

钼基催化剂的控制合成及电解水性能研究

周力, 汤艳峰*

南通大学, 江苏 南通

收稿日期: 2022年8月2日; 录用日期: 2022年8月12日; 发布日期: 2022年8月23日

摘要

“绿色氢能”作为一种通过可再生能源制备的纯净氢能, 在能量转换时不排放任何二氧化碳, 引起了人们的广泛关注。在众多制取“绿色氢能”的方法中, 可再生电解水制氢技术能够克服昼夜、气候和区域等因素带来的间歇性、随机性和不均衡性的缺点, 因此受到了研究者的青睐。为了提高催化析氢性能, 开发具有低成本、高催化活性和高稳定性的电解水制氢催化剂是十分必要的。本文主要通过采用构建异质结和杂原子掺杂等策略对钼基纳米材料进行一系列改性, 从而提高其电解水催化性能。

关键词

钼钨氧化物, 异质结, 析氢反应, 析氧反应, 高活性

Controlled Synthesis of Molybdenum Based Catalyst and Its Performance in Electrolysis of Water

Li Zhou, Yanfeng Tang*

Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 2nd, 2022; accepted: Aug. 12th, 2022; published: Aug. 23rd, 2022

Abstract

“Green hydrogen energy”, as a kind of pure energy generated by renewable energy, does not emit any carbon dioxide during energy conversion, which has attracted widespread attention. Among many methods to produce “green hydrogen energy”, renewable electrolysis water splitting technology can overcome the shortcomings of intermittent, random and unbalanced caused by day and night, climate and regional factors, so it has been favored by researchers. In order to improve

*通讯作者。

the catalytic performance of hydrogen evolution, it is necessary to develop catalysts with low cost, high catalytic activity and stability for water electrolysis. In this paper, a series of modification strategies such as heterojunction construction and heteroatomic doping were used to improve the catalytic performance of molybdenum-based nanomaterials in water electrolysis.

Keywords

Cobalt Molybdenum Oxide, Heterojunction, HER, OER, High Activity

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会经济的日益发展,人们对能源的需求愈来愈大,巨大的需求必然会导致人类对传统化石燃料能源的过度开采。这种行为一方面会导致传统化石能源的枯竭;另一方面也会加剧环境污染问题,例如绝大部分交通工具的燃料是汽油和柴油等化石能源,它们燃烧所排出的尾气中含有大量一氧化碳、二氧化碳和氧化硫等有害物质,会造成酸雨、雾霾等一系列灾害,严重污染环境[1][2]。

目前一些新型能源的时间间歇性、季节性和地域性很大程度上限制了它们的连续产能,所以开发一种连续、易存储、无污染和能量密度高的新型能源是必要的。氢能相比于其他能源具有显著的优势:储量丰富、能量密度高、无污染、效率高、易存储运输和安全性高等,因此受到人们的高度重视[3]。

电解水制氢技术虽然耗电量很大,但电能为可再生能源,因此电解水制氢是最有应用前景的一种方法,也是目前广泛采用的一种较廉价的理想制氢方法。但是目前制氢效果最好的催化剂还是铂基和钌基等贵金属,高昂的成本和稀缺性限制了电解水制氢的大规模商业化,所以为了降低阳极和阴极过电位以节约能耗,研究开发具有低过电位、高催化活性以及稳定的电极材料具有重要的意义[4]。

2. 氢能概述

氢气是一种环保能源,凭借其能量密度高(140 MJ/kg)、储量大、无污染、可储存和安全性高等优点受到各国的高度重视。如今制氢方法众多,氢气来源广泛,主要有电解水制氢、高温分解制氢和其他新型制氢方法[5][6][7]。

电解水制氢:在电解质溶液中通入电流对水进行电解产生氢气和氧气,所需原料为可再生能源,生产技术安全可靠,制备工艺简单,产品分离操作简单、纯度高;自动化程度高,工艺设备维护方便;污染小。

目前氢气有很大的应用前景,第一,氢气可以作为化工原料,用于合成氨、炼油和煤炭深加工等;第二可以用于氢燃料电池汽车;第三是用于小型的燃料电池分布式发电系统。

3. 电解水反应及其机理概述

3.1. 电解水反应机理

电解水制氢的基本原理就是在电解液中对电极外加电压,电极上的催化剂将电能转化成化学能,正极上水被氧化产生氧气,负极上水被还原产生氢气的过程(图 1)。它的总反应方程式为:



从式(1)可以看出在整个制氢过程中完全没有污染物的排放。目前实验室常用的三种电解液分别为酸性、中性和碱性电解液。一般而言,酸性电解液中氢质子的含量高,所以产氢效率较高,由于酸性电解液对催化剂的腐蚀性比较大,从而影响催化剂的稳定性,不利于大规模的商业化应用。当然,提高催化剂在酸性电解液中耐腐蚀性对于高效制氢也有比较好的前景[8];中性电解质一般是 pH 值为 7 的缓冲溶液,由于电解液中缺少 H^+ 和 OH^- ,一方面限制了它的导电性,另一方面也限制了催化产氢活性。由于中性电解质对于催化剂的腐蚀性相对较弱,有利于催化剂的长时间稳定运行。目前一些研究也着重于提高催化剂在中性电解质的催化活性[9]。碱性电解液一般为浓度 1 M 的氢氧化钾溶液,其中丰富的氢氧根离子一方面可以增加导电性,另一方面有利于氧气的析出,从整体上提高电解水性能,所以目前基于碱性电解质用于电解水制氢的研究最多[10]。除了上述电解质,人们为了更接近工业化标准和降低产氢成本,也致力于开发一些催化剂在基于海水的碱性电解液中的催化性能和稳定性[11];电解水制氢效率很大程度上取决于析氧反应,所以 Tang 等人[12]就在电解液中加入一种更容易氧化的物质(甲醇、乙醇、甘油和尿素),通过这些物质的氧化来取代析氧反应,从而提供了一种降低能源消耗制氢的可行策略。

电解水中的析氢反应涉及 2 电子转移,而析氧反应涉及 4 电子转移,而且整个反应是一种上坡反应,所以整个水解过程主要受析氧反应速率的影响。理论上来说,HER (Hydrogen evolution reaction)所需的电压为 0 V, OER (Oxygen evolution reaction)需要的电压为 1.23 V,然而实际过程中所需要的电压要远远大于 1.23 V,主要是因为催化过程中受到电极极化和电阻压降等因素的影响[13] [14]。所以合理设计电解水制氢催化剂是克服超高过电势的有效策略[15]。

3.2. 析氢反应机理

析氢半反应的方程式为:

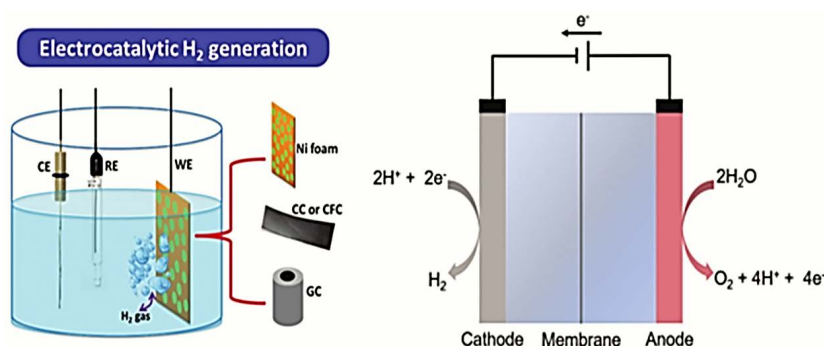


Figure 1. Schematic diagram of electrocatalytic water splitting [16] [17]

图 1. 电催化水裂解示意图[16] [17]

整个过程涉及 2 电子转移,所以所需的驱动力比较少,它主要包含两个步骤:第一步为 Volmer 步骤,首先电解质中的 H^+ (碱性或中性电解质中缺少 H^+ ,所以还需要催化剂先将水分解为 H^+)得电子然后吸附到催化剂活性位点处形成一个吸附氢原子(H_{ads}^*)。方程式如下:

Volmer 步骤:



第二步含有两种反应机理: Tafel 步骤和 Heyrovsky 步骤。Tafel 步骤就是将两个相邻的 H_{ads}^* 相结合形成氢气。步骤如下:

Tafel 步骤:



Heyrovsky 步骤就是单个的 H_{ads}^* 与电解质中的 H^+ 和来自外部的电子相结合形成氢气。步骤如下:

Heyrovsky 步骤:



其中 * 代表氢吸附位点, 整个析氢过程原理图为(图 2):

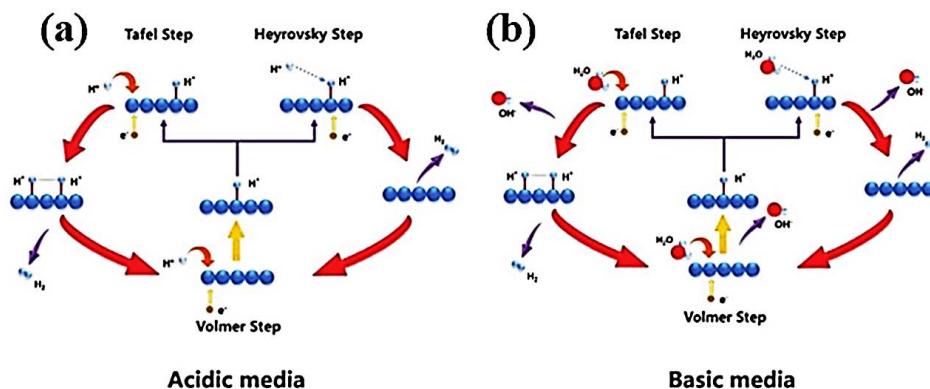


Figure 2. Schematic diagram of HER route: (a) In acidic electrolyte; (b) In alkaline electrolyte [18]

图 2. HER 路线示意图: (a) 在酸性电解质中; (b) 在碱性电解质中[18]

所以为了评价 HER 性能的好坏, 需要对吸附氢原子的吉布斯自由能进行计算(ΔG_{H^*}), 一般来说吸附氢原子吉布斯自由能不应该太高或太低, 越接近于零则催化性能越好, 从图 3 中可以看出, 目前为止, 贵金属催化剂的析氢性能最好。比如 Pt 的氢吸附吉布斯自由能接近于 0, 当吉布斯自由能小于零时, 催化剂与氢的结合力更大, 有利于 Volmer 反应步骤, 但是结合过牢不利于氢气的释放, 影响后续步骤, 也可能使催化活性位点中毒; 当吉布斯自由能大于零时, 催化剂与氢的结合力变弱, 不利于第一步的 Volmer 反应, 从而需要更大的能量来驱动反应, 也会影响催化效率[19] [20] [21] [22]。

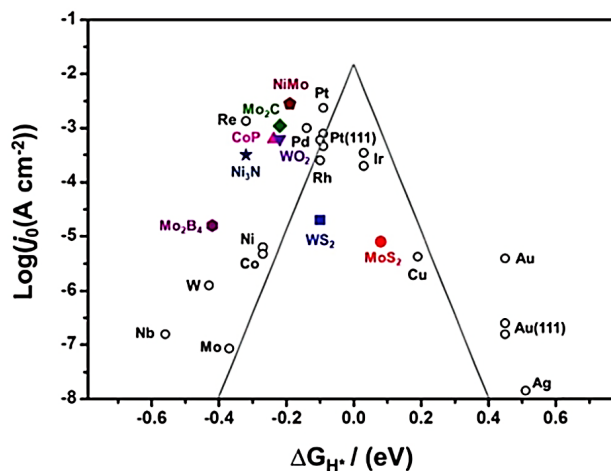
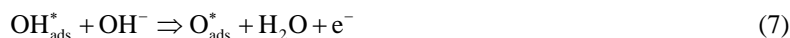


Figure 3. Diagram of exchange current density of different catalysts and gibbs free energy of corresponding hydrogen adsorption [23]

图 3. 不同催化剂交换电流密度及对应氢吸附自由能火山图[23]

3.3. 析氧反应机理

相对于 HER, OER 的反应过程相对复杂。目前研究 OER 都是基于碱性电解质而且它一般的反应步骤如下所示:



或



在碱性电介质中, 析氧反应从氢氧根离子开始, 然后经历两个主要的反应过程进行析氧[24]。首先电解液中的氢氧根离子失去电子吸附在催化剂活性位点表面(OH_{ads}^*), 接着 OH_{ads}^* 去质子化形成单纯的吸附氧(O_{ads}^*), 接下来有两种产氧路线: 第一种是两个 O_{ads}^* 直接耦合形成 O_2 , 另一种是 O_{ads}^* 接着与 OH^- 进行结合形成 $\text{OOH}_{\text{ads}}^*$, 之后 $\text{OOH}_{\text{ads}}^*$ 紧接着去质子化形成 O_2 。一般情况下(8)的反应热力学势垒总是大于(9)和(10)的热力学势垒。通过对每个过程进行吉布斯自由能计算可以推导出哪一步反应最迟缓, 催化性能是由 OER 的电位决定步骤的大小决定的。也就是说, 过电位受随后被吸附的两种中间体吉布斯自由能化学吸附能变化最大的步骤限制的:

$$G_{\text{OER}} = \max[\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_4, \Delta G_5] \quad (11)$$

如图 4 所示, 经过一系列的理论研究计算[25], 过电位可以表示为:

$$\eta = \max \frac{[\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_4, \Delta G_5]}{e} - 1.23 \text{ V} \quad (12)$$

所以, O_{ads}^* ($\Delta G_{\text{O}_{\text{ads}}^*} - \Delta G_{\text{HO}_{\text{ads}}^*}$) 是用来描述 OER 催化活性的通用描述符。

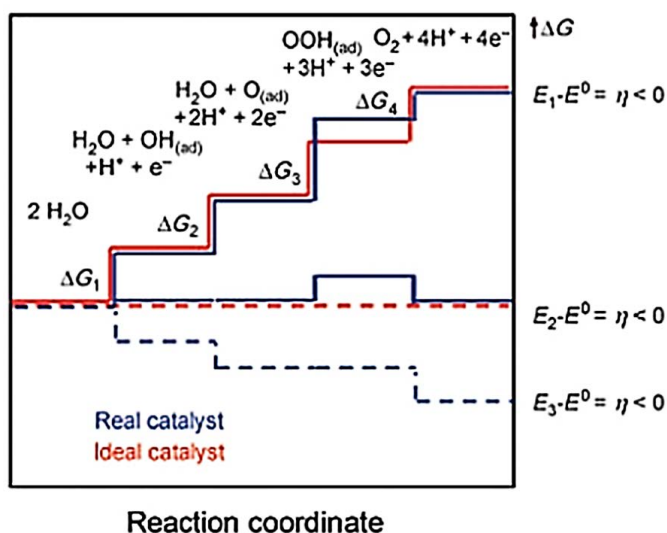


Figure 4. Gibbs free energies of ideal and real catalysts at $U = 0$ [26]

图 4. 理想和实际催化剂在 $U = 0$ 时的吉布斯自由能[26]

4. 电解水制氢催化活性评价参数

4.1. 起始电位和过电位

已知催化 HER 和 OER 所需的平衡电势分别为 0 和 1.23 V (vs RHE)。然而, 由于 HER 和 OER 的固有动力学势垒, 需要一个大于平衡电势的额外电势来驱动催化剂的反应, 驱动催化剂发生反应的电势就是起始电势, 达到某一特定电流密度下所需要的电势与平衡电势的差值就是过电势。目前国际通用的标准就是电流密度达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时所需要的过电位大小, 通过这个值可以初步评定材料的催化性能。

4.2. 塔菲尔斜率和交换电流密度

塔菲尔斜率可以通过极化曲线拟合得到, 它的方程可以表示为:

$$\eta = a + b \log j \quad (13)$$

η 代表过电位, b 代表塔菲尔斜率, j 代表电流密度。塔菲尔斜率低, 就代表催化剂有更快的电荷转移, 更快的反应动力学。当过电位为所计算得到的电流密度称为交换电流密度(j_0), 它反映了电极和电解质之间的零时本征电子转移速率, j_0 越大说明在平衡条件下电极材料的内在活性越高。

4.3. 其他评价参数

电化学活性面积用来评价催化剂表面催化活性位点的数量。一般可以通过测试双电层电容(C_{dl})来计算: $\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$, C_s 为比电容。通过将实验中获得的产气量与理论上已知的产气量进行比较, 可以计算出它的法拉第效率。稳定性作为关键参数, 是用来评价催化剂承受规定或长期工作条件的能力。

5. 催化剂改性策略

5.1. 结构控制

如图 5, 目前催化剂的形貌主要分为四种: 0 维纳米颗粒、1 维纳米线, 纳米管和纳米棒、2 维纳米片和 3 维多孔结构。其中一个典型的例子就是 Faber 等人[27]制备了不同形貌的 CoS_2 用于 HER, 有纳米薄膜、微米线和纳米线, 它们的合成方法类似, 所以具有一致的内在活性和活性位点的面积密度, 但是由于纳米线具有更大的比表面积, 所以表现出更高的催化性能。

5.2. 杂原子掺杂

通过掺杂单一金属或非金属来调节催化剂的组成是提高催化活性的一种常用方法。一般包括阳离子掺杂和阴离子掺杂, 比如一些金属、N、O、C 或者 P 等元素的掺杂来改变电子结构, 但对晶体结构产生较小的影响, 从而产生大量的活性位点, 导致吸附能的提高和电催化性能的增强[17] [28] [29]。例如, 通过将 N, P 共掺杂进 MoP 纳米结构的碳层中, 由于这种表面改性和原子掺杂降低了 ΔG_{H^*} 值, 促进了初始 H^* 的吸附, 从而增强 MoP 的 HER 性能, 在全 pH 值下具有极低的过电位(分别在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 、 1.0 M PBS 和 1.0 M KOH 电解质中达到 $j = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, $\eta = 74$ 、 106 和 69 mV) [28]。阳离子掺杂具有增强的性能、较低的成本和较高的稳定性等优点从而受到人们更高的关注, 例如 Qu [30]等人报道了钒掺杂的 Ni_3S_2 纳米线阵列, 在低温情况下钒的掺杂促进了 Ni_3S_2 纳米线阵列的形成, 同时具有更高的性能, V 的掺杂促进了 Ni_3S_2 费米能级附近载流子密度增加, 从而提高了催化活性。

5.3. 构建异质结

异质结就是两种不同的半导体相接触所形成的界面区域, 通过对材料进行 XRD 和 HRTEM 进行表征,

XRD 表征材料具有多种物质, 不同的半导体物质具有不同的晶格间距, HRTEM 表征两种具有不同间距的晶格紧密接触并具有明显的晶界可以确定异质结结构。与单一的催化物质相比, 复合材料通常具有更优的性能。从半导体的物理角度来说, 异质结的重要作用之一就是加速不同组合材料中具有适当匹配能带结构电子的定向转移[32]。HER 是一种表面动力学过程, 它高度依赖于电解质中催化剂与氢的有效相互作用, 异质结的构建可以有效的优化反应动力学过程。Yu [33]等人通过简单的水热法制备了 $\text{MoS}_2/\text{CoSe}_2$ 异质结, 复合后的材料相比于初始的两种原材料具有更好的催化性能, 一方面是因为异质结的构建使界面处具有更多的活性位点, 另一方面是因为异质结可以优化 ΔG_{H^*} 并使它趋于零, 适当的氢吸附吉布斯自由能可以有效降低反应势垒, 使氢原子更容易形成氢分子。

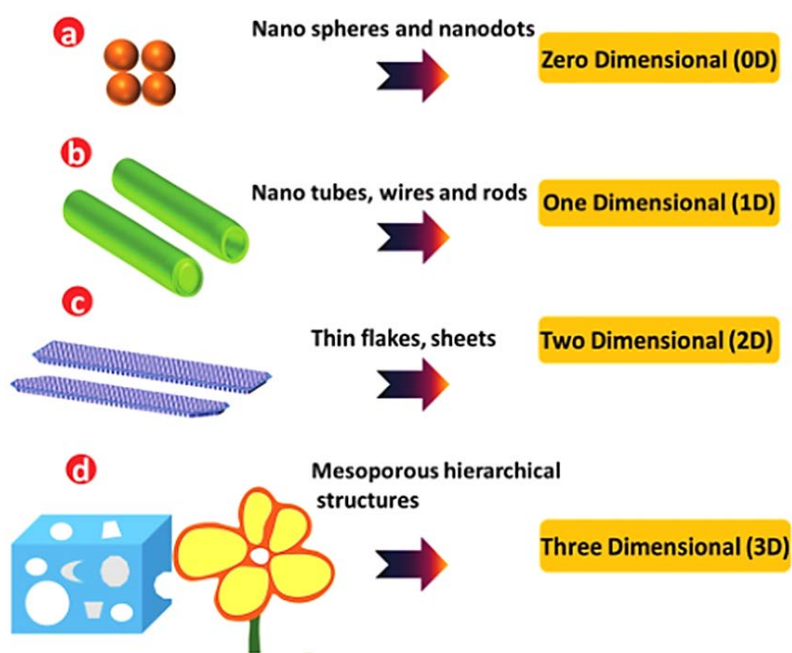


Figure 5. Structure classification of nanomaterials [31]

图 5. 纳米材料的结构分类[31]

5.4. 缺陷工程

众所周知, 缺陷会强烈地中断催化物晶体结构中的局部态密度, 并在价带和导带之间产生额外的能级[34] [35]。例如金属硫化物, 它们的基面对 HER 的活性相对来说比较差, 所以为了激发基面内的催化活性, 可以引入缺陷从而调节金属硫化物催化剂的电子性能。可以使催化剂边缘的 S 原子为不饱和态, 另一方面, 可以通过增加缺陷数量来激发边缘活性位点[36] [37]。所以通过合理设计缺陷可以提高催化位点的密度或者增强基面的导电性。通常来说, 可以通过 O_2 等离子体或者 Ar 等离子体来制造化学或物理缺陷来调节二维硫化物基面内 S 原子的电子结构。 MoS_2 是一种很有前途的 HER 催化剂, 主要是由于它的低成本, 高活性和长期的稳定性。但是它的催化活性受它基面内催化位点数量的限制。Ye 等人[38]通过氧等离子体暴露和氢处理在单层 MoS_2 上制造了缺陷, 这导致了密集的暴露边缘, 并显著增强了析氢反应。除了等离子体处理, 化学功能化在缺陷产生中也起着重要作用。在这方面, Xie 等[39]报道了缺陷对 MoS_2 超薄纳米片电催化 HER 性能的影响, 在溶剂热法中, 利用硫脲将 Mo (VI) 转化为 Mo (IV), 从而增加材料缺陷。

5.5. 协同调控

上述策略的开发都可以促进电解水的催化性能, 但是为了达到工业级要求, 还需要进一步提高催化剂的性能, 所以可以通过多个改进策略进行协同调控。比如有报道通过协同调控 MoS_2 的边缘位点, S 空位和结晶相变从而提高催化剂的析氢性能[40]。所以设计性能优越的催化剂可以从这些方面进行协同调控: 更高的比表面积、更好的导电性、更多的催化活性和更长久的稳定性。

6. 电解水催化剂的分类和发展现状

目前性能最好的 HER 催化剂还是贵金属催化剂, 比如 Pt 基、Pd 基催化剂。催化剂的开发主要有两类: 1) 贵金属基催化剂。在不降低催化活性的情况下不断降低贵金属使用量, 从而降低成本。2) 过渡金属催化剂。过渡金属催化剂具有优异的催化活性, 但是却远远无法达到工业要求, 所以需要一系列策略提高材料的催化性能。

6.1. 贵金属基催化剂

目前对贵金属的研究主要是基于以下几个方面: 合成简单有利于工业化生产、在全 pH 值范围内都有优异的催化活性、高电流下有很好的稳定性、循环利用性好。因此性能增强的策略有以下几种: 1) 更大的比表面积和大量暴露的活性位点 2) 更低的催化剂 - 电解质接触电阻 3) 更大的孔隙率 4) 增强的拓扑缺陷提高电子密度和导电性[41]。一些研究表明亚纳米催化剂比催化剂具有更好的电催化活性和选择性[42] [43]。此外, 低配位、不饱和原子往往在催化中起着重要的活性位点作用。降低贵金属催化剂的尺寸到原子级或原子团簇并负载到具有不同化学成分的异质纳米结构载体材料上, 可以提高催化剂的催化性能[44]。例如, Cheng 等人[45]制备了由缺陷石墨烯支撑的超小、定义明确且稳定的 Pt 原子团簇(~0.8 nm)用于 HER, 不仅提高了催化性能, 而且限制了 Pt 原子的迁移从而防止团聚降低催化性能。除了单金属催化剂, 还设计合成了一些双金属催化剂可以进一步提高催化性能[46] [47] [48]。例如, Li 等人[49]报道了一种 PtRu @RFCS (间苯二酚甲醛碳球), 将 PtRu 合金原位负载到碳上面, 并展示出优异的 HER 性能, 这种性能优异的原因主要归因于 PtRu 纳米团簇与碳载体的强相互作用以及 Pt 和 Ru 的协同作用。虽然原子级催化剂可以降低贵金属催化剂的成本, 但是它对于实现大规模工业化还有很长一段路要走。另外贵金属的稳定性差, 容易中毒等缺点也刺激着人们去追求和开发更低成本、稳定和储量丰富的催化剂[50]。

6.2. 过渡金属合金

单纯的过渡金属因其在酸性或碱性电解质中的抗腐蚀性差以及活性远不如贵金属催化剂, 所以人们开始研究过渡金属合金或者多金属催化剂。过渡金属之间的合金化可以调节 d 轨道电子填充、费米能级以及原子间距, 从而增强催化活性[51]。这些因素都会影响催化剂表面对目标吸附物种的亲合性[52]。例如, Zhang 等人[53]通过高温还原法将 NiMoO_4 长方体前驱体还原成 MoNi_4 合金并镶嵌在 MoO_2 长方体上($\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2@Ni$)用于析氢反应(图 6)。MoNi₄ 合金电极具有优异的 HER 性能甚至超越贵金属 Pt, 具有塔菲尔步骤决定的 HER 机理。其他过渡金属合金对 HER 也同样具有较好的性能, 比如 NiV、CoMo、FeMo 和 NiFe 等。除了二元合金, 三元合金也表现出了优秀的 HER 性能, NiMoCd 薄膜通过电沉积法沉积到铁基体上面并表现出了非常高的内在活性, 塔菲尔斜率为 26~30 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。极少量的 Cd 掺杂通过对催化剂表面吸附的氢或氢化物解吸作用促进了析氢反应[54]。

6.3. 过渡金属硫属化合物

过渡金属硫属化合物是研究相对广泛的析氢催化剂。硫化镍因其成本低、导电性好和较高的催化性

能得到更多关注。 MoS_2 是一种 HER 性能优异的催化剂, 目前已经有大量关于 MoS_2 的研究, 有人将合成的 MoS_2 薄膜垂直生长到平面上并获得了优异的性能, 这是由于相比于体相 MoS_2 , 暴露的更多的活性位点提高了催化活性[55]。由于 HER 和 OER 的催化机理不同, 综合 HER 和 OER 催化剂的优势构建新型异质结构有利于提高电解水性能。

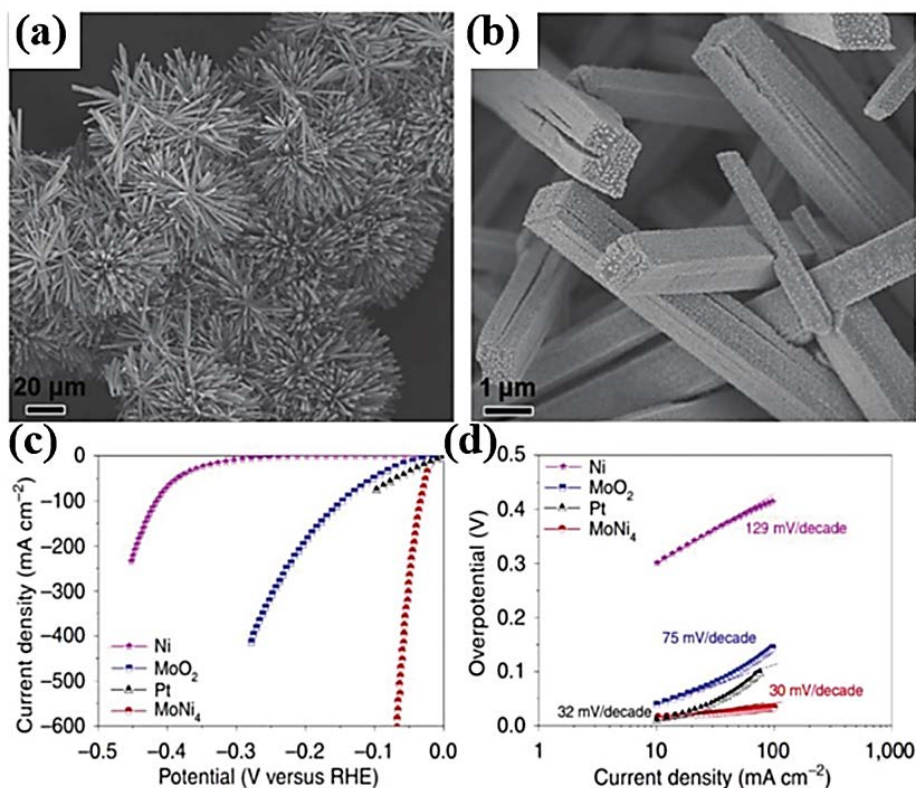


Figure 6. $\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2/\text{Ni}$ electrode for HER (a), (b) SEM images; (c) Polarization curve; (d) Tafel curve [53]

图 6. 用于 HER 的 $\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2/\text{Ni}$ 电极(a), (b) SEM 图像; (c) 极化曲线; (d) Tafel 曲线图[53]

6.4. 过渡金属磷属化合物

Ni_2P 具有较高的本征活性、耐热性、高导电性和低成本, 是一种很有前途的 HER 催化剂。在 3D 基体上面自支撑生长金属磷化物纳米结构已经得到广泛的开发。一般金属磷化物是通过两步法合成, 首先, 过渡金属基氧化物/氢氧化物/羟基氧化物通过水热法或电沉积法原位生长在衬底上面, 之后前驱体通过在管式炉中低温磷化转化成相应的磷化物(一般选择次亚磷酸钠为磷源, 随着温度升高然后热解生成磷化氢气体与前驱体进行反应)。有报道将合成的 $\text{Co}(\text{OH})\text{F}$ 纳米线负载到碳布上面作为前驱体随后被磷化成 CoP 纳米线[56]。如图 7(a)~(c), 纳米线均匀的覆盖在碳布上面, 在 0.5 M H_2SO_4 电解液中测得电流密度为 10 mA cm^{-2} 时过电位仅为 67 mV 以及非常低的塔菲尔斜率 $51 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。二元金属磷化物由于氢吸附自由能太大或者太小, 所以需要第三种阳离子或者阴离子进行调控。比如 Fe 掺杂进入磷化钴可以优化氢吸附自由能从而进一步提高催化活性[57]。另外有研究表明 B 掺入磷化钴当中, 它与 P 的协同作用有利于 H_2O 的解吸, 削弱表面 H 的吸收和抑制 Co 的氧化, 图 7(d)~(f)显示 Co-B-P 由于 B/P 的协同效应和超亲水的特点具有优异的 HER 催化性能和良好的稳定性[58]。

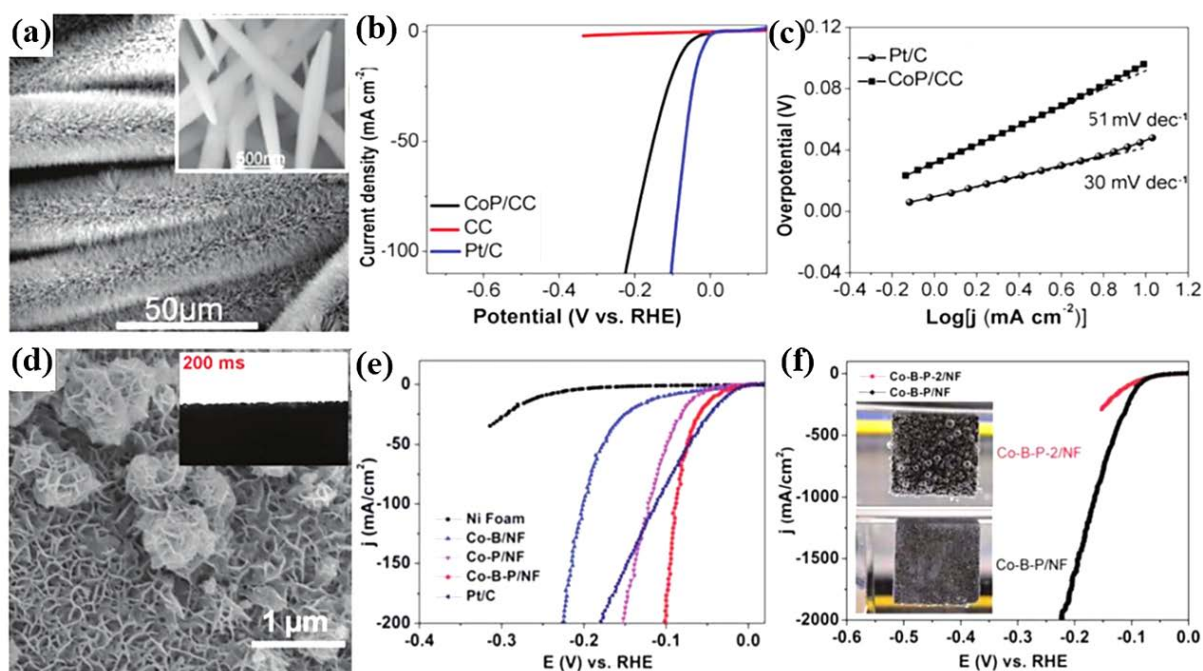


Figure 7. Cobalt phosphide electrode for HER. CoP: (a) SEM image; (b) Polarization curves; (c) Tafel slope plot; Co-b-p: (d) SEM image; (e), (f) Polarization curve; The insets of (f), (d) and (f) are images of wettability and bubble release [58]

图 7. 用于 HER 的磷化钴电极。CoP: (a) SEM 图; (b) 极化曲线图; (c) 塔菲尔斜率图; Co-B-P: (d) SEM 图; (e), (f) 极化曲线图; (f)、(d)和(f)的插图为湿润性和气泡释放图像[58]

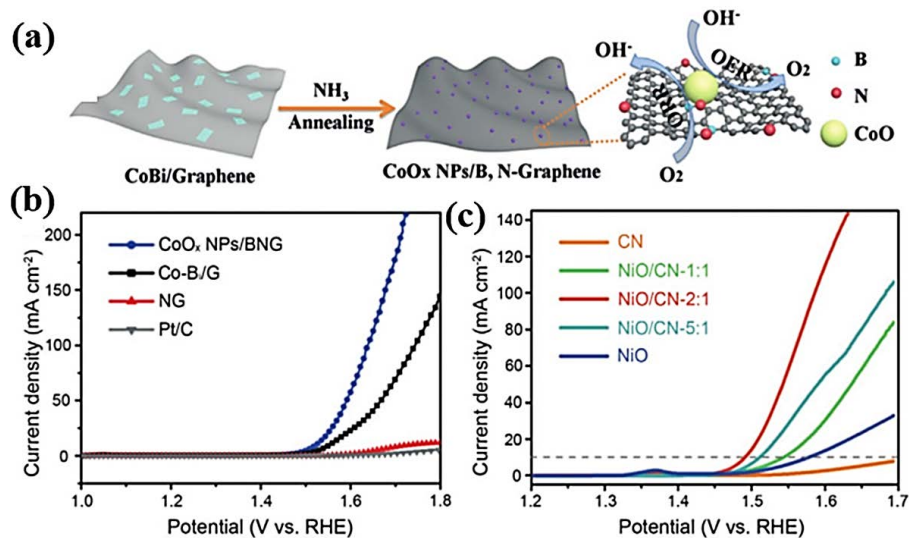


Figure 8. (a) (b) Schematic diagram of cobalt oxide nanosheets grown on B, N-modified graphene sheets and their corresponding polarization curves [59]; (c) OER polarization curves of different catalysts [60]

图 8. (a) (b)在 B, N 修饰的石墨烯薄片上生长的氧化钴纳米片示意图及其相应的极化曲线[59]; (c)不同催化剂的 OER 极化曲线[60]

6.5. 过渡金属氧化物/氢氧化物

过渡金属氧化物具有结构可控、催化性能稳定等一系列优点，但是由于单一金属氧化物导电性差极

大限制了它在电催化中的应用, 所以目前解决导电性差的方法有以下两种: 1) 杂原子掺杂或者制造缺陷来调节金属氧化物的电子结构; 2) 与导电衬底结合。例如有人将氧化钴纳米片与 B, N 修饰的石墨烯相结合, 并表现出优异的 OER 催化性能(图 8(a), 图 8(b)) [59]。Liao 等人通过形成 Ni-N 键将低导电性金属氧化物和导电材料桥接, 制备了一种氧化镍和氮化碳杂化纳米复合材料, 如图 8(c)所示[60], 催化作用下的电荷输运促进了 OER 的电催化性能。

过渡金属氢氧化物是一种性能非常优异的电解水催化剂。Zhou [61]等人指出, 通过阳离子交换法将 Fe 引入到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片中制备的 $\text{Ni}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}(\text{OH})_2$ 具有较薄的纳米片形貌(图 9(a))和丰富的纳米孔(图 9(b)), 这被认为是活性位点富集的原因。如图 9(e)~(g)所示, Lou [62]等人将 Ni 先驱体的纳米晶作为模板, 在 FeSO_4 溶液下水解形成 Ni-Fe LDH 纳米片, 具有良好的 OER 催化活性。

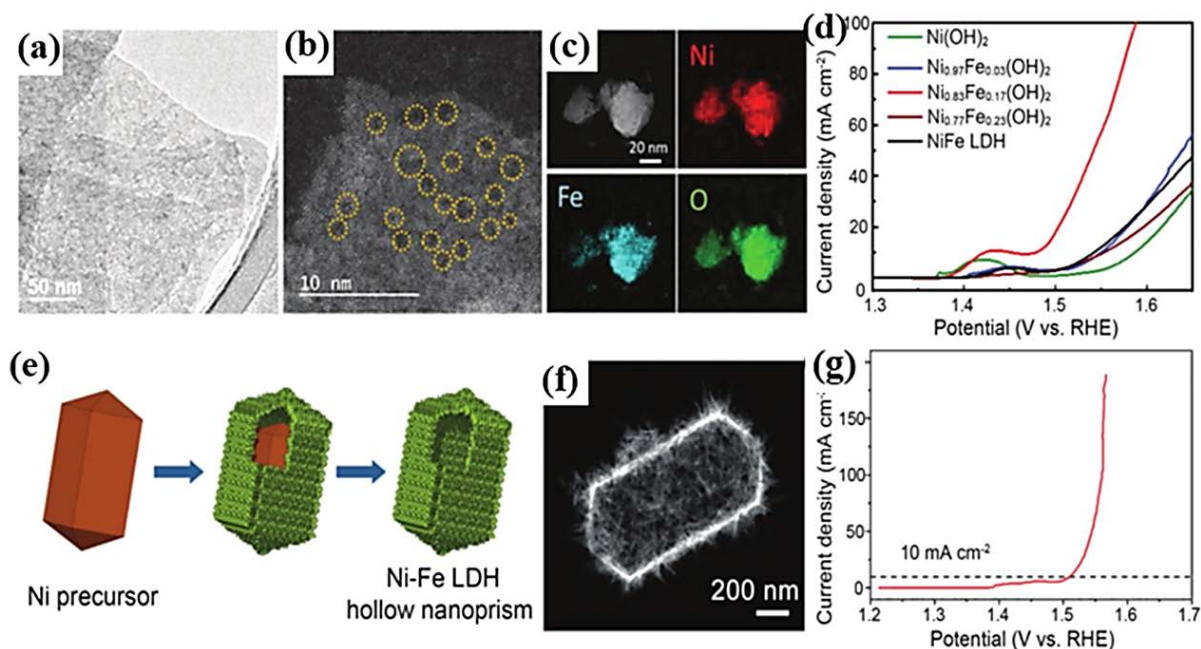


Figure 9. (a)~(d) Morphology and electrochemical properties of $\text{Ni}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}(\text{OH})_2$ nanosheets [61]; (e)~(g) Morphology and electrochemical properties of Ni-Fe LDH [62]

图 9. (a)~(d) $\text{Ni}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}(\text{OH})_2$ 纳米片形貌与电化学性能图[61]; (e)~(g) Ni-Fe LDH 形貌与电化学性能图[62]

7. 总结与展望

氢气是一种环保能源, 凭借其能量密度高、储量大、无污染、可储存和安全性高等优点受到各国的高度重视。电解水制氢相对于传统的制氢方法有很大的优势, 但是目前导致它无法大规模工业化的原因就是制氢成本, 在这个过程中需要耗费巨大的电能。钌基纳米材料作为储量丰富的过渡金属催化剂具有优异的电催化性能, 是实现电解水制氢工业化的有效途径。

基金项目

国家自然科学基金(22075152, 22073052)、江苏省自然科学基金(BK20190918)。

参考文献

- [1] Li, Q., Cao, R., Cho, J., *et al.* (2014) Nanocarbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Alkaline Media for Advanced Energy Conversion and Storage. *Advanced Energy Materials*, **4**, Article ID: 1301415.

- <https://doi.org/10.1002/aenm.201301415>
- [2] Roger, I., Shipman, M.A. and Symes, M.D. (2017) Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting. *Nature Reviews Chemistry*, **1**, Article No. 0003. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>
- [3] Abdalla, A.M., Hossain, S., Nisfindy, O.B., *et al.* (2018) Hydrogen Production, Storage, Transportation and Key Challenges with Applications: A Review. *Energy Conversion and Management*, **165**, 602-627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>
- [4] Kasian, O., Grote, J.P., Geiger, S., *et al.* (2018) The Common Intermediates of Oxygen Evolution and Dissolution Reactions during Water Electrolysis on Iridium. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 2488-2491. <https://doi.org/10.1002/anie.201709652>
- [5] Turner, J.A. (2004) Sustainable Hydrogen Production. *Science*, **305**, 972-974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
- [6] 王春霞, 宋兆毅, 倪基平, 等. 电催化析氢催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2021, 40(10): 5523-5534.
- [7] 金娥, 宋开绪, 崔丽莉. 双金属磷化物和杂原子共修饰碳材料的制备及电催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(6): 1362-1369.
- [8] Yang, X., Lu, A.-Y., Zhu, Y., *et al.* (2015) CoP Nanosheet Assembly Grown on Carbon Cloth: A Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Generation. *Nano Energy*, **15**, 634-641. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.026>
- [9] Zhang, W., Huang, B., Wang, K., *et al.* (2020) WO_x-Surface Decorated PtNi@Pt Dendritic Nanowires as Efficient pH-Universal Hydrogen Evolution Electrocatalysts. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2003192. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003192>
- [10] Wang, Z., Wang, S., Ma, L., *et al.* (2021) Water-Induced Formation of Ni₂P-Ni₁₂P₅ Interfaces with Superior Electrocatalytic Activity toward Hydrogen Evolution Reaction. *Small*, **17**, Article ID: 2006770. <https://doi.org/10.1002/smll.202006770>
- [11] Zhang, S., Wang, W., Hu, F., *et al.* (2020) 2D CoOOH Sheet-Encapsulated Ni₂P into Tubular Arrays Realizing 1000 mA cm⁻²-Level-Current-Density Hydrogen Evolution over 100 h in Neutral Water. *Nano-Micro Letters*, **12**, Article No. 140. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00476-4>
- [12] Tang, C., Zhang, R., Lu, W., *et al.* (2017) Energy-Saving Electrolytic Hydrogen Generation: Ni₂P Nanoarray as a High-Performance Non-Noble-Metal Electrocatalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 842-846. <https://doi.org/10.1002/anie.201608899>
- [13] Anantharaj, S., Karthik, P.E., Subramanian, B., *et al.* (2016) Pt Nanoparticle Anchored Molecular Self-Assemblies of DNA: An Extremely Stable and Efficient HER Electrocatalyst with Ultralow Pt Content. *ACS Catalysis*, **6**, 4660-4672. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00965>
- [14] Zeng, K. and Zhang, D. (2010) Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, 307-326. <https://doi.org/10.1016/j.peecs.2009.11.002>
- [15] Walter, M.G., Warren, E.L., Mckone, J.R., *et al.* (2010) Solar Water Splitting Cells. *Chemical Reviews*, **110**, 6446-6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>
- [16] Song, J., Wei, C., Huang, Z.F., *et al.* (2020) A Review on Fundamentals for Designing Oxygen Evolution Electrocatalysts. *Chemical Society Reviews*, **49**, 2196-2214. <https://doi.org/10.1039/C9CS00607A>
- [17] Chandrasekaran, S., Yao, L., Deng, L., *et al.* (2019) Recent Advances in Metal Sulfides: From Controlled Fabrication to Electrocatalytic, Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting and Beyond. *Chemical Society Reviews*, **48**, 4178-4280. <https://doi.org/10.1039/C8CS00664D>
- [18] Fu, Q., Han, J., Wang, X., *et al.* (2020) 2D Transition Metal Dichalcogenides: Design, Modulation, and Challenges in Electrocatalysis. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 1907818. <https://doi.org/10.1002/adma.201907818>
- [19] Koper, M.T.M. (2014) Theory of Multiple Proton-Electron Transfer Reactions and Its Implications for Electrocatalysis. *Chemical Science*, **44**, 2710-2723. <https://doi.org/10.1002/chin.201341273>
- [20] Voiry, D., Chhowalla, M., Gogotsi, Y., *et al.* (2018) Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials. *ACS Nano*, **12**, 9635-9638. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07700>
- [21] Wu, R., Zhang, J., Shi, Y., *et al.* (2015) Metallic WO₂-Carbon Mesoporous Nanowires as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 6983-6986. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01330>
- [22] Greeley, J., Jaramillo, T.F., Bonde, J., *et al.* (2006) Computational High-Throughput Screening of Electrocatalytic Materials for Hydrogen Evolution. *Nature Materials*, **5**, 909-913. <https://doi.org/10.1038/nmat1752>
- [23] Yu, P., Wang, F., Shifa, T.A., *et al.* (2019) Earth Abundant Materials beyond Transition Metal Dichalcogenides: A Focus on Electrocatalyzing Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Energy*, **58**, 244-276. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.017>

- [24] Bockris, J.O. and Otagawa, T. (1983) Mechanism of Oxygen Evolution on Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry*, **87**, 2960-2971. <https://doi.org/10.1021/j100238a048>
- [25] Joseph, H.M., Linsey, C.S., Pongkarn, C., *et al.* (2016) Materials for Solar Fuels and Chemicals. *Nature Materials*, **16**, 70-81. <https://doi.org/10.1038/nmat4778>
- [26] Dau, H., Limberg, C., Reier, T., *et al.* (2010) The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis. *ChemCatChem*, **2**, 724-761. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000126>
- [27] Faber, M.S., Dziejczak, R., Lukowski, M.A., *et al.* (2014) High-Performance Electrocatalysis Using Metallic Cobalt Pyrite (CoS(2)) Micro- and Nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 10053-10061. <https://doi.org/10.1021/ja504099w>
- [28] Liu, B., Li, H., Cao, B., *et al.* (2018) Few Layered N, P Dual-Doped Carbon-Encapsulated Ultrafine MoP Nanocrystal/MoP Cluster Hybrids on Carbon Cloth: An Ultrahigh Active and Durable 3D Self-Supported Integrated Electrode for Hydrogen Evolution Reaction in a Wide pH Range. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1801527. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801527>
- [29] Kim, J., Jung, H., Jung, S.M., *et al.* (2021) Tailoring Binding Abilities by Incorporating Oophilic Transition Metals on 3D Nanostructured Ni Arrays for Accelerated Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 1399-1408. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c10661>
- [30] Qu, Y., Yang, M., Chai, J., *et al.* (2017) Facile Synthesis of Vanadium-Doped Ni₃S₂ Nanowire Arrays as Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 5959-5967. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13244>
- [31] Zhou, M., Wang, S., Yang, P., *et al.* (2018) Boron Carbon Nitride Semiconductors Decorated with CdS Nanoparticles for Photocatalytic Reduction of CO₂. *ACS Catalysis*, **8**, 4928-4936. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00104>
- [32] Zhao, G., Kun, R., Xue, D.S., *et al.* (2018) Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1803291. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803291>
- [33] Gao, M.R., Liang, J.X., Zheng, Y.R., *et al.* (2015) An Efficient Molybdenum Disulfide/Cobalt Diselenide Hybrid Catalyst for Electrochemical Hydrogen Generation. *Nature Communications*, **6**, Article No. 5982. <https://doi.org/10.1038/ncomms6982>
- [34] Hong, J., Hu, Z., Probert, M., *et al.* (2015) Exploring Atomic Defects in Molybdenum Disulfide Monolayers. *Nature Communications*, **6**, Article No. 6293. <https://doi.org/10.1038/ncomms7293>
- [35] Zhou, W., Zou, X., Najmaei, S., *et al.* (2013) Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disulfide. *Nano Letters*, **13**, 2615-2622. <https://doi.org/10.1021/nl4007479>
- [36] Liu, W., Niu, H., Yang, J., *et al.* (2018) Ternary Transition Metal Sulfides Embedded in Graphene Nanosheets as both the Anode and Cathode for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Chemistry of Materials*, **30**, 1055-1068. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04976>
- [37] Singh, A.R., Montoya, J.H., Rohr, B.A., *et al.* (2018) Computational Design of Active Site Structures with Improved Transition-State Scaling for Ammonia Synthesis. *ACS Catalysis*, **8**, 4017-4024. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00106>
- [38] Ye, G., Gong, Y., Lin, J., *et al.* (2016) Defects Engineered Monolayer MoS₂ for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Letter*, **16**, 1097-1103. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04331>
- [39] Xie, J., Zhang, H., Li, S., *et al.* (2013) Defect-Rich MoS₂ Ultrathin Nanosheets with Additional Active Edge Sites for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, **25**, 5807-5813. <https://doi.org/10.1002/adma.201302685>
- [40] Yin, Y., Zhang, Y., Gao, T., *et al.* (2017) Synergistic Phase and Disorder Engineering in 1T-MoSe₂ Nanosheets for Enhanced Hydrogen-Evolution Reaction. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1700311. <https://doi.org/10.1002/adma.201700311>
- [41] Cai, J., Javed, R., Ye, D., *et al.* (2020) Recent Progress in Noble Metal Nanocluster and Single Atom Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 22467-22487. <https://doi.org/10.1039/D0TA06942F>
- [42] Vajda, S., Pellin, M.J., Greeley, J.P., *et al.* (2009) Subnanometre Platinum Clusters as Highly Active and Selective Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Nature Materials*, **8**, 213-216. <https://doi.org/10.1038/nmat2384>
- [43] Judai, K., Abbet, S., Worz, A.S., *et al.* (2004) Low-Temperature Cluster Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 2732-2737. <https://doi.org/10.1021/ja039037k>
- [44] Kim, J., Kim, H.-E. and Lee, H. (2018) Single-Atom Catalysts of Precious Metals for Electrochemical Reactions. *ChemSusChem*, **11**, 104-113. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701306>

- [45] Cheng, Q., Hu, C., Wang, G., *et al.* (2020) Carbon-Defect-Driven Electroless Deposition of Pt Atomic Clusters for Highly Efficient Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 5594-5601. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11524>
- [46] Xie, S., Tsunoyama, H., Kurashige, W., *et al.* (2012) Enhancement in Aerobic Alcohol Oxidation Catalysis of Au₂₅ Clusters by Single Pd Atom Doping. *ACS Catalysis*, **2**, 1519-1523. <https://doi.org/10.1021/cs300252g>
- [47] Yuan, X., Dou, X. and Xie, J. (2015) Recent Advances in the Synthesis and Applications of Ultrasmall Bimetallic Nanoclusters. *Particle & Particle Systems Characterization*, **32**, 613-629. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400212>
- [48] Du, Y., Sheng, H., Astruc, D., *et al.* (2020) Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: A Bridge between Structure and Properties. *Chemical Reviews*, **120**, 526-622. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00726>
- [49] Li, K., Li, Y., Wang, Y., *et al.* (2018) Enhanced Electrocatalytic Performance for the Hydrogen Evolution Reaction through Surface Enrichment of Platinum Nanoclusters Alloying with Ruthenium *in Situ* Embedded in Carbon. *Energy & Environmental Science*, **11**, 1232-1239. <https://doi.org/10.1039/C8EE00402A>
- [50] Peng, Y., Shang, L., Bian, T., *et al.* (2015) Flower-Like CdSe Ultrathin Nanosheet Assemblies for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic H₂ Production. *Chemical Communications*, **51**, 4677-4680. <https://doi.org/10.1039/C5CC00136F>
- [51] Greeley, J., Stephens, I.E.L., Bondarenko, A.S., Johansson, T.P., Hansen, H.A., Jaramillo, T.F., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I. and Nørskov, J.K. (2009) Alloys of Platinum and Early Transition Metals as Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Nature Chemistry*, **1**, 552-556. <https://doi.org/10.1038/nchem.367>
- [52] Pletcher, D. (1984) Electrocatalysis: Present and Future. *Journal of Applied Electrochemistry*, **14**, 403-415. <https://doi.org/10.1007/BF00610805>
- [53] Zhang, J., Wang, T., Liu, P., Liao, Z., Liu, S., Zhuang, X., Chen, M., Zschech, E. and Feng, X. (2017) Efficient Hydrogen Production on MoNi₄ Electrocatalysts with Fast Water Dissociation Kinetics. *Nature Communications*, **8**, Article No. 15437. <https://doi.org/10.1038/ncomms15437>
- [54] Conway, B.E. and Bai, L. (1986) H₂ Evolution Kinetics at High Activity Ni-Mo-Cd Electrocoated Cathodes and Its Relation to Potential Dependence of Sorption of H. *International Journal of Hydrogen Energy*, **11**, 533-540. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(86\)90020-0](https://doi.org/10.1016/0360-3199(86)90020-0)
- [55] Zhang, J., Wang, T., Pohl, D., Rellinghaus, B., Dong, R., Liu, S., Zhuang, X. and Feng, X. (2016) Interface Engineering of MoS₂/Ni₃S₂ Heterostructures for Highly Enhanced Electrochemical Overall-Water-Splitting Activity. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 6702-6707. <https://doi.org/10.1002/anie.201602237>
- [56] Tian, J., Liu, Q., Asiri, A.M. and Sun, X. (2014) Self-Supported Nanoporous Cobalt Phosphide Nanowire Arrays: An Efficient 3D Hydrogen-Evolving Cathode over the Wide Range of pH 0-14. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 7587-7590. <https://doi.org/10.1021/ja503372r>
- [57] Tang, C., Gan, L., Zhang, R., Lu, W., Jiang, X., Asiri, A.M., Sun, X., Wang, J. and Chen, L. (2016) Ternary Fe_xCo_{1-x}P Nanowire Array as a Robust Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst with Pt-Like Activity: Experimental and Theoretical Insight. *Nano Letters*, **16**, 6617-6621. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03332>
- [58] Sun, H., Xu, X., Yan, Z., Chen, X., Jiao, L., Cheng, F. and Chen, J. (2018) Superhydrophilic Amorphous Co-B-P Nanosheet Electrocatalysts with Pt-Like Activity and Durability for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 22062-22069. <https://doi.org/10.1039/C8TA02999G>
- [59] Tong, Y., Chen, P., Zhou, T., Xu, K., Chu, W., Wu, C. and Xie, Y. (2017) A Bifunctional Hybrid Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution: Cobalt Oxide Nanoparticles Strongly Coupled to B,N-Decorated Graphene. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 7121-7125. <https://doi.org/10.1002/anie.201702430>
- [60] Liao, C., Yang, B., Zhang, N., Liu, M., Chen, G., Jiang, X., Chen, G., Yang, J., Liu, X., Chan, T.-S., Lu, Y.-J., Ma, R. and Zhou, W. (2019) Constructing Conductive Interfaces between Nickel Oxide Nanocrystals and Polymer Carbon Nitride for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1904020. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904020>
- [61] Zhou, Q., Chen, Y., Zhao, G., Lin, Y., Yu, Z., Xu, X., Wang, X., Liu, H.K., Sun, W. and Dou, S.X. (2018) Active-Site-Enriched Iron-Doped Nickel/Cobalt Hydroxide Nanosheets for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, **8**, 5382-5390. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01332>
- [62] Yu, L., Yang, J.F., Guan, B.Y., Lu, Y. and Lou, X.W. (2018) Hierarchical Hollow Nanoprisms Based on Ultrathin Ni-Fe Layered Double Hydroxide Nanosheets with Enhanced Electrocatalytic Activity towards Oxygen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 172-176. <https://doi.org/10.1002/anie.201710877>