



铁基硫化物形貌与电子结构调控及催化电解水研究进展

宋鹏飞[†], 徐唯嘉[†], 李欣悦[†], 滕思雨, 黄国庆^{*}, 卜秀斌^{*}, 杨春才^{*}

沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: 646185830@qq.com; buxb@syu.edu.cn; ccy_0823@163.com

收稿日期: 2024-10-14; 接受日期: 2024-12-17; 网络版发表日期: 2025-01-17

沈阳师范大学博士研究启动基金(编号: BS22013)和辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金(编号: LJ232410166053)资助项目

摘要 面对日益严重的环境污染和传统化石燃料的枯竭, 寻找可再生、清洁的能源变得刻不容缓. 电解水作为一种资源丰富、流程简单且零碳排放的技术, 被视为制备无碳氢气最具前景的方法之一. 电解水制氢的关键在于降低析氢反应和析氧反应所需的过电位. 现今, 非金属材料作为电解水催化剂得到了广泛研究. 其中, 铁基硫化物因其较高的元素储量和与氢化酶活性相似的结构, 被视为十分具有潜力的电解水催化剂. 近年来, 科研人员主要通过构筑纳米结构、元素掺杂、界面工程等策略来提升铁基硫化物的催化活性. 在此, 本文系统地综述了近年来铁基硫化物作为电解水催化剂的研究进展, 并详细地阐述了催化剂形貌设计及电子结构调控与活性间的构效关系. 最后, 本文指出铁基硫化物在实际应用中面临的挑战及未来发展方向.

关键词 电解水, 析氢反应, 析氧反应, 铁基硫化物, 形貌设计, 电子结构

1 引言

氢, 也被称为“绿色能源”, 广泛用于合成氨、HCl 等工业生产^[1-4]. 目前, 获取氢能的主要方法包括蒸汽甲烷重整、煤气化和电水解等技术(图1)^[5]. 其中, 电解水制氢是一种绿色、可持续且高效获取氢能的方法^[6-10]. 电解水过程涉及两个半反应, 即阴极水还原过程(析氢反应, hydrogen evolution reaction (HER))和阳极水氧化过程(析氧反应, oxygen evolution reaction (OER)). 理论上, OER和HER需要237.1 kJ mol⁻¹的能量^[11]. 然而, 由于电极表面缓慢的反应动力学, 需要额

外的过电位来驱动反应进行. 贵金属Pt基和Ir基材料是目前性能最为高效的电解水催化剂, 但这类材料在地壳中储量低且成本高昂, 限制了其大规模的商业化应用^[12-15]. 因此, 研究人员一直在探索储量丰富且高活性的非贵金属电解水催化剂.

近年来, 研究人员付出了巨大的努力来探寻价格低廉且地球资源丰富的高效催化剂以替代贵金属催化剂. 目前, 非贵金属电解水催化剂主要以过渡金属(如铁、钴、镍、铜、钼和钨等)合金或与非金属元素(如氧、磷、硫、碳和氮等)构成的氧化物、氢氧化物、磷化物、硫化物和碳化物等(图2a)^[16-20]. 如图2b, 构成

引用格式: Song P, Xu W, Li X, Teng S, Huang G, Bu X, Yang C. Structural design and electronic modulation of iron-based sulfides electrocatalysts for water splitting. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 612-635, doi: 10.1360/SSC-2024-0241

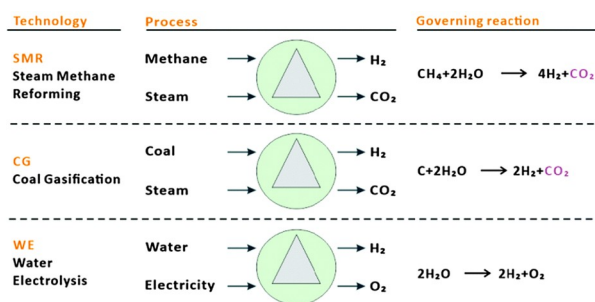


图 1 (网络版彩图)工业制氢的主要途径^[5]

Figure 1 (Color online) The main pathways for industrial hydrogen production [5].

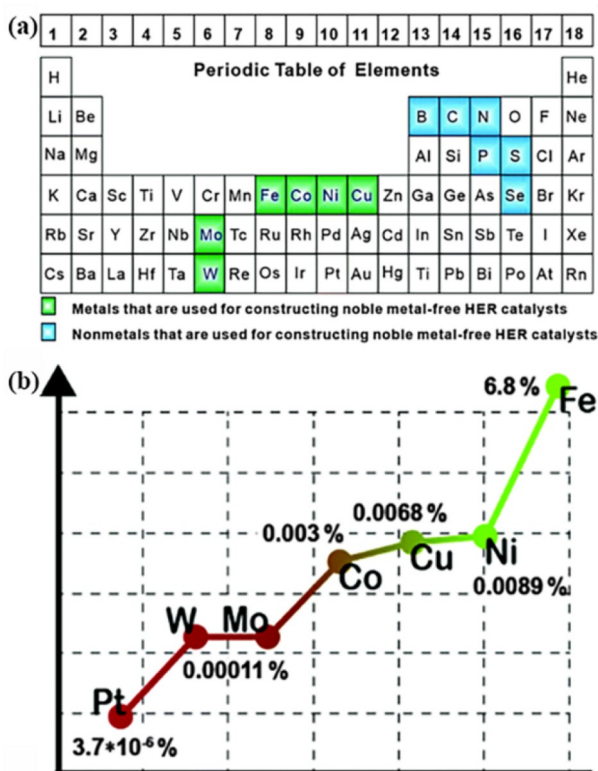


图 2 (网络版彩图) (a) 构建电解水催化剂的元素分布表和 (b)金属元素在地壳中丰度^[5]

Figure 2 (Color online) (a) Elements and (b) crustal abundance of metals that are used for constructing electrochemical water splitting electrocatalysts [5].

铁基(Fe-based)硫化物中的Fe元素在地球上具有较高的丰度,其约占地壳质量的6.8%^[5]。此外,Fe-based硫化物的活性中心与自然界中具有出色催化质子还原生能力[Fe-Fe]、[Ni-Fe]和[Fe]-only等氢化酶的活性中心相似。受此激发,科研人一直致力于探索Fe-based硫化物

在电解水领域的应用^[21,22]。

Fe-based硫化物主要包括硫化亚铁(FeS)、黄铁矿(FeS₂)和磁黄铁矿(Fe₇S₈)等铁硫化合物。在Fe-based硫化物中,Fe的含量会影响材料的物相、形貌和物理及化学性质。如层状Mackinawite FeS,因其高丰度、高理论电容量及易于批量生产的优点而备受关注。如图3a所示,FeS中每个Fe原子与4个S原子配位,Fe-Fe键间的距离较短,面内较强的Fe-Fe金属键赋予Mackinawite FeS基面较高的电导率,因此FeS广泛用于超级电容器等储能器件^[23~25]。Pyrite FeS₂是地壳中储量最为丰富的硫矿物之一,良好的带隙(0.95 eV)、较大的光学吸收系数($\lambda \leq 1700 \text{ nm}$, $\alpha \geq 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)及高载流子迁移率等优点,被广泛研究作为太阳能电池吸收剂、光催化剂、和锂离子电池等电极材料^[23,26,27]。FeS₂中Fe原子以八面体形式与相邻的S原子配位且角共享(图3b)。该配位方式与[Fe-Fe]氢化酶活性中心相似,表明FeS₂具有HER催化活性。与FeS和FeS₂不同,NiAs六边结构的Fe₇S₈中Fe原子具有混合价态(图3c)。Fe₇S₈中Fe²⁺-Fe³⁺与NiFe层状双氢氧化物(NiFe-LDH)中Ni²⁺-Fe³⁺混合价特性相似,且理论计算表明Fe₇S₈中Fe²⁺和Fe³⁺的d轨道相互重叠,能够显著提高电子的传递速率,说明Fe₇S₈中的Fe原子可作为催化OER的活性位点^[28,29]。综上所述,Fe-based硫化物是一种潜在低成本电解水催化剂。

本文主要聚焦近年来Fe-based硫化物电解水催化剂的研究进展,先介绍了Fe-based硫化物的制备方法,同时结合本课题组在设计纳米级电解水催化剂的多年研究,系统地总结了形貌调控、原子掺杂、界面工程及多组分复合等改性策略对Fe-based硫化物电解水催化性能的影响。最后,本文指出了Fe-based硫化物在实际应用中面临的挑战,并对其未来发展前景进行了展望。

2 Fe-based硫化物的合成方法

2.1 水热法

水热法是合成Fe-based硫化物较为常见的方法。与其他合成方法相比,水热合成具有操作简单、可灵活控制材料的组成和形貌等优点^[30,31]。水热法制备Fe-based硫化物通常采用硫化钠、硫脲和硫代乙酰等作为硫源,硝酸铁、氯化铁或基底材料泡沫铁作为铁源,

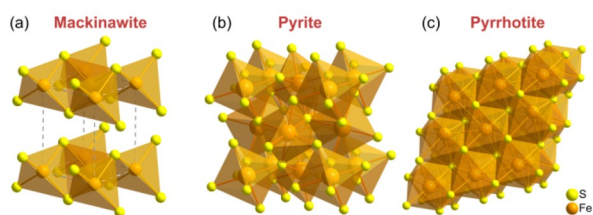


图3 (网络版彩图) (a) 白铁矿、(b)黄铁矿和(c)磁黄铁矿晶体结构示意图; 其中金属和硫分别以橙色和黄色显示

Figure 3 (Color online) (a) Marcasite-type, (b) pyrite-type and (c) pyrrhotite-type, in which metal and S are displayed in orange and yellow respectively.

通过调节前驱体S与Fe的比例、反应温度、时间和pH等参数, 可形成不同组成和结构的硫化铁. Thomas等^[32]采用表面活性剂辅助水热法合成了FeS纳米片(图4a). 该研究总结了6种反应物/原材料组合, 结果表明通过改变Fe源和表面活性剂可以控制FeS纳米薄片的厚度和形状. 当Fe源为Fe(II)时, 纳米片的对角线长度和厚度明显减小. 当所采用的表面活性剂为四亚乙基五胺和二乙烯三胺时, 更倾向合成mackinawite FeS.

2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)^[27]是制备Fe-based硫化物

的一种典型方法, 主要包括两个步骤. 首先, 在中温或高温下使硫或硫化氢升华形成挥发性物质作为硫源; 随后通过气体流动将这些挥发性物质沉积到金属前驱体表面或金属元素的固体前驱体衬底上进行反应. 该方法适用于制备纳米片、纳米薄膜等纳米结构的硫化铁, 并且产物具有很高的结晶度. Luo等^[33]通过CVD法在200℃、300℃、400℃和500℃下合成了FeS、FeS₂和Fe₇S₈薄膜(图4b). 随沉积温度的增加薄膜厚度逐渐增加, 当合成温度达到500℃时, 在Fe₇S₈薄膜上观察到裂纹. 所制备的样品中, FeS(300℃)独特的晶体结构和表面缺陷显著提高了X80钢的阻氢性能.

2.3 溶剂热法

溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的一种合成方法, 该合成过程主要在密闭体系进行. 如高压釜内, 以有机物或非水溶液为溶剂, 在一定的温度和溶液的自生压力下促使原始混合物进行反应^[34,35]. Kar等^[36]通过一步溶剂热法制备了立方相的硫化铁纳米线. 合成过程中, 硫化铁纳米线的形成类似于手风琴的折叠过程. 首先, 硝酸铁和硫化钠反应生成折叠的层状硫化铁. 随后, 层状硫化铁裂成针状的碎片. 在高温下,

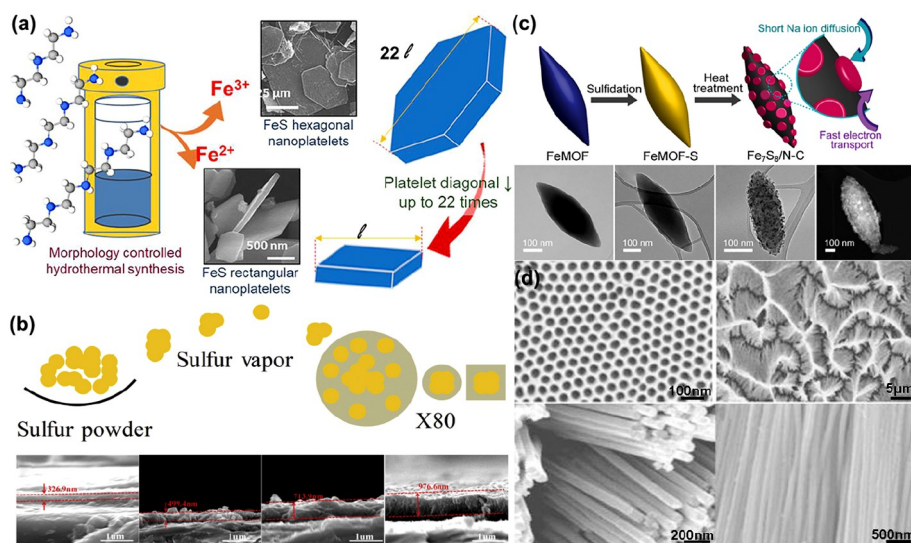


图4 (网络版彩图) (a) 水热法制备FeS流程及形貌图片^[32]; (b) Fe-S膜在X80钢表面生长示意图和不同温度下制备FeS膜的横截面^[33]; (c) 纺锤状Fe₇S₈/N-C纳米杂化物合成示意图和FeMOF、FeMOF-S和Fe₇S₈/N-C的投射电镜(TEM)图^[37]; (d) Fe₇S₈纳米线SEM图片^[39]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic illustration of fabrication by the hydrothermal method and morphology of FeS ^[32]; (b) schematic diagram of each Fe-S film growth in X80 steel surface and crosssectional images of FeS films prepared at different temperatures ^[33]; (c) schematic illustration of the synthetic process of spindle-like Fe₇S₈/N-C nanohybrids and TEM images of FeMOF, FeMOF-S, and Fe₇S₈/N-C ^[37]; (d) SEM images of Fe₇S₈ nanowire arrays ^[39].

硫化铁表面的乙二胺与 Fe^{2+} 之间的相互作用较弱, 导致了乙二胺分子发生解离, 从而形成结晶良好的纳米线. Jin等^[37]采用溶剂热法通过硫化Fe-based金属有机骨架(Fe-based MOF)成功合成了纺锤状的 Fe_7S_8 与氮掺杂碳纳米复合材料($\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{N-C}$) (图4c). 溶剂热过程中, 硫代乙酰胺与乙醇溶剂发生亲核加成和取代反应生成 H_2S . 同时低温的环境使S原子可以均匀地硫化MOF前驱体, 防止硫化物材料的团聚, 保持纺锤状结构.

2.4 其他合成方法

除了上述介绍的合成方法外, 还有其他几种方法也可用来合成Fe-based硫化物. 如化学共沉淀法合成硫复铁矿(Fe_3S_4)^[38]. 该制备过程在温和的条件下进行, 将二价 Fe^{2+} 的硫酸盐和 Na_2S 溶解在去离子水中. 随后, 向溶液滴入醋酸调节体系的pH, 并在氮气氛围下进行充分搅拌. 尽管共沉淀法操作简便, 但所得产物的均匀性相对较差. 该方法在外电场作用下, 使电解质溶液中的正离子和负离子发生转移, 并在电极处通过氧化还原反应形成电镀层. Yue等^[39]人采用电沉积法在多孔阳极氧化铝模板上合成了 Fe_7S_8 纳米线阵列. 如图4d所示, 扫描电镜(SEM)观察到 Fe_7S_8 纳米线的直径约为50 nm, 其长度可达几十微米, 且为单晶结构, 具有高度的择优取向. 此外, 表1总结了不同合成方法制备Fe-based硫化物材料, 该表可以直观地表述了合成方法与Fe-based硫化物的物相及形貌间的关系.

3 Fe-based硫化物电解水催化剂

目前, 提升其催化活性主要有两种: (1) 增加活性位点数量, 如构建纳米结构及多孔结构; (2) 提升本征催化活性, 其主要策略包括原子掺杂、缺陷工程、界面工程等. 在此, 本节将概述近年来报道的Fe-based硫化物电解水催化剂的研究进展.

3.1 纳米尺度硫化铁

构筑纳米结构是提升电解水催化剂性能的常见策略之一. 纳米尺寸的材料具有较大的比表面积, 能够暴露大量的活性位点并增加高活性晶面的密度. 此外, 定向生长的纳米阵列利于电子的传输, 促进反应过程中电解液的渗透, 优化催化过程中的传质和电荷传输性能. 纳米结构主要包括纳米颗粒、纳米片、纳米线、

纳米花和纳米多孔结构等^[40–44].

3.1.1 纯相纳米硫化铁

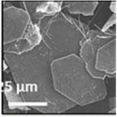
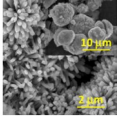
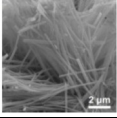
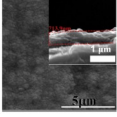
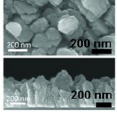
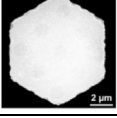
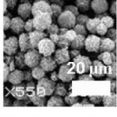
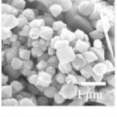
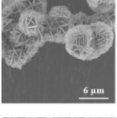
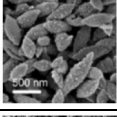
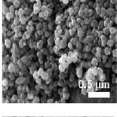
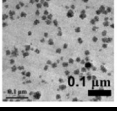
早在2014年, Di Giovanni等^[55]以 $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ 为前驱体, 通过溶剂热法制备尺寸约为50–500 nm的FeS纳米颗粒(图5a). 该方法简便且快速, 其产率高达80%. 所制备的FeS纳米颗粒、能够在室温下的中性水溶液中催化HER, 并展现了出色的稳定性. 在连续6天的催化过程中, 未观察到结构分解或活性下降的现象(图5b). 此外, 该研究比较不同材料的丰度和价格, 发现FeS纳米颗粒在成本和可用性方面更适用于催化HER. Jasion等^[56]通过一种可扩展的溶液加工法制备了两种低维的 FeS_2 纳米结构(图5c). 通过调整前驱体溶液中的Fe:S比例, 能够选择性地合成一维(1D)线状或二维(2D)圆盘状的 FeS_2 纳米结构(图5d, e). 所制备的2D FeS_2 纳米圆盘在 0.1 mol L^{-1} 磷酸盐缓冲液(PBS)溶液中展现出类铂的析氢催化活性(接近热中性的起始电位)和较高的交换电流密度 $2.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ (图5f), 并且能够在超过125小时内持续产氢. 该研究为探究纳米结构的Fe-based硫化物电解水催化性能提供了宝贵的借鉴.

除了构筑纳米颗粒、纳米线、纳米片外, 构建多孔结构的催化剂也是增加活性位点的有效策略^[19,57,58]. 富集孔隙的多孔材料具有较大的比表面积, 能够暴露大量的活性位点. 互联的孔道网络有利于电子的快速传输和传质. 此外, 通过调节多孔材料的孔径大小、孔分布和孔形状等参数, 可以精确控制活性位点的性质, 进而提升催化性能. 这些特性使得多孔材料成为极具潜力的电解水催化剂选择, 尤其是在寻求高效、低成本和可持续性的催化体系中.

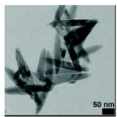
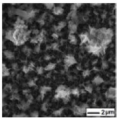
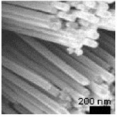
Chen等^[29]首次提出以超薄磁黄铁矿 Fe_7S_8 纳米片作为高效的Fe-based OER催化剂, 并深入探究在催化过程中Fe位点对催化活性的影响机制(图6a). 密度泛函理论(DFT)计算结果表明, Fe_7S_8 超薄纳米片费米能级周围的态密度(DOS)明显增加(图6b), 说明单层 Fe_7S_8 纳米片具有本征金属特性. 此外, Fe_7S_8 纳米片对 H_2O 分子的负吸附能约为 -1.29 eV , 高于体相的 Fe_7S_8 (-0.52 eV)和FeS纳米片 (-0.28 eV), 意味着 Fe_7S_8 原子层具有高活性Fe位点. 相应的X射线吸收近边结构光谱(XANES)分析进一步表明 Fe_7S_8 纳米片高的OER活性主要源于纳米片中电子离域促使FeII和FeIII的d轨道相互重叠(图6c), 从而增强电子转移并提高催化活

表 1 不同合成方法制备的Fe-based硫化物材料

Table 1 Fe-based sulfides materials prepared by different synthesis methods

合成方法	物相	形貌	电镜图片	Ref.
水热法	FeS	Nanoplatelets		[32]
	FeS ₂	Nanorods		[45]
	Fe ₇ S ₈	Nanorods		[46]
化学气相沉积法	FeS	Thin films		[33]
	FeS ₂	Thin films		[47]
	Fe ₇ S ₈	Hexagonal Sheets		[48]
溶剂热法	FeS	Flowers		[49]
	FeS ₂	Particles		[50]
	Fe ₃ S ₄	Flowers		[51]
	Fe ₇ S ₈	Spindle		[37]
共沉淀法	FeS	Nanoparticles		[52]
	Fe ₃ S ₄	Nanoparticles		[38]

(续表1)

合成方法	物相	形貌	电镜图片	Ref.
电沉积法	FeS	Grain		[53]
	FeS ₂	Thin films		[54]
	Fe ₇ S ₈	Nanowires		[39]

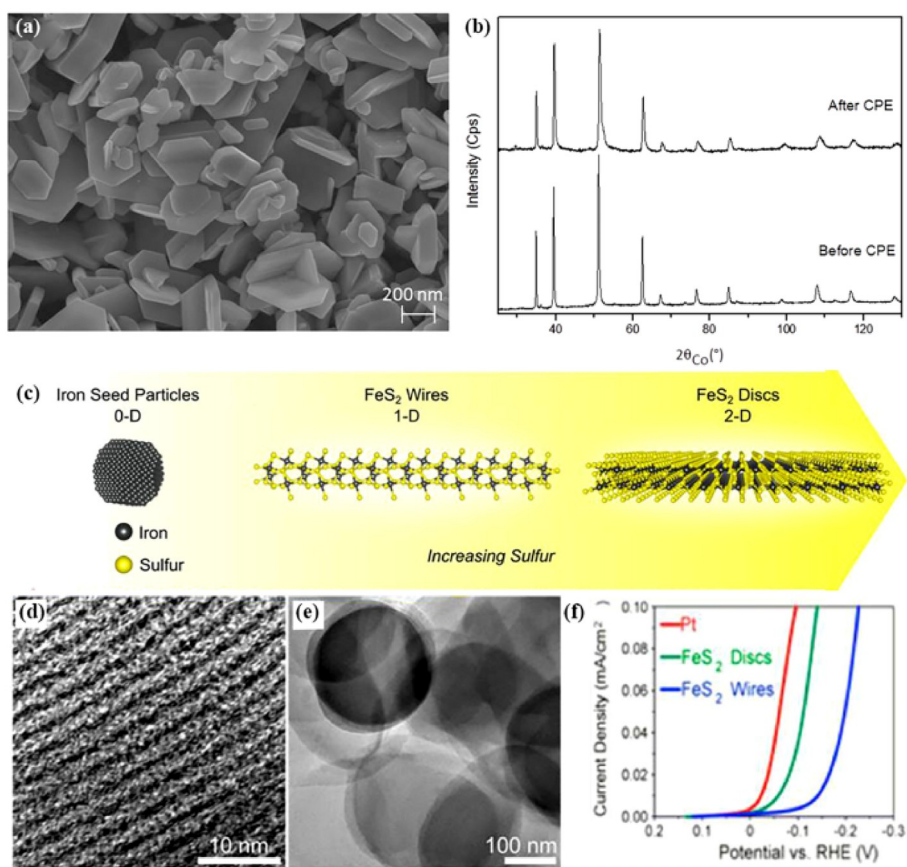


Figure 5 (网络版彩图) FeS纳米颗粒的(a) SEM图和(b)稳定性测试前后的X射线衍射(XRD)谱图^[55]; 纳米线状和纳米盘状FeS₂ (c) 形成示意图、(d, e) TEM图和(f)电化学表征^[56]

Figure 5 (Color online) (a) SEM image, and (b) XRD patterns before and after the durability test of FeS nanoparticles [55]; (c) schematic representation, (d, e) TEM images and (f) electrochemical characterization of nanowires and nanodiscs FeS₂ [56].

性。所制备的超薄Fe₇S₈纳米片表现出较高的OER催化活性, 分别在270和500 mV的电位下即能达到10和300 mA cm⁻²的电流密度。

Miao等^[59]通过一种简便的合成方法制备了介孔FeS₂纳米颗粒(meso-FeS₂ NPs), 并用于碱性电解质中催化HER。与硬模板法不同, 该工艺先通过温和的溶

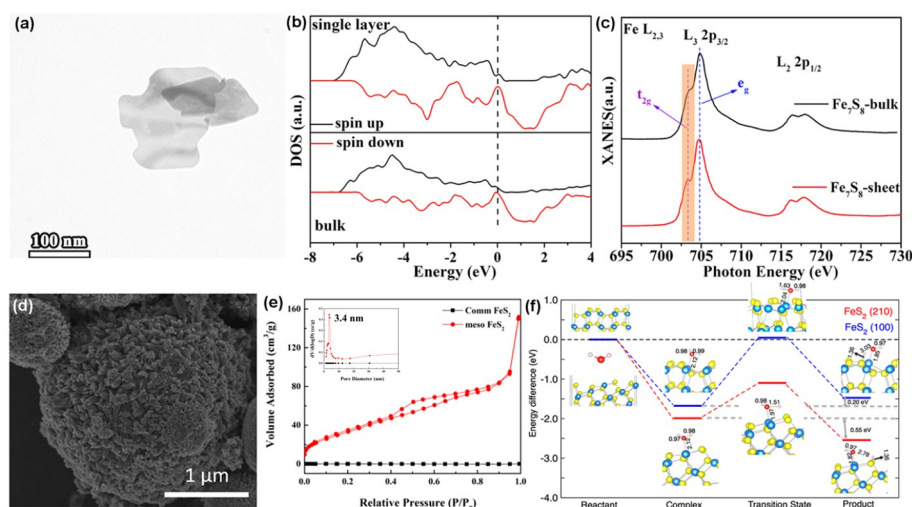


图6 (网络版彩图)体相和单层Fe₇S₈的(a) TEM图片、(b) DOS分布图和(c) XANES光谱^[29]; meso-FeS₂ NPs的(d) SEM图片、(e) N₂吸附-脱附等温曲线和(f) DFT计算^[59]

Figure 6 (Color online) (a) TEM image, (b) DOS and (c) XANES spectra of bulk and single layer Fe₇S₈ [29]; (d) SEM, (e) N₂ adsorption-desorption isotherms curves and (f) DFT calculation of meso-FeS₂ NPs [59].

胶-凝胶法制备介孔氧化铁前驱体。随后,以S和H₂S为硫源,通过低温硫化将介孔氧化铁前驱体转化为meso-FeS₂ NPs (图6d)。受益于介孔结构的特点,所获得的meso-FeS₂具有较大的比表面积(128 m² g⁻¹),并能够暴露大量的(210)活性晶面(图6e)。相应的DFT计算表明,(210)晶面的活化能垒(0.89 V)明显低于(110)晶面(1.46 V),且过渡态能量值为-1.09 V,也远低于(110)晶面的-0.21 V (图6f),这表明(210)晶面更易于进行HER反应。在0.1 mol L⁻¹ KOH中,meso-FeS₂驱动10 mA cm⁻²仅需96 mV过电位,并展现出快速的催化动力学(78 mV dec⁻¹)。Mushtaq等^[60]通过微波辅助法合成了类石墨烯的介孔Fe₃S₄纳米片。介孔纳米片比表面积高达129.65 m² g⁻¹,有效增加了电解质和电极之间的接触面积,从而加速反应动力学。此外,丰富的孔隙结构在孔隙边缘能够提供大量不饱和的Fe和S活性位点。在碱性溶液中,meso-Fe₃S₄ NSs作为全解水电极,分别需要1.43和1.65 V的电压即可提供10和100 mA cm⁻²的电流密度,并在24 h内表现良好的循环稳定性。

3.1.2 碳复合型纳米硫化铁

众所周知,将催化剂与碳基材料复合能够有效地提高催化性能^[61-63]。碳基材料(如石墨烯、碳纳米管、多孔碳等)具有优异的导电性,能够显著提高材料的导电性,从而加速电子的传输。此外,高比表面积的碳基

材料可以有效抑制催化活性相的团聚,提高催化剂的分散性,进而增加活性位点的密度。这些优势使得碳基材料在电解水催化领域展现出优异的应用潜力。

Fan等^[64]采用磁场引导界面共组装的方法制备了均匀碳包覆的FeS₂ (FeS₂@C)纳米链。在动态磁场环境下,Fe₃O₄纳米球前驱体在聚合物包覆过程中组装成链。随后,通过连续的碳化和硫化生成FeS₂@C (图7a)。FeS₂@C结构中,碳涂层不仅保护FeS₂在电催化过程中结构的完整性,而且金属纳米颗粒与纳米碳界面间的相互作用能够增强催化活性。如图7b所示,所制备的FeS₂@C电极需要195 mV的过电位即可达到10 mA cm⁻²的电流密度,并在150 h内未出现明显的电流衰减现象。

Chen等^[65]以天然黄铁矿的FeS₂粉末和氧化石墨烯(GO)薄片作为原材料,通过电流诱导的高温快速热冲击(2470 K, 12 ms)成功构建了nano-FeS₂-RGO薄膜。在热冲击过程中,FeS₂粉末分解为Fe和S原子,并在RGO层间中扩散。随着快速冷却,Fe和S原子在RGO纳米片基面上的缺陷重新成核,并结晶成尺寸约为10~20 nm的FeS₂纳米颗粒(图7c)。如图7d所示,nano-FeS₂-RGO(100)晶面的H吸附自由能ΔG趋于热中性,且具有良好的结构稳定性。得益于超小颗粒尺寸和稳定的FeS₂-RGO三维结构,所合成的nano-FeS₂-RGO在0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄电解液中展现出优异的HER电催化

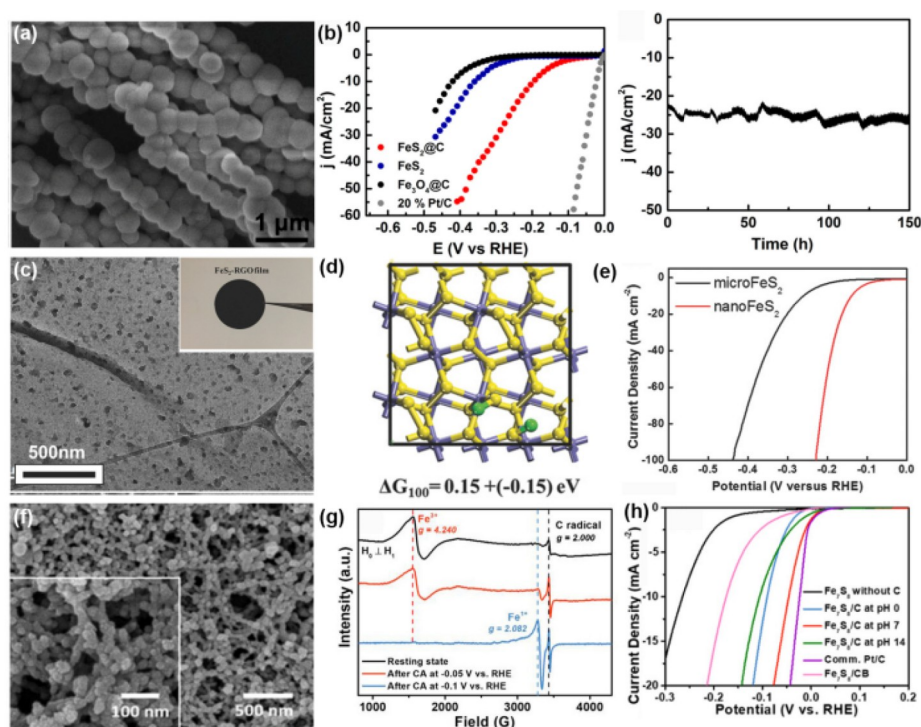


图 7 (网络版彩图) $\text{FeS}_2\text{@C}$ 的(a) TEM图片和(b)电化学表征^[64]; nano- $\text{FeS}_2\text{-RGO}$ 的(c)TEM图片、(d) DFT计算和(e)电化学表征^[65]; $\text{Fe}_7\text{S}_8\text{/C}$ 的(f) SEM、(g)连续波电子顺磁共振谱图(CW-EPR)和(h)电化学表征^[57]

Figure 7 (Color online) (a) TEM image and (b) electrochemical characterization of $\text{FeS}_2\text{@C}$ [64]; (c) TEM image, (d) DFT calculation and (e) electrochemical characterization of nano- $\text{FeS}_2\text{-RGO}$ [65]; (f) SEM image, (g) continuous-wave electron paramagnetic resonance spectra and (h) electrochemical characterization of $\text{Fe}_7\text{S}_8\text{/C}$ [57].

性能, 其达到10和100 mA cm^{-2} 的电流密度所需过电位分别为139和229 mV (图7e), 其性能明显优于微米尺度的 $\text{FeS}_2\text{-RGO}$ ($\eta_{10} = 260$ mV, $\eta_{100} = 439$ mV). 此外, 该策略同样适用于合成其他过渡金属双硫化物, 甚至可以扩展到三元或多组分化合物。

Kim等^[57]通过共沉淀法制备了三维纳米结构的 $\text{Fe}_7\text{S}_8\text{/C}$ 催化剂. 通过调节退火温度、Fe前驱体浓度和电解质pH, 最终在600°C下退火得到的 $\text{Fe}_7\text{S}_8\text{/C}$ 展现了最优的活性. 催化剂较高的活性主要归因于以下几点: (1) 所制备的 Fe_7S_8 球形纳米颗粒均匀分布在三维多孔碳化聚多巴胺基质中, 其互联多孔的网络结构能够加速反应过程传质速率并增大催化表面积; (2) 碳基质包覆的Fe-S簇提供了低自旋态的Fe, 这种效应通过诱导Fe活性位点能够促进 H^* 的形成(图7f); (3) 电子顺磁共振结果表明在催化HER过程中, Fe位点的价态由+3变为+1价, 这与 $[\text{FeFe}]$ -氢化酶催化质子还原的机制非常相似(图7g). 如图7h所示, 在酸性、中性和碱性电解质中分别仅需要90.6、45.9和107.4 mV的过电位即可

驱动10 mA cm^{-2} , 其活性明显优于无碳复合的 Fe_7S_8 和与碳黑复合的 $\text{Fe}_7\text{S}_8\text{/CB}$ 催化剂。

Zhang等^[66]通过热解和硫化工艺制备了 FeS_2 与碳纳米管($\text{FeS}_2\text{@CNT}$)和碳颗粒($\text{FeS}_2\text{@CP}$)两种复合材料. 相较于 $\text{FeS}_2\text{@CP}$, CNT有效地改善了 FeS_2 的分散性, 使其电化学活性表面积高达2.25 mF cm^{-2} , 明显高于 $\text{FeS}_2\text{@CP}$ (0.05 mF cm^{-2}). 此外, 与体相态的 FeS_2 和 $\text{FeS}_2\text{@CP}$ 相比, $\text{FeS}_2\text{@CNT}$ 展现更快速的催化动力学 ($\text{Tafel} = 100$ mV dec^{-1}), 并且需要更小的过电位即可驱动10 mA cm^{-2} . Li等^[67]通过原位电纺丝法将 FeS_2 嵌入在多孔碳纳米纤维内($\text{FeS}_2\text{@CNFs}$)用于催化HER. 在上述结构中, 多孔的碳纤维结构能够促进传质, 并大量暴露活性表面积(60.9 mF cm^{-2}). 另一方面, FeS_2 与导电的N、S掺杂碳纤维的紧密结合, 不仅避免了活性相的团聚, 并提高了电子传输速率($R_{\text{ct}} = 0.39 \Omega$). $\text{FeS}_2\text{@CNFs}$ 电极在1.0 mol L^{-1} KOH中仅需要168 mV的过电位即可达到10 mA cm^{-2} , 并在连续的一周测试中表现出良好的稳定性。

本节总结了纯相纳米Fe-based硫化物电解水催化剂研究进展(图8)。基于上述讨论, 总结以下几点: (1) 相较于体相的Fe-based硫化物, 纳米结构的Fe-based硫化物具有更高的活性位点密度和电化学活性表面积; (2) 介孔结构更有利于催化活性中心与电解质的接触, 且能够暴露更多的高活晶面; (3) 与碳基材料复合, 可以缩减Fe-based硫化物的尺寸、提高分散性、保护反应过程中催化剂结构的完整性, 且活性相与碳基材料的杂化作用可以提升催化性能。

3.2 原子掺杂纳米Fe-based硫化物

原子掺杂是提高催化剂本征催化活性最直观的策略^[68-71]。异原子的引入可以调控材料的电子结构和组成, 进而优化活性位点对中间体的吸附能, 提高本征催化活性。此外, 不同原子之间的协同作用也进一步提升电催化性能。原子掺杂主要包括非金属掺杂、金属掺杂和金属、非金属共掺杂三种类型。

3.2.1 非金属掺杂

Ye等^[72]通过简单的水热法和化学气相沉积法首次合成了N掺杂的FeS₂纳米颗粒(N-FeS₂ NPs)(图9a)。DFT计算结果表明, N掺杂后显著增加了FeS₂费米能级附近的电子浓度并提高了p带中心(0.25 eV), 这表明N-FeS₂具有优异的导电性, 且表面H*与S原子之间的相互作用更小, 更利于H₂的脱附(图9b)。此外, FeS₂表面上的 ΔG_{H^*} 值为0.046 eV, N掺杂后 ΔG_{H^*} 值降低到0.029 eV, 更接近热中性。所合成的N-FeS₂ NPs在1.0 mol L⁻¹ KOH溶液中表现出优异的HER催化活性, 在10 mA cm⁻²电流密度下, 过电位为126 mV, 塔菲尔

斜率为124 mV dec⁻¹, 并且保持了良好的催化稳定性。

Wu等^[73]基于DFT计算设计了一种高活性的硼掺杂Fe₇S₈/FeS₂ (B-Fe₇S₈/FeS₂/CC)析氢催化剂。如图9c所示, 与纯相的Fe₇S₈和FeS₂相比, B掺杂的催化剂(B-Fe₇S₈、B-FeS₂、B-Fe₇S₈/FeS₂)中Fe和S位点的 ΔG_{H^*} 均得到了优化, 特别是B-Fe₇S₈/FeS₂中Fe位点的 ΔG_{H^*} 值仅为-0.103 eV, 非常接近最优 ΔG_{H^*} 值。此外, 在Fe₇S₈中引入B原子, 能够降低带隙, 并在费米能级附近诱导出一个突出态, 进而活化了Fe₇S₈惰性表面。相应的分波态密度(PDOS)表明B掺杂及Fe₇S₈/FeS₂间的异质结构间的协同效应, 上移了Fe原子的d带中心和S原子的p带中心。因此, B-Fe₇S₈/FeS₂展现了最小的 Δ_{dp} 值0.68 eV, 被调控的双位点(Fe和S原子)对中间体吸附的结合效应保持了最优的平衡。受益于上述优点, B-Fe₇S₈/FeS₂/CC电极展现了优越的HER催化活性 $\eta_{10} = 113$ mV。

Le等^[74]通过一步磷化法在导电碳上制备了一种P掺杂的Fe₇S₈多孔纳米线(P-Fe₇S₈@C)。在磷化过程中, 有机表面活性剂分解并碳化, 最终形成表面富集多孔的1D纳米线。1D纳米结构能够有效地增加了催化活性表面积(18.78 mF cm⁻²), 为H₂气泡的解析提供了足够的空间, 并促进电荷转移($R_{ct} = 1.24 \Omega$)。DFT计算结果表明, P掺杂到Fe₇S₈中增强了Fe₇S₈费米能级附近的电子密度, 减弱了Fe-H的键, 并促进HER动力学中的H_{ads}的解吸。随着P的引入, Fe和P位点的 ΔG_{H^*} 接近0 eV, 说明P原子的掺杂触发了催化剂的活化, 从而降低吸附自由能势垒。P-Fe₇S₈-600@C催化剂展现了较优越的电化学催化性能, 作为HER和OER电极分别仅需要136和210 mV的过电位即可驱动10和20 mA cm⁻²。该工作阐明了Fe-based硫化物电子结构的调控对HER和OER催

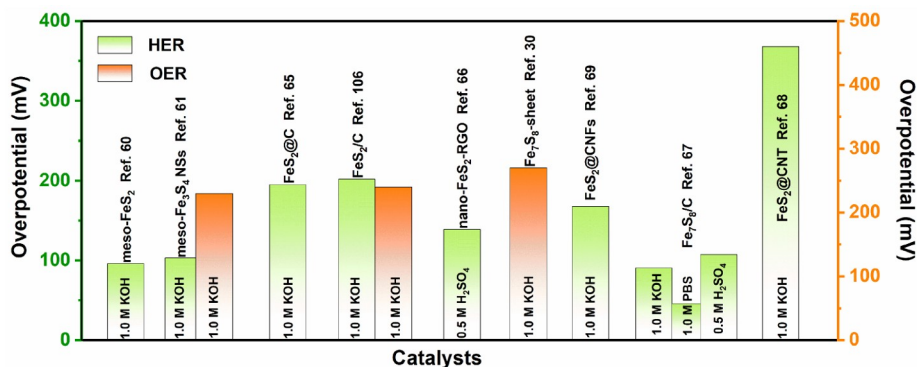


图8 (网络版彩图) 纯相纳米Fe-based硫化物催化电解水性能比较

Figure 8 (Color online) A catalytic performance comparison of pure Fe-based sulfides towards the water electrolysis.

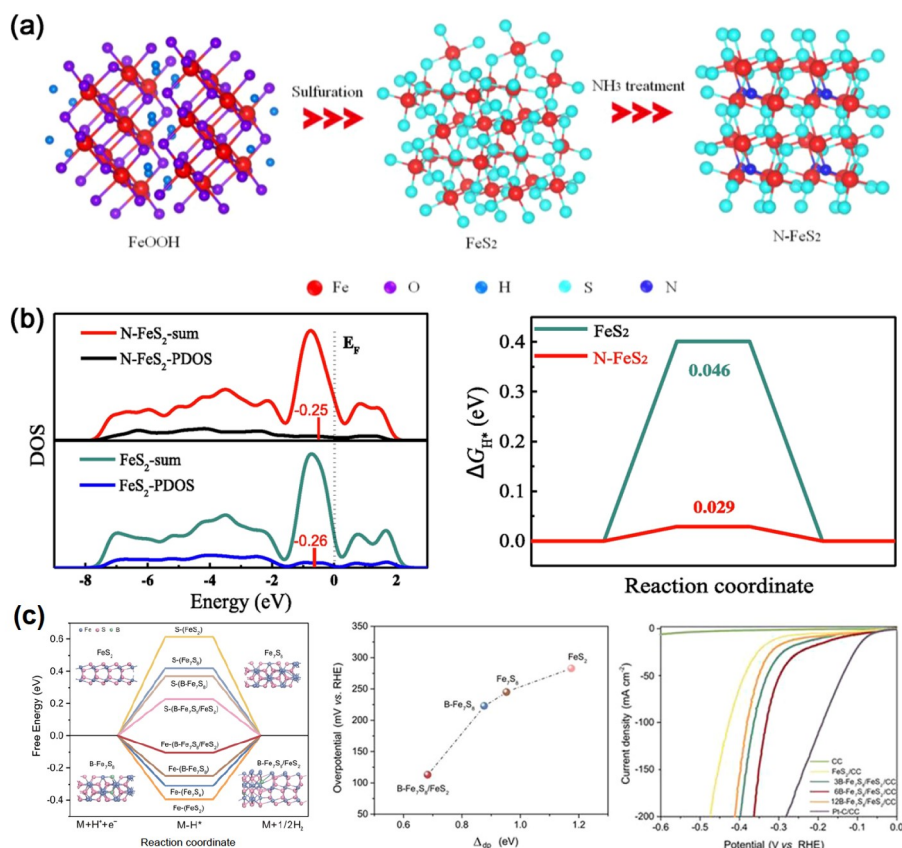


图 9 (网络版彩图) N-FeS₂ NPs的(a)制备示意图、(b) PDOS图和H吸附自由能^[72]; B-Fe₇S₈/FeS₂/CC的(c) H吸附自由能、 Δ_{dp} 与 η_{10} 之间的关系图和(g)电化学表征^[73]

Figure 9 (Color online) (a) Schematics of preparation process, (b) the PDOS and free energies of hydrogen adsorption diagram for N-FeS₂ NPs ^[72]; (c) free energies of hydrogen adsorption, the relationship between Δ_{dp} and η_{10} of the different Fe-based sulfides and electrochemical characterization of B-Fe₇S₈/FeS₂/CC ^[73].

化活性的影响, 为制备高活性的非贵金属催化剂提供了一种可行的策略。

3.2.2 金属掺杂

Jing等^[75]通过一步水热法合成了高效稳定的Ni掺杂Pyrrhotite-type硫化铁(Fe_{0.95}-NiS_{1.05})双功能催化剂。随着Ni的掺杂, Ni和Fe元素的协同效应可以缩减材料的粒径。如图10a所示, 所合成的样品中, Fe_{0.8}Ni_{0.15}S_{1.05}比表面积和活性位点数量分别高达51.4 m² g⁻¹和83.8 mF cm⁻²。同时, Ni掺杂后催化剂的导电性得到了明显的改善(R_{ct} = 1.55 Ω)。在碱性介质中, Fe_{0.8}Ni_{0.15}-S_{1.05}表现出优越的电催化性能。作为阳极析氧电极时, 仅需要228 mV过点位即达到10 mA cm⁻²电流密度, 并展现了快速的催化动力学53 mV dec⁻¹。作为阴极析氢电极时, 在263 mV电位下便可驱动10 mA cm⁻²电流

密度。

Wang等^[76]报道了一种高效且稳定的Co掺杂FeS₂的纳米片与碳纳米管复合(Fe_{0.9}Co_{0.1}S₂/CNT) HER催化剂。DFT计算表明, Co的引入能够显著降低催化剂的H吸附能垒(图10b)。此外, 催化剂的HER活性还依赖于与CNT较强的杂化作用, 其不仅提升了催化活性相的分散性, 而且加速了电荷转移。Fe_{0.9}Co_{0.1}S₂/CNT在0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄中催化HER时, 仅需要120 mV过电位即可驱动20 mA cm⁻²电流密度, 并展现快速的动力学46 mV dec⁻¹和长达40 h的优异稳定性。

基于前人的研究, 我们^[77]通过形貌工程及原子掺杂在有序介孔碳(OMC)内封装了Co掺杂的FeS₂纳米颗粒(Co_{0.25}Fe_{0.75}S₂@OMC/CC)用于催化HER (图10c)。OMC内限域生长的纳米颗粒具有超小的尺寸(~5 nm)且高度分散, 电化学活性表面积高达81.8 mF cm⁻², 约

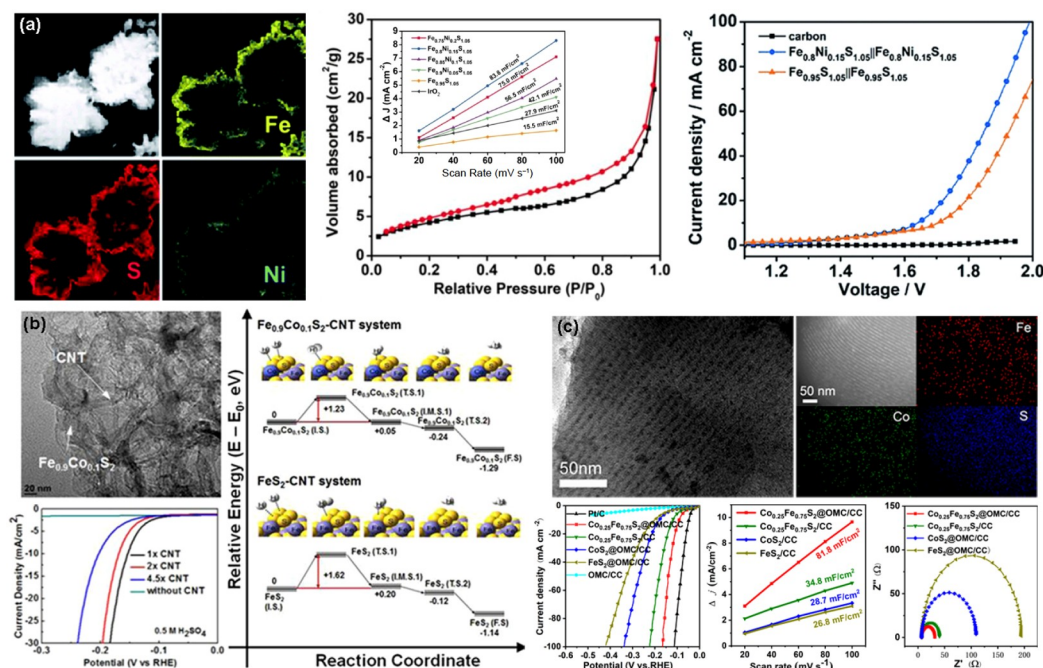


图 10 (网络版彩图) (a) Fe_{0.95-x}Ni_xS_{1.05}的高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)及能量色散X射线光谱(EDS)元素面扫图片、N₂吸附-脱附等温曲线和电解水表征^[75]; (b) Fe_{0.9}Co_{0.1}S₂/CNT的TEM图片、DFT计算和不同氧化的Fe_{0.9}Co_{0.1}S₂/CNT的LSV曲线^[76]; (c) Co_{0.25}Fe_{0.75}S₂@OMC/CC的TEM扫图片和电化表征^[77]

Figure 10 (Color online) (a) HAADF-STEM images, N₂ adsorption-desorption isotherms and electrochemical characterization of Fe_{0.95-x}Ni_xS_{1.05} [75]; (b) TEM image of Fe_{0.9}Co_{0.1}S₂/CNT; (b) DFT calculation and LSV curves with the Fe_{0.9}Co_{0.1}S₂/CNT with different oxidation degrees [76]; (c) TEM images and electrochemical characterization of Co_{0.25}Fe_{0.75}S₂@OMC/CC [77].

为体相态Co_{0.25}Fe_{0.75}S₂/CC的2.4倍(34.8 mF cm⁻²), 并且避免催化过程中活性相的团聚与脱落。同时, Co原子的掺杂增强了催化剂金属特性($R_{ct} = 24.6 \Omega$)和对氢的吸附能力, 从而确保了电子的快速转移, 进一步加速HER进行。所制备的电极在酸性介质中(0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄)展现了优异的催化活性, 仅需92 mV的过电位便达到10 mA cm⁻²电流密度, 明显优于体相态的Co_{0.25}Fe_{0.75}S₂/CC电极($\eta_{10} = 133$ mV)。

Shao等^[78]通过水热法制备了一种富含硫空位的非晶态层状钼掺杂硫化铁纳米片(Mo-FeS NSs)。XANES光谱结果发现, Mo-FeS NSs中的Mo价态低于Mo-FeS纳米颗粒, 表明纳米片中形成了一定数量的Mo-S键和S空位。X射线吸收精细结构光谱(EXAFS)表明, 由于结构的无序和S空位的形成, Mo-FeS NSs具有更低的Mo-O配位及更高的M-S配位数。相应的DFT计算揭示了无定形结构和硫空位引起结构重构, 进而加速含O中间体的电子和质量传递。此外, S空位能够增强相邻Fe活性位点的活性, 利于改善OER动力学。Mo-FeS NSs在10 mA cm⁻²电流密度下, 过电位仅为

210 mV, Tafel为50 mV dec⁻¹, 并且在30 h内保持了良好的催化稳定性。

3.2.3 金属、非金属共掺杂

Shit等^[79]采用电沉积法在泡沫镍基底上合成硫化铁。当沉积时间和电位分别为-0.9 V和30 min时, FS-0.9-30为具有较好定向结构的花状纳米片。当沉积时间为45 min时, 片状结构垂直定向生长, 所形成的多孔片状结构使反应物更容易接近活性位点, 有利于促进催化反应的进行。光电子能谱(XPS)分析表明, 沉积过程实现了Ni和O共掺杂, 且改变了FeS₂中Fe和S原子周围的电子密度。当FS-0.9-30和FS-0.9-45分别作为阴阳极和阴极用于催化全水解时, 在低电位下表现出与RuO₂(+)|Pt/C(-)相似的活性, 并在高电位下表现出更高的活性。Kuo等^[80]通过表面磷化改性的方法合成了P、Co共掺杂的FeS₂, 并将其负载于钛箔上(P/Co-FeS₂/Ti foil)。P/Co-FeS₂/Ti foil催化剂展现出优越的HER性能, 在20和100 mA cm⁻²电流密度下的过电位分别为60和90 mV, 塔菲尔斜率为41 mV dec⁻¹。此外, 催化剂在

持续长达6.5天的稳定性测试后没有出现明显的表面结构变化, 表明材料具有良好的稳定性.

图11总结了原子掺杂的Fe-based硫化物电解水催化剂. 从图中可以发现, 在单原子掺杂的Fe-based硫化物中, P和Co原子引入后, 催化剂的HER性能得到了明显的提升, 并且P和Co共掺杂的P/Co-FeS₂催化剂展现出最高的HER性能, 而金属离子掺杂(Mo、Ni)更利于提高Fe-based硫化物的OER性能. 这可能是由于多金属掺杂增加了反应中以金属为中心的催化活性位点, 而非金属掺杂能够调节催化剂的电子结构及原子配位环境, 如增加费米能级附近的电子密度, 调控Fe的d带和S的p带中心, 进而优化活性中心对中间体的吸附能, 提高本征催化活性.

3.3 复合型纳米Fe-based硫化物

复合型催化剂是将两种或多种功能不同的材料结合在一起, 形成复合型材料. 复合型催化剂活性优于各独立组分, 且不同组分间的协同作用可以提升整体材料的电解水催化活性^[81~84]. 复合型催化剂主要包括多组分复合、异质结构等.

3.3.1 多组分复合

Zhang等^[85]制备了FeS/NiS/NF自支撑电极, 并用于催化电解水. 通过调控Fe(II)离子的水解及S²⁻离子的扩散构建了一种以FeS纳米颗粒为核NiS纳米片为壳的核壳结构(图12a). 此外, 由于在弱酸溶液中形成的超薄结构, 实现了从Fe₂O₃/Ni(OH)₂/NF到FeS/NiS/NF的相转变. FeS/NiS/NF电极具有较大的电化学活性面积(ECSA, 19.6 mF cm⁻²), 仅需要144和203 mV的过电位即可分别驱动HER和OER 10 mA cm⁻²的电流密

度. 此外, 电极在催化全水解也展现出巨大潜力, 仅需1.618 V的电压即可达到10 mA cm⁻²的电流密度.

我们^[86]在碳布基底上构建了以Co掺杂FeS₂ (Co_{0.33}Fe_{0.67}S₂)针状纳米线为树干, NiFe-LDH纳米片为枝干的分级纳米结构(Co_{0.33}Fe_{0.67}S₂@NiFe-LDH/CC). XPS分析表明分级纳米结构间存在较强的电子相互作用, 部分电子从NiFe-LDH向硫化物转移, 从而内层硫化物富集电子, 外层NiFe-LDH周围的电子密度降低(图12b), 低电子密度NiFe-LDH能够促进电负性H₂O和OH⁻的吸附, 内层富电子的Co掺杂FeS₂纳米线阵列利于H的吸附并具有类金属的导电性, 确保电子快速转移. 在OER过程中, Co_{0.33}Fe_{0.67}S₂结合原位相变成高OER活性的Fe/Co氢氧化物. 在碱性介质中Co_{0.33}Fe_{0.67}S₂@NiFe-LDH/CC需要1.58 V即可驱动10 mA cm⁻²的全水解.

Che等^[87]采用电沉积法制备了无定形(Ni-Fe)S_x/NiFe(OH)_y薄膜, 并用于催化准工业规模的电解水. 通过精确调控组分和电化学参数, 形成了富含微管和球形形貌的无定形纳米簇结构. 如图12c所示, (Ni-Fe)S_x/NiFe(OH)_y展现出卓越的电催化性能, 在1.0 mol L⁻¹ KOH溶液中, 驱动100 mA cm⁻²的电流密度时, HER所需过电位仅为124 mV, OER所需过电位为290 mV. 此外, (Ni-Fe)S_x/NiFe(OH)_y直接作为阴极和阳极电极, 实现了2.2 V的低电压即可达到1200 mA cm⁻²的电流密度, 并在1000 mA cm⁻²的电流密度下持续50 h表现出超长的耐久性.

Zhou等^[88]通过溶剂热法在泡沫铁表面生长硫化亚铁纳米片(FeS/IF)用于催化HER和OER(图13a). 在电化学还原转换过程中, FeS纳米片阵列表面附近的Fe原子被还原形成金属纳米颗粒, 并有大量的S²⁻的溶出.

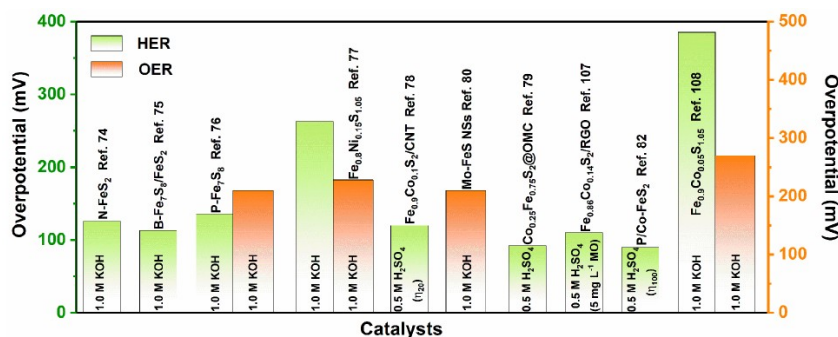


图 11 (网络版彩图)原子掺杂Fe-based硫化物催化电解水性能比较

Figure 11 (Color online) A catalytic performance comparison of the atom doped Fe-based sulfides towards the water electrolysis.

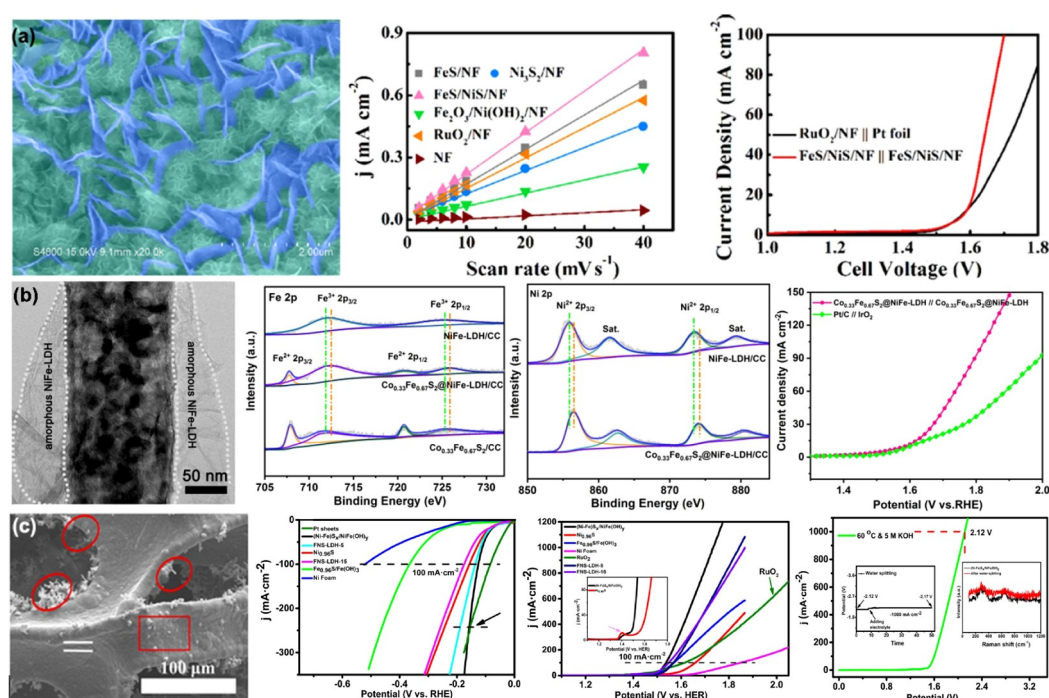


图 12 (网络版彩图) (a) FeS/NiS/NF的SEM图片和电化学表征^[85]; (b) Co_{0.33}Fe_{0.67}S₂@NiFe-LDH/CC的TEM图片、XPS光谱和电化学表征^[86]; (c) (Ni-Fe)S_x/NiFe(OH)_y的SEM图片和电化学表征^[87]

Figure 12 (Color online) (a) SEM image and electrochemical characterization of FeS/NiS/NF [85]; (b) TEM image, XPS spectra and electrochemical characterization of Co_{0.33}Fe_{0.67}S₂@NiFe-LDH/CC [86]; (c) SEM image and electrochemical characterization of (Ni-Fe)S_x/NiFe(OH)_y [87].

随后被氧化, 在Fe纳米颗粒上原位生成硫掺杂氧化物壳层(Fe@FeO_xS_y). 通过多种表征证实, FeO_xS_y中S原子和O原子的存在增加了表面的电子密度, 降低了活性位点对中间H^{*}的 ΔG_{H^*} (图11b). 因此, FeS/IF表面所转化的Fe@FeO_xS_y活性相可以提供更多的活性位点, 进而提升HER的催化活性. 此外, 所形成的核壳结构赋予了电极良好稳定性, 即在1000 mA cm⁻²的电流密度下进行50 h的测试, 电极的催化活性的几乎没有衰减. 在OER过程中, FeS表面的S被消耗并完全被O取代, 形成了多孔非晶态的FeO_xH薄膜, 并且经电化学活化后, FeS/IF的电催化性能显著提高. 如图11c所示, FeS/IF作为HER和OER电极, 分别仅需要243和238 mV即可驱动100和10 mA cm⁻²电流密度.

Li等^[89]人以FeS₂作为桥接点, 借助热法在g-C₃N₄衬底上生长高度分散的MoS₂纳米片(g-C₃N₄/FeS₂/MoS₂). 在上述结构中, g-C₃N₄中的N原子具有孤立的电子, 可以捕捉带正电的Fe³⁺离子. 所捕捉的Fe³⁺可吸附电负性的MoO₄²⁻, 并可避免后续硫化过程中g-C₃N₄中N与MoO₄²⁻之间的排斥力所引起的MoS₂团聚. g-

C₃N₄/FeS₂/MoS₂电极用于催化HER时, 在193 mV过电位下即达到了10 mA cm⁻², Tafel斜率为87.7 mV dec⁻¹. HER性能的提高可归因于以下三方面: (1) 内部Fe-N和Fe-S键作为桥梁连接在g-C₃N₄和MoS₂之间, 提供有效的电荷转移通道($R_{ct} = 8.3 \Omega$), 加速动力学; (2) FeS₂辅助MoS₂生长有助于MoS₂纳米片在g-C₃N₄衬底上均匀分散, 赋予电极较大的比表面积65.07 m² g⁻¹和ECSA 522.5 mF cm⁻²; (3) FeS₂诱导MoS₂垂直的生长有利于H₂的解析.

3.3.2 异质结构

异质结构是指由两种或多种不同材料组成的催化剂, 且不同组分间存在明显的界面^[90-93]. 这种结构的设计旨在通过构筑异质界面以调节材料电子结构, 从而优化催化剂对中间体的吸附能力和电子传输能力. 同时, 不同组分和晶体结构会引起晶格应变, 改变原子配位环境, 进而形成新的催化位点. 为了更深入地了解异质结构策略, 科研人通过大量的理论和实验来阐明异质结构和催化活性之间的构效关系. 在本小节中,

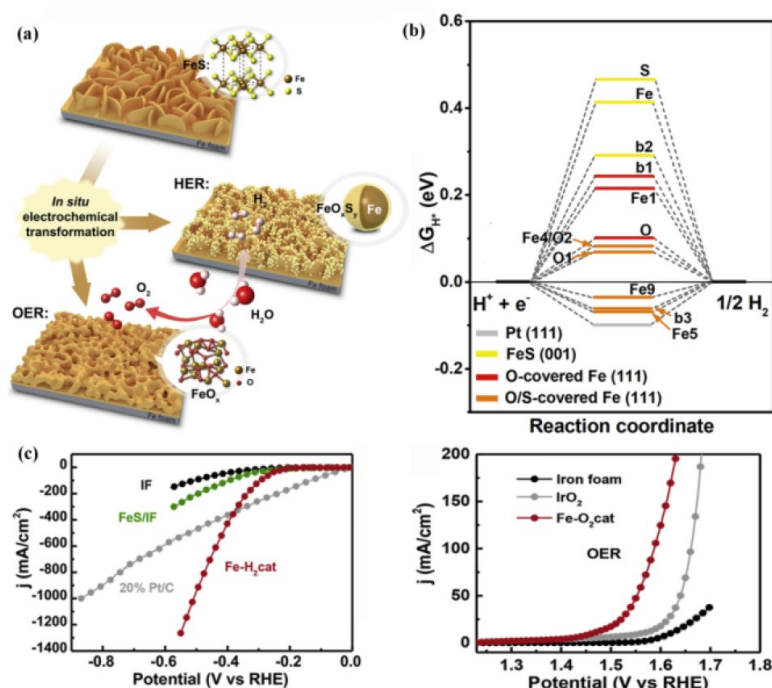


图 13 (网络版彩图) FeS/IF(a)催化HER和OER机理、(b) DFT计算和(c)电化学表征^[88]

Figure 13 (Color online) (a) HER and OER catalytic mechanism, (b) DFT calculation and (c) electrochemical characterization of FeS/IF [88].

介绍一些典型的Fe-based硫化物异质结构电解水催化剂及其研究进展。

Li等^[94]以CoFe₂O₄纳米颗粒为前驱体,通过低温硫化制备了FeS₂/CoS₂界面纳米片(FeS₂/CoS₂ NSs)。TEM表征显示,纳米片具有清晰的两相界面,且界面具有无序的结构并含有大量的缺陷(图14a)。相应的EPR光谱表明,纳米片中的缺陷是S空位形成(图14b)。此外,由于界面无序的结构和大量的缺陷,FeS₂/CoS₂ NSs中Co-S和Fe-S键间距发生了微小变化,Fe的配位数目从3.9减少到3.3,这可以提供更多有效的活性位点来提高催化性能。受益于上述优点,FeS₂/CoS₂ NSs在1.0 mol L⁻¹ KOH溶液中展现了优异的HER (η_{10} = 78.2 mV)和OER (η_{100} = 302 mV)催化活性。同时,用于全水解,FeS₂/CoS₂ NSs电极只需要1.47 V的电压,就能达到10 mA cm⁻²的电流密度,并保持超过21 h的良好稳定性(图14c)。

Yan等^[95]采用简便的水热法制备了超细多孔的Co掺杂CoS₂/FeS₂异质结构纳米线(Co:CoS₂/FeS₂),并将其用于催化HER。如图14d所示,Co:CoS₂/FeS₂ NWs在10 mA cm⁻²下的过电位为69 mV。在1000次循环测试

后,过电位仅变化了3 mV。DFT计算表明,FeS₂和CoS₂之间形成的异质结构中,Co 3d态增加了表面活性位点的数量,有效地降低自旋分裂到~2 eV,并构建了一个电子损耗通道(图14e)。该通道在HER中充当电荷-载流子转移途径,有效地降低富电子中心和缺电子中心之间的电子转移能垒,从而提升HER催化活性。

Wang等^[96]构建了FeS₂和MoS₂异质结构催化剂(FeS₂@MoS₂)用于催化HER。XPS分析显示,部分电子从FeS₂向MoS₂转移形成了强的电子相互作用,进而能够重构活性中心并提高催化活性。此外,SEM观察到FeS₂@MoS₂异质结构有助于抑制团聚现象,促进纳米花状结构的形成,可以暴露出更多的活性原子(C_{dl} = 2745 μ F cm⁻²)。DFT计算结果表明,与FeS₂ (0.98 eV)和MoS₂ (0.25 eV)相比,FeS₂@MoS₂异质结的 ΔG_{H^*} (0.08 eV)更接近Pt (-0.09 eV),说明FeS₂@MoS₂具有较高的本征催化活性。FeS₂@MoS₂电极在0.5 mol L⁻¹的H₂SO₄中展现出良好HER催化活性(η_{10} = 231 mV, Tafel = 58 mV dec⁻¹)。

Xiao等^[97]通过原位硫化NiFe-OH制备了Ni₃S₂/FeS界面纳米片(图15a)。DFT计算和实验结果表明, Ni₃S₂/

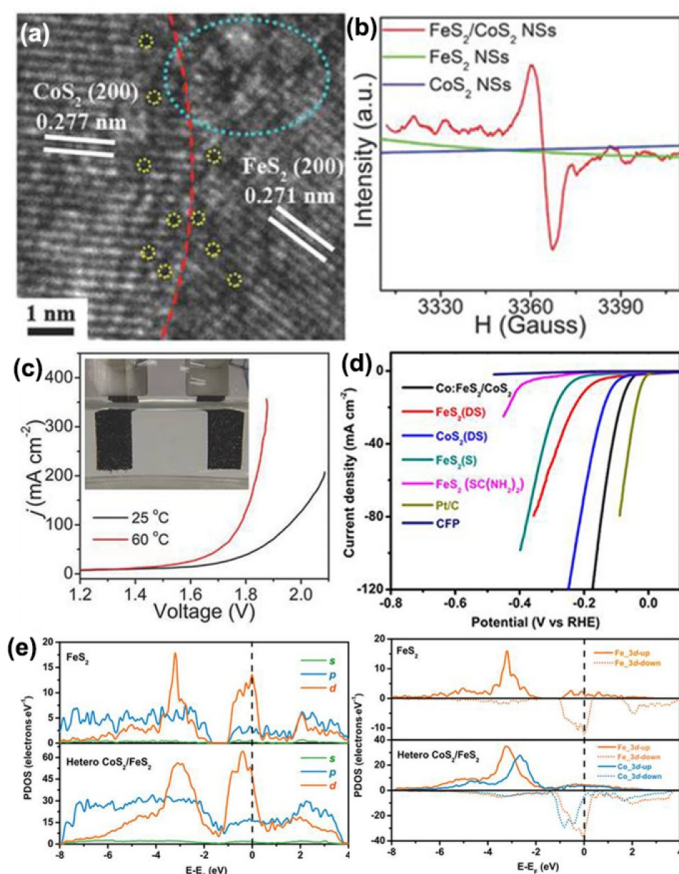


图 14 (网络版彩图) (a) $\text{FeS}_2/\text{CoS}_2$ 的(a) TEM图片, (b) EPR光谱和(c)电化学表征^[94]; Co:CoS₂/FeS₂的(d)电化学表征和(e) DFT 计算^[95]

Figure 14 (Color online) (a) TEM image, (b) EPR spectra and (c) electrochemical characterization of $\text{FeS}_2/\text{CoS}_2$ [94]; (d) electrochemical characterization and (e) DFT calculation of Co:CoS₂/FeS₂ [95].

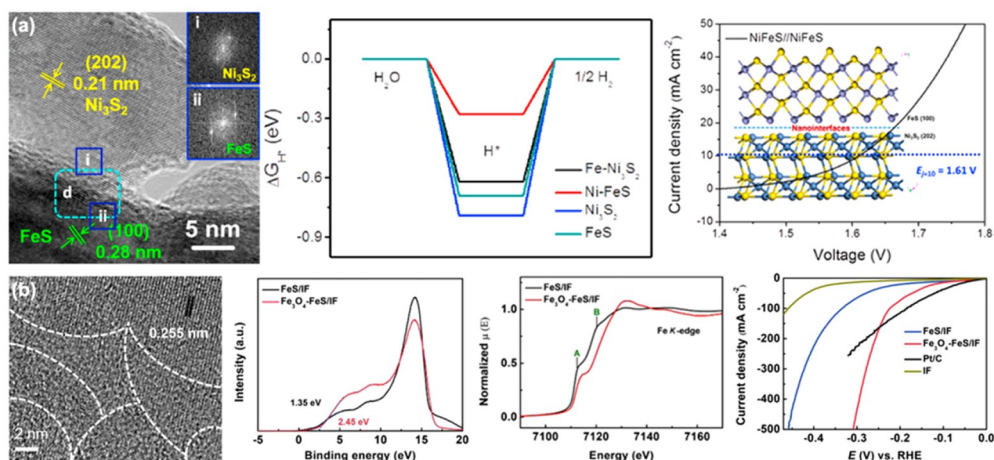


图 15 (网络版彩图) (a) $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{FeS}$ 的TEM图片、H⁺吸附的吉布斯自由能和电化学表征^[97]; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS}$ 的TEM图片、价带光谱、XANES光谱和电化学表征^[98]

Figure 15 (Color online) (a) TEM image, Gibbs free energy for H^+ adsorption and electrochemical characterization of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{FeS}$ [97]; (b) HRTEM image, valence-band spectra, XANES spectra and electrochemical characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS}$ [98].

FeS纳米界面间存在显著的电子相互作用, 电子从 Ni_3S_2 转移到FeS, 促使缺电子的FeS更易于吸附带正电的H, 而富电子的 Ni_3S_2 则更易于吸附带负电的含O中间体, 从而分别作为高效的HER和OER活性位点. 在催化OER时, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{FeS}$ 电极的反应能垒为1.344 eV, 远低于FeS (1.723 eV)和 Ni_3S_2 (1.733 eV). 当催化HER时, 该异质结构具有较低的氢吸附自由能-0.28 eV. $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{FeS}$ 作为OER和HER电极, 分别仅需要295和190 mV的过电位即可驱动 30 mA cm^{-2} 的电流密度. 当用于催化碱性介质全水解时, 该电极在1.61 V的低电压下即可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 进一步证明了利用硫化物构筑最佳界面作为水分解电催化剂的可行性.

Yang等^[98]通过化学氧化诱导表面重构的策略, 原位合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS}$ 界面纳米阵列($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS/IF}$). XPS和价带光谱表征结果显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS}$ 间的相互作用改变了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS/IF}$ d带中心. 相应的XANES表明, FeS/IF和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS/IF}$ 中Fe元素具有不同价态, 从而形成了高密度界面. 如图15b所示, 在 1.0 mol L^{-1} KOH中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS/IF}$ 电极展现了优异的HER催化性能, 仅需要120.8和223.4 mV的电位即达到20和 200 mA cm^{-2} 的电流密度. 优异的HER性能源于以下方面: (1) 界面中 Fe_3O_4 作为水解离位点, 有效地促进了Volmer步骤; (2) 高密度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS}$ 界面富集大量的 Fe_3O_4 和FeS的活性位点, 且较强的界面相互作用会促进电荷转移; (3) 通过控制氧化温度, 可以灵活地调节双活性位点的比例, 从而最大限度地提高HER性能. 此外, 该研究发现当 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS/IF}$ 在 1.0 mol L^{-1} KOH中浸泡超过60 h后, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeS/IF}$ 表面有大量的S溶出, 而Fe在溶液中仍保持较低的浓度(1.19 mg L^{-1}),

表明并非是FeS溶解或被腐蚀. 相应的XPS结果证实了其表面重构形成铁氢氧化物, 所以表现出良好的长期稳定性.

图16总结了Fe-based硫化物复合材料电解水催化剂, 其中 $\text{FeS}_2/\text{CoS}_2$ 和 $(\text{Ni-Fe})\text{S}_x/\text{NiFe}(\text{OH})_y$ 分别展现了最优的HER和OER性能. 与单组分相比, 复合型Fe-based硫化物电解水性能的提升主要归因于以下几点: (1) 不同的组分复合后, 在催化过程中分别起到不同的作用, 如 NiFe-LDH 可作为水吸附和解离位点, Fe-based硫化物可作为H吸附位点; (2) 不同的组分间的界面会出现大量缺陷, 进而重排材料的原子配位环境, 提供更多有效的活性位点来提高催化性能; (3) 不同组分间会形成较强的电子相互作用, 易于对反应中间体的吸附, 且促进电荷的转移.

3.4 多元金属Fe-based硫化物

多元金属硫化物是指由多种金属元素构成的硫化物. 不同金属间的合金化效应能够有效地提升电荷转移能力^[99,100]. 此外, 不同金属间的协同效应会调节催化剂的形貌和活性中心的电子结构, 进而提高活性位点数量和本征催化活性.

Long等^[101]首次探究原子厚度的多元Fe-based硫化物纳米片作为HER催化剂. 该研究通过拓扑转化合成了厚度为2 nm的多孔 FeNiS (INS)合金超薄纳米片(图17a). INS纳米片在酸性溶液中表现出优异的HER活性和稳定性, 105 mV 的过电位下即可驱动 10 mA cm^{-2} 电流密度. 其优异的性能主要归因于以下几点: (1) 高比表面积($109.83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)的多孔纳米片结构增加了催化活性位点的密度, 进而增强电解质和催

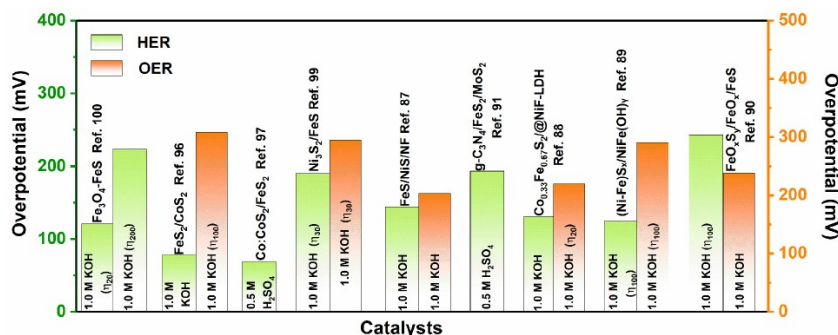


图 16 (网络版彩图) Fe-based 硫化物复合材料电解水催化性能比较

Figure 16 (Color online) A catalytic performance comparison of Fe-based sulfides composites towards the water electrolysis.

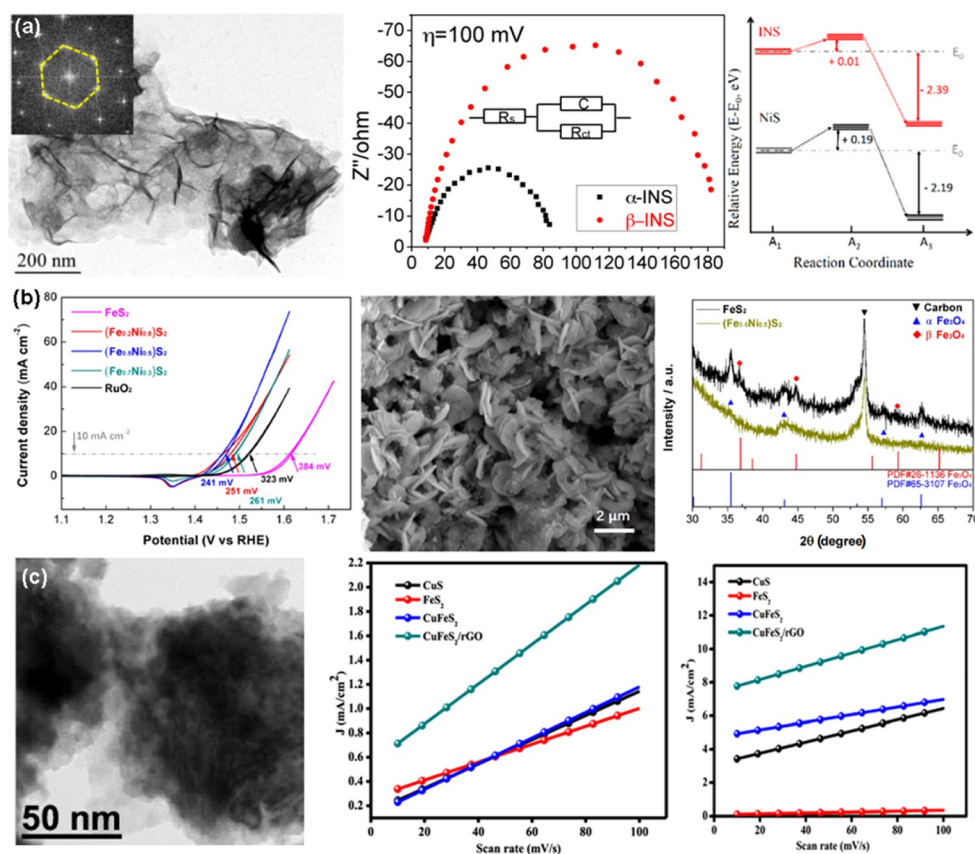


图 17 (网络版彩图) (a) INS纳米片的TEM图片、电化学表征和DFT计算^[101]; (b) $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$ 的电化学表征和OER测试后的结构表征图^[102]; (c) $\text{CuFeS}_2/\text{rGO}$ 的TEM图片和电化学表征^[103]

Figure 17 (Color online) (a) TEM image, electrochemical characterization and DFT calculation of INS nanosheets [101]; (b) electrochemical characterization and structure characterization after OER of $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$ [102]; (c) TEM image and electrochemical characterization of the $\text{CuFeS}_2/\text{rGO}$ [103].

化活性位点之间的阴离子交换, 有效地提升催化活性; (2) 相比于单金属硫化物, 双金属体系改变了催化活性中心的电子结构, 降低了 H^+ 在催化剂表面的吸附能垒, 从而提升活性位点的催化活性; (3) α -INS固有的金属特性进一步加速了电荷转移, 加速催化动力学。

Dai等^[102]通过球磨法将Ni原子合金化进入 FeS_2 晶体, 以提高 FeS_2 的OER催化性能(图17b)。该研究通过合成不同Ni含量的 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{S}_2$ 催化剂, 系统地探究了NiFe合金化对 FeS_2 OER活性的影响。在 1.0 mol L^{-1} KOH溶液中, $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2/\text{CFP}$ 达到 10 mA cm^{-2} 电流密度需要241 mV的过电位, Tafel斜率为 51.8 mV dec^{-1} 。相应的电化学表征表明, 在OER过程中由 FeS_2 衍生的 Fe_3O_4 和Ni合金化所形成的Ni掺杂 FeOOH 为活性材料。这项研究不仅揭示了异原子合金化的Fe-based硫化物的真正活性材料, 并为调节OER活性材料的组分供了

一种简便的策略。

Swathi等^[103]采用两步水热法合成了三元硫化铜铁/还原氧化石墨烯($\text{CuFeS}_2/\text{rGO}$)纳米复合材料, 并将其用于催化电解水反应(图17c)。 $\text{CuFeS}_2/\text{rGO}$ 需要153 mV的HER过电位和176 mV的OER过电位即能达到 10 mA cm^{-2} 。催化剂较高的活性源于独特的纳米片形貌。一方面, 纳米片结构能够暴露更多的活性位点, HER和OER的ECSA分别为 0.815 和 1.985 cm^2 , 另一方面, 二维纳米片提高了材料的电导率, 确保了电子的快速转移。 $\text{CuFeS}_2/\text{rGO}$ 用于催化整体水分解时, 它仅需1.59 V电位即可驱动 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 并表现出优异的法拉第效率(H_2 : 97.8%和 O_2 : 95.5%)。

图18为不同策略改性的Fe-based硫化物电催化性能对比。该图主要聚焦于性能表现优异的催化剂, 欲通过直观的数据对比, 突显不同改性方法对催化剂性能

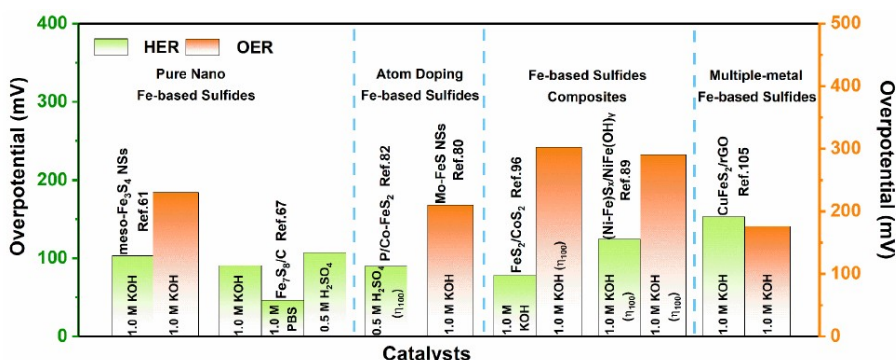


图 18 (网络版彩图)不同策略改性Fe-based 硫化物催化电解水性能比较

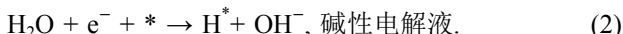
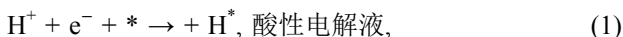
Figure 18 (Color online) A catalytic performance comparison of Fe-based sulfides modified by different strategies towards the water electrolysis.

的影响. 具体得出以下几点结论: (1) 纯纳米结构中, 介孔结构及与碳复合的Fe-based硫化物展现了较好的催化活性; (2) 多元金属合金能更利于改善OER催化活性; (3) 相较于纳米结构和多元金属化, 原子掺杂及多组分复合策略对于Fe-based硫化物电解水催化活性的提升更为显著, 特别是在大电流密度下. 这可归因于异原子的引入和复合结构的构筑更利于电子结构及原子配位环境的调控, 如d带和p带中心位移、调节费米能级附近的电子浓度、不同组分间形成电子相互作用及空位等, 进而提升本征催化活性(表2).

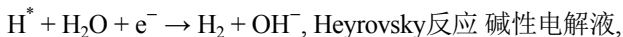
3.5 Fe-based硫化物电解水催化机理分析

3.5.1 Fe-based硫化物催化HER 反应机制

步骤1:



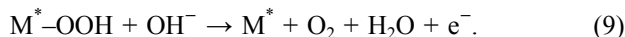
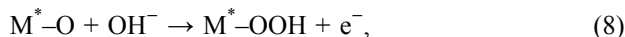
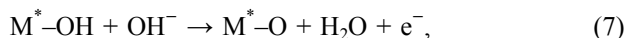
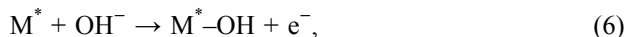
步骤2:



式中*表示催化剂表面活性位点. Fe-based硫化物在催化HER时, 主要遵循着上述路径. 在酸性电解质中, HER由Volmer反应引发, 在催化剂表面形成吸附的H中间体(H^{*}); 在碱性电解质中H₂O是质子源. 随后, 根据H^{*}在催化剂表面覆盖率的不同有两种产氢路径. 如果H^{*}的覆盖率较高时, 第二步主要进行Tafel反应, 即两个相邻的H^{*}结合形成H₂分子; 如果H^{*}的浓度较低时, 第二步主要进行Heyrovsky反应. 从上述反应路径可以

看出, H^{*}和H₂O都持续参与反应. 因此, 优化Fe-based硫化物催化剂的氢吸附自由能(ΔG_{H*})和H₂O吸附能力是促进HER反应进行的关键. 如前文介绍的N^[72]、B^[73]、P^[74]掺杂和Ni₃S₂/FeS^[97]异质结等对Fe-based硫化物的改性主要通过调节电子结构或原子配位环境进而优化Fe-based硫化物ΔG_{H*}或对H₂O吸附和解离能力, 提升催化活性.

3.5.2 Fe-based硫化物催化OER反应机制



Fe-based硫化物在催化OER时, 通常遵循着上述路径. 首先活性位点M^{*}吸附电解液中的OH⁻形成M^{*}-OH, 然后与OH⁻反应形成M^{*}-O及M^{*}-OOH中间体, 最终M^{*}-OOH与氢氧化物反应形成O₂. 从上述反应途径中, 可以发现M^{*}-OH、M^{*}-O和M^{*}-OOH中间体系为OER反应过程的关键. 如Zou等^[88]通过ICP、XPS和SEM等表征证实了在OER测试中FeS/IF经历了氧化脱硫, 最终所形成的多孔非晶FeO_xH为催化OER的主要活性物质. 我们^[86]先前的研究采用XRD和XPS对OER测试后样品进行表征. 结果表明OER测试后出现结构重组现象, 硫化物向羟基氧化物的相转化, 逐渐形成内层为MOOH以及外层NiFe-LDH的分级纳米结构. Li等^[104]报道的FeS₂作为OER催化剂时, FeS₂中Fe位点吸附溶液中的OH⁻形成FeS₂-OH; O^{*}优先与Fe位点结合, 在FeS₂表面形成Fe-O键. 最终, 活性中间体(OH^{*}、OOH^{*}和O^{*})与FeS₂结合生成O₂.

表 2 近期报道的纳米Fe-based硫化物电解水催化性能比较

Table 2 A comparison of the reported nano Fe-based sulfides towards the water electrolysis

催化剂	改性策略	基底	负载量	过电位 (mV)	Tafel 斜率 (mV dec ⁻¹)	Ref.
Pyrrhotite FeS	纳米颗粒	—	—	$\eta_3 = 837$ (HER, 0.1 mol L ⁻¹ PBS)	150 (HER)	[55]
Fe ₇ S ₈ -Sheet	纳米片	—	0.14 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 270$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{300} = 500$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	43 (OER)	[29]
meso-FeS ₂	介孔颗粒	—	0.53 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 96$ (HER, 0.1 mol L ⁻¹ KOH)	78 (HER)	[59]
meso-Fe ₃ S ₄ NSs	介孔纳米片	—	0.04 mg	$\eta_{10} = 103$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 230$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	95 (HER) 50 (OER)	[60]
FeS ₂ @C	碳复合	—	0.75 μ g cm ⁻²	$\eta_{10} = 195$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	128 (HER)	[64]
nano-FeS ₂ -RGO	碳复合	石墨烯膜	1.00 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 139$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	66 (HER)	[65]
Fe ₇ S ₈ /C	碳复合	—	—	$\eta_{10} = 90.6$ (HER, pH 0) $\eta_{10} = 45.9$ (HER, pH 7) $\eta_{10} = 107.4$ (HER, pH 14)	69.2 (HER)	[57]
FeS ₂ /CNT	碳复合	—	—	$\eta_{10} = 368$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	100 (HER)	[66]
FeS ₂ @CNFs	碳复合	—	1.50 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 168$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	83.4 (HER)	[67]
FeS ₂ /C	碳复合	泡沫镍	0.73 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 202$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 240$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	98 (HER) 92 (OER)	[104]
N-FeS ₂	掺杂	碳布	0.20 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 126$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	124 (HER)	[72]
B-Fe ₇ S ₈ /FeS ₂	掺杂	碳布	1.80 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 113$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	57.4 (HER)	[73]
P-Fe ₇ S ₈ @C	掺杂	泡沫镍	1.00 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 136$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{20} = 210$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	113.9 (HER) 42.5 (OER)	[74]
Fe _{0.8} Ni _{0.15} S _{1.05}	掺杂	—	—	$\eta_{10} = 263$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 228$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	103 (HER) 53 (OER)	[75]
Fe _{0.9} Co _{0.1} S ₂ /CNT	掺杂	—	7.00 mg cm ⁻²	$\eta_{20} = 120$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	46 (HER)	[76]
Co _{0.25} Fe _{0.75} S ₂ @OMC	掺杂	碳布	1.20 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 92$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	59 (HER)	[77]
Fe _{0.86} Co _{0.14} S ₂ /RGO	掺杂	—	—	$\eta_{10} = 110$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 5 mg L ⁻¹ MO)	55 (HER)	[105]
Fe _{0.9} Co _{0.05} S _{1.05}	掺杂	—	—	$\eta_{20} = 385$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{20} = 270$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	114 (HER) 46 (OER)	[106]
Mo-FeS NSs	掺杂	—	0.27 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 210$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	50 (OER)	[78]
P/Co-FeS ₂	掺杂	钛片	—	$\eta_{100} = 90$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	59 (HER)	[80]
FeS/NiS	复合	泡沫镍	1.00 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 144$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 203$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	120 (HER) 39 (OER)	[85]
Co _{0.33} Fe _{0.67} S ₂ @NiFe-LDH	复合	碳布	—	$\eta_{10} = 131$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{20} = 220$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	88 (HER) 38 (OER)	[86]
(Ni-Fe) _x /NiFe(OH) _y	复合	泡沫镍	1.00 mg cm ⁻²	$\eta_{100} = 124$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{100} = 290$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	68 (HER) 58 (OER)	[87]
FeO _x S _y /FeO _x /FeS	复合	泡沫铁	—	$\eta_{100} = 243$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 238$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	77 (HER) 87.2 (OER)	[88]
g-C ₃ N ₄ /FeS ₂ /MoS ₂	复合	—	0.71 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 193$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	87.7 (HER)	[89]
FeS ₂ /CoS ₂	异质界面	泡沫镍	0.20 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 78.2$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{100} = 302$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	44 (HER) 49 (OER)	[94]
Co:CoS ₂ /FeS ₂	异质界面	碳纸	—	$\eta_{10} = 69$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	46 (HER)	[95]
FeS ₂ @MoS ₂	异质界面	—	—	$\eta_{10} = 231$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	58 (HER)	[96]
Ni ₃ S ₂ /FeS	异质界面	泡沫镍	2.00 mg cm ⁻²	$\eta_{30} = 190$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{30} = 295$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	56.3 (HER) 82.5 (OER)	[97]
Fe ₃ O ₄ -FeS	异质界面	泡沫铁	—	$\eta_{20} = 120.8$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{200} = 223.4$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	126.3 (HER)	[98]

(续表2)

催化剂	改性策略	基底	负载量	过电位 (mV)	Tafel 斜率 (mV dec ⁻¹)	Ref.
FeNiS	多元金属	—	0.25 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 105$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	40 (HER)	[101]
Fe _{0.5} Ni _{0.5} S ₂	多元金属	碳纸	1.00 mg cm ⁻²	$\eta_{10} = 241$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	51.8 (OER)	[102]
CuFeS ₂ /rGO	多元金属	泡沫镍	—	$\eta_{10} = 153$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 176$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	150 (HER) 216 (OER)	[103]

4 总结与展望

元素丰度高、价格低廉且与氢化酶活性中心相似的Fe-based硫化物被视为极具潜力的非贵金属电解水催化剂。本文系统地综述了Fe-based硫化物电解水催化剂的研究进展,重点总结了形貌调控、原子掺杂、多组分复合、异质结构等对催化剂性能的提升机制,具体总结如下。

(1) 纳米颗粒、纳米片及纳米盘等纳米结构相较于传统体相的Fe-based硫化物,具有更好的活性位点密度,且定向生长的纳米结构利于电子的传输及对中间体吸附,如Fe₇S₈纳米片中电子离域促使FeII和FeIII的d轨道相互重叠,进而加速电子的转移,且与体相态的Fe₇S₈相比,Fe₇S₈纳米片更利于吸附H₂O分子。介孔结构更有利于催化活性中心与活性位点的接触,且能够暴露更多的高活晶面。与碳基材料复合可以提高活性相的分散性并保护反应过程中催化剂结构的完整性。此外,碳基材料与活性相的杂化作用能够确保催化过程中电子的快速输运,加速催化动力学。

(2) N、P、Ni和Co等元素掺杂均能提升Fe-based硫化物的电解水催化性能。其中N和B等非金属原子能够调节催化剂费米能级附近的电子浓度,调控Fe的d带和S的p带中心及带隙,进而优化Fe和S活性位点对中间体的吸附能力,显著提升催化剂的本征催化活性。Mo和Ni的引入能够增加金属活性位点,更利于提高Fe-based硫化物的OER性能。Co和P共掺杂能够降低Fe-based硫化物H吸附自由能垒,在酸性介质中表现出优异的催化活性。

(3) 多组分构建的复合型催化剂,不同组分间的协同作用可以有效提升催化剂的催化活性。如Fe-based硫化物与NiFe-LDH构筑的复合材料,NiFe-LDH可作为水吸附和解离位点,Fe-based硫化物可作为H吸附位点,进而提升Fe-based硫化物碱性介质中电解水催化活性。此外,具有异质结构的复合型催化剂,其界面间

所形成的缺陷能够重排材料的电子结构和原子配位环境,如d带中心位移、调节费米能级附近的电子浓度、不同组分间发生电子转移所引起的电子相互作用,从而提供新的催化位点并改善催化剂的H吸附能力。

(4) 与Fe-based硫化物相比,三元金属硫化物中金属间的协同效应能够增大催化剂的电化学活性表面积并提高电子传输能力,进而增加活性位点数量和促进催化动力学。

(5) 对Fe-based硫化物催化HER和OER机理进行分析。对于HER,上述策略主要通过杂化作用、调节电子结构和原子配位环境等来优化Fe-based硫化物 ΔG_{H^*} 或对H₂O吸附和解离能力,进而提升催化活性;对于OER,测试过程中Fe-based硫化物出现结构重组现象,硫化物向氧化物、氢氧化物或羟基氧化物的相转化,形成新的活性位点。

近年来Fe-based硫化物催化剂取得了有效进展,但仍有巨大的提升空间。例如,相比于贵金属催化剂,其性能仍存在较大的差距,特别是在实际工业应用中,通常在较大电流密度下工作,催化剂的活性和稳定性仍需进一步优化。在后续的研究中,可选用以泡沫铁(IF)泡沫、泡沫镍(NF)和铜等金属基底构建自支撑结构的Fe-based硫化物,特别是IF既可以作为基底,也可以作为Fe源直接硫化成硫化物,基底较好的导电性可以有效地减小在大电流密度所产生的欧姆损耗,且无黏结剂的使用自支撑结构可以提升催化剂的稳定性,进而有望实现在大电流密度持续工作。此外,Fe-based硫化物催化OER时,其表面重建如何影响OER活性、过程中活性位点及催化机理的理论研究较少。因此,在这一领域还需要付出大量的努力和研究。可采用原位XRD、原位XPS、原位TEM等表征技术,并结合DFT计算对催化过程进行深入地探究,以揭示真实的活性位点及催化机理。最后,大多数报道的Fe-based硫化物电催化剂主要应用于碱性和酸性

电解质, 仅有少数用于中性介质, 严重限制了其实际应用. 因此, 设计和构建用于宽pH范围且高效Fe-

based硫化物电解水催化剂是其未来发展面临的巨大挑战.

参考文献

- Gan G, Hong G, Zhang W. *Adv Funct Mater*, 2024, 4: 2401472
- Hassanpouryouzband A, Wilkinson M, Haszeldine RS. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 2258–2263
- Ghosh K, Iffelsberger C, Konečný M, Vyskočil J, Michalička J, Pumera M. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2203476
- Kendall K. *Clean Technol*, 2022, 4: 345–355
- Zou X, Zhang Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5148–5180
- Feng Y, Guan Y, Zhou E, Zhang X, Wang Y. *Adv Sci*, 2022, 9: 2201339
- Lai W, Yu P, Gao L, Yang Z, He B, Huang H. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 16834–16841
- Wang D, Jiang X, Lin Z, Zeng X, Zhu Y, Wang Y, Gong M, Tang Y, Fu G. *Small*, 2022, 18: 2204063
- Mao X, Qin Z, Ge S, Rong C, Zhang B, Xuan F. *Mater Horiz*, 2023, 10: 340–360
- Fu X, Zhang J, Zhan S, Xia F, Wang C, Ma D, Yue Q, Wu J, Kang Y. *ACS Catal*, 2022, 12: 11955–11959
- You B, Tang MT, Tsai C, Abild-Pedersen F, Zheng X, Li H. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807001
- Yao Q, Le J, Yang S, Cheng J, Shao Q, Huang X. *Chin J Catal*, 2022, 43: 1493–1501
- Zhu T, Han J, Sun T, Chen J, Wang S, Ren S, Pi X, Xu J, Chen K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 8200–8207
- Kong X, Xu K, Zhang C, Dai J, Norooz Oliaee S, Li L, Zeng X, Wu C, Peng Z. *ACS Catal*, 2016, 6: 1487–1492
- Jiang R, Da Y, Zhang J, Wu H, Fan B, Li J, Wang J, Deng Y, Han X, Hu W. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 316: 121682
- Jeong S, Mai HD, Nam KH, Park CM, Jeon KJ. *ACS Nano*, 2022, 16: 930–938
- Huang G, Zhang C, Liu Z, Yuan S, Yang G, Li N. *Appl Surf Sci*, 2021, 565: 150533
- Huang G, Zhao L, Yuan S, Li N, Jing S. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 14767–14776
- Huang G, Zhang C, Liu Z, Yuan S, Yang G, Wang K, Li X, Li N, Jing S. *ChemElectroChem*, 2020, 7: 4943–4948
- Huo J, Ge R, Liu Y, Li Y, Liao T, Yang J, Zhang J, Li S, Fei B, Li W. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 655: 963–975
- Li Z, Ohki Y, Tatsumi K. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8950–8951
- Lubitz W, Ogata H, Rüdiger O, Reijerse E. *Chem Rev*, 2014, 114: 4081–4148
- Sun R, Chan MKY, Ceder G. *Phys Rev B*, 2011, 83: 235311
- Lim H, Kim S, Hoon Kim J, Chan Lee H, Lee G, Hwan Park J, Tark Han J, Cho K. *Chem Eng J*, 2023, 458: 141354
- Karmodak N, Andreussi O. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 885–891
- Gao MR, Zheng YR, Jiang J, Yu SH. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 2194–2204
- Samad L, Cabán-Acevedo M, Shearer MJ, Park K, Hamers RJ, Jin S. *Chem Mater*, 2015, 27: 3108–3114
- Shimada K, Mizokawa T, Mamiya K, Saitoh T, Fujimori A, Ono K, Kakizaki A, Ishii T, Shirai M, Kamimura T. *Phys Rev B*, 1998, 57: 8845–8853
- Chen S, Kang Z, Zhang X, Xie J, Wang H, Shao W, Zheng XS, Yan W, Pan B, Xie Y. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 1221–1227
- Zhang F, Ge Y, Chu H, Dong P, Baines R, Pei Y, Ye M, Shen J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 7087–7095
- Liu Q, Wei L, Liu Q, Chen G, Kong X. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 3488–3496
- Thomas MP, Ullah A, Pham RH, Djieutedjeu H, Selegue JP, Guiton BS. *Cryst Growth Des*, 2020, 20: 5728–5735
- Luo B, Bai P, An T, Zhang S, Wen X, Chen L, Zheng S. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 15564–15574
- Cao Z, Song H, Cao B, Ma J, Chen X, Zhou J, Ma Z. *J Power Sources*, 2017, 364: 208–214
- Wu D, Guo Z, Liu N, Zhou L, Mao Y, Wan L, Sun F, Yuan W. *InOrg Chem Commun*, 2018, 91: 72–76
- Kar S, Chaudhuri S. *Mater Lett*, 2005, 59: 289–292
- Jin A, Kim MJ, Lee KS, Yu SH, Sung YE. *Nano Res*, 2019, 12: 695–700
- Chang YS, Savitha S, Sadhasivam S, Hsu CK, Lin FH. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 363: 314–319
- Yue GH, Yan PX, Fan XY, Wang MX, Qu DM, Yan D, Liu JZ. *J Appl Phys*, 2006, 100: 124313

- 40 Shi H, Sun XY, Liu Y, Zeng SP, Zhang QH, Gu L, Wang TH, Han GF, Wen Z, Fang QR, Lang XY, Jiang Q. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2214412
- 41 Chen P, Zhou T, Chen M, Tong Y, Zhang N, Peng X, Chu W, Wu X, Wu C, Xie Y. *ACS Catal*, 2017, 7: 7405–7411
- 42 Zhang G, Feng YS, Lu WT, He D, Wang CY, Li YK, Wang XY, Cao FF. *ACS Catal*, 2018, 8: 5431–5441
- 43 Zhang Q, Ye C, Li XL, Deng YH, Tao BX, Xiao W, Li LJ, Li NB, Luo HQ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 27723–27733
- 44 Wang C, Yu L, Yang F, Feng L. *J Energy Chem*, 2023, 87: 144–152
- 45 Morales-Gallardo MV, Ayala AM, Pal M, Cortes Jacome MA, Toledo Antonio JA, Mathews NR. *Chem Phys Lett*, 2016, 660: 93–98
- 46 Zhang Q, Liao J, Liao M, Dai J, Ge H, Duan T, Yao W. *Appl Surf Sci*, 2019, 473: 799–806
- 47 Berry N, Cheng M, Perkins CL, Limpinsel M, Hemminger JC, Law M. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1124–1135
- 48 Wang P, Wen Y, Zhao X, Zhai B, Du R, Cheng M, Liu Z, He J, Shi J. *ACS Nano*, 2022, 16: 8301–8308
- 49 Zhao Y, Yao L, Qi Y, Sun L, Wu Z. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2009, 50: 3–7
- 50 Venkateshalu S, Goban Kumar P, Kollu P, Jeong SK, Grace AN. *Electrochim Acta*, 2018, 290: 378–389
- 51 Liu Q, Gao J, Cao C, Yin G, Jiang Z, Ge M, Xiao X, Lee WK, Wang J. *Nano Energy*, 2019, 62: 384–392
- 52 Agnihotri S, Mohan T, Jha D, Gautam HK, Roy I. *ACS Omega*, 2020, 5: 597–602
- 53 Elakkiya R, Maduraiveeran G. *Nanoscale*, 2021, 13: 14837–14846
- 54 Zebbarjad M, Jamali-Sheini F, Yousefi R. *Solid State Sci*, 2021, 120: 106722
- 55 Di Giovanni C, Wang WA, Nowak S, Grenèche JM, Lecoq H, Mouton L, Giraud M, Tard C. *ACS Catal*, 2014, 4: 681–687
- 56 Jasion D, Barforoush JM, Qiao Q, Zhu Y, Ren S, Leonard KC. *ACS Catal*, 2015, 5: 6653–6657
- 57 Kim D, Surendran S, Im S, Lim J, Jin K, Nam KT, Sim U. *Aggregate*, 2024, 5: e444
- 58 Zhang C, Gao Z, Zhao L, Ai J, Li N, Li X. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 569: 68–75
- 59 Miao R, Dutta B, Sahoo S, He J, Zhong W, Cetegen SA, Jiang T, Alpay SP, Suib SL. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13604–13607
- 60 Mushtaq N, Wang Z, Tabassum H, Tahir M, Han Z, Zhu Y, Younas W, Ma X, Cao C. *Dalton Trans*, 2022, 51: 6285–6292
- 61 Liu W, Hu E, Jiang H, Xiang Y, Weng Z, Li M, Fan Q, Yu X, Altman EI, Wang H. *Nat Commun*, 2016, 7: 10771
- 62 Wu Z, Li X, Liu W, Zhong Y, Gan Q, Li X, Wang H. *ACS Catal*, 2017, 7: 4026–4032
- 63 Liu J, Wickramaratne NP, Qiao SZ, Jaroniec M. *Nat Mater*, 2015, 14: 763–774
- 64 Fan M, Zhang L, Li K, Liu J, Zheng Y, Zhang L, Song S, Qiao ZA. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2: 3889–3896
- 65 Chen Y, Xu S, Li Y, Jacob RJ, Kuang Y, Liu B, Wang Y, Pastel G, Salamanca-Riba LG, Zachariah MR, Hu L. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700482
- 66 Zhang QY, Wu XJ, Luo YH, Zhang DE. *Funct Mater Lett*, 2023, 16: 2351002
- 67 Li Y, Ma W, Zeng Y, Chen X, Wang J, Zhong Q. *Electrochim Acta*, 2022, 421: 140471
- 68 Zhang J, Xiao W, Xi P, Xi S, Du Y, Gao D, Ding J. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1022–1028
- 69 Zhang J, Liu Y, Sun C, Xi P, Peng S, Gao D, Xue D. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 779–786
- 70 Gao L, Guo C, Liu X, Ma X, Zhao M, Kuang X, Yang H, Zhu X, Sun X, Wei Q. *New J Chem*, 2020, 44: 1711–1718
- 71 Liu D, Wu Z, Liu J, Gu H, Li Y, Li X, Liu S, Liu S, Zhang J. *Small*, 2023, 19: 2207235
- 72 Ye J, Zang Y, Wang Q, Zhang Y, Sun D, Zhang L, Wang G, Zheng X, Zhu J. *J Energy Chem*, 2021, 56: 283–289
- 73 Wu J, Zhang Q, Shen K, Zhao R, Zhong W, Yang C, Xiang H, Li X, Yang N. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2107802
- 74 Le TT, Liu X, Xin P, Wang Q, Gao C, Wu Y, Jiang Y, Hu Z, Huang S, Chen Z. *J Mater Sci Tech*, 2021, 74: 168–175
- 75 Jing Z, Zhao Q, Zheng D, Sun L, Geng J, Zhou Q, Lin J. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 20323–20330
- 76 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
- 77 Huang G, Xu S, Liu Z, Yuan S, Zhang C, Ai J, Li N, Li X. *ChemCatChem*, 2020, 12: 788–794
- 78 Shao Z, Meng H, Sun J, Guo N, Xue H, Huang K, He F, Li F, Wang Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 51846–51853
- 79 Shit S, Bolar S, Murmu NC, Kuila T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 18015–18026
- 80 Kuo TR, Chen WT, Liao HJ, Yang YH, Yen HC, Liao TW, Wen CY, Lee YC, Chen CC, Wang DY. *Small*, 2017, 13: 1603356
- 81 Xiong W, Guo Z, Li H, Zhao R, Wang X. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2778–2785
- 82 Liu Y, Jiang S, Li S, Zhou L, Li Z, Li J, Shao M. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 247: 107–114

- 83 Wang K, Guo W, Yan S, Song H, Shi Y. *RSC Adv*, 2018, 8: 28684–28691
- 84 Zou Y, Xiao B, Shi JW, Hao H, Ma D, Lv Y, Sun G, Li J, Cheng Y. *Electrochim Acta*, 2020, 348: 136339
- 85 Zhang R, Zhu Z, Lin J, Zhang K, Li N, Zhao C. *Electrochim Acta*, 2020, 332: 135534
- 86 Huang G, Gao X, Liu Y, Yuan S, Zhang Y, Li N, Jing S. *Electrochim Acta*, 2023, 449: 142219
- 87 Che Q, Li Q, Tan Y, Chen X, Xu X, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 246: 337–348
- 88 Zou X, Wu Y, Liu Y, Liu D, Li W, Gu L, Liu H, Wang P, Sun L, Zhang Y. *Chem*, 2018, 4: 1139–1152
- 89 Li Y, Zhu S, Xu Y, Ge R, Qu J, Zhu M, Liu Y, Cairney JM, Zheng R, Li S, Zhang J, Li W. *Chem Eng J*, 2021, 421: 127804
- 90 Yan Y, Xia BY, Zhao B, Wang X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 17587–17603
- 91 Huang C, Wu S, Sanchez AM, Peters JJP, Beanland R, Ross JS, Rivera P, Yao W, Cobden DH, Xu X. *Nat Mater*, 2014, 13: 1096–1101
- 92 Jia Y, Zhang L, Gao G, Chen H, Wang B, Zhou J, Soo MT, Hong M, Yan X, Qian G, Zou J, Du A, Yao X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700017
- 93 Wu A, Xie Y, Ma H, Tian C, Gu Y, Yan H, Zhang X, Yang G, Fu H. *Nano Energy*, 2018, 44: 353–363
- 94 Li Y, Yin J, An L, Lu M, Sun K, Zhao Y, Gao D, Cheng F, Xi P. *Small*, 2018, 14: 1801070
- 95 Yan S, Wang K, Zhou F, Lin S, Song H, Shi Y, Yao J. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 514–520
- 96 Wang D, Song Y, Guo T, Liu R, Wu Z. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 2243–2248
- 97 Xiao K, Wei JX, Han WK, Liu ZQ. *J Power Sources*, 2021, 487: 229408
- 98 Yang M, Hu WH, Li MX, Cao YN, Dong B, Ma Y, Zhao HY, Wang FG, Huang J, Chai YM. *J Energy Chem*, 2022, 68: 96–103
- 99 Yu J, Cheng G, Luo W. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 15838–15844
- 100 Mei X, Li C, Lam FLY, Hu X. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 6172–6179
- 101 Long X, Li G, Wang Z, Zhu HY, Zhang T, Xiao S, Guo W, Yang S. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11900–11903
- 102 Dai W, Pan Y, Ren K, Zhu Y, Lu T. *Electrochim Acta*, 2020, 355: 136821
- 103 Swathi S, Yuvakkumar R, Ravi G, Thambidurai M, Nguyen HD, Velauthapillai D. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 6538–6549
- 104 Li Z, Xiao M, Zhou Y, Zhang D, Wang H, Liu X, Wang D, Wang W. *Dalton Trans*, 2018, 47: 14917–14923
- 105 Fan Y, Wang D, Han D, Ma Y, Ni S, Sun Z, Dong X, Niu L. *Nanoscale*, 2017, 9: 5887–5895
- 106 Zheng D, Jing Z, Zhao Q, Kim Y, Li P, Xu H, Li Z, Lin J. *Chem Eng J*, 2020, 402: 125069

Structural design and electronic modulation of iron-based sulfides electrocatalysts for water splitting

Pengfei Song[†], Weijia Xu[†], Xinyue Li[†], Siyu Teng, Guoqing Huang^{*}, Xiubin Bu^{*}, Chuncai Yang^{*}

Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

[†]Equally contributed to this work.

^{*}Corresponding authors (email: 646185830@qq.com; buxb@synu.edu.cn; ccy_0823@163.com)

Abstract: With increasingly severe environmental pollution and the depletion of traditional fossil fuels, it is urgent to explore renewable and clean energy sources. Electrolysis of water, as a resource rich, simple process, and zero carbon emission technology, is regarded as one of the most promising methods for producing carbon free hydrogen. The key to hydrogen production by water electrolysis is to reduce the overpotential required by hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). Nowadays, non-noble metal materials have been widely studied as water electrolytic catalysts. Among them, iron-based (Fe-based) sulfides are regarded as a highly promising electrolysis catalyst due to its high elemental reserves and certain resemblances to the active center of hydrogenase. In recent years, researchers have mainly improved the catalytic activity of Fe based sulfides through constructing nanostructures, element doping, and interface engineering etc. Herein, this review systematically summarizes recent research progress of Fe-based sulfides electrocatalysts for water splitting, and describes the structure-activity relationships between the morphology design, electronic structure modulation and activity of the catalysts. Finally, we point out the challenges and future prospects of Fe-based sulfide in practical applications.

Keywords: water electrolysis, HER, OER, iron based sulfides, morphology design, electronic structure

doi: [10.1360/SSC-2024-0241](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0241)