

CoWO₄/NC复合材料制备及其电催化析氧性能

王田田 王宇 梁文进 秦清 刘希恩

Preparation and electrocatalytic oxygen evolution performance of CoWO₄/NC composites

WANG Tiantian, WANG Yu, LIANG Wenjin, QIN Qing, LIU Xi'en

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230120.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

FeOOH-Ni(OH)₂复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of FeOOH-Ni(OH)₂ composites

复合材料学报. 2020, 37(8): 1944-1950 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190618.001>

Co₂Ni₁O₄/不锈钢复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of Co₂Ni₁O₄/stainless steel composites

复合材料学报. 2021, 38(11): 3764-3774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.005>

Pd-Sn-Co纳米粒子修饰还原氧化石墨烯/CuBi₂O₄复合材料的制备及电催化性能

Preparation and electrocatalytic properties of Pd-Sn-Co nanoparticles modified reduced graphene oxide/CuBi₂O₄ composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1442-1449 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.003>

Bi@Bi₄Ti₃O₁₂/TiO₂等离子体复合纤维的制备及增强可见光催化性能

Preparation and highly enhanced visible-light photocatalytic performances of Bi@Bi₄Ti₃O₁₂/TiO₂ plasmonic composite fibers

复合材料学报. 2020, 37(3): 609-617 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190701.001>

氮杂酞菁钴光电催化降解水环境中聚丙烯酰胺

Photoelectrocatalytic degradation of polyacrylamide in water by cobalt azaphthalocyanine

复合材料学报. 2021, 38(5): 1576-1587 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200907.002>

多元碳纳米材料协同改性玻璃微珠/环氧树脂复合材料

Synergistic modification of glass beads/epoxy composites with multi-carbon nanomaterials

复合材料学报. 2020, 37(1): 27-34 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190409.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230120.001

CoWO₄/NC 复合材料制备及其电催化析氧性能



分享本文

王田田¹, 王宇¹, 梁文进², 秦清^{*1}, 刘希恩^{*1}

(1. 青岛科技大学 化工学院, 青岛 266042; 2. 石河子大学 化学化工学院, 石河子 832061)

摘要: 作为高效析氧反应 (OER) 贵金属基电催化剂的潜在替代品, 储量丰富、成本低廉的过渡金属基电催化剂已经受到广泛研究, 但仍存在活性低和导电性较差的问题。本文设计了一种利用 Co-MOF(ZIF-67) 为前驱体, 通过吸附氯化钨 (WCl₆) 后进一步的高温热解制备了富含氧空位的以氮掺杂碳 (NC) 为基底的 CoWO₄ (CoWO₄/NC) 催化剂, 对催化剂的投料比及煅烧温度进行了探索, 测试了在碱性介质中的 OER 性能。测试结果表明: 投料比为 1 : 1 且煅烧温度为 550℃ 时所制备的催化剂表现出较低的过电位 (电流密度 10 mA·cm⁻² 对应的过电位为 346 mV)、较低的塔菲尔斜率 (65 mV·dec⁻¹) 及较高的导电性, 采用计时电位法测试了在碱性条件下的稳定性, 在 22 h 内性能没有明显衰减。该工作对过渡金属基催化剂的研究提供了新思路, 对之后催化剂的设计具有一定指导意义。

关键词: 氮掺杂碳; ZIF; 电催化; 析氧反应; 协同作用; 过渡金属

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)11-6194-08

Preparation and electrocatalytic oxygen evolution performance of CoWO₄/NC composites

WANG Tiantian¹, WANG Yu¹, LIANG Wenjin², QIN Qing^{*1}, LIU Xi'en^{*1}

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832061, China)

Abstract: Transition metal-based electrocatalysts with abundant reserves and low cost have been widely studied as potential substitutes for efficient oxygen evolution reaction (OER) precious metal electrocatalysts, but there are still problems of poor activity and conductivity. Here, a nitrogen-doped carbon (NC) supported CoWO₄ (CoWO₄/NC) catalyst with abundant oxygen vacancy was prepared by the pyrolysis of W/Co-ZIF precursor. The feeding ratio and calcination temperature of the catalyst were explored. OER performance in alkaline medium was tested. The test results show that the catalyst prepared at a feeding ratio of 1 : 1 and a calcination temperature of 550℃ exhibits a low overpotential (346 mV at current density of 10 mA·cm⁻²), a low Tafel slope (65 mV·dec⁻¹) and a high conductivity. The stability of the catalyst under alkaline conditions was tested by the timing potential method. The performance does not degrade significantly within 22 h. This work provides a new idea for the research of transition metal-based catalyst and has certain guiding significance for the design of catalyst.

Keywords: nitrogen-doped carbon; ZIF; electrocatalysis; oxygen evolution reaction; synergy; transition metal

本文将 Co-MOF (ZIF-67) 作为前驱体, 通过搅拌蒸干的方式引入钨 (W) 元素, 再进一步在氩气氛围下煅烧制备出了以氮掺杂碳 (NC) 为基底的 CoWO₄ (CoWO₄/NC) 催化剂, 高比表面积的 ZIF-

收稿日期: 2022-12-20; 修回日期: 2023-01-09; 录用日期: 2023-01-13; 网络首发时间: 2023-01-30 10:46:42

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230120.001>

基金项目: 山东省泰山学者基金项目 (ts201712045)

Taishan Scholar Program of Shandong Province (ts201712045)

通信作者: 秦清, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电催化 Email: qinqing@qust.edu.cn;

刘希恩, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电催化 Email: liuxien@qust.edu.cn

引用格式: 王田田, 王宇, 梁文进, 等. CoWO₄/NC 复合材料制备及其电催化析氧性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6194-6201.

WANG Tiantian, WANG Yu, LIANG Wenjin, et al. Preparation and electrocatalytic oxygen evolution performance of CoWO₄/NC composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11): 6194-6201(in Chinese).

67 热解形成氮掺杂碳基底,有效地提高了催化剂的导电性,同时 Co—W 之间的协同作用有效提升了催化剂的活性和稳定性。与不含有 W 元素的对比样 (CoO_x/NC) 相比,表现出了优异的活性和稳定性,在碱性介质中 10 mA·cm⁻² 电流密度下所需过电位仅为 346 mV,稳定性可以在 22 h 内几乎无衰减。

由于日益严重的化石能源的枯竭和环境污染问题,开发基于可再生能源的新技术是当前研究人员面临的挑战。氢能由于其高能量密度和环境友好性,被认为是不可再生化石燃料的一种有前途的替代能源^[1-3]。电催化水裂解是一种有效的制氢技术,具有清洁无污染、可再生及可耦合可再生能源发电技术的优点。电解水制氢主要包括两个半反应:阳极析氧反应 (OER) 和阴极析氢反应 (HER)。由于 OER 涉及 4e⁻ 转移,反应动力学较缓慢,限制了电解水的大规模应用^[4],因此研究耐用且高活性的 OER 催化剂有助于提高电解水整体效率。贵金属基催化剂如 RuO₂ 和 IrO₂ 可以有效降低 OER 过程的反应能量势垒,提高反应效率。然而,由于 RuO₂ 和 IrO₂ 的储量低和价格昂贵,它们的大规模应用受到严重限制。因此,人们开始关注储量丰富且成本较低的过渡金属催化剂,特别是钴基催化剂,它们在碱性环境中具有类似于贵金属催化剂的 OER 活性。相比之下,用于多用途调制的具有复杂电子结构的高原子序数过渡金属基 OER 电催化剂很少被开发为阳极催化剂^[5-6]。氧化钨和钨酸盐是自然界中最常见的钨形式,它们以其稳定性而闻名,可作为构建长期可回收电池的催化剂,发现它们具有可调节的电子结构,可以提高催化速率和催化活性。近年来,金属钨酸盐 (MWO₄, M=Co、Ni、Mn 等) 纳米结构材料作为电解水的重要电催化剂受到关注^[7-9]。Zhang 等^[10] 在 2016 年合成了具有空前高性能的 FeCoW 氢氧化物,密度泛函理论表明,W 可以调节 3D 金属氧化物,为 OER 中间体提供最佳的吸附能,催化剂在碱性电解质中 10 mA·cm⁻² 的电流密度下表现出 191 mV 的低过电位,性能在 500 h 后没有明显的衰减。Chen 等^[11] 制备了 Co 和 Fe 共掺杂的 WO_{2.72} 多孔海胆状结构,共掺杂降低了 W 的价态,确保了 W 基催化剂的耐久性,显示出超低的过电位 (电流密度 10 mA·cm⁻² 时过电位 226 mV) 和良好的导电性。如先前的研究所述,杂原子掺

杂的碳可以提高反应的选择性和活性^[12-13]。例如,Song 等^[14] 以三聚氰胺为氮掺杂碳前驱体制备了氮掺杂多孔碳球负载钴基双金属催化剂 CoM-NC,三聚氰胺中的吡啶碳及氨基基团可以锚定双金属纳米颗粒,而通过掺杂不同金属元素可以调控 Co 的 d 带电子结构和催化剂表面与反应物、中间体和生成物的结合强度,优化它们在催化位点上的吸脱附能力,共同提高了 OER 性能。沸石咪唑盐骨架 (ZIFs)^[15-18] 是金属有机骨架 (MOFs)^[19-20] 的一个新子类,其中二价金属阳离子与咪唑盐阴离子结合成四面体骨架。近些年来,ZIFs 因其高比表面积、优异的化学稳定性和热稳定性而受到广泛关注^[21]。它们通常用作制备过渡金属化合物氮掺杂碳的前体^[22-23]。Wang 等^[24] 通过合成钴基的金属-有机框架前驱体 (ZIF-67),再经过碳化成功制备纳米钴颗粒均匀分布于氮掺杂碳层的菱形十二面体纳米团簇,得益于 Co 纳米颗粒分散在氮掺杂石墨烯 (Co@N-G) 材料理想的电子导电性及离子导电性,其作为电极材料表现出了优异的倍率特性。

在这项工作中,报道了以层状氮掺杂碳 (NC) 为基底的 CoWO₄ (CoWO₄/NC) 电催化剂的合成。通过 Co-MOF (ZIF-67) 与氯化钨 (WCl₆) 反应,搅拌、干燥后在氩气气氛中煅烧,合成了 CoWO₄/NC 电催化剂,在碱性介质中测试了催化剂的电化学性能。通过分析催化剂的价态与结构,发现 Co—W 之间的协同作用和氮掺杂碳的高导电性及氧空位的存在极大地促进了活性和稳定性的提升。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

所有化学品均从商业供应商处获得分析级,使用前未经进一步纯化。2-甲基咪唑 (Hmim) 和六水合硝酸钴 (Co(NO₃)₂·6H₂O) 购自 Sigma-Aldrich。氯化钨 (WCl₆) 是从阿拉丁购买的。

1.2 CoWO₄/NC 的合成

首先,将 80 mmol 六水合硝酸钴与 320 mmol 2-甲基咪唑分别溶解于 50 mL 和 100 mL 甲醇溶液中,将上述两种溶液混合并充分搅拌 30 s,然后在室温下老化 24 h,通过离心收集紫色沉淀,用甲醇洗涤 3 次,最后真空干燥获得 ZIF-67。随后将 100 mg WCl₆ 溶解在 25 mL 去离子水和乙醇的混合溶液中,5 min 后在搅拌下缓慢向溶液中加入 100 mg ZIF-67。将所得混合物在 50℃ 下搅拌干燥,

最后将产物置于瓷舟中并放入管式炉 (TF55035K-1, 赛默飞科技有限公司) 中, 然后在 Ar 中以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率至 550°C , 并在 550°C 下退火 4 h, 冷却至室温后, 收集所得黑色产物, 记为 CoWO_4/NC 。为了进行对比, 通过直接煅烧 ZIF-67 制备 CoO_x/NC 。

1.3 CoWO_4/NC 的表征

使用 Rigaku 衍射系统 (D/Max2000) 对制备的催化剂进行了 XRD 测试。通过扫描电子显微镜 (SEM, 日立 S-4800) 观察催化剂的形态。使用 JOEL JEM-2100 F 进行透射电子显微镜 (TEM) 及高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 表征。X 射线光电子能谱 (XPS) 测量在 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪 (Thermo Scientific) 上进行。

1.4 电化学测试

在典型的三电极系统中研究了制备的催化剂的电催化 OER 性能, 其中碳棒和可逆氢电极 (RHE) 分别用作对电极和参比电极, 玻璃碳 (GC, 直径 3 mm) 用作工作电极。将 2 mg 催化剂样品均匀分散到 275 μL 乙醇和 25 μL Nafion (Sigma-Aldrich 15%) 溶液中, 超声 30 min 以制备均匀的墨水。电化学测试电解液为 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液。在 1.0~1.7 V (vs RHE) 的电势范围内, 以 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度测量线性扫描伏安 (LSV) 曲线。所有数据均通过电压降 (iR, 95%) 补偿获得。双电层

电容值 (C_{dl}) 是从循环伏安法测量中计算出来的。电化学阻抗谱 (EIS) 测量在 0.01 Hz~100 kHz 频率范围内的开路电势下进行。耐久性测试通过计时电位法在 10 mA·cm⁻² 电流密度下进行。

2 结果与讨论

ZIF-67 是通过先前报道的简单程序合成的^[15]。图 1(a) 中 ZIF-67 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱与模拟的图谱非常吻合, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 对 ZIF-67 前驱体的形态进行表征。可以看出, 成功地合成了尺寸约为 200 nm 的菱形十二面体 (图 1(b))。通过 XRD 对制备的 CoWO_4/NC 进行了分析 (图 1(c)), 衍射峰与 CoWO_4 晶体数据一致 (PDF#15-0867)^[25], 同时也观察到了碳峰的存在。从图中可以看出, CoWO_4/NC 的结晶度较差, 这可能是由于煅烧后催化剂中碳的存在使结晶度降低。通过 SEM 表征了制备的催化剂样品的形态和尺寸, 图 2(a) 显示 CoWO_4/NC 样品为层状堆积的块状固体颗粒, 形状不规则且分布不均匀。通过透射电子显微镜 (TEM) 观察了纳米复合材料的形态和微观结构, 如图 2(b)、图 2(c) 所示, 从 TEM 图中观察到明显的层状堆积结构。 CoWO_4/NC 纳米结构的 HRTEM 图像如图 2(d) 所示, 0.291 nm 的晶面间距对应于 CoWO_4 的 ($\bar{1}11$) 面, 这与 XRD 结果一致。

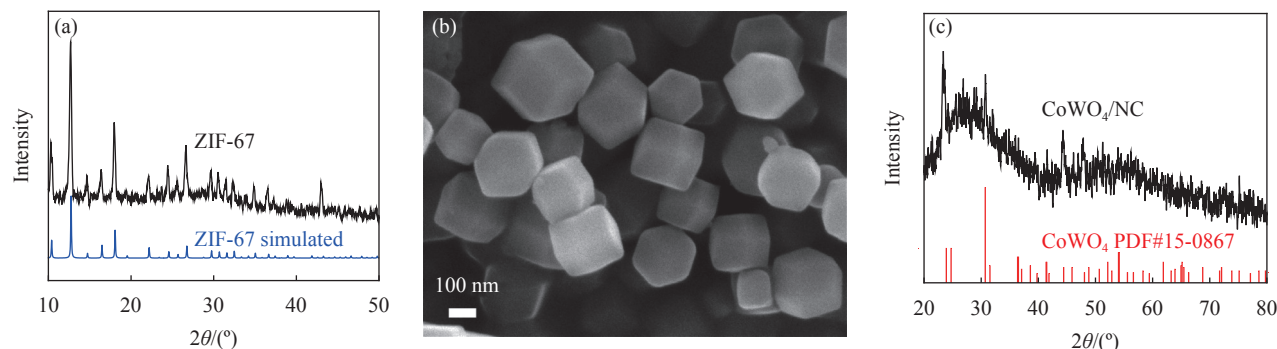


图 1 ZIF-67 的 XRD 图谱 (a) 和 SEM 图像 (b); (c) $\text{CoWO}_4/\text{氮掺杂碳 (NC)}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns (a) and SEM image (b) of ZIF-67; (c) XRD patterns of $\text{CoWO}_4/\text{nitrogen-doped carbon (NC)}$

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了 CoWO_4/NC 的化学成分和表面氧化状态, 如图 3 所示。图 3(a) 中 CoWO_4/NC 的 XPS 全谱图显示, CoWO_4/NC 由 Co、W、O、N 和 C 组成。图 3(b) 显示了 CoWO_4/NC 的 Co2p 图谱, Co2p 图谱由两个卫星峰 (表示为 “Sat.”) 和两对峰值自旋轨道结合能分别为 781.36 eV 和 797.14 eV 的峰组成,

分别分配给 Co^{2+} 的 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ ^[26]。O1s 谱的反卷积峰 (图 3(c)) 由 3 种峰组成, 530.53 eV 处的强峰归属于 M—O (M=Co、W), 531.7 eV 处峰归因于氧空位, 氧空位的存在能够在本质上增强缺陷并有效提升催化活性, 533.13 eV 处对应于吸附在制备产物表面上的 —OH^[27-28]。在图 3(d) 中, W4f 的峰可分为 37.34 eV ($\text{W}4\text{f}_{5/2}$) 和 35.20 eV ($\text{W}4\text{f}_{7/2}$)

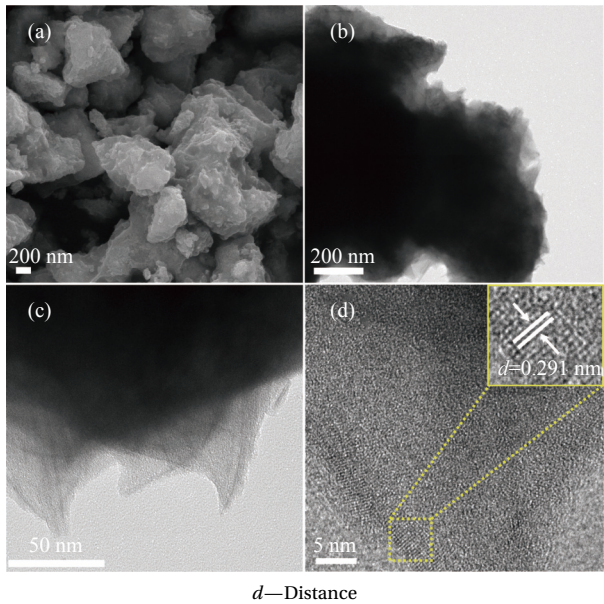


图 2 CoWO₄/NC 的物理表征: (a) 扫描电镜图像; (b), (c) 透射电镜图像; (d) 高分辨率透射电镜图像

Fig. 2 Characterization of CoWO₄/NC: (a) SEM image; (b), (c) TEM images; (d) HRTEM image

处的两个峰,这表明 W 在化合物中的价态为+6^[29,8]。此外,图 3(e) 显示了 N1s 的高分辨率 XPS 光谱,398.81 eV、400.32 eV 和 401.53 eV 处的 3 个峰值归

因于吡啉 N、吡咯 N 和石墨 N^[30-31]。图 3(f) 显示了 C1s 高分辨率 XPS 图谱。C1s 峰被分成 3 个峰,分别代表 C—C (284.73 eV)、C—N (286.02 eV) 和 C=O (287.69 eV)^[32-33]。

CoWO₄/NC 的电化学性能在室温下用典型的三电极体系在 1.0 mol/L KOH 中进行,为了比较,在相同条件下测试了 CoO_x/NC 的电催化活性。图 4(a) 为 CoWO₄/NC 与 CoO_x/NC 的 LSV 曲线,CoWO₄/NC 表现出比 CoO_x/NC 更小的起始电势,且随着电位增加,CoWO₄/NC 电流涨幅更加快速。电流密度为 10 mA·cm⁻² 时的过电位最常用作评估 OER 催化活性的标准^[34]。图 4(b) 为对应样品(图 4(a))的 Tafel 斜率,这对于评估 OER 的动力学性质至关重要,正如预期的那样,CoWO₄/NC 的 Tafel 斜率(65 mV·dec⁻¹)远低于 CoO_x/NC(101 mV·dec⁻¹),这表明 CoWO₄/NC 具有较快的 OER 动力学。在图 4(c) 中,CoWO₄/NC 在 10 mA·cm⁻² 的电流密度下过电位仅为 346 mV,这明显小于 CoO_x/NC (395 mV),表明 CoWO₄/NC 的催化活性更高,这是由于 Co 和 W 之间的协同作用引起的。采用计时电位法测试了 CoWO₄/NC 和 CoO_x/NC 的电化学稳定性,如图 4(d)

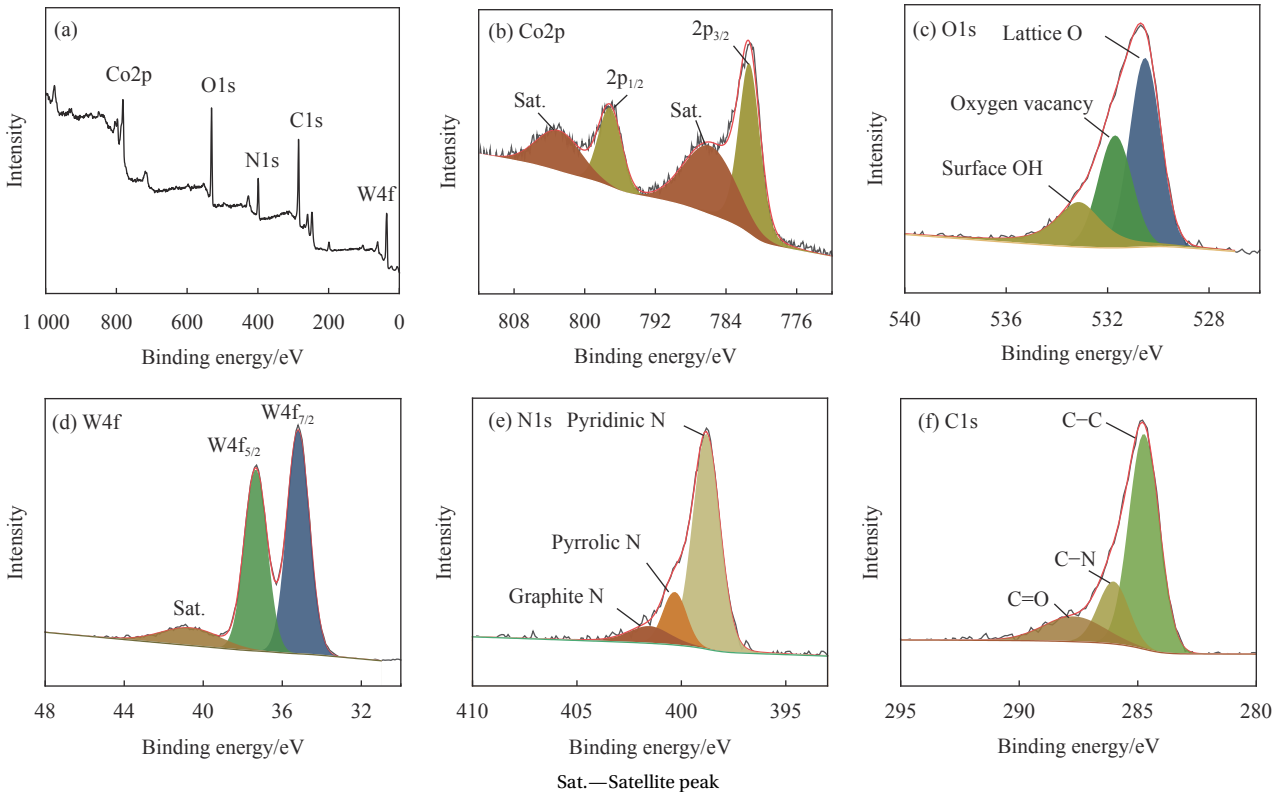
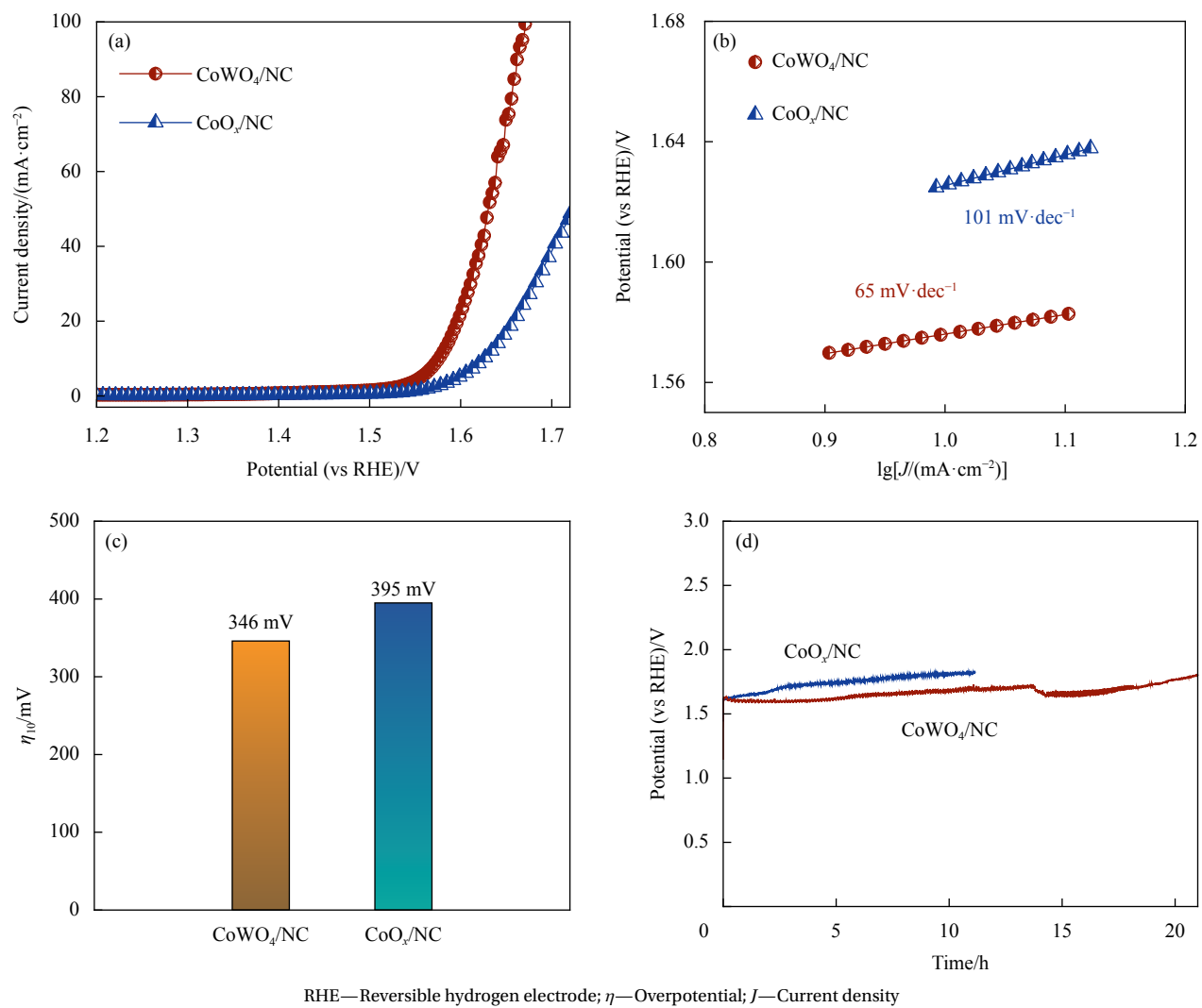


图 3 CoWO₄/NC 的 XPS 图谱: (a) 全谱图; (b) Co2p; (c) O1s; (d) W4f; (e) N1s; (f) C1s

Fig. 3 XPS spectra of CoWO₄/NC: (a) Survey spectrum; (b) Co2p; (c) O1s; (d) W4f; (e) N1s; (f) C1s



RHE—Reversible hydrogen electrode; η—Overpotential; J—Current density

图 4 CoWO₄/NC 和 CoO_x/NC 在 1 mol·L⁻¹ KOH 介质中的析氧反应 (OER) 性能对比: (a) 线性扫描伏安曲线; (b) 塔菲尔斜率; (c) 电流密度为 10 mA·cm⁻² 时 OER 的过电位; (d) 在 10 mA·cm⁻² 的基准下计时电位法测试

Fig. 4 Oxygen evolution reaction (OER) performance of CoWO₄/NC and CoO_x/NC in 1 mol·L⁻¹ KOH: (a) Linear sweep voltammetry curves; (b) Tafel slopes; (c) OER overpotential when the current density is 10 mA·cm⁻²; (d) Chronopotentiometric measurement at the benchmark of 10 mA·cm⁻²

所示, CoWO₄/NC 的耐久性长达 22 h, 显著优于 CoO_x/NC, 说明所制备的催化剂在碱性条件下具有良好的稳定性。

本文还通过改变 ZIF-67/WCl₆ 的投料比和退火温度, 探索了 CoWO₄/NC 催化剂的最佳制备条件。图 5(a) 详细记录了不同质量比的 LSV 曲线, 当 ZIF-67 : WCl₆ = 1 : 1 时, CoWO₄/NC 表现出最佳的 OER 活性和最低的 Tafel 斜率 (图 5(b))。图 5(c) 显示了不同退火温度的 LSV 曲线, 在 550℃ 下制备的 CoWO₄/NC 表现出最高的活性, 在 10 mA·cm⁻² 下的过电位为 346 mV, 与其他温度下制备的催化剂相比, CoWO₄/NC-550 的塔菲尔斜率 (65 mV·dec⁻¹)

低于 450℃ (67 mV·dec⁻¹) 和 650℃ (85 mV·dec⁻¹), 表明退火温度为 550℃ 时 OER 催化反应动力学最快 (图 5(d))。此外还进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 以评估在不同温度下退火的 CoWO₄/NC 样品的导电性。如图 5(f) 所示, 与其他催化剂相比, CoWO₄/NC-550 表现出最小的半圆半径, 这意味着界面处电阻最小, 电荷转移速率更快, 这也是催化剂活性优异的重要原因。此外, 还研究了电化学活性表面积 (ECSA), ECSA 与双电层电容 (C_{dl}) 值呈正相关关系^[35]。通过图 6(a)~图 6(c) 中的循环伏安 (CV) 曲线测量电催化剂的 C_{dl} 值 (图 5(e)), CoWO₄/NC-550 的 C_{dl} 值 (27 mF·cm⁻²) 显著高于

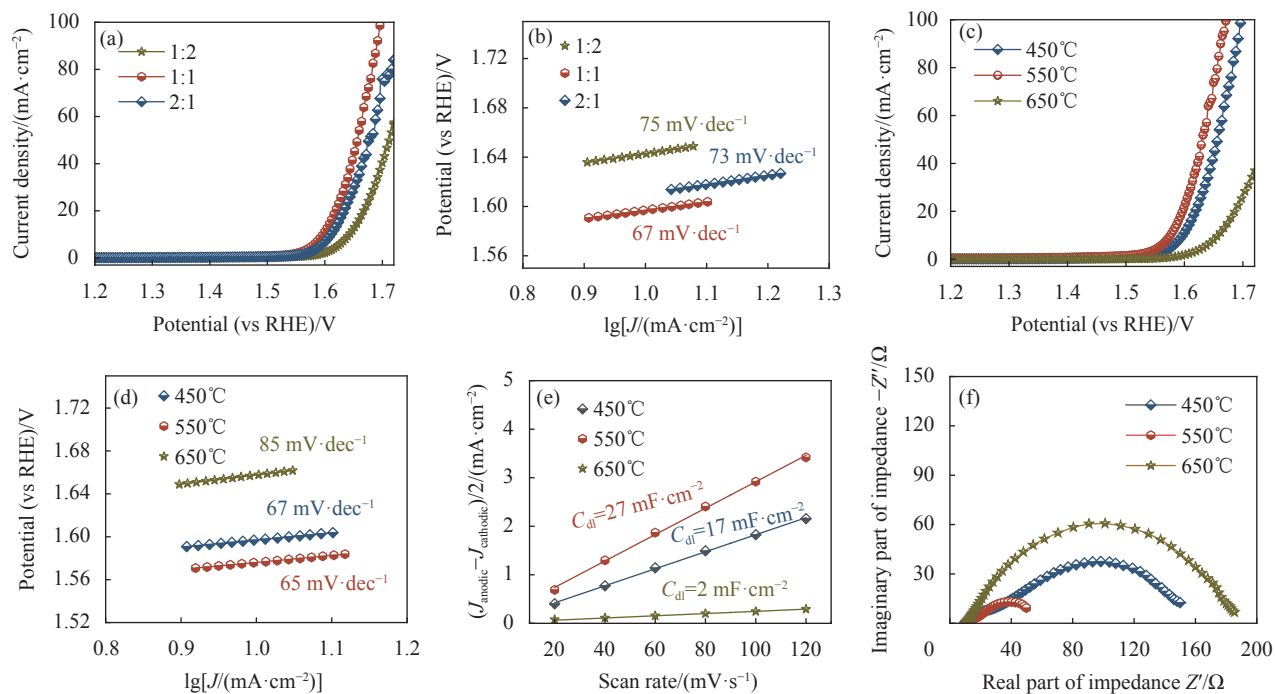


图5 CoWO₄/NC 在 1 mol·L⁻¹ KOH 中: (a) 不同 ZIF-67 与 WCl₆ 质量比的线性扫描伏安曲线; (b) 不同 ZIF-67 与 WCl₆ 质量比的 Tafel 斜率; 不同煅烧温度下: (c) 线性伏安曲线; (d) Tafel 斜率; (e) 双电层电容值 C_{dl}; (f) 奈奎斯特图

Fig. 5 CoWO₄/NC in 1 mol·L⁻¹ KOH: (a) Linear sweep voltammetry curves at different mass ratios; (b) Tafel slopes at different mass ratios; At different calcination temperatures: (c) Linear sweep voltammetry curves; (d) Tafel slopes; (e) Double layer capacitance value C_{dl}; (f) Nyquist diagram

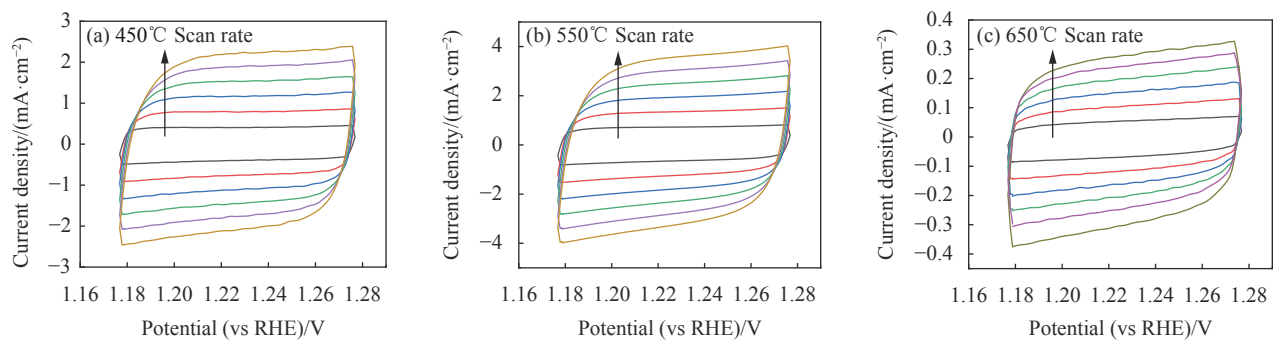


图6 不同煅烧温度下的 CoWO₄/NC-1 : 1 在 1 mol·L⁻¹ KOH 中不同扫速 (20~120 mV·s⁻¹) 时的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of CoWO₄/NC-1 : 1 at different calcination temperatures at different scan rates (20-120 mV·s⁻¹) in 1 mol·L⁻¹ KOH

CoWO₄/NC-450 (17 mF·cm⁻²)、CoWO₄/NC-650 (2 mF·cm⁻²), 表明 CoWO₄/NC-550 具有较大的电化学表面积, 这可以暴露更多的活性位点, 更有利于反应的进行。

3 结论

(1) 根据合理设计的方案, 以 ZIF-67 为模板, 通过简单的两步法制备了以氮掺杂碳 (NC) 为基底的 CoWO₄/NC 催化剂, 在碱性条件下具有良好的析氧性能。在 10 mA·cm⁻² 电流密度下过电势只需 346 mV。22 h 的耐久性测试表明, CoWO₄/NC 具有良好的稳定性。

(2) W 元素的加入提高了催化剂的反应动力学和稳定性, Co—W 之间的协同作用使 CoWO₄/NC 对析氧反应 (OER) 具有良好的电催化活性和稳定性。结果表明, 当 ZIF-67/WCl₆ 质量比 1 : 1, 退火温度为 550℃ 时, 催化剂具有高比表面积和较快的电子传输速率。这项工作促进了高效碱性 OER 电催化剂的探索, 为过渡金属氧化物催化剂在电解水中的应用提供了指导。

参考文献:

[1] TURNER J A. Sustainable hydrogen production[J]. Science,

- 2004, 305(5686): 972-974.
- [2] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6503-6570.
 - [3] JIN H Y, GUO C X, LIU X, et al. Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(13): 6337-6408.
 - [4] 姚素薇, 李贺, 张卫国, 等. AC/Ni-Co 复合电极材料的制备及其催化析氢性能[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(3): 77-81.
YAO Suwei, LI He, ZHANG Weigu, et al. Preparation and property for hydrogen evolution of AC (activated char)/Ni-Co composite electrode materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(3): 77-81(in Chinese).
 - [5] ZHENG M Y, DU J, HOU B P, et al. Few-layered $\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{S}_2$ hollow nanospheres on Ni_3S_2 nanorod heterostructure as robust electrocatalysts for overall water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(31): 26066-26076.
 - [6] JIANG X L, JANG H, LIU S G, et al. The heterostructure of $\text{Ru}_2\text{P}/\text{WO}_3/\text{NPC}$ synergistically promotes H_2O dissociation for improved hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(8): 4110-4116.
 - [7] SRIRAPU V K V P, KUMAR A, SRIVASTAVA P, et al. Nanosized CoWO_4 and NiWO_4 as efficient oxygen-evolving electrocatalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 209: 75-84.
 - [8] ZHANG M C, FAN H Q, ZHAO N, et al. 3D hierarchical $\text{CoWO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanowire arrays for asymmetric supercapacitors with high energy density[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 291-300.
 - [9] ALSHEHRI S M, AHMED J, AHAMAD T, et al. Bifunctional electro-catalytic performances of CoWO_4 nanocubes for water redox reactions (OER/ORR)[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(72): 45615-45623.
 - [10] ZHANG B, ZHENG X L, VOZNY O, et al. Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts[J]. *Science*, 2016, 352(6283): 333-337.
 - [11] CHEN H Y, SONG L Z, OUYANG S X, et al. Co and Fe codoped $\text{WO}_{2.72}$ as alkaline-solution-available oxygen evolution reaction catalyst to construct photovoltaic water splitting system with solar-to-hydrogen efficiency of 16.9%[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(16): 1900465.
 - [12] QIN Q, JANG H, LI P, et al. A tannic acid-derived N-, P-codoped carbon-supported iron-based nanocomposite as an advanced trifunctional electrocatalyst for the overall water splitting cells and zinc-air batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(5): 1803312.
 - [13] 李创, 王宇, 张亚男, 等. 氮掺杂碳负载表面部分暴露的 CoFe_2O_4 用于高性能催化析氧反应[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(3): 1552-1559.
 - LI Chuang, WANG Yu, ZHANG Yanan, et al. Partially surface exposed CoFe_2O_4 anchored on N-doped carbon endows its high performance for oxygen evolution reaction[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(3): 1552-1559(in Chinese).
 - [14] SONG Q Q, LI J Q, WANG S L, et al. Enhanced electrocatalytic performance through body enrichment of Co-based bimetallic nanoparticles in situ embedded porous N-doped carbon spheres[J]. *Small*, 2019, 15(44): 1903395.
 - [15] WU H Y, QIAN X K, ZHU H P, et al. Controlled synthesis of highly stable zeolitic imidazolate framework-67 dodecahedra and their use towards the templated formation of a hollow Co_3O_4 catalyst for CO oxidation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(9): 6915-6920.
 - [16] LAI L S, YEONG Y F, LAU K K, et al. CO_2 and CH_4 permeation through zeolitic imidazolate framework (ZIF)-8 membrane synthesized via in situ layer-by-layer growth: An experimental and modeling study[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(96): 79098-79106.
 - [17] WU R B, WANG D P, RUI X H, et al. In-situ formation of hollow hybrids composed of cobalt sulfides embedded within porous carbon polyhedra/carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(19): 3038-3044.
 - [18] WU R B, WANG D P, KUMAR V, et al. MOFs-derived copper sulfides embedded within porous carbon octahedra for electrochemical capacitor applications[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(15): 3109-3112.
 - [19] WU R B, WANG D P, HAN J Y, et al. A general approach towards multi-faceted hollow oxide composites using zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(3): 965-974.
 - [20] WU R B, QIAN X K, YU F, et al. MOF-templated formation of porous CuO hollow octahedra for lithium-ion battery anode materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(37): 11126-11129.
 - [21] PAN Y C, LIU Y Y, ZENG G F, et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 2071-2073.
 - [22] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2010, 329(5990): 424-428.
 - [23] ZHAO T, GAO J K, WU J, et al. Highly active cobalt/tungsten carbide@N-doped porous carbon nanomaterials derived from metal-organic frameworks as bifunctional catalysts for overall water splitting[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(4): 1800969.

- [24] WANG T S, LIU X B, ZHAO X D, et al. Regulating uniform Li plating/stripping via dual-conductive metal-organic frameworks for high-rate lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(16): 2000786.
- [25] GONG H M, WANG G R, LI H Y, et al. Mn_{0.2}Cd_{0.8}S nanorods assembled with 0D CoWO₄ nanoparticles formed p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 26733-26745.
- [26] CUI H J, LI B B, ZHANG Y Z, et al. Constructing Z-scheme based CoWO₄/CdS photocatalysts with enhanced dye degradation and H₂ generation performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(39): 18242-18252.
- [27] ZHOU C, ZHANG Y W, LI Y Y, et al. Construction of high-capacitance 3D CoO@polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2078-2085.
- [28] NIE N, ZHANG L Y, FU J W, et al. Self-assembled hierarchical direct Z-scheme g-C₃N₄/ZnO microspheres with enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 12-22.
- [29] ZHU B C, XIA P F, LI Y, et al. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 175-183.
- [30] XU G, XU G C, BAN J J, et al. Cobalt and cobalt oxides N-codoped porous carbon derived from metal-organic framework as bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 521: 141-149.
- [31] QIN Q, JANG H, CHEN L L, et al. Low loading of Rh_xP and RuP on N, P codoped carbon as two trifunctional electrocatalysts for the oxygen and hydrogen electrode reactions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(29): 1801478.
- [32] AMIINU I S, PU Z H, LIU X B, et al. Multifunctional Mo-N/C@MoS₂ electrocatalysts for HER, OER, ORR, and Zn-Air batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(44): 1702300.
- [33] GU T T, SA R J, ZHANG L J, et al. Engineering interfacial coupling between Mo₂C nanosheets and Co@NC polyhedron for boosting electrocatalytic water splitting and zinc-air batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 296: 120360.
- [34] MCCRORY C C L, JUNG S, FERRER I M, et al. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(13): 4347-4357.
- [35] JIN Y S, WANG H T, LI J J, et al. Porous MoO₂ nanosheets as non-noble bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(19): 3785-3790.