

金属有机框架化合物在析氧催化中的研究进展

周 迪¹, 王晓虹²

¹成都大学机械工程学院, 四川 成都

²西南民族大学公共管理学院, 四川 成都

收稿日期: 2025年4月14日; 录用日期: 2025年5月15日; 发布日期: 2025年5月26日

摘要

电解水制氢是一种高效、绿色的氢气获取手段, 是氢能应用需要突破的关键技术之一。析氧反应(OER)是电解水制氢中的关键技术, 由于其反应能垒高、动力学过程迟缓, 极大的制约了电解水制氢技术广泛使用。开发高效、低成本的OER催化剂, 是目前电解水技术发展中亟待解决的问题之一。金属有机框架(MOF)催化剂由于可调制的网格结构, 丰富的催化活性点位在OER催化中备受关注; 但由于MOF稳定性和导电性较差很少被直接作为OER催化剂研究。本文基于MOF析氧催化剂的最新研究进展, 深入分析了OER反应的机理, 综述了现有MOF析氧催化剂改性策略的研究进展, 从MOF的形貌、掺杂、界面、复合进行了深入剖析, 并分析了目前MOF析氧催化剂研究中存在的问题。

关键词

电解水, 析氧反应, 催化剂, 电催化, MOF

Research Progress of Metal-Organic Framework Compounds in Oxygen Evolution Catalysis

Di Zhou¹, Xiaohong Wang²

¹School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

²School of Public Administration, Southwest University for Nationalities, Chengdu Sichuan

Received: Apr. 14th, 2025; accepted: May 15th, 2025; published: May 26th, 2025

Abstract

Hydrogen production by electrolysis of water is an efficient and green means to obtain hydrogen, and it is one of the key technologies that need to be broken through in the application of hydrogen

energy. Oxygen evolution reaction (OER) is a key technology in hydrogen production by electrolysis of water. Because of its high reaction energy barrier and slow kinetic process, it greatly restricts the wide use of hydrogen production by electrolysis of water. Developing OER catalyst with high efficiency and low cost is one of the urgent problems in the development of electrolytic water technology. Metal-organic framework (MOF) catalyst has attracted much attention in OER catalysis because of its adjustable lattice structure and rich catalytic active sites. However, MOF is rarely directly used as OER catalyst because of its poor stability and conductivity. Based on the latest research progress of MOF oxygen evolution catalyst, this paper deeply analyzes the mechanism of OER reaction, summarizes the research progress of modification strategies of MOF oxygen evolution catalyst, deeply analyzes the morphology, doping, interface and recombination of MOF, and analyzes the problems existing in the research of MOF oxygen evolution catalyst at present.

Keywords

Brine Electrolysis, Oxygen Evolution Reaction, Catalyst, Electro-Catalysis, MOF

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

氢能凭借其能量密度高、绿色无污染，是二十一世纪最有希望取代传统化石能源、最具潜力的二次清洁能源。现阶段制氢技术包括甲烷蒸汽重整[1]、煤气化[2]等，但过于依赖化石能源，制氢过程中会排放大量污染环境的有害气体，无法从根本上解决当前能源发展中面临的能源紧缺和环境污染等问题[3]。电解水制氢是当前获取氢气较为绿色、高效的技术手段[4]。阳极释放氧气的析氧反应(OER)和阴极释放氢气的析氢反应(HER) [5]是电解水技术中两个重要的半反应。相较于 HER，OER 是一个复杂的四电子转移过程，具有反应能垒高、动力学过程迟缓的特点，造成了反应过程中过电势高、能耗大等问题[6]。开发高效 OER 催化剂，降低 OER 反应所需的过电位，对于电解水制氢具有至关重要的意义。

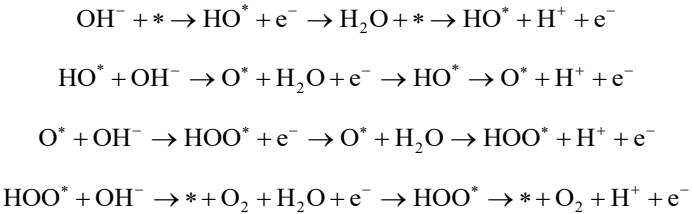
金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, 简称 MOFs)是由金属离子和有机配体通过共价键形成的有机无机化合物，其具有比表面积高、可调的金属节点和多孔结构等优点，在 OER 催化方面展现出巨大的研究潜力。目前 MOF 催化剂在 OER 中尚存在活性位点利用率低、结构不稳定易失活、电荷转移慢等问题；且由于 MOF 材料导电性和稳定性较差使其很少被直接作为 OER 催化剂用于研究，因此如何提高 MOF 催化剂的稳定性和导电性，提升 OER 催化活性面临巨大的挑战。研究表明，可以通过改变合成方法、有机配体、形貌结构、元素掺杂以及复合碳材料等对 MOF 催化剂进行调控改性。

本文综述了 MOF 在析氧催化剂方面的应用研究。在介绍 OER 反应机理的基础上，综述了 MOF 催化剂活性调控策略，包括形貌工程、掺杂工程、界面工程、复合工程。最后剖析了目前 MOF 催化剂用于 OER 催化剂方面存在的问题及主要解决方案。

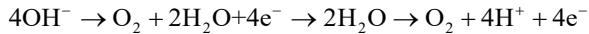
2. OER 反应机理

催化剂的作用下，阳极上发生的 OER 是一个涉及有 O-O 键形成的多电子转移过程。在碱性或中性溶液中，氢氧根离子被氧化成水和氧气，而在酸性溶液中，水被氧化成氧气和氢离子；其在酸性、碱性等不同环境中的反应机制分别表示如下：

碱性或中性溶液：→酸性溶液：



总反应式：



上面的公式中，*代表催化剂表面上的活性位点。

不难发现，不管是酸性条件还是碱性条件，均伴随有活性位点的氧化，反应中间体 HO^* 、 O^* 和 HOO^* 的产生，而 HOO^* 是合成 O_2 的必要途径[7]。因此，促进含氧中间体的形成，提高中间体与电极，中间体 $*\text{O}$ 和 $*\text{OOH}$ 之间的电荷转移将有利于催化反应的进行。

合理选择催化剂可以有效提高 OER 反应效率。同时，从上述 OER 反应机理中不难发现，仅有适中催化剂活性位点与氧原子结合能力，才可有效降低 OER 反应的过电势。当活性位点与氧原子结合能力过高或过弱都将影响 OER 反应的效率。

3. MOF 催化剂在 OER 中的应用研究

3.1. MOF 简介

MOF 是一种具有独特多孔结构的材料，由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键连接而成。这种材料因其高度有序的孔隙结构和巨大的比表面积而备受关注。MOF 类似于一个微观的笼子或者海绵，其中金属离子或金属簇作为节点，有机配体则形成了连接这些节点的“桥”，共同构成了具有三维网络结构的框架。这种结构可以根据设计和合成的不同，展现出多样的孔径大小和形状，从而赋予 MOF 潜在的 OER 催化性能。

3.2. MOF 在 OER 中的应用研究

因 MOF 材料具有高度有序的孔隙结构、巨大的比表面积、可调的结构以及优异的吸附能等优点，Yao [8] 采用气氛法合成了 Co-MOF，其过电位为 $305 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$ 。但 MOF 作为催化剂仍存在活性位点利用率低、结构不稳定易失活、电荷转移慢、粘结剂导电性差、合成易堆叠以及负载不牢固等问题；且由于 MOF 材料稳定性、导电性较差使其很少被直接作为 OER 催化剂用于研究。因此如何提高 MOF 催化剂的稳定性和导电性，提升 OER 催化活性面临巨大的挑战。研究表明，可以通过形貌工程、掺杂工程、界面工程以及复合工程等对 MOF 催化剂进行调控优化。

3.3. MOF 在 OER 中的作用机制

MOF 中的过渡金属在 OER 过程中往往发生可逆氧化还原，成为动态活性中心。通过电荷转移调节金属的 d 轨道填充程度，从而优化 M-OH 和 M-OOH 中间体的吸附能，提升整体催化效率。MOF 中的配体不仅提供空间支撑，还通过共轭体系或杂原子调控金属活性位的电子环境。例如含氮配体可增强金属节点的亲核性，促进 OH^- 的活化。此外，配体中的功能基团($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ 等)还可能直接参与反应过程，发挥协同催化作用。MOF 独特的多孔结构和高比表面积有助于 OER 过程中 OH^- 的快速传质以及 O_2 的及时脱附，缓解反应物堆积造成的活性位点阻塞，提升催化效率与稳定性。

4. MOF 催化剂活性调制策略

4.1. 形貌工程

形貌工程则是通过调控 MOF 催化剂的形貌以实现其催化性能的提高，合理调节 MOF 的尺寸和维度能够增大比表面积，最大程度暴露表面活性位点，减短电子转移路径，增强导电性。

通过不同合成方法制备出的 MOF 催化剂展现出不同微观形貌。Zhang [9]通过溶剂热法直接在泡沫镍(NF)生长出 Fe-MOF，在 50 mAcm^{-2} 下过电位低至 240 mV ，Tafel 斜率为 72 mVdec^{-1} ，其原因是通过溶剂热法合成二维纳米片阵列暴露出更多的活性点位以及增加稳定性和促进气体扩散；此方法适用于快速、大量合成具有规则孔隙和形态的 MOF，但是溶剂热法合成的 MOF 催化剂易堆叠、孔隙率低的缺点。

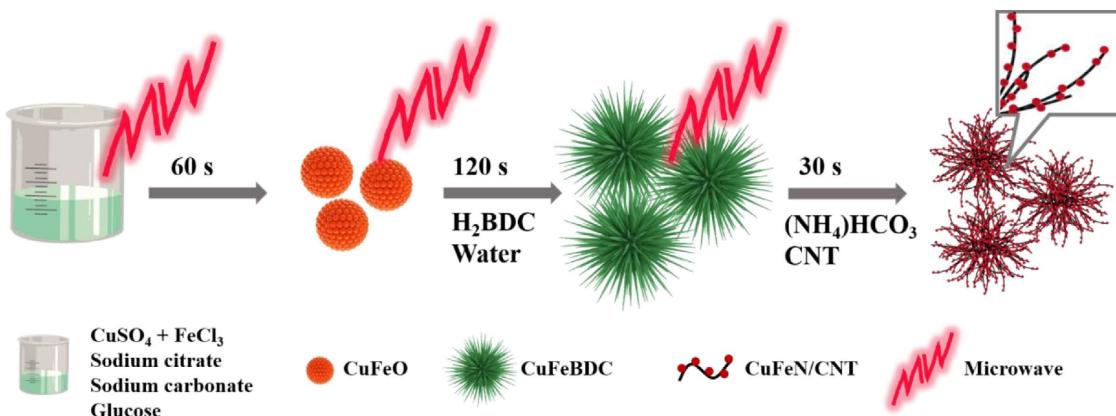


Figure 1. Flow chart of microwave-assisted synthesis method [10]

图 1. 微波辅助合成法流程图[10]

而微波辅助合成法不仅可以有效避免该问题，还可以精致调控 MOF 形貌以及提高反应速率，产物的纯度和结晶度。Choi [10]通过微波辅助法利用溶剂改变有机配体的去质子化速率(如图 1)，使得金属离子可自由移动不受任何约束，继而合成得到海胆形 MOF 催化剂，在 200 Ma cm^{-2} 下，过电位为 414 mV ；此外，Qian [11]采用溶液相合成法，首次以金属乙酸酯为前驱体，合成了层次化泡沫状 MOF 纳米结构，在 10 mAcm^{-2} 下过电位为 257 mV ，Tafel 斜率为 41.3 mVdec^{-1} ，且提出了 OER 过程中活性物质可能是电化学转化的金属氢氧化物和氢氧化物。为了解决堆叠问题，Lyu [12]在石墨烯多层膜限制下合成 MOF，通过石墨烯多层膜的纳米约束不仅在 MOF 结构中形成高活性的畸变八面体结构，还有效防止了 MOF 堆叠，且由于石墨烯高导电性在 10 mAcm^{-2} 下过电位为 106 mV 。

Karuppasamy [13]经过进一步探索，发现不同的有机配体形成的形貌也不同，对苯二甲酸得到甜甜圈状，三甲酸得到纳米棒状，两者对比具有纳米棒状的 MOF 由于比表面积更大，孔隙更多，表现出最佳过电位为 $320 \text{ mV}@10 \text{ mAcm}^{-2}$ ；不管是选用不同的合成方法，还是改变有机配体，都是为了精致调控 MOF 的微观形貌，使得 MOF 有着更大的比表面积、孔隙率、介孔暴露出潜在的活性位点，提升活性位点利用率。

MOF 的微观形貌、晶体结构及孔道特征对其性能具有直接影响。然而，形貌工程依赖于高端仪器平台，操作复杂且数据解读具有一定的主观性。

4.2. 掺杂工程

4.2.1. 引入异质金属离子

由于 MOF 的多孔结构和限域作用，通过引入异质金属离子不仅能够实现多金属中心形成电子传递

的协同效应, 还可以调控金属原子的电子轨道, 促进电荷转移增加 MOF 催化剂的导电性。Yang [14]在 Co-MOF 基础上分别引入镍、铁离子, 由于半径相近异质金属离子取代部分原有 Co 原子形成双金属 MOF; 不仅保持结构不变, 还使得电子转移和活性金属中心得到增强。在此基础上 Li [15]通过调整金属的比例和结晶速率, 在晶体结构中产生更多的局部缺陷, 增加催化剂的比表面积和活性位点的数量, 而且调节金属比例定制出不同尺寸的 MOF 棒状微观结构。

随着研究深入研究者不满足于双金属, 尝试再引入其他异质金属离子, Li [16]再 Co-MOF 中同时引入镍、铁原子得到三金属 MOF, 由于表面金属离子的大量不饱和配位, 异质双金属原子取代 Co 产生了更多的活性位点和更高的内在催化活性, 在 10 mAcm^{-2} 下过电位为 239 mV 且具有出色的长期稳定性。由于 MOF 大多为粉末状, 而粘结剂 Nafion 和聚偏二氟乙烯都是较差的导电体, 还会减少催化剂暴露的活性位点数量, 且与电催化剂之间的接触和粘附可能不够强, 无法承受高电流密度操作过程中产生的大应力, 使得 MOF 催化剂脱落, Senthil Raja [17]在泡沫镍表面原位生长铁钴镍三金属 MOF, 无粘结剂使得 MOF 在碱性环境中表现出 $196 \text{ mV}@10 \text{ mAcm}^{-2}$ 、 $284 \text{ mV}@1000 \text{ mAcm}^{-2}$ 的过电位, Tafel 斜率 29.5 mVdec^{-1} ; 在此基础上, Li [18]调控金属离子的比例制备了独特菊花状结构的三金属 MOF 催化剂, 独特的结构导致催化剂与电解质之间的接触面积增加提高催化活性。

引入异质金属离子较单金属 MOF, 由于不同金属间的相互协同作用, 产生更多的缺陷使得活性位点增多, 表现出良好的表面吸附能和导电性, 且异质金属离子可以提供过多的催化反应活性中心; 调节金属比例, 不仅可以调控微观形貌得到独特的结构暴露出潜在的活性位点, 还可以调节电子分布。

4.2.2. 引入非金属离子

鉴于 MOF 的低导电性和稳定性, 其电荷传输能力有限, 对于 OER 反应过电势的降低较为有限, 研究者将 MOF 视作前驱体或牺牲模板, 通过引入非金属离子手段在 MOF 基础上进一步优化催化位点的电子结构, 提高催化性能。根据反应条件和组分不同可以将 MOF 衍生物分为三类: MOF 硫化物、MOF 磷化物和 MOF 氮/碳化物。

MOF 衍生的硫化物继承了其高比表面积和孔隙率的优点。然而在水热硫化和气氛硫化过程中, MOF 框架易被破坏, 影响电催化性能。He [19]采取部分硫化策略(如图 2), 既保留了 MOF 的多孔结构, 又形成了导电性卓越的硫化物以传输电子; 而后 Li [20]发展了两步自牺牲模板策略制备 Fe-Ni₃S₂-MOF 纳米片, 硫化物的引入改变了纳米片的电子结构、促进了电荷转移使得催化剂在 100 mAcm^{-2} 下过电位低至 250 mV 。

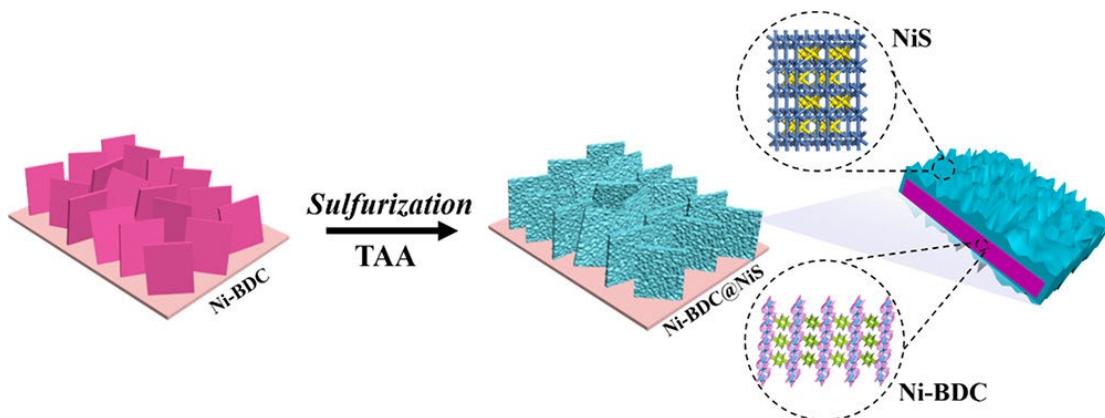


Figure 2. Schematic diagram of partial vulcanization synthesis process [19]
图 2. 部分硫化合成过程示意图[19]

MOF 磷化物是源于金属有机框架的新型磷化材料，Wang [21]采用空心球 ZIF-67 为前驱体，通过调整外部金属离子比例改变磷化物的电子结构，但磷化过程使用的磷源有毒且危险，且直接煅烧 MOF 磷化物易形成腐蚀性磷酸盐，导致催化剂失活和团聚。Guo [22]通过升温热解得到双金属碳化物和氮化物，不仅保持了良好形貌，还增强了孔隙率和导电性；然而，MOF 在煅烧中易出现结构坍塌，Ma [23]设计了一种在氮气氛围中的碳化方法，形成了均匀分布的金属碳氮化物，无需额外添加氮源，利用多组分协同效应和内部中空多孔结构，表现出优异的活性和稳定性。

MOF 经过后处理分别硫化、磷化、氮化后，非金属原子的引入，不仅能够调控 MOF 的微观结构，提供丰富的活性中心，而且改善 MOF 电子传输能力，电子快速转移使得 MOF 催化剂活性位点增加，稳定性提升。不管是异质金属离子的引入，还是非金属原子的引入都是通过调节 MOF 的电子结构以及电荷转移速率优化催化活性。

掺杂工程通过引入异质元素，调控 MOF 的电子结构、活性位点密度及表面化学性质。其主要作用机制包括：调节金属中心或配体的电子环境、引入新型催化位点或诱导缺陷、生成氧空位或硫空位等，从而提升催化活性。掺杂不仅能够有效提高电催化性能和导电性，且具备较好的调控灵活性。然而，掺杂浓度、均匀性与稳定性的精确控制仍然存在挑战，过量掺杂可能破坏 MOF 骨架的结构完整性，进而影响其功能稳定性。

4.3. 界面工程

设计合适的异质结构来提升 MOF 催化活性，异质结构一般具有大的比表面积和低的活化能等优势，且两种不同组分的界面组成的异质结构促进电荷转移。Ye [24]通过调节 Ni 的用量和反应时间调整结构，制备了 LDH @ Fe-MOF/IF 电催化剂，其过电位为 257 mV@200 mAcm⁻²，得益于 Ni-Fe LDH 和 Fe-MOF 的强耦合效应形成的异质层次化结构。由于在合成过程中形成的微孔和缺陷，结构可能会崩溃并发生严重的活性物质聚集，针对此问题，Roucan 等[25] [26]采用碳基底包覆双金属 MOF 磷化物，有效保持了 MOF 的初始形态；而 Liu [27]通过简单的一步反应合成了核壳结构催化剂，以 LDH 为壳、MOF 为核，强电流密度 100 h 而不衰减，得到了更高的稳定性；不同的是 Chen [28]采用二维分层 MOF 为壳包裹三维八面体 MOF 形成核壳结构，有效防止结构坍塌，且层状核壳结构 MOF 煅烧后形成的尖晶石结构为 OER 提供了有利电子环境。考虑到 MOF 粉末状需用粘结剂 Sikdar [29]在多孔石墨烯水凝胶框架上直接生长金属 - 有机框架(MOF)纳米晶体，具有精细的结构控制，得到 MOF - 石墨烯异质结构，复合异质结构和水凝胶诱导气凝胶框架的更高电导率以及开放孔隙率确保高电子和质量传输效率；

合理设计两种不同组分的界面组成的异质结构，不仅可以提供了丰富的活性中心，促进电解质与反应中间体的接触，有利于电荷转移，还能优化催化剂与含氧中间体的结合能力。界面工程旨在优化 MOF 与其他材料之间的相互作用，以增强电荷转移效率和反应协同效应。通过构建异质结或进行界面调控，可以实现能级匹配、电荷分离、界面势垒调控及表面协同催化。然而，界面结构的可控合成与原位表征仍面临诸多挑战，尚未能全面揭示界面作用机制，这限制了其进一步发展。

4.4. 复合工程

由于有机配体导电性较差，且 MOF 大多数都是粉末状，使用粘结剂也会致使催化剂导电性降低，研究者通过与石墨烯、氧化石墨烯(GO)、碳纳米管(CNTs)、还原氧化石墨烯(rGO)等导电碳材料复合，可以提高 MOF 的导电性。Yaqoob [30]发现 CNTs 中 sp₂ 杂化碳原子带来优异的化学强度，为催化剂提供疏水性使得稳定性得到提升，且 CNTs 表面良好的分散性防止了 MOF 聚集，同时分散的电子使得催化剂的导电性提高；随后 Liu [31]深入研究发现一定量的 CNTs 通过去除电子转移势垒，使潜在的非活性位点完全

暴露，在 $10\text{ mAc}\text{m}^{-2}$ 下过电位 240 mV ，Tafel 斜率 37.2 mVdec^{-1} 。而 Yaqoob [32]发现 rGO 同样具有增强催化活性暴露出过多活性位点、且使得催化剂纳米颗粒在 rGO 表面均匀分散，有利于载流子迁移率和高电流响应；添加 rGO 增加催化剂的导电性、稳定性和比表面积，其是由 rGO 中 $\pi-\pi$ 键相互作用、多重分子间力、建立连续路径和促进电荷转移过程引起的。

复合碳材料后，由于碳基底的高导电性、疏水性，以及杂化碳原子的化学强度，使得催化剂均匀分散的纳米颗粒，暴露出更多的活性位点，稳定性提升，有效避免粘结剂的使用并促进了载流子迁移和高电流响应。复合工程通过将 MOF 与导电碳材料等功能性组分集成，构建杂化结构，旨在实现性能的协同提升。该策略的优势包括显著增强导电性与稳定性、提供多功能协同作用，且有利于实现大规模的实用化应用。然而，复合材料的界面兼容性、组分比例调控及结构均一性仍需进一步优化，且多步合成过程可能增加工艺复杂性及可重复性问题。

5. 结论

MOF 由于可调制的网格结构，丰富的催化活性点位不仅可以作为理想的催化剂模板，还可以作为反应物直接催化，在 OER 催化中备受关注。本文系统地综述了 OER 反应机理，MOF 的改性策略。从形貌工程、掺杂工程、界面工程、复合工程四个方面剖析了 MOF 的详细优化方案，通过改变合成方法和有机配体获得比表面积大，活性位点多的形貌，引入异质金属离子和非金属离子改善了电子结构和电荷转移率，复合碳材料增加了导电性，最后两种不同组分的界面组成的异质结构这些研究极大地推进了 MOF 催化剂的 OER 催化性能。

尽管 MOF 催化剂的研究逐年深入，但仍有一些问题尚未解决。(1) 针对 MOF 催化剂的反应机理较少，催化效率低，无法应用于工业化生产；(2) 制备产率低，需开发更绿色、高产及稳定的制备方法；(3) 催化剂稳定性测试时间较短，且在工业应用中条件更加苛刻，如高温和强碱性；(4) MOF 催化剂大多为粉末状，需使用碳布等作为载体，Nafion 溶液作为粘结剂，使得阻碍电荷从催化剂表面转移，降低催化剂的稳定性。

基于现状，MOF 析氧催化剂未来的研究需集中于低成本，绿色环保及稳定的制备策略；如 MOF 催化剂在 OER 过程中常经历原位转化，形成金属氧化物或氢氧化物等活性相。结构重构不仅影响催化剂的活性，也影响其稳定性。研究 MOF 在 OER 反应中的可逆结构重构，优化活性相的形成过程，提升催化性能和稳定性。探讨 MOF 中金属与配体的动态重构机制，优化金属节点的活性与反应路径。MOF 材料普遍存在较低的导电性，限制其在 OER 中的效率。通过与导电材料(如石墨烯、碳纳米管、MXene 等)复合，MOF 催化剂的导电性和稳定性可得到显著提高。优化 MOF 与导电材料的复合界面，研究金属离子与导电材料之间的电子耦合机制，提升电子传输效率。探索二维材料(如 MXene、MoS₂等)与 MOF 的复合，提高催化剂的导电性和反应活性。

参考文献

- [1] 许威. 甲烷蒸汽重整制氢技术及进展浅析[J]. 中国设备工程, 2023(7): 197-198.
- [2] 林光平, 刘兆川, 聂立, 等. 煤与可再生能源深度耦合的典型零碳综合能源系统构建[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(11): 90-104.
- [3] 李俊峰, 李广. 中国能源、环境与气候变化问题回顾与展望[J]. 环境与可持续发展, 2020, 45(5): 8-17.
- [4] 殷朝辉, 蒋利军, 刘蔚, 等. 氢能利用关键技术及发展现状[J]. 太阳能, 2024(7): 62-69.
- [5] 郭佳伟. 纳米片阵列结构 LDH/泡沫镍复合电极材料的制备及电解水性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- [6] 王丽丽. 过渡金属化合物多功能纳米电催化剂的构筑与性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 长春理工大学,

- 2023.
- [7] Shin, S., Wi, T., Kong, T., Park, C., Lee, H., Jeong, J., *et al.* (2022) Selectively Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution within Nanoscopic Channels Fitting a Specific Reaction Intermediate for Seawater Splitting. *Small*, **19**, Article 2206918. <https://doi.org/10.1002/smll.202206918>
- [8] Yao, N., Fan, Z., Meng, R., Jia, H. and Luo, W. (2021) A Cobalt Hydroxide Coated Metal-Organic Framework for Enhanced Water Oxidation Electrocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, **408**, Article 127319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127319>
- [9] Zhang, X., Liu, Q., Shi, X., Asiri, A.M. and Sun, X. (2018) An Fe-MOF Nanosheet Array with Superior Activity Towards the Alkaline Oxygen Evolution Reaction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **5**, 1405-1408. <https://doi.org/10.1039/c8qi00163d>
- [10] Choi, Y., Kim, D., Lin, L., Yan, B., Hong, H., Qin, X., *et al.* (2021) CuFeN/CNT Composite Derived from Kinetically Modulated Urchin-Shaped MOF for Highly Efficient OER Catalysis. *Electrochimica Acta*, **389**, Article 138637. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138637>
- [11] Qian, Q., Li, Y., Liu, Y., Yu, L. and Zhang, G. (2019) Ambient Fast Synthesis and Active Sites Deciphering of Hierarchical Foam-Like Trimetal-Organic Framework Nanostructures as a Platform for Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Advanced Materials*, **31**, Article 1901139. <https://doi.org/10.1002/adma.201901139>
- [12] Lyu, S., Guo, C., Wang, J., Li, Z., Yang, B., Lei, L., *et al.* (2022) Exceptional Catalytic Activity of Oxygen Evolution Reaction via Two-Dimensional Graphene Multilayer Confined Metal-Organic Frameworks. *Nature Communications*, **13**, Article No. 6171. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33847-z>
- [13] Karuppasamy, K., Bose, R., Vikraman, D., Ramesh, S., Kim, H.S., Alhseinat, E., *et al.* (2023) Revealing the Effect of Various Organic Ligands on the OER Activity of MOF-Derived 3D Hierarchical Cobalt Oxide @ Carbon Nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, **934**, Article 167909. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167909>
- [14] Yang, C., Cai, W., Yu, B., Qiu, H., Li, M., Zhu, L., *et al.* (2020) Performance Enhancement of Oxygen Evolution Reaction through Incorporating Bimetallic Electrocatalysts in Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks. *Catalysis Science & Technology*, **10**, 3897-3903. <https://doi.org/10.1039/d0cy00567c>
- [15] Li, Y., Thomas, B., Tang, C. and Asefa, T. (2023) Enhancing the Electrocatalytic Activities of Metal Organic Frameworks for the Oxygen Evolution Reaction with Bimetallic Groups. *Dalton Transactions*, **52**, 17834-17845. <https://doi.org/10.1039/d3dt02979d>
- [16] Li, W., Zhang, H., Zhang, K., Cheng, Z., Chen, H., Tan, G., *et al.* (2023) Altered Electronic Structure of Trimetallic FeNiCo-MOF Nanosheets for Efficient Oxygen Evolution. *Chemical Communications*, **59**, 4750-4753. <https://doi.org/10.1039/d2cc06727g>
- [17] Senthil Raja, D., Huang, C., Chen, Y., Choi, Y. and Lu, S. (2020) Composition-Balanced Trimetallic MOFs as Ultra-Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction at High Current Densities. *Applied Catalysis B: Environmental*, **279**, Article 119375. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119375>
- [18] Li, Z., Deng, S., Yu, H., Yin, Z., Qi, S., Yang, L., *et al.* (2022) Fe-Co-Ni Trimetallic Organic Framework Chrysanthemum-Like Nanoflowers: Efficient and Durable Oxygen Evolution Electrocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 4230-4241. <https://doi.org/10.1039/d1ta09658c>
- [19] He, P., Xie, Y., Dou, Y., Zhou, J., Zhou, A., Wei, X., *et al.* (2019) Partial Sulfurization of a 2D MOF Array for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 41595-41601. <https://doi.org/10.1021/acsmami.9b16224>
- [20] Li, J., Zhao, M., Yi, L., Feng, B., Fang, C., Peng, Z., *et al.* (2022) Sacrificial Templating Synthesis of Metal-Organic Framework Hybrid Nanosheets as Efficient Pre-Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **632**, Article 127745. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127745>
- [21] Wang, M., Dong, C., Huang, Y., Li, Y. and Shen, S. (2018) Electronic Structure Evolution in Tricomponent Metal Phosphides with Reduced Activation Energy for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Small*, **14**, Article 1801756. <https://doi.org/10.1002/smll.201801756>
- [22] Guo, Y., Huang, Q., Ding, J., Zhong, L., Li, T., Pan, J., *et al.* (2021) CoMo Carbide/Nitride from Bimetallic MOF Precursors for Enhanced OER Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 22268-22276. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.084>
- [23] Ma, Y., Dai, X., Liu, M., Yong, J., Qiao, H., Jin, A., *et al.* (2016) Strongly Coupled Feni Alloys/NiFe₂O₄@carbonitride Layers-Assembled Microboxes for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 34396-34404. <https://doi.org/10.1021/acsmami.6b11821>
- [24] Ye, L., Wang, J., Zhang, Y., Zhang, M., Jing, X. and Gong, Y. (2021) A Self-Supporting Electrode with In-Situ Partial Transformation of Fe-MOF into Amorphous NiFe-LDH for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Applied Surface*

- Science*, **556**, Article 149781. <https://doi.org/10.1126/science.149781>
- [25] Roucan, M., Kielmann, M., Connon, S.J., Bernhard, S.S.R. and Senge, M.O. (2018) Conformational Control of Nonplanar Free Base Porphyrins: Towards Bifunctional Catalysts of Tunable Basicity. *Chemical Communications*, **54**, 26-29. <https://doi.org/10.1039/c7cc08099a>
- [26] Wang, X., Chai, L., Ding, J., Zhong, L., Du, Y., Li, T., et al. (2019) Chemical and Morphological Transformation of MOF-Derived Bimetallic Phosphide for Efficient Oxygen Evolution. *Nano Energy*, **62**, 745-753. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.06.002>
- [27] Liu, M., Kong, L., Wang, X., He, J. and Bu, X. (2019) Engineering Bimetal Synergistic Electrocatalysts Based on Metal-Organic Frameworks for Efficient Oxygen Evolution. *Small*, **15**, Article 1903410. <https://doi.org/10.1002/smll.201903410>
- [28] Chen, C., Tuo, Y., Lu, Q., Lu, H., Zhang, S., Zhou, Y., et al. (2021) Hierarchical Trimetallic Co-Ni-Fe Oxides Derived from Core-Shell Structured Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **287**, Article 119953. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119953>
- [29] Sikdar, A., Majumdar, A., Gogoi, A., Dutta, P., Borah, M., Maiti, S., et al. (2021) Diffusion Driven Nanostructuring of Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Graphene Hydrogel Based Tunable Heterostructures: Highly Active Electrocatalysts for Efficient Water Oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 7640-7649. <https://doi.org/10.1039/d0ta09077h>
- [30] Yaqoob, L., Noor, T., Iqbal, N., Nasir, H., Zaman, N. and Talha, K. (2021) Electrochemical Synergies of Fe-Ni Bimetallic MOF CNTs Catalyst for OER in Water Splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, **850**, Article 156583. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156583>
- [31] Liu, Y., Wei, Z., Wu, S., Qiao, S. and Zhou, H. (2023) Oxalate-Based Ni-Fe MOF/CNT Composites for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 34330-34339. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.217>
- [32] Yaqoob, L., Noor, T., Iqbal, N., Nasir, H., Sohail, M., Zaman, N., et al. (2020) Nanocomposites of Cobalt Benzene Tricarboxylic Acid MOF with rGO: An Efficient and Robust Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction (OER). *Renewable Energy*, **156**, 1040-1054. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.131>