

# Preparation of ZIF-67 Derivative Micro-Nano Flower-Like $\text{Co}_3\text{O}_4$ Catalyst and Its OER Catalytic Performance

Shunzheng Ren, Lijuan Feng, Shuo Yao\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong  
Email: \*yaoshuo@ouc.edu.cn

Received: Mar. 2<sup>nd</sup>, 2020; accepted: Mar. 16<sup>th</sup>, 2020; published: Mar. 23<sup>rd</sup>, 2020

## Abstract

Using ZIF-67 as a precursor, micro-nano flower-like ZIF-67(f) was obtained based on the morphological evolution of ZIF-67 based on ion-assisted solvothermal conditions, and micro-nano flower-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (f) was prepared in an air atmosphere by heat treatment. Electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD), Fourier infrared spectrometer (FT-IR), and gas adsorption instrument (BET) were used to characterize the morphology and structure of the material. The electrochemical performance of the material was tested using an electrochemical workstation, and the oxygen evolution reaction (OER) performance of the catalyst prepared at different temperatures was discussed. The results show that the electrocatalytic performance of the prepared flower-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (f) is greatly improved compared with commercial  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (r). The micro-nano flower-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (f) material prepared by calcination at 450°C has the most excellent electrocatalytic performance. Its overpotential at a current density of 10  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  is 390 mV, and the Tafel slope is 60  $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ .

## Keywords

Electrocatalysts, MOFs,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Oxygen Evolution Reaction, ZIF-67

# ZIF-67衍生物微纳米花状 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的制备及其OER催化性能研究

任顺政, 冯丽娟, 姚 硕\*

中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛  
Email: \*yaoshuo@ouc.edu.cn

\*通讯作者。

文章引用: 任顺政, 冯丽娟, 姚硕. ZIF-67 衍生物微纳米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂的制备及其 OER 催化性能研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(2): 111-118. DOI: 10.12677/hjct.2020.102016

## 摘要

以ZIF-67为前驱体, 基于离子辅助溶剂热条件下实现ZIF-67的形态演变得到微纳米花状ZIF-67(f), 然后采用热处理的方法, 在空气气氛下, 制备了微纳米花状 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 催化剂材料。采用电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、气体吸附仪(BET)对材料的形貌和结构进行了表征。采用电化学工作站对材料的电化学性能进行了测试, 探讨了不同温度下制备的催化剂的析氧反应(OER)性能。结果表明, 所制备的花状 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的电催化性能较商业 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 有大幅度提高。在 $450^\circ\text{C}$ 下煅烧制备的微纳米花状 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 材料具有最为优异的电催化性能, 其在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位为 $390 \text{ mV}$ , Tafel斜率为 $60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

## 关键词

电催化剂, 金属有机骨架, 四氧化三钴, 析氧反应, ZIF-67

Copyright © 2020 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

近几年来, 人类对能源的需求越来越多, 这引起了人们对石油、煤炭和天然气等化石能源枯竭问题的关注。根据美国能源信息署(EIA)的统计数据, 在过去的7年中, 大量的煤炭和天然气用于发电, 这进一步加快了能源消耗[1]。而世界能源是以化石能源为主的结构特征, 而化石能源利用容易造成对环境的污染, 所以能源短缺成为目前急需解决的问题。为了解决以上问题, 就需要探索新的绿色清洁并且能可持续发展的能源。其中, 氢能作为一种可持续发展的绿色清洁能源而受到了广泛关注[2]。电催化水分解技术通过分解水产生 $\text{H}_2$ 和 $\text{O}_2$ 成为最受欢迎的技术[3][4]。

氧化钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )由于在电催化反应中的应用前景广阔而备受关注[5][6], 但其容易发生粒子聚集等缺点影响了其在电催化方面的应用[7][8][9]。金属有机骨架(MOFs)具有高表面积、结构可调、高度有序的孔隙和均匀的金属位点等优点, 作为衍生各种纳米结构材料(如多孔碳基材料、金属氧化物)的有前途的模板而受到了广泛的关注[10][11][12][13]。很多研究已经证明, MOFs材料的某些衍生物可以应用于电催化领域, 并且性能较好。其中咪唑沸石骨架(ZIFs)是有前途的一类MOFs材料, 它同时继承了MOFs材料和沸石的优点, 具有均匀的孔径、明确的形态和出色的化学稳定性[14][15][16][17][18]。有研究证明, MOFs材料已被广泛用于前体/牺牲模板制备具有复杂组成/结构和预定功能的各种微/纳米复合材料[19][20]。ZIF-67是以钴为金属中心与2-甲基咪唑构筑的一种ZIFs材料[21][22], 由于其大的比表面积并具有形貌可控性和易制备的优点, 可用于合成微纳米花状的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的前驱体并且微纳米花状结构的氧化钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )可以有效解决 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粒子团聚等缺点, 还能提高其比表面积。

本论文, 我们基于离子辅助溶剂热的条件完成了ZIF-67的形态演变, 以花状ZIF-67(f)为金属源和自牺牲模板合成了新颖的花状 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 微纳米复合材料, 并探究了其电催化性能。研究结果显示, 经过离子辅助溶剂热以及热处理后得到的花状 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 微纳米复合材料的OER催化性能相比于商业化 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 有

了较大提高, 由于花状微纳米结构提高了其比表面积, 从而提供更多的活性位点并且其中的介孔有利于电子的传递和转移, 从而提高其电催化性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂

所有化学试剂均为分析级。六水合硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )统一购买于国药试剂(中国), 2-甲基咪唑, 商业化四氧化三钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )统一购买于阿拉丁试剂, 萘酚溶液(5%)购买于酷尔化学试剂。

### 2.2. 合成方法

#### 2.2.1. 微纳米花状 ZIF-67(r)的合成

ZIF-67(r)的制备: 称取 1.82 g  $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 2.05 g 2-甲基咪唑分别溶于 50 mL 甲醇溶液中, 形成均相溶液后, 将两种溶液在 25°C 的超声条件下在 1 分钟内缓慢混合 15 分钟。然后在室温下静置 3 h 后离心, 并用甲醇洗涤 3 次, 最后在 80°C 条件下干燥 24 h。

ZIF-67(f)的制备: 称取 0.3 g 以上方法制备的 ZIF-67(r)和 1.82 g  $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分别溶于 50 mL 甲醇溶液中, 然后将含  $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的甲醇溶液加入到含 ZIF-67(r)的甲醇溶液中并转移到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 在 120°C 下保持 1 h, 待溶液冷却到室温进行离心并用甲醇洗涤, 最后在 80°C 条件下干燥 24 h。

#### 2.2.2. 微纳米花状 $\text{Co}_3\text{O}_4$ (f)的制备

$\text{Co}_3\text{O}_4$ (r)的制备: 将 ZIF-67(r)在 420°C 下煅烧 0.5 h, 升温速率为 5°C/min, 得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (r)纳米材料。

$\text{Co}_3\text{O}_4$ (f)的制备: 将 ZIF-67(f)在 210°C 下煅烧 0.5 h, 升温速率为 5°C/min, 得到微纳米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (f)材料。

### 2.3. 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)图谱使用 Bruker D8-Advance 仪器在  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )条件下测得; 扫描电子显微镜(SEM)图像使用 MERLIN Compact 扫描电子显微镜获取; 透射电子显微镜(TEM)图像使用 JEM-1200 透射电子显微镜获得; X 射线光电子能谱(XPS)由赛默飞 250xl 扫描 X 射线显微探针仪器在  $\text{Al-K}\alpha$  ( $\lambda = 1486.7 \text{ eV}$ )条件下测得。比表面积(BET)选用美国康塔仪器公司的 Autosorb-iQ-MP 型全自动气体吸附分析仪对材料的热稳定性进行表征; 傅里叶红外光谱(FT-IR)采用日本日立高新技术公司的 U-4100 型紫外可见近红外光谱分析仪对催化剂表面光吸收能力进行表征, 测试条件为: 检测波长为 200~700 nm, 光源为氙灯(UV)和 WI (Vis)。

### 2.4. OER 性能测试

催化剂的测试工作在型号为 CHI 660E 的电化学工作站上完成, 电解池为标准的三电极电解池, FTO 玻璃电极为工作电极, Pt 丝为对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极(饱和  $\text{KCl}$  溶液)作为参比电极。电解液为 1 M 的  $\text{KOH}$  溶液, 其 pH 为 13.97。测试前, 将 5 mg 的电催化剂加入到 150  $\mu\text{L}$  乙醇和 15  $\mu\text{L}$  萘酚(5%)的混合液中, 超声处理 60 min 后取 5  $\mu\text{L}$  的溶液转移到 FTO 玻璃电极上, 室温下进行干燥。

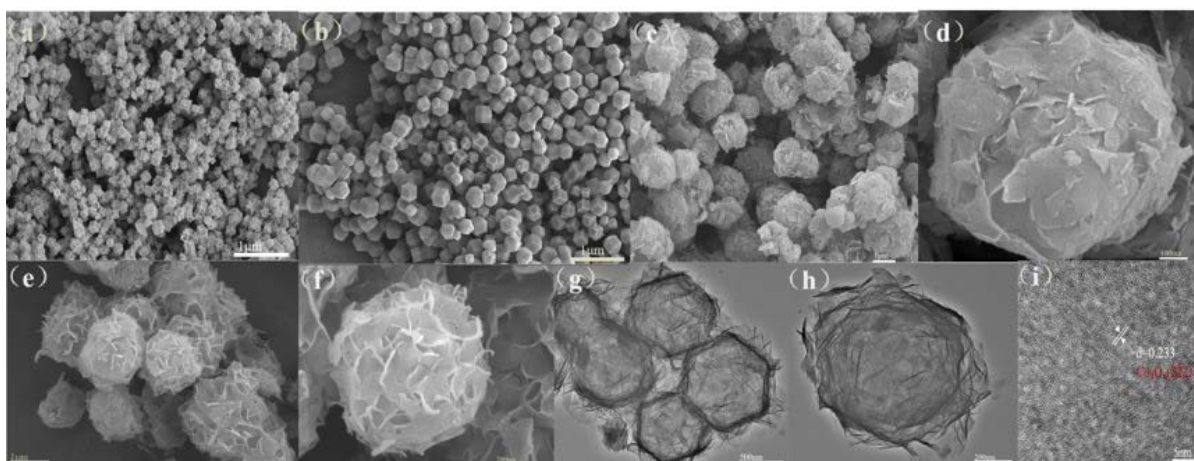
通过线性伏安扫描法(LSV)研究电催化剂的 OER 性能。扫描速度为 5 mV/s, 电位扫描范围是 0~1 V。电化学阻抗(EIS)在交流电压为  $10^{-1}$ ~ $10^5$  Hz 的频率范围内研究电催化剂的电化学动力学。通过对比循环扫描 CV 曲线 500 圈前后的 LSV 曲线来研究电催化剂的稳定性。以上测试均是在 1.0 M 的  $\text{KOH}$  电解液中

进行的, 测试前通 30 min 的氧气对溶解气体进行置换。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 催化剂的表征分析

微纳米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  复合材料的合成包括三个步骤: 1) 通过超声和老化处理 ZIF-67(r) 的晶体成核和生长; 2) 离子辅助溶剂热处理对 ZIF-67(r) 的形貌演化; 3) 在空气中煅烧 ZIF-67(f) 以获得被网状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  覆盖的微纳米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  材料。如图所示, SEM 图像显示 ZIF-67(r) (约  $1.5 \mu\text{m}$ ) 为菱形十二面体结构并且具有明显的刻面和直边。如图 1(c) 和图 1(d) 所示, 在  $\text{Co}^{2+}$  存在下的溶剂热反应导致 ZIF-67(r) 发生了独特的形态演变, 变成了由纳米片 (约  $8 \mu\text{m}$ ) 组成的花状微纳米复合 ZIF-67(f) 材料。通过对 ZIF-67(r) 和 ZIF-67(f) 进行热煅烧, 得到命名为  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。热分解后, ZIF-67(r) 和 ZIF-67(f) 的形态得以保持, 仍为棱形十二面体结构 (图 1(a)、图 1(c) 和图 1(d))。  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  分别显示出蜂窝状和花状微纳米复合结构。对于  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ , 可以观察到六角形骨架 (图 1(b))。对于  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ , 网状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片保持 ZIF-67 的菱形十二面体轮廓 (图 1(g) 和图 1(h)) 并且粒径尺寸比较均匀 (图 1(e) 和图 1(f))。如图 1(i) 所示, 晶格条纹间距为  $0.233 \text{ nm}$ , 对应于  $\text{Co}_3\text{O}_4(2\ 2\ 2)$  平面。



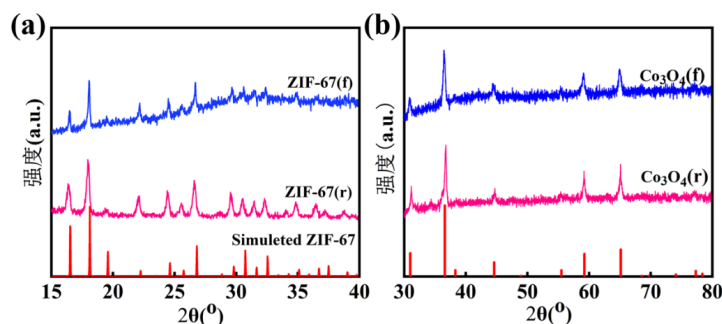
**Figure 1.** (a), (b), (c) and (d), (e) and (f) are ZIF-67(r),  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ , ZIF-67(f) and  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  SEM image; (g) and (h) are TEM images of  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ ; (i) are HRTEM images of  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$

**图 1.** (a)、(b)、(c) 和 (d)、(e) 和 (f) 分别为 ZIF-67(r)、 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 、ZIF-67(f)、 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的 SEM 图像; (g) 和 (h) 为  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的 TEM 图像; (i) 为  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的 HRTEM 图像

采用 XRD 对样品的纯度进行表征。如图 2(a) 所示, 所制备的 ZIF-67 的 XRD 衍射峰与 ZIF-67 的模拟峰相吻合。并且在  $2\theta = 10^\circ$  的两个峰证实 ZIF-67(r) 具有方钠石拓扑结构。ZIF-67 在  $2\theta = 7.3^\circ$  处的尖峰以及在  $2\theta = 12.8^\circ$  的强特征峰消失, 并在  $2\theta = 10.1^\circ$ 、 $20.3^\circ$  和  $33.8^\circ$  处同时出现三个衍射峰, 主要由于纳米片结构的形成, 表明 ZIF-67(f) 的形成并且其衍射峰强度较弱, 结晶度较低。如图 2(b) 热解后得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 XRD 谱图与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的标准 PDF 卡片相吻合 [23] [24] [25], 证明热解后  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形成并且  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的衍射峰强度较弱, 结晶度较低, 但  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$  的结晶度较好。

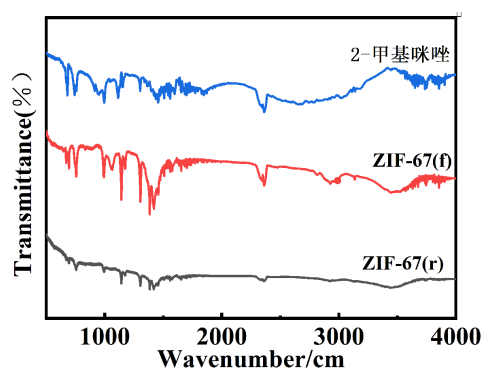
采用 FT-IR 谱图来检测样品所含的官能团。如图 3 所示, ZIF-67(r) 和 ZIF-67(f) 的  $3400 \text{ cm}^{-1} \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$  和  $1843 \text{ cm}^{-1}$  吸收带消失, 表明 2-甲基咪唑在 ZIF-67 形成过程中被完全去质子化。2-甲基咪唑在  $1579 \text{ cm}^{-1}$  处的 C=N 拉伸振动和  $752 \text{ cm}^{-1}$  处的面外弯曲模式变弱并显示为双峰, 进一步证实了 ZIF-67 的形成。并且在  $521 \text{ cm}^{-1}$  处的谱带由 Co-N 的伸缩振动引起的, 从而表明 ZIF-67(r) 和 ZIF-67(f) 是配位聚合物。





**Figure 2.** (a) XRD spectra of ZIF-67(r) and ZIF-67(f); (b) XRD spectra of  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$

**图 2.** (a) ZIF-67(r)和 ZIF-67(f)的 XRD 谱图; (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 和  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的 XRD 谱图



**Figure 3.** FT-IR spectra of ZIF-67(r), ZIF-67(f) and 2-methylimidazole

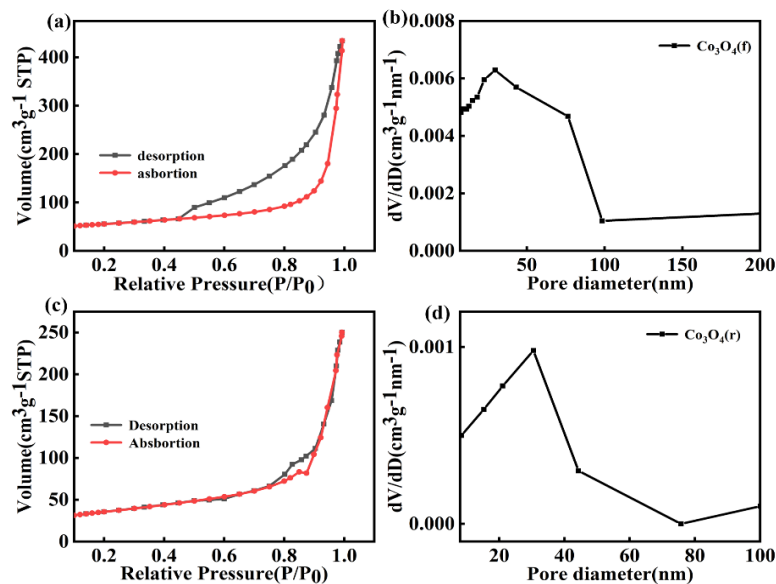
**图 3.** ZIF-67(r)、ZIF-67(f)和 2-甲基咪唑的 FT-IR 谱图

图 4 为  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 和  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的  $\text{N}_2$  吸附 - 脱附曲线和孔径分布图。由图可知, 根据 Brunauer-Deming-Teller 分类, 所有样品均显示 IV 型等温线, 由滞后环的形状可知其孔径主要为介孔。并且经过分析可以发现,  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 的 SBET、 $V_{\text{total}}$  和  $D_{\text{pore}}$  分别为  $93 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $21 \text{ nm}$ , 而  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的 SBET、 $V_{\text{total}}$  和  $D_{\text{pore}}$  分别为  $206.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $23 \text{ nm}$ , 由可以证明花状微纳米结构  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的比表面积增大了, 能够提供更多的活性位点以及其中的介孔成为电子的通道, 有助于电子的传递和转移, 从而提高其电催化活性。

### 3.2. OER 性能结果分析

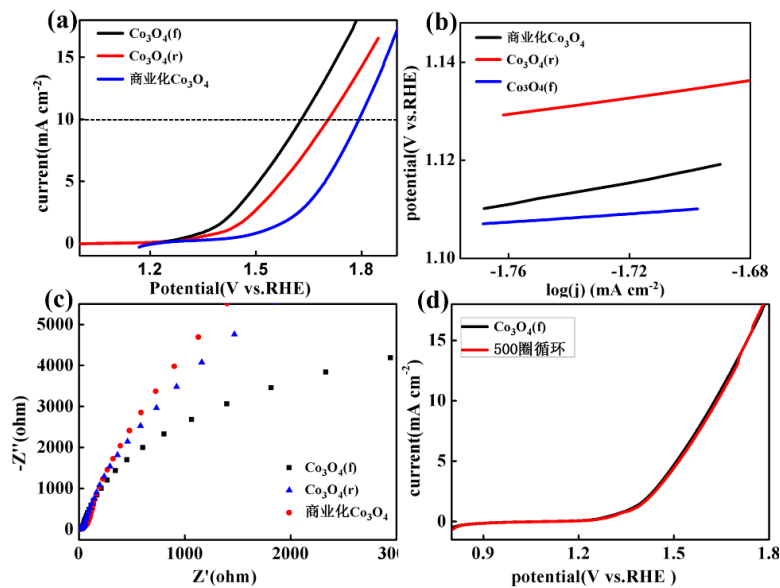
在  $1 \text{ M KOH}$  电解质溶液中, 使用玻璃电极测试催化剂的 LSV 曲线, 电势范围是  $1.0\sim 2.0 \text{ V}$ , 扫速为  $5 \text{ mV/s}$ 。如图 5(a)所示, 商业化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的过电位为  $470 \text{ mV}$ , 而同等测试条件下, 所制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 和  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的过电位都低于商业化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的过电位, 但  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的过电位最小( $390 \text{ mV}$ ), 了探究催化剂的 OER 动力学性能, 绘制了 Tafel 曲线。如图 5(b)所示, 在相同测试条件下, 商业化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 Tafel 斜率为  $88 \text{ mV/dec}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 的 Tafel 斜率为  $80 \text{ mV/dec}$ , 而  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的 Tafel 斜率为  $60 \text{ mV/dec}$ 。通过对比可明显看出, 在相同测试条件下,  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的 Tafel 斜率更小, 说明了  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的动力学性能优于商业化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 。上述结果表明,  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 表现出更好的电催化活性, 也可以通过电化学阻抗(EIS)测量的结果进一步证实。如图 5(c)所示,  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 的圆弧直径最小, 说明  $R_{\text{ct}}$  最低, 表明在催化 OER 的反应过程中, 电荷转移速率

最快, 在碱性溶液中对 OER 的催化活性最高。在催化 OER 过程中, 催化剂的稳定性和持久性也是非常重要的因素。如图 5(d)所示  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  在 CV 连续循环 500 圈之后的 LSV 曲线与之前的基本重合, 电流密度和过电位没有明显变化, 经过长时间的循环, 催化剂的形貌也没有变化, 说明该催化剂的稳定性良好。以上实验结果均说明, 相比较商业化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ , 微纳米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的催化效果最好。



**Figure 4.** (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption curve and (b) BJH pore size distribution of  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ ; (c)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption curve and (d) BJH pore size distribution of  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$

**图 4.**  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的 (a)  $\text{N}_2$  吸附 - 脱附曲线和 (b) BJH 孔径分布图;  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$  的 (c)  $\text{N}_2$  吸附 - 脱附曲线和 (d) BJH 孔径分布图



**Figure 5.**  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  LSV curve (a), Tafel curve (b) and EIS chart (c),  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  stability curve (d)

**图 5.**  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  的 LSV 曲线 (a)、Tafel 曲线 (b) 和 EIS 图 (c),  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$  稳定性曲线 (d)

以 ZIF-67 为前体, 基于离子辅助溶剂热的条件实得到微纳米花状 ZIF-67(f)材料, 再通过进一步热处理得到微纳米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 材料。通过 XRD 和 FT-IR 表征表明成功制备了  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 材料, SEM 和 TEM 表征表明所制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  为微纳米花状结构并且通过样品的 BET 表征结果表明, 微纳米花状的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的比表面积相对于  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 有了较大提高, 能够提供更多的活性物质并且其中的介孔有利于电子更好的传递和转移。

#### 4. 结论

以 ZIF-67 为自牺牲模板, 在  $\text{Co}^{2+}$ 存在下, 基于离子辅助溶剂热的条件实现 ZIF-67 的形貌演变得到微纳米花状 ZIF-67(f)材料, 再通过进一步热处理得到微纳米花状  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 材料。该  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{f})$ 材料相对于商业化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  以及  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 的过电位最小, 并且动力学性能较好, 以及稳定性较好, 具有更好的电催化活性。同时, 该合成方法也为制备各种形貌的材料提供了思路。微纳米花状的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的比表面积相对于  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{r})$ 有了较大提高, 能够提供更多的活性物质并且其中的介孔有利于电子更好的传递和转移。

#### 基金项目

中国山东省自然科学基金(ZR2019BB033)和中国海洋大学中央大学基础研究基金(201813031)资助。

#### 参考文献

- [1] Zhong, M., Kong, L., Li, N., *et al.* (2019) Synthesis of MOF-Derived Nanostructures and Their Applications as Anodes in Lithium and Sodium Ion Batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, **388**, 172-201. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.029>
- [2] Mazloomi, K. and Gomes, C. (2012) Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **16**, 3024-3033. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>
- [3] Wang, X., Chai, L., Ding, J., *et al.* (2019) Chemical and Morphological Transformation of MOF-Derived Bimetallic Phosphide for Efficient Oxygen Evolution. *Nano Energy*, **62**, 745-753. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.06.002>
- [4] Amiin, I.S., Liu, X., Pu, Z., *et al.* (2018) From 3D ZIF Nanocrystals to Co-N<sub>x</sub>/C Nanorod Array Electrocatalysts for ORR, OER, and Zn-Air Batteries. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1704638. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704638>
- [5] Wang, H.Y., Hung, S.F., Chen, H.Y., *et al.* (2015) In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 36-39. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10525>
- [6] Islam, M.M., Faisal, S.N., Akhter, T., *et al.* (2017) Liquid-Crystal-Mediated 3D Macrostructured Composite of Co/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  Embedded in Graphene: Free-Standing Electrode for Efficient Water Splitting. *Particle and Particle Systems Characterization*, **2017**, Article ID: 1600386. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201600386>
- [7] Chaikittisilp, W., Torad, N.L., Li, C., *et al.* (2014) Synthesis of Nanoporous Carbon-Cobalt-Oxide Hybrid Electrocatalysts by Thermal Conversion of Metal-Organic Frameworks. *Chemistry—A European Journal*, **20**, 4217-4221. <https://doi.org/10.1002/chem.201304404>
- [8] Baydoun, D., Li, H., Verani, C.N., *et al.* (2016) Efficient Water Oxidation Using CoMnP Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 4006-4009. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01543>
- [9] Chen, Y.-Z., Zhang, R., Jiao, L., *et al.* (2018) Metal-Organic Framework-Derived Porous Materials for Catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, **362**, 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.008>
- [10] Huang, W., Ning, L., Zhang, X., *et al.* (2017) Metal Organic Framework g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MIL-53(Fe) Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity for Cr(VI) Reduction under Visible Light. *Applied Surface Science*, **425**, 107-116. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.050>
- [11] Huang, W., Jing, C., Zhang, X., *et al.* (2018) Integration of Plasmonic Effect into Spindle-Shaped MIL-88A Fe, Steering Charge Flow for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Degradation of Ibuprofen. *Chemical Engineering Journal*, **349**, 603-612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.121>
- [12] Zhang, X., Li, H., Hou, F., *et al.* (2017) Synthesis of Highly Efficient  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Catalysts for CO Oxidation Derived from Mn-MIL-100. *Applied Surface Science*, **411**, 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.179>

- [13] Jiao, L., Seow, J.Y.R., Skinner, W.S., *et al.* (2019) Metal-Organic Frameworks: Structures and Functional Applications. *Materials Today*, **27**, 43-68. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>
- [14] Pimentel, B.R., Parulkar, A., Zhou, E.K., *et al.* (2015) Zeolitic Imidazolate Frameworks: Next-Generation Materials for Energy-Efficient Gas Separations. *ChemSuschem*, **7**, 3202-3240. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402647>
- [15] Xie, F., Ren, Y., Zhou, Y.-Q., *et al.* (2019) Preparation and Electrochemical Properties of ZIF-Skeleton Double-Shell Nanocage CoS/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **35**, 1635-1641.
- [16] Wu, R., Qian, X., Zhou, K., *et al.* (2014) Porous Spinel Zn<sub>(x)</sub>Co<sub>(3-x)</sub>O<sub>(4)</sub> Hollow Polyhedra Templated for High-Rate Lithium-Ion Batteries. *Acs Nano*, **8**, 6297-6303. <https://doi.org/10.1021/nn501783n>
- [17] Cai, S., Zhao, C., Xin, F., *et al.* (2015) Nitrogen-Modified Carbon Nanostructures Derived from Metal-Organic Frameworks as High Performance Anodes for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **180**, 852-857. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.036>
- [18] Hu, L. and Chen, Q. (2014) Hollow/Porous Nanostructures Derived from Nanoscale Metal-Organic Frameworks towards High Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale*, **6**, 1236-1257. <https://doi.org/10.1039/C3NR05192G>
- [19] Zou, F., Hu, X., Li, Z., *et al.* (2014) MOF-Derived Porous ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C Octahedral with Hollow Interiors for High-Rate Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **26**, 6622-6628. <https://doi.org/10.1002/adma.201402322>
- [20] Ma, T.Y., Dai, S., Jaroniec, M., *et al.* (2014) Metal-Organic Framework Derived Hybrid Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Carbon Porous Nanowire Arrays as Reversible Oxygen Evolution Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 13925-13931. <https://doi.org/10.1021/ja5082553>
- [21] Zhong, M., He, W.-W., Shuang, W., *et al.* (2018) Metal-Organic Framework Derived Core-Shell Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ NC Nanocomposites as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Inorganic Chemistry*, **57**, 4620-4628. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00365>
- [22] Hou, Y., Li, J., Wen, Z., *et al.* (2013) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Embedded in Nitrogen-Doped Porous Carbon Dodecahedrons with Enhanced Electrochemical Properties for Lithium Storage and Water Splitting. *Nano Energy*, **12**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.043>
- [23] Wu, R., Qian, X., Rui, X., *et al.* (2014) Zeolitic Imidazolate Framework 67-Derived High Symmetric Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Dodecahedra with Highly Enhanced Lithium Storage Capability. *Small*, **10**, 1932-1938. <https://doi.org/10.1002/sml.201303520>
- [24] Wu, Z., Sun, L.P., Ming, Y., *et al.* (2016) Facile Synthesis and Excellent Electrochemical Performance of Reduced Graphene Oxide-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Yolk-Shell Nanocages as a Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 13534-13542. <https://doi.org/10.1039/C6TA04943E>
- [25] Wu, L., Li, Q., Wu, C.H., *et al.* (2015) Stable Cobalt Nanoparticles and Their Monolayer Array as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 7071-7074. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04142>