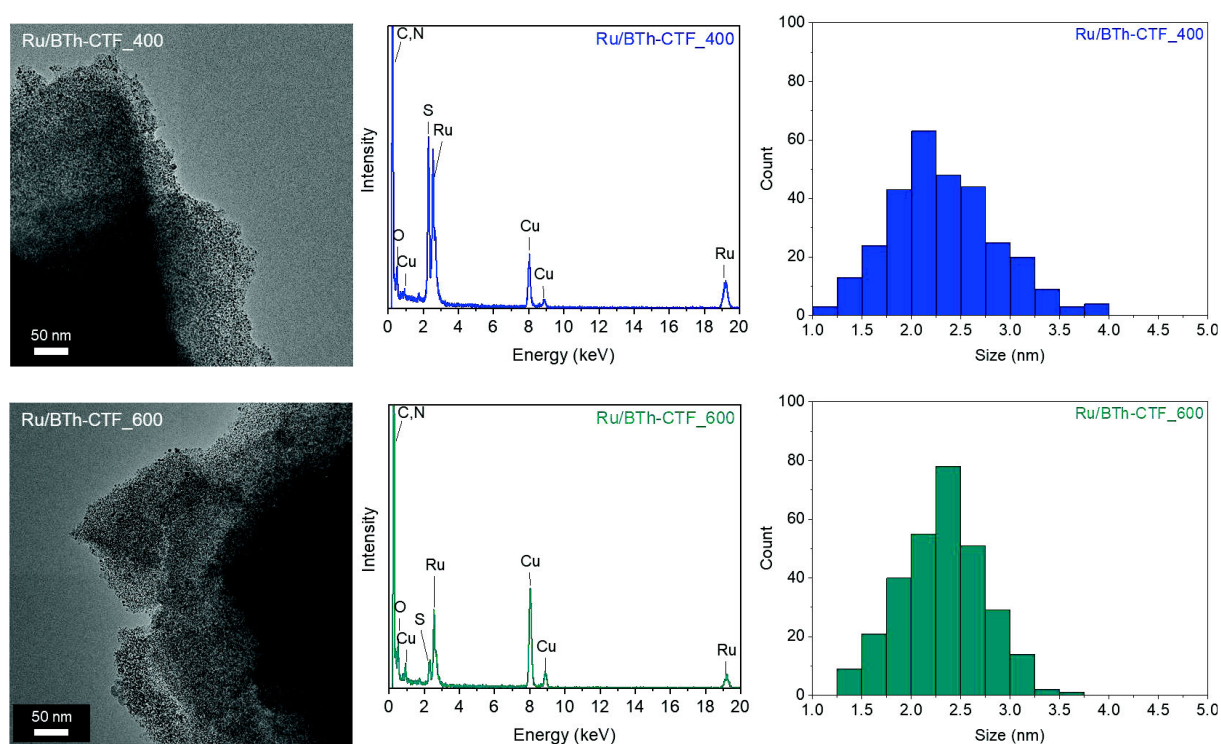


Fig. S13 TEM pictures, TEM-EDX spectra and particle size distribution of Ru/BTh-CTF_400 (av. 2.3 nm) and Ru/BTh-CTF_600 (av. 2.3 nm).

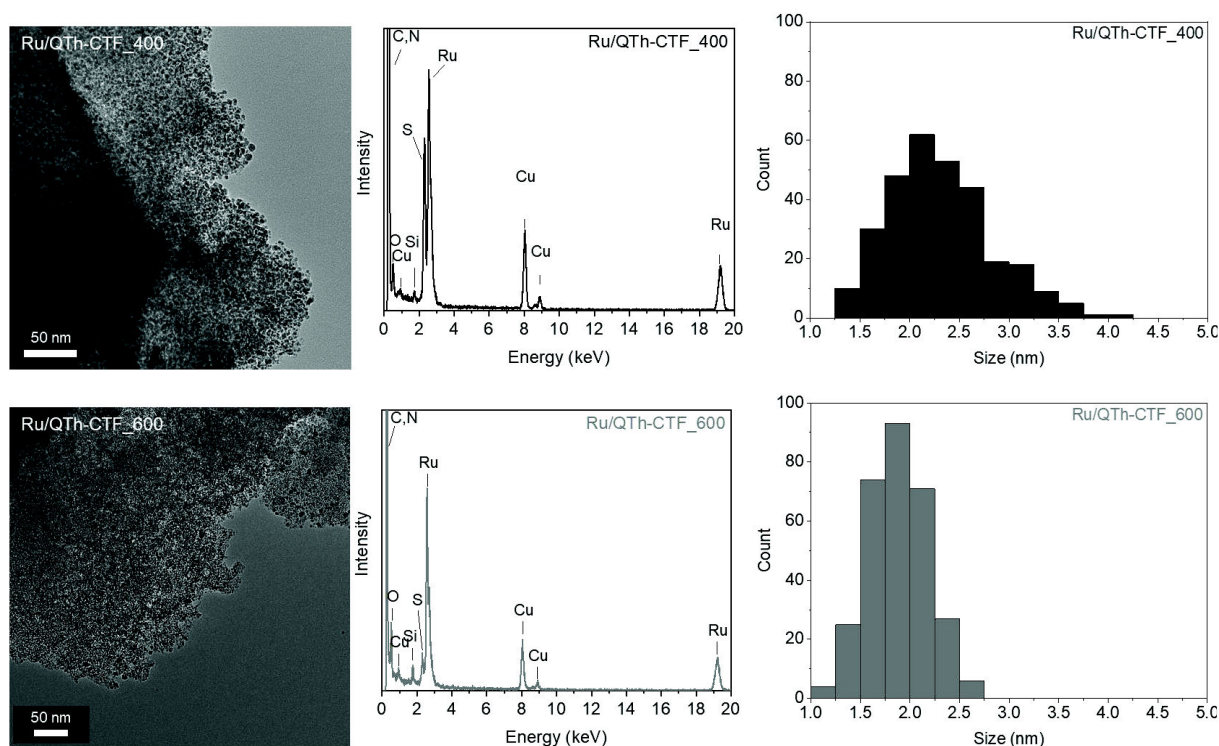


Fig. S14 TEM pictures, TEM-EDX spectra and particle size distribution of Ru/QTh-CTF_400 (av. 2.3 nm) and Ru/QTh-CTF_600 (av. 1.9 nm).

Fig. S10-S14 illustrate supplementary transmission electron microscopy (TEM) images, energy dispersive X-ray spectra (TEM-EDX) and particles size distributions of the Ru-NP decorated CTFs. Average NP sizes from 2 to 9 nm and particles size distributions were manually determined based on 300 particles. The measured NP sizes were approximated as a Gaussian-like distribution for the determination of the average particle size and its standard deviation (cf. Table 2 in the main text). Notably, smaller NPs possess a larger relative number of surface atoms, which has a positive influence on the performance towards electrocatalysis due to more active sites.^{13,14} TEM-EDX spectra show the expected signals for Ru and S. Further signals from Si and Cu are observed in the EDX spectra originating from the used glass ware during the synthesis process and from the copper mesh of the TEM grid. The absence of Zn and Cl signals is evidence to an almost complete removal of ZnCl_2 .

Table S3 Proportions of S, N and Ru species in the Ru/CTF composites determined from XPS fitting.

Material	S species (at%)		N species (at%)				Ru species (at%)	
	-SO _x	C-S-C	oxidized	graphitic	pyrrolic	pyridinic	Ru(0)	Ru(n+)
Ru/CTF-1_400	-	-	3.6	55.3	5.0	36.1	58.3	41.7
Ru/CTF-1_600	-	-	15.4	42.3	20.6	21.7	57.6	42.4
Ru/Th-CTF_400	27.0	73.0	3.9	36.2	32.6	27.2	59.8	40.2
Ru/Th-CTF_600	56.2	43.8	12.7	47.8	30.4	9.1	85.0	15.0
Ru/PhTh-CTF_400 ^a	n.d.	n.d.	9.5	46.3	8.5	35.7	69.8	30.2
Ru/PhTh-CTF_600 ^a	n.d.	n.d.	26.0	29.2	8.0	36.8	59.4	40.6
Ru/BTh-CTF_400	33.2	66.8	10.7	44.4	3.0	41.9	69.8	30.2
Ru/BTh-CTF_600	31.9	68.1	14.4	38.7	6.6	40.3	67.3	32.7
Ru/QTh-CTF_400	31.1	68.9	17.2	33.1	2.4	47.3	63.2	36.8
Ru/QTh-CTF_600	39.4	60.6	17.1	42.9	7.0	33.0	58.3	41.7

^a The amount of ~1 wt% sulfur is below the XPS detection limit.

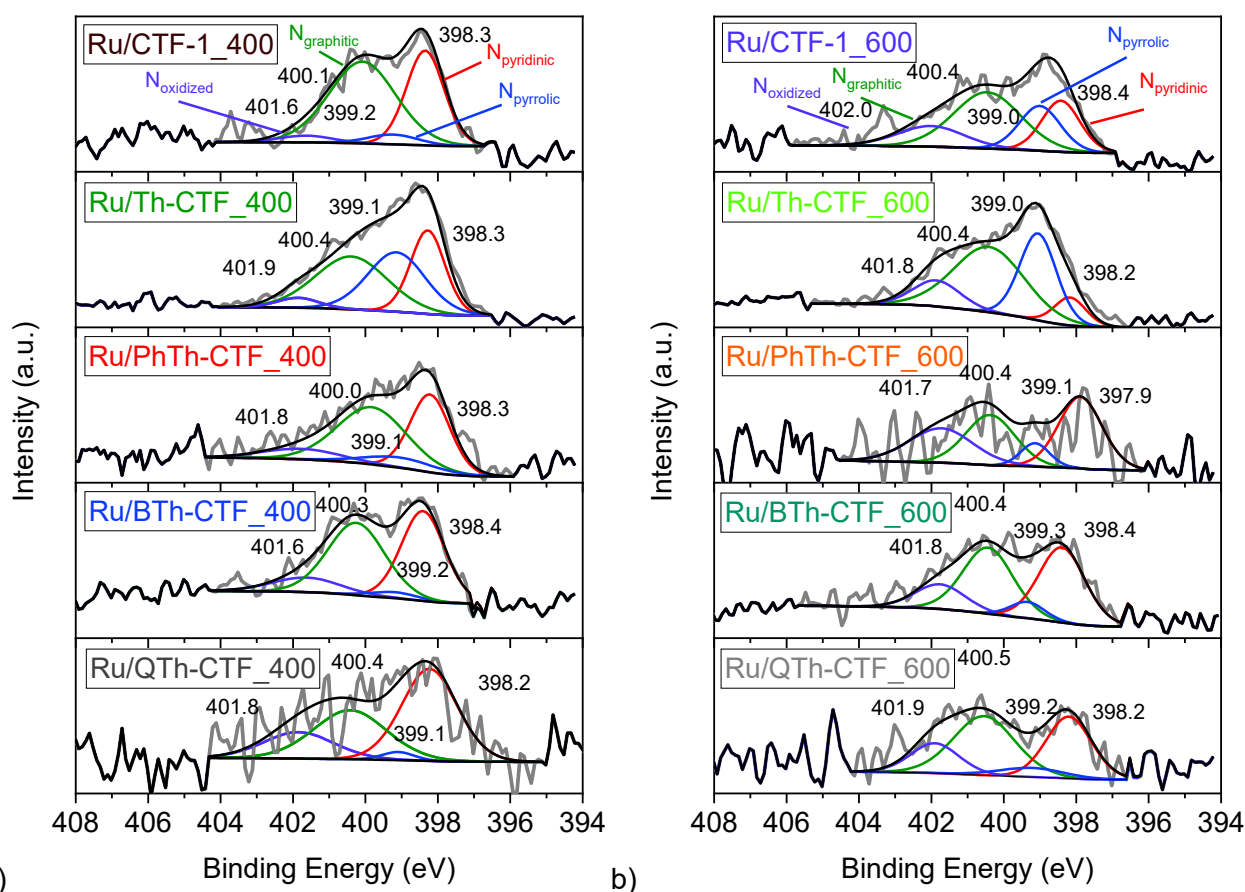


Fig. S15 High resolution X-ray photoelectron spectra of N 1s orbitals from (a) Ru/CTF_400 and (b) Ru/CTF_600 composites. The weak intensities in the N 1s spectra of Ru/PhTh-CTF result from the low amount of nitrogen inside the composite.

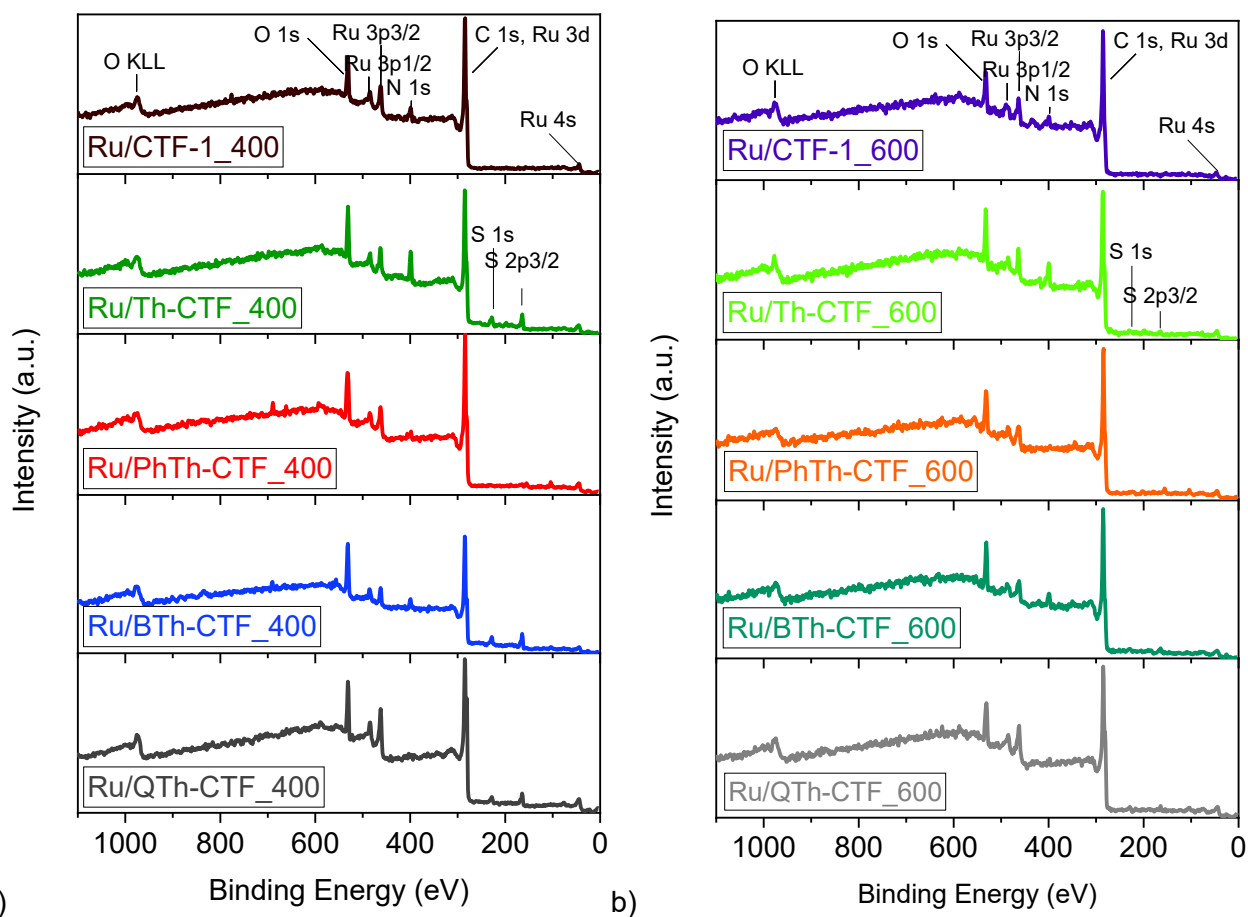


Fig. S16 X-ray photoelectron survey spectra of (a) Ru/CTF_400 and (b) Ru/CTF_600 composites.

Fig. S16 shows the XPS survey spectra of the Ru/CTF_600 samples. Signals can be assigned to Ru, C, N, and S (weakly pronounced signal). The oxygen signal can be attributed to the surface oxidation of the Ru-NPs caused by handling in air.^{15,16}

Electrochemical characterization of Ru/CTF

Different Ru:S molar ratios were tested towards the HER by the addition of molecular thiophene onto a dried electrode with Ru/CTF-1_600 as electrocatalysts. For this purpose and in consideration of the Ru loading ($10.5\ \mu\text{g}$ ($0.104\ \mu\text{mol}$) Ru on $0.196\ \text{cm}^2$ GC), $20.8\ \mu\text{L}$ ($0.260\ \text{mmol}$) of thiophene were dissolved in $100\ \text{mL}$ of ethanol and subsequently $10\ \mu\text{L}$ (for a Ru:S molar ratio of 1:0.25) of the thiophene/ethanol solution were dispersed on the electrode surface by drop casting. After drying, the electrode was tested in $0.5\ \text{mol L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ and in $1\ \text{mol L}^{-1}\ \text{KOH}$ by linear sweep voltammetry (Fig. S17†). Then, the electrode was carefully cleaned with distilled water and dried. Afterwards, the procedure of successively adding thiophene onto the dried electrode was repeated.

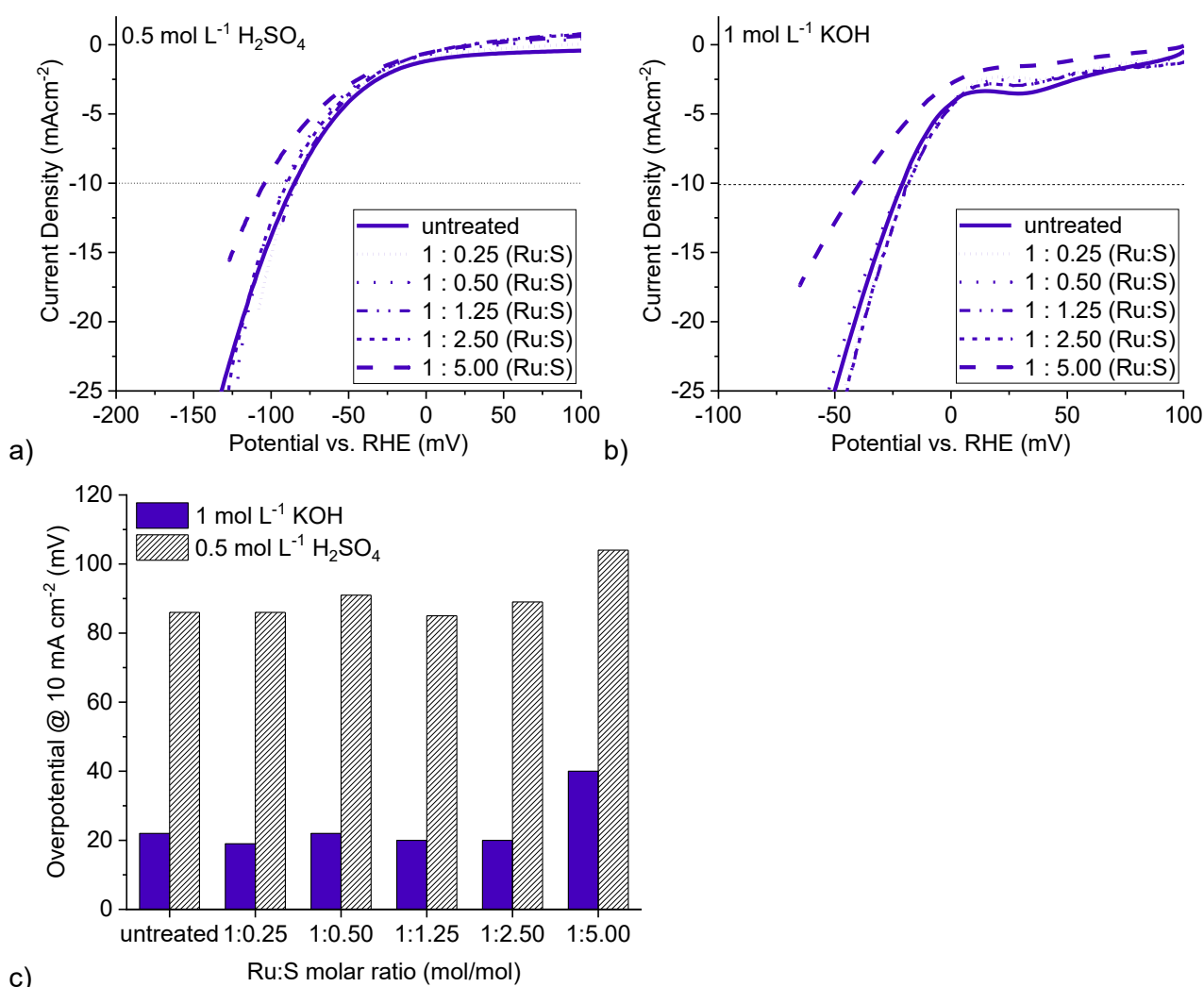


Fig. S17 (a,b) HER LSV polarization curves and (c) overpotentials of Ru/CTF-1_600 with different Ru:S molar ratios by subsequent drop casting of molecular thiophene dissolved in ethanol ($c = 2.60\ \text{mmol/L}$) on the electrode surface.

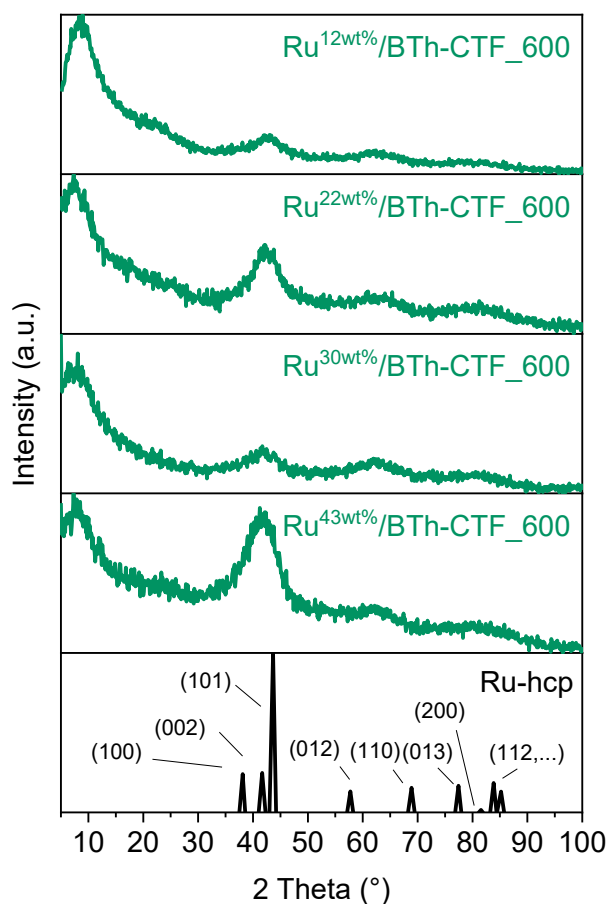


Fig. S18 PXRD patterns of Ru/BTh-CTF_600 with different amounts of Ru. Metal contents were determined by AAS. The determined Ru wt% corresponded to the aimed for 13, 23, 33 or 43 wt% Ru metal contents. The diffractogram of Ru-hcp was simulated from the COD 1512537 entry of the Crystallographic Open Database.

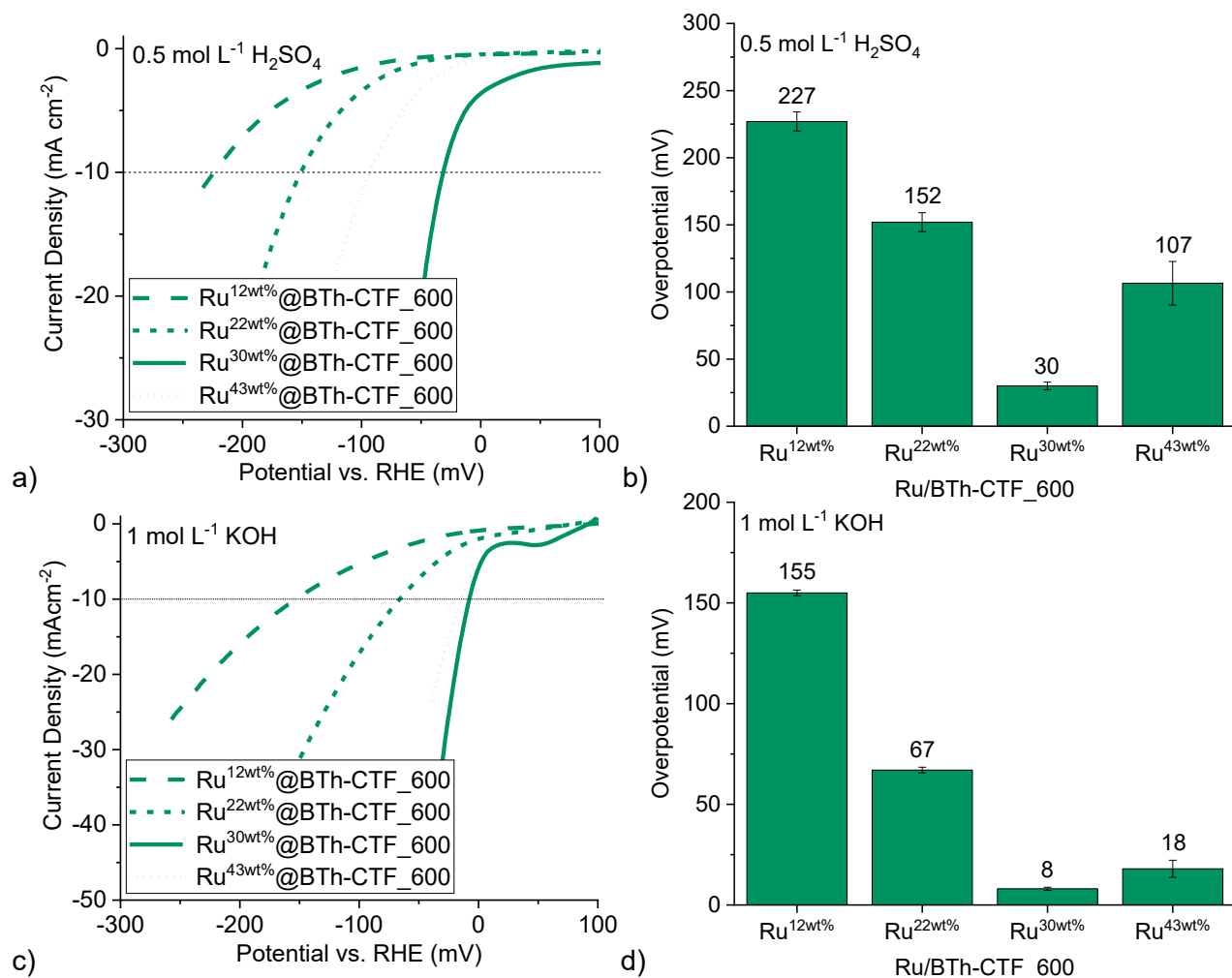


Fig. S19 HER LSV polarization curves and overpotentials of Ru/BTh-CTF₆₀₀ with different Ru contents in (a,b) 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and (c,d) 1 mol L⁻¹ KOH.

Fig. S19 illustrates the (a,c) polarization curves and (b,d) overpotentials of the Ru/BTh-CTF₆₀₀ sample with different loadings of Ru. The measurements show an optimum in the electrocatalytic performance at 30 wt% Ru. Higher and lower amounts of Ru were disadvantageous in case of Ru/BTh-CTF₆₀₀ demonstrating that the amount of metal needs also to be carefully balanced to achieve an optimal electrocatalytic activity.

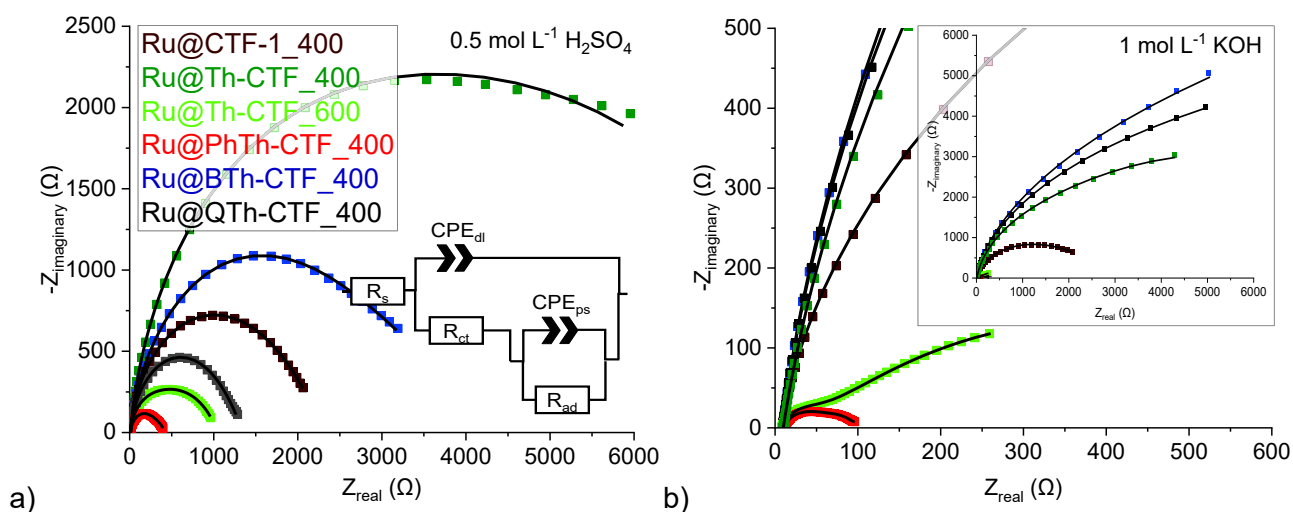


Fig. S20 Nyquist plots of Ru/CTF₄₀₀ (a) at -60 mV vs. RHE in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and (b) at -20 mV vs. RHE in 1 mol L⁻¹ KOH. Fitted EEC models (solid lines) with resistors for the electrolyte resistance, R_s , the charge transfer, R_{ct} , or the hydrogen adsorption, R_{ad} , and constant phase elements assigned to the double layer capacitance, CPE_{dl} , or pseudo capacitance, CPE_{ps} .^{17,18}

Nyquist plots of the Ru/CTF₄₀₀ composites are illustrated in Fig. S17. By applying a model with two parallel connected time constants (as proposed by Armstrong and Henderson)¹⁸, which takes the charge transfer and the hydrogen adsorption (R_{ad} - CPE_{ps}) into account, resistances for these samples partially reach or exceed 1000°Ω for the adsorption process and the charge transfer.

Table S4 Exchange current densities extracted from the Tafel plots. Estimated charge transfer resistance, hydrogen adsorption resistance and double layer capacitance from the EIS fittings.

Material	Electrolyte	j_0 (mA cm ⁻²)	R_{ct} (Ω)	R_{ad} (Ω)	CPE_{dl} (S·s ^a)
Ru/CTF-1_400	H ₂ SO ₄	<0.1	885	1418	<0.001
	KOH	0.2	431	>2000	<0.001
Ru/CTF-1_600	H ₂ SO ₄	1.1	23.1	-	0.002
	KOH	4.3	18.4	-	0.005
Ru/Th-CTF_400	H ₂ SO ₄	<0.1	>2000	>2000	<0.001
	KOH	0.2	>2000	>2000	<0.001
Ru/Th-CTF_600	H ₂ SO ₄	<0.1	826	>2000	<0.001
	KOH	1.2	47.6	656	<0.001
Ru/PhTh-CTF_400	H ₂ SO ₄	0.4	183	235	<0.001
	KOH	3.0	36.2	55.5	<0.001
Ru/PhTh-CTF_600	H ₂ SO ₄	1.0	7.0	-	0.003
	KOH	11.0	5.5	-	0.014
Ru/BTh-CTF_400	H ₂ SO ₄	<0.1	1582	>2000	<0.001
	KOH	<0.1	>2000	>2000	<0.001
Ru/BTh-CTF_600	H ₂ SO ₄	3.0	5.2	-	0.004
	KOH	7.0	9.3	-	0.012
Ru/QTh-CTF_400	H ₂ SO ₄	<0.1	718	636	<0.001
	KOH	<0.1	>2000	>2000	<0.001
Ru/QTh-CTF_600	H ₂ SO ₄	2.0	7.6	-	0.003
	KOH	9.3	8.3	-	0.031

Table S4 summarizes the exchange current densities extracted from the Tafel plots and resistances and capacitances from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) fittings. Ru/CTF_600 samples show lower resistances in both electrolytes compared to Ru/CTF_400 samples, also associated with decreasing radii in the Nyquist plots, following a similar trend as in the exchange current densities and overpotentials (cf. Fig. 8 and 9, main text). For some samples resistances exceed 2,000 Ω and double layer capacitances were below 0.001 S s^a in correlation with the sluggish HER performance.

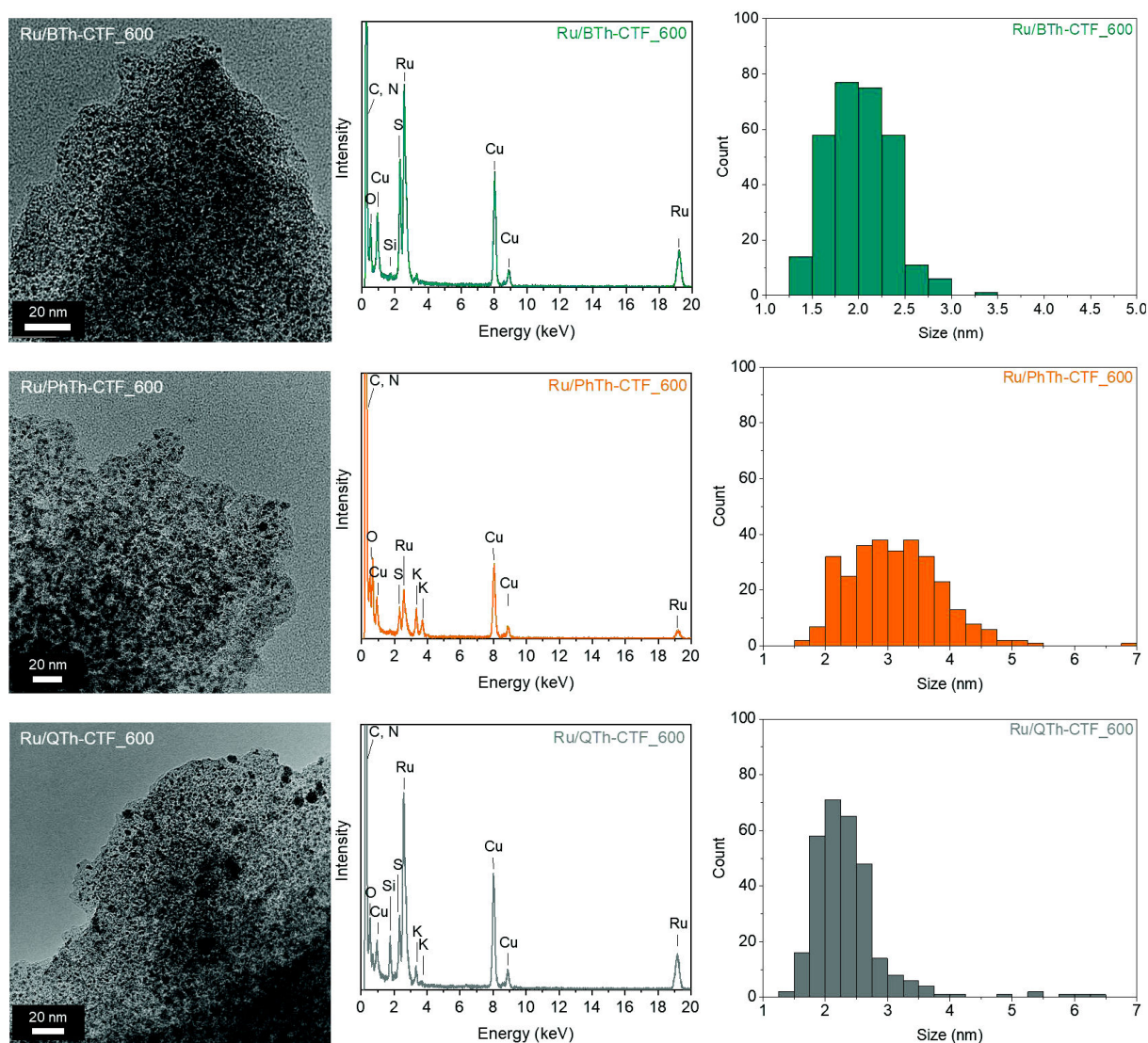


Fig. S21 TEM images, TEM-EDX spectra and particles size distribution after durability test with 2000 CVs of Ru/BTh-CTF600 in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄, of Ru/PhTh-CTF600 in 1 mol L⁻¹ KOH, and of Ru/QTh-CTF600 in 1 mol L⁻¹ KOH.

TEM images, TEM-EDX spectra and particles size distributions of the Ru/CTF samples with the best performance after the HER stability tests were illustrated in Fig. S18. The element composition of the materials remains preserved. Only potassium persists in Ru/PhTh-CTF₄₀₀ and Ru/QTh-CTF₄₀₀ originating from the electrolyte. A broadening of the particle size distribution and a shifting to larger particle can be observed compared to the untested samples, whereby the average particle sizes remain unchanged after the CV stability test with 2±1 to 3±1 nm (cf. Table 2, main text).

Comparison of electrocatalysts

Table S5 Performance comparison of electrocatalysts towards HER in acidic and alkaline electrolytes.

Material	Composition (wt%) ^a	Electrolyte	Overpotential @ 10 mA cm ⁻² (mV)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Ref.
Ru/X-CTF (X=Th, PhTh, BTh, QTh) ^b	Ru: 21–33 (AAS) S: 0.7–19.2 (EA) N: 0.9–15.4 (EA)	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	30–436	54–218	this work
		1.0 mol L ⁻¹ KOH	3–616	39–266	
Ru/CTF-1	Ru: 21, 32 (AAS) N: 6.41, 8.07 (EA)	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	90, 345	92, 110	
		1.0 mol L ⁻¹ KOH	26, 454	70, 252	
<i>Ru,S(N)-containing materials</i>					
Ru@SGO	Ru: 2.77 (ICP–OES) S: not given	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	69	52	19
		1.0 mol L ⁻¹ KOH	33	56	
Ru/S-rGO-24	Ru: 10.85 (EDX) S: 1.95 (EDX)	1.0 mol L ⁻¹ KOH	3	38	20
Ru/N,S-GO	Ru: 7.2 (ICP-AES) S: not given N: not given	1.0 mol L ⁻¹ KOH	26	30	21
Ru/H-S,N-C	Ru: 16.76 (EDX) S: 2.29 (EDX) N: 1.12 (EDX)	1.0 mol L ⁻¹ KOH	32	24	22
Ru-N/S-C	Ru: 3 (ICP-AES) S: not given N: not given	1.0 mol L ⁻¹ KOH	10	36	23
Ru-S/C	Ru: 29.1 (TGA) S: 0.7 (EDX)	1.0 mol L ⁻¹ KOH	10–114	45–122	24
RuS _x /S-GO	Ru: 55.69 (EDX) S: 44.31 (EDX) Further elements not given	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	31	27	25
		1.0 mol L ⁻¹ KOH	58	56	
s-RuS ₂ /S-rGO ^c	Ru: 38 (TGA) S: not given	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	69	64	26
		1.0 mol L ⁻¹ KOH	25	29	
<i>Ru,N(other)-containing materials</i>					
Ru@C ₂ N	Ru: 28.7 (TGA)	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	13.5	30	27

	N: not given	1.0 mol L ⁻¹ KOH	17	38	
Ru@COF-1	Ru: 7.5 (TGA) N: not given	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	200	140	28
Ru/PC ^d	Ru: 3.5 (ICP-OES)	1.0 mol L ⁻¹ KOH	14	44.82	29
Ru-rGO/COF	Ru: not given N: not given	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	132	-	30
		1.0 mol L ⁻¹ KOH	42	46	
Ru _{1+<i>NPS</i>} /N-C ^e	Ru: 7.57 (ICP-AES) N: not given	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	75	42.7	31
		1.0 mol L ⁻¹ KOH	39	27.6	
RuNCs/BNG ^f	Ru: 14.25 (TGA) B: 0.85 (at%, XPS) N: 1.38 (at%, XPS)	1.0 mol L ⁻¹ KOH	14	28.9	32
S-RuP ₂ /NPC ^g	Ru: 4.8 (ICP-OES) P: 2.05 (at%, XPS) N: 2.2 (at%, XPS)	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	49	50	33
		1.0 mol L ⁻¹ KOH	19	41	
<i>Metal containing CTFs</i>					
IrOx@DCP-CTF	Ir: 10–20 (AAS) N: 8.6–22.3 (EA)	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	47–368	28–132	16
Pd@DCP-CTF	Pd: 22–41 (AAS) N: 6.4–19.3 (EA)		135–325	78–166	
DCP-CTF@MC ^h	MC: not given N: 13.44 (XPS)	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	60–397	30.7–90.2	34
BPY-CTF@MC ^h	MC: not given N: 11.20 (XPS)		117–470	62.0–95.6	
Pt/CTF-1	Pt: not given N: not given	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	111	88	35
Rh/CTF-1	Rh: 4.4 (AAS) N: 14.6 (EA)		58	37	
Ru/D-CTFs-900 ⁱ	Ru: 4.03 (ICP-AES) N: 16.3 (EA)	1.0 mol L ⁻¹ KOH	17	32	36

^a wt% of heteroatoms considering the metal containing composite and normalized EA. ^b Ru-NPs on ionothermal synthesized CTFs with (Th) thiophen, (PhTh) phenylthiophene, (BTh) bithiophene and (QTh) quaterthiophene bridges between the triazine notes. ^c Spherical ruthenium disulfide on S-doped graphene. ^d Ru clusters on porous carbon. ^e Single-atom Ru and Ru-NP anchored on mesoporous N-doped carbon. ^f Ru nanoclusters on B- and N-doped graphene. ^g Self-synthesized RuP₂ on N,P-dual-doped carbon black. ^h Cu, Ni, Co, Pd, and Pt clusters on a 5,5'-dicyano-2,2'-bipyridine and pyridine-2,6-dicarbonitrile based CTF. ⁱ Ru-NPs decorated on a defective CTF based on the copolymerization of dicyanobenzene and 2,6-dicyanopyridine via a Brønsted acid approach in CH₂Cl₂ and subsequent calcination at 900°C.

References

- 1 J. Roger, F. Požgan and H. Doucet, *Green Chem.*, 2009, **11**, 425–432. <https://doi.org/10.1039/B819912D>
- 2 L. Friedman and H. Shechter, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 2522–2524. <https://doi.org/10.1021/jo01351a092>
- 3 A. D. Rodrigues, N. Marcotte, F. Quignard, S. Deabate, M. Robitzer and D. A. Lerner, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020, **227**, 117708. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117708>
- 4 P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3450–3453. <https://doi.org/10.1002/anie.200705710>
- 5 C. Krishnaraj, H. S. Jena, K. Leus and P. Van Der Voort, *Green Chem.*, 2020, **22**, 1038–1071. <https://doi.org/10.1039/C9GC03482J>
- 6 Y. Zhang and S. Jin, *Polymers*, 2018, **11**, 31. <https://doi.org/10.3390/polym11010031>
- 7 L. Liao, M. Li, Y. Yin, J. Chen, Q. Zhong, R. Du, S. Liu, Y. He, W. Fu and F. Zeng, *ACS Omega*, 2023, **8**, 4527–4542. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06961>
- 8 P. Kuhn, A. Thomas and M. Antonietti, *Macromolecules*, 2009, **42**, 319–326. <https://doi.org/10.1021/ma802322j>
- 9 S. Dey, A. Bhunia, D. Esquivel and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 6259–6263. <https://doi.org/10.1039/C6TA00638H>
- 10 S. Dey, A. Bhunia, H. Breitzke, P. B. Groszewicz, G. Buntkowsky and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3609–3620. <https://doi.org/10.1039/C6TA07076K>
- 11 S. Dey, A. Bhunia, I. Boldog and C. Janiak, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2017, **241**, 303–315. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.033>
- 12 S. Bügel, Q. D. Hoang, A. Spieß, Y. Sun, S. Xing and C. Janiak, *Membranes*, 2021, **11**, 795. <https://doi.org/10.3390/membranes11100795>
- 13 W. Luo, Y. Wang and C. Cheng, *Mater. Today Phys.*, 2020, **15**, 100274. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100274>
- 14 S. Xu, M. Niu, G. Zhao, S. Ming, X. Li, Q. Zhu, L. X. Ding, M. Kim, A. A. Allothman, M. S. S. Mushab and Y. Yamauchi, *Nano Research*, 2023, **16**, 6212–6219. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5250-1>
- 15 X. Sun, X. Gao, J. Chen, X. Wang, H. Chang, B. Li, D. Song, J. Li, H. Li and N. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 48591–48597. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14170>
- 16 L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, T. Heinen, J. Barthel and C. Janiak, *Front. Chem.*, 2022, **10**, 945261. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.945261>
- 17 A. Lasia, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, eds. B. E. Conway, J. O. Bockris and R. E. White, Springer, Boston, 2002, 32, pp. 143–248. https://doi.org/10.1007/0-306-46916-2_2
- 18 R. D. Armstrong and M. Henderson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1972, **39**, 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80477-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80477-7)
- 19 H. L. Jia, C. L. Guo, R. X. Chen, J. Zhao, R. Liu and M. Y. Guan, *New J. Chem.*, 2021, **45**, 22378–22385. <https://doi.org/10.1039/D1NJ04765E>
- 20 X. Sun, X. Gao, J. Chen, X. Wang, H. Chang, B. Li, D. Song, J. Li, H. Li and N. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 48591–48597. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14170>

-
- 21 M. J. Wang, M. Ji, X. Zheng, C. Jiang, H. Zhao, Z. X. Mao, M. Zhang, C. Zhu and J. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **551**, 148742. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148742>
- 22 Y. Wang, W. Luo, H. Li and C. Cheng, *Nanoscale Adv.*, 2021, **3**, 5068–5074. <https://doi.org/10.1039/D1NA00424G>
- 23 C. F. Li, J. W. Zhao, L. J. Xie, Y. Wang, H. B. Tang, L. R. Zheng and G. R. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 12659–12669. <https://doi.org/10.1039/D1TA02568F>
- 24 C. Ling, H. B. Li, C. Z. Yuan, Z. Yang, H. B. Chong, X. J. Qian, X. J. Lu, T. Y. Cheang and A. W. Xu, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 3865–3872. <https://doi.org/10.1039/D1CY00621E>
- 25 P. Li, X. Duan, S. Wang, L. Zheng, Y. Li, H. Duan, Y. Kuang and X. Sun, *Small*, 2019, **15**, 1904043. <https://doi.org/10.1002/sml.201904043>
- 26 J. Yu, Y. Guo, S. Miao, M. Ni, W. Zhou, Z. Shao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 34098–34107. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08239>
- 27 J. Mahmood, F. Li, S. M. Jung, M. S. Okyay, I. Ahmad, S. J. Kim, N. Park, H. Y. Joeng and J. B. Baek, *Nat. Nanotechnol.*, 2017, **12**, 441–446. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.304>
- 28 Y. Zhao, Y. Liang, D. Wu, H. Tian, T. Xia, W. Wang, W. Xie, X.-M. Hu and Q. Chen, *Small*, 2022, **18**, 2107750. <https://doi.org/10.1002/sml.202107750>
- 29 M. Duan, T. Shu, J. Li, D. Zhang, L. Y. Gan, K. X. Yao and Q. Yuan, *Nano Res.*, 2023, **16**, 8836–8844. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5558-5>
- 30 Q. Zhao, S. Chen, H. Ren, C. Chen, W. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 11070–11078. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01251>
- 31 S. Wang, M. Wang, Z. Liu, S. Liu, Y. Chen, M. Li, H. Zhang, Q. Wu, J. Guo, X. Feng, Z. Chen and Y. Pan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 15250–15258. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c00652>
- 32 S. Ye, F. Luo, T. Xu, P. Zhang, H. Shi, S. Qin, J. Wu, C. He, X. Ouyang, Q. Zhang, J. Liu and X. Sun, *Nano Energy*, 2020, **68**, 104301. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104301>
- 33 Q. Luo, C. Xu, Q. Chen, J. Wu, Y. Wang, Y. Zhang and G. Fan, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, **44**, 25632–25641. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.028>
- 34 B. Zhang, Y. Zhang, M. Hou, W. Wang, S. Hu, W. Cen, X. Cao, S. Qiao and B. H. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 10146–10159. <https://doi.org/10.1039/D1TA00589H>
- 35 M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y. X. Xiao, X. Y. Yang and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 11934–11943. <https://doi.org/10.1039/C8TA12353E>
- 36 X. Gao, Y. J. Gao, S. Q. Li, J. Yang, G. L. Zhuang, S. W. Deng, Z. H. Yao, X. Zhong, Z. Z. Wei, J. G. Wang, *J. Energy Chem.*, 2020, **50**, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.022>

3.4. Co-Autor Veröffentlichungen

Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)

Linda Sondermann, Wulv Jiang, Meital Shviro, Alex Spieß, Dennis Woschko, Lars Rademacher, Christoph Janiak

Molecules **2022**, 27, 1241. DOI: 10.3390/molecules27041241

Kurzfassung:

Die Untersuchung von auf der Erde reichlich vorkommenden Elektrokatalysatoren mit hoher Leistung für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) ist überaus wünschenswert und bleibt eine große Herausforderung. Das Komposit aus dem metallorganischen Gerüst (MOF) Ni₁₀Co-BTC (BTC = 1,3,5-Benzotricarboxylat) und dem hochleitfähigen Kohlenstoffmaterial Ketjen Black (KB) konnte einfach aus der Synthese des MOFs in Gegenwart von KB in einer einstufigen, solvothermalen Reaktion erhalten werden. Das Komposit und das ursprüngliche MOF schneiden unter den gleichen Bedingungen besser ab für die OER als kommerziell erhältliche Ni/NiO-Nanopartikel. Die Aktivierung vom MOF stammender Nickel-Kobalt-Cluster ist unter dem angelegten anodischen Potenzial zu erkennen, welche die OER-Leistung stetig steigert. Ni₁₀Co-BTC und Ni₁₀Co-BTC/KB werden als Vorstufen verwendet und erfahren während der elektrochemischen Messungen strukturelle Veränderungen. Die stabilisierten Materialien zeigen gute OER-Leistungen.

Anteile an der Publikation:

- Durchführung der TEM-, TEM-EDX-Messungen einschließlich Probenvorbereitung.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

Sensitive Electrochemical Sensor Based On an Aminated MIL-101(Cr) MOF for the Detection of Tartrazine

Raïssa Tagueu Massah, Sherman Lesly Zambou Jiokeng, Jun Liang, Evangeline Njanja, Tobie Matemb Ma Ntep, Alex Spiess, Lars Rademacher, Christoph Janiak, Ignas Kenfack Tonle

ACS Omega **2022**, 7, 19420–19427. DOI: 10.1021/acsomega.2c01106

Kurzfassung:

Das aminierte metallorganische Gerüst H₂N-MIL-101(Cr) wurde als Modifikator für eine Kohlenstoffpasten-Elektrode (CPE) eingesetzt zur Bestimmung von Tartrazin (Tz) in Softdrinks. Das Aminomaterial wurde mithilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie charakterisiert und zeigte eine signifikant schnellere Elektronenübertragung mit geringerem Ladungstransferwiderstand (0,13 kΩ) im Vergleich zur modifizierten Elektrode mit dem nicht-funktionalisiertem MIL-101(Cr)-Material (1,1 kΩ). Die H₂N-MIL-101(Cr)-modifizierte CPE [H₂N-MIL-101(Cr)-CPE] wurde anschließend mittels Cyclovoltammetrie (CV) unter Verwendung von [Fe(CN)₆]³⁻ und [Ru(NH₃)₆]³⁺ Ionen als Redox-Sensoren charakterisiert und zeigte eine gute Ansammlung von [Fe(CN)₆]³⁻ Ionen auf der Elektrodenoberfläche. Ein CV-Scan von Tz in der Britton-Robinson-Pufferlösung ergab ein irreversibles System mit einem Oxidationspeak bei +0,998 V vs. Ag/AgCl/KCl. Unter Verwendung von CV und differentieller Pulsvoltammetrie wurde anschließend eine elektrochemische Methode zur Quantifizierung von Tz in wässrigem Medium entwickelt. Mehrere Parameter wurden optimiert, die die Schritte der Akkumulation und der Detektion beeinflussen. Die optimale Detektion von Tz wurde nach 180 s Akkumulation in der Britton-Robinson-Pufferlösung (pH 2) unter Verwendung von 2 mg H₂N-MIL-101(Cr)-Material erreicht. Unter optimalen Bedingungen zeigte der Sensor eine lineare Reaktion im Konzentrationsbereich von 0,004 – 0,1 µM und eine gute Detektionsempfindlichkeit (35,4 µA µM⁻¹). Die Nachweisgrenze für Tz betrug 1,77 nM (S/N = 3). Eine zufriedenstellende Wiederholbarkeit, Stabilität und Anti-Interferenz-Leistung wurden ebenfalls mit der H₂N-MIL-101(Cr)-CPE erreicht. Der Sensor wurde an kommerziellen Säften getestet und die erhaltenen Ergebnisse waren denen der UV-Vis-Spektrophotometrie ähnlich.

Anteile an der Publikation:

- Durchführung der TEM-, TEM-EDX-Messungen einschließlich Probenvorbereitung (nicht in der veröffentlichten Version enthalten).

CD133-Functionalized Gold Nanoparticles as a Carrier Platform for Telaglenastat (CB-839) against Tumor Stem Cells

Elham Poonakim, Ann-Christin Nickel, Mehdi Shafiee Ardestani, Lars Rademacher, Marilyn Kaul, Evgeny Apartsin, Sven G. Meuth, Ali Gorji, Christoph Janiak, Ulf Dietrich Kahlert

Int. J. Mol. Sci. **2022**, 23, 5479. DOI: 10.3390/ijms23105479

Kurzfassung:

Das Ausbleiben eines langanhaltenden kurativen therapeutischen Nutzens derzeit angewandter Chemotherapien gegen bösartige Krebsarten ist vermutlich auf die

Unwirksamkeit solcher Maßnahmen gegenüber Krebsstammzellen (CSCs) zurückzuführen. CD133/AC133 ist ein Zelloberflächenprotein, von dem bereits gezeigt wurde, dass es potenzielle CSCs in verschiedenen Tumoren, einschließlich in Hirntumoren, identifizieren kann. Außerdem trägt eine erhöhte Rate des zellulären Metabolismus von Glutamin und Glukose zur schnellen Zellproliferation einiger hochgradiger Malignome bei. Das Hemmen der Glutaminolyse durch das Nutzen pharmakologischer Inhibitoren des Enzyms Glutaminase 1 (GLS1) kann eine effektive Anti-CSC-Strategie sein. In dieser Studie wurde der sich in der klinischen Entwicklung befindende GLS1-Inhibitor Telaglenastat (CB-839) in PEG-funktionalisierte Goldnanopartikel geladen, die mit dem kovalent konjugierten CD133-Aptamer (Au-PEG-CD133-CB-839) ausgestattet sind, und einer Reihe von CD133-positiven Hirntumormodellen *in vitro* eingesetzt. Unsere Ergebnisse zeigen, dass Au-PEG-CD133-CB-839 die Lebensfähigkeit von CD133-positiven Krebszellen signifikant in einer dosisabhängigen Weise reduziert. Dieser Effekt war höher als die Behandlung der Zellen mit den einzelnen Komponenten des zusammengesetzten Nanowirkstoffs. Interessanterweise wurde der Behandlungseffekt in Glioblastom-Stammzellen beobachtet, die verschiedene transkriptomische Subtypen der Krankheit modellieren. Die vorgestellte Plattform bildet die Grundlage für die anschließende Charakterisierung der Zielspezifität und die In-vivo-Anwendung.

Anteile an der Publikation:

- Durchführung der TEM-, TEM-EDX-Messungen einschließlich Probenvorbereitung.
- Durchsicht und Korrektur des Manuskripts als Co-Autor.

Scalable synthesis of SWCNT via CH₄/N₂ gas: The effects of purification on photocatalytic properties of CNT/TiO₂ nanocomposite

Sakineh Ghasemzadeh, Hassan Hosseini-Monfared, Massomeh Ghorbanloo, Thi Hai Yen Beglau, Lars Rademacher, Alex Spieß, Dennis Woschko, Christoph Janiak

J. Environ. Chem. Eng. **2022**, 10, 108440. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108440

Kurzfassung:

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT) wurden mit einer katalysierten CVD-Methode über Mo-Fe-MgO- und Mo-Fe-Al₂O₃-Katalysatoren synthetisiert. Es wurde eine systematische Untersuchung zur Reinigung von SWCNTs mit 20 Methoden durchgeführt, unter Anwendung verschiedener Säuren, Säurekonzentrationen, Temperaturen und Aufbereitungszeiten. Die Methode der konsekutiven HCl-Behandlung, Luftoxidation und zweiten HCl-Aufbereitung war erfolgreich für die Aufbereitung der SWCNTs. Der Reinigungsprozess war effektiv in der

Entfernung von Katalysatorträgermaterialien, eingebetteten Metallkatalysatoren und Kohlenstoffmaterialien, welche keine Nanoröhren waren, aus den synthetisierten SWCNTs. Im Anschluss wurden die Auswirkungen der Reinigung der SWCNTs auf die photokatalytische Aktivität von Nanokompositen auf Basis von CNTs untersucht. Ein SWCNT/TiO₂ Komposit mit 15 Gew.% an gereinigten SWCNTs wurde synthetisiert, das unter optimierten Bedingungen die höchste photokatalytische Aktivität beim Zersetzen des Farbstoffs Rhodamin B zeigte. Die photokatalytische Aktivität des Kompositmaterials aus gereinigtem SWCNT/TiO₂ war deutlich höher als die vom nicht gereinigten SWCNT/TiO₂ und vom reinen TiO₂. Insgesamt konnte diese Studie die skalierbare Synthese von SWCNTs, eine effektive Reinigungsmethode für mittels CCVD hergestellter SWCNTs und die Auswirkungen der Reinigung auf die photokatalytische Aktivität von CNT-basierten Nanokompositen für die Abwasserbehandlung aufklären.

Anteile an der Publikation:

- Durchführung der TEM-, TEM-EDX-Messungen einschließlich Probenvorbereitung.
- Durchsicht und Korrektur des Manuskripts als Co-Autor

Synthesis of Ketjenblack Decorated Pillared Ni(Fe) Metal-Organic Frameworks as Precursor Electrocatalysts for Enhancing the Oxygen Evolution Reaction

Thi Hai Yen Beglau, Lars Rademacher, Robert Oestreich, Christoph Janiak

Molecules **2023**, 28, 4464. DOI: 10.3390/molecules28114464

Kurzfassung:

Metallorganische Gerüste (MOFs) wurden im Hinblick auf die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) aufgrund ihrer großen strukturellen Vielfalt, der hohen spezifischen Oberfläche, einer einstellbaren Porengröße und zahlreicher Aktivstellen untersucht. Allerdings schränkt die schlechte Leitfähigkeit der meisten MOFs diese Anwendung ein. Durch eine einfache, einstufige, solvothermale Methode wurde das auf Ni-basierende säulenförmige metallorganische Gerüst [Ni₂(BDC)₂DABCO] (BDC = 1,4-Benzoldicarboxylat, DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan), seine bimetallische Nickel-Eisen-Form [Ni(Fe)(BDC)₂DABCO] und die Komposite mit modifizierten Ketjen Black (mKB) synthetisiert und in einem alkalischen Medium (KOH 1 mol L⁻¹) hinsichtlich der OER getestet. Ein synergetischer Effekt des bimetallischen Nickel-Eisen-MOFs und des leitfähigen mKB-Zusatzes verbesserte die katalytische Aktivität der MOF/mKB-Komposite. Alle MOF/mKB-Kompositproben (7, 14, 22 und 34 Gew.% mKB) zeigten wesentlich höhere OER-Leistungen als die MOFs und mKB allein. Das Ni-MOF/mKB14-Komposit (14 Gew.% mKB) wies bei einer Stromdichte von

10 mA cm⁻² eine Überspannung von 294 mV und eine Tafelsteigung von 32 mV dec⁻¹ auf, was mit kommerziellem RuO₂ vergleichbar ist, welches gewöhnlicherweise als Referenzmaterial für die OER genutzt wird. Die katalytische Leistung von Ni(Fe)MOF/mKB14 (0,57 Gew.% Fe) wurde weiter verbessert und erreichte eine Überspannung von 279 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻². Die niedrige Tafel-Steigung von 25 mV dec⁻¹ sowie ein niedriger Reaktionswiderstand auf der Grundlage von Messung mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestätigten die hervorragende OER-Leistung des Ni(Fe)MOF/mKB14-Komposits. Für praktische Anwendungen wurde der Elektrokatalysator Ni(Fe)MOF/mKB14 in kommerziellen Nickelschaum (NF) imprägniert, wobei Überspannungen von 247 und 291 mV erzielt wurden bei Stromdichten von 10 bzw. 50 mA cm⁻². Die Aktivität wurde 30 Stunden lang bei einer Stromdichte von 50 mA cm⁻² beibehalten. Wichtig ist, dass diese Arbeit zum fundamentalen Verständnis der In-situ-Umwandlung von Ni(Fe)DMOF in OER-aktives α/β -Ni(OH)₂, β/γ -NiOOH und FeOOH mit der von der MOF-Struktur geerbten Restporosität beiträgt, wie die Pulverröntgendiffraktometrie und die N₂-Sorptionsanalyse zeigen. Die Nickel-Eisen-Katalysatoren, die von der porösen Struktur des MOF-Vorläufers profitierten, übertrafen aufgrund ihrer synergetischen Effekte die Katalysatoren auf reiner Ni-Basis und zeigten eine überlegene katalytische Aktivität und Langzeitstabilität hinsichtlich der OER. Darüber hinaus wurde durch das Einbringen von mKB, als leitfähiges Kohlenstoffadditiv, in die MOF-Struktur ein homogenes, leitfähiges Netzwerk konstruiert, um die elektrische Leitfähigkeit der MOF/mKB-Komposite zu verbessern. Das elektrokatalytische System, das nur aus auf der Erde reichlich vorkommenden Ni- und Fe-Metallen besteht, ist attraktiv für die Entwicklung effizienter, praktischer und wirtschaftlicher Energieumwandlungsmaterialien für eine effiziente OER-Aktivität.

Anteile an der Publikation:

- Unterstützung in der elektrochemischen Charakterisierung und Auswertung.
- Durchsicht und Korrektur des Manuskripts als Co-Autor.

Iron-containing Nickel Cobalt Sulfides, Selenides and a Sulfoselenide as Active and Stable Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solution

Soheil Abdpour, Lars Rademacher, Marcus N. A. Fetzer, Thi Hai Yen Beglau, Christoph Janiak

Solids **2023**, 4, 181–200. DOI: 10.3390/solids4030012

Kurzfassung:

Eisenhaltige Nickelsulfide, -selenide und -sulfoselenide wurden über eine einfache zweistufige hydrothermale Reaktion (Temperatur $\leq 160^\circ\text{C}$) synthetisiert für die Anwendung als

Elektrokatalysatoren in der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) in alkalischer Lösung ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$). Die Studie zeigte, dass eisenhaltige Nickelkobaltsulfide und -selenide im Vergleich zu eisenfreien Nickelkobaltsulfiden und -seleniden eine bessere OER-Leistung mit niedrigeren Überspannungen aufweisen, was die signifikante Rolle von Eisen bei der Verbesserung der OER von Nickelkobaltelektrokatalysatoren hervorhebt: $\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{2.9}(\text{S}_{0.87}\text{O}_{0.13})_4$, $\eta_{50} = 318 \text{ mV}$; $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{2.8}(\text{S}_{0.9}\text{O}_{0.1})_4$, $\eta_{50} = 310 \text{ mV}$; $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{1.2}\text{Co}_{2.5}(\text{S}_{0.9}\text{O}_{0.1})_4$, $\eta_{50} = 294 \text{ mV}$; $\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{1.2}\text{Co}_{2.5}(\text{S}_{0.83}\text{O}_{0.17})_4$, $\eta_{50} = 294 \text{ mV}$; $\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{1.6}(\text{Se}_{0.81}\text{O}_{0.19})_4$, $\eta_{50} = 306 \text{ mV}$ im Vergleich zu $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{2.1}(\text{S}_{0.9}\text{O}_{0.1})_4$, $\eta_{50} = 346 \text{ mV}$; und $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{1.4}(\text{Se}_{0.85}\text{O}_{0.15})_4$, $\eta_{50} = 355 \text{ mV}$ (alle η_{50} Werte bei Stromdichten von 50 mA cm^{-2}). Außerdem zeigte das eisenhaltige Nickel-Kobalt-Sulfoselenid $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{2.0}(\text{S}_{0.57}\text{Se}_{0.25}\text{O}_{0.18})_4$ eine außergewöhnliche OER-Leistung mit $\eta_{50} = 277 \text{ mV}$ und übertraf damit das Vergleichsmaterial RuO_2 mit $\eta_{50} = 299 \text{ mV}$. Die überragende Leistung des Sulfoselenids wurde auf seinen niedrigen Ladungstransferwiderstand (R_{ct}) von $0,8 \Omega$ bei $1,5 \text{ V}$ gegenüber der reversiblen Wasserstoff-Elektrode (RHE) zurückgeführt. Darüber hinaus zeigte das Sulfoselenid eine bemerkenswerte Stabilität mit einem nur minimalen Anstieg in der Überspannung (η_{50}) von 277 mV auf 279 mV nach einem 20-stündigen chronopotentiometrischen Test. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass trimetallische Eisen-, Nickel- und Kobaltsulfid-, Selenid- und insb. Sulfoselenid-Materialien vielversprechend als leistungsstarke, kostengünstige und beständige Elektrokatalysatoren für nachhaltige OER-Reaktionen sind. Diese Studie liefert einen wertvollen Ansatz für die Entwicklung effizienter elektrokatalytischer Materialien und trägt damit zum Fortschritt der Technologien für erneuerbare Energien bei.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Durchführung der TEM-, TEM-EDX- und STEM-EDX-Mapping-Messungen einschließlich Probenvorbereitung.
- Durchsicht und Korrektur des Manuskripts als Co-Autor.

4. Unveröffentlichte Arbeit

In den nachfolgenden Kapiteln 4.1 und 4.2 werden die Ergebnisse von Synthesen und Charakterisierungen vorgestellt, welche im Rahmen der Promotion eigenständig angefertigt und nicht zur Veröffentlichung eingereicht wurden.

4.1. Iridium- und Palladium-Nanopartikel immobilisiert auf DCP-CTF aus 2,6-Dicyanopyridin

Iridium und Palladium gelten als effiziente Materialien in der HER und der ORR.^[1,21,208–210] Nanopartikuläre Eigenschaften und Trägermaterialien wie CTFs können die Leistung und Stabilität von Katalysatoren weiter optimieren.^[21,185] Das auf dem 2,6-Dicyanopyridin basierende DCP-CTF besitzt hierbei aufgrund des hohen Anteils an Stickstoffatomen, den damit einhergehenden hohen Koordinationsmöglichkeiten für NP sowie der heteroporösen Struktur vielversprechende Eigenschaften.^[211] Vor diesem Hintergrund konnte die Synthese von IrO_x@DCP-CTF^{PC} in PC und Pd@DCP-CTF^L in [BMIm][NTf₂] sowie deren hohen elektrokatalytischen Aktivitäten in der HER und der ORR, zu finden in Kapitel 3.2, veröffentlicht werden.^[181] Neben den Materialien in dieser Studie konnten ebenfalls metallische Ir-NP in [BMIm][NTf₂] und Pd-NP in PC erfolgreich auf dem DCP-CTF immobilisiert und erprobt werden. Dazu wurden die metallischen NP mittels der Präkursoren Ir₄(CO)₁₂ und Pd(acac)₂ ebenfalls in einer Mikrowellenzersetzungsreaktion bei 250°C auf DCP-CTF750 verankert (Abbildung 14). Die im Rahmen dieser Materialien angefertigten Ergebnisse wurden nicht veröffentlicht.

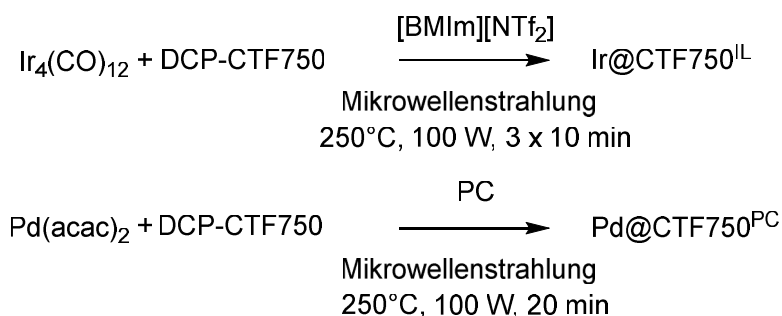


Abbildung 14: Mikrowellensynthese von auf DCP-CTF750 immobilisierten Ir- und Pd-NP in den Reaktionsmedien [BMIm][NTf₂] bzw. PC.

Die Menge an eingesetzten metallhaltigen Präkursoren wurde so gewählt, dass der theoretische Massenanteil an Metall 33 Gew.% in den Kompositen beträgt. Die tatsächliche Menge an Pd und Ir wurde post-synthetisch mittels AAS bestimmt und beträgt in dem Ir-haltigen Komposit 10 Gew.% und in dem Pd-haltigen Komposit 25 Gew.% (Tabelle 1). Die Pulverröntgendiffraktogramme der hergestellten Composite zeigen das Vorhandensein von

metallischem Ir(0) (führend zu Ir¹⁰@CTF750^{IL}) und Pd(0) (führend zu Pd²⁵@CTF750^{PC}) mit kubisch flächenzentrierten Kristallgittern (engl.: *face-centered cubic*, fcc) (Abbildung 15). Beide Proben besitzen den zu der Gitterebene (111) korrespondierenden Reflex. Pd²⁵@CTF750^{PC} besitzt zudem weitere Reflexe korrespondierend zu den Gitterebenen (200), (220), (311) und (222). Aufgrund der geringen Größe der Partikel sind die Reflexe zudem sehr breit. Zur Bestimmung der Kristallitgrößen mittels der Scherrer-Gleichung (Gl. 23) wurden die zu (111) korrespondierenden Reflex genutzt. Die berechneten Werte liegen unterhalb von 3 nm. Auffallend ist, dass im Vergleich zu dem Reaktionsmedium PC (siehe Kapitel 3.2) eine vollständige Oxidation von Ir(0) zu IrO_x während der Synthese in [BMIm][NTf₂] verhindert wird. Dieser Effekt kann hierbei auf die vor Oxidation schützende IL, insb. auf das [NTf₂]⁻Anion, zurückgeführt werden.^[98,181] Des Weiteren lässt sich eine Exfoliation, d. h. ein Lösen übereinanderliegender aromatischer Schichten, in den CTFs durch das Verschwinden des zur Gitterebene (001) gehörenden Reflexes beobachten, welcher auf die aromatische Schichtstruktur des CTFs zurückzuführen ist.^[191,193] Gründe für eine Exfoliation sind u. a. das Erhitzen in dem Reaktionsmedium sowie das Interkalieren von M-NP zwischen den aromatischen Schichten während der Mikrowellensynthese.^[186,191,212]

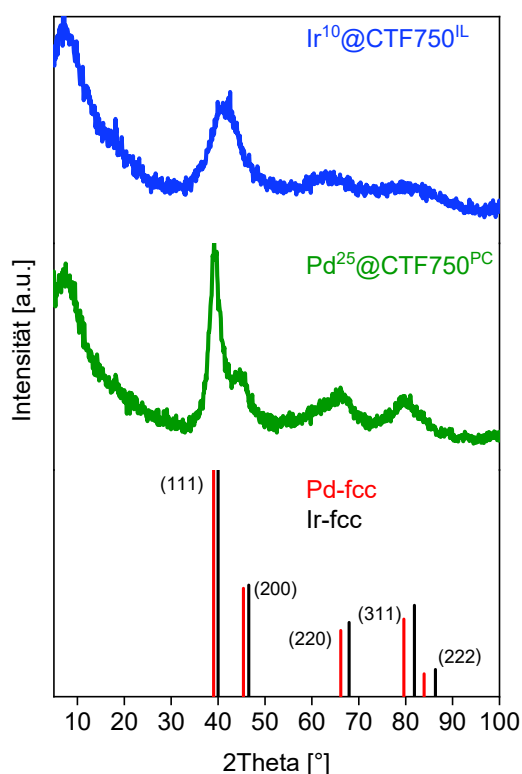


Abbildung 15: Pulverröntgendiffraktogramme von Ir¹⁰@CTF750^{IL} und Pd²⁵@CTF750^{PC}. Die simulierten Pulverröntgendiffraktogramme von Ir-fcc und Pd-fcc stammen aus den hinterlegten cif.-Dateien der Einträge 1534947 (Ir) und 1011104 (Pd) von der Crystallographic Open Database (COD).

TEM-Aufnahmen in Abbildung 16 zeigen die homogene Verteilung von kontrastreichen Ir- und Pd-NP auf den exfoliierten Schichten des CTFs. Die durchschnittliche Partikelgröße, basierend auf 300 manuell vermessenen NP, beträgt 2 ± 1 nm im Fall von $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ und 7 ± 1 nm im Fall der $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$ Probe. Für $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$ werden somit deutlich kleinere Partikel beobachtet als in der in IL hergestellten Probe der zweiten Veröffentlichung mit 11 nm (Tabelle 1).^[181] Erwartungsgemäß liegen die gemessenen Partikelgrößen oberhalb der berechneten Kristallitgrößen.

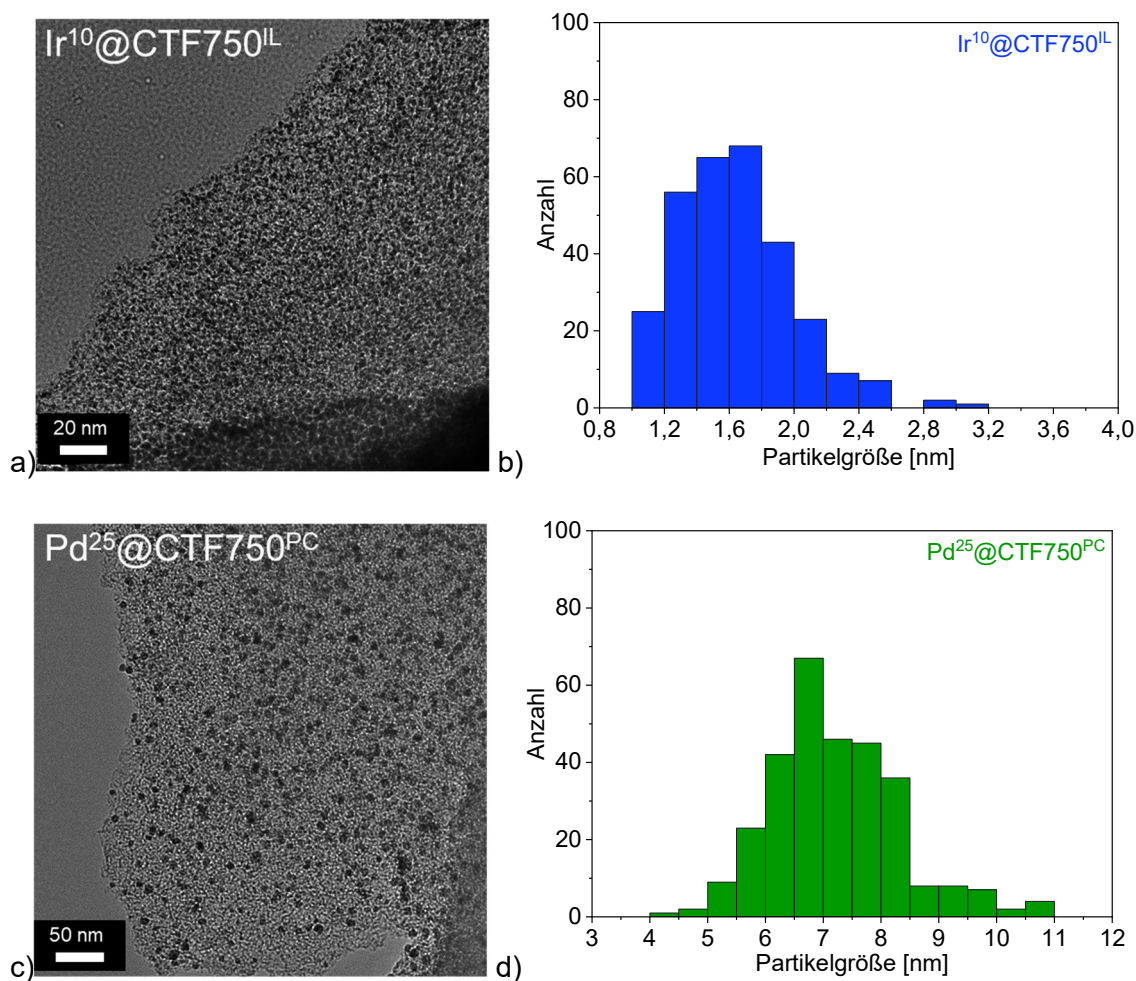


Abbildung 16: (a,c) TEM-Aufnahmen von $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ und $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$ sowie (b,d) Partikelgrößenverteilungen von 300 manuell vermessenen NP.

Die EDX-Spektren (Abbildung 17a,b) zeigen die Signale von Ir und Pd in den entsprechenden Proben. Fehlende Zn und Cl Signale deuten auf das vollständige Entfernen von ZnCl_2 oder sonstigen Zn-Rückständen aus dem CTF hin. Das Fluor Signal in $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ ist ein Beleg für geringe Rückstände von $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Die Si-Signale in den EDX-Spektren stammen von dem während der Probenherstellung und -aufbereitung verwendeten Glas. REM-Aufnahmen kombiniert mit REM-EDX-Mapping (Abbildung 18a,b) zeigen eine vollständige und homogene Verteilung von Ru und Ir auf der Oberfläche größerer, scherbenartiger CTF-Partikel. Größere

Ansammlungen von Metall außerhalb der CTF-Partikel werden, wie auch in den TEM-Aufnahmen, nicht festgestellt.

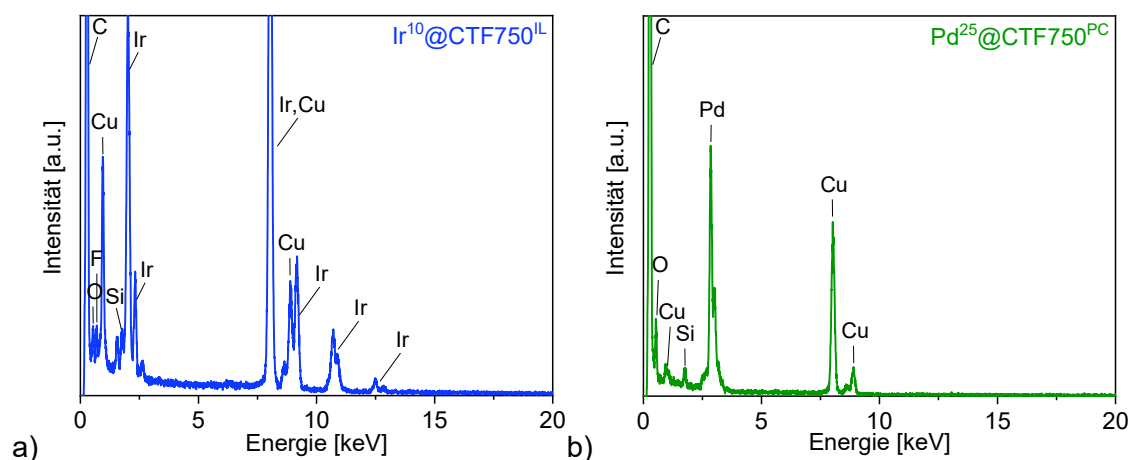


Abbildung 17: TEM-EDX-Spektren von (a) $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{L}}$ und (b) $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$.

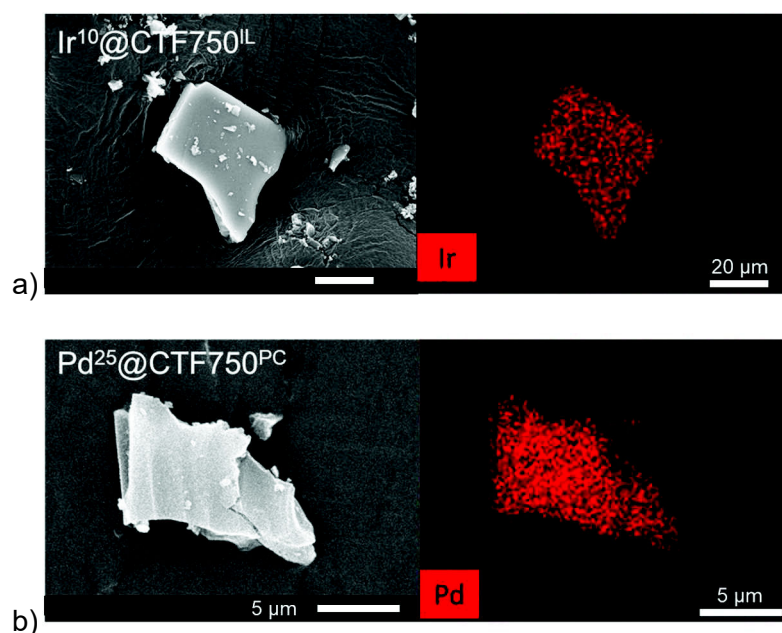


Abbildung 18: REM-Aufnahmen und REM-EDX-Mapping (Metalle in Rot) von (a) $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{L}}$ und (b) $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$.

Die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen werden in Abbildung 19a aufgeführt und zeigen für beide Proben Isothermen vom IUPAC Typen I(b), welche typisch für Materialien mit vorwiegend Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$) sind.^[164] Bei höheren relativen Drücken kann ebenfalls ein geringfügiger Beitrag einer Typ II Isotherme und somit das Vorhandensein von Mesoporen ($2 - 50 \text{ nm}$) festgestellt werden, welche auch anhand der Porengrößenverteilungen in Abbildung 19b zu erkennen sind.^[164] Die Isothermen ähneln dem bereits publizierten Verlauf von DCP-CTF750 jedoch mit geringerer Stickstoffaufnahme aufgrund der nicht porösen Ir- bzw. Pd-NP.^[159,181,191,213] Die berechneten Brunauer-Emmett-Teller (BET) Oberflächen und Porenvolumen liegen aufgrund von blockierten Poren, bspw. durch die NP oder durch Reste

des Reaktionsmediums in den Poren, unterhalb der erwarteten Werte (Gl. 24 & 25). In beiden Proben konnten im Vergleich zu den Materialien der zweiten Veröffentlichung mit max. $1350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ deutlich höhere Brunauer-Emmett-Teller (BET) Oberflächen erzielt werden (Tabelle 1). Ein Grund hierfür ist u. a. die etwas geringere Beladung mit Poren-blockierenden NP.

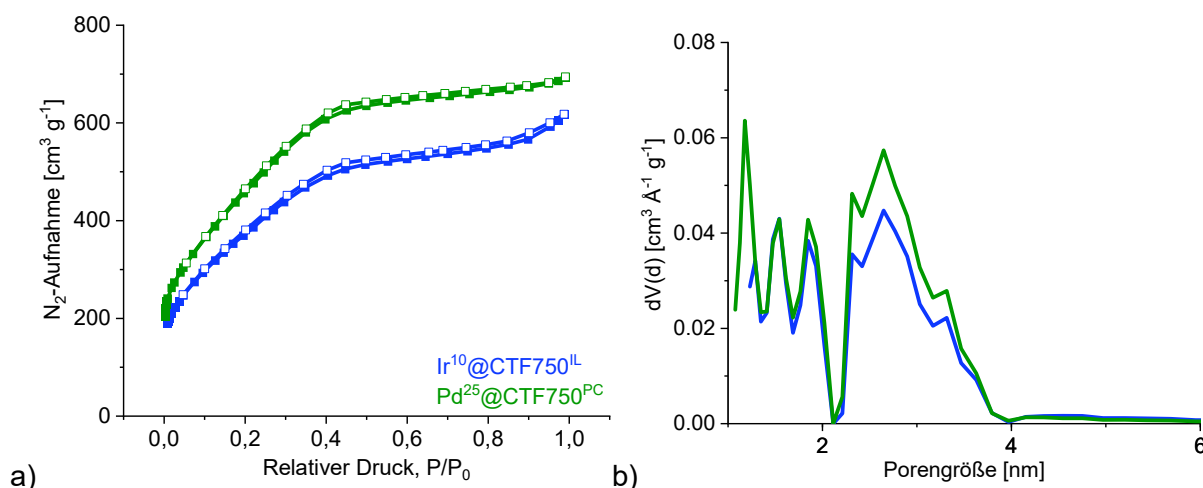


Abbildung 19: (a) Stickstoffsorptionsisothermen (Adsorption: gefüllte Kästchen, Desorption: leere Kästchen) und (b) Porengrößenverteilungen von $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ und $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$.

Tabelle 1: Ir/Pd-Gehalt, Kristallitgrößen, durchschnittliche Partikelgrößen und Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen von $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ und $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$.

Material ^a	Ir/Pd-Gehalt mittels AAS [Gew. %] ^b	Kristallit- größe [nm] ^c	Partikel- größe [nm] ^d	BET- Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$] ^e	Gesamtporen- volumen [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$] ^f
$\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$	10 (30)	1	2 ± 1	1412 (2288)	0,92 (1,59)
$\text{IrO}_x^{14}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$	14 (42)	–	2 ± 1	1229 (–)	0,88 (–)
$\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$	25 (76)	3	7 ± 1	1734 (1906)	1,05 (1,33)
$\text{Pd}^{29}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$	29 (88)	5 ± 2	11 ± 2	1353 (1805)	0,98 (1,26)

^a In kursiver Schrift die Ergebnisse der Materialien aus der zweiten Veröffentlichung.^[181] ^b Die Menge an eingesetztem Metall-Präkursor zielt auf 33 Gew.% Metall im M@CTF Komposit. Die prozentualen Ausbeuten an Ir und Pd stehen in runden Klammern. ^c Berechnet mittels der Scherrer-Gleichung gemäß Gl. 23 ^d Mit TEM ermittelte durchschnittliche Partikelgrößen und -verteilungen basierend auf 300 individuellen M-NP. ^e Berechnung basierend auf fünf Adsorptionspunkten in einem Druckbereich P/P_0 von 0,05 – 0,25. Erwartete Werte in Klammern gemäß Gl. 24. ^f Bestimmt bei $P/P_0 = 0,95$. Erwartete Werte in Klammern gemäß Gl. 25.

Elektrochemische Messungen zur Untersuchung der Aktivität von $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ bzw. $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$ bezüglich der HER wurden in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ durchgeführt. In Anlehnung an die zweite Veröffentlichung wurden alle mit der Ag/AgCl-Elektrode gemessenen Potentiale auf die RHE referenziert mit einem theoretischen Faktor ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,210 \text{ V}$).^[181] Abbildung 20a stellt die Polarisationskurven von beiden Kompositen sowie vom Vergleichsmaterial Pt/C dar, welche im Fall von $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$ deutlich, im Vergleich zu dem veröffentlichten und in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ hergestellten $\text{Pd}^{29}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$, in Richtung des theoretischen Potentials der HER bei 0 mV vs. RHE verschoben ist. Dies deutet, wie die Studie zu in KB eingelagerten Zinn-NP (Kapitel 3.1), darauf hin, dass in IL hergestellte Materialien möglicherweise geringere Aktivitäten aufweisen können aufgrund von schwer zu entfernenden IL-Rückständen.^[159] Ebenfalls ist die Größe der NP entscheidend für die katalytische Aktivität eines Materials, wobei kleinere Partikelgrößen üblicherweise mit höheren elektrokatalytischen Aktivitäten einhergehen.^[21]

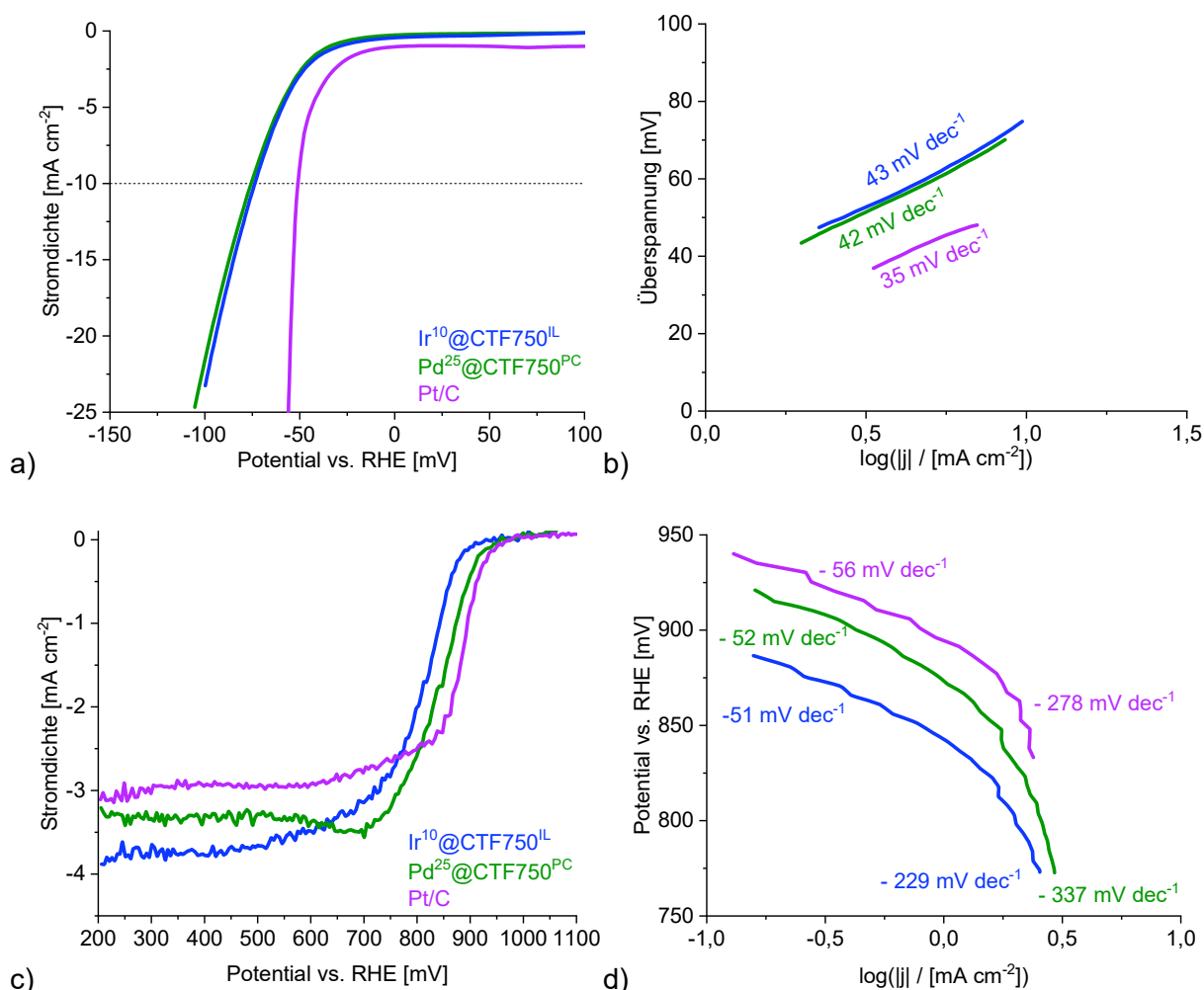


Abbildung 20: (a) HER-Polarisationskurven mit (b) Tafel-Auftragungen gemessen in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ sowie (c) ORR-Polarisationskurven mit (d) Tafel-Auftragungen gemessen in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{KOH}$ von $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{L}}$ und $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$.

Auch im Fall vom in IL hergestellten Komposit $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ ist der Eintritt der HER stärker vom theoretischen Potential der HER entfernt. Die Gründe hierfür sind jedoch nicht eindeutig, da im Vergleich zum publizierten $\text{IrO}_x^{14}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ auch die Beladung mit Ir geringer ist. Zudem liegt eine andere Metall-Spezies im Komposit vor. In der Literatur gelten Iridiumoxide jedoch als weniger aktiv.^[208,214] Die gemessenen Überspannungen liegen bei 77 mV für $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ (Pt/C: 50 mV) und 74 mV für $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$ (Tabelle 2). Tafel-Steigungen von $\sim 40 \text{ mV dec}^{-1}$ deuten auf den Heyrovsky-Schritt ($40 - 120 \text{ mV dec}^{-1}$, $\text{M-H}_{\text{ad}} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{M} + \text{H}_2$) als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt hin (Abbildung 20b) und im Fall von Pt/C mit 35 mV dec^{-1} auf die Tafel-Reaktion ($\sim 30 \text{ mV dec}^{-1}$, $\text{M-H}_{\text{ad}} + \text{M-H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{M} + \text{H}_2$).^[21] Die Ergebnisse der ORR-Untersuchungen in 1 mol L^{-1} KOH sind in den Abbildung 20c,d dargestellt. Die Polarisationskurven sind vergleichbar mit den Kurven aus der zweiten Publikation und weisen bei beiden Proben etwas geringere Halb-Wellen-Potentiale von 803 mV für $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ und 852 mV für $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$ auf (Tabelle 2). Pt/C besitzt im Vergleich dazu ein Halb-Wellen-Potential von 884 mV.

Tabelle 2: Übersicht der Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen von $\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$ und $\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$.

Material ^a	HER Über- spannung [mV] ^b	HER Tafel- Steigung [mv dec ⁻¹]	ORR Halb- Wellen- Potential [mV]	ORR Strom- dichte [mA cm ⁻²] ^c	ORR Tafel- Steigung [mv dec ⁻¹]
$\text{Ir}^{10}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$	77	43	803	3,9	51 / 229
<i>$\text{IrO}_x^{14}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$</i>	<i>59</i>	<i>29</i>	<i>823</i>	<i>3,8</i>	<i>90 / 330</i>
$\text{Pd}^{25}\text{@CTF750}^{\text{PC}}$	74	42	852	3,2	52 / 337
<i>$\text{Pd}^{29}\text{@CTF750}^{\text{IL}}$</i>	<i>135</i>	<i>78</i>	<i>872</i>	<i>3,8</i>	<i>58 / 324</i>
Pt/C	50	35	884	3,0	56 / 278

^a Messungen zur Untersuchung der HER wurden in N_2 gesättigter $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 und der ORR in O_2 gesättigter 1 mol L^{-1} KOH durchgeführt. In kursiver Schrift die Ergebnisse der Materialien aus der zweiten Veröffentlichung.^[181] ^b Ermittelt bei Stromdichten von 10 mA cm^{-2} . ^c Bestimmt bei 400 mV vs. RHE.

4.2. Ruthenium-Nanopartikel immobilisiert auf Mixed-Linker-CTFs aus 2,5-Dicarbonitrilthiophen und 1,4-Dicarbonitrilbenzol

Die Dotierung von kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien mit Heteroatomen ist ein gängiges Verfahren, um die elektrokatalytische Aktivität und Stabilität von Materialien, wie bspw. Ru-haltigen Elektrokatalysatoren, zu optimieren.^[41,136,215,216] CTFs sind vor diesem Hintergrund eine aussichtsreiche Stoffklasse von modifizierbaren Trägermaterialien.^[176,177,182,217] Eine spezielle Gruppe bilden thiophenhaltige CTFs, welche sich, neben den möglichen zusätzlichen katalytischen Zentren und Verankerungspunkten für M-NP, aufgrund der verbesserten Delokalisierung von Ladung durch Donor-Akzeptor-Interaktionen zwischen den Triazin- und den Thiophen-Einheiten auszeichnen.^[187,215,218–221] Dies bezüglich wurden in der dritten Veröffentlichung, zu finden in Kapitel 3.3, verschiedene thiophenhaltige Einheiten in Ru/CTF Kompositen für die HER untersucht.^[182] Eine weitere Strategie in der Synthese von CTFs ist das Mischen von verschiedenen Dinitril-Präkursoren, um bspw. die Selektivität und die Aufnahmefähigkeit der CTFs in der Gassorption zu erhöhen oder die katalytische Aktivität durch eine verbesserte Porosität zu steigern.^[222–225] Motiviert durch diese Arbeiten wurden die Präkursor 1,4-Dicarbonitrilbenzol (DCB) und 2,5-Dicarbonitrilthiophen (DCT) in unterschiedlichen Anteilen ionothermal bei 400°C für 40 h und bei 600°C für 20 h zu einem Mixed-Linker-CTF umgesetzt (Abbildung 21).

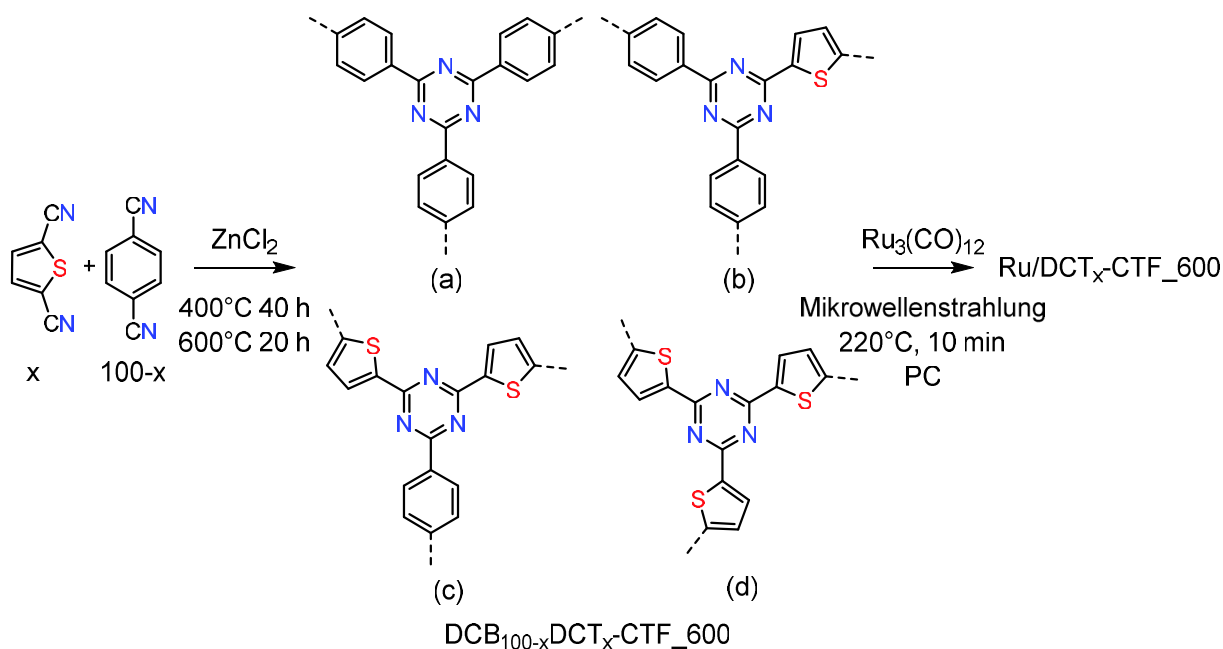


Abbildung 21: Ionothermale Synthese der thiophenhaltigen Mixed-Linker-CTFs mit „ x “ Gew.% an 2,5-Dicarbonitrilthiophen (DCT) und „ $100-x$ “ Gew.% an 1,4-Dicarbonitrilbenzol (DCB) unter Ausbildung vier verschiedener Domänen (a-d) sowie Immobilisierung von Ru-NP auf den Mixed-Linker-CTFs (abgekürzt DCT_x-CTF) über eine Mikrowellenzersetzungsreaktion.

Der Anteil „x“ an eingesetztem DCT in dem Mixed-Linker-CTF $\text{DCB}_{100-x}\text{DCT}_x\text{-CTF}$ (abgekürzt $\text{DCT}_x\text{-CTF}$) wurde auf 17 Gew.% (führend zu $\text{DCT}_{17}\text{-CTF}_{600}$), 33 Gew.% (führend zu $\text{DCT}_{33}\text{-CTF}_{600}$) und 67 Gew.% (führend zu $\text{DCT}_{67}\text{-CTF}_{600}$) festgelegt und die Menge an DCB („100-x“) entsprechend angepasst (83, 67 und 33 Gew.%). Anschließend wurden Ru-NP in einer Mikrowellenreaktion, über die Zersetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in PC bei 220 °C, auf den CTFs verankert und die Komposite hinsichtlich der HER untersucht. Der theoretische Anteil an Ru in den Ru/CTF Kompositen wurde über die eingesetzte Menge an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ auf 33 Gew.% festgelegt. Die Ergebnisse zu den Mixed-Linker-CTFs sowie den Ru-haltigen Kompositen wurden nicht veröffentlicht und werden im Folgenden mit den publizierten Ergebnissen der aus einem Dinitril-Präkursor bestehenden Materialien verglichen.

Charakterisierung von $\text{DCT}_x\text{-CTF}$

Typisch für viele ionothermal hergestellte CTFs weisen auch die Mixed-Linker-CTFs eine nur sehr geringe Kristallinität auf (Abbildung 22).^[176,177,180] Lediglich die zu den Gitterebenen (100) bzw. (001) korrespondierenden, breiten Reflexe bei $\sim 8^\circ$ und $\sim 23^\circ$ sind vorhanden, welche auf die Ausbildung aromatischer Schichten zurückzuführen sind.^[191,193] Die Verschiebung des zur Gitterebene (001) gehörenden Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zu Kuhn et al. lässt sich auf einen vergrößerten Abstand der aromatischen Schichten zurückführen.^[183,191,193]

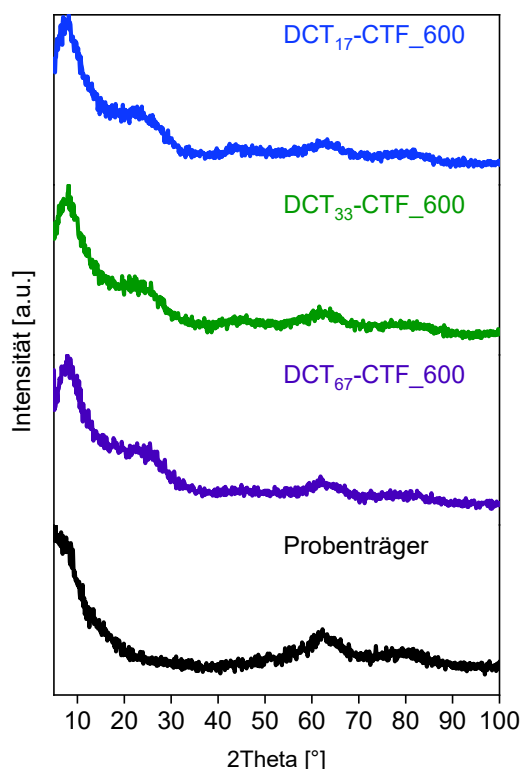


Abbildung 22: Pulverröntgendiffraktogramme der thiophenhaltigen Mixed-Linker-CTFs mit 17, 33 bzw. 67 Gew.% an DCT (und mit 83, 67 bzw. 33 Gew.% an DCB).

Die Untersuchung der elementaren Zusammensetzung mittels Elementaranalyse (EA) zeigt das Vorhandensein von Stickstoff und Schwefel in allen Mixed-Linker-CTFs (Tabelle 3). Aufgrund der hohen Temperaturen während der ionothermalen Synthese tritt eine partielle Karbonisation in den Materialien auf, wodurch ein Verlust von Heteroatomen stattfindet und der Kohlenstoffanteil in allen Proben oberhalb der erwarteten Werte liegt.^[172,175,177,182] Des Weiteren nimmt mit steigendem Massenanteil an DCT der Stickstoffgehalt zu, während der Massenanteil an Schwefel zunehmend unterhalb der erwarteten Werte liegt, d. h. die Ausbeute an Schwefel nimmt ab. Dies deutet darauf hin, dass die Stabilität der Thiophen-Einheiten unter den gewählten Reaktionsbedingungen sinkt. Die geringere Stabilität von Thiophen-Einheiten in ionothermal hergestellten CTFs wird auch in der Literatur beobachtet.^[182,193,226]

Tabelle 3: *Theoretische sowie mittels Elementaranalyse bestimmte Anteile von C, H, N und S in den Mixed-Linker-CTFs.*

Material ^{a,b,c}	C [Gew.%]	H [Gew.%]	N [Gew.%]	S [Gew.%]
<i>CTF-1 (theo)</i>	74.99	3.15	21.86	(–)
<i>CTF-1_600</i>	74.19 (90.07)	1.50 (1.82)	6.68 (8.11)	(–)
DCT ₁₇ -CTF (theo.)	71,46	2,85	21,71	3,98
DCT ₁₇ -CTF_600	78,00 (86,81)	1,29 (1,44)	7,98 (8,88)	1,45 (1,63)
DCT ₃₃ -CTF (theo.)	67,91	2,58	21,55	7,96
DCT ₃₃ -CTF_600	79,65 (87,06)	1,10 (1,20)	8,57 (9,37)	1,34 (1,46)
DCT ₆₇ -CTF (theo.)	60.82	2.04	21.22	15.92
DCT ₆₇ -CTF_600	71,46 (80,75)	0,98 (1,11)	12,48 (14,10)	2,13 (2,41)
<i>Th-CTF (theo)</i>	53.67	1.49	20.87	23.85
<i>Th-CTF_600</i>	63.16 (71.80)	1.68 (1.91)	18.36 (20.87)	4.77 (5.42)

^a In kursiver Schrift die Werte der CTFs basierend auf 100 Gew.% DCB (CTF-1_600) bzw. DCT (Th-CTF_600) aus der dritten Veröffentlichung.^[182] ^b In der jeweils oberen Zeile die theoretische Zusammensetzung der CTFs bzw. der Mixed-Linker-CTFs unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Massenanteile an DCT und DCB. ^c Auf 100 Gew.% normalisierte Massenanteile in den runden Klammern. Eine experimentell ermittelte Zusammensetzung von insgesamt 100 Gew.% wird aufgrund von ZnCl₂/ZnO/ZnS Resten, einer unvollständigen Materialverbrennung und/oder der Adsorption von Luftfeuchtigkeit während der Probenpräparation nicht erreicht.^[181,182,193,194]

Thermogravimetrische Analysen der Proben zeigen eine nahezu vollständige Verbrennung der DCT_x-CTF Proben in synthetischer Luft, welche ab Temperaturen von ~ 400°C eintritt (Abbildung 23). Residualmengen liegen unterhalb von 10 Gew.% und sind auf Zn-Reste zurückzuführen.^[181,182,193]

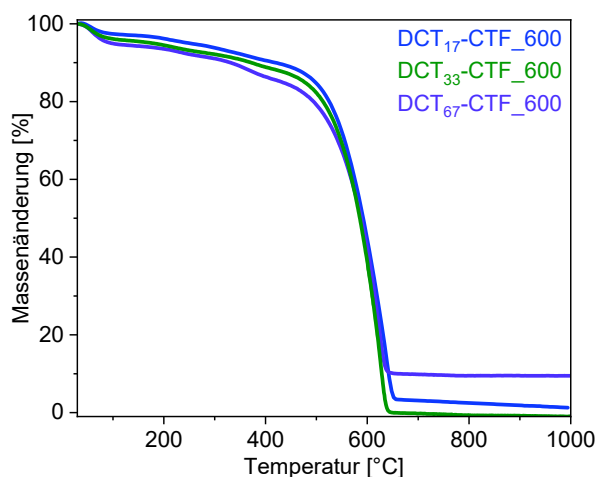


Abbildung 23: Thermogravimetrische Analyse der DCT_x -CTF Materialien in synthetischer Luft mit einem Temperaturanstieg von 10 K min^{-1} .

Stickstoffsorptionsmessungen zeigen für die DCT_x -CTF Materialien Isothermen vom IUPAC Typen I(b) und II mit einer H4 Hysterese in der Desorption (Abbildung 24a). Dieser Verlauf ist typisch für Materialien mit Mikroporen ($< 2\text{ nm}$) und kleineren Mesoporen ($2 - 50\text{ nm}$) (Abbildung 24b).^[164] Mit steigendem Massenanteil an DCT nehmen ab DCT_{17} -CTF_600 die Isothermen zunehmend den Typen I(b) an und deutet, ebenso wie die nun schwächer ausgeprägte Hysterese und das hohe Mikroporenvolumen, auf Mixed-Linker-CTFs mit weitestgehend mikroporösem Charakter hin.^[164] Das DCT_{17} -CTF_600 hingegen besitzt das höchste Gesamtporenvolumen mit dem höchsten Anteil an Mesoporen und übertrifft damit das CTF-1_600 (Tabelle 4).^[182] Die Ergebnisse verdeutlichen, dass sich die porösen Eigenschaften in den Mixed-Linker-CTFs über die Variation des DCT/DCB-Verhältnisses gezielt beeinflussen und sogar erhöhen lassen.

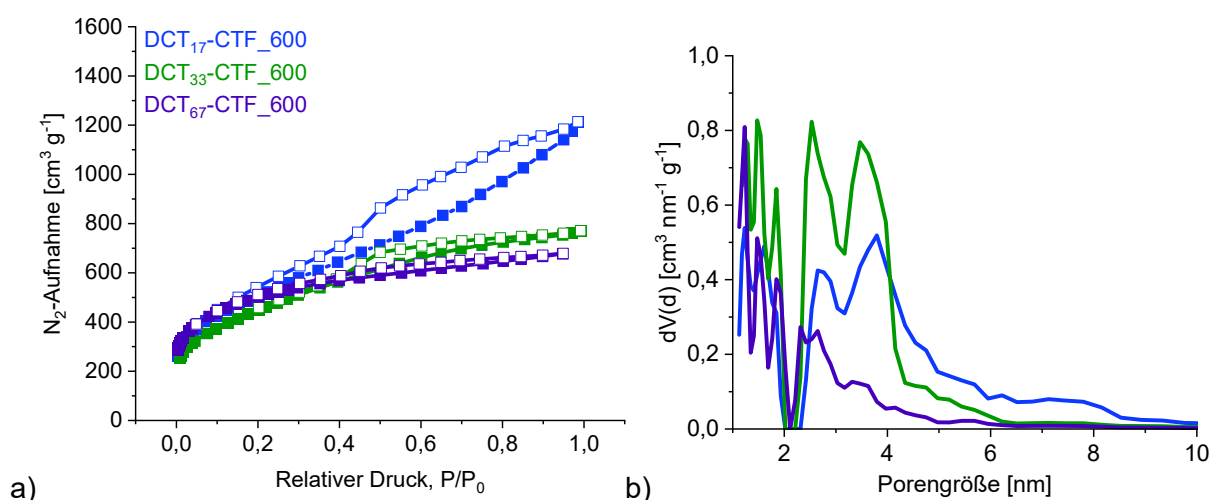


Abbildung 24: (a) Stickstoffsorptionsisothermen (Adsorption: gefüllte Kästchen, Desorption: leere Kästchen) und (b) Porengrößenverteilungen der DCT_x -CTF Materialien.

Tabelle 4: *Ergebnisse aus den Stickstoffsorptionsmessungen der DCT_x-CTF Materialien.*

Material ^a	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹] ^b	Mikroporen-volumen [cm ³ g ⁻¹] ^c	Gesamtporen-volumen [cm ³ g ⁻¹] ^d
<i>CTF-1_600</i>	1752	0,52	1,59
DCT ₁₇ -CTF_600	1764	0,42	1,77
DCT ₃₃ -CTF_600	1647	0,41	1,15
DCT ₆₇ -CTF_600	1825	0,59	1,05
<i>Th-CTF_600</i>	1532	0,49	0,81

^a In kursiver Schrift die Werte der CTFs basierend auf 100 Gew.% DCB (CTF-1_600) bzw. DCT (Th-CTF_600) aus der dritten Veröffentlichung.^[182] ^b Berechnung der BET-Oberfläche basierend auf Adsorptionspunkten zwischen $P/P_0 = 0,05 - 0,25$. ^c Berechnet mittels der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) für Porengrößen ≤ 2 nm. ^d Bestimmt bei $P/P_0 = 0,95$.

Charakterisierung von Ru/DCT_x-CTF

Die erfolgreiche Immobilisierung von metallischen Ru-NP auf den Mixed-Linker-CTFs wird in den Pulverröntgendiffraktogrammen bestätigt (Abbildung 25). Die Diffraktogramme der Proben zeigen bei 44° den zur Gitterebene (101) korrespondierenden Reflex von Ruthenium, welches in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (engl.: *hexagonal close packed*, hcp) vorliegt. Die stark verbreiterten Reflexe deuten zudem auf kleine Partikelgrößen hin. Weitere Reflexe von Ru-hcp sind aufgrund der kleinen Partikelgrößen nicht erkennbar. Analog zu Ergebnissen in der Literatur wird auch in diesen Proben eine Exfoliation der aromatischen Schichten durch das Verschwinden des zu (001) gehörenden Reflexes beobachtet.^[181,182,186,191,227]

AAS-Untersuchungen ergeben eine Beladung mit Ru in Ru/DCT₁₇-CTF₆₀₀ von 32 Gew.% und in Ru/DCT₃₃-CTF₆₀₀ von 33 Gew.% (Tabelle 5). Ru/DCT₆₇-CTF₆₀₀ weist mit 23 Gew.% die geringste Beladung mit Ru auf. Erwartet wird, basierend auf der eingesetzten Menge an Ru₃(CO)₁₂, eine Beladung von 33 Gew.% in allen Proben. Anhand der Ergebnisse wird zudem deutlich, dass das Ru/DCT₁₇-CTF₆₀₀ eine deutlich höhere Ru-Beladung besitzt als das Ru/CTF-1₆₀₀, möglicherweise infolge der zusätzlichen Thiophen-Einheiten sowie des höheren Anteils an Stickstoff. Die geringe Beladung in Ru/DCT₆₇-CTF₆₀₀ lässt sich wiederum auf den sehr mikroporösen Charakter zurückführen, ähnlich zu dem N- und S-reicheren Ru/Th-CTF₆₀₀.^[182]

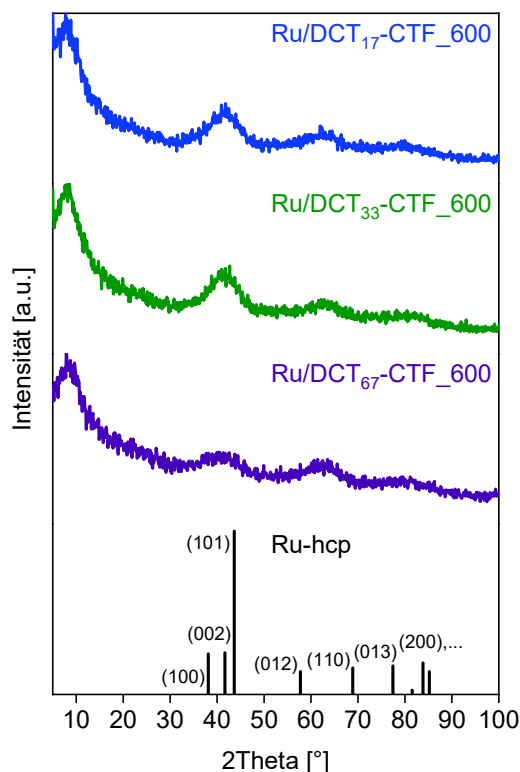


Abbildung 25: Pulverröntgendiffraktogramme der Ru/DCT_x-CTF₆₀₀ Komposite. Das simulierte Pulverröntgendiffraktogramm von Ru-hcp stammt aus der hinterlegten cif.-Datei des Eintrags 1539052 der Crystallographic Open Database (COD).

REM-Aufnahmen von den Ru/DCT_x-CTF_600 Proben mit REM-EDX-Mapping zeigen eine homogene Verteilung von Ru und S auf den scherbenartigen CTF-Partikeln (Abbildung 26a–c). Die mittels TEM bestimmte durchschnittliche Partikelgröße von 300 individuellen Ru-NP beträgt 2 ± 1 nm und deutet im Vergleich zu Ru/CTF-1_600 auf eine bessere Stabilisierung der Ru-NP durch die zusätzlichen Thiophen-Einheiten (Abbildung 27a–d, Tabelle 5).^[182]

N₂-Sorptionmessungen von den Ru/DCT_x-CTF_600 Materialien zeigen Isothermen von Typen I(b) bzw. II (Abbildung 28a).^[164] Der Verlauf der Isothermen ähnelt denen der unbeladenen CTFs mit einer geringeren Stickstoffaufnahme durch die nicht porösen Ru-NP. Die berechneten BET-Oberflächen der Komposite (Gl. 24) liegen im Bereich von ~ 800 bis ~ 1000 m² g⁻¹ und liegen aufgrund von blockierten Poren (Abbildung 28b) unterhalb der erwarteten Werte (Tabelle 5).

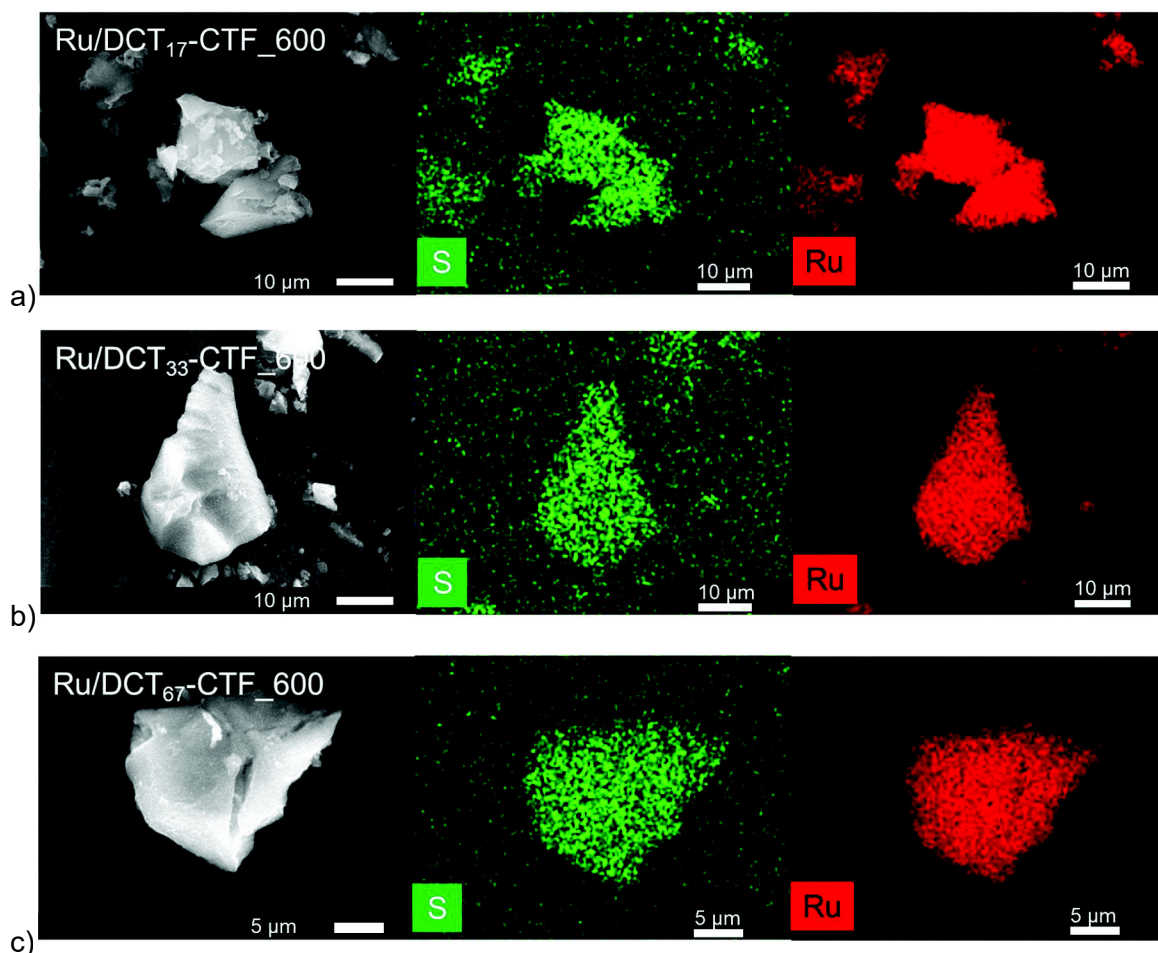


Abbildung 26: REM-Aufnahmen sowie REM-EDX-Mapping (Schwefel in Grün, Ruthenium in Rot) von (a) Ru/DCT₁₇-CTF_600, (b) Ru/DCT₃₃-CTF_600 und (c) Ru/DCT₆₇-CTF_600.

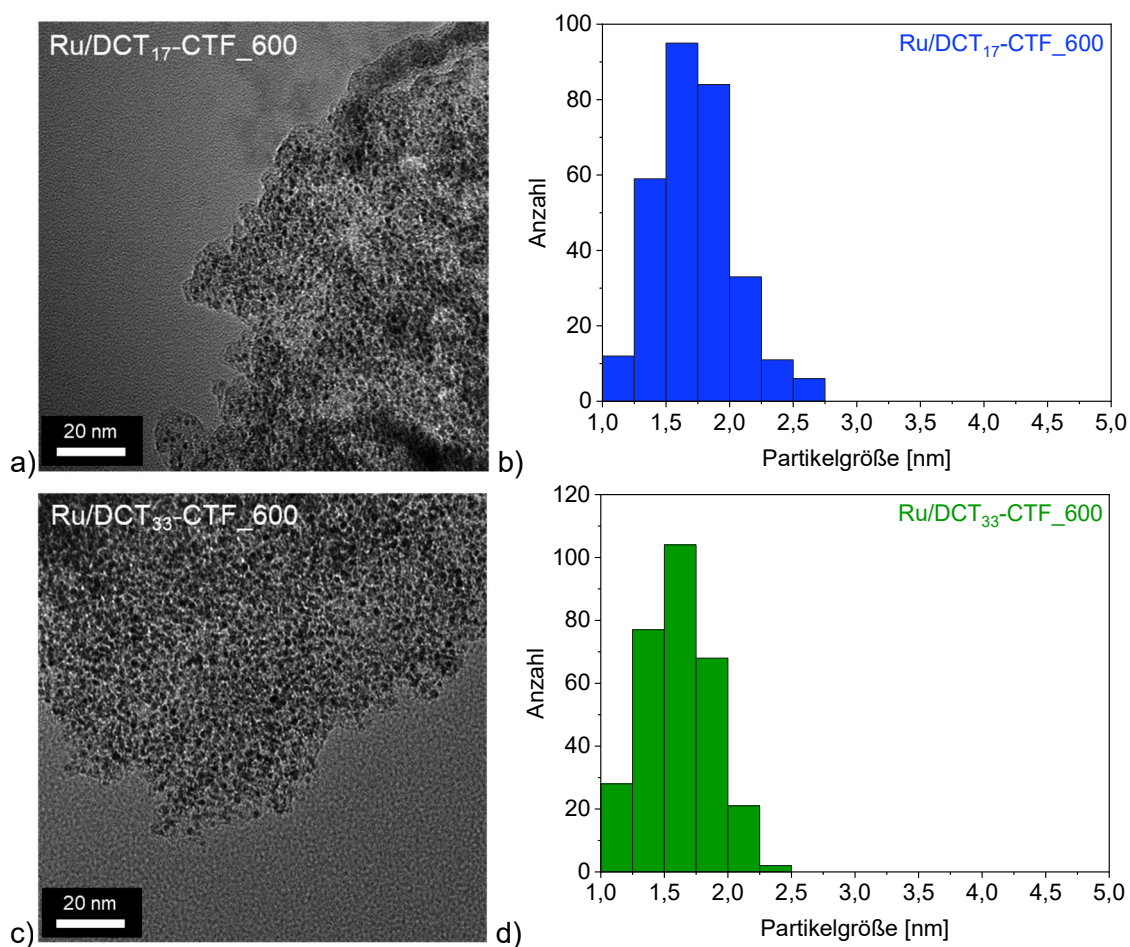


Abbildung 27: (a,c) TEM-Aufnahmen und (b,d) Partikelgrößenverteilungen von Ru/DCT₁₇-CTF_600 ($\varnothing$ 1,7 nm) und Ru/DCT₃₃-CTF_600 ($\varnothing$ 1,6 nm).

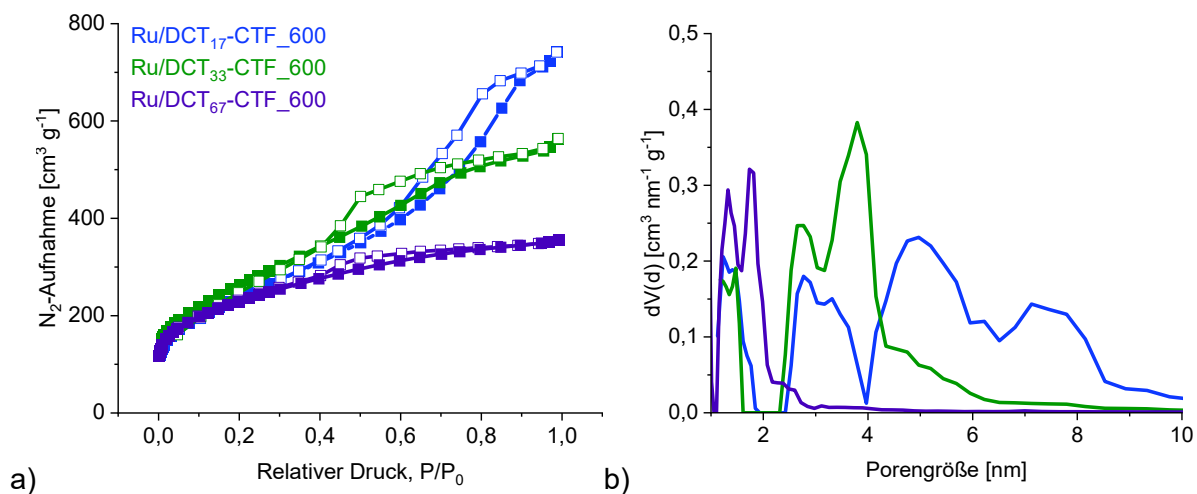


Abbildung 28: (a) Stickstoffsorptionsisothermen (Adsorption: gefüllte Kästchen, Desorption: leere Kästchen) und (b) Porengrößenverteilungen der Ru/DCT_x-CTF_600 Komposite.

Tabelle 5: Ru-Gehalt, durchschnittliche Partikelgrößen und Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen von den Ru/DCT_x-CTF₆₀₀ Kompositen.

Material ^a	Ru-Gehalt mittels AAS [Gew. %] ^b	Partikel- größe [nm] ^c	BET Oberfläche [m ² g ⁻¹] ^d	Gesamtporen- volumen [cm ³ g ⁻¹] ^e
<i>Ru/CTF-1_600</i>	21	9 ± 2	871 (1384)	1.13 (1.26)
Ru/DCT ₁₇ -CTF ₆₀₀	32	2 ± 1	855 (1200)	1,05 (1,16)
Ru/DCT ₃₃ -CTF ₆₀₀	33	2 ± 1	966 (1103)	0,78 (0,77)
Ru/DCT ₆₇ -CTF ₆₀₀	23	-	829 (1405)	0,49 (0,81)
<i>Ru/Th-CTF₆₀₀</i>	26	4 ± 1	829 (1405)	0,49 (0,81)

^a In kursiver Schrift die Werte der publizierten Ru/CTF Komposite basierend auf 100 Gew.% DCB (Ru/CTF-1_600) bzw. DCT (Ru/Th-CTF₆₀₀).^[182] ^b Die theoretische Menge an Ru in den Ru/CTF Kompositen beträgt 33 Gew.%. ^c Mit TEM ermittelte durchschnittliche Partikelgrößen und -verteilungen basierend auf 300 individuellen NP. ^d Berechnung basierend auf fünf Adsorptionspunkten in einem relativen Druckbereich P/P₀ von 0,05 bis 0,25. Erwartete Werte in Klammern gemäß Gl. 24. ^e Bestimmt bei P/P₀ = 0,95. Erwartete Werte in Klammern gemäß Gl. 25.

Zur Untersuchung der elektrokatalytischen Aktivität der mit Ru-NP beladenen Mixed-Linker-CTFs im Hinblick auf die HER wurden Messungen in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode durchgeführt. Das gemessene Potential wurde nachträglich auf die RHE referenziert mittels eines experimentellen Faktors ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,248 \text{ V}$).^[182] Abbildung 29a zeigt die Polarisationskurven der unveröffentlichten Proben, welche mit steigendem Massenanteil an eingesetztem DCT zunehmend entfernt vom theoretischen Potential der HER bei 0 mV vs. RHE verschoben sind. Die geringste Überspannung mit 47 mV (Pt/C: 13 mV) sowie die höchste Massenaktivität bei - 50 mV vs. RHE mit 35 A g⁻¹ besitzt Ru/Th₁₇-CTF₆₀₀, welches zudem eine deutlich verbesserte Leistung im Vergleich zu Ru/CTF-1_600 zeigt (Tabelle 6).^[182] Ein stark mikroporöser Charakter, ein geringes Gesamtporenvolumen sowie eine geringe Beladung mit Ru-NP können wiederum, wie in Ru/DCT₃₃-CTF₆₀₀, Ru/DCT₆₇-CTF₆₀₀ und Ru/Th-CTF₆₀₀, die elektrochemische Aktivität deutlich senken.^[171,182]

Analog zu den gemessenen Überspannungen nimmt auch die Tafel-Steigung (Pt/C: 30 mV dec⁻¹) mit steigendem DCT-Anteil zu (Abbildung 29b), bei einer gleichzeitigen Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritts. Während bei Ru/DCT₁₇-CTF₆₀₀ und Ru/DCT₃₃-CTF₆₀₀ der Heyrovsky-Schritt (40 – 120 mV dec⁻¹, $\text{M-H}_{\text{ad}} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{M} + \text{H}_2$) geschwindigkeitsbestimmend ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei Ru/DCT₆₇-CTF₆₀₀ durch den Volmer-Schritt (> 120 mV dec⁻¹, $\text{M} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{M-H}_{\text{ad}}$) bestimmt.^[7,21] Zu beachten ist, dass im Fall einer sehr hohen Wasserstoffadsorption >> 60 % und einer hohen Tafel-Steigungen auch der Heyrovsky-Schritt geschwindigkeitsbestimmend sein kann.^[228,229]

Die aus den Tafel-Auftragungen bestimmten Austauschstromdichten liegen im Bereich von $\sim 1 \text{ mA cm}^{-1}$ und besitzen ebenfalls höhere Werte bei kleinerem DCT-Anteil.

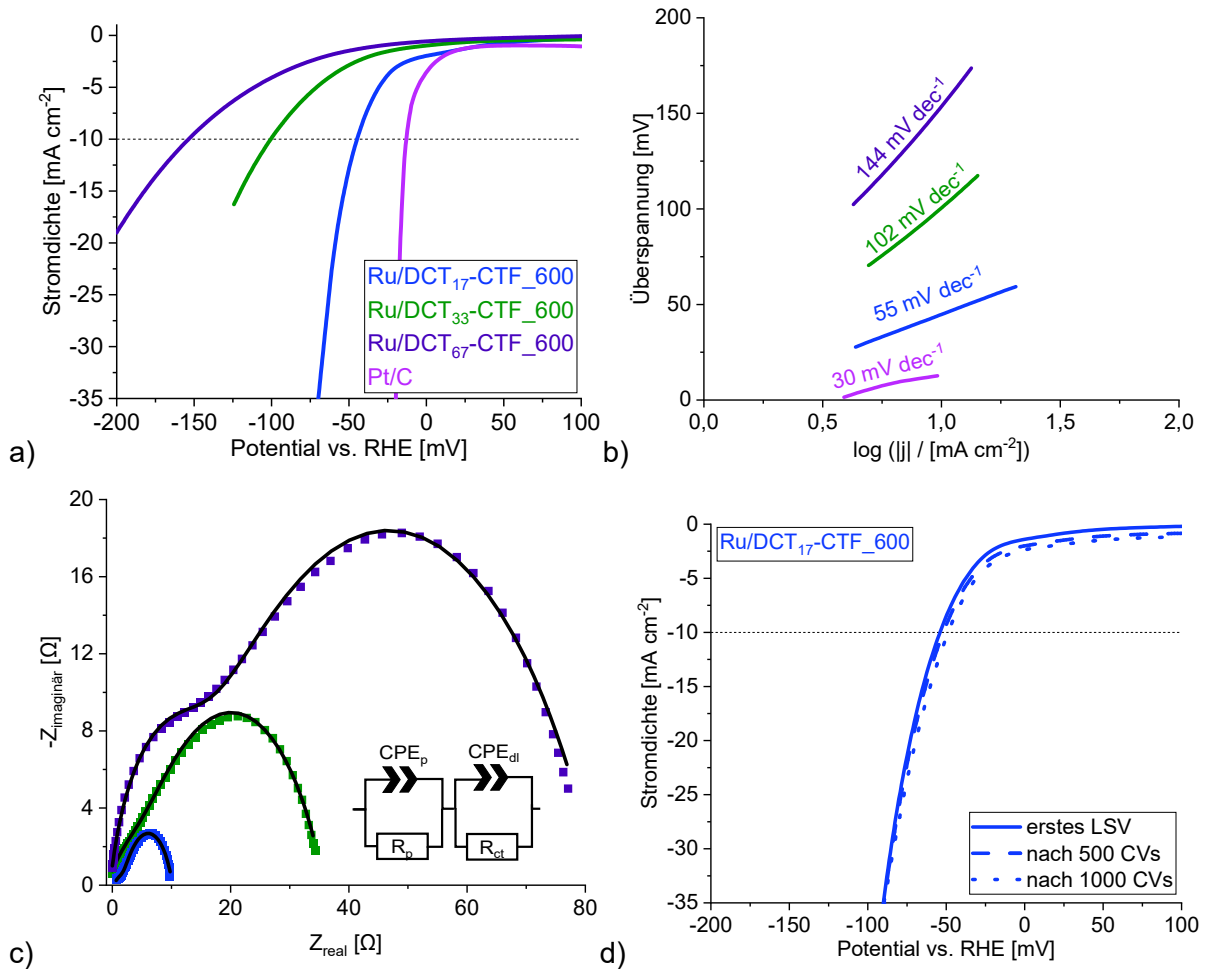


Abbildung 29: (a) Polarisationskurven, (b) Tafel-Auftragungen, (c) Nyquist-Auftragungen (aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie bei -100 mV vs. RHE ; schwarze Linie basierend auf der Anpassung eines simulierten Schaltplans an die gemessenen Daten mit Widerständen für die Elektrodenporosität R_p und den Ladungstransfer R_{ct} sowie mit Konstant-Phasen-Elemente für Kapazitäten durch die Elektrodenporosität CPE_p und die elektrochemische Doppelschicht CPE_{dl})^[229,230] der $Ru/DCT_x\text{-CTF}_{600}$ Komposite in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. (d) Polarisationskurven nach 500 und 1000 CVs von $Ru/DCT_{17}\text{-CTF}_{600}$.

Nyquist-Auftragungen aus den Ergebnissen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zeigen Verläufe, welche mit Bezug auf das Voigt-Modell, zur Beschreibung von Widerständen und kapazitiven Prozessen, unterschiedliche Ausprägungen haben (Abbildung 29c).^[181,229,230] Insbesondere $Ru/DCT_{67}\text{-CTF}_{600}$ zeigt zwei deutlich größere Kurven im gemessenen Frequenzbereich. Der Einfluss der Elektrodenporosität und der Ladungstrfers sind in diesem Fall mit vergleichsweise hohen elektrischen Widerständen verbunden. Kapazitive Effekte sind zudem deutlich schwächer ausgeprägt.

Ein exemplarischer Stabilitätstest mit 1000 CVs zeigt eine geringfügige Verbesserung der Überspannung im Fall von Ru/DCT₁₇-CTF₆₀₀ auf 41 mV (Abbildung 29d). TEM-Aufnahmen zeigen keine offensichtlichen morphologischen Veränderungen der Ru-NP nach dem Stabilitätstest (Abbildung 30a). Die durchschnittliche Partikelgröße liegt unverändert bei 2 ± 1 nm (Abbildung 30b).

Tabelle 6: *Ergebnisse der Ru/DCT_x-CTF₆₀₀ Komposite aus den elektrochemischen Untersuchungen hinsichtlich der HER in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.*

Material ^a	Über- spannung [mV]	Ru-Massen- aktivität [A g ⁻¹] ^b	Tafel- Steigung [mv dec ⁻¹]	Austausch- stromdichte [mA cm ⁻¹]	Ladungs- transfer- widerstand [Ω]
<i>Ru/CTF-1_600</i>	90	15	92	1,1	23,1
Ru/DCT ₁₇ -CTF ₆₀₀	47	35	47	1,1	7,4
Ru/DCT ₃₃ -CTF ₆₀₀	97	6	102	1,0	28,4
Ru/DCT ₆₇ -CTF ₆₀₀	155	5	144	0,8	69,4
<i>Ru/DCT-CTF₆₀₀</i>	356	< 1	159	< 0,1	826
Pt/C	13	(–)	30	(–)	(–)

^a In kursiver Schrift die publizierten Ergebnisse der Ru/CTF Komposite basierend auf 100 Gew.% DCB (Ru/CTF-1_600) bzw. DCT (Ru/Th-CTF₆₀₀).^[182] ^b Berechnet anhand des tatsächlichen Ru-Anteils und des gemessenen Stroms bei - 50 mV vs. RHE.

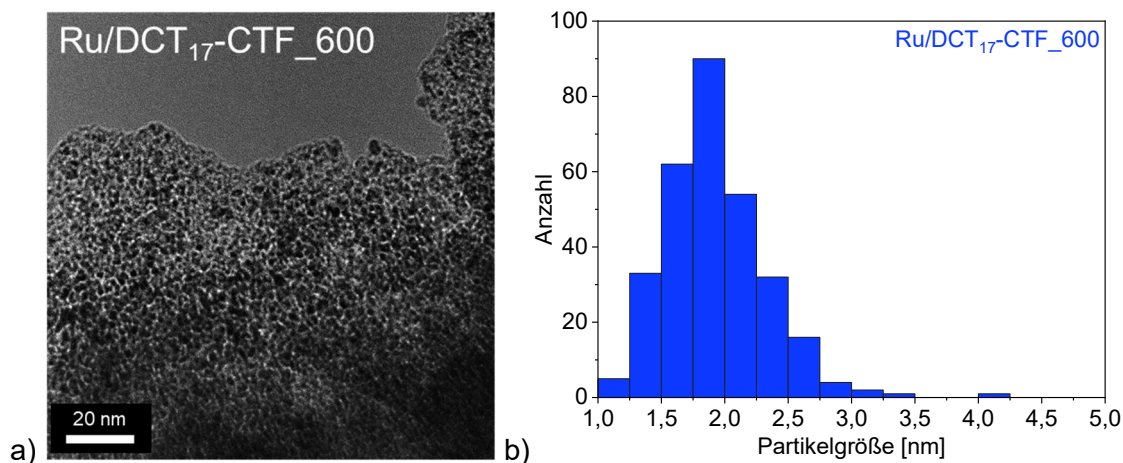


Abbildung 30: (a) TEM-Aufnahme und (b) Partikelgrößenverteilung von Ru/DCT₁₇-CTF₆₀₀ nach dem Stabilitätstest mit 1000 CVs in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.

4.3. Experimenteller Teil

4.3.1. Verwendete Chemikalien

Die in Kapitel 4 verwendeten Chemikalien mit der Angabe zum Hersteller und der Reinheit sind in der nachstehenden Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Chemikalienliste der in Kapitel 4 verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Hersteller	Reinheit
Acetonitril	VWR Chemicals	99,9 %
Aceton	VWR Chemicals	> 99,8 %
1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, [BMIm][NTf2]	AK Janiak ^a	-
DCP-CTF750	AK Janiak ^a	-
1,4-Dicarbonitrilbenzol	Sigma Aldrich	97 %
2,5-Dicarbonitrilthiophen	Sigma Aldrich	97 %
1 mol L ⁻¹ Kaliumhydroxid	VWR Chemicals	-
5 Gew.% Lösung Nafion™ 1100W	Sigma Aldrich	-
Palladium(II)acetylacetonat	abcr	99 %
Propylencarbonat	Carl Roth	99,7 %
37 Gew.% Salzsäure	VWR Chemicals	-
0,5 mol L ⁻¹ Schwefelsäure	VWR Chemicals	-
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich	> 99,9 %
Tetrairidiumdodecacarbonyl	Alfa Aesar	98 %
Trirutheniumdodecacarbonyl	Sigma Aldrich	99 %
Zinkchlorid	Acros Organics	98 %, wasserfrei

^a Herstellung und Charakterisierung sind in der zweiten Publikation beschrieben.^[181]

4.3.2. Geräte und Methoden

Der Metallgehalt in den hergestellten Kompositen wurden mittels Flammenatomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Dazu wurden genau abgewogene Mengen der Komposite (~ 3 mg) in 20 mL kochendem Königswasser aufgelöst. Die Lösungen wurden anschließend auf ein geringeres Volumen konzentriert, mit 20 mL konzentrierter Salzsäure aufgeköcht und erneut konzentriert. Die eingeeengten Lösungen wurden mit 20 mL halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, in ein 100 mL Messkolben überführt und auf 100 mL aufgefüllt mit ultrareinem Wasser. Die Elementaranalysen wurden an einem Vario MICRO Cube Analyzer der Firma Elementar durchgeführt. Die Pulverröntgendiffraktogramme wurden

mit einem D2 Phaser der Firma Bruker aufgenommen. Messungen wurden zwischen 5° und 100° 2θ mit einer Scandauer von 30 min unter Verwendung von Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$, 30 kV) durchgeführt. Zuvor wurden die Proben auf einem rotierenden Silizium-Probeträger aufgebracht. Die Kristallitgrößen L wurden mit der Scherrer-Gleichung gemäß Gl. 23 berechnet basierend auf einem Scherrer-Faktor K von 1, dem Braggwinkel θ und der Reflex-Halbwertsbreite B .

$$L = (K \cdot \lambda) / (B \cdot \cos(\theta)) \quad (23)$$

Die Stickstoffsorptionsmessungen wurden an dem Nova 4000e von Quantachrome durchgeführt. Proben wurden vor den Messungen bei 120°C für 5 h unter Vakuum ($\sim 10^{-3} \text{ mbar}$) entgast. Die erhaltenen Daten wurden mit der NovaWin 11.03 Software ausgewertet. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Oberflächen wurden basierend auf fünf Adsorptionspunkten in einem relativen Druckbereich P/P_0 von 0,05 bis 0,25 berechnet. Die Porengrößenverteilungen wurden mittels der nichtlokalen Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) bestimmt, basierend auf dem „N $_2$ bei 77 K auf Kohlenstoff, Schlitzporen“ Modell. Die erwarteten BET-Oberflächen S^{BET} (Gl. 24) und Gesamtporenvolumen V^{Total} (Gl. 25) wurden unter Berücksichtigung der realen Anteile an CTF im Komposit bestimmt.

$$S^{\text{BET}}(\text{M/CTF})_{\text{theo}} = (\text{wt\% CTF}/100) \cdot S^{\text{BET}}(\text{CTF}) \quad (24)$$

$$V^{\text{Total}}(\text{M/CTF})_{\text{theo}} = (\text{wt\% CTF}/100) \cdot V^{\text{Total}}(\text{CTF}) \quad (25)$$

Die immobilisierten M-NP wurden an dem FEI Tecnai G2 F20 Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) in Jülich mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV untersucht. Die Bilder der untersuchten Materialien wurden mit einem Gatan UltraScan 1000P Detektor und EDX-Spektren mit einem EDAX-Detektor aufgenommen.^[231] Die Proben wurden vorher auf einem 200 μm Kupfer-Grid aufgetragen, welches mit einem Kohlenstofffilm beschichtet ist. Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde an einem JOEL JSM-6510 Elektronenmikroskop durchgeführt mit einer LaB $_6$ Kathode (5 – 20 keV). Ein Xflash 410 Siliziumdrift-detektor von Bruker wurde für EDX-Messungen verwendet. Gold-Sputtering wurde bei schwefelhaltigen Proben aufgrund der Signalüberlagerung von S und Au nicht angewandt. Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden mit der TG 209 F3 Tarsus der Firma Netzsch unter Verwendung von synthetischer Luft aufgenommen mit einem Temperaturanstieg von 10 K min^{-1} .

Die elektrochemischen Messungen erfolgten mit dem Drei-Elektroden-Aufbau RRDE 3A der Firma ALS Japan und dem Interface 1010E Potentiostaten der Firma Gamry Instruments. Als Arbeitselektrode wurde eine rotierende Glaskohlenstoffelektrode verwendet, auf die der Elektrokatalysator mittels einer Suspension aufgetragen wurde. Für die Suspension wurden 2,5 mg des Elektrokatalysators gemeinsam mit 10 μL (Kapitel 4.1) bzw. 20 μL (Kapitel 4.2)

einer 5 Gew.% Nafion-Lösung in 0,5 mL Ethanol suspendiert. Anschließend wurden 10 μL der Suspension auf die Elektrode aufgetragen und getrocknet um eine Probenbeladung von 0.255 mg cm^{-2} zu erzielen. Als Gegenelektrode wurde ein $10 \times 10 \text{ mm}$ großes Platinblech und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode im sauren Elektrolyten bzw. eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) im alkalischen Elektrolyten eingesetzt. Messungen mit der Ag/AgCl-Elektrode in Kapitel 4.1 wurden auf ein theoretisches Referenzpotential normiert mit $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 210 \text{ mV}$ und in Kapitel 4.2 referenziert auf ein experimentell ermitteltes Referenzpotential mit $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 248 \text{ mV}$ (analog zu den Veröffentlichungen in den Kapiteln 3.2 und 3.3). Alle Messungen wurden wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Um die Bildung größerer Gasblasen auf der Elektrodenoberfläche sowie den Einfluss von limitierenden Massentransporteffekten zu unterbinden, wurde eine Rotation von 3600 U min^{-1} an die Arbeitselektrode angelegt. Polarisationskurven und Nyquist-Auftragungen wurden um den ohmschen Widerstand des Elektrolyten korrigiert. Die gemessenen elektrischen Ströme wurden auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode (0.196 cm^2) und die Massenaktivitäten auf die Menge an Metall im Komposit normiert. Tafel-Auftragungen wurden aus den Polarisationskurven abgeleitet und die Tafel-Steigung b sowie die Austauschstromdichte j_0 anhand der Tafel-Gleichung $\eta = b \cdot \log(j/j_0)$, mit der der Stromdichte j , berechnet. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde bei einem konstanten Potential von -100 mV vs. RHE in einem Frequenzbereich von 1 bis 100 kHz mit alternierendem Strom und einer Amplitude von 10 mV durchgeführt. Die ermittelten Daten wurden anschließend mit der nichtlinearen Methode der kleinsten Quadrate an einen Schaltplan, bestehend aus in Reihe geschalteter Elemente zur Beschreibung der Elektrodenporosität, des Ladungstransfers sowie der elektrochemischen Doppelschicht (Voigt-Modell), angepasst.^[181,229,230]

4.3.3. Präparativer Teil

4.3.3.1. Synthese der $\text{Ir}^{10}@\text{CTF750}^{\text{IL}}$ und $\text{Pd}^{25}@\text{CTF750}^{\text{PC}}$ Komposite

In Anlehnung an die zweite Veröffentlichung werden in einem Mikrowellengefäß $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (28,6 mg, 94 μmol) und 20 mg von DCP-CTF750 in 1,65 mL (2 g) PC in inerter Atmosphäre (Ar) für 1 h gerührt.^[181] Gleichmaßen werden $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (14,4 mg, 52 μmol) und 20 mg von DCP-CTF750 in 1,39 mL (2 g) $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ vermischt. Anschließend werden die Gemische in einer CEM Discover Mikrowelle auf 250°C mit 100 W Leistung dreimal für 10 min (Ir-NP) bzw. einmal für 20 min (Pd-NP) erhitzt. Die Produkte werden mit 4 mL Acetonitril gewaschen und mit 3500 U min^{-1} ($\sim 5500 \text{ xg}$) für 7 min zentrifugiert. Der Überstand wird abdekantiert. Dieser Vorgang wird drei weitere Male wiederholt. Das erhaltene Produkt wird anschließend unter Vakuum getrocknet und unter inerter Atmosphäre (Ar) aufbewahrt. Basierend auf dem post-

synthetisch bestimmten Metallgehalt von 10 Gew.% Ir und 25 Gew.% Pd werden die Proben als Ir¹⁰@CTF750^{IL} und Pd²⁵@CTF750^{PC} bezeichnet.

4.3.3.2. Synthese der Mixed-Linker-CTFs aus 2,5-Dicyanothiophen und 1,4-Dicyanobenzol

Zur Synthese der DCB_{100-x}DCT_x-CTFs werden ausgehend von insgesamt 300 mg Präkursor x = 17, 33 und 67 Gew.% an 2,5-Dicyanothiophen (DCT) mit „100-x“ Massenanteilen (83, 67 und 33 Gew.%) an 1,4-Dicyanobenzol (DCB) und 10 molaren Äquivalenten an ZnCl₂ in inerter Atmosphäre (Ar) vermischt (Tabelle 8). Das Gemisch wird in eine Quarzglas-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum verschlossen. Darauffolgend wird die Ampulle in einem Rohrofen zunächst auf 400°C für 40 h und anschließend auf 600°C für 20 h erhitzt mit einer Heizrate von 3 K min⁻¹. Nach dem Abkühlen wird die unter Druck stehende Ampulle vorsichtig geöffnet und der schwarze Feststoff gesammelt. Das erhaltene Produkt wird gemörser, für 5 d in 250 mL ultrareinem Wasser dispergiert und anschließend abfiltriert. Dieser Vorgang wird in 200 mL einer 2 mol L⁻¹ Salzsäure-Lösung für 1 d wiederholt. Das Produkt wird weiter mit 3x75 mL Wasser, 3x75 mL Tetrahydrofuran und 3x75 mL Aceton aufgereinigt. Die Proben werden abschließend unter Hochvakuum (< 10⁻⁶ mbar) für 16 h getrocknet und unter inerter Atmosphäre (Ar) gelagert. Die CTF werden entsprechend des theoretisch eingesetzten Massenanteils „x“ an DCT als DCT_x-CTF₆₀₀ abgekürzt.

Tabelle 8: Mengen an Monomeren und an ZnCl₂ für die DCB_{100-x}DCT_x-CTF Synthese.

Material	DCT [mg] ([Gew.%])	DCT [mmol]	DCB [mg] ([Gew.%])	DCB [mmol]	ZnCl ₂ (x10 mmol Präkursoren) [g]
DCT ₁₇ -CTF ₆₀₀	50 (17)	0,387	250 (83)	1,951	3,186
DCT ₃₃ -CTF ₆₀₀	100 (33)	0,774	200 (67)	1,561	3,182
DCT ₆₇ -CTF ₆₀₀	200 (67)	1,549	100 (33)	0,780	3,174

4.3.3.3. Synthese der Ru/DCT_x-CTF Komposite

In einem Mikrowellengefäß werden Ru₃(CO)₁₂ (21,1 mg, 33 µmol) und 20 mg DCT_x-CTF₆₀₀ in 1,65 mL (2 g) PC in inerter Atmosphäre (Ar) für 30 min dispergiert. Das Gemisch wird anschließend in einer CEM Discover Mikrowelle auf 220°C mit 200 W Leistung für 10 min erhitzt. Die erhaltenen Produkte werden anschließend mit 4 mL Acetonitril gewaschen und mit 3500 U min⁻¹ (~ 5500 xg) für 7 min zentrifugiert. Der Überstand wird darauffolgend abdekantiert. Dieser Vorgang wird zwei weitere Male wiederholt und das Produkt im Anschluss unter Vakuum (< 10⁻² mbar) über Nacht getrocknet.

5. Zusammenfassung

Das übergeordnete Ziel dieser Dissertation ist die Synthese und Charakterisierung von auf Kohlenstoff-Materialien stabilisierten M-NP für die Anwendung schwerpunktmäßig in der HER sowie in der ORR. Die M-NP wurden dazu aus metallhaltigen Präkursoren über Bottom-Up-Verfahren in verschiedenen Reaktionsmedien hergestellt und *in situ* auf porösen Trägermaterialien immobilisiert.

Die Entwicklung kosteneffizienter Materialien für die elektrokatalytische Wasserspaltung hat eine hohe wissenschaftliche und industrielle Relevanz.^[1,14,21,56] Zinnhaltige Materialien gelten als kostengünstig, werden aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit vielfach in elektrischen bzw. elektrochemischen Anwendungen eingesetzt und zeigen ebenfalls elektrokatalytische Aktivität im Hinblick auf die HER.^[56,232–234] Im Rahmen der ersten Veröffentlichung mit dem Titel „*Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction*“, zu finden in Kapitel 3.1, wurden daher Sn-NP untersucht, welche in Gegenwart von den NP-stabilisierenden ILs [BMIm][NTf₂], [BMIm][PF₆], [BMIm][BF₄] und [HO-EMIm][BF₄] durch chemische Reduktion mit NaBH₄ in KB Ruß eingebettet wurden.^[159] Zum Vergleich wurde eine weitere Probe im wässrigen Reaktionsmedium hergestellt und die Sn/KB Komposite anschließend hinsichtlich der HER erprobt. Die verwendeten ILs [BMIm][NTf₂], [BMIm][PF₆] und [BMIm][BF₄] wurden zuvor über Salzmetathesereaktionen hergestellt und charakterisiert. Die Salzmetathesen wurden dabei ausgehend von der IL [BMIm][Cl] durchgeführt, welche in einem ersten Schritt in einer Mikrowellenreaktion aus 1-Chlorbutan und N-Methylimidazol synthetisiert wurde. Die theoretische Menge an Sn in den Sn/KB Kompositen wurde über die Menge an eingesetztem SnCl₂ auf 50 Gew.% festgelegt. Der tatsächliche Sn-Gehalt wurde in der Studie post-synthetisch über TGA ermittelt und lag zwischen 36 und 46 Gew.%. Die größte Menge an Sn wurde hierbei in Sn/KB_H₂O festgestellt. Mittels PXRD und XPS konnte eine erfolgreiche Einbettung metallischer Sn(0)-Partikel nachgewiesen werden. Die berechneten Kristallitgrößen befanden sich zwischen 22 und 38 nm. Die TEM-Untersuchungen zeigten, je nach Probe, Sn-NP mit durchschnittlichen Größen von 50 bis 100 nm, welche umgeben waren von agglomerierten KB-Partikeln. Des Weiteren konnte durch Aufnahmen mit REM-EDX-Mapping eine annähernd gleichmäßige Verteilung von Sn auf der Oberfläche größerer KB-Agglomerate festgestellt werden. Stickstoffsorptionsmessungen zur Untersuchung der porösen Eigenschaften der Materialien deuteten auf den Erhalt der mesoporösen Struktur von dem zugrundeliegenden KB sowie auf reduzierte BET-Oberflächen von 276 bis 568 m² g⁻¹ und Porenvolumen von 0,38 bis 0,75 cm³ g⁻¹ hin.

Elektrochemische Untersuchungen hinsichtlich der HER in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ ergaben Überspannungen von 137 bis 319 mV (Pt/C: 46 mV) bei 10 mA cm⁻². Die geringste

Überspannung und somit die höchste Aktivität zeigte die Sn/KB Probe, welche in HCl/H₂O synthetisiert wurde. Die in IL hergestellten Proben zeigten höhere Überspannungen, welche im Gegensatz zu Sn/KB_H₂O nach einem Stabilitätstest mit 1500 CVs auf 166 – 278 mV gesunken waren. Innerhalb der in IL hergestellten Proben zeigte Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] die beste Leistung. Anschließende chronopotentiometrische Untersuchungen mit einer konstanten Stromdichte von 15 mA cm⁻² für 1 h zeigten stabile bis leicht steigende Überspannungen. Die Tafel-Analysen ergaben anfängliche Steigungen von 103 bis 154 mV dec⁻¹ und deuten darauf hin, dass die in hydrophilen ILs hergestellten Proben, d. h. Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] und Sn/KB_[BMIm][BF₄], aufgrund der geringeren Tafel-Steigungen stärkere Änderungen in der Stromdichte zeigten in Abhängigkeit vom angelegten Potential. Höhere Tafel-Steigungen von ~120 mV dec⁻¹, wie im Fall von Sn/KB_H₂O, Sn/KB_[BMIm][NTf₂] und Sn/KB_[BMIm][PF₆], haben, neben einer geringeren Sensitivität, zudem auf die elektrochemische Adsorption von Protonen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hingedeutet. Elektrochemische Impedanz-spektroskopie bei - 290 mV vs. RHE ergab, anhand der Datenanpassung an einen modellierten Schaltplan, Ladungstransferwiderstände von 3,0 bis 71,8 Ω. Die geringsten Widerstände wiesen hierbei Sn/KB_H₂O und Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] auf, einhergehend mit den geringeren Überspannungen. Die Untersuchungen ergaben, dass die in IL hergestellten Proben geringere Leistungen aufwiesen als die in Wasser hergestellte Probe. Dieses Phänomen ließ sich u. a. auf eine starke Wechselwirkung der ILs mit der Oberfläche der Sn- und/oder der KB-Partikel zurückführen. Auffallend war, dass die Sn/KB_[HO-EMIm][BF₄] Probe, welche in einer sehr hydrophilen IL hergestellt wurde, die beste Leistung innerhalb der in IL hergestellten Proben besaß. Die steigenden Aktivitäten, während der anfänglichen Stabilitätsteste mit 1500 CVs, ließen sich möglicherweise auf ein Freiwerden der Partikeloberfläche zurückführen.

Auf CTFs immobilisierte M-NP gelten als vielversprechende Kompositmaterialien und werden ebenfalls vor dem Hintergrund elektrokatalytischer Anwendungen erforscht.^[177,178,184,186,191,211] Davon ausgehend wurden im zweiten thematischen Schwerpunkt IrO_x- und Pd-NP auf dem DCP-CTF, welches auf dem Monomer/Präkursor 2,6-Dicarbonitrilpyridin (DCP) basiert, immobilisiert. Die Herstellung der M-NP erfolgte über die thermische Zersetzung der Präkursoren Ir₄(CO)₁₂ in PC und Pd(acac)₂ in [BMIm][NTf₂] durch Mikrowellenbestrahlung (Abbildung 31). Die Materialien wurden im Anschluss für die HER in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ sowie für die ORR in 1 mol L⁻¹ KOH erprobt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden im Rahmen der zweiten Veröffentlichung mit dem Titel „*Microwave-assisted synthesis of iridium oxide and palladium nanoparticles supported on a nitrogen-rich covalent triazine framework as superior electrocatalysts for the hydrogen evolution and oxygen reduction reaction*“, zu finden in Kapitel 3.2, präsentiert.^[181] Das als Trägermaterial dienende DCP-CTF wurde zuvor über eine ionothermale Synthese in ZnCl₂ hergestellt. Dazu wurde der mit ZnCl₂ vermischte

Präkursor DCP in einem ersten Schritt bei 400°C für 10 h und anschließend in einem zweiten Schritt für 10 h bei 600°C (führend zu DCP-CTF600) bzw. 750°C (führend zu DCP-CTF750) in einer Quarzglas-Ampulle erhitzt, wobei eine Trimerisierung der Nitril-Gruppen unter Bildung eines Triazin-Netzwerks stattfindet.

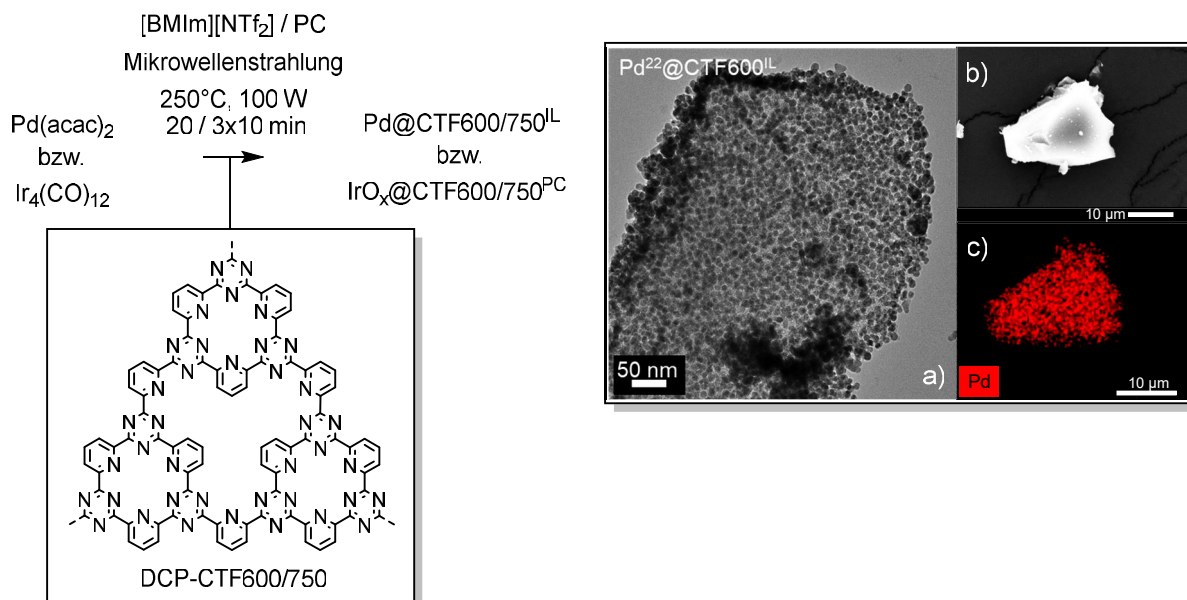


Abbildung 31: Mikrowellensynthese von Pd-NP in [BMIm][NTf₂] und IrO_x-NP in PC auf dem DCP-CTF (abgekürzt Pd@CTF600/750^{IL} bzw. IrO_x@CTF600/750^{PC}) sowie exemplarische Aufnahmen mit (a) TEM, (b) REM und (c) REM-EDX-Mapping (Palladium in Rot) von Pd²²@CTF600^{IL}, entnommen aus der zweiten Veröffentlichung.^[181]

Die Mengen an eingesetzten metallhaltigen Präkursoren zielten auf eine Beladung von 33 Gew.% Metall in den DCP-CTF600- sowie DCP-CTF750-haltigen Kompositen und zusätzlich auf 50 Gew.% in einer weiteren Probenreihe mit DCP-CTF750, um den Einfluss einer höheren Beladung mit M-NP zu untersuchen. Die tatsächliche Menge an Ir und Pd wurde post-synthetisch mittels AAS ermittelt und lagen im Fall der IrO_x-haltigen Komposite bei 10 – 20 Gew.% und in den Pd-haltigen Kompositen bei 22 – 41 Gew.%. Die geringeren tatsächlichen Beladungen waren auf eine unvollständige Umsetzung der Präkursoren bzw. auf eine unvollständige Verankerung von NP zurückzuführen. Mittels PXRD konnte eine reproduzierbare Bildung von kubisch-innenzentriertem Pd und amorphen IrO_x nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde bei den CTFs eine Exfoliation der aromatischen Schichten nach der Mikrowellensynthese beobachtet, welche wiederum die Verankerung der NP durch eine zugänglichere äußere Oberfläche verbessern konnte. Die sehr breiten Reflexe in den Pulverröntgendiffraktogrammen der Pd-haltigen Komposite deuteten zudem auf die Bildung kleiner Partikel hin, da die berechneten Kristallitgrößen zwischen 4 – 5 nm lagen. Exemplarische XPS Messungen von Pd²⁹@CTF750^{IL} und IrO_x¹⁴@CTF750^{PC} wiesen den

metallischen Zustand von Pd(0) bzw. die Bildung eines gemischtvalenten Oxidationszustands mit Ir(+IV) und Ir(+III) nach. Metallisches Ir(0) wurde nicht detektiert. TEM-Aufnahmen zeigten die Bildung von 2 nm großen IrO_x-NP sowie 11 – 13 nm großen Pd-NP auf exfolierten CTF-Schichten. Zudem konnte mittels REM-EDX-Mapping eine homogene Verteilung der M-NP auf den Oberflächen der CTFs beobachtet werden. N₂-Sorptionmessungen deuteten auf weitestgehend mikroporöse Materialien (< 2 nm) mit einem Anteil kleinerer Mesoporen (2 – 50 nm) hin. Die porösen Eigenschaften der CTFs blieben in den Kompositen erhalten, welche insgesamt kleinere N₂-Aufnahmen durch die nicht-porösen M-NP zeigten. Die berechneten BET-Oberflächen lagen zwischen 900 – 1353 m² g⁻¹ und das Porenvolumen bei 0,50 – 0,98 cm³ g⁻¹.

Untersuchungen im Hinblick auf die HER (Abbildung 32a) ergaben Überspannungen von 47 bis 368 mV in den IrO_x-haltigen Kompositen und von 135 bis 370 mV in den Pd-haltigen Kompositen (Pt/C: 46 mV). Hierbei zeigte sich, dass die IrO_x@DCP-CTF Proben sowie Komposite mit DCP-CTF750 generell bessere Leistungen aufgrund niedriger Überspannungen aufwiesen. Die höhere Aktivität von DCP-CTF750-haltigen Materialien war auf eine stärkere Karbonisation und eine stärkere einhergehende Graphitisierung des CTFs zurückzuführen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Menge an Ir bzw. Pd ebenfalls die Aktivität beeinflusst und die Ergebnisse einem Ausgleichsverhalten unterlagen, da eine höhere Beladung mit einer geringeren Porosität, größeren NP und dadurch weniger Aktivstellen einhergingen. Die gemessenen Tafel-Steigungen lagen im Bereich von 47 bis 166 mV dec⁻¹, wobei die IrO_x@DCP-CTF Komposite geringere Steigungen aufwiesen. Die Proben mit DCP-CTF600 als Trägermaterial zeigten höhere Steigungen. Ladungstransferwiderstände bei - 100 mV vs. RHE lagen zwischen 2,3 – 38,4 Ω und zeigten einen ähnlichen Trend wie die Überspannungen. Die Messungen hinsichtlich der ORR (Abbildung 32b) in 1 mol L⁻¹ KOH zeigten die hervorragende Leistung der DCP-CTF750-haltigen Materialien mit hohen Halb-Wellen-Potentialen von 810 bis 872 mV (Pt/C: 884 mV) sowie großen Grenzstromdichten von 3,1 bis 4,1 mA cm⁻². Ähnlich zu den Ergebnissen der HER-Untersuchung wurde auch hier festgestellt, dass eine zu hohe Beladung mit M-NP die Leistung des Elektrokatalysators reduzieren kann. Pd²⁹@CTF750^{IL} zeigt innerhalb der untersuchten Proben die beste Leistung. Auffallend war die bereits hohe elektrokatalytische Leistung des reinen DCP-CTF750, welches ein Halb-Wellen-Potential von 800 mV besaß. Untersuchungen hinsichtlich der Stabilität mit 1000 CVs zeigten lediglich geringfügige Zunahmen in den Partikelgrößen bei nahezu unveränderten Aktivitäten hinsichtlich der HER und der ORR. Dies bezüglich konnte ebenfalls eine hohe elektrochemische Stabilität der Komposite nachgewiesen werden.

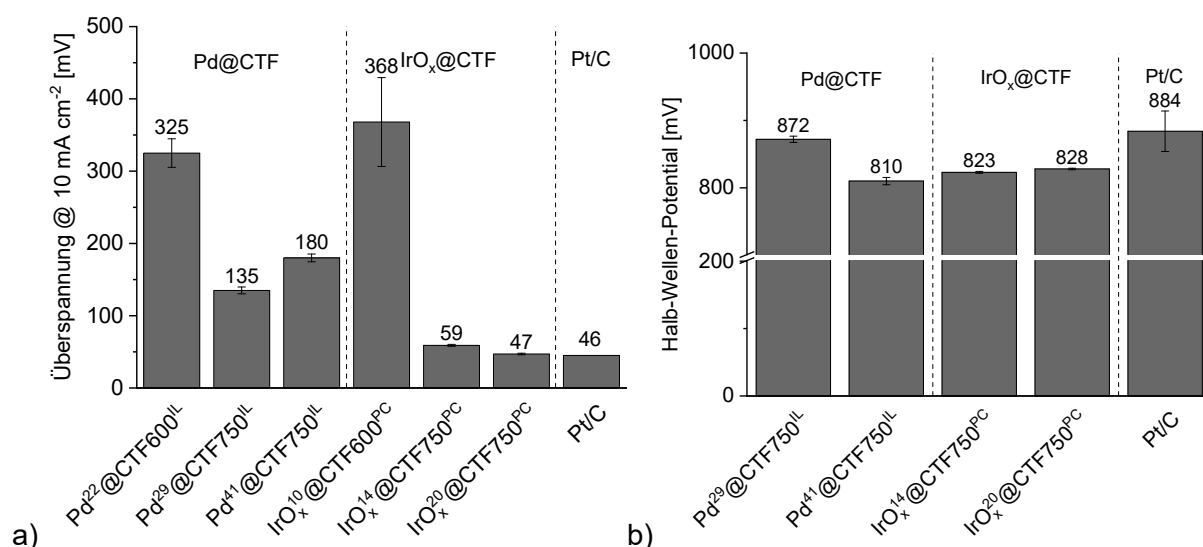


Abbildung 32: (a) HER-Überspannung bei 10 mA cm⁻² in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ und (b) ORR-Halb-Wellen-Potentiale in 1 mol L⁻¹ KOH der auf DCP-CTF immobilisierten Pd und IrO_x-NP. Abbildungen beruhend auf den Ergebnissen der zweiten Veröffentlichung.^[181]

Ebenfalls wurden analog zu dieser Studie Ir-NP in [BMIm][NTf₂] (führend zu Ir¹⁰@CTF750^{IL}) bzw. Pd-NP in PC (führend zu Pd²⁴@CTF750^{PC}) auf dem DCP-CTF750 immobilisiert und charakterisiert. Die Ergebnisse wurden nicht zur Veröffentlichung eingereicht und sind im unveröffentlichten Teil (zu finden in Kapitel 4.1) präsentiert. Die Komposite zeigten teilweise Unterschiede in den chemischen und elektrokatalytischen Eigenschaften im Vergleich zu den anderen Probenreihen in der zweiten Veröffentlichung. Mittels PXRD wurde im Fall von Ir¹⁰@CTF750^{IL} ein metallischer Ir(0) Zustand nachgewiesen, der auf den Einfluss der vor Oxidation schützenden IL zurückzuführen war. TEM-Aufnahmen zeigten wiederum kleinere Partikel bei Pd²⁴@CTF750^{PC} im Vergleich zur zweiten Veröffentlichung mit einer durchschnittlichen Größe von 7 nm. Die Komposite besaßen zudem größere BET-Oberflächen und Porenvolumen aufgrund einer etwas geringen Beladung mit nicht-porösen M-NP.

Elektrochemische Messungen bezogen auf die HER ergaben im Vergleich zu den Materialien in der zweiten Veröffentlichung für Pd²⁴@CTF750^{PC} eine deutlich verbesserte Überspannung mit 74 mV und für Ir¹⁰@CTF750^{IL} eine gestiegene Überspannung mit 77 mV. Auch die Tafel-Steigung von Pd²⁴@CTF750^{PC} war mit 42 mV dec⁻¹ deutlich niedriger. Hinsichtlich der ORR wurden keine Verbesserungen beobachtet. Es konnte festgestellt werden, dass die Wahl des Reaktionsmediums die Materialeigenschaften und die elektrokatalytische Leistung maßgeblich beeinflusst, wobei die in PC hergestellten Materialien eine bessere Leistung besaßen.

Heteroatome in kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien bilden wichtige Komponenten, welche als Verankerungspunkte für NP sowie als katalytische Zentren wirken.^[21,128] In diesem Zusammenhang konnten ebenfalls einige Studien zu dotierten Trägermaterialien einen positiven Effekt von Schwefel auf die elektrokatalytische Aktivität von Ru beobachten.^[215,235–237] Im letzten Forschungsschwerpunkt wurde daher erstmalig der Einfluss von verschiedenen Thiophen-Einheiten in CTFs auf die Eigenschaften als Trägermaterialien für Ru-NP untersucht. Die Ergebnisse in diesem Forschungsschwerpunkt wurden im Rahmen der dritten Arbeit „*Ruthenium nanoparticles on covalent triazine frameworks incorporating thiophene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction*“, siehe Kapitel 3.3, veröffentlicht.^[182] Die Ru-NP wurden hierbei über eine Mikrowellenreaktion bei 220°C unter Zersetzung des Präkursors $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in PC auf verschiedenen thiophenhaltigen CTFs verankert (Abbildung 33).

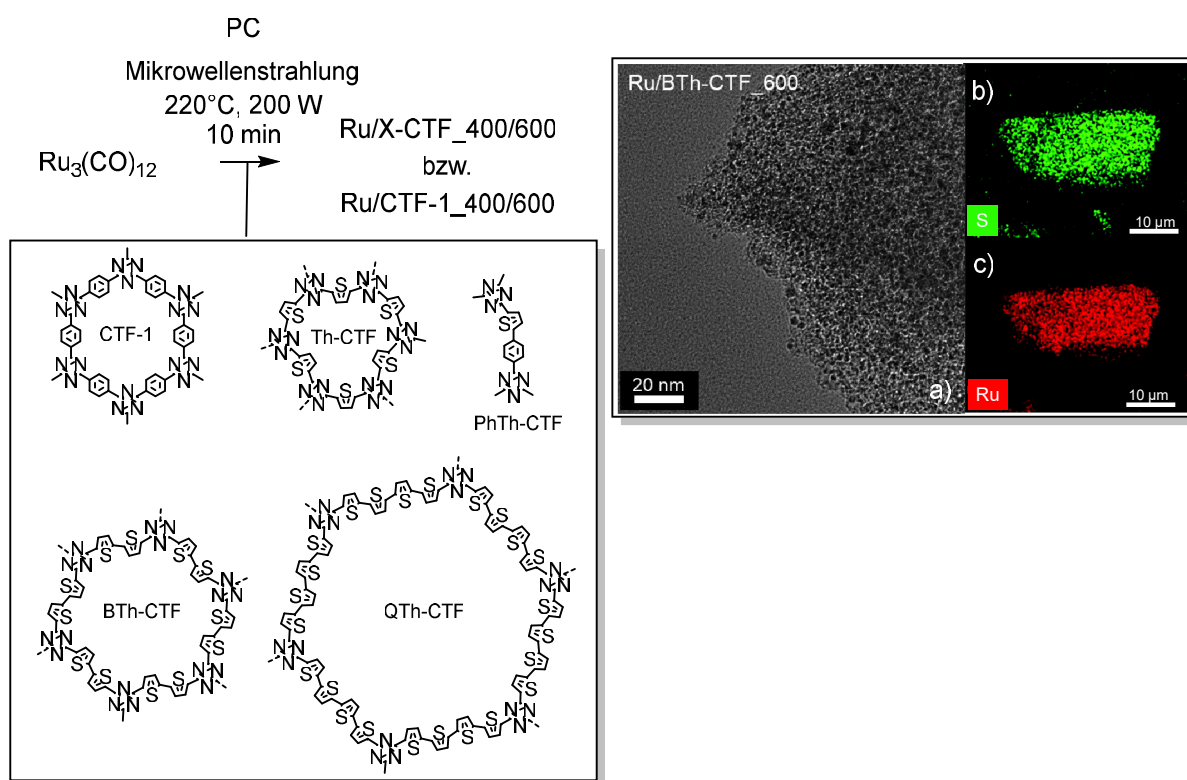


Abbildung 33: Mikrowellensynthese von Ru-NP auf thiophenhaltigen CTFs (abgekürzt: X-CTF mit $X = \text{Th}, \text{PhTh}, \text{BTh}, \text{QTh}$) sowie auf dem mit Phenyl-Einheiten verbrückten CTF-1 in PC. Exemplarische Aufnahmen mit (a) TEM und (b,c) REM-EDX-Mapping (Schwefel in Grün, Ruthenium in Rot) von Ru/BTh-CTF_600 entnommen aus der dritten Veröffentlichung.^[182]

Die mitunter neuartigen CTFs basierten auf den Monomeren Thiophen-2,5-dicarbonitril (führend zu Th-CTF), 5-(4-Cyanophenyl)-2-thiophencarbonitril (führend zu PhTh-CTF), Bithiophen-2,2'-dicarbonitril (führend zu BTh-CTF) und Quarterthiophen-5,5'''-dicarbonitril (führend zu QTh-CTF), welche in ionothermalen Synthesen in ZnCl_2 bei Temperaturen von

400°C für 40 h („_400“) und in einer weiteren Probenreihe zusätzlich für 20 h bei 600°C („_600“) vernetzt wurden. Die drei letzteren Präkursoren wurden zuvor über literaturbekannte Routen synthetisiert und charakterisiert. Das auf dem 1,4-Dicarbonitrilbenzol beruhende CTF-1 wurde als Vergleichsmaterial genutzt. Unter den untersuchten, ionothermal hergestellten CTFs war lediglich die Synthese von Th-CTF und CTF-1 bekannt.^[193]

Üblich für ionothermal hergestellte CTFs wiesen alle CTFs amorphe Eigenschaften auf. CHNS-Analyse bestätigte die erfolgreiche Einbindung von unterschiedlichen Mengen an Stickstoff und Schwefel in allen Proben. Hierbei konnte herausgefunden werden, dass insb. die CTF_400 Proben einen hohen Schwefel-Gehalt von 2,51 bis 22,50 Gew.% besaßen, welcher im Fall der CTF_600 Proben mit 0,77 – 5,79 Gew.% deutlich abnahm. Der relative Anteil an Stickstoff blieb trotz einer Erhöhung der Reaktionstemperatur weitestgehend unverändert oder nahm sogar zu. Dies deutete daraufhin, dass vor allem die Thiophen-Einheiten eine geringere thermische Stabilität im Vergleich zu den Triazin-Einheiten besaßen. Insgesamt lag der Stickstoff-Gehalt in den Proben zwischen 1,08 – 18,36 Gew.% und war im wesentlichen von dem eingesetzten Monomer bestimmt. Die PhTh-CTF Proben bildeten eine Ausnahme und besaßen nur sehr geringe Anteile beider Heteroatome. Die Ergebnisse der N₂-Sorptionmessungen wiesen auf einen mikro- bis mesoporösen Charakter in allen CTFs hin, welcher mit steigender Anzahl an Bausteinen in der verbrückenden Einheit zunehmend mesoporöser wurde. Auffallend war hierbei der stark ausgeprägte mesoporöse Charakter des asymmetrischen PhTh-CTF_600. Die theoretische Beladung mit Ru-NP sollte bezogen auf die Menge an eingesetztem Ru₃(CO)₁₂ 33 Gew.% in den Ru/CTF Kompositen betragen. Die tatsächlichen Ru-Anteile in den Kompositen wurden post-synthetisch mit AAS bestimmt und lagen abhängig vom CTF zwischen 21 – 33 Gew.%. Die PXRD- und die XPS-Ergebnisse zeigten das Vorhandensein von metallischem Ru(0) in der hexagonal dichtesten Kugelpackung sowie eine Exfoliation der CTF-Schichten. Zudem wurde mittels XPS das Vorhandensein verschiedener Stickstoff- und Schwefel-Spezies festgestellt, wobei im letzteren Fall die Thiophen-Form größtenteils überwog. Die Aufnahmen von TEM und REM-EDX-Mapping bestätigten die homogene Verteilung von 2 – 4 nm großen Ru-NP auf den scherbenartigen CTF-Partikeln sowie auf den exfolierten CTF-Schichten. Die N₂-Sorptionmessungen zeigten die für die CTFs zugrundeliegenden spezifischen Isothermen mit dem entsprechenden mikro- bzw. mesoporösen Charakter und teilweise geringerer N₂-Aufnahme aufgrund von blockierten Poren durch Ru-NP oder Resten von PC.

Untersuchungen hinsichtlich der HER (Abbildung 34a) in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ ergaben geringe Überspannungen von 32 bis 427 mV (Pt/C: 9 mV). Die Tafel-Steigungen befanden sich zwischen 54 – 218 mV dec⁻¹ und deuteten bei den Ru/CTF_600 Proben auf die elektrochemische Wasserstoffdesorption als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sowie auf die elektrochemische Wasserstoffadsorption im Fall der Ru/CTF_400 Komposite. Die mittels

EIS bestimmten Ladungstransferwiderstände bei - 100 mV vs. RHE lagen zwischen 5 – 826 Ω bei den Ru/CTF_600 Proben und betrugen bei den Ru/CTF_400 Proben > 1000 Ω . Ähnlich zu den Ergebnissen vorangegangener Veröffentlichungen zeigten auch hier Komposite mit CTFs, die bei höherer Temperatur hergestellt wurden, allgemein bessere Leistungen aufgrund der stärkeren Graphitisierung.^[181,191] Zudem konnten bei Kompositen mit CTFs, welche mehrere strukturellen Bausteine in den verbrückenden Einheiten besaßen, allgemein höhere Leistungen erzielt werden als bei Kompositen mit CTF-1 oder Th-CTF. Dieses Verhalten war auch in 1 mol L⁻¹ KOH zu beobachten, wobei die Überspannungen der Ru/CTF_600 Proben deutlich geringer und somit besser waren mit nur 3 mV (Pt/C: 26 mV) im Vergleich zu den Messungen im sauren Elektrolyten (Abbildung 34b). Die Ru/CTF_400 Proben zeigten hingegen deutlich höhere Überspannungen und Tafel-Steigungen. Die Ladungstransferwiderstände bei - 20 mV vs. RHE begannen ab 5 Ω . Stabilitätsteste von den besten Proben in beiden Elektrolyten zeigten nahezu unveränderte Partikelgrößen und nur geringfügige Anstiege in den Überspannungen nach 2000 CVs. Beides bestätigte die hohe elektrochemische Stabilität der thiophenhaltigen Komposite.

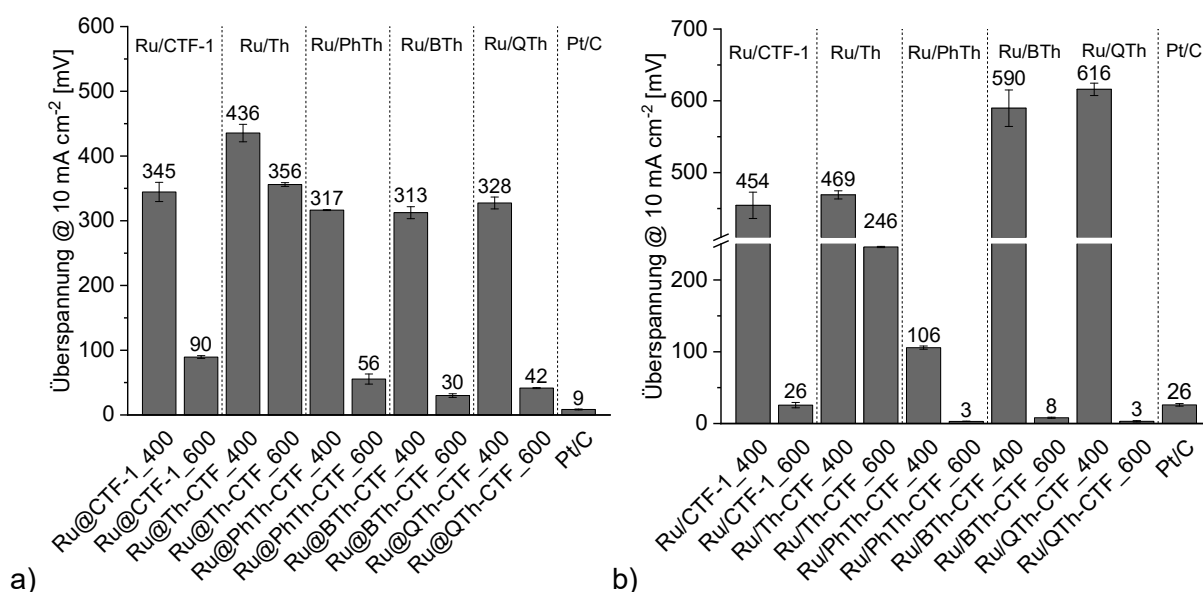


Abbildung 34: (a) HER-Überspannung bei 10 mA cm⁻² in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ und (b) in 1 mol L⁻¹ KOH der auf thiophenhaltigen CTFs und auf CTF-1 immobilisierten Ru-NP. Abbildung basierend auf den Ergebnissen der dritten Veröffentlichung.^[182]

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die strukturellen sowie chemischen Eigenschaften der thiophenhaltigen Komposite, wie u. a. die elementare Zusammensetzung, die Größe der Ru-NP, die Oberfläche und die Porosität, maßgeblich von der Wahl des zugrundeliegenden Monomers des CTFs und der Synthesebedingungen bestimmt waren. Die Parameter innerhalb der CTFs und innerhalb der Komposite änderten sich hierbei gleichzeitig und weitestgehenden unabhängig. Des Weiteren ergab der Vergleich der Ru/CTF Komposite,

dass nicht ein einzelner Parameter die elektrochemische Aktivität steuert, sondern das Zusammenspiel vieler Parameter.

Ebenfalls wurde, neben den aus einem Dintril-Präkursor bestehenden, thiophenhaltigen CTFs, der Einfluss verschiedener Anteile an DCT und DCB in Mixed-Linker-CTFs untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden nicht zur Veröffentlichung eingereicht und sind in Kapitel 4.2 präsentiert. Zur Herstellung der Mixed-Linker-CTFs wurden 17 (führend zu DCT₁₇-CTF_600), 33 (führend zu DCT₃₃-CTF_600) und 67 Gew.% (führend zu DCT₆₇-CTF_600) des Monomers DCT mit DCB (83, 57 und 33 Gew.%) vermischt und zunächst bei 400°C für 40 h und anschließend für 20 h bei 600°C in ZnCl₂ umgesetzt. CHNS-Analysen ergaben Stickstoff-Anteile von 7,98 bis 12,48 Gew.% sowie geringe Schwefel-Anteile von 1,45 bis 2,13 Gew.% in den Mixed-Linker-CTFs, wobei mit zunehmendem DCT-Anteil die Ausbeuten an Schwefel insgesamt sanken und an Stickstoff stiegen. N₂-Sorptionmessungen zeigten mikroporöse bis mesoporöse Eigenschaften in den Materialien, welche mit steigendem Anteil an DCT zunehmend mikroporöser wurden. Anschließend wurden die Mixed-Linker-CTFs mit Ru-NP in einer Mikrowellenreaktion beladen. Hierbei wurden auf den exfolierten CTF-Schichten homogenverteilte Ru-NP in der hexagonal-dichtesten Packung erhalten mit Partikelgrößen von 2 nm.

Überspannungen und Tafel-Steigungen hinsichtlich der HER in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ lagen zwischen 47 und 155 mV bzw. 55 und 144 mV dec⁻¹ und stiegen mit wachsendem DCT-Anteil an. Entsprechend wechselte auch der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt von der elektrochemischen Wasserstoffdesorption zur Wasserstoffadsorption. Ebenfalls nahmen die Massenaktivitäten bei -50 mV vs. RHE ab von 35 auf 5 A g_{Ru}⁻¹ und die mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie ermittelten Widerstände für den Ladungstransfer zu. Unter den aus einem Dinitril-Präkursor bestehenden Proben sowie den Kompositen mit Mixed-Linker-CTFs zeigte Ru/DCT₁₇-CTF_600 die höchste Leistung. Demnach konnte eine Verbesserung der katalytischen Aktivität durch eine geringe Menge an Thiophen erzielt werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Anteil an DCT in den Mixed-Linker-CTFs die Aktivität der Komposite deutlich sank, u. a. aufgrund des wachsenden mikroporösen Charakters, des geringeren Gesamtporenvolumens und der geringeren Beladung mit Ru-NP

6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Zeng, Y. Li, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 14942–14962. DOI: 10.1039/C5TA02974K
- [2] M. Pumera, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 668–674. DOI: 10.1039/C0EE00295J
- [3] A. M. Oliveira, R. R. Beswick, Y. Yan, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2021**, 33, 100701. DOI: 10.1016/j.coche.2021.100701
- [4] S. S. Kumar, H. Lim, *Energy Rep.* **2022**, 8, 13793–13813. DOI: 10.1016/j.egyr.2022.10.127
- [5] S. Chu, A. Majumdar, *Nature* **2012**, 488, 294–303. DOI: 10.1038/nature11475
- [6] R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, 3, 209–222. DOI: 10.1002/cssc.200900183
- [7] Z. Chen, X. Duan, W. Wei, S. Wang, B. J. Ni, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 14971–15005. DOI: 10.1039/C9TA03220G
- [8] N. Dubouis, A. Grimaud, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 9165–9181. DOI: 10.1039/C9SC03831K
- [9] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, 67, 597–611. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.044
- [10] D. L. Greene, C. Liu, *Energy Policy* **2015**, 85, 126–137. DOI: 10.1016/j.enpol.2015.05.017
- [11] N. Chouhan, R.-S. Liu, in *Electrochemical technologies for energy storage and conversion, Vol. 2* (Hrsg.: R.-S. Liu, L. Zhang, X. Sun, H. Liu, J. Zhang), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2011**, S. 1–43. DOI: 10.1002/9783527639496
- [12] S. E. Hosseini, *Int. J. Green Energy* **2023**, 1–17. DOI: 10.1080/15435075.2023.2244050
- [13] S. Wang, A. Lu, C. J. Zhong, *Nano Converg.* **2021**, 8, 1–23. DOI: 10.1186/s40580-021-00254-x
- [14] J. Wang, F. Xu, H. Jin, Y. Chen, Y. Wang, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605838. DOI: 10.1002/adma.201605838
- [15] J. A. Okolie, B. R. Patra, A. Mukherjee, S. Nanda, A. K. Dalai, J. A. Kozinski, *Int. J. of Hydrog. Energy* **2021**, 46, 8885–8905. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.014
- [16] P. E. V. de Miranda in *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation* (Hrsg.: P. E. V. de Miranda), Academic Press, London, **2018**, S. 1–38. DOI: 10.1016/B978-0-12-814251-6.00001-0
- [17] R. Ramachandran, R. K. Menon, *Int. J. of Hydrog. Energy* **1998**, 23, 593–598. DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00112-2
- [18] S. Sharma, S. K. Ghoshal, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 43, 1151–1158. DOI: 10.1016/j.rser.2014.11.093
- [19] B. Zhang, S. X. Zhang, R. Yao, Y. H. Wu, J. S. Qiu, *J. Electron. Sci. Technol.* **2021**, 19, 100080. DOI: 10.1016/j.jnlest.2021.100080
- [20] C. Wei, R. R. Rao, J. Peng, B. Huang, I. E. Stephens, M. Risch, J. X. Zhichuan, Y. Shao-Horn, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1806296. DOI: 10.1002/adma.201806296
- [21] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee, K.-Y. Wong, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 851–918. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00248
- [22] C. Ding, F. Dong, Z. Tang, *ChemistrySelect* **2020**, 5, 13318–13340. DOI: 10.1002/slct.202003365
- [23] J. Bai, D. Liu, J. Yang, Y. Chen, *ChemSusChem* **2019**, 12, 2117–2132. DOI: 10.1002/cssc.201803063
- [24] K. Ke, G. Wang, D. Cao, G. Wang, *Top. Curr. Chem.* **2018**, 376, 42. DOI: 10.1007/s41061-018-0219-y
- [25] M. Carvela, A. Raschitor, M. A. Rodrigo, J. Lobato, *Catalysts* **2020**, 10, 1263. DOI: 10.3390/catal10111263
- [26] I. Moussallem, J. Jörisen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, 38, 1177–1194. DOI: 10.1007/s10800-008-9556-9
- [27] S. Motupally, D. T. Mah, F. J. Freire, J. W. Weidner, *Electrochem. Soc. Interface* **1998**, 7, 32. DOI: 10.1149/2.F07983IF
- [28] X. Guo, H. Du, F. Qu, J. Li, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 3531–3543. DOI: 10.1039/C8TA11201K

- [29] C. Chen, Z. Zhang, G. Li, L. Li, Z. Lin, *Energy Fuels* **2021**, *35*, 7485–7510. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c00448
- [30] F. Liang, K. Zhang, L. Zhang, Y. Zhang, Y. Lei, X. Sun, *Small* **2021**, *17*, 2100323. DOI: 10.1002/smll.202100323
- [31] O. Simoska, Y. S. Lee, S. D. Minter in *Comprehensive Inorganic Chemistry III, Vol. 3* (Hrsg.: J. Reedijk, K. R. Poepelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2023**, S. 456–491. DOI: 10.1016/B978-0-12-823144-9.00057-1
- [32] P. Banoth, C. Kandula, P. Kollu in *Noble Metal-Free Electrocatalysts: New Trends in Electrocatalysts for Energy Applications, Vol. 2* (Hrsg.: R. K. Gupta), American Chemical Society, Washington, **2022**, S. 1–37. DOI: 10.1021/bk-2022-1432.ch001
- [33] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie*, 1. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, **2020**. DOI: 10.1007/978-3-658-32421-6
- [34] J. E. Mueller, D. Fantauzzi, T. Jacob in *Electrocatalysis: Theoretical Foundations and Model Experiments, Vol. 14* (Hrsg.: R. C. Alkire, D. M. Kolb, J. Lipkowski), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2013**, S. 1–74. DOI: 10.1002/9783527680436
- [35] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2011**. DOI: 10.1515/9783110225679
- [36] C. E. Mortimer, U. Muller, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, 13. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2019**. DOI: 10.1055/b-006-163279
- [37] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*, 3. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, **2016**. DOI: 10.1007/978-3-658-14935-2
- [38] A. J. Appleby in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 7* (Hrsg.: B. E. Conway, J. O., Bockris, E. Yeager, S. U. M., Khan, R. E. White), Springer, Boston, **1984**, S. 173–239. DOI: 10.1007/978-1-4613-3584-9_4
- [39] P. Banoth, C. Kandula, P. Kollu in *Noble Metal-Free Electrocatalysts: New Trends in Electrocatalysts for Energy Applications, Vol. 2* (Hrsg.: R. K. Gupta), American Chemical Society, Washington, **2022**, S. 1–37. DOI: 10.1021/bk-2022-1432.ch001b
- [40] W. Feng, W. Pang, Y. Xu, A. Guo, X. Gao, X. Qiu, W. Chen, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 31–54. DOI: 10.1002/celec.201901623
- [41] Y. Yang, Y. Yu, J. Li, Q. Chen, Y. Du, P. Rao, R. Li, C. Jia, Z. Kang, Y. Shen, X. Tian, *Nano-Micro Lett.* **2021**, *13*, 1–20. DOI: 10.1007/s40820-021-00679-3
- [42] H. Andrews, S. Phongikaroon, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, E412. DOI: 10.1149/2.0041810jes
- [43] S. Anantharaj, R. E. Sivasankara, S. Kuppan, K. Kannimuthu, M. Soumyaranjan, K. Subrata, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8069–8097. DOI: 10.1021/acscatal.6b02479
- [44] S. Niu, S. Li, Y. Du, X. Han, P. Xu, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1083–1087. DOI: 10.1021/acsenergylett.0c00321
- [45] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2060–2086. DOI: 10.1039/C4CS00470A
- [46] D. Linden, T. Reddy, *Handbook of Batteries*, 3. Aufl., McGraw-Hill Education, New York City, **2001**.
- [47] G. Inzelt in *Handbook of Reference Electrodes* (Hrsg.: G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz), Springer, Berlin, **2013**, S. 331–332. DOI: 10.1007/978-3-642-36188-3
- [48] J. Gretz, W. Korf, R. Lyons, *Int. J. Hydrogen Energy* **1991**, *16*, 691–693. DOI: 10.1016/0360-3199(91)90193-M
- [49] Y. Chen, H. Zuo, *Ironmak. Steelmak.* **2021**, *48*, 749–768. DOI: 10.1080/03019233.2021.1909992
- [50] M. Oles, W. Lueke, R. Kleinschmidt, K. Bueker, H. J. Weddige, P. Schmoele, R. Achatz, *ChemBioEng Rev.* **2018**, *5*, 285–293. DOI: 10.1002/cben.201800012
- [51] J. Wei, M. Zhou, A. Long, Y. Xue, H. Liao, C. Wei, Z. J. Xu, *Nano-micro Lett.* **2018**, *10*, 1–15. DOI: 10.1007/s40820-018-0229-x
- [52] R. Y. Shao, L. W. Chen, Q. Q. Yan, W. J. Zeng, P. Yin, H. W. Liang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 4284–4289. DOI: 10.1021/acsaem.1c00308

- [53] X. Chen, X. T. Wang, J. B. Le, S. M. Li, X. Wang, Y. J. Zhang, P. Radjenovic, Y. Zhao, Y. H. Wang, X. M. Lin, J. C. Dong, J. F. Li, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 5289. DOI: 10.1038/s41467-023-41030-1
- [54] L. N. Zhang, R. Li, H. Y. Zang, H. Q. Tan, Z. H. Kang, Y. H. Wang, Y. G. Li, *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 6191–6210. DOI: 10.1039/D1EE02798K
- [55] D. Woitassek, T. Strothmann, H. Biller, S. Lerch, H. Schmitz, Y. Song, S. Roitsch, T. Strassner, C. Janiak, *Molecules* **2023**, *28*, 405. DOI: 10.3390/molecules28010405
- [56] S. S. Shinde, A. Sami, D. H. Kim, J. H. Lee, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 15716–15719. DOI: 10.1039/C5CC05644F
- [57] N. Thiagarajan, N. A. Joseph, M. Gopinathan in *Nanostructured Materials for Energy Related Applications* (Hrsg.: S. Rajendran, M. Naushad, S. Balakumar), Springer, Cham, **2019**, S. 73–120. DOI: 10.1007/978-3-030-04500-5_4
- [58] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, *2*, 518–538. DOI: 10.1007/s41918-019-00052-4
- [59] Z. Tan, H. Li, Q. Feng, L. Jiang, H. Pan, Z. Huang, Q. Zhou, H. Zhou, S. Ma, Y. Kuang, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 1607–1615. DOI: 10.1039/C8TA09589B
- [60] P. Lang, N. Yuan, Q. Jiang, Y. Zhang, J. Tang, *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1900984. DOI: 10.1002/ente.201900984
- [61] S. Das, S. Ghosh, T. Kuila, N. C. Murmu, A. Kundu, *Biomass* **2022**, *2*, 155–177. DOI: 10.3390/biomass2030010
- [62] Z. Zhao, P. K. Shen in *Electrochemical Oxygen Reduction: Fundamental and Applications* (Hrsg.: P. K. Shen), Springer, Singapore, **2021**, 11–27. DOI: 10.1007/978-981-33-6077-8_2
- [63] S. Patowary, R. Chetry, C. Goswami, B. Chutia, P. Bharali, *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202101472. DOI: 10.1002/cctc.202101472
- [64] C. Wan, X. Duan, Y. Huang, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903815. DOI: 10.1002/aenm.201903815
- [65] D. Woitassek, S. Lerch, W. Jiang, M. Shviro, S. Roitsch, T. Strassner, C. Janiak, *Molecules* **2022**, *27*, 1018. DOI: 10.3390/molecules27031018
- [66] D. Wu, X. Shen, Y. Pan, L. Yao, Z. Peng, *ChemNanoMat* **2020**, *6*, 32–41. DOI: 10.1002/cnma.201900319
- [67] B. Mondal, P. Sen in *Oxygen Reduction Reaction: Fundamentals, Materials, and Applications* (Hrsg.: K. Sengupta, S. Chatterjee, K. Dutta), Elsevier, Amsterdam, **2022**, S. 173–203. DOI: 10.1016/C2020-0-03992-7
- [68] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526–8544. DOI: 10.1002/anie.201207186
- [69] A. Karczmarzka, M. Adamek, S. El Houbbadi, P. Kowalczyk, M. Laskowska, *Crystals* **2022**, *12*, 584. DOI: 10.3390/cryst12050584
- [70] C. Janiak in *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis, Vol. 51* (Hrsg.: J. Dupont, L. Kollár), Springer, Berlin, **2013**, S. 17–53. DOI: 10.1007/3418_2013_70
- [71] M. Stintz in *Particle Separation Techniques: Fundamentals, Instrumentation, and Selected Applications* (Hrsg.: C. Contado), Elsevier, Amsterdam, **2022**, S. 17–26. DOI: 10.1016/C2020-0-01659-2
- [72] ISO 80004-1:2023, *Nanotechnologies – Vocabulary — Part 1: Core vocabulary*, **2023**, International Organization for Standardization, Schweiz.
- [73] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 724–803. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.08.003
- [74] K. S. Ibrahim Khan, I. Khan, *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 908–931. DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011
- [75] M. J. Ndolomingo, N. Bingwa, R. Meijboom, *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 6195–6241. DOI: 10.1007/s10853-020-04415-x
- [76] R. M. Esteban, C. Janiak in *Nanocatalysis in Ionic Liquids* (Hrsg.: M. H. G. Precht), Wiley-VCH, Weinheim, **2016**, S. 147–169. DOI: 10.1002/9783527693283
- [77] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592. DOI: 10.1039/B502142C
- [78] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18–45. DOI: 10.1002/cssc.200800227

- [79] Y. Du, H. Sheng, D. Astruc, M. Zhu, *Chem. Rev.* **2019**, *120*, 526–622. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00726
- [80] H. Yan, H. Xiang, J. Liu, R. Cheng, Y. Ye, Y. Han, C. Yao, *Small* **2022**, *18*, 2200812. DOI: 10.1002/smll.202200812
- [81] J. Ding, H. Yang, S. Zhang, Q. Liu, H. Cao, J. Luo, X. Liu, *Small* **2022**, *18*, 2204524. DOI: 10.1002/smll.202204524
- [82] X. Qu, Y. Li, L. Li, Y. Wang, J. Liang, J. Liang, *J. Nanomater* **2015**, 2015, 784097. DOI: 10.1155/2015/784097
- [83] J. Cai, R. Javed, D. Ye, H. Zhao, J. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 22467–22487. DOI: 10.1039/D0TA06942F
- [84] A. K. Sidhu, N. Verma, P. Kaushal, *Front. Nanotechnol.* **2022**, *3*, 801620. DOI: 10.3389/fnano.2021.801620
- [85] B. Giesen, A. C. Nickel, J. Barthel, U. D. Kahlert, C. Janiak, *Pharmaceutics* **2021**, *13*, 295. DOI: 10.3390/pharmaceutics13020295
- [86] B. Giesen, A. C. Nickel, A. G. Manjón, A. V. Toscano, C. Scheu, U. D. Kahlert, C. Janiak, *J. Inorg. Biochem.* **2020**, *203*, 110952. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2019.110952
- [87] X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 319–326. DOI: 10.1002/elan.200503415
- [88] E. R. Leite, I. T. Weber, E. Longo, J. A. Varela, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 965–968. DOI: 10.1002/1521-4095(200006)12:13<965::AID-ADMA965>3.0.CO;2-7
- [89] R. Zhang, H. Zhou, P. Sun, Q. Ma, M. Lu, H. Su, W. Yang, Q. Xu, *Battery Energy* **2022**, *1*, 20220023. DOI: 10.1002/bte2.20220023
- [90] S. Ghosh, S. Subudhi, *Energy Stor.* **2022**, *4*, e288. DOI: 10.1002/est2.288
- [91] E. Redel, J. Krämer, R. Thomann, C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1069–1075. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.09.050
- [92] T. Kawawaki, Y. Mori, K. Wakamatsu, S. Ozaki, M. Kawachi, S. Hossain, Y. Negishi, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 16081–16113. DOI: 10.1039/D0TA04750C
- [93] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, M. G. Kalaskar, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 101174. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174
- [94] F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5–21. DOI: 10.1021/cm402139r
- [95] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330. DOI: 10.1515/zpch-1897-2233
- [96] P. R. ten Wolde, D. Frenkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2191–2196. DOI: 10.1039/A809346F
- [97] C. Janiak, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68*, 1059–1089. DOI: 10.5560/ZNB.2013-3140
- [98] S. Wegner, C. Janiak, *Top. Curr. Chem.* (Z) **2017**, *375*, 1–32. DOI: 10.1007/s41061-017-0148-1
- [99] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362–1395. DOI: 10.1002/anie.200903053
- [100] D. H. Chen, C. H. Hsieh, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2412–2415. DOI: 10.1039/B200603K
- [101] E. Poonaki, A. C. Nickel, M. Shafiee Ardestani, L. Rademacher, M. Kaul, E. Apartsin, S. G. Meuth, A. Gorji, C. Janiak, U. D. Kahlert, *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 5479. DOI: 10.3390/ijms23105479
- [102] P. Alexandridis, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 15–28. DOI: 10.1002/ceat.201000335
- [103] E. Redel, M. Walter, R. Thomann, C. Vollmer, L. Hussein, H. Scherer, M. Krüger, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10047–10059. DOI: 10.1002/chem.200900301
- [104] C. Vollmer, R. Thomann, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9722–9727. DOI: 10.1039/C2DT30668A
- [105] A. M. El Badawy, K. G. Scheckel, M. Suidan, T. Tolaymat, *Sci. Total Environ.* **2012**, *429*, 325–331. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.041
- [106] J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Organometallics* **2008**, *27*, 1976–1978. DOI: 10.1021/om800056z
- [107] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792–793. DOI: 10.1126/science.1090313
- [108] S. W. Kang, K. Char, Y. S. Kang, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1308–1311. DOI: 10.1021/cm071516l

- [109] N. V. Plechkova, K. R. Seddon in *Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction* (Hrsg.: P. Tundo, A. Perosa, F. Zecchini), John Wiley & Sons, Hoboken, **2007**, S. 103–130. DOI: 10.1002/9780470124086
- [110] G. H. Min, T. E. Yim, H. Y. Lee, D. H. Huh, E. J. Lee, J. Y. Mun, S. M. Oh, Y. G. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 847–852. DOI: 10.1002/chin.200648138
- [111] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150. DOI: 10.1039/B006677J
- [112] S. Morrissey, B. Pegot, D. Coleman, M. T. Garcia, D. Ferguson, B. Quilty, N. Gathergood, *Green Chem.* **2009**, *11*, 475–483. DOI: 10.1039/B812809J
- [113] M. Petkovic, J. L. Ferguson, H. N. Gunaratne, R. Ferreira, M. C. Leitao, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, C. S. Pereira, *Green Chem.* **2010**, *12*, 643–649. DOI: 10.1039/B922247B
- [114] A. P. S. Raman, M. B. Singh, P. Jain, P. Chaudhary, I. Bahadur, K. Lal, V. Kumar, P. Singh, *J. Mol. Liq.* **2022**, *365*, 119989. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119989
- [115] Y. S. Ye, J. Rick, B. J. Hwang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2719–2743. DOI: 10.1039/C2TA00126H
- [116] A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.089
- [117] M. Díaz, A. Ortiz, I. Ortiz, *J. Membr. Sci.* **2014**, *469*, 379–396. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.06.033
- [118] A. Alashkar, A. Al-Othman, M. Tawalbeh, M. Qasim, *Membranes* **2022**, *12*, 178. DOI: 10.3390/membranes12020178
- [119] A. D. Sawant, D. G. Raut, N. B. Darvatkar, M. M. Salunkhe, *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4*, 41–54. DOI: 10.1080/17518253.2010.500622
- [120] Z. C. Zhang, *Adv Catal.* **2006**, *49*, 153–237. DOI: 10.1016/S0360-0564(05)49003-3
- [121] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988–4992. DOI: 10.1002/anie.200460091
- [122] Y. Zhou, J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3209–3222. DOI: 10.1021/acsami.6b12489
- [123] R. Martínez-Palou, *Mol. Divers.* **2010**, *14*, 3–25. DOI: 10.1007/s11030-009-9159-3
- [124] P. P. Pescarmona, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *29*, 100457. DOI: 10.1016/j.cogsc.2021.100457
- [125] R. M. Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Mülhaupt, C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *2*, 28–34. DOI: 10.1016/j.nanoso.2015.07.002
- [126] K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3116–3126. DOI: 10.1039/C3NR05780A
- [127] M. Siebels, L. Mai, L. Schmolke, K. Schütte, J. Barthel, J. Yue, J. Thomas, B. M. Smarsly, A. Devi, R. A. Fischer, C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1881–1894. DOI: 10.3762/bjnano.9.180
- [128] J. W. Comerford, I. D. Ingram, M. North, X. Wu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1966–1987. DOI: 10.1039/C4GC01719F
- [129] B. Schäffner, S. P. Verevkin, A. Börner, *Chemie Unserer Zeit* **2009**, *43*, 12–21. DOI: 10.1002/ciuz.200900468
- [130] M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1514–1539. DOI: 10.1039/C0GC00065E
- [131] F. Nasirov, E. Nasirli, M. C. Ibrahimova, *J. Iran Chem. Soc.* **2022**, *19*, 353–379. DOI: 10.1007/s13738-021-02330-9
- [132] C. M. Alder, J. D. Hayler, R. K. Henderson, A. M. Redman, L. Shukla, L. E. Shuster, H. F. Sneddon, *Green Chem.* **2016**, *18*, 3879–3890. DOI: 10.1039/C6GC00611F
- [133] E. Buncl, R. A. Stairs, *Solvent effects in chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken, **2015**. DOI: 10.1002/9781119044307
- [134] D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel, C. Janiak, *Carbon* **2011**, *49*, 1326–1332. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.09.066
- [135] C. R. Henry, *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *80*, 92–116. DOI: 10.1016/j.progsurf.2005.09.004
- [136] A. P. Murthy, J. Madhavan, K. Murugan, *J. Power Sources* **2018**, *398*, 9–26. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.040

- [137] A. V. Dribinskii, M. R. Tarasevich, V. E. Kazarinov, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *22*, 371–400. DOI: 10.1016/0254-0584(89)90006-0
- [138] E. Lam, J. H. Luong, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3393–3410. DOI: 10.1021/cs5008393
- [139] X. Yuan, X. Zhang, L. Sun, Y. Wei, X. Wei, *Part. Fibre. Toxicol.* **2019**, *16*, 18. DOI: 10.1186/s12989-019-0299-z
- [140] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, G. de With, *Powder Technol.* **2012**, *221*, 351–358. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.01.024
- [141] S. Lou, B. Lyu, J. Chen, L. Qiu, S. Ma, P. Shen, Z. Zhang, Y. Xie, Q. Liang, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Ding, Z. Shi, *Sci. Rep.* **2023**, *13*, 4328. DOI: 10.1038/s41598-023-31573-0
- [142] E. H. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 524–531. DOI: 10.1002/jctb.1693
- [143] C. Janiak, *Nichtmetallchemie: Grundlagen und Anwendungen*, 4. Aufl., Shaker Verlag, Herzogenrath, **2004**.
- [144] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*, 1. Aufl., Noyes Publications, Park Ridge, **1993**.
- [145] Z. U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55*, 559–581. DOI: 10.1080/03602559.2015.1098693
- [146] A. B. Jorge, R. Jervis, A. P. Periasamy, M. Qiao, J. Feng, L. N. Tran, M. M. Titirici, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1902494. DOI: 10.1002/aenm.201902494
- [147] X. Zhang, Y. Cui, Z. Lv, M. Li, S. Ma, Z. Cui, Q. Kong, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 6063–6073. DOI: 10.1016/S1452-3981(23)19662-3
- [148] M. M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. S. Su, F. Del Monte, J. H. Clark, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 250–290. DOI: 10.1039/C4CS00232F
- [149] Y. Fan, G. D. Fowler, M. Zhao, *J. Clean. Prod.* **2020**, *247*, 119115. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119115
- [150] R. M. Esteban, K. Schütte, P. Brandt, D. Marquardt, H. Meyer, F. Beckert, R. Mülhaupt, H. Kölling, C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *2*, 11–18. DOI: 10.1016/j.nanoso.2015.07.001
- [151] S. Tang, G. Sun, J. Qi, S. Sun, J. Guo, Q. Xin, G. M. Haarberg, *Chinese J. Catal.* **2010**, *31*, 12–17. DOI: 10.1016/S1872-2067(09)60034-6
- [152] Y. Cheng, P. K. Shen, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2014**, *39*, 20662–20670. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.156
- [153] A. Schmitz, K. Schütte, V. Ilievski, J. Barthel, L. Burk, R. Mülhaupt, J. Yue, B. Smarsly, C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2474–2483. DOI: 10.3762/bjnano.8.247
- [154] E. Antolini, *Appl. Catal. B* **2012**, *123*, 52–68. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.04.022
- [155] H. Du Nguyen, T. T. L. Nguyen, K. M. Nguyen, T. H. Ha, Q. H. Nguyen, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 025012. DOI: 10.1088/2043-6262/6/2/025012
- [156] X. Ren, Q. Lv, L. Liu, B. Liu, Y. Wang, A. Liu, G. Wu, *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4*, 15–30. DOI: 10.1039/C9SE00460B
- [157] B. Wang, T. Li, X. Qian, L. Jin, S. Yao, X. Shen, S. Qin, *J. Solid State Electrochem.* **2021**, *25*, 1579–1590. DOI: 10.1007/s10008-021-04908-y
- [158] C. Mani-Lata, C. Hussakan, G. Panomsuwan, *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 121. DOI: 10.3390/jcs4030121
- [159] L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, Ö. Karakas, A. Spieß, D. Woschko, T. Heinen, J. Barthel, C. Janiak, *Electrochem. Commun.* **2022**, *136*, 107243. DOI: 10.1016/j.elecom.2022.107243
- [160] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümmechen, C. Roy, *Carbon* **2001**, *39*, 1147–1158. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00239-6
- [161] M. G. Mohamed, A. F. EL-Mahdy, M. G. Kotp, S. W. Kuo, *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 707–733. DOI: 10.1039/D1MA00771H
- [162] K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko, *Porous Materials, Process technology and applications*, 1. Aufl., Springer, New York, **1998**. DOI: 10.1007/978-1-4615-5811-8
- [163] T. D. Bennett, F.-X. Coudert, S. L. James, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1179–1187. DOI: 10.1038/s41563-021-00957-w

- [164] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117
- [165] M. Marcos-Hernández, D. Villagrán in *Composite Nanoadsorbents: Micro and Nano Technologies* (Hrsg.: G. Z. Kyzas, A. C. Mitropoulos), Elsevier, Amsterdam, **2019**, S. 265–293. DOI: 10.1016/B978-0-12-814132-8.00012-5
- [166] H. Chen, X. Liang, Y. Liu, X. Ai, T. Asefa, X. Zou, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002435. DOI: 10.1002/adma.202002435
- [167] W. Yang, S. Chen, *J. Chem. Eng.* **2020**, *393*, 124726. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124726
- [168] D. Schneider, D. Mehlhorn, P. Zeigermann, J. Kärger, R. Valiullin, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3439–3467. DOI: 10.1039/C5CS00715A
- [169] P. Trogadas, V. Ramani, P. Strasser, T. F. Fuller, M. O. Coppens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 122–148. DOI: 10.1002/anie.201506394
- [170] L. Zu, W. Zhang, L. Qu, L. Liu, W. Li, A. Yu, D. Zhao, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2002152. DOI: 10.1002/aenm.202070139
- [171] Y. Yu, P. Liu, M. Dou, J. Niu, Z. Zhang, F. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 2997–3001. DOI: 10.1039/D1CY00401H
- [172] X. Liu, C. F. Liu, S. Xu, T. Cheng, S. Wang, W. Y. Lai, W. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 3181–3225. DOI: 10.1039/D2CS00065B
- [173] Y. Tang, A. Varyambath, Y. Ding, B. Chen, X. Huang, Y. Zhang, D. Yu, I. Kim, W. Song, *Biomater. Sci.* **2022**, *10*, 5369–5390. DOI: 10.1039/D2BM00719C
- [174] R. R. Liang, X. Zhao, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3341–3356. DOI: 10.1039/C8QO00830B
- [175] L. Liao, M. Li, Y. Yin, J. Chen, Q. Zhong, R. Du, S. Liu, Y. He, W. Fu, F. Zeng, *ACS Omega* **2023**, *8*, 4527–4542. DOI: 10.1021/acsomega.2c06961
- [176] M. Liu, L. Guo, S. Jin, B. Tan, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5153–5172. DOI: 10.1039/C8TA12442F
- [177] C. Krishnaraj, H. S. Jena, K. Leus, P. Van Der Voort, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1038–1071. DOI: 10.1039/C9GC03482J
- [178] Y. Zhang, S. Jin, *Polymers* **2019**, *11*, 31. DOI: 10.3390/polym11010031
- [179] G. Bian, J. Yin, J. Zhu, *Small* **2021**, *17*, 2006043. DOI: 10.1002/smll.202006043
- [180] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326. DOI: 10.1021/ma802322j
- [181] L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, T. Heinen, J. Barthel, C. Janiak, *Front. Chem.* **2022**, *10*, 945261. DOI: 10.3389/fchem.2022.945261
- [182] L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, B. Ali, L. Sondermann, T. Strothmann, I. Boldog, J. Barthel, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2024**, Advance Article. DOI: 10.1039/D3TA05597C
- [183] A. Bhunia, S. Dey, M. Bous, C. Zhang, W. von Rybinski, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 484–486. DOI: 10.1039/C4CC06393G
- [184] J. Artz, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1753–1771. DOI: 10.1002/cctc.201701820
- [185] N. Tahir, C. Krishnaraj, K. Leus, P. Van Der Voort, *Polymers* **2019**, *11*, 1326. DOI: 10.3390/polym11081326
- [186] M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y. X. Xiao, X. Y. Yang, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 11934–11943. DOI: 10.1039/C8TA12353E
- [187] R. Caballero, B. Cohen, M. Gutiérrez, *Molecules* **2021**, *26*, 7666. DOI: 10.3390/molecules26247666
- [188] M. S. Kim, C. S. Phang, Y. K. Jeong, J. K. Park, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 5655–5659. DOI: 10.1039/C7PY01023K
- [189] F. Jiang, Y. Wang, T. Qiu, G. Yang, C. Yang, J. Huang, Z. Fang, J. Li, *J. Power Sources* **2022**, *523*, 231041. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231041
- [190] Y. Zhang, B. Zhang, L. Chen, T. Wang, M. Di, F. Jiang, X. Xu, S. Qiao, *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *606*, 1534–1542. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.08.087
- [191] S. Öztürk, Y. X. Xiao, D. Dietrich, B. Giesen, J. Barthel, J. Ying, X.–Y. Yang, C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2020**, *11*, 770–781. DOI: 10.3762/bjnano.11.62
- [192] L. Ye, Y. Zheng, N. A. Khan, X. Ni, K. A. Zhang, Y. Shen, N. Huang, X. Y. Kong, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 6314–6334. DOI: 10.1039/D3CC00712J

- [193] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453. DOI: 10.1002/anie.200705710
- [194] S. Kuecken, J. Schmidt, L. Zhi, A. Thomas, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 24422–24427. DOI: 10.1039/C5TA07408H
- [195] Z. A. Lan, M. Wu, Z. Fang, Y. Zhang, X. Chen, G. Zhang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201482. DOI: 10.1002/anie.202201482
- [196] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202–2205. DOI: 10.1002/adma.200903436
- [197] Z. Qian, Z. J. Wang, K. A. Zhang, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 1909–1926. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c04348
- [198] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333–13337. DOI: 10.1021/ja803708s
- [199] L. Borchardt, Q. L. Zhu, M. E. Casco, R. Berger, X. Zhuang, S. Kaskel, X. Feng, Q. Xu, *Mater. Today* **2017**, *20*, 592–610. DOI: 10.1016/j.mattod.2017.06.002
- [200] A. Barroso Bogeat, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2021**, *46*, 1–37. DOI: 10.1080/10408436.2019.1671800
- [201] T. Sönmez, K. S. Belthle, A. Lemhoff, J. Uecker, J. Artz, T. Bisswanger, C. Strampfer, H. H. Hamzah, S. A. Nicolae, M.-M. Titirici, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 6191–6204. DOI: 10.1039/D1CY00405K
- [202] A. Filer, H.-J. Choi, J.-M. Seo, J.-B. Baek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11150–11161. DOI: 10.1039/C4CP01246A
- [203] D.-H. Yang, Y. Tao, X. Ding, B.-H. Han, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 761–791. DOI: 10.1039/D1CS00887K
- [204] D. Baumann, C. Lee, C. Wan, H. Sun, X. Duan, *ACS Materials Lett.* **2019**, *1*, 320–326. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00157
- [205] Y. Cao, Y. Zhu, X. Chen, B. S. Abraha, W. Peng, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6606–6612. DOI: 10.1039/C9CY01597C
- [206] Q. Sun, Z. Dai, X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6018–6034. DOI: 10.1039/C5CS00198F
- [207] S. Y. Yu, J. Mahmood, H. J. Noh, J. M. Seo, S. M. Jung, S. H. Shin, Y. K. Im, I. Y. Jeon, J. B. Baek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8438–8442. DOI: 10.1002/anie.201801128
- [208] Z. Chen, X. Duan, W. Wei, S. Wang, B. J. Ni, *Nano Energy* **2020**, *78*, 105270. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105270
- [209] L. Zhang, Q. Chang, H. Chen, M. Shao, *Nano Energy* **2016**, *29*, 198–219. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.02.044
- [210] D. Bhalothia, L. Krishnia, S. S. Yang, C. Yan, W. H. Hsiung, K. W. Wang, T. Y. Chen, *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 7708. DOI: 10.3390/app10217708
- [211] B. Zhang, Y. Zhang, M. Hou, W. Wang, S. Hu, W. Cen, X. Cao, S. Qiao, B. H. Han, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 10146–10159. DOI: 10.1039/D1TA00589H
- [212] Y. Tao, W. Ji, X. Ding, B. H. Han, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 7336–7365. DOI: 10.1039/D0TA12122C
- [213] G. Tuci, M. Pilaski, H. Ba, A. Rossin, L. Luconi, S. Caporali, C. Pham-Huu, R. Palkovits, G. Giambastiani, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1605672. DOI: 10.1002/adfm.201605672
- [214] S.-J. Kim, H. Jung, C. Lee, M. H. Kim, Y. Lee, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 8613–8620. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00402
- [215] X. Sun, X. Gao, J. Chen, X. Wang, H. Chang, B. Li, D. Song, J. Li, H. Li, N. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 48591–48597. DOI: 10.1021/acsami.0c14170
- [216] L. Zhang, Y. Jia, X. Yan, X. Yao, *Small* **2018**, *14*, 1800235. DOI: 10.1002/smll.201800235
- [217] X. Cui, S. Lei, A. C. Wang, L. Gao, Q. Zhang, Y. Yang, Z. Lin, *Nano Energy* **2020**, *70*, 104525. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104525
- [218] W. Huang, J. Byun, I. Rörich, C. Ramanan, P. W. Blom, H. Lu, D. Wang, L. Caire da Silva, R. Li, L. Wang, K. Landfester, K. A. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8316–8320. DOI: 10.1002/anie.201801112
- [219] Y. Ma, Y. Fu, W. Jiang, Y. Wu, C. Liu, G. Che, Q. Fang, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 10092–10097. DOI: 10.1039/D2TA00659F

- [220] L. Liao, D. Ditz, F. Zeng, M. Alves Favaro, A. Iemhoff, K. Gupta, H. Hartmann, C. Szczuka, P. Jakes, P. J. C. Hausoul, J. Artz, R. Palkovits, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 14438–14446. DOI: 10.1002/slct.202004115
- [221] X. Xue, J. Luo, L. Kong, J. Zhao, Y. Zhang, H. Du, S. Chen, Y. Xie, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 10688–10698. DOI: 10.1039/D0RA10862F
- [222] I. D. Wessely, A. M. Schade, S. Dey, A. Bhunia, A. Nuhnen, C. Janiak, S. Bräse, *Materials* **2021**, *14*, 3214. DOI: 10.3390/ma14123214
- [223] S. Dey, A. Bhunia, I. Boldog, C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *241*, 303–315. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.11.033
- [224] S. Dey, A. Bhunia, H. Breitzke, P. B. Groszewicz, G. Buntkowsky, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3609–3620. DOI: 10.1039/C6TA07076K
- [225] K. Park, G. H. Gunasekar, S. H. Kim, H. Park, S. Kim, K. Park, K.-D. Jung, S. Yoon, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1639–1649. DOI: 10.1039/C9GC03685G
- [226] K. Wang, Y. Tang, Q. Jiang, Y. Lan, H. Huang, D. Liu, C. Zhong, *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 902–908. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.07.007
- [227] Y. Tao, W. Ji, X. Ding, B. H. Han, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 7336–7365. DOI: 10.1039/D0TA12122C
- [228] T. Shinagawa, A. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13801. DOI: 10.1038/srep13801
- [229] F. Bao, E. Kemppainen, I. Dorbandt, R. Bors, F. Xi, R. Schlatmann, R. van de Krol, S. Calnan, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 195–208. DOI: 10.1002/celec.202001436
- [230] V. Bachvarov, E. Lefterova, R. Rashkov, *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 12762–12771. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.164
- [231] M. Luysberg, M. Heggen, K. Tillmann, *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A77. DOI: 10.17815/jlsrf-2-138
- [232] N. Soulmi, D. Dambournet, C. Rizzi, J. Sirieix-Pl'enet, M. Duttine, A. Wattiaux, J. Swiatowska, O.J. Borkiewicz, H. Groult, L. Gaillon, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10099–10106. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01850
- [233] O. Ola, Y. Chen, K. Thummavichai, Y. Zhu, *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4*, 5223–5228. DOI: 10.1039/D0SE00812E
- [234] Y. Zhang, J. Zou, Z. He, Y. Zhao, X. Kang, Y. Zhao, Z. Miao, *J. Alloy. Compd.* **2021**, *865*, 158597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158597
- [235] H. L. Jia, C. L. Guo, R. X. Chen, J. Zhao, R. Liu, M. Y. Guan, *New J. Chem.* **2021**, *45*, 22378–22385. DOI: 10.1039/D1NJ04765E
- [236] C. F. Li, J. W. Zhao, L. J. Xie, Y. Wang, H. B. Tang, L. R. Zheng, G. R. Li, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*, 12659–12669. DOI: 10.1039/D1TA02568F
- [237] M. J. Wang, M. Ji, X. Zheng, C. Jiang, H. Zhao, Z. X. Mao, M. Zhang, C. Zhu, J. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *551*, 148742. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148742