

一种基于MOF衍生的电催化材料的制备及其性能研究设计

赵文武, 王敏敏*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年5月15日; 录用日期: 2024年8月5日; 发布日期: 2024年8月15日

摘要

氢气作为一种绿色可再生能源, 可以缓解能源紧张的问题。电化学水分解作为可再生能源系统发展的关键途径, 备受关注。我们非常希望为这些工艺制造高效的电催化剂, 以减少其过电位并促进实际应用。近年来, 具有超高表面积、可调纳米结构和优异孔隙率的金属有机框架(MOF)已成为开发电解水的一种有前途的高效活性催化剂。本文介绍了以泡沫镍(NF)为基底, 高温磷化制备附着在泡沫镍(NF)上的MOF衍生电催化材料。用SEM、XRD等的表征方法循环分析最终材料的形貌及结构, 确定了其析出氢气和氧气过程中的真正活性成分为CoFeNiZnP-MOF。通过电化学等的测试方法, 得出经磷化过的材料在1M KOH溶液中表现出优良的析氢和析氧反应电催化性能, 具有低过电位、高催化活性面积、电化学耐久性等优点。在此, 本文对MOFs的合成原理和电催化设计提供了新的见解, 以实际利用水分解, 从而进一步促进其未来在广泛应用中的繁荣发展。

关键词

MOFs, 析氢反应, 析氧反应, 电化学, 活性成分

Preparation and Performance Design of an MOF-Derived Electrocatalytic Material

Wenwu Zhao, Minmin Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: May 15th, 2024; accepted: Aug. 5th, 2024; published: Aug. 15th, 2024

Abstract

As a kind of green renewable energy, hydrogen can alleviate the problem of energy shortage. As a
*通讯作者。

key approach to the development of renewable energy systems, electrochemical water decomposition has attracted much attention. We are keen to manufacture efficient electrocatalysts for these processes to reduce their overpotential and facilitate practical applications. In recent years, metal-organic frameworks (MOF) with ultra-high surface area, adjustable nanostructure and excellent porosity have become a promising and highly active catalyst for the development of water electrolysis. In this paper, MOF-derived electrocatalytic materials attached to nickel foam (NF) were prepared by phosphating at high temperature. The morphology and structure of the final material were analyzed by SEM, XRD and other characterization methods, and the real active component in the process of hydrogen and oxygen precipitation was determined to be CoFeNiZnP-MOF. Through electrochemical testing methods, it is concluded that the phosphating material shows excellent electrocatalytic performance of hydrogen evolution and oxygen evolution reaction in 1M KOH solution, and has the advantages of low overpotential, high catalytic active area and electrochemical durability. Here, this paper provides new insights into the synthesis principles and electrocatalytic design of MOFs to actually utilize water decomposition, thereby further promoting its future prosperity in a wide range of applications.

Keywords

MOFs, Hydrogen Evolution Reaction, Oxygen Evolution Reaction, Electrochemistry, Active Ingredients

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电催化将清洁电能转化为易于储存的化学能, 降低了电催化反应的活化能, 是实现能源可持续发展和绿色高效合成化学品的理想途径之一[1] [2]。因此, 科学家们开发并利用了许多电化学催化剂。与其他的电化学催化剂相比, 贵金属基电催化剂有最高的水分解活性, 如广泛用于析氢反应(HER)的 Pt/C 催化剂和析氧反应(OER)的 RuO₂ 催化剂[3], 但它们的资源稀缺和成本高昂严重限制了大规模的工业化生产, 不具备商业可行性。正是因为这些局限性, 才使得其他具有类似高催化活性、低成本效益的非贵金属基电催化剂(如氮化物、磷化物、硫化物等的) [4]得到深入的研究和开发。

在众多电催化材料中, 金属有机框架(MOFs)相较于传统的多孔材料(如沸石、活性炭等), 具有高结晶度、大比表面积、结构规律性和孔隙结构可调等独特优势[5]。MOFs 坚固的孔结构和高表面积可作为电催化反应(如析氧反应(OER)和析氢反应(HER)连接体, 促进电子转移, 促进相关的催化反应[6]。因而, 开展基于 MOFs 衍生的非贵金属基电催化材料[7]的制备和性能研究具有重要的理论意义和实际的应用价值。

金属有机框架(MOFs)是由金属离子/团簇(无机)和有机桥接配体在三维(3D)空间中配位构建的一类新型多孔晶体材料[8], 一般来说, 有机和无机组分可以通过非共价相互作用或共价键在杂化系统中连接在一起, 这种杂化材料[9]通常结合了有机(如柔韧性、磁导率、多样性)和无机(如导电性、传质性、大表面积)材料的优点, 从而增强了它们的导电性、稳定性, 活性位点的数量和类型也有可能增多。纯 MOFs 的电催化性有较差的导电性和稳定性, 额外的原子(如 S, P, Se 等)可以通过高温煅烧引入, 以改善材料的活性中心[10]。例如, 徐[11]等人提出的 Co₃O₄-carbon@Fe₂-yCo₃O₃ 异质结构空心多面体是一种通过热处

理和液相长制备的电催化剂, 具有大的比表面积和表面缺陷, 可以提高电催化活性和电导率。Reddy [12] 等报道了以 MOF 为前体的空心球形 NiO 对 OER 具有很高的电催化活性和稳定性。Qu 等人[13]以在泡沫镍(NF)上定向生长的 Ni-MOF 为前驱体, 制备的 Ni₂P/C 纳米片在碱性溶液中可以表现出优异的析氢催化活性。对于析氢反应, 其起始超电势仅为 29 mV, 且仅需 10 mA cm⁻² 的电流密度就可以驱动 97 mV 的低过电势。同时, 对所得材料进行电化学稳定性测试, 经过 12 小时仍然可以保持良好的形态和催化活性。

在这里, 我们通过共沉淀和高温磷化得到负载在泡沫镍(NF)上的 CoFeNiZnP-MOF 催化剂。结果表明, 所制备的材料在 1M KOH 溶液中, 在电流密度为 50 mA cm⁻² 时, OER 过电位为 297 mV, HER 为 267 mV, 同时, 我们进一步检测了材料的稳定性, 在 -1.35 和 0.6 V 的恒定电压下, 材料分别在 14 h 和 40 h 内电流没有明显衰减, 表明材料优良的电化学耐久性。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

氢氧化钾(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 硫酸锌(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司), 氯化铁(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司), 氯化镍(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司), 硝酸钴(分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司), 2-甲基咪唑(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司), 次亚磷酸钠(分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司)。

2.2. CoFeNiZnP-MOF 催化剂的制备

剪裁尺寸约为 2 cm 长 * 1 cm 宽的泡沫镍, 先用 3M HCl 溶液浸泡 20 分钟, 然后再分别用丙酮、乙醇、异丙醇和超纯水交替冲洗 10 分钟以除去表面氧化层和有机残留物, 120°C 的烘箱中干燥 6 h。将含有 20 mmol 2-甲基咪唑的 10 ml 去离子水烧杯缓慢倒入 20 ml 溶有 1 mmol 氯化镍、1 mmol 硫酸锌、2 mmol 硝酸钴、1 mmol 氯化铁的烧杯中, 加入处理后的泡沫镍, 使其浸没在溶液中, 静置 15 小时后取出泡沫镍, 反应用去离子水洗涤干净, 在 60°C 下真空干燥 12 小时。

称取 2 g 次亚磷酸钠放置于管式炉上游, 将干燥好后的泡沫镍放置于下游, 在氮气吹扫下煅烧, 保持 2 °C/min 的升温速率升至 300°C, 保持 2 h 以去除泡沫镍, 即得到材料 CoFeNiZnP-MOF。

2.3. 结构与形貌表征

用 X 射线粉末衍射(PXRD, BRUKER AXS D8 Advance, Cu K α)在 2 θ 范围内(5°~90°)进行扫描, 扫描速度为 5 °/min。在场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS Gemini SEM 300)。

2.4. 电化学表征

所有电化学测试均采用三电极系统并由电化学工作站在室温下进行。以 Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液)为参比电极, 碳棒为对电极, 所制备的电催化材料电极为工作电极, 以 1 M KOH 溶液为电解质。先通过循环伏安法(CV, 扫描速率为 5 mV s⁻¹)激活不同催化剂来达到稳定状态, 然后采用线性扫描伏安法(LSV, 扫描速率为 5 mV s⁻¹)测试催化剂的电催化性能, 并且进行 80% 的 IR 补偿。利用公式 $E_{vs.RHE} = E_{vs.Ag/AgCl} + 0.197 V + 0.059 \times pH$ 将以 Ag/AgCl 电极为基准的电势(vs.Ag/AgCl)转化为以可逆氢电极为基准的电势(vs. RHE)。

塔菲尔斜率是动力学测量的一个参数, 它描述了过电位与电流密度的以 10 为底的对数之间的关系。通常, 电流密度的对数与催化剂的过电位呈线性相关。具体的 Tafel 方程为: $\eta = a + b * \log |j|$, 其中 η 为过电位, j 为电流密度, b 为 Tafel 斜率。塔菲尔斜率[14] [15]的大小可以反映催化反应过程的催化机理和

反应动力学。交换电流密度(j_0)是催化剂过电位为零时的电流密度, 它反映了电极材料在平衡电位下的固有催化能力。一般来说, 高性能电催化剂具有低的塔菲尔斜率(b)和高的交换电流密度(j)。

样品的电双层电容(C_{dl})是根据在 Faradaic 地区以扫描速率为 10 mV s^{-1} ~ 60 mV s^{-1} , 电压范围为 0.1 至 0.2 V (vs. Ag/AgCl)时测得的 CV 曲线计算出来的。根据等式 $\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$ ($C_s = 0.040 \text{ mF cm}^{-2}$), 通过(C_{dl})来估算 ECSA。ECSA 越大, 电化学活性中心越多, 电催化活性越强[14], 据此可以了解材料的电催化性能。

在电化学交流阻抗(EIS)测试中, 频率范围为 0.01~100 Hz, 幅值为 5 mV, 比较不同材料的阻抗。

在 1 M KOH 溶液中测试电位随时间的变化曲线[16]和 1000 圈 CV 前后的 LSV 曲线来评价催化剂的稳定性。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的物理表征

如图 1, PXRD 图看出 CoFeNiZn-MOF 和 CoFeNiZnP-MOF 均没有明显的衍射峰, 表明所制备的催化材料结晶度差或为非晶态。

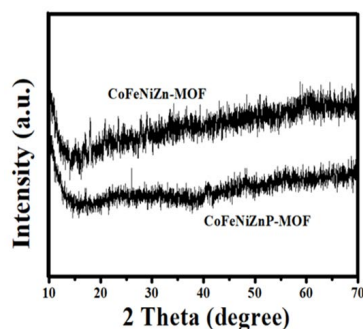


Figure 1. XRD pattern of CoFeNiZn-MOF 和 CoFeNiZnP-MOF

图 1. CoFeNiZn-MOF 和 CoFeNiZnP-MOF 的 XRD 图

用如图 2(a)~(b)显示制备的前驱体 CoFeNiZn-MOF 形貌。图中展示的晶莹饱满的纳米块, 呈规整的几何形状聚集在一起。成功生长在泡沫镍(NF)上的前驱体 CoFeNiZn-MOF, 为材料的电化性能测试奠定了良好的基础。图 2(c)~(d)显示的合成 CoFeNiZnP-MOF 催化剂的形貌。该形貌有更大的比表面积, 即有更大的催化活性表面积, 可以提高材料的电催化活性。

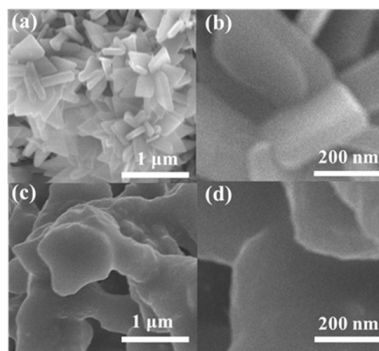


Figure 2. (a)~(b) SEM diagram of CoFeNiZn-MOF (c)~(d) SEM diagram of CoFeNiZnP-MOF

图 2. (a)~(b) CoFeNiZn-MOF 的 SEM 图(c)~(d) CoFeNiZnP-MOF 的 SEM 图

3.2. CoFeNiZnP-MOF 催化剂的形貌表征

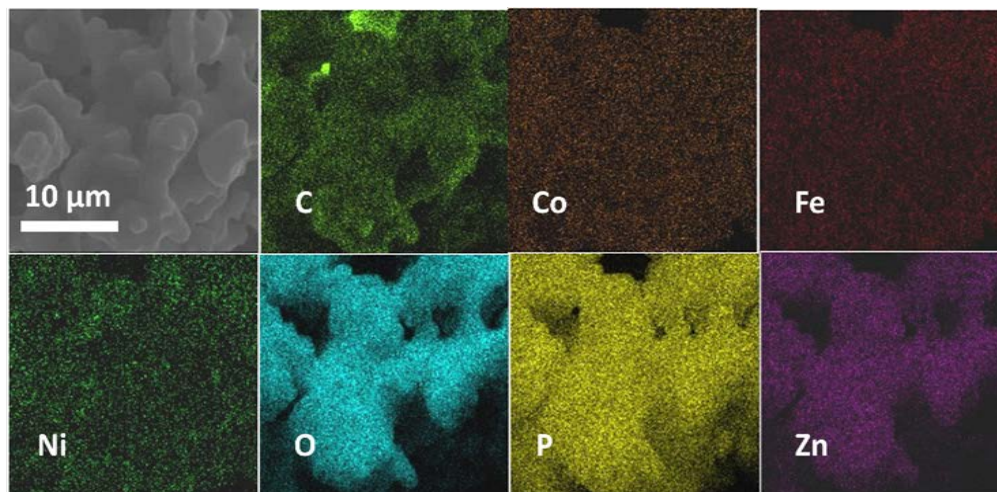


Figure 3. Elemental energy spectra of CoFeNiZnP-MOF

图 3. CoFeNiZnP-MOF 的元素能谱图

我们通过共沉淀和高温磷化得到负载在泡沫镍(NF)上的 CoFeNiZnP-MOF 催化剂。如图 3, EDS 的结果表明, Co、Fe、Ni、Zn、P、O 和 C 元素在所制备的催化剂表面均匀分布。

3.3. HER 催化性能测试

在 1M KOH 溶液中的评估不同材料的析氢性能。如图 4(a)所示, 用于 HER 的 CoFeNiZnP-MOF 催化剂的极化曲线。在电流密度为 100 mA cm^{-2} 时, CoFeNiZnP-MOF 表现出 313 mV 的低过电位, 低于 CoFeNiZn-MOF (371 mV)和 NF(410 mV), 材料性能接近 Pt/C 电极, 且无论电流密度的高低, CoFeNiZnP-MOF 均有最低的过电位(图 4(b))。相应地, 从图 4(c)可以看出 CoFeNiZnP-MOF 的 Tafel 斜率为 19 mV dec^{-1} , 低于 CoFeNiZn-MOF(27 mV dec^{-1})和 NF(39 mV dec^{-1})。较小的过电位和低 Tafel 斜率表明 CoFeNiZnP-MOF 有优良的析氢催化活性和高反应动力学。

根据不同扫描速率下的 CV 曲线计算双电层电容值(C_{dl})。如图 4(d)所示的, CoFeNiZnP-MOF 的 C_{dl} 值和 ECSA 分别为 13.5 mF cm^{-2} 、 337.5 cm^{-2} , 高于 CoFeNiZn-MOF (2.8 mF cm^{-2} , 70 cm^{-2})和 NF (2.6 mF cm^{-2} , 65 cm^{-2}), 表明经磷化所得的电催化材料的催化活性面积显著提高, 有更多的催化活性位点, 既而增强材料的析氢性能, 这与前文图 2 介绍的 CoFeNiZnP-MOF 的 SEM 图形貌特点相一致。为了进一步评价电极动力学, 我们研究了不同催化剂的电化学阻抗谱。电化学阻抗谱(EIS)由两个频率区域组成: 高频的半圆和低频的线性。半圆对应于法拉第电阻, 由电极界面中的界面电荷传输引起。图 4(e)绘制了不同电极材料的奈奎斯特图(EIS), 分析得出 CoFeNiZnP-MOF 电极的电子电阻远小于 CoFeNiZn-MOF 和 NF。这表明掺入 P 元素得到的 CoFeNiZnP-MOF 在电化学过程中, 可以增强电极-电解质界面的电子传递特性, 从而加强电催化过程。

为了进一步探究 CoFeNiZnP-MOF 的商业价值。我们对 CoFeNiZnP-MOF 进行 1000 圈 CV 的循环测试, 如图 4(f)发现 1000 圈 CV 后的 LSV 曲线偏离了 1 圈 CV 后的 LSV 曲线, 在相同的电流密度下, 过电位略微增大, 证明 CoFeNiZnP-MOF 的析氢性能略有下降, 但基本保持完好。此外, 我们还对 CoFeNiZnP-MOF 催化剂进行恒定过电位下的电化学稳定性测试, 在 -1.35 V 电压下, 测试~14 小时电流没有明显损耗(图 4(f)), 进一步验证了良好的性能, 材料长期循环稳定。

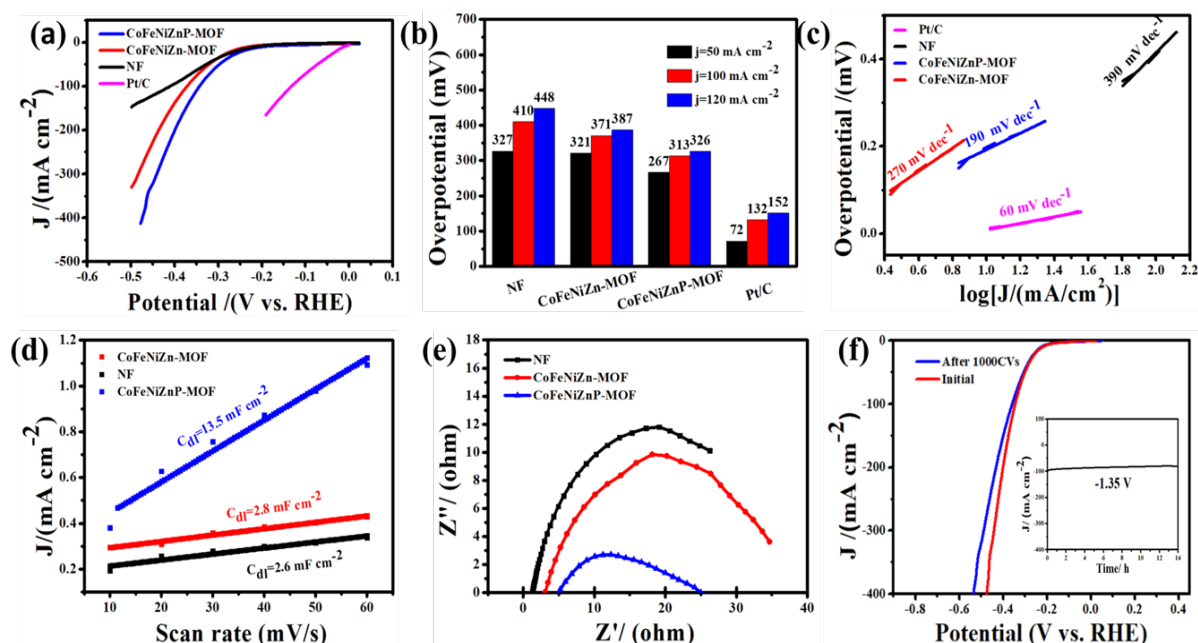


Figure 4. (a) At a scan rate of 5 mV/s and 80% IR compensation, Polarization curves of different electrode materials (b) Comparison of overpotential when the current density is 50, 100 and 120 mA cm⁻², respectively (c) Tafel diagram of the corresponding electrode (d) Calculation of the C_{dl} value diagram based on the CV curve obtained by different scanning rates (to a term of expression) (j_a~j_c) / 2) (e) Nyquist diagram (EIS) of different catalysts at an overpotential of 5 mV/s (f) Illustration from the polarization curve (f) of CoFeNiZnP-MOF catalyst before and after 1000 cycles CV. Under constant overpotential, the current density change curve of ~14 h was continuously tested

图 4. (a) 扫描速率为 5 mV/s 和 80% IR 补偿时, 不同电极材料的极化曲线 (b) 电流密度分别为 50、100 和 120 mA cm⁻² 时的过电位比较 (c) 相应电极的 Tafel 图 (d) 依据不同扫描速率得到的 CV 曲线计算 C_{dl} 值图 (j = (j_a~j_c)/2) (e) 不同催化剂在过电位为 5 mV/s 时的奈奎斯特图 (EIS) (f) CoFeNiZnP-MOF 催化剂 1000 圈 CV 前后的极化曲线 (f) 中的插图, 恒定过电位下, 连续测试 ~14 h 的电流密度变化曲线

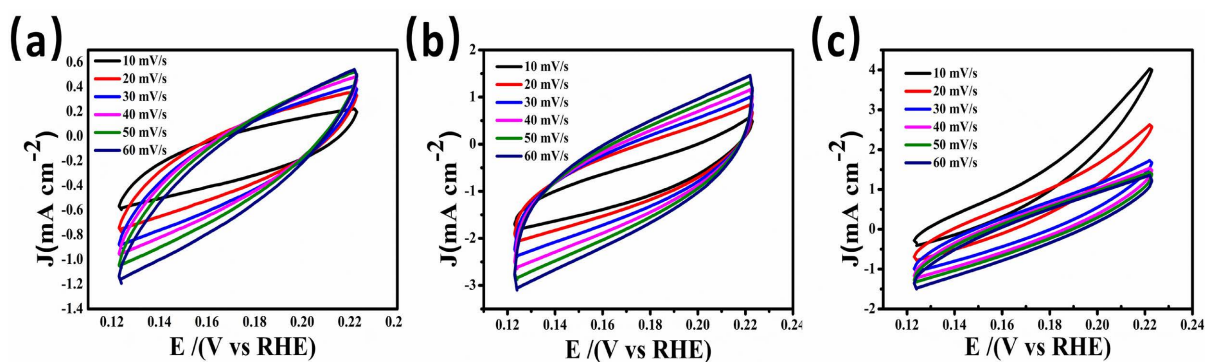


Figure 5. Cyclic voltammetry of (a)~(c) NF, CoFeNiZnP-MOF, CoFeNiZn-MOF electrodes at 10~60 mV s⁻¹, 0.12~0.22 V
图 5. (a)~(c) NF, CoFeNiZnP-MOF, CoFeNiZn-MOF 电极在 10~60 mV s⁻¹, 0.12~0.22 V 下的循环伏安图

3.4. OER 催化性能测试

在电化学工作站中, 我们采用不同的电化学测试方法, 比较不同催化剂在 1 M KOH 溶液的 OER 性能。首先, 以 5 mV s⁻¹ 的扫描速率获得各个材料的 LSV 曲线 (图 6(a))。图 6(b) 取电流密度为 50 mA cm⁻²、100 mA cm⁻²、200 mA cm⁻² 时不同材料的过电位, CoFeNiZnP-MOF 的过电位依次为 297、330、369 mV, 明显优于 CoFeNiZn-MOF (350、376、414 mV) 和 NF (385、411、450 mV)。在电流密度为 100 mA cm⁻²,

CoFeNiZnP-MOF (330 mV)的电催化性能可以和 RuO₂ (309 mV)相媲美。如图 6(c)不同催化剂的 Tafel, CoFeNiZnP-MOF (87 mV dec⁻¹)的斜率小于 CoFeNiZn-MOF (145 mV dec⁻¹)和 NF (182 mV dec⁻¹),接近 RuO₂ (77 mV dec⁻¹), 较低的 Tafel 斜率表明 CoFeNiZnP-MOF 有高效 OER 催化活性。

不同扫描速率下的 CV 曲线计算双电层电容值(C_{dl})可以解释催化剂的活性机理。如图 6(d), CoFeNiZnP-MOF (C_{dl} = 68.1 mF cm⁻², ECSA = 1702.5 cm²)大于 CoFeNiZn-MOF (C_{dl} = 42.1 mF cm⁻², ECSA = 1052.5 cm²)和 NF (C_{dl} = 2.66 mF cm⁻², ECSA = 66.5 cm²), 即 CoFeNiZnP-MOF 有丰富的活性位点, 这有利于增加电极和电解液的接触面积。奈奎斯特图(EIS)也是证明上述结论的重要依据, CoFeNiZnP-MOF 的电荷转移电阻远小于 CoFeNiZn-MOF 和 NF (6(e)), 直观说明 CoFeNiZnP-MOF 有较高的电子转移速率是催化活性高的一个主要因素。图 7(a)~(c)可见所制备的材料在不同扫描速率下的循环伏安图。

稳定性关乎电催化材料的应用前景。我们对催化剂进行 1000 圈 CV 循环测试, 比较 1000 CV 前后的 LSV 曲线, 曲线轻微右移(6(f)). 同时, 测试材料在恒定电位下的电化学耐久性, 如图 6(f)插图所示, 在 0.6 V 下, CoFeNiZnP-MOF 的电流密度呈现一条平稳的曲线, 即电流没有明显的折损, 两次实验均表明 CoFeNiZnP-MOF 有良好 OER 稳定性。NF, CoFeNiZnP-MOF, CoFeNiZn-MOF 电极在 1.12~1.24V, 10 ~60 mV s⁻¹ 扫描速率下的循环伏安图可见图 7(a)~(c)。

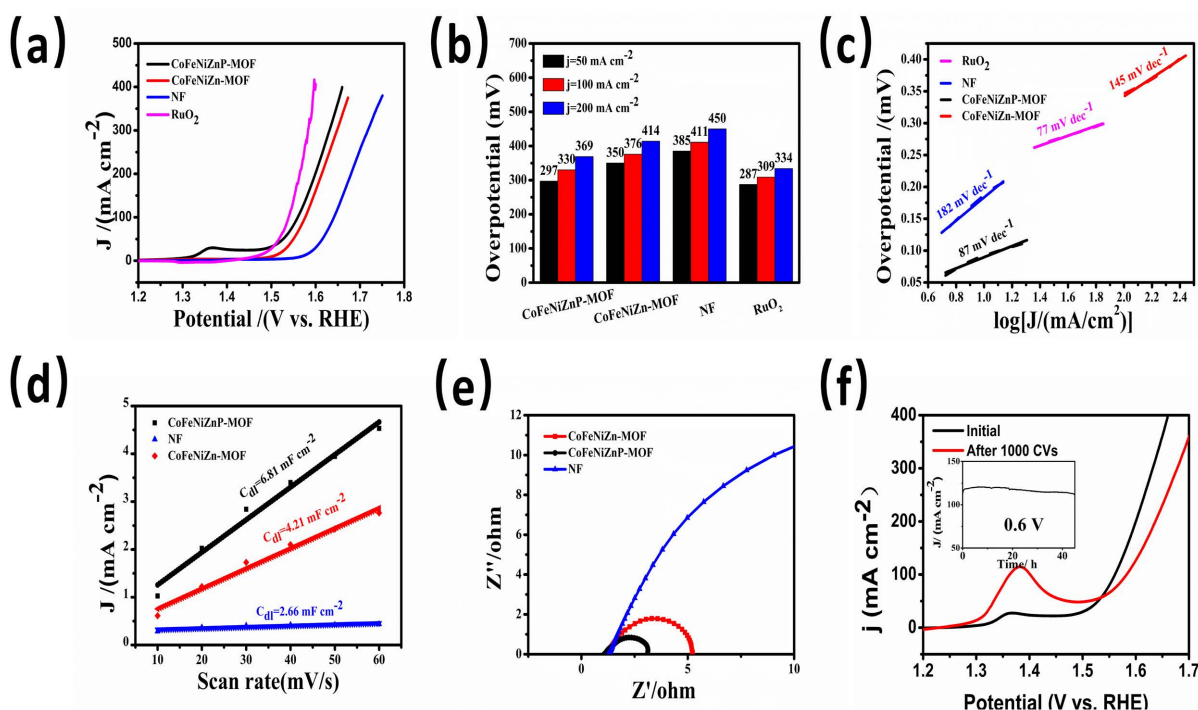


Figure 6. (a) At a scan rate of 5 mV/s and 80% IR compensation, Polarization curves of different electrode materials (b) Comparison of overpotential when the current density is 50, 100 and 200 mA cm⁻², respectively (c) Tafel diagram of the corresponding electrode (d) Calculation of the C_{dl} value diagram based on the CV curve obtained by different scanning rates (to a term of (j_a - j_c)/2) (e) Overpotential of different catalysts is 5 The Nyquist diagram (EIS) at mV/s (f) is illustrated in the polarization curve (f) of CoFeNiZnP-MOF catalyst before and after 1000 cycles of testing. The current density change curve is continuously tested for ~40 h at a voltage of 0.6 V

图 6. (a)扫描速率为 5 mV/s 和 80% IR 补偿时, 不同电极材料的极化曲线(b)电流密度分别为 50、100 和 200 mA cm⁻² 时的过电位比较(c)相应电极的 Tafel 图(d)根据不同扫描速率得到的 CV 曲线计算 C_{dl} 值图(j = (j_a - j_c)/2) (e) 不同催化剂在过电位为 5 mV/s 时的奈奎斯特图(EIS) (f) CoFeNiZnP-MOF 催化剂进行 1000 次循环测试前后的极化曲线(f)中的插图, 0.6 V 电压下, 连续测试~40 h 的电流密度变化曲线

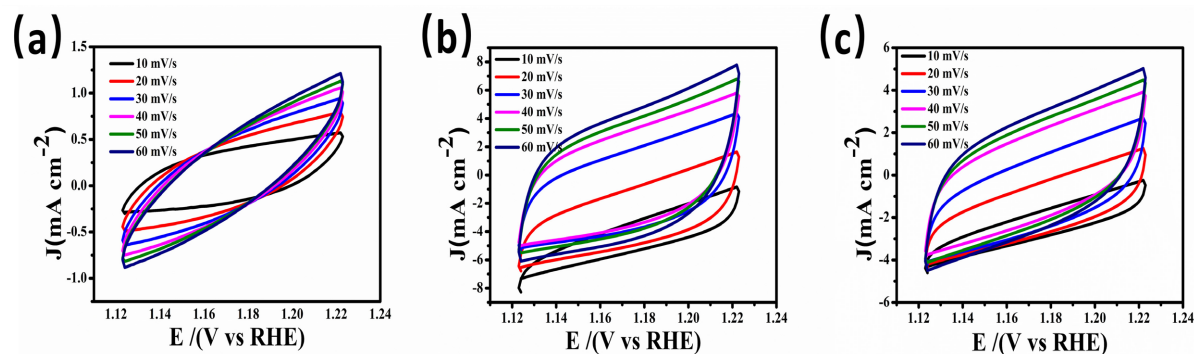


Figure 7. Cyclic voltammetry of (a)~(c) NF, CoFeNiZnP-MOF, CoFeNiZn-MOF electrodes at 1.12~1.22 V, 10~60 mV s^{-1}
图 7. (a)~(c) NF, CoFeNiZnP-MOF, CoFeNiZn-MOF 电极在 1.12~1.22 V, 10~60 mV s^{-1} 下的循环伏安图

4. 结论

本文通过共沉淀和高温磷化得到负载在泡沫镍(NF)上的 CoFeNiZnP-MOF 催化剂。CoFeNiZnP-MOF 表现出优异的 HER 与 OER 性能, 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下时仅需 267 mV, 313 mV, 326mV (HER)和 297 mV, 330 mV, 369 mV (OER)的低过电位。CoFeNiZnP-MOF 电催化材料优异的催化性能可归因于以下原因: 高度多孔的结构促进了反应过程中的气体释放和有更多的活性位点, 从而暴露了更多的活性中心, 提供了更多的电子转移途径, 以提高电催化活性。此外, 良好的导电性有助于更好的电荷和电子转移, 较大的比表面积增加了反应位点的数量, 进一步增强了催化活性。

参考文献

- [1] Jiao, L., Wang, Y., Jiang, H. and Xu, Q. (2017) Metal-Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1703663. <https://doi.org/10.1002/adma.201703663>
- [2] Saha, J., Verma, S., Ball, R., Subramaniam, C. and Murugavel, R. (2019) Compositional Control as the Key for Achieving Highly Efficient OER Electrocatalysis with Cobalt Phosphates Decorated Nanocarbon Florets. *Small*, **16**, Article ID: 1903334. <https://doi.org/10.1002/smll.201903334>
- [3] Zhou, Y., Abazari, R., Chen, J., Tahir, M., Kumar, A., Ikreedeegh, R.R., *et al.* (2022) Bimetallic Metal-Organic Frameworks and MOF-Derived Composites: Recent Progress on Electro- and Photoelectrocatalytic Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **451**, 214264. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214264>
- [4] Wang, Z.H., Wang, X.F., Tan, Z. and Song, X.Z. (2021) Polyoxometalate/Metal-Organic Framework Hybrids and Their Derivatives for Hydrogen and Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Materials Today Energy*, **19**, Article ID: 100618. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100618>
- [5] Liu, D., Xu, H., Wang, C., Shang, H., Yu, R., Wang, Y., *et al.* (2021) 3D Porous Ru-Doped Nico-MOF Hollow Nanospheres for Boosting Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis. *Inorganic Chemistry*, **60**, 5882-5889. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00295>
- [6] Duan, C., Ni, Y., Yang, X., Huang, J., Shen, Y., Gu, X., *et al.* (2024) Electrocatalytic Hydrogen Evolution of Mof-Derived Materials Based on Conjugated or Unconjugated Ligands. *CrystEngComm*, **26**, 370-380. <https://doi.org/10.1039/d3ce00829k>
- [7] Das, D., Santra, S. and Nanda, K.K. (2018) *In Situ* Fabrication of a Nickel/Molybdenum Carbide-Anchored N-Doped Graphene/CNT Hybrid: An Efficient (Pre)Catalyst for OER and Her. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 35025-35038. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09941>
- [8] Li, Z., Gao, R., Feng, M., Deng, Y., Xiao, D., Zheng, Y., *et al.* (2021) Modulating Metal-Organic Frameworks as Advanced Oxygen Electrocatalysts. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2003291. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003291>
- [9] Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E. and Sanchez, C. (2018) History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1704158. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704158>
- [10] He, M., Jia, J., Sun, Q. and Zhang, W. (2020) Hollow N-doped Carbon Sphere Synthesized by MOF as Superior Oxy-

- gen Electrocatalyst for Li-O₂ Batteries. *International Journal of Energy Research*, **45**, 7120-7128. <https://doi.org/10.1002/er.6297>
- [11] Xu, W., Xie, W. and Wang, Y. (2017) Co₃O_{4-x}-Carbon@Fe_{2-y}Co_yO₃ Heterostructural Hollow Polyhedrons for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 28642-28649. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09213>
- [12] Reddy, B.P., Mallikarjuna, K., Kumar, M., Sekhar, M.C., Suh, Y. and Park, S. (2021) Highly Porous Metal Organic Framework Derived NiO Hollow Spheres and Flowers for Oxygen Evolution Reaction and Supercapacitors. *Ceramics International*, **47**, 3312-3321. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.172>
- [13] Qu, H., Ma, Y., Gou, Z., Li, B., Liu, Y., Zhang, Z., *et al.* (2020) Ni₂P/C Nanosheets Derived from Oriented Growth Ni-MOF on Nickel Foam for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **572**, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.068>
- [14] Wu, C., Geng, P., Zhang, G., Li, X. and Pang, H. (2023) Synthesis of Conductive MOFs and Their Electrochemical Application. *Small*, **20**, Article ID: 2308264. <https://doi.org/10.1002/sml.202308264>
- [15] Li, C., Zhang, H., Liu, M., Lang, F., Pang, J. and Bu, X. (2023) Recent Progress in Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Electrocatalysis. *Industrial Chemistry & Materials*, **1**, 9-38. <https://doi.org/10.1039/d2im00063f>
- [16] Wang, J., Zhang, M., Yang, G., Song, W., Zhong, W., Wang, X., *et al.* (2021) Heterogeneous Bimetallic Mo-NiP_x/NiS_y as a Highly Efficient Electrocatalyst for Robust Overall Water Splitting. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2101532. <https://doi.org/10.1002/adfm.202101532>