

氮掺杂石墨烯负载氮化钴及其电催化水分解性能研究

许兆斐, 李紫尧, 高凯炫, 王楠, 李波

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2025年2月24日; 录用日期: 2025年5月9日; 发布日期: 2025年5月19日

摘要

析氢反应和析氧反应是电化学水分解和金属-空气电池等可再生能源技术的基础反应。各种过渡金属(Co、Fe、Ni等)基催化剂由于具有良好的电催化活性而被大量探索, 以作为贵金属潜在的替代品。本研究成功制备出负载于氮掺杂石墨烯(NGO)上的双功能电催化剂($\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$)。在1 M KOH中, 达到10 mA/cm^2 的电流密度, OER过电位需352 mV, HER过电位需104 mV。($\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$)作为电解池的阴极和阳极时, 1.79 V的电压就能达到10 mA/cm^2 的电流密度, 并表现出优异的稳定性。该研究简化了氮化钴的合成过程, 并且片状NGO减少了纳米粒子的团聚, 提供了大量的活性位点, 从而提高了电催化活性。

关键词

钴, 氮掺杂石墨烯, 电催化, 氮化物

Research on Cobalt Nitride Supported on Nitrogen-Doped Graphene and Its Electrocatalytic Water Splitting Performance

Zhaofei Xu, Ziyao Li, Kaixuan Gao, Nan Wang, Bo Li

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Feb. 24th, 2025; accepted: May 9th, 2025; published: May 19th, 2025

Abstract

The hydrogen evolution reaction (HER) and the oxygen evolution reaction (OER) are fundamental reactions in renewable energy technologies such as electrochemical water splitting and metal-air

文章引用: 许兆斐, 李紫尧, 高凯炫, 王楠, 李波. 氮掺杂石墨烯负载氮化钴及其电催化水分解性能研究[J]. 物理化学进展, 2025, 14(2): 191-200. DOI: 10.12677/japc.2025.142018

batteries. A variety of transition metal (Co, Fe, Ni, etc.)—based catalysts have been extensively explored due to their good electrocatalytic activity as potential substitutes for noble metals. In this study, a bifunctional electrocatalyst ($\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$) supported on nitrogen-doped graphene (NGO) was successfully prepared. In 1 M KOH, to reach a current density of $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, the overpotential for OER is 352 mV and the overpotential for HER is 104 mV. When ($\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$) serves as the cathode and anode of the electrolytic cell, a voltage of 1.79 V can achieve a current density of $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and exhibit excellent stability. This research simplifies the synthesis process of cobalt nitride, and the flake-shaped NGO reduces the agglomeration of nanoparticles and provides a large number of active sites, thus improving the electrocatalytic activity.

Keywords

Cobalt, Nitrogen-Doped Graphene, Electrocatalysis, Nitride

Copyright © 2025 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

完整的电解水过程涵盖阴极析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)与阳极析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER) [1]。借助高效电催化剂,能够有效降低因 HER 和 OER 反应所具有的高反应能垒以及缓慢反应速率而产生的过电势,进而减少能源消耗,提升能量转换效率并降低成本[2]。在 HER 催化剂中,最高效的当属 Pt 及其基材料,其凭借卓越的催化活性与稳定性备受关注。Pt 和 Pt 基材料堪称 HER 领域的黄金标准,被广泛应用于电解水制氢过程[3]-[5]。另一方面, Ir 和 Ru 的氧化物在 OER 催化剂中应用广泛[6]-[9]。Ir 和 Ru 氧化物催化剂具备高催化活性与稳定性,在电解水制氧反应中发挥关键作用,然而其储量稀缺且使用成本高昂,极大地阻碍了清洁能源的发展与广泛应用[10]-[14]。截至目前,科研人员已研发出众多过渡金属基催化剂,涵盖过渡金属氧化物、碳化物、磷化物、硫化物、硼化物以及氮化物等系列材料[15]-[19]。其中,过渡金属氮化物由于金属原子与氮原子键合时会致使金属的 d 轨道收缩,进而形成类似于 Pt 的电子结构,从理论层面而言,具有接近 Pt 的催化活性[20][21]。石墨烯是一种由单层碳原子紧密排列而成的二维纳米材料,因其独特的物理化学性质,在催化反应中有着广泛应用[22]-[24]。杂原子掺杂能够有效提升石墨烯的催化活性,目前常见的掺杂元素主要包括 N、P 和 B 等[25]-[27]。氮原子作为给电子体掺杂到石墨烯中,能够提高材料的费米能级,使其更接近 d 带,这不仅增强了催化活性与导电性,还能维持更好的稳定性[28][29]。

本研究充分利用过渡金属氮化物的特性以及氮掺杂氧化石墨烯的大比表面积和丰富活性位点,将氮化钴纳米颗粒负载于氮掺杂氧化石墨烯之上,成功制备出复合催化剂 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 。电化学测试结果表明,该催化剂展现出卓越的催化活性,在达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时, OER 过电位仅需 352 mV, HER 过电位仅需 104 mV,并且该催化剂在酸碱介质中均能实现长时间的电化学稳定性。当将该材料用作双电极电解水的阴极和阳极催化剂时,在 1.79 V 的电压下就能达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,且能够保持 24 h 以上的稳定状态。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

本研究所用试剂包括三聚氰胺、六水合硝酸钴、尿素、天然石墨粉、氢氧化钾、二氰二胺、浓硫酸、

磷酸、高锰酸钾、过氧化氢均为分析纯，实验过程中均为直接使用，无需纯化。

本研究所使用的仪器为 Bruker 公司 D8 Advance X 射线粉末衍射仪、美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜、美国 Thermo Scientific 公司 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电能谱、上海辰华仪器有限公司 CHI660E 电化学工作站。

2.2. 催化剂的制备及电化学性能测试

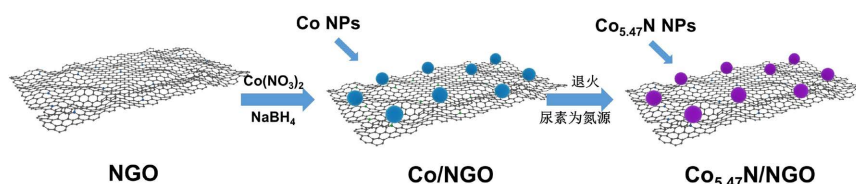


Figure 1. Scheme for the preparation processes of the catalyst $\text{Co}_{5.47}\text{N/NGO}$

图 1. $\text{Co}_{5.47}\text{N/NGO}$ 催化剂的制备过程示意图

在本研究中，催化剂的制备过程如图 1 所示。首先，以天然石墨为原料，依据 Hummers 法[22]制备氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)。随后，以三聚氰胺作为氮源制备氮掺杂石墨烯(Nitrogen-Doped Graphene Oxide, NGO)。具体操作如下：将 0.1 g GO 与 0.3 g 三聚氰胺充分混合并研磨，所得产物置于磁舟中，放入管式炉。在氮气(N_2)氛围下进行煅烧，煅烧时长为 3 小时，反应温度设定为 800°C ，升温速率控制在 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

制备 Co/NGO 的过程如下：如图 1 所示，取 20 mg NGO 和 5.82 g 六水硝酸钴，置于 50 mL 小烧杯中，加入 10 mL 蒸馏水，超声处理 1 小时。接着在冰水浴环境下，缓慢滴加 10 mL 质量分数为 1% 的 NaBH_4 溶液。滴加完成后在冰水浴中继续搅拌 2 小时。随后进行离心洗涤至上清液呈现透明状态，将离心后的样品进行真空干燥处理，最终得到样品 Co/NGO。

制备催化剂 $\text{Co}_{5.47}\text{N/NGO}$ 的步骤为：称取 50 mg Co/NGO 样品置于小瓷舟中，将其放置于管式炉中部。另称取 2.5 g 尿素放入另一瓷舟，将该瓷舟放置在距离样品约 2 cm 的前端位置。设置管式炉的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，分别在 500°C 、 750°C 、 900°C 三个温度点各保温 2 小时，待反应结束后，自然降温至室温，得到 $\text{Co}_{5.47}\text{N/NGO}$ 样品。作为对比样品， $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 和 $\text{Co}_{5.47}\text{N/GO}$ 样品的制备步骤与之类似，区别仅在于制备过程中不添加 NGO 或将 NGO 替换为 GO，其余步骤保持一致。

催化剂墨水的制备流程为：称取 3 mg 催化剂放入试管，向其中加入 450 μL 乙醇、500 μL 蒸馏水以及 50 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液，经过 2 小时的超声处理后得到分散均匀的催化剂墨水。移取 80 μL 催化剂墨水滴涂在 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的碳纸上，在室温条件下晾干用作工作电极。本研究开展的电化学 OER 和 HER 性能测试均采用经典的三电极系统，其中石墨棒作为对电极， Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极作为参比电极，使用 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的碳纸作为工作电极，其负载量为 $0.95 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ，电催化性能测试在电化学工作站 CHI 660E 上进行。

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂表征

图 2 展示了在 750°C 和 900°C 等温度条件下制备的催化剂 $\text{Co}_{5.47}\text{N/NGO}$ 样品的 X 射线衍射图谱(XRD)。通过对图谱的分析可知， 750°C 制备的样品，其峰值分别出现在 43.71° 、 50.85° 和 74.95° ，这些峰值与 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 的晶相(JCPDS 41-0943)高度吻合，这表明在该反应温度下，样品中的 Co 纳米颗粒已成功向 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 转变。此结果与文献中报道的 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 形成温度在 500°C 以上的结论完全一致[17]。 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 的形成机制可能

是在高温条件下, 尿素分解产生 NH_3 , 进而将负载在 NGO 上的钴颗粒氮化。值得注意的是, 反应温度为 750°C 的样品在 47.11° 等位置出现了一些微弱的杂峰, 而这些杂峰在 900°C 制备的样品中消失不见。这一现象可能归因于在 750°C 下生成的 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 晶格存在一定缺陷, 随着温度升高至 900°C , $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 的晶格进一步趋于有序化, 从而使得杂峰消失[17]。此外, 在 25° 附近存在一个较弱且宽的特征峰, 经分析该峰归属于石墨碳的衍射峰[22]。

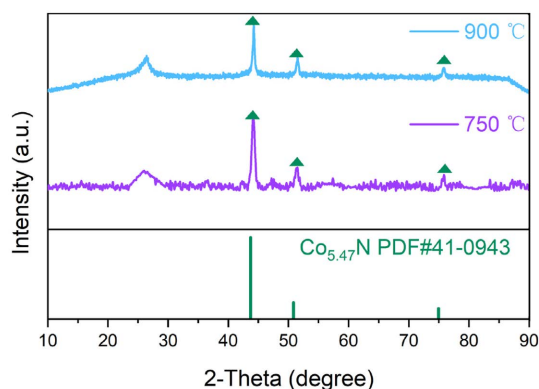


Figure 2. XRD patterns of $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ with different reaction temperatures (750°C , 900°C)

图 2. 不同制备温度(750°C , 900°C)制备的 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 的 XRD 结果

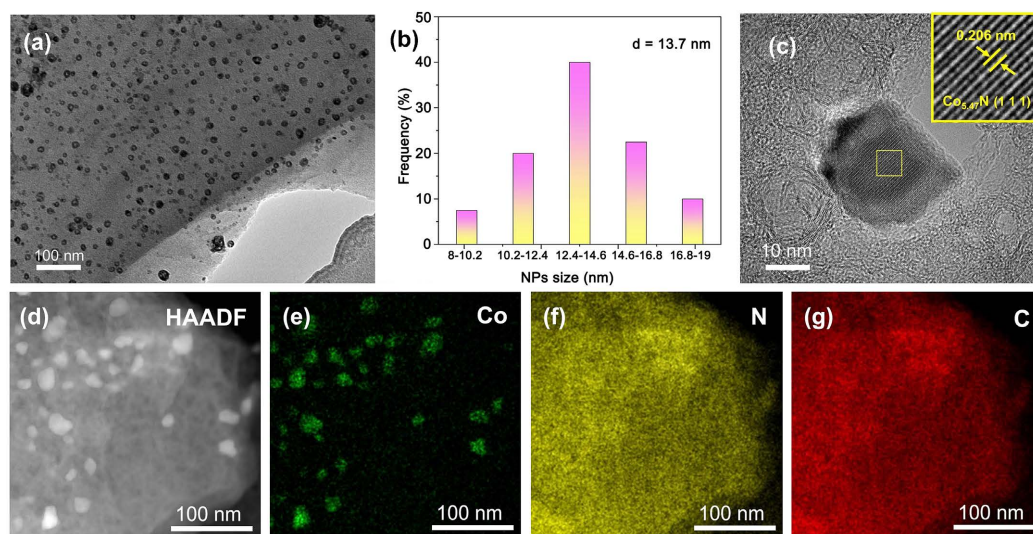


Figure 3. (a) TEM images of $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$; (b) Particle size distribution reference; (c) HRTEM images, (d~g) EDX mapping images of $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$ (the scale bar is 200 nm)

图 3. (a) $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 的 TEM 图像; (b) 粒径分布统计; (c) HRTEM 图像; (d~g) EDX 元素 mapping 图像(图中标尺为 200 nm)

采用高分辨透射电镜(HRTEM)对催化剂材料的微观形貌进行了细致表征(图 3)。图 3(a)展示了 750°C 下制备的 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 的 TEM 图像, 从中可清晰观察到粒径分布于 $8\sim 20\text{ nm}$ 的氮化钴纳米粒子均匀地分散在片状 NGO 表面。通过严谨的统计分析, 获得了这些纳米粒子的粒径分布(图 3(b)), 其平均粒径为 13.7 nm 。这一结果表明, 该化学还原法能够在氮掺杂石墨烯表面成功生成较小粒径的钴纳米颗粒。其内在机制在于, 二维片状的 NGO 为 Co 纳米颗粒提供了大量的锚定位点, 在 Co 纳米颗粒的形成过程中有

效抑制了其团聚现象。图 3(c)呈现的是高分辨透射电镜图像,图中晶格条纹清晰可见,其晶格间距为 0.206 nm,与 $\text{Co}_{5.47}\text{N}(111)$ 晶面的间距高度匹配,这充分表明随着温度的升高,Co 纳米颗粒的氮化程度逐渐提升,主要成分逐步向 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 转变。图 3(d~g)展示了催化剂的元素分布情况,从图中可以明确看出,Co 纳米颗粒均匀分散在片状石墨烯上,未出现团聚现象,这与 TEM 表征结果高度一致。此外,元素 mapping 结果有力证实了 N 和 C 均匀分布于 NGO 表面,进一步确凿地表明 N 原子已成功掺杂到石墨烯结构之中。

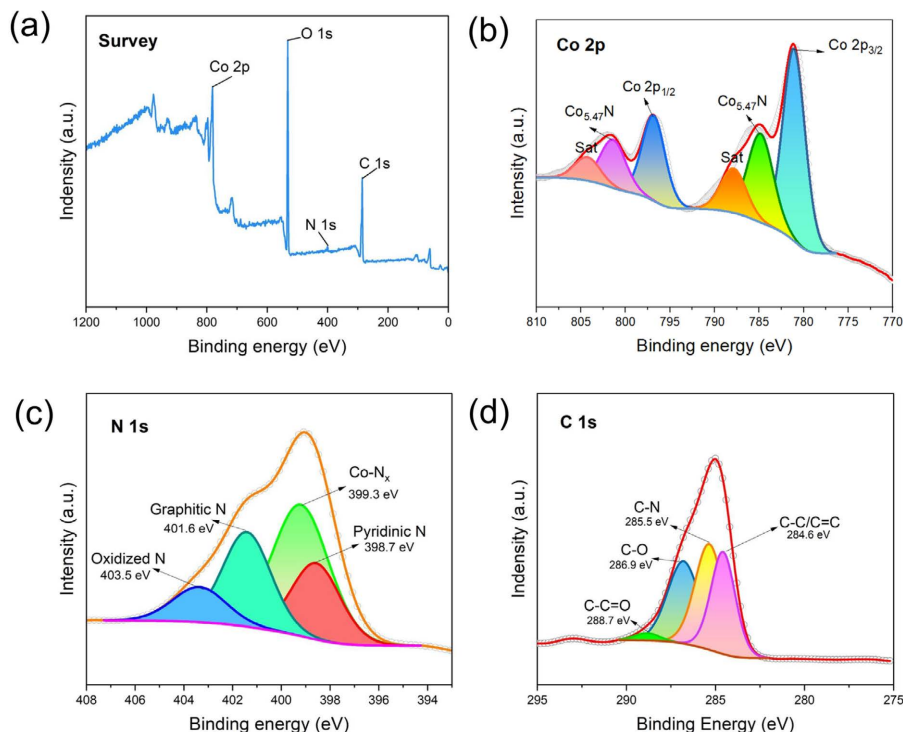


Figure 4. The XPS spectra of $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ (a) survey spectrum, (b) Co 2p, (c) N 1s and (d) C 1s High resolution spectra

图 4. $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 的(a) 全谱, (b) Co 2p, (c) N 1s, (d) C 1s 的高分辨率 XPS 光谱

运用 XPS 对 750℃制备的 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 材料的元素组成及结合态进行了深入分析。图 4(a)为 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 的 XPS 全谱,图谱中清晰呈现出与 Co、O、N 和 C 相对应的特征峰,证实该催化剂材料是由 Co、O、N 和 C 元素构成。通过分峰拟合和分析,可进一步揭示其化学态及催化剂的电子结构。图 4(b)为 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 的 Co 2p 谱,分析发现,结合能在 781.2 eV 和 797.1 eV 处的峰分别归属于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2},拟合后在 784.9 eV 和 801.4 eV 处的峰归属于 Co-N 的形成,其相较于金属 Co (778.1 eV)正向偏移,这表明 Co 与 N 的相互作用,导致 Co 中心的电子密度降低[15]。而在 787.1 eV 和 803.3 eV 处的峰则归属于两个卫星峰[15] [17]。在 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 的高分辨率 N 1s 光谱中,结合能位于 398.7、399.3、401.6 和 403.5 eV 的四个峰(图 4(c)),分别归因于吡啶氮、Co 结合氮、石墨氮和氮氧键。从峰面积分析可知,氮的掺杂形式以吡啶氮为主。而吡啶氮和 Co-N_x 的共存,表明 N 不但掺入了碳骨架,且还与 Co 有强的作用。相关文献报道指出,这种掺杂形式有利于 N 原子与 Co 原子配位形成 Co-N_x 中心,优化 Co 的电子结构,从而增强对 O₂ 的吸附活化[15] [16]。高分辨率 C 1s XPS 光谱显示了 C-C/C=C (284.6 eV)、C-N (285.5 eV)、C=O (286.9 eV)和 O-C=O (288.7 eV)键的存在(图 4(d))。结合 N 1s 分析结果可知,这不仅表明氮原子成功掺杂到碳纳米结构的石墨烯骨架之中,而且这些位点的形成改变了相邻碳的电子结构,进而降低了催化剂的 O₂ 吸附能,对提高催化活性、加速催化动力学具有积极作用。

3.2. 催化剂电催化性能影响

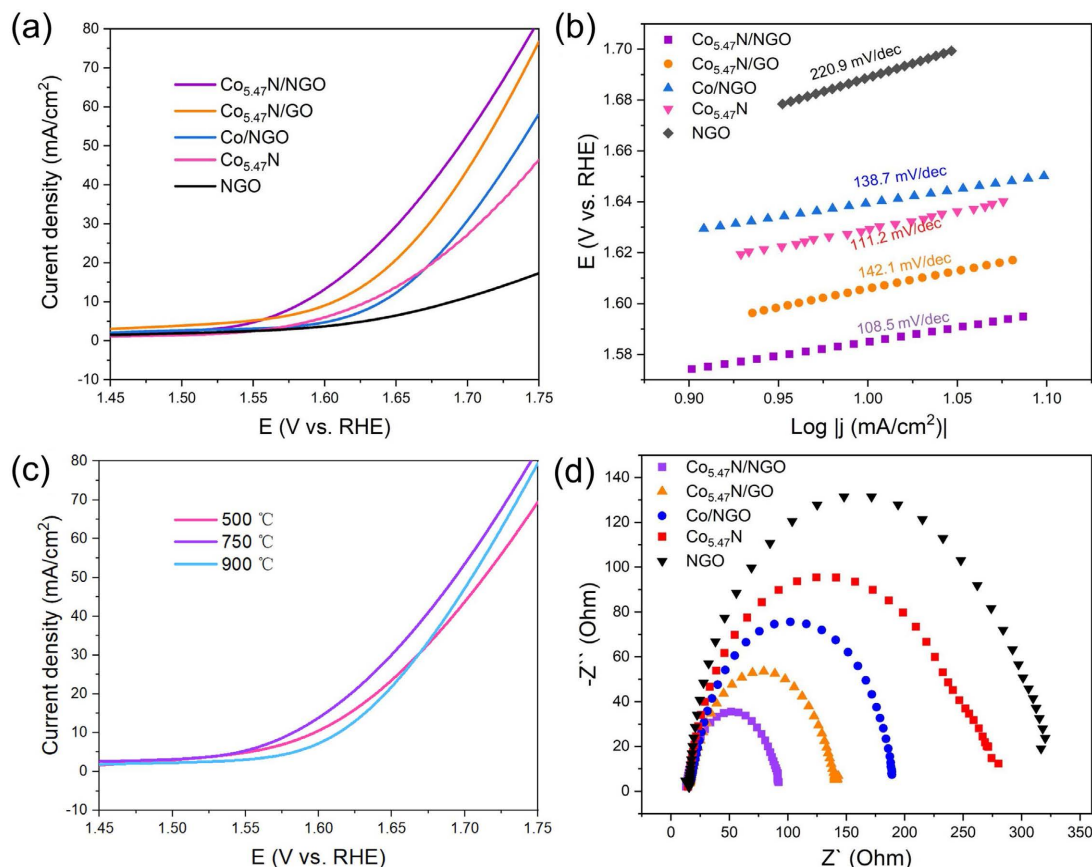


Figure 5. (a), (b) OER LSV curves and Tafel curves of the relevant catalysts; (c), OER LSV curves Co_{5.47}N/NGO with different reaction temperatures; (d) the relative EIS spectra of the relevant catalysts

图 5. (a) 不同催化剂在 1 M KOH 中的 OER 极化曲线和(b)相对应 Tafel 曲线; (c) 不同反应温度的催化剂在 1 M KOH 中的 OER 极化曲线; (d) 不同催化剂对应电化学交流阻抗谱图

为测定催化剂材料的析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)性能, 以 10 mA/cm² 的过电位作为评价 OER 活性的指标。如图 5(a)所示, 相较于 Co/NGO 和 Co_{5.47}N 这两种参比样品, Co_{5.47}N/NGO 催化剂的 OER 性能显著提升, 其过电位仅为 352 mV。而 Co/NGO 的过电位达到 400 mV, Co_{5.47}N/GO 的过电位为 390 mV, 均高于目标催化剂 Co_{5.47}N/NGO 的过电位。此外, 在相同的 OER 电位下, Co_{5.47}N/NGO 能够产生更大的电流密度。通过对比分析可知, 单一组分的样品, 如单一的 Co_{5.47}N, 其 OER 活性并不理想。氮掺杂氧化石墨烯与 Co_{5.47}N 之间的协同作用, 才是提升该催化剂 OER 催化性能的核心要素[15][18][19]。塔菲尔斜率(Tafel slope)的大小与催化剂材料的表面性质、电极表面状态等诸多因素密切相关。塔菲尔斜率越小, 表明电子在材料表面的传递过程越容易。如图 5(b)所示, Co_{5.47}N/NGO 的塔菲尔斜率仅为 108.5 mV/dec, 远低于其他样品的塔菲尔斜率。这一结果有力地证明了 Co_{5.47}N/NGO 催化剂具备更快的 OER 反应动力学。

为深入探究制备温度对材料性能的影响, 本研究分别对氮化温度为 500 °C、750 °C、900 °C 的不同样品的 OER 电催化性能进行了测试。由图 5(c)可知, 500 °C 和 750 °C 制备的样品性能较为接近, 其中 750 °C 制备的样品性能最为优异。结合之前的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)结果分析, 在低温反应条件下, 钴元素难以形成 Co_{5.47}N, 导致催化剂的催化活性相对较低。当温度达到 900 °C 时, 高温环境可能促使钴

纳米颗粒发生晶格重排, 减少了表面缺陷, 而这些表面缺陷恰恰是催化过程所必需的活性中心。因此, 适宜的转化温度对于构筑高活性的催化剂材料具有重要意义。从图 5(d)可以看出, 在几种对比样品中, $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 的电荷转移电阻最小, 这意味着其反应动力学更为迅速。这可能是由于掺杂于石墨中的 N 原子能够提高催化剂界面上的电荷传递速率, 有利于电催化过程中的质子和电子转移。同时, 二维石墨烯表面的官能团有效避免了纳米颗粒的团聚, 使得催化剂拥有更为丰富的催化活性位点[23]。

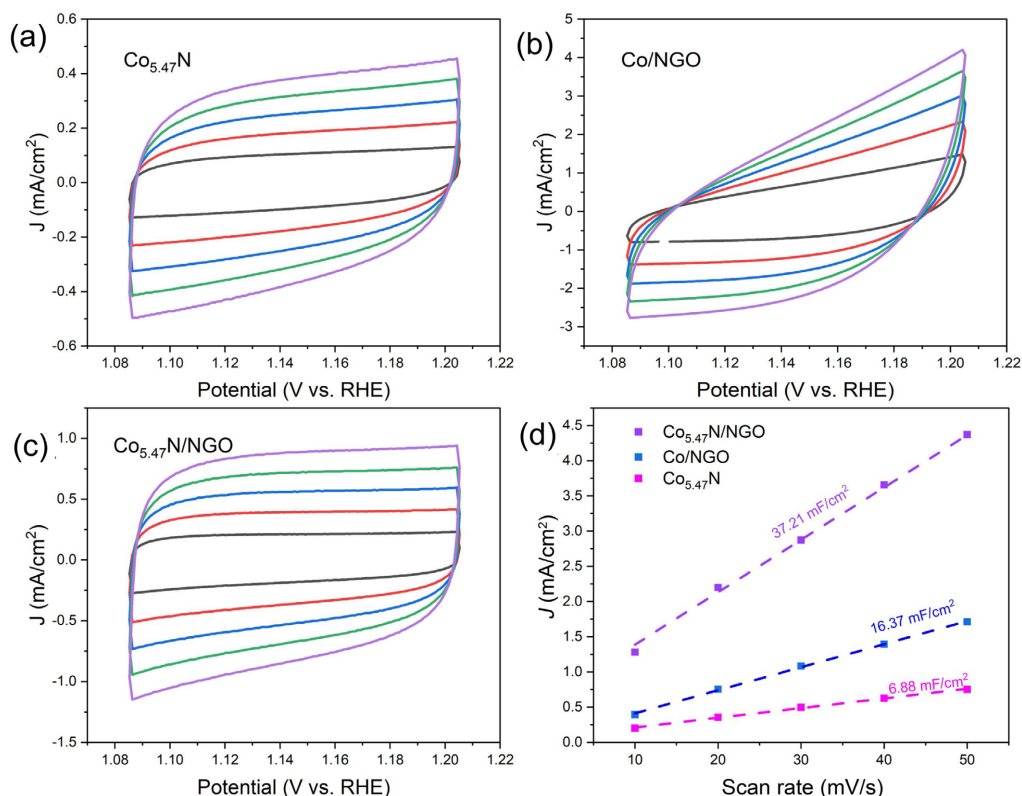


Figure 6. (a~c) CV curves of $\text{Co}_{5.47}\text{N}$, Co/NGO , $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ for OER versus the scan rate from 10~50 mV/s; (d) the corresponding Cdl plots of anodic current density

图 6. (a~c) $\text{Co}_{5.47}\text{N}$, Co/NGO , $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 在非法拉第区间扫描速 10~50 mV/s 的 CV 曲线; (d) 对应 1.145 V vs. RHE 电压下的 Cdl 曲线

电化学活性面积(Electrochemical Active Surface Area, ECSA)是衡量催化剂活性位点数量的关键参数。本研究在非法拉第电压区间开展不同扫速的循环伏安(CV)测试, 经特定转换处理获取双电层电容(Double-Layer Capacitance, Cdl)。鉴于 Cdl 与电化学活性比表面积呈正比例关系, 可通过计算催化剂的 Cdl 值, 有效评估其 ECSA 大小。从图 6 对比分析可知, $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 展现出最大的 Cdl 值, 高达 37.21 mF/cm², 远超过 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ (6.88 mF/cm²)和 Co/NGO (16.37 mF/cm²)。这一结果充分表明, $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 具备数量最多的活性位点, 这无疑是提升其电化学性能的又一关键因素。

3.3. 全水分解

基于上述系列测试结果, 可明确判定 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 对于析氢反应(HER)和析氧反应(OER)均展现出卓越的催化活性以及高度的稳定性。从催化活性层面来看, 在相关测试条件下, 其对 HER 和 OER 的催化表现突出, 能够高效地促进反应进行; 在稳定性方面, 经过长时间和多条件的测试, 其性能波动极小, 展现出可靠的稳定性。基于此优异特性, $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 极具潜力作为全水分解的双功能催化剂。

为了进一步验证这一推断,开展了全水分解性能测试实验。实验过程中,将 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 分别作为全水分解装置的阴极和阳极,选取 H 型电解池作为反应容器,并以碱性电解液营造反应环境。由图 7(a) 所示实验数据可知,在全水分解过程中,当施加电压达到 1.79 V 时,便能产生 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,这一数据表明该催化剂在全水分解反应中,能够在相对较低的电压下实现较高的电流密度输出,体现出良好的催化性能。同时,针对该催化剂在全水分解过程中的稳定性,在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下进行了长时间测试。测试结果显示,其电压变化幅度仅约为 0.1 V,并且能够保持超过 24 h 的稳定性(如图 7(b) 所示)。这一结果有力地证明了 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 在全水分解应用中,不仅具备良好的初始催化性能,还拥有出色的稳定性,能够满足实际应用中催化剂长时间稳定工作的需求。

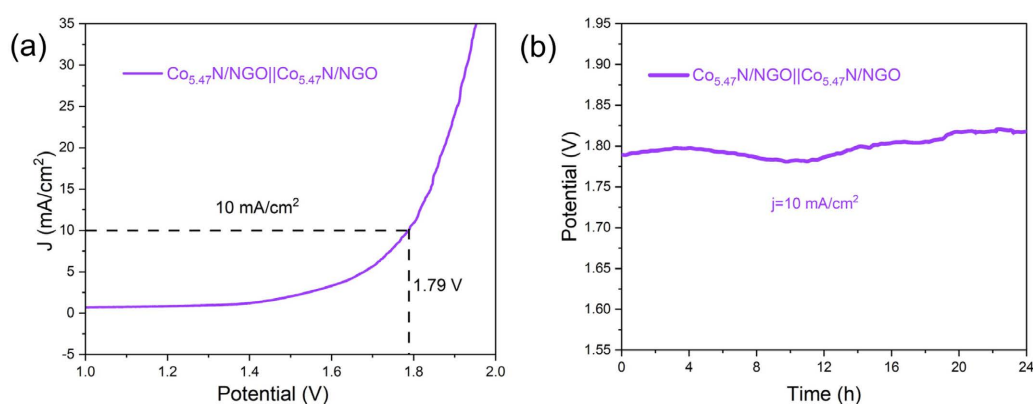


Figure 7. (a) LSV and (b) Chronopotentiometry curve at a current density of $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ for the $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ two-electrode system in overall water splitting

图 7. $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 双电极系统在全水分解中的(a) LSV 和(b)在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的计时电位曲线

4. 结论

在电催化领域的研究中,探索高效且稳定的双功能催化剂对于实现全水分解的高效转化具有关键意义。本研究采用硼氢化钠还原法将钴离子还原为钴纳米粒子并负载于二维片状的 NGO (氮掺杂氧化石墨烯)上。二维片状的 NGO 具有独特的层状结构,拥有较大的比表面积,能够为钴纳米粒子提供丰富的负载位点,有利于提高催化剂的活性位点数量,同时其本身的特性也有助于增强催化剂的电子传输能力。以尿素作为氮源将负载有钴纳米粒子的 NGO 转化为 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 。通过 XPS、高分辨率透射电子显微镜等分析手段表明,制备得到的 $\text{Co}_{5.47}\text{N}/\text{NGO}$ 具有独特的结构和化学组成。其内部拥有吡啶 N、石墨 N 和 Co-N 等丰富的活性位点。吡啶 N 和石墨 N 能够通过自身的电子结构特性,有效地吸附和活化反应物分子,降低反应的活化能;而 Co-N 键的存在则进一步优化了催化剂的电子结构,增强了其对析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的催化活性。结果显示,当电流密度达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,对于 OER 反应,其过电位仅需 352 mV;对于 HER 反应,过电位仅需 104 mV,表明该催化剂在较低过电位下就能实现高效的反应进行。当将该催化剂应用于全水分解反应时,仅需施加 1.79 V 的电压,就能达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,并且能够在该条件下保持长达 24 h 的稳定运行。这意味着该催化剂在长时间的全水分解过程中,能够保持相对稳定的性能,具有较高的实用价值,预示着该方法在未来的能源转化领域具有广阔的发展前景,有望为解决能源问题提供有效的技术支持。

参考文献

- [1] Li, Q., Guo, H., Xue, R., Wang, M., Xu, M., Yang, W., *et al.* (2020) Self-Assembled Mo Doped Ni-MoF Nanosheets Based Electrode Material for High Performance Battery-Supercapacitor Hybrid Device. *International Journal of*

- Hydrogen Energy*, **45**, 20820-20831. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.143>
- [2] Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C. and Chen, J. (2017) Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. *Chemical Reviews*, **117**, 10121-10211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>
 - [3] Siracusano, S., Van Dijk, N., Payne-Johnson, E., Baglio, V. and Aricò, A.S. (2015) Nanosized IrO_x and IrRuO_x Electrocatalysts for the O₂ Evolution Reaction in PEM Water Electrolysers. *Applied Catalysis B: Environmental*, **164**, 488-495. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.005>
 - [4] Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B. and Wagner, F.T. (2005) Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**, 9-35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>
 - [5] Shudo, Y., Fukuda, M., Islam, M.S., Kuroiwa, K., Sekine, Y., Karim, M.R., *et al.* (2021) 3D Porous Ni/NiO_x as a Bi-functional Oxygen Electrocatalyst Derived from Freeze-Dried Ni(OH)₂. *Nanoscale*, **13**, 5530-5535. <https://doi.org/10.1039/d0nr08034a>
 - [6] Tsutsumi, M., Islam, M.S., Karim, M.R., Rabin, N.N., Ohtani, R., Nakamura, M., *et al.* (2017) Tri-Functional OER, HER and ORR Electrocatalyst Electrodes from *in Situ* Metal-Nitrogen Co-Doped Oxidized Graphite Rods. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **90**, 950-954. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170102>
 - [7] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M., *et al.* (2008) High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science*, **319**, 939-943. <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
 - [8] Rieter, W.J., Taylor, K.M.L. and Lin, W. (2007) Surface Modification and Functionalization of Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Controlled Release and Luminescence Sensing. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 9852-9853. <https://doi.org/10.1021/ja073506r>
 - [9] Palaniselvam, T., Biswal, B.P., Banerjee, R. and Kurungot, S. (2013) Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)-Derived, Hollow-Core, Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures for Oxygen-Reduction Reactions in PEFCs. *Chemistry—A European Journal*, **19**, 9335-9342. <https://doi.org/10.1002/chem.201300145>
 - [10] Liu, X., Dong, J., You, B. and Sun, Y. (2016) Competent Overall Water-Splitting Electrocatalysts Derived from ZIF-67 Grown on Carbon Cloth. *RSC Advances*, **6**, 73336-73342. <https://doi.org/10.1039/c6ra17030g>
 - [11] Chaikittisilp, W., Torad, N.L., Li, C., Imura, M., Suzuki, N., Ishihara, S., *et al.* (2014) Synthesis of Nanoporous Carbon-Cobalt-Oxide Hybrid Electrocatalysts by Thermal Conversion of Metal-Organic Frameworks. *Chemistry—A European Journal*, **20**, 4217-4221. <https://doi.org/10.1002/chem.201304404>
 - [12] Dou, S., Li, X., Tao, L., Huo, J. and Wang, S. (2016) Cobalt Nanoparticle-Embedded Carbon Nanotube/Porous Carbon Hybrid Derived from MOF-Encapsulated Co₃O₄ for Oxygen Electrocatalysis. *Chemical Communications*, **52**, 9727-9730. <https://doi.org/10.1039/c6cc05244d>
 - [13] Wang, H., Zhang, L., Zhang, W., Sun, S. and Yao, S. (2023) Highly Efficient Spatial Three-Level Cop@ZIF-8/PNF Based on Modified Porous NF as Dual Functional Electrocatalyst for Water Splitting. *Nanomaterials*, **13**, Article 1386. <https://doi.org/10.3390/nano13081386>
 - [14] Gong, C., Li, W., Lei, Y., He, X., Chen, H., Du, X., *et al.* (2022) Interfacial Engineering of ZIF-67 Derived CoSe/Co(OH)₂ Catalysts for Efficient Overall Water Splitting. *Composites Part B: Engineering*, **236**, Article ID: 109823. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109823>
 - [15] Li, X., Jiang, Q., Dou, S., Deng, L., Huo, J. and Wang, S. (2016) ZIF-67-Derived Co-Nc@CoP-Nc Nanopolyhedra as an Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 15836-15840. <https://doi.org/10.1039/c6ta06434e>
 - [16] Howarth, A.J., Liu, Y., Li, P., Li, Z., Wang, T.C., Hupp, J.T., *et al.* (2016) Chemical, Thermal and Mechanical Stabilities of Metal-Organic Frameworks. *Nature Reviews Materials*, **1**, Article No. 15018. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.18>
 - [17] Lu, X., Liao, P., Wang, J., Wu, J., Chen, X., He, C., *et al.* (2016) An Alkaline-Stable, Metal Hydroxide Mimicking Metal-Organic Framework for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 8336-8339. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03125>
 - [18] Pan, Y., Sun, K., Liu, S., Cao, X., Wu, K., Cheong, W., *et al.* (2018) Core-Shell ZIF-8@ZIF-67-Derived Cop Nanoparticle-Embedded N-Doped Carbon Nanotube Hollow Polyhedron for Efficient Overall Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 2610-2618. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12420>
 - [19] Tong, X., Liao, W., Fu, Y., Qian, M., Dai, H., Mei, L., *et al.* (2022) Ag-Doped Cop Hollow Nanoboxes as Efficient Water Splitting Electrocatalysts and Antibacterial Materials. *ChemistrySelect*, **7**, e202202343. <https://doi.org/10.1002/slct.202202343>
 - [20] Afkhami-Ardekani, M., Naimi-Jamal, M.R., Doaee, S. and Rostamnia, S. (2022) Solvent-Free Mechanochemical Preparation of Metal-Organic Framework ZIF-67 Impregnated by Pt Nanoparticles for Water Purification. *Catalysts*, **13**,

- Article 9. <https://doi.org/10.3390/catal13010009>
- [21] Wakamatsu, S., Islam, M.S., Shudo, Y., Fukuda, M., Tagawa, R., Goto, N., *et al.* (2023) An Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalyst Using Ni-Co Layered Double Hydroxide Anchored on Reduced Graphene Oxide. *Energy Advances*, **2**, 1375-1380. <https://doi.org/10.1039/d3ya00192j>
 - [22] Munawar, T., Bashir, A., Nadeem, M.S., Mukhtar, F., Manzoor, S., Ashiq, M.N., *et al.* (2023) Electrochemical Performance Evaluation of Bimetallic Sulfide Nanocomposite with Fullerene (CeNdS/C₆₀) for Efficient Oxygen Evolution Reaction (OER). *Energy & Fuels*, **37**, 1370-1386. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03661>
 - [23] Denis, P.A. (2022) Heteroatom Codoped Graphene: The Importance of Nitrogen. *ACS Omega*, **7**, 45935-45961. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06010>
 - [24] Chen, H., Luo, Q., Liu, T., Tai, M., Lin, J., Murugadoss, V., *et al.* (2020) Boosting Multiple Interfaces by Co-Doped Graphene Quantum Dots for High Efficiency and Durability Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 13941-13949. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23255>
 - [25] Nadeem, M.S., Munawar, T., Mukhtar, F., Naveed ur Rahman, M., Riaz, M., Hussain, A., *et al.* (2021) Hydrothermally Derived Co, Ni Co-Doped ZnO Nanorods; Structural, Optical, and Morphological Study. *Optical Materials*, **111**, Article ID: 110606. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110606>
 - [26] Sheng, J., Wang, L., Deng, L., Zhang, M., He, H., Zeng, K., *et al.* (2018) MOF-Templated Fabrication of Hollow Co₄N@N-Doped Carbon Porous Nanocages with Superior Catalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 7191-7200. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00573>
 - [27] Grimaud, A., Diaz-Morales, O., Han, B., Hong, W.T., Lee, Y., Giordano, L., *et al.* (2017) Activating Lattice Oxygen Redox Reactions in Metal Oxides to Catalyze Oxygen Evolution. *Nature Chemistry*, **9**, 457-465. <https://doi.org/10.1038/nchem.2695>
 - [28] Golubeva, M.A., Mukhtarova, M., Sadovnikov, A.A. and Maximov, A.L. (2022) Bulk Molybdenum and Tungsten Phosphides for Selective Phenol Production from Guaiacol. *ACS Omega*, **7**, 40586-40595. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06396>
 - [29] Wang, X., Pan, Z., Chu, X., Huang, K., Cong, Y., Cao, R., *et al.* (2019) Atomic-Scale Insights into Surface Lattice Oxygen Activation at the Spinel/Perovskite Interface of Co₃O₄/La_{0.3}Sr_{0.7}CoO₃. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 11720-11725. <https://doi.org/10.1002/anie.201905543>