引文格式:何玉珩,王琦璟,李莎,等. 双金属/碳纳米管三维自支撑电极原位构筑及其电催化析氧性能[J]. 太原理工大学学报,2026,57(5):1071-1082.

HE Yuheng, WANG Qijing, LI Sha, et al. *In-Situ* construction of bimetallic/carbon nanotube 3D self-support electrodes and their electrocatalytic oxygen evolution performance [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(5): 1071-1082.

双金属/碳纳米管三维自支撑电极原位构筑及其电催化析氧性能

何玉珩[1],王琦璟[2],李 莎[3,4],闫晓亮[2]

(1. 鄂尔多斯应用技术学院 化学工程系,内蒙古 鄂尔多斯;2. 太原理工大学 化学工程与技术学院,山西 太原;
3. 太原理工大学 轻纺工程学院,山西 晋中;4. 太原英可奥笔墨科技有限公司,山西 太原)

摘 要:**【目的】**鉴于当前对高效、稳定且成本效益显著的非贵金属电催化析氧反应(OER)电催化剂的迫切需求,提出了一种创新策略,旨在提升催化剂的性能。**【方法】**以自组装于碳布表面的ZIF基三维超结构为前驱体,通过高温热解-金属催化原位制备的策略,构建了内封装Co或CoNi(x)纳米颗粒氮元素掺杂碳纳米管三维超结构自支撑电极,并系统研究了其电催化析氧反应(OER)性能。**【结果】**微观形态及物相表征和电化学测试结果表明:氮掺杂碳纳米管封装结构极大地提高了电极的导电性,双金属活性组分的引入不仅可以极大地提高电荷转移效率,而且双金属之间的协同作用可调控活性位点的电子结构。其中以氮掺杂碳纳米管封装CoNi(0.5)双金属复合纳米颗粒整体式电极(CoNi0.5@NCNTs/CC)具有该体系中最优异的OER活性,在电流密度10 mA·cm^{-2}时,过电位仅为218 mV,且具有较好的电化学稳定性。

关键词:金属有机框架材料;自组装;碳纳米管;电催化析氧反应

中图分类号:TQ116.21 **文献标识码**:A

DOI:10.16355/j.tyut.1007-9432.20240657 **文章编号**:1007-9432(2026)05-1071-12

In-Situ Construction of Bimetallic/Carbon Nanotube 3D Self-support Electrodes and Their Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance

HE Yuheng[1], WANG Qijing[2], LI Sha[3,4], YAN Xiaoliang[2]

(1. *Ordos Institute of Technology, School of Chemical Engineering, Ordos, Inner Mongolia, China*;
2. *College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China*;
3. *College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong, Shanxi, China*;
4. *Taiyuan Inkall Pen and Ink Technology Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi, China*)

Abstract:**【Purposes】** In light of the urgent need for efficient, stable, and cost-effective electrocatalysts composed of non-noble metals for oxygen evolution reaction (OER), an innovative strategy is proposed for enhancing the performance of these catalysts. **【Methods】** With the ZIF-based 3D superstructure self-assembled on the surface of carbon cloth as precursor, the 3D superstructure self-supported electrodes of nitrogen-doped nanotubes with Co or CoNi(x) encapsulated were constructed through the strategy of high temperature pyrolysis-metal-catalyzed *in-situ* preparation, and their elec-

收稿日期:2024-08-23;**修回日期**:2024-09-12

第一作者:何玉珩,博士,讲师,研究方向为金属有机骨架材料及其电催化应用,(E-mail)20240004@oit.edu.cn

通信作者:闫晓亮,博士,教授,研究方向为多相催化剂设计与研发,(E-mail)yanxiaoliang@tyut.edu.cn

trocatalytic OER performances were systematically studied.【**Results**】Various microscopic morphology and phase characterizations and electrochemical tests show that nitrogen-doped carbon nanotube encapsulation improves the electrode conductivity and the introduction of bimetallic active components can greatly improve the charge transfer efficiency, the synergistic effect between bimetallic nanoparticles can also regulates the electronic structure of active sites. Furthermore, the electron coupling between bimetallic nanoparticles and nitrogen-doped carbon nanotubes induces additional reaction sites on the surface of nitrogen-doped carbon nanotubes. Among them, CoNi(0.5) bimetallic composite nanoparticles encapsulated with nitrogen element doped carbon nanotubes integrated electrode (CoNi0.5@NCNTs/CC) shows best OER activity in this system, requiring only 218 mV overpotential to reach a current density of 10 $mA\cdot cm^{-2}$ with good electrochemical stability.

Keywords: metal-organic frameworks; self-assembly; carbon nanotubes; electrocatalytic OER

随着全球能源需求的急剧增长与环境保护意识的日益增强,开发清洁、可持续的能源体系已成为全球科学界与工业界共同面临的重大挑战。在这一背景下,电化学析氧反应(OER)作为可再生能源储存与转换技术(如电解水制氢、金属-空气电池等)中的核心步骤,其效率与稳定性直接决定了整个系统的性能瓶颈。然而,OER过程涉及复杂的多电子转移路径,其缓慢的反应动力学严重制约了相关技术的商业化进程[1,2]。因此,探索并开发高效、稳定的OER电催化剂,对推动清洁能源技术的革新具有重要意义。迄今为止,贵金属氧化物如IrO_2和RuO_2因其卓越的电催化活性和稳定性,在OER催化剂领域占据领先地位。然而,高昂的成本、有限的资源储量以及在实际应用环境中对毒化作用的敏感性,极大地限制了这些材料的广泛应用[3,4]。鉴于此,开发低成本、高性能的非贵金属OER电催化剂成为了当前研究的热点与难点[5,6]。

在构建高效OER电催化材料的过程中,几个关键因素不容忽视:大的比表面积有助于增加催化剂与反应物的接触面积,促进反应物分子的吸附与活化;高孔隙率能有效缩短电子和离子在催化剂内部的传输路径,加速反应动力学;优化的活性位点是提升催化剂本征活性的关键所在;而高电荷转移能力则是确保电子在催化剂与反应物之间高效传递的保障[7-9]。在众多新兴材料中,金属有机框架(MOFs)凭借其独特的结构特性如可调节的孔隙率、巨大的比表面积以及可定制的结构组分,展现出作为高效OER电催化剂的巨大潜力[10-12]。MOFs的高孔隙率和比表面积不仅为反应物提供了丰富的吸附位点,还显著缩短了电子从催化剂表面到反应活性位点的传输距离,从而加速了OER进程。此外,MOFs的界面电子耦合效应也被广泛认为是提升OER反应效率的关键因素之一[7]。

为了进一步提升MOFs在OER中的催化性能,研究者们采取了多种策略,一般可通过构建阵列纳米结构或将MOFs制备成二维导电纳米片[13],构建具有不饱和金属配位点的MOFs[14],引入不同的功能化配体,并通过改变金属/金属簇的数量来构建多金属组分的MOFs[15-17],以及通过复合纳米颗粒或无机活性材料来调节电子结构,并通过调节界面耦合来实现改性/重构[18,19]等来提高MOFs材料的OER动力学。特别的,MOFs阵列纳米结构因其独特的结构优势,在电催化领域展现出了广阔的应用前景[20-25]。通过原位生长或胶体自组装等方法,可以精确控制MOFs纳米结构的形貌与排列,从而实现对催化性能的精细调控[26-29]。其中,渗流诱导的胶体自组装方法(IFAST)以其低成本、高效率、大面积制备能力以及对不同表界面条件的适应性,成为了一种极具潜力的MOFs纳米结构构筑策略。然而,目前关于利用IFAST法制备MOFs阵列纳米结构并应用于OER电催化的研究尚显不足,特别是在如何确保电化学反应条件下组装结构的稳定性方面仍面临挑战。

鉴于上述背景,本文旨在通过创新性地利用IFAST法在碳布基底上构建以ZIF-67及ZIF-67(xNi)纳米颗粒为结构单元的胶体自组装超结构,并以此为前驱体原位生长氮掺杂碳纳米管封装Co纳米颗粒(Co@NCNTs)或CoNi(x)复合双金属纳米颗粒(CoNix@NCNTs)的三维自支撑电极。该策略不仅结合了MOFs与双金属催化剂的优势,还通过纳米结构的优化与界面耦合的调控,实现了对OER催化性能的显著提升。本文的研究不仅为MOFs基电催化剂的设计提供了新的思路,也为推动清洁能源技术的发展贡献了新的力量。

1　实验部分

1.1　实验试剂与原料

硝酸钴（$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$））分析纯，硝酸镍（$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$）分析纯，采购自国药集团化学有限公司。二甲基咪唑（$C_4H_6N_2$，2-Melm）分析纯，采购自阿尔法中国。双氰胺（$C_2H_4N_4$，DCDA）分析纯，采购自阿法埃莎（中国）化学有限公司。十六烷基三甲基溴化铵（$C_{19}H_{42}BrN$，CTAB）分析纯，采购自国药集团化学有限公司。二氧化铱（IrO_2）纯度99.9%，采购自阿尔法中国。氢氧化钾（KOH）纯度99.99%，采购自上海阿拉丁（Aladdin）生化科技有限公司。碳布（CC）采购自英诺化学科技有限公司。高纯氮气（N_2）采购自北京北氧联合气体有限公司。无水乙醇（C_2H_5OH）分析纯，采购自国药集团化学有限公司。

1.2　样品制备

1.2.1　ZIF-67及ZIF-67（xNi）的制备

ZIF-67的制备。取2-Melm（55.30 mmol）和CTAB（0.03 mmol）置于100 mL烧瓶中并加入40 mL去离子水室温溶解，搅拌1 h。再取40 mL 25 mmol/L的$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$溶液加入上述混合溶液，室温反应24 h。反应结束后，将反应液转移至数个50 mL离心管，以8 000 rpm/s离心分离去除上清液后，沉淀物以无水乙醇冲洗三次，最后60 ℃真空干燥2 h，得到ZIF-67纳米颗粒。

ZIF-67（xNi）的制备。在体系中添加40 mL 25 mmol/L的$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$和$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$的混合水溶液制得，其余参数步骤与上述实验一致。

1.2.2　氮掺杂碳纳米管封装Co和CoNi（x）纳米颗粒整体式电极的制备

氮掺杂碳纳米管封装Co纳米颗粒整体式电极（Co@NCNTs/CC）的制备流程如图1所示。

1）IFAST胶体自组装法制备三维超结构前驱体。称取0.05 g ZIF-67纳米颗粒的固体样品分散于1 mL无水乙醇当中超声分散30 min，制成墨水。将墨水加入汽枪笔的液槽中，推动气枪的开关可喷出粒子溶液，通过调整开关和推动的距离即可调整墨水喷出的量。选择酸处理过的碳布作为基底，在喷涂之前先称量空碳布的质量，将ZIF-67均匀喷涂至碳布的表面，控制其负载量为2 mg/cm^2。即可得到ZIF-67/CC。

2）高温热解-金属催化原位生长氮掺杂碳纳米管封装Co纳米颗粒整体式电极。采用程序升温法，在氮气环境下对ZIF-67/CC与置于上游的0.4 g DCDA粉末进行热处理。首先，以2 ℃/min的速率将温度升至450 ℃，保持2 h，随后继续升温至750 ℃，同样保持2 h。待自然冷却后，通过去离子水和乙醇多次洗涤去除杂质，并在真空条件下干燥，最终制备出Co@NCNTs/CC电极材料。

3）氮掺杂碳纳米管封装CoNi（x）复合纳米颗粒整体式电极（CoNix@NCNTs/CC）也依此法制备。

1.2.3　对比样IrO_2/CC电极的制备

称取0.002 g IrO_2粉末与适量黏结剂，溶于1 mL

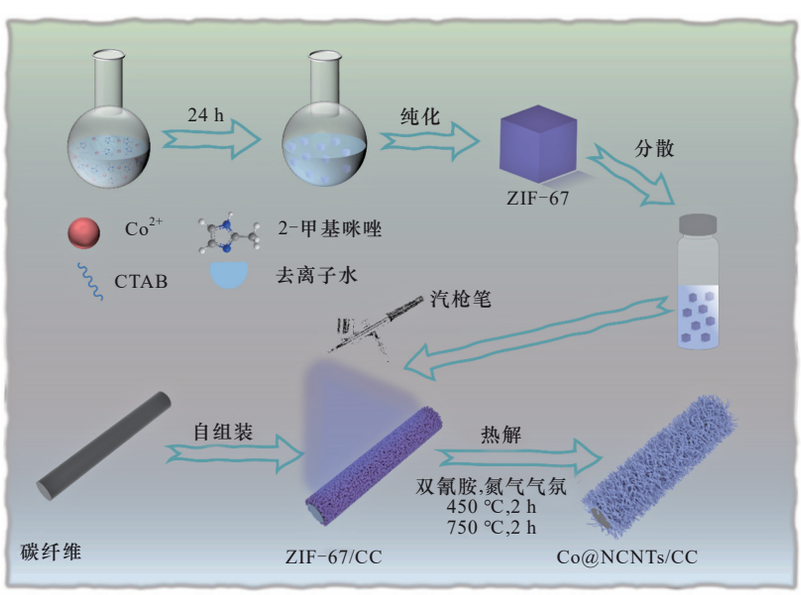


图1　Co@NCNTs/CC电极的合成示意图

Fig. 1　Schematic illustration of Co@NCNTs/CC fabrication

去离子水中形成分散液，均匀滴涂于1 cm^2碳布上并采用真空烘箱烘干，IrO_2负载量为2 $mg\cdot cm^{-2}$。

1.3 样品的表征

采用PANalytical Empyrean型X射线衍射仪（XRD），在Cu Kα辐射源（λ=1.540 5 Å）下，于5°～80°布拉格角范围内，对样品的物相组成及结构进行精确表征。

利用Hitachi S-4800型场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）观测样品的微观形貌。

进一步采用FEI Tecnai F20型场发射透射电子显微镜（FE-TEM）及高角度环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）技术，对样品的微观样貌、精细结构及元素分布进行深入研究。STEM图像及能量色散X射线光谱（EDX）图像均通过TEM获取。测试前需对样品进行前处理，取面积约0.25 cm^2的样品置于10 mL离心管中，加入1 mL无水乙醇，超声处理30 min，取上清液滴涂于测试铜网进行测试。

1.4 氮掺杂碳纳米管封装Co和CoNi(x)整体式电极电催化析氧性能（OER）测试

1.4.1 线性扫描伏安（LSV）测试

采用上海辰华公司生产的CHI-660D电化学工作站，构建了三电极体系以评估所制备电极的OER活性。具体而言，将CoNi0.5@NCNT/CC作为工作电极（WE），铂片作为对电极（CE），Hg/HgO电极作为参比电极（RE），在1.0 mol/L KOH的碱性环境中进行LSV测试。测试过程中，以5 mV/s的扫描速率，在相对于可逆氢电极（RHE）+1.0～+1.7 V范围内进行线性扫描。电极电势相对于标准氢电极的转换依据公式E_{RHE}=0.098 V+pH×0.059 V进行校正。

1.4.2 电化学比表面积（ECSA）测试

为量化电极的电化学活性表面积，本研究采用循环伏安扫描（CV）方法。测试在1.0 mol/L KOH电解质中进行，选择电极的非法拉第区域（0.1～0.2 V，vs. RHE）作为扫描范围，并以10～60 mV/s的不同扫描速率进行CV扫描。随后，通过对同一样品在不同扫描速率下的CV曲线进行作图与拟合，计算得出ECSA值。ECSA值的大小直接反映了电极表面活性位点数量的多少。

1.4.3 电极阻抗谱（EIS）测试

在1.0 mol/L KOH电解质中，对CoNi0.5@NCNTs/CC电极及其对比样品进行电化学交流阻抗谱（EIS）测试，以分析电极界面的电荷传输特性。测试在相对于RHE 250 mV的偏压下进行，频率范围覆盖100 mHz～100 kHz，且保持固定振幅为10 mV。

1.4.4 电极稳定性测试

为全面评估电极材料的稳定性，本研究采用了加速耐久性试验（ADT）和计时电位曲线测试两种方法。ADT测试在0.1～0.3 V（vs. RHE）的线性扫描范围内，以0.1 V/s的扫描速率对CoNi0.5@NCNTs/CC电极进行1 000次循环CV扫描后，再次进行LSV测试，重点关注电极在达到10 $mA\cdot cm^{-2}$电流密度时的过电位变化。此外，计时电位曲线测试在室温下以恒定的10 $mA\cdot cm^{-2}$电流密度进行，持续监测并记录过电位的稳定性变化，测试时长设定为24 h。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌与物相分析

2.1.1 ZIF-67及ZIF-67(xNi)的形貌和物相结构分析

在深入探讨所制备的含钴MOFs ZIF-67及其镍离子（Ni^{2+}）掺杂衍生物ZIF-67(xNi)纳米颗粒的形貌与物相特征时，本研究采用了SEM表征手段进行详尽分析，结果如图2所示。本研究中，通过创新的表面活性剂介导法成功合成了ZIF-67及ZIF-67(xNi)立方形纳米颗粒，其中CTAB作为关键的封盖剂，利用其与主要配体2-Melm之间的特异性相互作用，精细调控产物的形貌至规则的立方体结构。SEM图像清晰地揭示了ZIF-67纳米颗粒的高度均一性（平均粒径约为150 nm，图2(a)插图），其形貌规整且单分散性优异，如图2(a)所示，体现了该方法在控制纳米颗粒形貌方面的有效性。然而，随着Ni^{2+}掺杂量的逐步增加（如图2(b)、(c)所示），ZIF-67(xNi)纳米颗粒的立方体形貌出现了不同程度的坍塌与团聚现象，表明Ni^{2+}的引入显著影响了原有配位网络的稳定性，导致晶体结构中出现缺陷。具体的，记ZIF-67(0.2Ni)、ZIF-67(0.5Ni)和ZIF-67(Ni)分别为Ni^{2+}添加量占Co^{2+}总量20%、50%及100%时制备的样品，这一命名规则便于后续讨论与分析。为了进一步验证Ni^{2+}掺杂对ZIF-67纳米颗粒晶体结构的影响，本研究还进行了XRD分析。XRD结果显示，尽管Ni^{2+}的掺入对颗粒形貌造成了一定影响，但所有ZIF-67(xNi)样品均保持了良好的结晶度，如图2(e)所示，这表明Ni^{2+}成功融入了ZIF-67的框架结构中，形成了稳定的双金属MOF结构。

综合形貌与物相分析结果，考虑到Ni^{2+}掺杂量对颗粒形貌及潜在性能的影响，本研究选择ZIF-67(0.5Ni)和ZIF-67(Ni)作为理想的结构单元，旨在进一步构建基于ZIF的三维自组装超结构前驱体，以期在后续应用中展现出更加优异的性能。这一选择不仅基于其相对较好的形貌保持能力，也预示了双金属协同效应可能带来的性能提升。

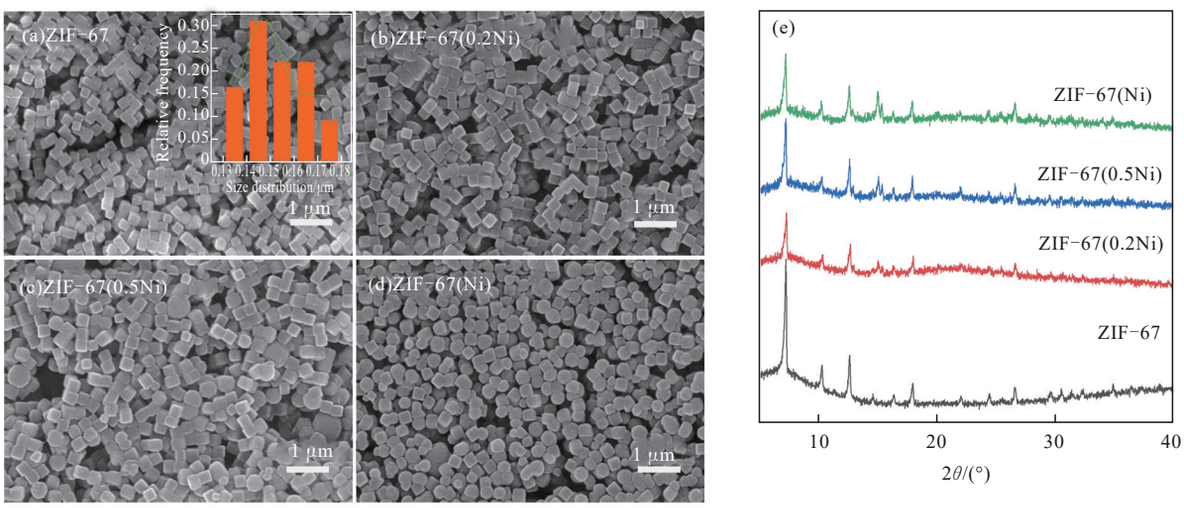


图2　ZIF-67、ZIF-67(0.2Ni)、ZIF-67(0.5Ni)和ZIF-67(Ni)的SEM图像(a—d)及XRD谱图(e)；(a)插图为ZIF-67的粒径分布图

Fig. 2　(a—d) SEM images and (e) XRD patterns of ZIF-67, ZIF-67(0.2Ni), ZIF-67(0.5Ni), and ZIF-67(Ni); Insert (a) size distribution of ZIF-67

2.1.2　Co@NCNTs/CC 和 CoNix@NCNTs/CC 整体式电极的微观形态和物相

本文创新性地探索了在碳布基底上构建ZIF-67和ZIF-67(xNi)胶体自组装超结构作为前驱体，进而原位生长氮掺杂碳纳米管封装Co和CoNi(x)纳米颗粒的三维自支撑电极的策略。针对碳布表面亲水特性(通过酸处理富集含氧基团实现)，结合其独特的纤维编织结构，本文创造性地引入了汽枪笔作为驱动力，利用IFAST技术，在碳布上精准地构建了基于胶体ZIF-67和ZIF-67(xNi)的自组装超结构。随后，以DCDA为碳源与氮源，在高温热解过程中，借助Co活性中心的催化作用，成功制备了高性能的Co@NCNTs/CC和CoNix@NCNTs/CC复合电催化析氧整体式电极。

为验证此创新策略的有效性，进行了系统的对比实验。首先，以Co@NCNTs/CC整体式电极的制备为例，分别采用传统浸渍法(即将碳布反复浸泡于ZIF-67胶体墨水中后真空烘干)与创新的汽枪笔喷涂法(采用与浸渍法相同浓度的ZIF-67胶体墨水)，制备了ZIF-67基的三维自组装超结构前驱体(ZIF-67/CC)。随后，在热解过程中加入DCDA，转化得到Co@NCNTs/CC电极。通过SEM表征(如图3所示)，与空白碳布相比(图4(a))，两种方法均能在碳纤维上成功生成Co@NCNTs。然而，显著差异在于：采用汽枪笔喷涂法制备的ZIF-67/CC前驱体，在热解后生成的Co@NCNTs(图3(a—c))不仅均匀地包裹着每一条碳纤维，且碳纤维间未出现黏连现象，生成的碳管直径均匀，约为50 nm，展现出优异的分散性与结构完整性；相反，浸渍法制备的ZIF-67/CC前驱体在热解后，虽然也在碳纤维上形成了Co@NCNTs(图3(d—f))，但同时在碳纤维间产生了大量未与碳布牢固结合的块状Co@NCNTs，这些块体材料在实际应用中易发生脱落，且生成的碳管尺寸分布不均。上述结果表明，采用汽枪笔驱动的IFAST技术制备的ZIF-67/CC三维超结构前驱体，在后续热解过程中能够更有效地实现Co@NCNTs的原位生长，验证了本实验设计的科学性与可行性。

因此，以ZIF-67和ZIF-67(xNi)为基元，采用汽枪笔喷涂的方式，制备了氮掺杂碳纳米管封装Co和CoNi(x)纳米颗粒整体式电极，其流程分为两步：首先以ZIF-67、ZIF-67(0.5Ni)和ZIF-67(Ni)为结构单元，制备三维自组装超结构前驱体ZIF-67/CC、ZIF-67(0.5Ni)/CC和ZIF-67(Ni)/CC；进而，添加0.4 g DCDA条件下，将上述前驱体在N_2气氛下通过程序升温至450 ℃煅烧2 h，再升温至750 ℃煅烧2 h，分别制备得到Co@NCNTs/CC、CoNi0.5@NCNTs/CC和CoNi@NCNTs/CC。为了

分析碳管封装结构对催化剂电催化性能的影响，同时合成了CoNC/CC和CoNi0.5NC/CC的对比样品（未添加DCDA条件下，同等条件下直接煅烧ZIF-67/CC和ZIF-67(0.5Ni)/CC前驱体得到）。

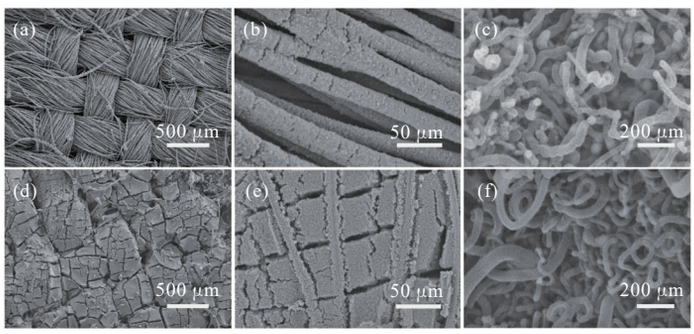


图3 (a—c)汽枪笔涂覆组装制备的ZIF-67/CC前驱体热解得到的Co@NCNTs;(d—f)浸渍组装制备的ZIF-67/CC前驱体热解得到的Co@NCNTs的不同放大倍数的SEM图像

Fig. 3 SEM images at different magnifications of (a—c) Co@NCNTs prepared by pyrolysis of ZIF-67/CC assembled by spray coating and (d—f) Co@NCNTs prepared by pyrolysis of ZIF-67/CC assembled by immersion

SEM图像清晰地展示了实验各阶段样品的微观形貌演变，如图4所示。SEM结果显示，与碳布基底（图4(a)）相比，经过汽枪笔喷涂由不同MOFs纳米颗粒制成的墨水后，碳布上的碳纤维被ZIF-67（图4(b)）、ZIF-67(0.5Ni)（图4(i)、(j)）及ZIF-67(Ni)纳米颗粒（图4(m)、(n)）构成的三维自组装超结构均匀覆盖。这些含Co或Ni的MOFs构成的超结构前驱体呈现三维无序组装的形态，高度分散的Co或Ni金属中心为后续的成核过程提供了丰富的位点，可保证热解过程中形成三维NCNTs阵列，同时，金属Co或Ni转变为Co或CoNi(x)纳米颗粒封装于NCNTs内部，这是形成氮掺杂碳纳米管封装Co和CoNi(x)纳米颗粒整体式电极的关键。SEM结果也印证了这一点，在加入DCDA热解后，ZIF-67/CC、ZIF-67(0.5Ni)/CC和ZIF-67(Ni)/CC前驱体的三维自组装超结构消失，转而形成了碳管连续包覆碳纤维的结构，即Co@NCNTs/CC（图4(g)、(h)）、CoNi0.5@NCNTs/CC（图4(k)、(l)）和CoNi0.5@NCNTs/CC（图4(o)、(p)），其尾端明亮的颗粒为内包的Co或CoNi(x)纳米颗粒。其中，Co@NCNTs/CC中碳管的管径约为55 nm，CoNi0.5@NCNTs/CC和CoNi@NCNTs/CC的管径分别约为20 nm和19 nm。而对比样CoNC/CC和CoNi0.5NC/CC的SEM表征分别如图4(c)、(d)和(e)、(f)所示。结果表明，未添加DCDA条件下，ZIF-67/CC及ZIF-67(0.5Ni)/CC热解未能形成NCNTs，且自组装超结构在热解过程中脱落仅余少量颗粒附着在碳纤维表面，其中CoNC/CC中的纳米颗粒仍保持ZIF-67纳米立方的基本样貌，且未发生团聚；而CoNi0.5NC/CC中纳米颗粒的结构已经坍塌团聚，从而也说明Ni^{2+}的掺杂造成了ZIF-67晶体结构的缺陷。

进一步对Co@NCNTs/CC、CoNi0.5@NCNTs/CC和CoNi@NCNTs/CC及对比样CoNC/CC和CoNi0.5NC/CC进行XRD表征，以确定其物相结构，如图5(a)、(b)所示。在Co@NCNTs/CC和CoNC/CC的XRD谱图中，观测到在2θ为44.5°和51.3°处出现衍射峰，分别对应于Co（PDF#89-7093）的(111)和(200)晶面，说明在煅烧过程中形成了Co颗粒，且在不添加DCDA的情况下热解，Co^{2+}也能被还原为单质Co。同时，CoNi0.5@NCNTs/CC、CoNi@NCNTs/CC和CoNi0.5NC/CC电极的XRD谱图在2θ为45°和52°附近出现衍射峰，相较于Co(111)和(200)晶面的特征衍射峰44.2°和51.2°发生了偏移，分别介于Co与Ni（#PDF88-2326）的(111)晶面和(200)晶面的特征峰之间，说明这三种电极中形成了CoNi(x)复合物纳米颗粒。对比CoNi0.5NC/CC与CoNi0.5@NCNTs/CC的谱图发现，后者在(111)晶面处的衍射峰为44.7°，比前者的44.4°更偏向于Ni(111)晶面的特征衍射峰45.5°，说明热解过程中DCDA的加入促进了Ni^{2+}的还原。且CoNi0.5NC/CC在(111)晶面处的衍射峰比CoNi0.5@NCNTs/CC的衍射峰尖，也说明后者由于CoNi(0.5)复合纳米颗粒封装于氮掺杂碳纳米管内部防止颗粒的团聚，进而减小了CoNi(0.5)复合纳米颗粒的粒径，导致了衍射信号减弱。而CoNi@NCNTs/CC在(111)晶面处的衍射峰为45°，比CoNi0.5@NCNTs/CC更靠近Ni(111)晶面的特征峰，这可能是由于CoNi复合物纳米颗粒中Ni^{2+}的增多导致。上述电极均在26.2°处出现衍射宽峰，归属

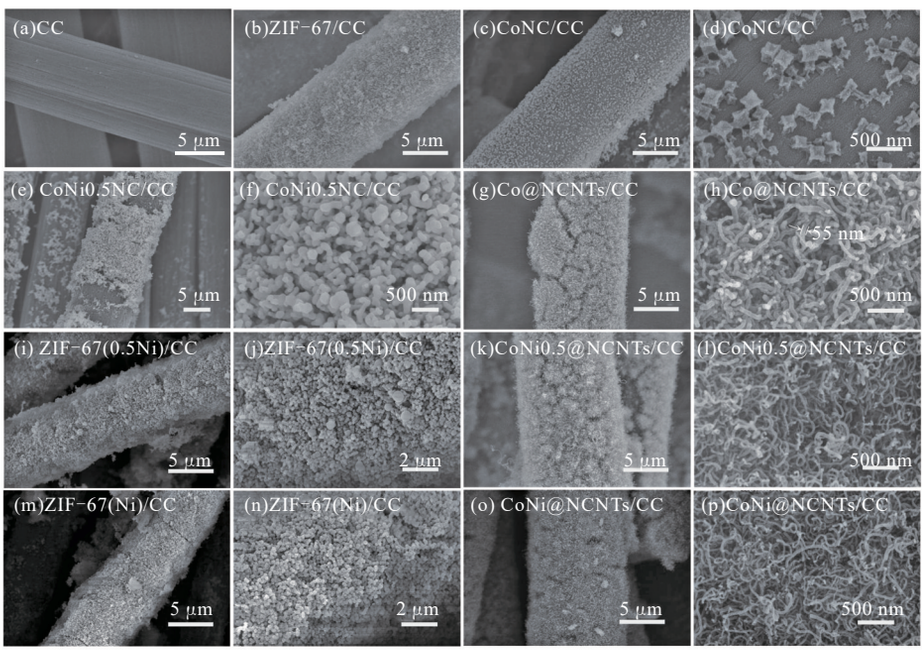


图 4　碳布(CC)和 ZIF-67/CC 及不同放大倍数的 CoNC/CC、CoNi0.5NC/CC、Co@NCNTs/CC、ZIF-67(0.5Ni)/CC、CoNi0.5@NCNTs/CC、ZIF-67(Ni)/CC 和 CoNi@NCNTs/CC 的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images at different magnifications of CC , ZIF-67/CC, CoNC/CC, CoNi0.5NC/CC, Co@NCNTs/CC, ZIF-67(0.5Ni)/CC, CoNi0.5@NCNTs/CC, ZIF-67(Ni)/CC, and CoNi@NCNTs/CC

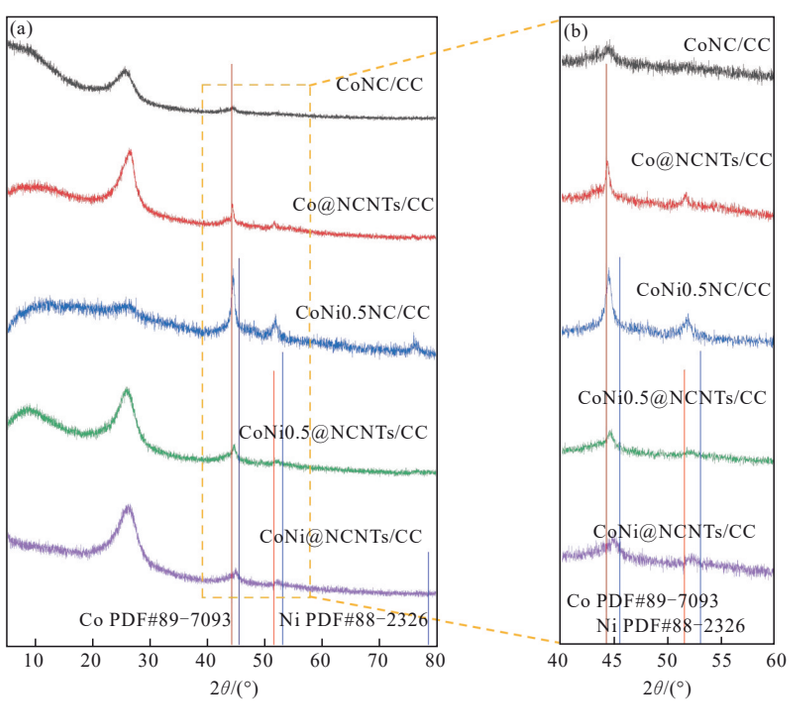


图 5　CoNC/CC、Co@NCNTs/CC、CoNi0.5NC/CC、CoNi0.5@NCNTs/CC 和 CoNi@NCNTs/CC 的 XRD 谱图及局部放大 XRD 谱图

Fig. 5　XRD patterns and locally zoomed patterns of CoNC/CC, Co@NCNTs/CC, CoNi0.5NC/CC, CoNi0.5@NCNTs/CC, and CoNi@NCNTs/CC

于石墨碳(002)晶面，对应于电极材料的碳布基底和碳纳米管结构。

采用TEM、HAADF-STEM和HRTEM等检测手段，进一步对Co@NCNTs/CC及CoNi0.5@NCNTs/CC的精细微观结构进行表征，如图6、7所示。其中，Co@NCNTs/CC 的 TEM 像显示 Co 纳米颗粒被弥散封装在碳管内部，缀于尾端或居于中部，颗粒粒径约为 15 nm，四周被约 3～5 nm 厚的 N 掺杂石

墨碳层包裹(图6(a)、(b))。HRTEM分析Co颗粒晶面间距为0.204 nm,归属于Co单质的(111)晶面,碳层晶面间距约为0.35 nm,归属于石墨的(002)晶面(图6(c)),与XRD表征结果对应。由能谱可知氮元素均匀分布在碳管中(图6(d))。而CoNi0.5@NCNTs/CC与Co@NCNTs/CC微观形态相似,呈现豆荚状结构,CoNi(0.5)纳米颗粒封装于碳管内部,颗粒尺寸约为10 nm,被氮掺杂碳层包裹,碳层的厚度约为3~5 nm,如图7(a)、(b)所示。通过HRTEM可以清晰辨认封装于碳管内部的CoNi纳米颗粒的晶格条纹(图7(c))其晶面间距为0.204 nm,归属于Co(111)晶面和Ni的(111)晶面,能谱显示Co元素和Ni元素在一个颗粒之上均匀分布(图7(d))。EDX表征表明CoNi的原子比为近似于1:0.5,形成CoNi(0.5)复合物。以上结果表明,通过系列实验设计成功制备了氮掺杂碳纳米管封装Co和CoNi(x)纳米颗粒的整体式电极材料。

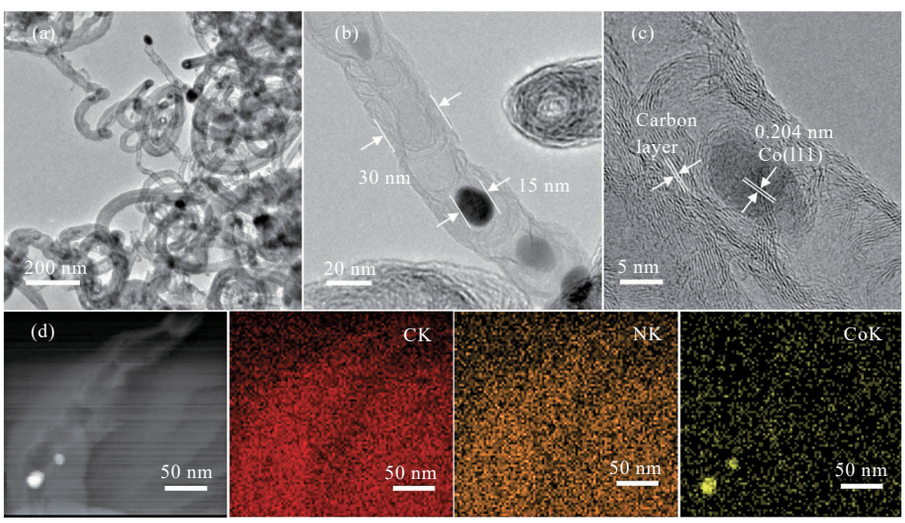


图6 Co@NCNTs/CC的TEM图像(a和b)、HRTEM图像(c)、HADDF-STEM图像及能谱(d)

Fig. 6 TEM images (a and b), HRTEM image (c), HADDF-STEM image and mappings (d) of Co@NCNTs/CC

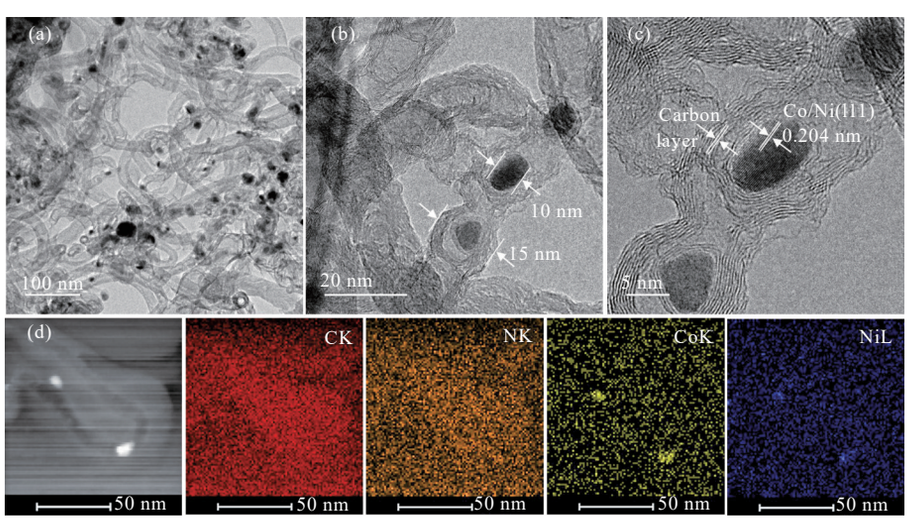


图7 CoNi0.5@NCNTs/CC的TEM图像(a和b)、HRTEM图像(c)、HADDF-STEM图像及能谱(d)

Fig. 7 TEM images (a and b), HRTEM image (c), HADDF-STEM image and mappings (d) of CoNi0.5@NCNTs/CC

2.2 Co@NCNTs/CC和CoNix@NCNTs/CC整体式电极OER性能评价

2.2.1 Co@NCNTs/CC和CoNix@NCNTs/CC整体式电极OER活性评价

在深入探讨电催化性能的过程中,本研究利用精细的电化学分析策略,在恒定的室温环境下,于1.0 mol/L KOH碱性电解质溶液中,构建了一个标准化的三电极测试体系,该体系集成了Hg/HgO作为参比电极,Pt片作为对电极,以及CoNi0.5@NCNTs/CC或Co@NCNTs/CC电极为工作电极。通过此体系,系统地评估了碱性条件下CoNi0.5@NCNTs/CC与Co@NCNTs/CC电极的

OER催化效能，并对比了其与碳布基底、CoNC/CC以及商用IrO_2/C等多种电极材料的OER活性。在电化学测试过程中对所有数据进行了95% IR补偿，以确保结果的准确性。从相关电极的LSV曲线可以看出，商用IrO_2/CC的OER活性最好，而碳布基底几乎没有OER活性，这有力证明了其作为胶体自组装基底时，对后续电极材料OER性能的中立性影响，如图8(a)所示。在本文设计的电极体系中，CoNi0.5@NCNTs/CC电极的OER催化活性最为突出，仅需要施加218 mV的过电位，即可达到10 mA·cm^{-2}电流密度。而CoNC/CC、CoNi0.5NC/CC、Co@NCNTs/CC和CoNi@NCNTs/CC电极分别需要352、344、292和285 mV才能使电流密度达到10 mA·cm^{-2}。进而利用线性极化曲线方程式：

$$\eta = b \times \lg j + a,$$

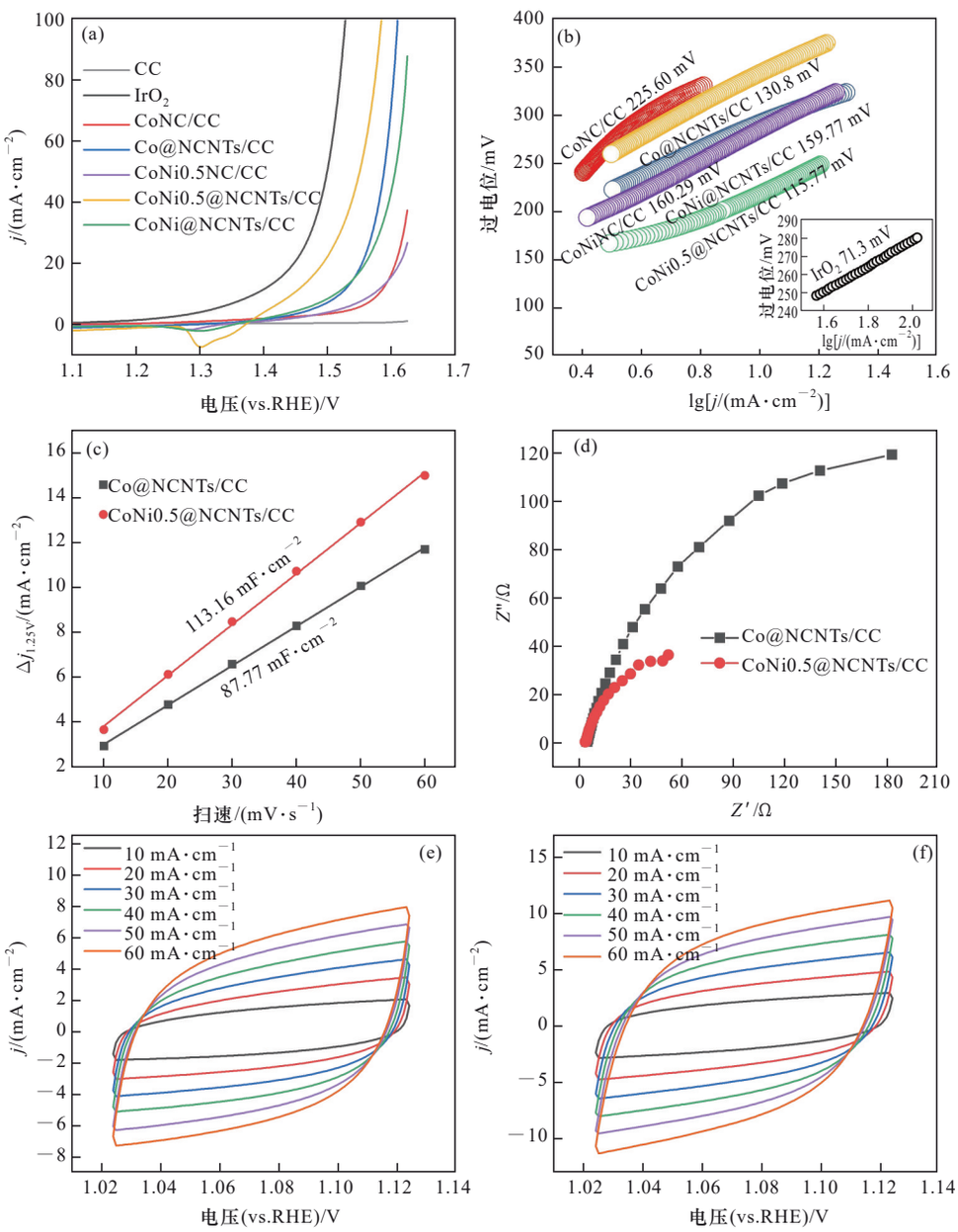


图8　1.0 mol/L KOH电解液中CoNC/CC、Co@NCNTs/CC、CoNi0.5NC/CC、CoNi0.5@NCNTs/CC、CoNi@NCNTs/CC、IrO_2/CC和碳布的极化曲线(a)和Tafel图(b)；Co@NCNTs/CC、CoNi0.5@NCNTs/CC电极的C_{dl}拟合图(c)和阻抗图(d)及Co@NCNTs/CC、CoNi0.5@NCNTs/CC在不同扫速下的CV图(e和f)

Fig. 8　Polarization curves (a) and Tafel plots (b) of CoNC/CC, Co@NCNTs/CC, CoNi0.5NC/CC, CoNi0.5@NCNTs/CC, CoNi@NCNTs/CC, IrO_2/CC, and CC in 1.0 mol/L KOH; Linear fit chart of C_{dl} (c) and Nyquist plots (d) for Co@NCNTs/CC and CoNi0.5@NCNTs/CC; CV curves at various scan rates for (e) Co@NCNTs/CC and (f) CoNi0.5@NCNTs/CC

其中η代表过电位，j代表电流密度，b是Tafel斜率，推导了各个电极相应的Tafel斜率。结果显示，CoNi0.5@NCNTs/CC的Tafel斜率为115.77 mV，小于对比样催化剂Co@NCNTs/CC（130.87 mV）和CoNi@NCNTs/CC（156.6 mV）的Tafel斜率，表明CoNi0.5@NCNTs/CC电极在电荷转移效率及OER动力学过程上的优势（图8(b)）。上述电催化结果表明，本文构建的氮掺杂碳纳米管封装Co和CoNi(x)纳米颗粒的结构提高了电催化剂的导电性，增大了传质/传核效率，从而提高了催化剂的OER活性。但是，该电极体系与商用贵金属IrO_2/C电极的电催化性能存在一定的差距。

为深入剖析Co@NCNTs/CC电极和CoNi0.5@NCNTs/CC电极间性能差异的根源，本研究借助循环伏安法（CV）与电化学阻抗谱（EIS）技术，分别探究了它们的电化学活性比表面积（ECSA）及电荷传输特性。在1.0 mol/L KOH溶液中，对上述两种催化剂以不同扫描速率在0.1～0.2 V (vs. RHE)的电压范围进行CV测试，结果如图8(e)、(f)所示。通过CV曲线进行线性拟合可得到电催化剂的电化学双电层电容（C_{dl}）。结果显示，相较于Co@NCNTs/CC（87.77 mF·cm^{-2}），CoNi0.5@NCNTs/CC电极拥有更高的电化学双电层电容值（C_{dl}=113.16 mF·cm^{-2}），这一提升直接关联于双金属相组分对电子传输的促进作用，进而增强了OER活性，如图8(c)所示。此外，EIS测试结果显示，CoNi0.5@NCNTs/CC电极的催化剂/介质界面电荷转移电阻（R_{ct}=85.95 Ω）显著低于Co@NCNTs/CC（299.9 Ω），证实了其更快的电子转移速率（图8(d)）。

综上所述，CoNi0.5@NCNTs/CC电极所展现的优异OER催化性能，主要归因于双金属CoNi(0.5)复合物纳米颗粒中Co和Ni间的协同作用，该作用不仅精细调控了活性位点的电子结构，优化了氧物种的吸附/脱附能，还降低了反应能垒。同时，双金属与氮掺杂碳纳米管之间的电子耦合效应，进一步在碳纳米管表面诱发了额外的反应活性位点，共同促进了OER过程的高效进行。尽管与商用贵金属IrO_2/CC相比仍有一定差距，但本研究为开发高效、经济的非贵金属OER催化剂提供了重要参考。

2.2.2 Co@NCNTs/CC和CoNix@NCNTs/CC整体式电极的电化学稳定性评价

在全面评估OER电催化剂的性能时，电催化活性与稳定性是两个不可或缺的考量维度。为了深入探究本文所制备的CoNi0.5@NCNTs/CC电极在OER应用中的潜力，本文不仅聚焦于其卓越的催化活性，还对其长期运行的稳定性进行了详尽的考察。具体而言，通过对CoNi0.5@NCNTs/CC电极施加1 000次连续的CV扫描后，对比其初始与最终状态的极化曲线。如图9(a)所示，即便经历了如此高次数的电化学循环，该电极的极化曲线几乎保持原状，电流密度未见显著衰减，这一结果强有力地证明了CoNi0.5@NCNTs/CC电极在OER过程中具有出色的循环稳定性。进一步的，为了模拟实际工作环境中的长时间运行条件，本研究将CoNi0.5@NCNTs/CC电极置于恒定的10 mA·cm^{-2}电流密度下进行长达24 h的连续测试。如图9(b)所示，尽管在如此长的测试周期内，电极的过电位出现了55 mV的微小增加，但这一变化相较于其初始性能而言，仍处于可接受范围内，再次印证了该电极优异的电化学稳定性。

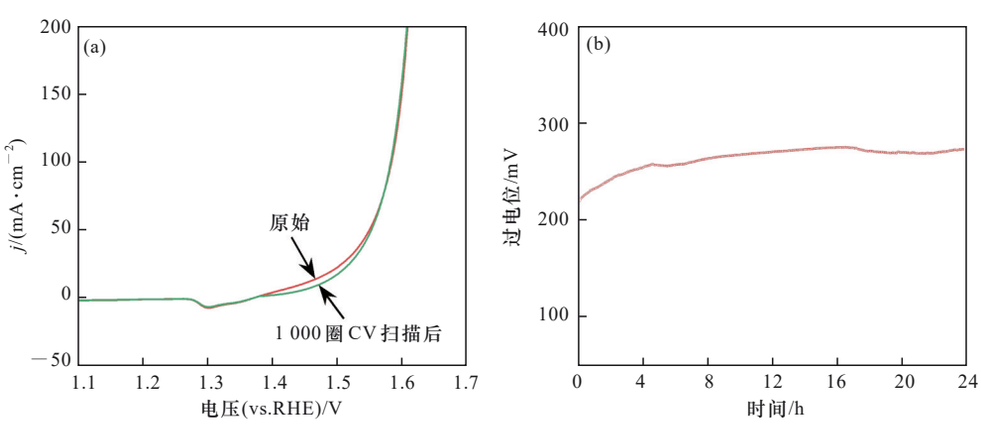


图9 CoNi0.5@NCNTs/CC电极在1.0 mol/L KOH电解液中进行1 000次CV循环前后的极化曲线(a)和10 mA·cm^{-2}时的V-t曲线(b)

Fig. 9 Polarization curves of CoNi0.5@NCNTs/CC before and after 1 000 CV cycles (a) and V-t curve of CoNi0.5@NCNTs/CC electrode at 10 mA·cm^{-2} in 1.0 mol/L KOH (b)

3　结论

本文聚焦于电化学析氧反应（OER），这一在可再生能源储存与转换技术中占据核心地位的电化学反应。鉴于当前对高效、稳定且成本效益显著的非贵金属OER电催化剂的迫切需求，本文提出了一种以自组装于碳布表面的ZIF基三维超结构为前驱体，通过巧妙的高温热解与金属催化原位生长方法，成功制备了内嵌Co或CoNi(x)纳米颗粒的氮掺杂碳纳米管三维超结构自支撑电极的创新策略，旨在提升催化剂的性能。该设计不仅保留了碳布基底的优异导电性和机械稳定性，还通过引入氮掺杂碳纳米管与双金属纳米颗粒，实现了电催化性能的显著提升。通过详尽的微观形态、物相表征及电化学测试，研究发现氮掺杂碳纳米管的封装结构极大地增强了电极的导电性，为电子传输提供了高效路径。此外，双金属活性组分的引入不仅显著提高了电荷转移效率，而且双金属间的协同作用精细调控了活性位点的电子结构，进一步优化了OER的动力学过程。其中，以氮掺杂碳纳米管封装CoNi(0.5)双金属复合纳米颗粒作为电极材料时（即CoNi0.5@NCNTs/CC），该电极在OER中展现出该体系中最出色的催化活性，达到10 mA·cm^{-2}的电流密度所需过电位仅为218 mV，且具备良好的电化学稳定性，表明其在实际应用中的巨大潜力。

参考文献：

[1] 张唯怡，张议洁，王进伟，等.电解水制氢技术及大电流析氧反应研究与展望[J].工程科学学报，2023，45(7)：1057-1070.

[2] Huang Z F，Song J，Dou S，et al.Strategies to break the scaling relation toward enhanced oxygen electrocatalysis [J].Matter，2019，1(6)：1494-1518.

[3] Liu J，Zhang H，Qiu M，et al.A review of non-precious metal single atom confined nanomaterials in different structural dimensions (1D-3D) as highly active oxygen redox reaction electrocatalysts[J].Journal of Materials Chemistry A，2020，8(5)：2222-2245.

[4] Zhao Z，Li M，Zhang L，et al.Design principles for heteroatom-doped carbon nanomaterials as highly efficient catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J].Advanced Materials，2015，27(43)：6834-6840.

[5] Lu F，Zhou M，Zhou Y，et al.First-row transition metal based catalysts for the oxygen evolution reaction under alkaline conditions：Basic principles and recent advances[J].Small，2017，13(45)：1701931.

[6] 韩宁宁，许壮，何广利.泡沫镍原位生长普鲁士蓝类似物构筑镍铁双金属氧化物催化剂的氧析出反应性能研究[J].低碳化学与化工，2024，49(5)：105-111.

[7] Xia W，Mahmood A，Zou R，et al.Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion[J].Energy & Environmental Science，2015，8(7)：1837-1866.

[8] Wei C，Sun S，Mandler D，et al.Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity[J].Chemical Society Reviews，2019，48(9)：2518-2534.

[9] Aiyappa H B，Masa J，Andronescu C，et al.MOFs for electrocatalysis：From serendipity to design strategies[J].Small Methods，2019，3(8)：1800415.

[10] Zhao X，Shimazu M S，Chen X，et al.Homo-helical rod packing as a path toward the highest density of guest-binding metal sites in metal-organic frameworks[J].Angewandte Chemie International Edition，2018，57(21)：6208-6211.

[11] 吴佳舜.NiFe基纳米笼的制备及在析氧反应性能的研究[D].武汉：武汉大学，2023.

[12] Wang Y，Zhao X，Yang H，et al.A tale of two trimers from two different worlds：A COF-inspired synthetic strategy for pore-space partitioning of MOFs[J].Angewandte Chemie International Edition，2019，58(19)：6316-6320.

[13] Wang C P，Liu H Y，Bian G，et al.Metal-layer assisted growth of ultralong quasi-2D MOF nanoarrays on arbitrary substrates for accelerated oxygen evolution[J].Small，2019，15(51)：1906086.

[14] Jiang J，Zhou X L，Lyu H G，et al.Bimetallic-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J].Advanced Functional Materials，2022，33(10)：2212160.

[15] Duan J，Sun Y，Chen S，et al.A zero-dimensional nickel，iron-metal-organic framework (MOF) for synergistic N_2 electrofixation[J].Journal of Materials Chemistry A，2020，8(36)：18810-18815.

[16] Li W，Fang W，Wu C，et al.Bimetal-MOF nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and nitrogen reduction reaction[J].Journal of Materials Chemistry A，2020，8(7)：3658-3666.

[17] Wang C，Feng Y，Sun H，et al.Self-optimized metal-organic framework electrocatalysts with structural stability and high current tolerance for water oxidation[J].ACS Catalysis，2021，11(12)：7132-7143.

[18] Wang Y，Liu B，Shen X，et al.Engineering the activity and stability of MOF-nanocomposites for efficient water oxidation[J].

Advanced Energy Materials,2021,11(16):2003759.

[19] Zhao L,Dong B,Li S,et al.Interdiffusion reaction-assisted hybridization of two-dimensional metal-organic frameworks and $Ti_3C_2T_x$ nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J].ACS Nano,2017,11(6):5800-5807.

[20] Zheng F,Zhang Z,Xiang D,et al.Fe/Ni bimetal organic framework as efficient oxygen evolution catalyst with low overpotential[J].Journal of colloid and interface science,2019,555:541-547.

[21] Senthil R D,Chuah X F,Lu S Y.In situ grown bimetallic MOF-based composite as highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting with ultrastability at high current densities[J].Advanced Energy Materials,2018,8(23):1801065.

[22] Zhou W,Huang D D,Wu Y P,et al.Stable hierarchical bimetal-organic nanostructures as high performance electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J].Angewandte Chemie International Edition,2019,58(13):4227-4231.

[23] 张星.CoFe基MOFs及其衍生的电化学催化剂用于析氧反应研究[D].保定:河北大学,2023.

[24] Dolgopolova E A,Brandt A J,Ejegbavwo O A,et al.Electronic properties of bimetallic metal-organic frameworks (MOFs):tailoring the density of electronic states through MOF modularity[J].Journal of the American Chemical Society,2017,139(14):5201-5209.

[25] Raja D S,Lin H W,Lu S Y.Synergistically well-mixed MOFs grown on nickel foam as highly efficient durable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting at high current densities[J].Nano Energy,2019,57:1-13.

[26] Cai Z,Li Z,Ravaine S,et al.From colloidal particles to photonic crystals:Advances in self-assembly and their emerging applications[J].Chemical Society Reviews,2021,50(10):5898-5951.

[27] Bai L,Mai V C,Lim Y,et al.Large-scale noniridescent structural color printing enabled by infiltration-driven nonequilibrium colloidal assembly[J].Advanced Materials,2018,30(9):1705667.

[28] Hou S,Bai L,Lu D,et al.Interfacial colloidal self-assembly for functional materials[J].Accounts of Chemical Research.2023,56(7):740-751.

[29] Li Z,Yang J,Ge X,et al.Self-assembly of colloidal MOFs derived yolk-shelled microcages as flexible air cathode for rechargeable Zn-air batteries[J].Nano Energy,2021,89:106314.

(编辑:杨 鹏)