



铈钒中空纳米柱阵列析氧催化剂的 综合实验设计

吴飞超, 秦 艳, 方 静

(河北工业大学 化工学院, 天津 300130)

摘要: 基于研究型教学的理念和教师的科研成果, 设计了一个铈钒中空纳米柱阵列(CeV-HNA)用于电催化析氧反应(OER)的综合实验。该实验通过原位生长法在泡沫镍上制备钒基金属有机框架纳米柱阵列; 然后通过铈盐蚀刻、高温焙烧构筑铈钒中空纳米柱阵列, 得到自支撑式催化剂; 再利用扫描电子显微镜、X 射线衍射等测试手段考察所制备催化剂的形貌和组成; 最后通过电化学测试研究催化剂的电催化析氧反应性能。该研究型实验兼具综合性、前沿性和趣味性, 有助于锻炼学生的综合实践能力、激发学生的科研热情和培养学生的创新能力。

关键词: 中空纳米柱阵列; 电催化; 析氧反应; 研究型实验

中图分类号: O646.5

文献标志码: A

DOI: [10.12179/1672-4550.20230573](https://doi.org/10.12179/1672-4550.20230573)

Comprehensive Experiment Design on the Cerium-Vanadium Hollow Nanopillar Arrays Catalysts for Oxygen Evolution Reaction

WU Feichao, QIN Yan, FANG Jing

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: A comprehensive experiment on the cerium-vanadium hollow nanopillar arrays (CeV-HNA) for electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) is designed based on the concept of research-oriented teaching and the scientific research achievements of the teacher. Vanadium based metal organic framework nanopillar arrays were firstly prepared on foam nickel by in-situ growth, and then Ce salt etching and high-temperature calcination were executed to construct CeV-HNA, achieving a freestanding catalyst. Furtherly, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and other analytical testing methods were employed to characterize the structure of the prepared catalyst. Finally, its OER performance was investigated. This teaching experiment is comprehensive, cutting-edge and interesting, which contributes to exercise students' comprehensive practical abilities, stimulate their research enthusiasm and cultivate their innovation ability.

Key words: hollow nanopillar arrays; electrocatalysis; oxygen evolution reaction; research-oriented experiment

研究型实验教学将实验主导权交给学生, 鼓励学生进行自主学习和自主探索, 是培养学生创新能力的重要途径^[1-2]。近年来, 河北工业大学化工学院各专业积极开设开放式研究型综合实验, 以加深学生对专业基础知识和前沿研究领域的认识, 提高学生的动手实践和探索创新能力。基于此, 本文设计了一个铈钒中空纳米柱阵列用于电催化析氧反应的研究型综合实验。该实验包括催化剂的制备、微观结构表征、电化学性能测试等内容, 涵盖无机化学、仪器分析、电化学等学科

基础知识, 可锻炼学生综合运用基础理论知识解决具体实践问题的能力, 促进学生创新思维的形成。因此, 该实验对应用化学和能源化学专业的本科实验教学是一种有益的补充和完善。

1 实验依据

随着化石能源短缺和环境问题的日益突显, 开发以氢能为代表的新型清洁能源成为研究的热点。电催化分解水是一种高效且环境友好的氢能制备技术, 备受人们关注。然而, 由于缓慢的 4 电

收稿日期: 2023-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(22278109); 2022 年度高等教育科学研究规划课题(22CJRH0407)。

作者简介: 吴飞超, 博士, 讲师, 主要从事能量存储与转换方面的研究。E-mail: wufleichao321@hebut.edu.cn

子转移步骤, 阳极的 OER 成为阻碍电解水效率提高的主要因素^[3]。钉基、铱基等贵金属催化剂是目前被广泛认可的 OER 催化剂, 但这些材料的稀缺性和较差的稳定性严重阻碍其商业化应用^[4]。因此, 开发高效的非贵金属 OER 催化剂迫在眉睫。

当前, OER 催化剂的研究主要集中于以铁、钴和镍为基础的过渡金属化合物, 包括合金、磷化物、硫化物、硒化物等^[5]。这些催化剂尽管表现出优异的 OER 性能, 但其催化活性和稳定性还不能满足实际应用要求, 开发其他过渡金属或富含稀土的催化剂势在必行^[6]。此外, 现有催化剂一般呈粉末的形式, 在应用时需要用高分子粘结剂将其涂覆在导电基底上, 会带来一系列负面效应^[7]: 影响 OER 中电子的传输; 降低催化剂用量, 导致活性位点有限; 催化剂涂层与基底间的结合力较弱, 易在长时间的电化学过程中脱落。与之相比, 在以泡沫镍(nickel foam, NF)为代表的多孔导电基底上引入催化活性组分, 构筑自支撑式催化剂优势明显。一方面, 多孔基底可锚定和分散催化活性组分, 能够提高催化剂负载量, 以及保证活性组分的充分暴露和物质的快速传输; 另一方面, 多孔基底直接与催化剂紧密结合, 无需使用粘结剂, 可以保证电荷的快速转移, 并防止催化剂脱落, 提高催化剂的稳定性。这些优点使自支撑式催化剂在实际应用中比粉末催化剂更具潜力。

此外, 研究表明通过对多孔基底表面催化剂的形貌和微观结构进行调控, 可进一步提高自支撑式 OER 催化剂的活性和稳定性。如一维纳米棒阵列可以为电子转移和物质传输提供高效的通道, 并暴露更多的活性位点^[8]; 空心纳米结构兼具低维和空心材料的优点, 既可以缩短电荷传输距离, 充分暴露催化活性位点, 又利于促进气体产物的形成和释放^[9]。一维空心纳米材料阵列则可结合一维纳米阵列和空心结构的优点, 为 OER 催化性能的进一步提升提供了可能。如文献^[10]通过自牺牲模板法将铁原子引入 Ni/MoO₂ 体系中, 构筑了具有空心纳米棒形貌的 NiFe/Fe-MoO₂ 催化剂, 其在碱性介质中呈现出优越的 OER 活性。

金属有机骨架(metal organic framework, MOFs)是由金属中心和有机配体组装而成的一类晶态多孔材料。因具有孔道规则、孔隙率高和结构可调

等特性, MOFs 及其衍生物是当前 OER 催化剂开发中的明星材料^[11]。MOFs 材料的一大优势在于可以方便地合成一维纳米棒、二维纳米片等结构, 利于催化剂的形貌调控。此外, 利用与 MOFs 金属中心不同的第二种金属盐对 MOFs 进行蚀刻, 既可以引入第二种活性金属组分, 又可以得到空心等特殊结构^[12]。这使 MOFs 成为构筑具有一维空心纳米阵列结构的自支撑式催化剂的理想材料。

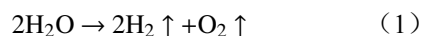
基于以上讨论, 本实验利用原位生长法在 NF 基底上制备 V-MOF 纳米柱阵列(V-MOF nanopillar array/NF, V-MNA/NF), 然后通过 Ce 盐刻蚀、高温焙烧的方式构筑 CeV-HNA/NF 自支撑式催化剂, 并研究其微观结构和 OER 性能。实验过程中, 学生自主完成催化剂合成、微观结构表征和 OER 性能测试工作, 可以实现研究型实验教学目的。

2 实验目的

- 1) 了解电解水制氢以及 OER 催化剂的基础知识和最新研究进展;
- 2) 掌握 CeV-HNA/NF 催化剂制备的实施过程及步骤;
- 3) 了解扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、X 射线粉末衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)等表征的原理和测试方法;
- 4) 熟悉 OER 电化学性能测试的基本原理和操作过程;
- 5) 能够结合催化剂微观结构, 分析影响其 OER 性能高低的因素;
- 6) 能够熟练运用 Origin 等软件, 分析和处理实验数据;
- 7) 拓宽学生的科学视野, 培养学生的科研兴趣以及创新思维能力。

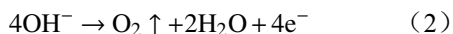
3 实验原理

在电催化水分解过程中, 阴极发生析氢反应产生 H₂, 阳极发生 OER 产生 O₂, 总反应式为:



这个过程需要在电压驱动下进行, 水在标准

条件下的分解电压为 1.23 V。然而,电催化分解水在实际条件下的电压远大于 1.23 V,这是由电解系统中的电阻以及克服阴、阳极反应的能垒引起的。其中,电催化析出 O_2 是一个需要转移 4 个电子的多步骤动力学反应过程,包括 H—O 键的断裂和 O—O 键的形成,其在碱性条件下的反应式为:



这就导致 OER 的动力学过程非常缓慢,所需要克服的能垒也较大,使得 OER 成为电催化分解水的速率限制步骤。因此,需要制备高效的催化剂来降低 OER 的能垒,提高电解水效率。

4 实验过程设计

4.1 试剂及仪器

1) 试剂

NF 购自深圳市绿创环保科技有限公司;氧化铱(IrO_2 99.9%)、硫酸氧钒($VOSO_4$ 99%)、对苯二甲酸(H_2BDC 99%)、氢氧化钾(KOH 99%)和硝酸铈铵($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 99.5%)购自北京伊诺凯科技有限公司;氩气(Ar)购自天津四知气体有限公司;去离子水(deionization, DI)为自制。

2) 仪器

电热恒温箱(力辰 LC-101-00)、电子天平(赛多利斯 BSA124S)、超声清洗仪(宝珀 BQS-60A)、管式炉(科晶 NBD-01200-100HT)、扫描电子显微镜(GeminiSEM 450)、透射电子显微镜(FEI-TALOS-F200X)、X-ray 粉末衍射仪(X'pert Pro)、X 射线光电子能谱仪(Axis Supra)和电化学工作站(CHI760E)。

4.2 CeV-HNA/NF 催化剂的制备

CeV-HNA/NF 催化剂的制备过程如图 1 所示。通过超声将 0.122 g $VOSO_4$ 和 0.125 g H_2BDC 溶解于 60 mL DI 中,然后将上述溶液转移至合成釜中,并将 $1.0\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的 NF 垂直浸入合成液中,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 48 h;降至室温,用 DI 清洗得到的材料,最后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥,得到 V-MNA/NF;将 4.112 g Ce 盐溶解于 15 mL DI 中,然后将 V-MNA/NF 垂直浸于上述溶液中,静置 12 h,清洗干净后,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,得到 NF 支撑的 CeV-MOF 中空纳米柱阵列(CeV-MOF hollow nanopillar array, CeV-MHNA);最后,将 CeV-MHNA/NF 装入陶瓷舟中,放入管式炉中,用氩气吹扫 1 h 以去除空气,以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h,得到 CeV-HNA/NF 自支撑式催化剂。

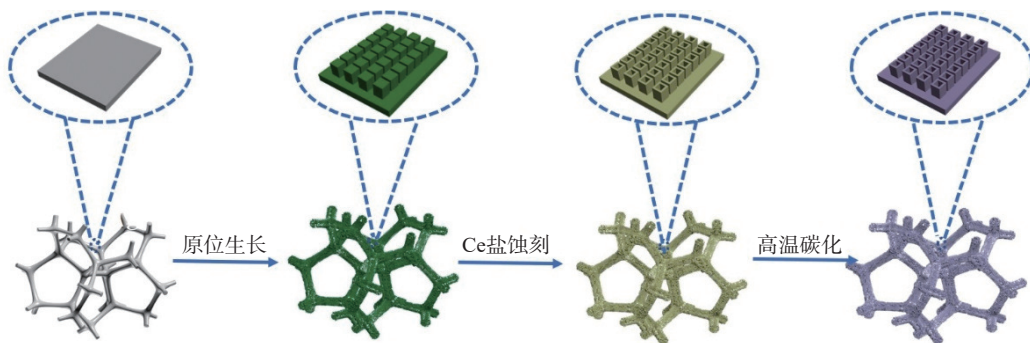


图 1 CeV-HNA/NF 催化剂的制备过程示意图

4.3 结构表征

利用 SEM 和 TEM 观测 CeV-HNA/NF 催化剂的微观形貌;利用 XRD 测定催化剂的晶体结构,扫描范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$;利用 XPS 光谱仪考察催化剂中元素的化学价态。

4.4 电化学性能测试

电催化性能测试在 CHI760E 型电化学工作站进行,电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液,有效电极面积为 1 cm^2 。OER 测试采用 3 电极体系,其参比

电极、对电极和工作电极分别为 Ag/AgCl、碳棒和 CeV-HNA/NF。线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)测试的扫描速率为 10 mV/s ,电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)的测试频率为 $0.1 \sim 1 \times 10^5\text{ Hz}$ 。电极电位转换为可逆氢电极电位(reversible hydrogen electrode, RHE)的公式为:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.197 + 0.059 \times \text{pH} \quad (3)$$

为了考察所制备催化剂对电催化分解水产生

氢气的影响, 进一步测试了其全解水性能。考察采用双电极体系, CeV-HNA/NF 和商业化的 PtC 分别为阳极和阴极, 在 10 mV/s 下进行 LSV 测试, 并利用计时安培法考察催化剂的全解水稳定性。

5 结果与讨论

5.1 形貌与结构分析

首先, 利用 SEM 和 TEM 探索催化剂的微观形貌。NF 具有三维多孔结构, 其表面较光滑, 如图 2(a) 所示。经过原位生长后, NF 表面被 V-MOF 纳米长方柱阵列所覆盖, 部分纳米柱稍微弯曲, 如图 2(b) 所示。进一步利用 Ce 盐对所制备的 V-MOF 纳米柱进行刻蚀, 可以得到空心的 CeV-MOF 纳米柱阵列, 如图 2(c) 所示, 空心结构的形成可能遵循内部选择性蚀刻机制^[13]。V-MOF 形成过程中, 表面结晶的结合能更低, 其晶体内部的配位缺陷或不饱和位点比表面更多, 因而 MOF 表面比内核结构更加稳定; 所用 Ce 盐的水溶液呈弱酸性 (pH=6), 可将 V-MOF 内核选择性蚀刻掉, 形成中空结构。此外, Ce 金属中心与配体结合能比 V 金属中心与配体的结合能更低, 形成的结构更加稳定, 这也有助于空心结构的形成^[13]。将得到的 CeV-MNA/NF 进行高温碳化处理, 则可以获得 CeV-HNA/NF, 如图 2(d) 所示, 空心纳米柱的结构仍然存在, 纳米柱壁上有些圆球状的纳米颗粒。这种结构既可以保证 OER 过程

中活性位点的充分暴露, 又有利电解液和气体产物的高效传输, 进而有利于电解水效率的提高。

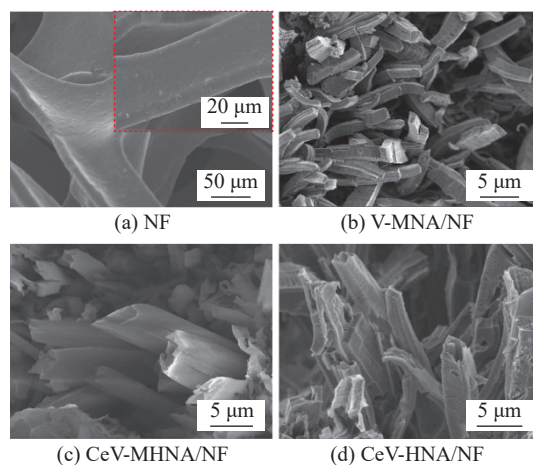


图2 样品的 SEM 图

CeV-HNA/NF 催化剂的 TEM 图像如图 3 所示。CeV-HNA 材料呈现明显的空心纳米管结构, 管壁由一些微小的晶粒组成, 如图 3(a) 所示。此结构利于活性暴露和电解液及气体产物传输。高分辨率 TEM (HR-TEM) 图像呈现出 0.312、0.208、0.249 nm 共 3 个不同的晶格间距, 如图 3(b) 所示, 其分别对应 CeO_2 的 (111) 晶面、 V_8C_7 的 (400) 晶面和 V_2O_5 的 (211) 晶面。此外, V_8C_7 晶格与 V_2O_5 晶格之间存在明显的界面, 证明了 $\text{V}_8\text{C}_7/\text{V}_2\text{O}_5$ 异质结构的形成, 有利于 OER 过程中电子的快速传输和催化剂活性的提升。

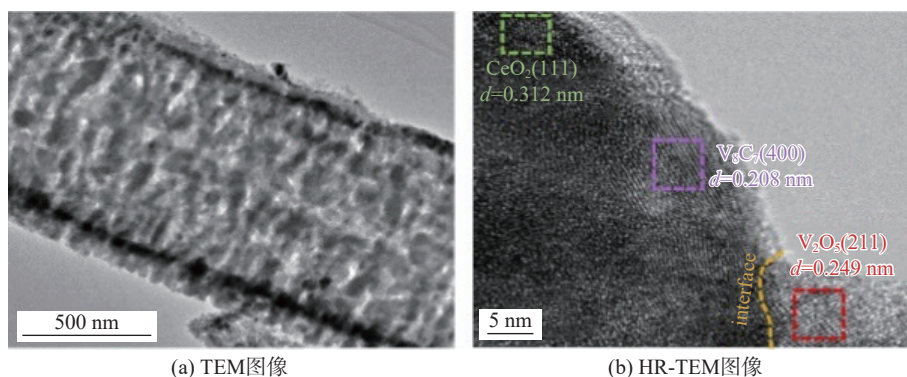


图3 CeV-HNA/NF 催化剂的 TEM 图

然后, 利用 XRD 探测 CeV-HNA/NF 材料的晶体相态, 如图 4(a) 所示, 在 28.55° 和 79.08° 处的特征峰分别对应于 CeO_2 的 (111) 和 (420) 晶面 (PDF#65-2975), 在 36.01° 和 62.14° 处的特征峰分别来自 V_2O_5 的 (211) 和 (710) 晶面 (PDF#09-0387), 而 37.30° 、 43.36° 和 75.65° 的特征峰则可

归于 V_8C_7 的 (222)、(400) 和 (622) 晶面 (PDF# 25-1002)。此外, 基底的特征峰可在 44.51° 、 51.85° 和 76.37° 处观察到。XRD 结果表明, 所制备的催化剂为 NF 支撑的 CeO_2 、 V_2O_5 和 V_8C_7 复合物, 这与 TEM 表征的结果相符合, 如图 3(b) 所示。

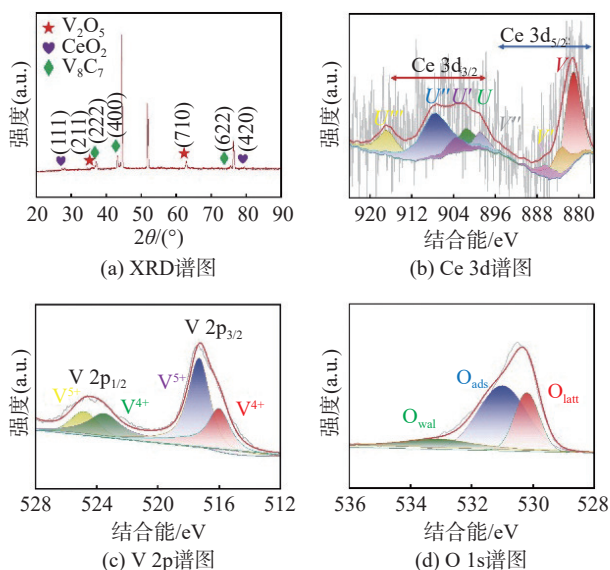


图 4 CeV-HNA/NF 的 XRD 谱图以及 XPS 光谱

CeV-HNA/NF 催化剂的 XPS 谱图如图 4(b)~图 4(d)所示, 其可分别反映材料中相应元素的化学价态。Ce 3d 光谱呈现出复杂的自旋-轨道双峰, 这是由于初始状态和最终状态的差异所致^[14], 如图 4(b)所示。在 901.4 eV (U)、903.5 eV (U')、907.5 eV (U'') 和 916.8 eV (U''') 处的特征峰来自于 Ce $3d_{3/2}$, 而 Ce $3d_{5/2}$ 的特征峰可在 880.7 eV (V)、883.1 eV (V')、886.1 eV (V'') 和 898.7 eV (V''') 处观测到^[14]。其中, V 、 V' 、 V'' 、 U 、 U' 和 U''' 来自 Ce^{4+} , 而 V' 和 U' 则归于 Ce^{3+} 。此外, CeV-HNA 中含有大量的氧空位, 可以由 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的共存

得出。在 V 2p 谱图中, 525 eV 和 523.6 eV 处的特征峰来自 V $2p_{1/2}$, 而 517.3 eV 和 516.1 eV 处的特征峰归于 V $2p_{3/2}$, 如图 4(c)所示^[15]。其中, 517.3 和 525 eV 处的特征峰是 V^{5+} 形成的, 另外的两个特征峰 (516.1 eV 和 523.6 eV) 则属于 V^{4+} 。此外, O 1s 谱图被分为 530.2、531.0、533.1 eV 处的 3 个特征峰, 如图 4(d)所示, 分别源自晶格氧 (O_{latt})、表面吸附氧 (O_{ads}) 和吸附的水分子 (O_{wat})^[16]。一般情况, 表面吸附的氧和水分子通常占据氧空位, 二者的含量越高, 表明材料中的氧空位越多, 越有利于 OER 反应。可见, CeV-HNA/NF 含有大量的氧空位, 是一种潜在的高性能 OER 电催化剂。

5.2 OER 性能测试

在 1 mol/L KOH 溶液中, 以经过高温焙烧的 V-MNA/NF (V -NA/NF) 和 IrO_2 /NF 为对比样品, 考察了 CeV-HNA/NF 催化剂的 OER 电催化性能。催化剂在 10 mV/s 下的 LSV 曲线如图 5(a)所示。在相同电位下, CeV-HNA/NF 的电流密度明显高于两个对比样的电流密度, 表明其 OER 活性是这 3 个样品中最高的; 在达到 100 mA/cm^2 的电流密度时, CeV-HNA/NF 的过电位 (240 mV) 远低于 V-NA/NF (280 mV) 和 IrO_2 /NF (330 mV), 展示出优异的 OER 性能。塔菲尔 (Tafel) 斜率是反映电催化动力学快慢的重要参数, 其值越小表明较小的过电位便可驱动较大的电流密度。

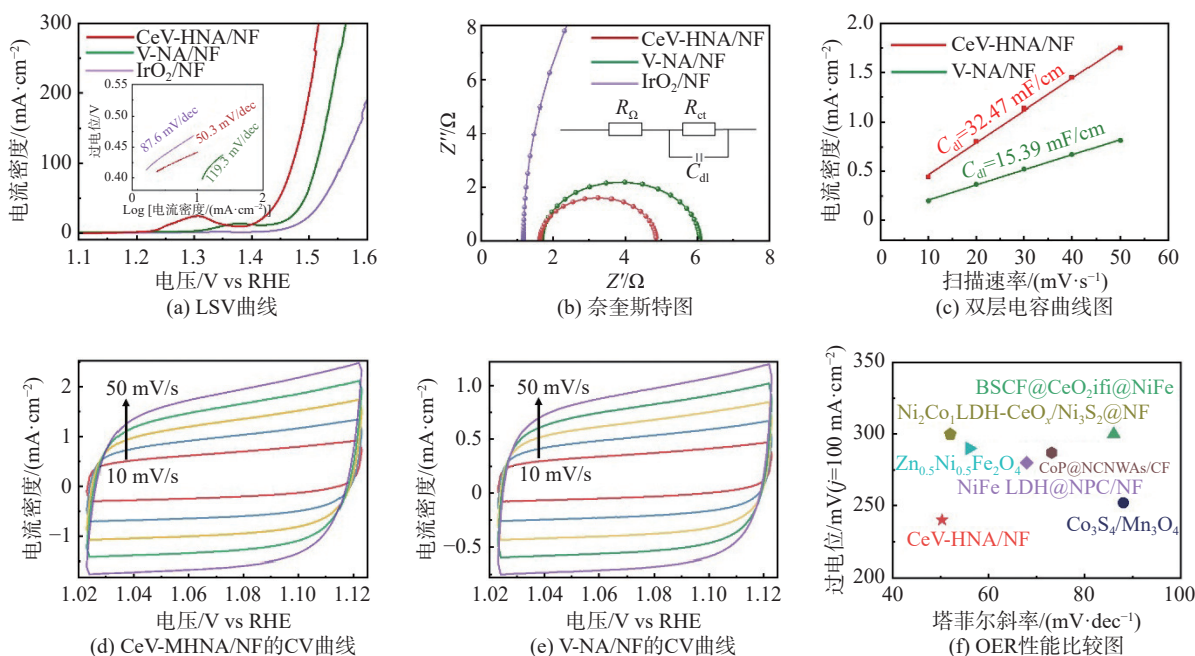


图 5 CeV-HNA/NF 催化剂的 OER 性能图

CeV-HNA/NF 的 Tafel 斜率为 50.3 mV/dec, 明显低于 V-NA/NF 和 IrO_2/NF 的 Tafel 斜率(分别为 119.3 mV/dec 和 87.6 mV/dec), 如图 5(a) 所示, 表明该催化剂具有优异的 OER 动力学。此外, 与 V-NA/NF 和 IrO_2/NF 相比, CeV-HNA/NF 的阻抗(3.2Ω)较小, 如图 5(b) 所示, 证明其催化剂和电解液之间的电子转移能力最高, 最有利于 OER 进行。图 5(c) 表明 CeV-HNA/NF 的双电层电容值(C_{dl}) 为 32.47 mF/cm^2 , 高于 V-NA/NF 的 C_{dl} (15.39 mF/cm^2), 其是由 CeV-HNA/NF 和 V-NA/NF 在不同扫速下 CV 曲线拟合得出, 如图 5(d) 和图 5(e) 所示。这表明, CeV-HNA/NF 具有较高的电化学活性面积, 能够在 OER 中暴露更多的活性位点, 从而促进电解水反应的进行。此外, CeV-HNA/NF 催化剂的 OER 性能优于许多 NF 支撑的电催化材料^[17-22], 展示出其优异的电催化活性, 如图 5(f) 所示。如此优异的 OER 性能可归功于以下 3 个原因:

- 1) 多孔 NF 基底可保证电解液与催化剂的充分接触和物质的快速传输;
- 2) 空心纳米阵列结构保证了活性位点的充分暴露, 以及电子/物质的快速传输;
- 3) Ce 和 V 双金属组分、蚀刻带来的大量氧空位以及 $\text{V}_8\text{C}_7/\text{V}_2\text{O}_5$ 异质结构对催化反应的协同促进作用。

接下来, 在 1 mol/L KOH 溶液中进行了解水性能测试。CeV-HNA/NF 和 PtC 分别为阳极和阴极, 如图 6(a) 所示。

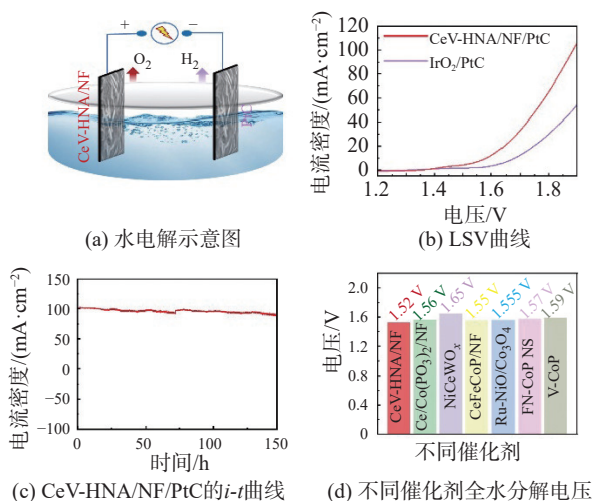


图6 CeV-HNA/NF//PtC 体系的全解水性能

两种催化体系在 10 mV/s 下的 LSV 曲线, 达到 10 mA/cm^2 时, CeV-HNA/NF//PtC 催化体系的电压仅为 1.58 V, 优于 $\text{IrO}_2/\text{Pt/C}$ 体系 (1.68 V), 如图 6(b) 所示。进一步的恒定电压下, 考察了 CeV-HNA/NF//PtC 体系的电解水稳定性。在连续 150 h 的测试中, 电流密度基本保持稳定, 如图 6(c) 所示, 证明 CeV-HNA/NF 催化剂具有良好的稳定性, 显示出潜在的实际应用价值。CeV-HNA/NF 在 10 mA/cm^2 的电压低于许多其他自支撑催化剂^[23-28], 如图 6(d) 所示, 显示出其优异的全解水性能。

6 教学注意事项、反馈与效果评价

6.1 教学注意事项

本实验对学生的化学知识储备和综合能力要求较高, 操作难度适中。其中, CeV-HNA/NF 的制备是难点, 电催化性能测试是重点。这就要求教师在教学中, 重点对这两部分内容进行讲解和演示, 并提醒学生多注意观察实验细节, 如需要注意严格控制蚀刻用的 Ce 盐浓度和蚀刻时间, 以及焙烧参数的正确设置等。此外, 在电化学测试之前, 催化剂一定要清洗干净; 测试过程中, 需认真核对设置的参数是否正确; 测试结束后, 及时处理数据, 并分析数据是否合理。尤其需要注意的是, 实验涉及具有一定毒性的 V 基材料, 在实验过程中要特别注意防护, 实验结束后要及时清洗双手和衣物。

6.2 教学安排

该开放式实验需要分组进行, 每个小组 3~4 名学生, 并明确每名学生的角色和任务。安排 8 学时完成, 具体安排如下:

- 1) 实验前学生自主查阅文献资料, 学习相关背景知识以及 OER 原理;
- 2) 安排学生学习催化剂制备及 OER 测试的具体步骤, 计 4 学时;
- 3) 安排学生学习 SEM、TEM、XRD 等表征手段的原理和测试操作, 计 2 学时;
- 4) 实验完成后, 要求学生分析和处理数据, 分组讨论并汇报成果, 计 2 学时。

6.3 实验反馈与对策

通过实验的开展, 暴露了以下 3 点主要问题。

- 1) 本实验的综合性较高, 涉及材料制备、结构表征、电化学性能测试等步骤, 有些学生反映

实验学时不充足,不能很好地掌握各部分知识和实验操作;此外,实验得到的数据较多,部分学生在归纳和处理数据方面存在问题。

2) 学生往往忽略实验现象,对现象背后的科学原因更是缺乏深入思考,如“为什么用 Ce 盐蚀刻 Ce-MOF 纳米棒可以得到空心纳米棒?这种结构在 OER 中有哪些优势?”等。

3) 学生的自我防护意识缺乏,实验过程中不穿实验服、不戴手套或口罩的现象较多;个别学生甚至随意摆弄实验室中其他仪器,给实验室安全带来了隐患。

针对以上问题,提出以下 3 点建议。

1) 要求学生实验前要做好充分预习,提前了解实验背景和内容,对实验操作步骤应烂熟于心;对 Origin 等数据分析软件,要提前学习;此外,教师还应该提高教学效率,利用实验的闲暇时间,向学生提供实验细节有关的思考题,让其明白细节决定成败的道理,培养其做事细致、认真的品质。

2) 教师应加强指导学生查阅、整理相关科技文献,尤其是最新的外文顶级期刊文献,引导学生产生强烈的探索欲;实验过程中,要着重引导学生对实验现象的观察和思考,做到知行合一,使其不但知其然而且知其所以然,加深对知识和实验的理解。

3) 加强实验室安全教育,通过典型的实验室安全事故案例,让学生明白安全是保证实验室正常运转的首要条件,增强其安全意识和社会责任感。

此外,本实验采用 IrO_2 作为商业化对比样,其价格较为昂贵,在未来教学规模扩大或进一步推广时,可考虑采用价格相对便宜的氧化钌作为对比样,以降低实验成本。

6.4 教学效果评价

本教学实验兼具前沿性和综合性,涉及催化剂的制备、结构表征以及 OER 性能测试等部分。参与实验的学生需要完成文献查阅、操作实验、处理与分析数据等工作,能充分发挥以学生为中心的培养理念,可使学生接受完整的科研训练。学生以团队的形式进行实验,实验后学生组内讨论,形成实验报告并进行成果展示。针对小组的实验完成情况、电化学性能、实验报告内容以及汇报情况,进行系统的评价。在课程结束后的调

查问卷中,学生对于“该课程实验教学效果”的好评如潮,关于“从实验教学中所获得的知识和能力”的自我评价也较高。

7 结束语

本实验通过原位生长、Ce 盐蚀刻以及高温焙烧的方式构筑 CeV-HNA/NF 自支撑式催化剂,并对其进行结构表征和电化学性能测试。结果表明,CeV-HNA/NF 在 OER 和全解水测试中性能优异,超过了商业催化剂,这主要得益于其空心纳米阵列结构、大量的氧空位以及异质结构的存在。本实验基于科教融合的理念,将课题组 OER 催化剂开发的科研成果转化为综合性实验教学项目,为学生提供了—次系统的科研训练机会。该实验的实施可提高学生的设计和动手能力,以及运用基础知识解决具体实践问题的能力,提高学生的综合创新能力,并激发学生关注学科发展前沿和今后从事科研工作的热情,达到了研究型实验教学的目的。

参考文献

- [1] 靳军,周霞,李树文,等.非贵金属催化剂的合成及其电解水制氢:推荐一个综合化学实验[J].大学化学,2023,38(8):232-239.
- [2] 吉俊懿,王冰,田文,等.磷尾矿酸解及产品晶化本科生综合实验[J].实验科学与技术,2023,21(4):59-64.
- [3] 邓子华,钟霆峰,左赵宏,等.电解水析氢催化剂 NiCu/Ni(OH)_2 的综合实验设计[J].实验科学与技术,2024,22(3):87-93.
- [4] 郭颖华,周顺发,李静,等.过渡金属磷酸盐电解水催化剂调控策略研究进展[J].应用化学,2023,40(8):1094-1108.
- [5] SHAHBAZI FARAHANI F, RAHMANIFAR M S, NOORI A, et al. Trilayer metal-organic frameworks as multifunctional electrocatalysts for energy conversion and storage applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(8): 3411-3428.
- [6] LI M, WANG X, LIU K, et al. Reinforcing Co—O covalency via Ce(4f)—O(2p)—Co(3d) gradient orbital coupling for high-efficiency oxygen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(30): 2302462.
- [7] LI F Y, DU M, XIAO X, et al. Self-supporting metal-organic framework-based nanoarrays for electrocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(12): 19913-19939.
- [8] NIU H T, XIA C F, HUANG L, et al. Rational design and synthesis of one-dimensional platinum-based

- nanostructures for oxygen-reduction electrocatalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(6): 1459–1472.
- [9] 杨庆凤, 吕良, 赖小勇. 中空 MOFs 材料制备及电催化应用的研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(1): 237–254.
- [10] SHI W J, ZHU J W, GONG L, et al. Fe-incorporated Ni/MoO₂ hollow heterostructure nanorod arrays for high-efficiency overall water splitting in alkaline and seawater media[J]. *Small*, 2022, 18(52): e2205683.
- [11] XU H K, WEI X F, ZENG H, et al. Recent progress of two-dimensional metal-organic-frameworks: From synthesis to electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Nano Research*, 2023, 16(7): 8614–8637.
- [12] LI C, ZHANG H, LIU M, et al. Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for electrocatalysis[J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2023, 1(1): 9–38.
- [13] QIU T J, GAO S, LIANG Z B, et al. Pristine hollow metal-organic frameworks: Design, synthesis and application[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(32): 17314–17336.
- [14] MORE G S, SRIVASTAVA R. Efficient activation of CO₂ over Ce-MOF-derived CeO₂ for the synthesis of cyclic urea, urethane, and carbamate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(34): 12492–12504.
- [15] ZHANG L, LIU Y C, ZHAO Z D, et al. Enhanced polysulfide regulation via porous catalytic V₂O₃/V₈C₇ heterostructures derived from metal-organic frameworks toward high-performance Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8495–8507.
- [16] 杨越, 续可, 马雪璐. 金属氧化物中氧空位缺陷的催化作用机制[J]. *化学进展*, 2023, 35(4): 543–559.
- [17] HU R G, LIU F Y, QIU H Q, et al. High-property anode catalyst compositing Co-based perovskite and NiFe-layered double hydroxide for alkaline seawater splitting[J]. *Processes*, 2022, 10(4): 668.
- [18] JIANG Y M, SONG Z K, QU M J, et al. Co–Mn bimetallic nanowires by interfacial modulation with/without vacancy filling as active and durable electrocatalysts for water splitting[J]. *Small*, 2024, 20(33): e2400859.
- [19] NING S L, WU Q K, ZHU Y G, et al. N-doped carbon nanowire array confined cobalt phosphides as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(7): 2145–2153.
- [20] KHAN N A, RAHMAN G, CHAE S Y, et al. Unraveling the electrocatalytic response of Zn-substituted nickel ferrite for overall water splitting[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(11): 4960–4974.
- [21] XU X M, MO Q L, ZHENG K Q, et al. Multifunctional Ni₃S₂@NF-based electrocatalysts for efficient and durable electrocatalytic water splitting[J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(35): 12378–12389.
- [22] CHEN X Y, YU X S, YANG C C, et al. Enhancing OER and overall water splitting performance of amorphous NiFe LDH grown on Ni foam with the needle-like NiCoP transition layer[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024, 333: 124649.
- [23] YANG Y Y, XIONG Y L, ZHOU Q, et al. Ce doped Co(PO₃)₂@NF bifunctional electrocatalyst for water decomposition[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 290: 116344.
- [24] CHEN K, RAJENDIRAN R, DEVIPRASATH C, et al. Oxygen vacancy-enhanced ternary nickel-tungsten-cerium metal alloy-oxides for efficient alkaline electrochemical full cell water splitting using anion exchange membrane[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(15): e202200093.
- [25] SHEN L, TANG S, YU L, et al. Efficient ternary CeFeCoP bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 314: 123434.
- [26] ZHANG J Y, LIAN J S, JIANG Q, et al. Boosting the OER/ORR/HER activity of Ru-doped Ni/Co oxides heterostructure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135634.
- [27] XU D X, YAO J, MA X Z, et al. F, N neutralizing effect induced Co-P-O cleaving endows CoP nanosheets with superior HER and OER performances[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 619: 298–306.
- [28] ZHANG R, WEI Z H, YE G Y, et al. “D-electron complementation” induced V-co phosphide for efficient overall water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(38): 2101758.

编辑 葛晋