电催化析氢、析氧及氧还原的研究进展

郭亚肖^{1,2}, 商昌帅^{1,2}, 李敬^{1*}, 汪尔康^{1*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所电分析国家重点实验室, 长春 130022

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: lijingce@ciac.ac.cn; ekwang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-29; 接受日期: 2018-05-11; 网络版发表日期: 2018-07-17

国家重点基础研究发展规划(编号: 2016YFA0203200)、国家自然科学基金(编号: 21427811)和中国科学院青年创新促进会基金(编号: 2016208)资助项目

摘要 能源短缺和环境污染问题是21世纪以来人类社会所面临的两大难题, 因此寻找洁净可再生能源及开发高效的能量储存和转换技术是当务之急. 电催化反应是多种能量转换器件的核心, 可控制备廉价、高效、耐用、绿色环保的催化剂是推动能源存储和转换技术快速发展的重要途径. 本文对电催化过程中三个重要反应的机理进行了概述, 包括电催化析氢反应(HER)、电催化析氧反应(OER)及氧还原反应(ORR), 并主要对长春应用化学研究所在电催化方向的研究进展进行了总结评述.

关键词 电催化, 析氢反应(HER), 析氧反应(OER), 氧还原反应(ORR)

1 引言

随着人类社会的不断发展, 能源的需求量也越来越大^[1]. 随之带来的是日益严重的环境污染和能源危机问题, 因此大量的研究人员正致力于寻找洁净可再生能源, 如太阳能、风能、潮汐能、核能、生物质能、氢能等(图1)^[2-7]. 但是很多可再生洁净能源的供应存在不稳定性、间歇性和地域性等问题, 使得大量洁净能源不能有效地利用, 造成资源浪费. 因而, 开发能够高效利用这些可再生洁净能源的能量储存和转换技术对于解决当前能源短缺、环境污染等问题具有重要意义^[8,9]. 近年, 许多先进的能量储存和转换技术得到了迅猛发展, 如燃料电池、电解水、金属-空气电池以及金属-离子电池等^[10-14]. 利用这些技术能够有效实

现化学能与电能的转换, 对高效利用可再生洁净能源、缓解能源危机和环境污染发挥着重要作用. 这些能量转换器件的核心是电化学过程: 其中氢气析出反应(HER)和氧气析出反应(OER)是电解水的阴阳极反应; 氧还原反应(ORR)和OER是金属-空气电池阴极发生的一对可逆反应. 催化剂是电催化反应的关键, 高效的电催化剂能够有效降低反应过程所需的能耗. 因此研究高效的电催化剂成为可持续能源技术探索的重中之重, 同时, 从原子和分子水平上认识电催化反应的机理, 理解影响其电催化动力学过程各类因素是理性设计高效电催化剂的前提.

以下对电催化过程中三个重要反应的机理及催化剂的研究进展进行了介绍, 包括电催化析氢反应、电催化析氧反应及氧还原反应. 深入研究这些反应的机

引用格式: Guo Y, Shang C, Li J, Wang E. Recent development of hydrogen evolution, oxygen evolution and oxygen reduction reaction. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 926-940, doi: [10.1360/N032018-00063](https://doi.org/10.1360/N032018-00063)

图 1 新型能源体系^[7] (网络版彩图)
Figure 1 New energy system ^[7] (color online).

理可为设计更加合理、高效的催化剂提供重要的指导方针.

2 电催化反应机理

2.1 电催化析氢

HER是电解水的阴极, 由多步基元反应组成, 酸碱条件下反应机制基本相同, 只是酸性条件下质子的来源为 H_3O^+ , 碱性条件下质子的来源为水分子. 以酸性条件下为例, 主要有下列3种反应:

Volmer反应:

Heyrovsky反应:

Tafel反应:

其中 b 是Tafel斜率, R 为理想气体常数, $T=298 \text{ K}$, $\alpha \approx 0.5$ 是传递系数, F 为法拉第常数.

第一种Volmer反应属于初始的电子转移步骤, 质子得到电子在电极表面形成吸附态的氢原子(H_{ads}). 第二种Heyrovsky反应属于电化学脱附步骤, 吸附的氢原子与电解质中的质子结合产生氢气. 第三种Tafel反应

属于复合脱附步骤, 催化剂上吸附的氢原子相互结合生成氢气. 对于整个析氢过程^[15-19], 必然包括电子转移和脱附两个步骤. 如果电子转移是反应中的慢速步, 则被称为“迟缓放电机理”, 其Tafel斜率约为 120 mV dec^{-1} . 如果电化学脱附是反应中的慢速步, 则被称为“电化学脱附机理”, 其Tafel斜率约为 40 mV dec^{-1} . 如果复合脱附是反应中的慢速步, 则被称为“复合脱附机理”, 其Tafel斜率约为 30 mV dec^{-1} . 因此, 实际情况中可以根据Tafel斜率的大小来推测电化学反应动力学过程.

析氢反应过程中, 氢原子在催化剂表面的吸附和脱附是一对竞争反应. 若吸附太强, 易于形成氢气, 但不利于氢气的排出. 若吸附太弱, 不利于形成氢气. 只有在吸附和脱附之间达到良好的平衡, 才能表现出较好的析氢活性. 通常用氢吸附自由能(ΔG_{H})来表征催化剂的催化活性^[20-22]. ΔG_{H} 越接近于0, 析氢反应越容易进行. 几种常见金属的氢吸附自由能与催化活性的关系呈现出“火山型”关系^[18,23-25]. 其中, Pt系的贵金属有着适中的氢吸附自由能, 实验也证明它们具有较高的析氢反应速率和催化活性. 因此需要寻找氢吸附自由能适中的催化剂, 或者优化现有材料使其氢吸附自由能降低也是提高析氢催化活性的方法.

2.2 电催化析氧

OER进行的是多步电子转移过程, 其反应速率缓慢且过电位高, 严重制约了电解水制氢的发展. 通常认为OER机理为^[26]:

在酸性电解质中,

或 $\text{M}-\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$

在碱性电解质中,

或 $\text{M}-\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MOOH} + \text{e}^-$

其中M代表金属元素,在不同的电解质中均能产生金属-氧(M-O)中间体,该中间体可通过两种不同的方式形成 O_2 。第一种,两个M-O中间体结合产生 O_2 。另一种是M-O先形成M-OOH中间体,再形成 O_2 。氧气析出涉及4个电子转移,M-O键断裂过程的动力学非常缓慢,在电解水阳极反应中具有较高的过电位,消耗的能量较高^[27]。在OER过程中,中间产物 HOO^* 和 HO^* 之间的能量状态被作为评价电催化剂活性的一个指标^[28,29]。根据Sabatier原理,当电催化剂表面与O的成键强度太弱时,不易形成中间产物 HO^* ;当电催化剂表面与O的成键强度太强时,不利于 HO^* 进一步反应生成 HOO^* ;只有电催化剂表面与O的成键强度适中才有利于提高OER电催化活性^[30],其中金红石型、尖晶石型或者钙钛矿型的氧化物活性的总体趋势与实验数值相符。但是有些氧化物不符合上述规律,如密度泛函理论(DFT)计算出的 Co_3O_4 的过电势要略微小于 RuO_2 。造成这些偏差的主要原因有以下两种:(1)为了简化模型而只考虑单一的活性指标;(2)由于催化剂的晶面在电化学过程中会发生变化,如表面重构和氧缺陷的引入等,而理论计算往往忽略了这些重要的细节,因此应该将理论计算与实验相结合来设计性能优异的OER电催化剂,从而有效降低电化学反应的过电位,减少能量消耗,提高能量储存和转化效率。

2.3 氧还原反应

氧还原反应是一个由多个独立基元反应组成的复杂多电子反应过程。在反应过程中存在多种不同的反应路径和极不稳定的中间产物,如 O_2^{2-} 、 O_2^- 、 HO_2^- 、 H_2O_2 等^[31-36]。目前,人们对于ORR机理的理解还不够深入,整个反应过程可以简单地分为两种反应路径: 4e^- 途径和 2e^- 途径,如下:

酸性条件下:

碱性条件下:

氧还原反应过程,通常包括物质的吸附、电子的转移、质子的转移、化学键的断裂与形成以及生成物的脱附几个步骤。对于燃料电池而言,通常要求氧还原反应尽量避免中间产物 H_2O_2 (或 HO_2^-)的生成。主要是因为 H_2O_2 自由基的强腐蚀性会破坏氧还原催化剂的活性位点,加速催化剂的衰减失活,同时还会腐蚀燃料电池中特别是质子交换膜燃料电池的质子交换膜,导致质子膜穿孔,进而导致阳极的燃料小分子透过膜到达阴极,造成短路。这两种情况都会严重缩短燃料电池的使用寿命。其次,如果燃料电池中氧还原反应是2电子反应过程,其理论电势为0.68 V,而低于4电子还原过程的理论电势为1.23 V,这会导致电池的输出电压大大降低,进而造成电池功率下降,因此一般希望燃料电池中的氧还原反应为一步4电子反应路径。

氧还原过程中会产生多种中间体(如 O^* 、 OOH^* 、 OH^*)^[37],它们在电极表面的吸附是ORR动力学的关键步骤。但是实际情况中,很难直接检测这些中间体,因此研究者通过对比表面结合能的方式来研究不同材料的催化性能。理想的催化剂应当与反应中间体具有适当的结合能。如果中间体在电极表面的吸附能力太弱,就会限制向吸附态 O_2 传递电子或质子的能力;然而,如果电极与 O^* 、 OOH^* 等中间体的吸附能力太强就会导致 H_2O 的脱附很难实现,这就阻碍了催化剂活性位点的有效暴露,从而限制了后续的氧气分子在催化剂表面的吸附^[38,39]。图2列出了一些金属电极表面氧还原活性与反应中间体(如 O^* 、 OOH^* 、 OH^*)之间的火山型的关系图^[38],很明显贵金属Pt的电催化活性在理论上优于过渡金属元素,如Fe、Co、Ni等。Pt左侧的金属对O和OH吸附太强,导致金属表面O或OH与质子的结合过程需要克服很高的能垒,限制了催化反应的进行。而Pt右侧的金属,虽然质子在催化剂的表面传递很快,但是由于O与OH在催化剂表面结合很弱,同样无法完成质子化过程,故它们的催化活性也较差。

3 电催化剂的研究进展

目前,电解水产氢和氧还原反应最好的催化剂仍然是Pt系贵金属^[40-43],而 RuO_2 和 IrO_2 等被认为是性能

图 2 多种金属的ORR活性火山图^[38]

Figure 2 Trends in oxygen reduction activity plotted as a function of the oxygen binding energy [38].

最好的OER电催化剂^[44-46]。但这些贵金属在地壳中的储量有限, 价格昂贵且稳定性不好, 不利于大规模生产用于电催化反应中。因此, 可控制备廉价、高效、耐用、绿色环保的催化剂成为目前的研究热点之一。催化剂的设计关键在于活性位点的增多, 主要从两方面入手: (1) 增加活性位点的数量, 可通过改变材料的形状、将材料负载在高比表面的基底上或降低材料的尺寸以增加比表面积等; (2) 增加每个活性位点的内在活性, 如制成多晶、核壳和合金结构等。实际操作中两种方法也可兼用。表1列出了目前文献报道的HER、OER和ORR性能较好的几种催化剂^[47-53]。

中国科学院长春应用化学研究所电分析国家重点实验室的研究团队在非贵金属电催化剂的设计制备方面进行了很多出色的工作, 主要有硫化物、硒化物、磷化物、碳化物和杂原子掺杂碳材料等几大类。

3.1 硫化物

近年来, 具有二维层状结构的 MoS_2 被广泛用于HER研究中^[16,54-56]。但是 MoS_2 的导电性差且容易聚集, 使其HER催化活性受到了限制。因此研究人员提出了一系列优化 MoS_2 的方案, 以提高其催化活性(图3)^[16,54,55,57-59]。主要是从“活性位点”和“导电性”两方面出发。纳米材料具有较高的比表面积、可调的表面化学组成和结构, 因此在催化反应体系中展现出可观的催化活性。已有大量研究表明, 将 MoS_2 制成不同形貌的纳米催化剂, 如纳米粒子^[57,60]、纳米线^[61]或薄膜^[58]

等, 不仅能增加暴露的活性位点, 还能提高其导电性。而且研究表明 MoS_2 的催化活性位点主要位于边缘而不是平台。例如, Cui课题组^[58]制备了垂直生长的 MoS_2 , 将催化边缘部位暴露出来, 从而提供更多的催化活性位点。此外, 将 MoS_2 与导电碳材料复合, 不仅能增加材料的导电性, 还能调控 MoS_2 的生长, 从而暴露出更多的活性位点^[16,62-65]。由天艳课题组^[66]通过简单的静电纺丝法结合后续的热处理技术, 制备了一种新型的多缺陷、S丰富、超薄的 MoS_2 纳米片嵌入一维氮掺杂碳纳米纤维的复合材料 $\text{MoS}_2/\text{NCNFs}$ (图4), 该复合材料展现出优异的HER性能, 在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 获得极小的过电位(135 mV), 较小的塔菲尔斜率(48 mV dec^{-1})及较好的稳定性。其优异的催化活性主要基于以下三个方面: (1) 氮掺杂增加了复合材料的导电性; (2) MoS_2 纳米片具有超薄、多缺陷、S丰富的特点, 可以提供更多的催化活性位点; (3) MoS_2 纳米片嵌入碳纤维中, 不仅能够增加复合材料的稳定性, 还可以将更多的活性位点暴露出来。

除了 MoS_2 , 过渡金属二硫属化合物(MS_2 , $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 等)也展现出较好的HER活性^[67-73]。最近的研究表明, CoS_2 在酸性和中性介质中的HER活性均优于 FeS_2 和 NiS_2 ^[67,68,74,75]。汪尔康课题组^[76]使用简单的水热法, 通过巧妙的设计将 CoS_2 纳米粒子负载到双层的 MoS_2/RGO 复合材料上制备了一种独特的三层蛋糕状复合材料($\text{CoS}_2@/\text{MoS}_2/\text{RGO}$), 该材料展现出较好的HER催化活性, 在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 过电位仅为98 mV(图5)。石墨烯作为纳米载体不仅增加了材料的导电性, 还能控制 MoS_2 的生长, 使其达到层状高分散的特点, 从而为 CoS_2 的生长提供平台, 使 CoS_2 纳米粒子的粒径更小、分散性更好、暴露出更多的活性位点。用DFT探究HER的催化反应机理, 结果表明, CoS_2 的加入降低了反应能垒, 使复合材料的氢吸附自由能降低。该制备方法简单易扩展, 还可用于另外两种三层蛋糕状催化剂 $\text{MS}_2@/\text{MoS}_2/\text{RGO}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 或 Ni)^[77]的制备, 且具有优异的HER活性。

受大环分子配合物中心结构以及衍生物对应的M-N4/C催化剂所表现的优异的氧还原活性的启发, 汪尔康课题组^[78]还通过一锅法制备了 S_4 配位的复合物, 并以此作为富含金属钴的前驱体, 通过高温煅烧成功制备了 $\text{Co}_3\text{S}_4\text{-S/G}$ 的多孔催化剂(图6)。该催化剂在碱性和酸性条件下都表现出了显著的催化活性以及较强的

表 1 HER、OER和ORR催化剂性能比较

Table 1 Performance of the catalysts for HER, OER and ORR

	催化剂	过电位 (mV) @10 mA cm ⁻²			参考文献
		碱性	中性	酸性	
HER	Holey NiCoP NS/NF	57	170	80	[47]
	NiCoP/rGO	209	124	31	[48]
	NiCoP NS/NF	32	—	—	[49]
OER	FeCoW oxyhydroxides	191	—	—	[50]
	NiCo-UMOFNs	189	—	—	[51]
ORR		质量活性 (A mg ⁻¹ _{Pt})	位点活性(mA cm ⁻²)		
	Mo-Pt ₃ Ni/C	6.98	10.3		[52]
	J-Pt NWs	13.6	11.5		[53]

图 3 优化MoS₂催化活性的方法. (a) Li插入使MoS₂从2H相转为1T相; (b) 垂直生长的MoS₂; (c) 缺陷丰富的MoS₂; (d) MoS₂负载到二维石墨烯上; (e) 纳米尺寸的MoS₂粒子; (f) 降低MoS₂的层数^[16,54,55,57-59] (网络版彩图)
Figure 3 The methods to optimize MoS₂ catalytic activity. (a) 2H phase transfer into 1T phase. (b) Vertical growth of MoS₂. (c) Defective MoS₂. (d) MoS₂ loaded onto graphene. (e) Nano-sized MoS₂ particles. (f) Reduce the number of MoS₂ layers^[16,54,55,57-59] (color online).

长期稳定性和抗甲醇能力. 该工作证明了通过煅烧S₄配位的复合物, 同样可以制备高性能的氧还原催化剂. 此外该课题组还通过一步低温煅烧法, 用次亚磷酸氢

钠和升华硫作为磷和硫的前驱体, 以泡沫镍上为基底制备了均匀生长的超薄纳米片层结构NiS-Ni₂P₂S₆, 在碱性条件展现出优异的水分解性能^[79].

图 4 MoS₂/NCNFs的制备过程示意图^[66] (网络版彩图)

Figure 4 The fabrication process of MoS₂/NCNFs^[66] (color online).

图 5 三层蛋糕状复合材料CoS₂@MoS₂/RGO的(a)TEM图和(b)最优化结构示意图; (c) 不同材料的氢吸附自由能 ΔG_H ^[76] (网络版彩图)

Figure 5 (a) TEM image and (b) schematic illustration of the CoS₂@MoS₂/RGO structure. (c) Free energy profile of the HER^[76] (color online).

图 6 Co₃S₄-S/G催化剂的制备过程^[78] (网络版彩图)

Figure 6 The fabrication process of Co₃S₄-S/G^[78] (color online).

杨秀荣课题组^[80]采用简单的液相剥离的方法制得WS₂纳米点(WS₂NDs)并用于电催化析氢(图7)。结果表明, 该纳米点表现出良好的HER性能, 起始电位低至90 mV, Tafel斜率低至51 mV dec⁻¹, 并且具有良好的稳定性。

3.2 硒化物

硒(Se)和硫(S)都是VI族元素, 最外层都有6个电子。元素的最外层电子结构通常决定了由该元素组成的化合物的性质。所以, 金属硒化物也可能表现出与金属硫化物相似的HER活性。而Se和S在周期表中处于不同的周期, 因此也具有一些不同的特征: (1) Se的金属性质比S更明显, 导电性更好; (2) Se的半径大于S的半径; (3) Se的电离能小于S的电离能。因此, 金属硒化物也可能表现出一些独特的、与金属硫化物不同的HER活性^[17,18,20,59]。

Cui课题组^[67]制备了一系列的过渡金属二硫属化合物膜(FeSe₂、CoSe₂、NiSe₂), 并进行了HER活性研究, 发现CoSe₂的催化活性是最好的。这些化合物属于立方黄铁矿型或斜方玄武岩型结构, 金属原子与Se原子链接成八面体形状。E_g带被部分填充可能是CoSe₂具有高HER活性的原因。还有研究表明CoSe₂在HER、

图7 WS₂NDS的制备过程示意图^[80] (网络版彩图)

Figure 7 The fabrication process of WS₂NDS [80] (color online).

OER和ORR方面均展现出很好的催化活性。

最近, Yu课题组^[81~83]报道了CoSe₂/DETA纳米带不仅具有良好的导电性, 还具有较好的催化活性, 并且与CeO₂或CoO复合之后的催化剂在碱性溶液中展现出较好的OER性能^[84]。将Ni/NiO纳米粒子或MoS₂纳米片负载到CoSe₂/DETA纳米带上之后, 复合材料展现出较好的HER性能^[85,86]。汪尔康课题组^[87]发现CoS₂/RGO复合物比MoS₂/RGO的催化性能好且更稳定, 所以将CoS₂纳米粒子代替MoS₂纳米片, 制备出CoS₂纳米粒子负载到CoSe₂/DETA纳米带的复合材料, 并展现出较好的析氢性能, 在电流密度为10 mA cm⁻²时, 过电位仅为80 mV。该课题组继续使用CoSe₂/DETA纳米带做载体, 通过简单的室温化学合成法, 制备了无定形Co₂B长在CoSe₂/DETA纳米带上的复合催化剂Co₂B/CoSe₂ (图8)^[88], 在1 M KOH中不仅表现出优异的OER和HER性能。更重要的是, Co₂B/CoSe₂作为全水电解催化剂时, 在10 mA cm⁻²的电流密度处, 施加电位仅为1.73 V, 并且表现出较好的稳定性。该课题组还使用一步溶剂热法在碳纤维布(CFC)上生长了P掺杂的钴钼双金属硒化物(P-Co_{0.4}Mo_{0.6}Se₂/CFC)。结果表明, 两种金属在一定的比例条件下展现出1+1>2的电催化析氢活性, 而且少量的P掺杂对HER活性也有一定的提高作用^[89]。

汪尔康课题组^[90]还以泡沫镍为基底, 通过水热法合成了NiSe少有的多级分层纳米片的形貌(图9), 元素Mo的引入实现了NiSe形貌的调控, 又通过S掺杂, 进一步调整其电子结构, 最终制备了高效的碱性条件下的HER催化剂。

孙旭平课题组^[91]通过热解水热合成的Co(OH)F/CC纳米线阵列, 得到了CoSe₂/CC复合催化剂电极, 该电极在酸性介质中具有优异的催化活性(电流密度达到10 mA cm⁻²时过电位仅为130 mV)和耐久性(448 h)。

3.3 磷化物

金属磷化物与碳化物、氮化物、硼化物和硅化物等金属化合物有相似的物理性质, 都具有较高的机械强度、导电性和化学稳定性。但是与碳化物和氮化物不同, 磷化物的结构相对复杂, 磷原子的半径较大, 磷化物的晶体结构类似于硫化物, 属于三角棱柱型(0.109 nm)。但是金属磷化物倾向于形成更多的各向同性的晶体结构, 而金属硫化物更倾向于形成层状结构。这种结构的差异导致金属磷化物具有比金属硫化物更多的表面不饱和配位原子。因此, 金属磷化物可能比金属硫化物具有更高的催化活性。

孙旭平课题组对低温合成金属磷化物纳米结构及阵列做出了极大的贡献, 该课题组^[92]在碳纳米管上生长CoP纳米晶体(CoP/CNT), 在电流密度为10 mA cm⁻²时过电位仅为122 mV。CoP/CNT是用NaH₂PO₂低温磷化Co₃O₄/CNT前体制得。使用该方法, 该课题组还成功地在碳布(CC)上生长CoP纳米线阵列(图10)^[93]。得到的CoP/CC阵列在全pH范围内表现出极好的稳定性, 并进一步比较了CoP纳米线、纳米片和纳米粒子的电催化性能。结果发现, 与其他形状的材料相比, CoP纳米线具有最高的催化活性和稳定性^[94~96]。此外, 该课题组还以商业多孔泡沫铜上为基底, 制备了自支撑的Cu₃P纳米线阵列。该材料在酸性溶液中显示出较高的HER催化性能, 电流密度为10 mA cm⁻²时的过电位仅为143 mV。该课题组还通过程序升温还原法制备了高比表面积的MoP纳米粒子紧密相连形成的网状结构^[97]。网状的MoP纳米材料在酸性溶液中展现出较高的HER催化活性, 起始过电位为40 mV, Tafel斜率为54 mV dec⁻¹, 24 h保持较好的催化活性。该课题组还通过固相反应制备了长在碳片上的MoP纳米片, 厚度约为1.6 nm, 其中藻酸钠作为碳片的来源^[98]。电化学测试结果表明, 该材料在酸性和中性电解质中都具有催化活性, 较薄碳片有效地提高了MoP的催化活性。

汪尔康课题组^[99]借助理论计算, 成功设计制备了性能优于商业Pt/C的析氢反应催化剂Fe_{0.33}Co_{0.33}Ni_{0.33}P (图11)。DFT计算结果表明其具有接近0的氢气吸附自

图 8 $\text{CoSe}_2/\text{DETA}$ 纳米带做载体制备得到 $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$ 和 $\text{Co}_2\text{B}/\text{CoSe}_2$ 两种复合材料^[87,88] (网络版彩图)

Figure 8 The fabrication process of $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$ and $\text{Co}_2\text{B}/\text{CoSe}_2$ [87,88] (color online).

图 9 Mo、S 共掺杂的 $\text{NiSe}/\text{NF-160 NSs}$ 的制备示意图^[90] (网络版彩图)

Figure 9 The fabrication process of Mo, S-codoped $\text{NiSe}/\text{NF-160 NSs}$ [90] (color online).

图 10 CoP/CC 阵列用于 HER^[93] (网络版彩图)

Figure 10 A schematic diagram to illustrate the operating principle of the HER based on CoP/CC [93] (color online).

由能(ΔG_{H}), 实验结果表明该催化剂表现出了最优的催化析氢性能, 其电流密度在 10 和 100 mA cm^{-2} 时的过电

位分别为 38 和 89 mV, 该结果与先前理论预测相一致. 此外该课题组还使用类似的方法成功制备了三元的 $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}/\text{CC}$ (图 12) 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}/\text{CC}$ 自支撑电极, 电化学测试结果表明, 其产氢性能和稳定性都令人满意, 且三元复合物的产氢性能远高于对应的二元材料. 另外, 作为自支撑电极, 制备的材料可以直接使用而不用再对其进行进一步的修饰, 大大简化了使用步骤^[100,101].

董绍俊课题组^[102]最近报道了一种三维石墨烯凝胶为载体负载 CoP 纳米粒子制备高效的析氢催化剂 CoP/GA , 该材料具有 3D 分级多孔结构, CoP 纳米粒子均匀地镶嵌在石墨烯片层上. 这种独特的结构能有效抑制纳米粒子的溶解/团聚, 增大活性面积, 提供多种尺寸的电子/离子传输通道, 因而对析氢反应具有良好的催化活性. 该工作为设计和制备基于 3D 石墨烯的多功能复合材料提供了一个很好的范例. 该课题组还以均匀双金属 MOFs 为前体通过化学刻蚀及煅烧和磷化过程制备了钴-镍磷化物/氮掺杂碳多面体纳米笼 ($\text{CoNiP}/\text{NC PHCs}$)^[103]. 该复合物具有独特的中空结构, 可增大比表面积, 利于更多活性位点的暴露, 并且促进传质. 此外, 金属 Ni 均匀地分布在 CoP 晶格上没有产生相分离, 可有效地调节电子结构, 产生协同作用. 因此, 作为 OER 催化剂, $\text{CoNiP}/\text{NC PHCs}$ 达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度仅需过电位为 297 mV, 并且具有良好的稳定性.

图 11 (a~c) 氢原子在 $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{P}$ 表面的吸附位点, (d) 不同催化剂的氢吸附自由能图^[99] (网络版彩图)

Figure 11 (a~c) Schematic structural representations for hydrogen adsorption at $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{P}$. (d) Free energy diagram of HER ^[99] (color online).

图 12 $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}/\text{CC}$ 的制备示意图^[100] (网络版彩图)

Figure 12 The fabrication process of $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}/\text{CC}$ ^[100] (color online)

3.4 碳化物

1973年, Levy和Boudart^[104]发现碳化钨具有与Pt类材料类似的催化行为, 主要是因为其具有类似的d带电子密度状态^[105]. 这种开创性的工作立即引起了研究者的极大兴趣, 掀起了金属碳化物的研究热潮. 一些碳基的复合材料及杂原子掺杂碳材料成为研究热点.

郑建波课题组在这方面做了大量的优秀工作. 该课题组采用“软模板诱导法”在高温热解的条件下, 构建了 Fe_3C 掺杂的竹节状CNT复合物(BCNFNHs) (图

13), 并对材料的形成机理进行了探索, 发现Fe盐首先作为催化剂促使碳纳米管的形成, 之后在软模板的协同作用下组装成竹节状的CNT. 竹节状CNT中空体的引入使得石墨化边缘更加丰富, 从而为电催化提供更多的活性位点; 同时, CNT内部负载的 Fe_3C 纳米粒子因电荷传递效应活化了表面碳层. 所得到的目标材料在酸性和碱性条件下都表现出较好的ORR效果^[106]. 其中, 在0.1 M KOH中催化ORR的半波电位只有0.861 V, 比Pt/C正移了49 mV. 即使在酸性介质中, 其起始电势也可以与Pt/C相媲美. 更重要的是, 其还具有更优异的稳定性和甲醇耐受性.

此外, 以绿色、廉价的滤纸为碳源, 采用浸渍法制备出铁掺杂多孔碳复合膜. 其中铁以 Fe_3C 纳米颗粒的形式存在于碳保护层中. 由于 Fe_3C 与碳保护层之间的电子偏移, 该复合材料在碱性条件下对ORR表现出良好的催化活性和稳定性^[107].

董绍俊课题组^[108]利用多巴胺与偏钨酸盐原位聚合高温碳化的方法, 成功合成了氮掺杂的碳包裹的碳化钨球(TCNC). 该材料中碳化钨纳米晶体较小, 提供了较多的催化位点, 外层包裹的石墨化碳层提高了导电性, 并且可以保护纳米晶体, 防止其溶解聚集. 因此, 在酸性和碱性条件下, 对HER反应均表现出优秀的催化活性和稳定性.

董绍俊课题组^[109]还合成了氮掺杂碳包裹 $\gamma\text{-MoC}/\text{Ni}$ 异质结构($\gamma\text{-MoC}/\text{Ni}@\text{NC}$), 并将其应用于电催化OER. 复合物呈现分级多孔的纳米结构, 增大了比表面积, 暴露出更多的活性位点. 作为OER催化剂, 该材料表现出优异的电催化活性, 如快速的反应动力学、较低过电位和良好的稳定性, 这可归因于 $\gamma\text{-MoC}/\text{Ni}$ 异质结构的生成及产生的协同作用. 此外, 董绍俊课题组^[110]还详细总结了OER反应中的过渡金属类(Co、Ni和Fe)催化剂, 文章按照金属元素进行分类, 对其各种氧化物及氢氧化物等进行了系统的总结, 并对相关方向未来的发展提出了一些独到的见解.

3.5 杂原子掺杂碳材料

碳材料在电催化中的应用非常广泛, 杂原子掺杂可以改变碳基底的电子结构、振动模式、化学活性和机械性能等, 从而满足实际应用的需求^[111,112]. 常见的杂原子为B、N、P、S、F等元素, 主要是以单元素掺杂或者多元素共掺杂的形式存在于复合碳材料中. 这

图 13 Fe_3C 掺杂的竹节状 CNT 复合物 (BCNFNHs) 的构建示意图和 ORR 活性研究^[106] (网络版彩图)

Figure 13 Illustration of the formation of the BCNFNHs and the ORR activity [106] (color online).

些杂原子的原子半径和电负性都与碳原子有一定差异, 因而当其掺杂到碳材料中取代碳原子以后, 能够有效地改变碳基底的电荷分布, 从而改变其电化学性能.

由于氮含量高、化学稳定性好、具有类石墨烯结构等特点, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 被广泛用于复合电催化剂的研究中. 汪尔康课题组^[113]以 Fe 螯合的聚多巴胺聚合物作为富含金属 Fe 及 N 元素的前驱体, 通过高温煅烧成功地制备了 Fe、N 共掺杂的多孔石墨碳催化剂. 该催化剂无论在碱性、中性或酸性条件下都表现了显著的催化活性以及较强的长期稳定性和抗甲醇能力. 该课题组还采用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为前驱模板, 通过有效地调控有机配体以及金属离子, 成功地制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{NH}_2\text{-MIL-101}$ 杂化体材料 (图 14), 进而通过高温煅烧制备了 N 含量高的碳基纳米材料, 用于氧还原反应, 表现了优异的催化性能^[114]. 其中前驱模板 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不仅有效地提高了金属框架材料的分散性, 同时提供了丰富的 N 源.

郑建波课题组^[115]采用静电纺丝法, 构建了 Co-N_x 掺杂的碳微米球/纳米纤维的杂合体结构, 而且能够调节材料由串珠状纤维到碳微米球/纳米纤维的杂合体转变. 该课题组还采用相同的方法, 构建了 Fe、N 双掺杂的多孔碳纳米纤维, 该多孔复合材料在碱性和酸性条件下对 ORR 均表现出良好的催化活性、高的甲醇耐受性和较好的稳定性^[116]. 采用静电纺丝法还能构建纳米花负载的 N、S 共掺杂的碳纳米带 ORR 催化剂. 电化学实验证实, 目标材料在酸、碱性条件下都表现出较好的 ORR 催化活性和稳定性^[117].

另外, 郑建波课题组^[118]采用简单的硝酸刻蚀将上文介绍的竹节状碳纳米管打开, 得到缺陷结构富集的超薄的石墨烯纳米带结构. 所得到的复合材料在碱性条件下具有优越的 ORR 和析氧催化活性. 该课题组还采用硝酸盐刻蚀的方法构建了多级孔结构 (大孔、介孔、微孔) 负载的竹节碳管^[119]. 采用浸渍法, 以 N、S 双掺杂的离子液体和有序介孔碳为前体, 高温热解得到了氮硫双掺杂的有序介孔碳复合材料, 其有序介孔碳为电化学催化过程提供了优异的传质通道, N、S 双掺杂引入了活性位点, 提高了催化效果^[120]. 采用超声处理和冰模板相结合的方法, 可控地制备出三维的 Fe-N 掺杂的 $\text{MOF}@\text{碳纳米管}@\text{石墨烯}$ 复合物 ($\text{Fe-MOF}@\text{CNTs-G}$). 目标材料在酸性和碱性条件下都具有比商业化 Pt/C 更好的 ORR 催化活性^[121].

董绍俊课题组^[122]制备了 Co 掺杂的 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 纳米材料, 并研究了 Fe 与 Co 的比例以及煅烧温度对最终产物催化 OER 的影响. 催化测试在碱性条件下进行, 结果表明, 在 550°C 以及 Fe 和 Co 的比例为 1:3 的情况下, 得到的产物催化效果最好. 产物中存在的吡啶氮、 Co_3O_4 以及较大的表面积和微孔结构均有助于催化效率的提高.

董绍俊课题组^[123]还利用 NaCl 固体盐为模板, 合成了超薄的片状结构的 ZIF-67, 之后通过高温煅烧成功得到了 Co、N 掺杂的多孔碳纳米片. 因为合成的纳米片具有高度开放的结构、更易接近的活性位点以及更小的扩散壁垒, 所以显示出优秀的 ORR 催化效果. 并且

图 14 g-C₃N₄@NH₂-MIL-101 杂化材料的制备示意图^[114] (网络版彩图)

Figure 14 The fabrication process of g-C₃N₄@NH₂-MIL-101 [114] (color online).

这种合成方法具有较好的普适性, 很有希望用于合成其他的超薄纳米片。

除了非贵金属纳米材料之外, 董绍俊课题组^[124]还研究了贵金属纳米材料的合成以及催化应用。例如, 合成了石墨烯负载的Au-Pd-Pt三金属纳米花用于ORR反应。该纳米结构具有开放的枝状结构, 可以增加其催化活性位点。并且, 其含有3种组分, 相互之间的协同效应也提高了其催化效率。另外, 董绍俊课题组^[125]通过改变反应条件, 可控地得到了{111}面包裹的PtRu纳米线和{100}面包裹的PtRu纳米方块, 并研究了不同的面对其催化甲醇氧化的影响。结果表明, {111}面具有更高的催化稳定性和质量活性。此外, 这种具有不同面的催化剂, 还可以用来研究面类型对其他催化过程的影响。

4 结论与展望

发展低成本、高性能的非贵金属电催化剂, 对于解决目前能源短缺、环境污染、贵金属催化剂成本昂贵以及实现经济社会的绿色可持续发展具有重要的指导意义。催化剂是电催化反应的关键, 一种优异的电催化剂能有效降低反应的过电位、增大电流密度, 提高电催化效率, 降低电催化成本。设计开发高催化性能的新型催化剂材料, 实现能源的高效转化和储存是研究的热点, 具有重要的意义, 同时具有很大的挑战。针

对目前电催化发展情况来说还存在以下不足:

(1) 机理研究。对电催化机理的研究不仅能深入地理解反应过程, 还可以为新材料的设计提供合理的理论指导。目前, 大多数催化剂, 特别是一些复合催化剂的电催化机理研究仍然不够深入。因此, 需要运用理论模拟和一些原位表征技术来辅助或指导催化机理的研究, 真正地将实验设计和理论分析结合起来。

(2) 标准化测试。随着电催化的火热进行, 电催化测试却没有规范化的标准。催化剂的负载量、电极的制备方法以及电解质都会影响催化剂的催化效果, 很难公平地评价哪种催化剂好。研究人员应尽可能提供多的测试数据, 主要包括Tafel斜率、交换电流密度、催化剂负载量、电极面积、法拉第效率和稳定性等。因此, 应建立一些标准化的测试方法, 使用统一的评价体系。另外, 还应在正规的第三方检测机构进行公证。

(3) 对于非贵金属电催化剂的研究而言, 我们均采用半电池测试进行表征。尽管其表现出了比较好的催化活性和稳定性, 但为了合理评价在实际燃料电池和电解池体系中的应用前景, 需要组装全电池来进行进一步的验证。一些研究表明, 有些催化剂在半电池测试中表现出了优异的性能, 但在实际燃料电池和电解池中往往难以发挥其性能。因此, 需要对燃料电池和电解池的结构和组装工艺进行更为深入的了解, 通过不断地优化从而充分发挥非贵金属催化剂的性能。

参考文献

- 1 Chen D, Chen C, Baiyee ZM, Shao Z, Ciucci F. *Chem Rev*, 2015, 115: 9869–9921
- 2 Yao Z, Zhang M, Wu H, Yang L, Li R, Wang P. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3799–3802
- 3 Yao Z, Zhang M, Li R, Yang L, Qiao Y, Wang P. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5994–5998
- 4 Shuai L, Amiri MT, Questell-Santiago YM, Héroguel F, Li Y, Kim H, Meilan R, Chapple C, Ralph J, Luterbacher JS. *Science*, 2016, 354: 329–333

- 5 Mallouk TE. *Nat Chem*, 2013, 5: 362–363
- 6 Norskov JK, Christensen CH. *Science*, 2006, 312: 1322–1323
- 7 <http://pic.sogou.com/d?query=%D0%C2%C4%DC%D4%B4&mode=1&did=54#did53>
- 8 Dusastre V. *Nature*, 2001, 414: 331
- 9 Zhu C, Li H, Fu S, Du D, Lin Y. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 517–531
- 10 Debe MK. *Nature*, 2012, 486: 43–51
- 11 Yang X, Lu AY, Zhu Y, Min S, Hedhili MN, Han Y, Huang KW, Li LJ. *Nanoscale*, 2015, 7: 10974–10981
- 12 Pei P, Wang K, Ma Z. *Appl Energy*, 2014, 128: 315–324
- 13 Goodenough JB, Park KS. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176
- 14 Wang JG, Xie K, Wei B. *Nano Energy*, 2015, 15: 413–444
- 15 Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, Sasaki M, Yamamoto T, Kawai Y, Hayashi H. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, 27: 1029–1034
- 16 Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7296–7299
- 17 Merki D, Hu X. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3878–3888
- 18 Laursen AB, Kegnæs S, Dahl S, Chorkendorff I. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5577–5591
- 19 Merki D, Vrubel H, Rovelli L, Fierro S, Hu X. *Chem Sci*, 2012, 3: 2515–2525
- 20 Hinnemann B, Moses PG, Bonde J, Jørgensen KP, Nielsen JH, Hørch S, Chorkendorff I, Nørskov JK. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5308–5309
- 21 Choi WI, Wood BC, Schwegler E, Ogitsu T. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 21772–21777
- 22 Nørskov JK, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin JR, Chen JG, Pandalov S, Stimming U. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: 23–26
- 23 Fei H, Dong J, Arellano-Jiménez MJ, Ye G, Dong Kim N, Samuel ELG, Peng Z, Zhu Z, Qin F, Bao J, Yacaman MJ, Ajayan PM, Chen D, Tour JM. *Nat Commun*, 2015, 6: 8668
- 24 Harinipriya S, Sangaranarayanan MV. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 8681–8688
- 25 Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Hørch S, Chorkendorff I. *Science*, 2007, 317: 100–102
- 26 Suen NT, Hung SF, Quan Q, Zhang N, Xu YJ, Chen HM. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 337–365
- 27 Koper MTM. *J Electroanal Chem*, 2011, 660: 254–260
- 28 Man IC, Su HY, Calle-Vallejo F, Hansen HA, Martínez JI, Inoglu NG, Kitchin J, Jaramillo TF, Nørskov JK, Rossmeisl J. *ChemCatChem*, 2011, 3: 1159–1165
- 29 Seh ZW, Kibsgaard J, Dickens CF, Chorkendorff I, Nørskov JK, Jaramillo TF. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 30 Fabbri E, Haberer A, Waltar K, Kötz R, Schmidt TJ. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 3800–3821
- 31 Shi Z, Zhang J, Liu ZS, Wang H, Wilkinson DP. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 1905–1916
- 32 Yeager E. *Electrochim Acta*, 1984, 29: 1527–1537
- 33 Wroblowa HS, Yen-Chi-Pan HS, Razumney G. *J Electroanal Chem*, 1976, 69: 195–201
- 34 Basu S. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. New Delhi: Anamaya Publishers, 2007
- 35 Xia W, Mahmood A, Liang Z, Zou R, Guo S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2650–2676
- 36 Anastasijević NA, Štrbac S, Adžić RR. *J Electroanal Chem*, 1988, 240: 239–252
- 37 Shao M, Liu P, Adžić RR. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7408–7409
- 38 Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, Jónsson H. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 17886–17892
- 39 Stephens IEL, Bondarenko AS, Grønberg U, Rossmeisl J, Chorkendorff I. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6744
- 40 Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, Chang KC, Uchimura M, Paulikas AP, Stamenkovic V, Markovic NM. *Science*, 2011, 334: 1256–1260
- 41 Stephens IEL, Chorkendorff I. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1476–1477
- 42 Lai J, Guo S. *Small*, 2017, 13: 1702156
- 43 Lu S, Zhuang Z. *Sci China Mater*, 2016, 59: 217–238
- 44 Cruz J, Baglio V, Siracusan S, Antonucci V, Aricò AS, Ornelas R, Ortiz-Frade L, Osorio-Monreal G, Duron-Torres SM, Arriaga LG. *Int J Electrochem Sci*, 2011, 6: 6607–6619
- 45 Frydendal R, Paoli EA, Knudsen BP, Wickman B, Malacrida P, Stephens IEL, Chorkendorff I. *ChemElectroChem*, 2014, 1: 2075–2081
- 46 Lee Y, Suntivich J, May KJ, Perry EE, Shao-Horn Y. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 399–404

- 47 Fang Z, Peng L, Qian Y, Zhang X, Xie Y, Cha JJ, Yu G. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5241–5247
- 48 Li J, Yan M, Zhou X, Huang ZQ, Xia Z, Chang CR, Ma Y, Qu Y. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6785–6796
- 49 Liang H, Gandhi AN, Anjum DH, Wang X, Schwingenschlögl U, Alshareef HN. *Nano Lett*, 2016, 16: 7718–7725
- 50 Zhang B, Zheng X, Voznyy O, Comin R, Bajdich M, García-Melchor M, Han L, Xu J, Liu M, Zheng L, García de Arquer FP, Dinh CT, Fan F, Yuan M, Yassitepe E, Chen N, Regier T, Liu P, Li Y, De Luna P, Janmohamed A, Xin HL, Yang H, Vojvodic A, Sargent EH. *Science*, 2016, 352: 333–337
- 51 Zhao S, Wang Y, Dong J, He CT, Yin H, An P, Zhao K, Zhang X, Gao C, Zhang L, Lv J, Wang J, Zhang J, Khattak AM, Khan NA, Wei Z, Zhang J, Liu S, Zhao H, Tang Z. *Nat Energy*, 2016, 1: 16184
- 52 Huang X, Zhao Z, Cao L, Chen Y, Zhu E, Lin Z, Li M, Yan A, Zettl A, Wang YM, Duan X, Mueller T, Huang Y. *Science*, 2016, 348: 1230–1234
- 53 Li M, Zhao Z, Cheng T, Fortunelli A, Chen CY, Yu R, Zhang Q, Gu L, Merinov BV, Lin Z, Zhu E, Yu T, Jia Q, Guo J, Zhang L, Goddard III WA, Huang Y, Duan X. *Science*, 2016, 354: 1414–1419
- 54 Lukowski MA, Daniel AS, Meng F, Forticaux A, Li L, Jin S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10274–10277
- 55 Xie J, Zhang H, Li S, Wang R, Sun X, Zhou M, Zhou J, Lou XWD, Xie Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 5807–5813
- 56 Xie J, Zhang J, Li S, Grote F, Zhang X, Zhang H, Wang R, Lei Y, Pan B, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17881–17888
- 57 Wang H, Lu Z, Kong D, Sun J, Hymel TM, Cui Y. *ACS Nano*, 2014, 8: 4940–4947
- 58 Kong D, Wang H, Cha JJ, Pasta M, Koski KJ, Yao J, Cui Y. *Nano Lett*, 2013, 13: 1341–1347
- 59 Yu Y, Huang SY, Li Y, Steinmann SN, Yang W, Cao L. *Nano Lett*, 2014, 14: 553–558
- 60 Guo X, Cao G, Ding F, Li X, Zhen S, Xue Y, Yan Y, Liu T, Sun K. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5041–5046
- 61 Chen Z, Cummins D, Reinecke BN, Clark E, Sunkara MK, Jaramillo TF. *Nano Lett*, 2011, 11: 4168–4175
- 62 Yan Y, Ge X, Liu Z, Wang JY, Lee JM, Wang X. *Nanoscale*, 2013, 5: 7768–7771
- 63 Deng J, Yuan W, Ren P, Wang Y, Deng D, Zhang Z, Bao X. *RSC Adv*, 2014, 4: 34733–34738
- 64 Zhu H, Du ML, Zhang M, Zou ML, Yang TT, Fu YQ, Yao JM. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7680–7685
- 65 Youn DH, Han S, Kim JY, Kim JY, Park H, Choi SH, Lee JS. *ACS Nano*, 2014, 8: 5164–5173
- 66 Guo Y, Zhang X, Zhang X, You T. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 15927–15934
- 67 Kong D, Cha JJ, Wang H, Lee HR, Cui Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3553
- 68 Faber MS, Lukowski MA, Ding Q, Kaiser NS, Jin S. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 21347–21356
- 69 Faber MS, Dziedzic R, Lukowski MA, Kaiser NS, Ding Q, Jin S. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10053–10061
- 70 Kong D, Wang H, Lu Z, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4897–4900
- 71 Faber MS, Park K, Cabán-Acevedo M, Santra PK, Jin S. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1843–1849
- 72 Wang DY, Gong M, Chou HL, Pan CJ, Chen HA, Wu Y, Lin MC, Guan M, Yang J, Chen CW, Wang YL, Hwang BJ, Chen CC, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1587–1592
- 73 Deng J, Ren P, Deng D, Bao X. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2100–2104
- 74 Tang C, Pu Z, Liu Q, Asiri AM, Sun X. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 508–514
- 75 Cui W, Ge C, Xing Z, Asiri AM, Sun X. *Electrochim Acta*, 2014, 137: 504–510
- 76 Guo Y, Gan L, Shang C, Wang E, Wang J. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1602699
- 77 Guo Y, Shang C, Zhang X, Wang E. *Chem Commun*, 2016, 52: 11795–11798
- 78 Gu W, Hu L, Hong W, Jia X, Li J, Wang E. *Chem Sci*, 2016, 7: 4167–4173
- 79 Zhang X, Zhang S, Li J, Wang E. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 22131–22136
- 80 Zhao X, Ma X, Sun J, Li D, Yang X. *ACS Nano*, 2016, 10: 2159–2166
- 81 Gao MR, Zheng YR, Jiang J, Yu SH. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 2194–2204
- 82 Gao MR, Yao WT, Yao HB, Yu SH. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7486–7487
- 83 Li K, Zhang J, Wu R, Yu Y, Zhang B. *Adv Sci*, 2016, 3: 1500426
- 84 Zheng YR, Gao MR, Gao Q, Li HH, Xu J, Wu ZY, Yu SH. *Small*, 2015, 11: 182–188
- 85 Xu YF, Gao MR, Zheng YR, Jiang J, Yu SH. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 8546–8550
- 86 Gao MR, Liang JX, Zheng YR, Xu YF, Jiang J, Gao Q, Li J, Yu SH. *Nat Commun*, 2015, 6: 5982

- 87 Guo Y, Shang C, Wang E. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 2504–2507
- 88 Guo Y, Yao Z, Shang C, Wang E. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 39312–39317
- 89 Guo Y, Yao Z, Shang C, Wang E. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 12043–12047
- 90 Zhang S, Zhang X, Li J, Wang E. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 20588–20593
- 91 Liu Q, Shi J, Hu J, Asiri AM, Luo Y, Sun X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3877–3881
- 92 Liu Q, Tian J, Cui W, Jiang P, Cheng N, Asiri AM, Sun X. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 6710–6714
- 93 Tian J, Liu Q, Asiri AM, Sun X. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7587–7590
- 94 Li Q, Xing Z, Asiri AM, Jiang P, Sun X. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 16806–16811
- 95 Pu Z, Liu Q, Jiang P, Asiri AM, Obaid AY, Sun X. *Chem Mater*, 2014, 26: 4326–4329
- 96 Gu S, Du H, Asiri AM, Sun X, Li CM. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 16909–16913
- 97 Xing Z, Liu Q, Asiri AM, Sun X. *Adv Mater*, 2014, 26: 5702–5707
- 98 Cui W, Liu Q, Xing Z, Asiri AM, Alamry KA, Sun X. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 164: 144–150
- 99 Gu W, Gan L, Zhang X, Wang E, Wang J. *Nano Energy*, 2017, 34: 421–427
- 100 Zhang X, Gu W, Wang E. *Nano Res*, 2017, 10: 1001–1009
- 101 Zhang X, Gu W, Wang E. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 982–987
- 102 Zhang X, Han Y, Huang L, Dong S. *ChemSusChem*, 2016, 9: 3049–3053
- 103 Zhang X, Huang L, Wang Q, Dong S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 18839–18844
- 104 Levy RB, Boudart M. *Science*, 1973, 181: 547–549
- 105 Bennett LH, Cuthill JR, McAlister AJ, Erickson NE, Watson RE. *Science*, 1974, 184: 563–565
- 106 Yang W, Liu X, Yue X, Jia J, Guo S. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1436–1439
- 107 Yang W, Zhai Y, Yue X, Wang Y, Jia J. *Chem Commun*, 2014, 50: 11151–11153
- 108 Han L, Xu M, Han Y, Yu Y, Dong S. *ChemSusChem*, 2016, 9: 2784–2787
- 109 Zhang X, Huang L, Han Y, Xu M, Dong S. *Nanoscale*, 2017, 9: 5583–5588
- 110 Han L, Dong S, Wang E. *Adv Mater*, 2016, 28: 9266–9291
- 111 Tang C, Titirici MM, Zhang Q. *J Energy Chem*, 2017, 26: 1077–1093
- 112 Tang C, Zhang Q. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604103
- 113 Gu W, Hu L, Li J, Wang E. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 14364–14370
- 114 Gu W, Hu L, Li J, Wang E. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 35281–35288
- 115 Yang W, Liu X, Chen L, Liang L, Jia J. *Chem Commun*, 2017, 53: 4034–4037
- 116 Yang W, Zhang Y, Liu C, Jia J. *J Power Sources*, 2015, 274: 595–603
- 117 Yang W, Chen L, Liu X, Yue X, Liu C, Jia J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5834–5838
- 118 Yang W, Chen L, Liu X, Jia J, Guo S. *Nanoscale*, 2017, 9: 1738–1744
- 119 Yang W, Yue X, Liu X, Chen L, Jia J, Guo S. *Nanoscale*, 2016, 8: 959–964
- 120 Yang W, Yue X, Liu X, Zhai J, Jia J. *Nanoscale*, 2015, 7: 11956–11961
- 121 Yang W, Zhang Y, Liu X, Chen L, Jia J. *Chem Commun*, 2017, 53: 12934–12937
- 122 Han Y, Zhai J, Zhang L, Dong S. *Nanoscale*, 2016, 8: 1033–1039
- 123 Huang L, Zhang X, Han Y, Wang Q, Fang Y, Dong S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 18610–18617
- 124 Huang L, Han Y, Dong S. *Chem Commun*, 2016, 52: 8659–8662
- 125 Huang L, Zhang X, Wang Q, Han Y, Fang Y, Dong S. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1142–1147

Recent development of hydrogen evolution, oxygen evolution and oxygen reduction reaction

Yaxiao Guo^{1,2}, Changshuai Shang^{1,2}, Jing Li^{1*}, Erkang Wang^{1*}

¹ State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: lijingce@ciac.ac.cn; ekwang@ciac.ac.cn)

Abstract: In the 21st century, human beings have to face two serious problems, energy crisis and environmental pollution. Therefore, seeking cheap, durable and efficient overall water splitting electrocatalysts which can be comparable to those of state-of-the-art noble metal catalysts is our ultimate goal. Electrocatalysis is the core of a variety of energy conversion devices. Controlling the preparation of cheap, efficient, durable and green catalysts is an important way to promote the rapid development of energy storage and conversion technologies. Herein, the mechanism of three important reactions in electrocatalysis and the progress of catalysts are introduced, including hydrogen evolution, oxygen evolution and oxygen reduction reaction.

Keywords: electrocatalysis, hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction, oxygen reduction reaction

doi: [10.1360/N032018-00063](https://doi.org/10.1360/N032018-00063)