

# ZIF-67 衍生的离子掺杂材料制备及电催化性能研究进展

王 强<sup>1</sup> 胡文清<sup>1</sup> 孙 豫<sup>2</sup> 邓哲鹏<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>兰州交通大学化学化工学院 兰州 730070; <sup>2</sup>西北民族大学实验教学部 兰州 730030)

**摘要** 钴基沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs)结构和功能的多样化使其在电化学领域得到了广泛应用。然而,ZIF-67 的低固有电导率和容易自聚集的性质,通常会导致高过电位。因此,有必要通过其他离子掺杂进行优化,以提高 ZIF-67 衍生的电催化性能。本文概述了 ZIF-67 的合成及其析氧性能,总结了常见的通过离子掺杂提高 ZIF-67 析氧性能的方法,并梳理了其在催化电解水析氧方面的应用。最后对 ZIF-67 及其衍生的发展方向和前景进行展望,为今后的研究提供参考。

**关键词** ZIF-67 前驱体 电解水 析氧性能 离子掺杂

## Preparation and Electrocatalytic Properties of ZIF-67-derived Ion-Doped Materials

Wang Qiang<sup>1</sup>, Hu Wenqing<sup>1</sup>, Sun Yu<sup>1</sup>, Deng Zhepeng<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070;

<sup>2</sup> Experimental Teaching Department, Northwest Minzu University, Lanzhou, 730030)

**Abstract** Cobalt-based zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) have been widely used in the field of electrochemistry due to their diverse structures and functions. However, the low intrinsic conductivity and easy self-aggregation of ZIF-67 usually lead to high overpotential. Therefore, it is necessary to optimize by other ion doping to improve the electrocatalytic performance of ZIF-67 derivatives. This paper provides an overview of the synthesis and oxygen evolution performance of ZIF-67, summarizes the common methods to improve the oxygen evolution performance of ZIF-67 by ion doping, and sorts out its application in catalytic electrolysis of water. Finally, the development direction and prospect of ZIF-67 and its derivatives are pointed out, which provides reference for future research.

**Keywords** ZIF-67, Precursors, Electrolytic water, Oxygen evolution performance, Ion doping

目前人类发展对化石燃料依赖性较高且快速发展所带来的化石燃料大量消耗以及由此产生的环境与能源问题日益突出,因此研究人员对清洁能源的开发和使用技术倾注了极高的科研热情<sup>[1]</sup>。电解水制氢由于产物绿色无污染且产生的氢气具有较高的能量密度,因此一直是研究的热点话题。水的氧化反应涉及到  $4e^-$  的转移,是一个缓慢且复杂的动力学过程<sup>[2]</sup>。电解水的总反应为  $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ , 通电时阴极会发生析氢反应(HER),阳极发生析氧反应(OER)。OER 较 HER 不易发生且直接影响其发生的速率,因此,设计高效的 OER 电催化剂是

实现氢能开发和使用的关键。目前,贵金属电催化剂  $RuO_2$  和  $IrO_2$  在碱性介质中表现出优异的 OER 性能<sup>[3]</sup>。但由于成本昂贵、易氧化和自然储量稀少等因素限制了其大规模工业化生产和应用<sup>[4]</sup>。金属有机骨架(MOFs)是一种新兴的晶体和微孔材料,由于其拥有大比表面积、多孔隙和多样可控的结构等特性,因而具有相当大的电催化应用前景<sup>[5]</sup>。ZIF-67 的骨架结构由金属离子  $Co^{2+}$  和配体 2-甲基咪唑组成,通过四配位形成 SOD 拓扑杂交的四面体结构单元,具有立方晶体对称性、良好的热稳定性和化学稳定性<sup>[6]</sup>,而且 ZIF-67 可以作为前驱体合成各类

\* 联系人,邓哲鹏 男,博士,副教授,主要从事纳米复合材料、新能源材料及量子化学计算研究,E-mail: dengzp516@163.com

甘肃省重点研发计划-工业类项目(21YF5GA056, 22YF7GA137)和兰州市青年科技人才创新项目(2023-QN-98)资助

2023-07-21 收稿,2023-08-28 接受

衍生物,一般而言,衍生物比纯 ZIF-67 具有更好的协同作用,在电化学催化方面更具潜在的应用价值<sup>[7]</sup>。此外,研究人员还发现通过合理调控催化剂的空间排列和元素组成可以有效提高 OER 性能<sup>[8,9]</sup>。本文介绍了离子掺杂在 ZIF-67 及其衍生物 OER 催化调控中的应用。此外,通过概述 ZIF-67 催化机理,为更合理地设计 OER 催化剂提供理论依据。最后,介绍了 ZIF-67 及其衍生物在 OER 催化中的应用前景。

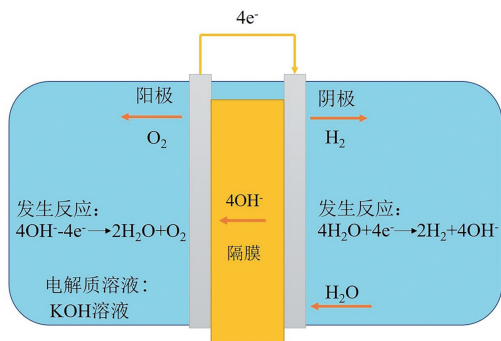


图1 电解水的机理图

Fig.1 Mechanism of water electrolysis

## 1 ZIF-67 的制备及其 OER 性能

### 1.1 ZIF-67 的制备

ZIF-67 的制备方法较多且都比较成熟,目前常用的有溶剂热法<sup>[10]</sup>、水热法<sup>[11]</sup>、液相扩散法<sup>[12,13]</sup>、超声波法<sup>[14,15]</sup>和模板法<sup>[16,17]</sup>。不同条件下制得的 ZIF-67 结构与形貌各有不同。水热法局限性较强,适用范围小,液相扩散法需要反应物具有较高溶解度,模板法制备受模板形状和尺寸影响大。因此本文列举了应用最广且产物具有良好结构的溶剂热法,以及在电催化中应用最广泛的菱形十二面体结构的 ZIF-67 制备。

商梦莉<sup>[10]</sup>以六水合硝酸钴溶液和 2-甲基咪唑为原料通过溶剂热法制备了 ZIF-67 并以相同方法分别制备了不同温度、不同时间、不同配比、不同量去质子化剂三乙胺(TEA)以及不同金属与不同有机配体配位的系列溶液探究 ZIF-67 的最佳合成条件。结果表明,在原料配比 1:8、115℃ 反应 24h 时,合成的 ZIF-67 晶体构型最佳,结晶度高且粒径规整。TEA 的添加量与去质子化能力成正比,进一步影响配位过程。采用溶剂热法制备 ZIF-67 时,合成过程为封闭体系且结构的可调控性更强,受外界影响小,因此产物结晶度更

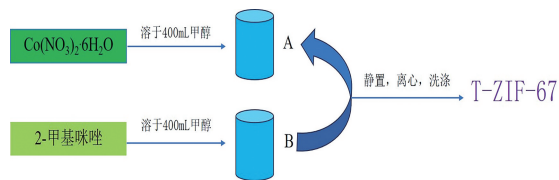


图2 T-ZIF-67 制备流程图

Fig.2 Flowchart of T-ZIF-67 preparation

高,形貌更加规整。

Luo 等<sup>[18]</sup>制备了菱形十二面体形态的 T-ZIF-67、花状 M-ZIF-67 和空心球形的 H-ZIF-67。T-ZIF-67 是 ZIF-67 电催化 OER 研究中常用的催化剂,而 H-ZIF-67 和 M-ZIF-67 则很少使用。T-ZIF-67 的制备方法是将  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 2-甲基咪唑分别溶解于 400mL 甲醇中得到溶液 A 和 B。将溶液 B 逐渐加入溶液 A 中,静置一段时间后,去除上清液。离心处理,甲醇洗涤 3~5 次并在 60℃ 下干燥 3h,最终获得紫色固体 T-ZIF-67。将  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  替换为  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  制得 M-ZIF-67,在 H-ZIF-67 的合成过程中,将聚乙烯吡咯烷酮加入 2-甲基咪唑的甲醇溶液中作为形态修饰剂,其他步骤与 M-ZIF-67 的合成步骤相同。

通过调控合成方法、优化反应条件从而在源头上提高 ZIF-67 电催化性能的研究迫在眉睫。此外,在合成过程中将 ZIF-67 结构与其他具有多活性位点的结构如层状双金属氢氧化物(LDHs)或其他 MOFs 结构结合组成异质结,发挥两种优异结构的协同效应使其达到一加一大于二的催化效果,以此开发性能更加优异的电催化剂研究也需要进一步探讨。

### 1.2 ZIF-67 的 OER 性能及活性位点

#### 1.2.1 ZIF-67 的 OER 性能

电解水由两个半反应组成,分别是阴极 HER 和阳极 OER。其中 HER 是二电子转移反应,而 OER 是四电子-质子耦合反应,因此 OER 需要更高的能量。OER 催化剂用于提高电化学反应速率,它既可以在电极表面修饰,也可以作为电极本身。一般来说,OER 催化剂的主要作用是将反应物吸附在表面形成吸附中间体,从而促进电极与反应物之间的电荷转移。衡量 OER 电催化性能的参数有过电位( $\eta$ )、交换电流密度( $j_0$ )、Tafel 斜率、转化频率(Turnover frequency, TOF)、电化学活性表面积(Electrochemical surface area, ECSA)和循环稳定性等。Wang 等<sup>[19]</sup>提出了一种

提高 ZIF-67 OER 性能的新策略,通过晶面工程来构建二维沸石咪唑酸盐骨架(ZIF-67)。他们发现,在(002)、(011)和(111)等晶面中,ZIF-67(002)晶面对 OER 的催化活性最高。在同样的电流密度下,2D ZIF-67(002)表现出远小于 ZIF-67 纳米晶体的过电位。密度泛函理论(DFT)计算也证实 ZIF-67 中的(002)晶面对十二烷基硫酸钠(SDS)的吸附最稳定,证明了(002)晶面的活性优于(011)和(111)晶面。通过 OER 测试,他们验证了晶面对催化性能的影响,ZIF-67 中的(002)晶面 OER 性能大大优于 ZIF-67 纳米晶体和商用 IrO<sub>2</sub>。

### 1.2.2 ZIF-67 的电催化活性位点

纯 ZIF-67 的低电导率导致其具有较高的过电位,OER 性能较差。ZIF-67 在电催化领域广泛应用,因此研究其电催化过程中真正的活性位点以便改善其 OER 性能是非常有必要的。Zheng 等<sup>[20]</sup>利用原位光谱电化学技术,讨论了 ZIF-67 在循环伏安法和安培法期间的结构和形态演化,发现经过两种常见的电化学研究方法处理后 ZIF-67 是不稳定的。如图 3 所示,在两种电化学处理过程中,均观察到 ZIF-67 中的四面体 Co 位点向四面体  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 和八面体  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 的强烈转变,并形成相应的氧化形式(CoOOH)的过程。由此得到 ZIF-67 催化 OER 的真正活性位点是由电化学反应产生的  $\alpha/\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> (及其 Co<sup>3+</sup> 和 Co<sup>4+</sup>),而不是金属节点。总体性能由  $\alpha/\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 生产的 Co 位点总数和 CoOOH 的相对含量控制。ZIF-67 真正的活性位点为  $\alpha/\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>,从反应发生位点入手,并且将 ZIF-67 通过晶面工程变为 2D MOF ZIF-67(002)可以直接有效地改善 ZIF-67 的电化学性能。这为今后对纯 ZIF-67 电化学性能的提升及相关复合材料的研究提供了理论基础和实践指导。

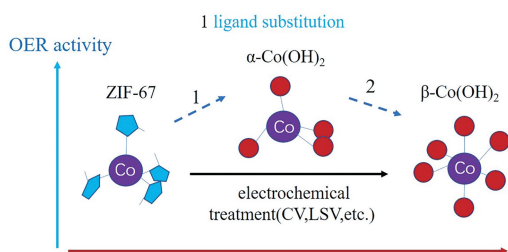


图 3 ZIF-67 的结构和形态演化<sup>[20]</sup>

Fig. 3 Structure and morphological evolution of ZIF-67<sup>[20]</sup>

## 2 离子掺杂对 ZIF-67 电催化性能的影响

### 2.1 阴离子掺杂

在基质材料中引入不同原子大小和电负性的 P、N、S、O 或 F 等阴离子,会引起晶格畸变,从而调整其电子结构和催化活性。此外,金属纳米粒子与杂原子之间的协同效应有助于提高电催化性能,掺杂到碳框架中的杂原子可以通过破坏 p 共轭的完整性来激活  $\pi$  电子,从而提高电催化活性<sup>[21,22]</sup>。

Ni 等<sup>[23]</sup>将十二面体的 ZIF-67 置于氯化钠和 HMT 存在的水-甲醇混合溶剂中,于反应釜中 40℃ 下热处理 4h,过去离子水和乙醇洗涤,成功合成了 Cl<sup>-</sup> 掺杂  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 空心纳米十二面体。研究表明将 Cl<sup>-</sup> 整合到  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 的中空结构中,增加了  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 的 BET 表面积和 BJH 孔隙体积,有利于提高电催化性能。Cl<sup>-</sup> 掺杂  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 空心纳米十二面体较无 Cl<sup>-</sup> 掺杂  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 十二面体具有更低的过电位、更高的循环稳定性,更小的动力学电阻,更利于电极和电解质之间的电子传递。将 Cl 元素整合到  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 空心纳米十二面体中并没有改变  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 的形貌,但能明显提高 OER 反应的电催化活性。

Zhang 等<sup>[24]</sup>在 ZIF-67 的合成过程中,使用双十八烷基二甲基溴化铵(DODAB)作为溴表面活性剂,通过热解制备了 Br/Co/N 共掺杂和富缺陷的多孔碳框架(BrHT@CoNC)材料。在碳化过程中,表面活性剂在热解时被去除,碳晶格被重新排列,除了结构中的固有缺陷外,还引入了更多的晶体缺陷,造就了物质的多孔结构,暴露了更多的催化活性位点。这些缺陷有利于提高电荷输运效率和增强整体反应活性,提高了电化学性能。

阴离子作为电子供体,通过电化学辅助策略可实现部分阴离子的精确调控。通过离子极化来调节相邻的阳离子活性位点的电子结构,对于提高过渡金属化合物电催化剂的活性具有重要意义,但阴离子调节的精确性和效率还有待进一步提高<sup>[25,26]</sup>。阴离子一般为富电子结构,极化能力较强,阳离子的活性位点可以被充分激活,与电催化剂较好的协同作用可以进一步提高电催化剂的催化性能。关于阴离子掺杂的研究仍然较少,阴

离子掺杂的不确定性和不可控仍需进一步研究解决。

## 2.2 阳离子掺杂

阳离子掺杂可以提高生物电导率和降低结合能,是提高材料电催化性能的一种方法。过渡金属元素的 d 带掺杂能有效地提高 OER 催化性能,也就是说,过渡金属元素的掺杂通过调整电子结构、调节电荷的再分配等方式,改善了 OER 的催化过程<sup>[27]</sup>。

Dong 等<sup>[28]</sup>以 ZIF-67 为自牺牲模板,采用溶剂热法获得了掺铁的  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  金属硫化物。在空气中煅烧后,ZIF-67 完全转化为多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。发现经过 Ni 掺杂和硫化处理后, $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  的形貌为层状的三维互连颗粒状。掺铁  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  HER 催化活性大幅提升,一方面是由于最终产物保留了 MOF 模板大的比表面积和介孔特征,可以提供大量的反应活性位点和更多的电荷传输通道。另一方面,其具有更高的电导率,且减小了内阻,降低了反应所需的能量,使反应更容易发生。

Yang 等<sup>[29]</sup>采用吸收-热解-硫化策略成功制备了 Co、Ni 和 S 共掺杂 N 富集多孔碳多面体 ( $\text{CoNi}_x\text{S}_y/\text{NCP}$ )。Ni/ZIF-67 在  $800^\circ\text{C}$  下硫化时转化为 Co 和 Ni 共掺杂的多孔碳框架,有效提高了电化学表面积和电荷转移效率。在高温下形成的  $\text{NiS}_2$  和  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米颗粒均匀地分散在多孔碳中, $\text{CoNi}_x\text{S}_y/\text{NCP}$  可以高效利用  $\text{NiS}_2$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  和富集 N 多孔碳间的协同作用,提高电子传递效率,增强电催化性能。 $\text{CoNi}_x\text{S}_y/\text{NCP}$  较之  $\text{Co}/\text{NC}$ 、 $\text{CoNi}_x/\text{NCP}$  具有更低的过电位和更好的 OER 催化活性,且拥有良好的循环稳定性。

Liu 等<sup>[30]</sup>报道了在  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气氛下,将铁掺杂碲化钴纳米颗粒封装在氮掺杂碳纳米管框架中,制得了一种新的水裂解催化剂  $\text{Fe-Co}_{1.11}\text{Te}_2@\text{NCNTF}$ 。通过  $(\text{CoNO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与 2-甲基咪唑在室温下共沉淀 24h 得到 ZIF-67。将 15mg  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加入到 ZIF-67 中效果最佳, $\text{Fe}^{3+}$  水解产生的质子可以缓慢蚀刻 ZIF-67 模板,释放的  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  可以在 ZIF-67 上共沉淀形成  $\text{Fe-ZIF-67-x}$ ,在  $\text{Ar}/\text{H}_2$  气氛下  $700^\circ\text{C}$  下通过碲化,完全转化为  $\text{Fe-Co}_{1.11}\text{Te}_2 @ \text{NCTF-x}$ 。 $\text{Fe}^{3+}$  可以调节  $\text{Co}_{1.11}\text{Te}_2 @ \text{NCTF}$  催化剂的电子结构,提高 OER 和 HER 反应动力学,DFT 计算表明,Fe 掺杂不仅提供了丰富的反应活性位点,而且降低了氢结合自由能。 $\text{Fe-Co}_{1.11}\text{Te}_2 @ \text{NCTF-x}$  拥有的大比表面

积和多孔结构也有利于电子传递和活性位点的暴露,进一步提高了电催化性能。

Mu 等<sup>[31]</sup>以 ZIF-67 为模板,采用简单的掺杂策略合成了含铁和钴的前驱体,然后利用  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  进行磷酸化得到掺铁磷化钴 ( $\text{Fe-Co}_x\text{P}$ )。通过改变铁盐与钴盐的比例调整 Fe 的掺杂量,最终得到的电催化剂  $\text{Fe}_{0.27}\text{Co}_{0.73}\text{P}/\text{NF}$  具有优异的 OER 性能。在大部分铁进入磷化钴的晶格后,少量未能进入晶格的铁被磷化,形成的少量磷化铁有利于电荷的重新分配,并协同提高了催化剂的电催化性能。研究表明, $\text{Fe}_{0.27}\text{Co}_{0.73}\text{P}/\text{NF}$  在 1mol/L KOH 溶液中具有有良好的 OER 电催化稳定性,同时在碱性溶液中  $\text{Fe}_{0.27}\text{Co}_{0.73}\text{P}/\text{NF}$  的 HER 活性也很高,具有极小的过电位和 Tafel 斜率 (60.5mV) 以及出色的稳定性。

Lou 等<sup>[32]</sup>以 ZIF-67 为前驱体采用协同蚀刻-配位-重组的方法制备了 Fe 掺杂的超薄  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片构建分层交叉通道空心纳米结构 ( $\text{Fe-Co}_3\text{O}_4$  NPs)。首先,通过表面活性剂辅助的水热反应制备了 ZIF-67,之后在氯化亚铁的乙醇溶液中进行路易斯酸蚀刻,在 ZIF-67 NPs 中得到正交通道并形成 Fe-ZIF-67 NPs。最后,将 Fe-ZIF-67 在乙醇和水的混合溶剂中回流,形成  $\text{Fe-Co}_3\text{O}_4$  纳米片。超薄的纳米片结构和多孔结构暴露了更多的活性位点,促进了电荷和物质传输。DFT 理论计算表明,在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面附近掺杂少量的 Fe 原子可以大大提高其电催化活性。制备的  $\text{Fe-Co}_3\text{O}_4$  催化剂 OER 催化活性良好,在  $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下过电位仅为 262mV,即使在高电流密度下连续工作 50h 也表现出良好的稳定性。

阳离子的掺入对提高 OER 催化性能起着重要作用。然而,单金属掺杂对电催化活性的提高仍然有限,同时加入两种阳离子可以优化中间体的电子结构和吸附性能,更有效地调整晶格结构和电子相互作用,从而进一步提高电催化性能<sup>[33,34]</sup>。Fe 掺杂有利于吸附 OOH 物质的形成,S 掺杂促进了含氧中间体的吸附和解吸,Ce 掺杂不仅促进了中间体的吸附和解吸过程,而且削弱了 H-O 键,从而促进了 OER 性能。目前 Fe 离子掺杂被认为是提高 OER 性能较为有效的一种掺杂,稀土金属元素和 Fe 同族元素同样拥有优异的性能,有望在今后的多离子掺杂中发挥重要作用。原子半径较大的阳离子掺杂可能会引起 MOF 结构的畸变或塌陷,探寻结构变化过程的机理并

表 1 ZIF-67 衍生物的 OER 性能\*

Tab. 1 OER properties of ZIF-67 derivatives

材料	电极	过电位/mV	塔菲尔斜率/mV·dec <sup>-1</sup>	电流密度/mA·cm <sup>-2</sup>	参考文献
Ir <sub>1</sub> @Co/NC	NC	260	163	10	[36]
CoO <sub>x</sub> /CMO	RDE	253	75.8	10	[37]
CoNiP/NC700	GCE	300	66	10	[38]
Co <sub>1-x</sub> S@C	Platinum wire	260	85	10	[39]
ZIF-Co <sub>0.85</sub> Se	GC-RDE	360	62	10	[40]
CoTe <sub>2</sub> @NCNTF	GCE	330	82.8	10	[41]

\* 电解质均为 1mol/L KOH

控制结构朝着更有利的方向发生改变或将成为未来研究的方向。

### 3 应用

MOF 具有高孔隙率、大比表面积和有序的拓扑结构等特性,被广泛应用于催化剂领域。在标准大气压下,电解水所需要的理论电压为 1.23V,但是由于反应位垒的存在,导致理论电压偏高,因此,开发高效的催化剂加快水分解速率及降低反应所需能量使其在新能源氢能方面得到广泛应用便成为重中之重<sup>[35]</sup>。除去原子掺杂对 ZIF-67 衍生物电催化性能提升外,ZIF-67 衍生的单原子催化剂<sup>[36]</sup>、过渡金属氧化物催化剂<sup>[37]</sup>、过渡金属磷化物催化剂<sup>[38]</sup>、过渡金属硫化物催化剂<sup>[39]</sup>、过渡金属硒化物催化剂<sup>[40]</sup>、过渡金属碲化物催化剂<sup>[41]</sup>等在电催化析氧方面也有良好的表现。表 1 总结了常见 ZIF-67 衍生物的电催化性能。结果表明,ZIF-67 结构提供了良好的电子传输通道,而衍生物的协同作用使整体电催化性能更好。总体来看,硫化物和氧化物具有较低过电位,但是二者却拥有较高的 Tafel 斜率,因此通过 DFT 计算得到每种元素具体影响性能的机理对于改进性能有着巨大的帮助。随着能源危机临近,绿色氢能发展迅速,以 ZIF-67 衍生物为代表的新一代电催化剂将在推动能源结构重组和环境保护方面发挥重要作用。

### 4 结论与展望

由于 ZIF-67 固有电导率较差,因此需要通过元素掺杂或改变材料形貌等方法来改进其电催化性能。本文简单介绍了 ZIF-67 在电催化过程中的活性位点及通过原子掺杂策略提高 ZIF-67 衍生物电化学性能的相关研究。通过对离子掺杂策略的总结发现,研究者们以下方面仍需提升。(1)尽管纯 ZIF-67 的电催化性能不佳,但其本身具有良好的导电性、化学稳定性和机

械强度,因此可以通过改变 ZIF-67 的合成方法或加入表面活性剂以提高其电催化性能。(2)阴阳离子的掺杂可以实现不同的效果,对同种离子多位掺杂或者异种离子共掺杂以提高其电催化性能的方法仍然需要完善。(3)通过原位刻蚀或缺陷工程使 ZIF-67 衍生物暴露更多的反应活性位点以提高其电催化性能也是未来的研究方向。(4)ZIF-67 及其衍生物的催化机理研究较少,目前的机理主要是基于 Co-N-C 活性位点的讨论,进行更深入、更系统的理论研究,可以为 ZIF-67 衍生物 OER 催化机理的理论指导。ZIF-67 衍生物制备简便且优化的方法多样,并具有优异的结构,相信在电催化领域会得到广泛应用。

### 参 考 文 献

- [1] Zou X X, Zhang Y. Chem. Soc. Rev., 2015, 44: 5148~5180.
- [2] 于洲. 基于 MOFs 制备双金属钴基材料及其电催化分解水性能研究. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2018.
- [3] Lee Y, Suntivich J, May K J, et al. J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3: 399~404.
- [4] Zhang S Q, Yu T, Wen H, et al. Chem. Commun., 2020, 56: 15387~15405.
- [5] Jiang J, Huang L, Liu X M, et al. ACS. Appl. Mater. Interf., 2017, 9: 7193~7201.
- [6] 顾晓丛. ZIF-67 衍生的过渡金属氟化物及其电催化析氧性能的研究. 扬州大学硕士学位论文, 2022.
- [7] Zhong G H, Liu D X, Zhang J Y. J. Mater. Chem. A, 2018, 6(5): 1887~1899.
- [8] Quinonero J, Lana-Villarreal T, Gomez R. Int. J. Hydrogen Energy, 2020, 45: 17076~17087.
- [9] Gu X K, Camayang J C A, Samira S, et al. J. Catal., 2020, 388: 130~140.
- [10] 商梦莉. 金属有机骨架(ZIF-67)材料的制备、微结构调控及性能研究. 河北大学硕士学位论文, 2020.
- [11] 黄钦, 熊婷, 米艳. 中国: CN109880112A, 2019.
- [12] 张永红, 冯芸, 刘晨江. 广东化工, 2020, 47(21): 222~224.
- [13] Park H, Amaranatha R D, Kim Y J, et al. Solid State Sci.,

- 2016, 62: 82~89.
- [14] 王培远, 李雁楠, 李韶丹, 等. 轻工学报, 2017, 32(05): 24~31.
- [15] 肖业鹏, 纪红兵, 任清刚, 等. 中国: CN111269431A, 2020-06-12.
- [16] 欧阳静. 铜、钴、镍氧化物纳米材料的合成及其性能研究. 中南大学硕士学位论文, 2006.
- [17] 奚红霞, 余仪, 段崇雄, 等. 中国: CN112250877A, 2021.
- [18] Yang X B, Chen J, Chen Y Q, et al. Nano-Micro. Lett., 2018, 10: 15.
- [19] Wan J W, Liu D, Xiao H, et al. Chem. Commun., 2020, 56: 4316~4319.
- [20] Zheng W R, Liu M J, Lee L Y S. ACS Catal., 2020, 10: 81~92.
- [21] Zhao Y, Xing S H, Meng X Y, et al. Nanoscale, 2019, 11: 9319~9326.
- [22] Du Y S, Cheng G Z, Luo W. Nanoscale, 2017, 9: 6821~6825.
- [23] Zha Q Q, Xu W Y, Li X L, et al. Dalton. Transac., 2019, 48: 12127~12136.
- [24] Dilpazir S, Liu R J, Yuan M L, et al. J. Mater. Chem. A, 2020, 8: 10865~10874.
- [25] Zhao C X, Li B Q, Zhao M, et al. Energy Environ. Sci., 2020, 13: 1711~1716.
- [26] Liu X W, Ni Z Y, He Y, et al. New J. Chem., 2019, 43: 8711~8721.
- [27] Wen H, Zhang S Q, Yu T, et al. Nanoscale, 2021, 13: 12058~12087.
- [28] Qian L H, Dong W W, Li H B, et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2022, 8820~8828.
- [29] Zheng Y J, Zhang L, Huang H L, et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2019, 44: 27465~27471.
- [30] He B, Wang X C, Xia L X, et al. ChemSusChem., 2020, 13: 5239~5247.
- [31] Lin C, Wang P Y, Jin H H, et al. Dalton. Transac., 2019, 48: 16555~16561.
- [32] Zhang S L, Guan B Y, Lu X F, et al. Adv. Mater., 2020, 32: 2002235.
- [33] Xu K, Sun Y Q, Sun Y M, et al. ACS. Energy Lett., 2018, 3: 2750~2756.
- [34] Sun Y Q, Xu K, Wei Z X, et al. Adv. Mater., 2018, 30: 1802121.
- [35] 杨文杰. ZIF-67 衍生材料的合成及其全解水电催化性能的研究. 江西理工大学硕士学位论文, 2022.
- [36] Lai W H, Zhang L F, Hua W B, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58: 11868~11873.
- [37] Xun S H, Xu Y, He J J, et al. J. Alloy. Compd., 2019, 806: 1097~1104.
- [38] Li J T, Du G Q, Cheng X, et al. Chin. J. Catal., 2018, 39: 982~987.
- [39] He D H, Wu X L, Liu W, et al. Chin. Chem. Lett., 2019, 30: 229~233.
- [40] Li S W, Peng S J, Huang L S, et al. ACS. Appl. Mater. Interf., 2016, 8, 20534~20539.
- [41] Wang X, Huang X K, Gao W B, et al. J. Mater. Chem. A, 2018, 6: 3684~3691.

(上接第 202 页)

- [34] Jacquet O, Clément N D, Blanco C, et al. Eur. J. Org. Chem., 2012, 2012(25): 4844~4852.
- [35] Wang X, Han Z, Wang Z, et al. Angew. Chem., 2012, 124(4): 960~964.
- [36] Wang X, Guo P, Wang X, et al. Adv. Synth. Catal., 2013, 355(14-15): 2900~2907.
- [37] Wang X, Meng F, Wang Y, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51(37): 9276~9282.
- [38] Zhou P, Liu Y, Zhou L, et al. J. Med. Chem., 2016, 59(22): 10329~10334.
- [39] Wang X, Guo P, Han Z, et al. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(1): 405~411.
- [40] Cao Z Y, Wang X, Tan C, et al. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(22): 8197~8200.
- [41] Miyazaki Y, Ohta N, Semba K, et al. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(10): 3732~3735.
- [42] Liu J, Han Z, Wang X, et al. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(49): 15346~15349.
- [43] Wei X F, Shimizu Y, Kanai M. ACS Central Sci., 2016, 2(1): 21~26.
- [44] Wang X, Wang X, Han Z, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56(4): 1116~1119.
- [45] Fujita T, Yamamoto T, Morita Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140(18): 5899~5903.
- [46] Liu C, Yuan J, Zhang J, et al. Org. Lett., 2018, 20(1): 108~111.
- [47] Khlebnikov, Alexander F., et al. Eur. J. Org. Chem., 2012: 1530~1545.
- [48] Oestreich M. Chem. Eur. J., 2006, 12(1): 30~37.
- [49] Chen H C, Chang X. Chin. J. Chem., 2020, 38(10): 1203~1204.
- [50] Chang X, Ma P L, Chen H C, et al. Angew. Chem., 2020, 132(23): 9022~9025.
- [51] Yang L, Xu W Q, Liu T, et al. Chem. Commun., 2021, 57(98): 13365~13368.
- [52] Teichert J F, Feringa B L. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49(14): 2486~2528.
- [53] Liu T, Mao X R, Song S, et al. Angew. Chem., 2023, 135(11): e202216878.
- [54] Li H, Zhao P G, Wang C Y, et al. Org. Lett., 2023(25): 3859~3863.