

复合型催化剂 ZIF-67@DCD@Ni 在氢还原反应中的性能提升

代筱源¹ 姜博源² 张梓璇³

1. 成都金苹果锦城第一中学, 中国·四川 成都 610200

2. 北师大二附国际部, 中国·北京 100000

3. Oaks Christian School, Westlake Village CA 91362

摘要: 为应对能源危机与二氧化碳 (CO₂) 过量排放这一核心挑战, 全球范围内对电催化技术的研究不断深入, 其中针对 ZIF-67 的改性研究显著提升了电催化剂的性能。本文所研究的 ZIF-67 衍生催化剂 ZIF-67@DCD@Ni, 是一种制备简便、成本低廉且催化性能优异的多功能电催化剂。本研究通过化学制备与电化学性能评估相结合的方法, 依次完成了 ZIF-67@DCD@Ni 的制备及其性能改良的验证。基于所获得循环伏安法 (CV) 曲线图, 线性扫描伏安法 (LSV) 曲线和计时电流法 (IT) 曲线图的实验结果, 得出了催化剂 ZIF-67@DCD@Ni 在氢还原反应中的性能有显著的提升的实验结论。本研究的成果意义在于开发出一种催化性能更优异的复合型催化剂, 该催化剂可进一步提升析氢反应的反应速率。

关键词: 催化剂; 催化性能; ZIF-67@DCD@Ni; 电化学; 析氢反应

Performance Enhancement of Composite Catalyst ZIF-67@DCD@Ni in Hydrogen Reduction Reaction

Dai Xiaoyuan¹, Jiang Boyuan², Zhang Zixuan³

1. Chengdu Golden Apple Jin Cheng No.1 Middle School, China Sichuan Chengdu 610200

2. International Department of Beijing No.2 High School Affiliated to Beijing Normal University, China Beijing 100000

3. Oaks Christian School, Westlake Village, CA 91362

Abstract: To address the core challenge of energy crisis and excessive carbon dioxide (CO₂) emissions, research on electrocatalytic technology has been intensively conducted worldwide. Among them, the modification of ZIF-67 has significantly enhanced the performance of electrocatalysts. The ZIF-67 derived catalyst ZIF-67@DCD@Ni studied in this paper is a multifunctional electrocatalyst that is easy to prepare, cost-effective, and has excellent catalytic performance. This study combined chemical preparation with electrochemical performance evaluation to successively complete the preparation of ZIF-67@DCD@Ni and the verification of its performance improvement. Based on the experimental results of the obtained cyclic voltammetry (CV) curves, linear sweep voltammetry (LSV) curves, and chronoamperometry (IT) curves, it was concluded that the performance of the catalyst ZIF-67@DCD@Ni in the hydrogen reduction reaction was significantly improved. The significance of this research lies in the development of a composite catalyst with superior catalytic performance, which can further increase the reaction rate of the hydrogen evolution reaction.

Keywords: Catalyst; Catalytic performance; ZIF-67@DCD@Ni; Electrochemistry; Hydrogen evolution reaction

0 引言

在全球能源结构转型与生态环境治理的双重压力下, 能源危机与二氧化碳 (CO₂) 过量排放引发的全球变暖已成为制约人类可持续发展的两大核心挑战。据英国能源研究院发布的数据, 2024 年化石燃料继续支撑着能源系统, 占能源结构的 87%,^[1] 过度依赖化石燃料不仅加剧了能源

资源的枯竭风险, 更导致每年 374 亿吨 CO₂ 排放,^[2] 使得全球极端气候事件频发。在此背景下, 如何实现 CO₂ 的高效捕获与高值化转化 (如转化为碳氢燃料), 并结合电解水制氢等清洁产能技术, 构建“碳循环”与“氢能源”协同的可持续能源体系, 已成为学术界与产业界的研究焦点。

电催化技术作为连接上述过程的核心纽带, 其效率

直接取决于电催化剂的性能。然而, 现有催化剂多存在功能单一、活性不足、稳定性差等问题: 例如, 传统贵金属催化剂 (如 Pt/C 用于析氢反应 HER)、 IrO_2 用于析氧反应 (OER) 虽活性优异, 但成本高昂且资源稀缺; 非贵金属催化剂则常面临多反应适配性差的瓶颈, 难以同时满足 CO_2 还原反应 (CO_2R)、HER、OER 及氧还原反应 (ORR) 等多步能源转换过程的需求。因此, 开发兼具高活性、高选择性、长稳定性的多功能电催化剂, 成为突破现有技术瓶颈的关键。

复合型金属有机框架 (MOFs) 衍生催化剂因其可调控的组成与结构, 为解决上述问题提供了新路径。其中, ZIF-67 作为一种典型的沸石咪唑酯框架材料, 以 Co^{2+} 为金属中心、2- 甲基咪唑为配体, 具有规则的多孔结构与高比表面积, 是制备高性能碳基复合催化剂的理想前驱体。近年来, 基于 ZIF-67 的衍生催化剂研究取得显著进展, 通过引入第二金属组分、氮源修饰及结构调控等策略, 可有效优化其电子结构与活性位点分布, 显著提升催化性能。

在国际研究领域, 针对 ZIF-67 基复合催化剂的设计与性能优化已形成广泛探索。丹麦科研团队通过热解 ZIF-67@DCD@Ni 前驱体, 制备出 Co-Ni 合金嵌入氮掺杂碳基质的复合材料 (CoNi@NC), 该催化剂在 1 M KOH 电解质中实现 1.61 V 的全水解电压 (电流密度 10 mA/cm^2), 较纯 ZIF-67 衍生催化剂 (1.61 V) 降低 0.14 V, 显著提升了电解水效率, 其核心机制在于 Co-Ni 合金与氮掺杂碳的协同作用优化了反应中间体的吸附能垒。^[1] 新加坡国立大学 (NUS) 所进行的界面工程通过原位生长法在 ZIF-67@DCD@Ni 表面构建 Co-Ni LDH 纳米片, 形成核壳结构, 全水解电压降至 1.58 V (10 mA/cm^2), 且在海水中稳定运行 500 小时, 取得新的突破。应用前景适用于离岸制氢场景。^[4] 兰州理工大学团队则创新性地 ZIF-67 中引入稀土元素 Ce, 通过高温磷化处理制备出 Ce 掺杂的磷化钴 (CoP) 微多面体催化剂。实验结果表明, Ce 的引入不仅使材料电导率提升 40%, 还通过电子效应调控 CoP 表面对 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}$ 等反应中间体的吸附强度, 使 HER 过电位降至 152 mV (10 mA/cm^2), OER 过电位降至 352 mV, 为非贵金属催化剂的性能提升提供了稀土调控新思路。^[5] 中国石油大学团队另辟蹊径, 将 ZIF-67 与壳聚糖油墨复合, 通过 3D 打印技术构建出分级多孔的 Ni-Co-P/3DPNC 自支撑电极, 该电极在 1 M KOH 中实现 1.55 V 的全解水电压 (10 mA/cm^2), 产氢速率达 $2.1 \text{ L/min} \cdot \text{cm}^2$ 。其优势源于 3D 打印形成的梯度孔道结构 (介孔与大孔结合) 优

化了传质效率, 且 ZIF-67 热解形成的 CoOx 颗粒与 Ni-Co-P 纳米片紧密锚定, 减少了界面电阻, 实现了电子的快速传输^[6]。

尽管现有研究已证实 ZIF-67 基复合催化剂的潜力, 但如何进一步提升其在多步电化学反应中的协同催化性能, 尤其是在 HER 中的活性与稳定性, 仍需深入探索。基于此, 本文聚焦复合型催化剂 ZIF-67@DCD@Ni 的制备与性能研究, 通过优化合成工艺与组分调控, 旨在开发一种制备简单、成本低廉且催化性能优异的多功能电催化剂。全文将依次阐述该催化剂的实验制备过程、催化性能的系统测试与分析, 以及实验过程的整体复盘与机制探讨, 通过精准数据揭示 ZIF-67@DCD@Ni 在应用场景与性能层面的核心优势, 为推动可持续清洁可再生能源技术的发展提供理论与实验参考。

1 材料与方法

1.1 催化剂 ZIF-67 的合成

1.1.1 实验材料

六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 购自阿拉丁

无水甲醇 (CH_3OH) 购自阿拉丁

2- 甲基咪唑 (2-Melm) 购自阿拉丁

1.1.2 实验方法

通过共沉淀法合成 ZIF-67, 用电子分析天平称量 150mg 六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 转移至烧杯, 使用移液器移取 30ml 无水甲醇, 使得六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 溶解于无水甲醇, 形成粉红金属前驱液, 将咪唑溶液 (10mmol 2- 甲基咪唑溶于 45mL 无水甲醇) 缓慢倒入金属前驱液中, 持续搅拌, 形成紫色浑浊溶液, 在室温下持续搅拌 4 小时。通过离心 8 分钟获得最终产物, 首次使用超净水和甲醇进行洗涤, 二次离心 15 分钟后再次使用甲醇洗涤, 三次离心 7 分钟后放入真空烘箱在 60°C 下干燥。烘干后将粉末转移至瓷舟, 放入管式炉中进行热处理。用电子分析天平称量 2.3mg ZIF-67, 转移至玻璃小瓶, 使用移液枪加入 500 μL 水, 480 μL 异丙醇, 40 μL 树脂, 超声混合 1 小时。取催化剂 ZIF-67, 缓慢滴加至碳布并完全浸透, 自然风干 15 分钟。最终形成催化剂 ZIF-67。

1.2 催化剂 ZIF-67@DCD 和催化剂 ZIF-67@DCD@Ni 的合成

1.2.1 实验材料

六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 购自阿拉丁

无水甲醇 (CH_3OH) 购自阿拉丁

2- 甲基咪唑 (2-Melm) 购自阿拉丁

六水硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) 购自阿拉丁

双氰胺 (DCD) 购自阿拉丁

1.2.2 实验方法

通过共沉淀法合成 ZIF-67, 用电子分析天平称量 150mg 六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 转移至烧杯, 用电子天平称量 0.84g 双氰胺 (DCD), 加至装有六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 的烧杯, 使用移液器移取 30ml 无水甲醇, 使得六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 溶解于无水甲醇, 形成粉红金属前驱液, 将咪唑溶液 (10mmol 2- 甲基咪唑溶于 45mL 无水甲醇) 缓慢倒入金属前驱液中, 持续搅拌, 形成紫色浑浊溶液, 在室温下持续搅拌 4 小时。通过离心 8 分钟获得最终产物, 首次使用甲醇进行洗涤, 二次离心 8 分钟后再次使用甲醇洗涤, 三次离心 5 分钟后放入真空烘干箱在 60°C 下干燥。烘干后将粉末转移至瓷舟, 放入管式炉中进行热处理。用电子分析天平称量 3.7mg ZIF-67@DCD, 转移至玻璃小瓶, 使用移液枪加入 $500\mu\text{l}$ 水, $1000\mu\text{l}$ 异丙醇, $40\mu\text{l}$ 树脂, 超声混合 1 小时。取催化剂 ZIF-67@DCD, 缓慢滴加至碳布并完全浸透, 自然风干 15 分钟。最终形成催化剂 ZIF-67@DCD。

通过共沉淀法合成 ZIF-67, 用电子分析天平称量 150mg 六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 和 150mg 六水硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 转移至烧杯, 用电子天平称量 0.84g 双氰胺 (DCD), 加至装有六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 和六水硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) 的烧杯中。使用移液器移取 30ml 无水甲醇, 使得六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 溶解于无水甲醇, 形成粉红金属前驱液, 将咪唑溶液 (10mmol 2- 甲基咪唑溶于 45mL 无水甲醇) 缓慢倒入金属前驱液中, 持续搅拌, 形成紫色浑浊溶液, 在室温下持续搅拌 4 小时。通过离心 8 分钟获得最终产物, 首次使用甲醇进行洗涤, 二次离心 8 分钟后再次使用甲醇洗涤, 三次离心 5 分钟后放入真空烘干箱在 60°C 下干燥。烘干后将粉末转移至瓷舟, 放入管式炉中进行热处理。用电子分析天平称量 1.1mg ZIF-67@DCD@Ni, 转移至玻璃小瓶, 使用移液枪加入 $250\mu\text{l}$ 水, $240\mu\text{l}$ 异丙醇, $20\mu\text{l}$ 树脂, 超声混合 1 小时。取催化剂 ZIF-67@DCD@Ni, 缓慢滴加至碳布并完全浸透, 自然风干 15 分钟。最终形成催化剂 ZIF-67@DCD@Ni。

1.3 催化剂 ZIF-67, ZIF-67@DCD 和 ZIF-67@DCD@Ni 的电化学性能评估

1.3.1 实验方法

组装三电极结构体系, 将参比电极, 石墨电极和工作电极 (分别夹着三种不同催化剂的碳纤维片) 插入电解

液 (氢氧化钾 (KOH)) 中。使用 CHI760e 电化学工作站进行循环伏安法 (CV), 线性扫描伏安法 (LSV) 和计时电流法 (IT)。CV 分别以 0.02Vs^{-1} , 0.04Vs^{-1} , 0.06Vs^{-1} , 0.08Vs^{-1} 和 0.1Vs^{-1} 的扫描速率进行循环扫描并记录。LSV 以 0.01Vs^{-1} 的扫描速率记录, 通过能斯特方程将电位校准至可逆氢电极。IT 测试 10 小时。

1.3.2 实验结果与分析

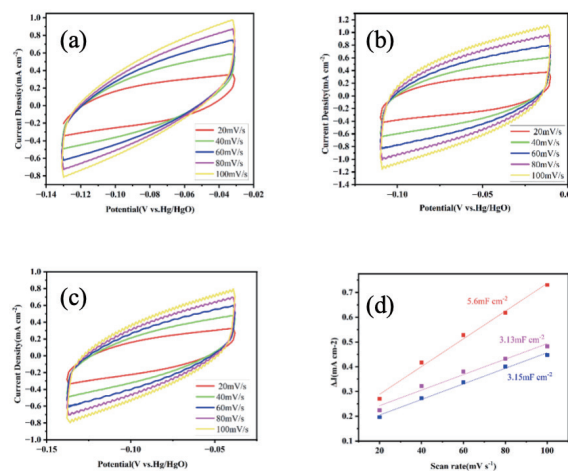


图1 催化剂在HER中的活性位点数量, 表面状态及短期稳定性: (a) ZIF-67、(b) ZIF-67@DCD和 (c) ZIF-67@DCD@Ni分别在 0.02Vs^{-1} , 0.04Vs^{-1} , 0.06Vs^{-1} , 0.08Vs^{-1} 和 0.1Vs^{-1} 的扫描速率下的CV曲线图

从图 1 (a) 的测试结果可知, 当施加电位处于 -0.14V 至 -0.04V 区间时, 电流密度在 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 小幅度波动, 这一现象表明该区间内催化剂尚未被有效激活, 印证了 ZIF-67 材料需在特定临界电位条件下才能启动 HER 的电催化过程。在 20mV/s 至 100mV/s 的不同扫速条件下, 曲线的整体变化趋势保持一致, 仅在高扫速 (100mV/s) 时观测到电流密度略有升高, 此特征符合表面催化反应动力学规律, 该体系的电催化过程主要受表面反应步骤控制。值得注意的是, 在整个测试电位范围内未出现明显的极限电流平台, 表明 ZIF-67 的活性位点在测试过程中保持了良好的稳定性。

从图 1 (b) 的测试曲线可见, 当施加电位降至 -0.05V 附近时, 电流密度开始显著增加, 表明 ZIF-67@DCD 复合材料在此电位下启动了 HER。这一结果印证了该催化剂需在特定电位作用下才能激活 HER。同时, 电流密度与施加电位呈现良好线性相关性, 符合表面控制型催化反应特征, 提示 HER 速率主要由电极表面催化过程主导。

从 1 (c) 的测试结果可见, 当电位到达 -0.1V 时,

电流密度开始显著增大,表明 ZIF-67@DCD@Ni 需要约 100mV 的电位来激活 HER。同时也可以观察到在高扫速 (100mV/s) 时,电流密度略有提升 (大约 0.05mA/cm⁻²),但影响不大,说明活性较稳定。但与图 a 中的 ZIF-67、图 b 中的 ZIF-67@DCD 进行对比,ZIF-67@DCD@Ni 的起始电位较低,说明 ZIF-67@DCD@Ni 更容易启动催化反应。

由图 1 (d) 可知,随着扫描速率的增加,三种样品的电流密度差值 (ΔJ) 均呈现出线性增长的趋势。其中,红色样品 (ZIF-67@DCD) 的电流密度差值 (ΔJ) 始终高于粉色 (ZIF-67) 和蓝色 (ZIF-67@DCD@Ni) 样品,并且红色样品的拟合斜率最高,这一现象表明红色样品在相同的扫描速率下产生了更为显著的电流影响。进一步分析可知,红色曲线 (ZIF-67@DCD) 由于 DCD 含氮有机分子的存在,其会与 2- 甲基咪唑竞争配位,这种竞争作用会导致 Co-N 键网络发生破裂,^[7]进而使催化剂出现配位不饱和的情况,同时也可能促使钴位点 (Co⁰ 或 Co³⁺) 的形成,而这些位点可能会与电解液发生副反应。在 DCD 的修饰过程中,ZIF-67 表面可能会形成亲水性位点,该亲水性位点能够加速其在水性电解液中的水解过程。此外,DCD 还可能抑制 2- 甲基咪唑的缩合反应,这将导致晶体生长不完整,进而可能形成多孔但较为脆弱的框架结构。值得注意的是,ZIF-67 的热稳定性高于 DCD (ZIF-67 通常为 350℃,DCD 通常为 200℃)。在高温处理 (如碳化或催化反应) 时,DCD 会优先分解并释放出氨气 (NH₃) 和氰化氢 (HCN) 等具有腐蚀性的气体,这些气体会对 ZIF-67 框架产生侵蚀作用^[3]。

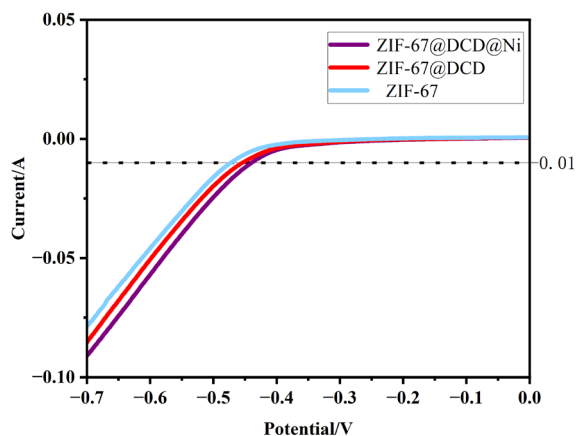


图2 催化剂在HER中的活性: ZIF-67、ZIF-67@DCD和 ZIF-67@DCD@Ni在0.01Vs⁻¹的扫描速率状态下的LSV曲线

从图 2 中可以看到,在 0.01Vs⁻¹ 的扫描速率下,三种催化剂的线性扫描伏安曲线均表现出不同程度的析氢电

流响应。在相同点位区间内,紫色曲线 (ZIF-67@DCD@Ni) 表现出最负的电流密度,其次为红色曲线 (ZIF-67@DCD),而蓝色曲线的电流密度最小 (ZIF-67)。说明 ZIF-67@DCD@Ni 在 HER 中具有最佳的电催化活性。这些现象表明了引入不同的材料对 ZIF-67 的修饰和催化性能的影响。金属成分 Ni 的引进,不仅提升了电子传导性,还增加了活性位点,从而提高了电流响应。

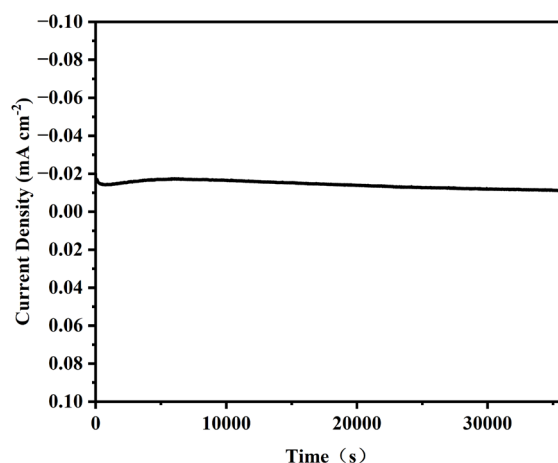


图3 催化剂在HER中的长期稳定性: ZIF-67@DCD@Ni的 IT 曲线图

由图 3 可见,在反应起始阶段,HER 的启动动力学表现为:当双电层处于非法拉第电流状态时,电解液中的质子会吸附于催化剂的活性位点,进而发生电子转移,此过程被定义为 Volmer 反应 ($H^+ + e^- \rightarrow H^*$)。在 HER 进程中, H^* 发挥着至关重要的作用。随后,反应会进入 Tafel 反应或者 Heyrovsky 反应阶段 (具体反应路径取决于 Tafel 斜率),最终生成氢气分子 (H_2)。这三个反应构成了从“非稳态”向“稳态”转变的瞬态过程,在此过程中电流密度会出现一次小幅度的波动。值得注意的是,电流密度波动的时长仅占总时长的 5%,这一现象表明反应启动速度较快。在后续测试过程中,电流密度随着时间的推移逐渐趋于平稳,这意味着电极反应逐渐达到恒定状态。综合来看,该图像呈现出平稳的波动特征,由此可以推断出催化剂 ZIF-67@DCD@Ni 在 HER 中具备出色的长期稳定性。

2 结语

本研究聚焦于复合型催化剂 ZIF-67@DCD@Ni 在 HER 中的性能提升,以 ZIF-67 为基础催化剂,通过引入 DCD 与 Ni (II) 离子构建复合体系,并设置对比实验探究其催化性能差异。实验过程中,分别采用搅拌机、离心机、真空烘干机、管式炉及超声波仪器等设备制备 ZIF-67, ZIF-67@DCD 和 ZIF-67@DCD@Ni 催化剂;随后

利用 CHI760e 电化学工作站结合三电极体系, 通过 CV、LSV 和 IT 对 3 种催化剂的 HER 催化效率进行系统评估。实验结果表明, 催化剂 ZIF@DCD@Ni 在 HER 中的催化性能有着显著提升。通过对实验结果的深入分析可得出如下结论: 加入 DCD 可以增强分子间的界面相互作用, DCD 分子中的氨基 ($-\text{NH}_2$)、氰键 ($-\text{CN}$) 等极性基团可与 ZIF-67 骨架中的 Co^{2+} 或配体末端基团 (如 $-\text{CH}_3$) 形成氢键、配位键或静电作用, 同时另一端可通过配位或化学吸附锚定 Ni 纳米颗粒。这种 “ZIF-67@DCD@Ni” 的桥连结构能有效抑制 Ni 颗粒在反应过程中的迁移与团聚, 提高活性组分的稳定性。Ni 作为改良催化剂中的核心活性组分, 其在 ZIF-67 中的三维多孔网络结构中性能得到显著提升, 加之 DCD 的锚定作用, Ni 纳米颗粒可均匀的分散在 ZIF-67 骨架表面或孔道内, 避免传统负载型催化剂中 Ni 颗粒因高温烧结而长大的问题。小尺寸 Ni 颗粒的表面原子占比更高, 暴露的活性位点 (如 Ni^0 或 Ni^{2+} 位点) 数量显著上升。Ni 位点还可以与 Co 位点形成 “双活性中心”, 进一步提升催化性能。这一结果证实了通过复合修饰策略改良 ZIF-67 基催化剂的有效性, 为设计高性能析氢催化剂提供了可行思路。在实验过程中也暴露出一些问题, 例如, 由于研究人员对部分实验仪器的操作流程不够熟悉, 导致初期实验中出现了部分原材料的浪费, 影响了实验效率。这提示在后续研究中需加强实验人员的操作培训, 规范实验流程, 以减少不必要的损耗。

本研究从宏观角度揭示了复合型催化剂 ZIF-67@DCD@Ni 性能提升的内在机制, 其核心意义在于通过对原有催化剂的结构改良, 成功开发出催化效率更高的 HER 催化剂, 为推动 HER 在能源转换领域的实际应用奠定了基础。展望未来, 催化剂研究领域仍将是能源化学与材料科学的热点方向。随着可持续能源技术的快速发展, 对高效、稳定、低成本催化剂的需求日益迫切。未来的研究可

进一步拓展至以下方向: 一是设计析氢、析氧、 CO_2 还原等可同时催化多种反应的多功能催化剂, 以简化能源转换装置的结构并提高能量利用效率; 二是深入探究催化剂活性位点的构效关系, 通过精准调控微观结构进一步提升催化性能; 三是开发基于地球丰产元素的低成本催化剂, 推动其规模化工业应用。这些研究将为解决能源危机与环境问题提供关键的材料支撑与技术保障。

参考文献:

- [1] ENERGY INSTITUTE. Statistical Review of World Energy[R]. London: Energy Institute, 2025.
- [2] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO2 Emissions in 2023[R]. Paris: IEA, 2024.
- [3] CATALANO J, CECCATO M, FRANK S, et al. Correlating the structural transformation and properties of ZIF-67 during pyrolysis, towards electrocatalytic oxygen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 12(2): 781-794.
- [4] FANG Z, HE M, LI G, et al. Cobalt-nickel layered double hydroxide on hollow $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{CuS}$ derived from ZIF-67 for efficient overall water splitting[J]. Materials Research Letters, 2022, 10(11): 744-753.
- [5] DING M, LIU D, LI Z, et al. Electronic modulation towards MOFs as template derived CoP via engineered heteroatom defect for a highly efficient overall water splitting[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 101: 598-607.
- [6] LI H, SHANG C, SU R, et al. Additive manufactured carbon-metal phosphide electrodes for highly efficient overall water splitting[J]. Renewables, 2024, 2(4): 250-263.
- [7] CHEN Q, DAI F, FENG S, et al. Highly efficient CO_2 photoreduction by ultralow-Ru-loading ZIF-67[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 336: 122934.