

参赛学生姓名： 周洛旭

中学： 重庆市育才中学校

省份： 重庆

国家/地区： 中国

指导老师姓名： 李艳虹，王琳媛

指导老师单位： 重庆邮电大学电子科学与工程学院，重庆市育才中学校

论文题目： NiFeCo 基-PBA 及其衍生物的制备与电催化析氧性能研究：组分筛选与刻蚀改性

# NiFeCo 基-PBA 及其衍生物的制备与电催化析氧性能

## 研究：组分筛选与刻蚀改性

周洛旭

**摘要：**本文制备了系列 NiFeCo 基 PBA 及其衍生物，通过异质金属掺杂、配比调控及刻蚀改性开展电解水析氧（OER）研究。电化学结果表明 Mn、Cr 掺杂可优化反应动力学与界面电荷传输，Cu 掺杂则抑制催化活性。其次，Cr、Mn 体系内部配比对性能整体影响有限。稳定性测试证实等摩尔 Mn 掺杂 PBA 衍生物体相比 Cr 基样品具备更优异的稳定性能。通过本研究，我们揭示了 OER 性能受本征反应能垒、电荷传输效率与电化学活性位点协同制约，初步探究了 PBA 衍生物的组分-性能构效关系，为开发高性能 PBA 基析氧电催化材料提供实验参考。

**关键词：**电解水析氧；NiFeCo 基 PBA；衍生物；组分调控；刻蚀改性

**Abstract:** A series of NiFeCo-based PBA and their derivatives were fabricated, and their oxygen evolution reaction (OER) for water electrolysis was investigated via heteroatom doping, component ratio tuning and etching modification. Electrochemical results demonstrate that Mn and Cr doping can optimize reaction kinetics and interfacial charge transport, while Cu doping suppresses catalytic activity. In addition, the component ratio within Cr- and Mn-based systems has a limited overall effect on catalytic performance. Stability tests verify that the equimolar Mn-doped PBA derivative exhibits superior stability compared with its Cr-based counterpart. This study reveals that OER performance is synergistically governed by intrinsic reaction energy barrier, charge transport efficiency and electrochemically active sites. The component-property structure-activity relationship of PBA derivatives was preliminarily explored, providing experimental references for developing high-performance PBA-based electrocatalysts for oxygen evolution.

**Keywords:** Oxygen evolution reaction; NiFeCo based-PBA; Derivative; Component regulation; Etching modification

# 1 引言

随着全球对气候变化问题的持续关注，低碳化已经成为世界能源发展的主流方向。我国“双碳”目标的提出，对能源消费结构转型升级提出了更高要求，大力开发清洁能源、降低化石能源依赖，成为现阶段能源领域的重要任务。氢能具备能量密度高、来源广泛、燃烧产物清洁无污染等突出优势，被视为支撑未来新型绿色能源体系的关键二次能源。在众多制氢路径中，电解水制氢技术工艺成熟、产物纯度高，且可直接与风能、太阳能等间歇性可再生能源耦合，是实现绿氢规模化制备的重要途径[1-3]。

电解水过程由阴极析氢反应（HER）与阳极析氧反应（OER）两个半反应构成。其中，OER 涉及四电子过程，因此路径复杂、动力学迟缓，它是决定电解水整体能量效率的瓶颈环节[4]。目前，商用高性能 OER 催化剂主要依赖于贵金属的  $\text{RuO}_2$  和  $\text{IrO}_2$  等。然而，这类材料储量稀少、价格高昂，且在高电位、强氧化性工作条件下稳定性有限，严重制约了电解水装置的大规模推广与应用。因此，开发高活性、高稳定性、低成本的非贵金属析氧催化剂，具有重要的科学意义与现实价值。为此，研究者致力于开发过渡金属（氢）氧化物[5]、硫化物[6,7]、磷化物[7]、Mxene[8]以及各类碳基材料[9]等非贵金属替代催化剂。在众多候选体系当中，过渡金属基材料凭借丰富可变的 d 轨道电子构型、可调控的缺陷与活性位点、原料储量丰富等综合优势，成为非贵金属析氧催化领域的研究热点[10-13]。

在众多非贵金属催化材料中，普鲁士蓝类似物（Prussian Blue Analogues, PBA）因其独特的开放框架结构和可调控的金属组成而受到广泛关注。PBA 作为一类经典的配位聚合物（ $\text{A}_x\text{M}_1[\text{M}_2(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ），通常具有三维氰根桥连骨架，其中 A 为碱性金属，M 为过渡金属， $\text{M}_1$  与 N 配位， $\text{M}_2$  与 C 配位[14,15]。这种结构不仅有利于电解液离子传输和反应中间体扩散，还能通过改变金属种类和比例调节金属中心的电子结构、配位环境和表面活性位点[16]。在碱性环境下，PBA 自身会发生原位电化学重构，转化为具有高本征活性的金属（氧）氢氧化物活性相，这一特性使其自身也可直接作为析氧电催化剂使用[17]。更重要的是，PBA 前驱体可在高温热解下转化为多金属合金[18]、金属氧化物[19]或碳化物[20]等衍生物，它们不仅继承了前驱体中均匀分散的金属位点，为催化反应提供大量活性中心，同时材料整体导电性得到显著提升，是制备合金基电催化剂十分理想的前驱体。

在众多 PBA 基催化体系中, NiFe 基 PBA, 由于 Ni 和 Fe 之间存在较强的电子协同作用, 在碱性 OER 中表现出良好的应用潜力[21], 但二元 NiFe-PBA 的活性位点种类和电子结构调控空间仍然有限, 单纯依赖 Ni、Fe 组合难以进一步提升催化性能。因此, 在组分调控方面, 研究者引入第三或第四种金属离子, 通过构建多元 PBA 体系[22,23], 并将其经过高温热解得到多金属衍生物[24-26]用于提升 OER 性能。然而, 多元金属的引入并非越多越好, 不同金属离子之间可能存在竞争配位、相分离或结构畸变等问题[27], 需要通过系统的组分筛选和比例优化, 筛选出适配 OER 反应的金属种类与配比。

共沉淀法是制备 PBA 材料的常用方法, 其反应条件温和、操作简便, 便于开展多组平行对照实验。本研究选用钴氰化钾作为氰根桥连配体, 将 Co 固定在 PBA 骨架之中, 从而减少骨架金属变化带来的干扰, 把研究变量集中在与 N 端相连的金属种类和比例上。考虑到体系中离子的价态会影响 PBA 成核和结晶, 因此利用抗坏血酸作为还原剂, 防止低价态金属离子被氧化为高价态, 从而改变反应体系中金属离子的价态分布和成核动力学, 进而调控 PBA 的结晶度和颗粒尺寸等, 最终影响热解后衍生物的 OER 性能。因此, 在筛选和优化金属组成的同时, 本研究还考察了抗坏血酸添加与否对热解后衍生物 OER 性能的影响, 这有助于理解合成条件与催化性能之间的关系。

除上述 PBA 衍生物研究体系外, 本研究也直接将未经过高温煅烧的 PBA 前驱体用作 OER 电催化材料。在前期组分和配比优化的基础上, PBA 依旧存在本征孔道有限、大量活性位点被骨架包裹, 难以充分接触电解液的短板, 因此需要借助结构调控进一步活化前驱体。化学刻蚀是一种简便有效的结构调控手段, 利用氨水对 PBA 前驱体进行适度刻蚀, 可以构筑缺陷与改变孔隙结构, 有利于暴露更多表面活性位点, 同时改变材料表面配位环境, 调控碱性条件下 PBA 的表面重构行为[28]。然而, 刻蚀不足将难以实现结构活化, 过度刻蚀又会破坏 PBA 晶体骨架, 造成结构坍塌, 因此本研究在上述主线的基础上, 针对优选组开展不同刻蚀程度的对照探究, 初步探究了刻蚀改性对 PBA 前驱体 OER 性能的影响。

综上所述, 本研究围绕 NiFeCo 基 PBA 体系, 引入 Cr、Mn 和 Cu 三种金属元素, 分别通过组分调控得到热解衍生物、结构调控刻蚀 PBA 前驱体两条路径开展探究, 以期厘清组分、合成条件与刻蚀改性对电催化析氧性能的构效关系,

为设计高性能 PBA 基非贵金属析氧催化剂提供实验思路与参考依据。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂与材料

所有化学试剂均为分析纯,采购后直接使用。六水合硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), 九水硝酸铬( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), 六水合硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 氯化锰( $\text{MnCl}_2$ ), 二水合柠檬酸三钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 钴氰化钾( $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ), L-抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Nafion 溶液(5%), 乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), 去离子水( $\text{H}_2\text{O}$ ), 氢氧化钾(KOH), 泡沫镍(Ni, 98%), 导电炭黑(Super P)。

### 2.2 电极材料的制备

#### 2.2.1 NiFeCo 基-PBA 前期体的制备

将  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4mmol)溶于 100mL 去离子水中,标记为 A 溶液。将  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2mmol)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2mmol)、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.6mmol)和  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (1.2 mmol)以及 2mmol 的金属盐溶于 100mL 去离子水中,标记为 B 溶液。在室温下,将 A 溶液缓慢注入上述 B 溶液混合物中,磁力搅拌 30min。随后,将混合后的溶液密封避光静置陈化 24h。陈化结束后,用离心机收集烧杯底部沉淀,分别用无水乙醇和去离子水洗涤各三次。最后,将收集得到的粉体置于真空干燥箱中并在  $60^\circ\text{C}$ 干燥一夜,获得粉体样品。通过上述相同的合成步骤,调整 B 溶液中金属盐的种类,分别制备了 NiFeCrCo-PBA、NiFeMnCo-PBA、NiFeCuCo-PBA 以及空白样品,即不加金属盐的 NiFeCo-PBA。

为了探究金属组分摩尔占比对 PBA 前驱体衍生物电催化析氧性能的影响,分别针对 Cr、Mn 两套体系,保持 A 溶液中  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的总量(4 mmol)和 B 溶液内 N 端位点金属盐总摩尔量(6 mmol)不变,仅调整 Ni、Fe 和 X(X=Cr 或 Mn)三者的摩尔比例,需要注意的是,抗坏血酸按照  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  实际物质的量进行计算,需保证  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比为 1.2 即可。其余试剂用量和溶液体积,以及全部操作流程与前述实验完全保持一致。本研究设置五

组配比梯度，其中基准组  $\text{Ni:Fe:X}=1:1:1$ ，富镍组  $\text{Ni:Fe:X}=3:1:2$ ，富铁组  $\text{Ni:Fe:X}=1:3:2$ ，富 X 组  $\text{Ni:Fe:X}=2:1:3$ ，低 X 掺杂组  $\text{Ni:Fe:X}=5:5:2$ 。

为了探究抗坏血酸的影响，以  $\text{Ni:Fe:X}=1:1:1$  的 Cr、Mn 体系为研究对象，一组按照上述计量规则加入抗坏血酸，另一组完全不添加抗坏血酸，其余试剂用量与合成工艺条件完全相同得到样品。不加抗坏血酸的命名为  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1\text{-None}$  和  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1\text{-None}$ 。

### 2.2.2 NiFeCo 基-PBA 衍生物的制备

将上述所得 PBA 前驱体 ( $\text{NiFeCrCo-PBA}$ 、 $\text{NiFeMnCo-PBA}$ 、 $\text{NiFeCuCo-PBA}$  和  $\text{NiFeCo-PBA}$ ) 分别置于管式炉中，在  $\text{N}_2$  气氛下以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $650^\circ\text{C}$  并保持 2h 进行退火处理。待管式炉自然冷却至室温后，得到最终 PBA 衍生的最终样品。在探究不同元素的影响的时候，将样品命名为  $\text{NiFeCrCo}$ 、 $\text{NiFeMnCo}$ 、 $\text{NiFeCuCo}$  和  $\text{NiFeCo}$ ，其中  $\text{Ni:Fe:X}=1:1:1$  ( $\text{X}=\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  或  $\text{Cu}$ )。在探究不同元素比例的影响时，根据上述五组配体梯度，将样品命名为  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{X}_1$ ， $\text{Ni}_3\text{Fe}_1\text{X}_2$ ， $\text{Ni}_1\text{Fe}_3\text{X}_2$ ， $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{X}_3$ ， $\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{X}_2$ ，其中 X 代表 Cr 或 Mn。

为了探究刻蚀对 PBA 前驱体析氧性能的影响，将 150mg 的  $\text{NiFeCrCo-PBA}$  ( $\text{Ni:Fe:Cr}=1:1:1$ ) 或  $\text{NiFeMnCo-PBA}$  ( $\text{Ni:Fe:Mn}=1:1:1$ ) 前驱体加入 100mL 无水乙醇中，超声分散后，在室温下以  $500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度进行磁力搅拌，搅拌过程中缓慢将 50mL 氨水与 50mL 去离子水的混合液加入上述溶液中，并以  $150\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度搅拌混合溶液 150min。待反应结束后，用离心法收集溶液中的粉体样品，分别用无水乙醇和去离子水彻底洗涤各三次。最后，将收集得到的粉体置于真空干燥箱中并在  $60^\circ\text{C}$  干燥一夜，获得刻蚀的样品。通过上述相同的刻蚀策略，仅调整刻蚀液中氨水的用量，分别以 50mL 氨水和 20mL 氨水为刻蚀剂，制备了  $\text{NiFeCrCo-E20}$ 、 $\text{NiFeCrCo-E50}$  以及  $\text{NiFeMnCo-E20}$ 、 $\text{NiFeMnCo-E50}$  衍生物。

## 2.3 电极的制备

将泡沫镍衬底裁成  $1\text{cm}\times 1\text{cm}$  大小并分别先后用稀盐酸、无水乙醇、去离子水超声清洗各一次。将清洗后的泡沫镍衬底置于  $60^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干待用。称取 12mg 上述收集得到的粉末样品，并将其与 4mg 的导电炭黑 (Super P) 分散于 100 $\mu\text{L}$  的乙醇/水溶液中 (50 $\mu\text{L}$  水，50 $\mu\text{L}$  无水乙醇，20 $\mu\text{L}$  Nafion 溶液)。将得到

的混合物充分研磨均匀，制得浆料。之后，将其涂在烘干好的泡沫镍上并在 60℃ 的真空干燥箱中烘干，通过称量泡沫镍前后的重量得到催化剂的负载量约为 2 mg·cm<sup>-2</sup>。

## 2.4 材料的表征

采用配备能量色散 X 射线光谱 (EDS) 探测器的扫描电子显微镜 (SEM, 赛默飞 Apreo 2C) 以及透射电子显微镜 (TEM, 赛默飞 Talos F200x) 对合成样品的形貌与微观结构进行表征。利用 X 射线衍射仪 (XRD, 布鲁克 XD6) 测定样品晶相。采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析样品表面官能团及化学键振动特征，探究材料表面配位环境。

## 2.5 电化学性能测试

所有电化学性能测试均采用三电极测试系统并在电化学工作站上完成 (上海辰华, CHI660E)。上述所制备的电极 (有效面积 1.0 cm<sup>2</sup>) 作为工作电极，汞/氧化汞 (Hg/HgO) 电极为参比电极，铂片作为对电极。测试电解液为 1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH 水溶液。电化学阻抗谱 (EIS) 用于分析样品的电荷转移，测试频率区间为 10<sup>5</sup>-10<sup>-2</sup>Hz。线性扫描伏安法 (LSV) 测试中，统一采用 90% 的 iR 补偿。循环伏安测试 (CV) 在非法拉第电位区间开展，扫速设置为 10、20、40、60、80 mV·s<sup>-1</sup>，用于计算双电层电容 (C<sub>dl</sub>)。恒电流计时电位 (CP) 用于测试样品的稳定性，电流密度为 10 mA·cm<sup>-2</sup>。需要说明的是，稳定性曲线由多段连续测试数据拼接得到，拼接节点在稳定性曲线上标注。

所有电位均换算为可逆氢电极 (RHE) 电位，换算公式[29]:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.098$$

析氧过电位 ( $\eta$ ) 计算公式[29]:

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23$$

式中  $E_{\text{RHE}}$  为相对于 Hg/HgO 参比电极换算后的电位，pH 为电解液的 pH 值 (本研究中为 13.8)。

塔菲尔斜率由下式计算，用于探究反应动力学:

$$\eta = a + b \log j$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构和成分表征

#### 3.1.1 X 射线衍射 (XRD)

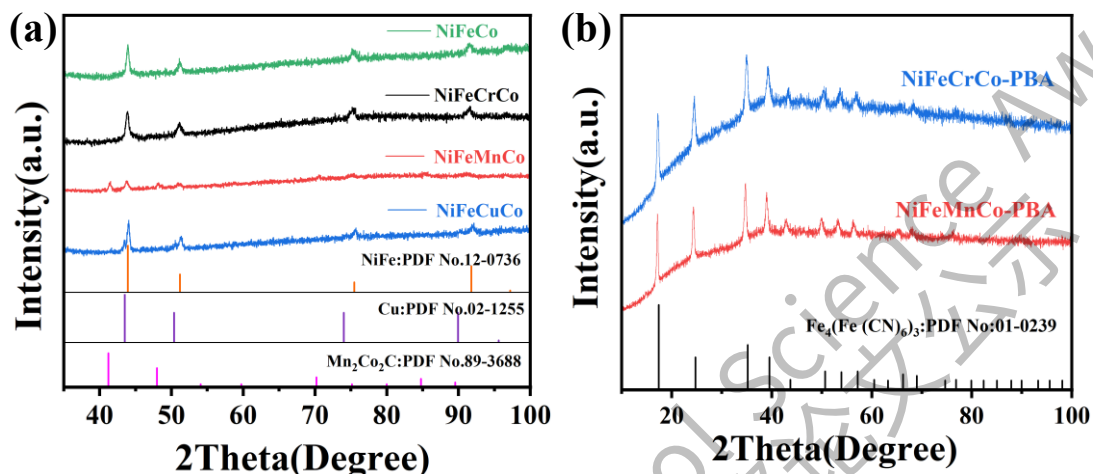


图 1 (a) NiFeCrCo, NiFeMnCo, NiFeCuCo 以及空白 NiFeCo 样品的 XRD 图谱 (Ni:Fe:X=1:1:1); (b) NiFeCrCo-PBA 和 NiFeMnCo-PBA (Ni:Fe:X=1:1:1) 样品的 XRD 图谱

利用 X 射线衍射表征样品的晶体物相结构, 图 1 (a) 为煅烧后获得的系列 PBA 衍生物样品的 XRD 图谱。NiFeCo、NiFeCrCo、NiFeMnCo、NiFeCuCo 四组样品均出现了与 NiFe (PDF No.12-0736) 标准卡片匹配的特征衍射峰。同时可观察到 Cu、Mn 相关物相的衍射信号, 分别对应 Cu (PDF No.02-1255) 与 Mn<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>C (PDF No.89-3688)。XRD 结果表明经过高温热解后, PBA 前驱体成功转化为多金属合金相, 并且对于 Mn 体系, 出现了碳化物。四种衍生物样品衍射峰的位置相近, 但峰强度存在差异, 说明引入 Cr、Mn、Cu 三种第四金属元素掺杂, 没有改变合金的主晶相, 但是会对样品的结晶度产生一定影响。

图 1 (b) 为 NiFeCrCo-PBA、NiFeMnCo-PBA 前驱体的 XRD 谱图, 两组前驱体样品的衍射峰均与普鲁士蓝 Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (PDF No.01-0239) 标准卡片特征峰位置吻合。结果表明, 通过共沉淀法成功合成了具有良好结晶的 PBA 前驱体, Cr、Mn 金属的引入并未破坏 PBA 典型的晶体骨架结构, 掺杂金属成功进入 PBA 晶格内部。对比前驱体与煅烧后合金样品的 XRD 结果可知, 高温热处理实现了从 PBA 前驱体向多金属合金的物相转变。

### 3.1.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

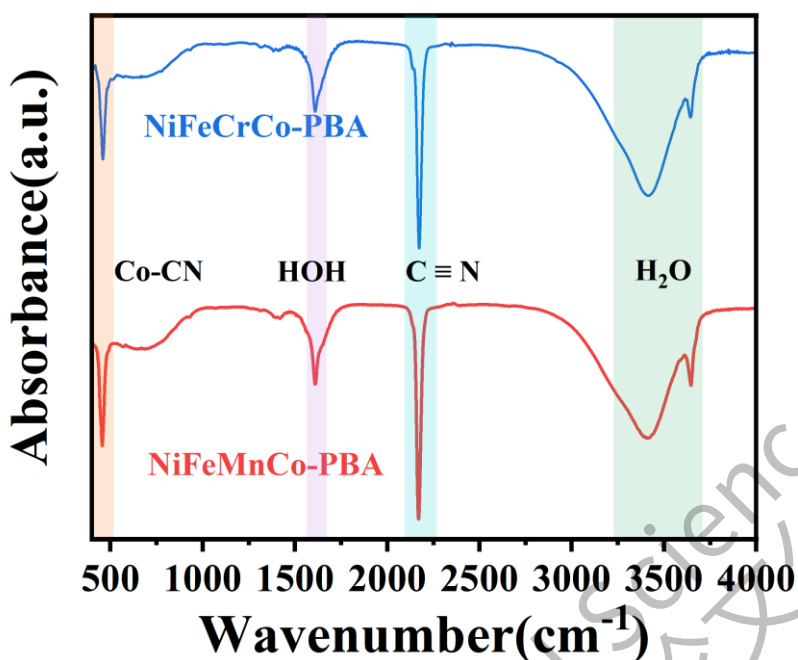


图 2 NiFeCrCo-PBA 和 NiFeMnCo-PBA 的傅里叶变换红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱对 NiFeCrCo-PBA、NiFeMnCo-PBA 前驱体表面官能团与骨架化学键进行了表征,结果如图 2 所示。从图中可以看到,两个样品的 FTIR 图中均出现了 PBA 材料典型的特征吸收峰,其中位于 $\sim 2100\text{cm}^{-1}$ 附近的强吸收峰归属于 PBA 骨架中  $\text{C}\equiv\text{N}$  三键的伸缩振动[30,31],证明氰根配位骨架成功构建。在  $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$  的宽吸收峰以及 $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰,分别对应 PBA 中结晶水  $\text{H}_2\text{O}$  的 O-H 伸缩振动与 H-O-H 弯曲振动[32]。位于  $500\text{-}600\text{cm}^{-1}$  区间的吸收峰则归属于 Co-C 键的振动[33] (对应配位结构  $\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Co}$ ),证明金属离子与 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 配体成功形成氰根桥连配位结构。对比两条曲线可以发现, NiFeCrCo-PBA 与 NiFeMnCo-PBA 的特征峰位置基本一致,没有出现新的特征官能团吸收峰。说明 Cr、Mn 掺杂改性后, PBA 的氰根骨架结构没有被破坏,与 XRD 结论相互印证。

### 3.1.3 扫描电子显微镜 (SEM)

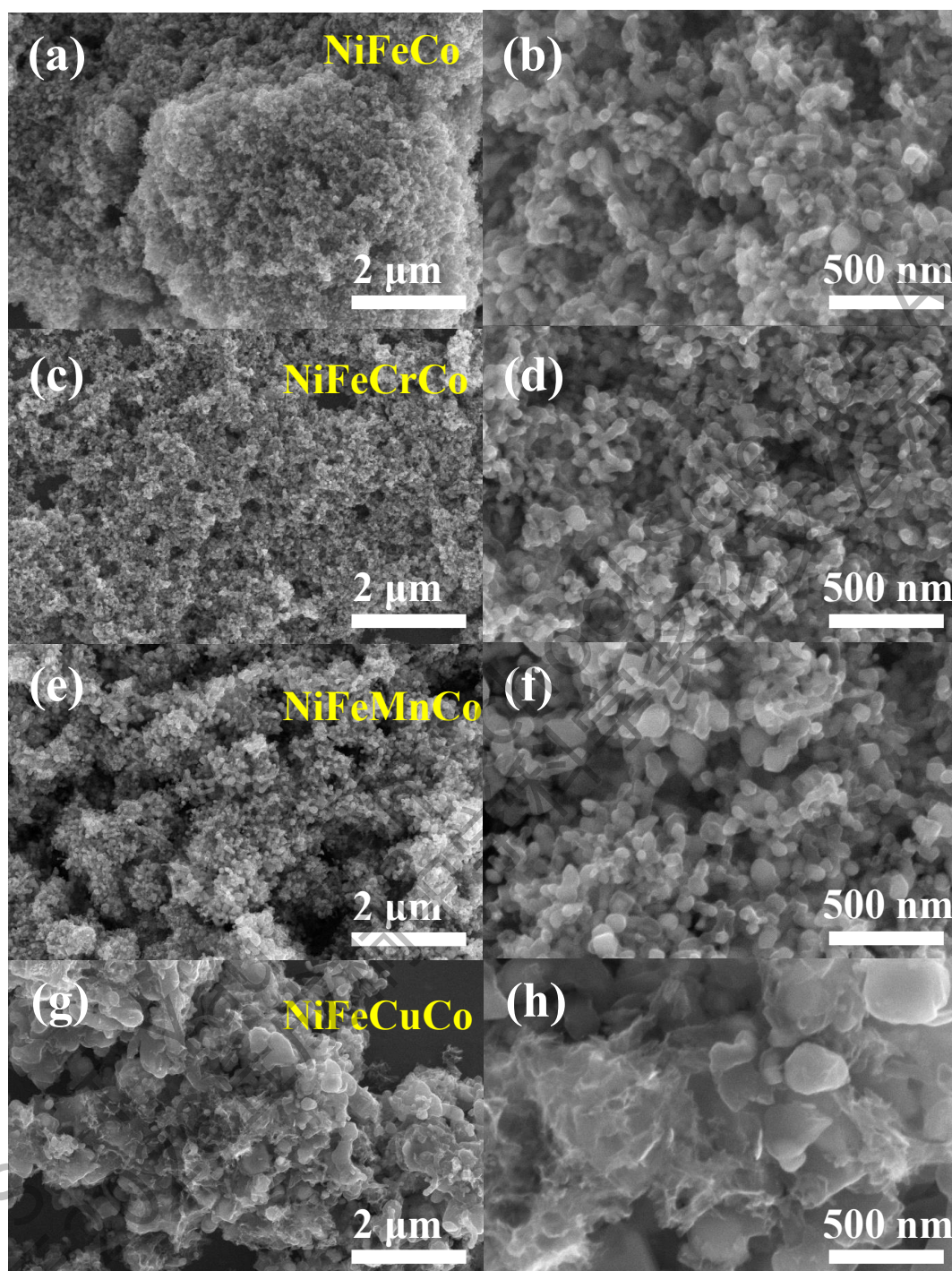


图3 (a, b) NiFeCo; (c, d) NiFeCrCo; (e, f) NiFeMnCo; (g, h) NiFeCuCo  
在不同放大倍率下的 SEM 图

利用扫描电子显微镜对系列 PBA 前驱体的微观形貌进行表征, 结果如图 3 所示。未引入第四金属的 NiFeCo 样品呈现紧密团聚的颗粒团簇结构, 细小颗粒

堆叠在一起。当引入 Cr、Mn 后，NiFeCrCo 与 NiFeMnCo 仍保持类球形颗粒形貌，颗粒尺寸细小且分布相对均匀，颗粒之间形成丰富的间隙孔道，这种疏松堆积的多孔结构有利于电解液渗透，可为后续电催化反应提供充足的传质空间。与之对比，Cu 掺杂后的 NiFeCuCo 形貌发生显著转变，颗粒轮廓弱化，样品中出现大量片状物质，颗粒团聚程度加重。上述形貌差异表明，第四种金属离子的引入能够调控 PBA 晶体的成核与生长过程，改变材料微观形貌。Cr、Mn 掺杂对 PBA 原来形貌的影响较小，而 Cu 掺杂会诱导片状结构的生成。

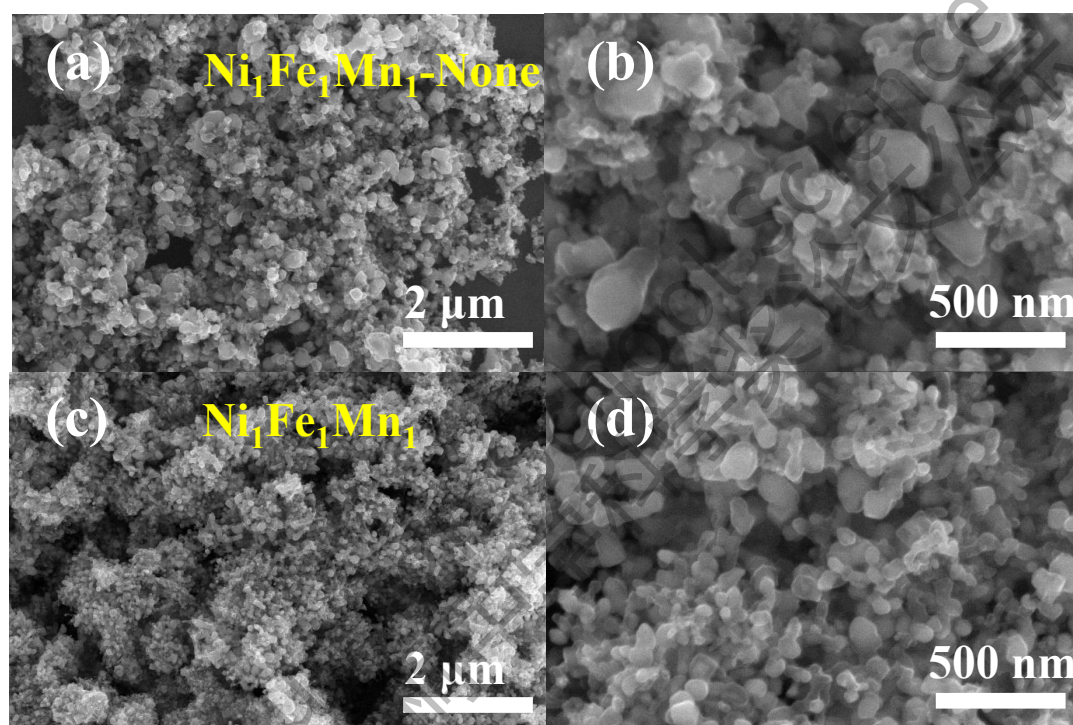


图 4 (a, b) Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>-None (Ni:Fe:Mn=1:1:1) (对应前驱体制备过程中未加抗坏血酸) 在不同倍率下的 SEM 图; (c, d) Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub> (Ni:Fe:Mn=1:1:1) (对应前驱体制备过程中加了抗坏血酸)

为了进一步探究抗坏血酸对样品体形貌的调控作用，对有无抗坏血酸制备的 NiFeMnCo (Ni:Fe:Mn=1:1:1) 样品进行 SEM 表征，结果如图 4 所示。未添加抗坏血酸的 Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>-None 样品颗粒尺寸不均一，存在明显的大颗粒且颗粒之间的间隙较小。当合成过程中引入抗坏血酸后，Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub> 样品颗粒整体粒径减小，颗粒尺寸分布更加均匀且颗粒堆积更为疏松，形成更多相互连通的孔隙结构。结果表明，抗坏血酸在 PBA 晶体成核生长阶段起到调控作用，可抑制颗粒过度长

大与团聚，优化前驱体的微观堆积结构。

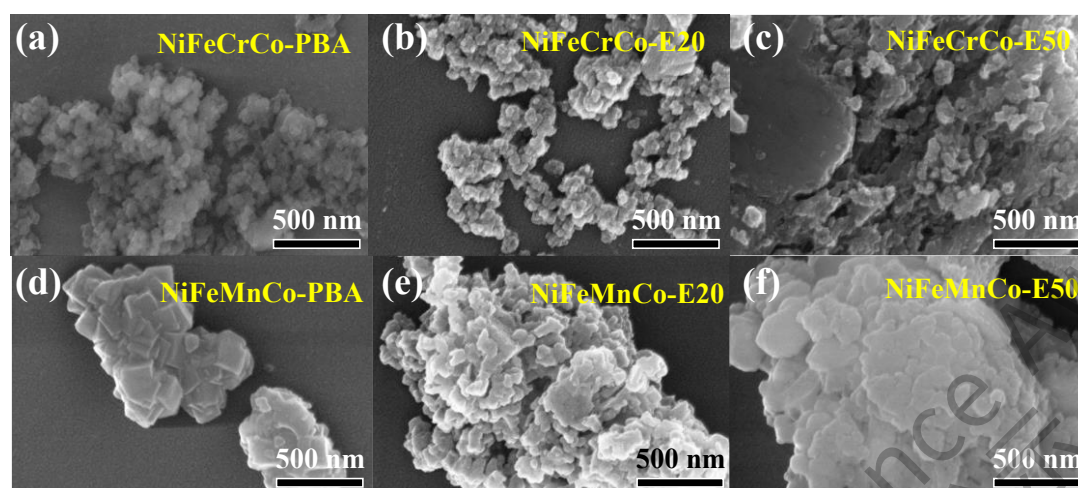


图 5 样品的 SEM 图：(a) NiFeCrCo-PBA 前驱体；(b) NiFeCrCo-E20 (NiFeCrCo-PBA 用 20ml 氨水刻蚀)；(c) NiFeCrCo-E50 (NiFeCrCo-PBA 用 50ml 氨水刻蚀)；(d) NiFeMnCo-PBA 前驱体；(e) NiFeMnCo-E20 (NiFeMnCo-PBA 用 20ml 氨水刻蚀)；(f) NiFeMnCo-E50 (NiFeMnCo-PBA 用 50ml 氨水刻蚀)

为探究氨水刻蚀对 PBA 前驱体微观形貌的调控作用，对 PBA 前驱体及不同氨水用量刻蚀后的样品进行 SEM 表征，结果如图 5 所示。原始 NiFeCrCo-PBA 样品为团聚的细小颗粒；经 20 mL 氨水轻度刻蚀得到 NiFeCrCo-E20，颗粒表面开始出现刻蚀痕迹，颗粒间孔隙增多；当氨水提升至 50 mL (NiFeCrCo-E50，深度刻蚀)，大量骨架被刻蚀，原有颗粒形貌被明显破坏，出现大面积溶蚀结构。对于 NiFeMnCo-PBA 体系，前驱体呈现规整的块状多面体晶体。20 mL 氨水刻蚀 (NiFeMnCo-E20) 后，多面体棱角被刻蚀钝化，晶体表面粗糙化，产生大量细小孔洞；进一步提升氨水用量至 50 mL (NiFeMnCo-E50)，晶体骨架被显著溶蚀，块状结构破碎，形成大量由纳米颗粒堆积的疏松结构。综合对比两组体系可见：氨水刻蚀能够逐步侵蚀 PBA 晶体骨架，随着氨水用量增加，刻蚀程度加深，晶体棱角消失、骨架溶蚀，可在材料内部引入孔隙与表面缺陷。

3.1.4 能量色散谱（EDS）

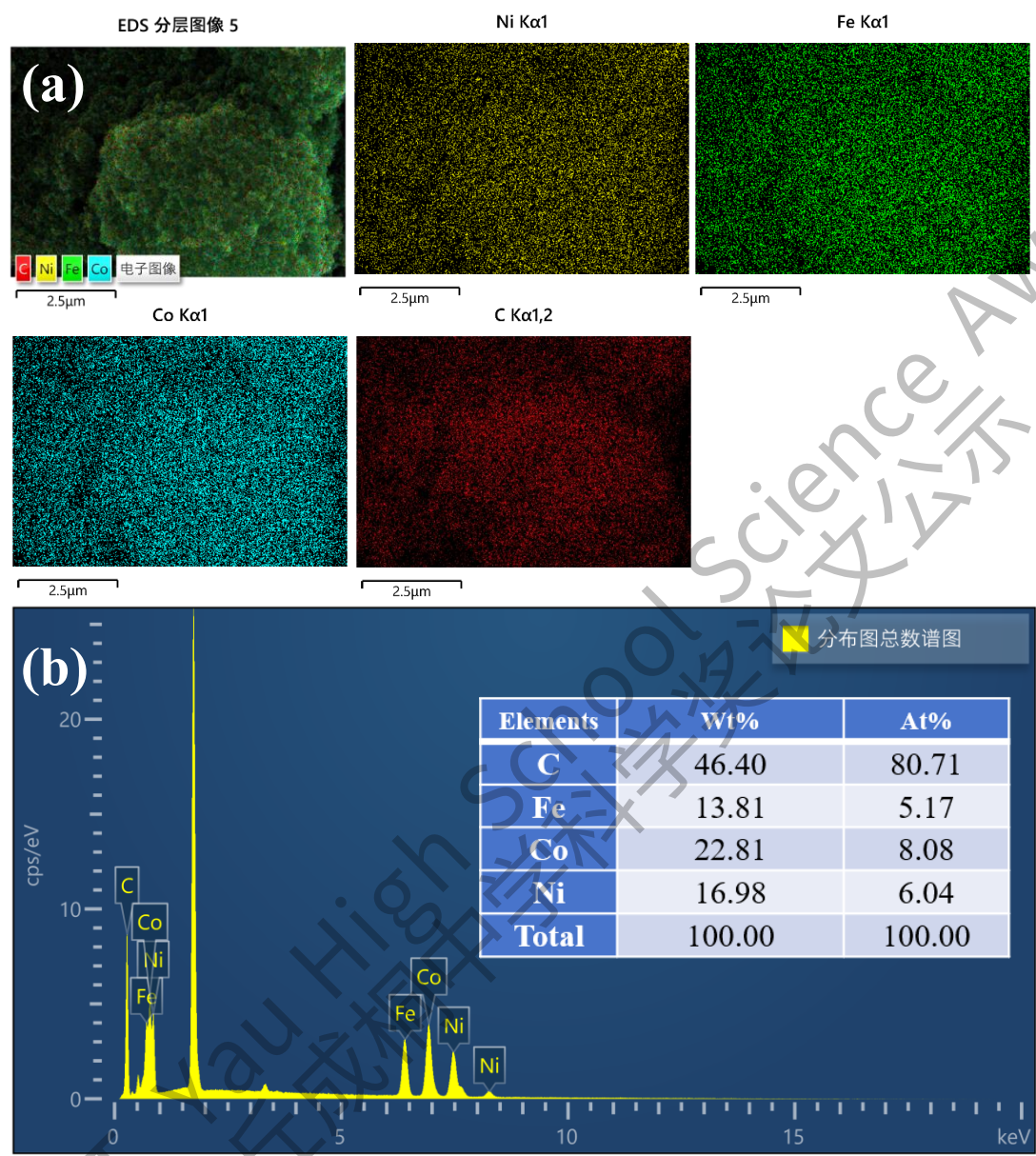


图 6 NiFeCo 样品的 (a) 元素分布图；(b) 能谱图

为系统探究不同金属掺杂及合成条件对 PBA 基材料元素组成、掺杂效果与元素分布的影响，采用能量色散 X 射线谱（EDS）对 NiFeCrCo、NiFeMnCo、NiFeCuCo、NiFeCo、Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>-None 样品进行了元素组成与空间分布表征，结果分别如图 6-10 所示。图 6 为未引入第四掺杂金属的纯 NiFeCo 空白对照样品 EDS 表征结果。mapping 图谱中 Ni、Fe、Co、C 元素完全贴合颗粒形貌均匀分布，元素信号连续且规整，无异常偏析与团聚。EDS 能谱仅检测出 Ni、Fe、Co 三种核心金属元素，无其他杂质元素信号，证明成功制备了组分纯净、分布均一

的 NiFeCo-PBA 基准材料，为实验过程中不同金属掺杂改性样品提供了可靠的对照基础。

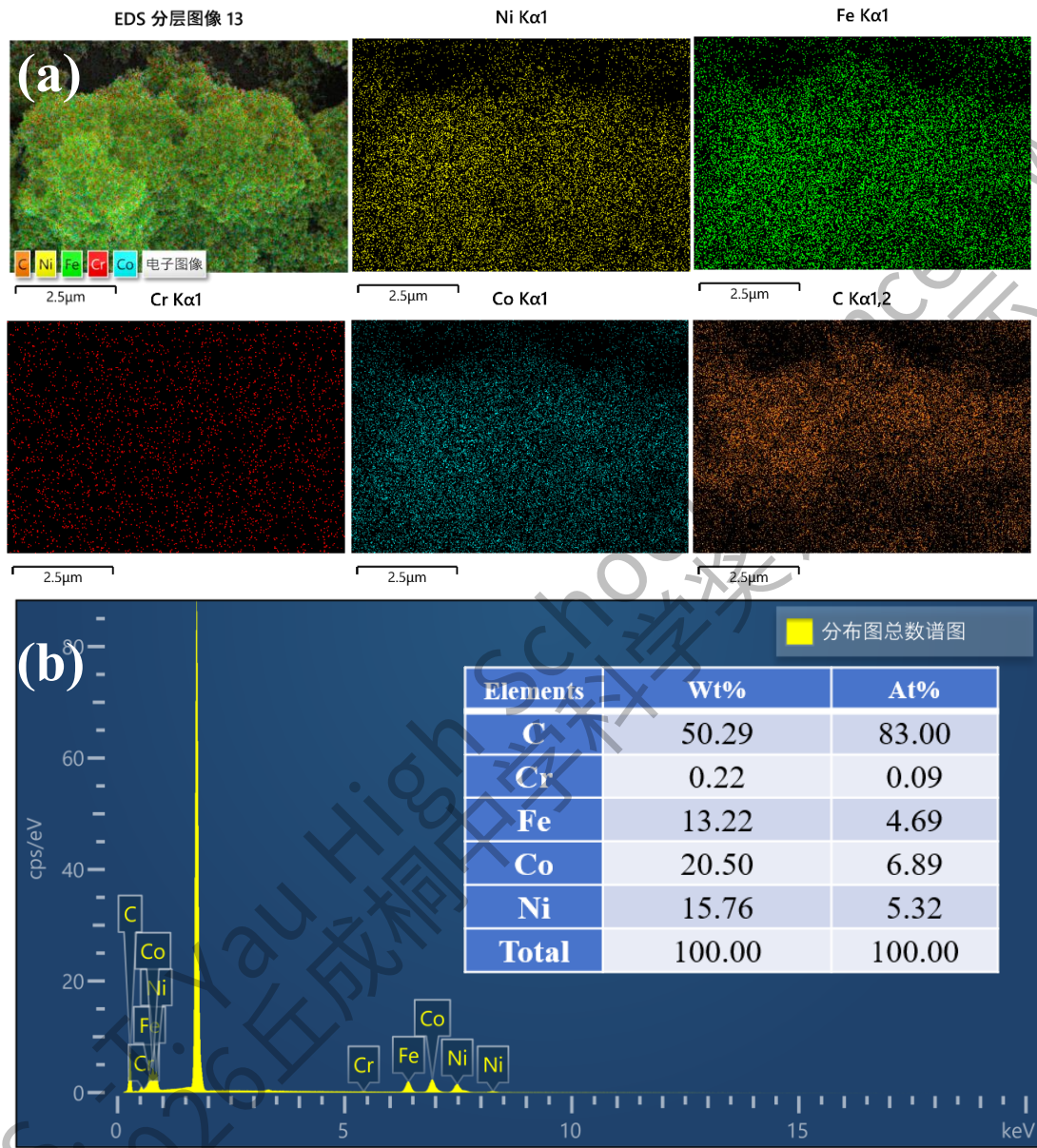


图 7 NiFeCrCo 样品的 (a) 元素分布图；(b) 能谱图

图 7 为 NiFeCrCo 样品的元素 mapping 分布图与对应 EDS 能谱图。结果显示 Ni、Fe、Co、C 元素在材料区域内均匀分布且与样品形貌轮廓高度匹配，而 Cr 元素信号强度整体偏弱，在整张视场内呈零散分布，颗粒区域没有明显的 Cr 信号富集，说明未形成独立的铬基杂相与组分偏析。EDS 定量结果表明 Cr 元素掺杂原子占比仅为 0.09 at%，属于微量掺杂。需要指出的是，C 元素很有可能来

源于 PBA 骨架的氰根配体，在高温热解的过程中转换为碳。

图 8 NiFeMnCo 样品的 (a) 元素分布图; (b) 能谱图

(0.09 at%), Cr 信号强度弱, 上述结果说明在相同 PBA 合成体系下, Mn 更容易进入晶格实现较高含量掺杂, 而 Cr 掺杂容量有限, 仅可实现微量掺杂, 但两种金属均无独立杂相析出。

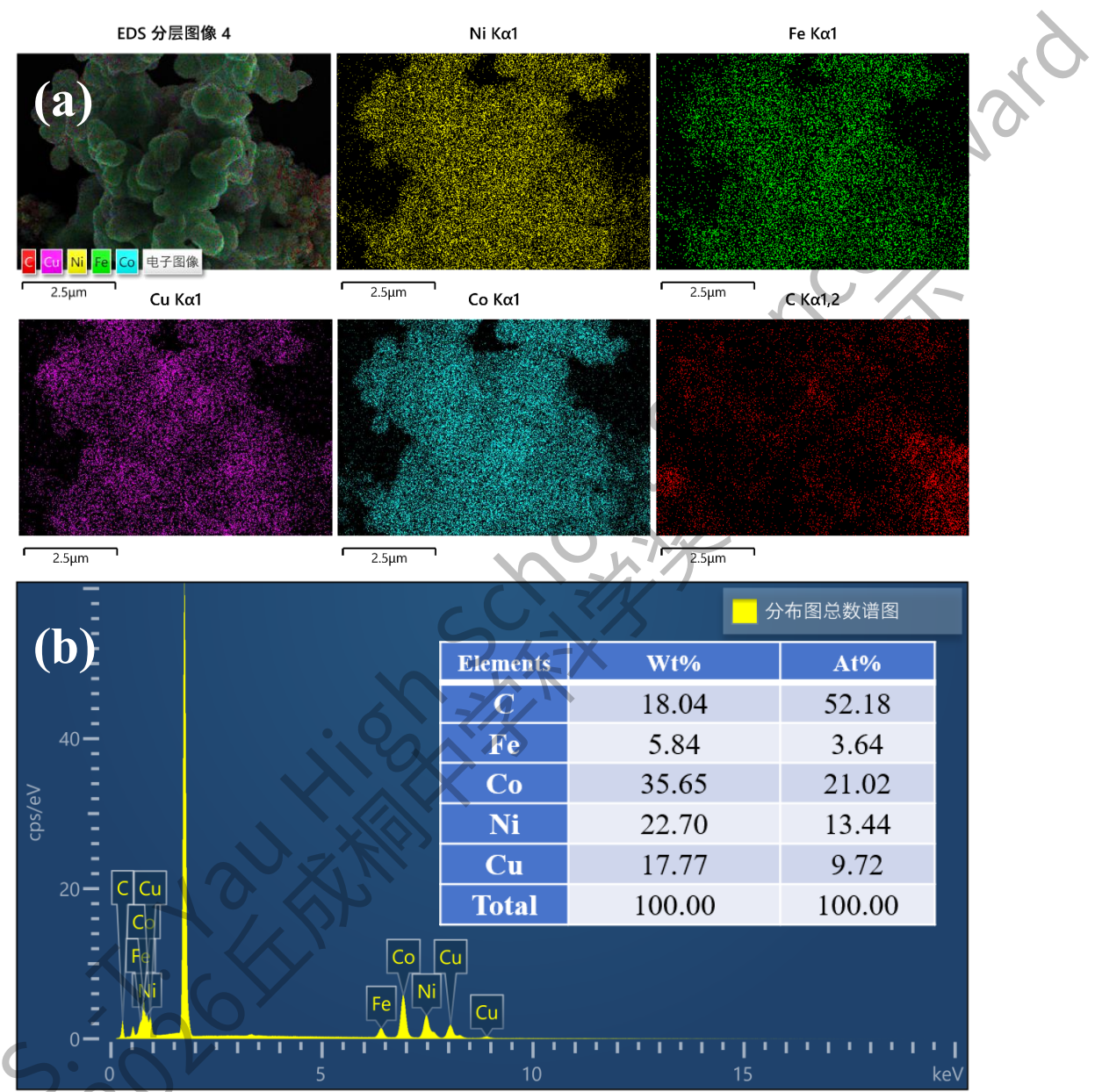


图 9 NiFeCuCo 样品的 (a) 元素分布图; (b) 能谱图

图 9 为 NiFeCuCo 样品的 EDS 元素分布与能谱测试结果。mapping 图像显示, Ni、Fe、Co、Cu、C 各元素信号均精准集中在样品颗粒区域, 分布均匀且轮廓清晰, 无明显局部富集或元素缺失问题。EDS 能谱进一步证实 Cu 元素成功引入 PBA 体系, 掺杂含量可观且掺杂状态稳定。说明 Cu 离子与 PBA 晶格适配性良好, 可高效掺杂进入材料骨架, 实现多金属组分的均匀复合。

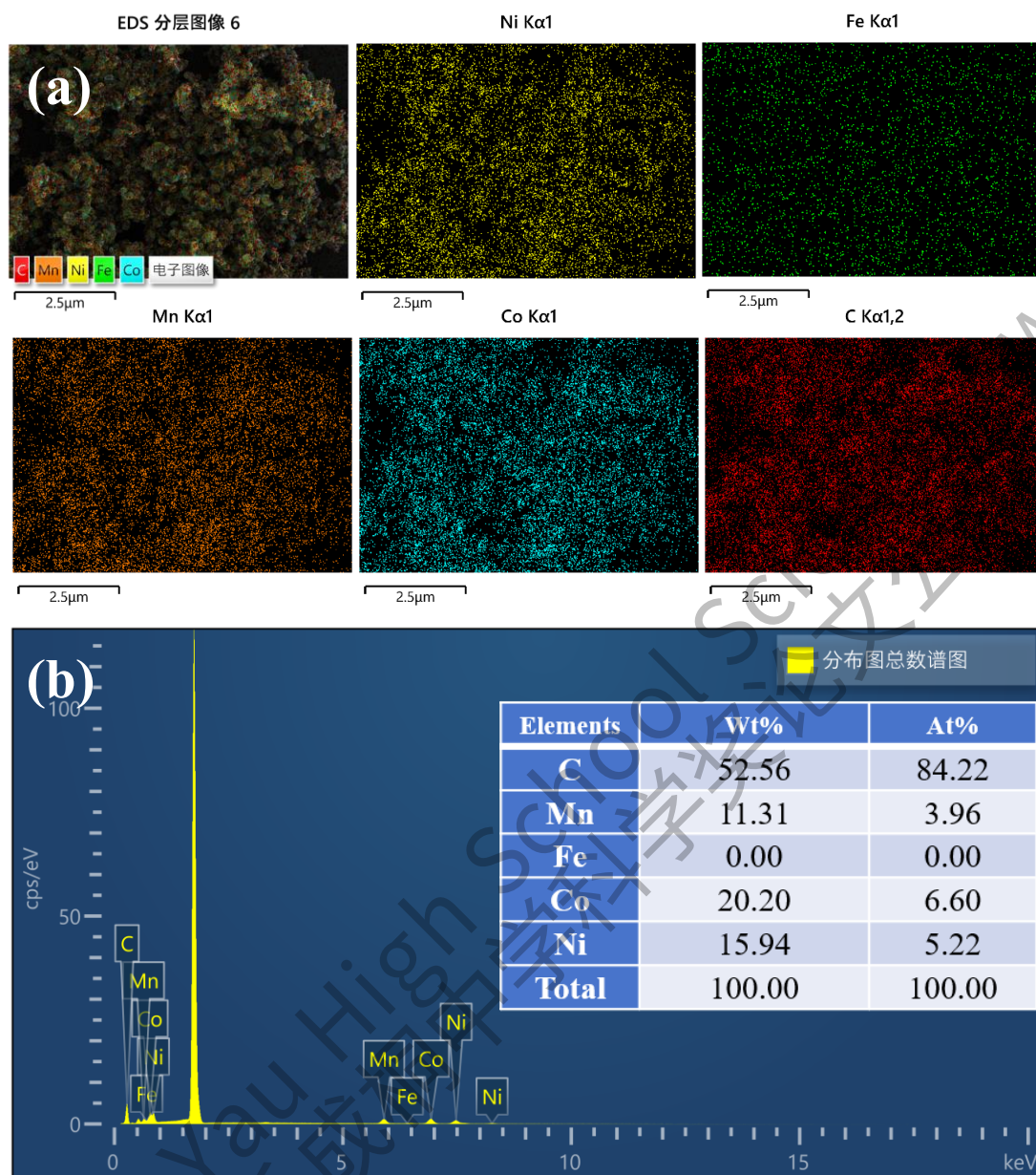


图 10  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1\text{-None}$  样品（对应  $\text{NiFeMnCo-PBA}$  前驱体在制备过程中未加抗坏血酸）的（a）元素分布图；（b）能谱图

图 10 为合成过程未添加抗坏血酸的  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1\text{-None}$  样品 EDS 测试结果。元素 mapping 显示，Ni、Mn、Co、C 各元素均集中分布于材料颗粒区域，整体分布均匀、无局部团聚与组分分离现象。Fe 元素的分布同上述 Cr 元素一样，关键是 EDS 定量结果显示该样品未检测到 Fe 元素信号，这说明在不添加抗坏血酸的合成条件下，体系中 Fe 组分无法进入 PBA 晶体骨架，无法实现 Fe 的共沉淀掺入，最终得到不含 Fe 的 NiMnCo 基 PBA 材料，体现出抗坏血酸在该合成体系

中对 Fe 离子共沉淀、进入 PBA 晶格起到关键调控作用。

结合上述所有样品的 EDS 表征结果可知，空白对照及掺杂不同金属的四种样品均无元素偏析、杂相团聚与相分离现象，金属组分均能均匀分布于材料骨架，证明本实验合成工艺具备良好的稳定性与重复性。其次，不同掺杂金属的晶格适配性与掺杂容量存在显著差异，本研究中 Mn、Cu 离子与 PBA 晶格适配性优异，可实现较高含量的有效掺杂，元素信号集中且贴合颗粒形貌。而 Cr 离子晶格掺杂容量有限，仅能实现微量掺杂，信号强度弱。同时，抗坏血酸是 Fe 离子成功嵌入 PBA 晶格的关键，无抗坏血酸时 Fe 无法进入晶体骨架，无法获得含 Fe 多金属 PBA。需要说明的是，EDS 属于微区半定量表征手段，仅用于验证元素成功掺杂、判定元素分布均匀性，不作为材料整体的精确元素计量依据。

### 3.1.5 透射电子显微镜 (SEM)

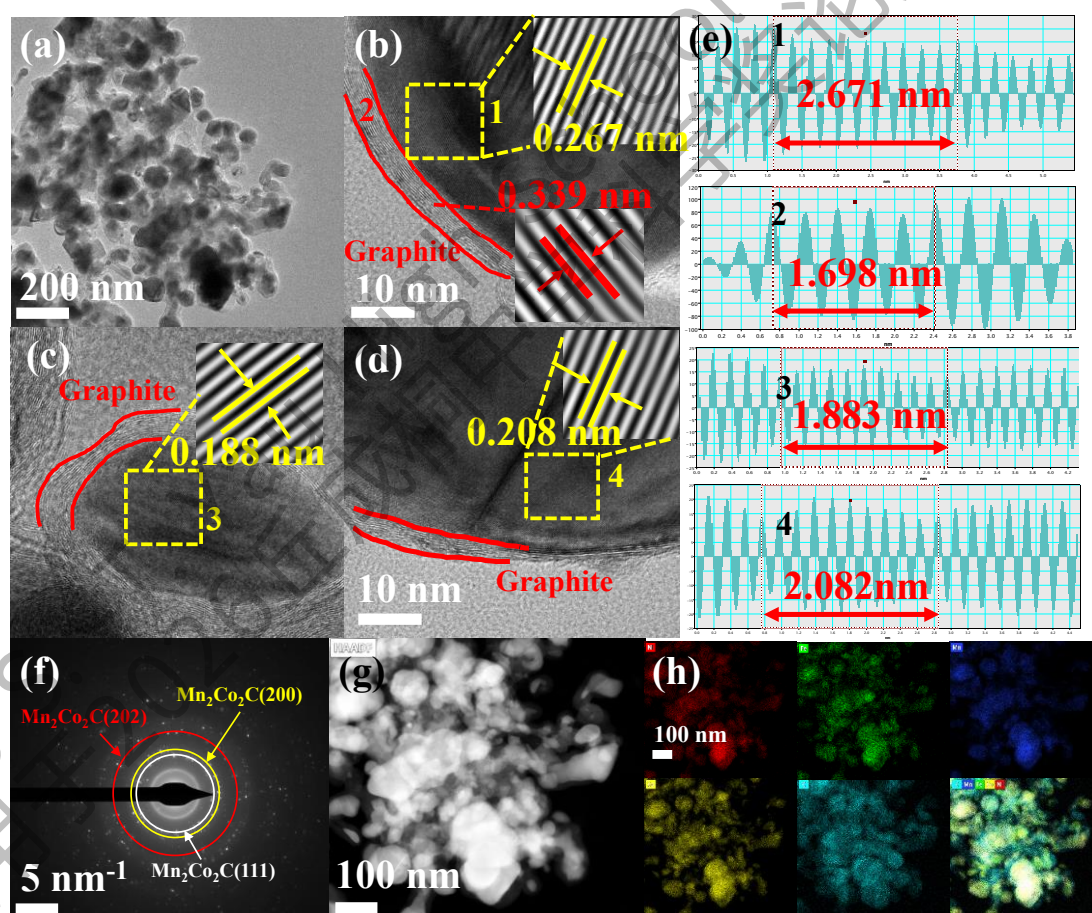


图 11 NiFeCoMn 样品的 (a) TEM 明场图像; (b-d) 不同位置的高分辨 TEM (HRTEM) 图; (e) HRTEM 图中对应区域的晶面间距分析; (f) 选取电子衍射 (SAED) 图; (g) 高角环形暗场 (HADDF-STEM) 图; (h) STEM 元素分布 mapping

图

为了进一步分析样品的微观形貌、晶体结构和元素分布特征，采用透射电镜对 NiFeCoMn 样品进行了测试，结果如图 11 所示。图 11 (a) 为样品的 TEM 图，从图中可以看出，样品由大量纳米颗粒团聚构成，颗粒尺寸不太均一且存在一定程度的颗粒聚集。图 11 (b-d) 为不同区域的 HRTEM 图像，其中 (b) 图测得区域 1 的晶格间距为 0.267nm，对应于  $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{C}$  的 (101) 晶面。此外，在样品表面可观察到一层薄的石墨碳包覆层，其晶面间距为 0.339nm，对应于石墨碳的 (002) 晶面。同理，在 (c) 图中也检测到 0.188nm 的晶格条纹，对应于  $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{C}$  的 (200) 晶面，与此同时也观察到了一层薄的石墨碳包覆层。在 (d) 图中 0.208nm 的晶格条纹对应于 NiFe 合金的 (111) 晶面，与此同时也观察到了一层薄的石墨碳包覆层。图 11 (e) 为对应位置晶格条纹的晶面间距分析截图，用于精确标定晶格间距，验证晶体结构。样品表面可观察到一层薄的石墨碳包覆层；颗粒内部能够观察到清晰连续的晶格条纹。图 11 (f) 的选区电子衍射 (SAED) 图中表现出一圈圈的衍射环，这说明所得 NiFeCoMn 样品具有多晶特征[34]。图中标定的衍射环分别对应于  $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{C}$  的 (111)、(200) 和 (202) 晶面。HAADF-STEM 图像和 STEM 元素 mapping 结果表明，各金属元素在纳米颗粒区域均匀分布，无明显的元素偏析与局部相分离，证实多金属组分在颗粒内实现良好的共掺杂。TEM 结果表明 NiFeMnCo-PBA 前驱体经热解转化形成多晶金属碳化物和镍铁合金，并且原位形成石墨化碳层外壳包裹活性颗粒。

## 3.2 PBA 衍生物电催化析氧性能

### 3.2.1 不同第四金属元素 (Cr/Mn/Cu) 掺杂对 OER 性能的影响

为系统评价不同金属掺杂改性 PBA 衍生物催化剂的碱性析氧电催化活性，本研究对 NiFeCrCo、NiFeMnCo、NiFeCuCo 以及空白对照样品 NiFeCo 催化剂进行了电化学测试，其结果如图 12 所示。测试方法主要包括线性伏安扫描 (LSV)、交流阻抗 (EIS)、循环伏安 (CV) 和计时电位 (CP)，其中 LSV 用于记录电流随电位变化的极化曲线，获得不同电流密度下的过电位，直观对比各样品的 OER 催化活性。EIS 用于分析催化剂与电解液界面的电荷转移阻力，评价反应界面的电荷传输动力学。CV 用于获取不同扫速下的氧化还原电流，拟合计算双电层电

容，间接表征催化剂的电化学活性面积。计时电位测试用于固定电流密度长时间监测电位变化，评估催化剂在持续析氧过程中的长期稳定性，其结果如图 12 所示。

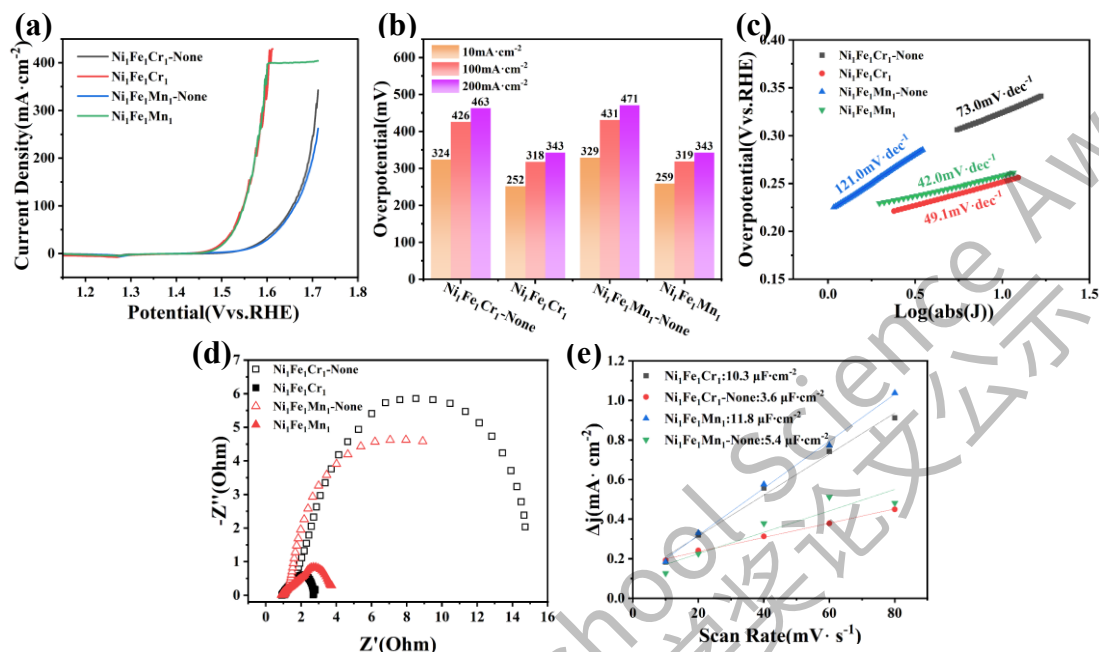


图 12 PBA 衍生物 (NiFeCrCo、NiFeMnCo、NiFeCuCo 和 NiFeCo) 的 OER 电催化性能: (a) LSV 极化曲线; (b) 10、100 和 200 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下对应的过电位柱状图; (c) Tafel 斜率曲线; (d) EIS 奈奎斯特图; (e) 双电层电容 (C<sub>dl</sub>) 拟合曲线

图 12 (a) 为各催化剂的 LSV 极化曲线。从图中可以看到，在相同电位条件下，NiFeMnCo 样品具有更大的电流，说明它具有最优的 OER 活性。NiFeCrCo 活性次之，NiFeCo 空白对照样品活性弱于前两者，NiFeCuCo 催化性能最差。图 12 (b) 为根据 LSV 得到的样品在 10、100 和 200 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下对应的过电位。从图中可以看到，在 10 mA·cm<sup>-2</sup> 时，NiFeCrCo 的过电位为 252 mV，略低于 NiFeMnCo (259 mV)。当电流密度提升至 100 和 200 mA·cm<sup>-2</sup> 时，NiFeMnCo 的过电位 (319 mV、343 mV) 与 NiFeCrCo (318 mV、343 mV) 非常接近，且显著优于 NiFeCo (364 mV、419 mV) 与 NiFeCuCo (469 mV，无 200 mA·cm<sup>-2</sup> 下的数据)，证明 NiFeMnCo 在高电流密度下仍能维持优异的 OER 催化能力。图 12 (c) 的 Tafel 斜率结果显示，样品的 Tafel 斜率顺序为 NiFeMnCo (44.4 mV·dec<sup>-1</sup>) < NiFeCrCo (49.8 mV·dec<sup>-1</sup>) < NiFeCo (52.6 mV·dec<sup>-1</sup>) < NiFeCuCo (90.1 mV·dec<sup>-1</sup>)

<sup>1)</sup>), 由于 Tafel 斜率反映了电荷到达活性位点后发生 OER 反应的动力学难易程度 [35], 因此上述结果表明, 相对于空白样品 NiFeCo, Mn 和 Cr 掺杂都有助于提高 OER 反应动力学速率, 且 NiFeMnCo 的析氧反应动力学在四组样品中最优。与此同时, Cu 掺杂会阻碍 OER 本征反应动力学。图 12(d) 为 EIS 奈奎斯特图, 它反映了电荷传输到活性位点的难易程度, 其半圆直径对应电荷转移电阻  $R_{ct}$  [36]。从图中可以看到, 相较于空白对照样品 NiFeCo, 掺杂了不同金属的样品其圆弧半径都显著变小, 说明金属掺杂可以降低催化剂与电解液界面的电荷转移电阻, 加快 OER 过程界面电荷传输。四组样品的  $R_{ct}$  大小顺序为  $NiFeCo > NiFeCuCo > NiFeMnCo > NiFeCrCo$ , 且 NiFeCo 远高于后三者。此外, 在三种掺杂的样品中, NiFeCuCo 具有更大的  $R_{ct}$ 。需要注意的是, Tafel 斜率和 EIS 描述的是两个不同物理过程, 结合测试结果可以发现, 在四组样品中, 尽管 NiFeCo 的电荷转移电阻最大, 但它的 Tafel 斜率并非最大, 这说明电荷输送到活性位点的传输阻力和活性位点表面 OER 反应的本征能垒属于两个独立评价维度。在掺杂不同金属的样品中, NiFeCuCo 同时具有更大的界面电荷转移电阻和更高的反应能垒, EIS 和 Tafel 斜率测试结果从两个不同维度说明 Cu 掺杂会同时阻碍界面电荷传输与 OER 本征反应动力学。图 12(e) 为基于不同扫速 CV 拟合得到的双电层电容  $C_{dl}$ , 它可以间接表征催化剂的电化学活性面积 [29]。从拟合结果中可以看到, NiFeMnCo 的  $C_{dl}$  最大 ( $11.8 \mu F \cdot cm^{-2}$ ), 高于 NiFeCrCo ( $10.3 \mu F \cdot cm^{-2}$ )、NiFeCo ( $6.4 \mu F \cdot cm^{-2}$ ) 以及 NiFeCuCo ( $1.6 \mu F \cdot cm^{-2}$ ), 该结果说明 Mn 掺杂可以有效增加催化剂的电化学活性位点数量。

综合整套电化学测试结果可以发现, 三种第四金属元素掺杂对催化剂 OER 性能的影响存在差异。相较于空白 NiFeCo 样品, Mn、Cr 掺杂均可同步降低电荷转移电阻、优化 OER 本征反应动力学并提升电化学活性面积, 实现多维度催化性能提升。但二者的优势增益方向不同, 即 Mn 掺杂主要优化表面反应动力学、大幅增加活性位点数量; Cr 掺杂则以显著改善界面电荷传输能力为主要优势, 因此两组样品在全电流密度区间均表现出相近且优异的低过电位特性。相反, Cu 掺杂虽然会降低界面电荷转移电阻, 但增大本征反应能垒并减小电化学活性面积, 整体抑制 OER 催化性能。基于上述结论, 本研究进一步筛选出性能增益显著、调控机制互补的 Mn、Cr 两种金属, 通过设计不同金属比例梯度样品, 进一步探

究双金属最优掺杂配比的催化增效规律。

### 3.2.2 Cr 体系不同金属配比对 OER 性能的调控规律

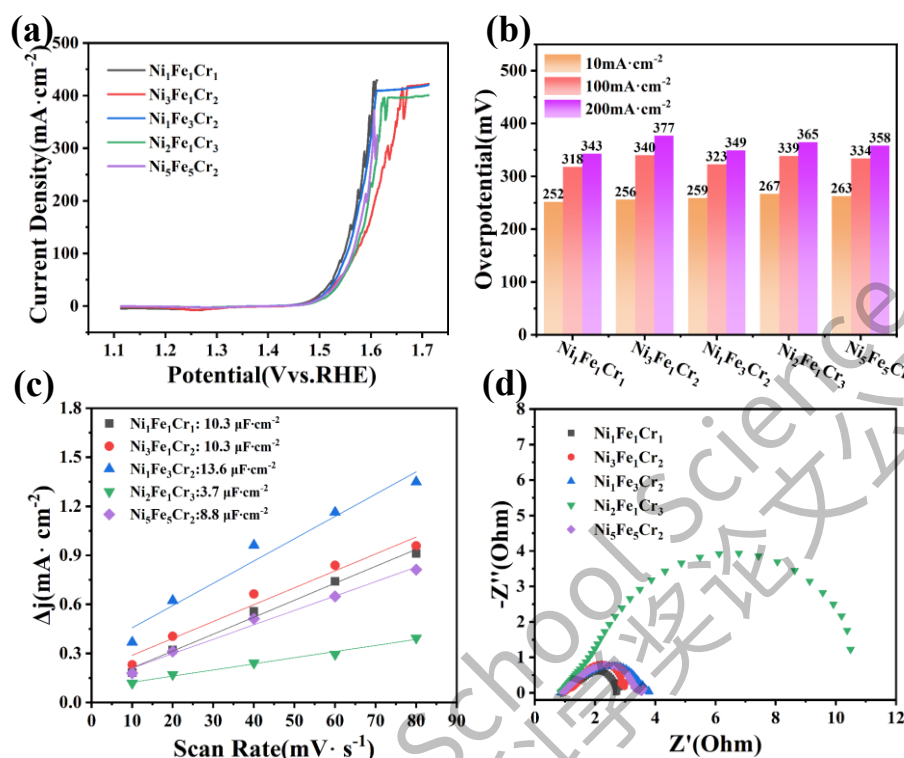


图 13 不同 Ni/Fe/Cr 金属配比 Cr 基 PBA 衍生催化剂的 OER 性能：(a) LSV 极化曲线；(b) 10、100 和  $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下对应的过电位柱状图；(c) 双电层电容 ( $C_{dl}$ ) 拟合曲线；(d) EIS 奈奎斯特图

前期实验表明 Cr 掺杂可同步降低电荷转移电阻、优化反应动力学并提升电化学反应活性面积，展现出优异的 OER 催化潜力，因此为了进一步探究金属配比对催化性能的调控规律，本研究制备了一系列不同 Ni/Fe/Cr 比例的 PBA 衍生催化剂并开展电化学测试，结果如图 13 所示。测试手段同样包含了 LSV、EIS 和 CV，以评价不同配比样品的析氧催化活性、界面电荷传输能力与电化学反应活性面积。

图 13 (a) 为不同 Ni/Fe/Cr 配比样品的 LSV 极化曲线。从图中可以看到，各组样品的电流-电位曲线较为接近；图 13 (b) 为各样品在 10、100 和  $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下对应的过电位。从柱状图中可以看到，在三组不同电流密度下，不同配比样品的过电位差距较小，说明 Cr 的金属比例对材料 OER 过电位的调控幅度有限。图 (c) 为基于不同扫速 CV 曲线拟合得到的双电层电容  $C_{dl}$ ，除了样品  $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{Cr}_3$  样品的  $C_{dl}$  显著降低（仅  $3.7\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）外，其余样品的  $C_{dl}$  值差异不大，

说明其余样品的电化学活性面积都处于相近水平。结果表明在该组分区间内，当 Cr 的比例过高时，会明显减少电化学活性位点数量。图（d）为各组样品的 EIS 图，测试结果表明  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  样品圆弧半径最小，拥有最低的界面电荷转移电阻；而  $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{Cr}_3$  圆弧半径最大，且其电荷转移阻力显著高于其余样品。结合  $C_{dl}$  结果可知， $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{Cr}_3$  不仅具有更大的界面电荷转移电阻，而且具有更小的电化学活性面积，说明高 Cr 掺杂不利于 NiFeCo 基衍生物的 OER 催化反应。

综上所述，在本研究选取的 Ni/Fe/Cr 配比范围内，金属比例对 OER 过电位的影响并不显著。其次，当 Cr 比例过高（ $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{Cr}_3$ ）时，电化学活性面积会明显下降，且界面电荷传输能力受到阻碍，不适用于 OER 催化。相较而言， $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  在较大的过电压下，同时具备最小的界面电荷转移电阻和较大的双电层活性面积。

### 3.2.3 Mn 体系不同金属配比对 OER 性能的调控规律

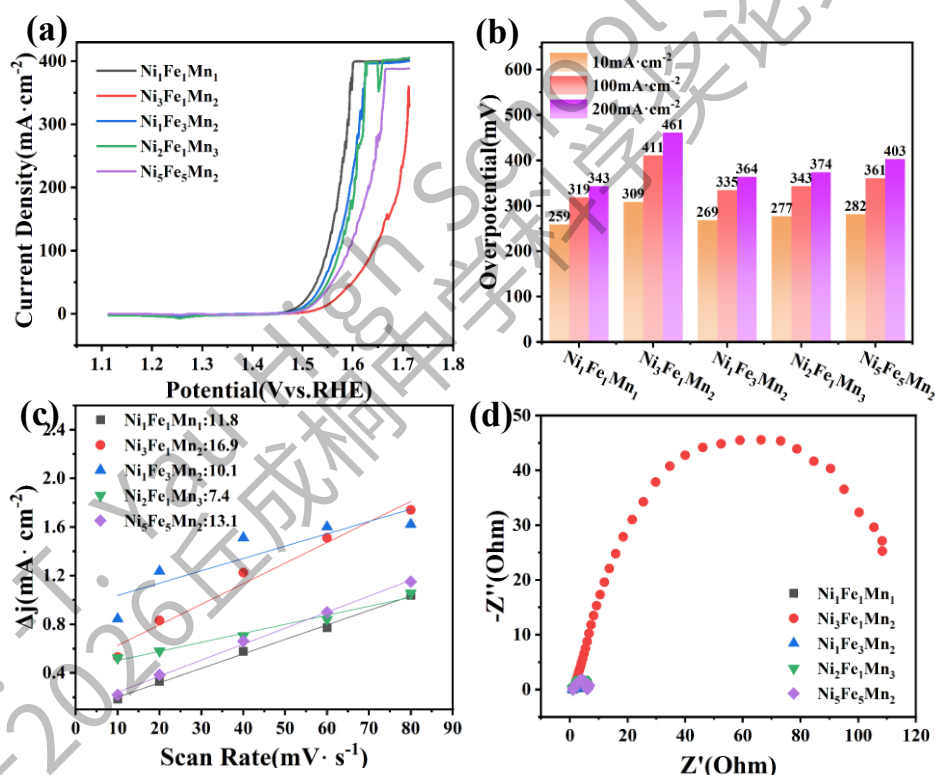


图 14 不同 Ni/Fe/Mn 金属配比 Mn 基 PBA 衍生催化剂的 OER 性能：(a) LSV 极化曲线；(b) 10、100 和  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下对应的过电位柱状图；(c) 双电层电容 ( $C_{dl}$ ) 拟合曲线；(d) EIS 奈奎斯特图

前期实验结果表明，Mn 掺杂能够降低电荷转移电阻、优化反应动力学并提升电化学活性面积，展现出优异的 OER 催化潜力，因此为了进一步探究金属配

比对催化性能的调控规律,本研究制备了一系列不同 Ni/Fe/Mn 比例的 PBA 衍生催化剂,同样采用 LSV、CV 与 EIS 开展电化学性能测试,结果如图 14 所示。

图 14 (a) 为不同 Ni/Fe/Mn 配比样品的 LSV 极化曲线,从图中可以看到,相较于 Cr 掺杂,Mn 掺杂的样品的电流-电位曲线存在更为明显的差异。图 13(b) 为各样品在 10、100 和 200mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下对应的过电位。相较于其他样品,Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub> 样品在不同电流密度下都保持最低的过电位(259mV、319mV 和 343mV)。与此同时,Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub> 样品的过电位在不同电流密度下都显著大于其余样品,说明高镍时,样品的 OER 性能明显下降。图 14 (c) 为基于不同扫速 CV 曲线拟合得到的双电层电容 C<sub>dl</sub>。拟合结果显示,Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub> 样品的 C<sub>dl</sub> 最大,具有更多的电化学活性位点;而 Ni<sub>2</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>3</sub> 样品 C<sub>dl</sub> 为本组最低,说明 Mn 占比过高会造成电化学活性面积明显缩减。其余配比样品的双电层电容处于中等水平。图 14 (d) 为样品的 EIS 图,测试结果表明,Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub> 样品的电荷转移电阻远大于其余样品。结合 C<sub>dl</sub> 结果可以发现,C<sub>dl</sub> 虽然具有最大的电化学活性面积,但界面电荷传输阻力极大,严重限制了 OER 反应,造成高电流密度下过电位大幅上升。

综上所述,在本研究选取的 Ni/Fe/Mn 配比范围内,金属比例对 OER 催化性能具有一定的调控作用。Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub> 同时具备最优的界面电荷传输能力与适中的电化学活性面积,在不同电流密度下均表现出最低过电位,为本系列最优配比。其次,虽然 Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub> 样品的电化学活性位点数量最多,但过大的界面电荷转移阻力限制了催化活性,特别是在高电流下,其过电位急剧增大。研究结果表明 Mn 比例过高会直接降低电化学活性面积,不利于 OER 催化性能的提升。

### 3.2.4 抗坏血酸对 PBA 衍生合金催化性能的影响

在上述组分筛选与金属配比调控实验中,所有样品的合成过程均加入抗坏血酸作为还原剂。为探究抗坏血酸的添加与否对 PBA 衍生物电催化性能带来的影响,本研究选取前述组分与配比筛选得到的最优 1:1:1 配比样品 Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub> 和 Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Cr<sub>1</sub> 作为研究对象,设计了添加与不添加抗坏血酸的对照合成实验,对比探究抗坏血酸在材料制备过程中对样品 OER 催化性能的调控作用。

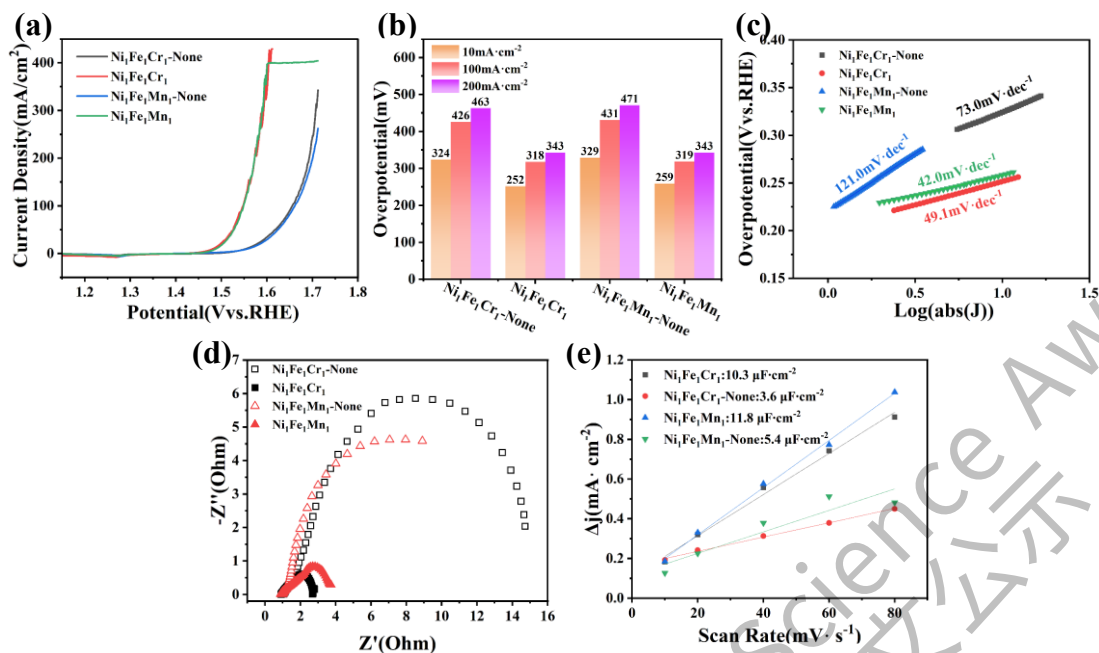


图 15 添加与不添加抗坏血酸制备的  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  和  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$  样品的 OER 电催化性能：(a) LSV 极化曲线；(b) 10、100 和  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  电流密度下对应的过电位柱状图；(c) Tafel 斜率曲线；(d) EIS 奈奎斯特图；(e) 由不同扫速 CV 拟合得到的双电层电容  $C_{dl}$ （未添加抗坏血酸的标注为 None）

图 15 (a) 为有无抗坏血酸条件下制备样品的 LSV 极化曲线。从图中可以看到，添加抗坏血酸后， $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  和  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$  在相同电位下都具有更高的电流密度，说明其催化活性显著优于不添加抗坏血酸的对照组样品。 $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  和  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$  在添加抗坏血酸后， $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  过电位分别为  $252 \text{ mV}$  和  $259 \text{ mV}$ ，显著低于不加抗坏血酸的对照组（ $324 \text{ mV}$  和  $329 \text{ mV}$ ）。在  $100$  和  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  电流密度下，不添加抗坏血酸样品的过电位大幅升高，说明缺少抗坏血酸会严重削弱材料在大电流密度下的 OER 催化性能。图 15 (c) 为各样品对应的 Tafel 斜率曲线， $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  和  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$  在添加抗坏血酸后，其 Tafel 斜率分别从  $73 \text{ mV}/\text{dec}$  减小到  $49.1 \text{ mV}/\text{dec}$ ， $121 \text{ mV}/\text{dec}$  减小到  $41 \text{ mV}/\text{dec}$ ，该结果证明抗坏血酸的引入可以有效降低反应决速步能垒，从而加快 OER 本征反应动力学。图 15 (d) 的 EIS 测试结果表明，无论 Cr 还是 Mn 体系，添加抗坏血酸制备样品的圆弧半径均明显小于无抗坏血酸对照组，说明抗坏血酸的引入还能够降低界面电荷转移电阻，优化界面电荷传输过程。图 15 (e) 是基于不同扫速 CV 拟合得到的双电层电容  $C_{dl}$ ，从拟合结果中可以看到，在添加抗坏血酸后， $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  的  $C_{dl}$  为  $10.3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

<sup>2</sup>, 高于无抗坏血酸对照组的  $3.6\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同样地,  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$  样品的  $C_{dl}$  也在添加抗坏血酸后从  $5.4\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  提高到  $11.8\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。结果说明, 抗坏血酸的添加能够增大材料电化学活性面积, 提供更多可参与析氧反应的活性位点。

综上所述, 在  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  和  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$  中, 抗坏血酸的添加对 OER 催化性能起到显著的正向调控作用。抗坏血酸不仅可以降低反应的 Tafel 斜率、减小界面电荷转移电阻, 还能提升双电层电容, 从本征反应动力学、界面电荷传输、活性位点数量三个维度实现 OER 催化活性的提升。

### 3.2.5 Cr 基和 Mn 基衍生物的稳定性测试

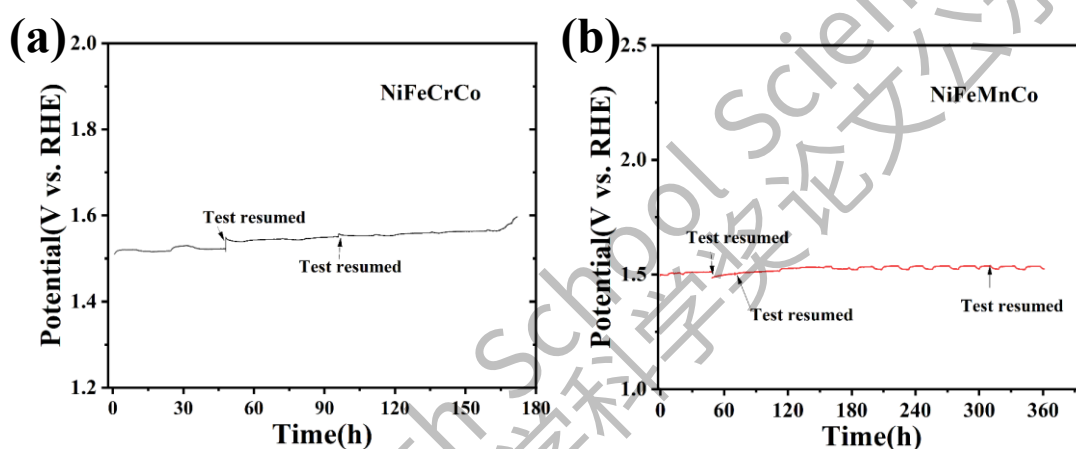


图 16 (a)  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  和 (b)  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$  样品在  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的 OER 电催化稳定性测试

OER 催化剂除催化活性之外, 其长时间在碱性条件下的稳定性也是评价其实际应用潜力的重要指标。本研究选取组分筛选得到的两种最优配比衍生物  $\text{NiFeCrCo}$  ( $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$ ) 和  $\text{NiFeMnCo}$  ( $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$ ), 进行了恒电流计时电位测试, 结果如图 16 所示, 图中“Test resumed”表示添加电解液时电位的波动, 并非电极材料本身引起的。 $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Cr}_1$  样品累计测试 180h, 其电位出现明显的上升, 而  $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Mn}_1$  样品能够稳定运行 360h, 表现出更出色的长期稳定性。结合 OER 持续反应过程中催化剂普遍发生的表面原位重构现象[37,38], 不同金属组分可改变重构后活性界面的本征稳定性, 由此可以推断, Mn 的存在有利于稳固催化界面, 对长时间运行的稳定性起到关键作用。

### 3.3 氨水刻蚀改性原始 PBA 前驱体析氧性能

前文围绕 PBA 热解衍生物体系，从组分调控角度系统探究了金属组分比例、抗氧化剂（抗坏血酸）对电催化析氧性能的影响。如引言中所阐述，PBA 前驱体本身可直接作为电催化材料，因此本节从结构调控角度，选取 NiFeCrCo-PBA 和 NiFeMnCo-PBA 前驱体，利用不同用量氨水进行刻蚀处理（E20、E50，分别代表 20 mL、50 mL 氨水刻蚀），研究不同刻蚀程度对 PBA 前驱体 OER 催化性能的调控规律，LSV、Tafel、EIS、CV 等电化学测试结果如图 17 和 18 所示。

#### 3.3.1 刻蚀改性 PBA 前驱体 OER 催化性能研究

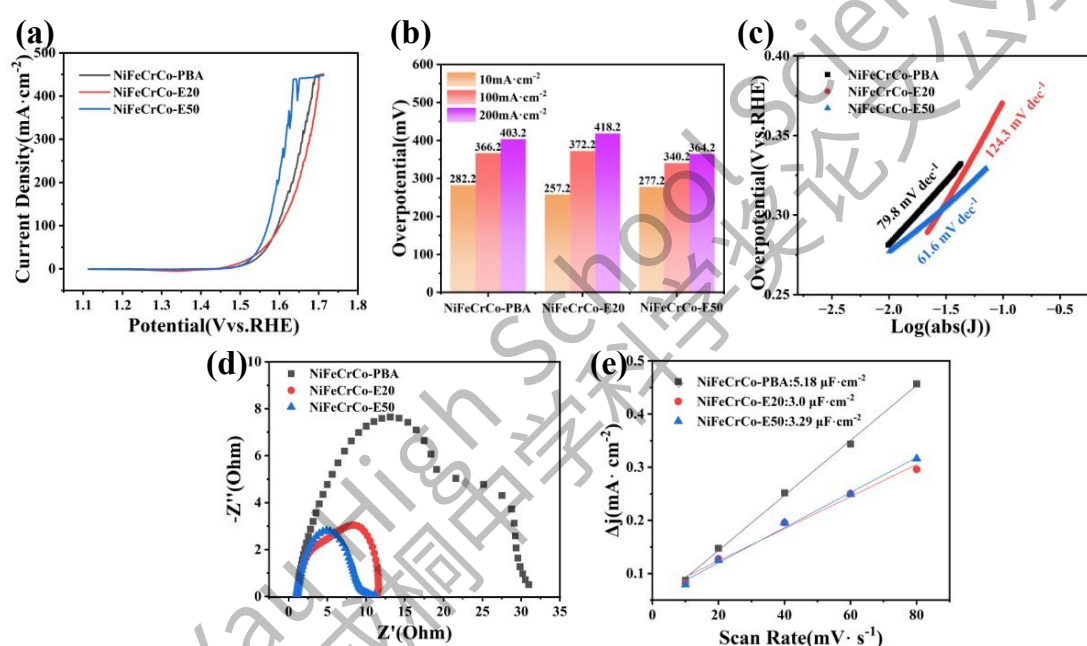


图 17 NiFeCrCo-PBA 前驱体及不同氨水用量刻蚀改性后的 OER 电催化性能：(a) LSV 极化曲线；(b) 10、100 和 200  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下对应的过电位柱状图；(c) Tafel 斜率曲线；(d) EIS 图；(e) 由不同扫速 CV 拟合得到的双电层电容  $C_{dl}$

从图 17 (a) 和图 17 (b) 中可以看到，在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下，NiFeCrCo-PBA 前驱体的过电位为 282.2 mV，当 20 mL 氨水刻蚀后的其过电位降低至 257.2 mV，然而当氨水用量增加至 50 mL 时，其过电位又升高。测试结果表明适度氨水刻蚀的可以降低过电位，但过度刻蚀会造成催化活性的衰减。图 17 (c) 为各样品对应的 Tafel 斜率曲线，NiFeCrCo-PBA，NiFeCrCo-E20 和 NiFeCrCo-E50 的 Tafel 斜率分别为  $79.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ， $61.6 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  和  $124.3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ，结果表明适度氨

水刻蚀能够降低 OER 反应的决速步能垒, 加快本征反应动力学。EIS 结果显示, 刻蚀后样品的电荷转移电阻都降低, 说明氨水刻蚀可以为电催化反应提供了高效电荷传递通道。图 16 (e) 的  $C_{dl}$  结果显示 NiFeCrCo-PBA, NiFeCrCo-E20 和 NiFeCrCo-E50 的  $C_{dl}$  分别为  $5.18\mu F\cdot cm^{-2}$ 、 $3.0\mu F\cdot cm^{-2}$  和  $3.29\mu F\cdot cm^{-2}$ 。结果表明氨水刻蚀在一定程度上会降低材料的电化学活性面积。对比前面 PBA 衍生物的研究结果, 亦可发现, 衍生后的 NiFeCrCo 的电化学面积显著增大。

结合 SEM 表征结果可知, NiFeCrCo-PBA 前驱体具备规整的多面体晶体形貌, 颗粒表面致密、孔结构较少, 但是 20mL 氨水刻蚀后, PBA 多面体表面被轻度腐蚀, 可能形成大量表面缺陷与孔隙, 这种结构重构有助于电解液与界面的电荷传输。当氨水增加至 50mL 时, 刻蚀严重破坏了 PBA 的多面体骨架, 晶体结构坍塌、颗粒破碎, 不利于维持稳定的催化界面。结合电化学和形貌表征结果可以发现, 尽管刻蚀后活性位点数量有所下降, 但适度刻蚀可能会带来界面结构的重构, 能够在一定程度上优化界面电荷传输、加快本征反应动力学, 最终实现催化活性提升。

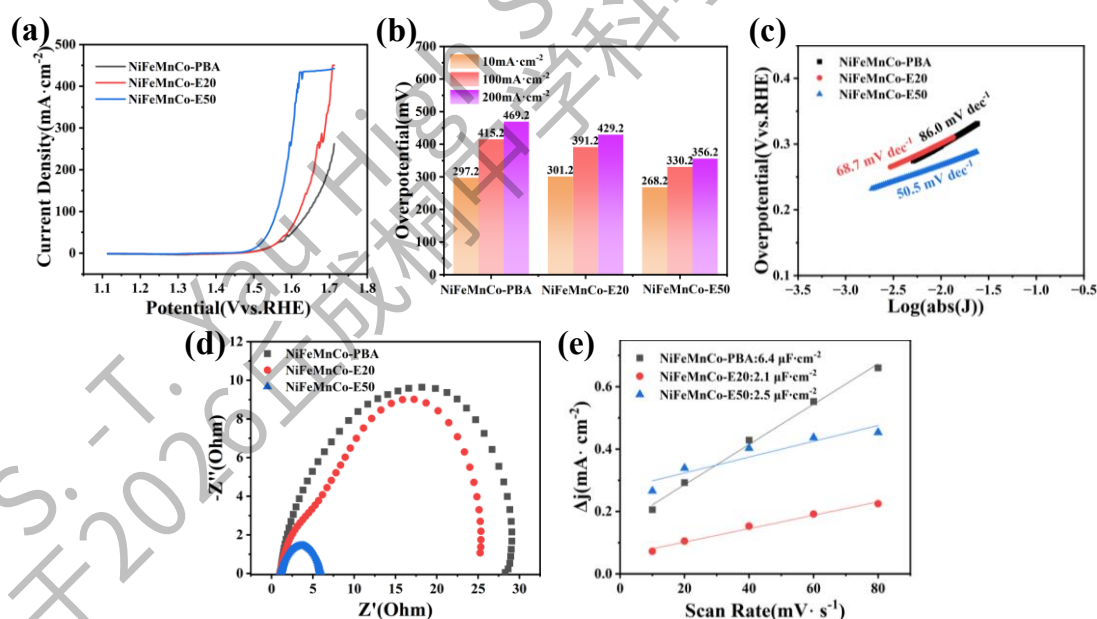


图 18 NiFeMnCo-PBA 前驱体及不同氨水用量刻蚀改性后的 OER 电催化性能:

(a) LSV 极化曲线; (b) 10、100 和  $200mA\cdot cm^{-2}$  电流密度下对应的过电位柱状图; (c) Tafel 斜率曲线; (d) EIS 图; (e) 由不同扫速 CV 拟合得到的双电层电容  $C_{dl}$

从图 18(a)和图 18(b)中可以看到,在  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下, NiFeMnCo-PBA 前驱体的过电位为  $297.2\text{mV}$ , 当  $20\text{mL}$  氨水刻蚀后的其过电位略有升高至  $301.2\text{mV}$ , 当氨水用量继续增加至  $50\text{mL}$  时, 其过电位下降至  $268.2\text{mV}$ 。在  $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下, 其过电位随着刻蚀量的增加显著降低, 测试结果表明在 Mn 基 PBA 体系中, 氨水刻蚀可以持续提升材料 OER 催化活性。图 18(c)为各样品对应的 Tafel 斜率曲线, NiFeMnCo-PBA, NiFeMnCo-E20 和 NiFeMnCo-E50 的 Tafel 斜率分别为  $86.0\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ,  $68.7\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  和  $50.5\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 结果表明对于 Mn 基 PBA, 在本研究用量范围内氨水刻蚀能够持续降低 OER 决速步能垒, 加快析氧反应动力学, 且随着氨水用量的增加动力学提升效果越显著。EIS 结果显示, 刻蚀后样品的电荷转移电阻都降低, 其电荷转移电阻的大小顺序为  $\text{PBA} > \text{E20} > \text{E50}$ , 可见氨水刻蚀在该体系中有助于构建高效的电子传输通道, 优化界面电荷的转移。图 18(e)的  $C_{dl}$  结果显示 NiFeMnCo-PBA, NiFeMnCo-E20 和 NiFeMnCo-E50 的  $C_{dl}$  分别为  $6.4\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.1\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $2.5\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。结果表明, 同 Cr 基 PBA 体系一样, 氨水刻蚀在一定程度上会降低材料的电化学活性面积。对比前面 PBA 衍生物的研究结果, 亦可发现, 衍生后的 NiFeMnCo 的电化学面积显著增大。

结合 SEM 表征结果可知, NiFeMnCo-PBA 前驱体具有完整规整的多面体形貌, 颗粒表面致密光滑。 $20\text{mL}$  氨水轻度刻蚀后, 晶体表面出现少量腐蚀凹坑。当继续增加氨水用量至  $50\text{mL}$  时, 强刻蚀作用在 PBA 多面体表面生成大量孔洞与表面缺陷。对比 Cr 基 PBA 和 Mn 基 PBA 体系可知, Mn 基 PBA 骨架耐氨水刻蚀能力更强, 在  $50\text{mL}$  氨水条件下依然能够维持晶体基本骨架, 没有发生明显的结构坍塌。同样地, 结合电化学和形貌表征结果可以发现, 尽管刻蚀后活性位点数量有所下降, 但适度刻蚀可能会带来界面结构的重构, 能够在一定程度上优化界面电荷传输、加快本征反应动力学, 最终实现催化活性提升。

综上所述, 氨水刻蚀对 Mn 基 PBA 前驱体的 OER 性能调控规律与 Cr 基 PBA 体系有所区别。Mn 基 PBA 晶体骨架稳定性更强, 在本研究氨水用量刻蚀范围内, 随着氨水用量增加, 材料表面缺陷不断增多, 界面电荷转移电阻持续降低, OER 本征动力学不断提升, 催化性能逐步优化。即便电化学活性面积有所降低, 结构重构带来的动力学优势仍然主导催化性能提升。对比 Cr、Mn 两套 PBA

体系的刻蚀实验，这说明 PBA 金属组分会直接影响材料耐刻蚀能力，进而改变结构调控的最优刻蚀窗口。

### 3.4 构效关系与催化机理分析

基于前述组分筛选、配比优化、合成助剂调控以及氨水刻蚀改性的系列实验结果，结合微观形貌与多维度电化学表征，本节跳出具体的实验数据复述，从组分效应、结构效应以及催化制约因素的角度，推导 PBA 基材料的构效关联，并对潜在催化机制进行分析。

综合掺杂与配比实验可以得出，异质金属的引入对催化体系的调控具有明显的元素依赖性，不同金属的增益路径并不完全等同。Mn、Cr 的引入均能够改善整体析氧性能，但二者的主导作用存在区别，说明异质金属掺杂并非单纯提升活性位点数量，更多可能是通过调变活性中心的电子状态，改变 OER 中间体的吸附行为，进而优化本征反应动力学与界面电荷输运能力。此外，Cu 的引入从多个维度对催化过程产生抑制，反映出部分金属掺杂会造成活性位点电子结构失配，同时劣化界面传导特性。同时配比实验表明，催化性能并不随某一种金属占比单调变化，部分样品尽管拥有更大的电化学活性面积，却受限于界面电荷传输阻力，在大电流条件下性能急剧衰减。由此可以推论，电化学活性面积不能作为评价催化性能的唯一判据，本征反应动力学与界面电荷传输能力会成为催化过程的限速环节，三者之间存在相互制衡的关系。

抗坏血酸对照实验进一步证实，合成条件会间接塑造材料的本征属性。抗氧化剂的作用不局限于简单的还原过程，还会干预材料成核与生长过程，最终同时影响电子结构、微观形貌以及可利用的活性位点，实现多维度协同调控。这也说明对于 PBA 衍生物体系，除金属组分之外，合成工艺同样是调控催化表现不可忽视的变量。

氨水刻蚀改性的实验结果揭示了结构效应对 PBA 前驱体的影响规律。刻蚀处理会在材料表面制造缺陷与孔结构，但同时会造成电化学活性面积下降，部分样品却实现催化活性提升，结果表明，表面重构带来的动力学与界面传荷增益，足以抵消活性位点数量降低带来的负面影响，缺陷结构可以通过改变局部电子环境、优化离子浸润扩散条件，实现催化能力提升。此外，Cr 基与 Mn 基 PBA 对刻蚀条件表现出完全不同的响应行为，证明金属组分除改变催化本征活性外，还

决定晶体骨架的化学稳定性，过度的结构破坏会打断电荷传导通路，最终造成催化性能衰退。

综合全部实验现象可以看出，PBA 基材料的 OER 催化性能由三重核心因素共同约束，即活性位点的本征中间体吸附能垒、催化剂-电解液界面的电荷传输效率、能够参与反应的有效电催化活性位点。可见，组分调控与结构改性两类手段，本质上是分别从电子结构层面和微观形貌层面，对上述三个因素进行干预。异质金属掺杂、配比优化主要侧重调变活性中心电子状态。而氨水刻蚀则依靠表面缺陷重构改变界面环境，抗坏血酸可同时作用于电子结构与微观形貌。在实际改性中，上述因素会相互耦合，某一指标的提升不一定带来整体性能改善，甚至会伴随另一维度的牺牲。只有实现三者之间的合理匹配，才能够获得优异的 OER 电催化性能。

## 4 结论

本研究围绕 PBA 基电催化材料，通过组分调控与氨水刻蚀结构改性相结合的策略，开展 OER 性能研究。研究表明，Mn、Cr 金属掺杂可从不同路径协同优化 PBA 衍生物的本征动力学与界面电荷传输，而 Cu 掺杂会降低催化性能。此外，Cr、Mn 体系内部金属比对性能整体影响有限，而抗坏血酸则能够有效调变材料电子状态。电化学结果表明，电化学活性面积并非评判 OER 性能的唯一指标，界面传荷与本征反应动力学均可成为反应的限速关键因素。PBA 前驱体的氨水刻蚀改性研究表明，依靠表面缺陷重构可以一定程度上提高催化性能，但会牺牲部分电化学活性面积。Cr 基与 Mn 基 PBA 因骨架稳定性差异表现出截然不同的刻蚀响应，过度刻蚀会破坏导电通路造成性能衰减。

本研究工作揭示了 PBA 基材料的析氧性能受活性位点本征能垒、界面电荷传输效率、有效电催化活性位点三者协同制约，组分调控与结构改性手段分别从电子结构和界面环境层面实现性能调控。该研究初步探究了材料组分-结构-性能之间的构效关系，为设计高性能 PBA 基析氧电催化剂提供实验依据。

## 5 后续研究工作展望

本研究从组分筛选、配比优化、合成助剂以及氨水刻蚀等角度探究了 PBA 基材料的析氧催化规律，但仍存在部分问题有待进一步深入探究。

第一，本研究中氨水刻蚀仅设置两组用量梯度，刻蚀条件变量偏少，只能观察到适度刻蚀与过度刻蚀之间的性能差异，难以精准定位最优刻蚀阈值。后续可以增设更多氨水用量梯度并结合更为精细的形貌表征手段，系统地追踪 PBA 晶体从表面缺陷产生到骨架逐步破坏的演变过程，建立刻蚀程度-微观结构-催化性能之间更加定量的对应关系。

第二，本研究证实 Mn 基 PBA 具有更强的抗氨水刻蚀能力，在现有刻蚀条件下性能可以持续提升，但尚未探明其性能进一步提升的上限。后续可以围绕 Mn 基体系开展拓展研究，一方面尝试更高层次的刻蚀处理，探索其性能极限。另一方面可以将刻蚀改性 with 金属组分调控相结合，在刻蚀的基础上调节金属比例，进一步挖掘 Mn 基 PBA 前驱体的催化潜力。

第三，本研究验证了抗坏血酸对 PBA 衍生合金催化性能的显著提升效果，但仅从电化学结果推断其能够调变材料本征电子状态，缺少直接实验证据来阐释作用机制。后续可以借助 XPS、原位表征等手段，探究抗坏血酸在材料合成过程中对金属价态、成核过程的影响，厘清其是通过还原作用、形貌调控还是其他途径改善催化性能。

第四，稳定性测试结果表明等摩尔 Mn 掺杂衍生物相比 Cr 掺杂样品具备明显更优的稳定性，但暂未揭示稳定性差异背后的微观原因。后续可以利用 XRD、XPS 与电镜表征，对比两种衍生物反应前后的物相、价态与形貌演变，解析金属组分对 OER 过程中原位表面重构行为的影响。

第五，本工作主要基于三电极体系开展实验室电化学测试，距离实际电解水应用还有差距。后续可以选取本研究中综合性能较优的样品，组装两电极电解水装置，考察催化剂在实际工况下的催化活性与长期运行稳定性，向实际应用场景进一步靠拢。

## 参考文献

- [1] ZENG K, LIANG X, HU R, ZHOU M H, SUN J X, LI S, TAO H W, LI Y B, HU H T, HE Z Y, YANG R Z, HU Z, HUANG H W. Toward scalable water electrolysis catalysts: mechanistic insights, structure-activity relationships and multiscale design[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, e71510. <https://doi.org/10.1002/aenm.71510>.
- [2] ZHANG X Y, WANG J Y, ZONG K, CHEN Z, YANG X, YANG L, WANG X, CHEN Z W. Recent advances in non-noble metal-based electrocatalysts for hybrid water electrolysis systems[J]. *Carbon Energy*, 2025, 7(3):e679. <https://doi.org/10.1002/cey2.679>.
- [3] WU Y, XIAO B X, LIU K L, WANG S B, HOU Y D, LU X F, ZHANG J J. Electrochemical synthesis of high-efficiency water electrolysis catalysts[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2025, 8(1):2. <https://doi.org/10.1007/s41918-024-00237-6>.
- [4] JIA C H, CHEN Y, ZHOU C Y, XIANG X P, LONG X, ZHAO B, ZHANG N, ZHAO S J, CHAI L Y, LIU X M, LIN Z. Oxide heterostructure engineering drives stable lattice oxygen evolution for highly efficient and robust water electrolysis[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(21):19938-19950. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5c03084>.
- [5] ZHANG Z Y, GAO M J, ZHAO N, SHI Z, CHEN B, WANG J Y, CHEN S B, HUANG K, WANG D L, WU J, LING Y. Electrodeposited cobalt-doped NiFe layered double hydroxide for efficient OER at high current[J]. *Energy & Fuels*, 2025, 39(17):8329-8338. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00768>.
- [6] ZHANG L, CHEN M Y, XIAO L F, WU Y H, LIU Q, HU G Z, LIU X J. Recent advancement in electrocatalytic water splitting facilitated by the sulfide oxidation reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(9):5612-5624. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c00744>.
- [7] MURUGESAN R, SELVAM N C S, MARUTHAPILLAI A. Design and engineering of phosphide, sulfide, selenide, oxide and LDH based pre-catalysts for electrocatalytic oxygen evolution reaction: recent advances and perspectives[J].

Catalysis Science & Technology, 2025, 15(23):6928-6975.  
<https://doi.org/10.1039/d5cy00724k>.

- [8] ZHANG J Z, ZHANG Z H, SASAKI T. Insights into MXene-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. ACS Energy Letters, 2026, 11(1):101-110. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.5c03334>.
- [9] ABEDI R, DARBAND G B, OVEISI A R, DALIRAN S, FATHOLLAHI A, GARCIA H. Engineering multidimensional carbon-based electrocatalysts for water splitting: From pristine nanostructures to MOF-, POP-, and MXene-hybrids[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2026, 549:217371. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217371>.
- [10] MA X H, MAO Y L, YU R R, JIA H N, DU J Z, LUO W. Rational design and mechanistic insights into transition metal-based spin-modulated oxygen evolution electrocatalysts[J]. Chemistry-A European Journal, 2025, 31(50). <https://doi.org/10.1002/chem.202501562>.
- [11] ZHU B, HUANG S D, SEO O, CAO M N, MATSUMURA D, GU H Y, WU D S. Stabilizing the unstable: enhancing OER durability with 3d-orbital transition metal multielemental alloy nanoparticles by atomically dispersed 4d-orbital Pd for a 100-fold extended lifetime[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(13):11250-11256. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c18109>.
- [12] SHEN K X, CHEN Y, WANG T. Designing of highly-efficient OER and ORR transition-metal-nitrogen active centers with the aid of the revised d electron density[J]. Applied Surface Science, 2024, 666:160333. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160333>.
- [13] NA S N, SHI X G, CHAI D F, GUO D X, LI J L. Synergistic hybridization between third-period and fifth-period transition metal orbitals in entropy-stabilized layered double hydroxides for long-term oxygen evolution catalysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 693:137641. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137641>.
- [14] NAI J W, LOU X W. Hollow structures based on prussian blue and its analogs for electrochemical energy storage and conversion[J]. Advanced Materials, 2019,

31(38):1706825. <https://doi.org/10.1002/adma.201706825>.

- [15] XIANG J W, JIANG S, ZHANG G X, GAO S Y, WU K, SHAKOURI M, PANG H. Prussian blue analogues and their derivatives for electrochemical energy conversion[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2026, 548:217215. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217215>.
- [16] GAO Z M, PAN J M, ZHANG W J, GAO M M, HUSSSAIN S, ZENG Q, MAIMAITIMIN A, WANG P Q, YANG Y H, ZHANG J R, SUN M X, YAN X H. Donut-shaped porous Co/Mn co-doped Ni-based PBA cathode for high-performance advanced zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2026, 191:117007. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2026.117007>.
- [17] ANSARI T, INDRA A. Understanding the anodic reconstruction of prussian blue analogs during oxygen evolution reaction[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2026, 21(5):e70682. <https://doi.org/10.1002/asia.70682>.
- [18] LIN S Y, WANG Y X, JING X Y, SHEN H N, HAO Y D, ZHANG Z Y, GAO J S, HE Y. High-dispersion/N-doping FeCo@NC with abundant active sites for high-activity oxygen reduction catalysts[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1020:179295. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179295>.
- [19] PAVITHA G, MOHANA P, YUVAKKUMAR R, RAVI G, ARUNMETHA S, THAMBIDURAI M, VELAUTHAPILLAI D. Facile synthesis of CoFe PBA derived  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  for effective hydrogen evolution reaction[J]. Ceramics International, 2025, 51(16):21162-21169. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.440>.
- [20] JANG E, CHO J, KIM J, KIM J. WC nanoparticles and NiFe alloy co-encapsulated in N-doped carbon nanocage for exceptional OER and ORR bifunctional electrocatalysis[J]. Applied Surface Science, 2024, 663:160201. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160201>.
- [21] ZHANG R Q, SUN X Y, QIAN B B, SAID A, XU K, ZHANG D T, WANG L, CHEN K F, KOMARNENI S, YANG C L, XUE D F. Insight into the Facilitated surface reconstruction of NiFe layered double hydroxide by constructing

heterostructures with Prussian blue analogues for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 691:137413. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137413>.

- [22] ZHANG S T, CHEN Y, PAN T, WEI Y, LI Y, LIN Z X, PI Y C, CAO S, TANG Y J, HU Y B, ZHENG M B, PANG H. Controlled self-template synthesis of CoNiFe-PBA hollow structure with enhanced electrocatalytic oxygen evolution reaction activity[J]. *Science China-Materials*, 2025, 68(10):3667-3674. <https://doi.org/10.1007/s40843-025-3492-6>.
- [23] ZHANG K, HUANG J Z, DENG X L. High entropy rare-earth Prussian blue analogues for boosting oxygen evolution catalysis[J]. *Nanoscale*, 2025, 17(32):18623-18632. <https://doi.org/10.1039/d5nr01719j>.
- [24] DING X Y, XU Y C, LI S J, MU J B, ZHANG M Y. D-band center modulation of carbon-confined high-entropy alloy nanofibers for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2026, 14(48):32623-32634. <https://doi.org/10.1039/d6ta04243k>.
- [25] WEI B, XU G C, HEI J C, ZHANG L, HUANG T T. PBA derived FeCoP nanoparticles decorated on NCNFs as efficient electrocatalyst for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(2):2225-2235. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.150>.
- [26] MAO L J, LIU J, LIN R, XUE J H, YANG Y D, XU S J, LI Q P, QIAN J J. Tailoring the compositions and nanostructures of trimetallic prussian blue analog-derived carbides for water oxidation[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(42):2402916. <https://doi.org/10.1002/advs.202402916>.
- [27] LIU Y, ZHANG H, WANG Y, et al. High-Entropy prussian blue analogue derived heterostructure nanoparticles as bifunctional oxygen conversion electrocatalysts for the rechargeable zinc-air battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(47):63212-63222. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c13387>.
- [28] MUKHERJEE P, SATHIYAN K, BAR-ZIV R, ZIDKI T. Chemically etched prussian blue analog-WS<sub>2</sub> composite as a precatalyst for enhanced electrocatalytic water oxidation in alkaline media[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(35):14484-

14493. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02537>.

- [29] HU H M, PENG Z Y, ZHANG G R, ZHU W, ZHAO J L, TANG X, ZHOU X J, LI Y H. FeP<sub>4</sub>-modulated Ni<sub>2</sub>P nanosheet as high-efficiency and robust electrocatalyst for oxygen evolution reactions[J]. Applied Surface Science, 2026, 732:166553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2026.166553>.
- [30] CHOI J, LIM J, KIM D, PARK S, YAN B, KO D, CHO Y, LEE L Y S, PIAO Y Z. CoFe Prussian blue analogues on 3D porous N-doped carbon nanosheets boost the intercalation kinetics for a high-performance quasi-solid-state hybrid capacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(27):14501. <https://doi.org/10.1039/d2ta03033k>.
- [31] PENG J, GAO Y, ZHANG H, LIU Z G, ZHANG W, LI L, QIAO Y, YANG W S, WANG J Z, DOU S X, CHOU S L. Ball milling solid-state synthesis of highly crystalline prussian blue analogue Na<sub>2-x</sub>MnFe(CN)<sub>6</sub> cathodes for all-climate sodium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(32):e202205867. <https://doi.org/10.1002/anie.202205867>.
- [32] XU W T, MO X Y, ZHOU Y, WENG Z X, MO K L, WU Y H, JIANG X L, LI D, LAN T Q, WEN H, ZHENG F Q, FAN Y J, CHEN W. Bimetal leaching induced reconstruction of water oxidation electrocatalyst for enhanced activity and stability[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2024, 40(8):2308003. <https://doi.org/10.3866/pku.WHXB202308003>.
- [33] PENCHE G, GONZÁLEZ-VELASCO J R, GONZÁLEZ-MARCOS M P. Porous Hexacyanometallate(III) complexes as catalysts in the ring-opening copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide[J]. Catalysts, 2021, 11(12):1450. <https://doi.org/10.3390/catal11121450>.
- [34] SONG X Z, WANG X B, ZHANG T, DONG J H, MENG Y L, LIU D K, LUAN Y X, YAO C G, TAN Z Q, WANG X F. Deciphering the underlying mechanism of the fourth entity in medium-entropy NiCoFeMP toward boosting oxygen evolution electrocatalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(41):55248-55257. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c10131>.
- [35] RAVEENDRAN A, CHANDRAN M, DHANUSURAMAN R. A comprehensive

review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts[J]. RSC Advances, 2023, 13(6):3843-3876. <https://doi.org/10.1039/d2ra07642j>.

[36] MIN K S, KANG S, LEE E, HAM H C, BAECK S H. Unveiling the role of V and P dual-doping in Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanorods: enhancing bifunctional electrocatalytic activities for anion exchange membrane water electrolysis[J]. Small Structures, 2025, 6(9):2500217. <https://doi.org/10.1002/sstr.202500217>.

[37] FENG J X, WANG X S, PAN H. In-situ Reconstruction of Catalyst in Electrocatalysis[J]. Advanced Materials, 2024, 36(50):2411688. <https://doi.org/10.1002/adma.202411688>.

[38] ZHONG H Y, ZHANG Q, YU J C, ZHANG X, WU C, MAY E, AN H, WANG H, ZHANG J, WANG X P, XUE J M. Fundamental understanding of structural reconstruction behaviors in oxygen evolution reaction electrocatalysts[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(31):2301391. <https://doi.org/10.1002/aenm.202301391>.

## 致谢

本研究的选题源于第十五期重庆市青少年创新人才培养雏鹰计划，本人入选了本学期学员。通过该项目我初次接触到电催化与电解水析氧相关研究方向，结合高中化学所学的水分解知识，我对电解水制氢这一绿色能源技术产生浓厚兴趣，由此确定了本课题的研究主题。在查阅大量文献后我了解到，PBA 基材料凭借独特的晶体结构在电催化析氧领域具备巨大潜力，但组分-结构-性能之间仍有诸多值得探究的问题，因此确定开展本项研究。课题的选题构思、文献调研、实验方案设计、电化学测试、数据处理分析以及论文撰写均由本人独立完成。XRD 表征依托校内设备完成，其余表征样品均外送“测试狗”机构检测。

值此论文完成之际，谨向所有为本研究提供帮助的师长、同学与工作人员致以诚挚的谢意。

首先由衷感谢我的指导老师重庆邮电大学李艳虹老师和重庆育才中学校的王琳媛老师。感谢老师们给予我参与雏鹰计划开展科研实践的机会，在课题选题、研究思路梳理、论文修改完善等方面给予我诸多专业建议，引导我建立起严谨求实的科研思维，让我对科研工作有了更加真切的理解与体会。

特别感谢彭臻尧师姐，师姐深耕电催化相关研究方向，在整个课题开展过程中全程给予我悉心指导。从实验基础操作、样品合成制备，到电化学测试、数据解析，师姐都耐心讲解，帮我解决了大量实验中遇到的实际问题，使我能够顺利推进各项实验。同时感谢朱威师兄、张广润师兄，在实验操作规范、仪器使用注意事项上给予我很多指导，帮我规避了不少实验误区。

感谢测试狗机构的工作人员，在样品外送表征过程中提供专业测试服务，针对部分样品配合完成复测工作，保障了本研究表征数据的完整与可靠，同时也感谢校内设备管理老师，为 XRD 测试的顺利开展提供支持。

感谢这一段日子坚持不懈的自己。从学习基础的科研知识，到反复调试实验条件，经历过多次实验失败、数据不理想的困境，也经历过整理数据与撰写文稿的无数个夜晚，在一次次试错与调整中坚持完成了全部研究工作。

最后，深深感谢我的家人。感谢家人在物质与精神上无条件的支持，让我可以安心投入课题研究。也感谢身边同学伙伴的陪伴与鼓励，陪我度过这段科研探索的时光。