

二维MOFs基电催化剂在电解水领域的研究进展

何学龙, 徐新楠, 张莉芳, 程 煜

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月21日; 录用日期: 2022年8月31日; 发布日期: 2022年9月8日

摘要

二维金属-有机框架材料(MOFs)具有较高的比表面积、多孔性、良好的导电性、丰富的活性位点等优异性能, 从而引起研究人员们的广泛关注, 其中构建二维纳米结构是提高电催化剂催化性能的一种有效途径, 尤其是在电解水方面, 二维纳米结构作为电催化剂展现出其巨大的应用潜力。目前, 研究人员已在二维MOFs材料的制备方面进行了广泛的研究, 同时也很好地将二维MOFs材料作为电催化剂用于HER和OER反应当中。在本文当中, 分别总结了关于二维MOFs材料自上而下和自下而上的两大类合成方法以及每种方法所存在的优势和缺陷, 然后介绍了二维MOFs材料在水电催化方面相关的具体应用。最后讨论了二维MOFs材料在电催化方面所面临的挑战和当前的局势, 并对未来的发展方向进行了展望。

关键词

二维金属-有机框架, 电催化, 电解水, 合成方法

Research Progress of 2D MOFs Based Electrocatalysts in Water Electrolysis

Xuelong He, Xinnan Xu, Lifang Zhang, Yu Cheng

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

Received: Jul. 21st, 2022; accepted: Aug. 31st, 2022; published: Sep. 8th, 2022

Abstract

Two-dimensional metal-organic frameworks (MOFs) materials have attracted the interest of researchers because of their excellent properties such as high specific surface area, porosity, good electrical conductivity and abundant active sites. The construction of two-dimensional nano-

structures is an effective way to improve the catalytic performance of electrocatalysts, especially in water splitting as an electrocatalyst shows great application potential. At present, researchers have made extensive studies on the preparation of two-dimensional MOFs materials, and also well used two-dimensional MOFs materials as electrocatalysts for HER and OER reactions. In this paper, two kinds of synthesis methods of two-dimensional MOFs materials, top-down and bottom-up, as well as the advantages and disadvantages of each method are summarized, and the application of two-dimensional MOFs in electrolysis and hydropower catalysis is introduced. Finally, the challenges and current situation in electrocatalysis of two-dimensional MOFs materials are discussed, and the future development direction was prospected.

Keywords

Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks, Electrocatalysis, Water Splitting, Synthetic Methods

Copyright © 2022 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. 绪论

1.1. 引言

自 20 世纪以来, 科技的不断发展带动了经济的飞跃以及人口的迅猛增长, 全世界尤其是发达国家区域对能源需求持续快速上升。全世界对能源需求预计将从 2010 年的 16 太瓦(TW)增长到 2030 年的 23 太瓦, 甚至在 2050 年达到 30 太瓦[1]。根据最新的数据统计, 全球总能源消耗的 79.5% 是传统能源(如煤炭、石油、天然气), 而水电、风能、生物能源等可再生能源则占总能源消耗的 79.5%。化石燃料的大量使用最终必然会导致了能源的快速消耗, 最终所导致的问题不仅在于能源消耗本身, 还会引发出一系列的衍生问题, 如环境问题和全球变暖等。因此, 开发一种可再生和清洁的新型能源是当务之急。目前氢气(H_2)是最有潜力的清洁能源之一。其优势在于具有最高的质量能量密度, 同时燃烧所得的副产品是无污染的水, 这种优势使其成为一种优秀的能源载体并能广泛用于未来低碳能源系统中。

1.2. 电解水催化剂概述

整个电解水的过程就是一个通过电解水反应来产生 H_2 的过程中, 需要输入额外的电势来克服整个反应的能垒, 这就被称为过电位。而析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)和析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)均存在较大的过电位, 因此都需要合适的催化剂来降低过电位, 从而能够更加高效地生产 H_2 和 O_2 。目前所研究出的催化剂种类大抵可以分为: 贵金属催化剂和非贵金属催化剂等。

1.2.1. 电解水催化剂概述

铂族金属(Platinum Group Metals, PGMs)催化剂及其衍生物长期以来被认为是最有效的 HER 催化剂, 其具有以下优势: 最佳的氢键能, 原子吸附氢的吉布斯自由能, 较低的表面脱附活化能, 法拉第效率约为 100%, 以及具有接近热力学势的高交换电流密度和较小的 Tafel 斜率。同时最有效的 OER 催化剂为 IrO_2/RuO_2 , 但由于贵金属储量稀缺, 价格昂贵, 导致成本过高。基于此, 目前的解决方案有以下几种: (a) 掺杂其他过渡金属或非金属[2]; (b) 控制纳米材料的形貌或孔结构增加电催化剂的电化学活性面积, 提高其电催化活性[3]; (c) 负载于碳或碳化物等载体表面, 改善电催化剂的分散性并减小粒径, 提高电

催化活性和稳定性[4]。

1.2.2. 非贵金属催化剂

对于贵金属所面临成本问题，所能想到的最简单的思路就是通过非贵金属来代替贵金属从而降低成本。自 20 世纪以来，人们已经知道碱性溶液中的金属镍可以催化 HER 反应。通过大量的理论计算和实验结果，科学家发现 Ni 具有最小的氢吸附自由能 ΔG_{H^*} 值，并且 HER 交换电流密度在各种非贵金属之间最大。Ni/NiO/CoSe₂ 纳米复合材料中的 Ni 可能是活性位点，而 NiO 壳层也有利于 O-H 键的弱化。但是 Ni/NiO/CoSe₂ 的稳定性较差，这可能是由于 Ni 在酸性条件下的不可逆反应而导致的[5]。钴的某些特性与镍相似，因而钴基金属催化剂也引起了人们的广泛的研究，同样其他的一些非贵金属基电催化剂，如 Fe 基、W 基、Mo 基、Cu 基电催化剂也在 HER 中进行了相关研究，但在实际的应用中非贵金属电催化剂也同样存在一些重大的问题，例如活性差，过电位大，反应速率慢，稳定性差等问题。因此，科研人员们始终希望能够进一步深化对非贵金属 HER 电催化剂的相关基础理论以及性能提升方面的相关研究，比如：(a) 调节电催化剂的内部属性；(b) 调节电催化剂的外部属性。

1.2.3. 金属有机框架催化剂

近年来，为解决非贵金属所面临的问题，金属-有机框架材料(Metal Organic Frameworks, MOFs)应运而生，其是一种由金属离子(或金属簇)和有机配体通过配位键形成的具有周期性拓扑结构的多孔材料[6]。由于 MOFs 材料具有独特的多孔结构和较高的比表面积，是制备具有微/纳米结构复合材料的优良前体，尤其适用于开发新型具有多级结构的纳米材料，其近年来在能源材料领域的应用，吸引了很多科研工作者的关注[7]。由无机金属中心与有机配体构成的 MOFs 种类繁多，所以大量不同类型和形貌的 MOFs 材料可以通过自组装作用来形成。通过选择适当金属离子(或金属簇)和不同的配体，从而能够设计调整 MOFs 材料的化学组成和微观结构，同时实验条件的改变也会影响 MOFs 材料的形貌和尺寸。到目前为止，已经有超过 20000 个具有不同成分、结构和形貌的 MOFs 晶体被报道，MOFs 衍生材料的开发为电催化剂提供了很多的选择和研究空间。MOFs 材料自身具有合成较为简便，成本较低的优势，这些优点为随后简单制备具有微/纳米结构的 MOFs 衍生材料提供一个可行的方向，而且目前大规模工业化生产同样需要这种相对简单易行的合成工艺，这也为 MOFs 衍生材料的制备提供了可能性，为实现设计材料的复杂微/纳米结构提供了一种相对来说可以广泛使用的方法。近年来，随着科研人员们对这一领域的不断探索，众多高质量的 MOFs 衍生材料(例如多孔复合多面体，类 2D 结构，MOFs 衍生材料涂层，球形/非球形空心材料等)已被成功制备并报道出来。人们通过使用 MOFs 材料作为模板来制备具有复杂组成、结构和功能的微/纳米结构也已经实现了。由于不同组分之间会存在一种协同效应，这一优势使得这些 MOFs 衍生纳米结构在能量储存和转换应用中与其单独的组分相比通常会表现出更好的性能，提高了其在高性能能量储存/转化应用领域的研究价值[8]。

1.3. 三维 MOFs 电催化剂

三维 MOFs 电催化剂大多为绝缘体，导电性能不佳，虽然可以通过某些方法实现从绝缘体到半导体的转变，如用溶剂热法合成了一种新的由 Cu²⁺ 中心和多酸连接物组成的三维金属有机框架(TATAB³⁻)，该框架包含两种类型的 Cu₂₄。晶体结构为立方结构，每个 Cu 由 5 个氧原子配位，这可以通过单晶 X 射线衍射、红外光谱和 TGA 分析证实。7,7,8,8-四氰基喹啉二甲烷(TCNQ)掺杂后，3D MOFs 的电导率整整提高了 4 个数量级，实现了从绝缘体向半导体的转变。但相对来说其导电能力较差以及活性位点数少，因而很容易阻碍电荷的传递[9]。但在整个电解水反应中，三维 MOFs 电催化剂依然被广泛使用。

Zhang 等[10]通过电沉积、立体组装和自升压催化热解的方法，在 N 掺杂碳纳米管阵列(Co@N-CNT)

中制备了金属 Co 嵌入的无粘结剂电极。其中, 以定向电沉积垂直生长的 $\text{Co}(\text{OH})^{2-}$ 纳米片为结构诱导剂, 三聚氰胺为 N-CNTs 定向生长的引发剂, 为 ZIF-67 的生长提供了丰富的位点。作为一种用于电解水的非贵金属电催化剂, 在碱性电解槽中, 它只需要 1.58 V 就可以达到 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。其卓越的电化学性能主要归功于独特的三维分层管状结构和各化学成分的协同作用, 协同作用提供了大量的可访问活性位点, 加速电子/电解质的扩散, 提高了电导率、亲水性和结构稳定性。

Alonso-Vante 等[11]在三维泡沫镍(NF)上垂直原位生长 MOFs(Ni/Fe)纳米片。为了诱导化学偶联效应, 在 MOFs(Ni/Fe)/NF 纳米片表面用化学方法修饰了缺陷 CeO_{2-x} 纳米颗粒(NPs)。这一现象证实了在碱性介质中对于 OER 反应会起到一种积极作用。在交换电流密度为 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 催化剂的 OER 反应性能达到了 $\sim 254 \text{ mV}$, Tafel 斜率为 $\sim 34 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

1.4. 二维 MOFs 电催化剂

二维纳米材料具有高的比表面积、丰富的活性位点以及空间均匀的异质结构, 纳米颗粒活性位点的有效暴露和精细的网络结构使得金属与载体之间产生协同耦合效应[12] [13] [14], 而二维结构使材料在平面上具有电子导电性, 而且允许离子和电解质通过多孔纳米片传输[15], 从而表现出远超体相材料的电催化性能, 因此可以作为一种优异的催化剂。另外二维纳米结构的设计提供了一种更短的电子转移和电解质扩散途径, 从而进一步提高了其电/离子导电性, 使其具有优异的电化学性能[16] [17]。二维 MOFs 材料就是将二维纳米材料的结构特征与 MOFs 相结合, 以克服体相 MOFs 电催化剂的缺陷。作为一种二维材料, 二维 MOFs 的主要特点在于材料的超薄形貌特征[18], 但对于二维 MOFs 的厚度仍没有具体的规定。目前, 二维 MOFs 材料的可控制备以及电催化领域的广泛应用表明了 MOFs 材料二维化的可行性以及在相关领域应用的必然性[19] [20] [21]。电导率和孔隙率是电化学过程中的重要参数, 二维 MOFs 材料相比于其它电催化材料拥有优异的电导率和孔隙率, 还存在良好的空间性能(例如高比表面积、合适的孔分布和丰富的活性位点) [22]。此外, 二维 MOFs 经后处理所得的各种衍生物能够在保留高比表面积以及孔隙率的基础上进一步提高电催化材料的导电性和稳定性等各种性能[23]。

Peng 等[24]通过优化 Ni 和 Co 的摩尔比, 合成了 2-甲基咪唑基双金属二维 MOFs, 并通过磷化或氧化得到其衍生物。进行 OER 测试后发现 5% 的 Ni/Co 摩尔比在 1 M KOH 溶液中, $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的过电位为 310 mV, 相对于一些氧化物或磷衍生物, 具有更加优异的电化学稳定性。

Zhou 等[25]通过钴金属 - 有机框架(Co-MOFs)在碳纸(CP)上结晶和 Ni_3S_2 纳米片的原位电沉积, 制备了一种新型的 $\text{Ni}_3\text{S}_2@2\text{D}$ Co MOFs 分层异质电催化剂。在 $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, $\text{Ni}_3\text{S}_2@2\text{D}$ Co-MOF/CP 催化剂的过电位为 140 mV, 其 Tafel 斜率为 $90.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 表现出优异的析氢活性。在高电流密度($>130 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下, 该催化剂的过电位(395 mV)比商用 Pt/C 催化剂低。 $\text{Ni}_3\text{S}_2@2\text{D}$ Co-MOF/CP 高效稳定的 HER 性能归功于在二维 MOFs 框架上生长的蜂窝状硫化镍纳米片, 有利于电荷转移和 HER 反应。富电子的硫化镍表面显著降低了 H^* 吸附, 降低了 H_2 生成能垒, 促进了 HER 反应的进行。

Yi 等[26]通过部分可控的磷化方法, 制备了二维(2D)CoP/Co-MOFs 异质结构纳米片的自支撑电极。在较宽的 pH 范围内, 二维 CoP/Co-MOFs 表现出良好的 HER 活性, 在酸性(0.5 M H_2SO_4)、中性(1.0 M PBS) 和碱性(1.0 M KOH)溶液中, $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的过电位分别为 52、106 和 26 mV。此外, CoP/Co-MOFs 在不同 pH 介质下也表现出良好的耐久性。由于电子结构的改变和比表面积的增加, 电荷转移速度快, 暴露出了大量的活性位点, 从而使其具有优异的 HER 性能。

1.5. 主要内容和目的

本文准备分别从自上而下和自下而上两个角度来总结当前二维 MOFs 相关合成方法, 并且介绍二维

MOFs 材料在电催化电解水方面的应用。最后，总结当前该领域在研究中所面临的挑战，并对未来的发展方向做一个展望和期待。

2. 二维金属-有机框架材料的合成方法

2.1. 自上而下合成

许多层状结构的 MOFs 在层间存在氢键、范德华相互作用和 π - π 键的堆积作用，这些作用力比平面框架内的共价键和配位键弱得多。通过引入额外的能量，可以克服材料中层状结构间的作用力，从而促进 2D 纳米片的剥离。基于这一现象，可以开发自上而下的合成方法用于制备二维 MOFs 纳米片，包括超声剥离、微机械剥离和嵌入合成。

2.1.1. 超声剥离法

在超声剥离过程中，某些溶剂中的原始块体材料暴露在超声波中，导致气泡的不断成核、生长和坍塌，并提供了足够的能量来打破二维材料内部的面间力。许多典型的 2D 材料，如石墨烯等，可以在合适的溶剂中使用超声剥离的方法进行制备。

Xu 等[27]制备出 MOF-2 的中性二维框架，通过块体晶体中的氢键相互作用结合在一起，然后按照报道的方法制备了 MOF-2 晶体。制备干燥的 MOF-2 粉末，将其在室温下进行超声处理，然后在丙酮中进行分层，最终制得的厚度仅为 0.75 nm。MOF-2 的块晶体通过自上而下的方式进行分层。分层 MOFs 纳米片的形貌是由廷德尔光散射现象和扫描电镜和原子力显微镜测量得到的。与自下而上生长的 MOFs 纳米薄膜相比，分层的 MOFs 纳米薄膜保持了原始 MOFs 纳米薄膜的二维骨架，其结构可以通过单晶分析进行表征。这种自上向下的分层作为一种有前景的制备 MOFs 纳米片的方法可以很容易地推广到其他层状 MOFs 材料中。

Zamora 等[28]通过 CuBr_2 、异烟酸、 KOH 和 KBr 的水热氧化还原反应得到了 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ (IN 为异烟酸)，一种黑色发光晶体。用 X 射线衍射确定了化合物的结构是由一对铜原子组成，由两个(羧基键合)异烟酸配体和一个溴配体三重桥接。另一个 N 配位的异烟酸配体占据铜离子的剩余配位。由于晶体与石墨的结构相似，通过与几种从石墨中分离石墨烯的方法进行类比，选择超声作为机械力，来消除配位聚合物中的层间相互作用。将 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ MOFs ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 置于水中，探针超声作用 30 min，使其剥离并分散。原子力显微镜(AFM)的形貌图像显示，如图 1 所示，二维纳米片均匀地分布在高定向热解石墨(HOPG)基体上。

Moorthy 等[29]根据一种可进行正交自组装的分子模块(3-连接咪唑环化三苯三酸(H_3TPA))，将其经金属盐如 CoCl_2 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 处理后，得到了高孔隙率结构的 MOFs，其中 TPA 连接剂分别通过羧酸基团和咪唑基团进行金属配位和氢键连接。MOFs 是通过氢键介导的多孔(3,3)蜂窝层的偏移堆叠来构建的，多孔(3,3)蜂窝层由 TPA 与三连接三角形双金属 SBU 自组装而成，如图 2 所示。层间氢键可以被 DMSO 等溶剂破坏，溶剂会导致二维金属-有机纳米片的分层。事实上，不同溶剂下的剥离程度(从荧光量子产率以及溶剂引发的排放最大值的变化中反映出来)与溶剂 DN 数相关，DN 数是溶剂接受氢键中氢的能力的衡量标准。结果表明，具有分层结构的块状材料可以 i) 通过从头设计创建的有机连接器的正交自组装，以“自下而上”的方法进行设计；ii) 反过来通过溶剂诱导超声破碎的“自上而下”方法进行剥离。作为块状材料，由于苯并咪唑基团所赋予的孔隙含氮环境，MOFs 在环境条件下具有选择性和高吸附 CO_2 的能力。

超声剥离具有操作简易、利于规模化生产等特点。然而，也有一些缺点，如产率低且剥落的 2D MOFs 纳米片容易再次堆积。

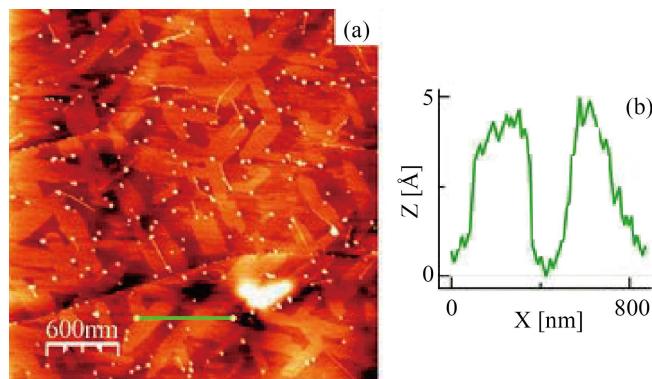


Figure 1. (a) AFM topography image of 1 deposited on HOPG; (b)

Height of profile across the green line in (a) [28]

图 1. (a) 在 HOPG 上沉积的 1 的 AFM 形貌图像; (b) (a) 中横过绿线的剖面高度[28]

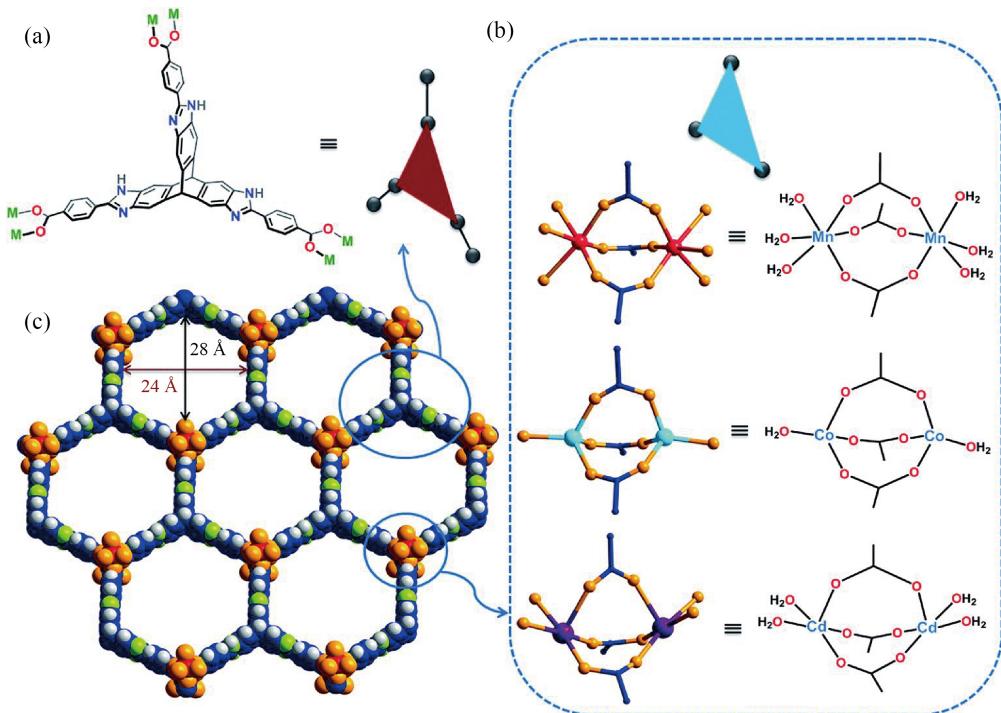


Figure 2. (a) Coordination modes of the tritopic organic linker TPA; (b) Representations of the 3-connecting bimetallic SBUs of Co-, Mn- and Cd-TPA; (c) 2D honeycomb layers derived from the self-assembly of TPA with the bimetallic trigonal SBUs [29]

图 2. (a) 三方位有机连接剂 TPA 的协调方式; (b) Co-TPA、Mn-TPA、Cd-TPA 三连接双金属 SBUs; (c) 由 TPA 与双金属三角 SBUs 自组装而成的二维蜂窝层[29]

2.1.2. 插层合成

在各种溶剂中进行超声剥离已被深入研究, 但在某些情况下, 垂直方向的相互作用非常强, 简单的超声处理没有表现出显著的效果。但阳离子插层(如锂插层)可以减弱平面间的相互作用, 促进超声过程的进行。

Song 等[30]以柔性配体 2,2-二甲基琥珀酸盐和 Mn 离子为原料, 制备了一种基于超薄金属有机框架 (MOFs) 纳米片。通过简单的超声破碎 MnDMS 晶体可以得到 MnDMS 纳米颗粒, MnDMS 纳米粒子通过

离心收集，并在 50℃下烘干。为了进一步剥离，将 MnDMS 纳米颗粒悬浮在 0.16 M 正丁基锂的正己烷中，室温下在充满 N₂ 的氛围下搅拌 24 h。将 Li 插层的 MnDMS 纳米粒子置于乙醇和水的溶剂中 1 h。离心得到制备好的 MnDMS 纳米片。根据原子力显微镜(AFM)的结果，发现一些制备的 MnDMS 纳米片约为 4 层，但大多数几乎是单层。

Zhou 等[31]为了获得具有化学响应性的 MOFs，从插层 MOFs 晶体中进行化学剥离，将化学不稳定的二吡啶配体，4,4'二吡啶二硫化物(DPDS)加入到层状 MOFs 晶体中，形成新的插层 MOFs。三甲基膦(TMP)通过二硫键的化学还原，剪断 DPDS 后，扩展的二维层间相互作用减弱，MOFs 可以很容易地剥离成超薄的纳米薄片(~1 nm)，产率高达 57%。

Xia 等[32]对 MOF-Lns 的剥离过程如下：将 MOF-Lns 前体悬浮在乙醇中，超声作用 30 min，离心收集部分脱落的 MOF-Lns，正己烷洗涤 2 次。为了进一步剥离，将收集的 MOF-Lns 悬浮在 0.16 M 正丁基锂的正己烷中，在 25℃的 N₂ 气氛下，搅拌 20 h。将插入 Li 的 MOF-Lns 置于乙醇溶液中 1 h，离心得到最终制备的 MOF-Lns 纳米片。

在上述插层合成的例子中，锂插层可以视为超声处理的一种补充策略。MnDMS 和 MOF-Lns 均需要超声预处理以减小体相 MOFs 的尺寸，然后使用锂插层进行剥离。化学插层是利用与金属节点相协调的插层分子来进行剥离。然而，对于不同的 MOFs，插层分子与金属节点的相互作用是不同的，插层分子的化学还原对 MOFs 晶体的化学稳定性要求较高，这将限制化学插层的广泛应用。

2.1.3. 微机械剥离

本世纪初石墨烯的出现，科学家们开始意识到微机械剥离法在某些方面的重要作用，微机械剥离法重点就在于利用机械力来破坏范德华键、氢键、π-π 堆积等，这一优势的存在可以应用于二维 MOFs 纳米片的剥离。

Zhao 等[33]在正己烷中分散 MAMS-1(Ni₈(5-bbdc)₆(μ-OH)₄)晶体，在液氮浴中进行冻结(-196℃)，然后在热水浴中解冻(80℃)，在反复的冻融循环中，如图 3 所示，正己烷在固相和液相之间的体积变化所产生的剪切力将作用于悬浮的 MAMS-1 晶体，导致 MAMS-1 晶体脱落成离散的纳米片。

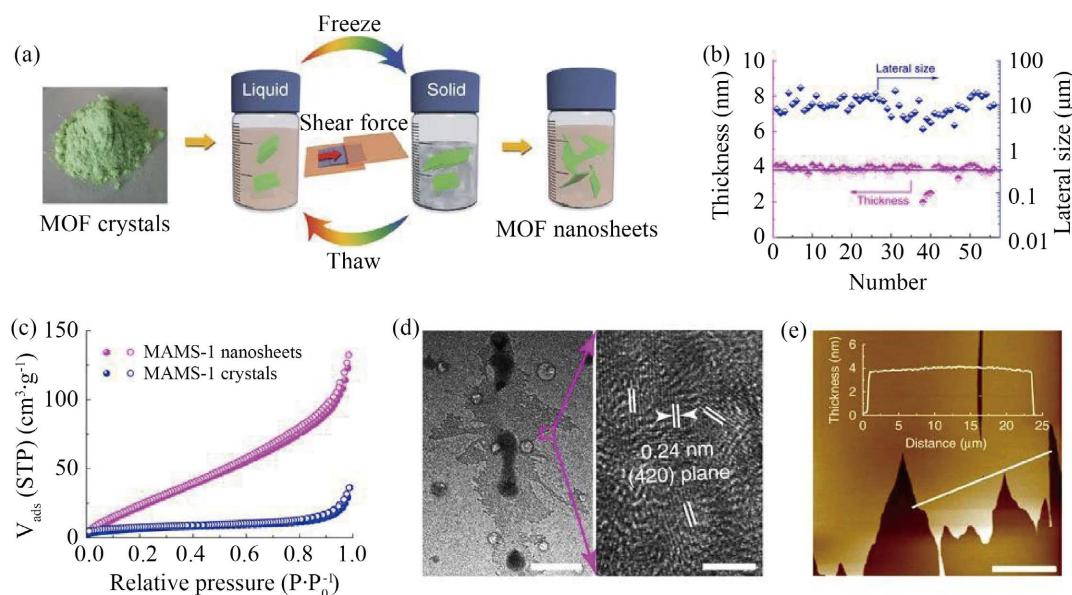


Figure 3. Exfoliation and purification of MAMS-1 nanosheets [33]

图 3. MAMS-1 纳米片的剥离和纯化[33]

Coronado 等[34]所采用的微机械剥离方法，首先是使用透明胶带从其大块晶体中剥离出二维材料。透明胶带被清除后，二维材料层便会留在基板上。这个过程产生了不同大小和厚度的薄片，薄片随机地分布在基底上，其中一小部分的厚度只有几纳米。该方法可用于去除由阴离子磁性层(双金属苯胺网络)与阳离子自旋交叉层($[\text{FeIII}(\text{sal}_2\text{-trien})]^+$)交替形成的单层杂化层。在这两种情况下，都可以用微机械方法，这在两个方面上是一种创新：i) 与迄今为止剥离的配位聚合物相比，化合物不是中性的 2D 层状化合物；ii) 它们具有更复杂的结构，具有两种不同的功能亚网络(基于亚铁磁性的苯甲酸网络和自旋交叉阳离子)。

微机械剥离被认为是合成具有高结晶度、清洁度、大侧向尺寸和少原子层厚度等品质的二维材料的有效途径。然而，微机械剥落过程需要较高的能量消耗，这阻碍了使用微机械剥落方法来批量生产 2D MOFs。

超声剥离、插层合成和微机械剥离等方法在二维 MOFs 成为研究热点之前就已经得到了广泛的研究。然而，到目前为止，自上向下合成二维 MOFs 的技术还不成熟。自上向下合成方法产量低、能耗高、层间重新堆积、放大困难等缺点严重制约了该类方法的广泛应用。

2.2. 自下而上合成

自下而上是通过添加剂、特殊处理或精确控制反应条件自发制备二维 MOFs 纳米片的方法。通过自下而上的方法来进行的合成，原始 MOFs 的晶体结构可以变为层状结构。通过自下而上来获得二维 MOFs 纳米片，应在某一特定方向上抑制 MOFs 纳米晶体的生长，并避免合成时纳米片的堆积。目前，自下而上合成方法，主要包括直接溶剂热合成、表面活性剂辅助合成、界面合成、声化学合成和模板辅助合成等。

2.2.1. 直接溶剂热合成

溶剂热法通过调节反应条件(如溶剂配方、温度、反应时间等)，可以改变不同晶面的相对生长速率。通过这种方法，可以获得不同尺寸、形态甚至晶体结构的产品。二维 MOFs 结构形成的关键就在于边缘的生长速率要远大于垂直方向上的生长速率。

Lang 等[35]通过使用了合适的混合溶剂(N,N 二甲基乙酰胺和 H_2O)成功合成 Ni-Fe-MOF NSs。有机溶剂允许配体溶解，但当只使用水作为溶剂时，生成了由纳米颗粒装饰的无定形纳米花。仅以 N,N 二甲基乙酰胺为溶剂时，制备了多孔蓬松的粉末。有机溶剂经过了精心的优化，对有机配体溶解度好的溶剂可以实现 Ni-Fe-MOF NSs 的合成。在溶剂混合物中，水通过占据各层表面的金属配位，对配位聚合物的生长起着重要的限制作用；在较高温度(150°C)的溶剂热合成过程中，它也是一种良好的剥离剂。重要的是，目前的合成方法具有高度的通用性，可以推广到各种镍基双金属 MOFs (M 为 Al, Mn, Zn, Co 和 Cd) NSs 的制备。

Pang 等[36]报道了超薄二维纳米片组装 Ni-MOFs，通过简单的一步水热法，由 Ni 和 PTA 配位合成。结果表明，该催化剂具有较高的电催化活性和优异的稳定性。此外，Ni-MOFs 分级的电催化活性可以通过控制 Zn 的引入来调节。首先，合成了稳定性较低的 Zn-MOFs 晶体作为电催化剂。为了进一步提高电催化活性，通过改变 Ni/Zn 混合金属离子的摩尔比，获得了一系列径向取向的纳米带组装的分级海胆状 Ni-Zn-MOFs。结果表明，当这些分级海胆状的 Ni-Zn-MOFs 作为电催化剂时，Ni-Zn-MOFs 的电催化活性高于纯 Zn-MOFs，并且随着 Ni 含量的增加，Ni-Zn-MOFs 的电催化活性提高。

2.2.2. 表面活性剂辅助法

表面活性剂的两亲性使得一端的 MOFs 结合和另一端对其他 MOFs 纳米晶体和客体分子的排斥成为可能。

Zhang 等[37] [38] [39] [40] 使用最近开发的表面活性剂辅助合成方法首次合成了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)封顶的 Cu-TCPP 纳米片, 在获得的 2D Cu-TCPP 纳米片中, 一个 TCPP 配体由一个金属离子金属化, 并由四个金属节点连接, 形成 2D 分层结构。透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)图像, 如图 4 所示, 清楚地显示了横向尺寸为 $1.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$ 的 Cu-TCPP 纳米片和厚度为 $6.3 \pm 1.7 \text{ nm}$ 。

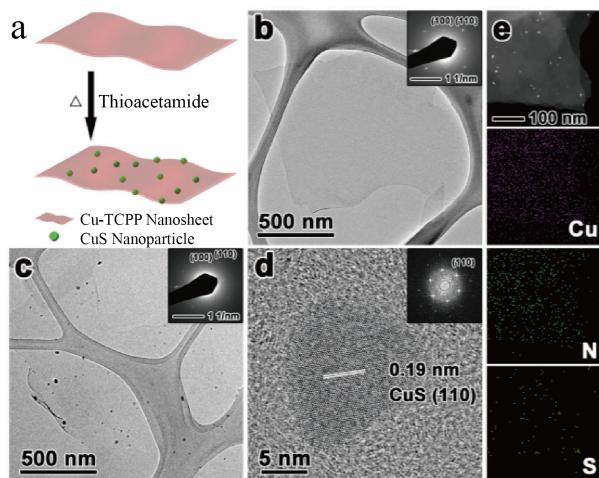


Figure 4. (a) Schematic illustration of synthesis of CuS/Cu-TCPP composite nanosheet; (b) TEM image of Cu-TCPP nanosheet; (c) TEM image of CuS/Cu-TCPP composite nanosheet; (d) HRTEM image of a typical CuS NP; (e) Dark-field scanning transmission electron microscope (STEM) image of CuS/Cu-TCPP composite nanosheets and the corresponding EDS mapping on a nickel grid [37] [38] [39] [40]

图 4. (a) CuS/Cu-TCPP 复合材料纳米片的合成示意图; (b) Cu-TCPP 纳米片 TEM 图像; (c) CuS/Cu-TCPP 复合材料纳米片的 TEM 图像; (d) 典型 CuS NP 的 HRTEM 图像; (e) CuS/Cu-TCPP 复合纳米片的暗场扫描透射电子显微镜(STEM)图像以及镍网格上对应的 EDS 图[37] [38] [39] [40]

通过采用表面活性剂辅助法所制备的二维 MOFs 具有面内尺寸大、厚度薄、结晶度高等优势, 并且其产率与直接溶剂热法相当, 所以此方法可作为制备高品质高产量二维 MOFs 单晶的候选方法。

2.2.3. 界面合成法

为了实现更大纵横比的二维 MOFs 纳米片的可控制备, 促进其在储气、分离、多相催化等方面的应用, 界面合成成为最有效、应用最广泛的合成策略之一。该策略充分利用气-液和液-液两种非均相, 形成干净平坦的界面, 从而限制 MOFs 晶体在基面垂直方向和界面的过度生长。

Makiura 等[41]通过在空气/液体界面的简单环境条件下, 形成了由卟啉构建单元和金属离子接头(NAFS-13)组成的 2D 分子结晶 MOFs 薄纳米片。直接将在界面上对形成过程的原位同步加速器 X 射线衍射的研究用于优化 NAFS-13 生长方案, 从而开发出一种方法, 将金属连接器注射到其表面分子构建块预先定向的水亚相中, 能够实现形成大表面积形态均匀的优先取向单层纳米片。这种大尺寸高质量片材的增长对于了解与超薄片状材料相关的基本物理/化学性质以及实现其在应用中的使用是有意义的。

界面合成法虽具有制备大面积的二维 MOFs 单晶的优势, 但界面面积限制了其产量, 所以容器大小的限制会影响整个放大过程。

2.2.4. 声化学合成法

与自上而下的超声剥离法类似, 声化学合成法也是将反应物放置在超声环境中, 但两者存在根本性

的区别, 声化学合成是将反应物溶液置于超声环境中, 在空穴效应下迅速产生高温高压的气泡, 反应物在极速的加热和冷却过程诱导晶体进行成核和生长。

Tang 等[42]报道了由 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和苯二甲酸(BDC)的混合溶液经过 8 h 超声处理后, 得到了具有多级孔道, 厚度仅为 3.1 nm 的 NiCo 双金属有机框架纳米片(NiCo-UMOFNS), 对 OER 反应表现出很高的电催化活性。在碱性条件下, NiCo-UMOFNs 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的起始电位为 1.39 V, 过电位为~189 mV。在恒定的过电位为 0.25 V 的情况下, 在至少 200 h 内还能获得高度稳定的电流密度, 法拉第效率高达 99.3%。此外, 结合 X 射线吸收光谱(XAS)实验和密度泛函理论(DFT)计算, 提出了 UMOFNs 的活性位点和机理细节。

与其他自下向上的方法相比, 声化学合成是一种高收率、高质量、具有分级多孔结构的二维 MOFs 纳米片的独特方法。

2.2.5. 模板辅助法

模板辅助法是近年来逐渐发展的一种自下而上的合成方法, 此法需要凭借特定的牺牲模板或前驱体, 采用特定底物、前体或模板, 并使其在一定条件下转化为二维 MOFs 纳米片, 其中常用的牺牲模板为片状的金属氧化物和水滑石(LDHs)等具有二维形貌的材料。

Ajayan 等[43]报告了一种设计良好的升华气相拟相变(SVPT)方法来制备模板定向 MOFs, 如图 5 所示。利用简单的定制装置和精心设计的实验方案, 用升华的 1,4-苯二甲酸(BDC)配体气体制备了 LDH 衍生的 NiFe 基 MOFs 纳米片阵列(LDH-MOF NS)。

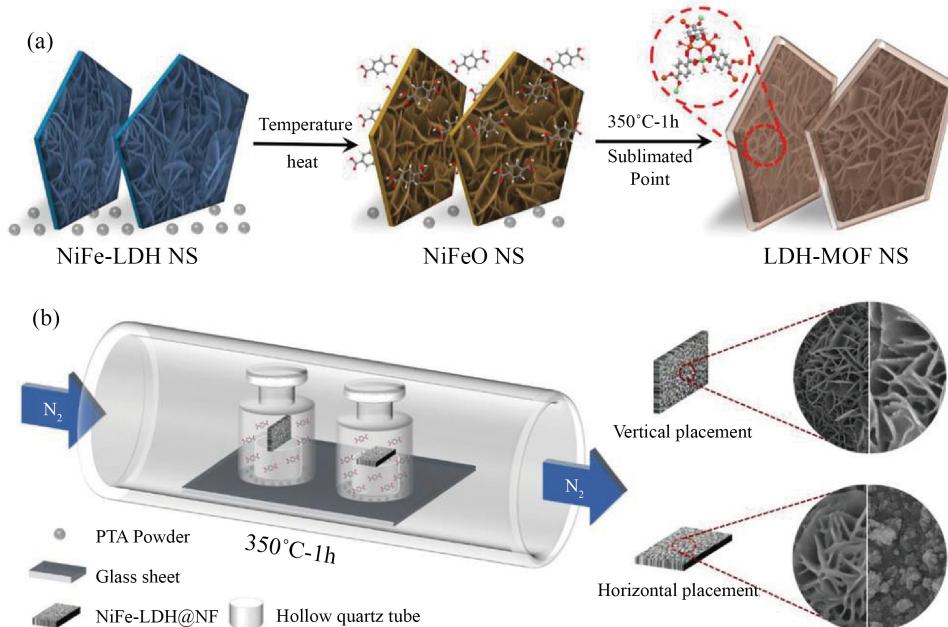


Figure 5. (a) sublimation-vapor phase transformation mechanism of LDH-MOF NS; (b) the synthesis devices and two sides' morphologies of vertical/horizontal placement samples [43]

图 5. (a) LDH-MOF NS 的升华 - 气相转变机理; (b) 垂直/水平放置样品的合成装置和两侧形貌示[43]

Yao 等[44]将 LDH 作为前驱物, 在泡沫镍上制备了高度定向的层状 MOFs 纳米阵列, 使用泡沫镍上的镍铁层双氢氧化物纳米阵列(NiFe-LDH/NF)作为前驱体和纳米阵列模板, 以原位制备高定向三维 MOFs 纳米阵列(Fe_{0.1}-Ni-MOF/NF), 如图 6 所示。在某些情况下, 基体本身可以作为前驱体, 并提供二维 MOFs

纳米片的成核和定向生长。

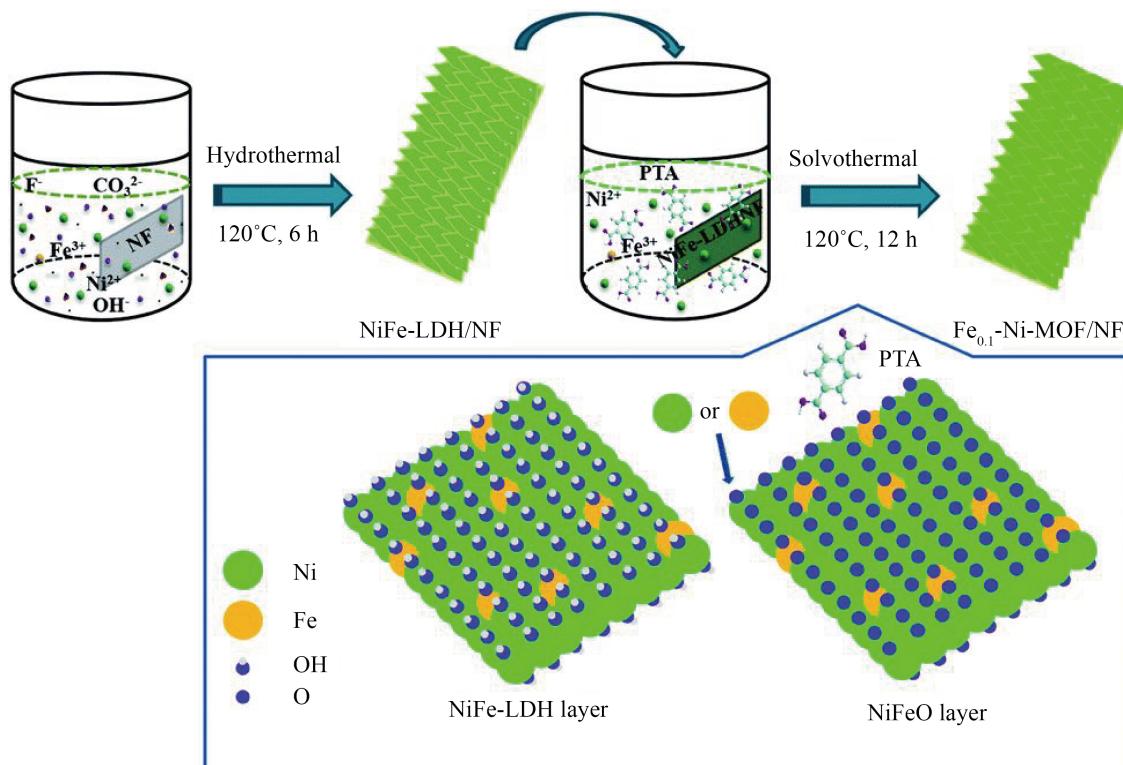


Figure 6. Schematic illustration for the fabrication process and strategy for $\text{Fe}_{0.1}\text{-Ni-MOF/NF}$ [44]
图 6. $\text{Fe}_{0.1}\text{-Ni-MOF/NF}$ 的制作工艺和策略示意图 [44]

Lin 等[45]报道了用溶剂热法原位生长双金属 MIL53(FeNi)/NF 的过程, 如图 7 所示, 泡沫镍先浸在 FeCl_2 和 BDC 的前驱体溶液中。在溶剂热过程中, 由于 BDC 的弱酸性, 泡沫镍被腐蚀, Ni^{2+} 被释放。因此, 在泡沫镍表面得到了与 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 以及 MIL53(FeNi) 纳米片配位的 BDC 配位体。外延生长也可以看作是模板辅助合成的一种。

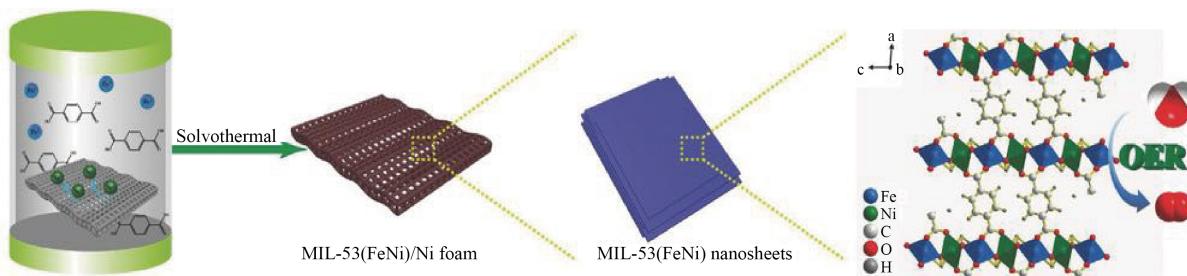


Figure 7. Schematic illustration of the fabrication procedure of MIL-53(FeNi)/NF [45]
图 7. MIL-53(FeNi)/NF 的制作过程示意图 [45]

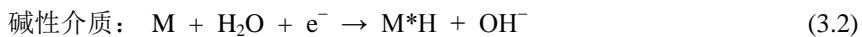
模板辅助合成的研究不仅为基于不同前驱体和底物的二维 MOFs 及其衍生物的合成提供了机会, 而且也为揭示异质结构中存在的协同效应提供了可能。开发与应用模板辅助法拓宽了制备二维 MOFs 的原料来源, 也提供了一种控制 MOFs 结构与形貌新的思路。

3. 二维 MOFs 材料在电催化水分解中的应用

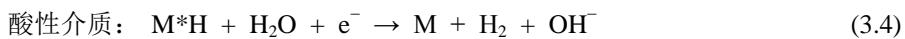
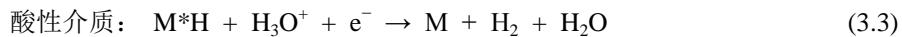
3.1. 电催化水分解机理

电催化水分解可以通过 MOFs 衍生的电催化剂在酸性或碱性电解质中完成。整体的拆分水反应包括两个反应, HER 反应和 OER 反应, HER 反应被认为是一个双电子转移过程, 包括三个可能的反应步骤, 如 Volmer, Heyrovsky, Tafel 反应并且在酸性或碱性电解质中存在 Volmer-Heyrovsky 或 Volmer-Tafel 两种替代机制。潜在的反应由下式 3.1~3.5 表示, 其中 M 为电催化剂活性位点。*表示吸附在催化位点上的反应中间体。显然, HER 反应在酸性电解质中的工作方式与在碱性电解质中的工作方式不同。在酸性介质中进行 Volmer 反应时, 质子有利于 H* 的合成, 而在碱性介质中, H* 是由水分子在催化活性位点上的吸附和解离产生的。然后, 被吸附的 H* 通过 Tafel 反应与另一个生成的 H* 结合生成 H₂ 分子, 或者与质子或水分子进行电子转移反应, 通过 Heyrovsky 反应生成 H₂。综上所述, 催化位点与电极之间的结合强度对于最佳的 HER 电催化剂是非常重要的。

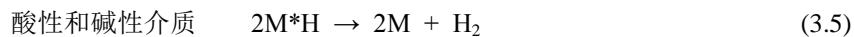
Volmer 反应:



Heyrovsky 反应:



Tafel 反应:

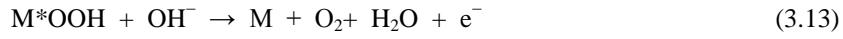
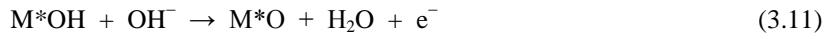


OER 反应机制包括一个四电子转移过程, 因而比 HER 反应机制更复杂。如式 3.6~3.13 所示, 在酸性和碱性或酸性介质中, 以羟基或水分子作为含氧反应物。水分子或羟基离子吸附在 MOFs 衍生的电催化剂活性位点后, 逐步氧化为*OOH、*OH 和*O 的含氧中间体, 每一步反应都发生电子转移。最后*OOH 被进一步氧化转化为氧分子。以上四个顺序的质子和电子的运输在氧化过程中具有热力学上的优势, 氧化过程涉及到*OH、*O 和*OOH 等多种中间体的形成。反应速率由具有最大能垒的步骤所决定。由于需要很大的活化能才能突破能量势垒, OER 的动力学速度较慢。

在酸性电解液中:



在碱性电解液中:



3.2. 氢析出反应

HER 反应($2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$)是当前制备 H₂ 的主要反应, 但电解制备 H₂ 存在许多现实的问题,

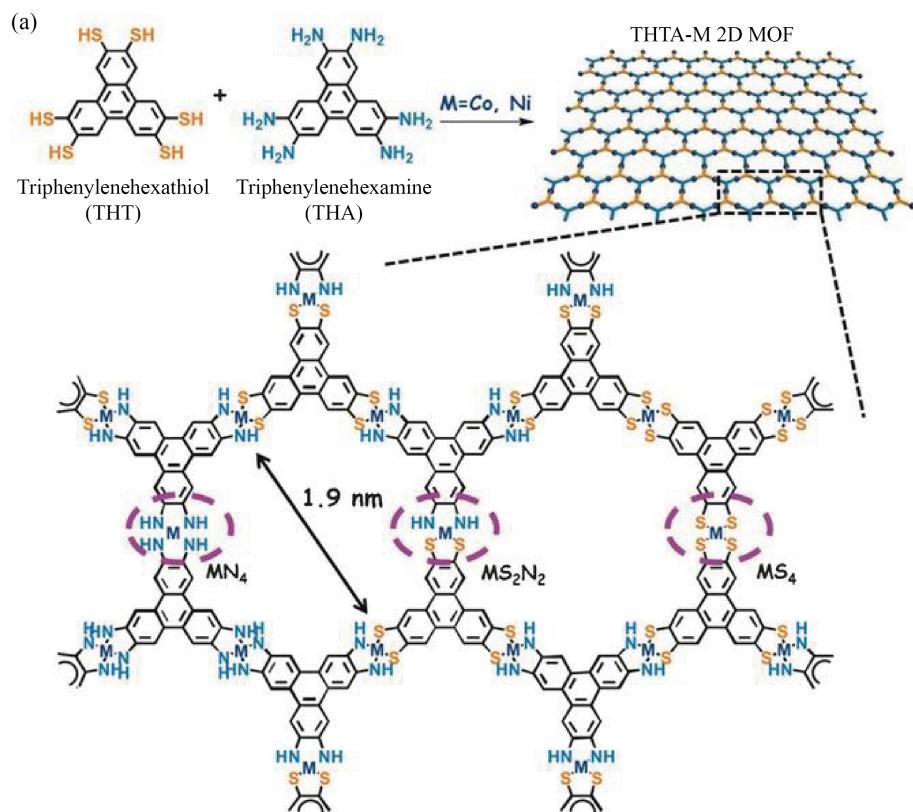
能耗高而产能又低,因此HER反应的关键就在于降低能耗,提高产能,开发一种高效的HER电催化剂。而催化剂的几个重要标准就在于活性,稳定性以及成本因素。

二维MOFs电催化剂具有高比表面积、多孔性与开放的活性位点等特点,尤其是低成本的优势引起了学术界的广泛注意。Marinescu等[46]将二硫代钴催化剂集成到金属有机表面,以产生非常活跃的电催化阴极材料,用于从水中生成氢。即使在非常酸性的水溶液也显示出高的催化剂负载和非凡的稳定性。从而为完全水溶液制氢提供了非常有活性的电催化阴极材料。这些结果表明,MOFs的固定化显著提高了钴催化剂的活性和稳定性,从而为实际器件的开发铺平了道路。

Feng等[47]演示了在空气/水界面上制备一种新型、大面积(平方毫米级)、独立的2DSP单层片材,利用Langmuir-Blodgett方法制备了一种大面积(平方毫米)和独立的二维超分子聚合物(2DSP)单层片材。这种2DSPs对水生成氢具有良好的电催化活性,其Tafel斜率为 $80.5\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$,在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为333 mV。

Sun等[48]引入了一种外延生长策略来完成绝缘MOFs与电化学的有效集成。特别是,在原始石墨烯模板生长的情况下,二维单晶MOFs具有 $\sim 23\text{ }\mu\text{m}$ 的大横向尺寸和高达 ~ 1500 的高展弦比,并表现出显著的电化学增强特征。与可逆氢电极相比,电荷转移电阻为 $\sim 200\text{ }\Omega$,电流密度为 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,仅为0.53 V。该外延策略可以进一步应用于其他2D基板,如MoS₂。这种MOFs/石墨烯2D结构创造性的将绝缘MOFs集成到电化学应用中。

Feng等[49]将金属二硫代二胺(MS_2N_2 ,M为Co和Ni)、金属双(二硫代)(MS_4)和金属双(二胺)(MN_4)配合物结合到富含碳的二维金属有机框架(2D MOFs)中作为模型碳电催化剂,如图8所示。因此,二维MOFs单层、粉末和石墨烯复合材料得以制备,并为H₂的产生提供了明确的活性位点。值得注意的是,二维MOFs基催化剂与不同金属配合物的电催化HER活性依次为 $\text{MS}_2\text{N}_2 > \text{MN}_4 > \text{MS}_4$ 。



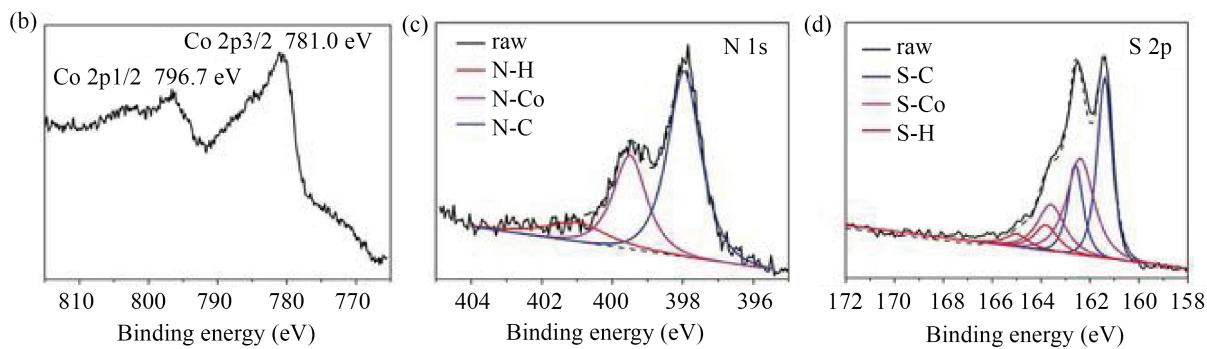


Figure 8. (a) Schematic synthesis of single-layer 2D MOFs; (b, c, d) High-resolution Co 2p XPS spectra, N 1s spectra, and S 2p spectra of single-layer THTA-Co 2D MOF sheets, respectively [49]

图 8. (a) 单层 2D MOFs 的合成示意图; (b, c, d) 单层 THTA-Co 二维 MOF 的高分辨率 Co 2p XPS 谱、N 1s 谱和 S 2p 谱[49]

3.3. 氧析出反应

OER 反应($2\text{H}_2\text{O}(1) \rightarrow 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + \text{O}_2 (\text{g})$)是电解水制备 H_2 一个十分重要的半反应，OER 反应效率的提升对于相关产业的发展十分重要。目前整个 OER 电催化剂的最终目标就在于达到高活性、高稳定性、低成本以及宽的 pH 耐受范围。

Huang 等[50]通过互扩散反应辅助过程，原位杂交了 2D Co 1,4 苯二甲酸盐(CoBDC)与 TiC2Tr (MXene 相)纳米片。将得到的杂化材料应用于 OER 反应中，在对可逆氢电极(RHE)电位为 1.64 V 时，电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，在 0.1 M KOH 中 Tafel 斜率为 $48.2 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。这些结果优于标准的 IrO_2 基催化剂，与之前报道的最先进的过渡金属基催化剂相比，甚至更好。

Qiao 等[51]以水电催化为模型反应，通过将二维镍金属有机框架(MOFs)和铂纳米晶体混合成异质结构，研究了一种界面键诱导的中间调制，以加速 HER 反应和 OER 反应。通过理论计算初步验证了该设计，表明电荷在新形成的 Ni-O-Pt 键上发生了迁移，使 OH^* 吸附能增加， H^* 吸附能降低。实验结果证实了 Ni-O-Pt 键的形成，提高了 Pt 的电子密度，同时分别优化了对 H^* 和 OH^* 的吸附。

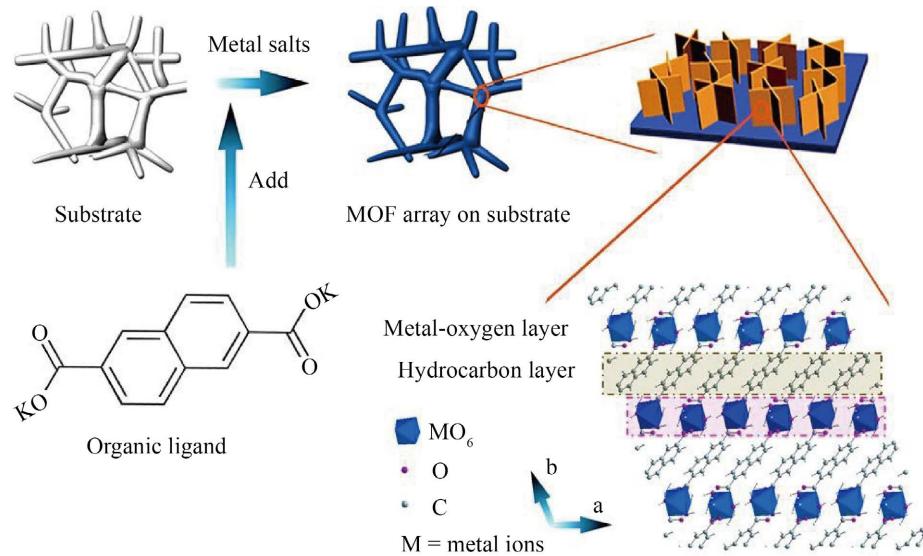


Figure 9. Synthetic process of metal-organic framework nanosheet array [52]

图 9. 金属 - 有机骨架纳米片阵列的合成工艺[52]

Zhao 等[52]展示了一种通过溶解结晶机制在不同基底上制备超薄金属-有机框架纳米片阵列的通用方法,如图9所示。这些材料在电催化方面表现出独特的特性,包括高度暴露的活性分子金属位点,这是因为厚度超小的纳米片结合了分层孔隙,因而能够提高电导率。制备一种镍-铁基金属-有机骨架阵列,该阵列在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下具有 240 mV 的小过电位,对OER反应具有优越的电催化性能,并在 20000 s 内运行稳定,没有活性衰减。值得注意的是,在过电位为 400 mV 时,电极的TOF为 3.8 s 。

4. 总结与展望

本文综述了两类合成二维MOFs纳米片的方法,首先是自上而下的合成方法,该方法起初是用于合成二维材料,后逐步应用于二维MOFs纳米片的制备,后来又根据MOFs的化学性质发展了自下而上的合成方法,并简要介绍了这两类合成方法的优缺点。然后我们就二维MOFs材料在电催化水分解方面的应用进行了概述。此外,二维MOFs电催化剂的发展有望加速燃料电池、电解水和金属-空气电池等应用领域的发展。

虽然当前二维MOFs材料在电催化水分解方面的研究已经取得了相当大的进展,但仍然存在许多难题。首先,尽管本文已经介绍了相当多的二维MOFs材料的制备方法,但仍缺乏简单并且产率较高的方法,目前针对特定的环境条件仍需通过大量的试错以达到预期的效果。同时判断一种二维MOFs电催化剂优劣的标准在于导电性、稳定性以及活性位点等方面。因此,一种高效而成本低廉的二维MOFs电催化剂的设计和生产需要从多个角度出发并进行优化,同时考虑不同环境下的一些调控因素,克服其自身存在的导电性和稳定性较差的问题,并提高其活性位点数。

目前,对于二维MOFs电催化剂的发展,可以通过MOFs材料具有明确结构的特性,根据相关理论来设计和制备二维MOFs电催化剂,并根据材料的结构和配方来判断其性能。另外,在大数据分析时代可以通过计算机从数量巨大的二维MOFs材料中挑选出最合适的材料以满足所提出的各种要求,同时还可以以大数据为基础来设计出新型二维MOFs电催化剂,并且采取多种手段来调控催化剂的性能。随着科学理论以及实验技术的不断发展,必然会攻克二维MOFs电催化剂在设计、合成和应用中的许多难题,并且充分发挥出二维MOFs电催化剂的巨大潜力。

基金项目

江苏省自然科学基金(BK20210847),江苏省高校面上项目(21KJB430042)。

参考文献

- [1] 刘洋洋,孙燕芳,靳文,等.直接甲醇燃料电池阳极催化剂的研究进展[J].电源技术,2019,43(8): 1397-1402.
- [2] 丁鑫,张栋铭,焦纬洲,等.直接甲醇燃料电池阳极催化剂研究进展[J].化工进展,2021,40(9): 4918-4930.
- [3] 张巧,王剑平,赵君,等.直接甲醇燃料电池阳极催化剂载体的研究进展[J].贵金属,2021: 1-8.
- [4] 罗远来,梁振兴,廖世军,等.直接甲醇燃料电池阳极催化剂研究进展[J].催化学报,2010,31(2): 141-149.
- [5] Yuan, X.L., Jiang, B., Cao, M.H., *et al.* (2022) Porous Pt Nanoframes Decorated with $\text{Bi}(\text{OH})_3$ as Highly Efficient and Stable Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction. *Nano Research*, **13**, 265-272. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2609-z>
- [6] Gong, L.Y., Yang, Z.Y., Li, K., *et al.* (2018) Recent Development of Methanol Electrooxidation Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Energy Chemistry*, **27**, 1618-1628. <https://doi.org/10.1016/j.jec.2018.01.029>
- [7] Li, H.Y., Wu, X.S., Tao, X.L., *et al.* (2018) Direct Synthesis of Ultrathin Pt Nanowire Arrays as Catalysts for Methanol Oxidation. *Small*, **16**, Article ID: 2001135. <https://doi.org/10.1002/smll.202001135>
- [8] Alisa, S.M., Zhang, G., Kisailus, D., *et al.* (2010) Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions. *Advanced Functional Materials*, **20**, 3742-3746. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001035>
- [9] Yuan, X.L., Jiang, X.Q., Cao, M.H., *et al.* (2019) Intermetallic PtBi Core/Ultrathin Pt Shell Nanoplates for Efficient

- and Stable Methanol and Ethanol Electro-Oxidation. *Nano Research*, **12**, 429-436. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2234-2>
- [10] Li, Z.Y., Jiang, X., Wang, X.R., *et al.* (2020) Concave PtCo Nanocrosses for Methanol Oxidation Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **277**, Article ID: 119135. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119135>
- [11] Shi, Y.D., Zhu, W.X., Shi, H.X., *et al.* (2019) Mesocrystal PtRu Supported on Reduced Graphene Oxide as Catalysts for Methanol Oxidation Reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, **557**, 729-736. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.038>
- [12] Kwon, S., Ham, D.J., Kim, T., *et al.* (2018) Active Methanol Oxidation Reaction by Enhanced CO Tolerance on Bimetallic Pt/Ir Electrocatalysts Using Electronic and Bifunctional Effects. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 39581-39589. <https://doi.org/10.1021/acsmami.8b09053>
- [13] Yang, P.P., Yuan, X.L., Hu, H.C., *et al.* (2018) Solvothermal Synthesis of Alloyed PtNi Colloidal Nanocrystal Clusters (CNCs) with Enhanced Catalytic Activity for Methanol Oxidation. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1704774. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704774>
- [14] Zhang, S., Zeng, Z.C., Li, Q.Q., *et al.* (2021) Lanthanide Electronic Perturbation in Pt-Ln (La, Ce, Pr and Nd) Alloys for Enhanced Methanol Oxidation Reaction Activity. *Energy & Environmental Science*, **14**, 5911-5918. <https://doi.org/10.1039/D1EE02433G>
- [15] Liang, W.K., Wang, Y.W., Zhao, L., *et al.* (2021) 3D Anisotropic Au@Pt-Pd Hemispherical Nanostructures as Efficient Electrocatalysts for Methanol, Ethanol, and Formic Acid Oxidation Reaction. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2100713. <https://doi.org/10.1002/adma.202100713>
- [16] Baronia, R., Goel, J., Tiwari, S., *et al.* (2017) Efficient Electro-Oxidation of Methanol Using PtCo Nanocatalysts Supported Reduced Graphene Oxide Matrix as Anode for DMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 10238-10247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.011>
- [17] Shi, X.Q., Wen, Y., Guo, X.Y., *et al.* (2017) Dendritic CuPtPd Catalyst for Enhanced Electrochemical Oxidation of Methanol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 25995-26000. <https://doi.org/10.1021/acsmami.7b06296>
- [18] Zhang, J.X., Yuan, M.L., Zhao, T.K., *et al.* (2021) Cu-Incorporated PtBi Intermetallic Nanofiber Bundles Enhance Alcohol Oxidation Electrocatalysis with High CO Tolerance. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 20676-20684. <https://doi.org/10.1039/D1TA06015E>
- [19] Zhang, J.X., Zhao, T.K., Yuan, M.L., *et al.* (2021) Trimetallic Synergy in Dendritic Intermetallic PtSnBi Nanoalloys for Promoting Electrocatalytic Alcohol Oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **602**, 504-512. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.028>
- [20] Li, J.R., Jilani, S.Z., Lin, H.H., *et al.* (2019) Ternary CoPtAu Nanoparticles as a General Catalyst for Highly Efficient Electro-Oxidation of Liquid Fuels. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 11527-11533. <https://doi.org/10.1002/anie.201906137>
- [21] Zhang, Y. and McGinn, P.J. (2012) Combinatorial Screening for Methanol Oxidation Catalysts in Alloys of Pt, Cr, Co and V. *Journal of Power Sources*, **206**, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.016>
- [22] Cheng, N., Zhang, L., Jiang, H.Y., *et al.* (2019) Locally-Ordered PtNiPb Ternary Nano-Pompons as Efficient Bifunctional Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Catalysts. *Nanoscale*, **11**, 16945-16953. <https://doi.org/10.1039/C9NR04053F>
- [23] Zeng, K.Z., Zhang, J.W., Gao, W.Q., *et al.* (2022) Surface-Decorated High-Entropy Alloy Catalysts with Significantly Boosted Activity and Stability. *Advanced Functional Materials*, **6**, Article ID: 2204643. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204643>
- [24] Löffler, T., Ludwig, A., Rossmeisl, J., *et al.* (2021) What Makes High-Entropy Alloys Exceptional Electrocatalysts? *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 26894-26903. <https://doi.org/10.1002/anie.202109212>
- [25] Li, H.D., Han, Y., Zhao, H., *et al.* (2020) Fast Site-to-Site Electron Transfer of High-Entropy Alloy Nanocatalyst Driving Redox Electrocatalysis. *Nature Communications*, **11**, Article No. 5437. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19277-9>
- [26] Zhu, H., Zhu, Z.F., Hao, J.S., *et al.* (2022) High-Entropy Alloy Stabilized Active Ir for Highly Efficient Acidic Oxygen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **431**, Article ID: 133251. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133251>
- [27] Jia, Z., Nomoto, K., Wang, Q., *et al.* (2021) A Self-Supported High-Entropy Metallic Glass with a Nanospunge Architecture for Efficient Hydrogen Evolution under Alkaline and Acidic Conditions. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2101586. <https://doi.org/10.1002/adfm.202101586>
- [28] Zhan, C.H., Xu, Y., Bu, L.Z., *et al.* (2021) Subnanometer High-Entropy Alloy Nanowires Enable Remarkable Hydrogen Oxidation Catalysis. *Nature Communications*, **12**, Article No. 6261. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26425-2>
- [29] Wang, B., Yao, Y.F., Yu, X.W., *et al.* (2021) Understanding the Enhanced Catalytic Activity of High Entropy Alloys: From Theory to Experiment. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 19410-19438. <https://doi.org/10.1039/D1TA02718B>

- [30] Kumar Katiyar, N., Biswas, K., Yeh, J.W., *et al.* (2021) A Perspective on the Catalysis Using the High Entropy Alloys. *Nano Energy*, **88**, Article ID: 106261. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106261>
- [31] Qin, J., Li, Z.Z., Leng, D.Y., *et al.* (2021) PtGd/Gd₂O₃ Alloy/Metal Oxide Composite Catalyst for Methanol Oxidation Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 25782-25789. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.102>
- [32] Huang, H.J., Zhu, J.X., Li, D.B., *et al.* (2017) Pt Nanoparticles Grown on 3D RuO₂-Modified Graphene Architectures for Highly Efficient Methanol Oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 4560-4567. <https://doi.org/10.1039/C6TA10548C>
- [33] Guo, D.J., Qiu, X.P., Zhu, W.T., *et al.* (2009) Synthesis of Sulfated ZrO₂/MWCNT Composites as New Supports of Pt Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Application. *Applied Catalysis B: Environmental*, **89**, 597-601. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.025>
- [34] Zhang, K.F., Qiu, J., Wu, J., *et al.* (2022) Morphological Tuning Engineering of Pt@TiO₂/Graphene Catalysts with Optimal Active Surfaces of Support for Boosting Catalytic Performance for Methanol Oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 4254-4265. <https://doi.org/10.1039/D1TA09359B>
- [35] Qiao, M., Wu, H., Meng, F.Y., *et al.* (2022) Defect-Rich, Highly Porous PtAg Nanoflowers with Superior Anti-Poisoning Ability for Efficient Methanol Oxidation Reaction. *Small*, **18**, Article ID: 2106643. <https://doi.org/10.1002/smll.202106643>
- [36] Xu, F., Cai, S.B., Lin, B.F., *et al.* (2022) Geometric Engineering of Porous PtCu Nanotubes with Ultrahigh Methanol Oxidation and Oxygen Reduction Capability. *Small*, **18**, Article ID: 2107387. <https://doi.org/10.1002/smll.202107387>
- [37] Kwon, T., Jun, M., Kim, H.Y., *et al.* (2018) Vertex-Reinforced PtCuCo Ternary Nanoframes as Efficient and Stable Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction and the Methanol Oxidation Reaction. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1706440. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706440>
- [38] Yuda, A., Ashok, A. and Kumar, A. (2022) A Comprehensive and Critical Review on Recent Progress in Anode Catalyst for Methanol Oxidation Reaction. *Catalysis Reviews*, **64**, 126-228. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1802811>
- [39] Sagado, J.R.C., Paganin, V.A., Gonzalez, E.R., *et al.* (2013) Characterization and Performance Evaluation of Pt-Ru Electrocatalysts Supported on Different Carbon Materials for Direct Methanol Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 910-920. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.079>
- [40] Abdel Hameed, R.M. and El-sherif, R.M. (2015) Microwave Irradiated Nickel Nanoparticles on Vulcan XC-72R Carbon Black for Methanol Oxidation Reaction in KOH Solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.057>
- [41] Shannugapriya, S., Kasturi, P.R., Zhu, P., *et al.* (2020) Hexanedioic Acid Mediated *in Situ* Functionalization of Interconnected Graphitic 3D Carbon Nanofibers as Pt Support for Trifunctional Electrocatalysts. *Sustainable Energy & Fuels*, **4**, 2808-2822. <https://doi.org/10.1039/D0SE00136H>
- [42] Dum, J., Chen, B.L., Hu, Y., *et al.* (2018) Pt-Based Alloy Nanoparticles Embedded Electrospun Porous Carbon Nanofibers as Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, **747**, 978-988. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.003>
- [43] Liu, G.Y., Bonakdarpour, A., Wang, X.D., *et al.* (2019) Antimony-Doped Tin Oxide Nanofibers as Catalyst Support Structures for the Methanol Oxidation Reaction in Direct Methanol Fuel Cells. *Electrocatalysis*, **10**, 262-271. <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00524-7>
- [44] Mu, X., Xu, Z.Q., Xie, Y.H., *et al.* (2017) Pt Nanoparticles Supported on Co Embedded Coal-Based Carbon Nanofiber for Enhanced Electrocatalytic Activity towards Methanol Electro-Oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, **711**, 374-380. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.008>
- [45] Ding, J.J., Hu, W.L., Ma, L., *et al.* (2021) Facile Construction of Mesoporous Carbon Enclosed with NiCoPx Nanoparticles for Desirable Pt-Based Catalyst Support in Methanol Oxidation. *Journal of Power Sources*, **481**, Article ID: 228888. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228888>
- [46] Zhang, C.W., Xu, L.B., Shan, N.N., *et al.* (2014) Enhanced Electrocatalytic Activity and Durability of Pt Particles Supported on Ordered Mesoporous Carbon Spheres. *ACS Catalysis*, **4**, 1926-1930. <https://doi.org/10.1021/cs500107t>
- [47] Zhang, Y.M., Liu, Y., Liu, W.H., *et al.* (2017) Synthesis of Honeycomb-Like Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon Nanospheres as Pt Catalyst Supports for Methanol Oxidation in Alkaline Media. *Applied Surface Science*, **407**, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.158>
- [48] Yu, N.F., Shu, Z.W., Fu, G.G., *et al.* (2022) Dendrimer-Encapsulated PtSn Bimetallic Ultrafine Nanoparticles Supported on Graphitic Mesoporous Carbon as Efficient Electrocatalysts for Methanol Oxidation. *Journal of Materials Research and Technology*, **18**, 1555-1565. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.057>
- [49] Zhang, X.L., Ma, J., Yan, R.W., *et al.* (2021) Pt-Ru/Polyaniline/Carbon Nanotube Composites with Three-Layer Tubular Structure for Efficient Methanol Oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, **867**, Article ID: 159017.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159017>

- [50] Fan, J.J., Fan, Y.J., Wang, R.X., *et al.* (2017) A Novel Strategy for the Synthesis of Sulfur-Doped Carbon Nanotubes as a Highly Efficient Pt Catalyst Support toward the Methanol Oxidation Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 19467-19475. <https://doi.org/10.1039/C7TA05102F>
- [51] Wang, Z.C., Zhou, S.Y., Liao, W., *et al.* (2022) Tuning Surface Composition of Multiwalled Carbon Nanotubes Supported Pt-Co Bimetallic Nanoparticles for Boosting Methanol Oxidation Catalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 16056-16064. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.093>
- [52] Sekar, A., Metzger, N., Rajendrana, A., *et al.* (2022) PtRu Catalysts on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes with Conformal Hydrogenated TiO₂ Shells for Methanol Oxidation. *ACS Applied Nano Materials*, **5**, 3275-3288. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03742>