

引文格式:周迪,郭彦丽,黄彦彦.晶面调控促进 Co 基金属有机框架电催化析氧性能[J].中国有色冶金,2026,55(2):128-137.

ZHOU Di, GUO Yanli, HUANG Yanyan. Crystal plane regulation promotes electrocatalytic oxygen evolution performance of Co-based metal organic frameworks[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 128-137.

晶面调控促进 Co 基金属有机框架电催化析氧性能

周 迪, 郭彦丽, 黄彦彦

(成都大学 机械工程学院, 四川 成都 610106)

[摘 要] 析氧反应(OER)是电解水产氢过程中的关键步骤,其电催化性能高度依赖于催化剂的组成与晶面结构。金属有机框架材料在电催化领域展现出巨大潜力,但因其导电性差、结构稳定性不足及活性位点利用率低等,限制了其反应催化活性。本研究基于界面调控及导电介质复合,采用机械研磨法,向钴基金属有机框架(Co-MOF)中复合了纳米碳粉(C),制备了C@Co-MOF复合催化剂,并对产物样品进行表征分析和电化学性能测试,得到以下主要结论。研究表明,纳米碳粉(C)的引入可有效提高MOF的导电性,进而使其表现出良好的催化性。同时还发现,通过对纳米碳粉(C)质量分数的调控,可在一定程度上实现对Co-MOF暴露晶面结构的调控;适量掺杂C不会破坏Co-MOF的晶体相结构,但可有效抑制(002)和(310)晶面的生长,从而促进高活性(110)和(300)晶面的暴露;5%C@Co-MOF暴露更多的(110)和(300)晶面,因而表现出最佳的OER性能,10 mA·cm⁻²电流密度下的过电位仅为270 mV。本研究提出了一种绿色简便的晶面工程策略,为高性能、低成本电催化剂的开发提供了新的思路与实践路径。

[关键词] 电解水;析氧反应(OER);钴基金属有机框架(Co-MOF);纳米碳粉;催化活性;晶面调控;结构缺陷

[中图分类号] TQ426; TF803.12 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)02-0128-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.014

0 引言

随着全球环境污染问题加剧,对清洁能源的需求日益增长,极大推动了电解水制氢技术的发展^[1,2]。该技术通过阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)两个关键电化学过程实现^[3,4]。然而,析氧反应涉及多步质子耦合电子转移导致其动力学缓慢^[5]。目前,钌基(RuO₂)和铱基(IrO₂)氧化物被认为最有效的OER催化剂,但其储量稀缺,价格高昂限制了大规模的商业应用^[6-8]。因此,亟待设

计与开发高效、稳定、低成本的新型催化剂体系来替代贵金属OER催化剂^[9,10]。

金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)因其高比表面积、可调控的孔道结构以及金属中心与有机配体的多样性,在电催化领域展现出巨大潜力^[11,12]。但传统MOF材料普遍存在导电性差、结构稳定性不足及活性位点利用率低等问题,限制了其在OER反应中的催化性能。研究表明,由于晶体结构的各向异性,不同晶面的物理化学性质和中间体吸附行为存在显著差异,暴露高活性晶面能够增加有效活性位点密度,降低反应能垒,从而显著提升催化反应速率^[13]。例如,Cheng等^[14]采用液相法合成暴露{001}和{010}晶面的中空纳米盒催化剂,在10 mA·cm⁻²电流密度下表现出289 mV的过电位和50.9 mV·dec⁻¹的Tafel斜率,有力证明了晶面调控对优化OER催化动力学的关键作用。然而,液相法合成工艺复杂,溶剂使用量大且产率较

[收稿日期] 2025-08-26 [修订日期] 2025-09-27

[录用日期] 2025-10-02 [出版日期] 2026-04-01

[第一作者] 周迪(1999—),男,四川南充人,硕士在读,研究方向为新能源材料。

[通信作者] 郭彦丽(1990—),女,博士,讲师,研究方向为新燃料及能源材料。

[基金项目] 固体推进全国重点实验室开放课题“氟化石墨烯改性硼复合燃料的制备及燃烧特性研究”

低,存在环境与成本问题。相比之下,机械研磨法作为一种绿色、简便、可扩展的改性策略,能够有效减少有机溶剂的使用,符合绿色化学原则^[15]。

本工作采用水热法合成钴基金属有机框架(Co-MOF)前驱体,并通过机械研磨将纳米碳粉(C)引入其中,构建出C@Co-MOF电催化材料。该策略在保持Co-MOF丰富活性位点的基础上,有效引入碳材料的高导电性,实现了结构与性能的协同优化。通过机械研磨诱导碳粉均匀嵌入Co-MOF晶体结构,成功调控了晶面取向,增强了高活性晶面的暴露程度,同时促进电子传输效率和反应中间体的有效吸附。系统研究表明,纳米碳粉在调控晶体生长方向、诱导局部应力场及构建导电网络方面发挥了关键作用,为MOF类材料晶面调控提供了简洁高效的新思路。

1 实验介绍

1.1 实验试剂及仪器

试剂:六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、N,N-二

甲基甲酰胺(DMF)、对苯二甲酸、二氧化钌(RuO_2)、纳米碳粉(C)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)均购自上海泰坦科技股份有限公司。本研究中所用的所有化学试剂均为分析纯,且未经进一步纯化直接使用。

仪器:辰华电化学工作站、电子天平、离心机、冷冻干燥箱、行星球磨机、X射线衍射仪、电子显微镜(SEM)

1.2 样品制备

图1为C@Co-MOF催化剂的制备过程示意图。将6 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与8 mmol对苯二甲酸溶解于75 mL DMF中,至完全溶解后,转移至100 mL聚四氟乙烯内衬反应釜中,在130℃下反应24 h。反应结束后,自然冷却至室温,所得沉淀依次用DMF、去离子水和乙醇充分清洗,置于冷冻干燥箱中干燥24 h,获得Co-MOF粉末。然后,将所得Co-MOF与C(质量分数2.5%、5%、7.5%、10%)分别按比例混合后,于YXQM行星球磨机(长沙米淇仪器设备有限公司)中以200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速研磨30 min,最终获得不同碳掺杂量的C@Co-MOF样品。

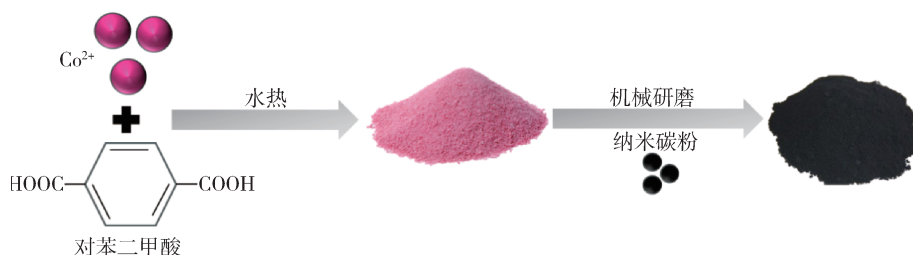


图1 C@Co-MOF催化剂的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of C @ Co-MOF catalyst

1.3 样品表征及测试

利用扫描电子显微镜(ZEISS Gemini 500)对样品的表面微观形貌进行检测以及EDS检测,通过X射线衍射(Bruker D8 Advance)分析样品的表面物相和晶体结构。通过四探针测试仪(ST-2258C)检测样品的电导率。

采用辰华660E电化学工作站对样品的电催化析氧性能进行表征。采用标准三电极体系,电解液为1 mol/L KOH溶液,工作电极为制备的样品,对电极铂片,参比电极汞/氧化汞电极在扫描速率5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下,测试催化电极的线性扫描伏安曲线(LSV); Tafel斜率依据式(1)计算^[16]。电化学交流阻抗测试(EIS)频率范围为0.1 Hz~100 kHz,恒电位设定为600 mV,振幅设定为10 mV;在不同扫描速率下(2~

12 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)测试催化电极的循环伏安曲线(CV)并由电化学活性表面积计算公式(式(2))推算出ECSA, C_{dl} 按式(3)计算^[17]。

$$\eta = a + b \log i \quad (1)$$

$$ECSA = C_{dl} / C_s \quad (2)$$

$$C_{dl} = \frac{i_{dl}}{v} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

为探究纳米碳粉对Co-MOF晶体结构及晶面取向的影响,采用X射线衍射(XRD)对系列样品进行了结构分析。考虑到金属有机框架(MOF)材料的电催化性能在很大程度上依赖于其晶体取向与特

定晶面暴露程度,因此通过XRD手段探究碳掺杂引发的晶面调控行为,对于揭示其性能提升机制具有重要意义。图2展示了纯Co-MOF与5%C@Co-MOF的XRD图谱。两者均表现出良好的结晶性,其中纯Co-MOF的衍射峰位置与标准卡片(PDF#00-034-1896)高度吻合^[18,19],包括 8.84° 、 9.74° 、 14.36° 、 17.84° 、 18.44° 、 24.68° 和 30.14° ,分别归属于(002)、(110)、(300)、(310)、(103)、(004)和(422)晶面^[20],说明所合成材料为结构完整的层状Co-MOF。5%C@Co-MOF在保持整体框架结构的同时,衍射峰强度发生一定变化,表明碳的引入未破坏MOF结构,但对晶体取向和晶面暴露产生了影响。

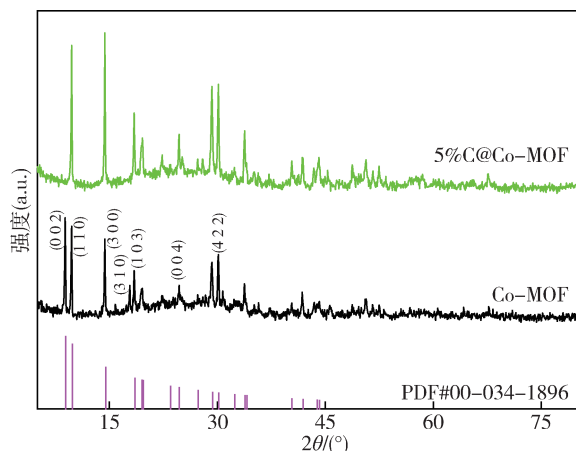


图2 Co-MOF和5%C@Co-MOF的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of Co-MOF and 5% C@Co-MOF

进一步比较不同碳掺杂量对晶面结构的影响,如图3所示XRD图谱。随着碳含量由2.5%逐步增加至10%,材料晶体的择优取向发生显著改变。掺杂量低于5%时,(002)和(310)晶面强度持续减弱,而(110)与(300)晶面相对增强,表明适量碳粉可有效促进高活性晶面暴露,可能源于机械研磨过程中碳颗粒对MOF晶体表面产生的应力扰动,抑制低能面生长的同时诱导高指数晶面优先生长。然而,当碳含量增加至7.5%及以上时,(002)与(310)晶面重新增强,而(110)与(300)衍射峰减弱,说明过量碳粉可能破坏晶体有序性,削弱择优取向调控效果,削弱晶面调控效果,甚至导致部分MOF结构降解。特别是在10%C@Co-MOF中,可观察到部分Co-MOF特征峰显著减弱甚至消失,且出现的新衍射峰与碳材料特征峰(PDF#97-003-1170)相符^[21],

进一步证实高含量碳可能包覆MOF晶体表面,影响其结构完整性。

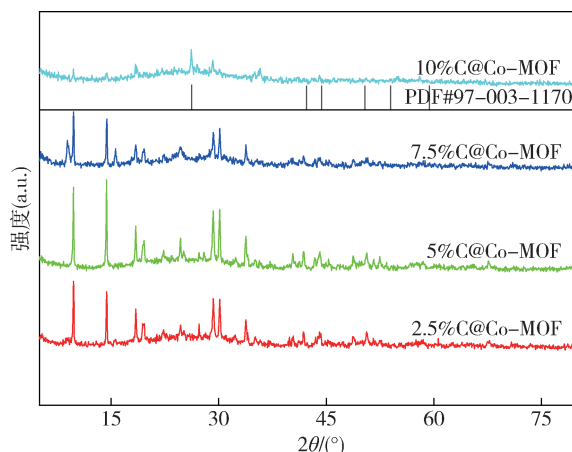


图3 不同掺杂量的C@Co-MOF的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of C@Co-MOF with different doping amounts

进一步验证碳掺杂对材料晶体结构与晶面暴露行为的影响,结合SEM表征对其微观结构进行观察。图4(a)显示,纯Co-MOF呈现规则均一的片层状结构,边缘清晰、晶面平整,显示出良好的晶体质量。而在引入5%纳米碳粉后(图4(b)),材料表面形貌发生显著变化,部分片层边缘出现破碎、粗糙等结构特征,表明机械研磨过程中碳颗粒的嵌入作用对晶体造成了一定程度扰动,可能诱导了局部缺陷或应力场的形成。进一步放大观察发现,纳米碳颗粒均匀分布于Co-MOF片层表面或包覆于其边缘(图4(c)),构建了碳-MOF之间紧密接触的复合界面,有助于提升整体导电性和结构稳定性。进一步通过EDS(图4(d)-(f))对5%C@Co-MOF进行元素分布分析,结果表明C、Co和O元素分布均匀,未出现明显团聚或分离现象,证实碳在复合材料中的均匀掺杂特性。这种均匀分布不仅有利于形成稳定的电子通道,还可能在MOF表面诱导形成边界缺陷与高能位点,从而提升其电催化活性。

除了形貌变化与元素分布外,碳掺杂还可能影响材料的表面电子状态与化学环境。因此,进一步对5%C@Co-MOF进行XPS分析^[22-24]。全谱(图5(a))显示材料主要由C、O和Co三种元素组成。图5(b)中C1s谱图可分解为三个主峰,分别位于 284.8 eV (C—C/C=C)、 286.38 eV (C—O)与 288.92 eV (C=O),表明引入的碳与MOF骨架中的

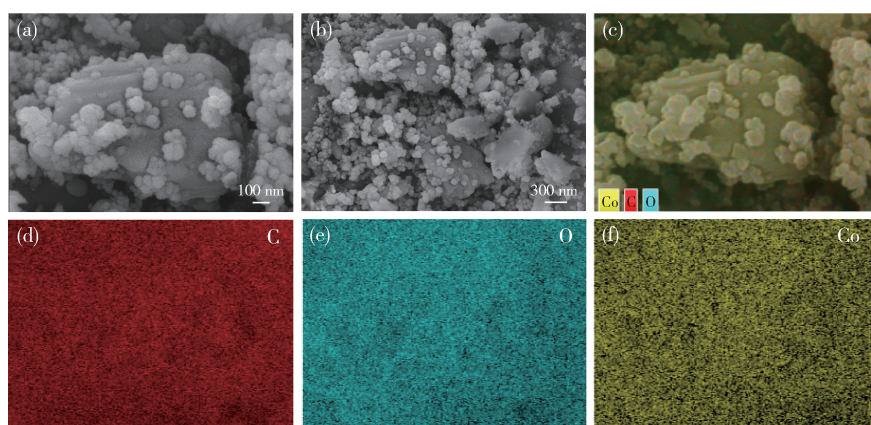


图 4 5%C@Co-MOF 的 SEM 和 Mapping 照片

Fig. 4 SEM and Mapping images of 5%C@Co-MOF

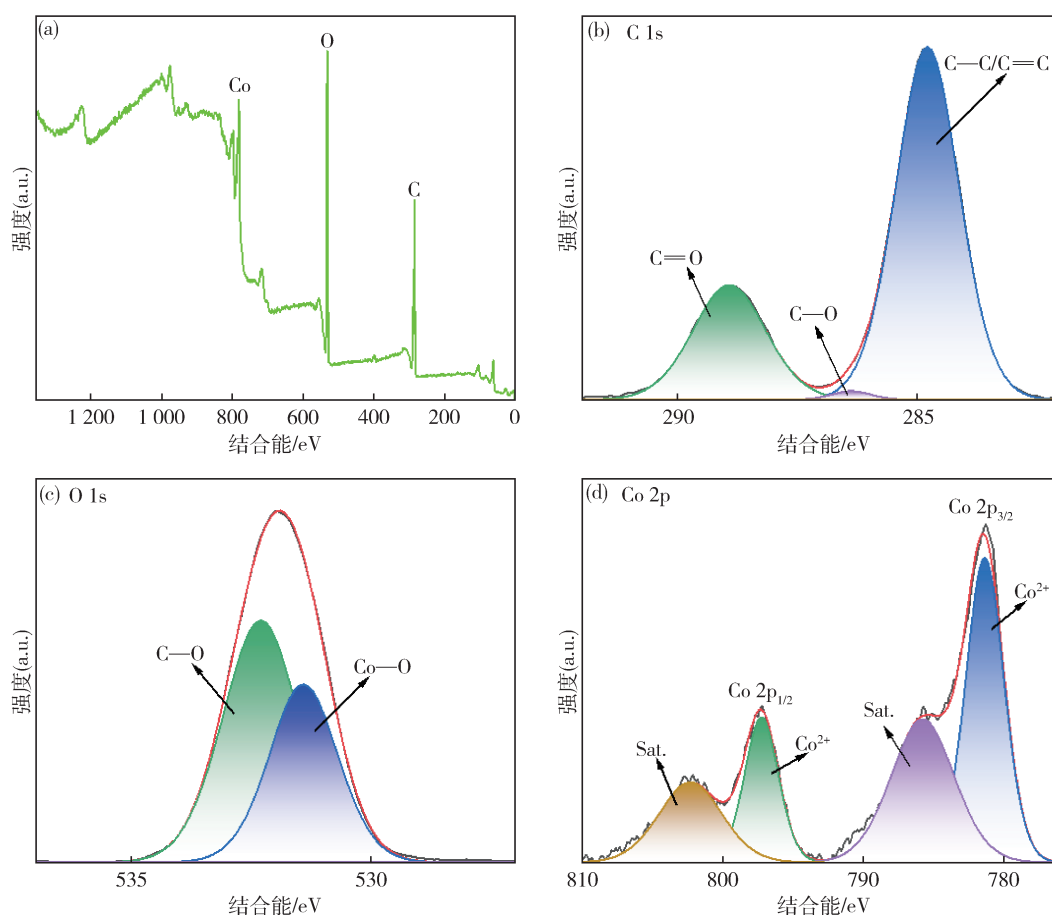


图 5 5%C@Co-MOF 的 XPS 图谱

Fig. 5 5%C@Co-MOF XPS map

氧配位基团发生相互作用,可能形成界面键合或诱导结构缺陷。这些含氧官能团的存在提升了复合材料表面的亲水性与表面能,有利于电解液浸润及反应物扩散。图 5(c)所示 O1s 谱图主要由 531.41 eV (金属—氧键)与 532.31 eV (C—O)两个组分构成,

进一步佐证了 MOF 骨架与碳材料之间的相互作用。Co 2p 谱图(图 5(d))中分别在 781.38 eV 与 797.25 eV 处观察到 Co 2p_{3/2}与 Co 2p_{1/2}的特征峰,同时伴随明显的卫星峰,表明 Co 主要以 +2 价态存在。结果表明,碳的引入不仅改变了材料表面化学环境,还可

能诱导形成氧空位或配位不饱和的结构缺陷,从而增强中间体的吸附能力与电子结构调控能力,为后续优异的OER性能提供化学基础。

综上所述,适量碳粉不仅通过物理掺杂作用改变了Co-MOF的晶体生长行为,还可能在研磨过程中引入应力场,诱导择优取向调控。理论与文献研究均表明,高指数晶面如(110)与(300)具有更高的表面能与不饱和配位原子密度,有利于促进中间体(*OH、*O、*OOH)吸附及转化,从而提升本征电催化活性^[13]。通过引入适量纳米碳粉,可有效诱导Co-MOF晶体结构发生局部重构与晶面调控,一方面增强高活性晶面暴露,另一方面也为后续的电子传输与催化反应提供更优的结构基础。

2.2 催化剂电化学性能

为了评估纳米碳粉掺杂对Co-MOF析氧性能的影响,采用标准三电极体系在1.0 M KOH溶液中对Co-MOF、5%C@Co-MOF及商业RuO₂催化剂进行了

OER性能测试。如图6(a)所示,线性扫描伏安(LSV)结果表明,5%C@Co-MOF在10 mA·cm⁻²和100 mA·cm⁻²下的过电位分别为270 mV和388 mV,显著优于Co-MOF(339和487 mV)和RuO₂(299和472 mV),展现出显著增强的电催化析氧本征活性(纯Co-MOF由于有机配体阻碍电荷传输,电导率低,电荷转移过程缓慢,导致氧化峰不明显)。Tafel曲线(图6(b))显示,5%C@Co-MOF的Tafel斜率为68.4 mV·dec⁻¹,远低于Co-MOF(134 mV·dec⁻¹)与RuO₂(145 mV·dec⁻¹),表明其具有更快速的反应动力学过程。如图6(c)所示,5%C@Co-MOF的电荷转移电阻显著低于Co-MOF和RuO₂,表明其界面电子传输最为高效。而且,XRD分析表明,适量碳的掺杂能够抑制低活性晶面(如(002)和(310))的生长,促进高活性晶面(如(110)和(300))的择优暴露,进而提升本征催化活性与表面反应能力。

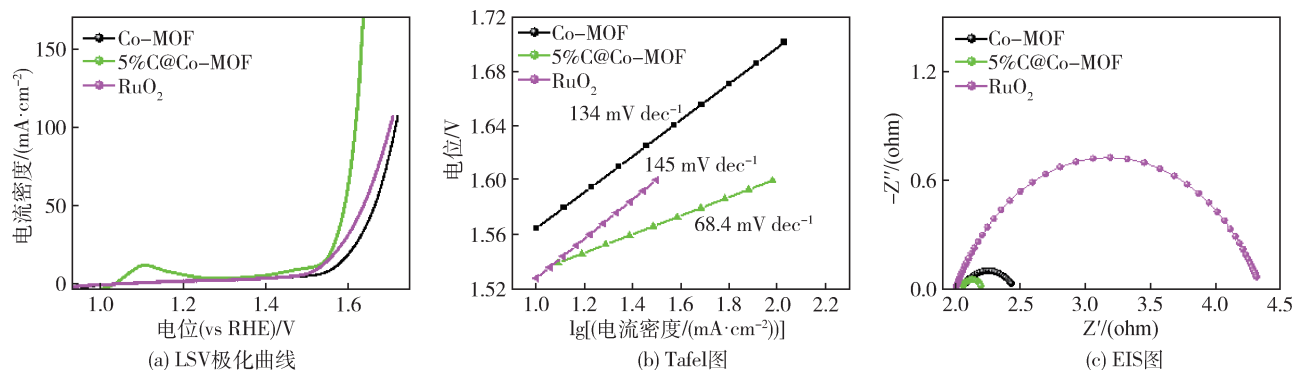


图6 (a) LSV极化曲线, (b) Tafel图, (c) EIS图

Fig. 6 (a) LSV polarization curve, (b) Tafel diagram, (c) EIS diagram

为进一步比较不同碳掺杂比例对催化性能的影响,对2.5%、5%、7.5%和10%C@Co-MOF样品分别进行了LSV测试与电化学性能评估。如图7(a)和7(c)所示,5%C@Co-MOF在所有样品中表现出最低的过电位,显示出最优的催化性能。相应的Tafel曲线(图7(b))亦显示其具有最小的斜率,反映出最快的OER动力学过程。

此外,电化学活性表面积(ECSA)通过非法拉第区电容(C_{dl})计算得出(图8(a)、(d)-(g)),其中5%C@Co-MOF的 C_{dl} 最大(0.217 mF·cm⁻²),说明其表面具有更高的电化学活性面积(ECSA)和活性位点暴露密度。归一化后的LSV曲线(图8(b))进一步证明5%C@Co-MOF具备最高的本征催化活性。

结合XRD分析结果可知,该掺杂比例下晶面调控效果最为显著,有效促进了高活性晶面的暴露,从而增强了中间体(*OH、*O、*OOH)的吸附与转化效率。此外,碳粉的掺入还可能诱导晶体结构中产生边界缺陷、位错及氧空位等结构缺陷,进一步丰富了催化位点并提升了反应路径活性。

电化学阻抗谱(EIS)是评估电催化剂电荷转移能力的重要手段,其中电荷转移电阻(R_{ct})可直接反映催化剂在反应过程中的电子传输效率。图6(c)和图8(c)结果表明,5%C@Co-MOF的 R_{ct} 最低,仅为0.14 Ω,表明其界面电荷传输效率最高。特别地,与纯Co-MOF相比,其 R_{ct} 显著下降,说明碳粉的引入有效提升了材料的导电性与界面电子转移

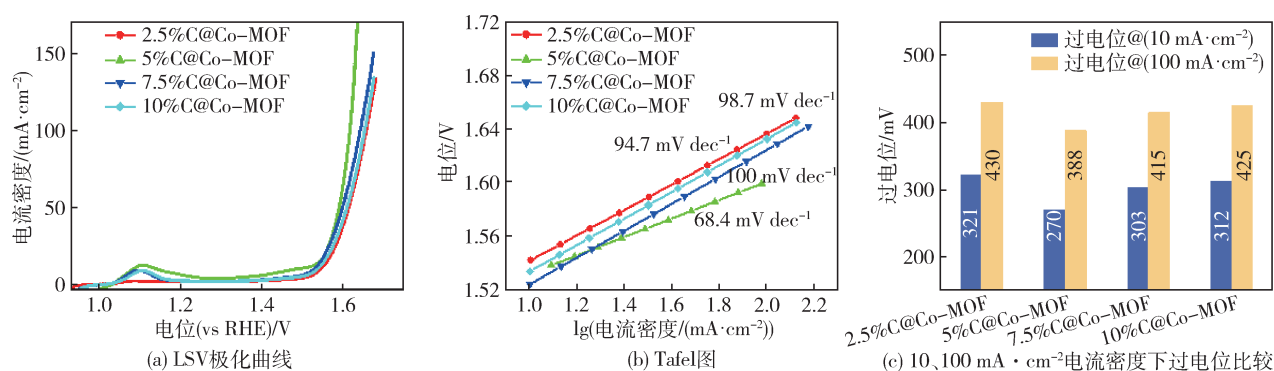


图 7 (a) LSV 极化曲线, (b) Tafel 图, (c) 10、100 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电位比较

Fig. 7 (a) LSV polarization curve, (b) Tafel diagram, (c) Comparison of overpotential at a current density of 10 and 100 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

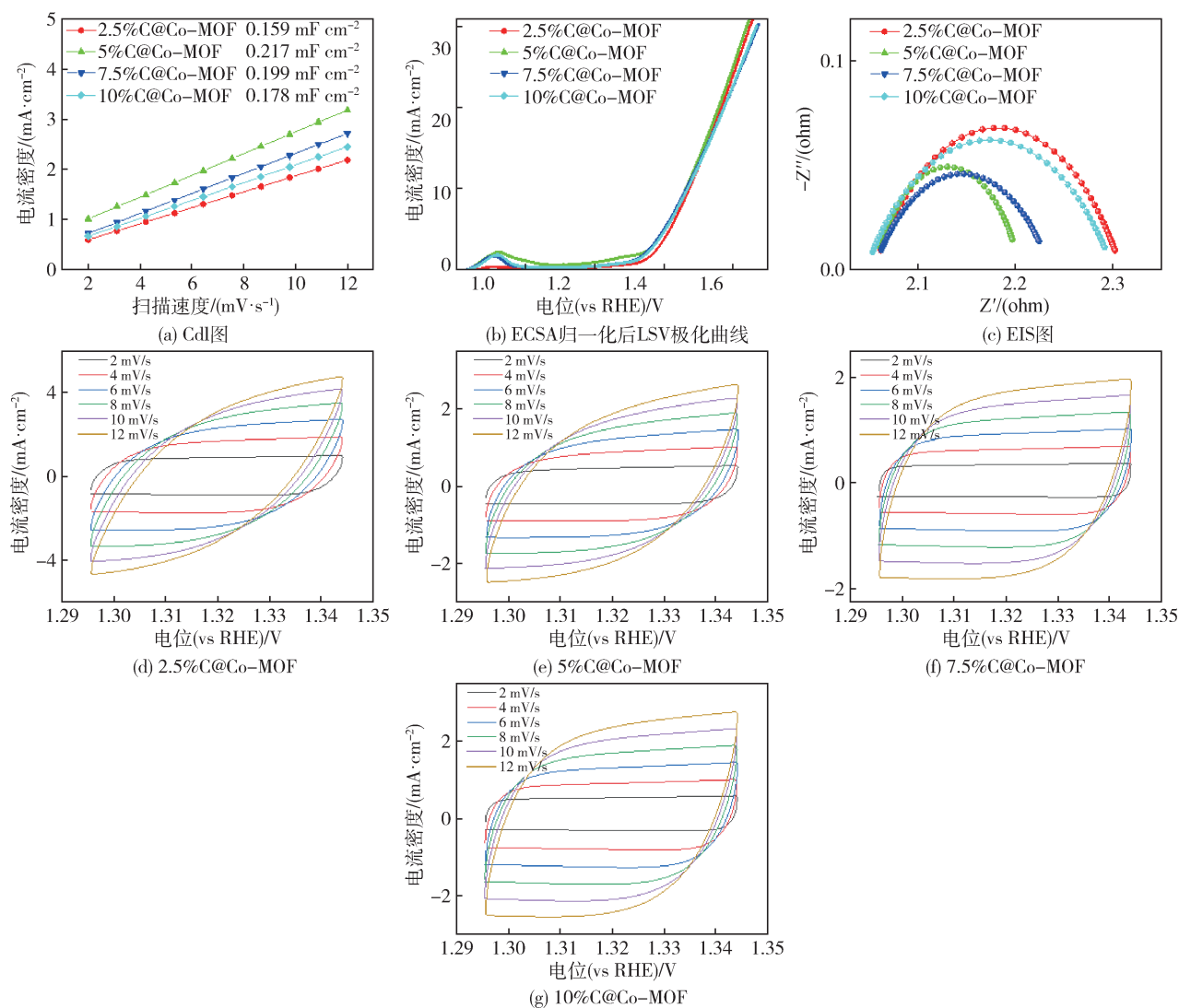


图 8 (a) C_{dl} 图; (b) ECSA 归一化后 LSV 极化曲线; (c) EIS 图; 在不同扫描速率下的 CV 曲线: (d) 2.5% @Co-MOF, (e) 5% @Co-MOF, (f) 7.5% @Co-MOF, (g) 10% @Co-MOF

Fig. 8 (a) C_{dl} diagram; (b) LSV polarization curve after ECSA normalization; (c) EIS diagram; CV curves at different scanning rates: (d) 2.5% @Co-MOF, (e) 5% @Co-MOF, (f) 7.5% @Co-MOF, (g) 10% @Co-MOF

能力。这一趋势表明,碳粉不仅在 MOF 晶体之间构建了连续的导电网络,有效缓解了 MOF 材料固有的电导性不足问题,增强了其在 OER 过程中的电荷传输效率。

为进一步验证碳掺杂对导电性能的影响,采用四探针法对各样品进行了电导率测试。结果显示,纯 Co-MOF 几乎不具电导性^[25]。而掺入 2.5%、

5%C、7.5% 和 10%C 后电导率分别为 0.54、0.69、0.8 和 0.98 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$,显著优于未掺杂样品。进一步证实了碳粉的引入能够有效优化电子传输路径,降低界面电阻^[26]。

对比文献报道的典型碱性 OER 催化剂(表 1),5%C@Co-MOF 在电位、动力学及稳定性等方面均展现出竞争力,证实其在碱性条件下的优越性能。

表 1 5%C@Co-MOF 与文献报道的非贵金属 OER 催化剂性能比较(电解液 1 M KOH)

Table 1 Performance comparison between 5%C@Co-MOF and non-precious metal OER catalyst reported in literature (electrolyte 1 M KOH)

催化剂	过电位($j=10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)/mV	Tafel 斜率/($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	稳定性/h	参考文献
$\text{Ni}_3\text{Fe-CNT}$	301	58	12	[27]
$\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$	337	47	24	[28]
CDs@Zr-BPDC	290	37	20	[29]
BMM-10(Ac)	286	111.17	10	[30]
$\text{CQDs}_{10}\text{@NiFe-MOF-A}$	289	52.7	8	[31]
5%C@Co-MOF	270	68.4	100	本工作

催化剂的循环稳定性和耐久性同样关键。如图 9(a)所示,经 10 000 圈 CV 加速测试后,5%C@Co-MOF 在 10 和 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位仅略微下降(分别为 0.53 mV 和 1.93 mV),表明其循环稳定性优良。恒电流测试中(图 9(b)),5%C@Co-MOF 在

15 h 运行期间电压波动最小,远优于纯 Co-MOF。长期稳定性测试(图 9(c))进一步验证其耐久性,100 h 后电位仅上升约 1.1%。这表明适量 C 的掺杂不仅提升了电子传输能力,同时增强了结构稳定性,有效抑制碱性条件下 MOF 骨架的坍塌。

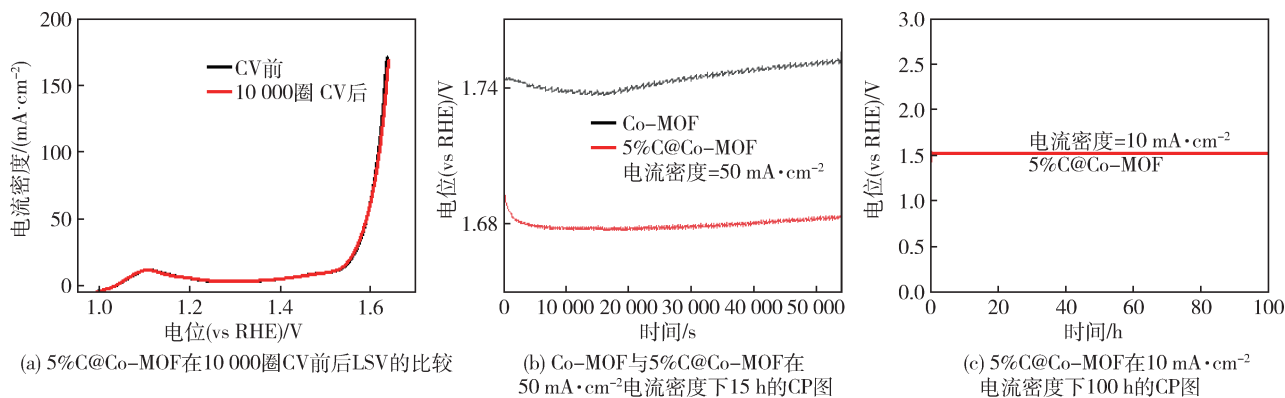


图 9 (a)5%C@Co-MOF 在 10 000 圈 CV 前后 LSV 的比较, (b)Co-MOF 与 5%C@Co-MOF 在 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 15 h 的 CP 图, (c)5%C@Co-MOF 在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 100 h 的 CP 图

Fig. 9 (a) Comparison of LSV of 5% C @ Co-MOF before and after 10 000 CV, (b) CP diagram of Co-MOF and 5% C @ Co-MOF at a current density of 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for 15 h, (c) CP diagram of 5% C @ Co-MOF at 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density for 100 h

上述结果表明,碳粉引入实现了晶面调控与导电性增强的协同作用,不仅促进了高活性晶面的暴露,提升了活性位点密度,还显著降低了电荷转移阻力,从而共同促进了 Co-MOF 的 OER 性能提升。

3 结论

针对传统 MOF 材料普遍存在导电性差、结构稳定性不足及活性位点利用率低等问题,本研究采用

机械研磨法在MOF中引入纳米碳粉(C),制备了C@Co-MOF催化剂,并对产物样品进行表征分析和电化学性能测试,得到以下主要结论。

1)XRD分析结果表明,适量的C掺杂能够选择性抑制(002)和(310)等低活性晶面的生长,同时促进(110)和(300)等高活性晶面的优先暴露,从而增加表面活性位点并提升电子传输效率。

2)SEM-EDS表征结果表明,5%C@Co-MOF中C、Co和O元素分布均匀,不仅有利于形成稳定的电子通道,还可能在MOF表面诱导形成边界缺陷与高能位点,从而提升其电催化活性。

3)XPS分析结果表明,引入的碳与MOF骨架中的氧配位基团发生相互作用,可能形成界面键合或诱导结构缺陷,为后续优异的OER性能提供化学基础。

4)C@Co-MOF中C的作用机制:①调控晶体生长行为,选择性抑制低活性晶面、促进高活性晶面暴露,有效增强催化位点密度;②构建连续的导电网络,显著降低电荷转移阻抗,提高界面电子传输效率;③引入结构缺陷,激活潜在的催化活性位点,优化关键OER中间体(如*OOH)*的吸附行为。

5)得益于结构优化,5%C@Co-MOF在1.0 M KOH电解液中仅需270 mV过电位即可驱动 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度,Tafel斜率为 $68.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,同时展现出优异的电化学稳定性。

6)本研所得催化剂表现出优异的析氧反应(OER)性能,兼具高催化活性、优异的电荷转移动力学和良好的稳定性,该结果为构建高效、低成本OER电催化剂提供了新的设计思路。

[参考文献]

- [1] 陈明月. 外磁场辅助过渡金属基纳米颗粒电解水性能研究[D]. 北京科技大学, 2025.
CHEN Mingyue. Study on electrolytic water performance of transition metal-based nanoparticles assisted by external magnetic fields [D]. University of Science and Technology Beijing, 2025.
- [2] 黄康. FeCoNi基高熵合金纳米电催化剂的制备及其电解水性能研究[D]. 北京科技大学, 2024.
HUANG Kang. Study on fabrication and electrocatalytic water splitting performance of FeCoNi-based high-entropy alloys nano electrocatalysts [D]. University of Science and Technology Beijing, 2024.
- [3] 周顺发. 层状双金属氢氧化物电解水阳极反应催化剂表面重构改性研究[D]. 中国地质大学, 2024.

- ZHOU Shunfa. Surface reconstruction modification of layered double hydroxides for the anode reaction of water splitting [D]. China University of Geosciences, 2024.
- [4] 许天翔. 过渡金属磷化物的可控制备及电解水性能研究[D]. 吉林大学, 2024.
XU Tianyi. Controllable preparation of transition metal phosphides for electrolytic water splitting [D]. Jilin University, 2024.
- [5] PANG N, LI Y, TONG X, et al. Activation of basal-plane sulfur sites on $\text{MoS}_2 @ \text{Ni}_3\text{S}_2$ nanorods by Zr plasma ion implantation for bifunctional electrocatalysts [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169448.
- [6] KIBSGAARD J, HELLSTERN T R, CHOI S, et al. Mesoporous ruthenium/ruthenium oxide thin films: active electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. ChemElectroChem, 2017, 4 (10): 2480–2485.
- [7] ELMAALOUF M, DA SILVA A, DURAN S, et al. Green synthesis of water splitting electrocatalysts: IrO_2 nanocages via Pearson's chemistry [J]. Chemical Science, 2022, 13 (40): 11807–11816.
- [8] TANG W, LI B, TENG K, et al. Advanced noble-metal-free bifunctional electrocatalysts for metal-air batteries [J]. Journal of Materiomics, 2022, 8(2): 454–474.
- [9] TAN G, SHAO Z, TANG D. Synthesis of molybdenum disulfide/covalent organic frameworks composite for efficient solar-driven hydrogen production and pollutant degradation [J]. Materials Research Bulletin, 2025, 182: 113187.
- [10] WU Z, LU X F, ZANG S, et al. Non-noble-metal-based electrocatalysts toward the oxygen evolution reaction [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(15): 1910274.
- [11] MUNAWAR T, BASHIR A, NADEEM M S, et al. Scalable synthesis of MOF-derived $\text{Nd}_2\text{O}_3 @ \text{C}$ and $\text{V}_2\text{O}_5 @ \text{C}$ nanohybrid: efficient electrocatalyst for OER in alkaline medium [J]. Fuel, 2024, 355: 129485.
- [12] ZHOU Y, LI R, ZHOU Y, et al. Surface functionalization of nickel foam with two-dimensional conjugated MOFs $\text{Fe}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$ for highly efficient oxygen evolution reaction [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 163: 112385.
- [13] WANG C, ZHANG Q, YAN B, et al. Facet Engineering of advanced electrocatalysts toward hydrogen/oxygen evolution reactions [J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 52.
- [14] CHENG J, SHEN X, CHEN H, et al. Morphology-dependent electrocatalytic performance of a two-dimensional nickel-iron MOF for oxygen evolution reaction [J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(18): 7095–7102.
- [15] JIN L, SUN Y, ZHOU X, et al. One-step synthesis of layered double hydroxides by a solvent-free method [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(39): 12955–

- 12961.
- [16] FATHYUNES L, MUILWIJK C, BRABAZON D. Benchmarking overall water splitting performance of heterostructured Fe-doped NiMo/NiCo@NF bifunctional electrocatalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 91: 965–976.
- [17] 南爵. 铁系金属基纳米催化剂的构筑及其电解水性能研究 [D]. 电子科技大学, 2024. 000137.
- NAN Jue. Construction and Electrolysis Performance of Iron Triad-based Nanostructured Catalysts for Water Splitting [D]. University of Electronic Science and Technology of China, 2024. 000137.
- [18] 郭佳伟. 纳米片阵列结构 LDH/泡沫镍复合电极材料的制备及电解水性能研究 [D]. 北京化工大学, 2023. 002000.
- GUO Jiawei. Study on Preparation and Electrolytic Performance of Nanosheet Array Structure LDH/ Ni Foam Composite Electrode Materials for Water Splitting [D] Beijing University of Chemical Technology, 2023. 002000
- [19] DEOLIKAR G L, JAIN P, SHRIVASTAVA A, et al. Synergistic effects of Ni particles within Co-BDC MOF (Ni@Co-BDC) for high-performance supercapacitors [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2025, 175: 114110.
- [20] SIVAM T, GOWTHAMAN N S K, LIM H N, et al. Tunable electrochemical behavior of dicarboxylic acids anchored Co-MOF: sensitive determination of rutin in pharmaceutical samples [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 622: 126667.
- [21] LIU J, LIANG T, WANG C, et al. Oxygen adsorption and CO desorption behavior of B- and N-doped vacancy defected nuclear graphite by DFT study [J]. *RSC Advances*, 2017, 7 (6): 3257–3264.
- [22] BIESINGER M C. Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 597: 153681.
- [23] HE Z, YANG H, SU J, et al. Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of CuCo_2O_4 nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2021, 288: 129375.
- [24] WANG L, HUANG J, HUANG Z, et al. Revealing dynamic structural evolution of V and P co-doping-induced Co defects as large-current water oxidation catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144924.
- [25] KAJAL N, SINGH V, GUPTA R, et al. Metal organic frameworks for electrochemical sensor applications: a review [J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 112320.
- [26] HAN Y, WU J, LI Y, et al. Carbon dots enhance the interface electron transfer and photoelectrochemical kinetics in TiO_2 photoanode [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 120983.
- [27] SONDERMANN L, VOGGENAUER L M, VOLLRATH A, et al. Comparison of in situ and postsynthetic formation of MOF-Carbon composites as electrocatalysts for the alkaline oxygen evolution reaction (OER) [J]. *Molecules*, 2025, 30(2): 208.
- [28] SONDERMANN L, JIANG W, SHVIRO M, et al. Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER) [J]. *Molecules*, 2022, 27 (4): 1241.
- [29] REHMAN M Y U, KHAN M M, NAYER S, et al. Development of carbon dots supported on Zr-MOFs nano-composites for effective oxygen evolution reaction [J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 149: 111559.
- [30] SHEN Y, XU S, NI H, et al. Tuning morphologies of metal-organic framework-derived $\text{Ni}_3\text{P}/\text{Ni}$ carbon nanocomposites for water oxidation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63 (32): 15127–15133.
- [31] MOU Q, WANG X, XU Z, et al. A synergy establishment by metal-organic framework and carbon quantum dots to enhance electrochemical water oxidation [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(1): 562–566.

Crystal plane regulation promotes electrocatalytic oxygen evolution performance of Co-based metal organic frameworks

ZHOU Di, GUO Yanli, HUANG Yanyan

(School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract: The oxygen evolution reaction (OER) is a key step in the electrolytic hydrogen production process, and its electrocatalytic performance is highly dependent on the composition and crystal plane structure of the catalyst. Metal-organic frameworks (MOFs) have demonstrated great potential in the field of electrocatalysis; however, their catalytic activity is limited by poor electrical conductivity, insufficient structural stability, and low utilization of active sites. In this study, based on interfacial regulation and conductive medium integration, a composite catalyst (C@Co-MOF) was prepared by incorporating nano carbon powder (C) into a cobalt-based metal-organic framework (Co-MOF) via a mechanical grinding method. The obtained samples were systematically characterized and evaluated for their electrochemical performance, leading to the following main conclusions. Research shows

that the introduction of nano-carbon powder (C) can effectively enhance the conductivity of MOF, thereby enabling it to exhibit excellent catalytic properties. It was also found that by regulating the mass fraction of nano-carbon powder (C), the crystal plane structure exposed by Co-MOF could be regulated to a certain extent. Appropriate doping of C will not destroy the crystal phase structure of Co-MOF, but it can effectively inhibit the growth of the (002) and (310) crystal planes, thereby promoting the exposure of the highly active (110) and (300) crystal planes. 5%C@Co-MOF exposes more (110) and (300) crystal planes, thus showing the best OER performance, with an overpotential of only 270 mV at a current density of 10 mA cm⁻². This study proposes a green and simple crystal plane engineering strategy, providing new ideas and practical paths for the development of high-performance and low-cost electrocatalysts.

Key words: water electrolysis; oxygen evolution reaction (OER); cobalt-based metal-organic framework (Co-MOF); carbon nanoparticles; catalytic activity; crystal facet engineering; structural defects

国标(北京)检验认证有限公司获批建设有色金属新材料国家质量标准实验室

近日,国家市场监督管理总局印发第一批 52 家国家质量标准实验室培育建设名单,国标(北京)检验认证有限公司申报的有色金属新材料国家质量标准实验室成功入选。

国家质量标准实验室是围绕国家战略任务、重点工程、民生工程中对质量技术创新的迫切需求,组织重大质量标准基础和应用研究、开展高水平质量标准制定与应用推广、聚集和培养优秀质量标准人才的公益性技术创新平台,建设国家质量标准实验室是质量强国建设中质量基础设施升级增效工程的重点任务。

有色金属新材料国家质量标准实验室以国家战略和有色金属新材料产业发展需求为导向,开展质量政策体系、质量基础、共性关键技术、运营机制、市场化服务等方面的研究和探索,突破影响质量基础设施建设各要素的新技术和新方法,完善标准体系,培养质量技术研究和质量管理人才,建立资源共享与合作开放机制,形成市场化服务能力,有效支撑有色金属新材料产业高质量发展。

未来,国标(北京)检验认证有限公司将以此次国家级平台建设为契机,扎实推进质量原理创新、技术研发、工具开发、人才培养、标准研制和技术服务等各项建设任务,将有色金属新材料国家质量标准实验室打造成为重点突出、技术先进、运行高效的国家级公益性技术创新平台,助力提升我国新材料产业质量竞争力,支撑质量强国、制造强国建设。

(资料来源:中国有色金属报)