

用于电解水的MOFs及衍生材料研究进展

李妍琪, 王超, 朱加乐, 孙冰冰, 朱信澎, 刘思鹭, 张诗琦*, 鞠剑峰*, 袁小磊

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年9月2日; 录用日期: 2024年12月3日; 发布日期: 2024年12月12日

摘要

电解水制氢作为应对能源危机的一种可持续策略, 已受到广泛关注。金属有机骨架(MOFs)作为一类孔隙率和结构可调、成本低廉的新型多孔材料, 在电催化领域展现出巨大潜力, 已被应用于多种电催化反应中并表现出优异的催化活性。近年来, 随着技术的不断进步, 大量基于MOFs的电催化剂相继涌现。因此, 及时总结相关文献报道对于研究人员准确设计MOFs基电催化剂并深化深入理解相关反应机理具有重要意义。本文综述了单金属、双金属、复合金属、负载金属氧化物基电催化剂, 以及独立MOF衍生电极和原始MOF电极在析氢反应(HER)、析氧反应(OER)和全水解反应中的应用, 并对MOFs基材料在电催化领域的发展方向和应用前景进行了展望。

关键词

电催化剂, 金属有机框架(MOFs), 析氢反应(HER), 析氧反应(OER), 全水解

Research Progress on MOFs and Derived Materials for Electrolytic Water Splitting

Yanqi Li, Chao Wang, Jiale Zhu, Bingbing Sun, Xinpeng Zhu, Sisi Liu, Shiqi Zhang*, Jianfeng Ju*, Xiaolei Yuan

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

Received: Sep. 2nd, 2024; accepted: Dec. 3rd, 2024; published: Dec. 12th, 2024

Abstract

Electrolytic water splitting for hydrogen production has been widely recognized as a sustainable strategy to address the ongoing energy crisis. Metal-organic frameworks (MOFs), a novel class of porous materials characterized by tunable porosity, adjustable structure, and low cost, have shown significant potential in the field of electrocatalysis. These materials have been applied to various

*通讯作者。

文章引用: 李妍琪, 王超, 朱加乐, 孙冰冰, 朱信澎, 刘思鹭, 张诗琦, 鞠剑峰, 袁小磊. 用于电解水的 MOFs 及衍生材料研究进展[J]. 有机化学研究, 2024, 12(4): 513-527. DOI: 10.12677/jocr.2024.124050

electrocatalytic reactions, demonstrating good catalytic activity. In recent years, with continuous technological advancements, a large number of MOF-based electrocatalysts have emerged. Consequently, timely summarization of the relevant literature is crucial for researchers to accurately design MOF-based electrocatalysts and deepen their understanding of the related reaction mechanisms. This paper provides a comprehensive review of the applications of single-metal, double-metal, composite-metal, and supported metal oxide-based electrocatalysts, as well as freestanding MOF-derived electrodes and pristine MOFs electrodes, in the hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER), and overall water splitting reaction. Finally, the future development directions and application prospects of MOF-based materials in the field of electrocatalysis are discussed.

Keywords

Electrocatalysts, Metal-Organic Frameworks (MOFs), Hydrogen Evolution Reaction (HER), Oxygen Evolution Reaction (OER), Overall Water Splitting Reaction

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

随着能源消费需求的快速增长和气候变化的加剧,开发可再生能源技术已成为迫在眉睫的任务,以应对化石燃料(如煤、石油、天然气等)过度使用所引发的严重能源和环境问题。在众多替代方案中,氢(H_2)能源因其高能量密度($142\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)、无碳排放以及储存和运输的可行性,被广泛视为理想的清洁能源载体[1]。然而,纯氢的生产具有挑战性,需在这一领域进行深入研究。目前,在商业层面上,蒸汽重整和化石燃料的部分氧化是主要的制氢技术[2]。然而,这些过程需在高温条件($950^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$)下进行,导致严重的二氧化碳排放。相比之下,电解水被认为是生产高纯度氢气且无有害温室气体排放的最有效方法之一。电解水由两个半电池反应组成:阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)[3]。然而,两个电极的反应动力学缓慢,降低了水电解的整体效率。在实际操作中,水分解发生在比理论电位值(1.23 V)高得多的电位下。这个额外的电位,称为过电位,可以通过使用适当的电催化剂来加速电极反应动力学。在HER中,铂(Pt)被认为是最优的电催化剂,因为它具有最低的过电位和较小的塔菲尔斜率[4]。钌(Ru)基和铱(Ir)基贵金属电催化剂则在OER中表现出较高的电催化活性[5][6]。然而,这些贵金属基催化剂的高成本和低丰度限制了它们在商业规模上的应用。

近年来,金属有机骨架(MOFs)因其独特的开放晶体结构、高比表面积、明确的孔隙特征以及可调功能性而备受关注[7][8]。MOFs是由金属离子与有机连接剂相互连接而形成的三维无机-有机杂化体。因反应动力学的缓慢而导致的高过电位问题,合理设计与制备电催化剂是降低过电位、实现高效催化反应的关键。与资源稀缺、成本高昂的贵金属相比,低成本的MOFs及其衍生材料展现出显著的优势:首先,其大的比表面积和有序的孔隙结构,有利于反应物的高效传质与接触;其次,MOFs包含可调节的金属簇以及多样化的金属基、碳基和氨基反应位点,形成多功能连接体,增强催化活性;最后,MOFs展现出优异的导电性能,促进了快速的反应动力学过程[9]-[11]。鉴于此,当前研究正聚焦于设计与合成基于MOFs及其衍生物的独立电极,以期作为HER和OER的高效电催化剂。

本文对单金属、双金属、复合金属以及载体金属氧化物基电催化剂进行了全面综述,并深入探讨了独立式MOFs衍生电极与原始MOFs电极在HER、OER及全水解反应中的最新应用进展。文章首先简要

阐述了电解水的基本反应机理，为后续讨论奠定理论基础。随后，系统梳理了近年来 MOFs 基电催化剂领域的研究成果，依据材料类型将其细分为单金属 MOFs、双金属 MOFs、MOFs 基复合材料及 MOFs 作为载体的四大类，并依托实际报道的反应路径、内在机理及相应的建模与理论计算，进行了详尽的分析与讨论。同时，本文介绍了多种旨在提升电催化活性、导电性能及稳定性的 MOFs 基催化剂设计策略，包括但不限于二维导电 MOFs 的合成技术、不饱和金属位点的巧妙设计、MOFs 纳米阵列的精密构建以及高稳定性 MOFs 材料的精心筛选。这些策略的实施，为优化电催化性能提供了有力支撑。最后，本文展望了 MOFs 基电催化技术的未来发展前景，指出了该领域面临的机遇与挑战，并对未来研究方向提出了前瞻性的见解，以期为该领域的持续创新与突破贡献智慧与力量。

2. 电解水反应机理

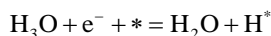
2.1. HER 机理

HER 在酸性条件下更有利，其原因是：在酸性条件下 HER 的 Volmer 步骤中吸附水合质子(H_3O^+)所需的能量远小于在碱性条件下破坏水分子的 H-O-H 键所需的能量。

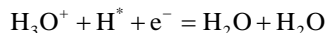
通常，HER 分为在酸性和碱性电解质两种类型[12]：

在酸性电解质条件下，HER 是一个双电子转移过程：

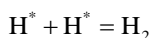
(1) Volmer 反应：



(2) Heyrosky 反应：

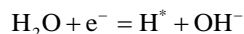


(3) Tafel 反应：

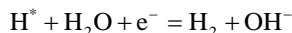


在碱性电解质条件下：

(1) Volmer 反应：



(2) Heyrosky 反应：



(3) Tafel 反应：



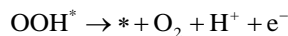
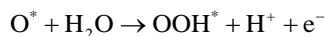
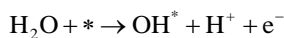
在这些反应步骤中，*代表活性位点， H^* 代表氢离子的吸附，更多的活性位点对应于更快的氢吸附和脱附。

2.2. OER 机理

OER 是电解水中的阳极反应，较之 HER，OER 需要四个电子，反应途径也较之 HER 更加复杂，因而导致较缓慢的 OER 动力学特征且对能量的要求更高。

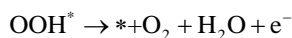
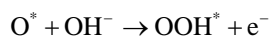
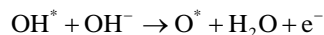
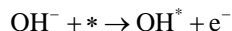
下列反应式中“*”表示金属的吸附位点。OER 催化剂的主要作用是将反应物吸附在表面，在电解水过程中形成 OH^* 和 OOH^* 中间体，中间体在表面吸附反应物从而促进电极与反应物之间的电荷转移[13]。

1. 酸性电解质中：



在酸性介质中反应的第一步涉及水分子的分解, 导致反应动力学缓慢, 但在碱性介质中不涉及水分子的分解, 因此 OER 在碱性介质中比在酸性介质中更容易发生。

2. 碱性电解质中:



OER 虽在碱性条件下有利, 但对能量的要求更高, 故探究不同变价金属以降低能耗并提高中间体吸附能力便成为 OER 催化剂的重要探讨方向。

3. 用于析氢反应(HER)的 MOFs 基电催化剂

3.1. 用于 HER 的独立式 MOFs 衍生电极

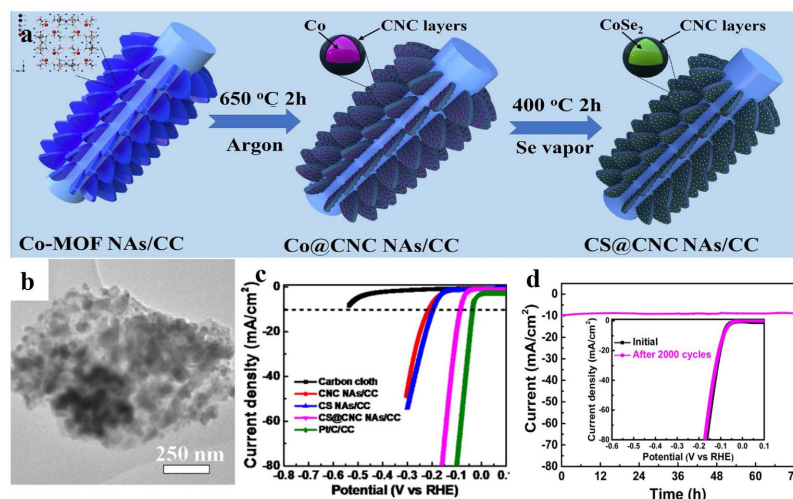


Figure 1. (a) Schematic diagram of the preparation of self-supporting MOF-derived electrodes for HER; (b) TEM images of CS@CNC NAs; (c) Polarization curves of CC, CNC NAs/CC, CS NAs/CC, CS@CNC NAs/CC and Pt/C/CC; (d) Stability test of CS@CNC NAs/CC by the i-t curve, the inset is stability test of CS@CNC NAs/CC after 2000 CV cycles [14]

图 1. (a) 用于 HER 的自支撑 MOF 衍生电极的制备示意图; (b) CS@CNC NAs 的 TEM 图; (c) CC, CNC NAs/CC, CS NAs/CC, CS@CNC NAs/CC 和 Pt/C/CC 的极化曲线; (d) CS@CNC NAs/CC 的稳定性测试 i-t 曲线, 插图是 2000 圈 CV 循环后 CS@CNC NAs/CC 的稳定性测试[14]

作为电解水中的阴极半反应, HER 受到越来越多的关注, 因为氢作为其产物, 是开发可持续能源的关键组成部分。迄今为止, Pt 基材料已被证明是 HER 的较为理想的电催化剂。然而, 高昂的成本和稀缺的资源严重阻碍了其广泛应用。因此, 人们已经投入了大量的精力转向开发非贵金属基材料作为高效的电催化剂, 由于它们的低成本、固有的催化性能和稳定性, 包括过渡金属氧化物、氮化物、氧化物、硒化

物和磷化物等, 预计这些材料有望在大规模应用中取代贵金属 Pt 基电催化剂。然而, 相对较低的电导率和较小的比表面积成为过渡金属基 HER 催化剂的瓶颈。近年来, 构建具有 3D 高电导骨架和多孔结构的独立 MOFs 衍生电极已成为解决高效 HER 催化剂上述问题的有效策略。事实上, 一些 MOFs 已经显示出在煅烧过程中提供丰富的 N 元素并形成 NC 或金属基活性材料, 大大提高了 HER 性能。

Chen [14]等人报道了 MOFs 衍生的硒化钴(CoSe_2)纳米颗粒嵌入的 Co-N 掺杂碳纳米片阵列在碳纸(CC)表面作为 HER 的独立催化电极(CS@CNC NAs/CC)。图 1(a)显示了其合成过程的示意图, 其中衍生过程可分为碳化和硒化两个步骤。经过高温处理后, 3D 纳米片阵列表面上均匀分布有许多小突起, 这表明 CoSe_2 纳米颗粒的均匀分布。此外, 由 TEM 图(图 1(b))可知 CoSe_2 纳米颗粒被紧密封装在无定形碳层内。巧妙的核壳结构增强了电荷传输, 实现了优异的导电性, 并提高了结构稳定性, 实现了长期循环寿命。通过电化学测试, CS@CNC NAs/CC 提供了卓越的 HER 性能, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下具有 84 mV 的低过电势(图 1(c)), 接近 Pt 基电极的性能(35 mV)。CS@CNC NAs/CC 电极还可以保持 72 小时的 84 mV 的低过电位(图 1(d)), 表现出优异的结构稳定性。

杂原子掺杂已被证明是通过调节电子结构和电荷电导率来提高过渡金属基材料催化性能的有效方法。作为获得 MOFs 衍生物的常见策略, 离子交换提供了实现过渡金属基材料的杂原子掺杂作为独立电极以增强 HER 性能。在 Zhang [15]等人的四项工作中, 他们开发了一种液相反应和随后的磷酸化工艺来合成钨(W)掺杂磷化钴(CoP)纳米片阵列, 其 CC 上的分层多孔结构(图 2(a))作为 HER 的独立催化电极(W-CoP NAs/CC)。具有高孔隙率的开放纳米片阵列缩短了离子扩散距离, 暴露出丰富的活性位点, 并促进 H_2 气泡的快速扩散, 而 W 的掺杂可以有效调节活性位点的电子环境, 从而提高 HER 催化性能。经过电化学测试, W-CoP NAs/CC 在酸性电解质(图 2(b)) 0.5 M H_2SO_4 中的过电位为 89 mV ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 远低于未掺杂 W 的 CoP NAs/CC (123 mV), 表明掺杂 W 对提高催化性能的有效性。更重要的是, W-CoP NAs/CC 在较宽的 pH 值(图 2(c), 图 2(d))下同样表现出优异的 HER 性能(在碱性($\text{pH} \approx 14$)和中性($\text{pH} \approx 7$)电解质下分别获得了 94 mV 和 102 mV 的低过电位)。

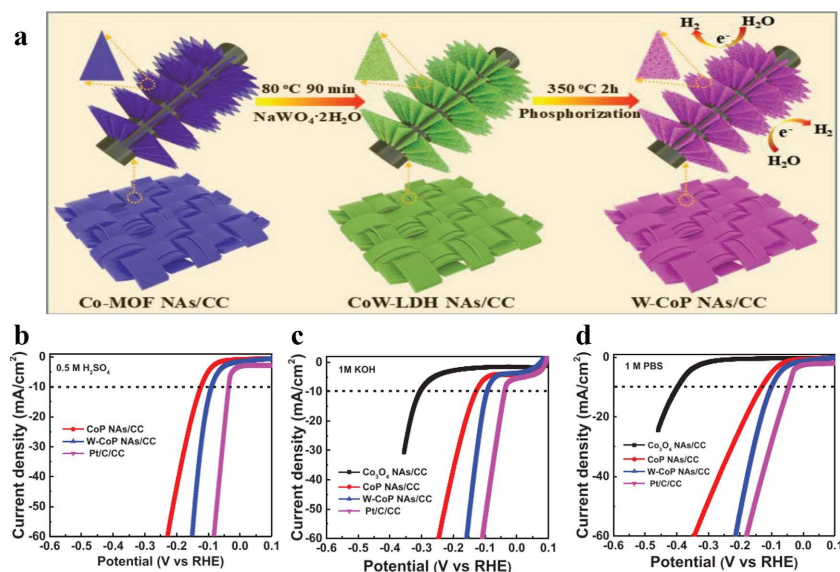


Figure 2. (a) Schematic illustration of W-CoP NAs/CC synthesis procedure; (b) Polarization curves of CoP NAs/CC, W-CoP NAs/CC, and Pt/C/CC electrodes in 0.5 M H_2SO_4 electrolyte; (c) Polarization curves in 1 M KOH electrolyte; (d) Polarization curves in 1 M PBS electrolyte [15]

图 2. (a) W-CoP NAs/CC 的合成步骤的示意图; (b) 在 0.5 M H_2SO_4 电解液中 CoP NAs/CC, W-CoP NAs/CC 和 Pt/C/CC 电极的极化曲线; (c) 在 1 M KOH 电解液中的极化曲线; (d) 在 1 M PBS 电解液中的极化曲线[15]

3.2. 单、双金属 MOFs

针对 MOFs 材料固有的绝缘性, 提升其导电性能的关键在于设计与开发导电 MOFs。此类设计策略主要涵盖四个方面: 一是向 MOFs 孔道内嵌入导电客体分子, 以引入外部导电通路; 二是促进晶格内部电子能量的离域化, 增强电子迁移能力; 三是利用层间 π - π 堆叠效应, 在二维平面上实现高效的电荷转移, 优化金属中心与配体之间的能量匹配及轨道重叠程度; 四是精心构建金属与配体间恒定的电子转移路径, 确保电子传输的稳定性与效率[16]。

在上述策略中, 设计二维导电纳米片因其独特的结构优势而备受青睐。这类纳米片的合成路径主要包括自上而下法与自下而上法。前者通过施加外力破坏 MOFs 层间较弱的相互作用力, 实现层状结构的剥离, 获得二维导电纳米片; 后者则直接从分子设计出发, 精选金属节点与配体, 通过配位自组装直接合成二维结构的导电 MOFs, 为提升 MOFs 材料的导电性能开辟了新途径。

目前, 单金属 MOFs 因其独特的结构和可调控性, 在 HER 电催化领域受到关注。2017 年, Bu [17] 及其同事报道了两种新的 Co MOFs, 它们在二维和三维结构中具有不同的配位和晶格模式: CTGU-5 和 CTGU-6 (图 3(a))。用乙炔黑物理掺杂后, AB&CTGU-5 (1:4) 在 0.5 M H_2SO_4 中表现出最佳 HER 催化性能, 起始电位为 18 mV, 达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 所需的过电位仅为 44 mV, Tafel 斜率为 $45 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 使该 Co-MOF 成为性能最佳的 2D MOF 之一(图 3(b), 图 3(c))。

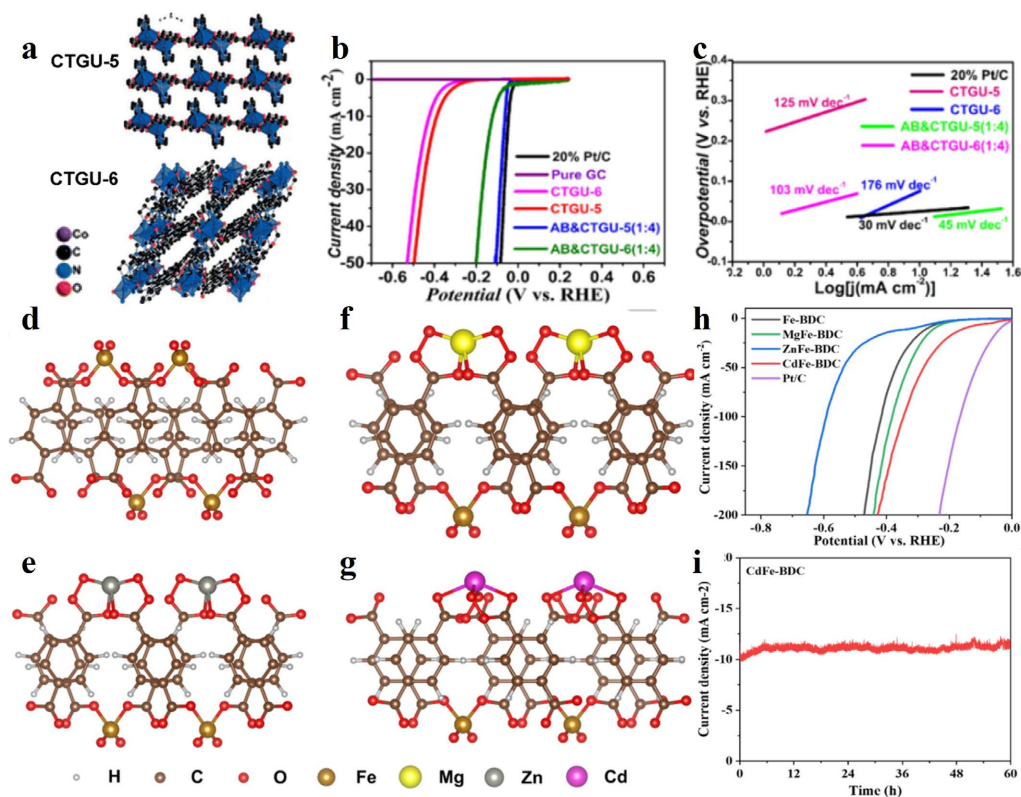


Figure 3. (a) Crystal structure diagrams of two isomeric Co MOFs (CTGU-5 and CTGU-6); (b) LSV curves of CTGU-5, CTGU-6 and other comparison samples for HER tests in 0.5 M H_2SO_4 ; (c) Tafel plots [17]. Constructed MOFs models for the evaluation of (d) Fe-MOF, (e) ZnFe-MOF; (f) MgFe-MOF; and (g) CdFe-MOF; (h) LSV curves in 1 M KOH; and (i) stability test of CdFe-BDC by the i-t curve [18]

图 3. (a) 两种异构 Co MOFs (CTGU-5 和 CTGU-6) 的晶体结构图; (b) CTGU-5, CTGU-6 和其它比较样品在 0.5 M H_2SO_4 中用于 HER 测试的 LSV 曲线; (c) Tafel 曲线[17]。构建的 MOFs 模型: (d) Fe-MOF; (e) ZnFe-MOF; (f) MgFe-MOF; (g) CdFe-MOF; (h) 在 1 M KOH 中的 LSV 曲线; (i) CdFe-BDC 的稳定性测试 i-t 曲线[18]

研究人员通过优化 MOFs 的金属中心、配体选择及合成方法,旨在提升催化剂的活性、稳定性和导电性。然而,与双金属或多金属 MOFs 相比,单金属 MOFs 在 HER 催化活性上可能略显不足,特别是在苛刻的反应条件下。而双金属及多金属 MOFs 催化剂在 HER 研究现状呈现出积极的发展趋势,这些催化剂通过引入多种金属中心,展现出增强的电催化活性和稳定性。2022 年,Chen [18]团队通过简便的一锅水热法,系统研究了 Fe 与多种二价金属离子双金属 MOF 的电解水性能(图 3(d)~(g)),其中 CdFe-MOF 表现尤为突出,其仅需 148 mV 过电位即可达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度(图 3(h)),且经过 60 小时的稳定测试后仍然保持优异的催化性能(图 3(i))。进一步的 DFT 分析揭示, Cd 原子的掺入显著降低了氢吸附能,为过渡金属基双金属 MOFs 的理性设计提供了坚实的理论依据与指导方向。然而,值得注意的是,尽管双金属 MOF 催化剂在碱性环境下普遍展现出优越的 HER 催化活性,但其在酸性介质中的相关研究与报道却相对匮乏,这一领域亟待进一步的研究与拓展。

3.3. MOFs 基复合材料

含无机反应性组分的 MOFs 复合材料作为性能增强的有效策略之一,已受到学术界的广泛关注与深入研究。2021 年, Lou [19]等科研团队巧妙地运用模板辅助的溶剂热反应结合氧化还原后处理技术,成功设计并制备了一种独特的四元四角复合材料,该材料由具有高电子迁移率和高导电性的铜基 MOFs (Cu-MOFs)负载于氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_x]$ 纳米盒表面构成,其在 HER 中表现出了优异的催化活性。2022 年, Li [16]等研究者通过模拟不饱和 Cu-MOFs 的晶体结构,并借助 DFT 计算与同步辐射测试技术的深度融合,揭示了高度暴露的配体不饱和 $\text{Cu}_1\text{-O}_2$ 中心对于显著降低氢吸附能(ΔG_{H^*})的关键作用,从而实现了 HER 过程的高效优化。这一发现不仅深化了对 MOF 基催化剂活性位点调控机制的理解,也为开发高性能 HER 催化剂提供了新的思路与策略。

MXenes 材料,凭借其卓越的导电性能及表面丰富的官能团(如-F、-O、-OH 等),在电催化领域展现出巨大的应用潜力。2022 年, Peng [20]及其研究团队通过创新的原位生长策略,成功构筑了独特的二维/二维(2D/2D)Co-BDC/MXenes 复合材料(其中 BDC 代表 1,4-苯二甲酸酯,化学式为 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$)。此外, Qiao [21]等人另辟蹊径,将 Co-BDC MOF 与二维材料 MoS_2 结合,制备出 Co-BDC/ MoS_2 复合材料。在此体系中, Co-BDC 作为电子供体,通过与 MoS_2 的巧妙耦合,实现了从 2H- MoS_2 到高活性 1T- MoS_2 的部分相变,有效激活了原本惰性的底物表面,同时显著提升了材料的导电性。这一转变加速了碱性条件下的水解动力学过程,为 HER 反应提供了更为有利的条件。综上所述,将 MOFs 与无机功能性催化材料复合,已成为设计高效 HER 电催化剂的一种极具前景的策略。此策略不仅限于 HER 领域,其设计理念与方法论亦可拓展至更广泛的电催化反应体系,为电催化科学的发展注入新的活力。

3.4. MOFs 作为载体

MOFs 的孔径可以调节以支持纳米粒子/单个原子,以优化电催化中的电子转移,而活性 MOFs 可以与纳米粒子/单个原子相互作用,以进一步提高催化活性或者选择性。MOFs 可以与各种其他物质结合,提高其催化活性,并具有显著的协同作用,从而显著推进电解水领域。2021 年, Peng [22]及其研究团队巧妙地实现了金属纳米颗粒(NP)在镍基金属有机框架(Ni-MOFs)上的高效锚定,如图 4(a), 图 4(b)所示,其中所开发的最佳催化剂 Ru@Ni-MOFs 在宽 pH 范围内(图 4c, 图 4(d))均保持优异的 HER 稳定性,于恒定 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下连续运行 24 小时后,其性能几乎无衰减。这一成果彰显了 Ru@Ni-MOFs 在 MOFs 基电催化 HER 催化剂中的独特优势,其卓越活性和稳定性实属罕见。

载体 MOFs 通过调节其孔径来优化催化剂活性,同时也可以直接设计二维导电 MOFs 作为载体,优化了贵金属纳米颗粒的配位环境和电子结构。Rui [23]等人使用无表面活性剂的方法在二维 MOFs 纳米

片上生长 Pt 纳米颗粒(纳米颗粒尺寸约为 3 nm), 如图 4(c)~(f)所示。合成的 Ni-MOFs@Pt 表现出优异的 HER 性能, 在酸性介质中(图 4(g))需要 43 mV 的过电位和仅 $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的塔菲尔斜率才能达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在碱性介质中(图 4(h))需要 102 mV 的过电位和 $88 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的塔菲尔斜率才能达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此项研究深刻揭示了金属纳米粒子与二维导电 MOFs 协同作用在提升 HER 性能方面的巨大潜力与广阔前景。

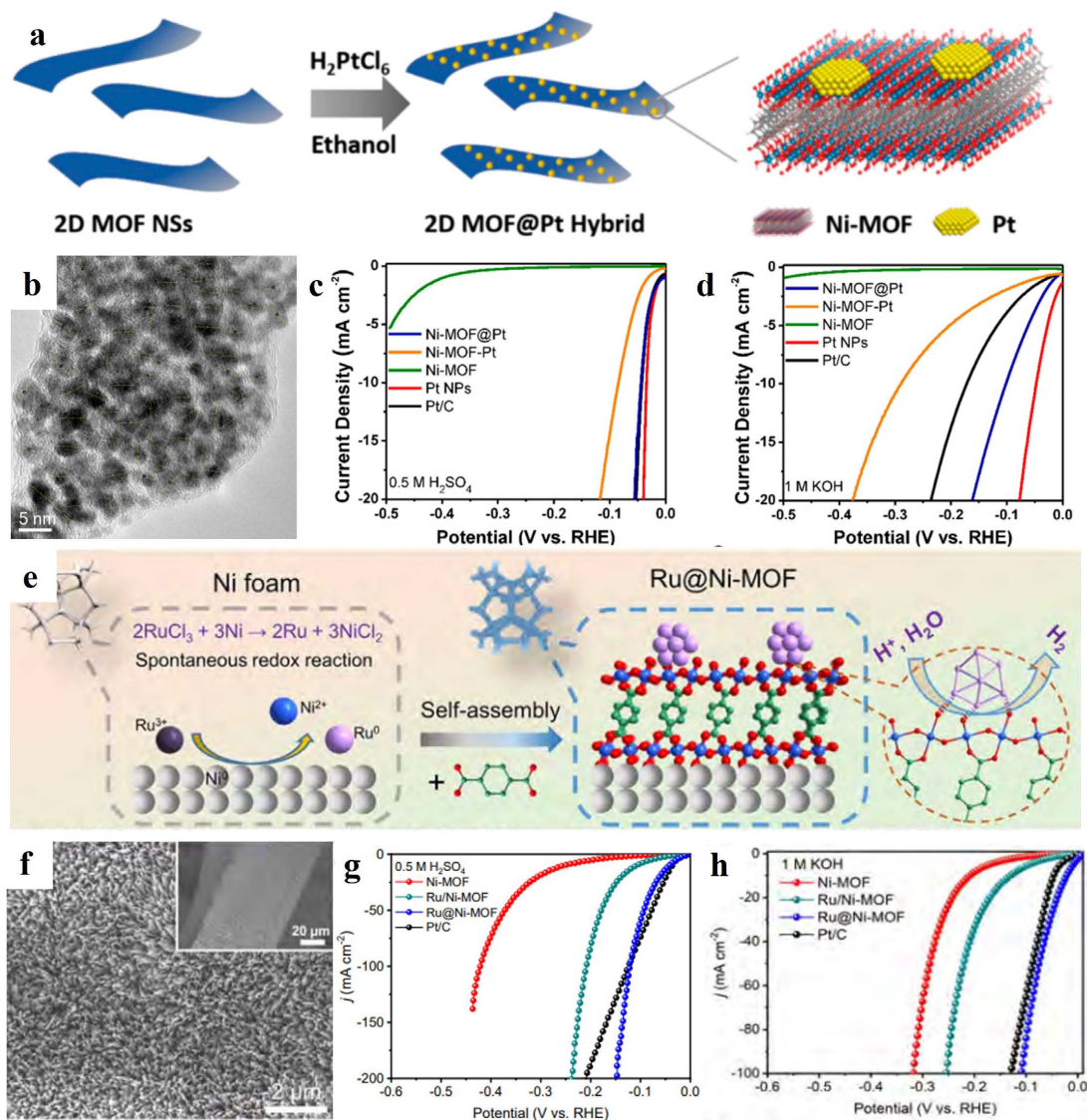


Figure 4. (a) Schematic illustration for the preparation of the 2D MOFs@Pt heterostructure; (b) TEM images of Ni-MOFs@Pt; (c) Polarization curves of Ni-MOFs@Pt (20 wt% Pt), Ni-MOFs-Pt, Ni-MOFs nanosheets, Pt NPs, and commercial 10% Pt/C in 0.5 M H_2SO_4 electrolyte; (d) Polarization curves in 1 M KOH [22]; (e) Schematic illustration of the formation of Ru@Ni-MOFs nanosheets supported on Ni foam for HER; (f) SEM images of Ru@Ni-MOFs; (g) Polarization curves in 0.5 M H_2SO_4 electrolyte for Ru@Ni-MOFs, Ru/Ni-MOFs, Ni-MOFs, and commercial Pt/C (20% Pt); (h) Polarization curves in 1 M KOH [23]

图 4. (a) 2D MOFs@Pt 异质结构的制备示意图; (b) Ni-MOFs@Pt 的 TEM 图; (c) 0.5 M H_2SO_4 电解液中 Ni-MOFs@Pt (20 wt% Pt)、Ni-MOFs-Pt、Ni-MOFs 纳米片、Pt NPs 和商用 10% Pt/C 的极化曲线; (d) 在 1 M KOH 中的极化曲线 [22]; (e) 用于 HER 的负载在泡沫 Ni 上的 Ru@Ni-MOFs 纳米片的形成示意图; (f) Ru@Ni-MOFs 的 SEM 图; (g) 0.5 M H_2SO_4 电解液中 Ru@Ni-MOFs、Ru/Ni-MOFs、Ni-MOFs 和商用 Pt/C (20% Pt) 的极化曲线; (h) 在 1 M KOH 中的极化曲线 [23]

4. 用于析氧反应(OER)的 MOFs 基电催化剂

4.1. 单金属 MOFs

针对 MOFs 的原始结构实施精准的设计与重构策略,旨在定向构筑出具备优越催化性能的目标结构,这已成为提升催化效率领域的一项极具创新性和前瞻性的研究途径。该策略深度融合了原位表征技术,实现了对电催化反应过程中 MOFs 结构动态变化的实时监测与精确分析,同时能够精确鉴别并验证催化反应中的核心活性位点。这一综合性的研究方法不仅为深入理解 MOFs 催化机理提供了强有力的技术支撑,也为设计开发高性能催化剂开辟了崭新的道路。

Lee [24]及其同事利用原位 UV-Vis 和拉曼光谱对析氧反应操作条件下 Co 活性位点的转化进行了深入研究,随着外加电压的增加,ZIF-67 的四配体骨架逐渐被解构:四配体框架逐渐被电解液 OH⁻取代,转化为四配体 α -Co(OH)₂ 和八配体 β -Co(OH)₂,然后进一步氧化成高价态 CoOOH,CoOOH 是 MOF 中真正的 OER 活性中心,而不是原来的金属节点。此外,还利用原位 FT-IR 和原位 X 射线吸收光谱对反应过程的产物进行了实时监测。Tang [25]等人使用原位 X 射线吸收光谱(XAS)来研究电催化剂的结构转变 Ni_{0.5}Co_{0.5}-MOF-74 在 OER 过程中。Yuan [26]等人利用原位 FT-IR 光谱探测氮、硼双掺杂碳材料(N, B-PC)的 NRR 过程,遵循 Associate 机制。

4.2. 双金属 MOFs

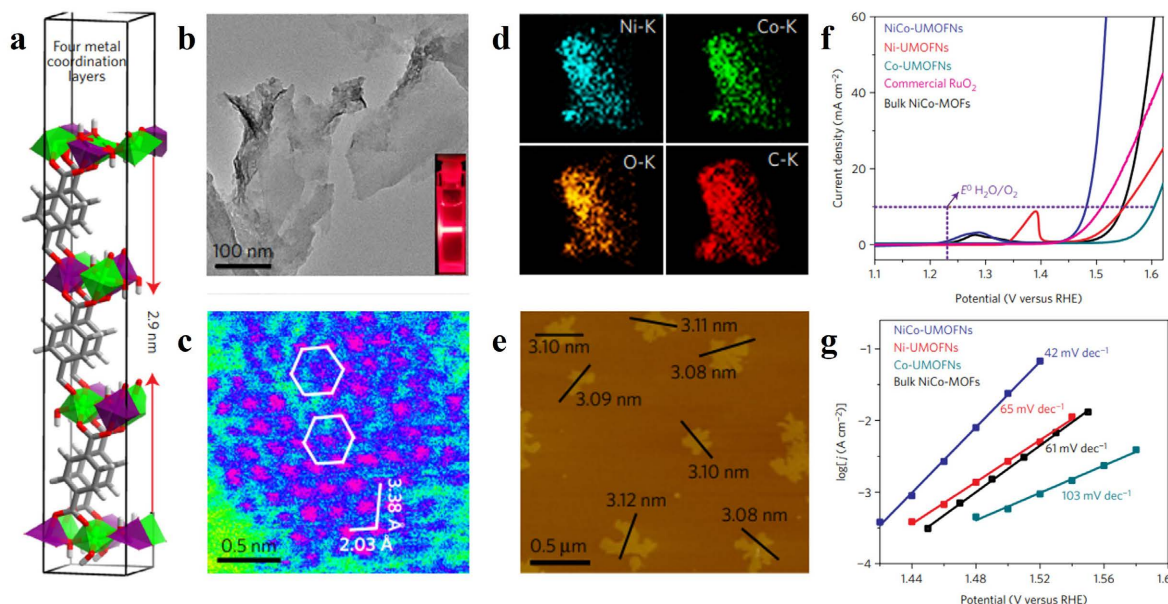


Figure 5. (a) Crystal structure of NiCo-UMOFNs; (b) TEM image of NiCo-UMOFNs (The inset shows the Tyndall light scattering of NiCo-UMOFNs in an aqueous solution); (c) HAADF-STEM image of the (200) plane for NiCo-UMOFNs showing the hexagonal arrangement of the metal atoms. The pink colour represents metal atoms, blue is for light elements (carbon and oxygen), and green is for background; (d) TEM-EDS mapping images of NiCo-UMOFNs; (e) AFM image of as-prepared NiCo-UMOFNs, showing measured dimensions of individual flakes; (f) Polarization curves of NiCo-UMOFNs, Ni-UMOFNs, Co-UMOFNs, RuO₂ and bulk NiCo-MOFs in O₂-saturated 1 M KOH solution. The dotted horizontal line is a guide to the eye showing a current density of 10 mA·cm⁻²; and (g) Tafel plots [27]

图 5. (a) NiCo-UMOFNs 的晶体结构; (b) NiCo-UMOFNs 的 TEM 照片(插图显示了 NiCo-UMOFN 在水溶液中的 Tyndall 光散射); (c) NiCo-UMOFNs 的(200)平面的 HAADF-STEM 图像,显示了金属原子的六边形排列。粉红色代表金属原子,蓝色代表轻元素(C 和 O),绿色代表背景图; (d) NiCo-UMOFNs 的 TEM-EDS 映射图像; (e) 制备的 NiCo-UMOFNs 的 AFM 图像,显示单个薄片的测量尺寸; (f) NiCo-UMOFNs、Ni-UMOFNs、Co-UMOFNs、RuO₂ 和块状 NiCo-MOFs 在 O₂ 饱和 1 M KOH 溶液中的极化曲线,水平虚线对应电流密度为 10 mA·cm⁻²; (g) Tafel 曲线[27]

在 OER 领域,也已经有多位学者探索了双金属 MOFs 的应用。Tang [27]的团队构建了以 Ni 和 Co 位点为 OER 活性中心的二维导电 MOF 纳米片来增强电催化 OER 的性能(图 5(b)~(d))。使用简单的超声方法铸造了具有超薄纳米片形貌的镍钴双金属有机框架(NiCo-UMOFNs),其实际厚度约为 3.1 nm,接近 2.9 nm 的理论厚度(图 5(e))。从 NiCo-MOFs 的晶体结构来看(图 5(a)),Co 和 Ni 原子都是由 6 个 O 原子配位的八面体,超薄 NiCo-MOFs 由于与表面金属原子部分终止的 BDC 配位键,很可能在暴露表面产生配位不饱和金属位。在碱性电解质 1.0 M KOH 中,NiCo-MOFs 只需要 180 mV 的过电位就能达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度(图 5(f)),优于商用 RuO_2 ,其塔菲尔斜率为 $42 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (图 5(g)),表现出卓越的反应动力学。

除了构建二维导电 MOFs 和三维常规 MOFs 外,一维 MOFs 也受到了广泛的关注。Eddaoudi [28]等人构建了具有 ZBR 拓扑结构的双金属 Sq-ZBR-MOFs,具有一维链状形貌,比传统的三维 MOFs 具有更高的电荷输运能力和充分的活性位点暴露,其具有出色的 OER 性能和稳定性。

4.3. MOFs 基复合材料

氧化石墨烯(GO)基材料具有高比表面积和高导电性等优点,被认为是优异的复合材料之一。2017 年,Huang [29]等人采用了精心设计的策略,成功构建了二维导电 MOFs 纳米片并进一步将这些纳米片与超薄 MXene 纳米片进行复合,实现了二维材料间的精准集成(即 2D/2D 复合材料),所制得的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -CoBDC 复合材料展现出了卓越的 OER 性能(图 6(a))。2021 年,Zhao [30]和同事设计了 MOF-石墨烯纳米复合材料 NFe-MOFs/G,超细 MOFs 颗粒均匀地分散在石墨烯上,NFe-MOFs/G 比单独使用 NFe-MOFs 和商用 Ir/C 催化剂表现出更佳的催化性能(图 6(b))。上述成果不仅优化了 OER 过程的效率,而且其性能表现超越了传统贵金属催化剂 IrO_2 ,为实现高效能源转换与存储材料的设计开辟了新途径。

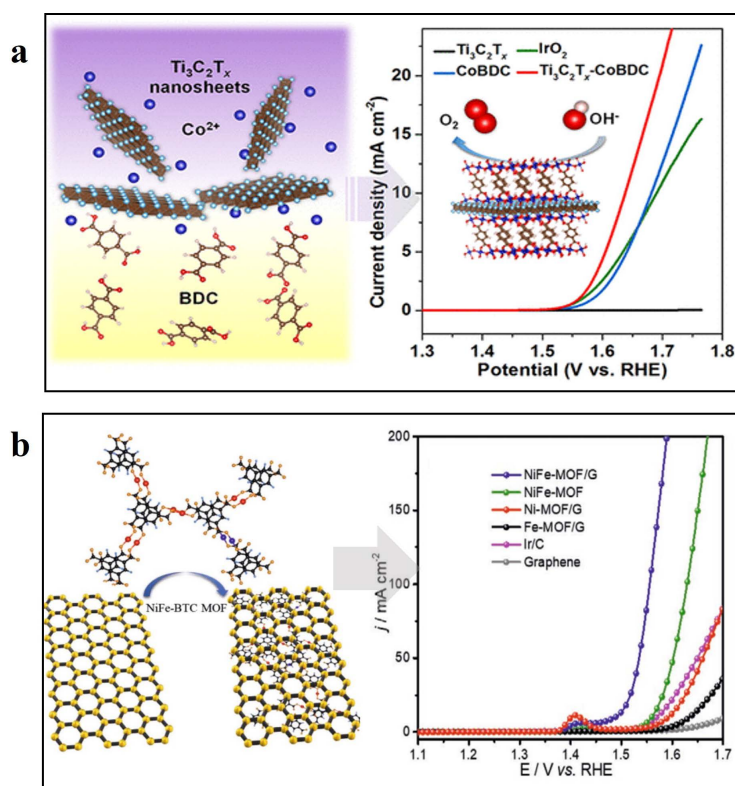


Figure 6. (a) Schematic illustration of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets and LSV curves [29]; (b) Schematic illustration of NiFe-BTC MOF and LSV curves [30]

图 6. (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的示意图和 LSV 曲线[29]; (b) NiFe-BTC MOF 的示意图和 LSV 曲线[30]

5. 用于全水解的 MOFs 基电催化剂

5.1. MOFs 基衍生催化剂

如上所述, 人们已经投入了大量的精力来设计和制备基于 MOFs 衍生的独立电极作为 HER 或 OER 的催化剂, 并表现出优异的催化性能。然而, 全水解由 OER 和 HER 组成, 这将需要活性材料来实现 OER 和 HER 的高效催化性能。因此, 构建具有合理形态结构和化学成分的 MOFs 材料及其衍生物作为双功能催化剂是非常有意义的, 它可以同时降低 HER 和 OER 的过电位, 从而实现高效的全水解。

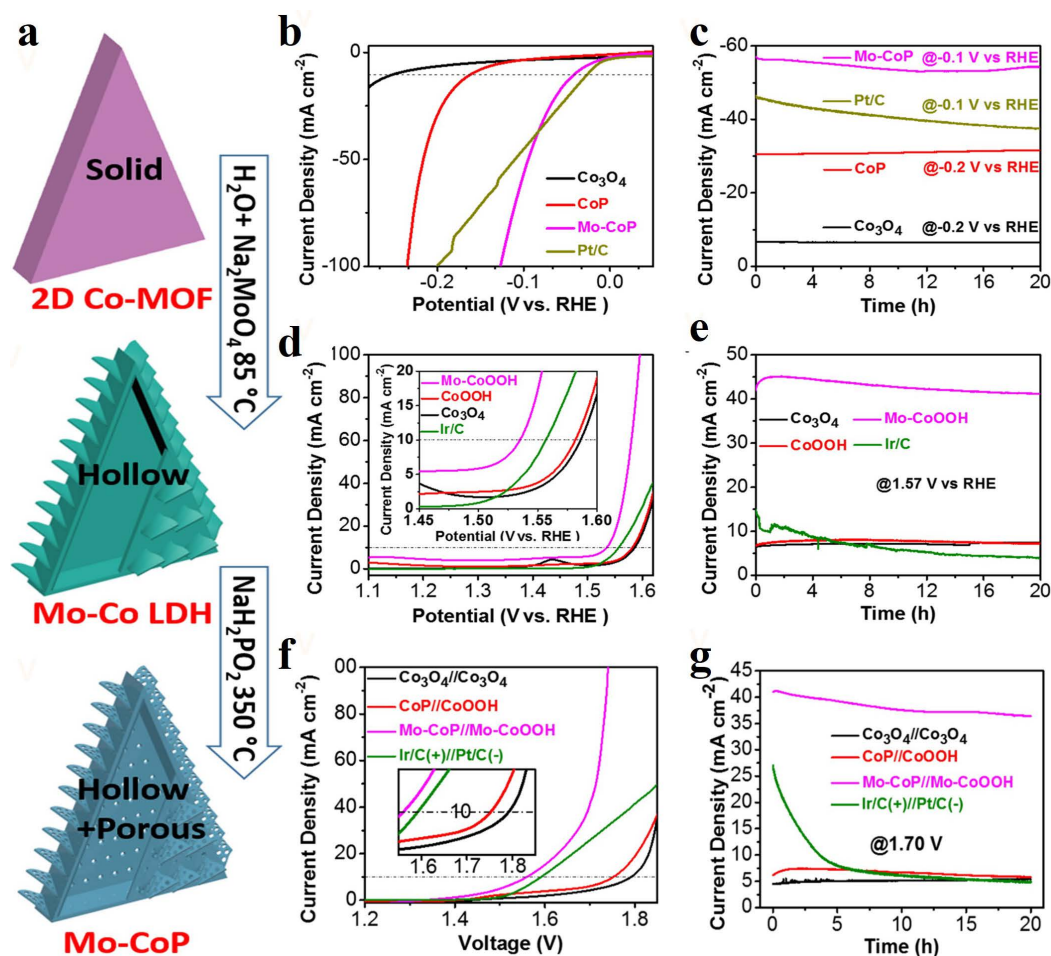


Figure 7. (a) Preparation schematic of hollow Mo-CoP nanoarrays; HER performance: (b) polarization curves; (c) stability test results. OER performance: (d) polarization curves; (e) stability test results. Overall water splitting of the electrolyzer (Mo-CoP//Mo-CoOOH) in alkaline electrolytes with post-mortem study: (f) polarization curves; (g) stability test results [31]

图 7. (a) 空心 Mo-CoP 纳米阵列的制造过程示意图; HER 性能: (b) 极化曲线; (c) 稳定性测试结果。OER 性能: (d) 极化曲线; (e) 稳定性测试结果。电解(Mo-CoP//Mo-CoOOH)在碱性电解质中的总体水分解性能: (f) 极化曲线; (g) 稳定性测试结果[31]

Wang [31]等人报道了 MOFs 衍生的空心 Mo 掺杂 CoP (Mo-CoP)纳米壁阵列在 CC 上生长, 直接用作无粘结剂的双功能电催化整体水分解。经过水解反应和随后的磷化过程, 如图 7(a)所示, 结构致密的 Co-MOF 纳米阵列转变为多孔结构的空心 Mo-CoP 纳米阵列, 均匀地覆盖在 CC 的碳纤维上。对于 HER (图 7(b), 图 7(c)), Mo-CoP 电极在电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的过电位为 40 mV , 远低于 CoP (160 mV)和 Co_3O_4 (242 mV), 这意味着磷化和 Mo 掺杂可以大大提高电催化剂的 HER 性能。对于 OER (图 7(d), 图 7(e)),

由于连续的氧化过程, Mo-CoP 将在原位转化为 Mo-CoOOH, Mo-CoOOH 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的过电位为 305 mV, 低于 CoP 衍生的 CoOOH (323 mV) 和 Co_3O_4 (356 mV), 进一步证明了 Mo 掺杂对催化反应的有效性。基于 Mo-CoP 及其衍生物优异的 HER 和 OER 性能, 进一步测试其全水解性能(图 7(f), 图 7(g)), 发现 Mo-CoP 和 Mo-CoOOH 组装的体系工作电压仅为 1.56 V, 优于商用 Pt/C(-)/Ir/C(+)体系, 表明其全水解的催化效率极为优异。

为了了解 HER 和 OER 的增强机制, 研究者采用 DFT 来研究 Mo 掺杂的影响。最后通过理论分析发现, 该催化剂突出的催化性能可归因于以下原因: (1) Mo 的引入降低了能垒; (2) 具有中空多孔结构的有序纳米阵列提供了丰富的反应位点和快速的离子传输; (3) 独立电极的设计和磷酸化提高了导电性。

5.2. 原始 MOFs 作为催化剂

与 MOFs 衍生物相比, 直接使用原始 MOFs 作为全水解催化剂可以更好地利用有序的通道结构、大的比表面积和可接近的活性位点。然而, 大体积 MOFs 的导电性普遍较差, 这是限制其在水分解中应用的一个参数。事实上, 很少有原始 MOFs 能够提供令人满意的 HER 性能, 包括 PBAs, 这是将原始 MOFs 开发成双功能催化剂的一大障碍。

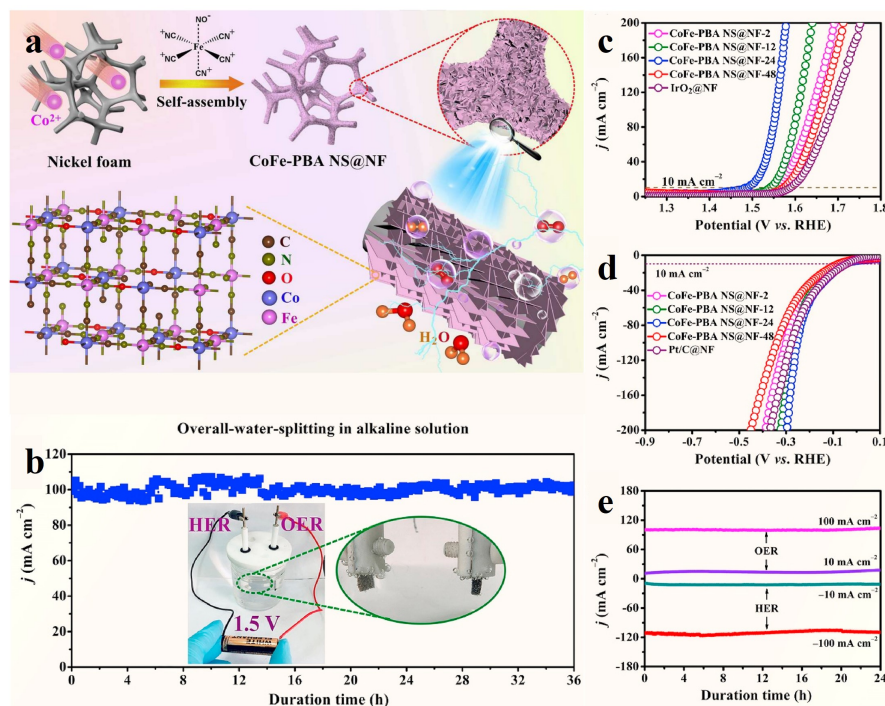


Figure 8. (a) Preparation schematic of CoFe-PBA NS@NF; (b) Chronoamperometry measurement of the overall water splitting at 100 mA cm^{-2} . Inset figure: digital photos of overall water splitting configuration driven by a single-cell AAA battery with a nominal voltage of 1.5 V in 1.0 M KOH; (c) LSV curves of OER; (d) LSV curves of HER; and (e) current density-time curves of CoFe-PBA NS@NF-24 during OER and HER processes [32]

图 8. (a) CoFe-PBA NS@NF 制备示意图; (b) 在 100 mA cm^{-2} 处全水解的计时电流测量(插图: 在 1.0 M KOH 中由标准电压为 1.5 V 的单节 AAA 电池驱动的全水解装置的数码照片); (c) OER 的 LSV 曲线; (d) HER 的 LSV 曲线; 和 (e) CoFe-PBA NS@NF-24 在 OER 和 HER 过程中的电流密度 - 时间曲线[32]

为应对前述挑战, Wu [32] 等人创新性地采用简易化学浴沉积法, 在泡沫镍(NF)基底上成功制备了超薄 $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纳米片阵列, 构建了一种自支撑双功能催化剂(命名为 CoFe-PBA NS@NF), 用于高效全水解反应, 制备方式如图 8(a)所示。在此催化剂中, 不饱和金属中心的存在被设计为提升催化

活性的关键因素。同时,独立电极结构的设计有效防止了超薄纳米片的团聚,确保了 CoFe-PBA NS@NF 在催化过程中保持广阔的活性界面。此外,纳米片阵列与 NF 之间的紧密接合不仅克服了 PBAs 材料本征导电性不足的问题,还显著抑制了析气过程中活性组分的脱落。得益于这些独特优势,CoFe-PBA NS@NF 在碱性介质中展现了优异的 HER 和 OER 性能,分别仅需 48 和 256 mV 的低过电位即可达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度,且经过 24 小时测试后活性衰减微乎其微,显示出卓越的催化稳定性(图 8(c)~(e))。特别地,当组装为 CoFe-PBA NS@NF//CoFe-PBA NS@NF 电解池时,仅需施加 1.545 V 的电压即可驱动 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电解水产氢产氧速率(图 8(b)),性能甚至优于传统的 Pt/C@NF//IrO₂@NF 系统(需 1.608 V),凸显了其在实际水电解应用中的巨大潜力。

6. 总结与展望

电化学水分解作为一种可持续的、环境友好的能源转化技术,被认为是实现未来低碳排放的有效途径,其主要包括两个重要的电化学反应:HER 和 OER。MOFs 材料凭借其高度可设计的结构、高孔隙率、高比表面积和易于功能化等优点,已被证明在电解水领域中具有广阔的应用前景。本文通过对 MOFs 进行分类后,对其在 HER、OER 以及全水解领域的发展现状进行了简单的总结,同时介绍了多种提升电催化活性、导电性能及稳定性的 MOFs 基催化剂设计策略,包括但不限于二维导电 MOFs 的合成技术、不饱和金属位点的巧妙设计、MOFs 纳米阵列的精密构建以及高稳定性 MOFs 材料的精心筛选。这些策略的实施,为优化电催化性能提供了有力支撑。

通过合理的设计和制备策略,MOFs 基催化剂在碱性电解水领域已经取得了显著进展,然而在酸性电解水领域,仅有少数结合非贵或非贵金属的 MOFs 材料性能能够达到贵金属及其氧化物(如 Pt、IrO₂ 和 RuO₂ 等)催化剂的性能。因此,未来的 MOFs 催化剂在电解水领域的研究,仍需通过进一步优化 MOFs 材料的合成条件、金属离子和有机配体的选择以及后处理工艺,从而制备出具有宽 pH 适用性、更高催化活性和稳定性的 MOFs 基电解水催化剂。此外,基于 MOFs 材料的催化剂要实现大规模实际应用,仍需克服一些现存的挑战。具体而言,经济可行性是一个关键问题——大多数有机配体和反应溶剂的高成本严重限制了 MOFs 基催化剂的大规模生产。此外,合成策略的通用性和可操作性也需要进一步优化,以避免对苛刻的反应条件和特殊设备的使用的依赖。另一个重大挑战是在将 MOFs 基材料从实验室制备转向工业大规模生产时,如何保持其物理和化学性质的一致性。随着生产规模的扩大,MOFs 材料的性质可能会发生显著变化,如何在这种情况下维持其优异性能是亟待解决的问题。

然而,值得期待的是随着科技的不断进步,未来通过结合新型的表征技术和理论计算,将有望监测 MOFs 材料在电解水过程中的动态变化,深入理解 MOFs 材料的反应机理,并实现对其结构的精确调控,从而突破当前的研究瓶颈。总之,随着研究的不断深入和技术的不断进步,MOFs 材料有望在电解水领域发挥更加重要的作用,为实现清洁能源的可持续发展做出贡献。

参考文献

- [1] Zhou, B., Gao, R., Zou, J. and Yang, H. (2022) Surface Design Strategy of Catalysts for Water Electrolysis. *Small*, **18**, Article 2202336. <https://doi.org/10.1002/smll.202202336>
- [2] Tee, S.Y., Win, K.Y., Teo, W.S., Koh, L., Liu, S., Teng, C.P., *et al.* (2017) Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting. *Advanced Science*, **4**, Article 1600337. <https://doi.org/10.1002/adv.201600337>
- [3] Li, W., Wang, C. and Lu, X. (2021) Integrated Transition Metal and Compounds with Carbon Nanomaterials for Electrochemical Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 3786-3827. <https://doi.org/10.1039/d0ta09495a>
- [4] Gan, J., Huang, Z., Luo, W., Chen, W., Cao, Y., Qian, G., *et al.* (2021) Platelet Carbon Nanofibers as Support of Pt-CoO Electrocatalyst for Superior Hydrogen Evolution. *Journal of Energy Chemistry*, **52**, 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.036>

- [5] Yi, J., Lee, W.H., Hwang, Y.J., *et al.* (2019) Effect of Pt Introduced on Ru-Based Electrocatalyst for Enhanced Oxygen Evolution Activity and Stability. *Electrochemistry Communications*, **104**, Article No. 106469. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.018>
- [6] Zhang, Y., Wu, C., Jiang, H., Lin, Y., Liu, H., He, Q., *et al.* (2018) Atomic Iridium Incorporated in Cobalt Hydroxide for Efficient Oxygen Evolution Catalysis in Neutral Electrolyte. *Advanced Materials*, **30**, Article 1707522. <https://doi.org/10.1002/adma.201707522>
- [7] Indra, A., Song, T. and Paik, U. (2018) Metal Organic Framework Derived Materials: Progress and Prospects for the Energy Conversion and Storage. *Advanced Materials*, **30**, Article 1705146. <https://doi.org/10.1002/adma.201705146>
- [8] Zhou, W., Xue, Z., Liu, Q., Li, Y., Hu, J. and Li, G. (2020) Trimetallic MOF-74 Films Grown on Ni Foam as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ChemSusChem*, **13**, 5647-5653. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001230>
- [9] Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2013) The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, **341**, Article 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- [10] Kong, L., Liu, M., Huang, H., Xu, Y. and Bu, X. (2021) Metal/Covalent-Organic Framework Based Cathodes for Metal-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article 2100172. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100172>
- [11] He, J., Li, N., Li, Z., Zhong, M., Fu, Z., Liu, M., *et al.* (2021) Strategic Defect Engineering of Metal-Organic Frameworks for Optimizing the Fabrication of Single-Atom Catalysts. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article 2103597. <https://doi.org/10.1002/adfm.202103597>
- [12] Sun, H., Yan, Z., Liu, F., Xu, W., Cheng, F. and Chen, J. (2019) Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution. *Advanced Materials*, **32**, Article 1806326. <https://doi.org/10.1002/adma.201806326>
- [13] Zhang, Q., Wang, Y., Wang, Y., Yang, S., Wu, X., Lv, B., *et al.* (2021) Electropolymerization of Cobalt Porphyrins and Corroles for the Oxygen Evolution Reaction. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 3807-3810. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.04.048>
- [14] Wang, X., He, J., Yu, B., Sun, B., Yang, D., Zhang, X., *et al.* (2019) CoSe₂ Nanoparticles Embedded MOF-Derived Co-N-C Nanoflake Arrays as Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **258**, Article 117996. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117996>
- [15] Wang, X., Chen, Y., Yu, B., Wang, Z., Wang, H., Sun, B., *et al.* (2019) Hierarchically Porous W-Doped CoP Nanoflake Arrays as Highly Efficient and Stable Electrocatalyst for pH-Universal Hydrogen Evolution. *Small*, **15**, Article 1902613. <https://doi.org/10.1002/smll.201902613>
- [16] 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>
- [17] Wu, Y., Zhou, W., Zhao, J., Dong, W., Lan, Y., Li, D., *et al.* (2017) Surfactant-Assisted Phase-Selective Synthesis of New Cobalt MOFs and Their Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie*, **129**, 13181-13185. <https://doi.org/10.1002/ange.201707238>
- [18] Luo, Y., Yang, X., He, L., Zheng, Y., Pang, J., Wang, L., *et al.* (2022) Structural and Electronic Modulation of Iron-Based Bimetallic Metal-Organic Framework Bifunctional Electrocatalysts for Efficient Overall Water Splitting in Alkaline and Seawater Environment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 46374-46385. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c05181>
- [19] Cheng, W., Zhang, H., Luan, D., *et al.* (2021) Exposing Unsaturated Cu₁-O₂ Sites in Nanoscale Cu-MOF for Efficient Electro-Catalytic Hydrogen Evolution. *Science Advances*, **7**, eabg2580. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abg2580>
- [20] Wang, L., Song, L., Yang, Z., Chang, Y., Hu, F., Li, L., *et al.* (2022) Electronic Modulation of Metal-Organic Frameworks by Interfacial Bridging for Efficient pH-Universal Hydrogen Evolution. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article 2210322. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210322>
- [21] Zhu, D., Liu, J., Zhao, Y., Zheng, Y. and Qiao, S. (2019) Engineering 2D Metal-Organic Framework/MoS₂ Interface for Enhanced Alkaline Hydrogen Evolution. *Small*, **15**, Article 1805511. <https://doi.org/10.1002/smll.201805511>
- [22] Deng, L., Hu, F., Ma, M., Huang, S., Xiong, Y., Chen, H., *et al.* (2021) Electronic Modulation Caused by Interfacial Ni-O-M (M = Ru, Ir, Pd) Bonding for Accelerating Hydrogen Evolution Kinetics. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 22276-22282. <https://doi.org/10.1002/anie.202110374>
- [23] Rui, K., Zhao, G., Lao, M., Cui, P., Zheng, X., Zheng, X., *et al.* (2019) Direct Hybridization of Noble Metal Nanostructures on 2D Metal-Organic Framework Nanosheets to Catalyze Hydrogen Evolution. *Nano Letters*, **19**, 8447-8453. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02729>
- [24] Zheng, W., Liu, M. and Lee, L.Y.S. (2019) Electrochemical Instability of Metal-Organic Frameworks: *In situ* Spectroelectrochemical Investigation of the Real Active Sites. *ACS Catalysis*, **10**, 81-92. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03790>
- [25] Zhao, S., Tan, C., He, C., An, P., Xie, F., Jiang, S., *et al.* (2020) Structural Transformation of Highly Active Metal-

- Organic Framework Electrocatalysts during the Oxygen Evolution Reaction. *Nature Energy*, **5**, 881-890. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-00709-1>
- [26] Ren, J., Wan, C., Pei, T., Lv, X. and Yuan, Z. (2020) Promotion of Electrocatalytic Nitrogen Reduction Reaction on N-Doped Porous Carbon with Secondary Heteroatoms. *Applied Catalysis B: Environmental*, **266**, Article 118633. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118633>
- [27] Zhao, S., Wang, Y., Dong, J., He, C., Yin, H., An, P., *et al.* (2016) Ultrathin Metal-Organic Framework Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16184. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.184>
- [28] Kandambeth, S., Kale, V.S., Fan, D., Bau, J.A., Bhatt, P.M., Zhou, S., *et al.* (2022) Unveiling Chemically Robust Bimetallic Squarate-Based Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article 2202964. <https://doi.org/10.1002/aenm.202202964>
- [29] Zhao, L., Dong, B., Li, S., Zhou, L., Lai, L., Wang, Z., *et al.* (2017) Interdiffusion Reaction-Assisted Hybridization of Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Nano*, **11**, 5800-5807. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01409>
- [30] Wang, Y., Liu, B., Shen, X., Arandiyana, H., Zhao, T., Li, Y., *et al.* (2021) Engineering the Activity and Stability of MOF-Nanocomposites for Efficient Water Oxidation. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article 2003759. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003759>
- [31] Guan, C., Xiao, W., Wu, H., Liu, X., Zang, W., Zhang, H., *et al.* (2018) Hollow Mo-Doped CoP Nanoarrays for Efficient Overall Water Splitting. *Nano Energy*, **48**, 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.034>
- [32] Chen, Z., Fei, B., Hou, M., Yan, X., Chen, M., Qing, H., *et al.* (2020) Ultrathin Prussian Blue Analogue Nanosheet Arrays with Open Bimetal Centers for Efficient Overall Water Splitting. *Nano Energy*, **68**, Article 104371. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104371>