

分类号： O61
密 级： 公开

单位代码： 10363
学 号： 2210610105

题 目 HITP 基金属有机框架复合材料的控制合成与
电化学性能研究

题 目 Controlled synthesis and electrochemical
performance study of HITP-based metal-
organic framework composite materials

学生姓名： 周玉龙

指导教师： 朱贤东（教授）

专 业： 化 学

研究方向： 材料化学与功能配合物材料

论文答辩日期： 2024 年 05 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：周玉龙

日期：2024年06月01日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：周玉龙

指导教师签名：朱国平

日期：2024年06月01日

日期：2024年06月01日

HITP 基金属有机框架复合材料的控制合成与电化学性能研究

摘要

高性能电化学材料的设计与研究是缓解当前能源危机与环境污染的重要方向。金属有机框架（MOFs）材料具有丰富的活性位点、大比表面积与多孔隙结构等优势，是一种潜在的电化学应用材料。但一般而言，MOFs 导电性较差，限制了其在电化学领域的应用。随着配体的不断发展，由平面大共轭配体构建的新兴的二维共轭 MOFs（2D c-MOFs）在保留传统 MOFs 优势外还具有高稳定性、光活性、可调节的带隙和高导电性等特性，这使得其有望作为活性材料直接应用于催化、储能和传感等领域。2D c-MOFs 中，由大共轭配体 2,3,6,7,10,11-六氨基三亚苯（HITP）所构筑的 $M_3(\text{HITP})_2$ 材料受到广泛关注。当前以 $M_3(\text{HITP})_2$ 作为电极材料时往往以粉末形态利用导电结合剂与基底结合制备电极，阻碍了电荷快速传输，合理高效地设计材料与基底直接结合的修饰电极是激发 $M_3(\text{HITP})_2$ 应用潜力的重要方向。本文通过在不同基底表面原位构筑 $M_3(\text{HITP})_2$ （ $M = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni ）材料，得到修饰电极并用做电化学水裂解析氧（OER）催化剂、电化学水裂解析氢（HER）催化剂及抗坏血酸（AA）传感器，对修饰电极的设计、制备与应用等方面进行了深入

研究。

(1) 本工作通过改进的逐层法成功在泡沫镍 (NF) 表面原位合成沉积 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 颗粒, 得到一系列 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-x$ 电极, 并用于高效 OER 催化。其中, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 电极表现出优异的催化性能, 电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位低至 224 mV, Tafel 斜率低至 $45.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 稳定性测试中电流密度保持率为 97.3 %, 测试后的形貌与元素并未出现明显变化, 体现出优越的催化稳定性, 性能优于商业 RuO_2 。逐层法的引入使得活性物质与 NF 基底紧密结合, 并能够有效调控催化剂负载量与催化效果, 但当前得到的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 结晶性较弱, 有待进一步改进以增强该方法的适用性。

(2) 在 NF 表面直接原位合成高结晶性 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 材料制备修饰电极是非常困难的, 在基底与活性材料之间加入能够与二者连接的中间层是有效的策略, 同时可利用材料间的协同效用拓宽其应用前景。本工作首先通过水热法在 NF 表面生长 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列, 并通过二次水热法成功在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片表面均匀生长 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 纳米棒, 得到 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极, 并用于高效 HER 催化。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之间的协同作用同时发挥了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性位点丰富且充分暴露和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 具有优异导电性的优势, 有效提升了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的催化能力, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极在电流密度达 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位为 187 mV, Tafel 斜率低至 $75.9 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 显著低于 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 218 mV 和 $98.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 同时具有优异的

催化稳定性。

(3) 上述两部分工作表明, $M_3(\text{HITP})_2$ 具有优异的电催化能力, 这同样表明有望将其应用于还原性生物分子的高效电化学传感。相较于 NF, 活化碳布 (CC) 表面存在能与金属结合的官能团, 使得在其表面直接生长高结晶性 $M_3(\text{HITP})_2$, 制备修饰电极成为可能。通过调整溶剂体系不仅可调整 $M_3(\text{HITP})_2$ 的形貌及结晶性, 同样能调整材料成形过程中与基底的结合状态。本工作成功通过一步水/溶剂热法在 CC 表面合成高结晶性 $M_3(\text{HITP})_2$ ($M = \text{Ni}$ 、 Co) 并实现形貌调控, 得到一系列 $M_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极, 并用于电化学传感 AA。其中 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-3}$ 分别为均匀的纳米棒和纳米片阵列, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ 作为 AA 电化学传感器表现出 $0.0\text{-}4.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的大检测范围、 $0.25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低检出限、 $21.36\text{ mA}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度、快速响应及高选择性和高稳定性等优异性能。

关键词: 电化学, 金属有机框架, 逐层法, 催化剂, 传感器

Controlled synthesis and electrochemical performance study of HITP-based metal-organic framework composite materials

ABSTRACT

The design and development of high performance electrochemical materials is an important direction to alleviate the current energy crisis and environmental pollution. As a new kind of porous material, metal-organic frameworks with large specific surface area and porous structure contribute to the application of their internal active sites. However, most of the traditional metal-organic frameworks are electrical insulators, which greatly limits the application of metal-organic frameworks in the field of electrochemistry. With the development of ligand selection, the emerging 2D c-MOFs have excellent intrinsic conductivity, besides retaining the advantages of the traditional metal-organic framework, the advantages of large pores also include high stability, electrochemical activity, photoactivity, adjustable band gap, excellent conductivity and so on, this makes it possible to be used as active materials in catalysis, energy storage and sensing, but the current

research is still in the initial stage, and the mechanism of synthesis and application is not completely clear. In 2D c-MOFs, $M_3(\text{HITP})_2$, which is constructed by a large conjugated ligand, 2,3,6,7,10,11-hexa-aminobenzene (HITP), has attracted much attention. At present, when $M_3(\text{HITP})_2$ is used as the electrode material, it is often used in powder form to make the electrode by combining the conductive binder with the substrate, which hinders the rapid charge transfer. It is an important way to design the composite electrode materials which directly combine with the substrate to excite the application potential of $M_3(\text{HITP})_2$. In this study, $M_3(\text{HITP})_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) was fabricated on different substrates in situ, and the composite electrode was used as high performance catalyst for oxygen and hydrogen evolution from pyrolysis water or high sensitivity ascorbic acid (AA) sensor, and the design, synthesis and application of the composite electrode were studied in detail.

(1) In this study, a series of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ electrodes were successfully prepared on the NF surface by an improved layer-by-layer self-assembly method and used for efficient OER catalysis. The $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ electrode exhibited excellent catalytic performance, with the overpotential as low as 224 mV and the slope of Tafel as low as $45.6 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The current density retention rate was 97.3 % in the stability test, after testing, the

morphologies and elements do not change obviously, which shows excellent catalytic stability and better performance than commercial RuO_2 . The introduction of layer-by-layer self-assembly method can make the active substance bind to NF substrate tightly, and can effectively control the catalyst loading and the catalytic effect, but the crystallization of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ obtained at present is weak, further improvement is needed to enhance the applicability of this method.

(2) It is very difficult to synthesize high crystalline $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ composite electrode on NF surface directly in situ, and it is an effective strategy to add an intermediate layer between the substrate and the active material to connect with them, at the same time, the application prospect can be widened by utilizing the synergistic effect between materials. In this study, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanorods were first grown on the surface of NF by hydrothermal method, and then $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ nanorods were successfully grown on the surface of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanorods by secondary hydrothermal method, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ electrode was prepared and used as HER catalyst. The synergistic effect between $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ could enhance the catalytic activity of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$, which was due to the abundant active sites of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and the excellent conductivity of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$. The overpotential of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ is 187 mV, the slope of Tafel is $75.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, which is significantly lower than that of

Ni(OH)₂/NF (218 mV and 98.6 mV·dec⁻¹), and the electrode has excellent catalytic stability.

(3) The above two parts show that M₃(HITP)₂ has excellent electrocatalytic activity, which also shows that it is hopeful to be applied to the electrochemical sensing of reducing biomolecules. Compared with NF, there are functional groups on the surface of activated CC that can bind to metal, which makes it possible to grow high crystalline M₃(HITP)₂ on the surface of activated CC directly and prepare composite electrode. Not only the morphology and crystallinity of M₃(HITP)₂ can be adjusted by adjusting the solvent system, but also the bonding state between M₃(HITP)₂ and substrate can be adjusted. In this study, high crystalline M₃(HITP)₂ (M = Co、Ni) was successfully synthesized on the CC surface by one-step solvothermal method, and a series of M₃(HITP)₂/CC-x electrodes were successfully prepared and used for AA electrochemical sensing. Ni₃(HITP)₂/CC-0.3 and Co₃(HITP)₂/CC-3 are uniform nanorod and sheet arrays, respectively. As an AA electrochemical sensor, Ni₃(HITP)₂/CC-0.3 exhibits a wide detection range of 0.0-4.0 mmol·L⁻¹, a low detection limit of 0.25 μmol·L⁻¹, and a high sensitivity, rapid response, high selectivity of 21.36 mA·(mmol·L⁻¹)⁻¹·cm⁻² and high stability.

Yulong Zhou (Chemistry)

Supervised by Xiandong Zhu

KEY WORDS: electrochemistry, metal-organic framework, layer-by-layer self-assembly method, catalyst, sensor

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 2D c-MOFs 结构概述	2
1.2.1 大共轭配体的结构	2
1.2.2 2D c-MOFs 的结构	3
1.3 2D c-MOFs 的导电机理及影响因素	5
1.4 2D c-MOFs 的合成方法	7
1.4.1 水热/溶剂热法	7
1.4.2 界面辅助法	9
1.5 2D c-MOFs 在电化学领域的应用	10
1.5.1 电化学催化	10
1.5.2 超级电容器	14
1.5.3 电池	16
1.5.4 电化学传感	18
1.6 选题目的及意义	19
第 2 章 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 的合成与电催化析氧性能	22
2.1 引言	22
2.2 实验仪器与试剂	23
2.3 样品及电极制备	24
2.3.1 NF 基底预处理	24
2.3.2 逐层法制备 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极	24
2.3.3 粉末样品电极制备	25
2.3.4 OER 性能测试条件	25
2.4 结果与讨论	26
2.4.1 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极形貌及物相分析	26
2.4.2 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极 OER 性能	32

2.5 本章小结	37
第 3 章 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的合成与电催化析氢性能	39
3.1 引言	39
3.2 实验仪器与试剂	39
3.3 样品及电极制备	40
3.3.1 NF 基底预处理	40
3.3.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极制备	40
3.3.3 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极制备	40
3.3.4 HER 性能测试条件	41
3.4 结果与讨论	41
3.4.1 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极形貌及物相分析	41
3.4.2 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极 HER 性能	45
3.5 本章小结	49
第 4 章 $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) 的合成与电化学传感性能	50
4.1 引言	50
4.2 实验仪器与试剂	50
4.3 样品及电极制备	51
4.3.1 CC 基底预处理	51
4.3.2 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极制备	52
4.3.3 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极制备	52
4.3.4 传感性能测试条件	53
4.4 结果与讨论	53
4.4.1 $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极形貌及物相分析	53
4.4.2 $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极传感性能	59
4.5 本章小结	67
结论与展望	68
参考文献	70
攻读硕士期间发表的学术论文目录	86
致谢	87

第 1 章 绪论

1.1 引言

MOFs 材料指由金属离子/金属簇构建的次级构筑单元作为结点，有机配体作为连接体，通过配位键结合形成的超分子晶态材料，在具有无机金属离子金属特性的同时兼具有机化合物特性^[1-3]。同其它材料相比，它具有稳定且丰富多样的结构、极大的比表面积、多样的孔隙、丰富的内部活性位点和易于进行功能化修饰等优势。在荧光传感、气体吸附、分离、储能、催化等领域已取得长足发展。当前部分 MOFs 在近年已实现量产并用于工业生产，但传统的 MOFs 往往都是电绝缘体，这极大的限制了 MOFs 材料在电化学领域的应用^[4-8]。近年来，多种新型配体的出现与合成策略的进步打破了这种局面，导电 MOFs 作为一种新兴的 MOF 类型得到了研究者的广泛关注^[9-10]。MOF 获得导电能力的关键在于配体的选择，带有大共轭结构的有机配体往往具有较强的电荷离域能力，能够显著增强导电能力。近年来，由含有临位官能团（如-NH₂、-OH、-SH 等）的平面大共轭配体与金属节点配位制备的 2D c-MOFs 受到广泛关注^[11-12]。2D c-MOFs 由配体和金属离子通过配位键连接并形成类石墨烯的单层结构，层与层之间通过 π - π 相互作用形成层堆积结构。2D c-MOFs 的固有电导率来源于平面内的键传输和扩展的 π 共轭以及面外强 π - π 堆积和弱金属-金属相互作用，而载流子（电子（e）和空穴（h））通过晶界、缺陷时的迁移同样会对其导电性有一定的影响^[11]。此外，大至数纳米的一维孔道允许各种电解质离子的通过，这有助于其在各种器件中的应用^[13]。2D c-MOFs 在保留传统 MOFs 材料孔隙率可调、结构易功能化和活性位点明确的优势外还具有高稳定性、高电化学活性、高光活性、可调节带隙和高导电性等优异性能，这使得其在例如（光）电子学，自旋电子学，催化以及储能领域如电池和超级电容器等方面具有广阔的应用前景^[10, 14-17]。

1.2 2D c-MOFs 结构概述

1.2.1 大共轭配体的结构

配体本质上是有机分子，能够与金属离子配位从而能够作为金属节点之间的连接，构建出结构多样、功能丰富的 MOFs 材料^[18]。MOFs 材料的性能与结构很大程度上由配体决定，通过合理的设计配体结构往往能够制备出拥有特定应用性能的 MOF 材料^[19]。共轭结构能够有效增强电荷的离域性能，因此当材料的共轭结构足够延展时有望获得优异的导电能力，石墨的导电性便来自于其几乎无限延伸的大共轭 π 键^[20]。当前应用最广泛的配体如均苯三甲酸、对苯二甲酸、咪唑二羧酸、联吡啶等均包含典型的环状共轭结构，但小分子配体本身共轭范围极为有限，且由于配体的设计往往倾向于选择配位能力较强的羧酸配体以求获得更稳定的结构^[21-22]，往往使得在 MOF 结构中配体分子的共轭平面分布在空间各个方向，共轭体系难以连接扩展，最终得到的 MOF 本征导电能力极为有限。

针对以上情况可以采取两种策略来设计配体能够有效增强 MOF 的本征导电能力从而突破 MOF 在电化学相关领域的应用局限性，一是选择本身具有较大共轭结构的分子如酞菁（Pc）基配体，本身便具有较强的共轭离域能力^[23]。二是合理选择能够形成平面配位节点结构的配位基团如临位的双羟基，其与金属配位能够形成平面的 M-O₄ 节点^[24]。能够有效的延展配体之间的共轭结构。2012 年，Hmadeh 等^[25]选择本身具有较大共轭面积且拥有临位羟基配位基团的六羟基三亚苯（HHTP）作为配体，成功制备了具有平面内大离域 π 键的 2D c-MOFs，电导率达到了 0.18 S/cm 超过传统的 MOFs 几个数量级，证明了上述策略的可行性。如图 1-1 所示，当前经过十余年的发展，已有数十种配体被用于构建 2D c-MOFs。

在当前报道的配体中，通常采用二羟基、二氨基、二巯基三种临位螯合官能团作为配位基团。也有部分报道选择硒醇基作为配位基团，临位混合基团同样能够成功形成平面配位键，从而构建 2D c-MOFs。为了使共轭体系能够无限延伸，配体需要具备平面结构。当前配体主体的主要研究方向集中在苯基、三

亚苯基和酞菁基。此外，三萘、三呋唑、六苯并苯和二苯并[G, P]稠二萘同样被应用于 2D c-MOFs 的构建^[25-32]。

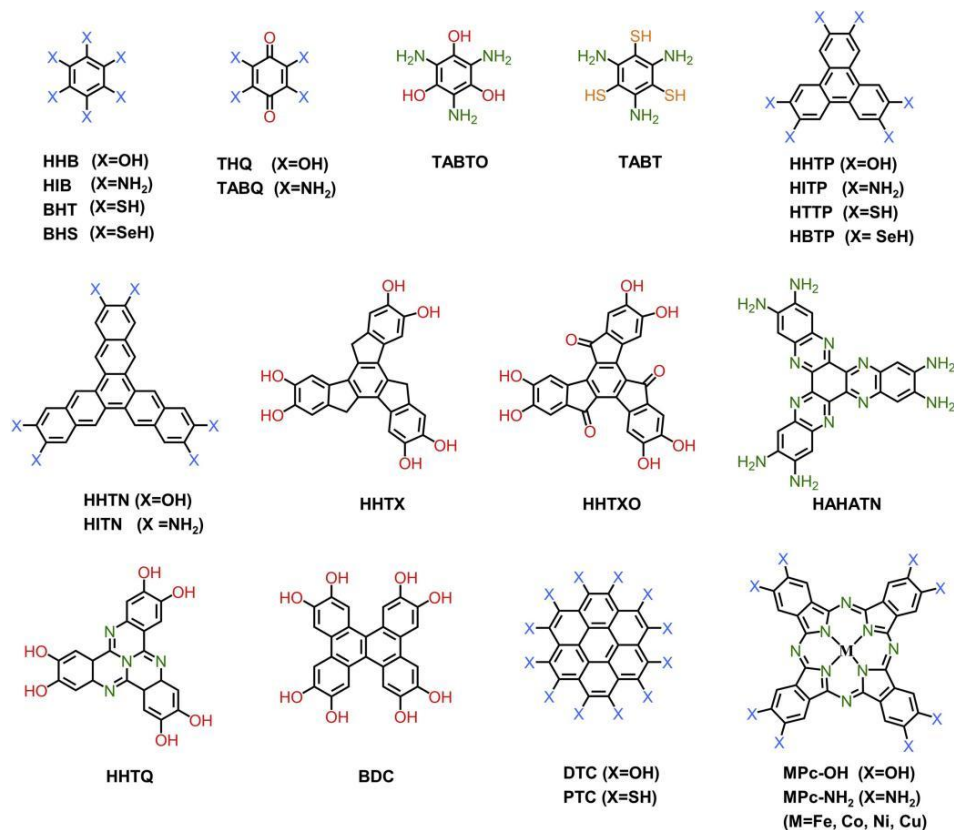


图 1-1 常见的共轭配体^[12]。

Figure 1-1 Common conjugated ligands^[12].

1.2.2 2D c-MOFs 的结构

在已报道的 2D c-MOFs 中，通常采用三种含有螯合官能团的键：金属二（二氧烯）（缩写为 M-O₄，M = Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mn、Cr、Pd 或 Pt）、金属二（二亚胺）（M-N₄）和金属二（二硫烯）（M-S₄）配合物，金属二（二硒烯）（M-Se₄）及对应混合键和也有少数报道（如图 1-2）^[33-34]。在这些已报道的不同的金属配位节点中，Cu、Co 和 Ni 的应用最为广泛^[16, 35-36]。配位节点中不同螯合键的配位原子不同，多数情况下配位键结合强度从 M-O 到 M-N 到 M-S 到 M-Se 依次降低，但不同过渡金属的 d 轨道与配体的共轭 π 键匹配时会产生 π -d 杂化的差异，从而在不同程度上调整二维平面上的电荷离域，实际配位结合能力与配体结构，金属离子选择，以及合成方法紧密相关^[11]。

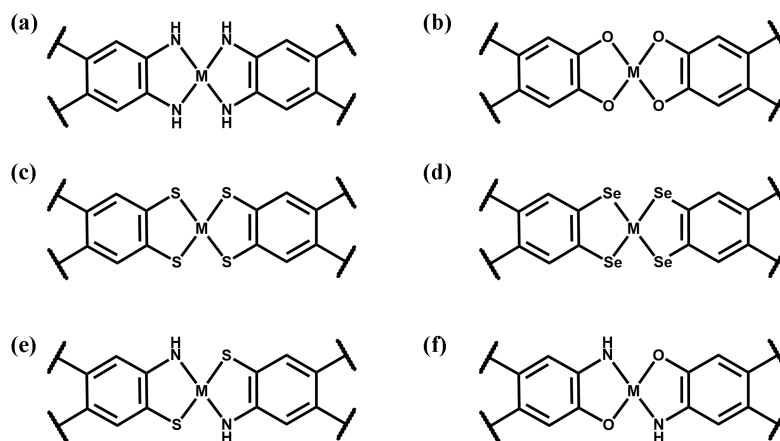


图 1-2 平面配位节点。

Figure 1-2 Planar coordination node.

配体的几何形状和对称性对于构建 2D c-MOFs 的框架结构具有重要意义。如图 1-3 所示，目前在二维平面内已经开发了三种类型的网络结构，分别是由三角形、正方形和六边形构成的六方形、正方形和蜂窝形网络结构。分别由具有 C_6 （如 PTC）、 C_4 （如 $M^I PcX_8$ ）和 C_3 （如 HXTP）几何结构的对称配体与金属配位而成^[37-38]，可由所用的配体得到较为确定的框架构型。平面外层与层之间形成层堆积结构，当前报道中的结构皆为对齐或类对齐堆积，也因此 2D c-MOFs 具有较大的一维孔隙结构，层与层之间的交错堆积目前未见报道，层与层之间存在较强的 π - π 相互作用，层间距主要集中在 0.30-0.35 nm 之间^[14, 39]。值得一提的是，当前所报道的绝大部分 2D c-MOFs 中的配体往往会被部分氧化而形成电荷中性框架，并不是一般如结构式 $M_3(L)_2$ 所对应的带负电荷^[40-41]。

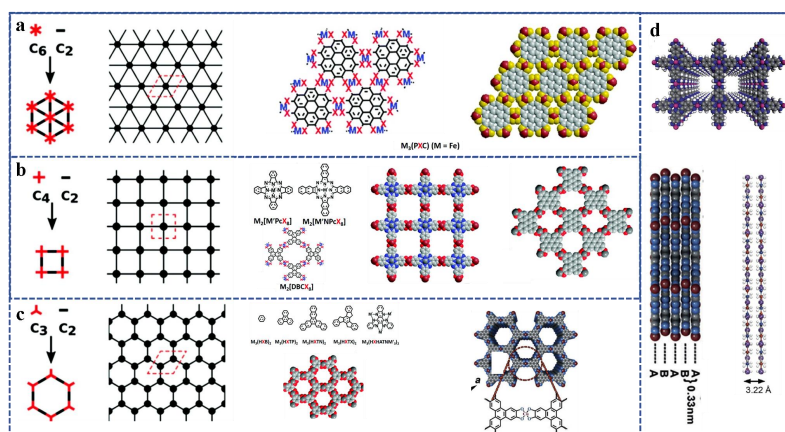


图 1-3 二维共轭 MOFs 的框架结构。

Figure 1-3 The frame structure of two-dimensional conjugate MOFs.

此外，由于 2D c-MOFs 结构的确定性，可通过调节配体的大小来定向调控材料内部的孔隙结构。如图 1-4 所示，分别将苯、三亚苯、三萘作为构筑单元分别可得到直径为 1.1 nm、1.8 nm、2.5 nm 的一维孔隙，孔隙的可调性往往意味着对溶剂分子的选择性透过，在电化学测试中较大的孔隙允许更多离子的进入，能够将材料的活性位点充分应用^[12, 24]。

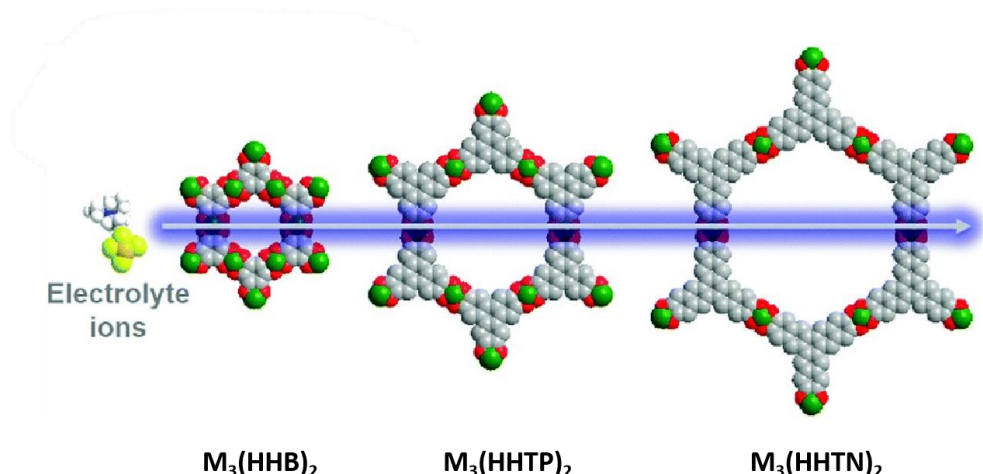


图 1-4 通过改变配体调整孔隙^[24]。

Figure 1-4 Adjust the porosity by changing the ligand^[24].

1.3 2D c-MOFs 的导电机理及影响因素

电导率 (s) 表示载流子的迁移能力，是评价电化学相关应用性能的重要标准。要提高载流子迁移速率首先需要良好的轨道空间和能量重叠来降低电荷转移势垒，其次需要具有较高的载流子浓度^[42]。在 MOF 的结构中，金属中心和配体都可以通过热/光激发或通过氧化还原反应产生载流子，金属离子能够提供高能电子和空穴，配体可被认为是具有孤对电子的稳定自由基或氧化还原活性位点^[12]，但传统 MOF 的框架结构无法为载流子提供通畅的转移通道，电导率极低且难以提高^[13]。2D c-MOFs 的独特结构为载流子提供了多种可能的转移通道，部分 2D c-MOFs 的电导率已经接近甚至超过传统的导电碳材料^[43]。

2D c-MOFs 的三种电荷传输机制如图 1-5 所示。一是通过层与层之间空间通道内的轨道重叠进行电子传递，这主要来源于层与层之间的对齐堆积带来的强 π - π 堆积相互作用和弱金属-金属相互作用^[44]；二是相邻层内有机连接体之间

和金属离子之间电荷状态的差异引起的氧化还原电荷跃迁^[45]；三是配位键将金属与配体连接形成的 $d-\pi$ 偶联共轭，将配体本身的大 π 共轭进行了连接扩展，极大的增强了面内电荷的离域能力^[46]。这三种载流子转移通道主导了 2D c-MOFs 的固有电导率。但在实际制备的材料中，往往存在缺陷与晶界，载流子在晶界、缺陷间的跃迁转移能力同样很大程度上影响了材料的导电能力^[30]。

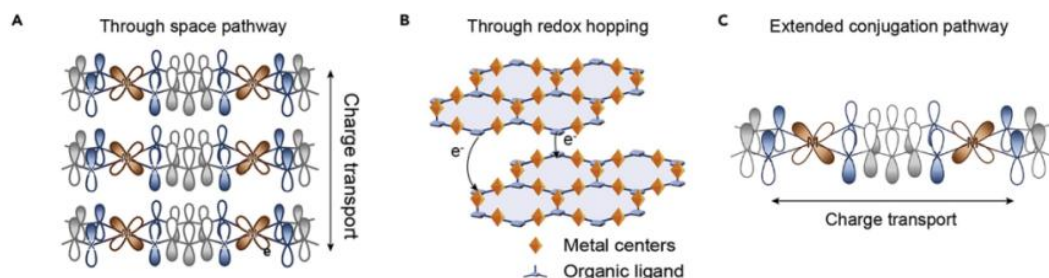


图 1-5 二维共轭 MOFs 的电荷传输机制。

Figure 1-5 The charge transfer mechanism of two-dimensional conjugate MOFs.

2D c-MOFs 的分子结构对其本征电导率起着决定性的作用。这主要取决于配体的选择。不同配位官能团中配位原子如 O、N、S 和 Se 与金属结合强度不同，配位键长不同，从而导致平面内电荷传输能力的差异^[47]，这对 2D c-MOFs 的其他物理性质也起着重要影响。此外，2D c-MOFs 还能够通过键的氧化还原反应进行双电子转移，在报道的 2D c-MOFs 中，配体通常被部分氧化，提供自由基作为载流子，能够有效提高框架中载流子的浓度。导电能力同样受配体的几何形状影响，配体的选择决定了所构筑的 2D c-MOFs 的几何形状，形状与电子结构息息相关。此外，配体的大小将影响键的密度及网络框架中的 π 共轭度。共轭度的调整同样能够有效地改变电导率^[48]。

除了配体与节点类型本身以及由其构建而成的结构对电导率的影响，金属的选择同样对电导率起着至关重要的作用。不同过渡金属的 d 轨道与配体的 π 共轭轨道之间的 $\pi-d$ 杂化差异通常会产生能量匹配的差异，从而在不同程度上调整二维平面上的离域^[44]。除了金属本身的影响之外，金属节点的不同往往带来不同的层间距，由其所引起的 $\pi-\pi$ 堆积作用^[28] 的改变同样能够明显的影响材料的电导率。合理调整层间间距和层排列可以引起电子带结构和电导率的显著变化^[49-50]。[26]。总的来说，影响电导率的要素较多，四个关键因素是金属中心、配体、

结晶度和形貌，具体的影响机理及影响程度尚不明确，当前对所得材料进行精确的导电性调控仍是难以实现的，迫切需要科研工作者的进一步探究。

1.4 2D c-MOFs 的合成方法

当前所报道的 2D c-MOFs 中主要以粉末和薄膜两种状态进行应用，此外将其与其他材料进行复合同样是非常有效的提升应用能力的合成手段，不同的合成方法制备出的 2D c-MOFs 样品形貌及结晶度等宏观性能具有较大差异。其中，合成 2D c-MOFs 材料的方法主要分为水热/溶剂热法和界面辅助法两大类。

1.4.1 水热/溶剂热法

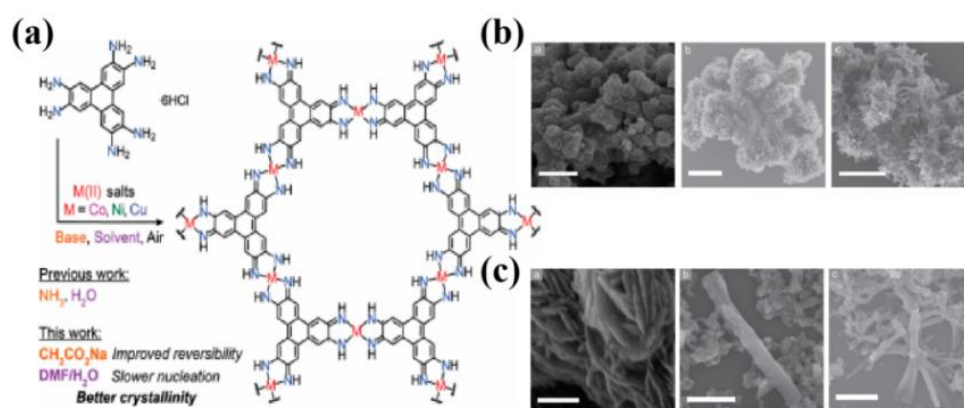


图 1-6 (a) $M_3(\text{HITP})_2$ ($M = \text{Co, Ni, Cu}$) 和 $(M_xM'_{3-x})(\text{HITP})_2$ 合金的合成, (b) $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 的微、纳米晶体的扫描电镜 (SEM) 图像, (c) 放大 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 、 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的微纳米晶体的扫描电镜图像^[44]。

Figure 1-6 (a) Synthesis of $M_3(\text{HITP})_2$ ($M = \text{Co, Ni, Cu}$) and $(M_xM'_{3-x})(\text{HITP})_2$ alloys, (b) SEM images of micro- and nano-crystals of $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ and $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$, (c) Zoom-in SEM images of micro/nano-crystals of $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$, $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ and $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ ^[44].

水热/溶剂热法是指在一定温度和溶液自生压力下，以有机物或水为溶剂，将原始混合物置于特定的密闭体系中反应的一种合成策略。这种方法合成便利并可以通过对溶剂、温度、pH 值和压力等反应条件进行控制，从而调节所得 2D c-MOFs 颗粒的比表面积、尺寸、形状、产率和分散性等性质。

以 $M_3(\text{HITP})_2$ 为例，在 $M_3(\text{HITP})_2$ 的合成过程中首先是氨基与金属离子的配

位，随后氨基去质子化并在空气中氧化，空气在 $M_3(\text{HITP})_2$ 合成中是至关重要的，缺失将无法制得任何产物。Chen 等^[44]在 2020 年通过溶剂热法合成了一系列二元金属掺杂的 2D c-MOFs $M_3(\text{HITP})_2$ ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) (图 1-6 (a))，其利用弱碱 CH_3COONa 取代常规催化剂氨水后， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 的结晶度显著提高，并通过使用混合溶剂进行反应，进一步提高了产物的结晶度，这是由于有机助溶剂能够调节去质子化速率，从而延缓成核，影响了金属-配体键的形速率成，并进一步控制晶体生长。SEM 图显示了黑色 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 粉末由六角形、1-2 μm 长的棒状晶体组成，而 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 由几百纳米宽的多晶薄片组成 (图 1-6 (b-c))。电化学研究结果表明结晶度的提高使得材料的电导率从 5.8×10^{-3} 提高到 55.4 S/cm ，表明溶剂热可以有效调控 2D c-MOFs 的结晶度，进一步提高了 2D c-MOFs 的电化学性能。

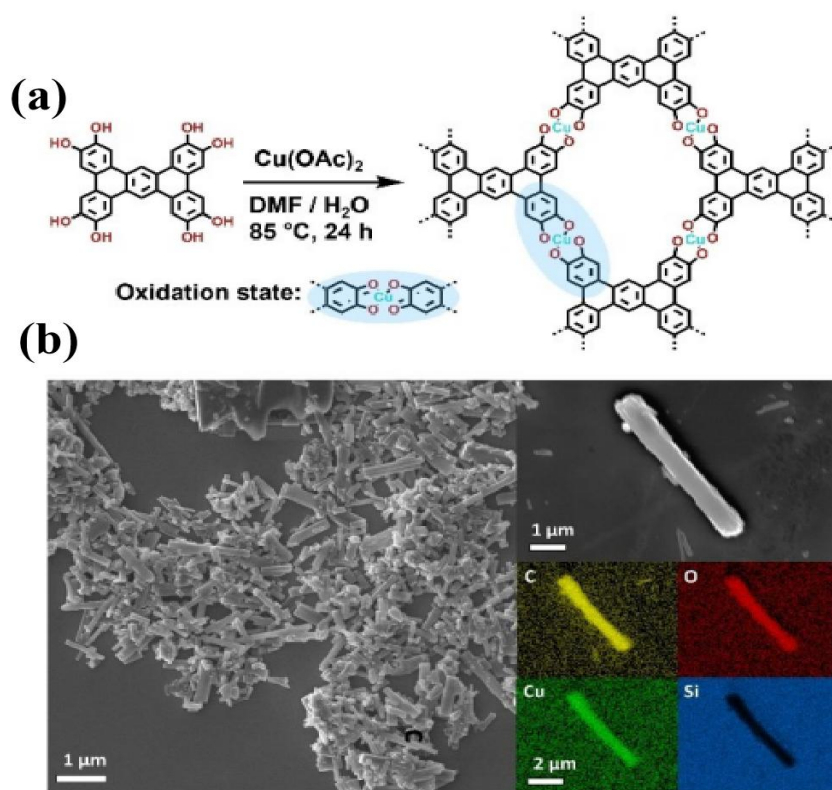


图 1-7 (a) $\text{Cu}_2(\text{OHPTP})$ 的合成方案，(b) $\text{Cu}_2(\text{OHPTP})$ 晶体的 SEM 和能谱 (EDX) 图像^[51]。

Figure 1-7 (a) Synthetic Scheme of $\text{Cu}_2(\text{OHPTP})$, (b) SEM and EDX images of $\text{Cu}_2(\text{OHPTP})$ crystals^[51].

Sporrer 等^[51]于 2023 年由配体 OHPTP 和醋酸铜在水和 DMF (7:3) 的混合溶剂中于 85 °C 溶剂热反应 24 h 合成了黑色粉末 $\text{Cu}_2(\text{OHPTP})$ (图 1-7 (a)) , SEM 图像表明, 块状 2D c-MOF $\text{Cu}_2(\text{OHPTP})$ 由长度在微米范围内, 宽度为几百纳米均匀的棒状单晶组成 (图 1-7 (b)) 。 $\text{Cu}_2(\text{OHPTP})$ 是一种 p 型半导体, 间接带隙为 0.5 eV, 具有 0.1 S/cm 的高电导率。计算结果表明 OHPTP 的大芳香核导致沿垂直于平面方向的 π - π 相互作用增强, 有助于在费米能级附近形成强的能带色散, 并主导了整体电导率。这种具有独特菱形拓扑结构的新颖 2D c-MOF 导电单晶的制备为未来逻辑器件中高迁移率半导体 MOFs 的发展铺平了道路。

溶剂热法合成材料操作简单, 处理方片但仍存在较多局限性。例如, 溶剂热法合成条件较为严苛, 有些反应需要在高温下长时间进行, 这将消耗大量的能量。并且以水/溶剂热法合成的 2D c-MOFs 主要以单晶或者多晶粉末存在, 这也限制了它们在器件上的应用。

1.4.2 界面辅助法

界面辅助法是在两相界面上合成, 从而制备出表面均匀、厚度可控的纳米阵列或多层膜。界面辅助法主要包括气-液界面法、液-液界面法和液-固界面法。气-液界面法和液-液界面法主要用于薄膜材料的制备, 液-固界面法主要用于基底表面直接生长 2D c-MOFs 晶体, 用于制备器件。

气-液界面法是以液体界面作为光滑基底, 在液面上配位生长 2D c-MOFs 薄膜。Wu 等^[52]于 2016 年通过气-液界面法制备了用于 FET 器件的致密的超平 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 薄膜。具体是通过将 HITP、六水合氯化镍和三甲胺的水溶液加热至 60 °C, Ni^{2+} 与 HITP 配位并在气-液界面自组装形成 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 纳米颗粒 (图 1-8 (a)) , 疏水性纳米颗粒漂浮在作为"光滑基底"的水面上, 由于界面限制作用, 纳米颗粒紧密堆积形成了纳米厚度的均匀层, 并成功制备了具有晶态微孔 MOF 孔道的场效应晶体管 (FET) (图 1-8 (b)) , 表现出高达 48.6 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的优异场效应空穴迁移率, 该结果也为导电 MOFs 膜和基于 MOFs 的器件制备提供了一个新的方向。

Yang 等^[53]于 2024 年提出了一种改进的液-液界面法能够快速合成结晶性良

好的 2D c-MOFs。该方法通过大力混合水、疏水性溶剂和乳化剂，生成了微米尺寸的液滴，这些液滴产生了大量弯曲的两相界面。

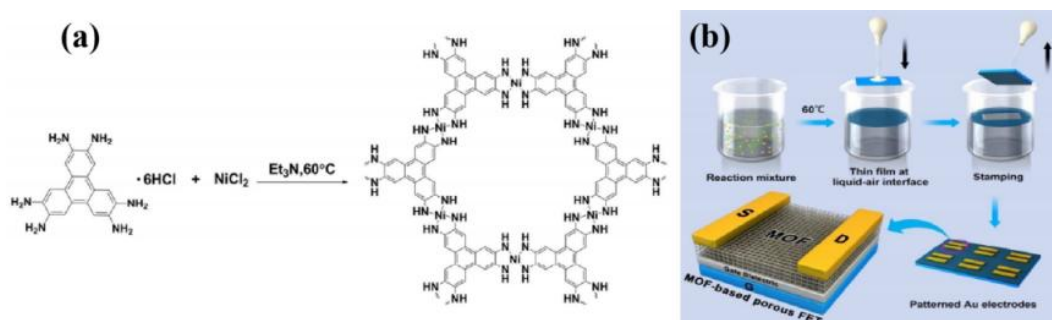


图 1-8 (a) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 膜的合成，(b) MOF 基多孔 FET 的制备工艺^[52]。

Figure 1-8 (a) Synthesis of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ membrane, (b) Fabrication processes of MOF-based porous FETs^[52].

该方法与各种配体和金属离子兼容，在额外的压力下在这些弯曲的界面上能够快速形成 2D c-MOFs。随后通过离心力将油相和水相分离，促进 MOF 内部适度的 π - π 堆积作用，从而稳定层状结构并在两相界面富集材料。这种新颖的液-液界面方法，仅需 3 分钟就可快速制备克级的 2D c-MOFs。作为实际应用，Yang 等利用该方法合成的 Pc 基 MOF 用于硝基芳烃的催化还原。其中，Cu-CoPc 表现出最高的催化活性，将 4-硝基苯酚（4-NP）还原为 4-氨基苯酚（4-AP）的转化频率（TOF）值为 4726 h^{-1} 。该 TOF 值超过了非贵金属催化剂，是商业 Pd/C（10 wt%）的 180 倍。这种合成策略解决了大规模合成具有特殊结晶性的 2D c-MOFs 的巨大挑战，而且具有普遍适用性、方便性、环境兼容性和显著的催化活性，成本低效益高。

界面辅助合成法虽然可以制备出结晶度高、结构有序的薄膜，但仍存在方向和厚度不易调节、薄膜粗糙度难以控制等问题，仍有待进一步探索改进。

1.5 2D c-MOFs 在电化学领域的应用

1.5.1 电化学催化

高效的电催化剂是先进电化学能量转换的核心，2D c-MOFs 因其具有固有的导电性、永久的孔隙、大的表面积、化学稳定性和结构多样性等优点而有望

成为一类有前途的电催化剂。当前，2D c-MOFs 在 HER、OER、电催化氧化还原反应（ORR）和二氧化碳还原反应（CO₂RR）等方面均有一定的报道并体现出较好的应用潜力。

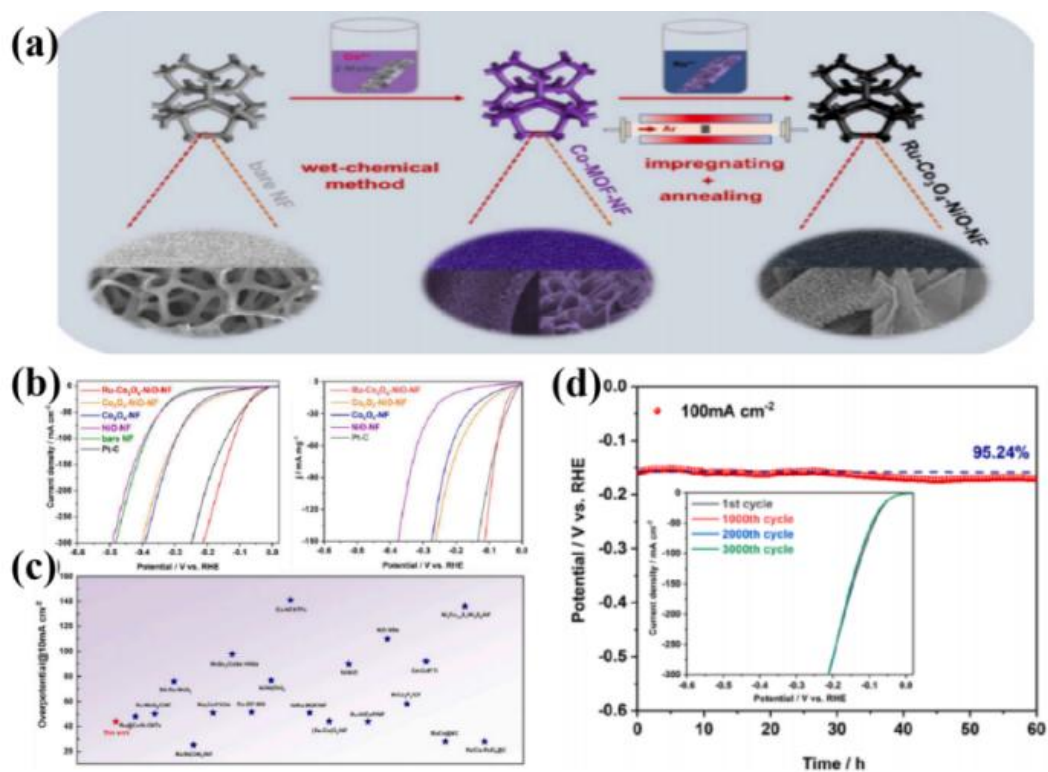


图 1-9 (a) Ru-Co₃O₄-NiO-NF 的制备路线示意图，(b) 室温下 Ru-Co₃O₄-NiO-NF 等相关催化剂在 1 M KOH 下的 85 % IR 校正线性扫描伏安（LSV）曲线和质量归一化 LSV 曲线，(c) Ru-Co₃O₄-NiO-NF 与最近报道的 Ru、Co 和 Ni 基电催化剂在 10 mA·cm⁻² 下的过电位的比较，(d) 在 100 mA·cm⁻² 处的时势测量曲线^[54]。

Figure 1-9 (a) Schematic illustration of the preparation route for Ru-Co₃O₄-NiO-NF, (b) The 85% iR-corrected LSV curves and the mass-normalized LSV curves of Ru-Co₃O₄-NiO-NF and other related catalysts, (c) The comparison of overpotential between Ru-Co₃O₄-NiO-NF and Ru, Co and Ni-based electrocatalysts, (d) Chronopotentiometry curve at 100 mA cm⁻²^[54].

HER 是一种重要的反应，在生产高纯度和大量氢气方面得到了广泛的关注，Zhang 等^[54]制备了生长在 NF 上的 Ru 掺杂的 MOFs 衍生的钴镍氧化物异质结构 Ru-Co₃O₄-NiO-NF（图 1-9（a））。实验表征证实，通过改进的低温退火过程，所制备的 Ru-Co₃O₄-NiO-NF 可以有效地继承 Co-MOF 前驱体的二维纳米

片形貌，同时保持三维 NF 的机械稳定性，有利于活性位点暴露和电荷质量传输。此外，X 射线光电子能谱（XPS）测试和密度泛函理论（DFT）计算结果表明 Ru 掺杂和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ 异质界面可以共同调控 Ni 和 Co 位点的电子状态，从而优化碱性 HER 过程中的 H_2O 吸附/脱附和质子吸附。优化后的 $\text{Ru-Co}_3\text{O}_4\text{-NiO-NF}$ 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中电催化 HER 的活性远高于商业 Pt/C（20 wt%），在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下分别表现出 44 mV 和 115 mV 的低过电位（图 1-9（b））。此外，所获得的自支撑电极材料在 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下可保持超过 60 h 的催化活性，且无明显衰减（图 1-9（c））。

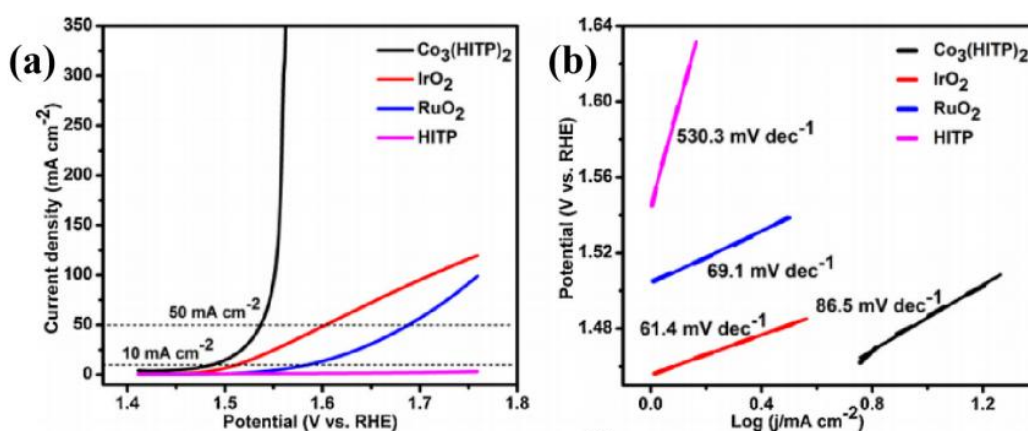


图 1-10 (a) LSV 曲线，(b) Tafel 图^[35]。

Figure 1-10 (a) LSV curves, (b) Tafel plots^[35].

OER 是一个四电子转移过程，是通过电催化水转化为氢气和氧气生成分子氧的重要反应。Xing 等^[35]于 2020 年报道了一种本征导电的 2D c-MOFs $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ ，它具有明确的多孔网络和大量的析氧活性位点。 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 表现出 $1150\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的高导电行为，DFT 理论计算也证明了材料的 $\pi\text{-d}$ 共轭有助于其优异的导电性。利用 LSV 曲线在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中考察了 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的 OER 性能，在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位为 254 mV（图 1-10（a）），这与迄今为止报道的大多数钴基材料以及商业 RuO_2 和 IrO_2 相当甚至更优。此外， $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的 Tafel 斜率为 $86.5\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，远低于其他材料，表明 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 对 OER 具有良好的催化动力学（图 1-10（b））。优异的实验结果也表明了纯 2D c-MOFs 直接作为电催化剂的巨大潜力。

Huo 等^[55]合成了一种具有叶状形貌的异质外延生长的 2D 沸石咪唑酯骨架

(ZIF-L)。ZIF-L 具有逐层致密的结构，具有高含量的 N 和金属离子作为活性位点。ZIF-L-Co 异质外延生长在 ZIF-L-Zn 上，成功制备了 ZIF-L-Zn@ZIF-L-Co 材料。热解后，异质外延生长的 MOF 衍生的超小 Co 纳米颗粒固载氮掺杂碳 (NC) 材料 HM-Co@NC 表现出了 $E_{\text{onset}} = 0.998 \text{ V}$ ， $E = 0.905 \text{ V}$ 的优越的 ORR 活性 (图 1-11 (a)) 和比 Pt/C 更好的稳定性 (图 1-11 (b))，异质外延生长的 2D c-MOFs 及其衍生物为设计用于能源相关应用的新型电催化剂提供了更好的方向。

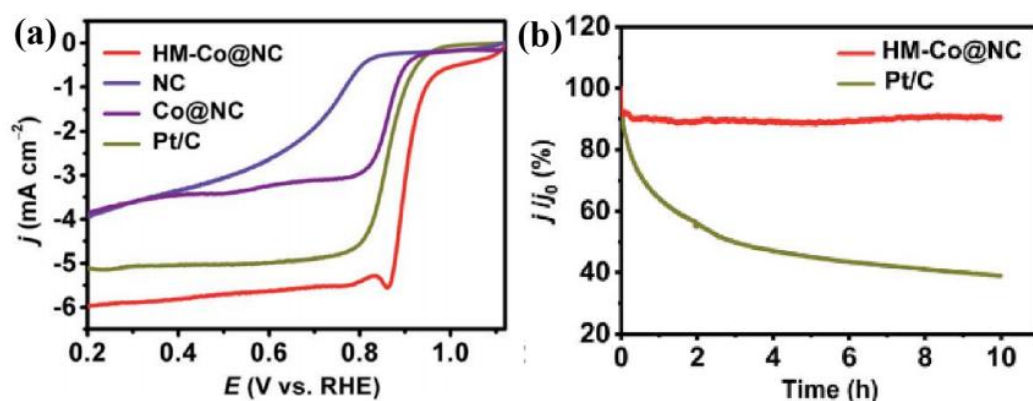


图 1-11 (a) 电催化剂在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中 1600 rpm 的 LSV 曲线，(b) HM-Co@NC 和 Pt/C 在 0.67 V (Vs. RHE) 时的 i-t 曲线^[55]。

Figure 1-11 (a) LSV curves of electrocatalysts at 1600 rpm in O_2 -saturated 0.1 M KOH , (b) Time-dependent currents for HM-Co@NC and Pt/C at 0.67 V (vs. RHE)^[55].

化石燃料的燃烧导致了严重的环境问题。近年来，研究人员一直专注于将二氧化碳转化为有价值的化学物质。电化学还原是一种帮助回收二氧化碳和实现碳中性的可行策略，2D c-MOFs 材料是 CO_2RR 高效电催化剂的潜在候选者。Liu 等^[56]于 2021 年利用一种基于富氮三环喹啉 (TQ) 的多齿邻苯二酚配体与过渡金属离子 (Cu^{2+} 、 Ni^{2+}) 配位，形成了 2D 类石墨烯多孔片层： $\text{M}_3(\text{HHTQ})_2$ 。 $\text{M}_3(\text{HHTQ})_2$ 可以看作是 Cu 或 Ni 中心均匀分布在六方晶格中的单原子催化剂。 $\text{Cu}_3(\text{HHTQ})_2$ 对 CH_3OH 为唯一产物的 CO_2RR 表现出优异的催化活性。在 0.40 V 的小过电位下， CH_3OH 的法拉第效率达到 53.6 %。 $\text{Cu}_3(\text{HHTQ})_2$ 比同构的 $\text{Ni}_3(\text{HHTQ})_2$ 和已报道的 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 具有更大的 CO_2 吸附能和更高的催化活性。电催化性能对金属中心和富 N 配体都有很强的依赖性。

1.5.2 超级电容器

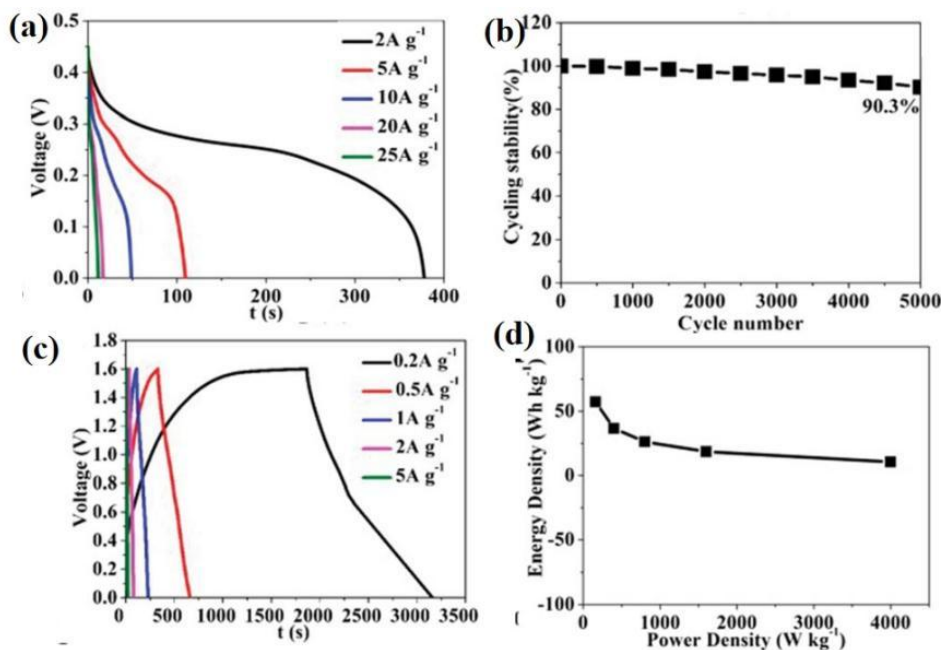


图 1-12 (a) Ni-MOF 电极材料恒流放电曲线, (b) Ni-MOF 电极材料循环性能, (c) Ni-MOF/AC SC 器件不同电流密度下的 GCD 曲线, (d) 器件的 Ragone 图^[56]。

Figure 1-12 (a) Galvanostatic discharge curves of the Ni-MOF electrode material, (b) Cycling performance of the Ni-MOF electrode material, (c) GCD curves at different current densities of Ni-MOF/AC SC device, (d) Ragone plots of the device^[56].

储能和可再生绿色能源技术高度依赖于电化学, 电化学是解决日益严重的能源短缺和环境问题的有效技术。在各种能量存储设备中, 超级电容器 (SCs) 由于其高功率密度而成为最有前途的候选者。2D c-MOFs 具有快速的电荷传输能力、高孔隙率、大的比表面积和高密度的氧化还原活性位点等优点符合理想的 SCs 电极材料。Zhang 等^[57]通过简单的溶剂热法合成了二维层状 Ni-MOF, 并将其作为 SCs 的电极材料。在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中进行恒流充放电测试, Ni-MOF 具有较低的电荷转移电阻, 在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有优异的比电容 $1668.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 1-12 (a)), 在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 5000 次后电容保持率为 90.3 % (图 1-12 (b))。此外, 组装了 Ni-MOF//AC 非对称 SCs。该器件在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时表现出 $161 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容 (图 1-12 (b)), 在 160 W kg^{-1} 的功率密度下能量密度达到 $57.29 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 1-12 (d))。

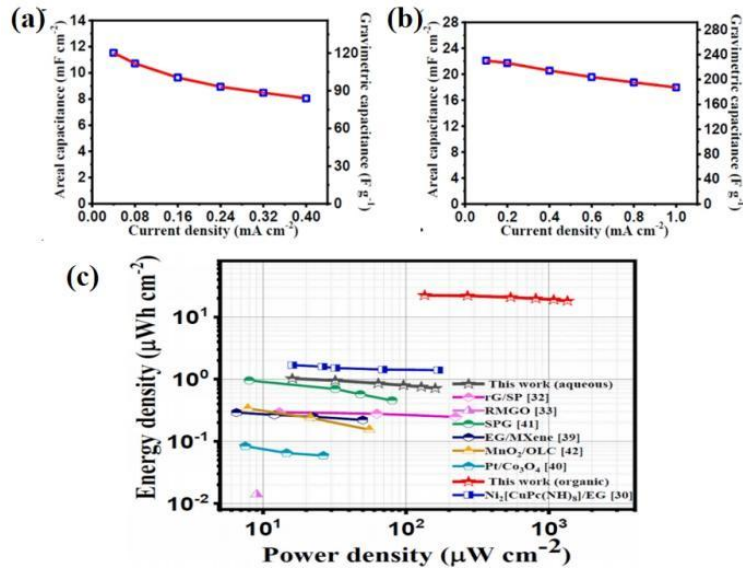


图 1-13 (a) 水系电解液中, 由不同电流密度下的 GCD 曲线计算得到的各电极的比表面积电容和相应的比质量电容, (b) 有机电解液中, 由不同电流密度下的 GCD 曲线计算得到的各电极的比表面积电容和相应的比质量电容, (c) 在水溶液和有机电解质中的 NiPc-MOF_{AED}@NF 基 SCs 的 Ragone 图^[57]。

Figure 1-13 (a) Specific areal capacitances and corresponding specific gravimetric capacitance of each electrode calculated from GCD curves under various current density in aqueous electrolyte, (b) Specific areal capacitances and corresponding specific gravimetric capacitance of supercapacitor calculated from GCD curves under various current densities in organic electrolyte, (c) Ragone plots for NiPc-MOF_{AED}@NF-based supercapacitor in both aqueous and organic electrolyte^[57].

Jia 等^[58]于 2022 年开发了一种阳极电沉积 (AED) 方法, 将 NiPc-MOF 均匀地沉积在 NF 基底上制备了均匀沉积的二维导电 NiPc-MOF_{AED}@NF, 并将其用作 SCs 的电极。通过电化学测试揭示了 NiPc-MOF_{AED}@NF SCs 的优异性能, 在水系电解液中和有机电解液中分别有着高达 11.5 mF·cm⁻² (图 1-13 (a)) 和 22.1 mF·cm⁻² (图 1-13 (b)) 的面积比电容。在有机体系中, 在 1 mA·cm⁻² 的高放电倍率下, 面积功率密度为 1.35 mW·cm⁻², 在 0.1 mA·cm⁻² 的低放电倍率下, 面积能量密度为 22.4 μWh·cm⁻¹ (图 1-13 (c))。根据这些结果, NiPc-MOF_{AED}@NF 超级电容器优于许多已报道的超级电容器, 为 2D c-MOFs 的原位生长开辟了一条新的途径。

1.5.3 电池

设计和研究导电性好、理论容量高、循环性能好的电极材料对于新型二次电池的发展具有十分重要的意义。2D c-MOFs 作为一类新型的多孔晶态配位聚合物，在二次电池领域表现出了巨大的应用前景。

锌基电池具有比容量高、安全稳定等优点而被广泛应用，锌基电池种类繁多，主要包括锌空气电池（ZABs）和锌离子电池（ZIBs），其中锌离子电池又可分为镍锌电池（NZBs）和锌锰电池（ZMBs）。锌基电池主要应用于原电池领域，原电池的回收和处置问题将会造成极大的资源浪费和环境污染。因此，进一步提高锌基电池的可充电性、循环寿命和大电流放电性能对锌基电池的发展具有重要意义。Pan 等^[59]掺杂不同含量 Ru 于导电 MOFs $[\text{Ni}_6(\text{HHTP})_3(\text{H}_2\text{O})_x]_n$ 并应用于全固态 ZABs 中。通过 SEM 表征发现 $[\text{Ni}_6(\text{HHTP})_3(\text{H}_2\text{O})_x]_n$ 呈现棒状结构（图 1-14（a）），高分辨透射电子显微镜（HRTEM）也表明其表面具有大量的六边形孔道（图 1-14（b）），这大大增加了其比表面积，凭借这样的结构有效地增强了其电化学性能，基于 $[\text{Ni}_{5.7}\text{Ru}_{0.3}(\text{HHTP})_3(\text{H}_2\text{O})_x]_n$ 的液态和全固态 ZABs 均表现出优异的性能和稳定性（图 1-14（c））。

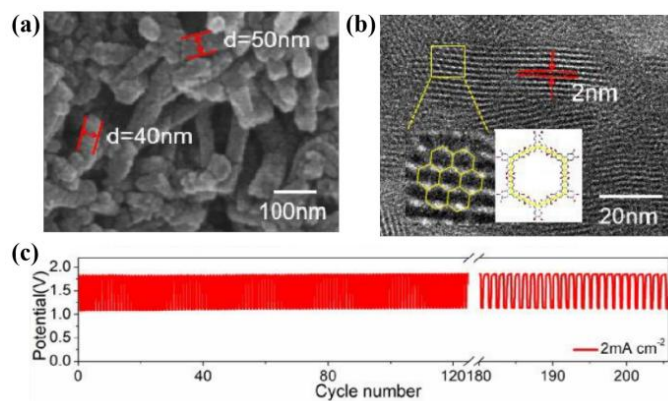


图 1-14 (a) SEM, (b) HRTEM, (c) 放电/充电循环曲线^[59]。

Figure 1-14 (a) SEM, (b) HRTEM, (c) Discharge/charge cycling curves^[59].

锂硫电池作为最有前景的下一代高能量存储系统之一，穿梭效应、正极膨胀和缓慢的电极氧化还原动力学限制了其进一步发展。Feng 等^[60]报道了一种二维、超薄和超轻的双金属-NiCo-有机框架作为 Li-S 电池的中间层，可以有效阻隔多硫化物并加速能量转化，厚度仅为 $1\ \mu\text{m}$ ，负载量为 $0.1\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。因为厚度

为几纳米的 MOF 纳米片具有大的比表面积和大量暴露的可接近的活性位点。同时，由于混合金属的协同作用和活性位点周围独特的配位环境，增强了每个位点的本征活性，提高了催化性能。因此，2D NiCo MOF/CNT 完全满足轻质高效中间层的要求。使用 2D NiCo MOF/CNT 中间层的电池，由于加速了电化学反应，其倍率性能显著提高。2D NiCo MOF/CNT 在 0.2 C 下的放电容量为 $1170.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度降低回到 0.2 C 时，可以恢复 $941.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量，表现出优异的容量恢复能力（图 1-15（a））。以 2D NiCo MOF/CNT 为中间层的电池在 0.5 C 倍率下放电比容量可达 $1132.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，300 次循环后仍保持 $709.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ （图 1-15（b）），表现出良好的循环稳定性。

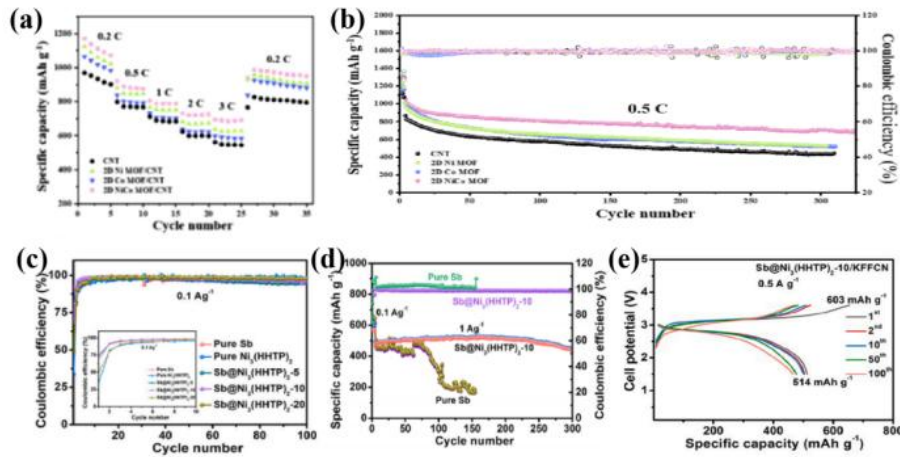


图 1-15（a）CNT 和 2D MOFs/CNT 夹层电池的倍率性能，（b）2D NiCo MOF/CNT 为中间层的电池在 0.5 C 下的循环性能，Sb@Ni₃(HHTP)₂-10 电极在（c）100 mA·g⁻¹和（d）1000 mA·g⁻¹的电流密度下循环图，（e）由 Sb@Ni₃(HHTP)₂-10 阳极和 KFFCN 阴极组成的全钾离子电池的电化学性能在 0.5 A·g⁻¹特定电流下的恒电流充放电电位分布^[60]。

Figure 1-15 (a) Rate performance of cell with CNT and 2D MOFs/CNT interlayer, (b) Cycling performance of cells with different interlayers at 0.5 C, (c) The cyclability of the composites at a specific current of 100 mA g⁻¹, (d) The cyclability of the composites at a specific current of 1000 mA g⁻¹, (e) Electrochemical performance of the full K⁺ ion cell composed of an Sb@Ni₃(HHTP)₂-10 anode and KFFCN cathode is a galvanostatic charge/discharge potential profiles at a 0.5 A·g⁻¹ specific current^[60].

钾在地壳和海洋中的天然丰度较高及其较低的氧化还原电位使钾离子电池

(PIBs) 成为锂离子电池的可行替代品。然而, 由于较大的钾离子半径, PIB 负极仍受限于缓慢的反应动力学。Nazir 等^[61]首次将 $\text{Sb}@\text{Ni}_3(\text{HHTP})_2$ 复合材料用作可充电 PIBs 的高容量负极。在复合材料中, Sb 纳米颗粒被导电 MOF $\text{Ni}_3(\text{HHTP})_2$ 均匀包裹。实验结果表明, 在钾化-去极化过程中, 复合材料在不同电位下经历了从 Sb 到 KSb_2 到 KSb 到 K_5Sb_4 和到 K_3Sb 的连续可逆相变。优化后的 $\text{Sb}@\text{Ni}_3(\text{HHTP})_2$ -10 电极在 100 和 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 100 次和 300 次后的可逆容量分别为 590 和 $431 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 1-15 (c-d))。全电池由 $\text{Sb}@\text{Ni}_3(\text{HHTP})_2$ 负极和铁氰化钾正极组成, 在 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的特定电流下提供了 $514 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量 (图 1-15 (e)), 是迄今为止所报道的最好的 PIBs 负极之一。

1.5.4 电化学传感

2D c-MOF 的大比表面积和丰富的活性位点给传感领域带来了全新的机遇。Liu 等^[62]通过一种通用的重结晶策略来合成大面积连续的 2D c-MOF 薄膜, 揭示了重结晶策略可以显著提高电化学传感器的灵敏度。以 2D c-MOF $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜作为活性层, 构建的葡萄糖电化学传感器具有 $20600 \mu\text{A}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的超高灵敏度 (图 1-16 (a)), 该优异的灵敏度得益于高的晶体质量和优异的导电性 (图 1-16 (b)) 有效的促进了电荷传输, 与之前报道的活性材料相比更加优异, 且所制备的 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 基电化学传感器具有优异的稳定性 (图 1-16 (c))。同时这项作为制备用于电化学传感器的大面积连续 2D c-MOF 薄膜提供了一种全新的通用策略。

Lei 等^[63]制备了一种新型的导电金属有机骨架复合物 (CMOF-MIPIL) 用于双酚 A (BPA) 的高灵敏检测。合成了含有 HITP、六氨基苯和 HHTP 等多种有机配体的镍基 2D c-MOFs。结果表明, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 具有最高的电导率和最大的有效表面积。以 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 为载体、BPA 为模板、ILs 为单体和交联剂, 制备了 CMOF-MIPIL。在最优条件下, CMOF-MIPIL 传感器对 BPA 的检测线性范围为 $0.005\text{--}5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在此范围内, 峰电流与 BPA 浓度呈良好的线性关系 (图 1-16 (e)) 检测限为 $4.0 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (S/N=3)。与基于 MIPIL、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和

CMOF-NIPIL 的传感器相比, 由于优异的导电性和特异性识别位点的存在, 该传感器对 BPA 的检测性能优越。该方法可以成功用于环境水样、塑料瓶和新鲜液态奶样品中 BPA 的检测。

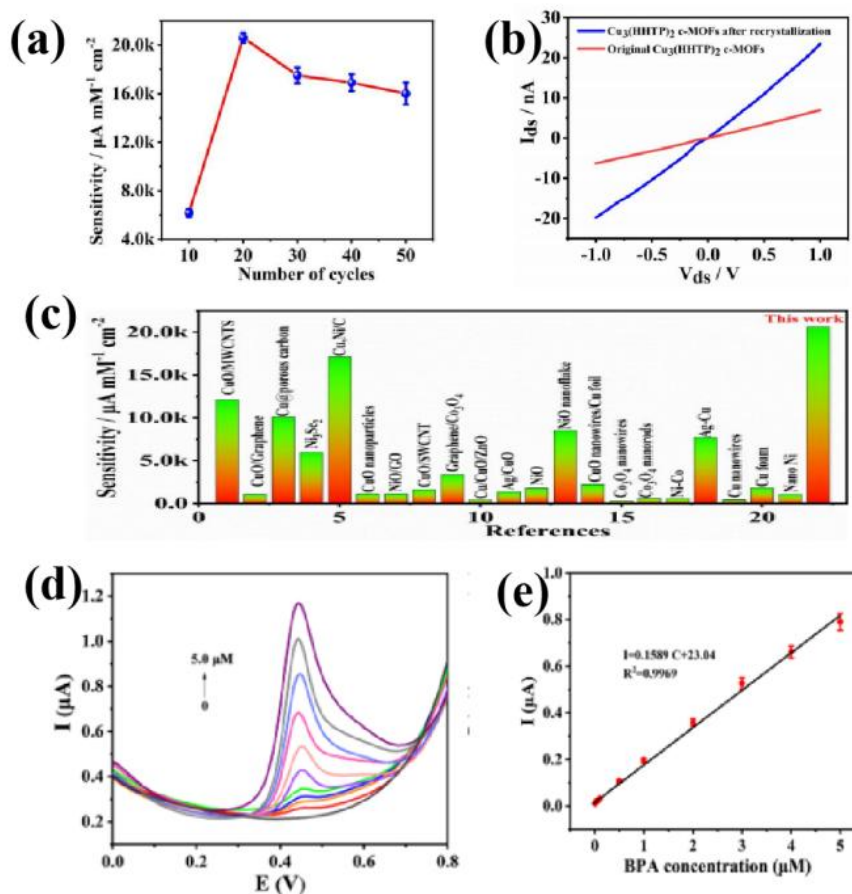


图 1-16 (a) 循环数对灵敏度的影响, (b) 再结晶前后的电导率测量, (c) 与之前报道的活性材料的敏感性比较, (d) CMOF-MIPIL 传感器的 DPV 曲线, (e) CMOF-MIPIL 传感器检测 BPA 浓度与峰电流的关系曲线^[62]。

Figure 1-16 (a) Effect of number of cycles on the sensitivity, (b) Conductivity measurement before and after recrystallization, (c) Comparison of the sensitivity of this work with the active materials reported before, (d) DPV curves of CMOF-MIPIL sensor, (e) Calibration plot of BPA concentration vs. peak current with CMOF-MIPIL sensor^[62].

1.6 选题目的及意义

电化学作为化学的重要分支, 经过上百年的发展在新能源、环境治理、材

料和生命科学等领域有着举足轻重的应用价值，新型高性能材料的设计研发需求是非常迫切的。新兴的 2D c-MOFs 具有优异的固有电导率、超大的一维孔道等优势有助于其在各种器件中的应用，在保留传统 MOFs 优势外还具有高稳定性、电化学活性、光活性、可调节的带隙、优异的导电性等特性，这使得其有望作为活性材料应用于（光）电子学，自旋电子学，催化以及储能等领域，但当前的研究仍处于起步阶段，合成及应用机理尚不完全明确。对于 2D c-MOFs 的本征电化学研究能够有效拓宽电化学领域的材料选择并很大程度上推动 MOFs 材料的进一步发展。

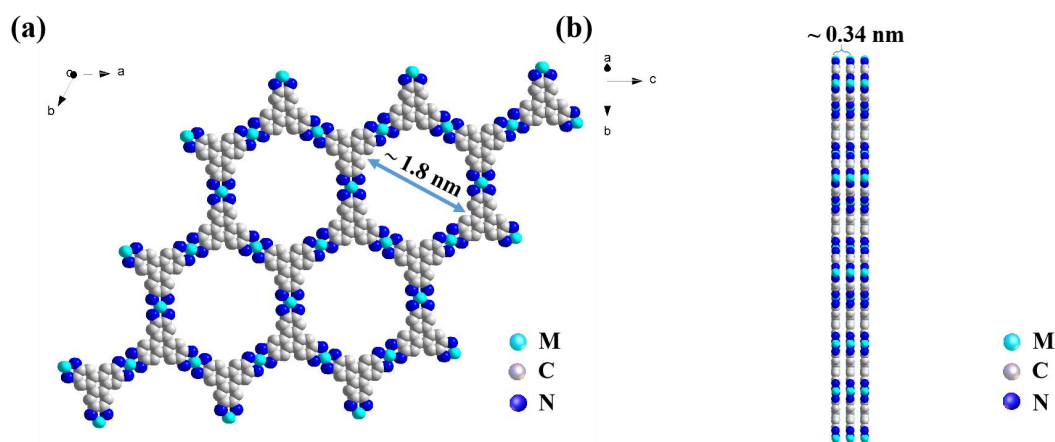


图 1-17 $M_3(HITP)_2$ 材料的模拟结构的 (a) ab 面和 (b) bc 面。

Figure 1-17 The simulation structure of $M_3(HITP)_2$ (a) ab-side and (b) bc-side.

本文选择典型的大共轭配体 HITP 作为研究对象，在 $M_3(HITP)_2$ 的结构中，HITP 配体是具有六重对称性的平面六齿配体，苯环上相邻的 $-NH_2$ 脱氢并与金属离子配位，形成平面 M-N₄ 配位节点，在 bc 平面上配位扩展并形成如图 1-17 (a) 所示的二维类石墨烯多孔单层结构，对应于 (100) 晶面。如图 1-17 (b) 所示，层与层之间通过 π - π 相互作用形成层堆积结构，对应于 (001) 晶面。因此结构中存在直径在 2 nm 左右的一维孔道。二维平面内的键传输、扩展的 π -d 共轭、面外强 π - π 堆积以及弱金属-金属相互作用使得 $M_3(HITP)_2$ 具有较为突出的电导率值^[15]。

本文将 $M_3(HITP)_2$ 用作高性能 OER、HER 催化剂及高灵敏度 AA 传感器三个方面的设计、合成与应用进行了深入研究。

(1) 通过逐层法在 NF 表面合成沉积 $Fe_3(HITP)_2$ 颗粒作为催化 OER 工作电

极，表现出优异的催化性能。逐层法的引入使得活性物质与 NF 基底紧密结合，并能够有效调控催化剂负载量及催化性能。

(2) 采用两步水热法成功在 NF 表面制备了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合结构，得到 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极。材料之间的协同作用同时发挥了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性位点丰富且充分暴露和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 具有优异导电性的优势，有效提升了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的催化能力。

(3) 在纯水的高极性体系中引入极性较低的 DMF，利用溶剂效应成功在 CC 表面合成高结晶性 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) 并实现形貌调控。所得电极作为 AA 电化学传感器表现出大的检测范围、低检出限、高灵敏度、快速响应及高选择性和高稳定性等优异性能。

本研究在合成与应用层面对 HITP 基的 2D c-MOFs $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 进行了深入的探讨，可以为后来的工作者拓宽研究思路。

第 2 章 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 的合成与电催化析氧性能

2.1 引言

新型绿色能源的开发是解决化石燃料的快速消耗及其伴生的污染问题的重要途径^[64-65]。氢能是一种重要的绿色能源，水裂解产氢技术被认为是最有前景的氢能获取手段^[66-67]。OER 是水裂解产氢反应中的阳极半反应，反应中多步质子耦合电子转移过程（反应： $4 \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{e}^-$ ）动力学缓慢和过电位较高，成为高效水电解的瓶颈^[68]。因此，高效 OER 催化剂的设计与合成是提高水裂解产氢效率的关键。目前， RuO_2 和 IrO_2 等贵金属催化剂应用较为广泛，但其成本较高且储备有限，难以大规模应用^[69-70]。过渡金属基催化剂由于其成本低廉、可调性高，高催化活性成为研究热点^[71]。其中单原子催化剂（SACs）具有优异的理论性能但催化过程中原子趋向于聚集并导致性能下降，因而将金属活性位点均匀稳定的分散固定是极为重要的^[72]。

2D c-MOFs 可以提供 M-N_x 、 M-S_x 、 M-O_x 等稳定的均匀分散的活性位点，当前已被报道显示出对 OER 的优异催化活性。同时 2D c-MOFs 固有的电导率、大孔隙有助于催化活性的提高^[73-75]。HITP 配体由于其出色的配位能力和可调性^[67, 76]，在储能及催化领域已得到一定发展，如 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ ^[75]， $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ ^[35]， $\text{Co}_x\text{M}_{3-x}(\text{HITP})_2$ ^[77]等已在 OER 催化领域有所报道^[78-79]。当前研究主要集中在 Ni、Co 金属位点，而 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 基催化剂未见报道，且均以粉末形态需要导电结合剂与基底结合制备修饰电极，阻碍了电荷快速传输，在合成过程中催化剂与电极基底的直接结合是提高催化效率的有效手段。逐层法是在基底表面直接生长 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 类似材料 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 的重要制备手段^[16]，在各种测试环境中体现出优异的结合稳定性及优异的应用潜力，但将其用于 HITP 配体未见报道^[36, 39, 80-81]。本工作在 NF 表面直接原位沉积制备 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 用作高效的 OER 催化电极，并成功制备一系列 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极，尤其是 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 电极表现出极为优越的 OER 催化性能。

2.2 实验仪器与试剂

实验中所用的主要仪器与试剂如下表所示，所有试剂均从厂家购买后直接使用，未经过进一步纯化。

表 2-1 实验主要仪器。

Table 2-1 The main instruments.

名称	型号	生产厂家
分析天平	BSA124S	德国赛多利斯公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9410A	上海精宏试验设备有限公司
磁力搅拌器	HJ-6A	金坛市杰瑞尔电器有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海博迅实业有限公司
磁力搅拌油浴锅	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
离心机	JW-2017H	安徽嘉文仪器装备有限公司
超声波清洗器	JK-300DB	合肥金尼克机械制造有限公司
纯水机	Smart-S15	上海和泰仪器有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
X-射线衍射仪	D8	德国布鲁克公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本理学公司
XPS 光电子能谱仪	Thermo Kalpha	美国赛默飞世尔科技公司
透射电子显微镜	JEM-2100F	日本电子株式会社

表 2-2 实验主要试剂。

Table 2-2 The main reagents.

药品	化学式（名称）	纯度（规格）	生产厂家
泡沫镍	Nickel Foam	1.6 mm 孔隙率 99.99%	合肥科晶材料技术有限公司
2,3,6,7,10,11-六 氨基三亚苯	HITP	97%	阿拉丁试剂有限公司

续表 2-2

药品	化学式（名称）	纯度（规格）	生产厂家
氧化钌	RuO_2	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
六水合氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团
溴化钾	KBr	分析纯	国药集团
氢氧化钾	KOH	分析纯	国药集团
浓盐酸	HCl	38%	国药集团
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团
乙醇	EtOH	分析纯	国药集团
丙酮	CH_3COCH_3	分析纯	国药集团
超纯水	H_2O	超纯	实验室自制

2.3 样品及电极制备

2.3.1 NF 基底预处理

将购买的 NF 裁剪为 $10 \times 10 \text{ cm}$ 大小的片置于 1 L 烧杯中，先用丙酮超声洗涤 15 min 后用纯水超声三次，每次 5 min 以此去除 NF 表面附着的有机物及灰尘。之后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 超声洗涤 15 min 以去除 NF 表面可能存在的氧化物，并用纯水超声洗涤三次，每次 5 min，最后用乙醇超声洗涤 15 min。将洗涤后的 NF 置于 80°C 烘箱中放置 12 h 烘干。烘干后的 NF 常温放置待用。

2.3.2 逐层法制备 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极

如图 2-1，分别准确称取 3 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，5 mg HITP 于 10 mL 闪烁瓶中，加入 5 mL 超纯水于闪烁瓶中，超声 10 min 溶解得到深藏青色溶液。此时铁离子与 HITP 初步配位形成 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 胶体，并向其中加入一定量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液抑制铁离子水解。将预处理后的 NF 裁剪为 $1 \times 1.3 \text{ cm}$ 电极片，将电极片探入闪烁瓶中蘸取一定混合溶液，静置 40 min 自然挥发溶剂，溶剂挥发过程中铁离子与 HITP 进一步自发配位，并与 NF 基底结合，之后用超纯水冲洗以去

除未反应的配体及金属离子，65 °C烘干后作为一个循环。上述操作作为一个循环，电极分别经过 5、10、15 和 20 次循环后，分别命名为 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-x$ ($x = 5, 10, 15, 20$)。

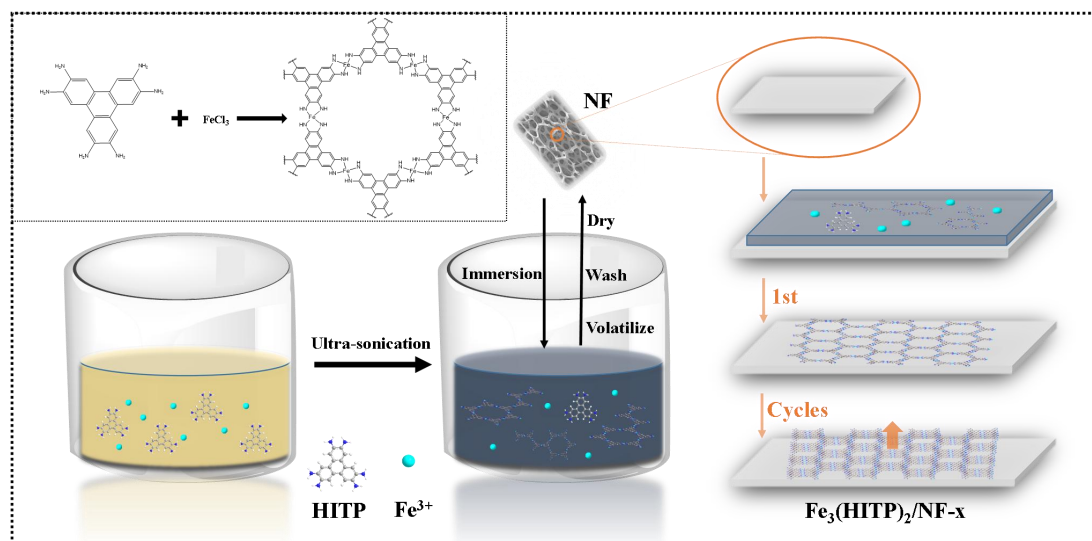


图 2-1 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-x$ 的合成策略示意图。

Figure 2-1 The schematic synthetic strategy of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-x$.

2.3.3 粉末样品电极制备

将电极 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 置于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液中溶解并分别用水、乙醇、丙酮离心洗涤，各离心两遍，得到的粉末置于 65 °C 真空干燥箱中干燥 12 h，得到 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末。将 5 mg $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 或 RuO_2 粉末分散在含有 700 μL 蒸馏水、240 μL 乙醇和 60 μL nafion (5 %) 的 1 mL 混合溶液中，超声水浴处理 10 min 后，将催化剂油墨滴在裸露的清洗后的 $2 \times 3 \text{ cm}$ NF 基底上，催化剂负载量在 $0.3\text{-}0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。将电极置于 65 °C 真空干燥箱中干燥 12 h，其后将其裁剪为 $1 \times 1.3 \text{ cm}$ 的小片作为工作电极备用。

2.3.4 OER 性能测试条件

所有电化学测试均使用 CHI 660E 电化学工作站进行，采用标准的三电极系统，电解液选用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液，负载催化剂的 NF 作为工作电极，工作面积为 1 cm^2 ，石墨棒作为对电极， Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极作为参比电极。本研究中使用的所有电位均根据以下公式校准为可逆氢电极 (RHE)：

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.059\text{pH} + 0.197 \quad (2-1)$$

电化学阻抗谱 (EIS) 的频率范围为 0.1 Hz-100 kHz, 在电流密度为 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电位下测量。在非法拉第电势范围内, 使用循环伏安法 (CV) 评估电化学活性表面积 (ECSA), 由开路电位确定, 扫描速率为 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 到 120 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。用 CV 测量的阳极电流和阴极电流之间的差值与扫描速率呈线性关系绘制, 其斜率等于双电层电容 (C_{dl}) 的两倍。然后, 将 C_{dl} 除以比电容 C_s (在 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碱性溶液中 C_s 值一般为 0.04 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ [83]) 得到 ECSA。此外, 由于欧姆电阻的影响, 所测量的反应电流不能反映电催化剂的固有行为, 因此所有极化曲线均采用 100% IR 补偿法进行校正, 以消除欧姆电位损失, 以进行进一步分析[35]。电流密度 j 基于 NF 的表面积。在 LSV 测试之前, 测试催化剂进行 75 个 CV 扫描循环以达到稳定状态。CV 和 LSV 测试的速率在室温下为 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。Tafel 图由 Tafel 方程计算:

$$\eta = b \times \log j + a \quad (2-2)$$

其中 η 是过电位, j 是电流密度, a 是电流密度为 1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位。

2.4 结果与讨论

2.4.1 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极形貌及物相分析

当铁离子溶液与 HITP 溶液混合后数秒内转化为深藏青色溶液且激光被快速吸收表明具有强吸光能力的物质生成, 稀释 20 倍的溶液存在明显的丁达尔效应表明此时溶液为胶体 (图 2-2 (a-b)), 初步判断铁离子与 HITP 开始配位。与铁离子不同, 镍离子或钴离子与 HITP 溶液混合后为稳定的澄清溶液并未出现明显变化, 表明铁离子与 HITP 之间具有较强的配位能力[77, 87]。

通过逐层法将 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 胶体溶液与 NF 基底相结合, 溶液挥发过程中未配位的铁离子与 HITP 自组装配位, 经过数次操作在 NF 表面沉积形成均匀的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 层。如图 2-2 (c-d) 所示, 明显区别于 NF 电极片, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 电极表面均匀分布一层黑色物质, 经过多次洗涤后并未脱落表明 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 与 NF 之间结合较为紧密。

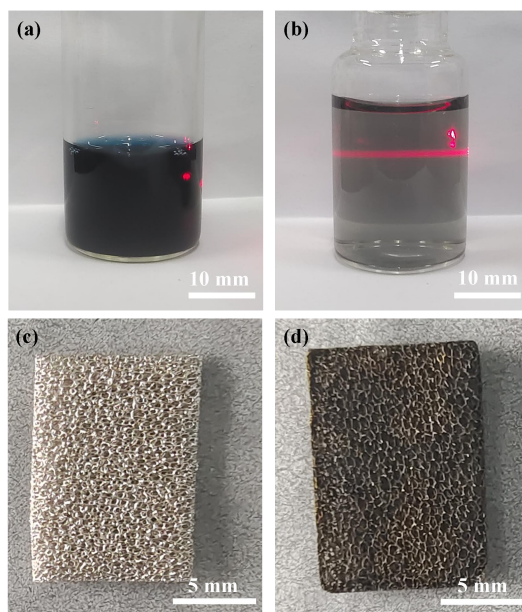


图 2-2 (a) 铁离子与 HITP 的混合溶液和 (b) 20 倍稀释溶液; (c) 空白 NF 电极和 (d) $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 电极的数码照片。

Figure 2-2 (a) Mixed solution of Fe ions with HITP and (b) 20-fold diluted solution; Digital photos of (c) $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ electrode and (d) Bared NF electrode.

同时对镍离子或钴离子与 HITP 的混合溶液进行同样操作, 遗憾的是经过洗涤后并未在 NF 表面得到任何沉积产物。表明其适用性还有待提高。

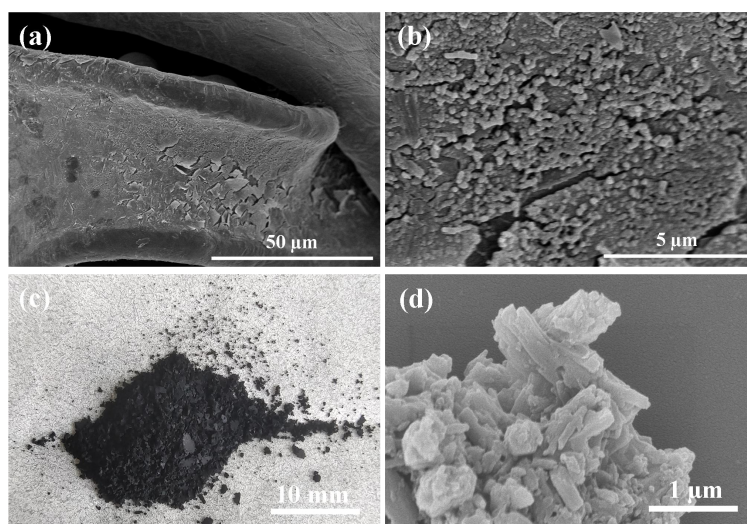


图 2-3 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 电极的 (a) 低倍和 (b) 高倍 SEM 图; $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 (c) 数码照片和 (d) SEM 图。

Figure 2-3 SEM images of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ (a) Low power and (b) High power; (c) Digital photo and (d) SEM image of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ powder.

为了进一步观察 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 与 NF 之间结合情况，进行了扫描电镜的测试。如图 2-3 (a-b) 所示，NF 表面的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 层是由直径在 100-500 nm 之间的纳米颗粒堆积而成并均匀包覆在 NF 表面。由于 NF 基底的影响，部分表征手段难以进行，将电极 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 置于 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ 溶液中溶解得到黑色 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末（图 2-3 (c)）进行部分表征。如图 2-3 (d) 所示的 SEM 图， $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末呈堆积的棒状颗粒。

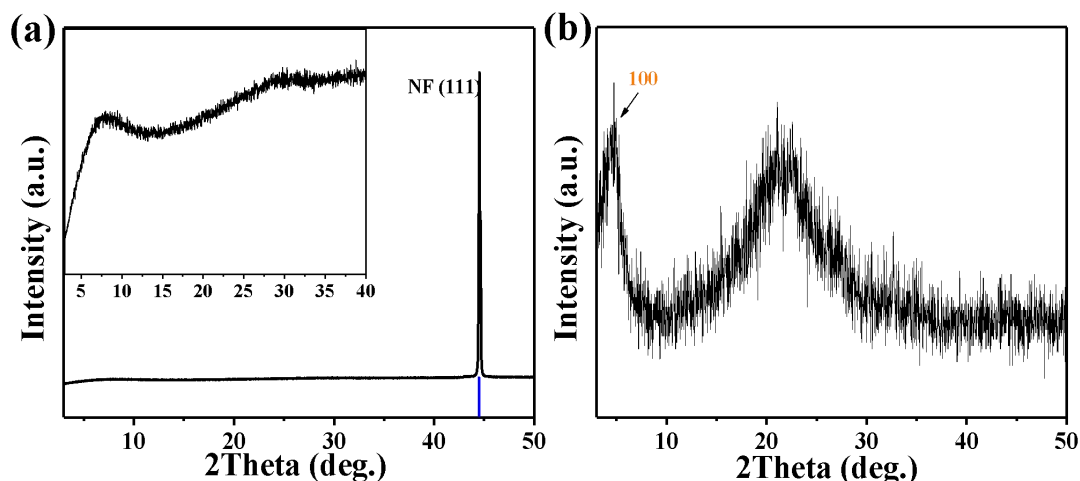


图 2-4 (a) $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 电极和 (b) $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 PXRD 图。

Figure 2-4 PXRD patterns of (a) $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ electrode and (b) $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ powder.

如图 2-4 所示， $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 电极的 PXRD 图，仅观察到 44.5° 对应于 NF 基底 (111) 晶面的特征峰，左上角插图放大为 $3-40^\circ$ 范围内的放大图，未观察到明显的峰，表明 NF 基底表面的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 结晶性较差且受 NF 基底影响未检测到对应特征峰。在 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 PXRD 图中明显观察到位于 4.7° 对应于 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 材料对应 (100) 晶面的峰，初步表明 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的成功合成，较大的峰宽表明 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 较差的结晶性， $16-30^\circ$ 范围内大的宽峰可以归因于 XRD 测试玻璃样品盘的影响^[88]。结构的确定还需进一步表征。

如图 2-5 所示，在 HITP 的 FT-IR 谱图中 1436 cm^{-1} 处对应于苯环骨架， 1286 cm^{-1} 处对应于 C-N 键伸缩振动的特征吸收峰，在 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的 FT-IR 谱图中分别偏移至 1459 cm^{-1} 和 1263 cm^{-1} 处，表明结构周围环境的改变，这是由于 N 原子与铁离子发生配位^[78, 88]。

在 77.15 K 下测定了样品的氮吸附/解吸等温线。吸附前，样品在真空下

100 °C加热 12 h 活化。采用 BET 方法和 $N_2@77$ on Carbon Slit Pores by NLDFIT 模型分别计算比表面积和孔径分布^[86, 89]。

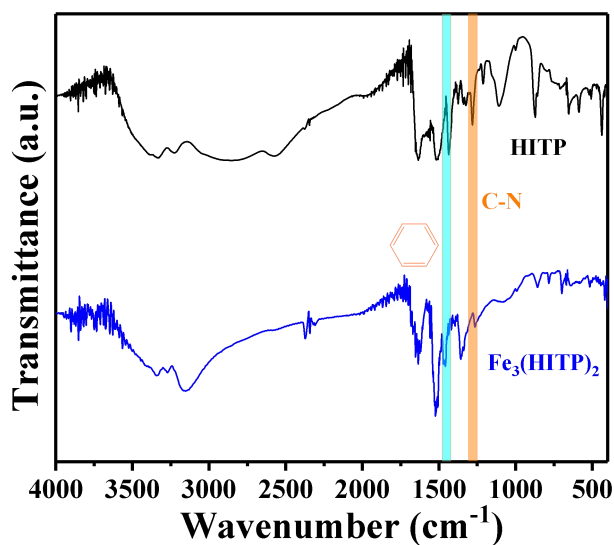


图 2-5 $Fe_3(HITP)_2$ 粉末的红外光谱 (FT-IR)。

Figure 2-5 FT-IR spectra of $Fe_3(HITP)_2$ powder.

如图 2-6 所示, 根据 BET 分析, $Fe_3(HITP)_2$ 的等温线图显示出典型的 I 型可逆吸附曲线, BET 表面积约为 $196.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $Fe_3(HITP)_2$ 的孔径分别为 1.14 和 1.79 nm, 符合理论上的 1.8 nm 孔径。显示为典型的微-介孔隙结构, 有助于离子的转移, 能够更好的暴露活性位点。为了进一步确认 NF 表面 $Fe_3(HITP)_2$ 的成功合成, 利用 $Fe_3(HITP)_2$ 粉末进行 TEM 测试并进行 EDX 面扫测试。

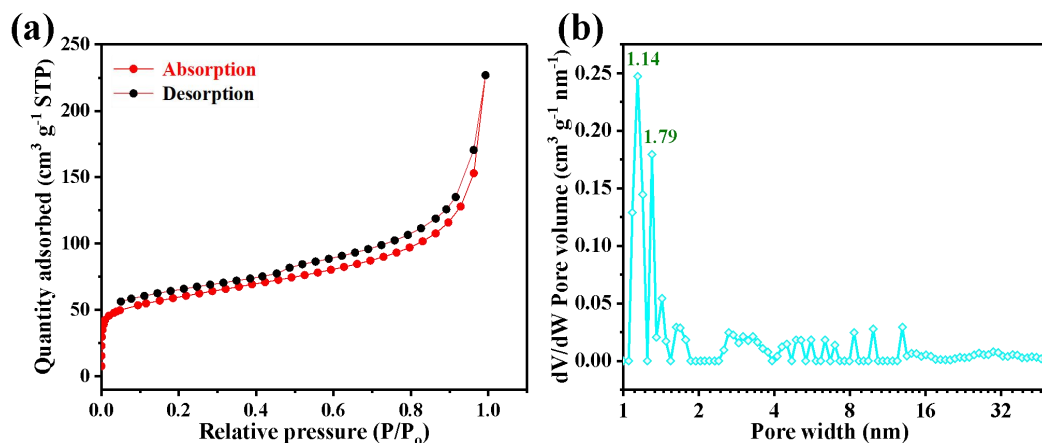


图 2-6 $Fe_3(HITP)_2$ 的 (a) 氮吸附-解吸等温线和 (b) 孔径分布曲线。

Figure 2-6 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) Pore size distribution profile of $Fe_3(HITP)_2$.

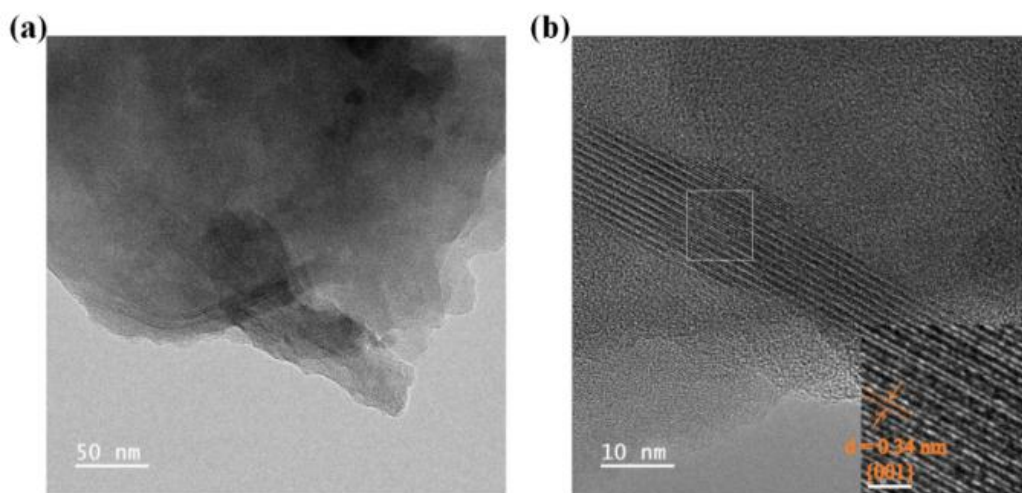


图 2-7 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 (a) 低倍和 (b) 高倍 TEM 图。

Figure 2-7 TEM images of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ powder (a) Low power and (b) High power.

通过高分辨 TEM 图进一步确定其结构特征，如图 2-7 所示，大部分拍摄区域内未观察到明显的晶格结构，一方面由于高能电子光束的冲击结构发生一定分解；另一方面则体现出 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 较差的结晶性。右下角的棒状结构部分可以观察到较为明显的晶格，经傅里叶转换（FFT）后，计算分析确定晶格间距为 0.34 nm，对应于 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的 (001) 晶面，与理论结果相一致^[90]。

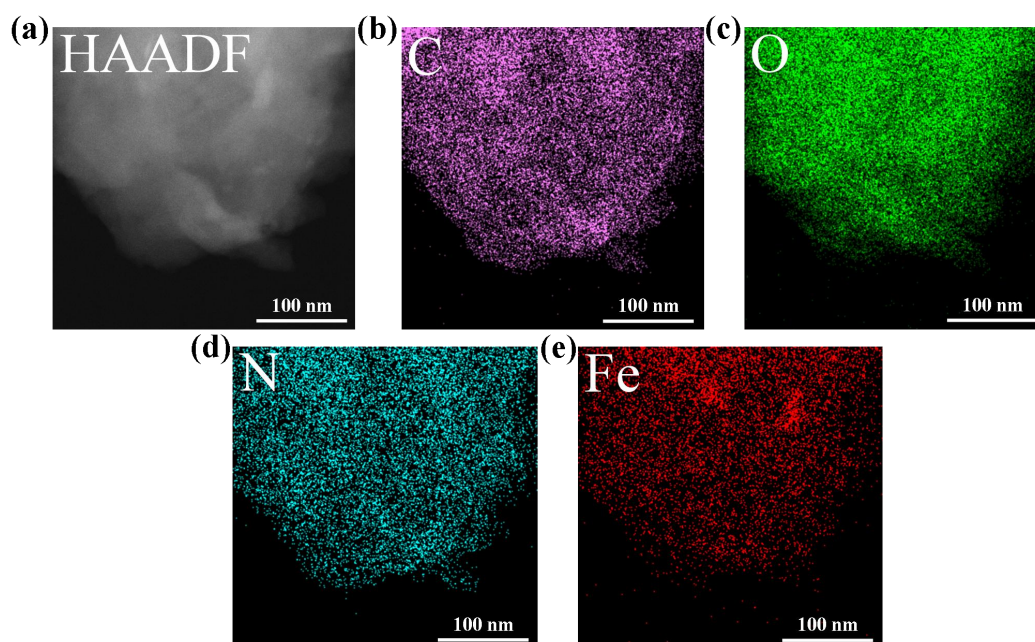


图 2-8 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的 (a) HAADF、(b) C、(c) O、(d) N 和 (e) Fe 元素分布图。

Figure 2-8 EDS mapping of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ (a) HAADF, (b) C, (c) O, (d) N and (e) Fe.

如图 2-8 所示, EDX 面扫结果表明 C、N、O 和 Fe 均匀分布在可视范围内, 其中 C 和 N 来源于配体相较于 Fe 分布更为紧密, 与 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的二维结构相对应, 表明 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的成功合成, 均匀分散的铁离子活性位点有助于 OER 性能的提高。O 表现出最高的分布密度, 主要来自于二维孔隙中残留溶剂和吸附空气中的水及其他小分子。

通过对 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末和 HITP 粉末进行 XPS 测试, 对比分析表面元素及其化学状态。从如图 2-9 (a) 所示的 XPS 全谱图中可以清楚的观察到相较于 HITP, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的谱图中存在 Fe 的自旋轨道峰; $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 的谱图中存在 Fe、Ni 的自旋轨道峰, 由于 NF 表面的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的 EDX 测试中未观察到 Ni, 因此 Ni 的峰来自于 NF 基底, 如图 2-9 (e) 所示, 激发产生的镍离子处于 +2 价态, 在三条全谱谱线中均清晰的表明 C、N、O 的存在, C、N 主要来自于 HITP 配体, 而 O 来自于残留溶剂及吸附在材料表面的小分子。 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末和 HITP 粉末的 C 1s 精细谱体现出相似的特征, 均清楚的观察到对应于 HITP 结构中 C=C 键和 C-N 键的峰^[91]。

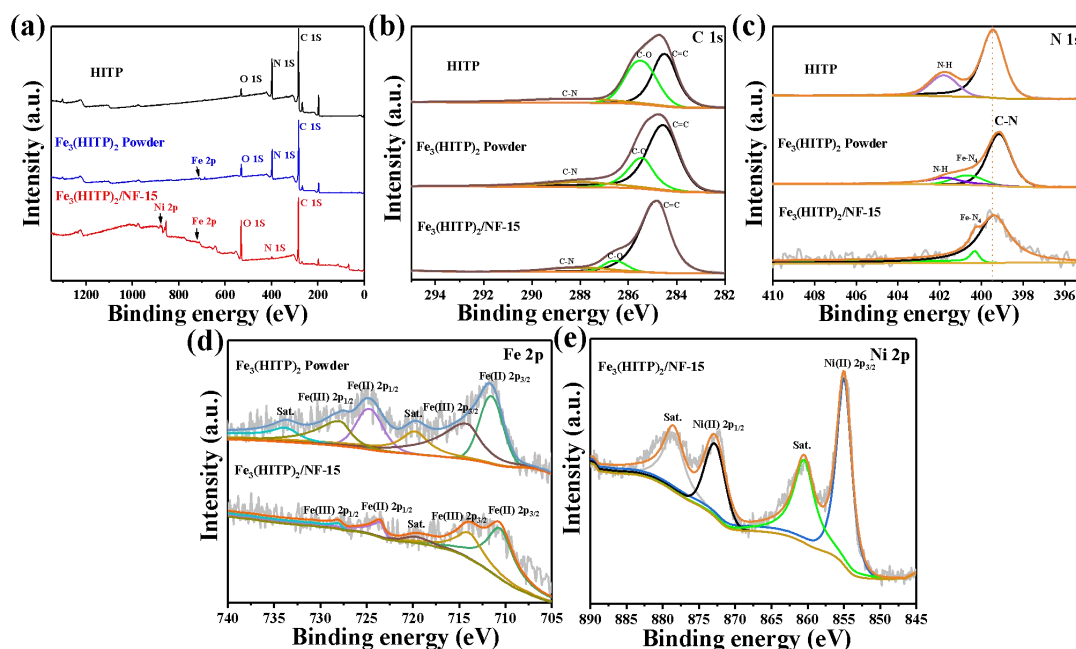


图 2-9 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的 (a) XPS 全谱图、(b) C 1s、(c) O 1s、(d) N 1s 和 (e) Fe 2p XPS 谱图。

Figure 2-9 XPS spectra of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ (a) Wide-scanned, (b) C 1s, (c) O 1s (d) N 1s and (e) Fe 2p.

如图 2-9 (c) 所示, HITP 粉末的 N 1s 精细谱在 399.6 eV 和 401.8 eV 处有两个峰, 分别与 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{NH}_2$ 结构中的 C-N 键和 N-H 键相对应^[92]。与 HITP 相比 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 、 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 N 1s 精细谱中对应于 C-N 键的峰位置均发生一定偏移, 分别为 399.4 eV 和 399.1 eV, 此外对应于 N-H 键的峰几乎消失并分别在 400.3 eV 和 400.6 eV 处出现新的对应于 Fe-N₄ 结构的峰。如图 2-9 (d) 所示, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 的 Fe 2p 精细谱中源于 Fe(II) 2p_{1/2}、Fe(II) 2p_{3/2}、Fe(III) 2p_{1/2} 和 Fe(III) 2p_{3/2} 的四个峰分别位于 723.5、710.6、728.1 和 713.9 eV 处; $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 Fe 2p 精细谱中对应的四个峰分别位于 724.6、711.5、727.8 和 714.1 eV 处, 没有其他杂项峰。以上结果表明 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 和 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 粉末中铁离子成功与 HITP 配位且呈 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的混合价态^[87-88]。

2.4.2 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-x$ 电极 OER 性能

2.4.2.1 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-x$ 电极的最佳制备条件探索

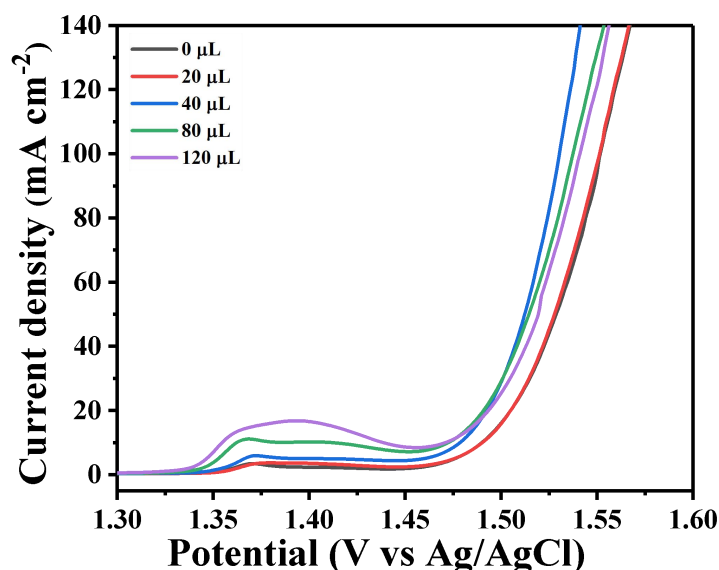


图 2-10 不同条件下制备的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-x$ 电极的 LSV 曲线。

Figure 2-10 LSV curves of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-x$ electrodes prepared under different conditions.

如图 2-10 所示为制备过程中向反应溶液加入不同量的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液时的 LSV 曲线, 在 0-120 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 的加入量范围内, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位分别为 260 mV (0 $\mu\text{L}/\text{mL}$)、261 mV (20 $\mu\text{L}/\text{mL}$)、249 mV (40 $\mu\text{L}/\text{mL}$)、243 mV (80 $\mu\text{L}/\text{mL}$) 和 241 mV (120 $\mu\text{L}/\text{mL}$); 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位分别为

299 mV (0 $\mu\text{L/mL}$)、300 mV (20 $\mu\text{L/mL}$)、282 mV (40 $\mu\text{L/mL}$)、285 mV (80 $\mu\text{L/mL}$) 和 289 mV (120 $\mu\text{L/mL}$)。当加入量为 60 $\mu\text{L/mL}$ 时, LSV 曲线稳定光滑, 且当电流密度为 $50 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时表现出最低的过电位 (282 mV), 尽管在在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 提高加入量体现出更低的过电位, 但考虑到 HCl 溶液浓度较高时对 NF 基底的腐蚀性, 选择 40 $\mu\text{L/mL}$ 的加入量为最佳制备条件, 并进一步进行探索。上述规律的出现由铁离子的特殊活性解释, 铁离子首先与 HTP 在水溶液中初步配位, 此反应在数秒内完成, 数分钟后未反应和与 HTP 结合不紧密的铁离子发生水解, 因此在 $\text{Fe}_3(\text{HTP})_2/\text{NF-x}$ 电极的制备过程中适量加入 HCl 将有效抑制铁离子的水解, 并能够同时对 NF 表面进行处理, 增强与 $\text{Fe}_3(\text{HTP})_2$ 的结合能力, 但当 HCl 的加入过量时将对 NF 表面造成一定腐蚀难以与 $\text{Fe}_3(\text{HTP})_2$ 稳定结合, 且过强的酸性环境同样严重影响 $\text{Fe}_3(\text{HTP})_2$ 纳米颗粒的形成。

2.4.2.2 $\text{Fe}_3(\text{HTP})_2/\text{NF-x}$ 电极的 OER 性能

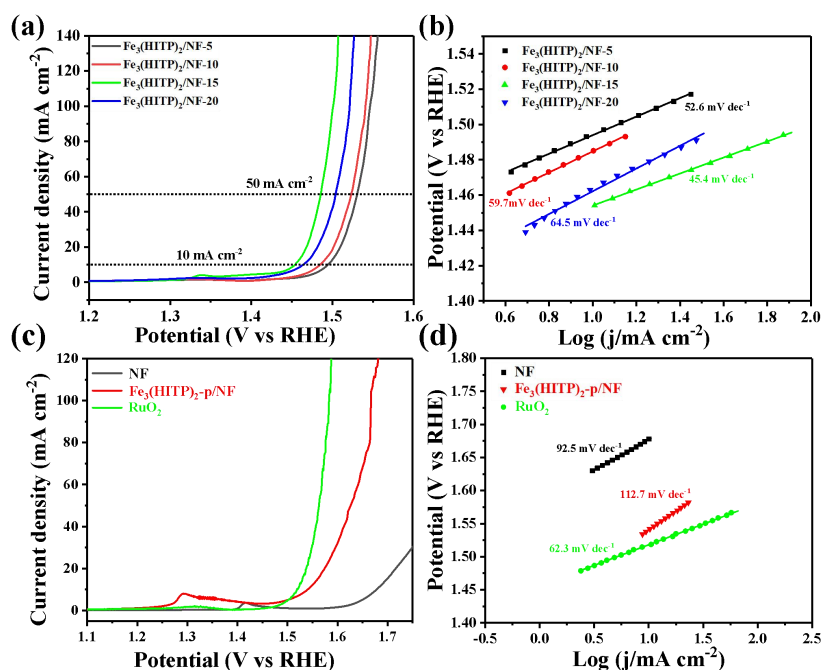


图 2-11 $\text{Fe}_3(\text{HTP})_2/\text{NF-x}$ 电极的 (a) LSV 曲线和 (b) Tafel 图; 其他电极的 (c) LSV 曲线和 (d) Tafel 图。

Figure 2-11 (a) LSV curves and (b) Tafel slope plots of $\text{Fe}_3(\text{HTP})_2/\text{NF-x}$; (c) LSV curves and (d) Tafel slope plots of other electrodes.

通过 LSV 曲线评价了 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 的 OER 催化性能, 并对 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2\text{-p/NF}$ 、空白 NF 和 RuO_2 的性能进行了比较。如图 2-11 (a) 所示, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 具有比其他电极 (在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电位为 224 mV, 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下为 256 mV) 更好的性能表现, 可与目前报道的大多数过渡金属材料相比, 并显示类似材料的最佳性能 (表 2-3)。此外, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-5}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-10}$ 和 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-20}$ 也表现出优良的催化性能, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-5}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-10}$ 和 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-20}$ 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下过电位分别为 264 mV、255 mV 和 234 mV 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下过电位分别为 300 mV、293 mV 和 274 mV, 分别优于空白 NF ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 448 mV, $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 582 mV) 和 RuO_2 ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 288 mV, $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 332 mV)。值得注意的是, 虽然 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2\text{-p/NF}$ ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 310 mV, $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 396 mV) 的性能优于 NF (图 2-11 (c)), 但明显低于 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 和 RuO_2 , 主要是因为 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 不能通过导电粘合剂以粉末的形式紧密与 NF 基底结合, 电荷转移被阻, 活性位点被粘合剂掩盖, 且部分催化剂在催化过程中在 O_2 的冲击下脱落。 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极中催化剂与底物结合较为紧密, 催化过程中未发现明显脱落。利用 Tafel 斜率分析催化化学动力学, 进一步了解电极的性能 (图 2-11 (b) 和图 2-11 (d))。与 LSV 曲线一致, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 的 Tafel 斜率低至 $45.4 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 表明其具有最优良的 OER 催化化学动力学。它优于 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-5}$ ($52.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)、 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-10}$ ($59.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) 和 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-20}$ ($64.5 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)。此外, 空白 NF、 RuO_2 和 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2\text{-p/NF}$ 的斜率分别为 92.5、62.3 和 $112.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

为了深入了解 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 性能优势的来源, 本工作根据在非法拉第区域测试的 CV 曲线计算出了 C_{dl} (图 2-12 (a-d)), 这与 ECSA 呈正相关。较高的 ECSA 通常代表优异的电化学性能。 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-5}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-10}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 和 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-20}$ 的 C_{dl} 值分别为 1.12、1.27、1.33 和 $1.28 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 2-12 (e)), 对应的 ECSA 值分别为 28.00、31.75、33.25 和 32.00。因此, 最高的 ECSA 表明 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 能够提供更可接近的 OER 活

性位点^[77-78]。

采用 EIS 图分析了 OER 的阻抗行为。如图 2-12 (f) 所示, 4 个 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极的 Nyquist 图均呈现半圆形趋势, 低频区受离子扩散电阻影响数据增多但未出现直线状部分, 表明扩散过程对电极阻抗影响较小。通过 Zview 软件拟合得到具体的 R_s 和 R_{ct} 值。 R_s 值表示电极材料的固有电阻和溶液电阻, R_{ct} 值表示半圆直径, 表示材料的电荷转移电阻。其中, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 的 R_s (1.23Ω) 和 R_{ct} (1.37Ω) 值较小, 说明其具有较好的电荷转移速率^[93]。结果表明, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 的 OER 性能的提高可以归功于其较高的 ECSA 值、更好的动力学过程和快速的电荷转移能力。

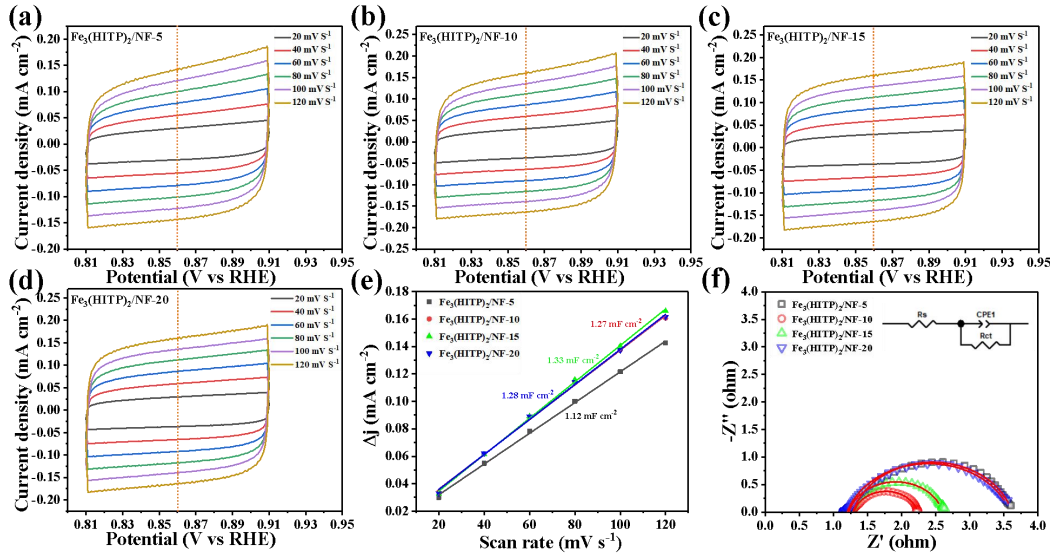


图 2-12 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极的 (a-d) CV 曲线、(e) C_{dl} 和 (f) Nyquist 图 (插图: 等效电路)。

Figure 2-12 (a-d) CV curves, (e) C_{dl} and (f) Nyquist plots (Inset: equivalent circuit) of

$\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$.

综合以上结果可以发现, 相较于通过导电结合剂将催化剂粉末与 NF 结合, 逐层法制备可以将催化剂与底物较为紧密的结合, 催化过程中未发现明显脱落, 将催化剂直接与 NF 结合能够有效避免导电结合剂对催化性能的影响。逐层制备法同样有效的增加电极的 ECSA 值, 催化过程中 NF 表面产生镍离子与铁离子形成的金属协同作用, 并且 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 中 NF 表面的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的颗粒之间具有更多允许电解液通过的空隙, 这同样给 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极带

来更好的催化性能，能够有效增强其电荷转移能力，充分暴露活性位点，激发材料的性能潜力。

2.4.2.3 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 的 OER 稳定性测试

稳定的催化能力是催化剂材料实现应用的重要基础，在 0.50 V (Vs Ag/AgCl) 电压下对 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 进行 24 h 的 $i-t$ 稳定性测试。

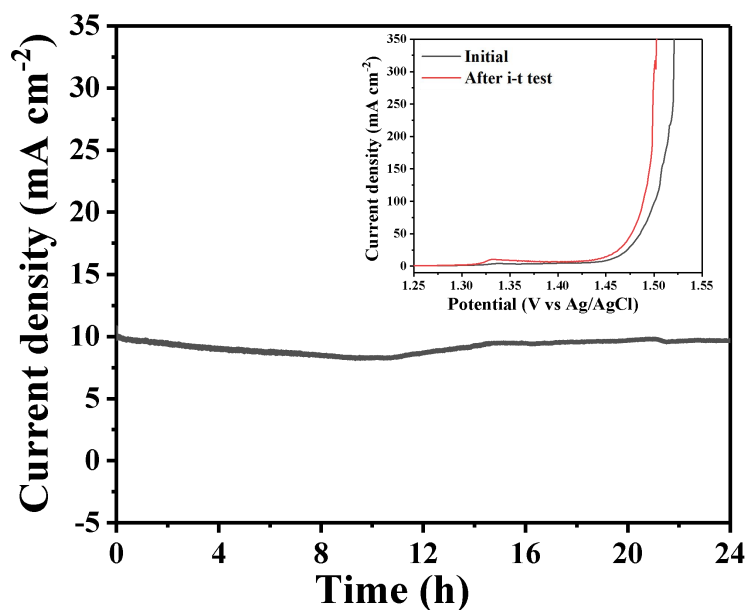


图 2-13 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 电极的 24 h $i-t$ 曲线（插图： $i-t$ 测试前后的 LSV 曲线）。

Figure 2-13 24 h $i-t$ test of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ electrode (Inset: LSV curves before and after test).

如图 2-13 所示，电流密度在 15 h 前出现一定波动，这主要由于 O_2 气泡的堆积，之后电流密度稳定在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右无明显衰减，经过计算最终电流密度保持在初始电流密度的 97.3% ，表现出优越的催化稳定性。

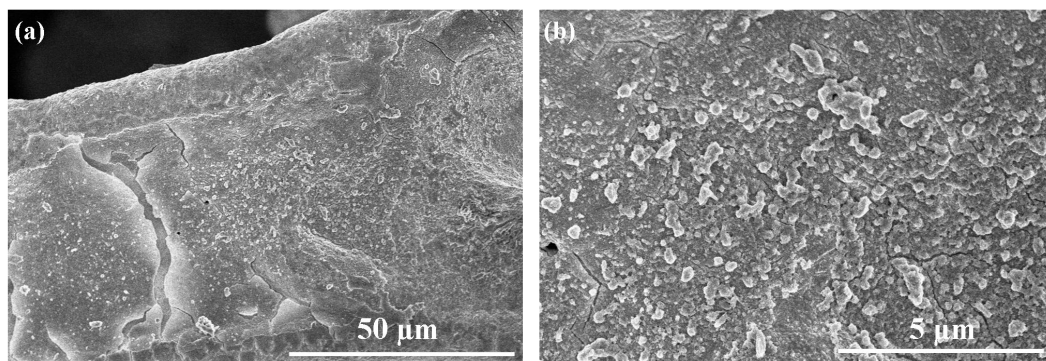


图 2-14 $i-t$ 测试后 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 电极的 (a) 低倍和 (b) 高倍 SEM 图。

Figure 2-14 SEM images of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ after $i-t$ test (a) Low power and (b) High power.

此外, 将测试前后 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 的 LSV 曲线进行对比, 催化性能并未出现明显降低反而出现一定的性能提升, 电流密度达 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位从 224 mV 降低至 210 mV, $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时从 256 mV 降低至 247 mV。

如图 2-14 所示, 经过 24 h 的 i-t 测试后 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 颗粒仍较为均匀的依附在 NF 表面, 未发现明显的脱落, 且测试前后形貌无明显变化。

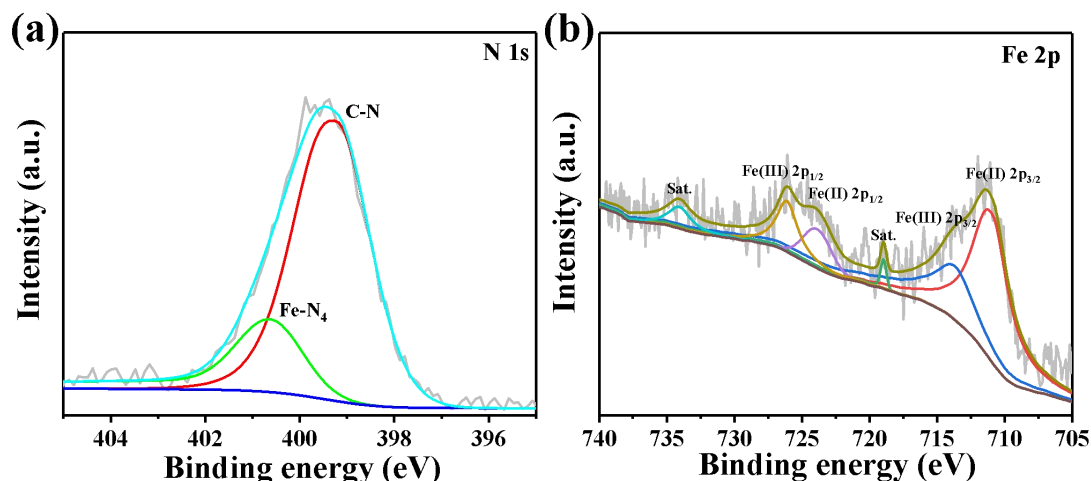


图 2-15 i-t 测试后 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 的 (a) N 1s 和 (b) Fe 2p XPS 光谱。

Figure 2-15 XPS spectra of $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ after i-t test (a) N 1s and (b) Fe 2p.

如图 2-15 所示, 经过 24 h 的 i-t 测试后 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 电极的 XPS 研究表明 Fe 和 N 的元素状态在测试前后并未发生明显变化。

表 2-3 不同催化剂的 OER 活性数据的比较。

Table 2-3 Comparison of OER activity data for different catalysts.

The electrocatalysts	Electrolyte	η (mV) $j = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Tafel slope ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	Ref.
NiCo_2O_4	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	290	53	[94]
NiCo-LDH/CoP/NF	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$	253	78.3	[95]
CuO NF@G/CF	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$	320	63.1	[96]
FeMOF/NiMOF/NF	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$	359 ($100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	125.3	[97]
$\text{Fe}_3\text{-Co}_3\text{-F}_2$	$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$	439	76.44	[98]
Co-MOF/NF	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$	337	118	[99]
FeNi/NPC	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$	310	64	[100]

续表 2-3

The electrocatalysts	Electrolyte	η (mV) $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Tafel slope ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	Ref.
$\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ films	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	390	61	[75]
$[\text{Ni}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}(\text{HHTP})_2]_n/\text{CC}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	310 ($20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	97	[79]
CuCo-HITP	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	400	122.3	[77]
$\text{Co}_3(\text{HITP})_2$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	254	86.5	[35]
$\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	224	45.4	This work

2.5 本章小结

综上所述, 本工作选择大共轭配体 HITP 为研究对象, 通过逐层法成功制备了一系列 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-x}$ 电极, 得益于 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 类材料的固有导电性及高达近 2 nm 的一维孔道, Fe-N₄ 催化活性位点得以充分暴露, 体现出明显的 OER 催化能力。尤其是 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 电极表现出优异的催化性能, 电流密度达 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时过电位为 224 mV, $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处为 256 mV、Tafel 斜率低至 $45.6 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。分析表明, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 电极活性位点的优异催化活性得益于在 OER 催化过程中的动力学优越性、高 ECSA 值和快速的电荷转移能力。催化活性的提高同样得益于 NF 基底产生的镍离子与 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 中的铁离子之间的协同作用。此外, 在 24 h 的 i-t 稳定性测试中, 最终电流密度保持在初始电流密度的 97.3 %, 将测试前后 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF-15}$ 的 LSV 曲线进行对比, 催化性能并未出现明显降低且出现一定的提升, 表现出优越的催化稳定性, 性能甚至优于商业 RuO_2 , 表明逐层法的使用能够有效激发 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 的催化性能。但遗憾的是逐层法无法适用于除铁离子之外的金属离子, 且得到的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 结晶性较差, 还需进一步探索改善。

第 3 章 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的合成与电催化析氢性能

3.1 引言

氢能以其高能量密度和无污染生产而闻名，被认为是化石燃料的有效替代品^[101-103]。HER 是水裂解产氢反应中的阴极半反应，作为产氢的重要途径，取得了良好的工业效益，但高过电位和低效率成为制约 HER 技术发展的制约因素^[104]。因此，开发高效电催化剂是相当必要的，当前 Pt 及 Pt 基催化剂材料应用广泛^[105]，然而过高的成本和有限的资源储量限制了其工业化发展^[106]。基于元素周期表第一行过渡金属的催化剂如过渡金属基氧化物，氢氧化物和硫化物，磷化物等^[107-108]，具有成本低、易制备、价态丰富、环境友好等优点，有望替代昂贵的 Pt 基催化剂。合理的催化剂方案设计和合成有利于增加活性位点的数量，从而提高催化剂的催化活性^[109]。

NF 具有三维多孔结构和优越的导电性，可作为构建催化电极的优良基底^[110]。氢氧化物具有大量的活性位点即大的比表面积，能够增加材料与电解质的接触面积，减少扩散路径距离，从而提高催化活性，有潜力作为高效碱性 HER 催化剂^[111]。但氢氧化物导电性较差，性能难以进一步提高。 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 作为一类 2D c-MOFs 材料，除本身具有较大的比表面积，丰富的活性位点外还具有优异的导电性能，但高结晶材料难以制备且无法在 NF 表面直接生长，添加能与基底和 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 相互连接的氢氧化物中间层，是使其结合的有效策略。

在本工作中首先在 NF 表面制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列，之后在纳米片表面生长高结晶性 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 纳米棒，两种材料之间的协同作用能够有效的提升催化能力，同时发挥 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性位点丰富且充分暴露和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 优异导电性的优势^[112]，有效提升了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的催化性能。

3.2 实验仪器与试剂

实验中所用的仪器与设备同第二章表 2-1。

所有试剂均从厂家购买后直接使用，未经过进一步纯化。

表 3-1 实验主要试剂。

Table 3-1 The main reagents.

药品	化学式（名称）	纯度（规格）	生产厂家
四水合醋酸镍	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团

3.3 样品及电极制备

3.3.1 NF 基底预处理

NF 基底的预处理过程同 2.3.1 小节所述。

3.3.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极制备

将清洗后的 NF 裁剪为 $2 \times 3 \text{ cm}$ 的片，置于 20 mL 聚四氟乙烯高压反应釜内胆中，向内胆中加入 10 mL 超纯水。此时 NF 内部仍存在大量空气，使其漂浮于液面之上，震荡排除空气使 NF 沉降斜置于内胆底部。之后将内胆密封置于不锈钢外壳中密封。将反应釜置于 120°C 烘箱中加热 12 h。室温冷却后取出电极，依次用超纯水、丙酮、乙醇冲洗， 65°C 烘干得到灰白色 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 。

3.3.3 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极制备

如图 3-1，首先准确称取 10 mg HITP 于 10 mL 闪烁瓶中，向瓶中加入 5 mL 超纯水，超声 10 min 将配体溶解得到淡黄色配体溶液。此时准确称取 7 mg $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，边超声边缓慢加入配体溶液中，继续超声 20 min 得到不完全澄清透明的混合溶液，这是由于 Ni^{2+} 与配体发生了无序配位，当堆积到一定程度后部分微小沉淀析出。将经 3.3.2 小节描述操作后的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 裁剪为 $1 \times 1.3 \text{ cm}$ 电极片，将电极片置入闪烁瓶中并震荡排出内部空气，使溶液与电极片充分接触。此时边摇晃震荡闪烁瓶边用 1 mL 移液枪取 $150 \mu\text{L}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入溶液中，使催化剂与反应溶液均匀混合并与 NF 表面充分接触。此时快速将闪烁瓶转移至 65°C 烘箱内加热 12 h 避免低温配位导致的弱结晶性。反应结束后取出电极，依次用超纯水、丙酮、乙醇冲洗， 65°C 烘干得到纯黑色

$\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极。

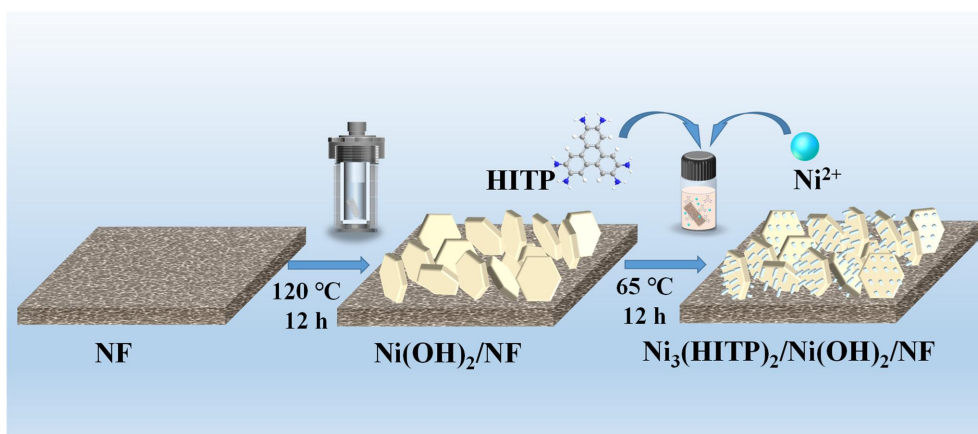


图 3-1 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的合成策略示意图。

Figure 3-1 The schematic synthetic strategy of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$.

3.3.4 HER 性能测试条件

所有电化学测试均使用 CHI 660E 电化学工作站进行，采用标准的三电极系统，电解液选用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液，负载催化剂的 NF 作为工作电极，工作面积为 1 cm^2 ，石墨棒作为对电极，Ag/AgCl（饱和 KCl）电极作为参比电极。本研究中使用的所有电位如未特殊讲明均校准为 RHE。EIS 的测试频率范围为 0.1 Hz - 100 kHz 。在非法拉第电势范围内，使用 CV 评估 ECSA。所有 LSV 曲线均采用 100 % IR 补偿法进行校正，以消除欧姆电位损失。电流密度 j 基于 NF 的表面积。在 LSV 测试之前，将电极在 -0.50 - 0.50 V （Vs Ag/AgCl）电位范围内进行 45 个 CV 扫描循环以达到稳定状态。LSV 测试的速率在室温下为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Tafel 图由 Tafel 方程（公式 2-1）计算。

3.4 结果与讨论

3.4.1 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极形貌及物相分析

本章研究中采用两步水热法制备 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极，NF 作为电极基底时具有电导率高、三维结构好、延展性好等优势。首先，在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水热工艺下合成了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ ，如图 3-2（a，b）， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片交错排列在 NF 表面，表面光滑，直径在 $1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$ 之间，原位反应使得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片与 NF

之间紧密连接。然后在 65 °C 的溶剂热法反应下在 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的表面原位合成了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 纳米棒，如图 3-2 (c, d)，部分 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片被 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 取代消耗并继续生长为规则的棒状结构，纳米棒的直径在 20-100 nm 之间， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 纳米棒与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片之间紧密连接。

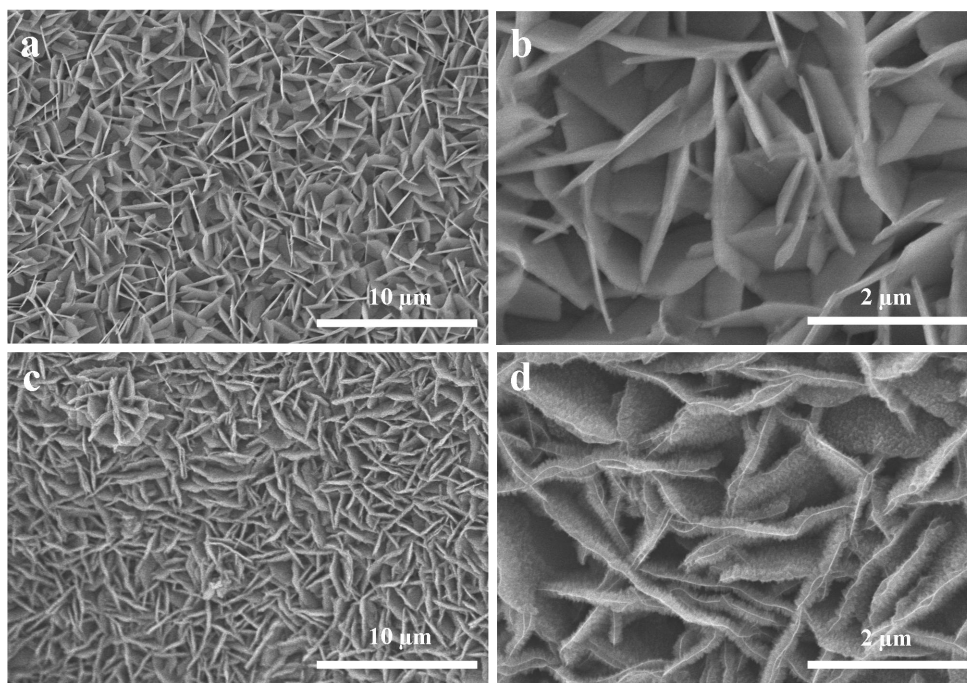


图 3-2 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 (a) 低倍和 (b) 高倍； $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 (c) 低倍和 (d) 高倍 SEM 图。

Figure 3-2 SEM images of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ (a) Low power, (b) High power and $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ (c) Low power, (d) High power.

此外，在本工作中同时尝试了在 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 表面生长 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ ，遗憾的是材料之间难以结合，这也表明了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之间较强的结合能力。

通过高分辨 TEM 图进一步确定其结构特征，在图 3-3 (a) 中能够清楚的观察到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片状结构，表面的不规则阴影为生长在其上的 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 颗粒，可以在视野范围内分别找到归属于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的晶格结构，经过计算确定晶格间距为 1.80 和 0.27 nm，分别对应于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的 (001) 晶面和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 (100) 晶面。如图 3-3 (d-h) 所示，EDX 结果表明 C、N、O 和 Ni 均匀分布在可视范围内，其中 O 和 Ni 明显分布更为紧密，表明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的

元素含量较高，C 和 N 来自于 HITP 配体。

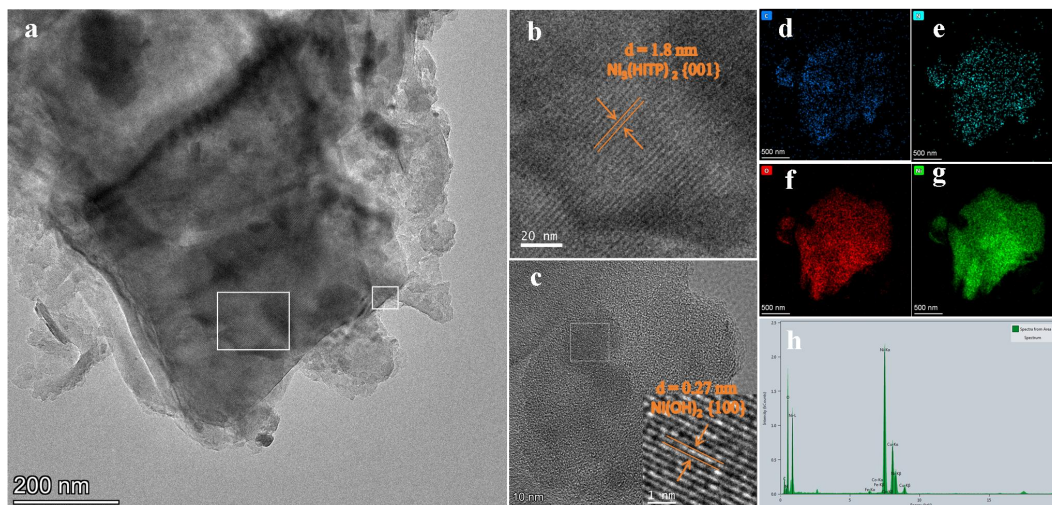


图 3-3 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 (a) 低倍和 (b-c) 高倍 TEM 图；(d) C 元素分布图、(e) N 元素分布图、(f) O 元素分布图、(g) Ni 元素分布图和 (h) EDX 谱图。

Figure 3-3 TEM images of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ (a) Low power and (b-c) High power; EDS elemental mapping of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ (d) C, (e) N, (f) O and (g) Ni; (h) EDX pattern.

如图 3-4 (a) 所示， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 FT-IR 谱图中共出现四个明显的峰值，其中位于 3440 cm^{-1} 的宽峰对应于 -NH 基团；在 1630 cm^{-1} 处的峰对应于苯环骨架的特征吸收峰； 1350 cm^{-1} 处的峰对应于 C-N 键的伸缩振动； 3640 cm^{-1} 处的尖峰是典型的氢氧化物中 -OH 键的特征吸收峰。以上结果均表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 表面的成功合成。

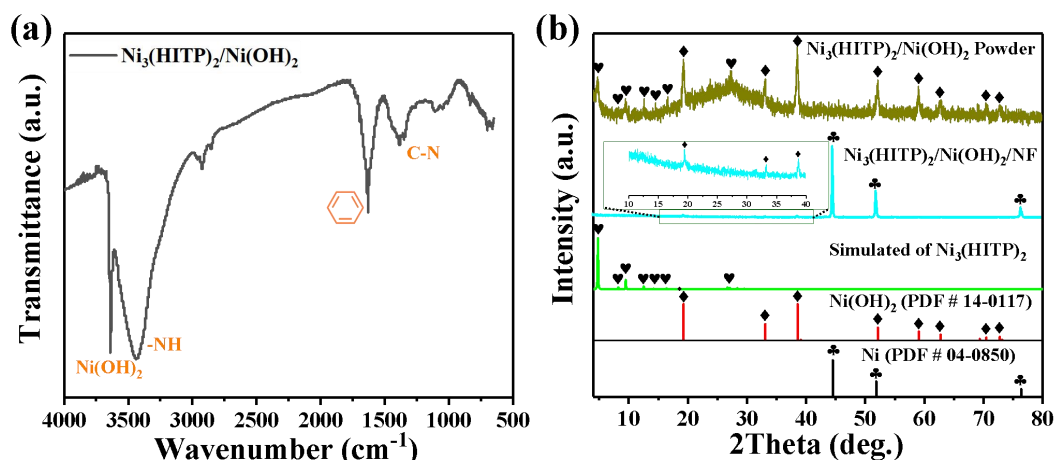


图 3-4 (a) FT-IR 光谱和 (b) PXRD 图谱。

Figure 3-4 (a) FT-IR spectra and (b) PXRD patterns.

如图 3-4 (b) 所示, 在 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 PXRD 数据中可以清晰的看到 44.5° 、 51.9° 和 76.4° 处 NF 基底的峰, 同时在 $10-40^\circ$ 范围内的放大图中能够看到较为微弱的 19.3° 、 33.1° 和 38.5° 处 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的峰, 由于基底干扰过强 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 质量占比较低, 无法找到相对应的峰。利用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ 溶液将 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 中的 NF 溶解, 收集 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末重新进行测试。在 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的 PXRD 数据中除与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相对应的峰外还可以清晰的看到位于 4.7° 、 9.4° 、 12.4° 、 16.3° 、 27.1° 处分别对应于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 晶体结构中的 (100)、(200)、(210)、(201)、(001) 晶面的五个衍射峰, 与模拟图谱相匹配^[25]。

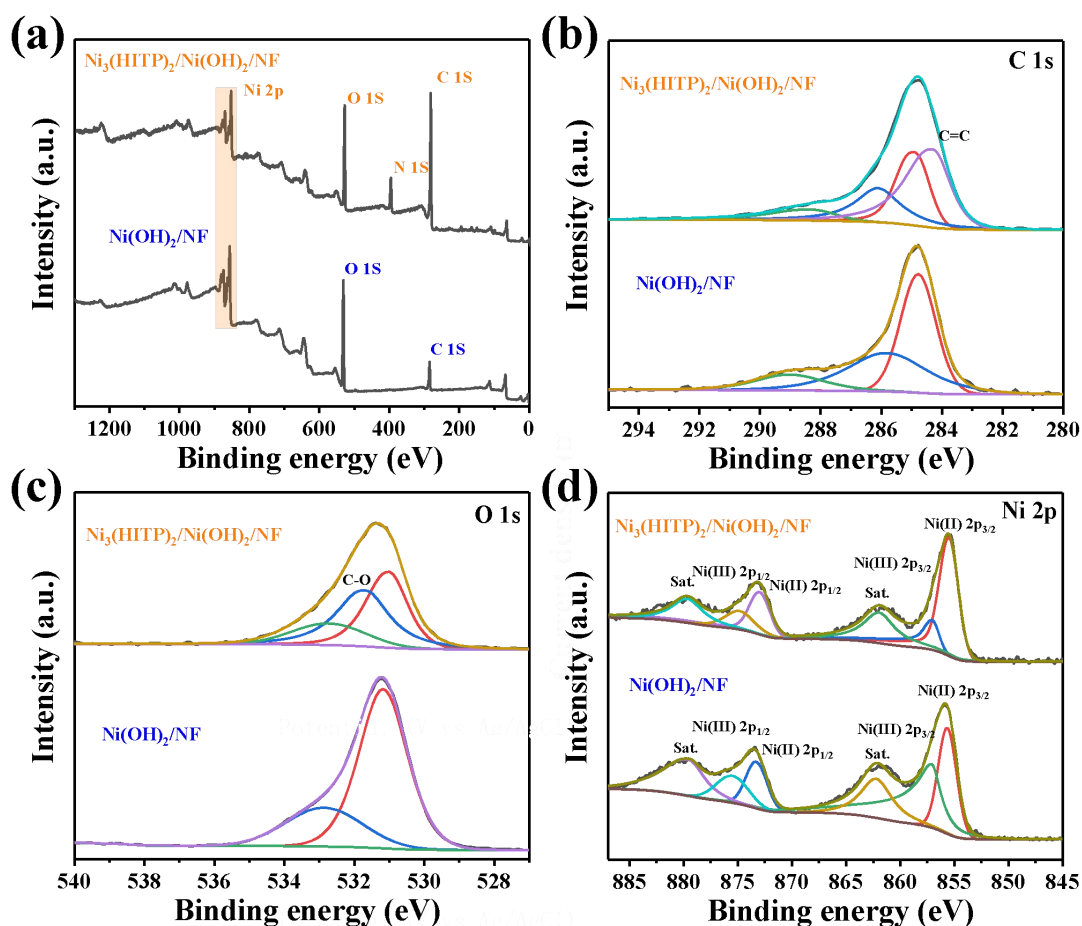


图 3-5 (a) XPS 全谱图、(b) C 1s 谱图、(c) O 1s 谱图和 (d) Ni 2p 谱图。

Figure 3-5 XPS spectra of (a) Wide-scanned, (b) C 1s, (c) O 1s and (d) Ni 2p.

对 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极进行了 XPS 测试。从如图 3-5 (a) 所示的 XPS 全谱图中可以清楚的观察到相较于 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$,

$\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 XPS 全谱图中除了共同拥有的 Ni 2p 和 O 1s 的自旋轨道峰外出现了 N 1s 和明显增强的 C 1s 自旋轨道峰^[15]，表明了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极表面 HITP 配体的存在。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 相比，C 1s 精细谱（图 3-5（b））中在 284.5 eV 处出现了对应于 C=C 键的轨道峰，O 1s 精细谱（图 3-5（c））中在 531.8 eV 处出现了对应于 C-O 键的轨道峰。如图 3-5（d）所示， $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 Ni 2p 精细谱中源于 Ni(II) 2p_{1/2}、Ni(II) 2p_{3/2}、Ni(III) 2p_{1/2} 和 Ni(III) 2p_{3/2} 的四个峰分别位于 873.1、855.6、875.0 和 857.1 eV 处； $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 Ni 2p 精细谱中对应的四个峰分别位于 873.4、855.6、875.8 和 857.1 eV 处^[113]。以上结果表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极样品表面 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的成功合成。两种电极中镍离子均呈 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的混合价态， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 中 Ni^{3+} 所占比例明显降低，表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 合成过程中配体可能被 Ni^{3+} 部分氧化^[114]。

3.4.2 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极 HER 性能

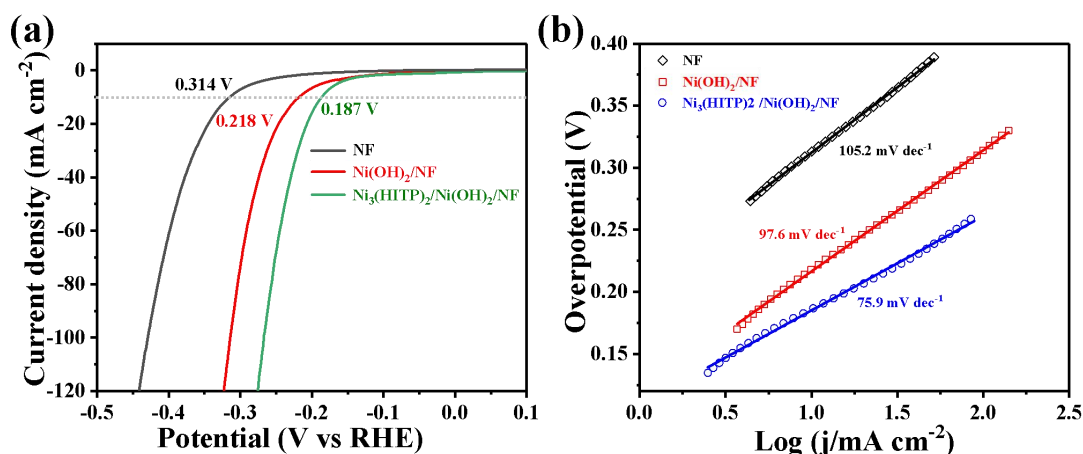


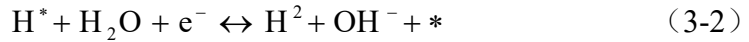
图 3-6 NF、 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 HER 性能 (a) LSV 曲线和 (b) Tafel 图。

Figure 3-6 Electrochemical performances of NF, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ and $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ (a) LSV curves and (b) Tafel plots.

通过在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下测量的 LSV 曲线评价了 NF、 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 HER 催化性能。如图 3-6（a）所示， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 拥有比其他电极（在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电位为

187 mV，在 50 mA·cm⁻² 电流密度下为 238 mV）更低的过电位。NF 和 Ni(OH)₂/NF 在 10 mA·cm⁻² 的电流密度下过电位分别为 314 mV 和 218 mV，在 50 mA·cm⁻² 的电流密度下过电位分别为 388 mV 和 284 mV。在 NF 表面原位生长 Ni(OH)₂ 后，性能明显提升，体现了 Ni(OH)₂ 优异的催化能力。Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 的显著性能主要在于 Ni₃(HITP)₂ 纳米棒与 Ni(OH)₂ 纳米片之间的强耦合效应。Ni(OH)₂ 表面生长 Ni₃(HITP)₂ 后，Ni(OH)₂ 纳米片具有更大的活性面积，更丰富的催化位点及更好的电荷转移能力，对提升 HER 性能具有积极作用。Tafel 斜率是评价电催化性能的另一个重要参数，用来分析催化化学动力学，进一步了解电极的性能（图 3-6（b））。与 LSV 曲线一致，Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 的 Tafel 斜率最低，为 75.9 mV·dec⁻¹，表明其具有最优良的 OER 催化化学动力学。它优于 Ni(OH)₂/NF（97.6 mV·dec⁻¹）和 NF（105.2 mV·dec⁻¹）。

在碱性溶液中 Tafel 过程主要包括两个步骤：第一步是对应于方程 3-1 的 Volmer 反应，Tafel 斜率为 120 mV·dec⁻¹，第二步分别对应于方程 3-2 和 3-3 的 Heyrovsky 或 Tafel 反应，Tafel 斜率为 40 或 30 mV·dec⁻¹。



Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 的 Tafel 斜率为 75.9 mV·dec⁻¹ 在 40-120 mV·dec⁻¹ 之间，表明其 HER 反应中的速率决定步骤为 Volmer-Heyrovsky 反应。

为了深入了解 Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 的性能优势的机理，本研究根据在非法拉第区域测试的 CV 曲线计算出 C_{dl} 及 ECSA 值。如图 3-7 所示，NF、Ni(OH)₂/NF 和 Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 的 C_{dl} 值分别为 11.9、38.1 和 50.9 mF·cm⁻²，对应的 ECSA 值分别为 297.5、952.55 和 1272.5。显然，Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 具有最高的 ECSA 值，表明 Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 能够提供更易于接近的 OER 活性位点，优异的 HER 活性来自于更大的暴露活性面积。

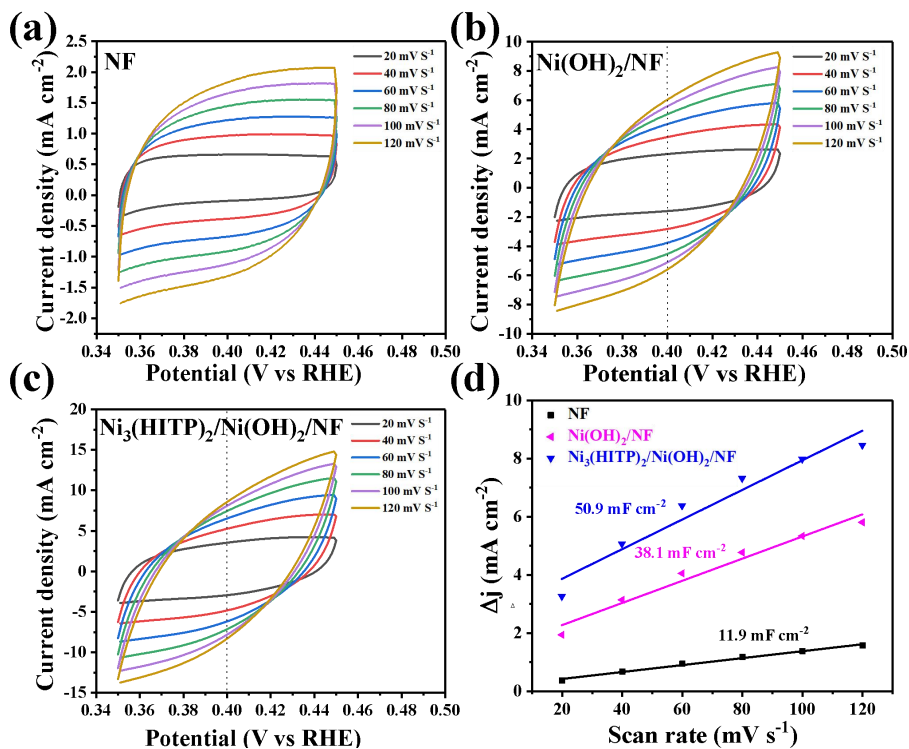


图 3-7 (a) NF、(b) Ni(OH)₂/NF 和 (c) Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 的 CV 曲线；(d) C_{dl} 值。

Figure 3-7 CV curves of (a) NF, (b) Ni(OH)₂/NF and (c) Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF; (d) C_{dl}.

同时本工作采用 EIS 分析了 Ni₃(HITP)₂/Ni(OH)₂/NF 和 Ni(OH)₂/NF 的导电能力。

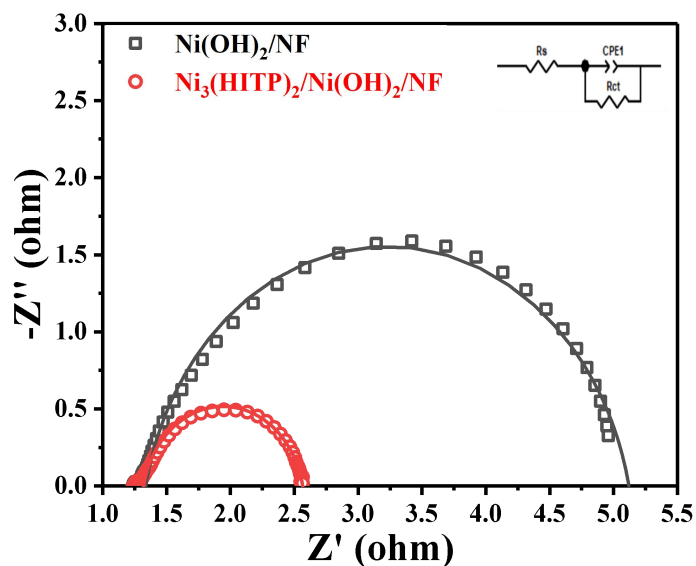


图 3-8 过电位为 170 mV 时的 Nyquist 图及其等效电路图。

Figure 3-8 Nyquist plots and its equivalent circuit at the overpotential and 170 mV.

如图 3-8 所示, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 R_s ($1.32\ \Omega$) 和 R_{ct} ($1.25\ \Omega$) 值明显小于 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 R_s ($1.34\ \Omega$) 和 R_{ct} ($3.79\ \Omega$) 值, 说明其具有更好的电荷转移速率, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的加入较大的提升 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电荷传输能力。结果表明, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 HER 性能的提高可以归功于其大的活性面积、更好的动力学过程和快速的电荷转移能力。

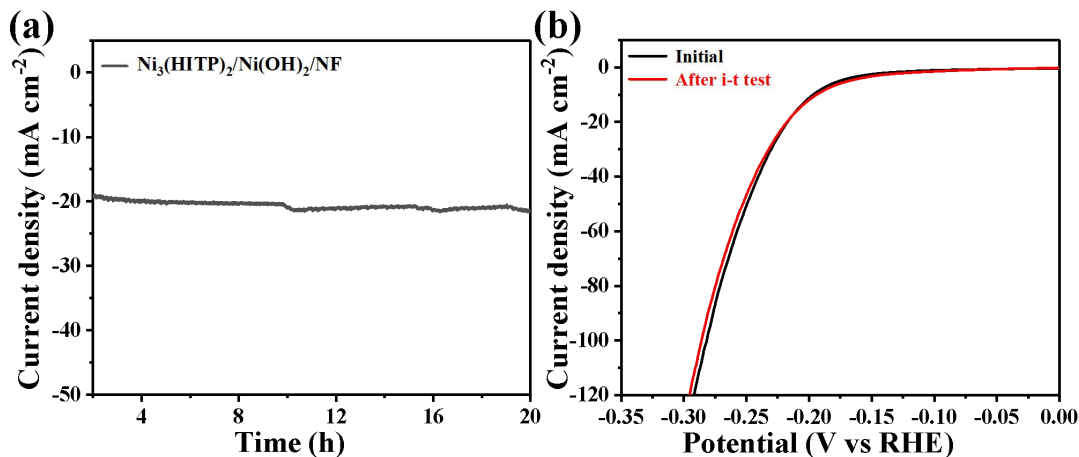


图 3-9 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 (a) 20 h i-t 测试曲线和 (b) i-t 测试前后的 LSV 曲线。

Figure 3-9 (a) 20 h i-t test and (b) LSV curves before and after test of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ electrode.

如图 3-9 所示, 在 20 h 的 i-t 稳定性测试中, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的电流稳定在 $20\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右无明显衰减, 表现出优越的催化稳定性。此外, 将测试前后的 LSV 曲线进行对比, 催化性能未出现明显下降。此外, 如图 3-10 所示的 SEM 图, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 在测试后表面催化剂形貌保持良好。

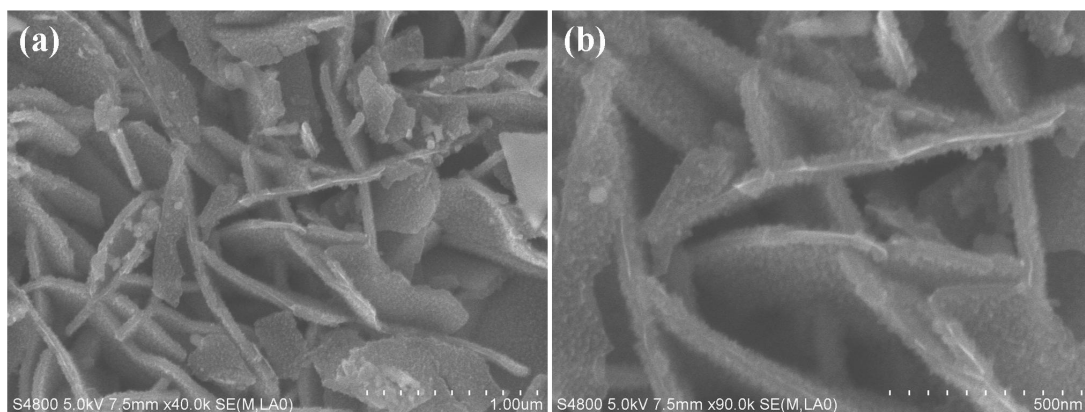


图 3-10 i-t 测试后 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 (a) 低倍和 (b) 高倍 SEM 图。

Figure 3-10 SEM images of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ after i-t test (a) Low power, (b) High power.

3.5 本章小结

综上所述，本工作采用两步水热法成功在 NF 表面制备了三维片状 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构。高结晶性 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 纳米棒在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片表面均匀生长，结合较为紧密。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的协同作用同时发挥了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性位点丰富且充分暴露和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 具有优异导电性的优势，两者间的界面效应，有利于电子传输，能够有效促进催化反应的解吸和吸附，同时可以增加暴露的催化面积和活性位点，并调整其电子结构，NF 的引入同样提高了电子传输的电导率和强度。催化性能测试中， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 体现出优异的 HER 性能，电流密度达 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位为 187 mV，Tafel 斜率低至 $75.9 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，显著低于 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 218 mV 和 $98.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，同时具有优异的催化稳定性，有望作为一种潜在的高效 HER 催化剂材料。

第 4 章 $M_3(\text{HITP})_2/\text{CC}$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) 的合成与电化学传感性能

4.1 引言

AA 又称维生素 C，是人体必需的营养物质^[115]，可降低癌症发病率^[117]、维持酶活性、抑制有毒物质产生、合成肾上腺素和神经递质及消化氨基酸等重要作用^[118]，体内正常浓度为 $34\text{--}114\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[116]。开发可靠、有效的 AA 检测方法，实时检测人体 AA 水平对身体健康具有重要意义^[119]。

电化学传感器因其器件简单、响应快、高灵敏度而引起广泛关注，主要分为酶基传感器和非酶传感器两种^[120]。酶基传感器具有优异的灵敏度和选择性，但由于其成本高、稳定性差、固定化困难，应用受到限制^[121-122]。非酶传感器不需要生物酶的参与，具有良好的稳定性，设计相对简单且易于存储^[124-125]，广泛应用于农业、食品分析、环境监测、生物医学检测等领域^[123]。但当前多数传感材料比表面积低，催化位点少，制备过程复杂，设计具有明确的化学成分和多孔结构的新型催化材料是提高电化学传感器性能的一个重要方面^[126-127]。

前两章工作表明， $M_3(\text{HITP})_2$ 材料可被用作碱性介质中的高效电催化剂，并表现出良好的性能，这表明其具有较强的氧化还原能力，有望作为高效的催化传感材料用于检测 AA。但高结晶性 $M_3(\text{HITP})_2$ 材料的制备及其与 NF 基底的结合是相当困难的。CC 活化后表面得到含氧官能团，通过配位/共价连接能够增强与材料之间的结合能力，使得在其表面生长高结晶性 $M_3(\text{HITP})_2$ 材料成为可能。本工作通过调整溶剂体系成功在 CC 表面合成出具有高结晶度和均匀规则形貌的 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 阵列，并体现出优异的 AA 传感性能。

4.2 实验仪器与试剂

实验中所用的仪器与设备同第二章表 2-1。

所有试剂均从厂家购买后直接使用，未经过进一步纯化。

表 4-1 实验主要试剂。

Table 4-1 The main reagents.

药品	化学式（名称）	纯度（规格）	生产厂家
碳布	Carbon Cloth	亲水	台湾碳能科技股份有限公司
四水合醋酸钴	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团
氢氧化钠	NaOH	分析纯	国药集团
抗坏血酸	Ascorbic Acid	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
葡萄糖	Glucose	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
尿素	Urea	分析纯	国药集团
L-谷氨酸	L-Glutamic	分析纯	北京百灵威科技有限公司
L-半胱氨酸	L-Cysteine	分析纯	北京百灵威科技有限公司
谷胱甘肽	Glutathione	分析纯	源叶生物
柠檬酸	Citric Acid	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
三聚氰胺	Melamine	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
L-天冬氨酸	L-Aspartic Acid	分析纯	北京百灵威科技有限公司
浓硫酸	Sulfuric Acid	分析纯	国药集团
浓硝酸	Nitric Acid	分析纯	国药集团
DMF	N,N-Dimethylformamide	分析纯	国药集团

4.3 样品及电极制备

4.3.1 CC 基底预处理

购得的 CC 在使用前首先将 $15 \times 15 \text{ cm}$ 的初始大片裁剪为 $3.5 \times 4.5 \text{ cm}$ 的小片，置于大烧杯中，首先用丙酮浸泡超声 15 min，清洗附着在表面的灰尘及有机物，接着用纯水浸泡超声两次，每次 10 min，最后用无水乙醇浸泡超声两次，每次 10 min，在 70°C 烘箱中烘干 12 h 后得到洁净的 CC。下一步进行 CC

的表面活化处理，将洁净的碳布用浓硫酸和浓硝酸体积比为 3:1 的混合溶液完全浸没，浸泡 12 h 后取出，洗去表面的强酸残留，清洗步骤与前文所述相同。烘干后得到待用的活化 CC。

4.3.2 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极制备

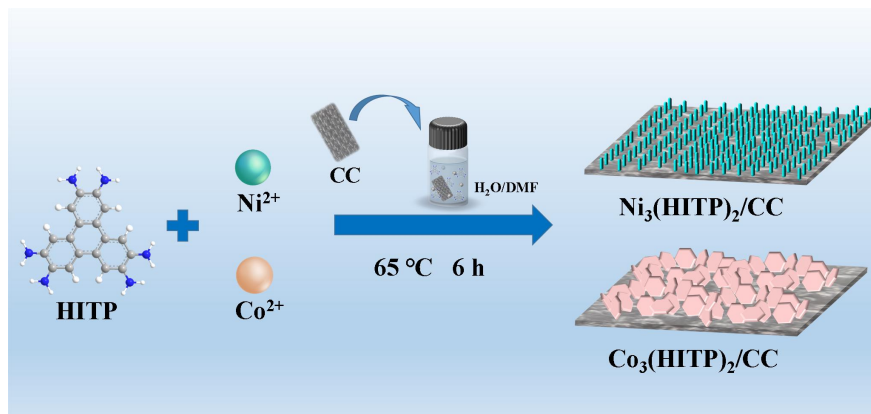


图 4-1 $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 的合成策略示意图。

Figure 4-1 The schematic synthetic strategy of $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$.

如图 4-1，首先准确称取 10 mg HITP 于 10 mL 闪烁瓶中，向瓶中加入 x mL 超纯水和 (5 - x) mL 的 DMF (x = 4、4.5、4.7、5)，超声 10 min 将配体溶解得到淡黄色配体溶液。此时准确称取 7 mg $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，边超声边将 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 慢加入配体溶液中，继续超声 20 min 将 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解，得到浅色溶液。将活化 CC 裁剪成大小为 2.2×1.6 cm 的小片，将 CC 片置入闪烁瓶中并震荡使溶液与 CC 纤维充分接触。此时边摇晃震荡闪烁瓶边用 1 mL 移液枪取 200 μL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入溶液中，使催化剂与反应溶液均匀混合并与 CC 表面充分接触，此时配位反应开始进行，溶液逐渐向藏青色转变。此时快速将闪烁瓶转移至 65 °C 烘箱内加热 6 h。反应结束后取出电极，依次用超纯水、丙酮、乙醇冲洗，65 °C 烘干得到电极。此时可以观察到银灰色 CC 表面转变为纯黑色。得到的电极根据合成溶剂体系中 DMF 加入量的区别，分别命名为 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ (x = 0、0.3、0.5、1)。

4.3.3 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极制备

$\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极的制备过程与上节所述 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极制备过

程基本一致。所用金属盐为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，混合溶剂体系中 DMF 的加入量分别为 1、2、3、4 mL，并根据加入量将制备的电极分别命名为 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ ($x = 1、2、3、4$)。

4.3.4 传感性能测试条件

所有电化学测试均使用 CHI 660E 电化学工作站进行，采用标准的三电极系统，电解液选用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液， $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 作为工作电极，工作面积为 1 cm^2 ，铂丝作为对电极，Ag/AgCl（饱和 KCl）电极作为参比电极。采用 CV 法和 $i-t$ 法测定的传感性能。

4.4 结果与讨论

4.4.1 $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极形貌及物相分析

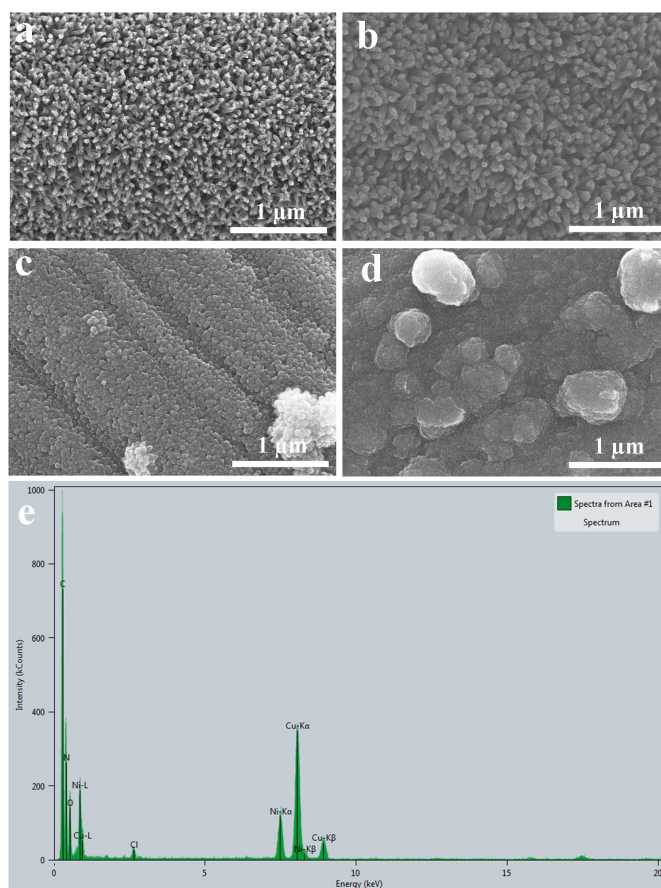


图 4-2 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 的 (a-d) SEM 图和 (e) EDS 光谱。

Figure 4-2 (a-d) SEM images and (e) EDS spectra of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$.

本章工作中采用一步法制备 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极，CC 作为电极基底具有电导率高、延展性好的优点，处理后表面存在活性官能团能够有效与金属离子结合，从而在材料的形成过程中实现稳定连接。首先利用 Ni^{2+} 在其它条件统一的前提下通过调整溶剂体系合成了四种 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极： $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0}$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.5}$ 和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-1}$ 。它们的 SEM 图如图 4-2 (a-d) 所示，在纯水体系中 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在 CC 表面生长为典型的纳米线形貌，但由于在纯水体系中合成， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 与 CC 的结合能力较弱，尽管体现出规则的形貌但在整个 CC 表面，纳米线的分布是不均匀的，只有部分面积生长。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ 中 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 表现出均匀的纳米棒状结构，由于 DMF 的加入，不仅通过溶剂化作用有效改变了材料的形貌，同样有效的调控了材料与基底之间的界面效应，使得 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在 NF 表面均匀生长，但随着 DMF 加入量的增大 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 形貌开始变得不规则，说明在混合溶剂体系中，生长过程无法保持有序的持续生长。这表明尽管 DMF 的加入能够有效改善 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 与 CC 表面的结合能力但若加入过多会严重影响 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的结晶性，堆积结构往往会导致活性面积降低，活性位点被遮盖无法发挥催化作用。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ 的 EDS 光谱如图 4-2 (e) 所示，C 和 N 的峰主要来自于配体，O 的峰主要来自于表面吸附的 H_2O 等小分子，Ni 的存在表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 结构的形成。

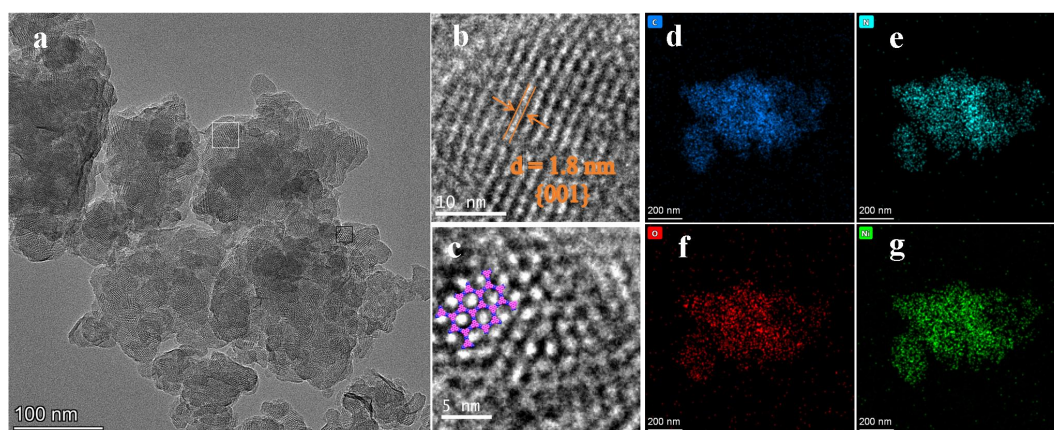


图 4-3 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的 (a) 低倍和 (b-c) 高倍 TEM 图；(d) C 元素分布图、(e) N 元素分布图、(f) O 元素分布图和 (g) Ni 元素分布图。

Figure 4-3 TEM images of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ (a) Low power and (b-c) High power; EDX elemental mapping of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ (d) C, (e) N, (f) O and (g) Ni.

通过高分辨 TEM 图进一步确定其结构特征，在图 4-3 (a-b) 中能够清楚的观察到 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的晶格条纹，计算确定晶格间距为 1.80 nm，对应于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的 (001) 晶面，在图 4-2 (c) 中能够清楚的观察到 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的孔隙结构，直径 1.80 nm 的大孔隙将有效的允许小分子通过，从而激活材料内部的大量活性位点。如图 4-3 (d-g) 所示，EDX 面扫结果表明 C、N、O 和 Ni 均匀分布在可视范围内，C 和 N 来自于 HITP 配体，O 来自于材料表面吸附的空气中的小分子。

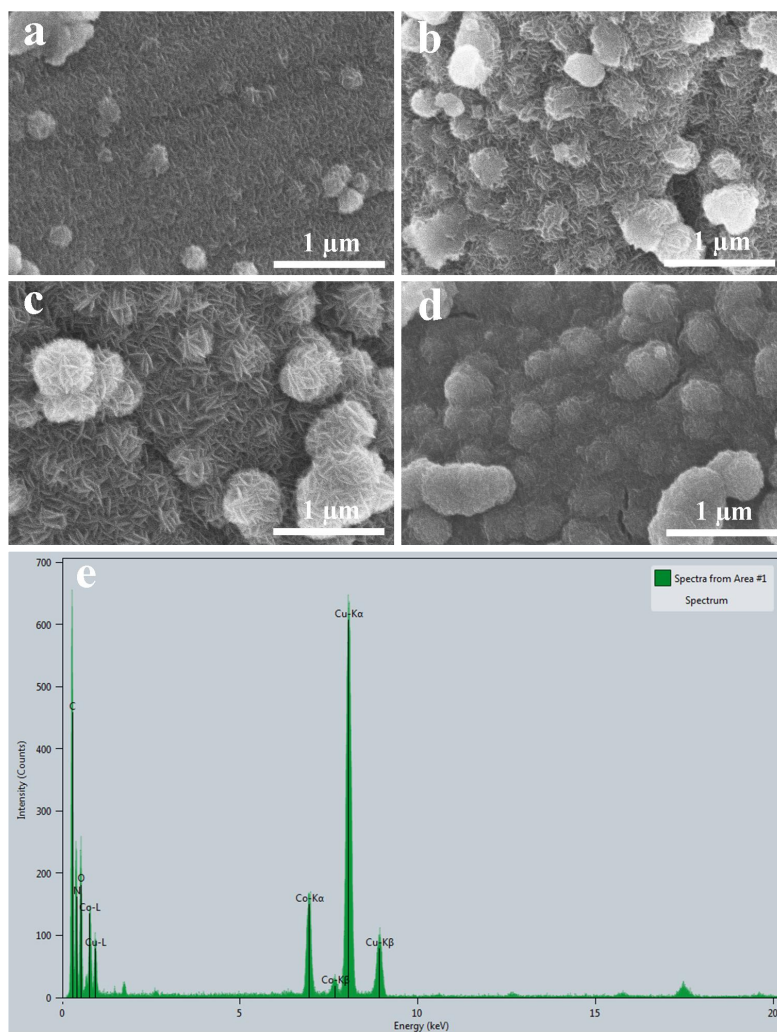


图 4-4 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 的 (a-d) SEM 图和 (e) EDS 光谱。

Figure 4-4 (a-d) SEM images and (e) EDS spectra of $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$.

利用 Co^{2+} 同样在其它条件统一的前提下通过调整溶剂体系合成了四种 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极： $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-1}$ 、 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-2}$ 、 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-3}$

和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-4}$ 。它们的 SEM 图如图 4-4 (a-d) 所示，与 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 不同，DMF 在高结晶度 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 在 CC 表面的生长中起到了相当重要的调控作用。 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-3}$ 中 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 表现出均匀的纳米片结构，DMF 的加入有效的调整了材料的形貌，同样有效的调控了材料与基底之间的界面效应，使得 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在 CC 表面均匀生长，但当 H_2O 的含量过少时 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 形貌同样变得不规则，这表明在高结晶 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的合成中 H_2O 和 DMF 都是必要的。 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-3}$ 的 EDS 光谱如图 4-4 (e) 所示，C 和 N 的峰主要来自于配体，O 的峰主要来自于表面吸附的 H_2O 等小分子，Co 的存在表明 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 结构的形成。

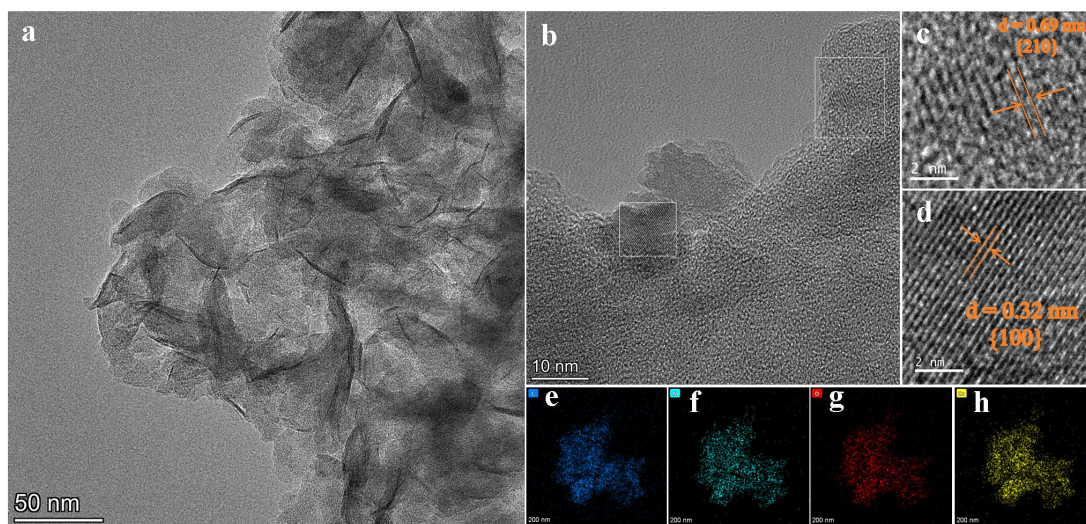


图 4-5 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2\text{-x}$ 的 (a) 低倍和 (b-d) 高倍 TEM 图；(e) C 元素分布图、(f) N 元素分布图、(g) O 元素分布图和 (h) Co 元素分布图。

Figure 4-5 TEM images of $\text{Co}_3(\text{HITP})_2\text{-x}$ (a) Low power and (b-d) High power and EDX elemental mapping of $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ (e) C, (f) N, (g) O and (h) Co.

通过高分辨 TEM 图进一步确定其结构特征，在图 4-5 (a) 中能够清楚的观察到 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的片状结构。对放大图 4-5 (b-c) 中的晶格条纹进行分析，计算确定晶格间距分别为 0.69 nm 和 0.32 nm，对应于 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的 (210) 晶面和 (100) 晶面。如图 4-5 (d-g) 所示，EDX 结果表明 C、N、O 和 Co 均匀分布在可视范围内，C 和 N 来自于 HITP 配体，O 来自于材料表面吸附的空气中的小分子。

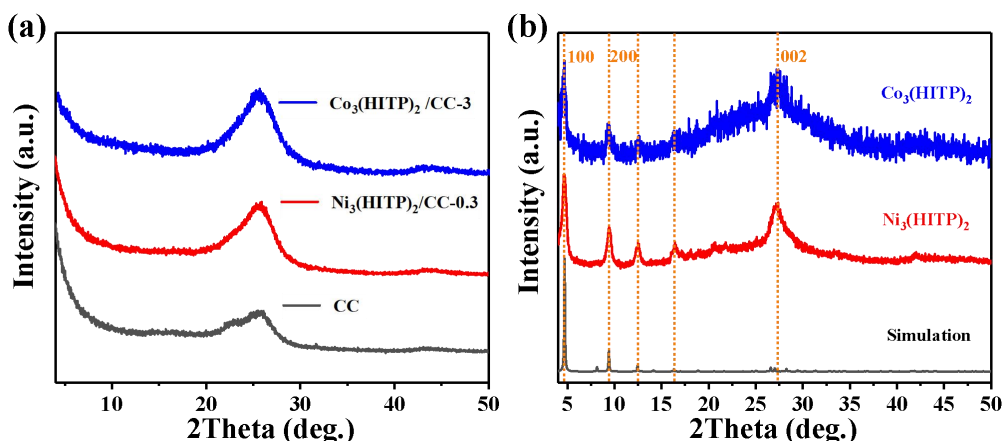


图 4-6 (a) $M_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 和 (b) $M_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 PXRD 图谱。

Figure 4-6 PXRD patterns of (a) $M_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ and (b) $M_3(\text{HITP})_2$ powder.

如图 4-6 所示，在 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-3}$ 的 PXRD 数据中，由于基底干扰过强，除 CC 在 $20\text{--}30^\circ$ 之间本身的宽峰外无法找到 $M_3(\text{HITP})_2$ 对应的峰。利用超声使 $M_3(\text{HITP})_2$ 从 CC 表面脱落，离心收集粉末重新进行测试。在 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 PXRD 数据中可以清晰的看到位于 4.7° 、 9.4° 、 27.1° 处分别对应于 $M_3(\text{HITP})_2$ 晶体结构中的 (100)、(200)、(001) 晶面的衍射峰，与模拟图谱相匹配，表明了材料的成功合成。此外， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的图中还存在 12.4° 、 16.3° 处对应 (210)、(201) 晶面的峰，并且半峰宽明显小于 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ ，体现出了更好的结晶性^[26, 89]。

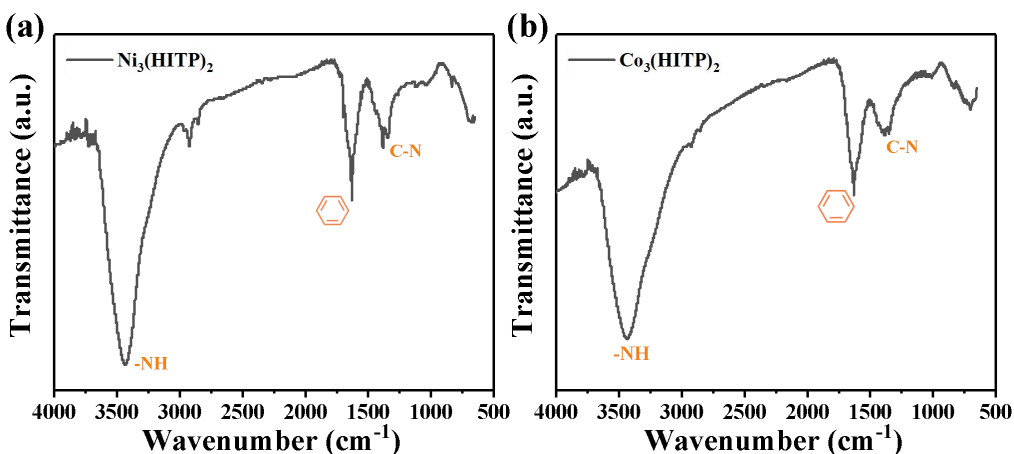


图 4-7 (a) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 (b) $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 FT-IR 光谱。

Figure 4-7 IR spectra of (a) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ and (b) $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ powders.

图 4-7 (a) 和 (b) 分别对应于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 粉末的 FT-IR 光

谱。二者的图形较为相似，均有三个明显的峰值。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的谱图中位于 3430、1630、1350 cm^{-1} 处的三个特征峰分别对应于 -NH 基团、苯环骨架和 C-N 键的吸收振动，在 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的谱图中对应的位置分别为 3440、1630、1360 cm^{-1} 。以上结果均表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 在 CC 表面的成功合成^[36, 128]。

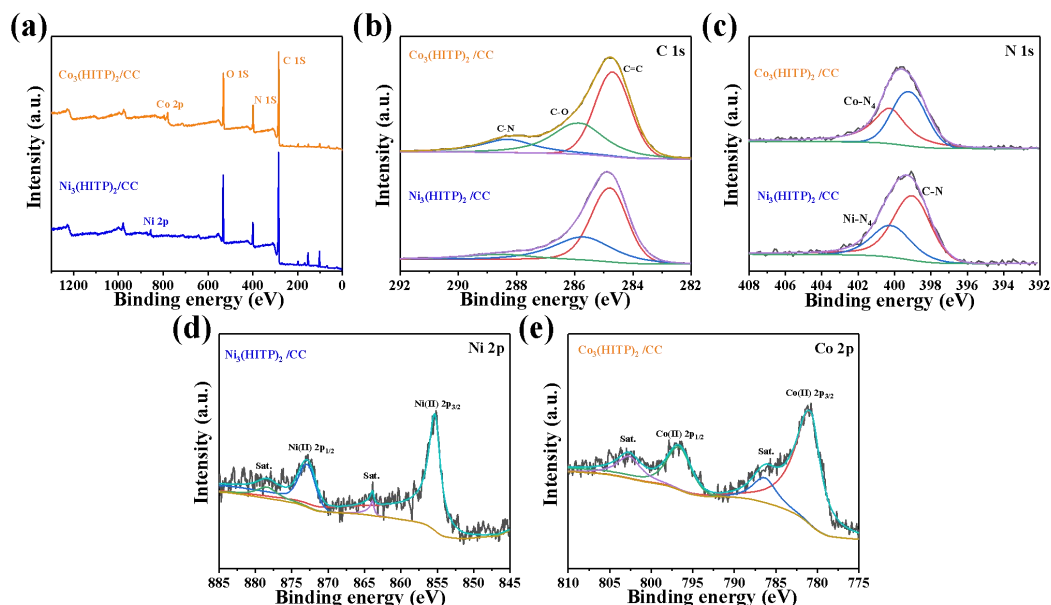


图 4-8 $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 的 (a) XPS 全谱图、(b) C 1s XPS 谱图、(c) N 1s XPS 谱图、(d) Ni 2p XPS 谱图和 (e) Co 2p XPS 谱图。

Figure 4-8 XPS spectra of $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ (a) Wide-scanned, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) Ni 2p and (e) Co 2p.

对 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-3$ 电极进行了 XPS 测试。从如图 4-8 (a) 所示的两种电极表面 XPS 全谱图中可以清楚的观察到 C 1s、N 1s、O 1s 的自旋轨道峰，O 的峰主要来自于电极表面吸附的空气中的小分子^[129]。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 的 C 1s 精细谱（图 4-8 (b)）中位于 284.7、285.9、288.4 eV 处的峰分别对应于 C=C 键、C-O 键和 C-N 键，在 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-3$ 的谱图中对应的位置分别为 284.8、285.8、288.5 eV^[130-131]。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 的 N 1s 精细谱（图 4-8 (c)）中位于 399.2、400.4 eV 处的峰分别对应于 C-N 键和 Ni-N₄ 结构^[132]，在 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-3$ 的谱图中位置为 399.0 eV 处的峰对应于 C-N 键，400.4 eV 处的峰对应于 Co-N₄ 结构，与 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 中 Ni-N₄ 结构对应的峰位置相同^[133]。如图 4-8 (d) 和 (e) 所示， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 的 Ni 2p 精细谱

中 855.4 和 873.1 eV 处的峰对应于 Ni(II) 2p_{3/2} 和 Ni(II) 2p_{1/2}, 844.0 和 878.5 eV 处的峰为卫星峰^[134], Co₃(HITP)₂/CC-3 的 Co 2p 精细谱中 781.0 和 796.9 eV 处的峰对应于 Co(II) 2p_{3/2} 和 Co(II) 2p_{1/2}, 786.6 和 802.9 eV 处的峰为卫星峰^[135]。以上结果表明 CC 表面 Ni₃(HITP)₂ 和 Co₃(HITP)₂ 的成功合成。镍和钴离子均呈+2 价态。

4.4.2 M₃(HITP)₂/CC-x 电极传感性能

4.4.2.1 Ni₃(HITP)₂/CC-x 电极对 AA 的响应性能对比

通过对在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中添加 0.1 mmol·L⁻¹ AA 前后的 CV 曲线对比探究 Ni₃(HITP)₂/CC 对于 AA 的响应能力。

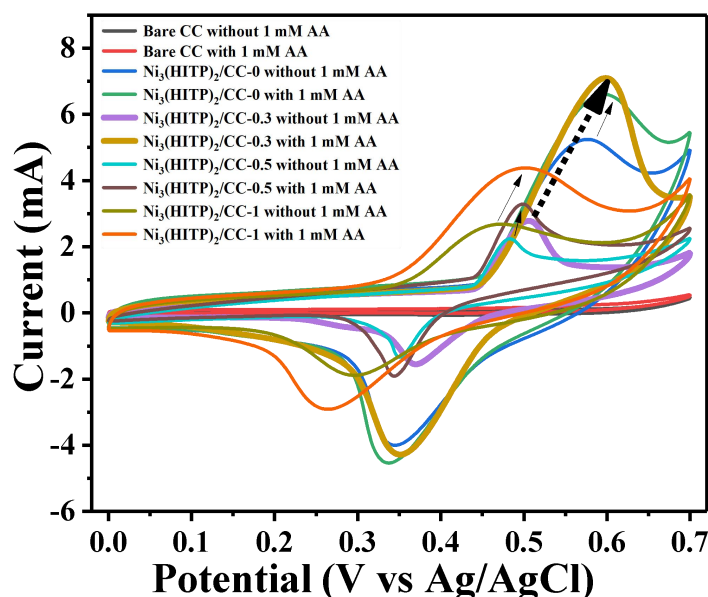
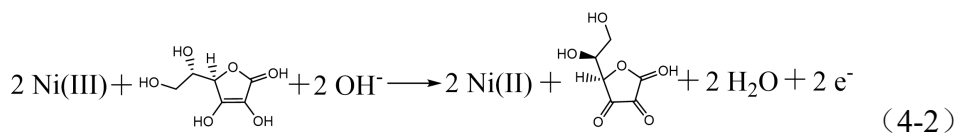


图 4-9 添加 1.0 mmol·L⁻¹ AA 前后不同电极的 CV 响应曲线（扫速：30 mV·s⁻¹）。

Figure 4-9 CV response curves of different electrodes before and after addition of 1.0 mmol·L⁻¹ AA (Scan rate: 30 mV·s⁻¹).

如图 4-9 所示, AA 加入前后纯 CC 在 0.00-0.70 V (Vs Ag/AgCl) 的电位范围内的 CV 曲线中几乎没有出现氧化还原峰, 且电流强度无明显变化, 表明 CC 在 NaOH 溶液中对 AA 无明显氧化能力。与纯 CC 不同, 未添加 AA 之前四种 Ni₃(HITP)₂/CC-x 电极存在明显的氧化还原峰, 对应于 Ni₃(HITP)₂ 中 Ni(II)/Ni(III)之间的转换。加入 AA 后, 阳极峰峰电流值明显提高, 这是由于

$$\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)} + \text{e}^- \quad (4-1)$$



4.4.2.2 电化学传感动力学研究

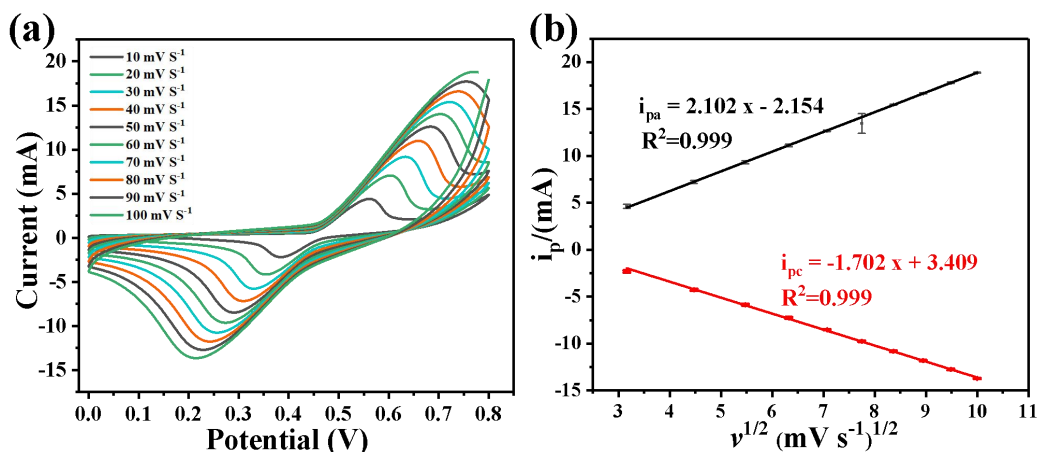


图 4-10 (a) 不同扫速下的 CV 曲线和 (b) 峰值电流与 $v^{1/2}$ 之间的拟合曲线。

Figure 4-10 (a) CV curves at different scan rates and (b) Fitting curves between current and $v^{1/2}$.

通过在添加了 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AA 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中进行不同扫描速率下的 CV 测试，根据扫描速率的二分之一次方与阳极峰和阴极峰的峰值之间的线性关系来判断 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 氧化 AA 的动力学过程。如图 4-10 所示，氧化峰值电流 (i_{pa}) 与还原峰值电流 (i_{pc}) 都随着扫速的增加而逐渐增强，并且阳极峰向高电压方向偏移，阴极峰向低电压方向偏移，表明 AA 的氧化反应是受到动力学限制的。并且 i_{pa} (i_{pc}) 与 $v^{1/2}$ 存在良好的线性关系， i_{pa} (mA) = $2.102 v^{1/2} - 2.154$ ($R^2 = 0.999$) 和 i_{pc} (mA) = $-1.702 v^{1/2} + 3.409$ ($R^2 = 0.999$)，进一步表明氧化 AA 的动力学过程是由扩散扩散控制的，与氧化反应同时进行^[137]。

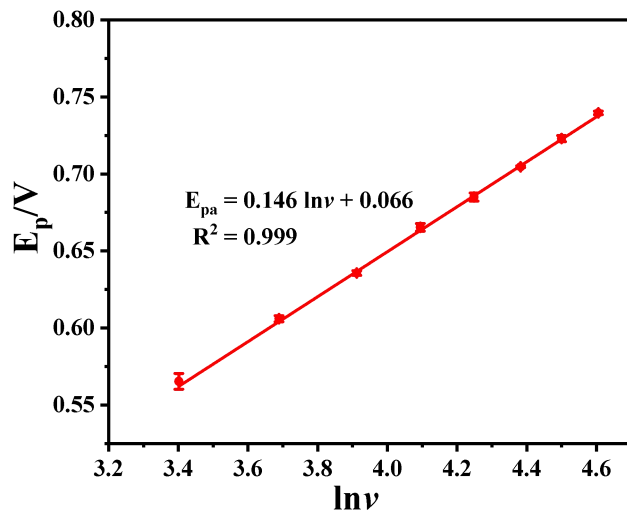


图 4-11 CV 曲线中氧化峰值电位与 $\ln v$ 之间的拟合曲线。

Figure 4-11 Fitting curve between peak oxidation potential and $\ln v$ in CV curves.

对 AA 氧化催化的动能过程可由 Laviron 方程进行分析：

$$E_p = E_0 + (RT/n\alpha F) \times \ln(RT k^0/n\alpha F) + (RT/n\alpha F) \ln v \quad (4-3)$$

其中 E_0 是初始电势、 T 是开尔文温度、 F 是法拉第常数、 R 是理想气体常数、 k^0 是异质电子转移率、 α 是电荷转移系数、 n 是电子转移数。

如图 4-11 所示， E_{pa} 与 $\ln v$ 之间存在良好的线性关系： $E_{pa} = 0.146 \ln v + 0.066$ ($R^2 = 0.999$)，进一步表明响应电流由扩散控制^[138-139]。

4.4.2.3 $Ni_3(HITP)_2/CC-0.3$ 对 AA 的浓度响应

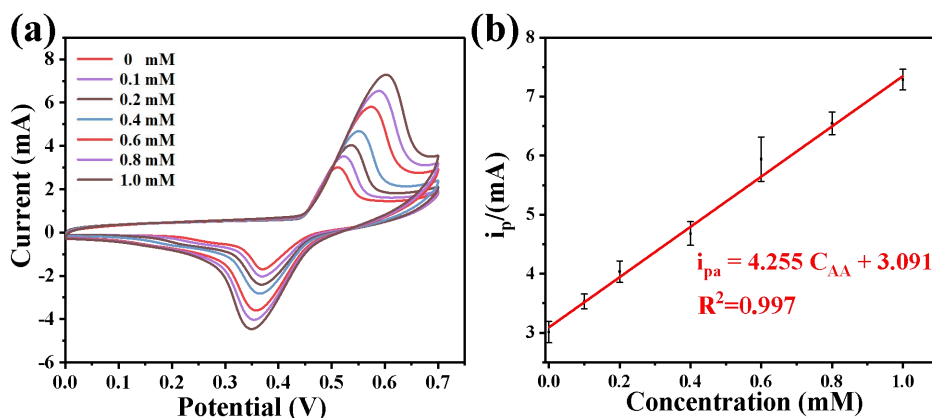


图 4-12 (a) 加入不同浓度 AA 后 $Ni_3(HITP)_2/CC-0.3$ 的 CV 曲线和 (b) 拟合曲线。

Figure 4-12 (a) CV curves of $Ni_3(HITP)_2/CC-0.3$ after adding different concentrations of AA and

(b) Fitting curves.

通过分析 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 对不同浓度 AA 的响应能力来判断是否具有传感能力。如图 4-12 (a) 所示, 随着 AA 在 $0.0-1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内逐渐增大, 氧化峰峰值电流明显增强。并且如图 4-12 (b) 所示, 氧化峰电流与 AA 浓度具有良好的线性关系 ($i_{\text{pa}} = 4.255 C_{\text{AA}} + 3.091$)。结果初步表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 在一定浓度范围内可以实现有效的电催化氧化 AA 并进行传感^[140-141]。实际的传感能力还需利用 $i-t$ 测试进一步研究。

4.4.2.4 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 对 AA 的传感能力测试

在传感测试前应先进行工作电位的确定, 不同的电极最适合的工作电位并不完全相同, 首先在不同电位下每隔 60 s 加入 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA 溶液, 共滴加七次。如图 4-13 所示, 外加电位为 0.65 V 时, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 对 AA 响应电流最强, 但初始状态下存在较大的 OER 电流干扰, 0.55 V 的响应强度高、噪音小, 作为测试电位是最适合的。

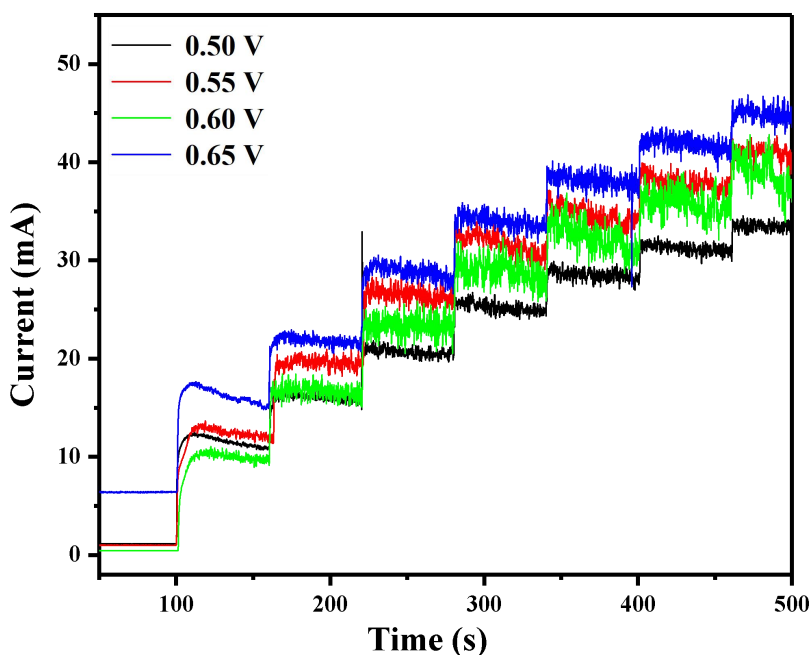


图 4-13 不同电位下, 连续添加 AA 后 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 的电流响应。

Figure 4-13 The current response of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ at different potentials after AA was continuously added.

为了比较, 本工作同样对 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.5$ 和

$\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-1$ 进行了传感测试, 经过测试最适合的电位值均为 0.55 V。

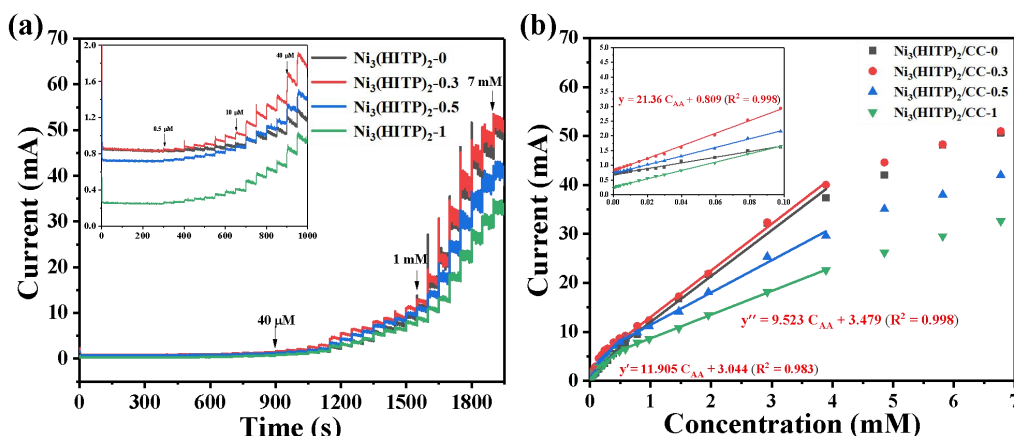


图 4-14 (a) 连续加入不同浓度 AA 时, 不同 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 电极的安培响应 (插图: 加入低浓度 AA 时的安培响应) 和 (b) 浓度与响应电流之间的标准曲线。

Figure 4-14 (a) Amperic response of different $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ electrodes when different concentrations of AA were continuously injected (Inset: amperic response when low concentrations of AA were added) and (b) Standard curve between concentration and response current.

如图 4-14 所示为每间隔 50 s 加入 AA 时的电流响应, 每次响应电流在 2 s 内即实现稳定, 这表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}$ 能够对 AA 实现快速响应传感, 表明 AA 在电极表面被快速吸附并完成氧化。将加入的 AA 浓度与响应电流值之间绘制标准曲线, 得到的结果如图 4-13 (b)。在不同的浓度范围内所得到的标准曲线有所不同, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 在 $0.0-0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内拥有最大的斜率 (21.360), 即 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 在 $0.0-0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内对 AA 的传感灵敏度为 $21.36 \text{ mA}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 检出限为 $0.25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3\delta/S$, δ 是空白电流的标准偏差, S 为标准曲线斜率)。表现出低检出限、高灵敏度。此外 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.5$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-1$ 在 $0.0-0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内斜率分别为 9.704、14.723、14.177, 远低于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 。在较高的 AA 加入浓度下, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 同样表现出优良线性响应关系, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.5$ 和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-1$ 在 $0.1-0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内斜率分别为 12.521、11.905、13.591、10.311, 在 $0.5-4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内斜率分别为 9.391、9.523、6.614、4.853。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 在较大范围内都对 AA 具有优异的检测效果, 有望作为一种高效 AA 传感电极。

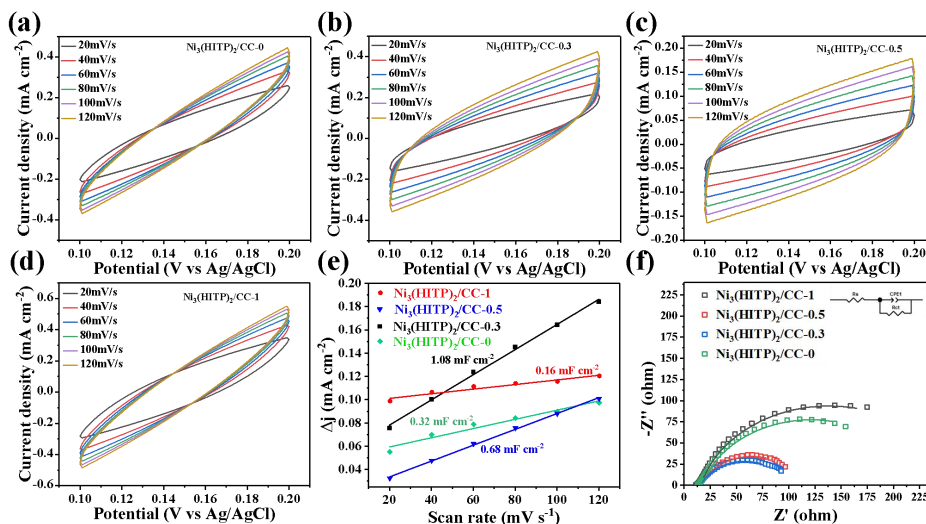


图 4-15 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 的 (a-d) CV 曲线、(e) C_{dl} 值和 (f) Nyquist 图。

Figure 4-15 (a-d) CV curves, (e) C_{dl} and (f) Nyquist plots of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$.

如图 4-15 所示, 为了进一步探究 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 超高响应强度的机理, 本工作在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, $0.10-0.20 \text{ V}$ (Vs Ag/AgCl) 的非法拉第电位区间内测量了四种 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 电极在不同扫速下的 CV 曲线, 计算 C_{dl} 值并测量了在 0.55 V 的工作电位下的阻抗值。其中, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 具有最高的 C_{dl} 值 ($1.08 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和最低的阻抗值 (R_s 值为 14.3Ω , R_{ct} 值为 84.5Ω), 这表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 中由于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在 CC 表面均匀的阵列生长, 有效的提高了电解质的通过率, 活性催化位点相较于其他 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 电极暴露更加充分。

4.4.2.5 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 对 AA 的传感能力测试

受到 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 电极优异的 AA 传感能力的鼓舞, 本研究同样对几种不同的 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 电极进行了 AA 传感测试。结果如图 4-16 所示, $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 能够有效的催化 AA 氧化, 其中 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-3$ 在 $0.0-0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA 的浓度范围内的传感灵敏度为 $9.177 \text{ mA}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在 $0.1-5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA 的浓度范围内的传感灵敏度为 $9.547 \text{ mA}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 检出限为 $0.25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-3$ 的响应强度明显高于其他电极材料, 这主要是由于 CC 表面均匀的 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 纳米片阵列生长, 有效的提高了电解质的通过率, 活性催化位点充分暴露, 能够更加有效的吸附氧化 AA 分子。但显然

$\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 的 AA 传感能力要弱于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$, 这主要是金属活性中心的影响, 结果表明, 镍离子拥有比钴离子更强的对 AA 的吸附催化能力。

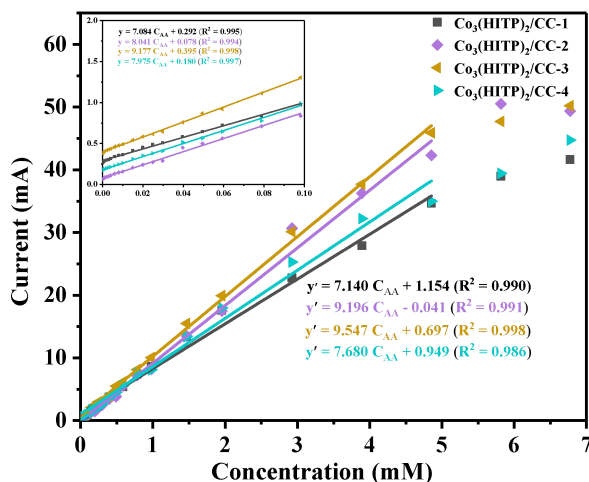


图 4-16 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$ 电极的响应电流与浓度之间的标准曲线。

Figure 4-16 Standard curves between concentration of AA and response current of $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-x}$.

4.4.2.6 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ 对 AA 的传感稳定性和抗干扰能力测试

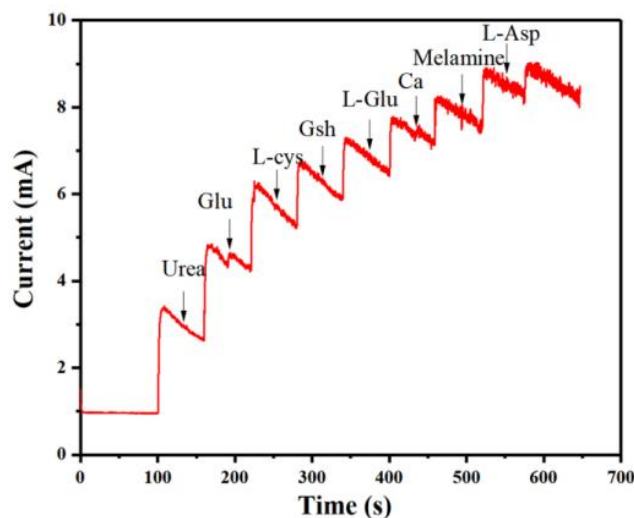


图 4-17 0.55 V 电压下, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ 电极在在交替添加 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA 和各种干扰物下的电流响应。

Figure 4-17 The current response of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC-0.3}$ electrode at 0.55 V was investigated by adding $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA and various interferences alternately.

由于在实际的检测情况中如血液、汗液、尿液中存在如葡萄糖、尿素等还

原性小分子的干扰，选择性是传感 AA 材料的重要性能参数。如图 4-17 所示，在 0.55 V 工作电位下 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA 与 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 干扰物（葡萄糖、尿素、L-半胱氨酸、谷胱甘肽、L-谷氨酸、柠檬酸、三聚氰胺、L-天冬氨酸）交替加入溶液，加入 AA 时出现明显的电流台阶而加入干扰物时除葡萄糖和柠檬酸存在一定的干扰响应外基本无响应，且干扰强度并不影响电极传感 AA，表明 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 对 AA 的传感具有较强的抗干扰能力。此外，由于响应电流较高，电极工作面积较大，AA 被快速消耗，响应后出现斜坡而非平台。

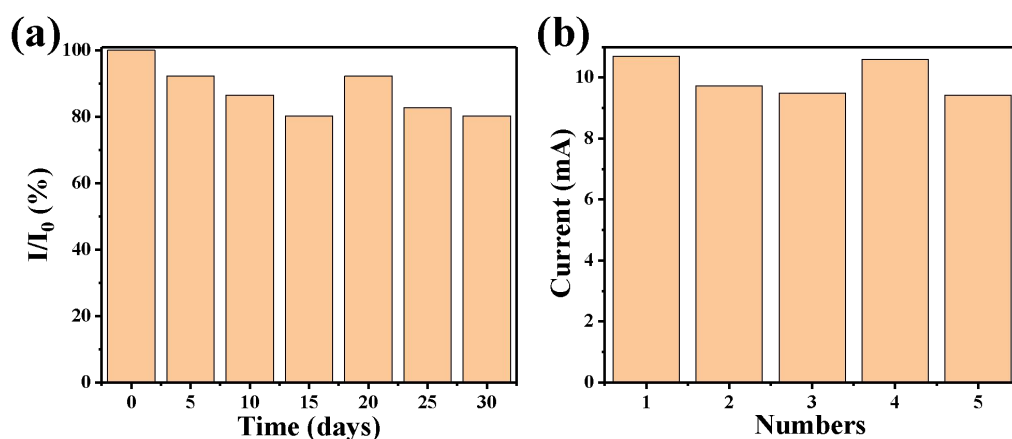


图 4-18 (a) 30 天内的稳定性和 (b) 5 个相同电极的平行实验。

Figure 4-18 (a) Stability within 30 days and (b) Parallel experiments with 5 identical electrodes.

如图 4-18 (a) 所示， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 电极室温放置于空气中，在 30 天的时间内，每五天进行一次对 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA 的 i-t 电流响应测试，结果表明在少量的衰减后响应保持稳定。在五个 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 电极的平行响应实验中（图 4-18 (b)），响应偏差较小，体现出了良好的稳定性与重现性。

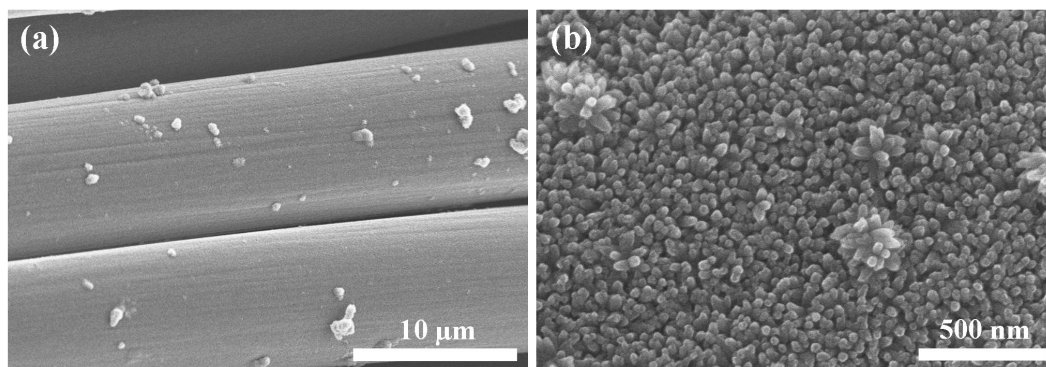


图 4-19 测试后 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 的 (a) 低倍和 (b) 高倍 SEM 图。

Figure 4-19 SEM images of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ after i-t test (a) Low power and (b) High power.

此外，如图 4-19 所示， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 在测试后的形态保持良好。

4.5 本章小结

在本章工作中，向纯水的高极性体系中引入了极性较低的溶剂 DMF，利用溶剂效应调整 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 颗粒的微观形貌及其与 CC 基底的结合能力。成功在 CC 表面合成高结晶性 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni) 并实现形貌调控，得到一系列 $\text{M}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-x$ 电极。其中 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-3$ 分别为在 CC 表面均匀生长的高结晶性的规则的纳米棒和纳米片生长阵列，这种规则的阵列排列能够有效的提升活性位点的暴露，增强了活性材料吸附和氧化 AA 的能力，表现为同类材料中最好的传感能力。尤其是 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 作为 AA 电化学传感器表现出 $0.0-4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的大检测范围、 $0.25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低检出限、 $21.36 \text{ mA}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度、快速响应及高选择性和高稳定性等优异性能。综上所述，本工作成功在 CC 表面生长具有高结晶度的具有均匀规则形貌的 2D c-MOFs $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 阵列，并体现出优异的 AA 传感性能，对高结晶度的 $\text{M}_3(\text{HITP})_2$ 材料合成、原位生长调控及相关高灵敏度传感器的设计合成具有重要的参考意义。

结论与展望

本文以大共轭配体 HITP 作为研究对象, 深入探索了由其所构建的 2D c-MOFs 材料 $M_3(\text{HITP})_2$ 的合成与应用研究, 主要研究成果为采用逐层法、水/溶剂热法等多种手段实现了在基底表面原位合成 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 三种材料, 制备修饰电极并深入挖掘其在电催化水裂解和无酶催化传感等领域的应用潜力, 设计开发了高效的催化剂和超灵敏传感器, 主要结论如下:

(1) 通过逐层法在 NF 表面沉积 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 颗粒作为催化 OER 工作电极。其中, $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2/\text{NF}-15$ 电极表现出优异的催化性能, 电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位低至 224 mV, Tafel 斜率低至 $45.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 在 24 h 的 i-t 稳定性测试中, 最终电流密度保持在初始电流密度的 97.3 %, 测试后的形貌与铁离子价态并未出现明显变化, 体现出优越的催化稳定性, 性能优于商业 RuO_2 。就电极的制备而言, 逐层法的引入使得活性物质与 NF 基底紧密结合, 并能够有效调控催化剂负载量与催化效果。但在当前的尝试中此方法无法应用于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的合成中, 且得到的 $\text{Fe}_3(\text{HITP})_2$ 结晶性较弱, 有待进一步改进以增强该方法的适用性。

(2) 采用两步水热法成功在 NF 表面制备了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合结构, 成功在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片表面均匀生长 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 纳米棒。材料之间的协同作用同时发挥了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性位点丰富且充分暴露和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 具有优异导电性的优势, 有效提升了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的催化能力, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极在电流密度达 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位为 187 mV, Tafel 斜率低至 $75.9 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 显著低于 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的 218 mV 和 $98.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 同时具有优异的催化稳定性。这表明 2D c-MOF 除了利用本身活性位点作为催化剂之外, 利用其高导电性与本身具有高比表面积, 活性位点丰富的材料如氢氧化物相结合作为助催化剂同样能够作为行之有效的研究方向。就电极的制备而言, 在 NF 表面直接原位合成高结晶性 $M_3(\text{HITP})_2$ 材料制备修饰电极是非常困难的, 在基底与活性材料之间

加入能够与二者连接的中间层是有效的策略，同时可利用材料间的协同效用拓宽其应用前景。

(3) 在纯水的高极性体系中引入极性较低的 DMF，利用溶剂效应对在 CC 表面生长的 $M_3(\text{HITP})_2$ ($M = \text{Co}$ 、 Ni) 成功实现形貌调控，其中 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 和 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-3$ 分别为在 CC 表面生长的均匀规则的纳米棒和纳米片阵列，规则的阵列提升了活性位点的暴露，增强了电极吸附氧化 AA 的能力。其中 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{CC}-0.3$ 作为 AA 电化学传感器表现出 $0.0-4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的大检测范围、 $0.25 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低检出限、 $21.36 \text{ mA}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度、快速响应及高选择性和高稳定性等优异性能。就电极的制备而言，相较于 NF，活化 CC 表面存在能与金属结合的官能团，使得在其表面直接生长高结晶性 $M_3(\text{HITP})_2$ 材料并制备修饰电极成为可能。通过调整溶剂体系不仅可调整 $M_3(\text{HITP})_2$ 的形貌及结晶性，同样能调整材料成形过程中与基底的结合状态。

本研究在合成与应用层面对 HITP 基的 2D c-MOFs $M_3(\text{HITP})_2$ 进行了深入的研究，可以为后来的工作者拓宽设计形貌及高性能应用的思路。当前来说，研究者对 2D c-MOFs 的研究尚在起步阶段，导电及应用机理并不完全清晰，合成机理也并不完善，在以后的工作中可从以下几个方向进行：

(1) 深入研究 2D c-MOFs 的导电率与各种影响因素如金属离子和配体的选择及价态影响、形貌及结晶度影响，因此合成的调控对于深入了解导电机理具有重要意义。

(2) 进行配体合成的研究，当前配体合成成本较高，不利于 2D c-MOFs 的大规模应用。

(3) 利用 2D c-MOFs 丰富的可调性，充分利用其导电能力，有望在多种研究领域大放异彩。

(4) 深入研究 2D c-MOFs 应用的作用机理，可采用原位表征手段、动力学、热力学计算模拟等手段进行深入分析，将为更高性能材料的设计合成提供重要指导。

参考文献

- [1] Zhang M Y, Dai R D, Li B J, et al. Fluorescent metal–organic framework constructed from semi-rigid ligand for the sensitive sensing of 2,4,6-trinitrophenol [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(3): 1373-1377.
- [2] Yu L, Zhou H, Sun J, et al. Cu nanowires shelled with NiFe layered double hydroxide nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(8): 1820-1827.
- [3] Ji Y, You Y, Xu G, et al. Engineering metal organic framework MOF@Mxene based electrodes for hybrid supercapacitors-a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 149865.
- [4] Lei Z, Hu L, Yu Z H, et al. Ancillary ligand enabled structural and fluorescence diversity in metal-organic frameworks: application for the ultra-sensitive detection of nitrofurantoin antibiotics [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(5): 1290-1296.
- [5] Xuan W, Zhu C, Liu Y, et al. Mesoporous metal-organic framework materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(5): 1677-1695.
- [6] Yin Q, Xu T, Cao F, et al. Heterostructures of NiFe-MOF/PBAs with high-performance supercapacitors obtained by compounding prussian blue analogues on bimetallic organic frames [J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 476: 143749.
- [7] Liu T, Li P, Yao N, et al. Self-sacrificial template-directed vapor-phase growth of MOF assemblies and surface vulcanization for efficient water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(21): e1806672.
- [8] Wu Y, Li Y, Gao J, et al. Recent advances in vacancy engineering of metal-organic frameworks and their derivatives for electrocatalysis [J]. *Sustainable Materials*, 2021, 1(1): 66-87.
- [9] Singh T, Rarotra S, Kumar P, et al. Current perspectives on the environmental

- applications using conductive metal-organic frameworks (CMOFs) [J]. *Journal of Porous Materials*, 2022, 29(6): 1689-1706.
- [10] Xu G, Zhu C and Gao G. Recent Progress of advanced conductive metal-organic frameworks: precise synthesis, electrochemical energy storage applications, and future challenges [J]. *Small*, 2022, 18(44): e2203140.
- [11] Wang M, Dong R and Feng X. Two-dimensional conjugated metal-organic frameworks (2D c-MOFs): chemistry and function for MOFtronics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(4): 2764-2793.
- [12] Lin L, Zhang Q, Ni Y, et al. Rational design and synthesis of two-dimensional conjugated metal-organic polymers for electrocatalysis applications [J]. *Chem*, 2022, 8(7): 1822-1854.
- [13] Wen J, Li Y and Gao J. Two-dimensional Metal-organic frameworks and derivatives for electrocatalysis [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2020, 36(4): 662-679.
- [14] Stodolka M, Choi J Y, Flood J, et al. Iron-based 2D conductive metal-organic framework nanostructure with enhanced pseudocapacitance [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(2): 2156-2162.
- [15] Nguyen D K, Schepisi I M and Amir F Z. Extraordinary cycling stability of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ supercapacitors fabricated by electrophoretic deposition: Cycling at 100,000 cycles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122150.
- [16] Zhao W, Chen T, Wang W, et al. Layer-by-Layer 2D ultrathin conductive $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ film for high-performance flexible transparent supercapacitors [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(11): 2100308.
- [17] Huang H, Zhao Y, Bai Y, et al. Conductive metal-organic frameworks with extra metallic sites as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Advanced Science (Weinh)*, 2020, 7(9): 2000012.
- [18] Zhou H C, Long J R and Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.

- [19] Chen S S, Han S S, Ma C B, et al. A Series of metal-organic frameworks: syntheses, structures and luminescent detection, gas adsorption, magnetic properties [J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(2): 869-885.
- [20] Heydari G M and Gleason K K. Texture and nanostructural engineering of conjugated conducting and semiconducting polymers [J]. *Materials Today Advances*, 2020, 8: 100086.
- [21] Li C P, Long W W, Lei Z, et al. Anionic metal-organic framework as a unique turn-on fluorescent chemical sensor for ultra-sensitive detection of antibiotics [J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2020, 56(82): 12403-12406.
- [22] Zhu X D, Li Y, Zhou W X, et al. Metal-organic frameworks assembled from flexible alicyclic carboxylate and bipyridyl ligands for sensing of nitroaromatic explosives [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(24): 4530-4537.
- [23] Yang C, Dong R, Wang M, et al. A semiconducting layered metal-organic framework magnet [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3260.
- [24] Li W H, Ding K, Tian H R, et al. Conductive metal-organic framework nanowire array electrodes for high-performance solid-state supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(27): 1702067.
- [25] Hmadeh M, Lu Z, Liu Z, et al. New porous crystals of extended metal-catecholates [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(18): 3511-3513.
- [26] Sheberla D, Sun L, Blood-Forsythe M A, et al. High electrical conductivity in $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$, a semiconducting metal-organic graphene analogue [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(25): 8859-8862.
- [27] Meng Z, Aykanat A and Mirica K. A welding metallophthalocyanines into bimetallic molecular meshes for ultrasensitive, low-power chemiresistive detection of gases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(5): 2046-2053.
- [28] Dong R, Han P, Arora H, et al. High-mobility band-like charge transport in a

- p semiconducting two-dimensional metal-organic framework [J].
- Nature Materials*
- , 2018, 17(11): 1027-1032.
- [29] Feng D, Lei T, Lukatskaya M R, et al. Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 30-36.
- [30] Huang X, Yao H, Cui Y, et al. Conductive copper benzenhexathiol coordination polymer as a hydrogen evolution catalyst [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40752-40759.
- [31] Sun X, Wu K H, Sakamoto R, et al. Bis(aminothiolo)nickel nanosheet as a redox switch for conductivity and an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(12): 8078-8085.
- [32] Clough A J, Yoo J W, Mecklenburg M H, et al. Two-dimensional metal-organic surfaces for efficient hydrogen evolution from water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(1): 118-121.
- [33] Cui Y, Yan J, Chen Z, et al. Synthetic route to a triphenylenehexaselenol-based metal organic framework with semi-conductive and glassy magnetic properties [J]. *iScience*, 2020, 23(1): 100812.
- [34] Jiang Y, Oh I, Joo S H, et al. Synthesis of a copper 1,3,5-triamino-2,4,6-benzenetriol metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(43): 18346-18354.
- [35] Xing D, Wang Y, Zhou P, et al. $\text{Co}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$: a conductive two-dimensional π -d conjugated metal-organic framework for highly efficient oxygen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119295.
- [36] Sheberla D, Bachman J C, Elias J S, et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance [J]. *Nature materials*, 2017, 16(2): 220-224.
- [37] Springer M A, Liu T J, Kuc A, et al. Topological two-dimensional polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(7): 2007-2019.

- [38] Ko M, Mendecki L and Mirica K A. Conductive two-dimensional metal-organic frameworks as multifunctional materials [J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2018, 54(57): 7873-7891.
- [39] Xing D, Cui Z, Liu Y, et al. Two-dimensional π -d conjugated metal-organic framework $\text{Fe}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$ as a photo-fenton like catalyst for highly efficient degradation of antibiotics [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 290: 120029.
- [40] Dou J H, Sun L, Ge Y, et al. Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks $\text{M}_3(\text{hexaiminobenzene})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13608-13611.
- [41] Yao M S, Zheng J J, Wu A Q, et al. A dual-ligand porous coordination polymer chemiresistor with modulated conductivity and porosity [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2020, 59(1): 172-176.
- [42] Sun L, Campbell M G and Dinca M. Electrically conductive porous metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2016, 55(11): 3566-3579.
- [43] Huang X, Li H, Tu Z, et al. Highly conducting neutral coordination polymer with infinite two-dimensional silver-sulfur networks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(45): 15153-15156.
- [44] Chen T, Dou J H, Yang L, et al. Continuous electrical conductivity variation in $\text{M}_3(\text{Hexaiminotriphenylene})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) MOF alloys [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(28): 12367-12373.
- [45] Park J, Hinckley A C, Huang Z, et al. Synthetic routes for a 2D semiconductive copper hexahydroxybenzene metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(44): 14533-14537.
- [46] Huang X, Sheng P, Tu Z, et al. A two-dimensional π -d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7408.

- [47] Wang J W, Liu W J, Zhong D C, et al. Nickel complexes as molecular catalysts for water splitting and CO₂ reduction [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 378: 237-261.
- [48] Meng Z and Mirica K. A two-dimensional d- π conjugated metal-organic framework based on hexahydroxytrinaphthylene [J]. *Nano Research*, 2020, 14(2): 369-375.
- [49] Hinckley A C, Park J, Gomes J, et al. Air-stability and carrier type in conductive M₃(Hexaaminobenzene)₂ (M = Co, Ni, Cu) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(25): 11123-11130.
- [50] Zhou Y, Zhang Y K, Yang Q, et al. The effects of oxygen vacancies on ferroelectric phase transition of HfO₂-based thin film from first-principle [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 167: 143-150.
- [51] Sporrer L, Zhou G, Wang M, et al. Near IR bandgap semiconducting 2D conjugated metal-organic framework with rhombic lattice and high mobility [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2023, 62(25): e202300186.
- [52] Wu G, Huang J, Zang Y, et al. Porous field-effect transistors based on a semiconductive metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(4): 1360-1363.
- [53] Yang J, Kong L, Huang C, et al. Liquid-Liquid interfacial approach for rapid synthesis of well-crystalline two-dimensional metal-organic frameworks for nitro reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149969.
- [54] Zhang H, Guo H, Ren J, et al. Synergistic engineering of morphology and electronic structure in constructing metal-organic framework-derived Ru doped cobalt-nickel oxide heterostructure towards efficient alkaline hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131300.
- [55] Huo M, Sun T, Wang Y, et al. A heteroepitaxially grown two-dimensional metal-organic framework and its derivative for the electrocatalytic oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(19): 10408-10416.

- [56] Liu J, Yang D, Zhou Y, et al. Tricycloquinazoline-based 2D conductive metal-organic frameworks as promising electrocatalysts for CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2021, 60(26): 14473-14479.
- [57] Zhang C, Zhang Q, Zhang K, et al. Facile synthesis of a two-dimensional layered Ni-MOF electrode material for high performance supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(32): 17747-17753.
- [58] Jia H, Lu S, Ra Shin S H, et al. In situ anodic electrodeposition of two-dimensional conductive metal-organic framework@nickel foam for high-performance flexible supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 526: 231163.
- [59] Pan N, Zhang H, Yang B, et al. Conductive MOFs as bifunctional oxygen electrocatalysts for all-solid-state Zn-air batteries [J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2020, 56(88): 13615-13618.
- [60] Feng P, Hou W, Bai Z, et al. Ultrathin two-dimensional bimetal NiCo-based MOF nanosheets as ultralight interlayer in lithium-sulfur batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(4): 107427.
- [61] Nazir A, Le H T T, Nguyen A G, et al. Conductive metal organic framework mediated Sb nanoparticles as high-capacity anodes for rechargeable potassium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138408.
- [62] Liu Y, Liu M, Shang S, et al. Recrystallization of 2D C-MOF films for high-performance electrochemical sensors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(13): 16991-16998.
- [63] Lei X, Deng Z, Zeng Y, et al. A novel composite of conductive metal organic framework and molecularly imprinted poly (ionic liquid) for highly sensitive electrochemical detection of bisphenol A [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 339: 129885.
- [64] Katsounaros I, Cherevko S, Zeradjanin A R, et al. Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion [J]. *Angewandte Chemie-*

- international Edition, 2014, 53(1): 102-121.
- [65] Zhou H, Zhu X D, Ge P, et al. Synergistic coupling of surface plasmon resonance with metal-organic frameworks based biomimetic Z-scheme catalyst for enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 605: 154693.
- [66] You B and Sun Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting [J]. *Accounts Of Chemical Research*, 2018, 51(7): 1571-1580.
- [67] Tahir M, Pan L, Idrees F, et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review [J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 136-157.
- [68] Shen F C, Wang Y, Tang Y J, et al. CoV₂O₆-V₂O₅ coupled with porous N-doped reduced graphene oxide composite as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(6): 1327-1333.
- [69] Liu X, Gong M, Deng S, et al. Transforming damage into benefit: corrosion engineering enabled electrocatalysts for water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(11): 2009032.
- [70] Zhao M, Liu H, Zhang H, et al. A pH-universal ORR catalyst with single-atom iron sites derived from a double-layer MOF for superior flexible quasi-solid-state rechargeable Zn-air batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(12): 6455-6463.
- [71] Li M, Tao L, Xiao X, et al. Hybridizing NiCo₂O₄ and amorphous Ni_xCo_y layered double hydroxides with remarkably improved activity toward efficient overall water splitting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 4784-4791.
- [72] Zhang H, Liu Y, Chen T, et al. Unveiling the activity origin of electrocatalytic oxygen evolution over isolated ni atoms supported on a N-doped carbon matrix [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(48): e1904548.
- [73] Yu P, Wang L, Sun F, et al. Co nanoislands rooted on Co-N-C nanosheets as

- efficient oxygen electrocatalyst for Zn-air batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): e1901666.
- [74] Pan Y, Gao J, Li Y, et al. Constructing nitrogen-doped carbon hierarchy structure derived from metal-organic framework as high-performance ORR cathode material for Zn-Air battery [J]. *Small*, 2024, 20(3): e2304594.
- [75] Liu X H, Yang Y W, Liu X M, et al. Confined synthesis of oriented two-dimensional $\text{Ni}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$ films for electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *Langmuir*, 2020, 36(26): 7528-7532.
- [76] Liu C K, Piradi V, Song J, et al. 2D metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{HHTT})_2$ films for broadband photodetectors from ultraviolet to mid-infrared [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(32): e2204140.
- [77] Zhang M C, Liu M Y, Yang M X, et al. Copper-cobalt bimetallic conductive metal-organic frameworks as bifunctional oxygen electrocatalyst in alkaline and neutral media [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2023, 325: 124133.
- [78] Liu J, Zhao S, Wang C, et al. Dual-atomic catalysts deduced from d- π conjugated metal-organic frameworks for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(23): 2200913.
- [79] Jin Y, Zhang T, Pan N, et al. Surface functionalization of carbon cloth with conductive Ni/Fe-MOFs for highly efficient oxygen evolution [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 33: 102294.
- [80] Jiang Q, Zhou C, Meng H, et al. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets: synthetic methodologies and electrocatalytic applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15271-15301.
- [81] Miner E M, Fukushima T, Sheberla D, et al. Electrochemical oxygen reduction catalysed by $\text{Ni}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$ [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10942.
- [82] Pan L, Li R, Zhang C, et al. Redox-active Ni(II) nodes induced electrochromism in a two-dimensional conductive metal-organic framework [J]. *ACS Applied*

- Electronic Materials, 2022, 4(6): 2915-2922.
- [83] Mc-Crory C C, Jung S, Ferrer I M, et al. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(13): 4347-4357.
- [84] Iqbal R, Sultan M Q, Hussain S, et al. The Different roles of cobalt and manganese in metal-organic frameworks for supercapacitors [J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(3): 2000941.
- [85] Gittins J W, Balhatchet C J, Chen Y, et al. Insights into the electric double-layer capacitance of two-dimensional electrically conductive metal-organic frameworks [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(29): 16006-16015.
- [86] Day R W, Bediako D K, Rezaee M, et al. Single crystals of electrically conductive two-dimensional metal-organic frameworks: structural and electrical transport properties [J]. ACS Central Science, 2019, 5(12): 1959-1964.
- [87] Gu L, Dong Y, Zhang Y, et al. Insights into the role of an Fe-N active site in the oxygen reduction reaction on carbon-supported supramolecular catalysts [J]. RSC Advances, 2020, 10(15): 8709-8716.
- [88] Zhang F, Xi S, Lin G, et al. Metallic porous iron nitride and tantalum nitride single crystals with enhanced electrocatalysis performance [J]. Advanced Materials, 2019, 31(7): e1806552.
- [89] Zhang Y, Qiu T, Jiang F, et al. Spindle-like $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ MOFs: synthesis and Li^+ storage mechanism [J]. Applied Surface Science, 2021, 556: 149818.
- [90] Lian Y, Yang W, Zhang C, et al. Unpaired 3d electrons on atomically dispersed cobalt centres in coordination polymers regulate both oxygen reduction reaction (ORR) activity and selectivity for use in zinc-air batteries [J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2020, 59(1): 286-294.
- [91] Parvez K, Yang S, Hernandez Y, et al. Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J].

- ACS Nano, 2012, 6(11): 9541-9550.
- [92] Rignanesi G M, Pasquarello A, Charlier J C, et al. Nitrogen incorporation at Si(001)-SiO₂ interfaces: relation between N 1s core-level shifts and microscopic structure [J]. Physical Review Letters, 1997, 79(25): 5174-5177.
- [93] Jin M, Li J, Gao J, et al. Atomic-level tungsten doping triggered low overpotential for electrocatalytic water splitting [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 587: 581-589.
- [94] Gao X, Zhang H, Li Q, et al. Hierarchical NiCo₂O₄ hollow microcuboids as bifunctional electrocatalysts for overall water-splitting [J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2016, 55(21): 6290-6294.
- [95] Chen Y, He J, Ye S, et al. A hierarchical heterostructure NiCo-layered double hydroxide nanosheets/CoP nanowires/Ni foam for high-efficiency oxygen evolution reaction [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 157: 111347.
- [96] Wang Y, Wang S, Liu D, et al. Normal-pulse-voltage-assisted in situ fabrication of graphene-wrapped MOF-derived CuO nanoflowers for water oxidation [J]. Chemical Communications (Camb), 2020, 56(62): 8750-8753.
- [97] Xiong D, Gu M, Chen C, et al. Rational design of bimetallic metal-organic framework composites and their derived sulfides with superior electrochemical performance to remarkably boost oxygen evolution and supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127111.
- [98] Lu J N, Liu J, Dong L Z, et al. Exploring the influence of halogen coordination effect of stable bimetallic mofs on oxygen evolution reaction [J]. Chemistry, 2019, 25(69): 15830-15836.
- [99] You B, Jiang N, Sheng M, et al. High-performance overall water splitting electrocatalysts derived from cobalt-based metal-organic frameworks [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(22): 7636-7642.
- [100] Li J, Wang Y, Zhou T, et al. Nanoparticle superlattices as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting [J]. Journal of the American Chemical Society,

- 2015, 137(45): 14305-14312.
- [101]Zhang W, You J and Lin W. Internet plus and China industrial system's low-carbon development [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 151: 111499.
- [102]Zhao H, Gao G, Wang Y, et al. Growth of carbon nanotubes coated CoP as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction under acidic and alkaline solutions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 927: 167057.
- [103]Jie X, Gonzalez-Cortes S, Xiao T, et al. The decarbonisation of petroleum and other fossil hydrocarbon fuels for the facile production and safe storage of hydrogen [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(1): 238-249.
- [104]Zheng Y, Xu J, Zhu Y, et al. Hierarchical coralline-like (NiCo)S₂@MoS₂ nanowire arrays to accelerate H₂ release for an efficient hydrogen evolution reaction [J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(13): 5352-5362.
- [105]Wan X K, Wu H B, Guan B Y, et al. Confining sub-nanometer Pt clusters in hollow mesoporous carbon spheres for boosting hydrogen evolution activity [J]. Advanced Materials, 2020, 32(7): e1901349.
- [106]Li S, Sun J and Guan J. Strategies to improve electrocatalytic and photocatalytic performance of two-dimensional materials for hydrogen evolution reaction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(4): 511-556.
- [107]Kong D, Wang H, Lu Z, et al. CoSe₂ nanoparticles grown on carbon fiber paper: an efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(13): 4897-4900.
- [108]Popczun E J, Mc-Kone J R, Read C G, et al. Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(25): 9267-9270.
- [109]Feng L L, Yu G, Wu Y, et al. High-index faceted Ni₃S₂ nanosheet arrays as highly active and ultrastable electrocatalysts for water splitting [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(44): 14023-14026.

- [110]Liu W, Bao J, Guan M, et al. Nickel-cobalt-layered double hydroxide nanosheet arrays on Ni foam as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(26): 8372-8376.
- [111]Wang J, Teng X, Niu Y, et al. In situ autologous growth of self-supporting NiFe-based nanosheets on nickel foam as an efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. RSC Advances, 2019, 9(38): 21679-21684.
- [112]Lu J, Duan H, Zhang Y, et al. Directional growth of conductive metal-organic framework nanoarrays along [001] on metal hydroxides for aqueous asymmetric supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(22): 25878-25885.
- [113]Zhao W, Chen T, Wang W, et al. Conductive $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ MOFs thin films for flexible transparent supercapacitors with high rate capability [J]. Science Bulletin (Beijing), 2020, 65(21): 1803-1811.
- [114]Pan C, Liu Z and Huang M. 2D iron-doped nickel MOF nanosheets grown on nickel foam for highly efficient oxygen evolution reaction [J]. Applied Surface Science, 2020, 529: 147201.
- [115]Roy-Lavallee J, Bahrani B, Weinstein M, et al. Scurvy: an unexpected nutritional complication in an adolescent female with anorexia nervosa [J]. Journal of Adolescent Health, 2020, 67(4): 618-620.
- [116]Wang Z, Shin J, Park J H, et al. Engineering materials for electrochemical sweat sensing [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 31(12): 2008130.
- [117]Hu G, Ge L, Li Y, et al. Carbon dots derived from flax straw for highly sensitive and selective detections of cobalt, chromium, and ascorbic acid [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 579: 96-108.
- [118]Ning J, He Q, Luo X, et al. Determination of uric acid in Co-presence of dopamine and ascorbic acid using cuprous oxide nanoparticle-functionalized graphene decorated glassy carbon electrode [J]. Catalysts, 2018, 8(10): 8100407.
- [119]Wu Y, Deng P, Tian Y, et al. Simultaneous and sensitive determination of

- ascorbic acid, dopamine and uric acid via an electrochemical sensor based on PVP-graphene composite [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2020, 18(1): 112.
- [120]Sempionatto J R, Khorshed A A, Ahmed A, et al. Epidermal enzymatic biosensors for sweat vitamin c: toward personalized nutrition [J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(6): 1804-1813.
- [121]He S B, Balasubramanian P, Hu A L, et al. One-pot cascade catalysis at neutral pH driven by CuO tandem nanozyme for ascorbic acid and alkaline phosphatase detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 321: 128511.
- [122]Han J, Li M, Li H, et al. Pt-poly(L-lactic acid) microelectrode-based microsensor for in situ glucose detection in sweat [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2020, 170: 112675.
- [123]Dhara K and Debiprosad R M. Review on nanomaterials-enabled electrochemical sensors for ascorbic acid detection [J]. *Analytical Biochemistry*, 2019, 586: 113415.
- [124]Zhang Y, Liu P, Xie S, et al. A novel electrochemical ascorbic acid sensor based on branch-trunk Ag hierarchical nanostructures [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 818: 250-256.
- [125]Xiao X, Zhang Z, Nan F, et al. Mesoporous CuCo_2O_4 rods modified glassy carbon electrode as a novel non-enzymatic amperometric electrochemical sensors with high-sensitive ascorbic acid recognition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 852: 157045.
- [126]Murugan N, Jerome R, Preethika M, et al. 2D-titanium carbide (Mxene) based selective electrochemical sensor for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 72: 122-131.
- [127]Fredj Z, Ben Ali M, Abbas M N, et al. Simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and dopamine using silver nanoparticles and copper monoamino-phthalocyanine functionalised acrylate polymer [J]. *Analytical methods*, 2020,

- 12(31): 3883-3891.
- [128]Wada K, Sakaushi K, Sasaki S, et al. Multielectron-transfer-based rechargeable energy storage of two-dimensional coordination frameworks with non-innocent ligands [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2018, 57(29): 8886-8890.
- [129]Zhang T, Han X, Yang H, et al. Atomically dispersed nickel(i) on an alloy-encapsulated nitrogen-doped carbon nanotube array for high-performance electrochemical CO₂ reduction reaction [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2020, 59(29): 12055-12061.
- [130]Huang Z, Gao N, Lin Y, et al. Exploring the migration and transformation of lattice oxygen during chemical looping with NiFe₂O₄ oxygen carrier [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132064.
- [131]Zhu W, Zhang C, Li Q, et al. Selective reduction of CO₂ by conductive MOF nanosheets as an efficient co-catalyst under visible light illumination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 339-345.
- [132]Park J, Lee M, Feng D, et al. Stabilization of hexaaminobenzene in a 2D conductive metal-organic framework for high power sodium storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(32): 10315-10323.
- [133]Nazir A, Le H T T, Min C W, et al. Coupling of a conductive Ni₃(2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene)₂ metal-organic framework with silicon nanoparticles for use in high-capacity lithium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 1629-1642.
- [134]Wechsler S C and Amir F Z. Superior electrochemical performance of pristine nickel hexaaminobenzene MOF supercapacitors fabricated by electrophoretic deposition [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(6): 1491-1495.
- [135]Yang J, Ma Z, Gao W, et al. Layered structural Co-based MOF with conductive network frames as a new supercapacitor electrode [J]. *Chemistry*, 2017, 23(3): 631-636.
- [136]Chen Y, Tian Y, Zhu P, et al. Electrochemically activated conductive Ni-based

- MOFs for non-enzymatic sensors toward long-term glucose monitoring [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 602752.
- [137] Xu Z, Wang Q, Zhangsun H, et al. Carbon cloth-supported nanorod-like conductive Ni/Co bimetal MOF: a stable and high-performance enzyme-free electrochemical sensor for determination of glucose in serum and beverage [J]. *Food Chemistry*, 2021, 349: 129202.
- [138] Abu-Zahed M, Barman S C, Sharifuzzaman M, et al. Ex situ synthesis of hexagonal nio nanosheets and carboxyl-terminated reduced graphene oxide nanocomposite for non-enzymatic electrochemical detection of H_2O_2 and ascorbic acid [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(16): B840-B847.
- [139] He Q, Liu J, Liu X, et al. Fabrication of amine-modified magnetite-electrochemically reduced graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode for sensitive dopamine determination [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2018, 8(4): 8040194.
- [140] Kunpatee K, Traipop S, Chailapakul O, et al. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using graphene quantum dots/ionic liquid modified screen-printed carbon electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 314: 128059.
- [141] Fu C, Li G, Luo D, et al. Nickel-rich layered microspheres cathodes: lithium/nickel disordering and electrochemical performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18): 15822-15831.

攻读硕士期间发表的学术论文目录

- [1] **Zhou Yulong**, Li Rui, Zhou Yu, Li Chuanping, Shen Fengcui, Liu Rongmei, Zhu Xiandong*. Surface functionalization of nickel foam with two-dimensional conjugated MOFs $\text{Fe}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$ for highly efficient oxygen evolution reaction [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 163: 112385. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112385>.
- [2] **Zhou Yulong**, Li Rui, Zhou Yu, Wang Zhiyuan, Bao Huihui, Wang Shuo, Zheng Tao, Li Chuanping, Liu Rongmei, Zhu Xiandong*. Cd(II)-based luminescent metal-organic framework with controllable structure for the luminous detection of antibiotics in water [J]. *CrystEngComm*, Submitted.
- [3] **周玉龙**, 王志远, 鲍慧慧, 王硕, 郑涛, 朱贤东*. 一种用于呋喃西林痕量传感的新型 Cd(II)基发光 MOF [C]. 中国化学会. 第二十一届全国金属有机化学学术讨论会论文集. 2022: 8.
- [4] 朱贤东, **周玉龙**, 沈业鑫, 刘荣梅, 李瑞, 周钰. 一种基于 Ni-HITP 的无酶抗坏血酸电化学传感电极及其应用[P]. 中国专利 (受理).

致谢

时间如水般悄然流逝，在这即将结束的研究生三年中首先感谢安徽工程大学给予我一个继续深造，接触科研的机会。学校里的一草一木都让我感受到无比留恋，直接或间接的接受了学院里各位老师的帮助，在此表示深切的感谢。这里最感谢的首先是我的导师——朱贤东老师，在学习给予了我很大帮助，不只是科研上的指导，在生活上对我既有关心爱护也有批评教育，都是希望我能成为真正的人才，感谢您的理解和包容。一直教诲着本文书本上的知识和书本上学不到的为人的道理。课题组内的刘荣梅老师、李传平老师、沈凤翠老师、许宁老师、张青华老师的科研指导同样让我受益匪浅，充满了前进的动力，不断去探求科学的真理。同样感谢我的导员——石志盛老师和张帆老师，虽然工作十分繁忙但对于学生的需求和问题工作十分细致，一定会挤出时间来开事关学生切身利益的班会，对我的问题作出很详尽的解答。室友的情谊也是研究生阶段的巨大收获，我们共同分享成就也共同迎接困难这让我迈过一道道沟坎。同时感谢雷振师兄、杭天翔师兄、周慧师姐、张新隆师兄、同窗沈业鑫和殷庆阳同学在实验操作及器材上的帮助和指导。希望李瑞师弟和周钰师妹在科研道路上铸造辉煌，生活顺心。

最后，感谢家人朋友对我学业以及生活的关心支持，在以后的生活中，我将会继续努力学习工作，争取做一个有益于社会有助于人民的人！

周玉龙

2024年5月