Journal of Advances in Physical Chemistry 物理化学进展, 2024, 13(4), 834-850
Published Online November 2024 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/japc
https://doi.org/10.12677/japc.2024.134082

电沉积制备法在电催化剂领域的应用

郑　杰[1]，程　信[1]，夏炜杰[1]，孙冰冰[1]，肖凯雯[1]，李妍琪[1]，崔　晗[2*]，袁小磊[1*]

[1]南通大学化学化工学院，江苏 南通
[2]南通理工学院安全工程与应急管理学院，江苏 南通

收稿日期：2024年8月25日；录用日期：2024年11月21日；发布日期：2024年11月29日

摘　要

本文重点探讨了电沉积法在电催化剂制备中的应用，具体涵盖了电解水催化剂、二氧化碳还原(CO_2RR)催化剂以及质子交换膜燃料电池(PEMFCs)催化剂的合成与应用。文章详细介绍了电沉积法的基本原理与技术优势，特别强调其在控制催化剂纳米结构、化学组成及表面性质方面的独特性。通过具体实例，深入分析了电沉积法在优化电解水催化剂的电化学性能、提升CO_2RR催化剂选择性与效率、以及增强PEMFCs催化剂耐久性和活性方面的应用与挑战。本文还展望了电沉积法在电催化剂研究中的发展方向，为电沉积法在电催化领域的进一步应用提供了参考，旨在推动新型高效电催化剂的开发，以应对能源和环境领域的挑战。

关键词

电沉积，电催化剂，电沉积参数，纳米材料，载体

Application of Electrodeposition Preparation Method in the Field of Electrocatalysts

Jie Zheng[1], Xin Cheng[1], Weijie Xia[1], Bingbing Sun[1], Kaiwen Xiao[1], Yanqi Li[1], Han Cui[2*], Xiaolei Yuan[1*]

[1]School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu
[2]College of Safety Engineering and Emergency Management, Nantong Institute of Technology, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 25th, 2024; accepted: Nov. 21st, 2024; published: Nov. 29th, 2024

Abstract

This paper presents a comprehensive examination of the application of electrodeposition techniques

[*]通讯作者。

文章引用: 郑杰, 程信, 夏炜杰, 孙冰冰, 肖凯雯, 李妍琪, 崔晗, 袁小磊. 电沉积制备法在电催化剂领域的应用[J]. 物理化学进展, 2024, 13(4): 834-850. DOI: 10.12677/japc.2024.134082

in the synthesis of electrocatalysts, with a particular focus on their use in electrolytic water catalysts, carbon dioxide reduction catalysts (CO_2RR), and proton exchange membrane fuel cell (PEMFCs) catalysts. The article provides an in-depth overview of the fundamental principles and technical advantages of electrodeposition, highlighting its unique capability to precisely control the nanostructures, chemical compositions, and surface properties of catalysts. Through detailed analysis, the paper underscores the efficacy of electrodeposition in optimizing the electrochemical performance of electrolytic water catalysts, enhancing the selectivity and efficiency of CO_2RR catalysts, and improving the durability and activity of PEMFCs catalysts. Specific examples are provided to elucidate these benefits. Furthermore, the paper discusses potential future directions for the electrodeposition method in electrocatalysis, with the goal of advancing the development of novel, high-performance electrocatalysts to address pressing challenges in the energy and environmental sectors.

Keywords

Electrodeposition, Electrocatalysts, Electrodeposition Parameters, Nanomaterials, Carrier

1. 引言

在过去两个世纪中，化石能源的广泛应用快速推动了人类社会的发展，但同时也引发了能源短缺和环境污染等日益严峻的问题。因此，开发可替代传统化石能源的清洁能源成为新的研究方向。随着研究的深入，部分清洁能源已在能源生产中得到广泛应用。但是由于技术瓶颈，目前尚未设计出高效且便携的能源转换装置。因此，研发高能量密度、安全且便携的能量转换装置已成为当前研究的重点[1]。为此，人们提出了多种经济高效的能量储存和转换方式，如传统电池和电催化能量转换装置。电催化能量转换装置通过催化剂实现化学能与电能的相互转换。在电催化过程中，催化剂通过提供低能量反应路径，降低反应活化能，从而提高反应效率。电催化技术应用广泛，包括电解水的析氢反应(HER)和析氧反应(OER) [2]、PEMFCs 的氢气氧化反应(HOR) [3]和氧还原反应(ORR) [4]、CO_2RR [5]等反应。这些电催化反应都依赖高性能电催化剂，因此所制备的电催化剂必须具备低成本、高催化活性和良好耐用性等特点[6]。

近年来，随着研究的深入，研究人员设计并合成了多种高效催化剂，如合金、单原子催化剂、金属有机框架(MOFs)修饰催化剂、核壳结构催化剂和异质结构催化剂等。这些催化剂通常表现出优异的催化活性和稳定性。目前，常见的合成方法主要包括高温退火法[7]、浸渍法[8]、静电纺丝法[9]和水热法[10]-[12]等。然而，这些方法通常步骤复杂，合成温度高，能耗大，并且需要添加表面活性剂或模板。此外，材料在合成过程中难以控制其形貌结构，且容易受到杂质污染。传统合成方法的基本原理是通过还原剂将金属盐前驱体还原成细小颗粒，并逐渐生长成纳米颗粒(NPs)。相比之下，电沉积合成法具有多项优点，包括能耗低、过程不产生大量热、且电沉积参数(如电位、电流密度[4]、镀液的浓度和金属盐的比例[2])的调控自由度大，使得材料形貌更易控制。

2. 电沉积的原理和分类

本文综合探讨了电沉积法在电催化剂合成领域的应用及其研究进展。在电化学合成过程中，通过电位、电流和时间等简单参数控制纳米晶体的成核、热力学、动力学及生长。其基本原理是对系统施加外

部电压使电子迁移，从而引导溶液中的金属离子向电极迁移，促进金属的成核与生长。金属的生长过程可以通过开尔文方程[2]描述：

$$\tau = 2\delta V / ze0|\eta|$$

其中 τ、δ、η、V 分别表示原子核半径、表面能、过电位和原子体积。电沉积反应通常采用三电极系统进行，该系统由工作电极、对电极(与工作电极组成回路)和参比电极(用于控制电位)组成[4] (如图 1 所示)。工作电极的选择取决于材料对衬底的电子转移效率。目前常用的工作电极包括石墨、玻碳电极、钛片和导电玻璃等。

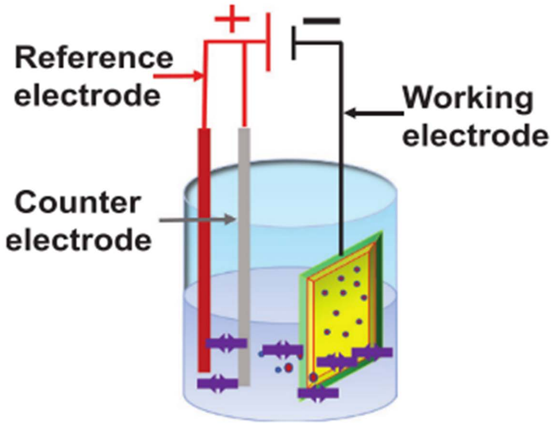

Figure 1. Schematic diagram of electrodeposition synthesis method [4]
图 1. 电沉积合成法示意图[4]

电沉积合成法通常根据输入方式的不同进行分类，主要包括恒电流/电压法、循环伏安法和脉冲电流/电压法[2] (如图 2 所示)。其中，恒电位/电流法是目前最为成熟的方法。由于镀液中不同金属的还原电位存在差异，需精确控制输入的电位或电流以实现金属共还原。此外，还可以通过在镀液中添加络合剂或调节 pH 来减小金属还原电位差。Zhao 等[13]采用恒电位法在玻碳电极上成功合成了 PtCo/C，并详细分析了沉积电位对催化剂性能的影响。循环伏安法常用于研究往复的氧化/还原工艺，实现混合掺杂。Liang 等人[14]通过循环伏安法制备了非晶态铁镍基氧化物薄膜。脉冲电沉积法是在电沉积系统中周期性地施加电流或电压，以促进衬底上产生更多的晶核。C Paoletti 等[15]利用脉冲电流法在碳纳米管和炭黑上合成了 Pt 纳米晶。

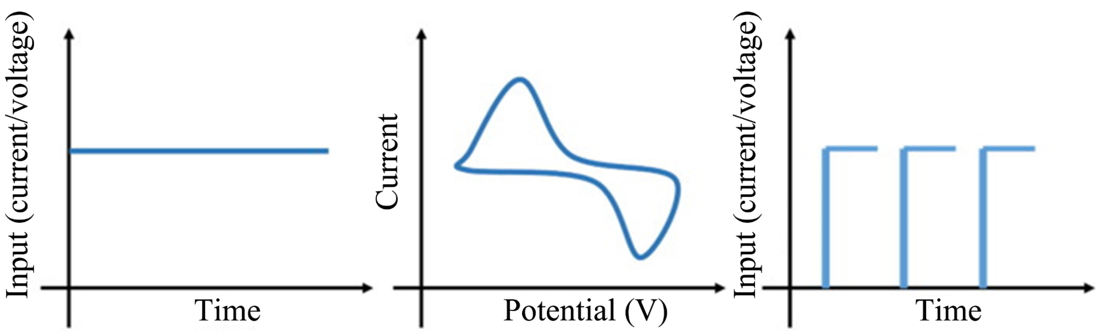

Figure 2. Schematic diagram of typical power input with different modes (potentiostatic and galvanostatic, cyclic voltammetry, and pulse current/voltage) [2]
图 2. 不同模式(恒电位和恒电流、循环伏安法、脉冲电流/电压)的典型电源输入示意图[2]

3. 电沉积法在电催化中的应用

结合大量研究成果，电沉积制备法在电化学领域中得到了广泛应用，尤其在电解水、CO_2RR 以及 PEMFCs 等关键领域中展现了独特的优势。这些应用不仅推动了清洁能源技术的发展，还为减少碳排放和提高能源转化效率提供了重要支持。本文将详细探讨电沉积技术在上述三种应用中的具体作用，并深入分析其在催化剂制备中的独特优势。

首先，本文将介绍各研究团队采用的不同电沉积方式，包括恒电位沉积、恒电流沉积和脉冲电沉积等，并探讨这些方法如何影响催化剂的形貌和结构。此外，本文还将深入分析电沉积过程中涉及的关键变量，如电化学参数[4] (电位、电流密度、时间)，沉积温度[16]等。这些因素在材料合成中起着至关重要的作用，能够显著影响催化剂的性能及其最终的形貌[4]。

其次，大量研究还探讨了特殊添加剂的引入，这些添加剂对材料合成的形貌具有决定性影响。研究者们深入研究了各种添加剂对材料形成的具体作用机制，并发现镀液的酸碱性对电沉积合成具有重要影响，pH 值因此成为调节材料形貌和性能的重要参数。

综上所述，通过灵活调节上述各种参数，电沉积法可以精准控制催化剂的形貌和性能，为清洁能源技术的发展提供了强有力的支持。本文通过分析不同研究中的电沉积技术及其影响因素，旨在为未来电沉积催化剂的设计与应用提供新的思路。

3.1. 电解水催化剂

在电解水领域，电沉积法作为一种重要的制备技术，展现出多方面的优势。首先，它能够通过精确控制电化学反应条件，实现催化剂材料的精细调控。这种调控不仅体现在催化剂的化学组成上，还涉及其微观结构和表面形貌的优化。这种精确控制有助于增强催化剂的活性，使其在电解水过程中能够更高效地促进水分子的分解，从而显著提高电极的整体反应效率[17]。更此外，电沉积法具有极高的成本效益。相比传统的高温合成方法，电沉积所需的设备简单、能耗较低，并且能够实现大面积电极的均匀涂覆，从而大幅降低了催化剂的生产成本。

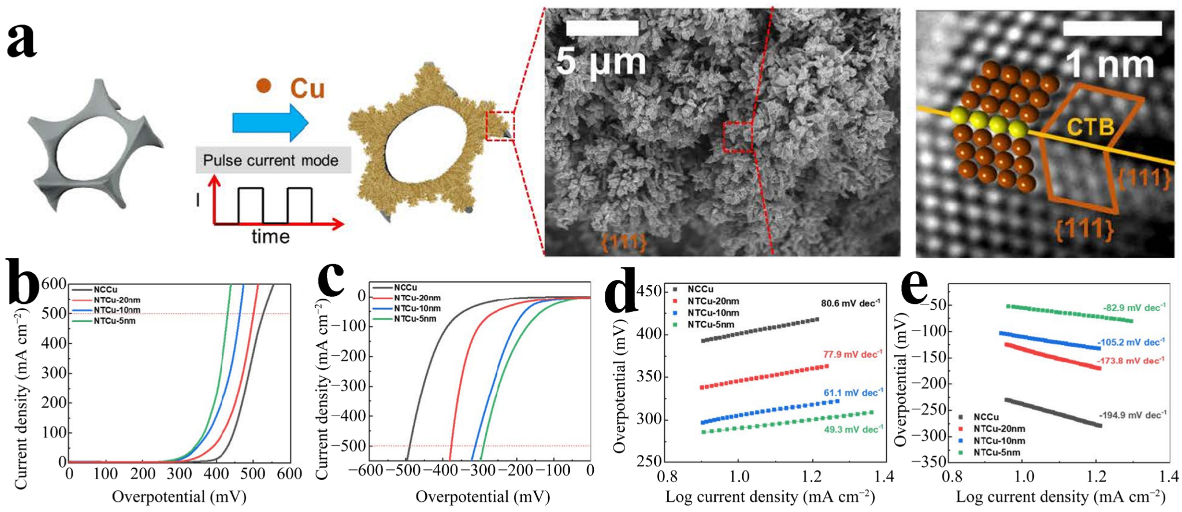

Figure 3. (a) Schematic of fabrication process for NTCu dendrites; Electrocatalytic water splitting performances of Cu dendrites in 1 M KOH: iR-compensated LSV curves for (b) OER and (c) HER, respectively; and Tafel plots for (d) OER and (e) HER, respectively [18]

图 3. (a) NTCu 枝晶的制造工艺示意图；Cu 枝晶在 1 M KOH 中的电催化水裂解性能：(b)和(c)分别为 OER 和 HER 的 IR 补偿 LSV 曲线；(d)和(e)分别为 OER 和 HER 的 Tafel 图[18]

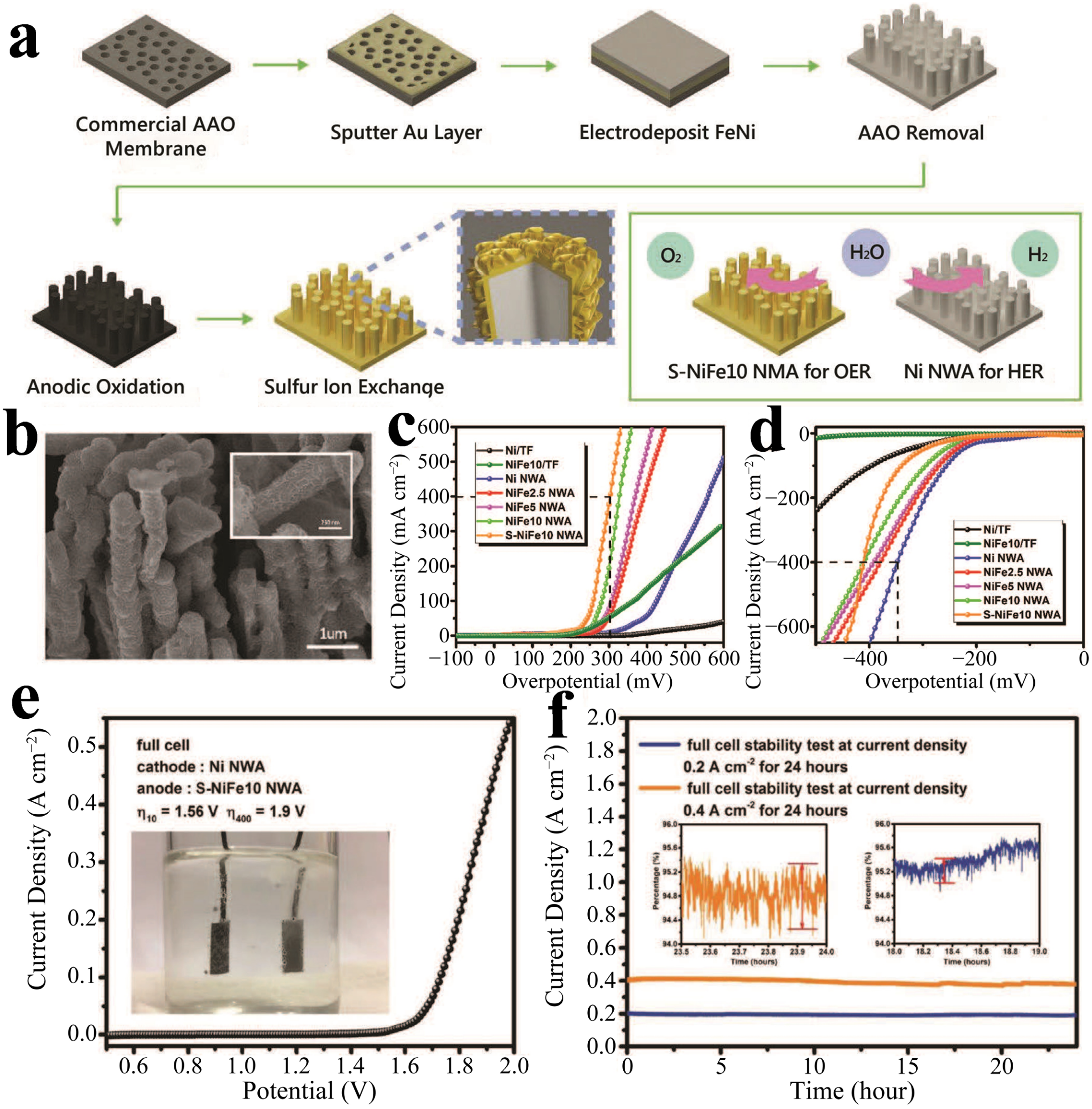

Figure 4. (a) Schematic for fabrication process of NiFe nanowire arrays and surface sulfurized NiFe nanowire arrays; (b) Top view SEM image of S-NiFe10 nanowire array; (c), (d) LSV curves and Tafel slopes of OER, respectively; (e) LSV curve of full cell, NiFe0 NWA//S-NiFe10 NWA, overall water splitting; (f) Chronoamperometric stability test conducted at cell voltages of 2.2 and 2.8 V for starting noncompensated current densities of 200 and 400 mA·cm^{-2} [17]

图 4. (a) NiFe 纳米线阵列和表面硫化 NiFe 纳米线阵列的制备过程示意图；(b) S-NiFe10 纳米线阵列的顶视图 SEM 图像；(c)、(d) 分别为 OER 的 LSV 曲线和 Tafel 斜率；(e) 全电池，NiFe0 NWA//S-NiFe10 NWA，总水裂解的 LSV 曲线；(f) 在 2.2 和 2.8 V 的电池电压下进行计时电流稳定性测试，起始非补偿电流密度为 200 和 400 mA·cm^{-2} [17]

Huang 等研究人员[18]在高脉冲电流密度下，采用有机辅助电沉积技术成功制备了具有致密的纳米孪晶边界 Cu 枝晶。该研究在泡沫镍上一步合成树枝状 Cu 纳米结构(如图 3(a))，这种孪生枝晶结构可以提供丰富的表面反应位点并提高材料的电导率。采用脉冲电流法制备的具有致密孪晶的 Cu 枝晶是一种高效、稳定的双功能电解水催化剂。在 1M KOH 溶液中，OER 和 HER 的过电位分别是 281 mV 和 88 mV (如图 3(b)~(e))，电流密度为 10 mA·cm^{-2}。相比普通的 Cu 纳米晶，其电解水性能得到很大的提升。这种致密孪晶 Cu 结构在仅 1.60 V 的低电压下即可驱动 10 mA·cm^{-2} 的电流密度。同时，Huang 等人还研究了电沉积温度对孪晶宽度的影响。实验发现电沉积过程中，当正常成核占主导时，孪生成核受到显著抑制。

当温度下降时，Cu 原子的表面扩散系数降低，孪晶成核的可能性增加。这解释了为什么随着脉冲电流法电沉积温度的降低，Cu 枝晶的孪晶宽度减小，同时变得更加致密[19] [20]。Hsieh 等人[17]通过恒电位电沉积法，在薄 Au 层上制备了 NiFe 纳米线阵列(NWA) (如图 4(a)、图 4(b))。利用阳极氧化铝(AAO)作为模板，除了金属前驱体，电解质中还含有 40 g·L^{-1} 的硼酸和 1 g·L^{-1} 的糖精，在−2 V 的恒定电位下持续 5400 s，制备了 NiFe 合金 NWA。研究者通过简单的离子交换，将 NiFe 合金 NWA 进行硫化，生成 NiFe/$(NiFe)_3S_2$ 核壳结构的 NWA。OER 的线性扫描伏安法(LSV)曲线和 Tafel 斜率分别表明 NiFe10 NWA 表现最好(如图 4(c)、图 4(d))。从图 4(e)中可以看出，以 Ni NWA 电极为阴极，NiFe/$(NiFe)_3S_2$核壳 NWA 为阳极，在 1.56 V 和 1.9 V 的超低电压下，分别提供了 10 和 400 mA·cm^{-2} 的电流密度。测试结果表明，在 400 mA·cm^{-2} 电流密度下工作 24 小时，仅出现轻微的电流衰减(如图 4(f))。研究表明，NiFe 合金纳米线的一维结构有利于电荷的转移，从而提高电催化的反应动力学[21]。此外，纳米线结构还具备更好的亲水性和气泡释放能力。总的来说，这种 NWA 提供了更大的反应表面积和优异的电荷传质性能，证明其是一种有前途的电催化剂。

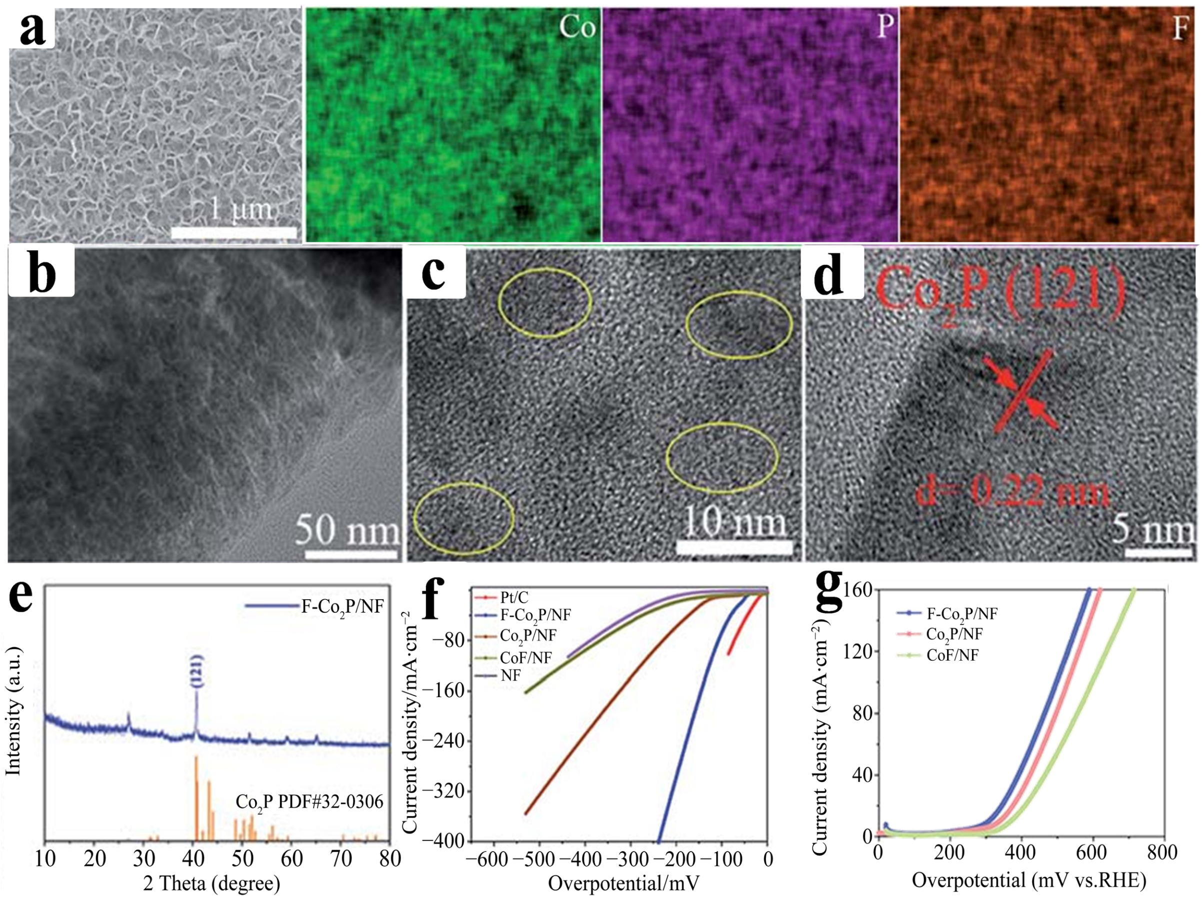

Figure 5. (a) SEM diagram at different magnifications, SEM image and corresponding elemental mapping images; (b)~(e) HRTEM images and X-ray Diffraction (XRD) pattern. shows the equivalent electric circuit used for fitting; (f) Specific HER activity of F-Co_2P/NF, Co_2P/NF, and CoF/NF in 1 M KOH; (g) Polari-zation curves of F-Co_2P/NF before and after 5000 CV cycles. The inset shows the time-potential curve under a constant current density of 80 mA·cm^{-2}. OER catalytic performance of the electrocatalyst in 1 M KOH [22]

图 5. (a) SEM 图像和相应的元素分布图像；(b)~(e) HRTEM 图像和 X 射线衍射(XRD)图案；(f) 1 M KOH 中 F-Co_2 P/NF、Co_2 P/NF 和 CoF/NF 的 HER 比活性；(g) 5000 次 CV 循环前后 F-Co_2P/NF 的极化曲线。插图显示了 80 mA·cm^{-2} 恒定电流密度下的时间－电位曲线；电催化剂在 1 M KOH 中的 OER 催化性能[22]

Chen 等人[22]报道了利用缺陷合理设计高效稳定电催化剂的研究，这对于促进电解水制氢和应对能源危机具有重要意义。在这项研究中，Chen 等人通过一步电沉积法，在泡沫镍上可控制备了氟化物阴离子掺杂的 Co_2P 纳米阵列。在电镀液中，NaH_2PO_2 和 NH_4F 分别提供 P 和 F，通过恒电流电沉积法在三维泡沫镍骨架上合成了大量二维纳米片(如图 5(a))，这种结构显著增加了电极的比表面积。图 5(b)~(d)展示了 Co_2P 的晶面间距，与图 5(e)中的 XRD 特征峰对应。F-Co_2P/NF 催化剂电极在 10 和 100 mA·cm^{-2} 的电流密度下，其过电位分别为 46 和 117.8 mV (如图 5(f))，且 OER 活性远高于其他两者催化剂(如图 5(g))，表现出优异的碱性析氢性能。在模拟工业环境下，以 F-Co_2P/NF 催化剂为阴极和阳极的电解槽在 2.13V 电池电压下可提供 1000 mA·cm^{-2} 的商用电流密度。这表明其具有大规模制氢的良好潜力。为了理解 F-Co_2P 催化剂的结构与 HER 活性增强之间的关系，研究人员建立了 F-Co_2P(121)和 Co_2P(121)面理论模型，进行密度泛函理论计算。值得注意的是，在构建晶体模型的过程中，当 P 被 F 取代时，发现 F 原子并不占据 P 原子的初始位置，而是迁移到与两个 Co 原子的连接的新位置。此外，F 的掺杂会导致 P 空位的产生，有助于水分子的吸附，从而加快 HER 的动力学性能。该研究通过电沉积方法制备掺杂阴离子的电催化剂，为合理设计和制备高效稳定的非贵金属基电极材料开辟了新思路，对电解水工业化发展具有重要意义。

Chang 等人[23]在认识到高熵合金作为催化剂具有多组分原子尺度协同作用的优势后，提出采用脉冲电流沉积法在碳纸上原位生长 FeCoNiMnW 高熵合金，以制备一种高效、稳定的酸性电解水双功能催化剂。在电镀液中，用 NH_4OH 将其调节至弱碱性(pH: 9.8)，电沉积过程中温度维持在 53℃。电流密度为 8 A·cm^{-2}，开关周期为 0.2/0.8 s，共沉积 3000 次循环。成功在碳纸上合成了数百纳米大小的微米级球形团簇，致密地覆盖在碳纸纤维表面(如图 6(a)~(d)所示)。从图 6(e)~(g)可以看出，该催化剂在 10 mA·cm^{-2} 下，HER 和 OER 的过电位分别为 15 mV 和 512 mV。FeCoNiMnW 作为电极可以在 1.76 V 时可以提供 10 mA·cm^{-2} 的电解水电流密度，并且表现出出色的稳定性。运行 6 天后，电池电压增加不到 10%。通过对材料表面结构的研究，发现在电解水过程中，钨在材料表面形成保护性氧化物层，从而提高了催化剂在酸性介质中的稳定性(如图 6(h)~(j)) [24]。该研究为电沉积法制备高熵合金纳米催化剂提供了模板。

Table 1. Summary of catalysts for the preparation of electrolytic water by electrodeposition
表 1. 电沉积法制备电解水催化剂汇总

作者	电沉积方法	产品	创新	研究进展
Huang [18]	脉冲电沉积	利用有机辅助制备具有致密的纳米孪晶边界 Cu 枝晶	解释电沉积温度对孪晶宽度的影响，温度下降时，Cu 原子表面扩散系数降低，孪晶成核的可能性增加	作为一种高效、稳定的双功能电解水催化剂可在仅 1.60 V 的低电压下即可驱动 10 mA cm^{-2} 的电流密度
Hsieh [17]	恒电位电沉积	在薄 Au 层上制备了 NiFe 纳米线阵列	NiFe 合金纳米线的一维结构有利于电荷的转移，从而提高电催化的反应动力学	提升电解水性能，采用纳米线结构具备更好的亲水性和气泡释放能力，有更大的反应表面积和优异的电荷传质性能
Chen [22]	恒电流电沉积	通过一步电沉积法，在泡沫镍上可控制备了氟化物阴离子掺杂的 Co_2P 纳米阵列	电沉积方法制备掺杂阴离子的电催化剂，为制备高效稳定的非贵金属基电极材料开辟了新思路，对电解水工业化发展具有重要意义	显著增加了电极的比表面积，具有优异的碱性析氢性能
Chang [23]	脉冲电沉积	在碳纸上原位生长 FeCoNiMnW 高熵合金	钨在材料表面形成保护氧化物层，提高催化剂在酸性介质中的稳定性，为电沉积法制备高熵合金纳米催化剂提供模板	一种高效、稳定的酸性电解水双功能催化剂，并且表现出出色的稳定性

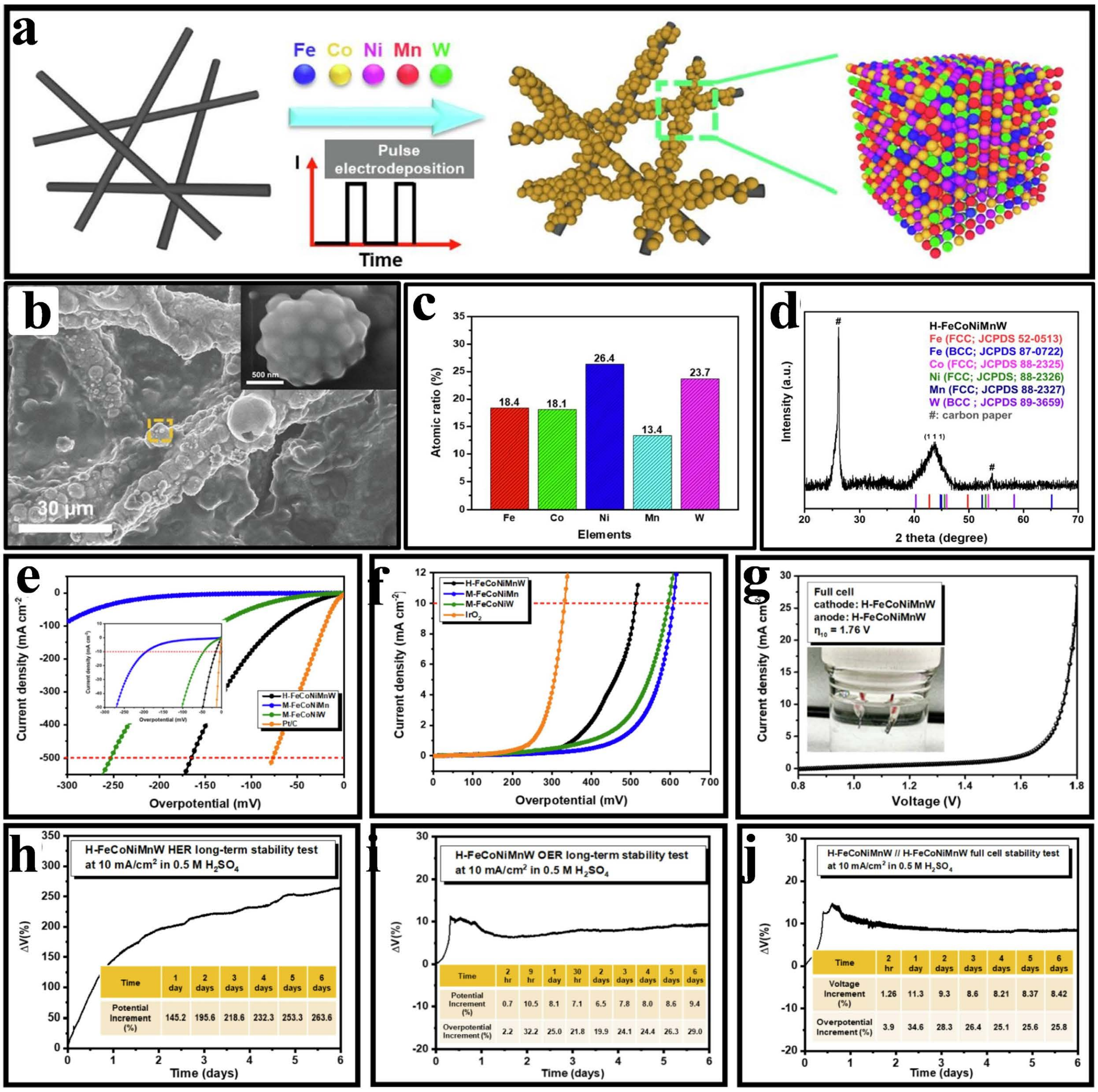

Figure 6. (a) Schematic illustration for fabrication of H-FeCoNiMnW; (b) SEM image of H-FeCoNiMnW deposited on CP; (c) Atomic composition of H-FeCoNiMnW determined with ICP-OES; (d) XRD pattern of H-FeCoNiMnW; Electrocatalytic water splitting performances of H-FeCoNiMnW, M-FeCoNiMn, and M-FeCoNiW in 0.5 M H_2SO_4: LSV curves for (e) HER, (f) OER, and (g) full-cell (H-FeCoNiMnW//H-FeCoNiMnW); Long-term stability tests for H-FeCoNiMnW for (h) HER, (i) OER, and (j) full-cell (H-FeCoNiMnW//H-FeCoNiMnW) at 10 mA·cm^{-2} [23]

图 6. (a) H-FeCoNiMnW 合成意图；(b) 沉积在 CP 上的 H-FeCoNiMnW 的 SEM 图像；(c) 用 ICP-OES 测定 H-FeCoNiMnW 的原子组成；(d) H-FeCoNiMnW 的 XRD 图谱；H-FeCoNiMnW、M-FeCoNiMn 和 M-FeCoNiW 在 0.5 M H_2SO_4 中的电催化水分解性能：(e) HER、(f) OER 和(g) 全电池(H-FeCoNiMnW//H-FeCoNiMnW)的 LSV 曲线；10 mA·cm^{-2} 下 H-FeCoNiMnW 的(h) HER、(i) OER 和(j) 全电池(H-FeCoNiMnW//H-FeCoNiMnW)的长期稳定性测试[23]

结合以上研究不难发现(表 1)，电沉积法由于操作简单、成本低廉且易于控制材料的形貌和组成，逐渐成为制备电解水催化剂的重要手段。不同的电沉积方式为调控材料微观结构提供了新的思路，还可通过添加不同的添加剂，形成特色的异质结构，有效提高了催化剂在电解水过程中的电荷传递效率，优化了反应动力学，尤其是在提高比表面积和稳定性方面的进展尤为显著。因此，电沉积法在制备高效电解水催化剂方面显示了巨大的潜力。

3.2. 二氧化碳还原催化剂

在 CO_2RR 反应中，电沉积制备法能够精确调控电极材料的表面形貌和晶体结构，这对于提升催化剂的选择性和反应速率至关重要。通过调整电沉积过程中的参数，可以精确控制电极表面的晶体取向和粗糙度，从而优化催化剂的活性位点。此外，合理设计和调节电沉积条件，还可以有效调整生成物的分布比例，减少副产物的生成，提高目标产物的选择性。这样的精细化控制不仅提高了 CO_2RR 反应的整体效率，也为开发更为高效、经济和环保的二氧化碳转化技术奠定了坚实基础。

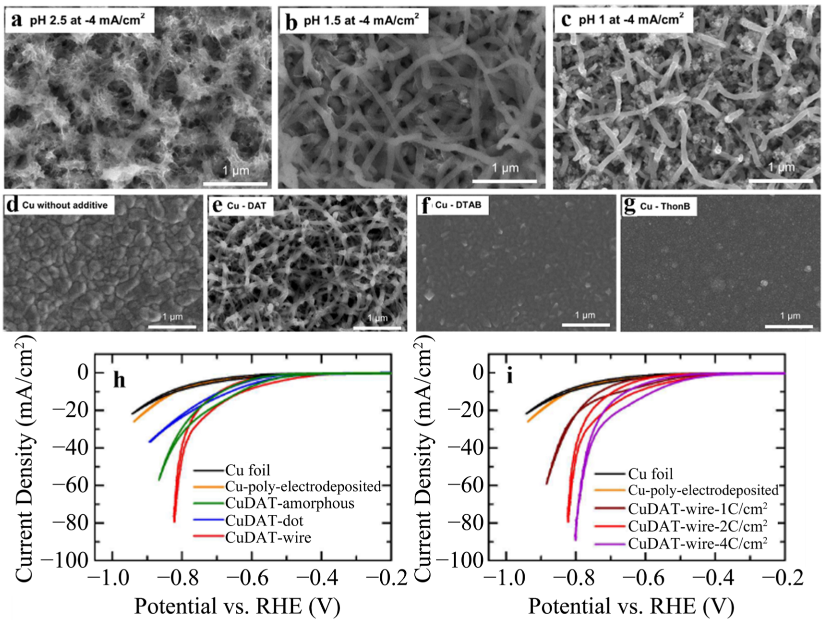

Figure 7. SEM micrographs of Cu film deposited in 0.1 M $CuSO_4$ and 0.01M DAT solution at (a) pH: 2.5 at −4 mA·cm^{-2}, (b) pH: 1.5 at −4 mA·cm^{-2}, (c) pH: 1 at −4 mA·cm^{-2}; SEM of Cu electrodeposited (d) without additive, (e) with DAT, (f) with DTAB, and (g) with ThonB; CV in H-cell at a scan rate 50 mV·s^{-1} (iR corrected) in 1 M $KHCO_3$ saturated with CO_2 (h) from Cu foil, Cu-poly electrodeposited without DAT, CuDAT-dot, CuDAT-amorphous and CuDAT-wire; and (i) Cu foil, Cu film electrodeposited without DAT, and CuDAT-wire samples with a deposition charge of 1 C·cm^{-2}, 2 C·cm^{-2}, 4 C·cm^{-2} [25]

图 7. 在 0.1 M $CuSO_4$ 和 0.01M DAT 溶液中沉积的铜膜的扫描电镜显微照片，(a) pH：2.5，−4 mA·cm^{-2}，(b) pH：1.5，−4 mA·cm^{-2}，(c) pH：1，−4 mA·cm^{-2}；(d) 无添加剂、(e) 加入 DAT、(f) 加入 DTAB 和(g) 加入 ThonB 的电沉积铜的扫描电镜；在 1 M $KHCO_3$(饱和 CO_2)中，以 50 mV·s^{-1} 的扫描速率(iR 校正)在 H-Cell 中的 CV，(h) Cu 箔、无 DAT 的电沉积 Cu-poly、CuDAT-dot、CuDAT-amorphous 和 CuDAT-wire；以及(i) Cu 箔、无 DAT 的电沉积 Cu 薄膜和 CuDAT-wire 样品，沉积电荷分别为 1 C·cm^{-2}、2 C·cm^{-2}、4 C·cm^{-2} [25]

Hoang 等研究人员[25]提出了一种通过电沉积法制备高比表面积且形貌可调的 Cu 薄膜的方法。镀液由 0.1 M 硫酸铜和 10 mM 添加剂组成，通过向镀液中添加硫酸将 pH 值调节至 1 至 3 之间。具体的沉积方式为恒电流沉积法，阴极电流密度为 1 至 4 mA·cm^{-2}。与其他研究不同，Hoang 等人未设定沉积时间，而是以沉积电荷达到 2 C·cm^{-2} 为标准。制备过程中发现改变 pH 值和沉积电流密度，Cu 膜的形貌发生变化，具体表现为线、点、或非晶结构(如图 7(a)~(c))。研究人员还通过添加不同的添加剂来研究对 Cu 沉积形貌的影响(如图 7(d)~(g)所示)。图中显示，当镀液中添加 DTAB 和 ThonB 时，Cu 膜较为平整，显然这两种添加剂可充当沉积平整剂，而 DAT 的添加则导致 Cu 膜表面粗糙。从图 7(h)和图 7(i)中可以看出，CuDAT 样品比 Cu-聚或铜箔表现出更低的起效性、更高的还原电流和更高的电流密度。为了研究这种现象的原因，研究人员对含有 DAT 的镀液进行了紫外可见光谱分析，发现可能存在配体——金属电荷转移(LMCT)带，证实了 DAT 与 Cu 的配位，而含有其他两个添加剂的镀液中未发现这种特征。电化学测试表

明，CuDAT-线样品表现出最佳的 CO_2 还原活性，在−0.5 V (vs RHE)下，C_2H_4 的法拉第效率达到 40%，而 C_2H_5OH 的法拉第效率为 20%。在−0.7 V (vs RHE)下，该催化剂的 CO_2 还原质量活性达到 700 $A·g^{-1}$。

Ham 等人[26]设计了一种用于 CO_2 还原的 Ag 纳米枝晶。该研究用 Cu 箔作为载体，沉积前先将 Cu 箔进行 Ag 置换，防止沉积时 Ag 发生位移，然后将 Cu 箔进行浸泡刻蚀。电镀液由硝酸银、硫酸铵和氨水组成。在−0.45 V，−0.8 V 和−1.2 V 的电位下以 1 $C·cm^{-2}$ 的电荷量进行沉积。通过实验发现，不同的电沉积电位会导致 Ag 沉积物形貌的显著差异(如图 8(a)~(c)所示)。结果表明，随着沉积电位的增加，树枝状分支的尺寸逐渐减小。这种现象可能与高负电位下的增强成核作用和 Ag 离子在电极表面的传质降低有关。这种情况不是现有枝晶的生长，而是长出新的枝晶。其原因可能是，乙二胺(EN)的加入减缓了沉积的动力学。同样，该研究者还发现 EN 的浓度也对 Ag 沉积物的形貌起到了至关重要的影响。通过比较大量样品的电化学性能，发现当 EN 浓度增加至 40 mM 时，CO_2 还原为 CO 的法拉第效率显著提高至 60%，而未添加 EN 的 Ag 沉积物仅为 10%。质量活性也从 6.83%提升至 66.52% mg_{Ag}^{-1}(如图 8(d)、(e))。为了探究不同浓度的 EN 为何对 Ag 沉积物性能产生如此大的影响，研究对样品进行了晶体结构表征。结果显示，AgEN40 中的(220)/(111)强度比明显高于 AgEN0，表明 Ag 沉积物的(220)/(111)强度比可以作为 CO 生产效率的重要指标，同时也说明 EN 的加入能够适当调节 Ag 的晶体结构。该研究详细解释了 EN 的添加如何调节沉积物的晶体结构，为电沉积催化剂的设计提供了新的思路。

Zhang 等人[27]开创性地用两步法合成了一种 Cu_2O-SnO_x 混合纳米线(NWs) (如图 8(f)~(g))，实现 CO_2 的可控还原。首先，利用双电极装置通过阳极氧化法制备 $Cu(OH)_2$ NWs。具体步骤为：将清洗后的泡沫铜置于 3 M KOH 溶液中，以 20 $mA·cm^{-2}$ 的恒定电流进行阳极氧化 40 分钟，黄色的泡沫铜变为蓝色，表明形成了 $Cu(OH)_2$。随后，将泡沫铜在氮气气氛下于管式炉中 550℃退火 4 小时，得到砖红色的 Cu_2O 电极。将制备 Cu_2O NWs 电极用作工作电极，镀液由 $SnSO_4$，NaOH，NaH_2PO_4 组成，施加 3.3 $mA·cm^{-2}$ 的恒定电流密度，成功制备 Cu_2O-SnO_x 混合 NWs 电极。研究还探讨了不同沉积时间对材料形貌和性能的影响。Cu_2O-SnO_x 混合 NWs 光电阴极实现了 CO_2 和 H_2O 的可控还原，成功生成合成气，有效地生产 CO 和 H_2 的混合物。该材料显示出较低的总电流密度,促进了 CO_2 到 CO 的转化过程(如图 8(h)~(j)表明，可以促进 CO2 向 CO 的转化，从而提高了在可见光照射下 CO 的选择性。电化学研究表明，SnO_x 在 Cu_2O NWs 电极上的电沉积显著提高了催化过程中的电荷转移效率和 CO_2 吸附容量[28]。研究人员通过对该材料的红外光谱分析，发现可见光照射加速了 CO_2 还原中间产物的积累，进而促进了 CO 的释放。这一研究为电沉积合成复合结构提供了新的思路，并为太阳能驱动合成气的产生提供了新的途径和策略。

Table 2. Summary of catalysts prepared by electrodeposition for CO_2 reduction
表 2. 电沉积法制备 CO_2 还原催化剂汇总

作者	电沉积方法	产品	创新	研究进展
Hoang [25]	恒电流电沉积	高比表面积且形貌可调的 Cu 薄膜	制备过程中发现改变 pH 值和沉积电流密度，Cu 膜的形貌发生变化，具体表现为线、点、或非晶结构。证实了 DAT 与 Cu 的配位	Pt 的利用效率极高，该电沉积工艺为传统 ORR 电催化剂的合成方法提供了一种有前途的替代方案
Ham [26]	恒电位电沉积	先将 Cu 箔进行 Ag 置换，防止沉积时 Ag 发生位移，然后将 Cu 箔进行浸泡刻蚀，以 1 C cm^{-2} 的电荷量进行沉积	详细解释了乙二胺的添加如何调节沉积物的晶体结构	$Pd_{20}Bi/CC$ 催化剂表现出更高的活性和更好的稳定性，在 CO 耐受性方面的显著改善
Zhang [27]	恒电流电沉积	合成了一种 Cu_2O-SnO_x 混合纳米线(NWs)，实现 CO_2 的可控还原	可见光照射加速了 CO_2 还原中间产物的积累，进而促进了 CO 的释放	法拉第效率高，并且显著提高了催化过程中的电荷转移效率和 CO_2 吸附容量

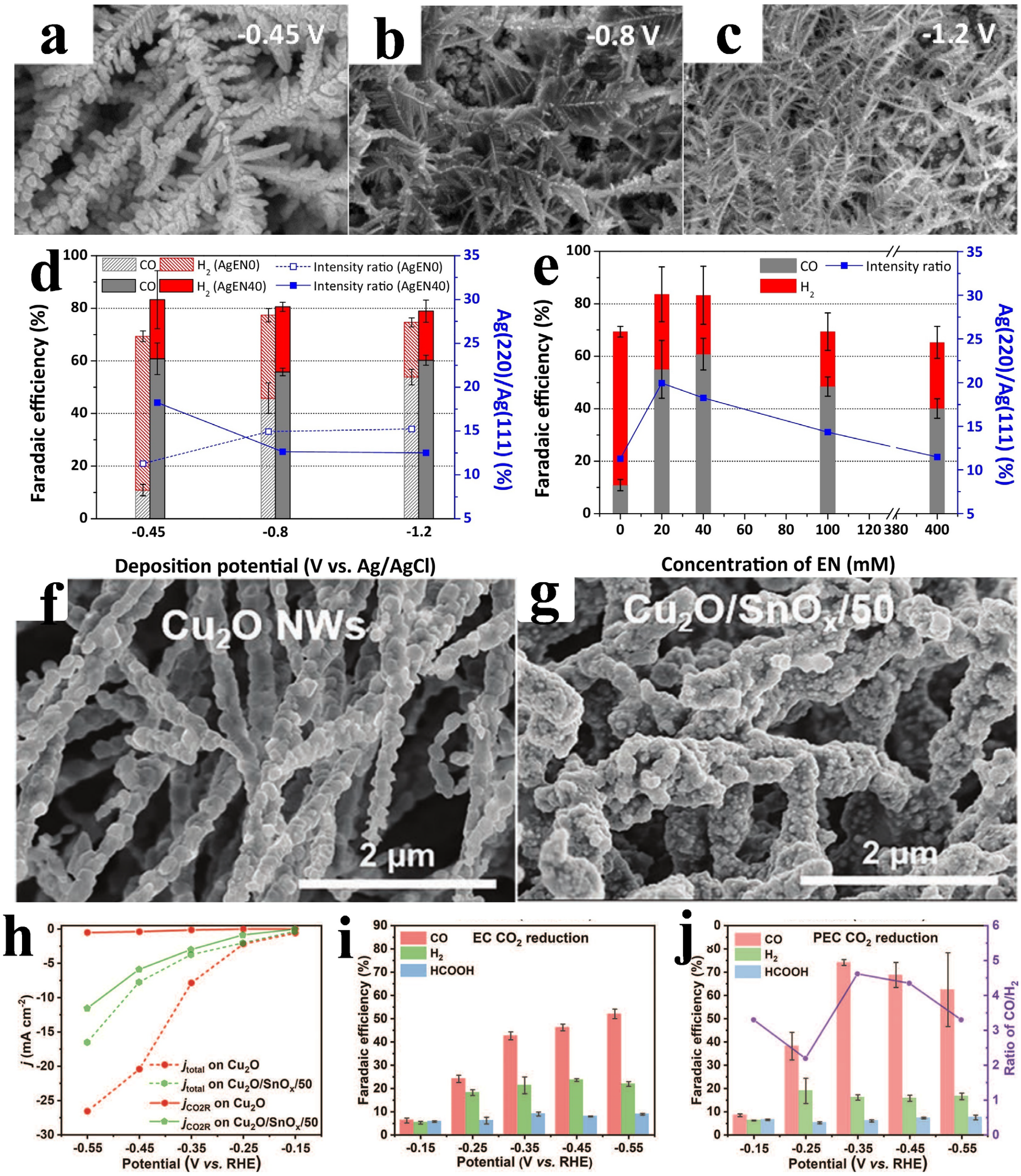

Figure 8. SEM images of electrodeposited Ag catalysts on displaced Ag from solutions AgEN40. The deposition potentials were (a) −0.45 V, (b) −0.8 V, and (c) −1.2 V. Comparison of FEs of CO_2 electrolysis at −1.5 V with the (220)/(111) intensity ratio of Ag catalysts prepared by controlling; (d) deposition potentials with fixed EN concentration and (e) EN concentrations with fixed deposition potential of −0.45 V [26]; (f) SEM images of Cu_2O NWs and (g) $Cu_2O/SnO_x/50$ hybrid NWs; (h) Total current densities (jtotal) and partial current densities of PEC CO_2 reduction (jCO2R) on Cu_2O NWs and $Cu_2O/SnO_x/50$ hybrid NWs at various potentials in 0.5 m $NaHCO_3$; (i) In the dark, Faradaic efficiencies of CO, HCOOH, and H_2 on $Cu_2O/SnO_x/50$ hybrid NWs at various potentials; (j) Under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm), Faradaic efficiencies of CO, HCOOH, and H_2 and the corresponding proportions of syngas (CO/H_2) on $Cu_2O/SnO_x/50$ hybrid NWs [27]

图 8. 从 AgEN40 溶液中电解沉积的 Ag 催化剂的 SEM 图像。沉积电位分别为(a) −0.45 V、(b) −0.8 V 和(c) −1.2 V；通过控制(d) 沉积电位和固定 EN 浓度以及(e) 沉积电位为−0.45 V 时的 EN 浓度制备的银催化剂的(220)/(111)强度比，比较在−1.5 V 下二氧化碳电解的法拉第效率[26]；(f) Cu_2O NWs 和(g) $Cu_2O/SnO_x/50$ 混合 NWs 的 SEM 图像；(h) 在 0.5 M $NaHCO_3$ 中不同电位下 Cu_2O NWs 和 $Cu_2O/SnO_x/50$ 混合 NWs 上的 PEC CO_2 还原(jCO_2R)的总电流密度(jtotal)和部分电流密度；(i) 在黑暗中，不同电位下 $Cu_2O/SnO_x/50$ 混合 NWs 上 CO、HCOOH 和 H_2 的法拉第效率；(j) 在可见光照射下($\lambda > 420$ nm)，$Cu_2O/SnO_x/50$ 混合 NWs 上 CO、HCOOH 和 H_2 的法拉第效率以及相应的合成气比例(CO/H_2) [27]

大量研究表明(表 2)，电沉积法作为制备二氧化碳还原反应(CO_2RR)催化剂的一种有效方法，因其精确调控电极材料表面形貌、晶体结构的能力，在催化剂领域的研究中引起了广泛关注。CO_2RR 是将 CO_2 转化为有价值化学品和燃料的过程，开发高效的催化剂对于提升反应的选择性、反应速率和目标产物的生成效率至关重要。电沉积法在这方面展现了独特的优势，通过优化沉积参数和添加剂的使用，可以显著提高催化剂的性能，减少副产物生成，提升目标产物选择性。总之，电沉积法为开发高效、经济和环保的 CO_2 还原催化剂提供了强有力的技术支撑。未来，随着电沉积技术的进一步发展，预计将在优化催化剂结构、提升反应选择性和实现工业化应用方面取得更大的突破。这有助于推动 CO_2RR 技术的发展。

3.3. 质子交换膜燃料电池催化剂

PEMFCs 领域同样大大受益于电沉积技术。由于其精确的控制能力和高效的沉积过程，电沉积技术被广泛应用于 PEMFCs 的电极材料制备中。与传统方法相比，电沉积制备的电极材料不仅具有更高的电催化活性，还表现出优异的长期稳定性。这种高活性和稳定性对于燃料电池的高效运行至关重要，有助于显著提高燃料的利用效率，减少副产物的生成，从而提升整体能量转换效率。

此外，电沉积技术能够实现催化剂材料的均匀分布，避免了传统涂布方法中常见的厚度不均或孔隙分布不均的问题。均匀的催化层分布确保了电极在整个反应过程中具有一致的催化性能，从而提高了燃料电池的整体性能。同时，电沉积技术还能精确控制催化剂的用量，有效减少贵金属催化剂的使用量，从而大幅度降低了 PEMFCs 的成本。这对于推动燃料电池的商业化应用具有重要意义。

电沉积技术还通过优化催化层的微观结构，增强了电极与质子交换膜之间的界面结合力，从而延长了燃料电池的使用寿命。通过改善电极与膜的界面传质性能，电沉积技术有效地减少了燃料电池在长期运行过程中性能衰减的问题。这些优点使得电沉积技术在 PEMFsC 领域中成为一种极具潜力的催化剂制备方法，为下一代高效、低成本的燃料电池的开发提供了新的可能性。

Konrad Eiler [29]的团队通过脉冲电沉积到 PEMFCs 的气体扩散层上，一步合成了不同成分的 Pt-Ni 和 Pt-Ni-Mo(O) NPs，对 PEMFCs 的商业化具有重大意义。该团队提出了一步将 Pt 基纳米颗粒合成并固定在微孔碳层上的合成方法。成功制备的 Pt-Ni 和 Pt-Ni-Mo(O)催化剂在 ORR 中表现出极高的质量活性，且催化剂中的 Pt 负载量非常低，约为 4 μg·cm^{-2}，这得益于 NPs 在质子交换膜上的有利分布。镀液中添加钼酸铵作为 Mo 的前驱体，柠檬酸作为络合剂，用硫酸将溶液的 pH 值调节到 2.7。采用脉冲电沉积的方法，脉冲开启和关闭的时间分别是 5 ms 和 70 ms。观察显示，减少催化剂负载量可以换取更小的颗粒尺寸，因此工艺参数的选择对沉积物至关重要。该研究最终合成的 Pt-Ni 和 Pt-Ni-Mo(O)的粒径分别为 40~50 nm 和 40~80 nm (如图 9(a)~(d))。通过对比发现，$Pt_{67}Ni_{33}$ 和 $Pt_{66}Ni_{32}$-MoO_x NPs 在 ORR 中的质量活性最高，成功证明了 Pt-Ni-Mo(O) NPs 单步电沉积的可行性。由于 Mo 的存在，该合金相比于二元 Pt-Ni 颗粒，三元 NPs 表现出更多无定形性质，但在微观尺度上仍表现出均匀的形貌。该材料制备的碳负载催化剂在 ORR 中表现出较高的比活性，并在单电池测试中展示了其对 PEMFCs 的适用性。在 4 mg·cm^{-2} 的低催化剂负载下，ORR 处的 Tafel 斜率约为 65 mV。此外，由于电沉积过程使电催化剂 NPs 沿催化剂层分布良好，因此在 0.1 M $HClO_4$ 的半电池电化学测试中，ORR 质量活度高达 10 mA mg_{Pt}^{-1}。在 PEMFCs 测试的膜电极中，由于几乎所有 NPs 都直接接触碳载体和质子交换膜，Pt 的利用效率极高。总体而言，该电沉积工艺为传统 ORR 电催化剂的合成方法提供了一种有前途的替代方案。除了将催化剂 NPs 直接应用于气体扩散层的简单合成外，该工艺还使金属电催化剂的利用率接近 100%。本研究还揭示了沉积物的负载量与粒径大小之间的关系，为未来研究提供了新的见解。

Ge [30]的团队通过恒电位电沉积法在碳布上成功制备了多孔球状的 PdBi 簇，形成了具有强耦合结构的 PdBi/CC 复合材料。其生长机制是通过调控 Pd^{2+}与 Bi^{3+}之间的标准氧化还原电位差以及 Bi3+在富 Pd

种子表面的高吸附性来实现的。PdBi/CC 催化剂在乙醇氧化反应(EOR)中表现出更高的活性和更好的稳定性，其优越的结构和稳定性赋予了其更强的 CO 耐受性。为系统研究不同 PdBi/CC 复合材料的结构特征，进行了 XRD 测试。结果显示，与纯 Pd 相比，PdBi/CC 复合材料的 XRD 峰位向低角度移动，并且峰位偏移值随着 Bi 含量的增加而增大，这表明 Bi 元素容易参与多孔球状结构的构建(如图 9(e)) [31] [32]。电化学实验表明，$Pd_{20}Bi/CC$ 催化剂在乙醇氧化反应中比 Pd/CC 表现出更高的活性和更好的稳定性。$Pd_{20}Bi/CC$ 催化剂的电流密度达到 39.07 $mA \cdot cm^{-2}$，是 Pd/CC 的 3.9 倍(如图 9(f)~(i))。在长期运行耐久性测试中，$Pd_{20}Bi/CC$ 的乙醇氧化反应活性保持稳定，没有明显下降。一系列的氧化碳中毒测试进一步证实了 $Pd_{20}Bi/CC$ 催化剂在 CO 耐受性方面的显著改善。该研究揭示了电沉积金属纳米材料结构的变化，为今后合成独特合金纳米结构提供了蓝图。

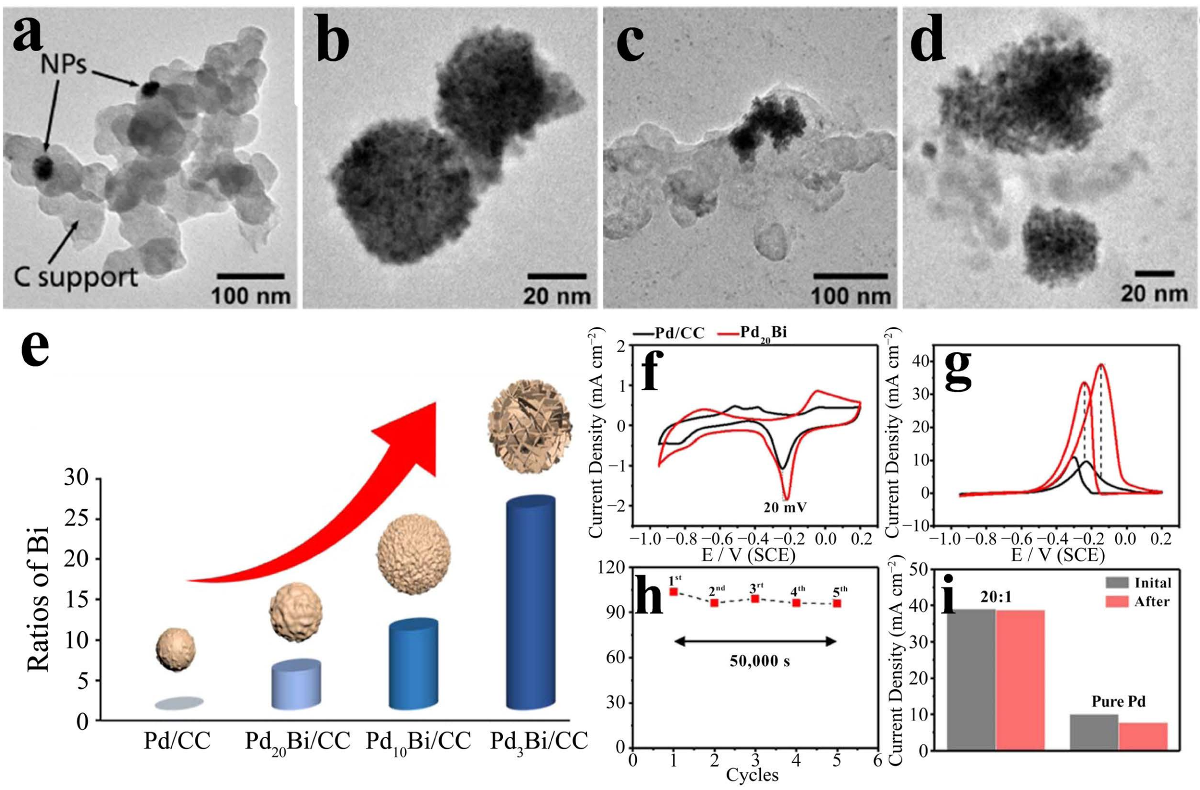

Figure 9. TEM micrographs of C-supported $Pt_{67}Ni_{33}$ (a), (b) and $Pt_{78}Ni_{21}Mo_1$ (c), (d) NPs [29]; (e) Schematic illustration of different PdBi/CC composites by adjusting the feeding ratios of Pd/Bi precursors; CV curves obtained from $Pd_{20}Bi/CC$ and Pd/CC in N_2-saturated (f) 1 M NaOH and (g) 1 M NaOH + 1 M C_2H_5OH solutions at a scan rate of 50 $mV \cdot s^{-1}$; (h) Activity retention rate of the $Pd_{20}Bi/CC$ catalyst for EOR after each 10,000 s stability test; (i) Histogram showing the EOR activity before and after the 50,000 s tests [30]

图 9. 碳支持的(a), (b) $Pt_{67}Ni_{33}$ 和(c), (d) $Pt_{78}Ni_{21}Mo_1$ 纳米粒子的 TEM 图片[29]；(e) 通过调节 Pd/Bi 前体的进料比的不同 PdBi/CC 复合材料的示意图；在 50 $mV \cdot s^{-1}$ 的扫描速率下，由 $Pd_{20}Bi/CC$ 和 Pd/CC 在 N_2 饱和的(f) 1 M NaOH 和(g) 1 M NaOH + 1 M C_2H_5OH 溶液中获得的 CV 曲线；(h) 在每 10,000 s 稳定性测试之后，用于 EOR 的 $Pd_{20}Bi/CC$ 催化剂的活性留存率；(i) 柱状图显示了 50,000 s 测试前后的 EOR 反应[30]

Yang 等人[33]使用方波脉冲电沉积法在碳纤维纸(CFP)基底上生长了 Pt{510}CNC 和 Pt{720}CNC 纳米晶体，并研究了氮的引入对 Pt 纳米晶体的影响机制及其催化性能。实验结果表明，引入氮后，氢更容易吸附在 Pt 表面，形成具有小界面角(α)的 Pt 凹面纳米立方体(Pt CNCs)，从而提高了甲醇氧化的催化活性。研究中采用方波脉冲电沉积法在碳纤维纸(CFP)基底上生长还原氧化石墨烯(rGO/CFP)和氮掺杂还原

氧化石墨烯(N-rGO/CFP)，并在这些载体上生长 Pt 及 Pt 纳米晶体，构建了具有自生长的集成电极。这对于减少 PEMFCs 中的 Pt 负载和提高膜电极组件(MEAs)的性能具有重要意义。该研究主要在两个方面进行了突破：1) Pt CNCs 的可控合成机制：通过调控方波脉冲方法的上、下电位，实现了在有缺陷的载体表面上形成高指数面的 Pt 凹面纳米晶体(Pt{720}CNC/N-rGO/CFP 和 Pt{510}CNC/rGO/CFP)的可控合成(如图 10(a)~(e))。这一方法为未来研究贵金属纳米晶体一步法生长开辟了新途径[34]-[36]。2) N 对 Pt 纳米晶体和催化性能的影响机制：实验和 DFT 计算结果表明，引入 N 可以改变 rGO 表面的电子密度和结构，使得氢更容易吸附在 N-rGO 上的 Pt 表面上(如图 10(f)) [37]，从而形成更多的 Pt 原子，提高了 Pt{720}CNC/N-rGO/CFP 的催化活性。这一发现为设计具有优异催化性能的催化剂提供了新的思路。

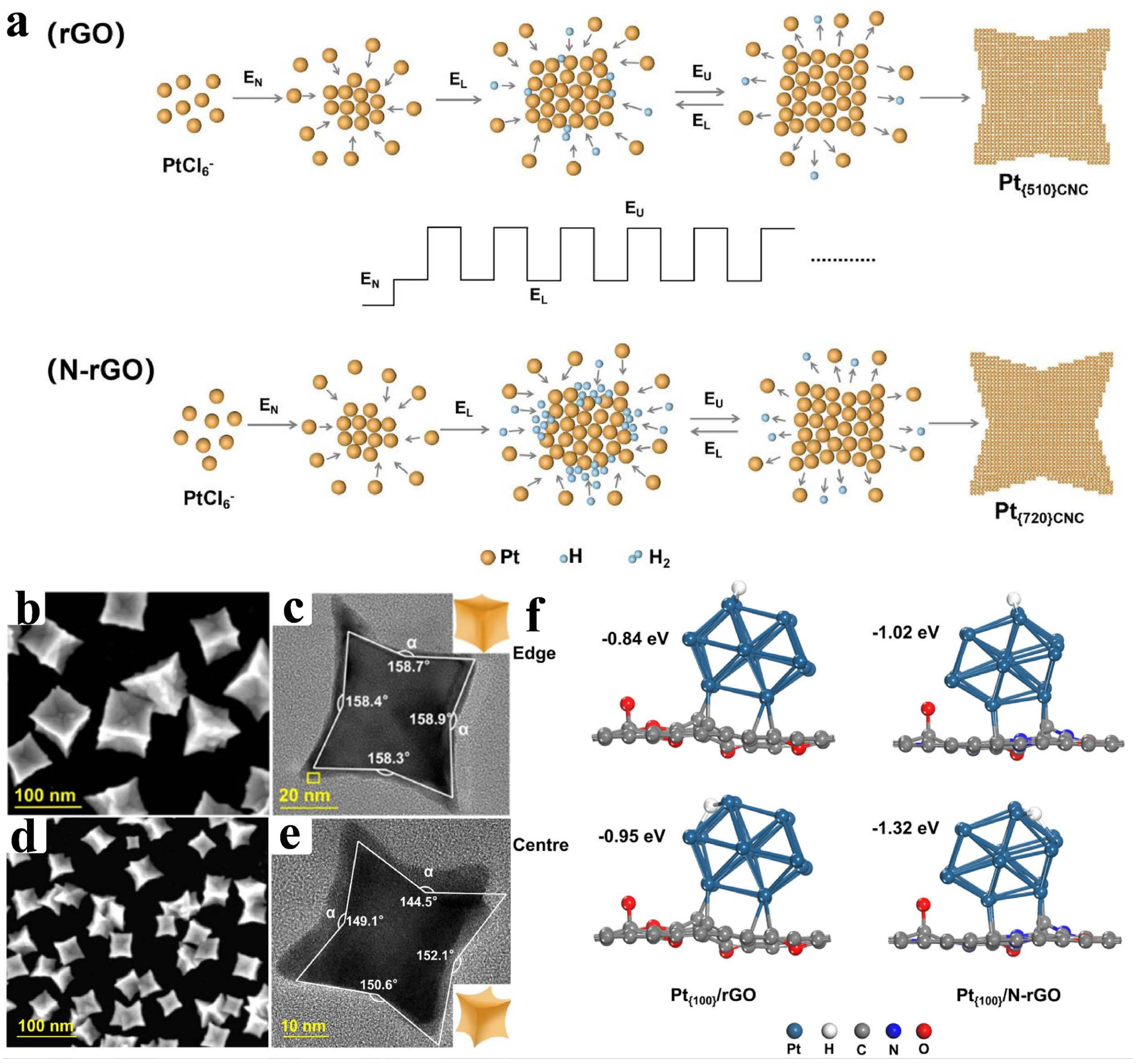

Figure 10. (a) The schematic for the growth process of Pt{510}CNC and Pt{720}CNC on rGO/CFP and N-rGO/CFP; (b) high-magnification FE-SEM images of the Pt{510}CNC/rGO/CFP; (c) TEM images of a typical single concave nanocube Pt; (d) high-magnification FE-SEM images of the Pt{720}CNC/N-rGO/CFP; (e) TEM images of a typical single concave nanocube Pt; (f) Schematic diagram of H adsorption on the edge and center of the Pt surface on rGO and N-rGO [33]

图 10. (a) Pt{510}CNC 和 Pt{720}CNC 在 rGO/CFP 和 N-rGO/CFP 上的生长过程的示意图；(b) Pt{510}CNC/rGO/CFP 的高倍 FE-SEM 图像；(c) 典型的单凹纳米立方体 Pt 的 TEM 图像；(d) Pt{720}CNC/N-rGO/CFP 的高倍 FE-SEM 图像；(e) 典型的单凹纳米立方体 Pt 的 TEM 图像；(f) rGO 和 N-rGO 上 Pt 表面边缘和中心的 H 吸附示意图[33]

此种方式制备的两种甲醇氧化催化剂的催化活性分别比商用 Pt/C 高 3.17 倍和 2.35 倍，且在直接甲醇燃料电池(DMFCs)中的最大功率密度也优于商用 Pt/C。总而言之，该研究为高指数晶面贵金属纳米晶体在缺陷碳载体表面的直接生长提供了重要的指导，同时在 PEMFCs 中降低 Pt 负载和提升 MEAs 性能方面展现了广阔的前景。

Table 3. Summary of catalysts for the preparation of PEMFCs by electrodeposition
表 3. **电沉积法制备 PEMFCs 催化剂汇总**

作者	电沉积方法	产品	创新	研究进展
Konrad Eiler [29]	脉冲电沉积	在 PEMFCs 的气体扩散层上，一步合成了不同成分的 Pt-Ni 和 Pt-Ni-Mo(O) NPs	揭示了沉积物的负载量与粒径大小之间的关系，使金属电催化剂的利用率接近 100%	在−0.5 V (vs RHE)下，C_2H_4 的法拉第效率达到 40%，而 C_2H_5OH 的法拉第效率为 20%。在−0.7 V (vs RHE)下，该催化剂的 CO_2 还原质量活性达到 700 $A·g^{-1}$
Ge [30]	恒电位电沉积	在碳布上成功制备了多孔球状的 PdBi 簇，形成了具有强耦合结构的 PdBi/CC 复合材料	揭示了电沉积金属纳米材料结构的变化	极大提高了 CO 的生产效率和催化剂的质量活性
Yang [33]	脉冲电沉积	在碳纤维纸(CFP)基底上生长了 Pt{510}CNC 和 Pt{720}CNC 纳米晶体	揭示了高指数晶面贵金属纳米晶体在缺陷碳载体表面的直接生长原理，同时在 PEMFCs 中降低了 Pt 负载和提升了 MEAs 性能	此种方式制备的两种甲醇氧化催化剂的催化活性分别比商用 Pt/C 高 3.17 倍和 2.35 倍，且在直接甲醇燃料电池(DMFCs)中的最大功率密度也优于商用 Pt/C

通过大量研究发现(表 3)，电沉积技术的发展将进一步提高催化剂的分布均匀性和颗粒尺寸控制能力。这将有助于进一步优化催化剂的比表面积和表面活性位点数量，进而提升催化性能。此外，电沉积法还可以结合新型纳米材料和复合材料的研发，通过沉积不同材料实现多功能催化剂的制备，为 PEMFCs 提供更高效的电催化活性和更好的稳定性。电沉积法在优化电极材料与质子交换膜界面结合力方面的潜力仍有待进一步挖掘。未来的研究可以更加深入探索电沉积条件对催化剂与膜界面传质性能的影响，从而减少燃料电池长期运行过程中的性能衰减问题，提升 PEMFCs 的使用寿命。电沉积技术的进一步发展将减少贵金属催化剂的使用量，从而降低 PEMFCs 的生产成本。通过优化电沉积工艺参数和结合新型低成本催化剂材料，电沉积法有望为未来高效、低成本的燃料电池提供更多可能性，具有极大的商业化价值。

4. 总结与展望

电沉积法因其高效、可控和环保的特点，在电解水、CO_2RR 和 PEMFCs 催化剂的合成中展现了显著的优势。通过电沉积法制备的电解水催化剂表现出优异的催化活性和耐久性，有效提升了水分解反应的效率。在 CO_2RR 催化剂的合成中，电沉积法能够精确调控催化剂的形貌和组成，从而显著提高了二氧化碳向有用化学品转化的效率。对于 PEMFCs 催化剂，电沉积技术被广泛应用于高性能铂合金催化剂的合成，显著提升了燃料电池的功率密度和长期稳定性。电沉积法在电催化剂领域具有广阔的应用前景。随着技术的不断进步，我们期待电沉积法在开发更高性能催化剂方面取得突破，尤其是在提高催化剂的选择性和耐用性方面。同时，探索电沉积法在纳米结构催化剂合成及其多功能应用中的潜力，可能会推动电催化技术的进一步发展。未来，随着智能化控制技术的引入，电沉积过程将变得更加高效和精确，为能源转换和环境保护领域带来更多创新和解决方案。

参考文献

[1] Xiao, F., Wang, Y., Wu, Z., Chen, G., Yang, F., Zhu, S., *et al*. (2021) Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2006292. https://doi.org/10.1002/adma.202006292

[2] Li, R., Li, Y., Yang, P., Wang, D., Xu, H., Wang, B., *et al*. (2021) Electrodeposition: Synthesis of Advanced Transition Metal-Based Catalyst for Hydrogen Production via Electrolysis of Water. *Journal of Energy Chemistry*, **57**, 547-566. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.040

[3] Kwon, Y., Hong, D., Jang, J., Kim, M., Oh, S., Song, D., *et al*. (2023) A Ni-Moox Composite Catalyst for the Hydrogen Oxidation Reaction in Anion Exchange Membrane Fuel Cell. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **332**, Article ID: 122740. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122740

[4] Kale, M.B., Borse, R.A., Gomaa Abdelkader Mohamed, A. and Wang, Y. (2021) Electrocatalysts by Electrodeposition: Recent Advances, Synthesis Methods, and Applications in Energy Conversion. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2101313. https://doi.org/10.1002/adfm.202101313

[5] Wang, H., Liang, Z., Tang, M., Chen, G., Li, Y., Chen, W., *et al*. (2019) Self-Selective Catalyst Synthesis for CO_2 Reduction. *Joule*, **3**, 1927-1936. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.05.023

[6] Shi, Y., Lyu, Z., Zhao, M., Chen, R., Nguyen, Q.N. and Xia, Y. (2020) Noble-Metal Nanocrystals with Controlled Shapes for Catalytic and Electrocatalytic Applications. *Chemical Reviews*, **121**, 649-735. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00454

[7] Han, S., He, C., Yun, Q., Li, M., Chen, W., Cao, W., *et al*. (2021) Pd-Based Intermetallic Nanocrystals: From Precise Synthesis to Electrocatalytic Applications in Fuel Cells. *Coordination Chemistry Reviews*, **445**, Article ID: 214085. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214085

[8] Romero-Sáez, M., Dongil, A.B., Benito, N., Espinoza-González, R., Escalona, N. and Gracia, F. (2018) CO_2 Methanation over Nickel-ZrO_2 Catalyst Supported on Carbon Nanotubes: A Comparison between Two Impregnation Strategies. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **237**, 817-825. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.045

[9] Loccufier, E., Watson, G., Zhao, Y., Meledina, M., Denis, R., Derakhshandeh, P.G., *et al*. (2023) CO_2 Methanation with Ru@mil-101 Nanoparticles Fixated on Silica Nanofibrous Veils as Stand-Alone Structured Catalytic Carrier. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **320**, Article ID: 121972. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121972

[10] You, M., Du, X., Hou, X., Wang, Z., Zhou, Y., Ji, H., *et al*. (2022) *In-Situ* Growth of Ruthenium-Based Nanostructure on Carbon Cloth for Superior Electrocatalytic Activity Towards HER and OER. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **317**, Article ID: 121729. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121729

[11] Li, W., Gao, X., Xiong, D., Wei, F., Song, W., Xu, J., *et al*. (2017) Hydrothermal Synthesis of Monolithic Co_3Se_4 Nanowire Electrodes for Oxygen Evolution and Overall Water Splitting with High Efficiency and Extraordinary Catalytic Stability. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1602579. https://doi.org/10.1002/aenm.201602579

[12] Wei, Y., Zhang, X., Luo, Z., Tang, D., Chen, C., Zhang, T., *et al*. (2017) Nitrogen-Doped Carbon Nanotube-Supported Pd Catalyst for Improved Electrocatalytic Performance toward Ethanol Electrooxidation. *Nano-Micro Letters*, **9**, Article No. 28. https://doi.org/10.1007/s40820-017-0129-5

[13] Zhao, L., Fu, C., Luo, L., You, J., An, L., Yan, X., *et al*. (2022) Electrochemical Synthesis of Monodispersed and Highly Alloyed PTCO Nanoparticles with a Remarkable Durability towards Oxygen Reduction Reaction. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **318**, Article ID: 121831. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121831

[14] Liang, Z., Ge, X. and Liu, J. (2019) An Amorphous $FeNiO_x$ Thin Film Obtained by Anodic Electrodeposition as an Electrocatalyst toward the Oxygen Evolution Reaction. *New Journal of Chemistry*, **43**, 19422-19428. https://doi.org/10.1039/c9nj04903g

[15] Paoletti, C., Cemmi, A., Giorgi, L., Giorgi, R., Pilloni, L., Serra, E., *et al*. (2008) Electro-Deposition on Carbon Black and Carbon Nanotubes of Pt Nanostructured Catalysts for Methanol Oxidation. *Journal of Power Sources*, **183**, 84-91. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.083

[16] Elsharkawy, S., Kutyła, D., Boryczko, B. and Żabiński, P. (2024) The Influence of Temperature and the Magnetic Field on Ni Electrodeposition from Citrate Bath and Its Electrocatalytic Performance towards Hydrogen Evolution Reaction. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **24**, Article No. 206. https://doi.org/10.1007/s43452-024-01013-5

[17] Hsieh, C., Chuah, X., Huang, C., Lin, H., Chen, Y. and Lu, S. (2019) NiFe/(Ni, Fe)$_3S_2$ Core/Shell Nanowire Arrays as Outstanding Catalysts for Electrolytic Water Splitting at High Current Densities. *Small Methods*, **3**, Article ID: 1900234. https://doi.org/10.1002/smtd.201900234

[18] Huang, C., Sasaki, K., Senthil Raja, D., Hsieh, C., Wu, Y., Su, J., *et al*. (2021) Twinning Enhances Efficiencies of Metallic Catalysts toward Electrolytic Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2101827. https://doi.org/10.1002/aenm.202101827

[19] Liao, C., Lu, Y. and Xu, D. (2013) Modulation of Crystallographic Texture and Twinning Structure of Cu Nanowires by Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, D207-D211. https://doi.org/10.1149/2.046306jes

[20] Lee, J., Weng, W. and Liao, C. (2017) Characterization and Modeling of Twinning Superlattice Structure in Copper Nanowires. *Materials Letters*, **194**, 23-25. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.017

[21] Senthil Raja, D., Chuah, X. and Lu, S. (2018) *In Situ* Grown Bimetallic MOF-Based Composite as Highly Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting with Ultrastability at High Current Densities. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1801065. https://doi.org/10.1002/aenm.201801065

[22] Chen, X., Wei, M. and Zhou, J. (2021) Fluorine-Doping-Assisted Vacancy Engineering for Efficient Electrocatalyst toward Hydrogen Production. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 22626-22634. https://doi.org/10.1039/d1ta05946g

[23] Chang, S., Cheng, C., Cheng, P., Huang, C. and Lu, S. (2022) Pulse Electrodeposited FeCoNiMnW High Entropy Alloys as Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Acidic Water Splitting. *Chemical Engineering Journal*, **446**, Article ID: 137452. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137452

[24] Xie, J., Wang, Y., Chen, G. and Chen, D. (2022) Compositional and Morphology Optimization to Boost the Bifunctionality of Perovskite Oxygen Electrocatalysts. *ACS Applied Energy Materials*, **5**, 7420-7431. https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00927

[25] Hoang, T.T.H., Ma, S., Gold, J.I., Kenis, P.J.A. and Gewirth, A.A. (2017) Nanoporous Copper Films by Additive-Controlled Electrodeposition: CO_2 Reduction Catalysis. *ACS Catalysis*, **7**, 3313-3321. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03613

[26] Ham, Y.S., Choe, S., Kim, M.J., Lim, T., Kim, S. and Kim, J.J. (2017) Electrodeposited Ag Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO_2 to CO. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **208**, 35-43. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.040

[27] Zhang, Y., Pan, D., Tao, Y., Shang, H., Zhang, D., Li, G., *et al*. (2021) Photoelectrocatalytic Reduction of CO_2 to Syngas via SnO_x-Enhanced Cu_2O Nanowires Photocathodes. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2109600. https://doi.org/10.1002/adfm.202109600

[28] Li, X., Sun, Y., Xu, J., Shao, Y., Wu, J., Xu, X., *et al*. (2019) Selective Visible-Light-Driven Photocatalytic CO_2 Reduction to CH_4 Mediated by Atomically Thin CuIn5S8 Layers. *Nature Energy*, **4**, 690-699. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0431-1

[29] Eiler, K., Mølmen, L., Fast, L., Leisner, P., Sort, J. and Pellicer, E. (2022) Oxygen Reduction Reaction and Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance of Pulse Electrodeposited Pt-Ni and Pt-Ni-Mo(O) Nanoparticles. *Materials Today Energy*, **27**, Article ID: 101023. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101023

[30] Ge, M., Huang, J., Tian, Y., Zhou, L., Li, H., Zhang, A., *et al*. (2023) Electrodeposition-Assisted Crystal Growth Regulation of PdBi Clusters on Carbon Cloths for Ethanol Oxidation. *Inorganic Chemistry*, **62**, 15138-15147. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02190

[31] Feng, Y., Bin, D., Yan, B., Du, Y., Majima, T. and Zhou, W. (2017) Porous Bimetallic PdNi Catalyst with High Electrocatalytic Activity for Ethanol Electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **493**, 190-197. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.035

[32] Zhang, Y., Zheng, X., Guo, X., Zhang, J., Yuan, A., Du, Y., *et al*. (2023) Design of Modified MOFs Electrocatalysts for Water Splitting: High Current Density Operation and Long-Term Stability. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **336**, Article ID: 122891. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122891

[33] Yang, J., Shi, C., Liu, F., Zhu, E., Wei, D., Ren, Y., *et al*. (2024) High-Index Facets Pt Concave Nanocubes with Small Interface Angles Induced by N-Defective Sites in the Integrated Electrode for Methanol Oxidation. *Journal of Power Sources*, **612**, Article ID: 234787. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234787

[34] Li, Y., Yang, J., Liu, F., Shi, C., Zhu, E., Yin, S., *et al*. (2023) Evolution of High-Index Facets Pt Nanocrystals Induced by N-Defective Sites in the Integrated Electrode for Enhanced Methanol Oxidation. *Small*, **20**, Article ID: 2309457. https://doi.org/10.1002/smll.202309457

[35] Lu, J., Zhou, Y., Tian, X., Xu, X., Zhu, H., Zhang, S., *et al*. (2014) Synthesis of Boron and Nitrogen Doped Graphene Supporting PtRu Nanoparticles as Catalysts for Methanol Electrooxidation. *Applied Surface Science*, **317**, 284-293. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.083

[36] Wang, C., Ye, B., Zhou, R., Jiang, Y. and Hou, Z. (2022) Structure-Activity Relationship for the Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene by Single Platinum Atoms Supported on Nitrogen-Doped Carbon. *ACS Applied Nano Materials*, **5**, 13601-13611. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03361

[37] Geng, Z., Kong, X., Chen, W., Su, H., Liu, Y., Cai, F., *et al*. (2018) Oxygen Vacancies in ZnO Nanosheets Enhance CO_2 Electrochemical Reduction to CO. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 6054-6059. https://doi.org/10.1002/anie.201711255