

分类号: O622.7

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610127

题 目 二维金属-有机配合物纳米片的合成及其电催化析氧性能研究

题 目 Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performance of two dimensional metal-organic complex nanosheets

学生姓名: 郭苏

指导教师: 刘倩 教授

专 业: 化学

研究方向: 洁净能源材料及光电转化化学

论文答辩日期: 2024 年 5 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：解 杰

日期：2024 年 6 月 1 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：解 磊

指导教师签名：刘倩

日期：2024 年 6 月 1 日

日期：2024 年 6 月 1 日

二维金属-有机配合物纳米片的合成及其 电催化析氧性能研究

摘 要

随着化石燃料能源的过度使用，造成了能源短缺和环境污染等问题，新型洁净能源的研究和开发已迫在眉睫。氢气作为一种高效的储能载体，由于其能量密度高和可再生的性质，受到了广泛的关注，目前，电解水被认为是低成本生产高纯度氢气的最有效的方法，而阳极发生的析氧反应(OER)由于缓慢的四电子动力学特征使得其过电位较高，这也是限制电解水效率的关键因素。目前，应用最多的是贵金属电解水催化剂，如 RuO_2 和 IrO_2 ，但因其价格昂贵，储存稀少，无法应用于大规模的工业生产。因此，研发出经济、绿色、高效的催化剂具有重要意义。本论文旨在利用二维金属-有机配合物纳米片作为前驱体，合成二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物。通过保留二维金属-有机配合物纳米片的比表面积大、孔隙率高等特点的同时，利用硫脲改性，制备衍生硫化物，增加电催化活性和稳定性。本论文主要研究内容包括以下三部分：

(1) 通过水热法原位生长法，以 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯(HHTP)、2,3,6,7,10,11-六氨基三苯(HITP)和 1,3,5-三(4'-羧基苯基)苯(BTB)作为有机配体，硝酸钴作为金属源，合成出一系列二维金属-有机配合物纳米片材料(**Co-HHTP**、**Co-HITP** 和 **Co-BTB**)；再加入

硫脲通过第二步水热法原位生长法制备出二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物(**Co-HHTP-S**、**Co-HITP-S**和**Co-BTB-S**)；对于每种配体的衍生硫化物，调整第一步水热法中有机配体的浓度，设置 5 个浓度梯度，制备含有不同配体浓度的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物。

(2) 通过 XRD、XPS、FT-IR、SEM、TEM 和 BET，来对所制备的样品进行形貌表征。形貌表征证明，本研究成功制备了二维金属-有机配合物纳米片前驱体及二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物，硫化后，不仅成功合成了金属硫化物，还保留了二维金属-有机配合物纳米片的结构。由 XRD、XPS、FT-IR 综合分析，所制备的金属硫化物为 Co_3S_4 。硫化后的 **Co-HHTP-S** 和 **Co-HITP-S** 表面元素分布均匀，比表面积显著增大，分别是 **Co-HHTP** 和 **Co-HITP** 比表面积的 7.8 倍和 7.1 倍。

(3) 通过 CV、Cdl、LSV 和 Tafel 来对比是否硫化和不同配体浓度二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物的 OER 催化性能。通过对比，发现硫化后的样品，电化学活性面积增大，过电位和塔菲尔斜率明显降低，表明硫化后能显著增强催化性能。对三种配体最佳催化性能的样品进行电催化性能测试：在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处，**Co-HHTP-S** 的过电位为 236 mV，塔菲尔斜率为 $51.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，可以稳定工作超 30 h；**Co-HITP-S** 的过电位为 231 mV，塔菲尔斜率为 $59.86 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，可以稳定工作超 40 h；**Co-BTB-S** 的过电位为 222 mV，塔菲尔斜率为 $78.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，可以稳定工作超 48 h。

关键词：水热法，析氧反应，金属-有机配合物纳米片，电化学性质，
复合材料

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performance of two-dimensional metal organic complex nanosheets

ABSTRACT

With the overuse of fossil fuels, problems such as energy shortages and environmental pollution have arisen, making the research and development of new clean energy sources imperative. Hydrogen, as an efficient energy carrier, has received widespread attention due to its high energy density and renewable nature. Currently, water electrolysis is considered the most effective low-cost method for producing high-purity hydrogen, and the oxygen evolution reaction (OER) occurring at the anode has a slow four-electron kinetic characteristic, resulting in high overpotential, which is a key factor limiting the efficiency of water electrolysis. Currently, the most widely used water electrolysis catalysts are precious metal catalysts such as RuO_2 and IrO_2 , but due to their high cost and scarcity, they cannot be applied to large-scale industrial production. Therefore, developing economical, green, and highly efficient catalysts is of great significance. This thesis aims to use two-dimensional

metal-organic framework nanosheets as precursors to synthesize two-dimensional metal-organic framework nanosheet-derived sulfides. While retaining the high specific surface area and high porosity of metal-organic framework, thiourea modification is used to prepare derived sulfides, increasing electrocatalytic activity and stability. The main research content of this thesis includes the following three parts:

(1) Through the in-situ hydrothermal growth method, using 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (HHTP), 2,3,6,7,10,11-hexaaminotriphenylene (HITP), and 1,3,5-tris(4'-carboxyphenyl)benzene (BTB) as organic ligands, and cobalt nitrate as the metal center, a series of metal-organic framework materials (**Co-HHTP**, **Co-HITP**, and **Co-BTB**) were synthesized. Then, by adding thiourea through a second step of in-situ hydrothermal growth method, two-dimensional metal-organic framework nanosheet-derived sulfides (**Co-HHTP-S**, **Co-HITP-S**, and **Co-BTB-S**) were prepared. For each ligand-derived sulfide, the concentration of the organic ligand in the first hydrothermal step was adjusted, setting 5 concentration gradients to prepare metal-organic framework nanosheet-derived sulfides with different ligand concentrations.

(2) XRD, XPS, FT-IR, SEM, TEM, and BET were used to characterize the morphology of the prepared samples. The morphology characterization proved that we successfully prepared metal-organic framework precursors and metal-organic framework nanosheet-derived sulfides. After sulfurization, not only were metal sulfides successfully

synthesized, but the structure of metal-organic framework was also retained. Comprehensive analysis by XRD, XPS, and FT-IR showed that the prepared metal sulfides were Co_3S_4 . The surface element distribution of the sulfurized **Co-HHTP-S** and **Co-HITP-S** was uniform, and the specific surface area increased significantly, being 7.8 times and 7.1 times that of **Co-HHTP** and **Co-HITP**, respectively.

(3) CV, Cdl, LSV, and Tafel were used to compare the OER catalytic performance of sulfurized and different ligand concentration metal-organic framework nanosheet-derived sulfides. Through comparison, it was found that after sulfurization, the electrochemically active surface area increased, and the overpotential and Tafel slope decreased significantly, indicating that sulfurization could significantly enhance catalytic performance. The electrocatalytic properties of the samples with the best catalytic performance of the three ligands were tested: at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the overpotential of **Co-HHTP-S** is 236 mV and the Tafel slope is $51.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, which can work stably for more than 30 hours; the overpotential of **Co-HITP-S** is 231 mV, and the Tafel slope is $59.86 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, which can work stably for more than 40 hours. The overpotential of **Co-BTB-S** is 222 mV and the Tafel slope is $78.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. It can work stably for more than 48 hours.

Guo Su (Chemistry)

Supervised by Liu Qian

KEY WORDS: solvothermal method, oxygen evolution reaction, metal-organic complex nanosheets, electrochemical properties, composite materials

目录

二维金属-有机配合物纳米片的合成及其电催化析氧性能研究.....	IV
摘 要	IV
ABSTRACT.....	VII
目 录	XI
第 1 章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 析氧反应介绍.....	2
1.2.1 OER 概述	2
1.2.2 OER 反应机理	3
1.2.3 OER 的性能评价参数	6
1.3 MOF 衍生材料作为电解水催化剂的研究现状	6
1.3.1 MOF 衍生材料概述.....	6
1.3.2 MOF 衍生的氮掺杂过渡金属化合物在电解水中的研究.....	7
1.3.3 MOF 衍生的过渡金属磷化合物在电解水中的研究.....	9
1.3.4 MOF 衍生的过渡金属氧化合物在电解水中的研究.....	11
1.3.5 MOF 衍生的过渡金属硫化合物在电解水中的研究.....	12
1.4 本论文选题依据及主要研究内容.....	15
1.4.1 选题依据	15
1.4.2 研究内容	15
第 2 章 实验部分	17
2.1 实验材料与实验仪器.....	17
2.2 表征技术.....	18
2.2.1 X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)	18
2.2.2 扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM).....	19
2.2.3 透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)	19
2.2.4 X 射线光电子能谱分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	19
2.2.5 傅里叶变换红外光谱(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)	19
2.2.6 氮气吸附(N ₂ sorption/desorption measurement, BET).....	19
2.3 电化学性能表征.....	20
2.3.1 线性伏安曲线(Linear sweep voltammetry, LSV)	20
2.3.2 塔菲尔斜率(Tafel curve)	20
2.3.3 电化学活性面积(Electrochemically active surface area, ECSA)	20
2.3.4 电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)	21

2.3.5 稳定性测试	21
第 3 章 二维金属-有机配合物纳米片 Co-HHTP 及其衍生硫化物在 OER 中的研究.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 材料制备.....	23
3.2.1 原位生长基底泡沫镍处理流程	23
3.2.2 二维金属-有机配合物纳米片前驱体的制备	23
3.2.3 二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物的制备	24
3.3 形貌表征.....	24
3.4 电化学性能表征.....	31
3.4 本章小节.....	35
第 4 章 二维金属-有机配合物纳米片 Co-HITP 及其衍生硫化物在 OER 中的研究.....	37
4.1 引言.....	37
4.2 材料制备.....	38
4.2.1 原位生长基底泡沫镍处理流程	38
4.2.2 二维金属-有机配合物纳米片前驱体的制备	38
4.2.3 二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物的制备	38
4.3 形貌表征.....	39
4.4 电化学性能表征.....	46
4.5 本章小节.....	51
5.1 引言.....	53
5.2 材料制备.....	54
5.2.1 原位生长基底泡沫镍处理流程	54
5.2.2 二维金属-有机配合物纳米片前驱体的制备	54
5.2.3 二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物的制备	55
5.3 电化学性能表征.....	55
5.5 本章小节.....	60
第 6 章 全文总结及展望.....	61
参考文献	64
攻读学位期间发表的论文情况	78
致谢	79

第1章 绪论

1.1 引言

由于工业化和人口的快速增长,世界能源消耗正在大幅增长。超过 70% 的能源需求是通过化石燃料发电来满足的^[1-5]。尽管化石燃料是主要能源,但它们也会向大气排放大量二氧化碳。能源需求的持续增加也增加了排放,给环境带来了额外的负担。不可否认的是,如今对可再生能源的需求和探索正在快速增长。寻找可用的清洁能源和可再生能源可能是减少碳排放的有效策略。氢燃料被认为是最有希望替代化石燃料能源的能源^[6-8]。它的轻质(密度比空气轻)和高能量密度等优异性能使其成为未来能源的终极候选者。由于其单位质量的能量含量最高,它的能量大约是汽油的三倍^[6]。氢能在自然界中含量丰富、利用时反应效率高、反应后的产物对环境友好,在众多能源材料中,是理想的可再生能源^[8]。然而氢的获取途径和大规模的储存是制约氢能作为可再生清洁能源的重要因素。目前,制氢方法包括化石燃料、生物质和电解水分解^[9-24]。目前氢气生产仍然主要基于不可再生的化石燃料,如天然气、煤炭和石油,这是不可持续的。同时,这些传统工艺生产的氢气,也被称为“灰氢或蓝氢”,不可避免地伴随着二氧化碳排放^[15]。

电解水是一种非常有效的可再生制备氢能的途径,被认为是新型可再生能源生产、储存和使用的有效方法^[25-27]。电解水由两个半反应组成,分别是析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)和析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER)^[28-32]。其中 HER 是两电子转移反应,而 OER 是一个四电子-质子耦合反应,需要更高的过电位,使得析氧过电位远高于水的理论分解电压(1.23V)^[33, 34]。目前在实际生产里应用最广泛的 OER 催化剂是贵金属铱和钌的氧化物(IrO_2 和 RuO_2 等),但是贵金属因为其价格昂贵和储存量低的缺点,极大地阻碍了这类材料在电解水方面的实际应用^[35-41]。因此,开发低成本、资源丰富、稳定高效的非贵金属基电催化剂用于这些反应非常紧迫且意义重大^[42-46]。

金属有机框架(Metal-organic framework, MOF)是将金属离子与有机配体连接而构建的结晶多孔材料^[47-53]。自 1989 年第一份报告以来, 已有超过 20000 种不同的 MOF 被报道。由于其独特的结构和功能、超高孔隙率和大比表面积等特点, MOF 在气体分离与储存^[54-57]、超级电容器^[58-66]、催化^[67-84]和传感^[85-89]等领域得到了广泛的研究和应用。作为 MOF 的一个子类, 二维 MOF 也具有一些源自二维结构的优点。与块体材料相比, 二维材料表面暴露的金属原子比例更高, 作为催化活性位点。更具有优越特点的是, 这些暴露的金属原子是配位不饱和的, 因此有助于更高的催化活性。此外, 2D 材料会导致缺陷的形成, 这可以调整 2D 材料的电子结构以实现增强的导电性。总之, 由于上述特性, 2D MOF 在电催化方面非常有前途。本论文主要以钴金属二维金属-有机配合物纳米片为研究模板, 先通过一步水热原位生长法, 生成钴金属二维金属-有机配合物纳米片前驱体, 再以硫脲为硫源, 经过第二次水热原位生长法, 使钴金属二维金属-有机配合物纳米片前驱体硫化, 得到二维金属-有机配合物纳米片衍生材料, 研究其作为电解水析氧催化剂的性能。

1.2 析氧反应介绍

1.2.1 OER 概述

电解水有着非常久的发展历史^[90-102], 最开始是在 1783 年法国物理学家夏尔·吕米提出用硫酸和铁作用制取氢气。同样在 1783 年, 拉瓦锡设计了成本低廉的水蒸气通过灼红的枪桶制取氢气。通常可以将电解水的发现到现在的历史分作三个部分, 即: 电解水反应被发现、实际中工业大规模应用电解水的迅速崛起以及近来电解水发展所面对的难题^[103]。下图 1-1 为电解水发展历史中的一些重要事件^[103]。

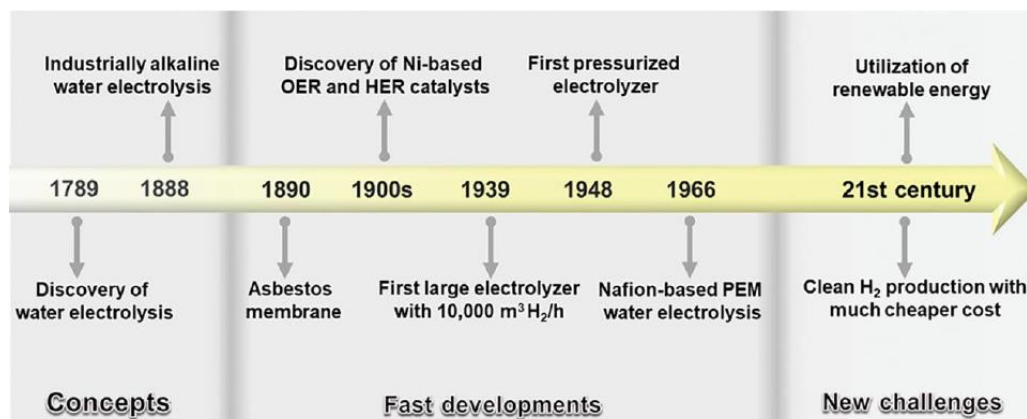


图 1-1 电解水发展史。

Figure 1-1 Development history of electrolyzed water.

作为电解水的两个半反应之一，OER 被认为能在未来的脱碳战略中发挥至关重要的作用^[104-109]，它能够实现利用可再生能源可持续生产平台化学品和燃料。例如，这种阳极反应可以与涉及质子和二氧化碳的阴极过程串联进行，分别用于析氢和二氧化碳还原反应。然而，在这两种情况下，由于需要大的过电势以及需要基于稀缺且昂贵的原材料(主要是铈和钌)的电催化剂，OER 是效率低下的主要原因。

1.2.2 OER 反应机理

OER 的反应是复杂的四电子传输过程，深入了解 OER 反应的原理和机制，对于设计出高性能的 OER 电催化剂具有较为重要的科学指导意义^[110]。现阶段，最让人认可的 OER 机理主要包括吸附物演化机理(Adsorbate Evolution Mechanism, AEM)和格氧介导机理(Lattice Oxygen Mediated Mechanism, LOM)^[110-115]。

当 OER 催化剂的反应路径是通过以金属离子为活性中心的反应过程时，其反应过程是遵循 AEM 机制进行，如下图 1-2 所示。AEM 的反应过程是在单独金属活性中心上进行反应的，消耗四个 e^- ，最后在碱性电解质中产生并释放一个 O_2 分子^[116]。在 AEM 反应机制中，有着如图 1-2 所示的四个基本反应步骤^[117]：①. OH^- 吸附在金属活性位点 M 上，消耗一个 e^- ，形成 M-OH 中间体^[117]；②. M-OH 中间体与 OH^- 发生反应，消耗一个 e^- ，生成一个 H_2O 分子，并形成 M-O 中

中间体^[117]；③.M-O 中间体与吸附在活性位点上的 OH⁻相结合，消耗一个 e⁻，生成 M-OOH 中间体^[117]；④.M-OOH 中间体与 OH⁻耦合，消耗一个 e⁻，最终生成并释放一个 O₂ 分子^[117]。

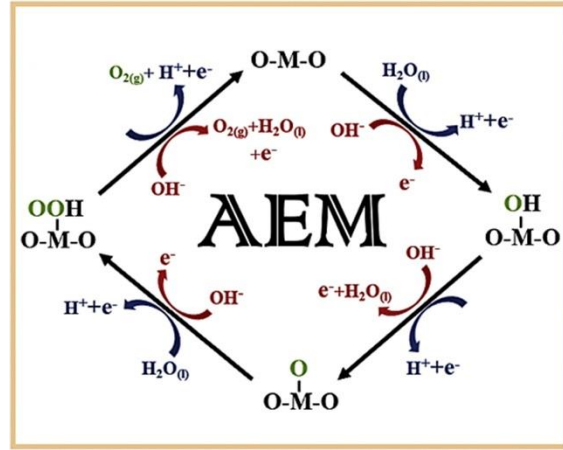


图 1-2 OER 的 AEM 机制示意图。

Figure 1-2 Schematic diagram of AEM mechanism of OER.

和图 1-2 所示的在单金属位点进行反应的 AEM 机制有所不同的是，LOM 机制主要作用在两个相邻的金属位点上^[118]。LOM 是出现在一些钙钛矿氧化物和一些金属氧(氢氧)化物上的一种 OER 反应途径，LOM 机制反应的过程是在相邻的两个金属活性位点上进行的，通过触发催化剂自身晶格氧的氧化，并使之进一步参与到 OER 过程中生成氧气^[118]。如下图 1-3 所示，相邻两个金属位点上的两个 OH 失去质子，生成两个 M-OO^[118]。然后，相邻的 M-OO 直接偶联形成 O-O^[118]。最后，O₂ 分子释放并使得两个金属位点处于裸露状态，而后再被 OH⁻占据，如此循环往复^[119]。

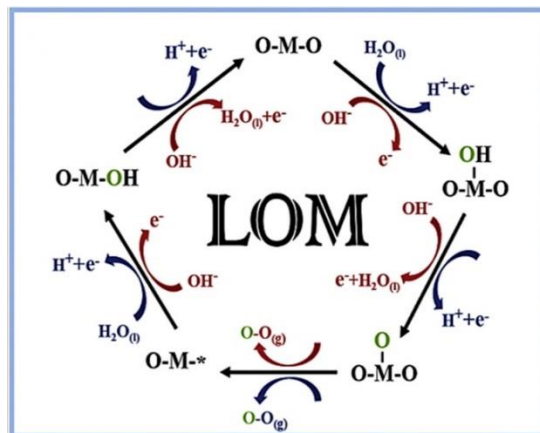


图 1-3 OER 的 AEM 机制示意图。

Figure 1-3 Schematic diagram of LOM mechanism of OER.

大多数的 OER 反应遵循经典的 AEM 机制，即以金属作为氧化还原中心，在不同酸碱条件下，电解水的阳极半反应和阴极半反应是不相同的。许多的研究提出了 OER 反应在酸性和碱性条件下的可能反应机理^[120-122]，这些 OER 反应的机理存在一些不同(表 1.1)。大部分研究中指出的中间体如 MOH 和 MO 是没有差异的，而差异所在是 O₂ 形成的反应过程不同。从 MO 中间体到生成 O₂ 有两种不同的反应路径^[123, 124]。如图 1-4 所示，在用绿色表示的路径中两个 MO 直接结合得到 O₂；在用黑色表示的路径中，首先生成 MOOH 中间体，随后再分解成 O₂^[123]。研究者们普遍认为析氧反应是多相反应，其中间产物(MOH、MO 和 MOOH)的键合作用对整个电催化性能有着重要的作用^[124]。

表 1-1 酸性和碱性条件下的 OER 反应机理^[120-122]

Table 1-1 OER reaction mechanism under acidic and alkaline conditions

电解液	电解水半反应	OER 反应机理
酸性电解液	阴极反应:	$M + H_2O_{(l)} \rightarrow MOH + H^+ + e^-$
	$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$	$MOH \rightarrow MO + H^+ + e^-$
	$E^0_c = 0\text{ V}$	$2MO \rightarrow 2M + O_{2(g)}$
	阳极反应:	$MO + H_2O_{(l)} \rightarrow MOOH + H^+ + e^-$
	$2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$	$MOOH \rightarrow M + O_{2(g)} + H^+ + e^-$
	$E^0_a = 1.23\text{ V}$	
碱性电解液	阴极反应:	$M + OH^- \rightarrow MOH + e^-$
	$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$	$MOH + OH^- \rightarrow MO + H_2O_{(l)} + e^-$
	$E^0_c = -0.83\text{ V}$	$2MO \rightarrow 2M + O_{2(g)}$
	阳极反应:	$MO + OH^- \rightarrow MOOH + e^-$
	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O_{(l)} + 4e^-$	$MOOH + OH^- \rightarrow M + O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + e^-$
	$E^0_a = 0.4\text{ V}$	

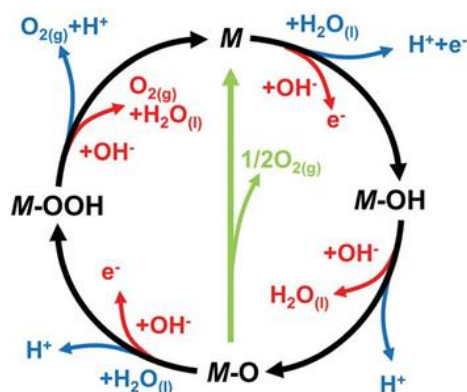


图 1-4 碱性条件(红线)和酸性条件(蓝线)下 OER 的简化反应路径。阳极上的活性金属位点用“M”表示。

Figure 1-4 T Simplified reaction pathways for OER under alkaline conditions (red line) and acidic conditions (blue line). The active metal site on the anode is represented by “M”.

1.2.3 OER 的性能评价参数

OER 电催化剂的性能通常采用电化学工作站驱动的电化学三电极体系进行测试。碱性条件下，通常以 1 M KOH 溶液作为电解液，银/氯化银电极(Silver/silver Chloride Electrode)作为参比电极，铂片或碳棒作对电极。可以通过在电化学工作站上测试循环伏安 (Cyclic Voltammetry CV)、线性扫描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry LSV) 曲线、电化学交流阻抗 (Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS) 和电流-时间曲线 (i-t) 等手段来表征 OER 催化剂的性能，并通过所测试的图得到双电层电容 (Double layer capacitance, C_{dl})、过电势、电荷转移电阻，催化剂稳定性等基本参数。

1.3 MOF 衍生材料作为电解水催化剂的研究现状

1.3.1 MOF 衍生材料概述

金属有机框架(MOF)因其具有大的催化比表面积、较高的孔隙率和可调节的结构而广泛应用于超级电容器和电化学水分解等方面。金属有机骨架是由有机配体和金属离子或簇组成的新型多孔金属配合物，其中有机桥联配体连接金属离子或含金属节点，形成具有潜在空隙的三维配位网络。MOF 材料因其结构的优越性，广泛的被应用于牺牲模版和金属前体。

尽管 2D MOF 比许多其他电催化剂具有很大的优势，但 2D MOF 也存在一些缺点，例如导电性差和稳定性差，这将影响 2D MOF 电催化应用，为了克服这些缺点，研究人员通常将 2D MOF 材料转化为衍生的过渡金属硫化物^[125, 126]、磷化合物^[127]、过渡金属碳化物^[128, 129]、过渡金属氧化物^[130, 131]等 MOF 衍生物。MOF 衍生材料可以在保留 MOF 材料主要性能的同时，进一步改善 MOF 材料本身导电性较差和化学稳定性差的缺点。MOF 衍生材料通常可以通过简单的热处理或化学反应来制备，例如，2D 过渡金属氧化物、过渡金属碳化物、过渡金属硫化物和过渡金属磷化物可以分别通过 2D MOF 的氧化、碳化、硫化和磷化制备。MOF 衍生材料的不仅保留有原始 MOF 材料结构的优点，又改善了 MOF 材料的缺点，使得所制备的材料电化学性能得到改善。因此，MOF 衍生材料在电催化析氧中的应用具有很大的潜力，可以为电解水技术的发展提供新的思路和解决方案。

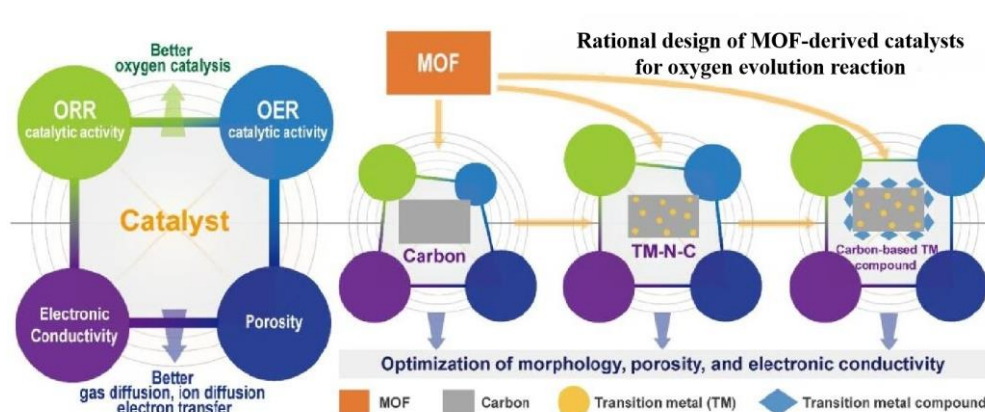


图 1-5 MOF 衍生材料作为氧电极催化剂的优势。

Figure 1-5 Advantages of MOF-derived materials as oxygen electrode catalysts.

1.3.2 MOF 衍生的氮掺杂过渡金属化合物在电解水中的研究

合适的金属氮化物材料是一类有前途的用于高效析氧反应的电催化剂材料，因为它们表现出优异的本征电导率，并且比氧化物基材料具有更高的可持续性。具有金属特性的金属氮化物(Co-Mo-N、Ni₂Fe₂N、Ni₃N 和 Co_xN)由于其优异的本征电导率而表现出对 HER 和 OER 的高电催化能力。

林等人合成的含有确定矩形形状的 2D 镍基 MOF 纳米板，第一步先通过吡啶辅助的自下而上溶剂热方法，利用 NiSO₄ 和 4,4'-联吡啶进行可控合成^[132]。

MOF 纳米片的厚度可以控制在 20 nm 以下，而横向的大小可以通过调节不同浓度的吡啶在较为宽泛的范围内设计和合成^[132]。然后在第二步处理后通过热解方法得到二维的氮掺杂 Ni-Ni₃S₂@碳纳米板^[132]。合成的产物封装在氮掺杂碳基体中的 Ni-Ni₃S₂ 纳米颗粒在析氧反应中表现出高电催化活性^[132]。在碱性溶液中，电流密度为 10 mA·cm⁻² 时，可实现 284.7 mV 的低过电势，这是无基材硫化镍基纳米材料中报道的最佳性能之一^[132]。

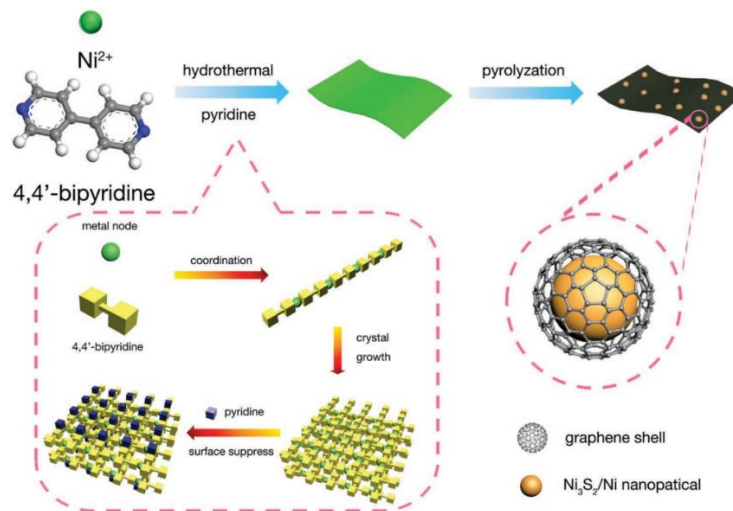


图 1-6 由镍基 MOF 前驱体制备二维 N 掺杂 Ni-Ni₃S₂@碳纳米板的示意图。

Figure 1-6 Schematic illustration of the preparation strategy of 2D N-doped Ni-Ni₃S₂@carbon nanoplates from Ni-based MOF precursor.

康等人报道了以 Co₃[Co(CN)₆]₂ 为前驱体的普鲁士蓝类似物(PBA)原位氮化和焙烧制备独特的介孔 Co₃N@非晶态氮掺杂碳(AN-C)纳米立方体(NCS)^[133]。独特的结构(介孔和 AN-C 杂化)可以为 OER 分配均匀分散的孔、高活性中心和良好的耐久性。介孔 Co₃N@An-C 纳米碳化物电极在 10 mA·cm⁻² 时的过电位为 280 mV，Tafel 斜率为 69.6 mV·dec⁻¹，最大的 Cdl 为 39 mF·cm⁻²，在碱性(1 M KOH)溶液中，在 20 mA·cm⁻² 的电压下具有 24 h 良好的稳定性。



图 1-7 以 $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{PBA}$ 为原料，采用热氨解法制备了介孔 $\text{Co}_3\text{N}@\text{非晶态 N 掺杂碳纳米管}$ 。

Figure 1-7 Schematic illustration of the synthesis process for mesoporous $\text{Co}_3\text{N}@\text{amorphous N-doped carbon NCs}$ starting from the $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{PBA NCs}$ via thermal ammonolysis.

1.3.3 MOF 衍生的过渡金属磷化合物在电解水中的研究

在过去的几年中，由于其类似氢化酶的催化机制，大量过渡金属磷化物被制造为有效率的整体水分解催化剂。尽管已经取得了一些成就，但对具有可控形貌和均匀尺寸(特别是小至 5 纳米)的 MOF 衍生纳米结构的精细设计和合成仍然是一个巨大的挑战。此外，大多数报道的 MOF 衍生衍生物是通过块体 MOF 的热解获得的，因此所得粉末形式的衍生物在热解过程中很容易发生自聚集。

陈等人成功合成了由多种过渡金属磷化物(NiCoZnP)纳米团簇和分层超薄氮掺杂碳(N-doped Carbon NC)纳米片组成的金属有机框架(MOF)衍生的杂化纳米结构，并将合成的 MOF 衍生物用于电解水的双功能催化剂^[134]。尺寸均匀为 3 nm 的超细单分散 NiCoZnP 纳米团簇均匀分布在超薄 NC 纳米片上，从而在碳布(Carbon Cloth CC)上形成自支撑 NiCoZnP/NC 纳米片阵列。由于 NiCoZnP 的小尺寸和 NC 的分层纳米结构， NiCoZnP/NC 表现出大的表面积和大量的活性位点。此外， NiCoZnP/NC 纳米片直接在 CC 上生长，避免了粘合剂的使用，显著降低了接触电阻并表现出超亲水性能。所制备的 MOF 衍生物，作为电解水双金属催化时，在 1.0 M KOH 溶液中显示出优秀的 HER 活性和 74 mV 的低过电势，以及 228 mV 的过电势的 OER 活性，可在 1.0 M KOH 溶液达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度，并表现出显著的整体水性具有 1.54 V 低电位驱动 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的分流性能和良好的长期稳定性。

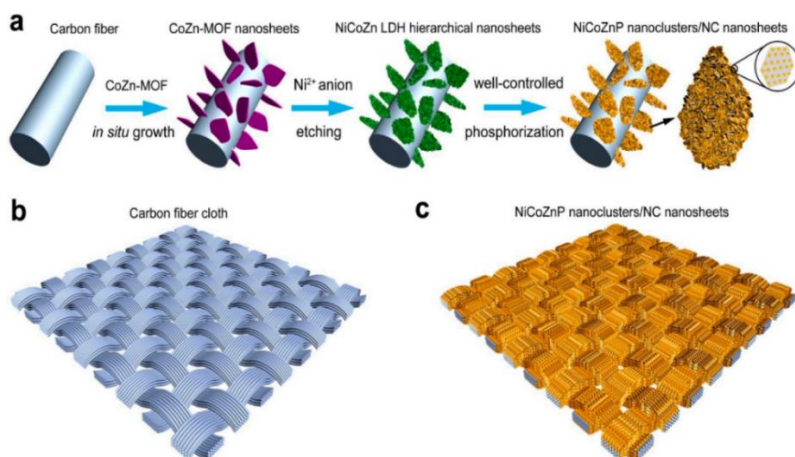


图 1-8 NiCoZn 纳米团簇/NC 纳米片阵列的示意图；(a) NiCoZn/NC 纳米片阵列的制造示意图；(b) 碳纤维布；(c) 直接在碳纤维布上生长的 NiCoZn/NC 纳米片阵列。

Figure 1-8 Schematic illustration of the NiCoZn nanoclusters/NC nanosheets array. (a) Schematic for the fabrication of NiCoZn/NC nanosheets array. (b) Carbon fiber cloth. (c) NiCoZn/NC nanosheets array directly grown on carbon fiber cloth.

蔡等人证明了催化剂的活性和形态与双金属 MOF 中 Ni 和 Co 的原子比密切相关^[135]。分层 $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{-MOF}$ 提供 384 mV 的相对较低过电势，为 OER 提供 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，但为 HER 提供 512 mV 的高过电势。而磷化物 $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{P}$ 仅需 276 mV 的过电位即可为 HER 提供 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。深入讨论了双金属位点和磷在 OER 和 HER 中的作用。更重要的是，集成 $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{-MOF}$ 和 $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{P}$ 来驱动整体水分解，在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下，过电势值为 500 mV。这项工作为探索高效 MOF 衍生物催化剂提供了见解，并为水电解的新型组合提供了新的方法。

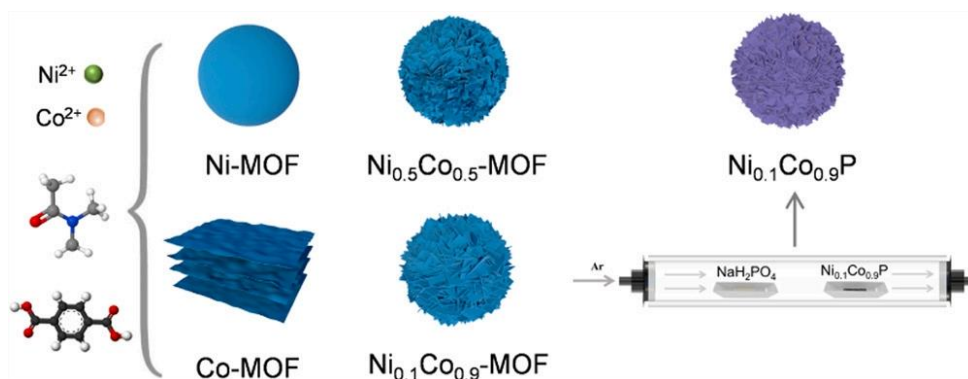


图 1-9 NiCo-MOF 和 NiCoP 催化剂的制备示意图。

Figure 1-9 Schematic preparation of NiCo-MOF and NiCoP catalysts.

1.3.4 MOF 衍生的过渡金属氧化合物在电解水中的研究

二元过渡金属氧化物(CoMoO_4)具有良好的导电性和电荷转移能力、低成本和高稳定性,在电催化方面也有多种应用。此外,由于 Co 原子的高氧化还原性和 Mo 原子的高电导率之间的协同作用,析氧反应中有效的电子转移值得进一步探究。然而单体 CoMoO_4 很容易发生团聚,导致其自身的大量活性位点被掩埋。

李等人通过溶剂热法在泡沫镍上合成了 $\text{CoMoO}_4/\text{Fe-MOF}$ 复合催化剂,并探索它们作为析氧反应的电极^[136]。在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, $\text{CoMoO}_4/\text{Fe-MOF}$ 表现出 238 mV 的小过电势,具有相对较小的 $49.22 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 的塔菲尔斜率,并在 30 h 的测试后表现出优异的稳定性。 $\text{CoMoO}_4/\text{Fe-MOF}$ 增强的 OER 活性和良好的耐久性可归因于 Fe-MOF 纳米片的自支撑生长以及与棒状 CoMoO_4 的紧密结合。 CoMoO_4 与 Fe-MOF 的耦合建立了丰富的边界,从而提高了电导率,增加了比表面积并暴露了更多的活性位点。这些结果表明,MOF 与二元过渡金属氧化物的组合为开发稳健且高效的电催化剂提供了有效途径。

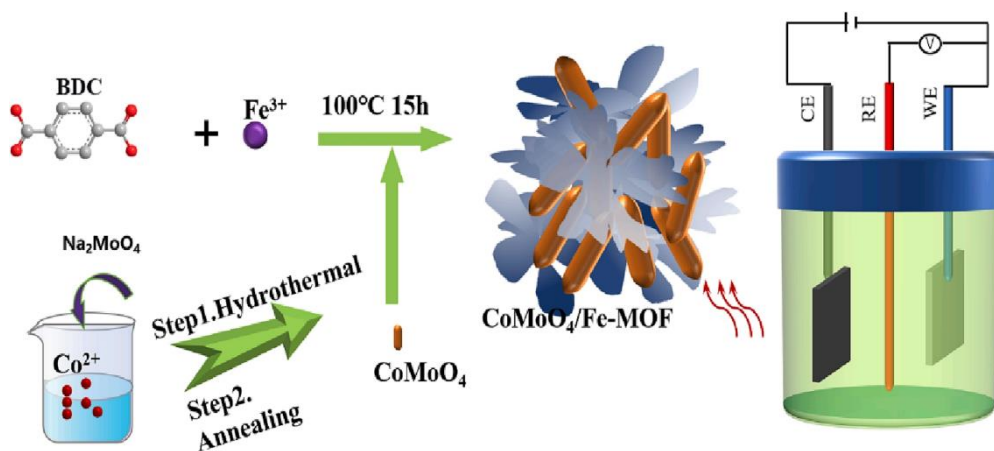


图 1-10 $\text{CoMoO}_4/\text{Fe-MOF}$ 的制备过程。

Figure 1-10 The preparation process of $\text{CoMoO}_4/\text{Fe-MOF}$.

徐等人通过简单的超声波处理和随后的热退火将 RuNi MOF 衍生的 RuO_2 和 NiO 结合可以有效地稳定 OER 催化中的 RuO_2 ^[137]。较高和较低的热退火温度不足以形成有效的催化剂。优化后的 $\text{RuO}_2\text{-NiO-300}$ 表现出卓越的 OER 性能和卓越的动力学稳定性。具体而言, $\text{RuO}_2\text{-NiO-300}$ 显示出 210 mV 的低过电势,可

实现 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度，同时伴随着 $48.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的小塔菲尔斜率和 10 h 内优异的催化稳定性。由于异质结构的电子结构调节和协同效应， $\text{RuO}_2\text{-NiO}$ 表现出相对较小的 d 带中心，导致表面氧物种的吸附减弱，从而有利于 OER 过程。还揭示了 RuO_2 和 NiO 之间的耦合效应在稳定 Ru 方面的有效作用，并且 $\text{RuO}_2\text{-NiO}$ OER 过程的速率决定步骤涉及 O^* 到 OOH^* 的转化。因此，这种卓越的催化性能可归因于催化剂独特的片状结构和多孔形态，增加了活性位点的暴露量，以及 RuO_2 和 NiO 之间的偶联效应，对中间体具有中等的结合强度。这项工作为 MOF 衍生的金属氧化物电催化剂提供了一种简单有效的合成策略，用于能源相关的转化反应。

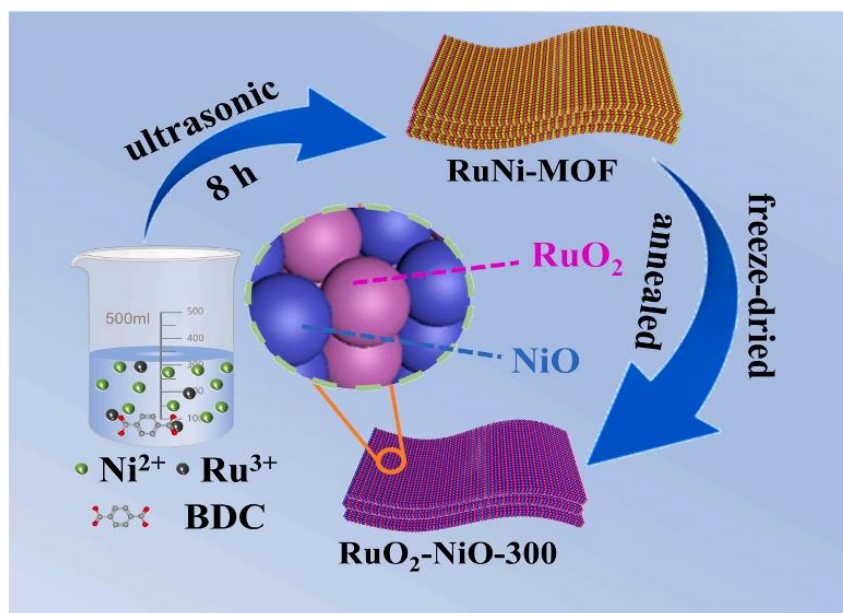


图 1-11 $\text{RuO}_2\text{-NiO-300}$ 催化剂制备示意图。

Figure 1-11 Schematic illustration of $\text{RuO}_2\text{-NiO-300}$ catalyst preparation.

1.3.5 MOF 衍生的过渡金属硫化物在电解水中的研究

MOF 通常用作生产过渡金属碳化物、氮化物、磷酸盐和硫化物的前驱体，可用作具有更高容量、优异的电能存储、机械性能和热稳定性的氧化还原电极材料。迄今为止，MOF 衍生的过渡金属硫化物(Transition metal sulphide TMS)催化剂由于其制备简单和优秀的稳定性而引起了广泛的关注。S 的 2p 轨道与过渡金属原子的 3d 轨道之间的窄带隙导致过渡金属硫化物的本征电导率增强，从而表现出更强的催化活性。因此，金属硫化物可调节的电子结构、良好的导电性

和丰富的电催化位点拓展了其在电化学领域的应用。然而，它们的形貌和催化能力在硫化过程的高温过程中容易被破坏，导致 MOF 前体丰富的化学结构和多活性位点的利用不足。另一方面，由于不可避免的电化学表面重构，硫化物的真正活性位点仍有待进一步研究。

K. Chhetri 等人成功地在泡沫镍上合成了 $\text{FeS}_2@\text{MoS}_2$ 层状装饰的二维 MOF 衍生的 CoS_2 杂化纳米结构介孔纳米阵列，作为 HER 和 OER 应用的有前景的电催化剂^[138]。合成的 $\text{FeS}_2\text{-MoS}_2@\text{CoS}_2\text{MOF}$ 在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 HER 条件下表现出 92 mV 的最小过电势，在 1 M KOH 溶液在 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下表现出 211 mV 的最小过电势。

此外，对称水电解槽在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现了约 1.51 V 的电池电压，并且在 30 h 内具有出色的稳定性。电催化性能与之前报道的类似工作进行了比较，发现其对于整体碱性水分解应用来说更为优越。所制备的杂化材料如此出色的电催化性能可归因于多金属硫化物异质界面产生的活性位点增强。 $\text{FeS}_2@\text{MoS}_2$ 层状装饰的 CoS_2 介孔纳米阵列促进含氢和含氧中间体的化学吸附，从而增强整体电化学水分解。因此，这项工作为用于整体水分解的 MOF 衍生电催化剂的开发领域提出了重大补充。它还为进一步应用 MOF 作为电化学能量转换应用的前体提供了新的可能性。

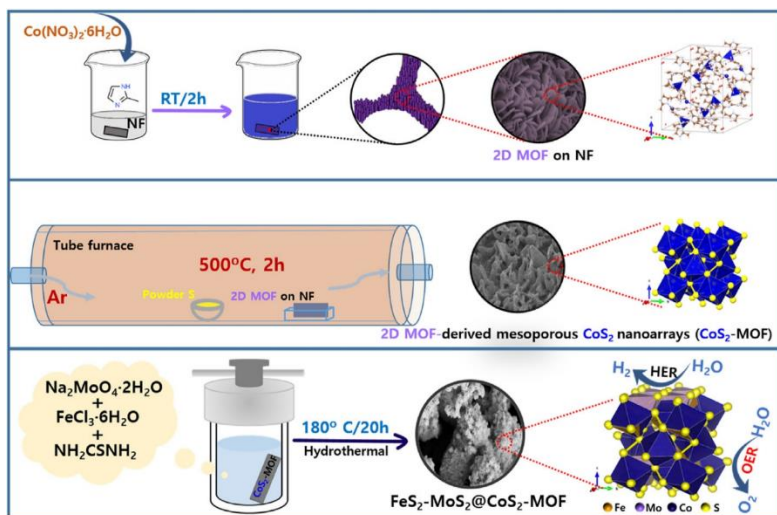


图 1-12 用于碱性水分解的 $\text{FeS}_2\text{-MoS}_2@\text{CoS}_2\text{-MOF}$ 纳米结构的合成示意图。

Figure 1-12 Schematic illustration of the synthesis of the $\text{FeS}_2\text{-MoS}_2@\text{CoS}_2\text{-MOF}$ nanostructure for alkaline water splitting.

最近的研究表明, 引入碳布 (Carbon Cloth CC)、碳纤维纸 (Carbon Fiber Paper CFP)、掺氟氧化锡 (Fluorinated Tin Oxide FTO) 镀膜玻璃和泡沫镍 (Ni-Foam NF) 等导电基材可以进一步保证催化剂的导电性。提高水分解能力。大多数研究都使用惰性粘合剂(例如 Nafion 和聚乙烯醇)将 MOF 涂覆在导电基材上, 以防止催化剂剥落。值得注意的是, 这些粘合剂的导电性较差。因此, 有必要开发一种在导电基底上原位生长催化剂的制备方法, 以避免粘结剂对电导率的影响。

余等人以叶状花瓣双金属 MOF 为自牺牲模板制备了 2D CoMo 纳米花, 设计了一种低 Fe 含量(0.8 at%)的硫处理的 CoMo 基过渡金属硫化物异质结电催化剂^[139]。当与 Pt/C-Pt 耦合时, 所制备的 Fe@CoMo₂S₄/Ni₃S₂/NF 的过电势低得多, 为 167 mV, 以获得 10 mA·cm⁻² 的 OER 电流密度和 1.513 V 的全解水(Overall Water Splitting OWS)电池电压。得益于在碱性溶液中突出的耐腐蚀性, 连续运行 100 h 几乎没有衰减, 表现出很强的耐用性, 保证了 OER 10 mA·cm⁻² 的电流密度。通过将多相界面和杂原子掺杂集成到单个 TMS 电催化剂中, 可以调节局部电子条件, 从而增强电催化活性。优越的 OER 性能归因于碱性电解质中硫化物表面重构所涉及的多阴离子调节机制。TMS 中金属中心周围阴离子环境的有效调控改变了阳离子的电子结构, 进一步提高了内在催化性能。在非均相阴离子环境中产生的 Co/Mo/Ni 的无定形硫氧化物被证明是该反应的真正活性位点。因此, 这种合成方法为基于 MOF 衍生的过渡金属硫化物电催化剂的异质结构的合理设计提供了指导, 并且可以扩展到更复杂和表面积丰富的多孔纳米结构的制备以及多种材料的设计。用于许多能源相关探索的高性能 OER 纳米材料。

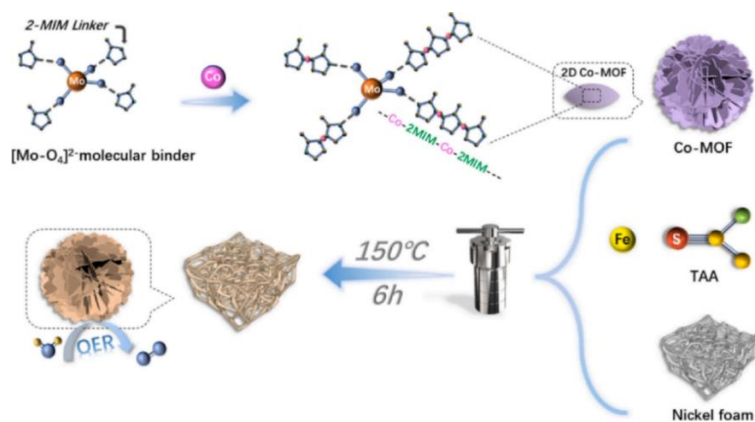


图 1-13 Fe@CoMo₂S₄/Ni₃S₂ 的合成示意图。

Figure 1-13 Schematic illustration of the synthesis of Fe@CoMo₂S₄/Ni₃S₂.

1.4 本论文选题依据及主要研究内容

1.4.1 选题依据

随着化石燃料的过度使用和能源需求的不断增加，自然资源供应的制约促使人们积极寻求清洁、高效、可持续的替代能源。氢因热值高、环境友好而被认为是未来可再生能源的理想选择。全水分解是最重要的绿色制氢技术之一，但是，OER 反应因涉及复杂的四电子-质子偶联反应（碱性条件下 $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ ）。其缓慢的动力学需要额外的能量来驱动水分解，导致实际反应时，全解水所需的分解电压的过电势要高于理论分解电压（1.23 V）的过电势。因此，有必要设计活性高、长期稳定性好且价格合理的 OER 催化剂来提高电解水制氢效率。

近几十年来，基于有机配体与金属离子中心配位的二维金属-有机配合物纳米片催化剂因其周期性拓扑结构、超高比表面积和催化活性而成为 OER 催化剂最前沿的候选之一。即便如此，传统的二维金属-有机配合物纳米片仍然面临着巨大的挑战，包括由于有机配体阻挡金属中心而导致的低电导率以及由于粉末形式而导致的机械稳定性差。因此，二维金属-有机配合物纳米片通常用作生产过渡金属碳化物、氮化物、磷酸盐和硫化物的前驱体，可用作具有更高容量、优异的电能存储、机械性能和热稳定性的氧化还原电极材料。通过后合成过程在二维金属-有机配合物纳米片中形成的金属氧化物和硫属化物纳米粒子可以有效增强二维金属-有机配合物纳米片的电导率和电催化性能。

因此，本论文通过查阅文献进行调研后，选择水热法来合成二维金属-有机配合物纳米片前驱体，再加入硫脲对前驱体进行硫化，合成金属硫化物来用作电催化 OER 催化剂，对所合成的二维金属-有机配合物纳米片及二维金属-有机配合物纳米片衍生物进行了一系列的形貌表征和性能测试。

1.4.2 研究内容

(1) 采用水热法原位生长法，利用不同的有机配体和 Co(II) 离子合成出二维金属-有机配合物纳米片前驱体，随后使用硫脲作为硫源对二维金属-有机配合物纳米片前驱体进行硫化，制备得到二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物。

(2) 通过调整配体浓度，来合成一系列具有不同配体浓度的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物，通过 LSV 曲线和 Cdl 值的比较来探究最佳的配体反应浓度。

(3) 对上述的二维金属-有机配合物纳米片及二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物进行了相关的形貌表征，并在 1M KOH 电解液的三电极体系中进行电化学性能测试，探究硫化前后其 OER 性能的差异，本论文电化学测试未进行 IR 补偿。

第2章 实验部分

2.1 实验材料与实验仪器

本文实验过程中所用的药品及试剂均如表 2-1 所示。

表 2-1 实验药品及实验试剂

Table 2-1 Experimental pharmaceuticals and reagents

药品及试剂名称	化学分子式	纯度	生产厂商
2,3,6,7,10,11-六羟基三 苯 (2,3,6,7,10,11- hexahydroxytriphenylene HHTTP)	$C_{18}H_{12}O_6$	95%	Shanghai Titan Scientific Co.,Ltd
2,3,6,7,10,11-六氨基三 苯 (2,3,6,7,10,11- hexaaminotriphenylene HITP)	$C_{18}H_{24}O_6$	98%	Shanghai Titan Scientific Co.,Ltd
1,3,5-三(4'-羧基苯基)苯 (1,3,5-tris(4'- carboxyphenyl)benzene BTB)	$C_{27}H_{18}O_6$	98%	Shanghai Titan Scientific Co.,Ltd
氢氧化钾	KOH	95%	Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd
六水硝酸钴(II)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99%	Shanghai Titan Scientific Co.,Ltd
乙醇	C_2H_6O	95%	Shanghai Titan Scientific Co.,Ltd
硫脲	NH_2CSNH_2	99%	Shanghai Titan Scientific Co.,Ltd
丙酮	C_3H_6O	AR	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd
硝酸	HNO_3	AR	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd
泡沫镍	Ni		昆山钴研金属科技有限公司

本文实验过程中所用实验仪器及实验设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器及实验设备

Table 2-2 Experimental instruments and equipments

仪器及设备名称	型号	生产厂商
离心机	GT16-3	北京时代北利离心机有限公司
电子天平	ZNT324	上海赞维衡器有限公司
分析天平	FA2105A	天津天马衡基仪器有限公司
超声清洗机	KS-500DV	昆山洁力美超声仪器有限公司
恒温干燥箱	DHG-9140A	上海精宏实验设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6020A	上海力辰邦西仪器科技有限公司
X 射线衍射仪	D8 ADVANCE	德国布鲁克公司
比表面积和孔径分析仪	ASAP2020HD88	美国麦克公司
傅里叶变换红外光谱仪	Bruker VERTEX 70v FT	德国布鲁克公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华公司
原子力显微镜	SPM-9700	日本岛津公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
透射电子显微镜	Tecnai G2 F20	美国 FEI 公司
X 射线光电子能谱仪	Escalab 250Xi	德国赛默飞世尔公司

2.2 表征技术

2.2.1 X射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)

本研究通过 X 射线衍射分析了合成催化剂的晶体结构。将收集的 XRD 图案与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)数据库中的标准图案进行比较后,可以识别合成材料的晶体结构。所使用的 XRD 设备是 Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪,其 X 射线管在 45 kV 和 20 mA 下运行。

2.2.2 扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)

扫描电子显微镜是检查合成催化剂的纳米结构/形态的常用工具。在本研究中,使用的是日本日立公司的 S-4800 扫描电子显微镜),在 5 kV 的加速电压下对产物进行表面形貌表征。

2.2.3 透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)

透射电子显微镜通常用于以比 SEM 高得多的分辨率获取所制备催化剂的纳米结构信息,本文章主要使用的是美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜。利用高分辨率透射电镜(High Resolution Transmission Electron Microscope HRTEM)可以看到晶格图像。此外,选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction SAED)可用于研究催化剂(结晶或非晶)的相特征。本研究使用 200 kV 的加速电压对产物进行晶面间距和形貌特征的测量和表征。

2.2.4 X 射线光电子能谱分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

X 射线光电子能谱可以提供不同元素的相对定量,并且还可以通过 XPS 光谱获得元素的化合价。通过检查元素的结合能,可以获得化学状态。在本研究中,使用具有 Al (K_{α}) 辐射的 X 射线光电子能谱(Thermo KAlpha+, Thermo Fisher Scientific, 美国)进行 XPS 分析。

2.2.5 傅里叶变换红外光谱(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)

与拉曼光谱类似,傅里叶变换红外光谱是一种根据化合物化学键和对称性的特定振动信息来识别有机物质的技术。在这项工作中,二维金属-有机配合物纳米片及其衍生硫化物的 FTIR 光谱在室温下在 Bruker VERTEX 70v FTIR 光谱仪上进行了测试。

2.2.6 氮气吸附(N₂ sorption/desorption measurement, BET)

Brunauer-Emmer-Teller(BET)方法用于测试 N₂ 在生物炭表面的物理吸附/解吸。关键参数(例如孔径、比表面积、孔体积)可以通过物理吸附装置(Micromeritics ASAP 2020 HD88 仪器)在 77 K 温度下进行 N₂ 吸附/解吸测量来获得。采用(BJH)方法获得材料的孔体积和孔径,采用 Langmuir 等温线法测定二维金属-有机配合物纳米片及其衍生硫化物的表面积。

2.3 电化学性能表征

2.3.1 线性伏安曲线(Linear sweep voltammetry, LSV)

线性扫描伏安法, 测试得到 LSV 曲线, 通过对比在同一电流密度下的过电势, 来比较催化剂的催化性能。对于 OER 催化剂来说, 同一电流密度下, 过电势越小, 说明所需反应的能量壁垒越低, 其电催化性能越好。在进行 LSV 测试之前, 先对所制备的催化剂进行连续 CV 扫描半个小时以激活催化剂达到稳定状态, 随后进行 LSV 测试。在本研究中, 记录了 LSV 曲线以比较催化剂的电化学活性, 其计算公式如下所示:

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \quad \text{公式(2-1)}$$

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.197 \quad \text{公式(2-2)}$$

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.242 + 0.0591 \times \text{pH} \quad \text{公式(2-3)}$$

式中: η 为过电势(mV), E_{RHE} 、 $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 和 E_{SCE} 为以标准氢电极、Ag/AgCl 电极和饱和甘汞电极为参比电极时所测得的电压值(V)。

2.3.2 塔菲尔斜率(Tafel curve)

由 Butler-Volmer 方程演化而来的 Tafel 关系可通过塔菲尔方程表示: $\eta = a + b \log j$ (η 为过电势, j 为电流密度, a 是电流密度 $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的过电势, b 为塔菲尔斜率)。塔菲尔斜率描述了过电位与电流密度的对数之间的线性关系。通常, 电流密度的对数和催化剂的过电势具有线性相关性。其中塔菲尔斜率 (b) 是重要的评价催化剂性能的动力学参数。由 b 的大小可以看出催化反应过程的反应动力学。一般来说, 高性能电催化剂具有低塔菲尔斜率。

2.3.3 电化学活性面积(Electrochemically active surface area, ECSA)

电化学活性表面积是电催化反应过程中催化剂实际参与反应的活性面积, 是一个相对于几何面积的概念。仅根据电极单位几何面积来比较不同催化剂的性能是不科学的。这是因为不同的催化剂具有不同的催化剂负载基底粗糙度。

因此, 引入电化学活性表面积的概念, 并将其作为比较不同催化剂催化性能的基准。一般通过测试得到在非法拉第区域进行不同扫描速率的循环伏安法图像, 来计算出双电层电容 (Double layer capacitance, C_{dl}) 的值, 以获得催化剂的电化学活性表面积, ECSA 计算方法如式(2-4)所示:

$$ESCA = \frac{Cdl}{C_s} \quad \text{公式(2-4)}$$

式中, C_s 代表相应的表面平滑的材料在相同条件下的比电容, 不同电解质中电极(金属、非金属和半导体)的比电容 C_s 不同, 通常在 $C_s = 0.015$ 至 $0.130 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间变化。 Cdl 则是通过不同扫描速率下的非法拉第区域(无氧化还原反应发生区域)。由公式可以得到, $ESCA$ 的大小与 Cdl 的大小呈正相关, 因此 Cdl 的值越大, 催化剂 $ESCA$ 的值也越大。

2.3.4 电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

电化学阻抗谱反映的是阻抗(交流电压与电流之比)或阻抗的相位角与正弦频率之间的变化关系。其主要被用来研究电催化过程中的动力学和表面现象。在 Nyquist 图中主要由两部分组成。即电荷转移控制的高频区和反应物或产物控制的低频区。高频区主要表现为条圆弧, 而低频区则主要表现为一条直线。其中电荷转移电阻的高低可以由圆弧直径的大小来进行判断, 圆弧的直径越小, 则电荷转移电阻越低, 反应速率也就越快。

2.3.5 稳定性测试

一般表征催化剂的稳定性的方法主要有两种, 一种是恒电流或恒电位法测量, 另一种是循环伏安法测量。恒电流或恒电位法是指在恒定的电流密度或电位下观察电压或电流随时间的变化规律, 通常给定的电压为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的电压值, 而给定的电流密度则为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。循环伏安法测量则是在给定的电压范围内进行若干次的 CV 测试, 然后将 CV 测试之前的 LSV 曲线与之后的进行比较, 从而评估材料的稳定性。本文章采用的是在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的恒电压下观察电流随时间变化的 $i-t$ 曲线。

第 3 章 二维金属-有机配合物纳米片 Co-HHTP 及其衍生硫化物在 OER 中的研究

3.1 引言

自然界中化石能源的快速消耗以及过度使用化石能源所带来的环境问题加速了对电化学能量转换和存储技术等清洁能源的需求。OER 是利用电解水制氢的核心反应过程。因为 OER 的四质子耦合电子转移,使得电解水反应所需的能量壁垒增高,所以需要添加催化剂来加速反应速率,降低反应所需的能量壁垒。但是目前所使用的贵金属催化剂,因其价格昂贵和自然界中储量稀少等缺点限制了其大规模应用。所以,急需制备出一种能对 OER 具有高电催化活性且成本低廉的新型电催化剂,以推电解水技术发展。二维金属-有机配合物纳米片材料因其具有高比表面积、优秀的化学稳定性、丰富的活性位点和孔径可调等突出特点而在众多领域中受到广泛的研究关注。然而,大多数二维金属-有机配合物纳米片材料仍然存在导电性差等问题,二维金属-有机配合物纳米片层间的电子转移通常依赖于跳跃机制,存在能耗高、电荷转移效率低的缺点,这限制了它们的电化学活性,同时也限制了它们作为电催化剂的应用。因此,合理创建新的电子转移桥以实现快速、连续的电子传导对于二维金属-有机配合物纳米片电催化应用至关重要。

与传统二维金属-有机配合物纳米片相比,近来提出导电二维金属-有机配合物纳米片可以改善电催化剂。这是因为导电二维金属-有机配合物纳米片中具有 π 共轭结构的配体可以形成连续的导电网络以促进电子传导。此外,金属离子中的高能电子或空穴提供高浓度的松散束缚载流子,进一步增加电荷密度。2,3,6,7,10,11-六羟基三苯(HHTP)就是一种具有 π 共轭结构的有机配体,并且已有相关文献将其应用于可充电锌空气电池的高效氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction ORR)和析氧反应双功能电催化剂。李等人通过结晶硫脲@Fe-MOF 前驱体的热解制备了蜂窝状 FeS/Fe₃C@NSC-900 复合材料^[140]。使用 FeS/Fe₃C@NSC-900 作为空气正极的可充电锌空气电池表现出 90.9 mW·cm⁻² 的有竞争力的功率密度和 750 mAh·g_{Zn} 的比容量以

及超过 865 h(1730 次循环)的优异循环稳定性。同时, 由两个串联锌空气电池驱动的 LED 灯可以点亮长达 24 h, 这为新的可再生能源提供了有前景的实际应用。

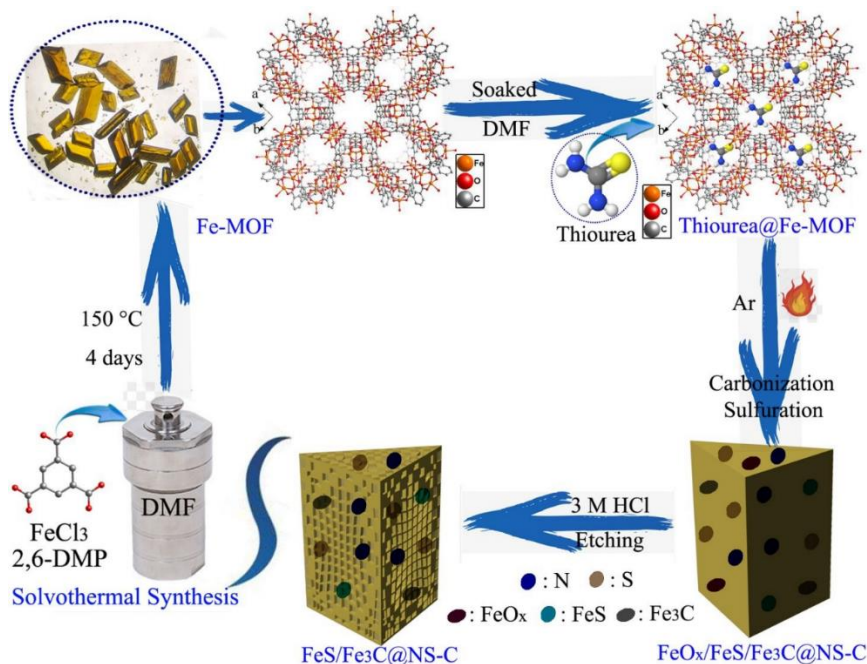


图 3-1 蜂窝状 FeS/Fe₃C@NS-C-900 复合材料的制备。

Figure 3-1 Fabrication of honeycomb-like FeS/Fe₃C@NS-C-900 Composite.

3.2 材料制备

3.2.1 原位生长基底泡沫镍处理流程

将泡沫镍置于烧杯中, 先加入丙酮没过泡沫镍, 超声 15 min; 再换蒸馏水超声 5 min 两次; 再换 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸超声 15 min; 再用蒸馏水超声 10 min 两次; 最后使用乙醇超声 10 min 后, 放入烘箱烘干备用。

3.2.2 二维金属-有机配合物纳米片前驱体的制备

本实验采用水热法原位生长法, 通过两步反应最终制得二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物。

分别将 0.01 mmol (1.25×10^{-4} mol·L⁻¹)、0.02 mmol (2.5×10^{-4} mol·L⁻¹)、0.03 mmol (3.75×10^{-4} mol·L⁻¹)、0.04 mmol (5×10^{-4} mol·L⁻¹)、0.05 mmol (6.25×10^{-4}

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 HHTP 与 0.5 mmol ($6.25\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到聚四氟乙烯内衬中, 再加入 30 mL 去离子水和 50 mL 无水乙醇, 搅拌, 超声至完全溶解。然后将再将上一步预处理好的泡沫镍裁剪出 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 正方形垂直放入聚四氟乙烯内衬中, 最后将聚四氟乙烯内衬放入高压反应釜中, $170\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h 。反应完成后自然冷却至室温, 取出泡沫镍, 用去离子水和无水乙醇交替冲洗, 得到二维金属-有机配合物纳米片, 将配体浓度为 0.03 mmol ($3.75\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的样品记为 **Co-HHTP**。

3.2.3 二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物的制备

在聚四氟乙烯内衬中加入 0.05 g 硫脲, 再加入 40 mL 无水乙醇, 超声至完全溶解, 随后加入原位生长的 **Co-HHTP**, 将聚四氟乙烯内衬放入高压反应釜中, $170\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h 。反应完成后自然冷却至室温, 取出泡沫镍, 用去离子水和无水乙醇交替冲洗, 得到二维金属-有机配合物纳米片, 记为 **Co-HHTP-S**, 为方便起见, 将五种浓度的样品, 以浓度从低到高分别命名为 **Co-HHTP-S1**、**Co-HHTP-S2**、**Co-HHTP-S3**、**Co-HHTP-S4** 和 **Co-HHTP-S5**。

3.3 形貌表征

对于所制备的二维金属-有机配合物纳米片及其衍生硫化物的形貌表征, 是通过 XRD、SEM、TEM、FT-IR、XPS、BET 等手段综合表征分析得到的。

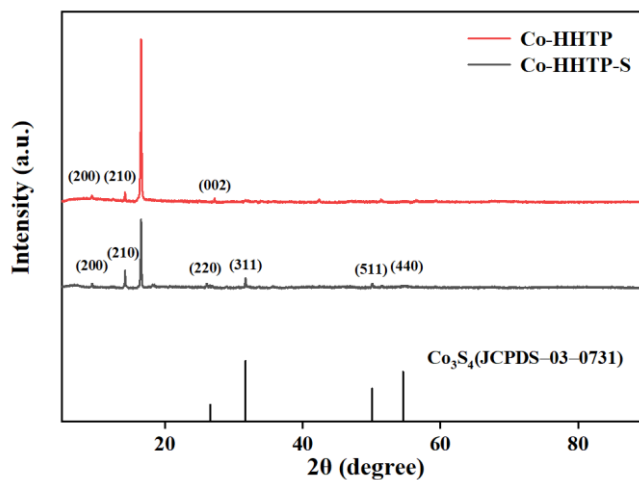


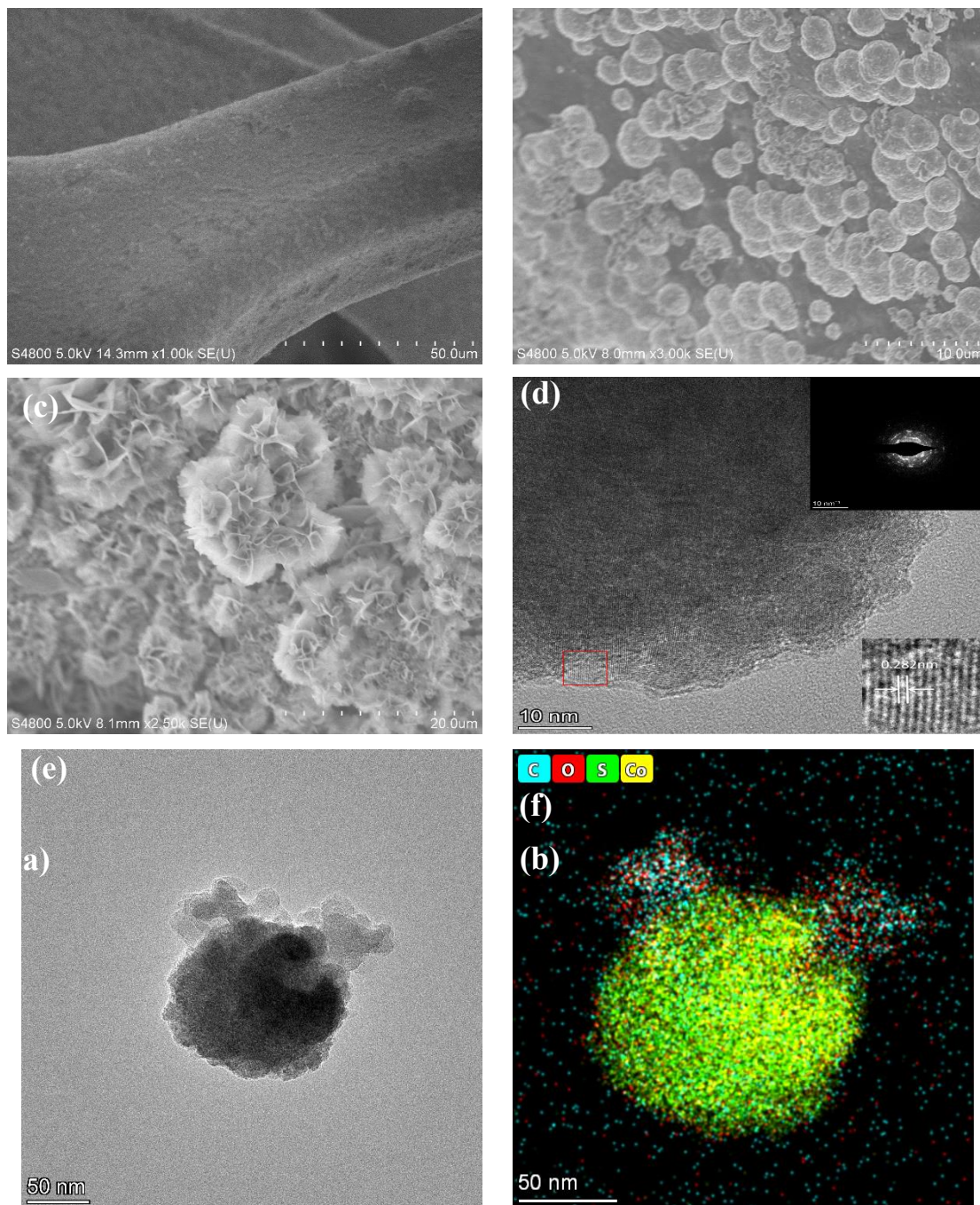
图 3-2 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 的 XRD 谱图。

Figure 3-2 XRD pattern of **Co-HHTP** and **Co-HHTP-S**.

首先是对制备的 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 进行 XRD 测试(如图 3-2), 发现所合成 **Co-HHTP** 的特征衍射峰分别位于 9.4° 、 14.2° 和 27.2° 处, 可归属于 **Co-HHTP** 的(200)、(210)和(002)晶面。从 **Co-HHTP-S** 的 XRD 图中可以看到, 属于 **Co-HHTP** 的 9.4° 和 14.2° 特征衍射峰依然保留, 而新出现 26.5° 、 31.7° 、 50.1° 和 54.5° 的特征衍射峰则是由样品中 Co_3S_4 (JCPDS-03-0731)产生, 分别对应为(220)、(311)、(511)和(440)晶面。这一测试结果表明, 第一步水热法成功制备了 **Co-HHTP**, 第二步水热法不仅成功将硫元素引入二维金属-有机配合物纳米片前驱体中, 成功制备了 Co_3S_4 , 而且还保留了二维金属-有机配合物纳米片前驱体的基本结构。这说明成功制备了 MOF 前驱体及其衍生硫化物。

为了更好的确定所制备的二维金属-有机配合物纳米片及其衍生硫化物的微观形貌, 又对其进行了 SEM 和 TEM 测试。下图 3-3 为 SEM 和 TEM 测试图, 3-3a 为处理完的纯泡沫镍 SEM 图, 可以看到, 未反应前的泡沫镍为表面光滑的骨架结构。图 3-3b、c 分别为 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 的 SEM 测试图, 可以看到, 在第一步水热法原位生长后, 在泡沫镍骨架上出现了粒径较为均匀, 形貌规整的球状结构; 第二步加入硫脲水热法原位生长后, 所得到的 **Co-HHTP-S**, 其形貌发生改变, 球状结构表面变为明显的片状结构。通过文献查阅, 可以得知, 由于硫脲的空间位阻效应, 会使纳米粒子的平均粒径减小。硫脲不仅可以促进配合物颗粒的细化, 而且还可以促进纳米粒子在泡沫镍表面的生长。通过 SEM 图的对比, 预估, 硫化后的钴基二维金属-有机配合物纳米片, 其比表面积增大, 电化学活性面积增大, 可以有效调节活性位点的电子结构, 扩大活性位点的暴露, 促进电子转移和质量扩散, 提高了电子性能, 从而提高了催化性能。图 3-3e 为 **Co-HHTP-S** 的 TEM 图, 可以看到有明显的片状结构, 通过高倍率透射电子显微镜 (HRTEM) 观察 **Co-HHTP-S** 的形貌结构图(如图 2-3d 所示), HRTEM 图像清楚地显示了 **Co-HHTP-S** 纳米片蜂窝状的六边形结构, 因此 **Co-HHTP-S** 纳米片可以提供大量的氧化还原位和离子扩散通道, 这属于导电二维二维金属-有机配合物纳米片材料的特征, 经过 Digital Micrograph 软件计算得知, 晶格条纹间的间距为 0.282 nm , 对应于 Co_3S_4 的(220)晶面, 这也对应了前面的 XRD 图, 说明合成的产物是 Co_3S_4 , SAED 图(如图 2-3d 插图所示)显示了所制备的 **Co-HHTP-S** 的多晶特征。图 3-3f-j 为 **Co-HHTP-S** 的 SEM mapping 图, 可以看

出 C、O、Co 和 S 元素均匀的分布在 Cu 基底上，这说明了 S 元素成功引入到 MOF 前驱体中，且 S 元素聚集区域与 Co 元素聚集区域相对应，也证明了 S 元素成功和 Co 元素化合。



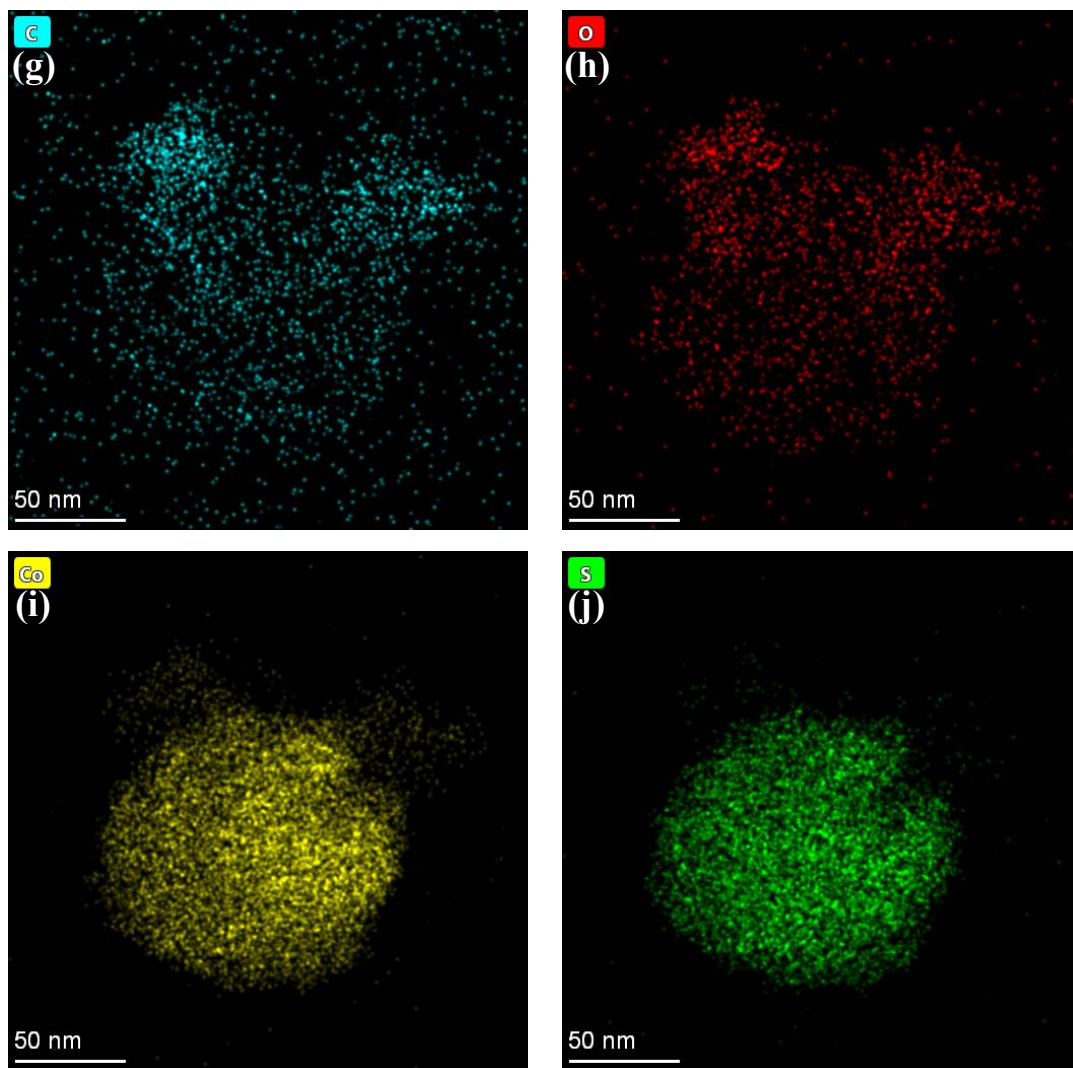


图 3-3 (a) 泡沫镍的 SEM 图；(b) **Co-HHTP** 的 SEM 图；(c) **Co-HHTP-S** 的 SEM 图；(d) **Co-HHTP-S** 的 HRTEM 图以及 **Co-HHTP-S** 的 SAED 图案；
(e-j) **Co-HHTP-S** 的 SEM mapping 图

Figure 3-3 (a) SEM images of nickel foam; (b) SEM images of **Co-HHTP**; (c) SEM images of **Co-HHTP-S**; (d) HRTEM images of **Co-HHTP-S** nanosheets and **Co-HHTP-S** nanosheets SAED pattern; (e-j) SEM mapping of **Co-HHTP-S** nanosheets.

为了探究所制备的二维金属-有机配合物纳米片及其衍生硫化物的特征官能团及化学键，对样品进行了 FT-IR 测试。如图 3-4 所示，红外谱图显示，**Co-HHTP** 在 3431 cm^{-1} 、 1652 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 处出现了特征峰，分别对应于 -OH 的伸缩振动模式、吸附水分子的伸缩振动模式、-C=C 的伸缩振动模式以及 -C-O 的伸缩振动模式，与 **HHTP** 的特征官能团一致。另外，相比于 **HHTP**，**Co-**

HHTP 红外谱图中, 993 cm^{-1} 处的特征峰消失, 这说明 **HHTP** 的去质子化和 **Co-O** 的形成。而 **Co-HHTP-S** 的红外谱图中, 特征峰与 **Co-HHTP** 的特征峰能一一对应, 并且在 408 cm^{-1} 处出现的特征峰也揭示了 **S-Co** 键的形成。以上结果表明, 成功制备了 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S**, 并且在生成硫化物的同时, 还保留了二维金属-有机配合物纳米片前驱体的结构完整性。

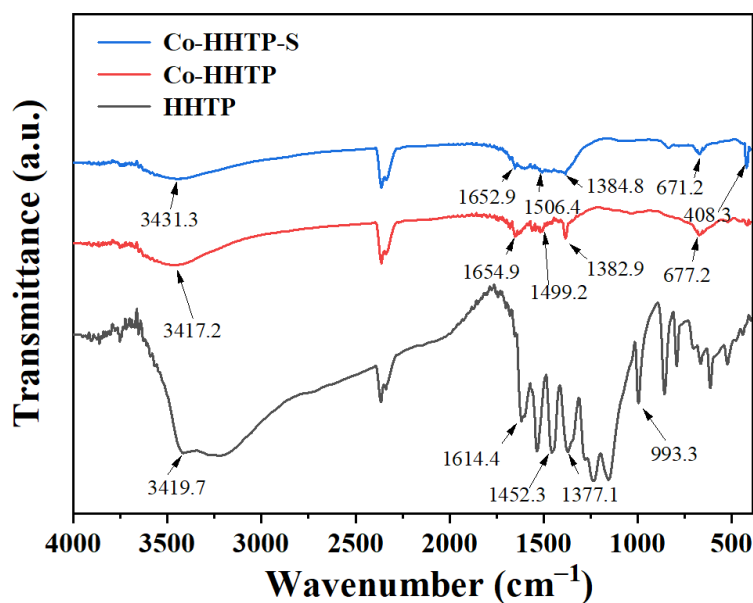


图 3-4 **HHTP**、**Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 的红外谱图。

Figure 3-4 IR spectra of ligands **HHTP**、**Co-HHTP** and **Co-HHTP-S**.

利用 XPS 测试对所制备的样品元素组成及价态进行分析, 所有谱图都按照图 3-5c 中 **C1s** 谱图的位于 284.8 eV 的碳-碳(**C-C**)键峰进行校准。图 3-5a、b 分别为制备的 **Co-HHTP-S** 和 **Co-HHTP** 的全谱图, 由图中可以看到两种产物所含有的元素组分的差异。全谱图表示, **Co-HHTP** 是由 **C**、**O** 和 **Co** 元素组成; 而 **Co-HHTP-S** 则是由 **C**、**O**、**Co** 和 **S** 组成, 说明第二步水热法已成功使 **Co-HHTP** 硫化。**C1s** 谱图如图 3-5c 所示, 可以分峰拟合出三个特征峰, 分别位于 284.8 eV 、 286.3 eV 和 288.5 eV , 对应着碳-碳键(**C-C**)、碳-氧键(**C-O**)和碳=氧双键(**C=O**)三个峰。**Co2p** 的精细谱图 3-5d 中, 两个主峰出现在 781.0 eV 和 796.9 eV 处, 为 **Co2p_{3/2}** 和 **Co2p_{1/2}**; 在 786.85 eV 和 802.9 eV 处的两个峰则属于 **Co2p_{3/2}** 和 **Co2p_{1/2}** 所对应的卫星峰。图 3-5e 为 **S2p** 的精细谱, 图中位于 163.5 eV 和 164.6 eV 处的峰分别对应于 **S2p_{3/2}** 和 **S2p_{1/2}**, 属于金属-S 键, 位于 170.3 eV 处的峰则是卫星

峰。经过对 XPS 测试图的分析后可以得知所合成的 **Co-HHTP-S** 中的 Co 元素是以二价和三价共存的形式存在，同时 S2p 的精细谱证明存在金属-S 键，这进一步证明了所合成的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物为 Co_3S_4 。

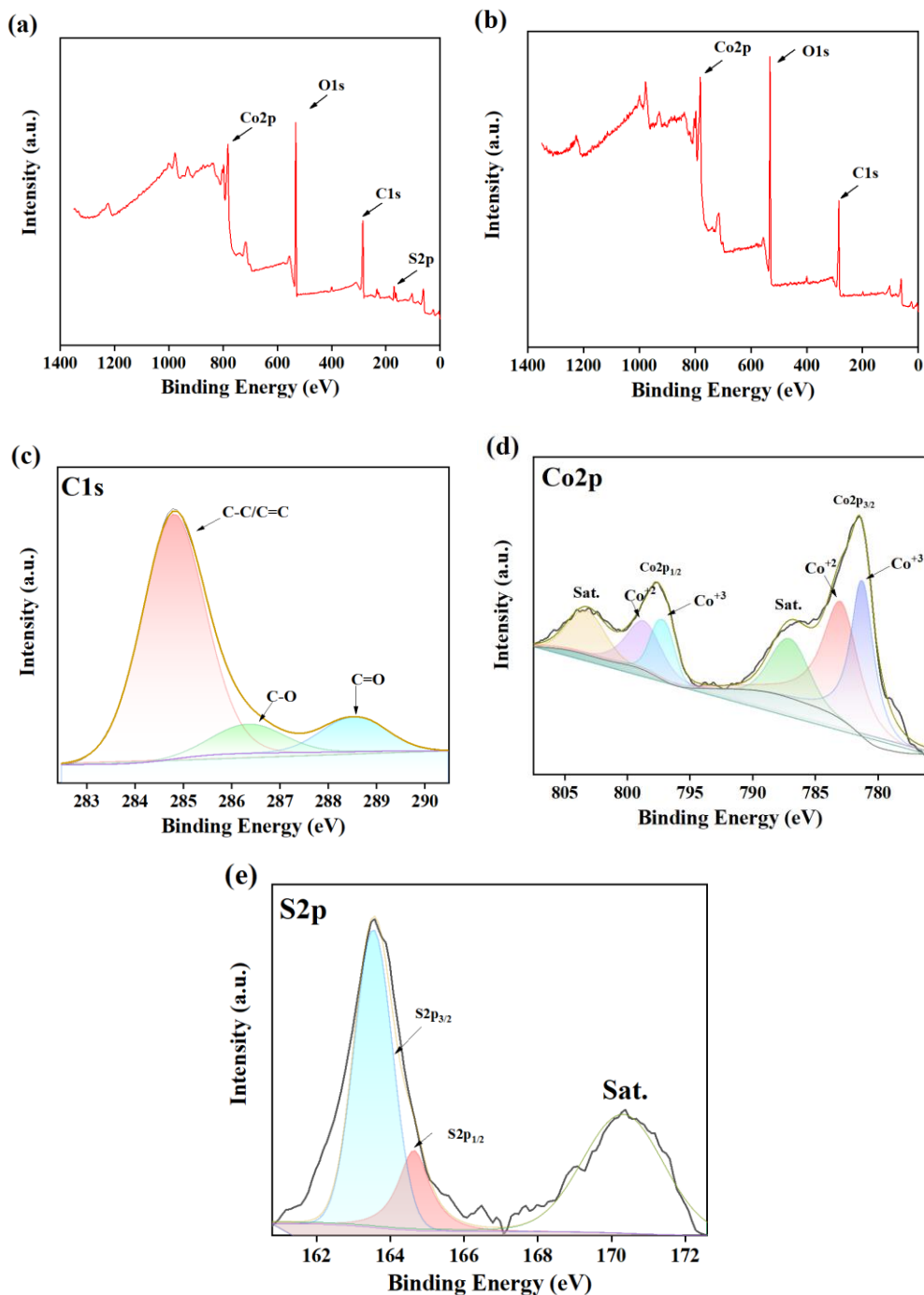


图 3-5 (a) **Co-HHTP-S** 的 XPS 全谱图；(b) **Co-HHTP** 的 XPS 全谱图；(c) **Co-HHTP-S** 的 C1s XPS 图；(d) **Co-HHTP-S** 的 Co2p XPS 图；(e) **Co-HHTP-S** 的 S2p XPS 图。

Figure 3-5 (a-b) The full XPS spectra of nanosheet of (a) **Co-HHTP-S** and (b) **Co-HHTP**; (c-e) The narrow XPS spectra of **Co-HHTP-S** focusing on (c) C1s; (d) Co2p; (e) S2p .

以上的形貌表征，都证实成功的制备了二维金属-有机配合物纳米片及二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物，且第二步水热法所合成的硫化物为 Co_3S_4 。并且通过 SEM 测试和 TEM 测试综合分析，加入硫脲后制备出来的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物，其比表面积增大，使得电化学活性面积增大，扩大了活性位点的暴露，促进电子转移和质量扩散，提高了电子性能，从而提高了催化性能。为证实分析结果，首先对所制备的材料进行 BET 测试，随后是一系列的电化学性能测试。

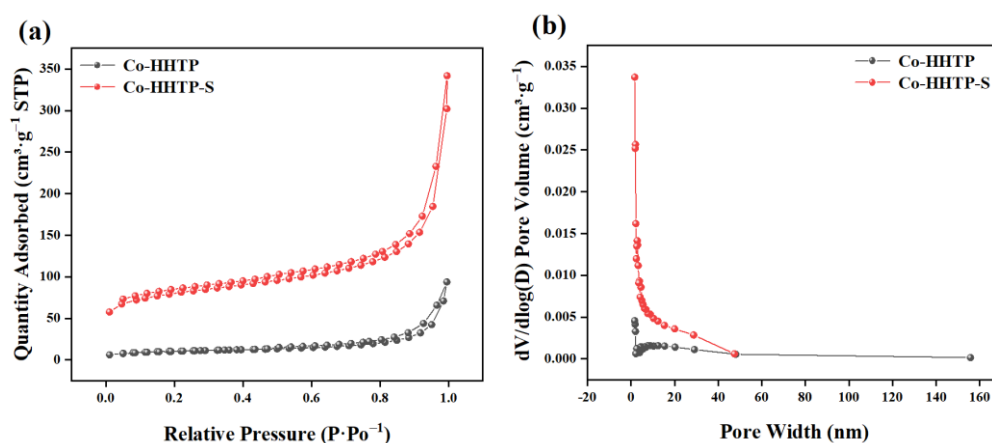


图 3-6 (a) **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 的 N_2 吸附脱附等温线；(b) **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 的孔径分布。

Figure 3-6 (a) **Co-HHTP** and **Co-HHTP-S** N_2 adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution of **Co-HHTP** and **Co-HHTP-S**.

如图 3-6 为 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 的 BET 测试图，**Co-HHTP** 的比表面积为 $37.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，**Co-HHTP-S** 的比表面积为 $291.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。硫化后的材料，其比表面积是二维金属-有机配合物纳米片前驱体的比表面积的 7.8 倍。**Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 的平均孔径分别为 17.7 nm 和 14.5 nm ，孔隙率分别为 $0.145 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.529 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。两种材料平均孔径大小都是介孔，但由于硫脲的作用，使得纳米粒子细化，所以 **Co-HHTP-S** 的平均孔径要小于 **Co-HHTP** 的平均孔径，但是 **Co-HHTP-S** 的孔隙率是 **Co-HHTP** 的 3.6 倍，因此 **Co-HHTP-S** 的比表面积要远大于 **Co-HHTP** 的比表面积。两种样品的吸附脱附曲线都属于具有回滞环的 IV 型曲线，并且回滞环所属类型为 H3 型，H3 型见于层状结构的聚集体，产生狭

缝的介孔材料。这种类型的回滞环是片状材料的非刚性聚集体的典型特征。BET 的测试结果也证实了之前比表面积增大的预估。

3.4 电化学性能表征

为了检测所制备的 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 作为 OER 催化剂的催化性能，在 1 M KOH 中，使用三电极体系对 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 进行一系列的电化学性能表征，选取配体浓度为 0.03 mmol ($3.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 作为是否硫化的催化剂性能对比。对电极为石墨电极，参比电极为银/氯化银电极，所有测试均未进行 IR 补偿，同时因为正扫测试 LSV 时，氧化峰过大影响数据的正确性，所以本论文所有 LSV 测试均采用负扫的方法测试 [141-145]。

可以通过测量催化剂在非法拉第反应区间内不同扫速下的 CV 曲线得到催化剂 Cdl 曲线，不同扫速 CV 曲线测试区间选择非法拉第反应区间内 0.1 V 范围。3-7a 和 b 分别为 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的不同扫速 CV 图，通过 CV 曲线作图得到图 3-7c，**Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的 Cdl 曲线，计算得出 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的 Cdl 值分别为 $4.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $7.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这再次证明，硫化后，同配体浓度的 **Co-HHTP-S** 具有更大的电化学活性面积，有利于暴露出催化活性位点。图 3-7d 为 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的 LSV 曲线，通过计算，可以得到，在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处，**Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的过电势分别为 365 mV 和 297 mV。硫化后的 **Co-HHTP-S**，其 OER 催化性能明显优于未硫化的 **Co-HHTP**。再通过比较两者的 Tafel 斜率大小来反映出催化动力学的快慢，通过 LSV 曲线计算得到 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的 Tafel 斜率分别为 $115 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 和 $86 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ，**Co-HHTP-S3** 的 Tafel 斜率明显小于 **Co-HHTP** 的 Tafel 斜率，说明硫化后的材料具有更优秀的催化活性。

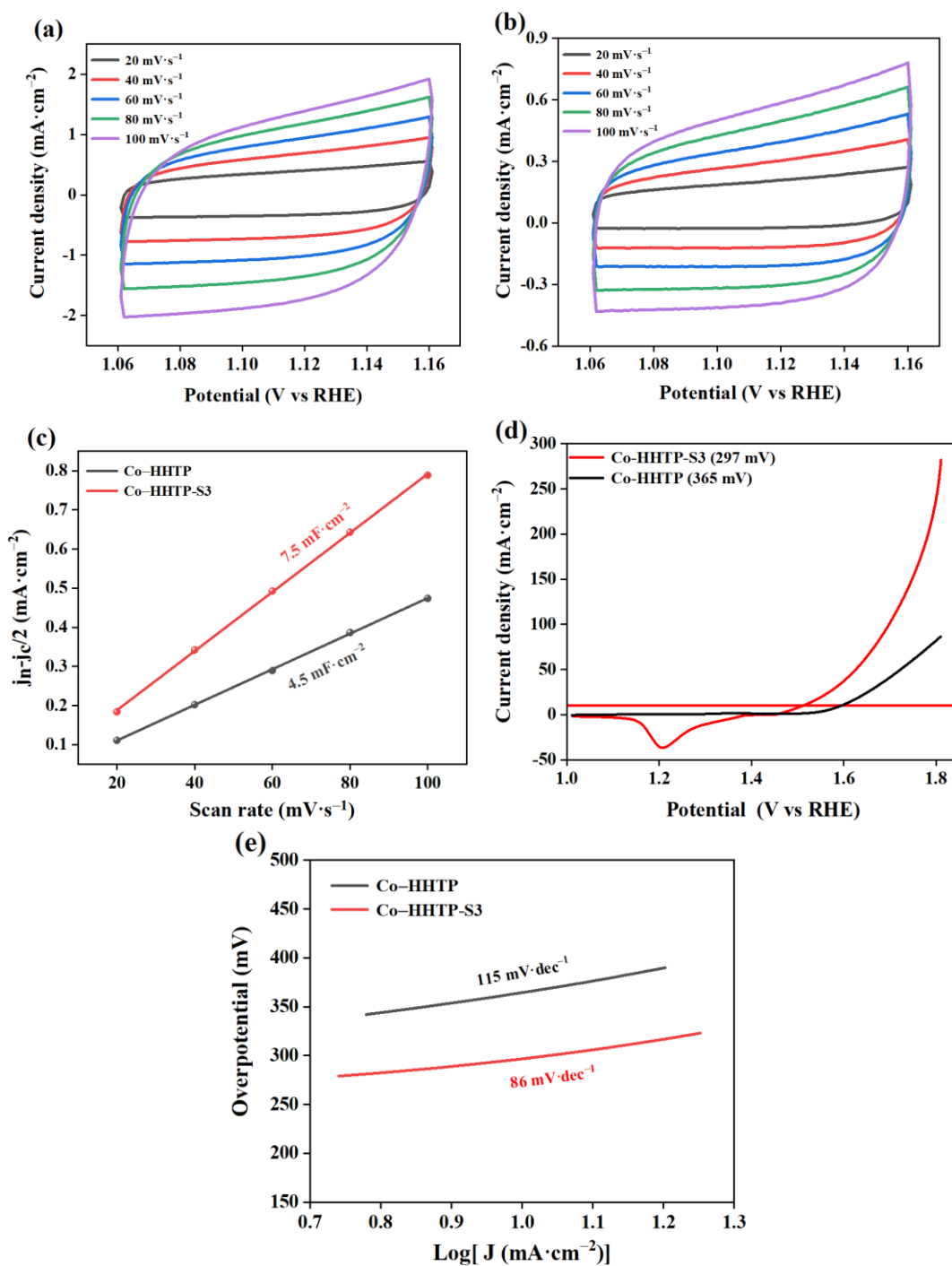
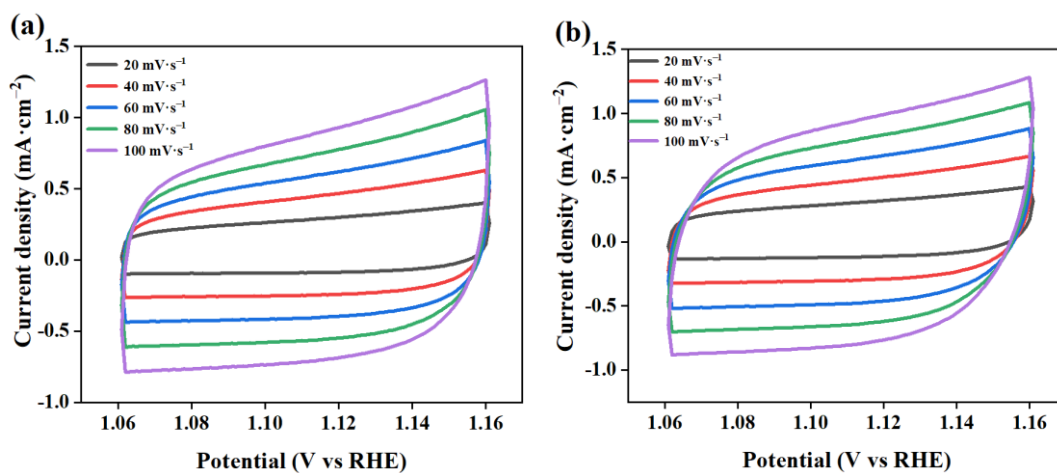


图 3-7 (a) **Co-HHTP** 不同扫速 CV 图；(b) **Co-HHTP-S3** 不同扫速 CV 图；(c) **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的 Cdl 曲线；(d) **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的 LSV 曲线；
(e) **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S3** 的 Tafel 曲线。

Figure 3-7 (a) CV diagrams of **Co-HHTP** at different scanning speeds; (b) CV diagrams of **Co-HHTP-S3** at different scanning speeds; (c) Cdl curve of **Co-HHTP** and **Co-HHTP-S3**;
(d) LSV curve of **Co-HHTP** and **Co-HHTP-S3**; (e) Tafel curve of **Co-HHTP** and **Co-HHTP-S3**.

随后，继续探究了采用不同配体浓度所制备出来的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物，对其 OER 性能的影响。图 3-8a-e 为 **Co-HHTP-S1-Co-HHTP-S5** 的不同扫速 CV 图，通过不同扫速的 CV 图，计算作图，得到图 f，**Co-HHTP-S1-Co-HHTP-S5** 的 Cdl 图，从图中可以知道，**Co-HHTP-S1-Co-HHTP-S5** 的 Cdl 值分别为 $4.3 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $4.7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $7.5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $14.7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $8.2 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由 Cdl 值的对比来看，**Co-HHTP-S4** 具有最大的电化学活性面积，因为电化学活性面积越大，所暴露的活性位点越多，其催化活性越好，所以预估 **Co-HHTP-S4** 具有最优秀的 OER 催化性能。之后通过测试，得到 **Co-HHTP-S1-Co-HHTP-S5** 的 LSV 图，从 LSV 图中计算可以得到，在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处，**Co-HHTP-S1-Co-HHTP-S5** 的过电势分别为 350 mV、342 mV、297 mV、236 mV 和 253 mV。通过对比得知，**Co-HHTP-S4** 具有最优秀的 OER 催化性能，随后对 LSV 曲线进行计算，得到 Tafel 曲线，**Co-HHTP-S1-Co-HHTP-S5** 的 Tafel 斜率分别为 $109.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $126 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $86 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $51.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $79.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。**Co-HHTP-S4** 具有最小的 Tafel 斜率，说明其催化动力学最佳。以上的电化学性能表征，证明配体浓度为 0.04 mmol ($5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时，所制备的 MOF 衍生硫化物拥有最大电化学活性面积、最小的 OER 过电势和最小的 Tafel 斜率，说明配体浓度为 0.04 mmol ($5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时所制备的 MOF 衍生硫化物作为 OER 催化剂的催化性能最好。



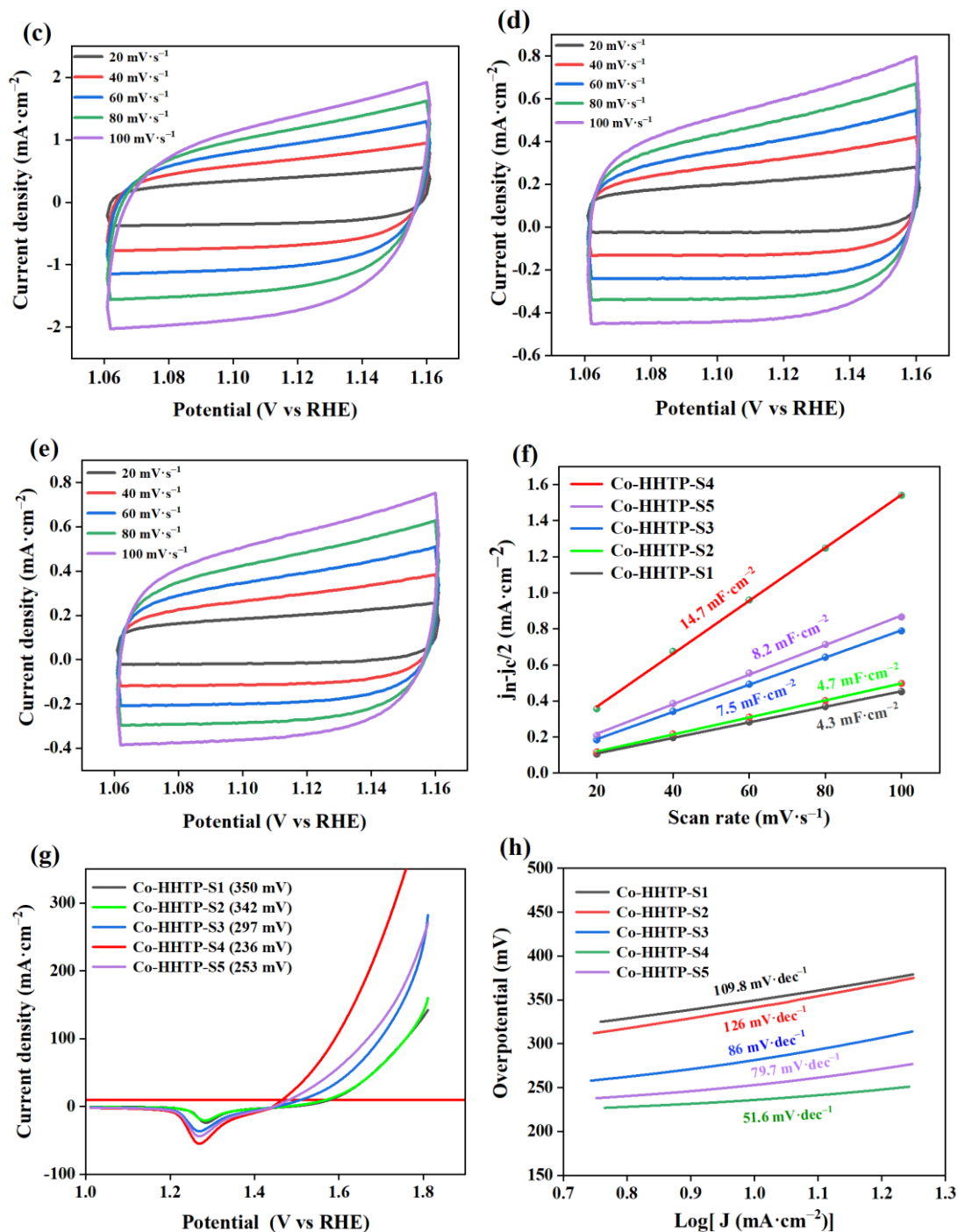


图 3-8 (a-e) Co-HHTP-S1- Co-HHTP-S5 的不同扫速 CV 图; (f) Co-HHTP-S1- Co-HHTP-

S5 的 Cdl 曲线; (g) Co-HHTP-S1- Co-HHTP-S5 的 LSV 曲线;

(h) Co-HHTP-S1- Co-HHTP-S5 的 Tafel 曲线。

Figure 3-8 (a-e) CV diagrams of Co-HHTP-S1- Co-HHTP-S5 at different scanning speeds; (f)

Cdl curve of Co-HHTP-S1- Co-HHTP-S5; (g) LSV curve of Co-HHTP-S1- Co-HHTP-S5;

(h) Tafel curve of Co-HHTP-S1- Co-HHTP-S5.

通过以上 **Co-HHTP-S1-Co-HHTP-S5** 的电催化性能测试对比, 可以知道, **Co-HHTP-S4** 的电催化性能最好, 对性能最好的 **Co-HHTP-S4** 进行进一步的电化学性能测试。采用 EIS 测试对 **Co-HHTP-S4** 的电荷转移动力学进行研究, 如图 3-9a, 由 **Co-HHTP-S4** 的 EIS 曲线可以得知, **Co-HHTP-S4** 的电荷转移电阻为 $1.17\ \Omega$, 其电荷转移电阻非常小, 这说明 **Co-HHTP-S4** 作为 OER 催化剂, 在反应过程中电子传输效率高, 电催化反应效率高。随后对 **Co-HHTP-S4** 进行 i-t 测试, 以对催化剂的稳定性进行评估, 对 **Co-HHTP-S4** 施加 $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的电压, 在恒电压下观察电流随时间变化的 i-t 曲线。如图 3-9b 所示, **Co-HHTP-S4** 可以在 $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的电压下稳定工作超 30 h。

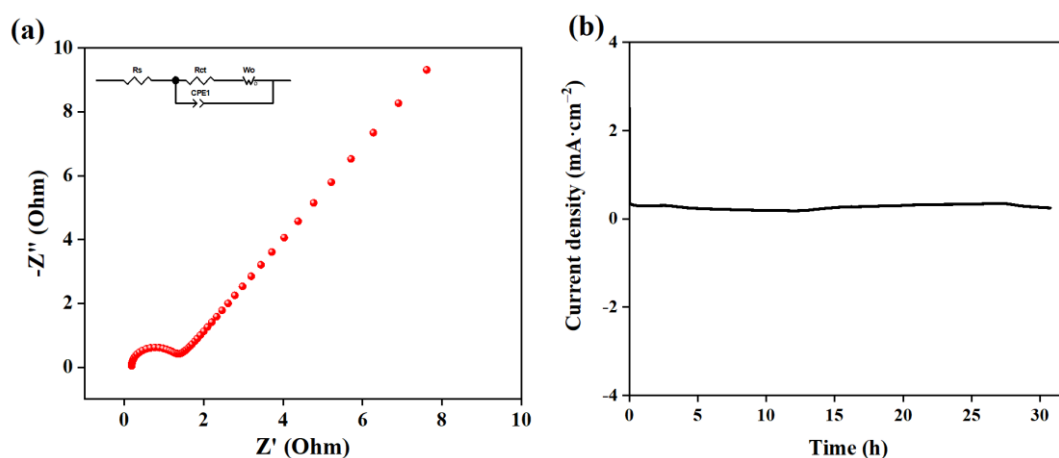


图 3-9 (a) **Co-HHTP-S4** 的 EIS 曲线(插图: **Co-HHTP-S4** 的等效电路图);

(b) **Co-HHTP-S4** 的 i-t 曲线。

Figure 3-9 (a) EIS curve of **Co-HHTP-S4** (illustration: equivalent circuit diagram of **Co-HHTP-S4**); (b) i-t curve of **Co-HHTP-S4**.

3.4 本章小节

(1) 通过两步水热法原位生长法, 制备了二维金属-有机配合物纳米片及二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物, 并对其进行了形貌测试。首先通过 XRD、XPS 和 FT-IR 这三种测试, 证明了成功制备了 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S**, 并且由 XRD、XPS 和 FT-IR 的测试图分析, 所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物为 Co_3S_4 。随后通过 SEM 和 TEM 观察其表面形貌, 发现加入硫脲硫化后, 促进了二维金属-有机配合物纳米片材料的生长, 使得纳米粒子细化, 其比

表面积也增大。通过 BET 测试,发现硫化后的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物其比表面积是未硫化 MOF 材料的 7.8 倍。

(2) 通过形貌测试证明成功制备了 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 后,接着通过测试其电化学性能,探究了 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S** 的电化学性能以及不同有机配体浓度的 **Co-HHTP-S** 的电化学性能。结果表明 **Co-HHTP-S** 的电化学活性面积明显大于 **Co-HHTP** 的电化学活性,**Co-HHTP-S** 的 OER 催化性能也明显优于 **Co-HHTP**; 而对于五种不同浓度的 **Co-HHTP-S**, 测试结果表明,浓度为 0.04 mmol ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的电化学活性面积最大, OER 催化性能最好。

(3) 对 OER 催化性能最好的 **Co-HHTP-S4** 进行 EIS 和 i-t 曲线测试,结果表明,其电荷转移电阻非常小,表明 **Co-HHTP-S4** 的 OER 催化性能优越,且在施加 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的恒电压下, **Co-HHTP-S4** 可以稳定工作超 30 h, 这表明其稳定性很好。

第 4 章 二维金属-有机配合物纳米片 Co-HITP 及其衍生硫化物在 OER 中的研究

4.1 引言

近年来, 二维金属-有机配合物纳米片因其优异的导电性而引起了人们的广泛关注, 在与二维金属-有机配合物纳米片相关的电催化剂方面, CoBHT 、 CuBHT 、 THTNi_2DSP 、 NiAT 、 $\text{Co}_3(\text{THT})_2$ 等被实验报道为有效的析氢反应电催化剂。这些材料的活性中心集中在金属硫位 (M-SX)。析氧反应通常被认为是分解水的瓶颈, 因为它的动力学迟缓和固有的有限效率。 Co-N_4 中心被认为是有效的 OER 活性中心, 因为它在析氧过程中具有促进中间转变和电荷转移的能力。

在本章中, 选择了六氨基三苯 (HITP) 作为有机配体, 关于 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 作为 OER 催化剂的研究已经有所报道。邢等人对 π -d 共轭的二维金属-有机配合物纳米片材料($\text{Co}_3(\text{HITP})_2$)进行了 OER 表征和研究^[146]。密度泛函理论计算表明, $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 显示出较高的电子电导率, 这与四探针法($1150 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)的测量结果一致。在本章节中, 对 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 进行进一步的优化, 将 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 作为前驱体, 通过加入硫脲来制备二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物。预估, 所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物, 既能保留 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的 π -d 共轭结构, 又能具有金属硫位(M-SX)的活性中心。因此, 预计所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物 OER 催化性能将得到提升。

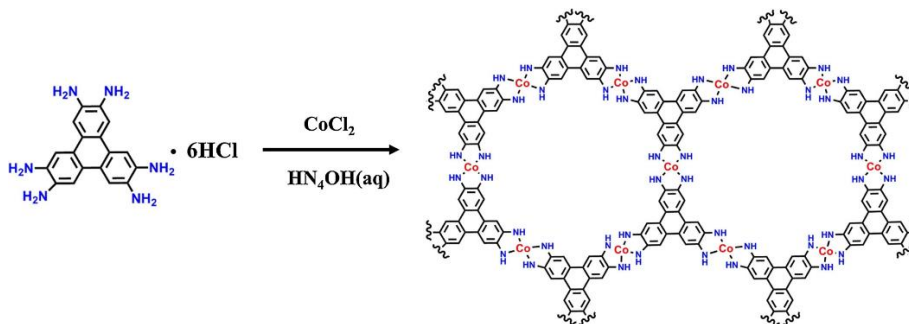


图 4-1 $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$ 的合成反应和结构。

Figure 4-1 The synthetic reaction and structure of $\text{Co}_3(\text{HITP})_2$.

4.2 材料制备

4.2.1 原位生长基底泡沫镍处理流程

将泡沫镍置于烧杯中，先加入丙酮没过泡沫镍，超声 15 min；再换蒸馏水超声 5 min 两次；再换 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸超声 15 min；再用蒸馏水超声 10 min 两次；最后使用乙醇超声 10 min 后，放入烘箱烘干备用。

4.2.2 二维金属-有机配合物纳米片前驱体的制备

本实验采用水热法原位生长法，通过两步反应最终制得二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物。

分别将 0.01 mmol ($1.25\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、0.02 mmol ($2.5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、0.03 mmol ($3.75\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、0.04 mmol ($5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、0.05 mmol ($6.25\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 HITP 与 0.5 mmol ($6.25\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到聚四氟乙烯内衬中，再加入 30 mL 去离子水和 50 mL 无水乙醇，搅拌，超声至完全溶解。然后将再将上一步预处理好的泡沫镍裁剪出 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 正方形垂直放入聚四氟乙烯内衬中，最后将聚四氟乙烯内衬放入高压反应釜中， 170°C 下反应 12 h。反应完成后自然冷却至室温，取出泡沫镍，用去离子水和无水乙醇交替冲洗，得到二维金属-有机配合物纳米片，将配体浓度为 0.03 mmol ($3.75\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的样品记为 **Co-HITP**。

4.2.3 二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物的制备

在聚四氟乙烯内衬中加入 0.05 g 硫脲，再加入 40 mL 无水乙醇，超声至完全溶解，随后加入原位生长的 **Co-HITP**，将聚四氟乙烯内衬放入高压反应釜中， 170°C 下反应 12 h。反应完成后自然冷却至室温，取出泡沫镍，用去离子水和无水乙醇交替冲洗，得到二维金属-有机配合物纳米片，记为 **Co-HITP-S**，为方便起见，将五种浓度的样品，以浓度从低到高分别命名为 **Co-HITP-S1**、**Co-HITP-S2**、**Co-HITP-S3**、**Co-HITP-S4** 和 **Co-HITP-S5**。

4.3 形貌表征

对于所制备的二维金属-有机配合物纳米片及其衍生硫化物的形貌表征，是通过 XRD、SEM、TEM、FT-IR、XPS、BET 等手段综合表征分析得到的。

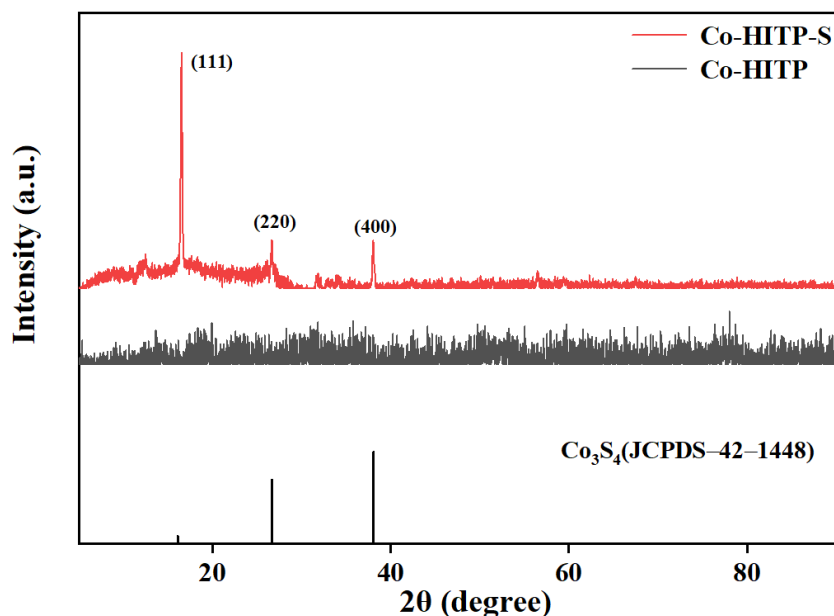


图 4-2 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的 XRD 谱图。

Figure 4-2 XRD pattern of **Co-HITP** and **Co-HITP-S**.

首先是对制备的 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 进行 XRD 测试(如图 4-2)，由图可以看到，**Co-HITP** 的 XRD 图中无明显特征峰，这是因为其结晶度较差^[146-148]。而在 **Co-HITP-S** 的 XRD 图中， 16.1° 、 26.7° 和 38.1° 出现的特征衍射峰，可归属于 Co_3S_4 (JCPDS-42-1448)的(111)、(220)和(400)晶面。这一测试结果表明，第二步水热法成功制备了金属硫化物，且所制备的金属硫化物为 Co_3S_4 ，但是对于第一步水热法是否成功制备了 **Co-HITP**，因为 **Co-HITP** 的结晶度较差，所以需要通过其他形貌表征的测试手段进行进一步的测试。

为了探究所制备的 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的特征官能团及化学键，对样品进行了 FT-IR 测试。如图 4-3 所示，红外谱图显示，**Co-HITP** 在 1553.3 cm^{-1} 和 1361.7 cm^{-1} 处出现了特征峰，分别对应于三苯炔环面内拉伸； 1097.5 cm^{-1} 处的特征峰对应于 C-N 的伸缩振动； 875.7 cm^{-1} 和 669.3 cm^{-1} 处出现的特征峰，则分别对应于 C-N、N-H 的弯曲振动；这与 HITP 的特征官能团一致。而在 **Co-**

HITP-S 的红外谱图中, 也出现了对应于三苯炔环面内拉伸、C-N 的伸缩振动、对应于 C-N 和 N-H 弯曲振动的特征峰。这与 **HITP** 和 **Co-HITP** 的特征官能团一致。另外, 相比于 **HITP**, **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的红外谱图中, 出现在 418.6 cm^{-1} 和 439.3 cm^{-1} 处的特征峰, 对应于 Co-N 拉伸, 说明了 **HITP** 和 Co 的成功配位。以上结果结合 XRD 图综合分析, 表明成功制备了 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S**, 并且生成硫化物 Co_3S_4 的同时, 还保留了二维金属-有机配合物纳米片前驱体的结构完整性。

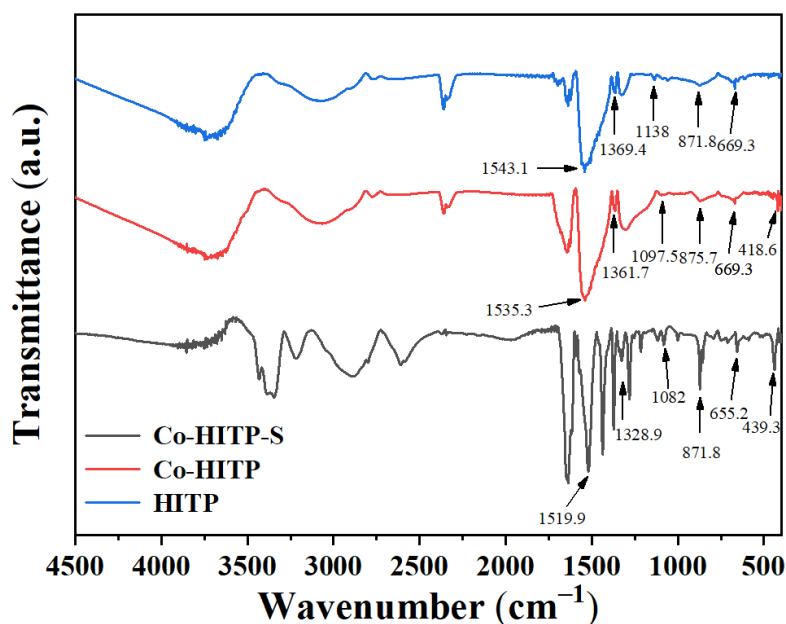
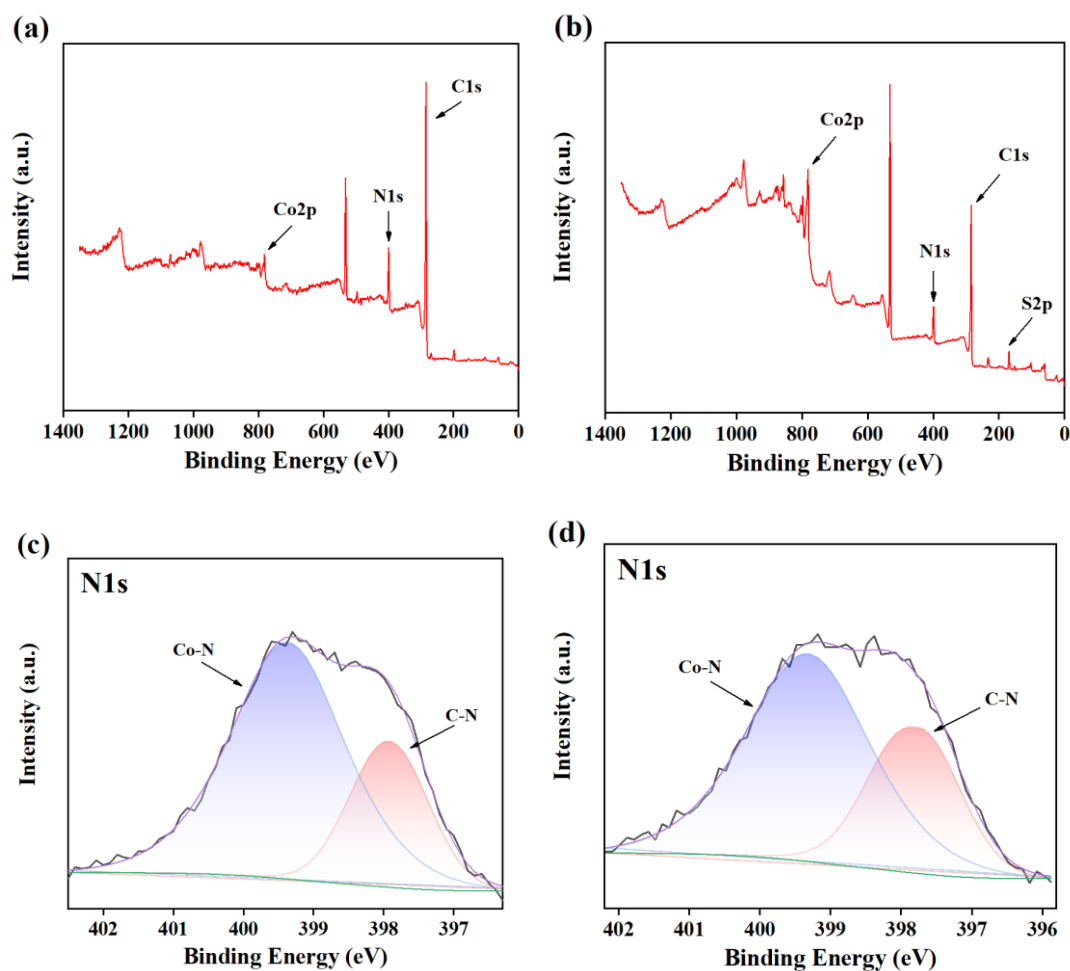


图 4-3 **HITP**、**Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的红外谱图。

Figure 4-3 IR spectra of ligands **HITP**、**Co-HITP** and **Co-HITP-S**.

利用 XPS 测试对所制备的样品元素组成及价态进行分析, 所有谱图均已按照 C1s 谱图的位于 284.8 eV 的碳-碳(C-C)键峰进行校准。图 4-4a、b 分别为制备的 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的全谱图, 由图中可以看到两种产物所含有的元素组分的差异。全谱图表示, **Co-HITP** 是由 C、N 和 Co 元素组成; 而 **Co-HITP-S** 则是由 C、N、Co 和 S 组成, 说明第二步水热法已成功使 **Co-HITP** 硫化。**Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的中的 N1s 谱图如图 4-4c 和 d 所示, 都可以分峰拟合出两个特征峰。**Co-HITP** 中的特征峰分别位于 399.4 eV 和 397.9 eV , 分别对应着钴-氮键(Co-N)和碳-氧键(C-N); **Co-HITP-S** 中的特征峰分别位于 399.3 eV 和 397.9 eV , 分别对应着钴-氮键(Co-N)和碳-氧键(C-N)。这说明了, 钴离子和有机配体

成功配合。图 4-4e、f 分别为 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的中的 Co2p 谱图。在 **Co-HITP-S** 的中的 Co2p 谱图中，可以拟合出来六个峰。其中，**Co-HITP-S** 的 Co2p 的精细谱图 4-4f 中，两个主峰出现在 795.8 eV 和 780.5 eV 处，两个主峰分别对应着 Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2}；而在 802.7 eV 和 786.4 eV 处的两个峰则属于 Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2} 所对应的卫星峰，**HITP-S** 的 Co2p 精细谱与 **HITP-S** 的 Co2p 的精细谱图类似。从 Co2p 的 XPS 谱图中，可以看到，所制备的 **Co-HITP-S** 中的 Co 为二价和三价共存，这与前面 XRD 测试图中分析的 Co₃S₄ 中的 Co 价态相对应。图 4-4g 为 S2p 的精细谱，图中位于 170.4 eV 和 169.2 eV 处的峰分别对应于 S2p_{1/2} 和 S2p_{3/2}，这与所报道的过渡金属硫化物相一致。经过对 XPS 测试图的分析后可以得知所合成的 **Co-HITP-S** 中的 Co 元素是以二价和三价共存的形式存在，同时 S2p 的精细谱证明存在金属-S 键，这进一步证明了所合成的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物为 Co₃S₄。



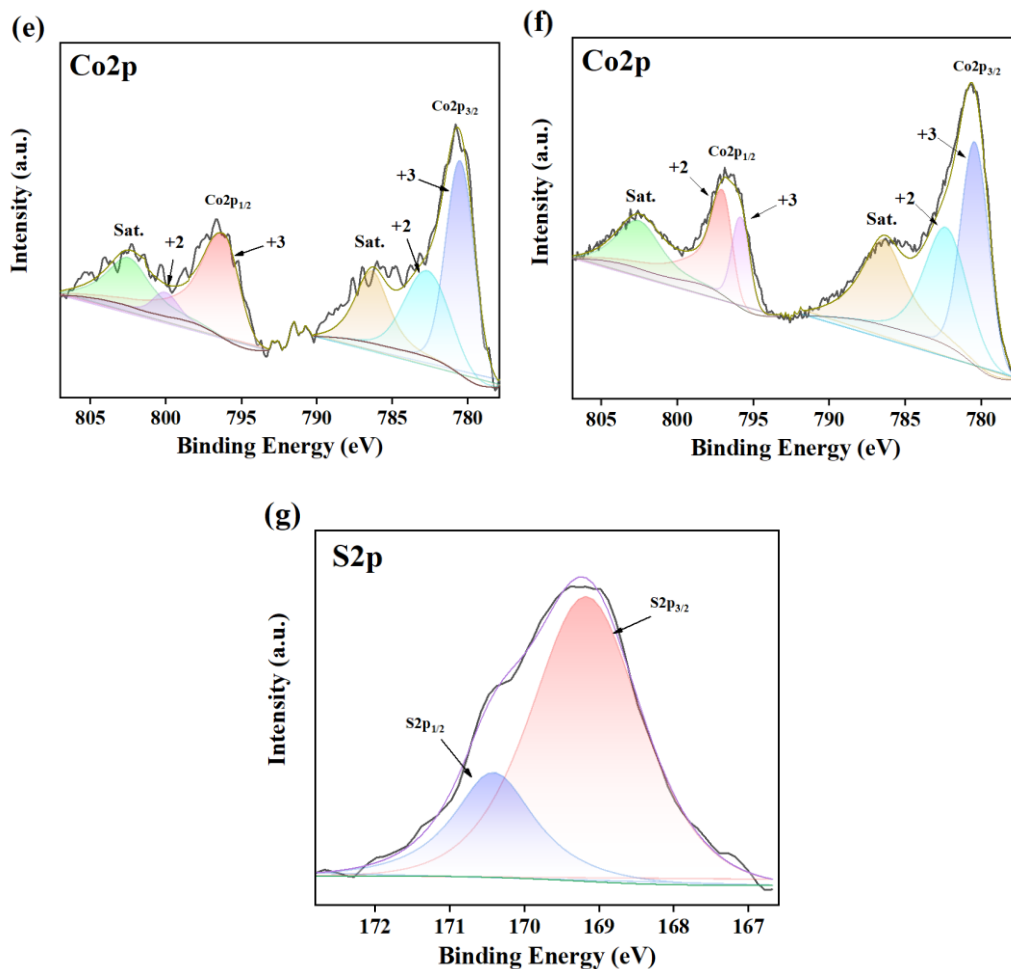
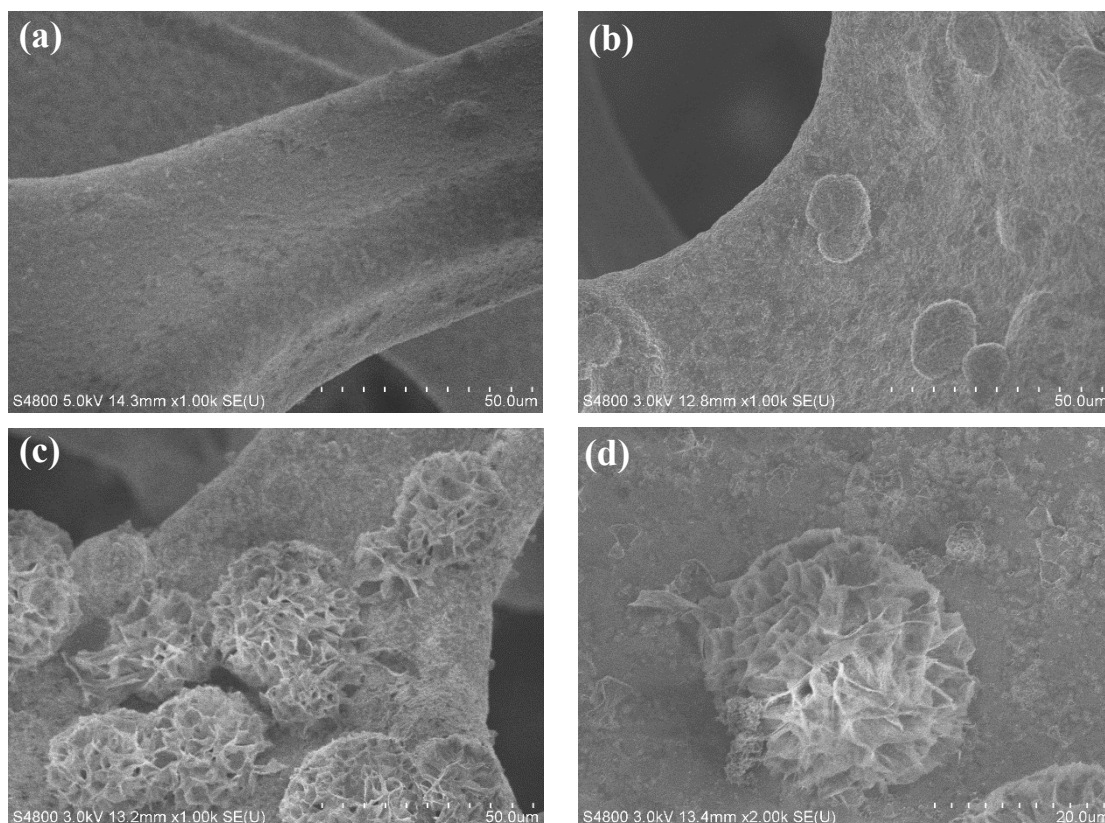


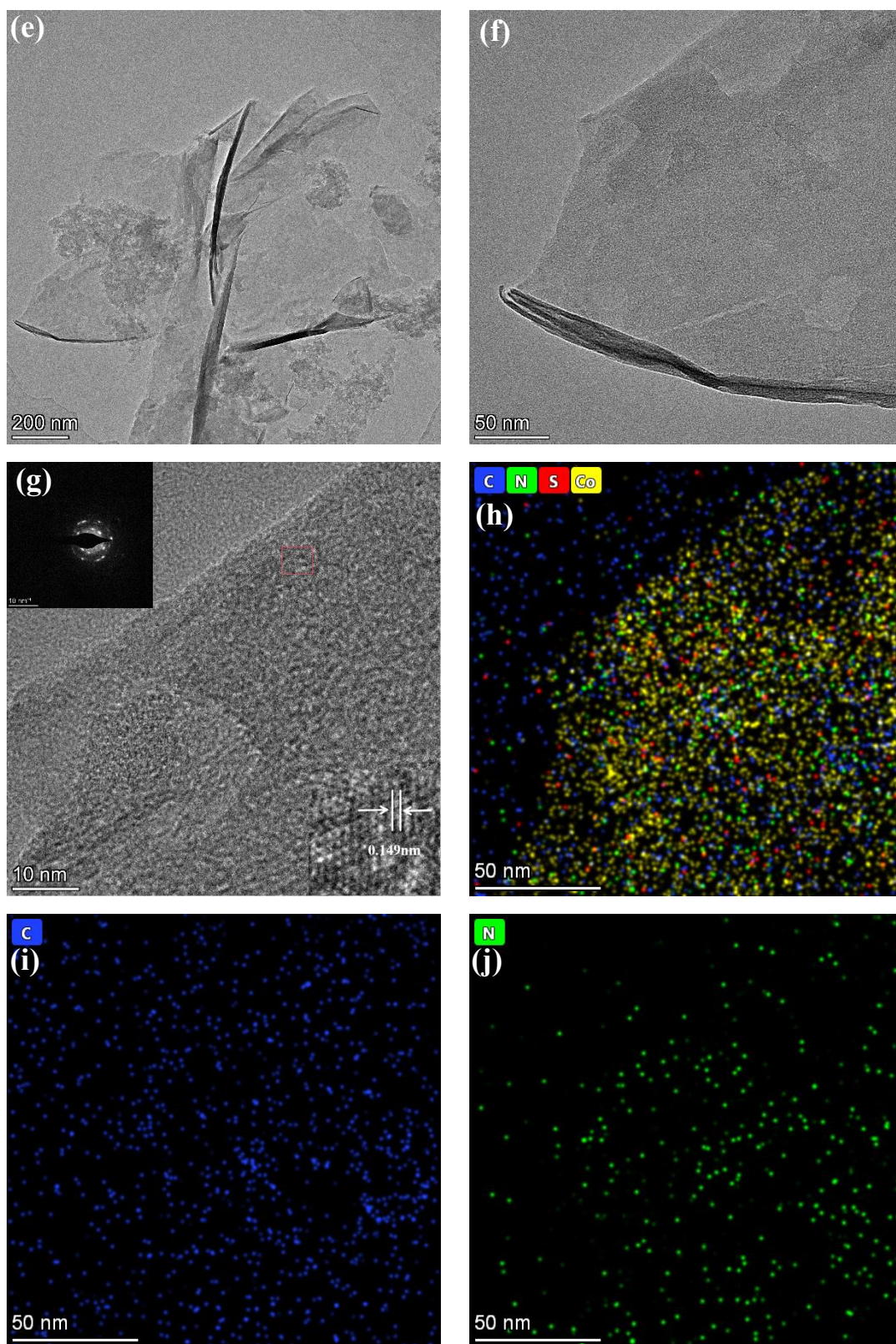
图 4-4 (a) **Co-HITP** 的 XPS 全谱图；(b) **Co-HITP-S** 的 XPS 全谱图；(c) **Co-HITP** 的 N1s XPS 图；(d) **Co-HITP-S** 的 N1s XPS 图；(e) **Co-HITP** 的 Co2p XPS 图；(f) **Co-HITP-S** 的 Co2p XPS 图；(g) **Co-HITP-S** 的 S2p XPS 图。

Figure 4-4 (a-b) The full XPS spectra of nanosheet of (a) **Co-HITP** and (b) **Co-HITP-S**; (c-d) N1s XPS map of (c) **Co-HITP** and (d) **Co-HITP-S**; (e-f) Co2p XPS map of (e) **Co-HITP** and (f) **Co-HITP-S** (g) S2p XPS map of **Co-HITP-S**.

经过 XRD、FT-IR 和 XPS 综合分析，成功制备了 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S**，并且确定第二步硫化后所产生的硫化物为 Co_3S_4 。为了更详细的观察所制备的二维金属-有机配合物纳米片及其衍生硫化物的微观形貌，又对其进行了 SEM 和 TEM 测试。下图 4-5 为 SEM 和 TEM 测试图，4-5a 为处理完的纯泡沫镍 SEM 图，可以看到，未反应前的泡沫镍为表面光滑的骨架结构。图 4-5b 为 **Co-HITP** 的 SEM 测试图，可以看到，第一步水热法原位生长后，在泡沫镍骨架上出现了粒

径较为均匀，形貌规整的球状结构；图 4-5c、d 为 **Co-HITP-S** 的 SEM 测试图，第二步加入硫脲水热法原位生长后，所得到的 **Co-HITP-S** 形貌发生改变，球状结构表面变为明显的片状结构。由于硫脲的空间位阻效应，使得制备的二维金属-有机配合物纳米片细化，且促进了二维金属-有机配合物纳米片的生长。通过 SEM 图的对比，预估经过硫化后所制备的 **Co-HITP-S**，其比表面积增大，扩大了活性位点的暴露，从而使得电化学活性面积增大，促进电子转移和质量扩散，从而提高了催化性能。图 4-5e-g 为 **Co-HITP-S** 的 TEM 图，从 TEM 测试图(如图 2-3e-f 所示)中，可以观察到有明显的片状堆积结构；接着通过高倍率透射电子显微镜 (HRTEM) 观察 **Co-HITP-S** 的形貌结构图(如图 2-3g 所示)，HRTEM 图像显示 **Co-HITP-S** 纳米片上的晶格结构比较模糊，这是因为 **Co-HITP** 的结晶性比较差，所观察到比较模糊的晶格结构，经过 Digital Micrograph 软件计算得知，晶格条纹间的间距为 0.149 nm，对应于 Co_3S_4 的(220)晶面，这也与前面的 XRD 图相对应，说明所合成的产物是 Co_3S_4 ，SAED 图(如图 2-3d 插图所示)显示了所制备的 Co_3S_4 的多晶特征。图 4-5h-l 为 **Co-HITP-S** 的 SEM mapping 图，可以看出 C、N、Co 和 S 元素均匀的分布在 Cu 基底上，这说明了 S 元素成功引入到二维金属-有机配合物纳米片前驱体中。





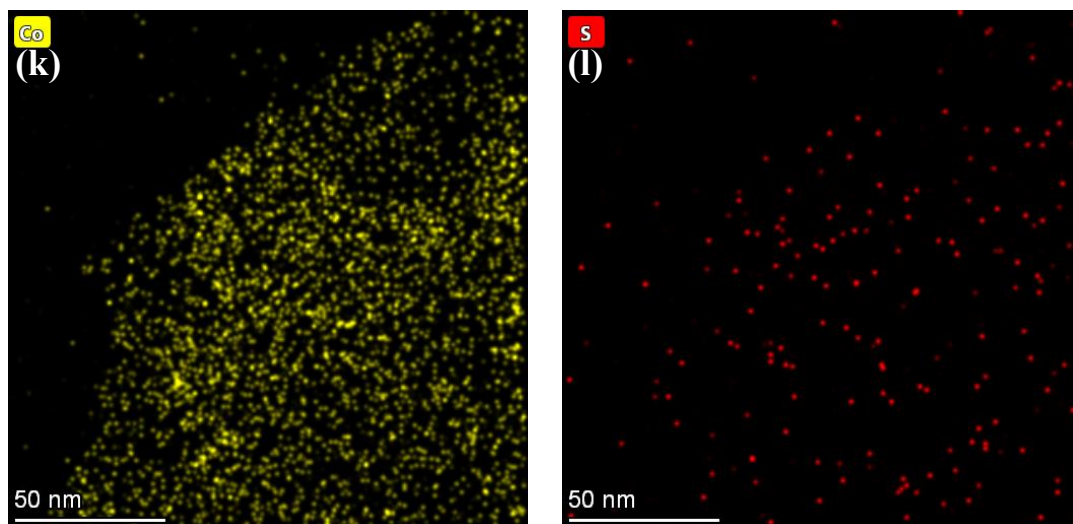


图 4-5 (a) 泡沫镍的 SEM 图；(b) **Co-HITP** 的 SEM 图；(c-d) **Co-HITP-S** 的 SEM 图；(e-f) **Co-HITP-S** 的 TEM 图；(g) **Co-HITP-S** 的 HRTEM 图以及 **Co-HITP-S** 的 SAED 图案；(h-l) **Co-HITP-S** 的 SEM mapping 图

Figure 4-5 (a) SEM images of nickel foam; (b) SEM images of **Co-HITP**; (c-d) SEM images of **Co-HITP-S**; (e-f) HRTEM images of **Co-HITP-S** nanosheets; (g) HRTEM images of **Co-HITP-S** nanosheets and **Co-HITP-S** nanosheets SAED pattern; (h-l) SEM mapping of **Co-HITP-S** nanosheets.

以上的形貌表征，证明 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的成功的制备，且第二步水热法所合成的硫化物为 Co_3S_4 。并且通过 SEM 测试和 TEM 测试观察所制备样品的形貌，加入硫脲后制备出来的 **Co-HITP-S**，其比表面积增大，使得电化学活性面积增大，扩大了活性位点的暴露，促进电子转移和质量扩散，提高了电子性能，从而提高了催化性能。为证实比表面积增大的推测，对所制备的材料又进行了 BET 测试。

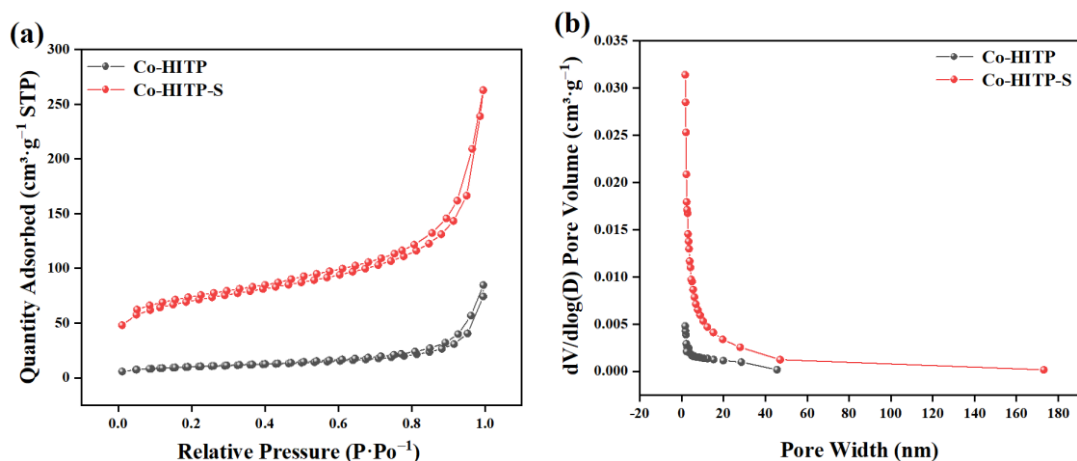


图 4-6 (a) **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的 N_2 吸附脱附等温线；(b) **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的孔径分布。

Figure 4-6 (a) **Co-HITP** and **Co-HITP-S** N_2 adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution of **Co-HITP** and **Co-HITP-S**.

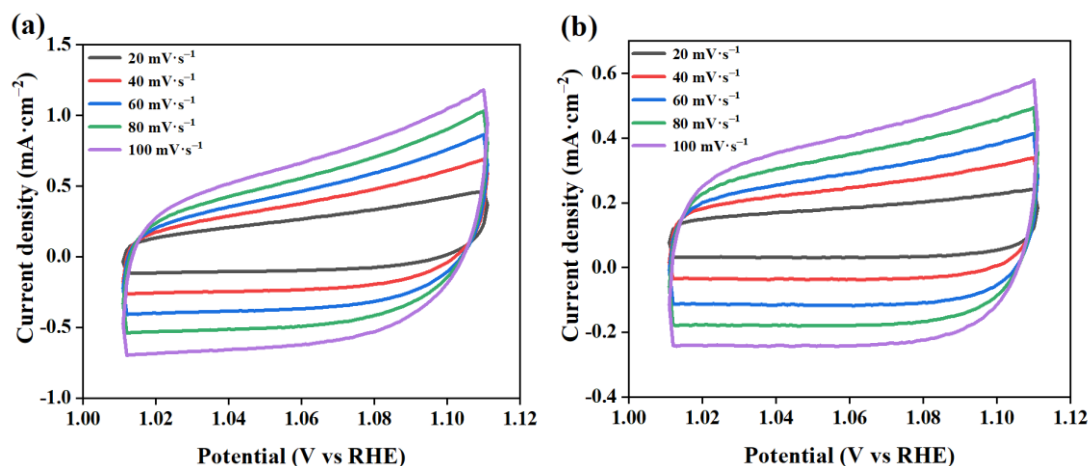
如图 4-6 为 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的 BET 测试图，**Co-HITP** 的比表面积为 $35.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，**Co-HITP-S** 的比表面积为 $254.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。经过第二步水热法硫化后所制备的 **Co-HITP-S**，其比表面积是 **Co-HITP** 的比表面积的 7.1 倍。**Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的平均孔径分别为 16.2 nm 和 10.7 nm，孔隙率分别为 $0.131 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.407 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。两种材料平均孔径大小都是介孔，但由于硫脲的作用，使得纳米粒子细化，所以 **Co-HITP-S** 的平均孔径要小于 **Co-HITP** 的平均孔径，但是 **Co-HITP-S** 的孔隙率是 **Co-HITP** 的 3.1 倍，所以 **Co-HITP-S** 的比表面积要远大于 **Co-HITP** 的比表面积。两种样品的吸附脱附曲线都属于具有回滞环的 IV 型曲线，并且回滞环所属类型为 H3 型，H3 型见于层状结构的聚集体，产生狭缝的介孔材料，这与 TEM 测试图的结果一致。这种类型的回滞环是片状材料的非刚性聚集体的典型特征。BET 的测试结果也证实了之前比表面积增大的预估。

4.4 电化学性能表征

为了检测所制备的 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 作为 OER 催化剂的催化性能，在 1 M KOH 中，使用三电极体系对 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 进行一系列的电化学性能表征，选取配体浓度为 0.03 mmol ($3.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 **Co-HITP** 和 **Co-**

HITP-S3 作为是否硫化的催化剂性能对比。对电极为石墨电极，参比电极为银/氯化银电极，所有测试均未进行 IR 补偿，同时因为正扫测试 LSV 时，氧化峰过大影响数据的正确性，所以本论文所有 LSV 测试均采用负扫的方法测试^[141-145]。

可以通过测量催化剂在非法拉第反应区间内不同扫速下的 CV 曲线得到催化剂 Cdl 曲线，不同扫速 CV 曲线测试区间选择非法拉第反应区间内 0.1V 范围。4-7a 和 b 分别为 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的不同扫速 CV 图，通过 CV 曲线作图得到图 4-7c，**Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的 Cdl 曲线，计算得出 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的 Cdl 值分别为 $3.1 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $5.7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这再次证明，硫化后，同配体浓度的 **Co-HITP-S** 具有更大的电化学活性面积，有利于暴露出催化活性位点。图 4-7d 为 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的 LSV 曲线，通过计算，可以得到，在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处，**Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的过电势分别为 323 mV 和 231 mV。硫化后的 **Co-HITP-S**，其 OER 催化性能明显优于未硫化的 **Co-HITP**。再通过比较两者的 Tafel 斜率大小来反映出催化动力学的快慢，通过 LSV 曲线计算得到 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的 Tafel 斜率分别为 $98.64 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $76.11 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，**Co-HITP-S3** 的 Tafel 斜率明显小于 **Co-HITP** 的 Tafel 斜率，说明硫化后的材料具有更优秀的催化动力学。



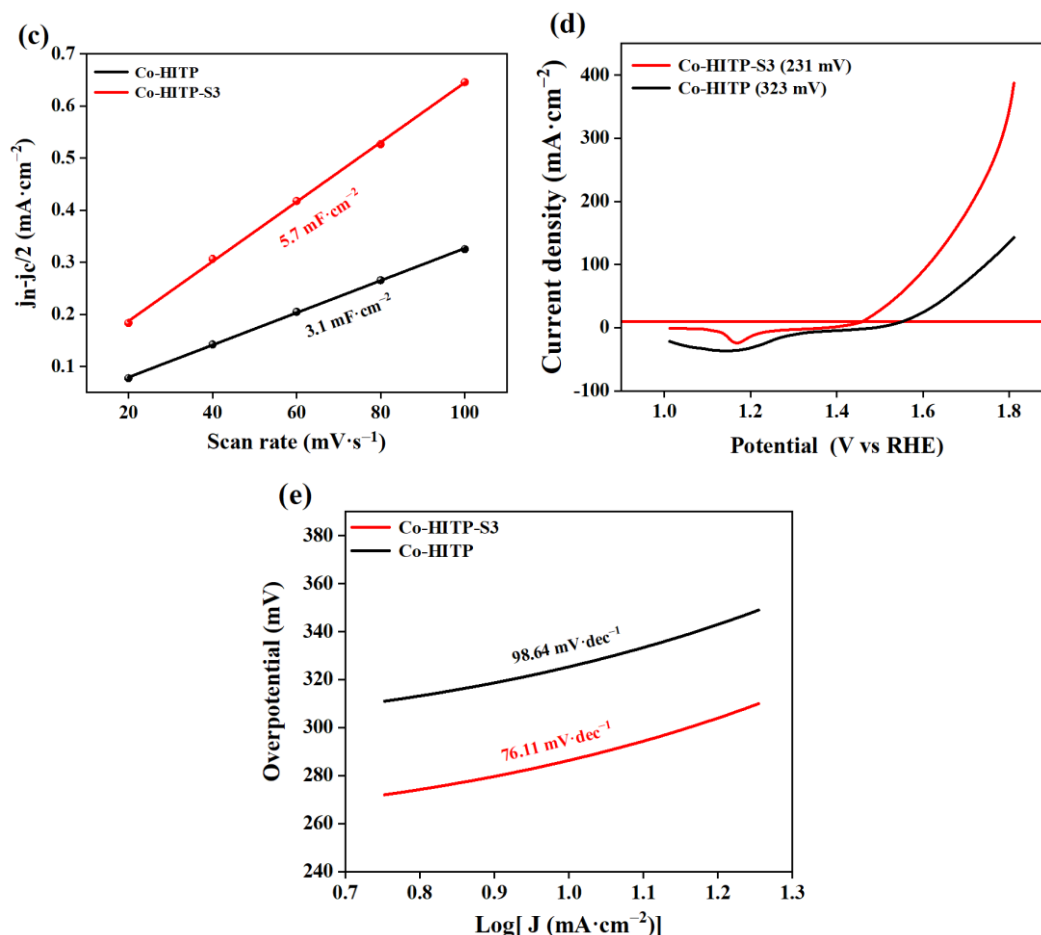
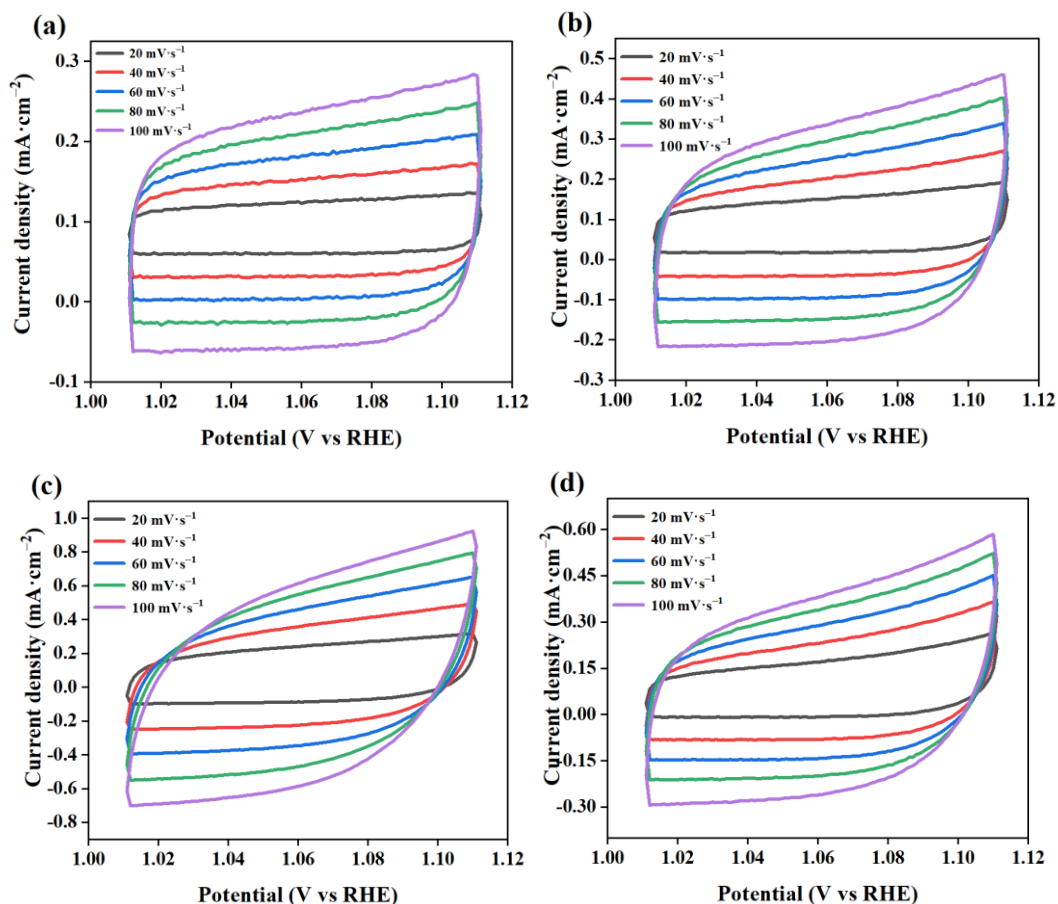


图 4-7 (a) **Co-HITP** 不同扫速 CV 图；(b) **Co-HITP-S3** 不同扫速 CV 图；(c) **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的 Cdl 曲线；(d) **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的 LSV 曲线；(e) **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S3** 的 Tafel 曲线。

Figure 4-7 (a) CV diagrams of **Co-HITP** at different scanning speeds; (b) CV diagrams of **Co-HITP-S3** at different scanning speeds; (c) Cdl curve of **Co-HITP** and **Co-HITP-S3**; (d) LSV curve of **Co-HITP** and **Co-HITP-S3**; (e) Tafel curve of **Co-HITP** and **Co-HITP-S3**.

之后，使用五种不同浓度的有机配体来制备 **Co-HITP-S**，对 **Co-HITP-S1-Co-HITP-S5** 进行一系列的电化学性能测试，来探究 OER 性能最佳的配体浓度。图 4-8a-e 为 **Co-HITP-S1-Co-HITP-S5** 的不同扫速 CV 图，通过不同扫速的 CV 图，计算作图，得到图 4-8f(**Co-HITP-S1-Co-HITP-S5** 的 Cdl 图)，由图中可知，**Co-HITP-S1-Co-HITP-S5** 的 Cdl 值分别为 $1.44 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.53 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5.46 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.89 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2.3 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由 Cdl 值的对比来看，**Co-HITP-S3** 具有最大的电化学活性面积，因为电化学活性面积越大，所暴露的活性位点越多，

其催化活性越好，所以预估 **Co-HITP-S3** 具有最优秀的 OER 催化性能。之后对 **Co-HITP-S1-Co-HITP-S5** 进行 LSV 测试，得到 **Co-HITP-S1-Co-HITP-S5** 的 LSV 图(图 4-8g)，从 LSV 图中计算可以得到，在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处，**Co-HITP-S1-Co-HITP-S5** 的过电势分别为 294 mV、279 mV、231 mV、266 mV 和 287 mV。通过对比得知，**Co-HITP-S3** 具有最优秀的 OER 催化性能。随后对 LSV 曲线进行计算，得到 Tafel 曲线(图 4-8h)，**Co-HITP-S1-Co-HITP-S5** 的 Tafel 斜率分别为 $92.94 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $80.82 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $59.86 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $57.49 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $76.11 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。**Co-HITP-S4** 和 **Co-HITP-S3** 两者的塔菲尔斜率接近，说明其催化动力学最佳，而 **Co-HITP-S3** 具有更低的过电位，综合性能要优于 **Co-HITP-S4**。以上的电化学性能表征，证明配体浓度为 0.03 mmol ($3.75\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时，所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物拥有最大电化学活性面积、最小的 OER 过电势和比较小的 Tafel 斜率，说明配体浓度为 0.03 mmol ($3.75\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物作为 OER 催化剂的催化性能最好。



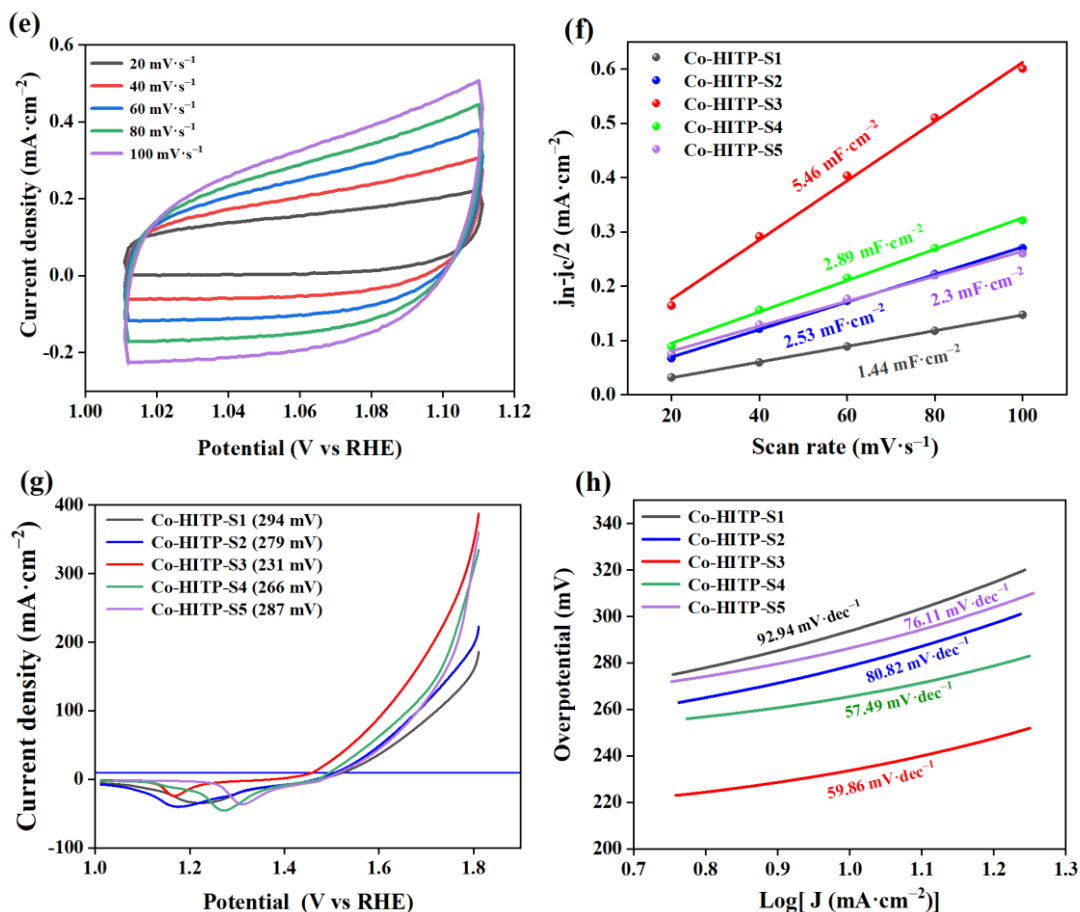


图 4-8 (a-e) **Co-HITP-S1- Co-HITP-S5** 的不同扫速 CV 图; (f) **Co-HITP-S1- Co-HITP-S5**

的 Cdl 曲线; (g) **Co-HITP-S1- Co-HITP-S5** 的 LSV 曲线;

(h) **Co-HITP-S1- Co-HITP-S5** 的 Tafel 曲线。

Figure 4-8 (a-e) CV diagrams of **Co-HITP-S1- Co-HITP-S5** at different scanning speeds; (f) Cdl curve of **Co-HITP-S1- Co-HITP-S5**; (g) LSV curve of **Co-HITP-S1- Co-HITP-S5**;

(h) Tafel curve of **Co-HITP-S1- Co-HITP-S5**.

最后单独对性能最好的 **Co-HITP-S3** 进行进一步的电化学性能测试, 采用 EIS 测试对 **Co-HITP-S3** 的电荷转移动力学进行研究, 如图 4-9a, 由 **Co-HITP-S3** 的 EIS 曲线可以得知, **Co-HITP-S3** 的电荷转移电阻为 0.61Ω , 其电荷转移电阻非常小, 这说明 **Co-HITP-S3** 作为 OER 催化剂, 在反应过程中电子传输效率高, 电催化反应效率高。随后对 **Co-HITP-S3** 进行 i-t 测试, 以对催化剂的稳定性进行评估, 对 **Co-HITP-S3** 施加 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电压, 在恒电压下观察电流随时间变化的 i-t 曲线。如图 4-9b 所示, **Co-HITP-S3** 可以在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电压下稳定工作超 40 h。

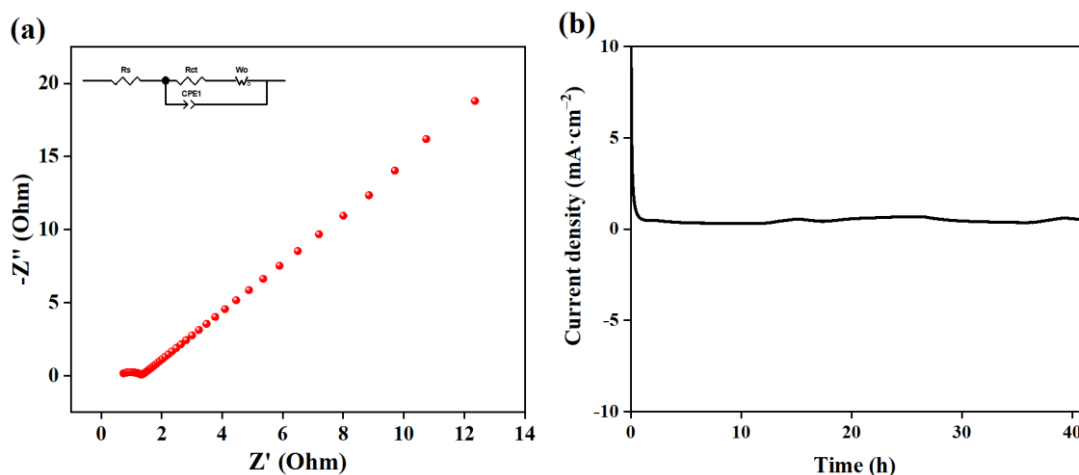


图 4-9 (a) **Co-HITP-S3** 的 EIS 曲线(插图: **Co-HITP-S3** 的等效电路图);

(b) **Co-HITP-S3** 的 $i-t$ 曲线。

Figure 4-9 (a) EIS curve of **Co-HITP-S3** (illustration: equivalent circuit diagram of **Co-HITP-S3**);

(b) $i-t$ curve of **Co-HITP-S3**.

4.5 本章小节

(1) 通过两步水热法原位生长法, 制备了二维金属-有机配合物纳米片及二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物, 并对其进行形貌测试。首先通过 XRD、XPS 和 FT-IR 这三种测试, 证明了成功制备了 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S**, 并且由 XRD、XPS 和 FT-IR 的测试图分析, 所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物为 Co_3S_4 。随后通过 SEM 和 TEM 观察其表面形貌, 发现加入硫脲硫化后, 促进了二维金属-有机配合物纳米片材料的生长, 使得纳米粒子细化, 其比表面积也增大。通过 BET 测试, 发现硫化后的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物其比表面积是未硫化二维金属-有机配合物纳米片材料的 7.1 倍。

(2) 通过形貌测试证明成功制备了 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 后, 接着通过测试其电化学性能, 探究了 **Co-HITP** 和 **Co-HITP-S** 的电化学性能以及不同有机配体浓度的 **Co-HITP-S** 的电化学性能。结果表明 **Co-HITP-S** 的电化学活性面积明显大于 **Co-HITP** 的电化学活性, **Co-HITP-S** 的 OER 催化性能也明显优于 **Co-HITP**; 而对于五种不同浓度的 **Co-HITP-S**, 测试结果表明, 浓度为 0.03 mmol ($3.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的电化学活性面积最大, OER 催化性能最好。

(3) 最后对 OER 催化性能最好的 **Co-HITP-S3** 进行 EIS 和 i-t 曲线测试, 结果表明, 其电荷转移电阻非常小, 表明 **Co-HITP-S3** 的 OER 催化性能优越, 且在施加 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的恒电压下, **Co-HITP-S3** 可以稳定工作超 40 h, 这表明其稳定性很好。

第 5 章 二维金属-有机配合物纳米片 Co-BTB 及其衍生硫化物在 OER 中的研究

5.1 引言

随着全球能源过度使用和可再生能源需求的增加, 能源储存和转换应用越来越受到人们的关注。电化学储能是一种很有前途的绿色能源技术, 最近的研究集中在可充电和可转换的能量存储和转换系统上。电化学储能系统依赖于锂离子电池(LiBS)、锌离子电池(ZIB)、锂硫电池(LIS)、超级电容器(SCS)以及析氢反应、析氧反应、电催化 CO_2 还原反应(Electrocatalytic CO_2 Reduction Reaction CO_2RR)和氧还原反应等电化学存储和转换技术的进步。因此, 建立电化学能量转换/存储系统需要精心准备和设计具有所需性能的电极材料和电催化剂。可再生能源用于电解, 通过将多余的电能转化为氢气来储存多余的电能。氢气(H_2)市场预计将会增长, 使水电解成为一种很有前途的将电能转化为 H_2 的方法。解决过电位问题需要高性价比、高活性和稳定的电催化剂。电解槽中的半反应需要这些电催化剂来降低反应能量壁垒。为了缓解过电位的问题, 使用了商业上可用的质子交换膜(Proton Exchange Membrane PEM)电解槽, 该电解槽配备了由 Pt 和 Ir 金属制成的电极。然而, 昂贵的费用和这些金属的有限可获得性被认为是大容量电解槽生产及其广泛应用的一个重大障碍。因此, 人们对各种电催化剂进行了广泛的研究。

近年来, 金属有机骨架越来越引起科学人员的兴趣, 它是一类很有前途的材料, 可用于能量转换和存储。MOF 是一种由金属中心(簇)和有机配体结合而成的杂化结晶多孔材料。1995 年, Yaghi 等人发现了第一个 MOF, 1999 年报道了第二个 MOF, 其中包含基于锌的节点(簇)。MOF 具有较高的结晶度、比表面积、内部孔体积、特殊的周期结构、较强的金属-配体相互作用、较高的吸附能力和较高的孔隙率, 因此比活性碳和沸石具有更高的结晶度、更高的比表面积、更高的孔体积、更强的金属-配体相互作用、更高的吸附和更高的孔隙率。因此, MOF 材料在气体吸附、分离和储存、电化学应用、可再生能源和药物输送等方面得到了广泛的

应用。1,3,5-三(4'-羧基苯基)苯是 MOF 生产中常用的有机配体。它是一种灵活的配体，可以产生各种具有不同孔大小和形状的 MOF 结构。

刘等人合成了一种具有三位羧酸配体 1, 3, 5-三(4'-羧基苯基)苯的含碳纳米管的准锆基金属-有机骨架(Q-Zr-BTB@CNTs)。Zr₆ 节点上的 Zr-O 配位缺陷是通过控制脱配基行为来实现的，这种脱配基行为微妙地调节了局部环境和电子结构，从而增强了对多硫化物的化学亲和力。同时，超薄的 Q-Zr-BTB 纳米薄片和碳纳米管的交织建立了一个多孔的导电网络，用于快速电荷转移以及大量暴露的活性界面，使 S/Q-Zr-BTB@碳纳米管正极具有高的初始容量和优异的循环稳定性。

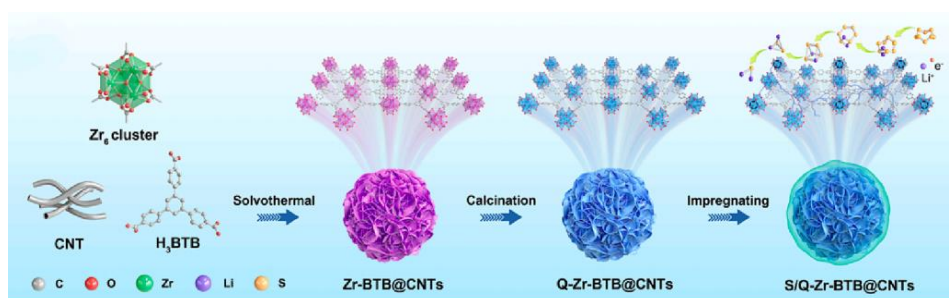


图 5-1 Q-Zr-BTB@CNTs 的合成方案。

Figure 5-1 Scheme for the synthesis of Q-Zr-BTB@CNTs.

5.2 材料制备

5.2.1 原位生长基底泡沫镍处理流程

将泡沫镍置于烧杯中，先加入丙酮没过泡沫镍，超声 15 min；再换蒸馏水超声 5 min 两次；再换 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸超声 15 min；再用蒸馏水超声 10min 两次；最后使用乙醇超声 10 min 后，放入烘箱烘干备用。

5.2.2 二维金属-有机配合物纳米片前驱体的制备

本实验采用水热法原位生长法，通过两步反应最终制得二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物。

分别将 0.01 mmol (1.25×10^{-4} mol·L⁻¹)、0.02 mmol (2.5×10^{-4} mol·L⁻¹)、0.03 mmol (3.75×10^{-4} mol·L⁻¹)、0.04 mmol (5×10^{-4} mol·L⁻¹)、0.05 mmol (6.25×10^{-4} mol·L⁻¹)的 BTB 与 0.5 mmol (6.25×10^{-3} mol·L⁻¹)的 Co(NO₃)₂·6H₂O 加入到聚四氟

乙烯内衬中，再加入 30 mL 去离子水和 50 mL 无水乙醇，搅拌，超声至完全溶解。然后将再将上一步预处理好的泡沫镍裁剪出 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 正方形垂直放入聚四氟乙烯内衬中，最后将聚四氟乙烯内衬放入高压反应釜中， $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 12 h。反应完成后自然冷却至室温，取出泡沫镍，用去离子水和无水乙醇交替冲洗，得到二维金属-有机配合物纳米片，将配体浓度为 0.03 mmol ($3.75 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的样品记为 **Co-BTB**。

5.2.3 二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物的制备

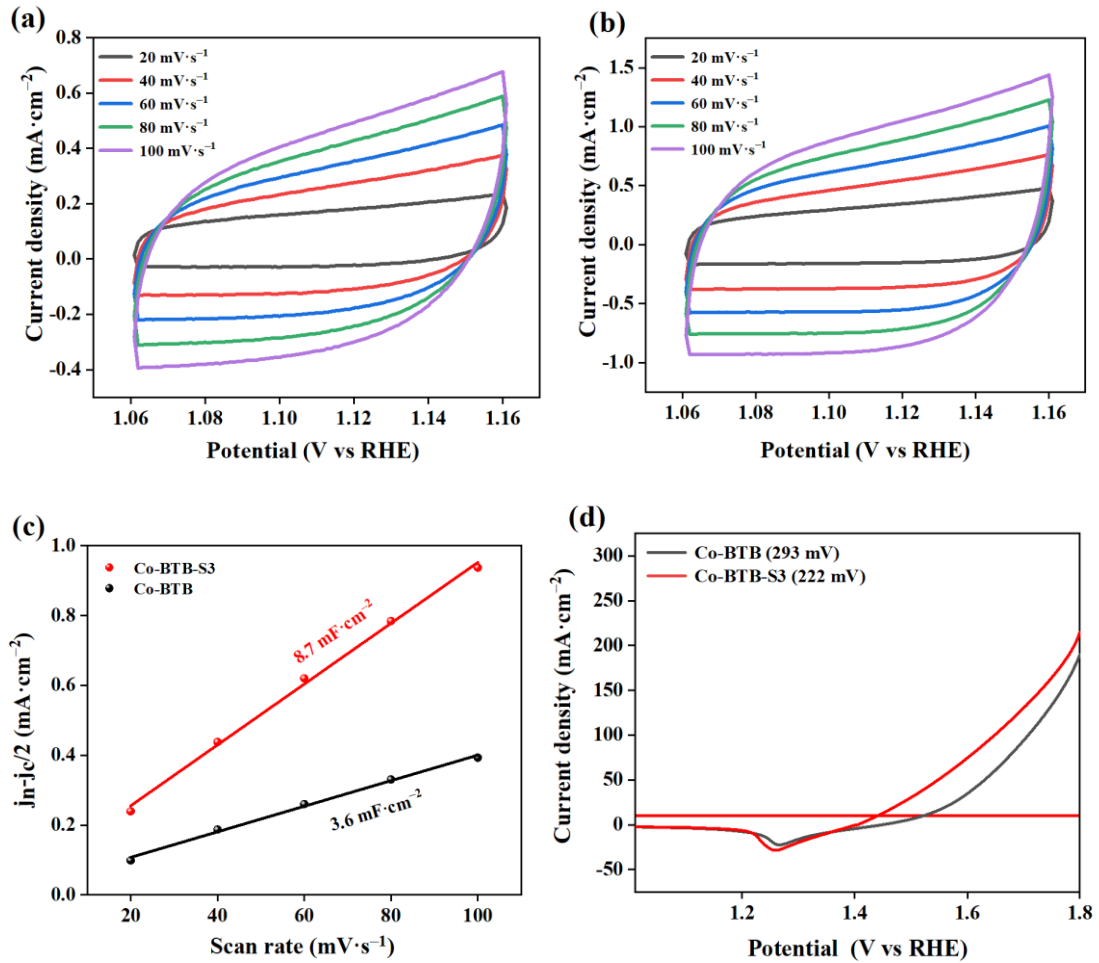
在聚四氟乙烯内衬中加入 0.05 g 硫脲，再加入 40 mL 无水乙醇，超声至完全溶解，随后加入原位生长的 **Co-BTB**，将聚四氟乙烯内衬放入高压反应釜中， $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 12 h。反应完成后自然冷却至室温，取出泡沫镍，用去离子水和无水乙醇交替冲洗，得到二维金属-有机配合物纳米片，记为 **Co-BTB-S**，为方便起见，将五种浓度的样品，以浓度从低到高分别命名为 **Co-BTB-S1**、**Co-BTB-S2**、**Co-BTB-S3**、**Co-BTB-S4** 和 **Co-BTB-S5**。

5.3 电化学性能表征

为了检测所制备的 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S** 作为 OER 催化剂的催化性能，在 1 M KOH 中，使用三电极体系对 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S** 进行一系列的电化学性能表征，选取配体浓度为 0.03 mmol ($3.75 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 作为是否硫化的催化剂性能对比。对电极为石墨电极，参比电极为银/氯化银电极，所有测试均未进行 IR 补偿，同时因为正扫测试 LSV 时，氧化峰过大影响数据的正确性，所以本论文所有 LSV 测试均采用负扫的方法测试^[141-145]。

可以通过测量催化剂在非法拉第反应区间内不同扫速下的 CV 曲线得到催化剂 Cdl 曲线，不同扫速 CV 曲线测试区间选择非法拉第反应区间内 0.1 V 范围。5-2a 和 b 分别为 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的不同扫速 CV 图，通过 CV 曲线作图得到图 5-2c(**Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的 Cdl 曲线)，计算得出 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的 Cdl 值分别为 $3.6\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $8.7\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Cdl 的测试结果与前两章类似，硫化后，同配体浓度的 **Co-BTB-S** 具有更大的电化学活性面积，有利于暴露出催化活性位点。图 5-2d 为 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的 LSV 曲线，通过计算，可

以得到，在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处，**Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的过电势分别为 293 mV 和 222 mV。硫化后的 **Co-BTB-S**，其 OER 催化性能明显优于未硫化的 **Co-BTB**。再通过比较两者的 Tafel 斜率大小来反映出催化动力学的快慢，通过 LSV 曲线计算得到 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的 Tafel 斜率分别为 $117.1 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $78.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，**Co-BTB-S3** 的 Tafel 斜率明显小于 **Co-BTB** 的 Tafel 斜率，说明硫化后的材料具有更优秀的催化动力学。



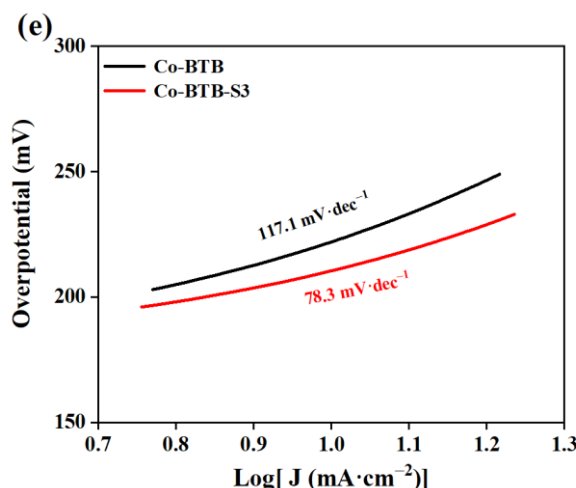
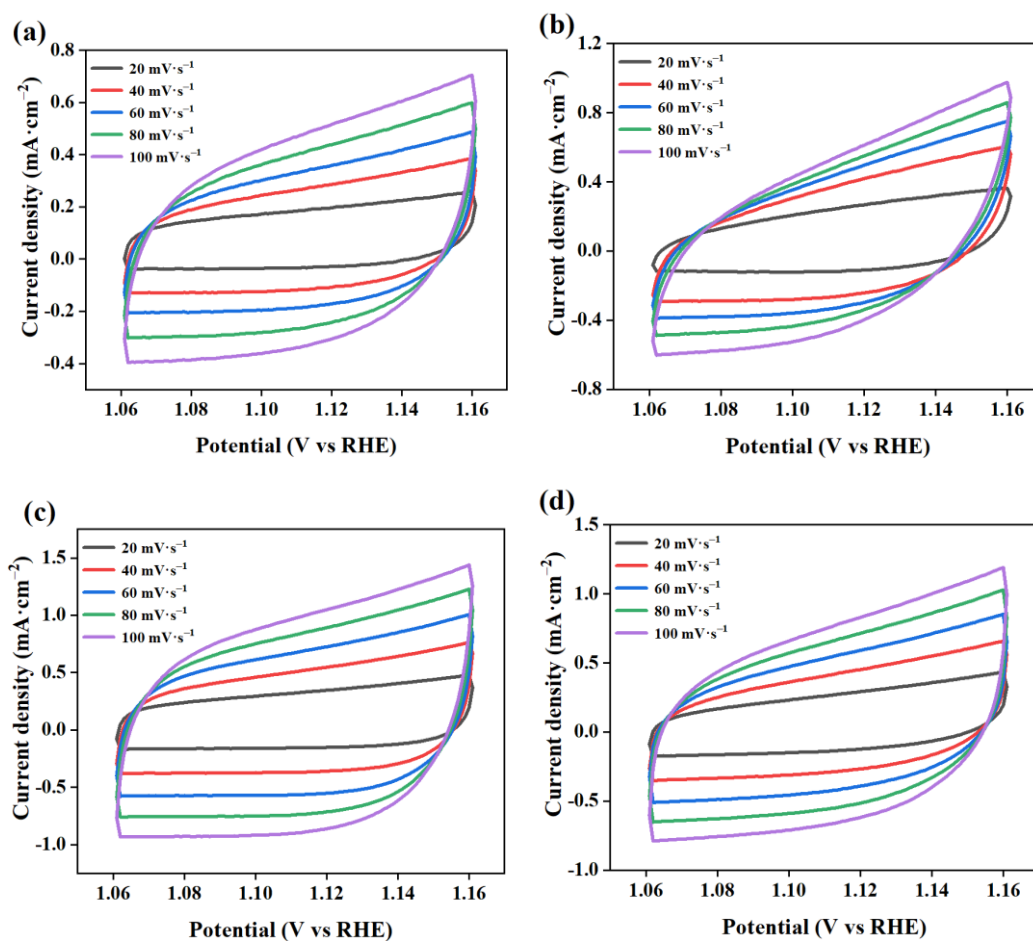


图 5-2 (a) **Co-BTB** 不同扫速 CV 图; (b) **Co-BTB-S3** 不同扫速 CV 图; (c) **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的 Cdl 曲线; (d) **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的 LSV 曲线; (e) **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S3** 的 Tafel 曲线。

Figure 5-2 (a) CV diagrams of **Co-BTB** at different scanning speeds; (b) CV diagrams of **Co-BTB-S3** at different scanning speeds; (c) Cdl curve of **Co-BTB** and **Co-BTB-S3**; (d) LSV curve of **Co-BTB** and **Co-BTB-S3**; (e) Tafel curve of **Co-BTB** and **Co-BTB-S3**.

之后, 使用五种不同浓度的有机配体来制备 **Co-BTB-S**, 对 **Co-BTB-S1-Co-BTB-S5** 进行一系列的电化学性能测试, 来探究 OER 性能最佳的配体浓度。图 5-3a-e 为 **Co-BTB-S1-Co-BTB-S5** 的不同扫速 CV 图, 通过不同扫速的 CV 图, 计算作图, 得到图 5-3f(**Co-BTB-S1-Co-BTB-S5** 的 Cdl 图), 由图中可知, **Co-BTB-S1-Co-BTB-S5** 的 Cdl 值分别为 $3.7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $3.8 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $8.7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $6.4 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2.5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由 Cdl 值的对比来看, **Co-BTB-S3** 具有最大的电化学活性面积, 因为电化学活性面积越大, 所暴露的活性位点越多, 其催化活性越好, 所以预估 **Co-BTB-S3** 具有最优秀的 OER 催化性能。之后对 **Co-BTB-S1-Co-BTB-S5** 进行 LSV 测试, 得到 **Co-BTB-S1-Co-BTB-S5** 的 LSV 图(图 5-3g), 从 LSV 图中计算可以得到, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处, **Co-BTB-S1-Co-BTB-S5** 的过电势分别为 304 mV、277 mV、222 mV、289 mV 和 308 mV。通过对比得知, **Co-BTB-S3** 具有最优秀的 OER 催化性能。随后对 LSV 曲线进行计算, 得到 Tafel 曲线(图 5-3h), **Co-BTB-S1-Co-BTB-S5** 的 Tafel 斜率分别为 $102.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $101.9 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $78.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $97.1 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $66.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。**Co-BTB-S5** 的塔菲

尔斜率最近, 说明其催化动力学最佳, 而 **Co-BTB-S3** 的塔菲尔斜率与 **Co-BTB-S5** 的塔菲尔斜率接近, 也有较为优秀的催化动力学, 但是相较于 **Co-BTB-S5**, **Co-BTB-S3** 的过电位要远低于 **Co-BTB-S5**, 因此综合性能要优于 **Co-BTB-S5**。以上的电化学性能表征, 证明配体浓度为 0.03 mmol ($3.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物拥有最大电化学活性面积、最小的 OER 过电势和比较小的 Tafel 斜率, 说明配体浓度为 0.03 mmol ($3.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物作为 OER 催化剂的催化性能最好。



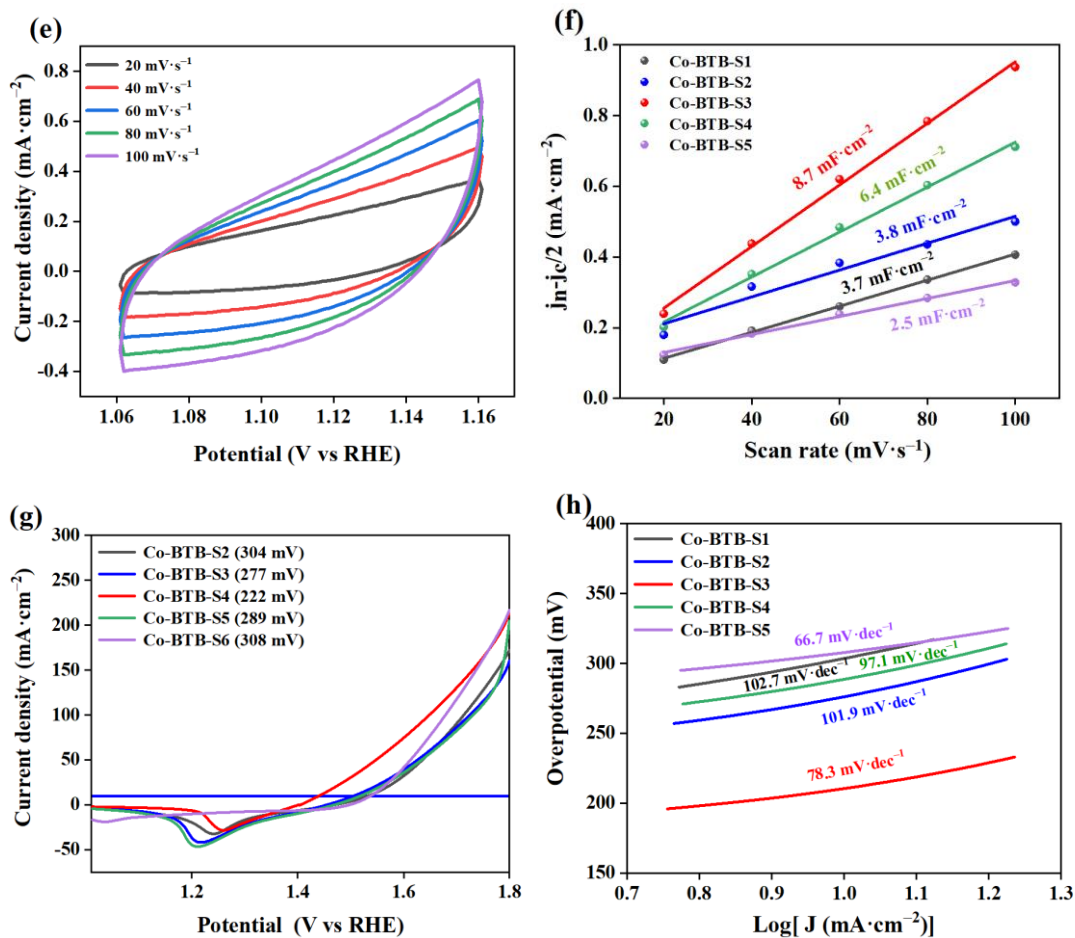


图 5-3 (a-e) **Co-BTB-S1- Co-BTB-S5** 的不同扫速 CV 图; (f) **Co-BTB-S1- Co-BTB-S5** 的 Cdl 曲线; (g) **Co-BTB-S1- Co-BTB-S5** 的 LSV 曲线; (h) **Co-BTB-S1- Co-BTB-S5** 的 Tafel 曲线。

Figure 5-3 (a-e) CV diagrams of **Co-BTB-S1- Co-BTB-S5** at different scanning speeds; (f) Cdl curve of **Co-BTB-S1- Co-BTB-S5**; (g) LSV curve of **Co-BTB-S1- Co-BTB-S5**; (h) Tafel curve of **Co-BTB-S1- Co-BTB-S5**.

最后单独对性能最好的 **Co-BTB-S3** 进行进一步的电化学性能测试, 采用 EIS 测试对 **Co-BTB-S3** 的电荷转移动力学进行研究, 如图 5-4a, 由 **Co-BTB-S3** 的 EIS 曲线可以得知, **Co-BTB-S3** 的电荷转移电阻为 2.86Ω , 其电荷转移电阻非常小, 这说明 **Co-BTB-S3** 作为 OER 催化剂, 在反应过程中电子传输效率高, 电催化反应效率高。随后对 **Co-BTB-S3** 进行 i-t 测试, 以对催化剂的稳定性进行评估, 对 **Co-BTB-S3** 施加 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电压, 在恒电压下观察电流随时间变

化的 $i-t$ 曲线。如图 5-4b 所示, **Co-BTB-S3** 可以在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的电压下稳定工作超 48 h。

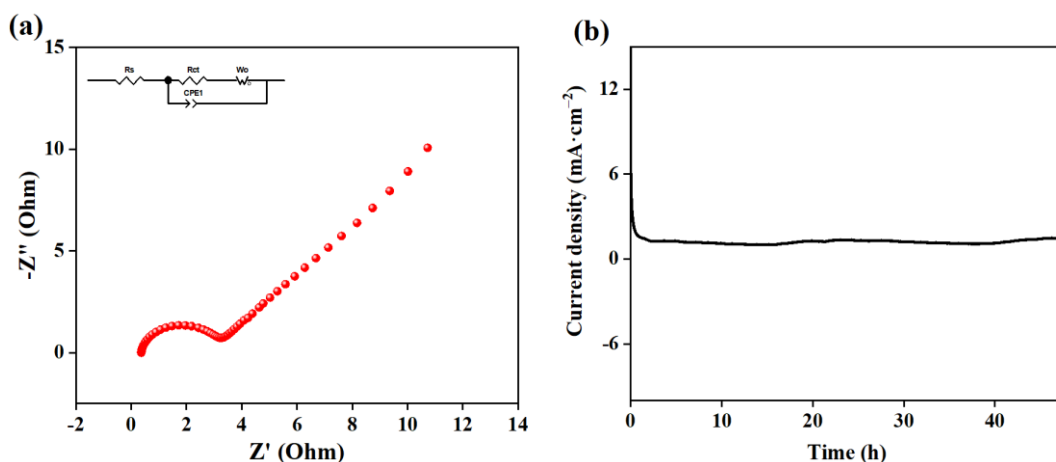


图 5-4 (a) **Co-BTB-S3** 的 EIS 曲线(插图: **Co-BTB-S3** 的等效电路图); (b) **Co-BTB-S3** 的 $i-t$ 曲线。

Figure 5-4 (a) EIS curve of **Co-BTB-S3** (illustration: equivalent circuit diagram of **Co-BTB-S3**);
(b) $i-t$ curve of **Co-BTB-S3**.

5.5 本章小节

(1) 通过两步水热法原位生长法, 制备了 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S**, 并对其进行电化学性能测试, 探究了 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S** 的电化学性能以及不同有机配体浓度的 **Co-BTB-S** 的电化学性能。

(2) 电化学测试结果表明 **Co-BTB-S** 的电化学活性面积明显大于 **Co-BTB** 的电化学活性, **Co-BTB-S** 的 OER 催化性能也明显优于 **Co-BTB**; 而对于五种不同浓度的 **Co-BTB-S**, 测试结果表明, 浓度为 0.03 mmol ($3.75 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的电化学活性面积最大, OER 催化性能最好。

(3) 最后对 OER 催化性能最好的 **Co-BTB-S3** 进行 EIS 和 $i-t$ 曲线测试, 结果表明, **Co-BTB-S3** 的电荷转移电阻非常小, 这说明 **Co-BTB-S3** 的 OER 催化性能优越, 且在施加 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的恒电压下, **Co-BTB-S3** 可以稳定工作超 48 h, 这表明其稳定性很好。

第 6 章 全文总结及展望

6.1 全文总结

在本研究中, 采用了两步水热法原位生长法, 成功制备了二维金属-有机配合物纳米片及二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物。第一步以泡沫镍为基底, 加入不同有机配体和硝酸钴合成了三种二维金属-有机配合物纳米片材料(**Co-HHTP**、**Co-HITP**、**Co-BTB**); 第二步加入硫脲改性, 合成了二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物(**Co-HHTP-S**、**Co-HITP-S**、**Co-BTB-S**)。由于加入了硫脲进行改性, 硫元素的加入, 使得纳米粒子细化, 促进了二维金属-有机配合物纳米片在基底上的生长, 二维金属-有机配合物纳米片催化剂结构和组成的演变通过有效调节活性位点的电子结构, 扩大活性位点的暴露, 促进电子转移和质量扩散, 提高了电子性能, 从而提高了催化性能。为了验证猜想, 随后对二维金属-有机配合物纳米片及二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物的形貌结构和电催化性能进行测试, 对其进行了包括 SEM、XRD、TEM、XPS、BET、FTIR 等一系列的测试。

对于三种配体, 首先探究是否加硫对样品性能的影响, 证明硫化后的样品性能得到显著提升后, 又对同种配体, 不同浓度进行了性能差异探究, 最终得到三种配体的最佳制备浓度。

(1) 通过水热法原位生长法, 制备出 **Co-HHTP** 和 **Co-HHTP-S**, 经过一系列的形貌表征和电化学测试后, 得到结果: **Co-HHTP-S** 的比表面积为 $291.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 是 **Co-HHTP** 的 7.8 倍; **Co-HHTP-S** 的 Cdl 值为 $7.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远大于 **Co-HHTP** 的 Cdl 值($4.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)。这表明硫化后的 **Co-HHTP-S** 比表面积增大, 电化学活性面积增大, 扩大了活性位点的暴露, 提高了电催化性能。对比 LSV 测试和塔菲尔斜率, **Co-HHTP-S** 的过电位和塔菲尔斜率都要远低于 **Co-HHTP**, 这与前面的形貌测试相对应。对于不同配体浓度的 **Co-HHTP-S**, 催化性能最好的是配体浓度为 0.04 mmol ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时制备的样品 **Co-HHTP-S4**。Co-

HHTP-S4 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为 236 mV；塔菲尔斜率为 $51.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ；由 EIS 测试可以得知，其电荷转移电阻仅为 1.17Ω ；且能在在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的电压下稳定工作超 30 h。

(2) 对于 HITP 配体，做了与 HHTP 配体类似的合成和测试，最后结果表明：加入硫脲改性后的 **Co-HITP-S**，其比表面积为 $254.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，是 **Co-HITP** 比表面积的 7.1 倍；**Co-HITP-S** 的 Cdl 值为 $5.7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，要明显大于 **Co-HITP** 的 Cdl 值($3.1 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)。与 **Co-HHTP-S** 类似，硫化后的 **Co-HITP-S**，其比表面积增大，电化学活性面积增大，可以有效增加其活性位点的暴露，从而提高其电催化性能。对比 LSV 测试和塔菲尔斜率，**Co-HITP-S** 的过电位和塔菲尔斜率都要远低于 **Co-HITP**，这与前面的形貌测试相对应。对于不同配体浓度的 **Co-HITP-S**，催化性能最好的是配体浓度为 0.03 mmol ($3.75\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时制备的样品 **Co-HITP-S3**。**Co-HITP-S3** 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为 231 mV；塔菲尔斜率为 $59.86 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ；由 EIS 测试可以得知，其电荷转移电阻仅为 0.61Ω ；且能在在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的电压下稳定工作超 40 h。

(3) 对于 BTB 配体，做了前期的探究工作，通过水热法原位生长法，合成了 **Co-BTB** 和 **Co-BTB-S**，并对是否添加硫脲改性的样品，以及不同配体浓度的样品进行电化学性能测试，以探究其性能差异。加入硫脲改性后的 **Co-BTB-S**，其 Cdl 值为 $8.7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，要远大于未加硫脲改性的 **Co-BTB** 的 Cdl 值($3.6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)。这表明，硫化后的 **Co-BTB-S**，其电化学活性面积增大。对比 LSV 测试和塔菲尔斜率，**Co-BTB-S** 的过电位和塔菲尔斜率都要远低于 **Co-BTB**，这说明，硫化后可显著提高 **Co-BTB** 的电催化性能。对于不同配体浓度的 **Co-BTB-S**，催化性能最好的是配体浓度为 0.03 mmol ($3.75\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时制备的样品 **Co-BTB-S3**。**Co-BTB-S3** 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为 222 mV；塔菲尔斜率为 $78.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ；由 EIS 测试可以得知，其电荷转移电阻仅为 2.86Ω ；且能在在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的电压下稳定工作超 48 h。

6.2 展望

本论文通过水热法原位生长法，制备了二维金属-有机配合物纳米片及二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物，并对所制备的样品进行一系列的形貌表征

和电化学性能测试，结果表明：经过硫脲改性后，所制备的二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物，保留了 π -d 共轭的二维金属-有机配合物纳米片材料的结构，而形成的过渡金属硫化物又可以提高电催化活性和稳定性。所选取的三种有机配体，合成的二维金属-有机配合物纳米片材料经过硫脲改性后，电催化性能都有显著的提升，这为二维金属-有机配合物纳米片衍生硫化物在电催化 OER 方面的应用又做了新的探究。但由于实验时间有限，本论文的实验内容仍有不足之处可以进行后续完善，在此基础上，做出一下展望：

(1) 本文所以电化学测试都是在碱性电解质中进行，因此后续还可对中性 and 酸性的条件中催化剂的性能进行拓展研究。

(2) 本文所制备的催化剂，都只应用于电解水两个半反应的其中一个，即 OER 反应，后续研究可以进一步探究催化剂作为 HER 催化剂的性能。

(3) 本文只选择了 Co 离子作为金属中心，对于过渡金属作为金属中心合成 MOF 还可进一步深入研究，后续可选择 Fe、Cu、Zn 等其他过渡金属作为金属中心来合成 MOF。

参考文献

- [1] Guo X, Ju Z, Qian X, etc. A stable solid polymer electrolyte for lithium metal battery with electronically conductive fillers. *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, 62(7): 217538.
- [2] Shang X, Tang J-H, Dong B, etc. Recent advances of nonprecious and bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Sustainable Energy & Fuels* **2020**, 4(7): 3211-3228.
- [3] Zhang Y, Zhang Y, Tian B, etc. D-band center optimization of iron carbide via Cr substitution for enhanced alkaline hydrogen evolution. *Materials Today Energy* **2022**, 29: 101133.
- [4] Zhang Y, Zhang Y, Zeng Z, etc. Order–disorder engineering of RuO₂ nanosheets towards pH-universal oxygen evolution. *Materials Horizons* **2023**, 10(8): 2904-2912.
- [5] Zhang Z, Zhu Z, Concentration modulate engineering of cobalt-selenium-sulfide electrodes toward water splitting: A first principle study. *Applied Surface Science* **2021**, 570: 151229.
- [6] Anwar S, Khan F, Zhang Y, etc. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46 (63): 32284-32317.
- [7] Huang C, Qin P, Luo Y, etc. Recent progress and perspective of cobalt-based catalysts for water splitting: Design and nanoarchitectonics. *Materials Today Energy* **2022**, 23: 100911.
- [8] Zhao G, Rui K, Dou S X, etc. Boosting electrochemical water oxidation: The merits of heterostructured electrocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, 8 (14): 6393-6405.
- [9] Guo Chengying, Shi Yanmei, Lu Siyu, etc. Nano-MOFs and MOF-derived nanomaterials for electrocatalytic water splitting. *Chinese Journal of Catalysis* **2023**, 42(8): 92-113.
- [10] Sankar S S, Keerthana G, Manjula K, etc. Electrospun Fe-incorporated ZIF-67 nanofibers for effective electrocatalytic water splitting. *Inorganic Chemistry* **2021**, 60 (6): 4034-4046.
- [11] Sk S, Madhu R, Gavali D S, etc. An ultrathin 2D NiCo-LDH nanosheet decorated NH₂-UIO-66 MOF-nanocomposite with exceptional chemical stability for

- p electrocatalytic water splitting.
- Journal of Materials Chemistry A*
- 2023**
- ,
- 11*
- (2050-7496): 10309-10318.
- [12] Song X, Wang J, Qi S, etc. Bifunctional electrocatalytic activity of Bis(iminothiolato)nickel monolayer for overall water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (42): 25651-25656.
- [13] Tan Jing-Bo, Li Gao-Ren. Recent progress on metal-organic frameworks and their derived materials for electrocatalytic water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (29): 14326-14355.
- [14] Wang S, Zhang Y, Deng X, etc. Rational construction of loosely packed nickel nanoparticulates with residual HCOO ligands derived from a Ni-MOF for high-efficiency electrocatalytic overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, *11* (10): 5222-5232.
- [15] Wang W, Xu X, Zhou W, etc. Recent progress in metal-organic frameworks for applications in electrocatalytic and photocatalytic water splitting. *Advanced Science* **2017**, *4* (4): 1600371-1600371.
- [16] Wei G, Du K, Zhao X, etc. Cable-like carbon nanotubes decorated metal-organic framework derived ultrathin CosS₂/CNTs nanosheets for electrocatalytic overall water splitting. *Chinese Chemical Letters* **2020**, *31* (10): 2641-2644.
- [17] Wei X, Li N, Liu N. Ultrathin NiFeZn-MOF nanosheets containing few metal oxide nanoparticles grown on nickel foam for efficient oxygen evolution reaction of electrocatalytic water splitting. *Electrochimica Acta* **2019**, *318*: 957-965.
- [18] Xu X, Wang T, Zhao C, etc. MOFs derived NiFeP porous nanoflowers for boosted electrocatalytic water splitting. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *312*: 110760-110760.
- [19] Xu Z, Yeh C, Chen J, etc. Metal-organic framework-derived 2D NiCoP nanoflakes from layered double hydroxide nanosheets for efficient electrocatalytic water splitting at high current densities. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2022**, *10* (35): 11577-11586.
- [20] Yu J, Yu W, Wang Y, etc. Capture and recycling of toxic selenite anions by cobalt-based metal-organic-frameworks for electrocatalytic overall water splitting. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *433* (1): 134553-134553.
- [21] Zhang G, Wang J, Xie Y, etc. CoS₂ particles loaded on MOF-derived hollow carbon spheres with enhanced overall water splitting. *Electrochimica Acta* **2023**, *458*: 142511-142511.

- [22] Zhang H, Su J, Zhao K, etc. Recent advances in metal - organic frameworks and their derived materials for electrocatalytic water splitting. *ChemElectroChem* **2020**, 7 (8): 1805-1824.
- [23] Zhang R, Yu Z, Jiang R, etc. Dual synergistic effect of S-doped carbon bridged semi crystalline MILN-based $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{MnS}_2$ nanostructure in electrocatalytic overall water splitting. *Electrochimica Acta* **2021**, 366: 137438-137438.
- [24] Zhang X, Pan H, Jia Y, etc. Flower-like MOF-74 nanocomposites directed by selenylation towards high-efficient oxygen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, 623: 552-560.
- [25] He Y, Shen J, Li Q, etc. In-situ growth of VS_4 nanorods on Ni-Fe sulfides nanoplate array towards achieving a highly efficient and bifunctional electrocatalyst for total water splitting. *Chemical Engineering Journal* **2023**, 474: 145461.
- [26] Wang B, Jiao S, Wang Z, etc. Rational design of NiFe LDH@ Ni_3N nano/microsheet arrays as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, 8 (33): 17202-17211.
- [27] Yan L, Zhang B, Wu S, etc. A general approach to the synthesis of transition metal phosphide nanoarrays on Mxene nanosheets for pH-universal hydrogen evolution and alkaline overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, 8 (28): 14234-14242.
- [28] Han H, Yi F, Choi S, etc. Self-supported vanadium-incorporated cobalt phosphide as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 846: 156350.
- [29] Huo W, Wang S, Zhu W, etc. Recent progress on high-entropy materials for electrocatalytic water splitting applications. *Tungsten* **2021**, 3 (2): 161-180.
- [30] Jiang H, Sun Y, You B, Dynamic electrodeposition on bubbles: An effective strategy toward porous electrocatalysts for green hydrogen cycling. *Accounts of Chemical Research* **2023**, 56 (12): 1421-1432.
- [31] Song Y, Xie W, Shao M, Recent advances in integrated electrode for electrocatalytic carbon dioxide reduction. *Acta Physico Chimica Sinica* **2021**, 38 (6): 2101028-2101020.
- [32] Zheng J, Zhang J, Zhang L, etc. Ultrafast carbothermal shock constructing $\text{Ni}_3\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ intermetallic integrated electrodes for efficient and durable overall water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022**, 14 (17): 19524-19533.

- [33] Huang Z, Song J, Dou S, etc. Strategies to break the scaling relation toward enhanced oxygen electrocatalysis. *Matter* **2019**, *1* (6): 1494-1518.
- [34] Möller S, Barwe S, Masa J, etc. Online monitoring of electrochemical carbon corrosion in alkaline electrolytes by differential electrochemical mass spectrometry. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *59* (4): 1585-1589.
- [35] Feng L-L, Li D-M, Liu Q-Q, etc. Ultrasmall VN/Co heterostructure with optimized n active sites anchored in N-doped graphitic nanocarbons for boosting hydrogen evolution. *Advanced Sensor and Energy Materials* **2022**, *1* (3): 100027.
- [36] Hu Y, Luo G, Wang L, etc. Single Ru atoms stabilized by hybrid amorphous/crystalline feconi layered double hydroxide for ultraefficient oxygen evolution. *Advanced Energy Materials* **2020**, *11* (1): 2002816.
- [37] Li X, Zhao L, Yu J, etc. Water splitting: From electrode to green energy system. *Nano-Micro Letters* **2020**, *12* (1): 131.
- [38] Sun Z, Yang Y, Fang C, etc. Atomic - level Pt electrocatalyst synthesized via iced photochemical method for hydrogen evolution reaction with high efficiency. *Small* **2022**, *18* (33): 2203422.
- [39] Wang Q, Xu C-Q, Liu W, etc. Coordination engineering of iridium nanocluster bifunctional electrocatalyst for highly efficient and pH-universal overall water splitting. *Nature Communications* **2020**, *11* (1): 4246.
- [40] Wang Y, Lv H, Sun L, etc. Ordered mesoporous intermetallic trimetals for efficient and pH - universal hydrogen evolution electrocatalysis. *Advanced Energy Materials* **2022**, *12* (30): 2201478.
- [41] Zhou F, Zhou Y, Liu G-G, etc. Recent advances in nanostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Rare Metals* **2021**, *40* (12): 3375-3405.
- [42] Deng C, Toe C Y, Li X, etc. Earth-abundant metal-based electrocatalysts promoted anodic reaction in hybrid water electrolysis for efficient hydrogen production: Recent progress and perspectives. *Advanced Energy Materials* **2022**, *12* (25): 2201047.
- [43] Wang X-T, Lin X-F, Yu D-S, Metal-containing covalent organic framework: A new type of photo/electrocatalyst. *Rare Metals* **2021**, *41* (4): 1160-1175.
- [44] Wang Y, Li X, Zhang M, etc. Highly active and durable single-atom tungsten-doped NiS_{0.5}Se_{0.5} nanosheet@NiS_{0.5}Se_{0.5} nanorod heterostructures for water splitting. *Advanced Materials* **2022**, *34* (13): 2107053.

- [45] Wu Z, Feng Y, Qin Z, etc. Bimetallic multi-level layered Co-NiOOH/Ni₃S₂@nf nanosheet for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Small* **2022**, 18 (43): 2106904.
- [46] Zeng Y, Zhao M, Huang Z, etc., Surface reconstruction of water splitting electrocatalysts. *Advanced Energy Materials* **2022**, 12 (33): 2201713.
- [47] Adegoke K A, Maxakato N W, Porous metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived electrocatalytic materials for energy conversion. *Materials Today Energy* **2021**, 21: 100816.
- [48] Huang W, Zhang M, Cheng W, etc. In situ synthesis of clustered bimetallic metal-organic frameworks on Bi-pyrene terminated molecular wire modified graphene for supercapacitors. *Journal of Energy Storage* **2022**, 55: 105691.
- [49] Keypour H, Kouhdareh J, Alavinia S, etc. Post-synthetic modification of dual-porous UMCM-1-NH₂ with palladacycle complex as an effective heterogeneous catalyst in suzuki and heck coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* **2023**, 989: 122646.
- [50] Li D, Xu H-Q, Jiao L, etc. Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities. *EnergyChem* **2019**, 1 (1): 100005.
- [51] Ling J-L, Wu C-D, Transformation of metal-organic frameworks with retained networks. *Chemical Communications* **2022**, 58 (62): 8602-8613.
- [52] Yang W, Shi X, Li Y, etc. Manganese-doped cobalt zeolitic imidazolate framework with highly enhanced performance for supercapacitor. *Journal of Energy Storage* **2019**, 26: 101018.
- [53] Zhao W, Zheng Y, Cui L, etc. MOF derived Ni-Co-S nanosheets on electrochemically activated carbon cloth via an etching/ion exchange method for wearable hybrid supercapacitors. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 371: 461-469.
- [54] Hou J, Sutrisna P D, Zhang Y, etc. Formation of ultrathin, continuous metal-organic framework membranes on flexible polymer substrates. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55 (12): 3947-3951.
- [55] Hou J, Zhang H, Simon G P, etc. Polycrystalline advanced microporous framework membranes for efficient separation of small molecules and ions. *Advanced Materials* **2019**, 32 (18): 1902009.

- [56] Liu W, Niu X, Feng J, etc. Tunable heterogeneous FeCo alloy-Mo_{0.82}N bifunctional electrocatalysts for temperature-adapted Zn–air batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023**, 15 (12): 15344-15352.
- [57] Wu F, Du F, Ruan P, etc. Regulating zinc deposition behaviors by using a functional PANI modification layer on a separator for high performance aqueous zinc-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, 11 (21): 11254-11263.
- [58] Cao X-M, Sun Z-J, Han Z-B, Hexagonal petal-like cobalt oxide nanowire arrays encapsulated by MOF-derived Co/n-codoped carbon for boosting electrochemical capacitor behaviour. *Materials Chemistry Frontiers* **2021**, 5 (18): 6969-6977.
- [59] Song W-w, Wang B, Cao X-m, etc. ZIF-67-derived NiCo₂O₄@Co₂p/Ni₂p honeycomb nanosheets on carbon cloth for high-performance asymmetric supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2021**, 8 (23): 5100-5112.
- [60] Song W-W, Wang B, Li C-N, etc. 3D hierarchical core-shell spiny globe shaped Co₂p@Ni₂p/NiCo₂O₄@CoO for asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, 10 (7): 3710-3721.
- [61] Wang B, Liu S, Liu L, etc. MOF/PEDOT/HPMo-based polycomponent hierarchical hollow micro-vesicles for high performance flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, 9 (5): 2948-2958.
- [62] Zhang F, Zhang J, Song J, etc. Anchoring Ni-MOF nanosheet on carbon cloth by zeolite imidazole framework derived ribbonlike Co₃O₄ as integrated composite cathodes for advanced hybrid supercapacitors. *Ceramics International* **2021**, 47 (10): 14001-14008.
- [63] Zhang Y, Liu S, Zhao Z-S, etc. Recent progress in lanthanide metal–organic frameworks and their derivatives in catalytic applications. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2021**, 8 (3): 590-619.
- [64] Zhao K, Wang Z, Sun X, etc. Metal-organic framework derived nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets cleverly constructed on interconnected nanoporous carbon for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage* **2023**, 60: 106559.
- [65] Zhong Y, Peng Z, Peng Y, etc. Construction of Fe-doped ZIF-8/DOX nanocomposites for ferroptosis strategy in the treatment of breast cancer. *Journal of Materials Chemistry B* **2023**, 11 (27): 6335-6345.

- [66] Zhuang Z, Zhang F, Gandla D, etc. Metal-organic framework-derived ZnO, N dually doped nanocages as an efficient host for stable Li metal anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023**, 15 (32): 38530-38539.
- [67] Gao G, Wei D, Li L, etc. Accordion-like Co-MOF derived heterostructured Co/CoP@pnc as highly efficient electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, 51: 1333-1342.
- [68] Hayat A, Sohail M, Anwar U, etc. Enhanced photocatalytic overall water splitting from an assembly of donor- π -acceptor conjugated polymeric carbon nitride. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, 624: 411-422.
- [69] Jiao L, Seow J Y R, Skinner W S, etc. Metal-organic frameworks: Structures and functional applications. *Materials Today* **2019**, 27: 43-68.
- [70] Jin J-C, Wang J, Guo J, etc. A 3D rare cubane-like tetramer Cu(ii)-based MOF with 4-fold dia topology as an efficient photocatalyst for dye degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2023**, 656: 130475.
- [71] Jin S, How to effectively utilize MOFs for electrocatalysis. *ACS Energy Letters* **2019**, 4 (6): 1443-1445.
- [72] Liu H, Wang H, Song Q, etc. Assembling metal organic layer composites for high - performance electrocatalytic CO₂ reduction to formate. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, 61 (9): 2117058.
- [73] Liu X, Zhang L, Wang J, Design strategies for MOF-derived porous functional materials: Preserving surfaces and nurturing pores. *Journal of Materiomics* **2021**, 7 (3): 440-459.
- [74] Peng X, Chen L, Li Y. Ordered macroporous MOF-based materials for catalysis. *Molecular Catalysis* **2022**, 529: 112568.
- [75] Qiao Y, Liu Q, Lu S, etc. High-performance non-enzymatic glucose detection: Using a conductive Ni-MOF as an electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry B* **2020**, 8 (25): 5411-5415.
- [76] Rao C, Zhou L, Pan Y, etc. The extra-large calixarene-based MOFs-derived hierarchical composites for photocatalysis of dye: Facile syntheses and contribution of carbon species. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, 897: 163178.
- [77] Shen J, Li Q, Cai Z, etc. Metal-organic framework-based self-supporting nanoparticle arrays for catalytic water splitting. *ACS Applied Nano Materials* **2023**, 6 (3): 1965-1974.

- [78] Sohail M, Xue H, Jiao Q, etc. Synthesis of well-dispersed TiO₂/CNTs@CoFe₂O₄ nanocomposites and their photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin* **2018**, *101*: 83-89.
- [79] Sohail M, Xue H, Jiao Q, etc. Synthesis of well-dispersed TiO₂ @reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin* **2017**, *90*: 125-130.
- [80] Tang X, Li N, Pang H, Metal–organic frameworks-derived metal phosphides for electrochemistry application. *Green Energy & Environment* **2022**, *7* (4): 636-661.
- [81] Wen J, Li Y, Gao J. Two-dimensional metal-organic frameworks and derivatives for electrocatalysis. *Chemical Research in Chinese Universities* **2020**, *36* (4): 662-679.
- [82] Xia P, Wang C, He Q, etc. MOF-derived single-atom catalysts: The next frontier in advanced oxidation for water treatment. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *452*: 139446.
- [83] Zhang Q, Yan S, Yan X, etc. Recent advances in metal-organic frameworks: Synthesis, application and toxicity. *Science of The Total Environment* **2023**, *902*: 165944.
- [84] Zhao J, Dang Z, Muddassir M, etc. A new Cd(ii)-based coordination polymer for efficient photocatalytic removal of organic dyes. *Molecules* **2023**, *28* (19): 6848.
- [85] Chen T, Zhang A, Cheng Y, etc. A molecularly imprinted nanoreactor with spatially confined effect fabricated with nano-caged cascaded enzymatic system for specific detection of monosaccharides. *Biosensors and Bioelectronics* **2021**, *188*: 113355.
- [86] Jin J-K, Wu K, Liu X-Y, etc. Building a pyrazole-benzothiadiazole-pyrazole photosensitizer into metal–organic frameworks for photocatalytic aerobic oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143* (50): 21340-21349.
- [87] Li Q, Wu Z-Q, Li D, etc. A Tb³⁺-anchored Zr(iv)-bipyridine MOF to promote photo-induced electron transfer and simultaneously enhance photoluminescence ability and photocatalytic reduction efficiency towards Cr₂O₇²⁻. *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, *11* (6): 2957-2968.
- [88] Luconi L, Mercuri G, Islamoglu T, etc. Benzothiazolium-functionalized NU-1000: A versatile material for carbon dioxide adsorption and cyanide luminescence sensing. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8* (22): 7492-7500.
- [89] Zeng H, Xie M, Wang T, etc. Orthogonal-array dynamic molecular sieving of propylene/propane mixtures. *Nature* **2021**, *595* (7868): 542-548.

- [90] Aashi, Srinivasan A, Krishankant, etc. Rapid synthesis of CuZn-MOF via controlled electrodeposition: Manifest enhanced overall electrocatalytic water splitting. *Sustainable Energy & Fuels* **2023**, 7 (15): 3692-3700.
- [91] Ahmad F, Rafiq K, Najam T, etc. Metal-organic frameworks for electrocatalytic water-splitting: Beyond the pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, 48 (90): 35075-35111.
- [92] Maryum A, Erum P. Effect of synthesis route on electrocatalytic water-splitting activity of MoS₂/UIO-66 hybrid. *Molecular Catalysis* **2022**, 519: 112136-112136.
- [93] Maryum A, Erum P, Osama R. Enhancing the overall electrocatalytic water-splitting efficiency of Mo₂C nanoparticles by forming hybrids with UIO-66 MOF. *ACS Omega* **2021**, 6 (50): 34219-34228.
- [94] Cao L, Zhang J, Ding L, etc. Metal-organic frameworks derived transition metal phosphides for electrocatalytic water splitting. *Journal of Energy Chemistry* **2022**, 68: 494-520.
- [95] Chen H, Yu Z, Hou Y, etc. Double MOF gradually activated S bond induced S defect rich miln-based Co(z)-NiMoS for efficient electrocatalytic overall water splitting. *Nanoscale* **2021**, 13 (48): 20670-20682.
- [96] Dipto N I, Bhowmik S, Tahmid I, etc. MOF-derived noble metal-free electrocatalysts for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 4: 77-99.
- [97] Dong W, Zhou H, Mao B, etc. Efficient MOF- derived v-Ni₃S₂ nanosheet arrays for electrocatalytic overall water splitting in alkali. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46 (18): 10773-10782.
- [98] Gu T, Sa R, Zhang L, etc. Engineering interfacial coupling between Mo₂C nanosheets and Co@NC polyhedron for boosting electrocatalytic water splitting and zinc-air batteries. *Applied Catalysis B: Environment and Energy* **2021**, 296: 120360-120360.
- [99] Guo W, Zhang Q, Wang X H, etc. MOF-derived v-coxp@nc nanoarchitectures for highly enhanced electrocatalytic water splitting through electronical tuning. *Electrochimica Acta* **2020**, 357: 136850-136850.
- [100] Jothi M, Gnanasekar P, Energy K, etc. Nico-metal organic frameworks for highly stable electrocatalytic water splitting under alkaline and neutral ph ranges. *Energy & Fuels* **2022**, 36 (22): 13713-13721.

- [101] Li Z, Guo Y, Li K, etc. Shape control of bimetallic MOF/graphene composites for efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2023**, 930: 117144-117144.
- [102] Liu Y, Yang X, Guo R, etc. Engineering MOF-based nanocatalysts for boosting electrocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47 (92): 39001-39017.
- [103] Yu Z Y, Duan Y, Feng X Y, etc. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: Past, recent progress, and future prospects. *Advanced Materials* **2021**, 33 (31): 2007100.
- [104] Feng C, Faheem M, Fu J, etc. Fe-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction: Progress and perspectives. *ACS Catalysis* **2020**, 10 (7): 4019-4047.
- [105] Li L, Wang P, Shao Q, etc. Metallic nanostructures with low dimensionality for electrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews* **2020**, 49 (10): 3072-3106.
- [106] Liu Y, Zhang Z, Zhang L, etc. Manipulating the d-band centers of transition metal phosphides through dual metal doping towards robust overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, 10 (41): 22125-22134.
- [107] Qin X, Kim D, Piao Y. Metal-organic frameworks-derived novel nanostructured electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Carbon Energy* **2020**, 3 (1): 66-100.
- [108] Sun H, Yan Z, Liu F, etc. Self-supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution. *Advanced Materials* **2019**, 32 (3): 1806326.
- [109] Xiao L, Wang Z, Guan J, 2D MOFs and their derivatives for electrocatalytic applications: Recent advances and new challenges. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, 472: 214777.
- [110] Moysiadou A, Lee S, Hsu C, etc. Mechanism of oxygen evolution catalyzed by Cobalt oxyhydroxide: Cobalt superoxide species as a key intermediate and dioxygen release as a rate-determining step. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, 142 (27): 11901-11914.
- [111] Li X, Cheng Z, Wang X, Understanding the mechanism of the oxygen evolution reaction with consideration of spin. *Electrochemical Energy Reviews* **2020**, 4 (1): 136-145.
- [112] Ray A, Sultana S, Paramanik L, etc. Recent advances in phase, size, and morphology-oriented nanostructured nickel phosphide for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, 8 (37): 19196-19245.

- [113] Shan J, Zheng Y, Shi B, etc. Regulating electrocatalysts via surface and interface engineering for acidic water electrooxidation. *ACS Energy Letters* **2019**, 4 (11): 2719-2730.
- [114] Tian Y, Liu X, Xu L, etc. Engineering crystallinity and oxygen vacancies of Co(ii) oxide nanosheets for high performance and robust rechargeable Zn–air batteries. *Advanced Functional Materials* **2021**, 31 (20): 2101239.
- [115] Fan R-Y, Xie J-Y, Yu N, etc. Interface design and composition regulation of cobalt-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47 (19): 10547-10572.
- [116] Song F, Bai L, Moysiadou A, etc. Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: An application-inspired renaissance. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140 (25): 7748-7759.
- [117] 段玉. 镍基纳米材料的可控制备及其电催化性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020, 1-10.
- [118] 李纪红. 多层结构碱性析氧电极的设计与催化性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2021, 1-12.
- [119] Grimaud A, Hong W T, Shao-Horn Y, etc. Anionic redox processes for electrochemical devices. *Nature Materials* **2016**, 15 (2): 121-126.
- [120] Chen Y, Rui K, Zhu J, etc. Recent progress on nickel-based oxide/(oxy)hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Chemistry – A European Journal* **2018**, 25 (3): 703-713.
- [121] Yan Y, Xia B Y, Zhao B, etc. A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, 4 (45): 17587-17603.
- [122] Shi Y, Zhang B, Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. *Chemical Society Reviews* **2016**, 45 (6): 1529-1541.
- [123] Cai Z, Bu X, Wang P, etc., Recent advances in layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (10): 5069-5089.
- [124] Gebreslase G A, Martínez-Huerta M V, Lázaro M J, Recent progress on bimetallic nico and cofe based electrocatalysts for alkaline oxygen evolution reaction: A review. *Journal of Energy Chemistry* **2022**, 67: 101-137.

- [125] Li C-C, Gao M-Y, Sun X-J, etc. Rational combination of covalent-organic framework and nano TiO₂ by covalent bonds to realize dramatically enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 266: 118586.
- [126] Liang J, Ge Y, He Z, etc. Wet-chemical synthesis and applications of amorphous metal-containing nanomaterials. *Nano Research* **2021**, 16 (4): 4289-4309.
- [127] Ge M, Wang Y, Carraro F, etc. High - throughput electron diffraction reveals a hidden novel metal-organic framework for electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60 (20): 11391-11397.
- [128] Alenad A M, Taha T A, Amin M A, etc. Selectivity, stability and reproducibility effect of uric acid integrated carbon nitride for photocatalytic application. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2022**, 423: 113591.
- [129] Fu J, Wang S, Wang Z, etc. Graphitic carbon nitride based single-atom photocatalysts. *Frontiers of Physics* **2020**, 15 (3): 33201.
- [130] Foo C, Li Y, Lebedev K, etc. Characterisation of oxygen defects and nitrogen impurities in TiO₂ photocatalysts using variable-temperature X-ray powder diffraction. *Nature Communications* **2021**, 12 (1): 661.
- [131] Wang Q, Yu J, Yuan K, etc. Disassembly and spreading of magnetic nanoparticle clusters on uneven surfaces. *Applied Materials Today* **2020**, 18: 100489.
- [132] Lin Y, Chen G, Wan H, etc. 2D free-standing nitrogen-doped Ni-Ni₃S₂@carbon nanoplates derived from metal–organic frameworks for enhanced oxygen evolution reaction. *Small* **2019**, 15 (18): 1900348.
- [133] Kang B K, Im S Y, Lee J, etc. In-situ formation of MOF derived mesoporous Co₃N/amorphous N-doped carbon nanocubes as an efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Nano Research* **2019**, 12 (7): 1605-1611.
- [134] Chen B, Kim D, Zhang Z, etc. MOF-derived NiCoZnP nanoclusters anchored on hierarchical N-doped carbon nanosheets array as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Chemical Engineering Journal* **2021**, 422: 130533.
- [135] Cai J, Xu Z, Tang X, etc. Pairing bimetallic metal-organic framework and phosphate derivative for alkaline overall water splitting. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, 947: 169498.
- [136] Li Q, Li X, Zhang K, etc. Rod-like CoMoO₄ grows on lamellar Fe-MOF to assemble the composite electrocatalyst for efficient oxygen evolution reaction. *Inorganic Chemistry Communications* **2023**, 153: 110835.

- [137] Xu J, Yu L, Dong B, etc. Ruthenium-nickel oxide derived from Ru-coupled Ni metal – organic framework for effective oxygen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science* **2024**, 654: 1080-1088.
- [138] Chhetri K, Muthurasu A, Dahal B, etc. Engineering the abundant heterointerfaces of integrated bimetallic sulfide-coupled 2D MOF-derived mesoporous CoS₂ nanoarray hybrids for electrocatalytic water splitting. *Materials Today Nano* **2022**, 17: 100146-100146.
- [139] Yu S, Liu D, Wang C, etc. Nanosheet-assembled transition metal sulfides nanoflowers derived from CoMo-MOF for efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science* **2024**, 653: 1464-1477.
- [140] Li Y-W, Zhang W-J, Li J, etc. Fe-MOF-derived efficient ORR/OER bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, 12 (40): 44710-44719.
- [141] Hu Q, Wang Z, Huang X, etc. Integrating well-controlled core-shell structures into “superaerophobic” electrodes for water oxidation at large current densities. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, 286: 119920.
- [142] Wang Y, He F, Ren Y, etc. Straightforward preparation of nickel selenide nanosheets supported on nickel foam as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47 (61): 25631-25637.
- [143] Wu L, Yu L, McElhenny B, etc. Rational design of core-shell-structured Cop_x@FeOOH for efficient seawater electrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, 294: 120256.
- [144] Zhang M, Ma X, Zhong H, etc. Morphology reconstruction and electronic optimization: Nickel-iron selenide nanospheres with Mo-doping as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, 935: 168135.
- [145] Zhang X, Jin M, Lian Q, etc. Ion modification of transition cobalt oxide by soaking strategy for enhanced water splitting. *Chemical Engineering Journal* **2021**, 423: 130218.
- [146] Xing D, Wang Y, Zhou P, etc. Co₃(hexaiminotriphenylene)₂: A conductive two-dimensional π -d conjugated metal–organic framework for highly efficient oxygen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 278: 119295.

- [147] Clough A J, Skelton J M, Downes C A, etc. Metallic conductivity in a two-dimensional cobalt dithiolene metal–organic framework. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (31): 10863-10867.
- [148] Lian Y, Yang W, Zhang C, etc. 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. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *59* (1): 286-294.
- [149] Liu J, Gao W, Zhang X, etc. Rational construction of rich coordination-unsaturated Zr-BTB electrocatalyst towards advanced lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *471*: 144238.

攻读学位期间发表的论文情况

- [1] 郭苏, 徐志伟, 黄梦茹, 等. Co-BTB-S 纳米片的合成及其电化学储能性质研究[J]. 安徽工程大学学报, 2025, 40(已接收).
- [2] 郭苏, 郭增琦, 刘倩*. 一种自下而上二维纳米片 Co-HAB 的合成及其电化学储能性质研究[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.
- [2] Qian Liu*, Zengqi Guo, Cong Wang, **Su Guo**, Zhiwei Xu, Chenguang Hu, Yujing Liu, Yalei Wang, Jun He, Wai-Yeung Wong*. A Cobalt-Based Metal-Organic Framework Nanosheet as the Electrode for High-Performance Asymmetric Supercapacitor[J]. Advanced Science, **2023**, 10(18): 2207545. DOI: 10.1002/advs.202207545.

致谢

时光荏苒，岁月如梭，转眼间，我的研究生生涯即将画上句号。回首这段时光，我深感自己收获了太多，也成长了太多。在此，我想向所有给予我帮助和支持的人表示衷心的感谢。

首先，我要感谢我的导师，刘倩老师。您的严谨治学、勤奋工作的精神深深影响了我。您不仅是我学术上的引路人，更是我人生中的良师益友。您的教诲如春风化雨，滋润着我的心田，让我在学术道路上不断前行。在此，我衷心祝愿您身体健康，工作顺利。

其次，我要感谢我的家人。是我父母的无私奉献和默默支持，让我能够安心地追求学术梦想。我爸妈的爱是我前进的动力，也是我面对困难时的坚强后盾。感谢你们一直以来的陪伴和付出，我会继续努力，不辜负你们的期望。

感谢我的妹妹，她和我一样也在芜湖上大学，虽然不在同一个学校，但是偶尔出来吃饭，也让我感受到了家人团聚的快乐。

同时，我也要感谢我的同学和朋友们。我们一起度过了许多难忘的时光，也一起经历了许多挑战和困难。你们的陪伴让我感受到了友谊的温暖和力量。我们共同学习、共同进步，一起为梦想而努力。感谢你们在我人生中的陪伴和支持，其中尤其要感谢我的师兄郭增琦，和我的师弟徐志伟，两位是我研究生中非常重要的同门，一位带我做实验，一位帮我做了不少实验。

此外，我还要感谢我的女朋友王清晴，我很开心，也很幸运，能在研究生期间和她相遇相知，并走到一起。同时，我也要感谢各位老师们的悉心指导和帮助，让我在学术道路上少走了许多弯路。

最后，我要感谢所有给予我帮助和支持的人。是你们的支持和鼓励让我能够走到今天。我将永远铭记这段时光，也将不断努力、不断前行，为实现自己的梦想而努力奋斗。

再次感谢所有给予我帮助和支持的人！