

过渡金属基底原位修饰直接用于电催化水分解反应的研究进展

郭艳玲, 熊康, 顾伟诗, 周清稳*

南通大学, 公共卫生学院, 环境卫生与绿色化学研究所, 江苏 南通
Email: *qw_zhou@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年6月19日; 录用日期: 2021年7月18日; 发布日期: 2021年7月22日

摘要

过渡金属基底电催化材料具有催化性能良好、储量丰富、价格低廉等诸多优势, 在新型非贵金属催化剂研究中得到了广泛的关注。通过对其基底原位修饰能够获得丰富的催化活性位点, 可以直接用于电催化反应。这篇综述讨论了几种基底原位修饰过渡金属的方法, 展望了基底原位修饰形成的新型催化剂的发展趋势与方向。

关键词

过渡金属, 基底原位修饰, 电催化反应, 研究进展

Research Progress of *in Situ* Modification of Transition Metal Substrates for Direct Electrocatalytic Water Splitting

Yanling Guo, Kang Xiong, Weishi Gu, Qingwen Zhou*

Institute of Environmental Health & Green Chemistry, School of Public Health, Nantong University,
Nantong Jiangsu
Email: *qw_zhou@ntu.edu.cn

Received: Jun. 19th, 2021; accepted: Jul. 18th, 2021; published: Jul. 22nd, 2021

Abstract

Transition metal substrates electrocatalysis materials have many advantages, such as superior

*通讯作者。

文章引用: 郭艳玲, 熊康, 顾伟诗, 周清稳. 过渡金属基底原位修饰直接用于电催化水分解反应的研究进展[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 59-69. DOI: 10.12677/nat.2021.113008

catalytic performance, abundant reserves, inexpensive price and so on. Thus they have drawn wide attention in the study of new non-precious metal catalysts. Abundant active sites can be obtained by *in-situ* modification of the substrates, which can be directly used in electrocatalysis reactions. In this review, several methods of *in-situ* modification of transition metals on substrates are discussed, and the development trend and direction of new catalysts formed by *in-situ* modification of substrates are prospected.

Keywords

Transition Metal, *In Situ* Modification of Substrates, Electrocatalysis Reactions, Research Progress

Copyright © 2021 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

随着社会经济的发展,传统化石燃料(煤炭、石油、天然气等)的用量越来越大,带来了日益严重的环境污染和能源危机等问题。因此,开发高效、无污染、可再生新型能源迫在眉睫。氢气(H₂)作为一种清洁能源,具有较高的热值,并且燃烧后不会对环境产生污染。相对于风能、太阳能、地热能等其他清洁可再生能源,氢能便于储存和运输。因此,被人们视为一种较为理想的能源[1] [2]。电催化水分解制氢具有操作简单、效率高、产氢量大等优势。而且,地球上水储量丰富,可循环利用,为持续制氢提供了可能[3] [4]。

开发低成本、地球储量丰富、高效的电催化水分解催化剂是开发可持续和清洁能源的核心[5]。过渡金属及其化合物价格低廉,形貌可控,且在电催化反应方面表现出优异的性质,未来有望取代贵金属基底电催化剂,已经逐步成为研究的热点。近年来,通过对过渡金属基底进行原位修饰直接获得电催化水分解用电极成为新型工艺。这种电极集基底、电催化剂于一身形成整体电极,避免使用其他导电剂、粘结剂,电极基底与电催化剂之间直接接触,具有更强的电子传导能力和粘附力[6]。同时,电催化剂具有纳米结构属性和丰富的催化活性位点,有利于整体电极电催化性能的优化。因此,本文结合最新文献,详细回顾了通过原位修饰过渡金属基底改变电极表面形貌及物相组成的相关制备工艺与研究进展,并综述了无外源金属离子引入下单金属基底原位修饰、有外源金属离子引入下单金属基底原位修饰、无外源金属离子引入下多金属基底原位修饰、有外源金属离子引入下多金属基底原位修饰的研究现状,最后对过渡金属基底原位修饰的发展趋势与方向进行了展望。

2. 无外源金属离子引入下单金属基底原位修饰

贵金属基电催化剂如 Pt、IrO₂ 和 RuO₂ 是用于析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的基本电催化剂,但这些材料丰度低、耐久性差、成本高,不利于工业化[7]。为此,人们开发了廉价高效的非贵金属电催化剂用于整体水分解,主要有过渡金属及其氧化物、过渡金属硫化物、过渡金属磷化物等[8] [9]。过渡金属材料具有结构和组成可调变,电催化活性相对较高,以及价格低廉等优点,因此在电催化领域的应用与日俱增。其中,大量研究工作致力于设计、研究,在无外源金属离子引入下,对单一过渡金属基底原位修饰直接作为有效的 HER、OER 电极,这些电极有望取代贵金属基电极应用于电解水。

Yanfeng Song [10]等人通过泡沫镍的简易煅烧来构筑 NiO/Ni 界面,发现其电催化活性高度依赖于

NiO/Ni 界面结构。当在 500℃ 下煅烧时, NiO 含量为 3.0 wt%, 得到优化的 NiO/Ni 界面, 显示出平衡电荷的转移能力, 并暴露出丰富的电化学活性表面积, 可有效促进 C-H 键活化和 C-C 键的耦合, 使得由 CH₄ 制备乙醇的选择性大大加强。此发现为开发高效的甲烷转化电催化剂开辟了一条新的途径。Jie Hao [11] 等人通过在 HCl 溶液中直接超声处理, 在泡沫镍(NF)上原位制备了 Ni(OH)₂ 纳米片阵列。甲醇在 Ni(OH)₂ 纳米片阵列双功能电催化剂上选择性氧化生成甲酸盐和氢气, 无需二氧化碳排放和水还原。水析氢的能量消耗可通过与选择性甲醇氧化结合而不是与析氧结合来减少。所制备的 Ni(OH)₂ 纳米片阵列在碱性甲醇-水溶液中具有较高的甲醇选择性氧化活性。它仅需 1.36 V 的低电位(相对于可逆氢电极), 就足以驱动 100 mA·cm⁻² 的电流密度, 甲酸盐的法拉第效率约为 100%。更重要的是, 有价值的甲酸盐是唯一的阳极产品, 而不是无用的二氧化碳。阴极 HER 与阳极甲醇氧化在 Ni(OH)₂/NF 上结合, 实现了节能和增值的甲酸盐联产制氢。此外, 阴极产物和阳极产物易于分离, 极大简化了电解系统。

Libo Wu [12] 等人利用泡沫镍(NF)为导电基底和镍源, 采用三步原位生长离子交换磷化法制备了 Ni₂P-Fe₂P/NF 电催化剂(如图 1 所示)。有相关研究表明, 在氢氧化镍电极中加入额外的铁可显著提高 OER 活性[13] [14]。这种自支撑 Ni₂P-Fe₂P 电催化剂由于具有高的内在活性、丰富的活性中心和优良的转移系数, 对水的整体分解表现出优异的催化活性, 仅需要 1.682 V 和 1.865 V 的过电位就能分别达到 100 mA·cm⁻² 和 500 mA·cm⁻² 的电流密度。这种电催化剂的催化性能优于基准 IrO₂/Pt/C 组合对, 是目前报道的最好的双功能催化剂之一。此外, 其增强的耐腐蚀性和亲水表面使其适合海水分解。在 1 mol/L KOH 海水中, 电压为 1.811 V 和 2.004 V 时, 就能分别达到 100 mA·cm⁻² 和 500 mA·cm⁻² 的电流密度, 加上其强大的耐用性, 证明了其实际海水电解的巨大潜力。这项工作为合成电催化水或者海水用多相金属磷化物催化剂提供了新的研究思路。

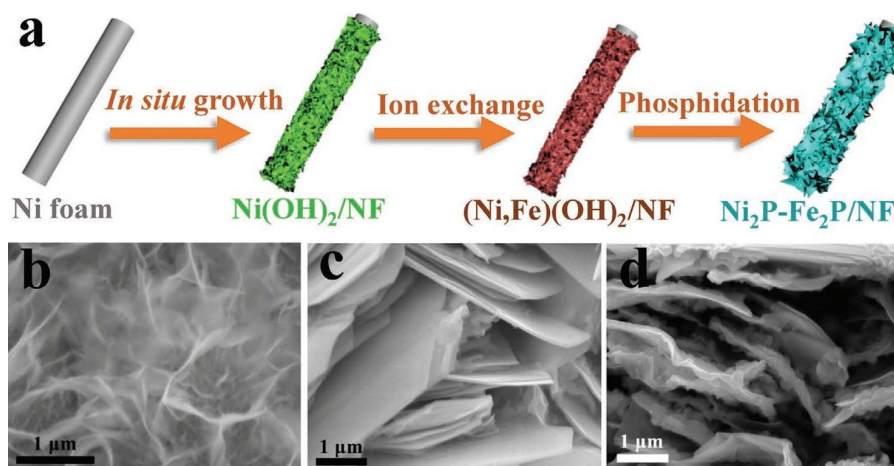


Figure 1. (a) Schematic illustration of the formation of Ni₂P-Fe₂P/NF via a three-step *in situ* growth-ion exchange-phosphidation procedure. SEM images of (b) Ni(OH)₂/NF, (c) Ni₂P-Ni₃P₄/NF, and (d) Ni₂P-Fe₂P/NF

图 1. (a) 通过三步原位生长离子交换磷化程序形成 Ni₂P-Fe₂P/NF 的示意图; 扫描电镜图, (b) Ni(OH)₂/NF, (c) Ni₂P-Ni₃P₄/NF, (d) Ni₂P-Fe₂P/NF

Jing Zhang [15] 等人发现有机小分子六溴代苯(HBB)可以诱导金属基底产生类石墨烯薄膜(M-NM@G)嵌入的金属纳米网格(如图 2 所示), 通过溴(Br)的诱导固相迁移过程直接激活过渡金属(Ni, Fe 和 NiFe)泡沫。此研究表明, 六溴代苯可以通过裂解 C-Br 键和形成 C=C 键在大块金属泡沫基底上共生成类石墨烯薄膜结构。同时, 裂解的 C-Br 片段可以有效地从块状基质中提取金属原子, 这些金属原子嵌入在类石墨烯薄膜的过渡金属纳米网格中, 从而获得丰富的活性位点中心。此外, 类石墨烯薄膜直接在基底上生

长, 增强了其机械稳定性并保护过渡金属基底免受腐蚀, 这种功能性的纳米结构可以用作高效的 OER 电极, 表现出良好的催化性能和优异稳定性。对于 NiFe-NM@G, 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位仅为 208 mV, 在具有代表性的 OER 电极里面处于领先地位。这项工作展示了一种新颖的通用策略, 通过金属基底与有机小分子的相互作用, 将大块过渡金属直接转变为纳米结构的电极, 从而为有机小分子在能源技术中的应用开辟了新的道路。

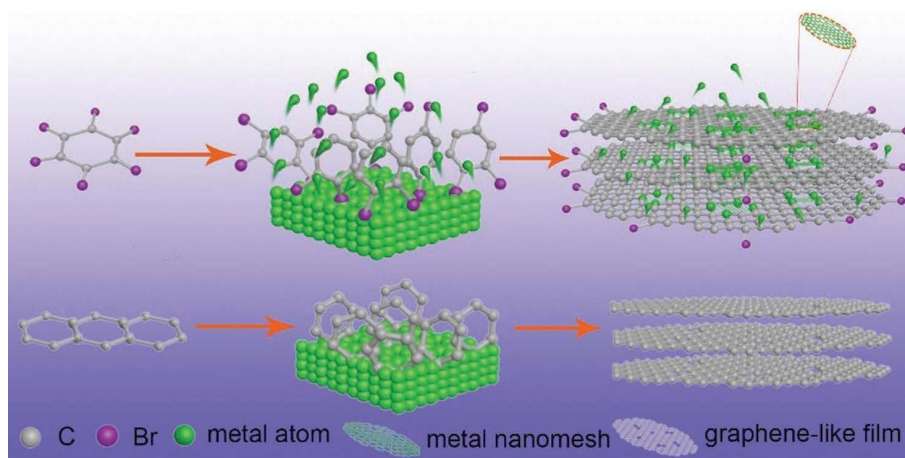


Figure 2. Scheme of solid-phase migration process for forming M-NM@G catalyst

图 2. M-NM@G 催化剂固相迁移工艺

3. 有外源阳离子引入下单金属基底原位修饰

除过渡金属本身作为基底提供离子源之外, 通过引入外源阳离子作为掺杂剂, 也可以提升基底的电催化性能。在实际的电化学分解水过程中, 需要成本效益高的电极能够在高产量下稳定工作, 这给探求高效稳定的析氧反应电极带来了挑战。Shuai Niu [16] 等人在泡沫铁上垂直预生长了导电 FeS 纳米片阵列 (FeS/IF) 作为基底和铁源, 然后在其表面原位形成垂直排列的 NiFe(OH)_x 纳米片阵列, 可以容易地实现具有纳米/微片结构 (NiFe(OH)_x/FeS/IF) 的分层电极 (如图 3), 以满足电解水的需求。这种具有超亲水表面的分级电极结构, 即使在高输出时也能迅速释放气体, NiFe(OH)_x/FeS/IF 具有优异的析氧(OER)活性, 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时仅需要 245 mV 的过电位, 并且在 332 mV 的低过电位下可以稳定输出 $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。使用 NiFe(OH)_x/FeS/IF 作为阳极的水-碱电解槽, 可以在 1.50 V 下输出 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 并在 $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下稳定运行, 能够在小电池电压下工作 70 h。此外, 太阳能驱动的电解槽使用此电极, 实现了一个非常高的太阳能转氢效率为 18.6%。这种优异的性能加上低成本铁基材料和方便的批量生产, 表明目前的策略可能为合理设计用于实际水分解或多种应用的分层电催化剂开辟了新的方向。

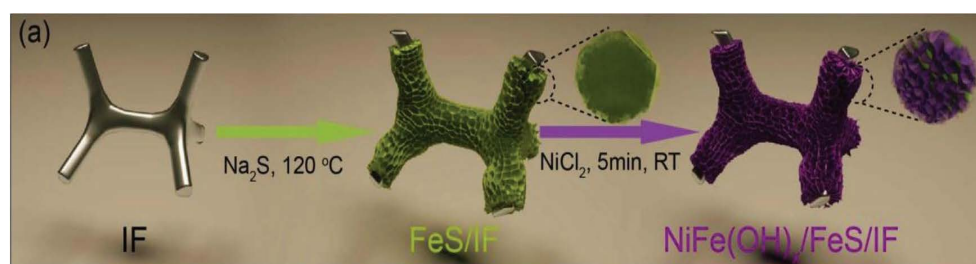


Figure 3. Schematic illustration of the preparation of NiFe(OH)_x/FeS/IF

图 3. 制备 NiFe(OH)_x/FeS/IF 的示意图

Yingjie Li [17]等人采用水热法和连续原位磷化处理,在泡沫镍上合成了三维自支撑掺铁 Ni_2P 纳米片阵列(如图4),适量 Fe 掺杂的 $(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_2\text{P}$ 具有优异的 OER 性能,有相关研究表明,由于 Ni 和 Fe 与催化反应吸附中间体(*OH)的键合强度相反,因此 Ni 和 Fe 的结合有利于实现平衡的金属-OH 键合强度[18]。此基底仅需 230 mV 的过电位可以达到 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度,并且比其他掺铁的 Ni_2P 电极效率更高。此外, $(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_2\text{P}$ 对 HER 表现出很好的催化活性,很小的过电位 214 mV 可以达到 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。用 $(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_2\text{P}$ 电极分别作为阴极和阳极,对碱性电解槽进行电解,在槽电压 1.49 V 时,就可以达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,而且排列整齐的纳米阵列结构具有良好稳定性。这种优异的性能归功于较高的内在活性和超疏水表面性质。

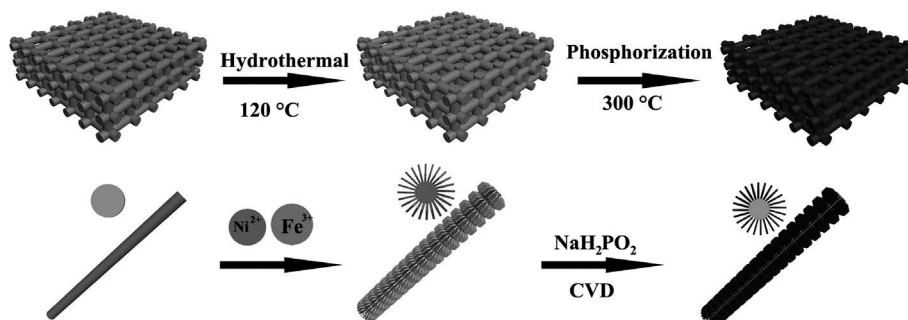


Figure 4. Schematic illustration of the synthesis process of Fe-doped Ni_2P nanosheet arrays
图 4. 掺铁的 Ni_2P 纳米片阵列的合成过程的示意图

Guofa Dong [19]等人基于 Fe^{3+} 离子与 Ni 金属原子之间的一种常见氧化反应,设计并采用一种简单的浸渍涂层工艺,将 Fe^{3+} 浸渍涂敷到泡沫 Ni 的表层,并在 300°C 热板上退火(如图5)。通过这种方法,镍-铁催化剂层可以快速而直接地原位形成,而泡沫镍的骨架也可以很好地保持,这样获得足够多的反应表面积和电子传输路径的稳定框架,能够增强 OER 性能。通过泡沫镍颜色的差异以及原位生长的表面形貌可以证实 NiFe 化合物在泡沫镍上成功修饰。该方法在碱性条件下表现出优异的 OER 性能以及良好的稳定性。在 1 mol/L KOH 水溶液中,当电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,所制备的复合材料的过电位值为 210 mV,即使在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下进行 50 h 的计时电位测量, OER 活性也没有明显的降低。更重要的是,该方法制备的电极具有良好的均匀性,这一特殊的合成方案将为大规模工业化生产高性能、低成本催化剂奠定基础。

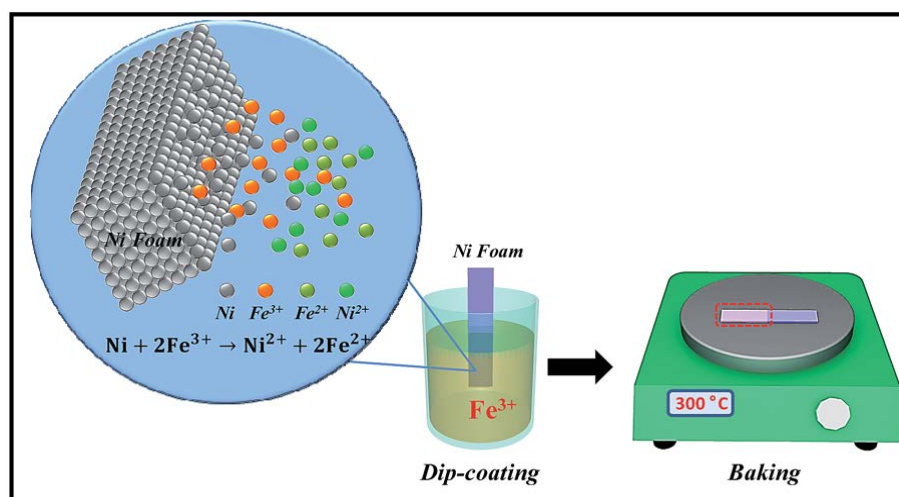


Figure 5. Schematic illustration of the reactive dip-coating process with the reaction process given in the inset
图 5. 表示反应浸涂过程和反应过程的示意图

JinTao Ren [20]等人在含铁盐的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液中,采用水热法制备了Fe掺杂的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片(如图6)。有研究表明,在氢氧化镍电极中加入额外的铁可显著提高OER活性[13][14],而这种具有分级孔的集成结构的电极,有利于暴露足够的催化活性位点并提供合理的结构和电催化性能。特别是Fe诱导的部分电荷转移,极大地改变了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电子结构,明显提高了 FeNiOH/NF 对OER和HER的电催化活性。作为OER的电催化剂, FeNiOH/NF 表现出优异的活性,其过电位为271 mV和318 mV,可分别提供 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度,塔菲尔斜率为 72 mV/dec ,与目前最先进的 IrO_2 电催化剂相比,具有非常高的新颖性。最重要的是,在连续工作过程中,过电位仅增加23 mV,在1.62 V的外加电位下能够反应20 h以上,以提供 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度,而且具有高活性和稳定性。在以 FeNiOH/NF 分别为阳极和阴极的双电极碱性电解槽中,当槽电压为1.67 V时,可获得 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的全解水的电流密度,并具有良好的运行稳定性。这一进展与最先进的 IrO_2 电催化剂相比具有重大意义,可广泛应用于多功能电催化剂的大规模制备,以实现高效的水分解技术。

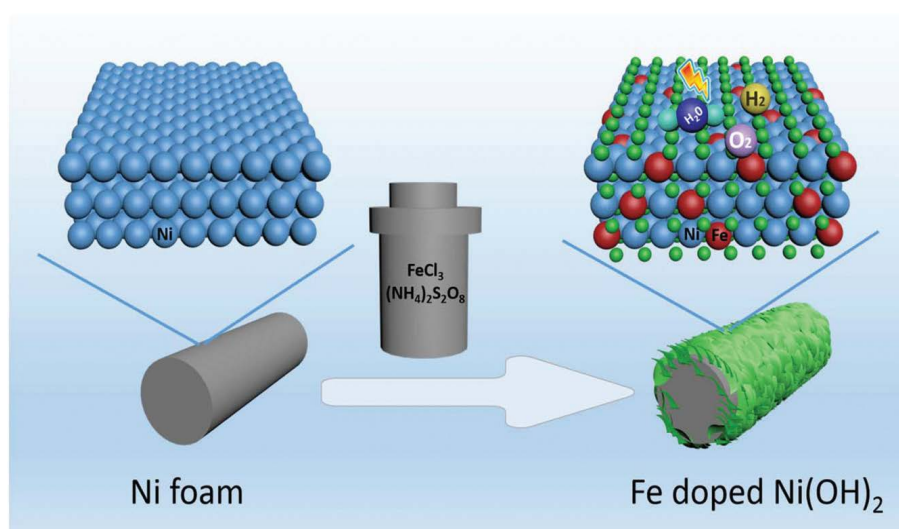


Figure 6. Schematic of the fabrication of Fe-doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanosheets
图6. 掺铁的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的制造示意图

4. 无外源金属离子引入下多金属基底原位修饰

单金属基底原位修饰后直接用于电催化研究的应用比较广泛,除此之外,利用多种金属之间的协同效应,对多金属基底进行原位修饰之后直接用于电催化也可以进一步提升其性能,从而有利于其应用于电催化领域。Derun Li [21]等人采用水热法对泡沫镍铁(NFF)进行煮沸,以加速表面氧化的过程,并在碱性过氧化氢溶液中将其直接活化成坚固的析氧反应(OER)电极(*sd*-NFF),其中NFF不仅用作支撑基底,还提供金属元素源,以衍生出活性物质。 NiFe 层状双氢氧化物(LDH)可以直接从 NiFe 泡沫(NFF)的表面金属中衍生出来,而不添加外部相应的金属离子,以此获得大量有缺陷 NiFe-LDH 纳米片阵列,此缺陷阵列增加了新的活性位点,整个电极具有极高电子导电性和机械稳定性,而且,层状双金属氢氧化物(LDH)由于其层状结构和多功能性,更有利于基底表面气体的析出(如图7),所以*sd*-NFF表现出较低的过电位、快速的动力学和稳定性。这种制备的整体电极具有很强的催化活性和耐用性,其比基准 RuO_2 纳米粒子表现出更好的渗透活性和稳定性。总之,这项工作证明了基底的自衍生行为成功地提高了OER性能,并提出了一种新的基底自体生长技术。

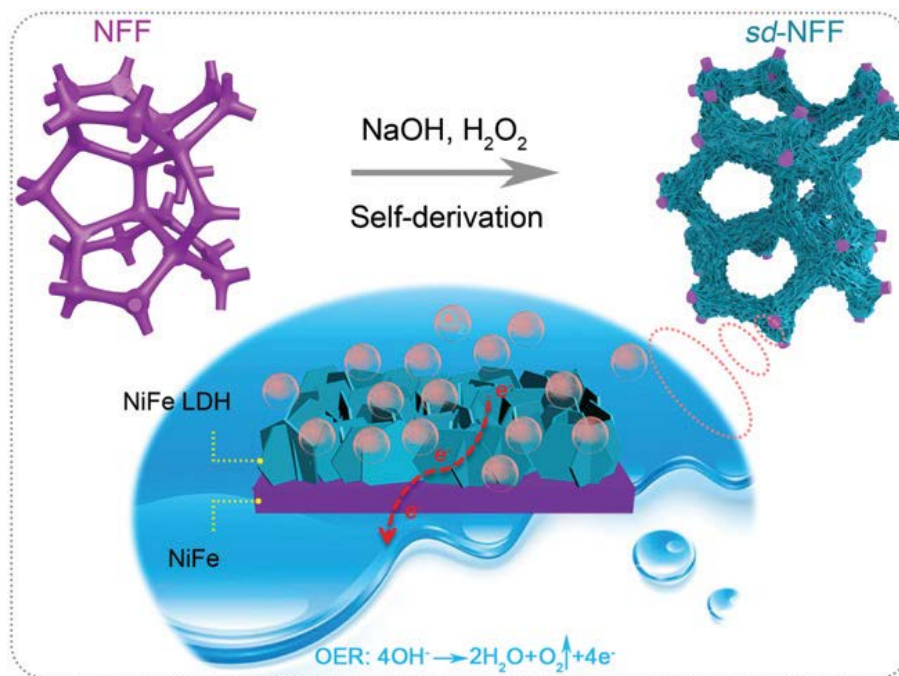


Figure 7. Schematic illustration of the self-derivation-behaviour of the NFF substrate and the OER using *sd*-NFF as an electrode

图 7. 表示使用 *sd*-NFF 作为电极进行析氧反应和 NFF 基底的自衍生行为

Hefeng Yuan [22] 等人在惰性气氛下与非晶态硼粉通过一步固相反应合成了一种新型的自支撑 FeNi@FeNiB-700 电极。其在 700 °C 具有显著的催化活性和优异的长期稳定性。在碱性电解液中，达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，FeNi@FeNiB-700 电极分别仅需要 272 mV 和 399 mV 的过电位，优于许多先前报道的催化剂，如 NiCo-LDH 纳米片、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 片、 $\text{CoSe}_2\text{NS@CP}$ ，其优异的电催化性能归因于电极表面形成了疏松多孔的双金属硼化物，它保证了活性表面积的增加和电荷/质量的快速转移。过渡金属硼化物的形成可能降低羟基化反应的动力学屏障，从而加速 OOH^* 中间体在电极表面的结合，这有利于促进析氧反应。此外，最佳的多孔镍磷泡沫对(阴极)//FeNi@FeNiB-700(阳极)在双电极碱性水电解槽也具有很高的耐用性，只需要 1.65 V 的电池电压，就可以提供 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。此研究不仅提供了一种简单实用的方法来获得富稀土高效的金属硼化物 OER 催化剂，而且有可能构建一个高性能的整体分水系统，促进了电化学能量转换和制氢的广泛发展。

Haixia Zhong [23] 等人采用水热方法原位活化普遍存在的不锈钢板对其进行除锈，以模拟和加速自然腐蚀过程，并在碱性电解液中通过电化学氧化还原循环(EORC)将其直接活化为坚固的 OER 电极，其中不锈钢板不仅是集流体和结构支架，而且是形成活性物质的来源。结果表明，所制得的 EORC 活化不锈钢板可直接用作 OER 电极，具有过电位低、反应速度快、Tafel 斜率小和长期耐久性好等优点，具有丰富的 Fe/NiOOH、高电导率、良好的润湿性和机械稳定性。在同一电解液中，长时间循环后稍有降低的催化活性可被另一个 EORC 立即恢复，有利于电极的再利用。天然生锈的不锈钢材料和表面腐蚀的铁棒可以成功地回收利用，特别是在 EORC 的帮助下，可以有效地催化 OER。这项工作所提出的活化与回收策略以及取得的良好 OER 性能，为生锈不锈钢的回收利用开辟了新的途径，对建设资源可持续、环境友好型社会具有重要意义。

Chun Tang [24] 等人用 NaHSe 作为 Se 源，直接水热处理大孔 FeNi 泡沫，以原位生长 Fe 掺杂 NiSe 纳米片阵列(Fe-NiSe/FeNe 泡沫)。作为一个 3D 的 OER 电极，它显示出 200 mV 的低起始过电位，仅需要

320 mV 的过电位就能在 1 mol/L KOH 溶液中驱动 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。在 30 wt% KOH 中, 仅在 263 mV 下以驱动 $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度, 对大量水电解具有长期稳定性。其优越的催化活性和稳定性, 以及这种三维电极的简易化和规模化制备工艺, 不仅为其作为阳极进行非贵金属水分解提供了良好的前景, 而且为探索金属掺杂过渡金属硒化物作为大规模氢燃料制备催化剂开辟了一条新的途径。

Li Wei [25] 等人通过气泡模板电沉积法和低温磷化法在 NiCu 合金上制备的 NiCuP 具有丰富的电催化活性表面积分级孔结构, 多孔磷化镍铜(NiCuP)纳米泡沫作为一种双功能电催化基底的全水分解, 在进行 HER 和 OER 时, 分别只需要 146 mV 和 300 mV 的过电位即达到 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度和较小塔菲尔斜率 47 mV/dec 和 49 mV/dec。以 NiCuP 分别为阳极和阴极的全水分解实验显示了接近 100% 的法拉第效率, 超过了使用基准 Pt/C 和 IrO_2 催化剂的电极对的性能。NiCuP 的高活性可归因于导电 NiCu 基底、较大的电催化活性表面积以及不同尺寸孔的组合。总之, 这项工作证明了氢气气泡模板电沉积是一种简单、高效、可扩展的获得高表面积多孔泡沫的方法。通过该方法, 在几分钟内就可获得具有可调形态和元素组成的双金属泡沫, 其表面很容易被不同的化学方法活化, 不仅可以作为水电解的电催化剂, 而且在诸如电池或燃料电池等其他电化学应用中也具有广泛的潜力。

5. 有外源金属离子引入下多金属基底原位修饰

由于多金属基底的各优势, 比如, 高导电率、高比表面积、丰富的催化活性位点, 其在电催化领域的研究取得了实质性的进展。然而, 其内在电催化剂机理仍难以捉摸。现如今有很多研究证明, 通过利用多金属电催化剂的协同作用和引入外源金属离子掺杂的方法, 可以增强催化, 提升电化学反应中的催化活性和选择性。Qian Xiang [26] 等采用水热法在不同金属箔片上通过引入 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 原位垂直生长了 FeNi LDH 纳米片阵列。与铁、镍基底相比, 铁镍合金片上生长的 FeNi LDH 显示出最佳的催化活性。经测试, 在 0.1 mol/L 氢氧化钾电解液中, 该催化剂具有仅 90 mV 的极低的反应驱动过电势, 高催化活性(电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的过电势为 130 mV)以及长久的稳定性。FeNi LDH 与铁镍合金基底间生成的铁镍氢氧化物界面层, 相比于单一的铁镍层状双氢氧化物, 对于 OH⁻ 具有更好的吸附效应, 进而促进了 OER 反应进行。而且, FeNi 合金基体上垂直排列的 FeNi-LDH 易于形成。这种具有大表面积、均匀结构和高孔隙率的有序几何受限结构在电催化中能够特别吸引人研究其特性。

Maosheng Liu [27] 等人采用水热法, 在三维 FeNi_3 泡沫(FNF)上通过引入 Co^{2+} 和 Ce^{4+} 金属离子原位合成了具有花粉花瓣状异质结构的高性能双功能催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{@FNF}$ 。在 1.0 mol/L 碱性 KOH 水溶液中, 制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{@FNF}$ 具有较大的活性表面积, 表现出卓越的 HER 和 OER 活性, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 超低过电位分别为 53.8 mV 和 236 mV。此外, 采用 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{@FNF}$ 分别作为阴极和阳极制造的标准双电极系统, 只需要 1.59 V 的电池电压, 就可以提供 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 并且在 70 h 长期稳定性测试后保留了 93% 的活性。由于氧空位掺杂导致费米能级上的态密度增加, 从而加速了电子传输, 这进一步赋予了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{@FNF}$ 具有优异的催化性能。而且, 所设计的催化剂可以大规模生产, 显示了其在整体水电解方面的商业应用前景。

Yi Wu [28] 等人通过化学气相沉积法, 在 FeNi 基底上垂直长出 MoS_2 , 而且获得了在 MoS_2 界面处原位生长的 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ (FNS)。合成的 $\text{MoS}_2\text{/FNS/FeNi}$ 泡沫在进行 HER 时, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下仅表现出 120 mV 的过电位, 此外, 仅需 204 mV 的极低过电位, 即可使 OER 达到相同的电流密度。密度泛函理论计算进一步表明, 二硫化钼和 FNS 之间构造的耦合界面促进了 H 原子和 OH 基的吸收, 从而提高了 HER 和 OER 的性能。如此优异的性能为设计这种独特而先进的电催化基底结构提供了一种新方向。

Xiuming Bu [29] 等人通过引入 CoMnP 纳米片与泡沫镍铁之间的 Ni_2P 层, 成功地设计了 CoMnP/ Ni_2P / NiFe 独特的夹层结构, 在碱性介质中获得了一种优良的双功能电催化基底。空心 3D 基板提供

CoMnP 纳米片的高负载能力, 而 NiFe 基底和 CoMnP 活性材料之间的连续低电阻 Ni₂P 夹层, 将形成从基底到活性材料的有效电子传输通道。此外, Ni₂P 的引入可以通过强电子相互作用改变 CoMnP 的电子结构, 增强活性材料与基底的接触, 提升其内在本征活性。电化学研究表明, 所制备的电催化基底具有良好的电催化活性, 这种独特的夹层结构中结合表面和界面工程的这种协同效应提供了显著的 OER 性能, 在碱性溶液中使用其作阴极和阳极时, 只需要 1.48 V 的电池电压, 就可以提供 10 mA·cm⁻² 的电流密度, 而且具有长期稳定性。这些结果表明, 这种夹层结构具有优越的电化学特性, 为不同用途的电催化基底的设计提供了新的思路。

Junsong Chen [30] 等人采用一步水热法通过引入 Ni²⁺ 在不锈钢(SLS)网上制备了硫化镍(NiS)纳米片, 在不锈钢基底上形成的一层均匀的薄膜结构, 使得活性 NiS 片的多孔膜与高导电性基底之间具有良好的接触, 对析氧反应(OER)表现出优异的催化活性。这个 NiS@SLS 电催化基底在 11 mA·cm⁻² 的电流密度下表现出 297 mV 的极低过电位, 以及 47 mV/dec 的极小塔菲尔斜率, 在极高的电流密度下证明了其更具竞争力的性能。这种性能与其他镍基催化剂相比, 甚至与性能最优异的 IrO₂ 或 RuO₂ 催化剂相比, 都非常优越。

6. 总结与展望

综上所述, 通过对过渡金属基底原位修饰, 能够优化基底的电催化性能, 可以增大基底的活性表面积以获得丰富的电催化活性位点、以极低的过电位达到很高的电流密度、对电催化有长期的稳定性、在电解液中有高的耐用性、而且成本低、效益高、工艺简单, 这些都是其具备的多种优良性能, 可以将其直接用于电催化研究。通过对无外源金属离子引入下单金属基底原位修饰、有外源金属离子引入下单金属基底原位修饰、无外源金属离子引入下多金属基底原位修饰、有外源金属离子引入下多金属基底原位修饰等方法都可以有效改善过渡金属基底的电催化性能, 但是涉及金属基底上相关基团的反应实质和各种金属的相互作用的具体机理等基础性问题尚不明确, 这些问题有待进一步研究, 也对金属催化剂研制具有重要意义。因此, 开发新颖的基底修饰方法和设计新型的电催化结构将是以后工作的研究热点。

基金项目

国家自然科学基金, 青年科学基金项目(52002189)。江苏省基础研究计划(自然科学基金), 青年基金项目(BK20200979)。江苏省高等学校自然科学研究面上项目(20KJB430035)。南通市社会民生科技计划面上项目(MS12019044)。

参考文献

- [1] Strmcnik, D., Uchimura, M., Wang, C., Subbaraman, R., Subbaraman, R., Danilovic, N., van der Vliet, D., *et al.* (2013) Improving the Hydrogen Oxidation Reaction Rate by Promotion of Hydroxyl Adsorption. *Nature Chemistry*, **5**, 300-306. <https://doi.org/10.1038/nchem.1574>
- [2] Yan, J., Yao, Z., Mietek, J. and Qiao, S.Z. (2015) Design of Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen-Involving Energy Conversion Reactions. *Chemical Society Reviews*, **44**, 2060-2086. <https://doi.org/10.1039/C4CS00470A>
- [3] Feng, J.X., Xu, H., Dong, Y.T., Ye, S.-H., Tong, Y.-X. and Li, G.-R. (2016) FeOOH/Co/FeOOH Hybrid Nanotube Arrays as High-Performance Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 3694-3698. <https://doi.org/10.1002/anie.201511447>
- [4] Zhang, X., Liu, R., Zang, Y., Liu, G., Wang, G., Zhang, Y., *et al.* (2016) Co/CoO Nanoparticles Immobilized on Co-N-Doped Carbon as Trifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction, Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *Chemical Communications*, **52**, 5946-5949. <https://doi.org/10.1039/C6CC02513G>
- [5] Zeng, J.R., Gao, M.Y., Zhang, Q.B., Yang, C., Li, X.T., Yang, W.Q., *et al.* (2017) Facile Electrodeposition of Cauliflower-Like S-Doped Nickel Microsphere Films as Highly Active Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **29**, 15056-15064. <https://doi.org/10.1039/C7TA04559J>
- [6] Anantharaj, S., Ede, S., Sakthikumar, K., Sakthikumar, K., Karthick, K., Mishra, S., *et al.* (2016) Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review. *ACS Catalysis*, **6**, 8069-8097. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02479>

- [7] Zhang, W., Li, D.H., Zhang, L.Z., She, X. and Yang, D. (2019) NiFe-Based Nanostructures on Nickel Foam as Highly Efficiently Electro-Catalysts for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *Journal of Energy Chemistry*, **39**, 39-53. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.017>
- [8] 王燕勇. 层状双金属氢氧化物及其衍生物电催化性能的研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [9] 冀国超, 赵笑飞. 过渡金属磷化物在电解水制氢方向的研究进展化工管理[J]. 2018(33): 69-71.
- [10] Song, Y.F., Zhao, Y.H., Nan, G.Z., Chen, W., Guo, Z., Li, S., *et al.* (2020) Electrocatalytic Oxidation of Methane to Ethanol via NiO/Ni Interface. *Applied Catalysis B: Environmental*, **270**, Article ID: 118888. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118888>
- [11] Hao, J., Liu, J.W., Wu, D., Chen, M., Liang, Y., Wang, Q., *et al.* (2021) *In Situ* Facile Fabrication of Ni(OH)₂ Nanosheet Arrays for Electrocatalytic Coproduction of Formate and Hydrogen from Methanol in Alkaline Solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **281**, Article ID: 119510. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119510>
- [12] Wu, L.B., Yu, L., Zhang, F.H., McElhenny, B., Luo, D., Karim, A., *et al.* (2020) Heterogeneous Bimetallic Phosphide Ni₂P-Fe₂P as an Efficient Bifunctional Catalyst for Water/Seawater Splitting. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2006484. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006484>
- [13] Ksenia, F., Petko, C., Ivelina, Z., Sicklinger, J., Stefanic, G., Döblinger, M., *et al.* (2015) Iron-Doped Nickel Oxide Nanocrystals as Highly Efficient Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting. *ACS Nano*, **9**, 5180-5188. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b00520>
- [14] Daniel, F., Mary, W.L., Michal, B., Sanwald, K.E., Cai, Y., Wise, A.M., *et al.* (2015) Identification of Highly Active Fe Sites in (Ni,Fe)OOH for Electrocatalytic Water Splitting. *Journal of the American Chemistry Society*, **137**, 1305-1313. <https://doi.org/10.1021/ja511559d>
- [15] Zhang, J., Jiang, W.J., Niu, S., Zhang, H., Liu, J., Li, H., *et al.* (2020) Organic Small Molecule Activates Transition Metal Foam for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1906015. <https://doi.org/10.1002/adma.201906015>
- [16] Niu, S., Jiang, W.J., Tang, T., Yuan, L.-P., Luo, H. and Hu, J.-S. (2019) Autogenous Growth of Hierarchical NiFe(OH)_x/FeS Nanosheet-On-Microsheet Arrays for Synergistically Enhanced High-Output Water Oxidation. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1902180. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902180>
- [17] Li, Y.J., Zhang, H.C., Jiang, M., Zhang, Q., He, P. and Sun, X.M. (2017) 3D Self-Supported Fe-Doped Ni₂P Nanosheet Arrays as Bifunctional Catalysts for Overall Water Splitting. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1702513. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702513>
- [18] Kou, T.Y., Wang, S.W., Jesse, L., Chen, M., Oliver, S.R.J., Ye, Y., *et al.* (2019) Ni Foam-Supported Fe-Doped β-Ni(OH)₂ Nanosheets Show Ultralow Overpotential for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Energy Letters*, **4**, 622-628. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00047>
- [19] Dong, G.F., Fang, M., Zhang, J.S., Wei, R., Shu, L., Liang, X., *et al.* (2017) *In Situ* Formation of Highly Active Ni-Fe Based Oxygen-Evolving Electrocatalysts via Simple Reactive Dip-Coating. *Journal of materials Chemistry A*, **5**, 11009-11015. <https://doi.org/10.1039/C7TA01134B>
- [20] Ren, J.T., Yuan, G.G., Weng, C.C., Chen, L. and Yuan, Z.-Y. (2018) Uniquely Integrated Fe-Doped Ni(OH)₂ Nanosheets for Highly Efficient Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *Nanoscale*, **10**, 10620-10628. <https://doi.org/10.1039/C8NR01655K>
- [21] Li, D.R., Pan, Z.Q., Tao, H., Li, J., Gu, W., Li, B., *et al.* (2020) Self-Derivation-Behaviour of Substrates Realizing Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Communications*, **56**, 12399-12402. <https://doi.org/10.1039/D0CC05253A>
- [22] Yuan, H.F., Wang, S.M., Gu, X.D., Tang, B., Li, J. and Wang, X. (2019) One-Step Solid-phase Boronation to Fabricate Self-Supported Porous FeNiB/FeNi Foam for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution and Overall Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, Article ID: 19554. <https://doi.org/10.1039/C9TA04076E>
- [23] Zhong, H.X., Wang, J., Meng, F.L. and Zhang, X. (2016) *In Situ* Activating Ubiquitous Rust towards Low-Cost, Efficient, Free Standing, and Recoverable Oxygen Evolution Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9937-9941. <https://doi.org/10.1002/anie.201604040>
- [24] Tang, C., Abdullah, M.A. and Sun, X.P. (2016) Highly-Active Oxygen Evolution Electrocatalyzed by a Fe-Doped NiSe Nanoflake Array Electrode. *Chemical Communications*, **52**, 4529-4532. <https://doi.org/10.1039/C5CC10576E>
- [25] Wei, L., Goh, K.L., Özgür, B., Enis Karahan, H., Chang, J., Zhai, S., *et al.* (2017) A Hierarchically Porous Nickel-Copper Phosphide Nano-Foam for Efficient Electrochemical Splitting of Water. *Nanoscale*, **9**, 4401-4408. <https://doi.org/10.1039/C6NR09864A>
- [26] Xiang, Q., Li, F., Chen, W.L., Ma, Y., Wu, Y., Gu, X., *et al.* (2018) *In-Situ* Vertical Growth of Fe-Ni Layered Double Hydroxide Arrays on Fe-Ni Alloy Foil: Interfacial Layer Enhanced Electrocatalyst with Small Overpotential for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Energy Letters*, **3**, 2357-2365. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01466>

-
- [27] Liu, M.S., Chen, T., Zhang, W.X., Wei, S., Cheng, Y. and Liu, J. (2021) *In Situ* Construction of Pollen-Petal-Like Heterostructured $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ on 3D FeNi_3 Foam as a Bifunctional Catalyst for Overall Water Splitting. *Sustainable Energy Fuels*, **5**, 2181-2189. <https://doi.org/10.1039/D1SE00135C>
- [28] Wu, Y., Li, F., Chen, W.L., Xiang, Q., Ma, Y., Zhu, H., *et al.* (2018) Coupling Interface Constructions of $\text{MoS}_2/\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ Heterostructures for Efficient Electrochemical Water Splitting. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1803151. <https://doi.org/10.1002/adma.201803151>
- [29] Bu, X.M., Wei, R.J., Gao, W., Lan, C. and Ho, J.C. (2019) A Unique Sandwich Structure of a $\text{CoMnP}/\text{Ni}_2\text{P}/\text{NiFe}$ Electrocatalyst for Highly Efficient Overall Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 12325-12332. <https://doi.org/10.1039/C9TA02551K>
- [30] Chen, J.S., Ren, J.W., Menny S., Feller, T. and Antonietti, M. (2016) Stainless Steel Mesh-Supported NiS Nanosheet Array as Highly Efficient Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 5509-5516. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10099>