

镍基金属有机框架材料电催化剂的研究综述

张腾坤, 余馨睿, 刘显聪, 王金, 崔会会*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年7月8日; 录用日期: 2024年8月13日; 发布日期: 2024年8月22日

摘要

随着全球能源需求的迅猛增长, 氢能作为一种清洁、高效的能源, 其重要性日益凸显。电解水作为制备氢气的理想方法, 其效率的提升关键在于优化两个核心反应: 析氧反应(OER)和析氢反应(HER)。目前, 贵金属及其氧化物(如Pt、IrO₂和RuO₂)作为高活性电催化剂被广泛应用, 以加快水电解过程的转化效率。然而, 贵金属材料具有稀缺性和不稳定性, 这严重阻碍了其在实践中的大规模应用。在过去的几年里, 金属有机框架材料(MOF)由于其独特的物理化学性质已经被证明是设计高效和经济的电催化剂的理想平台。本文首先讨论了析氢反应和析氧反应的基本催化机理, 接着介绍了镍基MOF电催化剂用于HER和OER的最新研究进展, 并对当前面临的挑战和未来的发展进行了总结。

关键词

电解水, 金属骨架材料, 镍金属

A Study Review of Nickel-Based Metal-Organic Framework Electrocatalysts

Tengkun Zhang, Xinrui Yu, Xiancong Liu, Jin Wang, Huihui Cui*

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

Received: Jul. 8th, 2024; accepted: Aug. 13th, 2024; published: Aug. 22nd, 2024

Abstract

With the rapid growth of global energy demand, hydrogen energy as a clean and efficient energy carrier, its importance has become increasingly prominent. Electrolysis of water is an ideal method for hydrogen production, and the key to improve its efficiency is to optimize two core reactions: oxygen evolution (OER) and hydrogen evolution (HER). At present, noble metals and their oxides

*通讯作者。

文章引用: 张腾坤, 余馨睿, 刘显聪, 王金, 崔会会. 镍基金属有机框架材料电催化剂的研究综述[J]. 物理化学进展, 2024, 13(3): 396-410. DOI: 10.12677/japc.2024.133045

(e.g., Pt, IrO₂, and RuO₂) are widely used as high active electrocatalysts for accelerating the conversion efficiency of the water electrolysis process. However, the scarcity and instability seriously impede their large-scale application in practice. In the past years, metal-organic frameworks (MOFs) have proven to be an ideal platform for designing efficient and cost-effective electrodes due to their unique physicochemical properties. In this review, the fundamental catalytic mechanisms of hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) in acidic media are discussed first. Then, the recent research advances of Ni-MOF-based electrocatalysts for HER and OER in acidic electrolytes, along with current challenges and future opportunities, are provided.

Keywords

Water Splitting, Metal-Organic Framework, Nickel Metal

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球能源危机和环境问题的日益加剧,开发高效的清洁能源变得尤为重要[1]-[3]。氢能技术的发展在应对由传统化石燃料的枯竭所引起的能源和环境挑战方面起着关键作用。在各种方法中,通过利用电能将水分解将可再生能源转化为可储存的氢燃料是未来能源供应的理想方案。在电解水过程中,包括析氢反应(HER)和析氧反应(OER)这两个半反应,阴极的析氢反应是一个典型的二电子过程[4] [5],而阳极的析氧反应则更为复杂,涉及多步电子-质子转移过程[6] [7]。为了改善水溶液中两个半反应的缓慢动力学,特别是 OER, 贵金属材料被广泛用作电解水催化剂,例如铂[8] [9], 氧化铱[10], 氧化钌[11]。但是,高催化活性的贵金属成本高昂,这限制了其在工业生产中的广泛应用。除了成本高昂,贵金属基催化剂通常还存在其他缺点,包括选择性低、耐久性差、杂质中毒和对环境产生有害影响等。因此,开发具有成本效益和效率的非贵金属催化剂来取代贵金属在电解水中的使用是非常可行的[12]-[14]。

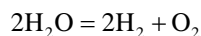
金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOF)作为一类新型多孔材料,因其具有比表面积大、孔隙率高、组分可精确控制等独特的物理化学性质而受到广泛关注[15] [16]。MOF 材料是由过渡金属节点与有机连接体配位形成的,这不仅可以最大限度地利用金属原子,而且有利于识别活性来源。此外,金属节点与相邻配位原子之间的相互作用易于控制,而这是优化 MOF 在各种催化反应中催化活性、选择性和耐久性的关键。其高效的催化性能不仅有助于提升电解水技术的整体效率和稳定性,还有助于推动清洁能源的高效转换和利用[17]。自 2016 年首次报道超薄 MOF 纳米片用于 OER 以来,原始 MOF 的应用扩展到其他反应体系,包括氢氧化反应, HER, 氧还原反应(ORR)和 CO₂ 还原反应[18]-[20]。除了原始 MOF 外,各种基于 MOF 的复合材料,如基质修饰的 MOF 和客体封装的 MOF,也被广泛开发,以获得更多的活性位点和更强的导电性,从而提高 MOF 基电催化剂的电化学性能[21]。此外,通过热解策略衍生的 MOF 基多孔纳米材料,包括但不限于碳基纳米材料、金属纳米颗粒/簇、金属化合物、单原子电催化剂已被证明能有效地提高电催化性能[22]-[24]。

基于以上背景,本文主要对镍基 MOF 材料分别作为 OER、HER 以及双功能电催化剂进行了综述。尽管基于 MOF 的水分解电催化剂取得了实质性进展,但其成就在于设计了碱性体系中的高性能材料。因此,我们希望通过本文的综述,对 MOF 基电催化剂用于水分解的研究背景、研究现状以及未来面临的挑

战有一个深入的了解。

2. 电解水反应及其机理概述

作为一种清洁，安全，燃烧热值高的二次能源的氢能为未来构建多元能源供给系统的重要载体。电解水制氢，是原料廉价易得，便捷，环境有好的制氢方式，同时，电解水制氢技术也在不断发展，与其他技术的结合使用，如太阳能、风能、生物能等可再生能源的结合，使得电解水制氢的成本和能耗不断降低，为氢能的广泛应用提供了可能[25] [26]。阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)两个半反应构成了水的电解(图 1)，总的电解方程式为[27]：



该反应吉布斯自由能变是+237.2 kJ/mol，反应发生所需要的理论电压为 1.23 V [28] (vs.可逆氢电极)。然而现实处理中浓度极化，传质的影响，还有电极的极化等都阻碍了化学反应速率，克服这些阻碍需要高于 1.23 V 的电压才能激发反应，这些克服阻碍额外施加的电压称之为过电位，过电位越高，说明能量在转移过程中消耗越高，能量转移效率越低。制备高效催化剂，降低过电位，提高制氢效率，降低成本是应用氢能的手段之一。

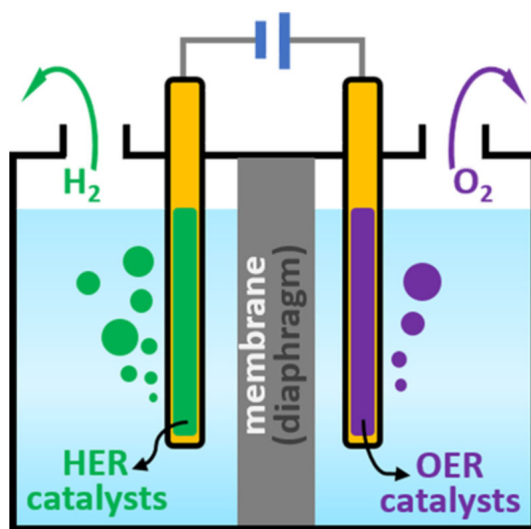
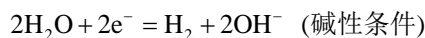
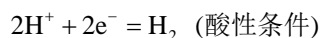


Figure 1. Diagram of water electrolysis device
图 1. 电解水装置示意图

2.1. 析氢反应机理

在电解过程中，阴极发生析氢反应(HER)，它的半反应方程式为：



质子得到电子被还原成氢气，反应过程仅涉及二电子转移，被认为最经典的电化学反应式，它的研究为其他更复杂多电子-质子转移奠定基础[29]-[31]。氢气的析出主要是通过氢原子吸附与氢分子解吸两个连续步骤来完成的。这两个过程是有竞争性的，即与氢原子结合强度太弱的活性位点吸附氢原子困难，发生 Volmer 反应相对困难，反之吸附结合强度太强的位点则脱附产物困难，同样影响化学反应的进程。所以说理想的 HER 电催化剂应该同时具有良好的氢吸附和释放性能。

2.2. 析氧反应机理

与析氢反应相比,析氧反应作为一个四电子转移的反应,反应机理相对复杂,同时催化的动力学也更缓慢,所以研究 OER 机理,进而开发 OER 催化剂显得尤为重要。目前来说吸附氧机制和晶格氧机制对 OER 过程进行了合理解释[32]。吸附氧机制可解释为-OH 被活性位点吸附并反应为-O, -O 又与-OH 结合生成 M-OOH,最后解析出氧气;晶格氧机制认为-OH 与晶格氧相结合,生成 O-O 并脱附,催化剂中的氧缺位随后又被产生的氧气填充[33]。

当催化剂表面与氧的结合能太弱,中间体 HO*吸附困难;而催化剂表面对氧的吸附能力很强,则不利于中间体 OOH*的形成,也不利于最终产物氧气的脱附。所以,只有适当的结合能才有较高 OER 催化活性。金属氧化物表面活性中间体的吉布斯自由能变($\Delta G_{O^*} - \Delta G_{OH^*}$)与过电势之间存在一个火山型曲线,它反映了催化剂的催化性能。金属氧化物 RuO₂、IrO₂、Co₃O₄ 以及 PtO₂ 位于火山型图的顶部(图 2),具有非常小的过电势,在 10 mA·cm⁻² 的塔菲尔斜率可以说明他们具有很高的 OER 催化活性[34]。

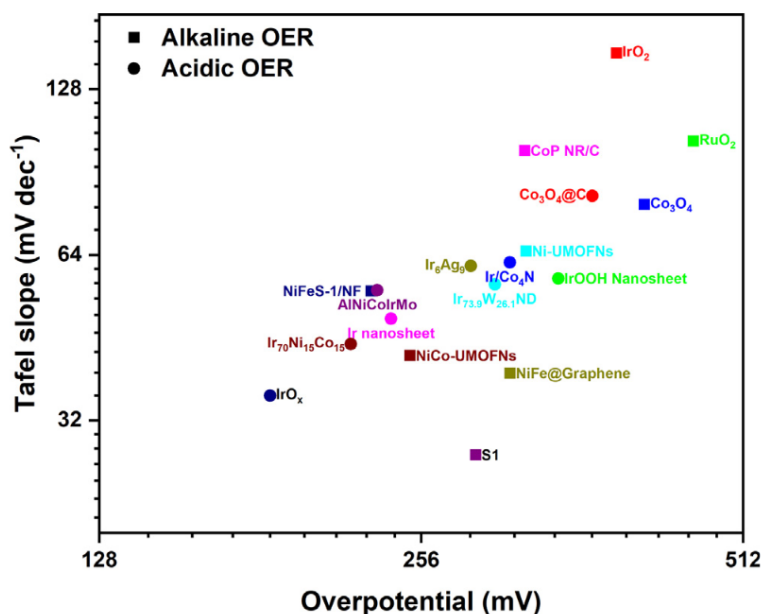


Figure 2. Tafel slope as a function of overpotential at 10 mA·cm⁻² over state of the art catalysts for OER
图 2. OER 催化剂过电位在 10 mA·cm⁻² 的塔菲尔斜率

3. Ni-MOF 电解水发展现状

Ni-MOF 以其优异的孔隙率、较大的比表面积、可调的孔隙结构和可精确控制的组分,在水裂解领域引起了广泛的关注。原始 Ni-MOF 的结构特性在揭示 HER 和 OER 的活性起源和探索结构-性能关系方面具有优势。金属原子的周期性排列,加上 Ni-MOF 的多孔结构,最大限度地利用了金属中心,从而大大提高了催化效率。Ni-MOF 的结构和性质也可以很容易地通过预先设计或合成后的策略进行调节或修改,包括调控种类、几何形状、大小和功能。这种适应性对于优化 Ni-MOF 基电催化剂在水裂解中的催化活性、选择性和耐久性至关重要。此外,原始 Ni-MOF 的多孔结构使其成为承载各种客体物质(如金属、金属化合物、量子点、碳材料、聚合物和各种功能分子)的优异基底材料。这种多功能性使得 Ni-MOF 复合材料能够将原始 Ni-MOF 的固有优点与外来材料引入的附加性能相结合,从而显著提高 Ni-MOF 基电催化剂的催化活性、选择性和稳定性。

3.1. 析氢反应催化剂

利用 Ni-MOFs 的结构可调性, 可以通过引入杂原子/配体或创造不饱和配位环境来修饰 MOFs 的催化活性位点, 从而提高其性能。西南大学聂明团队以 Ni-MOF 为前驱体, 通过溶剂热法成功制备了不同 Pd 含量的掺杂 Ni-MOF, 并对其电催化析氢性能进行了深入研究[35]。在制备过程中, Ni-MOF 作为前驱体, 其稳定的三维结构和高表面积为催化剂提供了良好的支撑和潜在的耐久性。通过精确控制 Pd 的掺杂量, 团队成功制备了不同 Pd 含量的合金, 其中 Pd/Ni-3 合金展现出了最优异的 HER 性能(图 3)。电化学测试结果表明, Pd/Ni-3 合金在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位仅为 50 mV , 远优于同类催化剂。此外, 其 Tafel 斜率也低至 $102 \text{ mV}/\text{dec}$, 进一步证实了其优异的电催化性能。针对 Pd/Ni-3 合金优异的 HER 性能, 团队提出了以下两个可能的原因: Ni-MOF 的三维稳定结构和高表面积为催化剂提供了良好的支撑和潜在的耐久性。这种结构不仅有利于催化剂的分散和稳定性, 还能提供更多的活性位点, 从而提高催化剂的催化效率。Pd 的掺杂有效弥补了 Ni-MOF 电导率差的缺陷。Pd 作为一种优良的导电材料, 其掺杂能够显著提高催化剂的导电性能, 从而加速 HER 动力学过程。此外, Pd 与 Ni 之间的相互作用也可能对催化剂的活性产生积极影响。

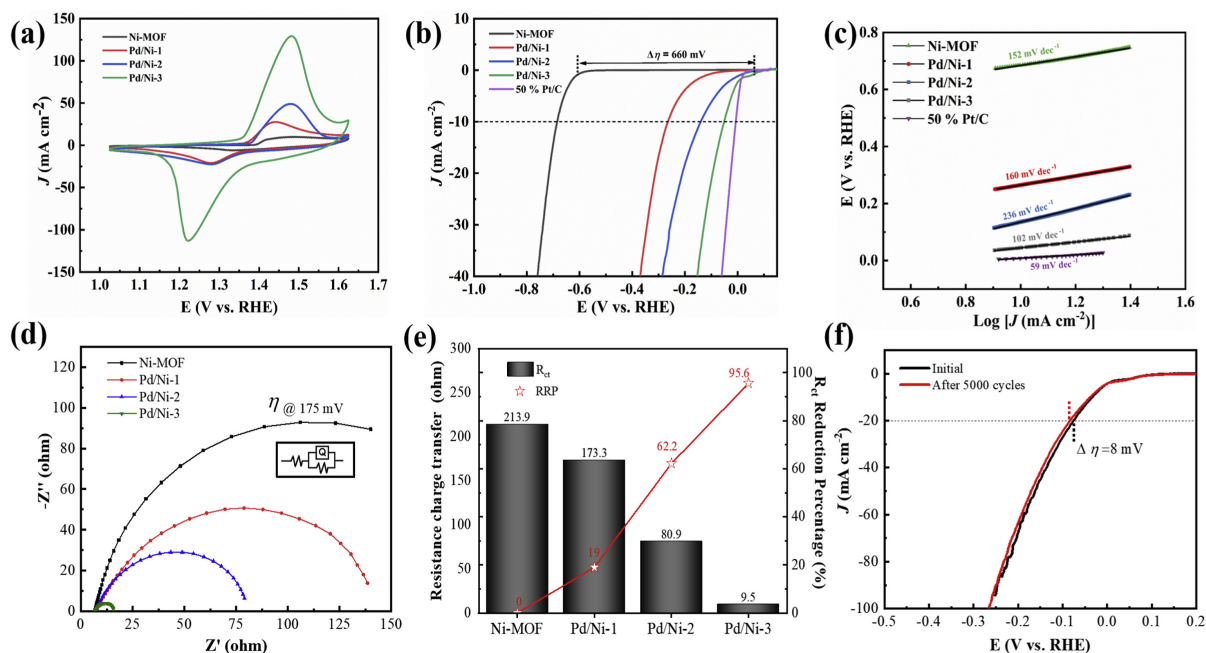


Figure 3. Electrochemical performance of Pd/Ni-1, Pd/Ni-2 and Pd/Ni-3. (a) CV curves, (b) LSV curves, (c) Tafel plots, (d) Nyquist plots (the inset is the fitting equivalent circuit), (e) comparison of R_{ct} and reduction percentage based on Ni-MOF and (f) LSV curves of Pd/Ni-3 initially and after 3000 CV scanning cycles

图 3. Pd/Ni-1、Pd/Ni-2 和 Pd/Ni-3 的电化学性能。(a) CV 曲线, (b) LSV 曲线, (c) Tafel 图, (d) Nyquist 图(插图为拟合等效电路), (e) 基于 Ni-MOF 的 R_{ct} 和还原百分比的比较, (f) Pd/Ni-3 初始和经过 3000-CV 扫描循环后的 LSV 曲线

北大郑捷课题组以钼酸盐掺入的 Ni-MOF 为原料, 在 NH_3 中热分解制备出高效的 Ni-Mo 双金属析氢催化剂[36]。该催化剂由掺杂无定形低价氧化钼的晶体 Ni 纳米颗粒组成(图 4), 并包裹在薄薄的 N 掺杂碳层中, 具有优异的 HER 性能。该催化剂具有极低的过电位(58 mV), 低的塔菲尔斜率($57 \text{ mV}/\text{dec}$)和优异的稳定性, 明显优于未掺杂 Mo 的 N 掺杂碳包覆 Ni-MOF 催化剂。该研究表明 Mo 与表面 N 掺杂碳薄层对促进 Ni-MOF 基 HER 性能具有协同作用。

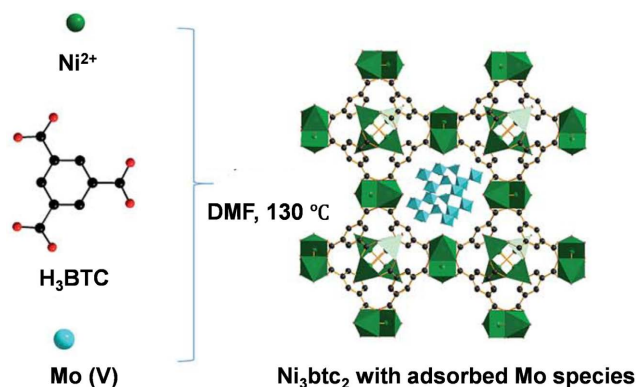


Figure 4. The synthesis process and structure of the MoO_x@Ni-MOF sample
图 4. MoO_x@Ni-MOF 样品的合成和结构示意图

将传统的块体 Ni-MOFs 转化为二维纳米片也可以大大提高其电催化活性。首先，高比例的活性位点会随着表面积增加而暴露。其次，纳米级厚度可加速物质传输和电荷转移。陈夫山团队报道了一例具有优异 HER 性能的二维 Ni-MOF 复合纳米片[37]。利用强的 π - π 相互作用将铁酞菁分子均匀地固定在超薄的 2D Ni-MOF 纳米片上(图 5)，显著增加了电流密度，改善了电催化活性，并增强了催化剂在碱性 HER 中的稳定性。由于 Ni-MOF 的超大比表面积和铁酞菁与 2D Ni-MOF 之间的耦合作用，所得纳米片状催化剂铁酞菁@Ni-MOF 在 10 mA·cm⁻² 电流密度下具有较低过电位(334 mV)和良好的稳定性。

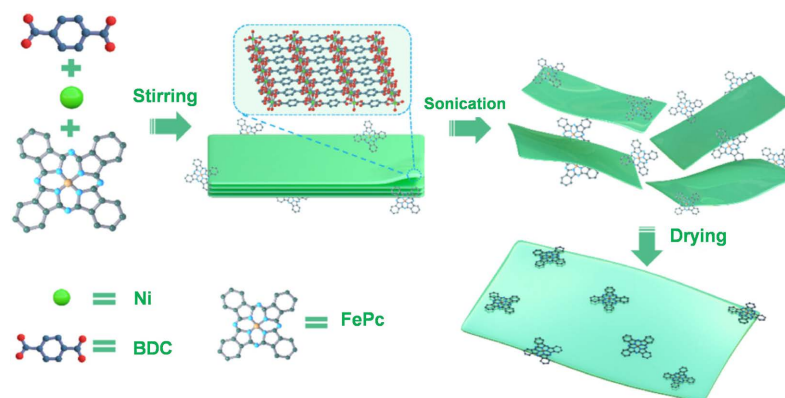


Figure 5. Illustration of possible catalysis process of alkaline HER on the FePc@Ni-MOF composite nanosheet
图 5. FePc@Ni-MOF 复合纳米片上碱性 HER 可能催化过程的说明

二维 MOF 纳米片由于其超薄的厚度和较大的表面积，已成为高效耐用的 HER 电催化剂，但这种纳米片的导电性较差且容易聚集，这极大地影响了其电催化效率。在衬底纳米片上引入碳纳米管(CNTs)可以防止纳米片聚集，增强其导电性，并带来多层纳米结构的协同效应。在此，陆双龙他们提出了一种简单而独特的策略来制备具有多层纳米结构的电催化剂[38]，其中通过煅烧从二维 Ni-MOF NSs 中原位生长 CNTs。包裹在 CNTs 尖端的 Ni 纳米颗粒(NPs)在硒化后可以很容易地转化为 NiSe₂ NPs，优化后的催化剂表现出更强的电催化 HER 性能。

泡沫镍(NF)具有较大的表面积、高的机械强度和出色的导电性，被广泛用作电催化剂的载体。青岛科技大学王磊课题组报告了一种支撑在泡沫镍(NF)纳米结构的 Ni₂P/C (NPC)纳米片[39]。镍泡沫的钝化表面有利于 Ni-MOF 纳米片的定向生长，这对于在随后的热解和磷化处理期间保持结构稳定性至关重要(图

6)。所获得的复合物可以在碱性电解质中表现出优异的析氢催化活性。材料在 97 mV 的过电位下提供 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度，其起始过电位仅为 29 mV。同时，在 12 h 的稳定性测试后，仍能保持良好的形貌和催化活性。

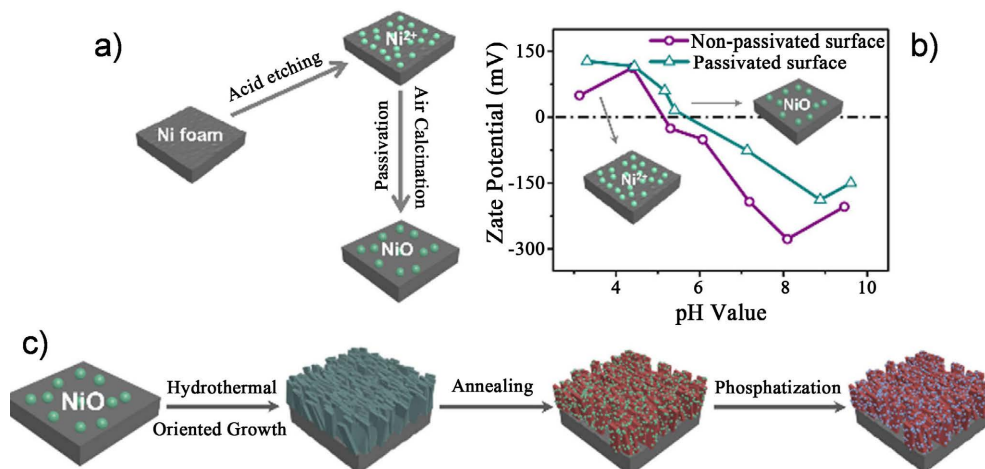


Figure 6. Schematic illustration of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ nanostructure derived from oriented growth Ni-MOF on nickel foam: (a) surface passivation of nickel foam; (b) Zeta potential of nickel foam with passivated and non-passivated surface; (c) fabrication process

图 6. 在泡沫镍上定向生长 Ni-MOF 得到 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ 纳米结构示意图: (a) 泡沫镍表面钝化; (b) 表面钝化和未钝化的泡沫镍的 Zeta 电位; (c) 制造工艺

除了作为电催化剂直接使用外，Ni-MOF 衍生物在 HER 方面也表现出了良好的活性。Ni-MOF 衍生物主要包括金属氧化物、氮化物、磷化物、硫化物、硒化物和金属修饰的多孔碳等。Ni-MOF 在 600°C 下煅烧下可以转化为镍碳复合材料(Ni/C)，所得材料具有更小的晶粒尺寸、更高的孔隙率和比表面积。镍与碳之间的协同作用及碳对镍的支撑优异使材料具有优异的电化学性能，在电催化等领域的显示出巨大潜力[40]。

孙道峰团队利用 Ni-MOF 作为起始材料，通过选择性硒化反应，成功将 Se²⁻ 取代阴离子羧酸配体，形成了嵌入 NiSe_2 纳米晶体的结构[41]。随后，对嵌入的 NiSe_2 纳米晶体进行进一步碳化处理，得到了表面覆盖超薄掺杂 N 碳壳的 $\text{NiSe}_2@\text{NC}$ 核壳纳米八面体(图 7)。在合成过程中，通过改变 Ni-MOF 前驱体中的 N 配位体，使得材料界面电荷的重新分布，从而优化了 HER 催化剂的性能。实验结果表明，这种优化的 $\text{NiSe}_2@\text{NC}$ 核壳纳米八面体在 HER 中展现出了卓越的性能。当电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，其过电位仅为 162 mV，同时在 1 M KOH 溶液中保持了良好的长期稳定性，可持续工作长达 40 小时。

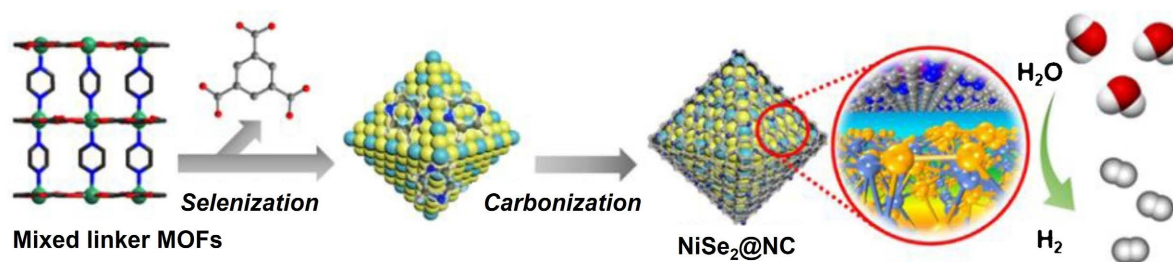


Figure 7. Illustration of possible catalysis process of alkaline HER on the $\text{NiSe}_2@\text{NC}$

图 7. $\text{NiSe}_2@\text{NC}$ 复合材料上碱性 HER 可能催化过程的说明

3.2. 析氧反应催化剂

到目前为止,所发现的在水溶液中可稳定存在且适用于 OER 催化的 MOFs 主要包括沸石咪唑酸酯骨架材料(ZIF 系列)、拉沃锡研究所发明的 MIL 系列材料和奥斯陆大学发明的 UiO 系列材料。罗明标团队提出了一种新的配体工程策略来制备 Ni-MOF 基高效 OER 电催化剂,将二茂铁(Fc)通过亚胺缩合反应纳入到 Ni-MIL-53-NH₂ 宿主的配体中(图 8(a)) [42]。与母体 Ni-MIL-53-NH₂ 相比,得到的 NiMIL-Fc 表现出更优异的 OER 活性。在电流密度为 50 mA·cm⁻² 时, Ni-MIL-Fc 的过电位仅为 297 mV, 低于商用催化剂 IrO₂ 的 321 mV。进一步的表征证实, Fc 单元的掺入可以增强电荷转移, 从而诱导更多的电子聚集在 Ni 活性位点上, 从而提高 Ni 位点对 OER 活性的内在活性(图 8(b)~(c))。

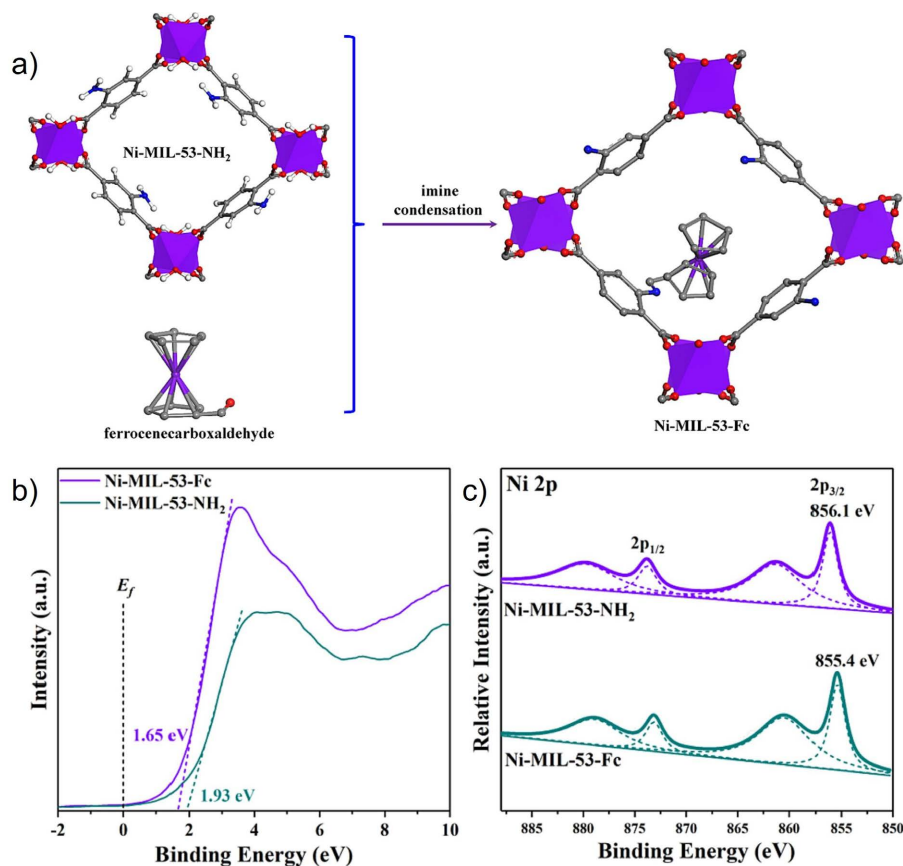


Figure 8. (a) Schematic diagram of the synthesis of Ni-MIL-53-Fc; (b) XPS survey; (c) XPS spectra of Ni2p in Ni-MIL-53-NH₂ and Ni-MIL-53-Fc.

图 8. (a) Ni-MIL-53-Fc 合成示意图; (b) XPS 谱图; (c) Ni-MIL-53-NH₂ 和 Ni-MIL-53-Fc 中 Ni2p 的 XPS 光谱。

杨秀林课题组利用稀土金属 Dy 独特的 4f 轨道来提高 Ni-MOF 的电催化活性。他们的方法是在碳布上构建 Dy 掺杂的 Ni-MOF (Dy@Ni-MOF) 纳米针[43]。非原位和原位分析结果表明, Dy₂O₃/NiOOH 为实际活性物质(图 9(a))。以 Dy@NiMOF 为阳极的整体水分解装置具有优异的电催化性质(图 9(b)), 在 10 mA·cm⁻² 下可提供 1.51 V 的低电池电压, 并具有 100 h 的长期稳定性。Dy@NiMOF 中 Dy 掺杂可以有效地改变 Ni 活性中心的电子结构, 促进 Ni 和 Dy 之间的强电子相互作用, 从而使 D 带中心更接近费米能级, 这有利于提高电导率和促进含氧中间体的吸附(图 9(c)~(f))。此外, Dy@Ni-MOF 还具有超亲水性, 有效的电解质接触可以加速 OER 反应动力学。

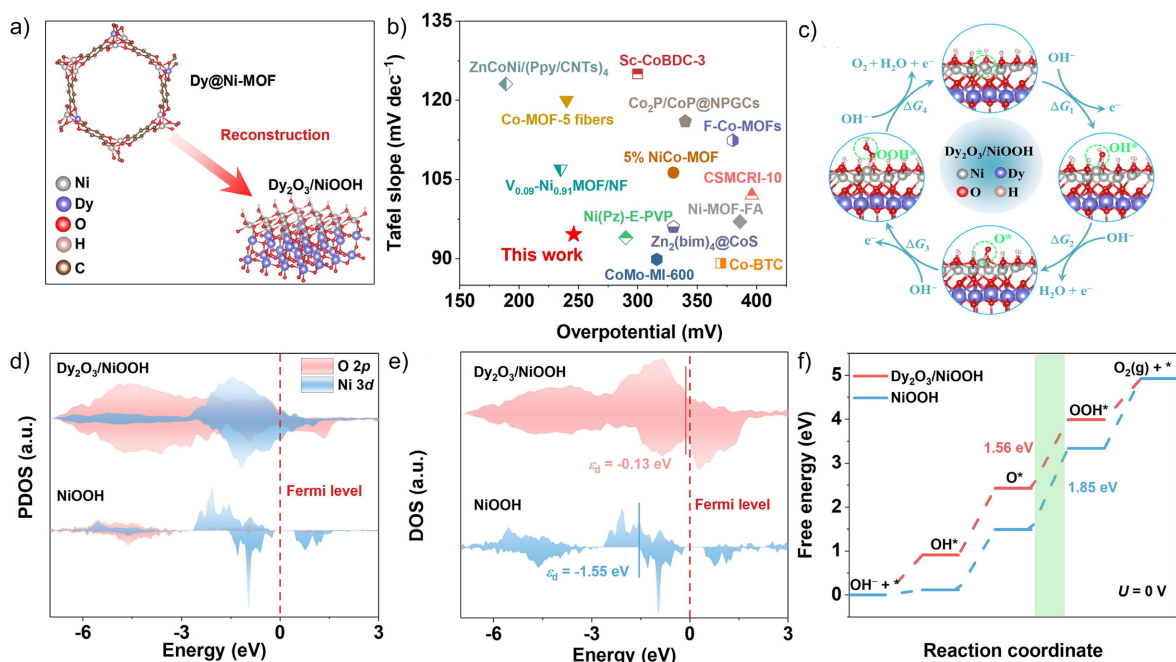


Figure 9. (a) Illustration of Dy@Ni-MOF reconstruction during OER reaction; (b) Comparison of the overpotential at 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and Tafel slope with previously reported OER catalysts; (c) Schematic of the OER catalytic mechanism for $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$; (d) PDOS of Ni 3d and O 2p for $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$ and NiOOH; (e) DOS of Ni 3d and O 2p for $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$ and NiOOH; (f) OER Gibbs free energy diagrams for $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$ and NiOOH

图 9. (b)与先前报道的 OER 催化剂的 Tafel 斜率的比较; (c) $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$ 的 OER 催化机理示意图; (d) $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$ 和 NiOOH 中 Ni3d 和 O2p 的 PDOS 图; (e) $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$ 和 NiOOH 中 Ni3d 和 O2p 的 DOS 图; (f) $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{NiOOH}$ 和 NiOOH 的 OER Gibbs 能谱图

由于有机配体的参与, MOFs 在催化条件下的稳定性已成为一个关键问题。特别是在高碱性溶液中, 有机配体的分解容易导致 MOF 的结构塌陷, 而在表面原位形成的金属氧化物或氢氧化物可起到催化 OER 的作用。李亚栋院士团队开发了一种可控的部分热解策略, 以三金属 NiCoFe-MOF-74 作为前驱体, 在 MOF-74 内构建稳定的 NiCo/Fe₃O₄ 异质颗粒, 从而实现高效的 OER [44]。部分热解方法保留了 MOF 的框架结构, 同时产生高活性纳米粒子。所制备的 NiCo/Fe₃O₄/MOF-74 提供了非常稳定的 OER 电流, 在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位低至 238 mV, Tafel 斜率为 29 mV/dec, 优于原始 NiCoFe-MOF-74、完全分解的 MOF 衍生物, 以及大多数报道的非贵金属基电催化剂。NiCo/Fe₃O₄/MOF-74 纳米结构形成的关键是在可控热处理下, 金属可以按 Ni、Co 和 Fe 的顺序从 NiCoFe-MOF-74 中分解出来。

大多数已报道的 Ni-MOF 在没有 Nafion 和聚四氟乙烯等聚合物粘合剂的辅助下不能直接用作电极进行电解水分解, 因此开发基于 Ni-MOF 的无粘结剂的自支撑电极具有重要的意义。除了泡沫镍(NF)作为支撑电极外, NiFe 泡沫合金(NFF)也可以作为基板用来提升 OER 性能。朱起龙课题组报道了一例由富铁 Fe(Ni)-MOF 团簇修饰的自支撑 MOF 复合电极, 该电极由超薄富镍 Ni (Fe)-MOF 纳米片组成(图 10) [45]。电化学测试表明, 当所需过电位分别为 227 和 253 mV 时即可达到 10 和 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 远远优于 RuO₂ 基准和大多数最新的贵金属无催化剂。该研究表明其出色的 OER 性能来源于催化剂独特的纳米结构以及 Ni 和 Fe 活性位点之间的强偶联效应。

以 Ni-MOF 为模板制备的 Ni-MOF 衍生物在 OER 催化方面也表现出了良好的活性。谢爱娟团队以 Ni-MOF 和三聚氰胺为原料, 通过热解合成纳米镍包埋 N 掺杂碳催化剂(Ni-N/C) [46]。这种 MOF 衍生 Ni-N/C 电催化剂由 N 掺杂碳环包裹均匀分布的镍纳米颗粒组成, 这种独特的结构赋予了其对于 OER 较

高的电催化活性。电化学测试表明材料的析氧过电位为 394 mV，电化学活性表面积(ECSA)值为 254.25 cm^2 ，表明该催化剂在促进 OER 过程中具有优异的性能。此外，在稳定性测试中，通过 i-t 曲线可以观察到 MOF 衍生材料具有良好的稳定性。

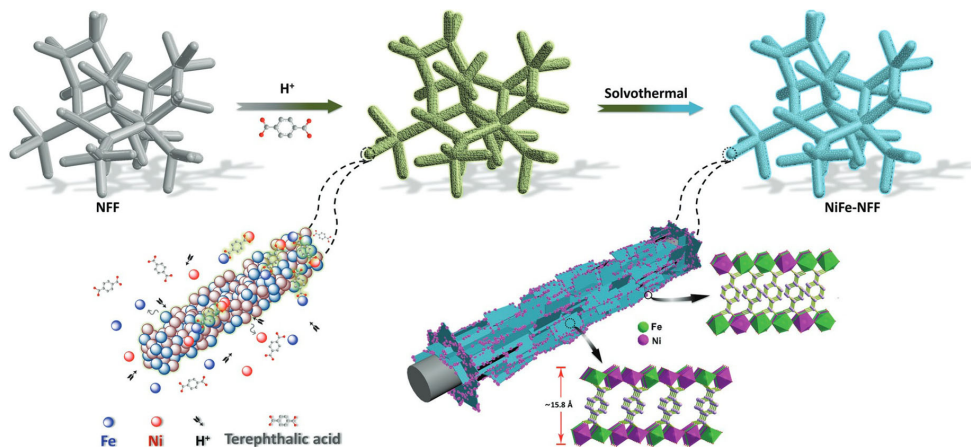


Figure 10. Schematic representation for the formation of the NiFe-NFF electrode
图 10. NiFe-NFF 电极的形成示意图

Ramesh 等人报道了采用 MOF 作为牺牲模板制备的含碳 $\text{Ni}_2\text{P-Fe}_2\text{P}$ 空心纳米棒($(\text{Ni, Fe})_2\text{P/C}$ HNRs)作为高效电催化剂[47]。通过简单的离子交换转化为 Ni-Fe-PBA 空心纳米棒，然后通过后续的磷化过程进一步改性(图 11)。所制备的 $(\text{Ni, Fe})_2\text{P/C}$ 纳米棒在碱性溶液中表现出显著的 OER 活性，10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度的过电位为 258 mV，且在 40 小时后几乎没有失活的情况下具有长期稳定性。 $(\text{Ni, Fe})_2\text{P/C}$ 纳米棒优异的 OER 活性和稳定性是因为独特的空心形貌和界面电子结构大大提高了电催化剂的活性位点和电荷转移速率。

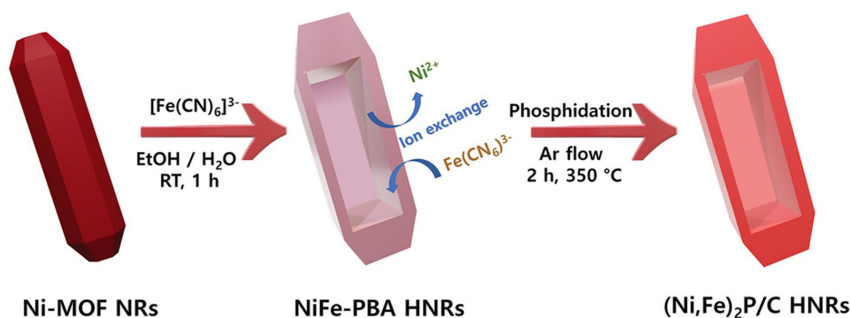


Figure 11. Schematic representation of the synthesis of $(\text{Ni, Fe})_2\text{P/C}$ HNRs
图 11. $(\text{Ni, Fe})_2\text{P/C}$ 空心纳米棒的合成示意图

3.3. 双功能催化剂

冯勋课题组在利用 1,3,5-苯三甲酸(BTC)构筑的 CoNi-MOF 基础上，通过离子交换策略，合成了一例由 Ru 修饰的 CoNi-MOF 纳米片(Ru@CoNi-MOF) (图 12(a))，极大地改善了 HER 和 OER 的动力学[48]。由于具有较高的 Ni 活性位点和较低电子转移阻抗， Ru@CoNi-MOF 催化剂在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下 HER 和 OER 的过电势分别低至 47 mV 和 279 mV。此外， Ru@CoNi-MOF 电解槽在 KOH 和海水环境中都表现出优异的电解性能，超越了商业催化剂 Pt/C 和 IrO_2 。理论计算证明，在 CoNi-MOF 中引入 Ru

原子可以调节 Ni 的电子结构, 优化 H^* 的吸附能并降低 MOF 的能垒(图 12(b)-(c))。这种修饰显著提高了 Ru@CoNi-MOF 在水分解过程中的动力学速率。

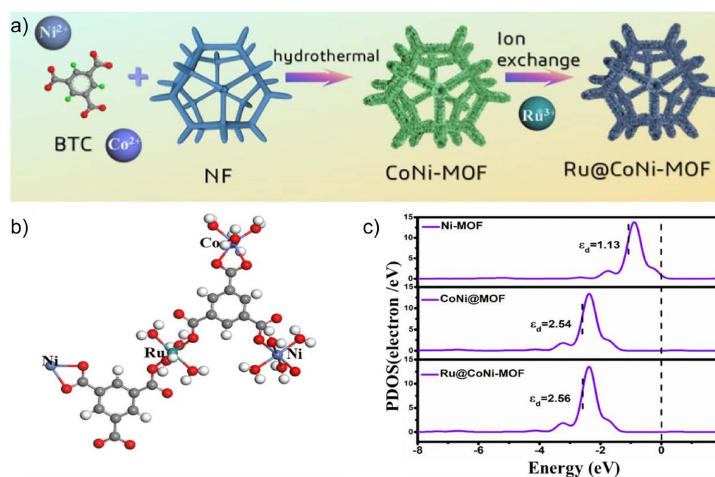


Figure 12. (a) Schematic illustration for the formation of Ru@CoNi-MOF; (b) The model of Ru@CoNi-MOF; (c) Calculated DOS of Ni in Ni-MOF, CoNi-MOF and Ru@CoNi-MOF

图 12. (a) Ru@CoNi MOF 的形成示意图; (b) Ru@CoNi-MOF 的模型; (c) Ni-MOF、Ni-MOF 和 Ru@CoNi-MOF 中 Ni 的 DOS 计算

Kashif 等人成功通过结合 VO 纳米片和 Ni-MOF, 开发出一种高效且成本效益显著的双功能催化剂 [49]。本研究采用冷冻干燥技术, 成功制备了具有二维层状结构的 VO 纳米片, 避免了其过度聚集形成三维结构。接着, 在 VO 纳米片的褶皱表面上均匀负载 Ni-MOF。在合成的多种材料中, NiV₄ 在 OER 和 HER 过程中均展现出了卓越的性能, 其过电势分别低至 336 mV 和 108 mV。计时电位法测试(24 小时)和循环伏安法(5000 次循环后)证实 NiV₄ 还具有显著的稳定性。其优异的 OER 性能归因于 VO 纳米片和 Ni-MOF 之间的原子间相互作用和异质结的形成, 这促进了 OOH 反应中间体优先吸附到 Ni 活性位点上(图 13)。而在 HER 过程中, VO 纳米片和 Ni-MOF 的界面相互作用使得 OH 优先吸附在 V 中心上, 同时 Ni 活性位点通过促进 H 的吸附, 加速了 Volmer 步骤的进行(图 13)。均匀的传质路径有助于电荷快速转移, 从而实现优异的 OER 和 HER 性能。

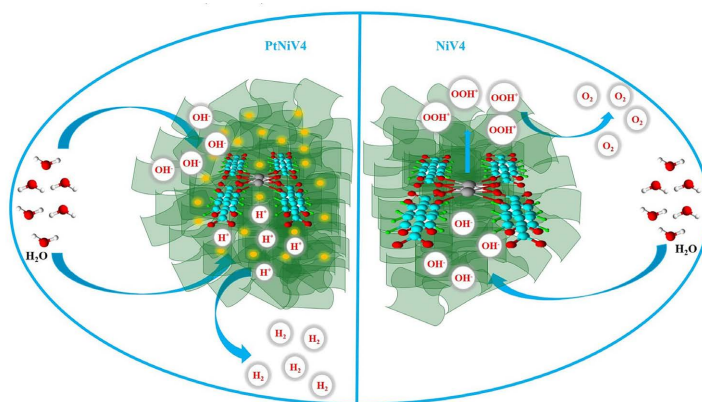


Figure 13. Possible electrocatalytic mechanism of NiV₄ and PtNiV₄ electrocatalysts for overall water splitting in alkaline conditions

图 13. NiV₄ and PtNiV₄ 电催化剂在碱性条件下全面解水的可能电催化机理

Raja 等人通过精细的工艺使得 Fe-MOF 和 Ni-MOF 成功地在泡沫镍上实现了原位生长, 并达到了均匀的混合与分散[50]。这一独特的电催化剂在 1M KOH 电解液中, 表现出了 HER 和 OER 极高活性。对于 HER 反应, 该催化剂在仅需 79 mV 的超低过电位下, 就能输出 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。其 Tafel 斜率仅为 30.1 mV dec^{-1} , 显示出良好的反应动力学。对于 OER 反应, 该催化剂在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 过电位为 235 mV, Tafel 斜率为 55.4 mV dec^{-1} , 证明其具有高效的 OER 催化性能。该研究表明材料出色的催化性能主要归功于 Fe-MOF 和 Ni-MOF 之间的分子间协同作用, 这种相互作用在泡沫镍骨架上得到了充分的混合和利用, 从而实现了优异的 OER 和 HER 性能。

Patel 等人报道了一种用 Ni-MOF 作为牺牲模版制备的高效双功能电催化剂[51]。在 600、700 和 800°C 的温度下进行快速热解, 得到三种双功能电催化剂, 分别为 Ni@NCS-600、Ni@NCS-700 和 Ni@NCS-800。金属镍纳米粒子与杂原子(N, S, O)掺杂的混合物显示出高效电催化性能。其中, Ni-MOF 容易转变为核壳结构, 防止在水分解过程中直接暴露于电解质中, 因此具有一定的稳定性。在进行系统表征后, 发现 Ni@NCS-800 双功能电催化活性非常高效, 可与最先进的贵金属催化剂(RuO_2 和 Pt/C)相媲美。Ni@NCS-800 具有极低的过电位, 在 OER 和 HER 中分别仅需 330 mV 和 366 mV 即可达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。该研究表明金属镍和杂原子的协同作用使得材料具有较高催化活性和稳定性。

4. 总结与展望

本研究综述了 Ni-MOF 基材料在制备稳定、高效电催化剂方面的研究进展, 通过深入分析现有文献, 我们总结了 Ni-MOF 材料在电催化领域中的优势, 包括其高比表面积、多孔结构以及丰富的活性位点等。这些特性使得 Ni-MOF 基材料成为良好的电催化剂。根据 Ni-MOF 材料的特点, 还可以通过调控组分或者改性等手段合成具有特殊结构或非晶态材料, 从而提高 Ni-MOF 基材料的催化性质。例如, 与单金属 MOF 相比, 大多数双金属 MOF 通常表现出增强的催化活性。此外, 利用 Ni-MOF 作为前驱体通过高温煅烧制备电催化剂, 如金属氧化物/磷化物等, 可以显著提高材料的电子导电性。

综上所述, MOF 基材料在电催化领域具有巨大的应用潜力。但是仍存在问题: 相比于金属材料, MOFs 材料在稳定性以及催化活性方面仍然存在差距, 这严重限制了该材料的规模化应用。另外, 较低的电导率是 MOF 基材料在电催化应用中面临的一个关键问题。虽然将 MOFs 与 3D 导电金属基板结合可以提高导电性, 但该方法对于大多数 MOFs 并不适用。最后, MOF 基材料对 HER 和 OER 的催化机理仍需结合更先进的原位表征技术等进行研究。近年来, MOFs 基电催化剂已取得了很大的进展, 未来的研究应进一步探索 MOF 基材料的合成方法、结构优化以及性能提升策略, 为能源转换和存储技术的发展提供有力支持。

基金项目

江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX24_3546、SJCX24_1995、SJCX24_1992), 南通大学大学生创新创业训练计划项目(202410304103Y), 南通大学大型仪器开放基金资助(KFJN2471、KFJN2437)。

参考文献

- [1] Yan, J. (2018) Negative-Emissions Hydrogen Energy. *Nature Climate Change*, **8**, 560-561. <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0215-9>
- [2] Martin, A., Agnoletti, M. and Brangier, E. (2020) Users in the Design of Hydrogen Energy Systems: A Systematic Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 11889-11900. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.163>
- [3] Li, Y., Hu, W., Zhang, F. and Li, Y. (2024) Collaborative Operational Model for Shared Hydrogen Energy Storage and Park Cluster: A Multiple Values Assessment. *Journal of Energy Storage*, **82**, Article ID: 110507. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110507>

- [4] Nithya, V.D. (2021) Recent Advances in CoSe₂ Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 36080-36102. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.157>
- [5] Yu, Y., Liu, R., Sun, Y., Liu, Z., Shi, X., Lai, J., *et al.* (2024) Sub-Nanometric Materials for Hydrogen Evolution Reaction. *Materials Chemistry Frontiers*, **8**, 159-178. <https://doi.org/10.1039/d3qm00586k>
- [6] Li, S., Gao, Y., Li, N., Ge, L., Bu, X. and Feng, P. (2021) Transition Metal-Based Bimetallic MOFs and MOF-Derived Catalysts for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction. *Energy & Environmental Science*, **14**, 1897-1927. <https://doi.org/10.1039/d0ee03697h>
- [7] Jamesh, M. and Harb, M. (2021) Tuning the Electronic Structure of the Earth-Abundant Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction (OER) to Achieve Efficient Alkaline Water Splitting—A Review. *Journal of Energy Chemistry*, **56**, 299-342. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.001>
- [8] Wang, J., Yu, J., Wang, J., Wang, K., Yu, L., Zhu, C., *et al.* (2023) Adsorbed *p*-Aminothiophenol Molecules on Platinum Nanoparticles Improve Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Small*, **19**, Article ID: 2207135. <https://doi.org/10.1002/smll.202207135>
- [9] Shah, A.H., Wan, C., Huang, Y. and Duan, X. (2023) Toward Molecular Level Understandings of Hydrogen Evolution Reaction on Platinum Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, 12841-12848. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03217>
- [10] Zhao, F., Wen, B., Niu, W., Chen, Z., Yan, C., Selloni, A., *et al.* (2021) Increasing Iridium Oxide Activity for the Oxygen Evolution Reaction with Hafnium Modification. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 15616-15623. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03473>
- [11] Sun, H. and Jung, W. (2021) Recent Advances in Doped Ruthenium Oxides as High-Efficiency Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 15506-15521. <https://doi.org/10.1039/d1ta03452a>
- [12] Wang, H., Yi, Q., Gao, L., Gao, Y., Liu, T., Jiang, Y., *et al.* (2017) Hierarchically Interconnected Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets for an Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Nanoscale*, **9**, 16342-16348. <https://doi.org/10.1039/c7nr06374a>
- [13] Zhao, R., Li, Q., Jiang, X., Huang, S., Fu, G. and Lee, J. (2021) Interface Engineering in Transition Metal-Based Heterostructures for Oxygen Electrocatalysis. *Materials Chemistry Frontiers*, **5**, 1033-1059. <https://doi.org/10.1039/d0qm00729c>
- [14] Bonenfant, A., Ryabova, A.S., Schott, T., Kéranguéven, G., Istomin, S.Y., Antipov, E.V., *et al.* (2019) Challenges in the Understanding Oxygen Reduction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides. *Current Opinion in Electrochemistry*, **14**, 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.09.010>
- [15] Wen, Y., Meng, W., Li, C., Dai, L., He, Z., Wang, L., *et al.* (2018) Enhanced Glucose Sensing Based on a Novel Composite Co^{II}-MOF/Acb Modified Electrode. *Dalton Transactions*, **47**, 3872-3879. <https://doi.org/10.1039/c8dt00296g>
- [16] Akhtar, A., Zink, D. and Becker, P.B. (2000) Chromodomains Are Protein-RNA Interaction Modules. *Nature*, **407**, 405-409. <https://doi.org/10.1038/35030169>
- [17] Tan, H., Zhou, Y., Qiao, S. and Fan, H.J. (2021) Metal Organic Framework (MOF) in Aqueous Energy Devices. *Materials Today*, **48**, 270-284. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.03.011>
- [18] Liu, Y., Wang, Y., Zhao, S. and Tang, Z. (2022) Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Small Methods*, **6**, Article ID: 2200773. <https://doi.org/10.1002/smt.202200773>
- [19] Yang, Y., Yang, Y., Liu, Y., Zhao, S. and Tang, Z. (2021) Metal-Organic Frameworks for Electrocatalysis: Beyond Their Derivatives. *Small Science*, **1**, Article ID: 2100015. <https://doi.org/10.1002/smssc.202100015>
- [20] Dong, J., Liu, Y., Pei, J., Li, H., Ji, S., Shi, L., *et al.* (2023) Continuous Electroproduction of Formate via CO₂ Reduction on Local Symmetry-Broken Single-Atom Catalysts. *Nature Communications*, **14**, Article No. 6849. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-42539-1>
- [21] Sun, Y., Xue, Z., Liu, Q., Jia, Y., Li, Y., Liu, K., *et al.* (2021) Modulating Electronic Structure of Metal-Organic Frameworks by Introducing Atomically Dispersed Ru for Efficient Hydrogen Evolution. *Nature Communications*, **12**, Article No. 1369. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21595-5>
- [22] Zhou, Z., Kong, Y., Tan, H., Huang, Q., Wang, C., Pei, Z., *et al.* (2022) Cation-Vacancy-Enriched Nickel Phosphide for Efficient Electrosynthesis of Hydrogen Peroxides. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2106541. <https://doi.org/10.1002/adma.202106541>
- [23] Yang, D., Su, Z., Chen, Y., Srinivas, K., Zhang, X., Zhang, W., *et al.* (2022) Self-reconstruction of a MOF-Derived Chromium-Doped Nickel Disulfide in Electrocatalytic Water Oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **430**, Article ID: 133046. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133046>
- [24] Srinivas, K., Ma, F., Liu, Y., Zhang, Z., Wu, Y. and Chen, Y. (2022) Metal-Organic Framework-Derived Fe-Doped

- Ni₃Se₄/NiSe₂ Heterostructure-Embedded Mesoporous Tubes for Boosting Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 52927-52939. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c16133>
- [25] Xu, X., Zhou, Q. and Yu, D. (2022) The Future of Hydrogen Energy: Bio-Hydrogen Production Technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 33677-33698. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.261>
- [26] Guo, J., Liang, Y., Liu, L., Hu, J., Wang, H., An, W., *et al.* (2020) Noble-Metal-Free CdS/Ni-MOF Composites with Highly Efficient Charge Separation for Photocatalytic H₂ Evolution. *Applied Surface Science*, **522**, Article ID: 146356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146356>
- [27] You, B. and Sun, Y. (2018) Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. *Accounts of Chemical Research*, **51**, 1571-1580. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00002>
- [28] Wei, Y., Su, J., Guo, L. and Vayssieres, L. (2019) Something New under the Sun for Ultra Low-Cost Single-Junction Photoanodes for Highly Efficient Photocatalytic Water Splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **201**, Article ID: 110083. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110083>
- [29] Zhou, S., Shi, L., Li, Y., Yang, T. and Zhao, S. (2024) Metal-Organic Framework-based Electrocatalysts for Acidic Water Splitting. *Advanced Functional Materials*. <https://doi.org/10.1002/adfm.202400767>
- [30] Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L.Y.S. and Wong, K. (2019) Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **120**, 851-918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>
- [31] van der Heijden, O., Park, S., Vos, R.E., Eggebeen, J.J.J. and Koper, M.T.M. (2024) Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. *ACS Energy Letters*, **9**, 1871-1879. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.4c00266>
- [32] Cheng, W., Guan, W., Lin, Y. and Lu, C. (2022) Rapid Discrimination of Adsorbed Oxygen and Lattice Oxygen in Catalysts by the Cataluminescence Method. *Analytical Chemistry*, **94**, 1382-1389. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c04663>
- [33] Suen, N., Hung, S., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y. and Chen, H.M. (2017) Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives. *Chemical Society Reviews*, **46**, 337-365. <https://doi.org/10.1039/c6cs00328a>
- [34] Zeng, F., Mebrahtu, C., Liao, L., Beine, A.K. and Palkovits, R. (2022) Stability and Deactivation of OER Electrocatalysts: A Review. *Journal of Energy Chemistry*, **69**, 301-329. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.01.025>
- [35] Nie, M., Xue, Z.H., Sun, H., Liao, J.M., Xue, F.J. and Wang, X.X. (2020) Pd Doped Ni Derived from Ni-Metal Organic Framework for Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 28870-28875. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.260>
- [36] Wang, T., Jin, R., Wu, X., Zheng, J., Li, X. and Ostrikov, K. (2018) A Highly Efficient Ni-Mo Bimetallic Hydrogen Evolution Catalyst Derived from a Molybdate Incorporated Ni-MOF. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 9228-9235. <https://doi.org/10.1039/c8ta01325j>
- [37] Zhang, X., Lin, R., Meng, X., Li, W., Chen, F. and Hou, J. (2021) Iron Phthalocyanine/Two-Dimensional Metal-Organic Framework Composite Nanosheets for Enhanced Alkaline Hydrogen Evolution. *Inorganic Chemistry*, **60**, 9987-9995. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01259>
- [38] Zhu, F., Zhang, X., Han, X., Zhou, C., Lu, S., Lang, J., *et al.* (2022) Nanostructured Catalyst Assembled from CNTs, NiSe₂ Nanoparticles, and 2D Ni-MOF Nanosheets for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *CrystEngComm*, **24**, 8503-8508. <https://doi.org/10.1039/d2ce01205g>
- [39] Qu, H., Ma, Y., Gou, Z., Li, B., Liu, Y., Zhang, Z., *et al.* (2020) Ni₂P/C Nanosheets Derived from Oriented Growth Ni-MOF on Nickel Foam for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **572**, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.068>
- [40] Gothandapani, K., Jeniffer, R.S., Tamil Selvi, G., Velmurugan, V., Assaifan, A.K., Alzahrani, K.E., *et al.* (2024) Nickel Nanoparticles Supported on Carbon Surface as an Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **52**, 1137-1146. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.027>
- [41] Huang, Z., Yuan, S., Zhang, T., Cai, B., Xu, B., Lu, X., *et al.* (2020) Selective Selenization of Mixed-Linker Ni-MOFs: NiSe₂@NC Core-Shell Nano-Octahedrons with Tunable Interfacial Electronic Structure for Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **272**, Article ID: 118976. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118976>
- [42] Xu, Z., Tao, Y., Sun, Z., Bi, P., Zhong, X., Liao, J., *et al.* (2023) Ligand-Engineered Ni-Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Engineering Journal*, **478**, Article ID: 147418. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147418>
- [43] Huang, Z., Liao, M., Zhang, S., Wang, L., Gao, M., Luo, Z., *et al.* (2024) Valence Electronic Engineering of Superhydrophilic Dy-Evoked Ni-MOF Outperforming RuO₂ for Highly Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Journal of Energy Chemistry*, **90**, 244-252. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.11.012>
- [44] Wang, X., Xiao, H., Li, A., Li, Z., Liu, S., Zhang, Q., *et al.* (2018) Constructing NiCo/Fe₃O₄ Heteroparticles within

- MOF-74 for Efficient Oxygen Evolution Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 15336-15341. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08744>
- [45] Cao, C., Ma, D., Xu, Q., Wu, X. and Zhu, Q. (2018) Semisacrificial Template Growth of Self-supporting MOF Nanocomposite Electrode for Efficient Electrocatalytic Water Oxidation. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1807418. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807418>
- [46] Cao, L., Chen, B., Yan, J., Jiang, S., Su, Z., Chen, K., *et al.* (2023) Nickel Nanoparticle-Embedded N-Doped Carbon Catalysts Formed by MOF Derivatives for the Oxygen Evolution Reaction. *New Journal of Chemistry*, **47**, 12799-12805. <https://doi.org/10.1039/d3nj01102j>
- [47] Ramesh, S.K., Son, J., Ganesan, V. and Kim, J. (2022) Carbon-Incorporated Ni₂P-Fe₂P Hollow Nanorods as Superior Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Nanoscale*, **14**, 16262-16269. <https://doi.org/10.1039/d2nr02663e>
- [48] Li, W., Guo, B., Zhang, K., Chen, X., Zhang, H., Chen, W., *et al.* (2024) Ru-Regulated Electronic Structure CoNi-MOF Nanosheets Advance Water Electrolysis Kinetics in Alkaline and Seawater Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **668**, 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.04.144>
- [49] Kashif, M., Thangarasu, S., Murugan, N., Magdum, S.S., Kim, Y.A., Kurkuri, M., *et al.* (2024) Interatomic Interaction of 2D Crumpled V₂O₅ Nanosheets Layered with Ni-MOF as a Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting and Supercapacitor Applications. *Journal of Energy Storage*, **81**, Article ID: 110348. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110348>
- [50] Senthil Raja, D., Lin, H. and Lu, S. (2019) Synergistically Well-Mixed MOFs Grown on Nickel Foam as Highly Efficient Durable Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting at High Current Densities. *Nano Energy*, **57**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.018>
- [51] Patel, K.B., Parmar, B., Ravi, K., Patidar, R., Chaudhari, J.C., Srivastava, D.N., *et al.* (2023) Metal-Organic Framework Derived Core-Shell Nanoparticles as High Performance Bifunctional Electrocatalysts for HER and OER. *Applied Surface Science*, **616**, Article ID: 156499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156499>