

引用格式:张明,银凤翔,何小波,等. NiCo-MOF-74 的制备及其电催化氧气析出性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019,46(4):38-45.

ZHANG Ming, YIN FengXiang, HE XiaoBo, et al. Preparation of NiCo-MOF-74 and its electrocatalytic oxygen precipitation performance[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019,46(4):38-45.

# NiCo-MOF-74 的制备及其电催化氧气析出性能

张明<sup>1</sup> 银凤翔<sup>1,2,3\*</sup> 何小波<sup>2,3</sup> 李国儒<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 常州大学 石油化工学院 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州 213164; 3. 北京化工大学 常州先进材料研究院, 常州 213164)

**摘要:**采用简单的一步水热法制备了不同 Ni、Co 物质的量比的双金属 NiCo-MOF-74 催化剂,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 N<sub>2</sub>吸/脱附法(BET)对催化剂进行了结构表征,并且在 1 mol/L KOH 电解液中通过线性伏安法评价了催化剂的氧气析出反应(OER)催化性能。结果表明:所制备的催化剂中含有 C、O、Co、Ni 4 种元素,并且具有棒状多面体结构和较高的结晶度;当 Ni 含量较低时,催化剂具有较好的 OER 催化活性;当 Ni 的摩尔分数超过 10% 时,催化剂的 OER 催化性能随着 Ni 含量的增加而下降。通过调节原料中 Ni、Co 的物质的量比,制得的 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>-MOF-74 样品具有最好的 OER 催化性能,其在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的过电压仅为 352 mV,在相同测试条件下稳定性优于 RuO<sub>2</sub>。

**关键词:**金属有机骨架;氧气析出反应;电催化

**中图分类号:** TQ426.61 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.04.006

## 引言

电催化分解水制备氢气技术<sup>[1]</sup>、燃料电池<sup>[2]</sup>以及可充电金属-空气电池<sup>[3]</sup>等被认为是极具应用前景的能量储存和转换技术及设备。氧气析出反应(oxygen evolution reaction, OER)是这些技术的核心反应之一,然而该反应是动力学慢反应<sup>[4]</sup>,反应过程中存在着较高的过电压,导致反应效率低,制约了相应技术的发展,因此研发能够有效降低 OER 过电压的催化剂是促进这些技术进入应用的重要途径。

贵金属及其氧化物如 Pt<sup>[5]</sup>、RuO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>、IrO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>等是目前 OER 催化性能最好的电催化剂,但是贵金属储量稀少、价格昂贵,难以大规模商业应用。因此,近年来大量的研究工作致力于开发低成本、高效率的 OER 催化剂,如过渡金属氧化物<sup>[8]</sup>、过渡金属氢

氧化物<sup>[9]</sup>、层状双氢氧化物<sup>[10]</sup>等非贵金属催化剂。研究表明,在碱性电解液中, Ni 有利于 OH<sup>-</sup> 的解析反应, Co 对吸附在电极上的氧原子转化为 O<sub>2</sub> 具有很高的催化活性<sup>[11]</sup>,因而基于 Ni/Co 的催化剂具有极大的潜力取代贵金属催化剂。然而,这类催化剂在反应过程中容易团聚,限制了催化性能的进一步提高<sup>[12]</sup>。

有机金属框架化合物(MOFs)是由无机金属(金属离子或金属簇)中心与有机配体通过配位键结合的多孔材料<sup>[13]</sup>。相比于传统的多孔材料, MOFs 具有更大的比表面积、更高的孔隙率及更规则的孔道结构,这些特点都更有利于催化剂活性组分的分散,能够为催化反应提供更多的活性位点<sup>[14]</sup>。另外, MOFs 的活性官能团以及金属中心离子也可以直接设计为催化反应的活性位点<sup>[15]</sup>。同时 MOFs 制备简单、成本低廉,是优良的催化材料。已有大量的研究将 MOFs 应用于电化学催化领域。如本课题组用水热法合成双金属 MOF(Fe/Co) 双功能催化剂,在碱性电解液中表现出优异的 OER 活性<sup>[16]</sup>。Tang 等<sup>[17]</sup>合成的双金属 2D 超薄纳米片材料 CoNi-UMOFNs 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的过电压仅为

收稿日期: 2019-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(21706010)

第一作者: 男, 1994 年生, 硕士生

\* 通信联系人

E-mail: yinfx@cczu.edu.cn

189 mV。MOF-74 因其独特的结构特性,能够在不影响 MOF 晶体底层骨架结构的情况下替换配合金属位点<sup>[18]</sup>,是制备双金属 MOFs 催化剂的理想骨架结构。本文采用简单的一步水热法制备了不同 Ni/Co 物质的量比的双金属 NiCo-MOF-74 催化剂,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 N<sub>2</sub>吸/脱附法(BET)对催化剂进行了结构表征和比表面积测试,在 1 mol/L KOH 电解液中通过线性伏安法评价了催化剂的 OER 催化性能。所制备催化剂具有较高的结晶度和较规则的表面形貌,并且表现出优异的 OER 催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

六水合硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 98%),无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH),无水甲醇(CH<sub>3</sub>OH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99%),2,5-二羟基对苯二甲酸(2,5-DOT, 98%),聚乙烯吡咯烷酮(PVP58000),氧化钌(RuO<sub>2</sub>, 99.9%),阿拉丁科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, ≥99.5%),江苏强盛功能化学股份有限公司;Nafion 溶液(5%),Alfa Aesar 化学有限公司;炭黑,Vulcan XC-72,卡博特(Cabot)公司。以上所有试剂均在未经过任何稀释或提纯的情况下直接使用。

### 1.2 催化剂的制备

分别称取 0.049 g 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 0.9216 g 的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Co 和 Ni 的物质的量比 0.5:9.5),将它们溶解在混合溶剂(N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、去离子水体积比 50:5:5)中。称取 0.2022 g 的 2,5-二羟基对苯二甲酸,加入至上述溶液中,室温下搅拌,同时加入 0.1 g 聚乙烯吡咯烷酮,保持整个体系中金属离子 M<sup>2+</sup>、2,5-DOT 的物质的量比 3.3:1。搅拌 30 min 后,封装于聚四氟乙烯反应釜中,在 120 °C 下保持 24 h。自然冷却后,将产物分别用 DMF 和无水甲醇离心洗涤两次,最后在 150 °C 下真空干燥 24 h,得到 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>MOF-74。调节 Ni 和 Co 的物质的量比,在相同条件下制备了一系列催化剂,根据原料中 Ni、Co 物质的量比将这些催化剂分别命名为 Ni<sub>0</sub>Co<sub>10</sub>MOF-74, Ni<sub>1</sub>Co<sub>9</sub>MOF-74, Ni<sub>1.5</sub>Co<sub>8.5</sub>MOF-74, Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>7.5</sub>MOF-74, Ni<sub>10</sub>Co<sub>0</sub>MOF-74。

另外,保持 Ni 和 Co 的物质的量不变,改变反应

温度(100 °C、120 °C 和 140 °C),分别得到不同温度下的系列催化剂,根据制备温度的不同将这些催化剂分别命名为 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-100-MOF-74, Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-120-MOF-74 和 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-140-MOF-74。

### 1.3 结构表征

催化剂的晶相结构采用德国布鲁克 AXS 公司的 D8FOCUSX 型 X 射线衍射仪进行表征,管电压 40 kV,电流 100 mA, Cu 靶, K<sub>α</sub> 射线(λ = 1.54056 Å)为入射光,扫描范围 5°~80°,步长 0.02°。催化剂的表面形貌在日本电子公司的 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜上观察。采用美国 ThermFisher Scientific 的 ESCALAB 250 型光电子能谱仪分析催化剂的表面化学元素。氮气吸/脱附测试在美国康塔公司的 Autosorb-1 型全自动物理/化学吸附分析仪上进行。

### 1.4 电化学性能测试

称取 2.5 mg 1.2 节制备的催化剂和 2.5 mg 炭黑分散到含有 1 mL 无水乙醇和 50 μL Nafion 的混合溶液中,超声得到均一分散液(ink)。取 21 μL 的 ink 滴加到经过预处理的干净玻碳电极上,晾干后得到工作电极。

采用配有旋转圆盘电极(RDE,泰州科瑞特分析仪器有限公司)的电化学工作站(CHI 760E,上海辰华仪器有限公司)测试工作电极的 OER 电催化性能。利用三电极体系在室温下进行电催化性能测试,其中碳棒为对电极, KCl 饱和的 Ag/AgCl 电极为参比电极,电解质为 N<sub>2</sub> 饱和的 1 mol/L KOH 水溶液。测试之前,在转速 1600 r/min、扫描速率 50 mV/s、电压范围 0~0.6 V 的条件下,采用循环伏安法对催化剂进行活化,然后采用线性伏安法测试催化剂 OER 活性,测试条件为扫描速率 5 mV/s,电压范围 0~1.0 V。通过循环伏安法测试催化剂的电化学活性比表面积(ECSA),以(η - 0.05 V, η + 0.05 V)为扫描范围(η 表示开路电压),RDE 转速设置为 0,扫描速率分别设置为 10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 40 mV/s, 50 mV/s, 60 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

#### 2.1.1 晶体结构

图 1(a)是在 120 °C 时制备的催化剂的 XRD 谱图及 Co-MOF-74 和 Ni-MOF-74 的模拟 XRD 谱

图。由图中可以看出各催化剂在  $2\theta = 6.8^\circ$  和  $2\theta = 11.8^\circ$  处均出现不同强度的特征衍射峰<sup>[19]</sup>, 说明成功合成了 MOF-74 催化剂。相较于 MOF-74 模拟 XRD 谱图, MOF-74 催化剂的特征衍射峰出现向右偏移的现象, 这可以解释为引入 Ni 后, 由于 Ni 的原子半径小于 Co, 导致催化剂晶体晶格常数变小, 从而出现衍射峰向大角度方向偏移的现象。当 Ni 含量很小时 (Ni0Co10-MOF-74, Ni0.5Co9.5-MOF-74, Ni1Co9-MOF-74), 在  $2\theta = 15^\circ$  之后出现较多的衍射峰 ( $2\theta = 18^\circ, 19.4^\circ, 20.5^\circ, 26^\circ, 33.8^\circ, 34.5^\circ$ ); 随着 Ni 含量的增大 (Ni1.5Co8.5-MOF-74, Ni2.5Co7.5-MOF-74, Ni10Co0-MOF-74), 在  $2\theta = 15^\circ$  之后的衍射峰逐渐减少。这种现象说明随着 Ni/Co 物质的量比的增大, Ni 原子增多, 促进了

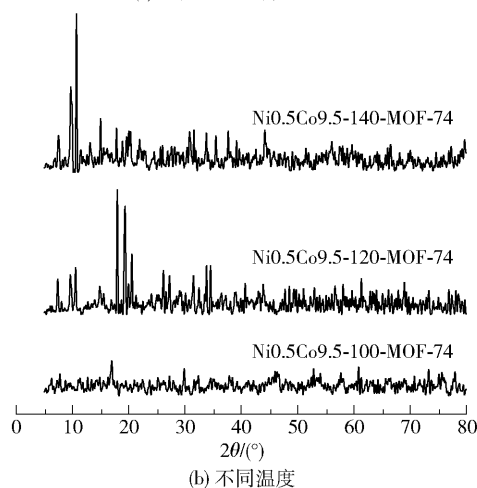
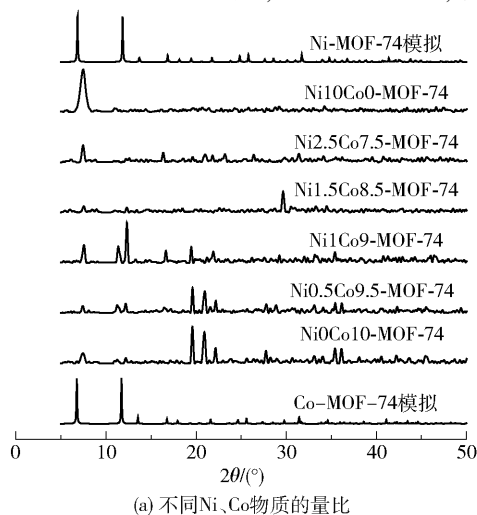


图1 不同 Ni/Co 物质的量比和不同温度下制备的催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts with different molar ratios of Ni/Co and XRD patterns of catalysts prepared at different temperatures

MOF-74 晶体沿特定的晶面生长, 并限制了其他晶面的生长。

图 1(b) 是不同温度下制备的催化剂的 XRD 谱图。可以看出, 当制备温度为  $100^\circ\text{C}$  时, 催化剂并没有表现出较明显的 MOF-74 特征衍射峰, 说明该温度不适宜合成 MOF-74 催化剂。当制备温度为  $120^\circ\text{C}$  和  $140^\circ\text{C}$  时, 催化剂均出现了明显的 MOF-74 特征衍射峰 ( $2\theta = 6.8^\circ$  和  $2\theta = 11.8^\circ$ ), 且  $140^\circ\text{C}$  时的峰强度更高, 说明这两个温度较适宜制备 MOF-74 催化剂。

### 2.1.2 微观形貌

图 2(a)、(b) 为 Ni0.5Co9.5-100-MOF-74 的 SEM 图, 由图可知 Ni0.5Co9.5-100-MOF-74 的形状较为模糊, 表面附有大量不规则的、无序的细小颗粒, 且结晶度较低, 说明该温度不适宜催化剂的制备, 这与 XRD 的分析结果相吻合。图 2(c)、(d) 为 Ni0.5Co9.5-120-MOF-74 的 SEM 图, 由图可知 Ni0.5Co9.5-120-MOF-74 的形状类似于直径约  $8.2\ \mu\text{m}$ 、长约  $13.8\ \mu\text{m}$  的棒状多面体, 与文献中报道的 MOF-74 结构相似<sup>[20]</sup>, 其表面只存在少量的小颗粒, 且呈现一种有序的类似层状结构的形态, 具有较多的空隙。图 2(e)、(f) 为 Ni0.5Co9.5-140-MOF-74 的 SEM 图, 由图可知 Ni0.5Co9.5-140-MOF-74 没有清晰的形状并且出现明显的团聚现象, 其表面依附的颗粒杂乱无序。

### 2.1.3 化学组成

图 3 为催化剂 Ni0.5Co9.5-MOF-74 的 XPS 全谱图及 Co、Ni 元素的高分辨率能谱图。由图 3(a) 可知, 图中标注的 4 个位置出现能谱峰说明催化剂中存在 4 种元素, 分别为 C、O、Co 和 Ni。图 3(b) 为 Co 元素的高分辨率能谱图经分峰处理后的峰拟合图, Co 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  的特征峰被分为结合能为  $780.06\ \text{eV}$  和  $781.8\ \text{eV}$  以及  $796.02\ \text{eV}$  和  $800.6\ \text{eV}$  处的两组峰。其中  $780.06\ \text{eV}$  和  $796.02\ \text{eV}$  处是  $\text{Co}^{2+}$  的峰, 结合能为  $781.8\ \text{eV}$  和  $800.6\ \text{eV}$  处则分别是  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  的卫星峰<sup>[21]</sup>。Ni 元素的高分辨率能谱图经分峰处理后拟合得到图 3(c), 其中在结合能为  $853.2\ \text{eV}$  和  $870.7\ \text{eV}$  处的峰是  $\text{Ni}^{2+}$ , 而结合能为  $861.3\ \text{eV}$  和  $871.9\ \text{eV}$  处的峰则分别是 Ni 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  的卫星峰<sup>[22]</sup>。

### 2.1.4 比表面积

BET 测试结果显示 Ni0.5Co9.5-MOF-74 的 BET 比表面积仅有  $0.805\ \text{m}^2/\text{g}$ , 使用 Barret-Joyner-

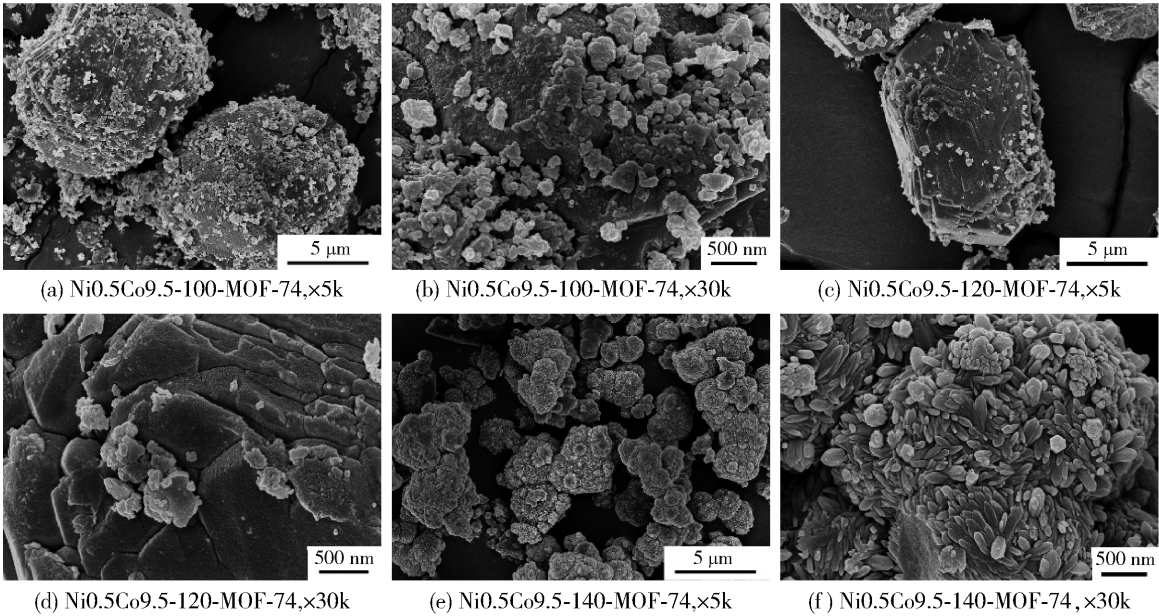


图 2 不同温度下制备的催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of catalysts prepared at different temperatures

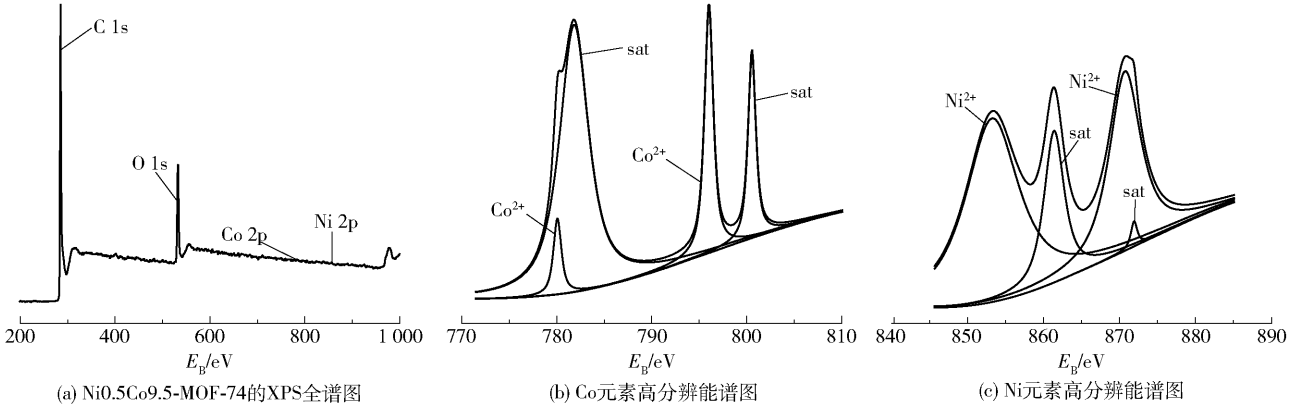


图 3 催化剂 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-MOF-74 的 XPS 全谱图和 Co、Ni 元素的高分辨能谱图

Fig. 3 XPS full spectra of the Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-MOF-74 catalyst and high resolution spectra of Co and Ni

Halenda theory (BJH 法) 计算得到脱附平均孔径为 65.503 nm。该结果说明,在本文的催化剂体系中材料的比表面积对 OER 过程的催化活性贡献较小。在该体系中,催化剂表面的金属活性位点可能是催化剂 OER 活性的主要来源。

2.2 电化学性能

2.2.1 Ni/Co 物质的量比对 OER 活性影响

图 4(a)为 NiCo-MOF-74 在 1 mol/L KOH 中的极化曲线,图 4(b)为催化剂在电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 处的过电压柱状图。NiCo<sub>10</sub>-MOF-74 在电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 时(下文如非特殊说明,电压均为电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的值),电压为 1.629 V (vs. RHE) (下文如非特殊说明,电压单位均参照标准氢电极

电压),过电压为 399 mV,明显优于相同测试条件下贵金属氧化物 RuO<sub>2</sub> 的 OER 催化活性(电压为 1.744 V,过电压为 514 mV)。对于 Ni 含量很小的情况, Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-MOF-74 的电压下降至 1.582 V,过电压为 352 mV,与文献[6]中报道的贵金属 RuO<sub>2</sub> 的过电压(300 mV)十分接近。随着 Ni 含量增加, Ni<sub>1</sub>Co<sub>9</sub>-MOF-74 的电压开始上升至 1.585 V,过电压为 355 mV。继续增加 Ni 的含量,催化剂的电压及过电压持续上升,如 Ni<sub>1.5</sub>Co<sub>8.5</sub>-MOF-74 的电压上升至 1.622 V,过电压为 392 mV; Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>7.5</sub>-MOF-74 的电压上升至 1.648 V,过电压为 418 mV; Ni<sub>10</sub>Co<sub>0</sub>-MOF-74 的电压为 1.706 V,过电压为 476 mV。微量的 Ni 能够明显改善催化剂的 OER 催化活性,这

可以解释为在碱性溶液中,催化剂表面 Ni 活性位点有利于加速水的解离, Ni 的引入为催化剂表面增加了新的活性位点。但是随着 Ni 的物质的量的增加( Ni 摩尔分数大于 10%), 催化剂的 OER 催化活性随之减弱。这可以解释为催化剂表面 Co 活性位点对 OER 的催化效果优于 Ni( Ni0Co10-MOF-74 的过电压小于 Ni10Co0-MOF-74), 当 Ni 的物质的量达到一定数值时, 催化剂表面活性位点达到饱和, 原本催化剂表面的 Co 活性位点被 Ni 替

换, 从而导致催化剂的 OER 活性随着 Ni 含量的增加而降低。因此在体系中, 通过优化 Co 和 Ni 的原子比, 可以有效地调节催化剂的 OER 催化活性。

图 4(c) 为 OER 过程中各催化剂及 RuO<sub>2</sub> 的 Tafel 斜率曲线。由图中可以看出, Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-MOF-74 和 Ni1Co9-MOF-74 具有最小的 Tafel 斜率, 且这些催化剂 Tafel 斜率的变化规律与催化剂的活性规律相符。

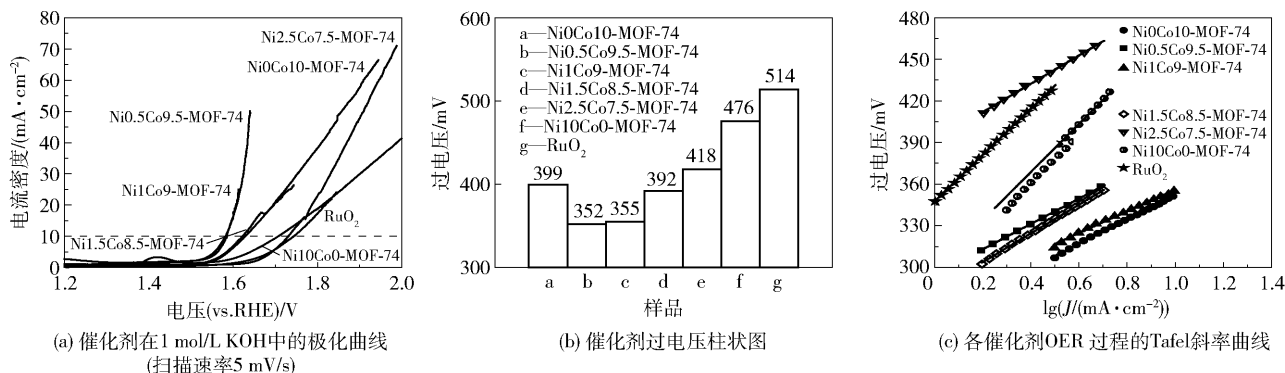


图 4 催化剂在 1 mol/L KOH 中的极化曲线(扫描速率 5 mV/s)和过电压柱状图及各催化剂 OER 过程的 Tafel 斜率曲线

Fig. 4 Polarization curve of the catalyst in 1 mol/L KOH (with a scanning rate of 5 mV/s), a cylindrical diagram of catalyst overvoltage and Tafel slope curves for the OER processes

## 2.2.2 制备温度对 OER 活性影响

图 5 为不同温度下制备的催化剂在 1 mol/L KOH 电解液中的极化曲线和 OER 过程的 Tafel 斜率曲线。由图 5(a) 可以看出, 在 100 ℃、120 ℃、140 ℃ 3 个温度下制备的催化剂的 OER 催化活性有明显的区别。在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-100-MOF-74 和 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-140-MOF-74 的电压均为 1.607 V, 过电压为 377 mV, Tafel 斜率分别为 83 mV/dec 和 125 mV/dec, 而 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-120-MOF-74 的电压仅为 1.582 V, 过电压为 352 mV, Tafel 斜率为 87 mV/dec。此外在电压为 1.64 V 处, 120 ℃ 制备的催化剂电流密度能达到 49 mA/cm<sup>2</sup>, 而 100 ℃ 和 140 ℃ 的催化剂却分别只有 22 mA/cm<sup>2</sup> 和 19 mA/cm<sup>2</sup>。以上活性数据表明, 在 3 个温度中 120 ℃ 制备的催化剂具有最好的 OER 催化活性。

结合图 1(b) 可知, 100 ℃ 时并未成功制备催化剂样品, 结合图 2(e)、(f) 可知, 140 ℃ 时催化剂出现明显的团聚现象, 严重影响催化活性。综上, 120 ℃ 是最适宜的制备温度。

## 2.2.3 电化学活性比表面积

图 6(a) 是 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-MOF-74 在开路电压

1.454 V 附近不同扫描速率下的循环伏安图, 图 6(b) 是不同催化剂在各自开路电压处相应扫描速率下的背景电流图。根据线型图中的斜率可以得出各催化剂的双电层电容值  $C_{DL}$  [23]。由图 6(b) 可以算出 Ni<sub>0</sub>Co<sub>10</sub>-MOF-74 的  $C_{DL}$  达到 65 mF/cm<sup>2</sup>, 远高于其他催化剂。而 OER 活性最好的两个催化剂 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-MOF-74 和 Ni1Co9-MOF-74 的  $C_{DL}$  却只有 37 mF/cm<sup>2</sup> 和 2.2 mF/cm<sup>2</sup>, 相比于其他催化剂, 如 Ni<sub>1.5</sub>Co<sub>8.5</sub>-MOF-74 ( $C_{DL}$  = 14 mF/cm<sup>2</sup>)、Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>7.5</sub>-MOF-74 ( $C_{DL}$  = 51 mF/cm<sup>2</sup>) 和 Ni<sub>10</sub>Co<sub>0</sub>-MOF-74 ( $C_{DL}$  = 27 mF/cm<sup>2</sup>) 没有任何的优势。这一现象说明在该系列催化剂中相比于 Ni、Co 的物质的量比, 电化学活性比表面积对体系 OER 催化活性的影响不占主导地位, 这与 2.1.4 节 BET 测试结果相吻合。因此在本文体系中, Ni、Co 的物质的量比是影响催化剂 OER 活性的主要因素。

## 2.2.4 稳定性

采用计时电位法测试了 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-MOF-74 的稳定性。图 7 为电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>9.5</sub>-MOF-74 的 OER 活性曲线。由图可以看出, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 经过将近 12 h 的

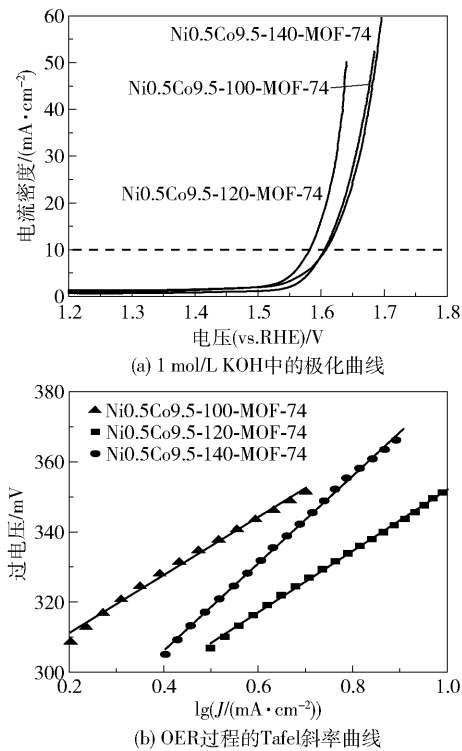


图 5 不同温度下制备的催化剂在 1 mol/L KOH 中的极化曲线和 OER 过程的 Tafel 斜率曲线

Fig. 5 Polarization curves of catalysts prepared at different temperatures in 1 mol/L KOH and Tafel slope curves of OER processes with catalysts prepared at different temperatures

OER 活性测试,  $\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.5\text{-MOF-74}$  的电压从测试开始时的 1.623 V 上升到结束时的 1.660 V, 仅上升了 37 mV。而贵金属氧化物  $\text{RuO}_2$  的电压从测试开始时的 2.464 V 下降到结束时的 2.306 V, 变化为 158 mV。说明  $\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.5\text{-MOF-74}$  具有更好的 OER 稳定性。

3 结论

(1) 采用简单的一步水热法合成了一系列不同 Ni、Co 物质的量比的双金属 NiCo-MOF-74 催化剂。该催化剂由 C、O、Co、Ni 4 种元素组成, 具有较高的结晶度以及类似于层状结构的表面形貌, 并表现出棒状多面体结构。

(2) 在碱性电解质中, 较低的 Ni 含量能够有效改善催化剂的 OER 性能, 但当 Ni 摩尔分数超过 10% 时, 催化剂 OER 性能随着 Ni 含量的增加而下降。其中, 样品  $\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.5\text{-MOF-74}$  具有最好的 OER 催化性能, 在电流密度为  $10\text{ mA/cm}^2$  时的过电压仅为 352 mV, 并且在将近 12 h 的 OER 稳定性测

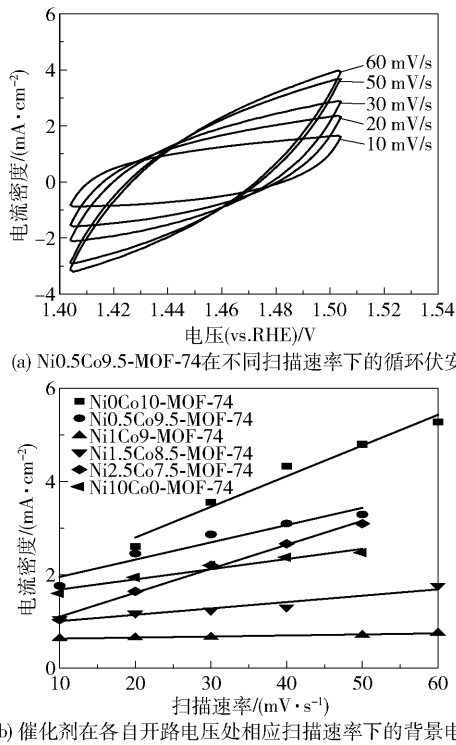


图 6  $\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.5\text{-MOF-74}$  在不同扫描速率下的循环伏安图 and 不同催化剂在各自开路电压处相应扫描速率下的背景电流图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the  $\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.5\text{-MOF-74}$  catalyst at different scanning rates and background currents at the corresponding scanning rates at the respective open circuit voltages of catalysts

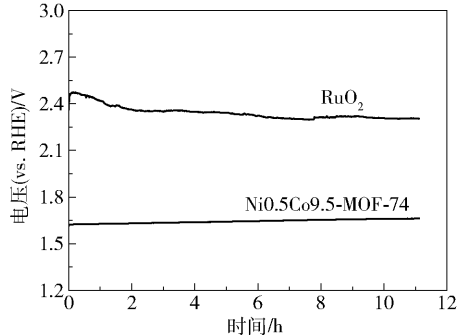


图 7 The stability curves of the catalysts

试后, 电压变化幅度仅为 37 mV, 明显优于相同测试条件下  $\text{RuO}_2$  的稳定性。这主要是因为 Ni、Co 物质的量比最优的过渡金属组合对 OER 反应具有较高的催化活性, 同时 MOF-74 特殊的结构特点和表面形貌使得活性组分得到较好的分散。

参考文献:

[1] SHEN X, XIA X H, YE W C, et al. Hexagram-like CoS-

- MoS<sub>2</sub> composites with enhanced activity for hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21(2): 409–417.
- [2] KONG F D, ZHANG S, YIN G P, et al. A facile route to fabricate effective Pt/IrO<sub>2</sub>, bifunctional catalyst for unitized regenerative fuel cell [J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(2): 242–247.
- [3] 李月艳, 王莉, 何向明, 等. 锂-空气电池正极催化剂研究进展[J]. *电池工业*, 2014, 19(3): 163–168.
- LI Y Y, WANG L, HE X M, et al. Research progress on the cathode catalysts for Li-air batteries[J]. *Chinese Battery Industry*, 2014, 19(3): 163–168. (in Chinese)
- [4] 陈金男, 何小波, 银凤翔. 电催化氧气析出非贵金属催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(9): 2775–2782.
- CHEN J N, HE X B, YIN F X. Recent progress in non-precious metal catalysts for electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(9): 2775–2782. (in Chinese)
- [5] LU Y C, XU Z C, GASTEIGER H A, et al. Platinum-gold nanoparticles: a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12170–12171.
- [6] REIER T, OEZASLAN M, STRASSER P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1765–1772.
- [7] HU W, ZHONG H W, LIANG W, et al. Ir-surface enriched porous Ir-Co oxide hierarchical architecture for high performance water oxidation in acidic media [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12729–12736.
- [8] YANG X B, CHEN J, CHEN Y Q, et al. Novel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nanoparticles/nitrogen-doped carbon composites with extraordinary catalytic activity for oxygen evolution reaction (OER) [J]. *Nano-Micro Letters*, 2018, 10(1): 151–161.
- [9] LYONS M E G, BRANDON M P. A comparative study of the oxygen evolution reaction on oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in base[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 641(1/2): 119–130.
- [10] EVANS D G, DUAN X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine[J]. *Chemical Communications*, 2006, 37(15): 485–496.
- [11] ZHANG R, WANG X X, YU S J, et al. Ternary NiCo<sub>2</sub>P<sub>x</sub> nanowires as pH-universal electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(9): 502–507.
- [12] BAE S H, KIM J E, RANDRIAMAHAZAKA H, et al. Seamlessly conductive 3D nanoarchitecture of core-shell Ni-Co nanowire network for highly efficient oxygen evolution [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(1): 384–394.
- [13] 玄翠娟, 王杰, 朱静, 等. 基于金属有机框架化合物纳米电催化剂的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(1): 149–164.
- XUAN C J, WANG J, ZHU J, et al. Recent progress of metal organic frameworks-based nanomaterials for electrocatalysis[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2017, 33(1): 149–164. (in Chinese)
- [14] YANG H Y, CUI W H, HAN Y Z, et al. Porous nanocomposite derived from Zn, Ni-bimetallic metal-organic framework as an anode material for lithium-ion batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(6): 842–844.
- [15] HE X B, YIN F X, WANG H, et al. Metal-organic frameworks for highly efficient oxygen electrocatalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(2): 207–227.
- [16] WANG H, YIN F X, LI G R, et al. Preparation, characterization and bifunctional catalytic properties of MOF (Fe/Co) catalyst for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 16179–16186.
- [17] ZHAO S L, WANG Y, DONG J C, et al. Ultrathin metal-organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 1–10.
- [18] GLOVER T G, PETERSON G W, SCHINDLER B J, et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(2): 163–170.
- [19] DÍAZ-GARCÍA M, SÁNCHEZ-SÁNCHEZ M. Synthesis and characterization of a new Cd-based metal-organic framework isostructural with MOF-74/CPO-27 materials [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 190(19): 248–254.
- [20] 赵翠, 纪树兰, 王乃鑫, 等. Co-MOF-74 杂化膜的制备及其甲苯/正庚烷分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2017, 37(6): 32–38.
- ZHAO C, JI S L, WANG N X, et al. Preparation of Co-MOF-74 hybrid membrane and its pervaporation perform-

- ance in toluene/n-heptane mixture[J]. Membrane Science and Technology, 2017, 37(6): 32–38. (in Chinese)
- [21] GAUTIER J L, RIOS E, GRACIA M, et al. Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $1 \geq x \geq 0$ ) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis[J]. Thin Solid Films, 1997, 311(1/2): 51–57.
- [22] YAN L T, DAI P C, WANG Y, et al. In situ synthesis strategy for hierarchically porous  $\text{Ni}_2\text{P}$  polyhedrons from MOFs templates with enhanced electrochemical properties for hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(13): 11642–11650.
- [23] JIN Y S, WANG H T, LI J J, et al. Porous  $\text{MoO}_2$  nanosheets as non-noble bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. Advanced Materials, 2016, 28(19): 3785–3790.
- [22] YAN L T, DAI P C, WANG Y, et al. In situ synthesis

## Preparation of NiCo-MOF-74 and its electrocatalytic oxygen precipitation performance

ZHANG Ming<sup>1</sup> YIN FengXiang<sup>1,2,3\*</sup> HE XiaoBo<sup>2,3</sup> LI GuoRu<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering,

Changzhou University, Changzhou 213164; 3. Changzhou Institute of Advanced Materials,

Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Bimetallic NiCo-MOF-74 catalysts with different Ni/Co molar ratios have been prepared by a simple one-step hydrothermal method. The catalysts were characterized by XRD, SEM, XPS and BET. The catalytic activities of NiCo-MOF-74 in the oxygen evolution reaction(OER) were evaluated by linear sweep voltammetry(LSV) in 1 mol/L KOH electrolyte. The results show that the prepared MOF catalysts contain C, O, Ni and Co elements. The catalysts have high crystallinity and a bar-polyhedron structure. However, when the content of Ni is low, the catalyst has excellent activity for OER. When the content of Ni exceeds 10%, the activity for OER decreases with further increases in the content of Ni. By adjusting the molar ratio of Ni/Co in the raw material,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{MOF-74}$  was prepared and this material shows the best activity for OER, with an overvoltage at a current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$  of only 352 mV. Under the same test conditions, the stability of this material is better than that of  $\text{RuO}_2$ .

**Key words:** metal-organic frameworks (MOFs); oxygen evolution reaction; electrocatalysis

(责任编辑:吴万玲)