



三维自支撑电催化析氢催化剂的研究进展

叶荣榕¹, 曹圆圆¹, 周丽娜³, 李娣¹, 周丽景^{1*}, 赵震^{1,2*}

1. 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

2. 中国石油大学(北京), 重质油国家重点实验室, 北京 102249

3. 中核工程咨询有限公司, 北京 100032

*通讯作者, E-mail: zlj9333@163.com; zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen1586@163.com

收稿日期: 2024-10-23; 接受日期: 2024-12-17; 网络版发表日期: 2025-01-09

国家自然科学基金(编号: 22102108)、辽宁省教育厅科学研究经费(编号: LQN202004)和辽宁省属本科高校基本科研业务费专项(编号: LJ212410166075)资助项目

摘要 氢能具有来源广泛、燃烧热值高、清洁等特点, 因此被视为未来能源供应的理想替代燃料. 近年来, 电催化水裂解技术以其产氢效率高和纯度高的优势成为研究的热点. 因此, 开发具有高效率 and 长期稳定性的电催化剂至关重要. 自支撑催化电极具有诸多优点, 包括丰富的催化位点、增强的电子转移能力, 以及在大电流密度下表现出优异的耐久性. 本文首先对电催化析氢反应的机理及性能评价参数进行了概括性介绍, 并讨论了自支撑催化剂导电基底的选择和自支撑催化剂典型的合成方法. 随后, 针对不同导电基底催化剂的制备策略、结构性质和析氢性能进行了重点介绍. 最后, 对未来开发低成本、高活性和高稳定性的自支撑催化剂进行了展望.

关键词 自支撑催化剂, 水裂解, 析氢反应

1 引言

随着经济的持续增长, 社会对不可再生资源(如煤炭、石油、天然气等)的需求不断上升. 由此引发的能源危机与环境污染等一系列问题接踵而至, 构成了当前社会亟待应对的重大挑战^[1-3]. 面对经济与环境的双重压力, 人们逐渐将目光转向可再生能源. 然而, 由于水力发电、风能及太阳能等可再生能源具有间歇性与不稳定性, 无法提供持续稳定的电力供应, 从而导致了弃风、弃光等一系列问题的出现. 鉴于此, 氢能因其清洁、稳定且环保的特性, 逐渐成为研究与应用领域的关注焦点^[4-6]. 特别地, 考虑到氢气的能量密度约为等

量汽油的三倍, 这使得氢气成为一种理想的能量存储介质. 当前, 氢气主要通过煤气化和蒸气甲烷重整等方法生产. 然而, 这些传统制氢方式不仅成本高昂, 而且在生产过程中会排放大量二氧化碳, 从而加剧环境污染与温室效应^[7-9]. 因此, 探索更加环保且高效的制氢技术显得尤为重要. 在这方面, 太阳光催化生物质重整制氢技术因其环境友好而受到广泛关注. 然而, 由于太阳光照的间歇性限制了该技术的连续稳定运行, 导致其产氢效率受到制约, 难以实现规模化生产^[10-12]. 相比之下, 电催化水裂解技术由于以水作为原料, 所产生的氢气纯度可高达99.99%, 因而逐渐成为近年来的研究热点^[13-15].

引用格式: Ye R, Cao Y, Zhou L, Li D, Zhou L, Zhao Z. Self-supported electrocatalysts for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 636-660, doi: 10.1360/SSC-2024-0249

在电催化水裂解制氢的过程中, 需要克服较高的能垒以提升反应速率. 因此, 开发高效且长期稳定的电催化剂成为关键所在^[16]. 如图1a所示, 目前多数用于水裂解的电催化剂为粉末状, 在进行电化学测试时, 需与黏合剂(如Nafion、聚四氟乙烯)或导电添加剂混合后涂覆于玻碳电极表面. 这一处理过程可能会遮蔽活性位点, 增加活性物质与玻碳电极间的界面电阻, 影响电子传输效率, 从而降低催化剂的催化活性及长期稳定性^[17-19].

如图1b所示, 相较于传统的粉末催化剂, 直接在导电基底上构筑的三维自支撑催化剂展现出了多方面的优势: (1) 自支撑催化剂在制备过程中无需使用黏合剂, 从而简化了工艺流程并降低了生产成本^[20]; (2) 由于导电基底的存在, 自支撑催化剂通常具备较大的比表面积, 不仅增加了活性物质的负载量, 还提供了更为丰富的催化活性位点^[21,22]. (3) 催化活性物质在导电基底上的原位生长显著提高了电荷的传输效率, 并增强了催化剂的长期稳定性^[23-25]. (4) 通过调控催化剂的形貌与微观结构, 能够实现对表面工程的优化, 进而有效调节其亲水性或疏水性等关键特性. 因此, 相较于粉末催化剂, 自支撑催化剂在工业应用领域展现出更为显著的优势与广阔的应用前景.

然而, 要达到工业标准, 自支撑催化剂的性能研究仍然面临重大挑战. 满足商业用途的自支撑催化剂需达到以下要求: (1) 在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 具有较低过电势; (2) 具备较低的Tafel斜率; (3) 能够在数千小时的时间内保持长期稳定性; (4) 在实际应用中, 能够 1000 mA cm^{-2} 的大电流密度下稳定运行. 因此, 如何在高电流密度条件下实现活性位点的更充分暴露、电子传递效率的大幅提升、离子扩散速率的显著加快以及稳定性的进一步优化, 成为提升自支撑催化剂性能的一项重大挑战, 亟需我们开展更为深入的探索与研究.

本综述聚焦于自支撑析氢电催化剂的最新研究进展. 首先, 简要概述了HER机理及性能评价参数, 包括过电势、Tafel斜率、法拉第效率、电化学阻抗谱、转化频率、稳定性和电化学活性表面积等; 接着, 总结了当前自支撑催化剂中不同基底的选择及其合成方法; 随后, 重点介绍了具有潜在应用前景的自支撑催化剂, 包括金属泡沫类基底(如泡沫镍、泡沫铁、泡沫铜等)、金属箔、不锈钢基底和碳基底等, 从制备过程、

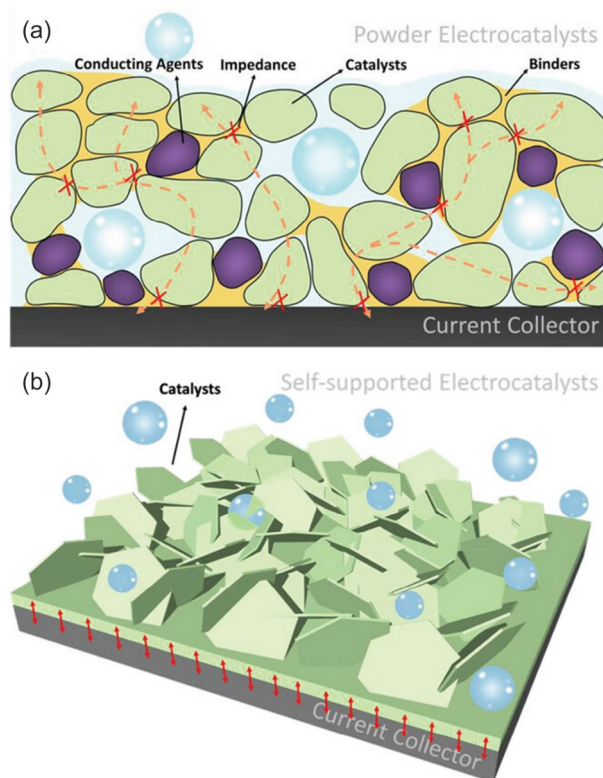


图1 (网络版彩图) (a) 添加导电添加剂和黏合剂的粉末催化剂示意图; (b) 自支撑催化剂示意图^[17]

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of (a) powdered catalysts with conductive additives and binders; (b) self-supported catalysts^[17].

结构特征及催化机理等方面详细探讨了这些催化剂的析氢性能. 最后, 对综述的核心内容进行了总结, 并对高效稳定自支撑催化剂的未来研究进行了展望.

2 电催化析氢反应

电催化水裂解装置是一种将电能转化为化学能的设备, 其中包括阴极上发生的析氢反应(HER)和阳极上发生的吸氧反应(OER).

2.1 析氢反应机理

HER作为发生在阴极上的二电子转移过程, 主要包括氢的吸附与脱附两个阶段. HER的具体反应机理可分为Volmer-Heyrovsky机理和Volmer-Tafel机理两种类型. 如图2所示^[26], 根据电解质溶液的pH值不同, HER的机理亦有所区别.

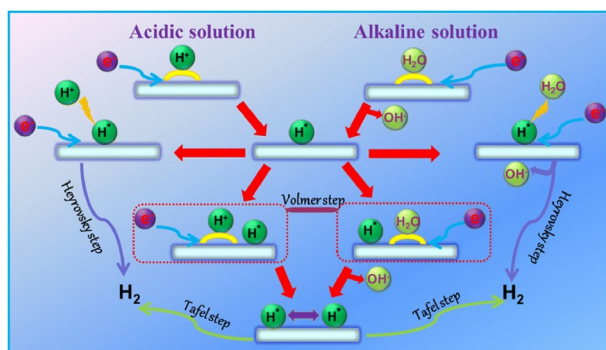
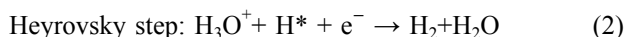
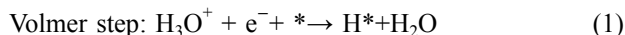


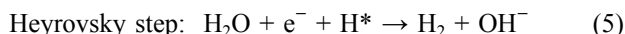
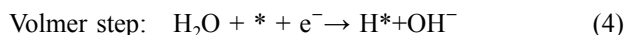
图2 (网络版彩图)在酸性和碱性电解质溶液中的HER机理^[26]

Figure 2 (Color online) Mechanism of HER in acidic or alkaline electrolyte solutions^[26].

在酸性电解质溶液中, HER首先经历电化学吸附过程(Volmer步骤, 式1), 即水合氢离子与电子结合, 在电极表面的活性位点上形成吸附氢原子 H^* 。随后, 依据 H^* 在催化剂表面的覆盖程度, 反应路径分为两种: 一种是当 H^* 的覆盖率较低时, 发生电化学脱附过程(Heyrovsky步骤, 式2), 由上一步Volmer步骤生成的吸附氢原子 H^* 与溶液中的另一水合氢离子及电子相互作用, 形成氢分子(H_2); 另一种则是当 H^* 的覆盖率较高时, 发生化学脱附过程(Tafel步骤, 式3), 即两个吸附氢原子 H^* 相互作用生成 H_2 分子。



在中性或碱性电解质溶液中, 需进行水分子的解离以获取 H^* , 因而需要额外的能量输入, 进而表现出较为缓慢的HER动力学特性^[27]。因此, 在中性或碱性条件下的HER过程中, 首先发生的步骤是水分子在电极表面活性位点的解离与吸附(Volmer步骤, 式4)。随后, 依据 H^* 的覆盖率, 可能发生的两种反应路径与在酸性电解质溶液中类似, 一种为Heyrovsky步骤, H^* 与电子及水分子相互作用, 生成氢分子(式5); 另一种为Tafel步骤, 相邻的两个 H^* 直接形成氢分子(式6)。



2.2 水裂解催化剂评价参数

随着电催化水裂解制氢技术的不断进步, 开发一

系列高效且稳定的电催化剂需求也愈发迫切。理解和掌握用于评估电催化剂性能的关键参数, 对于推进电催化剂的研究及其实用化至关重要。主要的评价参数包括过电势、Tafel斜率、法拉第效率、电化学阻抗谱、转化频率、稳定性和电化学活性表面积等。下面将对这些参数逐一进行简要阐述。

2.2.1 过电势

过电势是评估催化剂性能的一个重要参数。理论上, HER应在0 V (vs. RHE)的电势下发生。然而, 在实际操作中, 为了驱动反应, 必须施加一个额外的电势, 这部分额外电势定义为过电势。过电势通常由三部分组成: 由电化学极化引起的活性过电势、由浓差极化导致的浓度过电势以及由电极与电解液之间电阻所引起的电阻过电势。其中, 活性过电势反映了催化剂的固有属性, 是衡量催化剂活性的重要指标, 通过开发高效的电催化剂可以有效降低活性过电势; 浓度过电势则是由于扩散速率缓慢而引起电极与电解质界面上溶质浓度的突变, 通过增强溶液搅拌可以减少浓度过电势; 电阻过电势则可以通过补偿欧姆降的方法予以消除。

在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 对应的太阳能水裂解效率可达到12.3%^[28]。因此, 在这一条件下的过电势(η_{10})值通常作为评价不同催化剂性能的标准。当利用极化曲线确定过电势作为评价参数时, 需要确保测试条件的一致性, 如催化剂的负载量、扫描速率和电解质浓度等。

2.2.2 Tafel斜率

在HER中, Tafel斜率反映了电流密度与过电势之间的关系, 是催化剂的固有性质^[29]。该斜率可通过 η 和 $\log|j|$ 之间的函数关系(式7)来表示, 其具体数值由Tafel曲线线性区域的斜率确定。Tafel斜率与化学反应动力学紧密相关, HER反应动力学主要包含Volmer、Heyrovsky和Tafel三个步骤。当这些步骤分别作为决速步骤时, 对应的Tafel斜率分别为120、40和30 mV dec^{-1} ^[30]。然而, 值得注意的是, 由于Tafel斜率受到吸附氢原子覆盖率的影响, 这三个值并非固定不变^[31]。在HER中, Tafel斜率越小, 意味着随着过电势的增加, 电流密度的增长速度越快, 表明电子转移过程的动力学越迅速, 催化活性也越高^[32]。此外, 交换电流密度(j_0)是在可逆条件下衡量催化剂固有催化活性的重要动力学参数之

一, 与催化剂表面的反应活化能相关. 当式(7)中 $\eta=0$ 时的电流密度 j 值即为 j_0 值^[33]. 因此, 高效的HER电催化剂应该具有较高的交换电流密度(j_0)和较低的Tafel斜率.

$$\eta = a + b \log j \quad (7)$$

2.2.3 法拉第效率

法拉第效率(FE)是评估电催化剂选择性的关键参数之一. 法拉第效率定义为实际产氢量与理论产氢量之比. 实际产氢量可通过气相色谱法或排水法测定, 而理论产氢量则可通过计时电流法或计时电位法获得. 法拉第效率的数值受多种因素影响, 主要包括温度、电解质溶液浓度、溶液pH值以及外界施加电压等. 法拉第效率的数值可以通过式(8)进行计算, 其中 n 表示实际生成产物的摩尔数, z 表示反应过程中转移的电子数, F 为法拉第常数, I 为反应电流, t 为时间. 通常情况下, 法拉第效率低于100%, 高效的电催化剂应当具有较高的法拉第效率.

$$FE = \frac{n \times z \times F}{I \times t} \quad (8)$$

2.2.4 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱(EIS)是一种用于探究电极与电解质溶液界面在催化过程中的动力学特性和界面特性的重要技术. 该技术能够揭示电极界面处电荷转移过程的动力学, 其中电荷转移电阻(R_{ct})反映了电极界面电子转移的效率, 其数值可通过对Nyquist图高频区域半圆拟合直径来确定. 在HER中, 较低的 R_{ct} 值表明较快的反应速率和较高的电荷转移效率, 进而对应于较低的过电势. 此外, Nyquist图还能提供电化学测量过程中未补偿的离子电阻和欧姆电阻的信息, 这些参数对于理解和优化电催化过程至关重要^[34].

2.2.5 转换频率

在评价不同催化剂的催化活性时, 由于催化剂负载量的差异, 准确判断催化剂性能变得较为复杂. 转换频率(TOF)作为评价催化剂每个活性位点活性的重要参数, 能够更准确地评估催化剂的催化活性. 在HER过程中, TOF值定义为在特定电势下, 单位时间内每个活性位点生成氢气(H_2)的摩尔数. TOF值越大, 表明催化剂的活性越高. 然而, 对于体积较大的析氢反应催化剂而言, 由于其表面的催化基团或原子易于接触到反

应物, 而内部的催化基团或原子则较难触及, 因此难以准确测定催化剂的活性位点数目. 一种估算活性位点数的方法是采用近似策略, 仅考虑催化剂表面或易于接触的活性位点, 可以通过循环伏安法或铜的欠电位沉积来估算催化剂表面的活性位点数目; 另一种方法则是基于催化剂中所有潜在的催化位点进行计算, 这既包括所有可接触的活性位点, 也包括位于催化剂表面及内部不可达的位点, 可以通过ICP技术或构建催化剂晶胞来计算催化剂的活性位点数目^[35-41]. 在确定活性位点的数量之后, 可通过式(9)计算TOF值. 式中 I 为线性扫描时测量的电流(A), Γ 为活性位点数量, F 为法拉第常数, N_A 为阿伏伽德罗常数.

$$TOF = \frac{I \times N_A}{2 \times \Gamma \times F} \quad (9)$$

2.2.6 稳定性

催化剂的稳定性是指在催化过程中, 催化剂能够维持其工作电流和初始催化活性的持续时间. 催化剂能够持续工作的时间越长, 表明其稳定性越好. 评估催化剂稳定性的方法主要有循环伏安法(CV)或线性扫描伏安法(LSV)与恒电流法(计时电位法)或恒电压法(计时电流法). 循环伏安法或线性扫描伏安法测试是通过绘制电势-电流密度曲线来评估催化剂稳定性的方法. 通过比较催化剂在经历多次CV或LSV循环(通常为1000至10000次)前后的曲线变化, 可以评估催化剂的稳定性. 计时电位法是在保持工作电极电流恒定的情况下, 测量工作电极电势随时间的变化; 而计时电流法则是在保持工作电极电势恒定的情况下, 测量工作电极电流随时间的变化.

在长时间HER测试期间产生的 H_2 气泡会在催化剂表面不断累积和释放, 导致测得的电流-时间(或电压-时间)曲线呈现锯齿状. 此外, H_2 气泡的产生还会遮蔽催化剂的活性位点, 甚至可能导致活性物质随气泡释放而脱落, 从而降低催化剂的HER活性. 通过持续搅拌电解质溶液或使用自支撑电极, 可以减少 H_2 气泡对测试结果的影响.

2.2.7 电化学活性表面积

在电化学反应过程中, 电流密度的计算通常基于电极的几何面积. 然而, 由于催化剂表面的平坦程度难以保证, 这一方法可能无法准确反映催化剂的真实

活性。为揭示催化剂的内在活性, 电化学活性表面积 (ESCA) 表示电极材料在电解液中实际参与电化学反应的有效表面积。电化学活性面积反映了在外加阳极/阴极电势作用下, 电极表面活性位点的暴露情况, 这些位点能够参与电化学反应, 从而表现出在电化学反应中有效的活性面积。

评价ESCA的最常用方法是在非法拉第区域内利用不同扫描速率进行循环伏安测试。通过将测得的CV曲线中的阴阳极电流密度差与扫描速率进行线性拟合, 可以获得双电层电容值(C_{dl})。EASA与 C_{dl} 成正比关系(见式10), 拟合得到的 C_{dl} 值越大, 意味着催化剂具有更大的电化学活性表面积, 进而表明催化剂暴露了更多的活性位点。

$$ESCA = C_{dl} / C_s \quad (10)$$

式中 C_s 表示实际表面积为 1 cm^2 的标准平面电极的比电容值, 一般取值范围为 $20 \sim 60 \mu\text{F cm}^{-2}$ 。

3 自支撑催化剂的设计

3.1 自支撑基底的选择

相比于粉末催化剂, 自支撑催化剂的基底有利于催化活性物质的均匀分布, 从而获得更大的比表面积, 提供更多的活性位点, 进而提升催化剂的催化活性。此外, 由于纳米结构在自支撑基底上的有效分布, 有利于气泡和电解质的传输。因此, 选择合适的自支撑基底是增强催化剂在水裂解过程中催化性能的关键。

合适的自支撑基底应具备良好的机械强度、优异的导电性、较大的比表面积以及与负载活性物质之间较强的结合力等基本特征。选择自支撑基底时应考虑以下4个方面: (1) 基底应具有优良的导电性, 以促进电子传输并减少电子传递过程中产生的电阻过电势; (2) 基底应具备亲水性能, 有利于电解过程中气泡的顺利排出; (3) 基底应具有足够的力学性能, 以确保在纳米结构于自支撑基底上原位生长时, 自支撑催化剂的机械稳定性; (4) 基底应具有较大的表面积, 以提供更多的活性位点, 从而实现满足大电流密度要求的电催化剂的设计。

目前, 自支撑基底的选择主要分为两大类: (1) 常规导电基底, 如金属基底(泡沫类金属、金属箔等)^[42~45]、碳基底(碳布、碳纸等)^[46~48]、FTO (掺氟氧

化锡)、ITO (氧化铟锡)等; (2) 非常规导电基底, 如纸张、海绵、纺织品等^[49,50]。选择合适的导电基底, 并探索适宜的方法在其上生长催化活性物质, 对于提高催化剂的催化活性和稳定性至关重要。

在选择导电基底时, 除了需考量其本身所具备的优越性能对电催化析氢过程的影响外, 还应充分考虑电化学测试过程中电解质溶液的酸碱性对不同导电基底的腐蚀作用, 以确保不会损害所制备催化剂的后续稳定性。

就金属基底而言, Ni基底在酸性环境下易受腐蚀, 尤其在含有氯离子的酸性溶液中, Ni的腐蚀情况尤为严重。因此, Ni基底更适用于碱性条件, 因其能在碱性环境中形成钝化膜(如NiO), 可以有效降低腐蚀速率^[51,52]。钛表面同样能形成一层致密的氧化膜(TiO_2), 这层氧化膜为Ti基底提供了有效的腐蚀保护。但研究表明, 钛在酸性条件下(pH 3.5), 钝化膜的稳定性和保护性能较差^[53]。不锈钢的耐腐蚀性主要归功于其含有的铬元素。该元素同样能够在不锈钢表面形成一层坚固且稳定的氧化膜, 有效抵御酸性和碱性环境的侵蚀。而碳基底对酸性和碱性环境均具有较高的化学惰性, 主要归因于其 sp^2 杂化的碳网络结构, 这种结构使得碳材料具有较高的化学稳定性和耐腐蚀性^[54]。

3.2 自支撑催化剂的制备方法

采用不同的合成方法, 可以有效调控自支撑催化剂的晶体结构、表面形貌、化学成分以及导电性等特性, 进而获得更为优越的电催化性能。依据合成程序的不同, 自支撑催化剂的合成方法主要分为两大类: 一步合成法与多步合成法^[55,56]。

一步合成法是指在导电基底上直接原位合成催化活性物质, 无需进行额外的后处理步骤。该方法主要包括电化学沉积、水/溶剂热合成法等^[57,58]。其中, 电化学沉积法因其显著优势而被广泛采用, 如较短的沉积时间、适用于制备多种过渡金属基催化剂, 以及能够通过调节沉积时间等工艺参数来精确控制活性材料的微观结构与负载量等^[59,60]。此外, 水/溶剂热合成法也是制备自支撑催化剂的一种常见且有效的方法。该技术通过在特定的压力与温度条件下促使催化剂的形成, 其中催化剂经由结晶成核及定向生长过程, 牢固地固定于导电基底表面的缺陷位点及含氧官能团上, 从而实现纳米级催化剂与基底之间的均匀分布与紧密结

合, 进而确保催化剂的长期稳定性。

尽管一步合成法以其操作简便、成本低廉而广受欢迎, 但多步合成法却为催化剂的组成、形貌以及晶体结构的精细调控提供了更多可能性。多步合成法涉及对催化剂进行后续处理以进一步提升其催化性能, 主要分为前驱体改性和粉末催化剂直接沉积两大策略。在前驱体改性方法中, 首先将前驱体材料沉积到导电基底之上, 随后依据目标催化剂的具体需求(如化学成分、微观形貌、晶体结构等), 对其进行包括热分解、电化学转化或离子交换等一系列后处理步骤, 最终转化为所需的催化剂^[61,62]。相比之下, 粉末催化剂直接沉积策略则能够更精确地控制负载于导电基底上活性物质的组成与尺寸, 从而生成具有丰富活性位点的纳米结构催化剂^[63]。采用此策略时, 需先独立制备好催化剂颗粒, 再将其转移至导电基底上, 该做法的优势在于能够规避基底特性对催化剂表面纳米结构可能产生的限制作用^[64]。另一方面, 为了避免催化剂表面活性物质的过度堵塞和破坏, 以及增强活性物质与导电基底间的稳定黏附, 可采用更为温和且有效的沉积技术。目前较为常见的方法包括旋涂法^[65]、浸涂法^[66]、电泳沉积法^[67]等。其中, 电泳沉积法不仅能够提高催化剂表面活性位点的利用率, 还能促进活性物质与导电基底之间形成更加稳固的结合。

采用不同的制备方法可以有效地调控目标催化剂的组成、粒径、表面形貌及其催化活性。鉴于此, 在设计与制备自支撑催化剂时, 选择适宜的导电基底与合成技术显得尤为关键。需全面考量催化剂的化学构成及其微观结构, 以防在合成过程中产生不利的表面重构或晶相转变。经过优化这些要素, 可以大幅提升催化剂的催化性能, 加快反应速率, 从而开发出具备高效率与广阔应用前景的自支撑催化剂, 进而实现大规模氢气生产的终极目标。

4 不同基底的自支撑催化剂

提升催化剂性能的主要策略涵盖形貌调控和电子结构调控两大方面。形貌调控策略通过增加催化剂活性位点的暴露程度, 有效提高催化活性; 而电子结构调控策略则通过调整催化剂的电子结构, 改变其对反应物的吸附特性, 进而提升催化剂的固有活性, 这对于提高催化剂的析氢性能尤为关键。本文将从形貌调

控和电子结构调控两个维度出发, 详细介绍不同导电基底上自支撑催化剂的最新研究进展。

4.1 泡沫镍

泡沫镍(NF)基底凭借其独特的性能, 在电催化领域获得了广泛的应用。其三维多孔结构不仅能够有效防止气泡在材料表面聚集, 还提供了显著增大的比表面积, 从而加速了反应速率。通常, NF基底的制备过程首先涉及采用气相沉积或电化学沉积技术, 在导电聚氨酯或其他聚合物泡沫表面形成一层镍涂层。随后, 通过煅烧过程去除聚合物中的元素(如C、N、S等), 以确保获得高纯度的NF材料。NF基底具有高孔隙率(70%~98%)和广泛的孔径分布范围(450 μm ~3.2 mm)。此外, 由于其出色的导电性、相对低廉的成本以及独有的三维多孔特性, NF基底被广泛认为是用于HER的理想导电基底材料之一。

Zhong等^[68]首先通过动态气泡模板法制备了多孔泡沫镍(PNF)。PNF基底的多孔结构和超亲水表面不仅为活性物质的负载提供了更多活性位点, 而且在大电流密度条件下有利于物质的传输和气泡的脱离。随后采用原位共电沉积技术在PNF基底上成功生长了Ni/Ni_xS_y异质结构, 进而制备了Ni/Ni_xS_y/PNF电极。该电极具有高活性的Ni/Ni_xS_y异质结构界面和多级孔结构, 能够有效促进大电流密度下的物质传输和气泡释放过程, 从而提高了HER催化性能。1 M KOH溶液中, 电流密度为100 mA cm⁻²时, 过电势为61 mV, Tafel斜率为83 mV dec⁻¹。原位电化学阻抗谱测试结果表明, Ni/Ni_xS_y异质结构界面显著提升了HER中水解离步骤的反应动力学。此外, 基于密度泛函理论(DFT)计算进一步证实, Ni/Ni_xS_y异质结构增强了对水分子的吸附能力。

Yu等^[69]在NF基底上成功合成了具有独特“超疏气”特性的Ni₂P纳米阵列结构(Ni₂P/NF)。该结构能够促进原位生成的H₂气泡及时释放。在1 M KOH溶液中, Ni₂P/NF催化剂展现出卓越的HER催化活性和稳定性, 尤其在大电流密度下, 其性能甚至优于商用贵金属Pt/C催化剂。在1000和1500 mA cm⁻²的大电流密度下, 过电势分别为306和368 mV, 而商用Pt/C催化剂在相同条件下则需要更高的过电势(575和758 mV)。此外, 在2500 mA cm⁻²的大电流密度下, Ni₂P/NF催化剂能够持续稳定地进行长达10 h的电解过程, 期间未观察到明显的性能衰退现象。

多数直接锚定在导电基底上的过渡金属磷化物自支撑催化剂在全pH范围内的催化活性及稳定性表现欠佳。Yang等^[70]提出了一种新颖的顺序相变合成策略,如图3所示,该策略成功在NF基底表面的导电 Ni_3S_2 薄膜上生长出由异相 Ni_2P - Ni_{12}P_5 纳米棒阵列构成的多级结构(Ni_2P - Ni_{12}P_5 @ Ni_3S_2 /NF)。该催化剂在1 M KOH、0.5 M H_2SO_4 和1 M 磷酸盐缓冲(PBS)电解质溶液中,当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时,过电势分别为32、46和34 mV。而且该催化剂在三种不同pH值的溶液中均能于 500 mA cm^{-2} 的大电流密度下持续稳定运行24 h。值得注意的是, Ni_3S_2 薄膜可以有效调控Ni和P的比例,从而提高整体电导率。同时, Ni_2P - Ni_{12}P_5 纳米棒阵列表现出良好的亲水性,为反应提供了更多可用的活性位点以及更大的比表面积。得益于强烈的界面耦合作用,催化剂的电子结构及其各相间的协同效应得到了显著优化,加速了产氢过程中的水分子的吸附与解离过程,提高了HER性能。此外,通过原位拉曼光谱分析了 Ni_2P - Ni_{12}P_5 @ Ni_3S_2 /NF催化剂在中性介质中的HER过程,揭示了Ni原子作为反应的活性位点,具有优异的可逆性和稳定性。

Zhang等^[71]在NF基底上设计并合成了Mn掺杂 Ni_2P 纳米结构($\text{Mn-Ni}_2\text{P}$ /NF)。Mn- Ni_2P /NF催化剂在碱性条件下展现了优良的HER性能。当电流密度为 20 mA cm^{-2} 时,过电势为103 mV。而且该催化剂能够在连续25 h的测试过程中保持电流密度无显著变化。通过电化学双层电容测试,Mn- Ni_2P /NF的 C_{dl} 达到 3.98 mF cm^{-2} ,说明该催化剂具有较大的比表面积及更多暴露的活性位点,从而有利于增强其HER活性。

Ma等^[72]通过简单的水热反应和磷化处理,在NF基底上成功合成了具有优异HER性能的3D- NiCoP /NF自支撑催化剂。该三维结构有效避免了活性物质的聚集,并暴露出更多的催化活性位点。基于DFT计算结果表明,相较于单一金属磷化物, NiCoP 能够显著降低氢吸附过程中的吉布斯自由能,从而大幅提升HER性能。在0.5 M H_2SO_4 和1 M KOH电解质溶液中,当电流密度达到 10 mA cm^{-2} 时,过电势分别为80和105 mV,Tafel斜率分别为37和79 mV dec^{-1} 。

Zhou等^[73]通过在氩气氛中对NF进行热硒化处理,成功合成了一种在酸性条件下具有优异HER活性和稳定性的 NiSe_2 /NF催化剂。实验结果显示在0.5 M H_2SO_4 溶液中,当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时,该催化剂

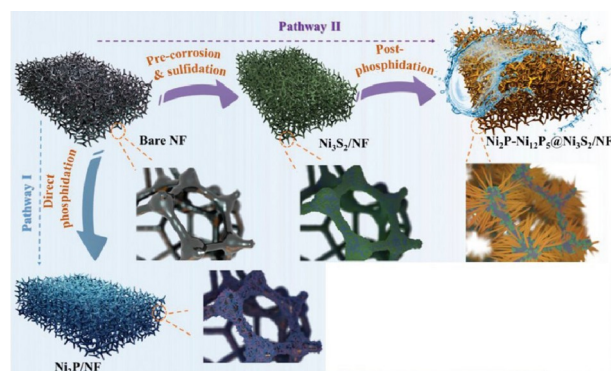


图3 (网络版彩图) Ni_2P /NF和 Ni_2P - Ni_{12}P_5 @ Ni_3S_2 /NF合成示意图^[70]

Figure 3 (Color online) Schematic illustration of the synthesis of Ni_2P /NF and Ni_2P - Ni_{12}P_5 @ Ni_3S_2 /NF ^[70].

过电势为143 mV,Tafel斜率为 49 mV dec^{-1} 。在NF基底上合成的 NiSe_2 纳米结构,不仅能够有效抑制金属镍在酸性环境中的腐蚀现象,而且巧妙构建了丰富的介孔结构。这些介孔结构的存在,极大地促进了电子在催化剂表面的迅速传输。因此, NiSe_2 /NF催化剂不仅具备出色的抗腐蚀性能,同时还能够维持并展现出高效的催化活性。

Liu等^[74]成功制备了一种在全pH范围内表现出优异HER性能的 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ MNSN/NF催化剂。实验结果表明该催化剂在1 M KOH溶液中,当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时,过电势为85 mV,Tafel斜率为 52 mV dec^{-1} 。在0.5 M H_2SO_4 和1 M PBS溶液中,相同电流密度时的过电势分别为52和82 mV。这些结果表明, $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ MNSN/NF催化剂在已报道的硒基电催化剂中表现出了最优的性能。 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ MNSN/NF催化剂在全pH范围内优异的催化性能主要归因于以下2个因素:(1) $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ 介孔纳米片特有的三维网状结构不仅增加了催化剂的活性位点,有利于电解质中HER相关物质(如 H^+ 、 H_2)接近活性位点,而且促进了 H_2 气泡从催化剂表面的释放。同时,相互连接的纳米片形成的网状结构显著增强了材料的机械稳定性,使其能够在大电流密度下承受剧烈的 H_2 生成和释放过程。(2) 钴的掺入降低了 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ MNSN/NF对H原子和 H_2O 分子吸附的反应能垒,使其在全pH范围内均展现出较高的HER活性。DFT计算进一步证实,Co的掺杂还能提高 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ 的电导率,确保了催化过程中快速的电荷传输,进而提升了HER

催化性能.

Yu等^[75]通过水热法在NF基底上生长了 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米线阵列, 并通过进一步磷化处理成功合成 $\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Mo}_{2x}\text{P}/\text{NF}$ 催化剂. 该催化剂在1 M KOH溶液中, 当电流密度为10、500和1000 mA cm^{-2} 时, 过电势分别为72、240和294 mV. 而且在给定电势(110、170和220 mV)下, 该催化剂能够保持超过160 h的稳定电流密度. DFT计算表明, Mo取代部分Ni后, 优化了 Ni_2P 表面水分子活化能及氢吸附自由能, 从而提高了催化剂在碱性溶液中的HER活性. Han等^[76]在少量的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 辅助条件下, 通过简单一步溶剂热法在NF基底上合成了树皮状Ni-Mo-S/ MoO_x/NF 催化剂. 由于该催化剂具有高导电性和独特的结构特征, 在碱性条件下表现出优异的HER活性和稳定性. 在1 M KOH溶液中, 当电流密度为50 mA cm^{-2} 时, Ni-Mo-S/ MoO_x/NF 仅需180 mV的过电势, 并且能够保持长达50 h的稳定性.

Zhou等^[77]采用液氮中毫秒激光直写技术合成了具有较大表面积($10.5 \text{ cm} \times 10.5 \text{ cm}$)和低铂负载量(0.14 mg cm^{-2})的功能结构一体化催化剂. 该催化剂由牢固焊接于NF基底上具有致密稳定位错网络的PtNi单纳米晶组成(HSD-PtNi/NF), 如图4所示. 密集的位错网络不仅提供了丰富的表面活性位点, 还增强了纳米结构的位错稳定性. 此外, 由于激光焊接技术的应用, 活性物质与导电基底间的强相互作用不仅促进了电子的快速传递, 而且避免了在大电流密度下由于大量氢气的产生而导致活性物质脱落现象的发生. 因此, HSD-PtNi/NF催化剂在碱性条件下展现了优异的HER活性和稳定性. 在1 M KOH溶液中, 当电流密度为10、500和1000 mA cm^{-2} 时, 过电势仅为5、46和63 mV. 而且在1 A cm^{-2} 的大电流密度下进行长达300 h的计时电流测试后, 该催化剂的催化活性未见显著衰退.

Jin等^[78]通过一种简单的三步合成法在NF上成功生长了层状双金属磷化物($\text{CoP}@/\text{Ni}_2\text{P}/\text{NF}$). CoP与 Ni_2P 形成的层状纳米结构及其电子间的相互作用, 使得 $\text{CoP}@/\text{Ni}_2\text{P}/\text{NF}$ 催化剂能够在较宽的pH范围内表现出较好的HER性能. 在1 M KOH、1 M PBS和0.5 M H_2SO_4 电解质溶液中, 当10 mA cm^{-2} 的电流密度时, 过电势分别为16、20和29 mV. 此外, 由于电极表面的超疏氧性、快速的电子传递以及异质结构间的协同催化效应, $\text{CoP}@/\text{Ni}_2\text{P}/\text{NF}$ 催化剂能够暴露更多的活性位点,

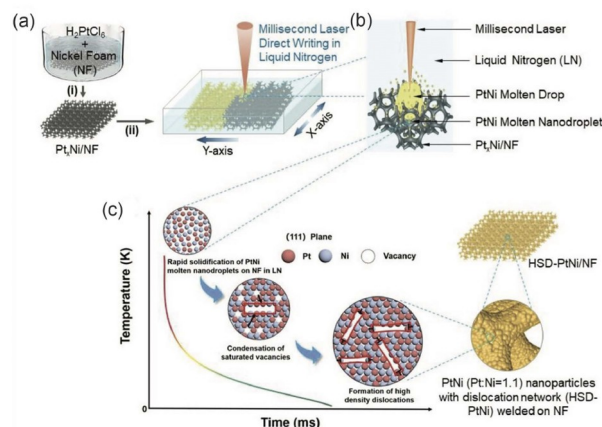


图4 (网络版彩图) (a) HSD-PtNi/NF合成过程示意图; (b) PtNi纳米液滴在NF上喷射和凝结示意图; (c) PtNi纳米粒子在NF上的边缘位错形成机制^[77]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic illustration of the synthesis process for HSD-PtNi/NF. (b) Schematic illustration of PtNi molten nanodroplets ejection and condensation on NF. (c) Proposed formation mechanism of edge dislocations PtNi nanoparticles [77].

从而在较大的电流密度下表现出良好的催化活性及稳定性. 如图5所示, $\text{CoP}@/\text{Ni}_2\text{P}/\text{NF}$ 催化剂在高达500 mA cm^{-2} 的电流密度下仍能维持较低过电势, 并且在全pH范围内其性能在48 h的连续测试中未出现衰减.

He等^[79]通过F阴离子掺杂对金属硫化物 Ni_3S_2 的电子结构进行了调控, 显著提升了三维自支撑催化剂在碱性条件下的HER性能. 在1 M KOH电解质溶液中, 当电流密度为10 mA cm^{-2} 时, F- $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 表现出仅38 mV的过电势, Tafel斜率仅为78 mV dec^{-1} . 根据X射线光电子能谱(XPS)、X射线吸收精细结构(XAFS)以及DFT计算结果表明, 大量F阴离子的引入导致 Ni_3S_2 晶格内金属阳离子与非金属阴离子之间形成强烈的电子耦合效应, 促使d带中心上移. 这一变化不仅有利于提高氢吸附能力, 还促进了催化剂表面水分子的快速解离过程, 从而增强了HER活性.

NF基底凭借其连续的多孔结构, 赋予材料优异的导电性能和较大的电催化活性表面积, 因此被广泛作为电催化剂的导电基底. 然而, 在高温环境及大电流密度条件下, NF基底的力学稳定性面临挑战, 难以满足长期使用要求. 特别是在高温热结过程中, NF基底易于发生脆化现象, 导致结构破损, 这一局限性严重制约了自支撑催化剂的合成策略. 此外, 在酸性条件下, 由于金属成分的浸出和结构的改变, NF基催化剂

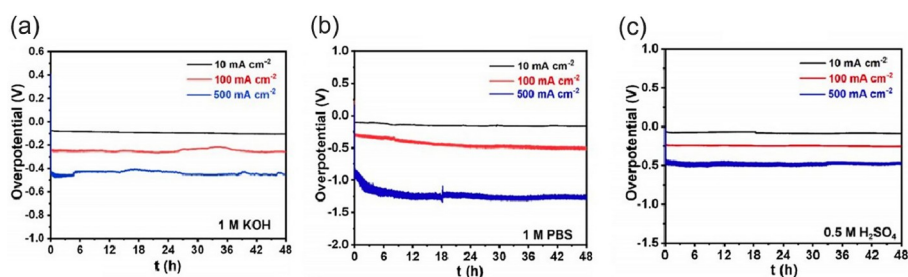


图5 (网络版彩图) CoP@Ni₂P/NF在10、100和500 mA cm⁻²的恒定电流密度下的计时电位测试(a) 1 M KOH; (b) 1 M PBS; (c) 0.5 M H₂SO₄ [78]

Figure 5 (Color online) Chronopotentiometry test at constant current densities of 10, 100 and 500 mA cm⁻² in (a) 1 M KOH; (b) 1 M PBS; (c) 0.5 M H₂SO₄ [78].

往往展现出较低的催化活性, 并且其稳定性也大打折扣。

4.2 泡沫铁

尽管目前多数报道的自支撑催化剂均选用泡沫镍作为基底材料, 但相较于泡沫镍, 泡沫铁(IF)表现出显著优势。首先, 铁作为地球上广泛分布的金属之一, 其成本通常低于其他用于水裂解产氢催化剂制备的金属材料。其次, 在合成含铁的催化剂时, IF不仅可用作导电基底, 还能充当铁源, 简化合成工艺[80]。此外, 由于铁的毒性较低, 使用IF有助于保障生命安全和环境保护。因此, 研究人员持续致力于开发具有卓越催化活性的铁基水电解催化剂。

Yang等[81]提出了一种简便且可控的氧化诱导表面重构策略, 通过将FeS纳米片作为前驱体, 在IF基底上合成了具有丰富界面的Fe₃O₄-FeS复合结构。Fe₃O₄-FeS/IF在碱性介质中表现出较好的HER催化性能。在1 M KOH电解质溶液中, 当电流密度为20 mA cm⁻²时, 其过电势仅为120.8 mV, 并且在10、20和50 mA cm⁻²的电流密度下, 均能保持长达20 h的稳定性。此外, Fe₃O₄-FeS/IF还展示出了较低的Tafel斜率(126.3 mV dec⁻¹), 这一数值接近商业Pt/C催化剂(115.0 mV dec⁻¹)。Fe₃O₄-FeS结构中丰富的界面不仅能够暴露出更多的活性位点, 还促进了电荷的转移。在合成过程中, 通过对氧化温度的精确控制, 实现了FeS与Fe₃O₄位点之间良好的分散程度及协同效应, 有利于水分子的解离和氢原子在Fe₃O₄-FeS界面上的吸附, 从而提高了电催化过程中HER的效率。

开发适用于大电流密度条件下非贵金属基水裂解电催化剂是水裂解技术的关键所在。Zou等[82]提出了

一种在IF基底上生长FeS纳米片状结构的高效预催化剂FeS/IF。由于FeS中Fe-Fe键的距离较短, 在FeS表面形成了强烈的Fe-Fe金属键结合, 因此FeS/IF具有较好的导电性, 有利于提高HER过程中的催化性能。在进行HER测试过程中, FeS表面原位生长出了具有高催化活性的核壳型Fe@FeO_xS_y纳米结构。如图6所示, 由于氧(O)和硫(S)在铁(Fe)表面的协同作用, Fe表面形成了更多高效的H*吸附位点, 因此Fe@FeO_xS_y具有较低的ΔG_{H*}。在1 M KOH溶液中, 在100和1000 mA cm⁻²的电流密度下, 过电势分别为243和336 mV。此外, Fe-H₂cat催化剂还具有良好的稳定性, 在持续50 h的测试中, 能够在100和1000 mA cm⁻²的电流密度下保持稳定运行。

Gao等[83]提出了一种室温硫化策略, 该策略能够在IF基底上实现FeNiS纳米结构的原位垂直沉积。实验结果显示, FeNiS/IF在HER过程中展现出卓越的性能。在1 M KOH溶液中, 当电流密度为10 mA cm⁻²时, 其过电势仅为68 mV; 即便在高达1000 mA cm⁻²的电流密度下, 过电势也仅为416 mV。IF表面沉积的高导电性FeNiS纳米结构不仅构建了一个三维导电网络, 而且其丰富的孔隙结构有效促进了电子的传输, 并显著增加了活性位点的数量, 从而极大提升了催化剂的HER性能。此外, FeNiS这一双金属硫化物中存在的大量内部缺陷进一步增强了其电催化活性。DFT计算结果表明, FeNiS/IF在反应过程中具有优化的ΔG_{H*}以及更为有利的水吸附特性, 这些特性共同赋予了该双金属硫化物在碱性介质中优良的HER性能。进一步的研究显示, 当FeNiS/IF作为双功能电催化剂应用于双电极电解槽中, 于1 M KOH溶液中, 在10 mA cm⁻²的电流密度下, 电池电压仅为1.59 V, 同时表现出优异的耐久性。

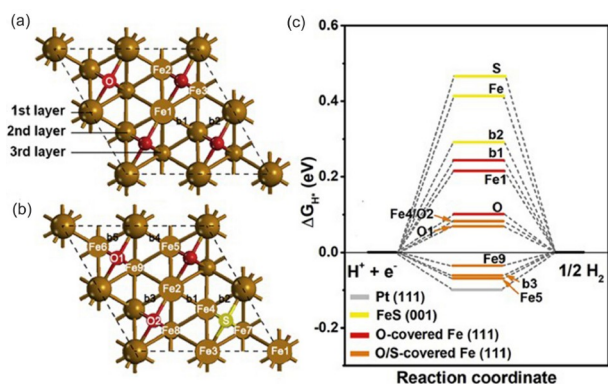


图 6 (网络版彩图) 相关理论模型. (a) O覆盖Fe(111)表面; (b) O/S覆盖Fe(111)表面; (c) 不同催化剂表面计算的 ΔG_{H^*} [82]

Figure 6 (Color online) Theoretical model of (a) O-covered Fe(111) surface; (b) O/S-covered Fe(111) surface; (c) ΔG_{H^*} for different catalysts [82].

通过对含有多种重金属及有机污染物的可回收絮凝吸附剂进行热解处理, 所制得的金属-碳复合材料在新能源转换及环境治理应用中展现出广阔的应用价值. Yu等^[84]将阳极电化学絮凝耦合阴极析氢反应在超低电解电压下实现有效的水体净化和氢气制备. 通过氧化-碳化两步法实现铁纳米粒子嵌入氮掺杂碳纳米管阵列无缝的原位生长在IF基底上(Fe@N-CNT/IF), 所制备的催化剂表现出优异的HER性能. 在0.5 M Na₂SO₄溶液中, 当电流密度达到10 mA cm⁻²时, 所需过电势仅为525 mV, Tafel斜率为199.6 mV dec⁻¹, 这一性能接近在相同条件下Pt/C电极的表现. 此外, Fe@N-CNT/IF在0.5 M H₂SO₄、1 M PBS和1 M KOH溶液中, 同样展现了出色的HER性能.

Zhang等^[85]采用一种30 s快速水解的方法, 在IF上合成了具有非晶异质结构的CoFeOH/CoFeP复合材料. 由于CoFeP表面被CoFeOH所包裹, 这一结构特性可以加速HER过程的Volmer步骤, 有效降低约60%的磷元素损失, 并降低电子传输的阻抗, 同时提高了质子传输效率. 因此, CoFeOH/CoFeP/IF催化剂在碱性条件下表现出优异的HER活性. 在1 M KOH溶液中, 电流密度为100、500、1000、2000和3000 mA cm⁻²时, 过电势分别为114.9、194.9、221.8、249.7和266.1 mV. 此外, 在大电流密度(500和1000 mA cm⁻²)下, 可保持100 h的稳定工作电流(图7).

Zhang等^[86]首先通过一步水热法成功制备了表面光滑的F-CoFe-PBA/IF前驱体, 随后通过磷化处理过

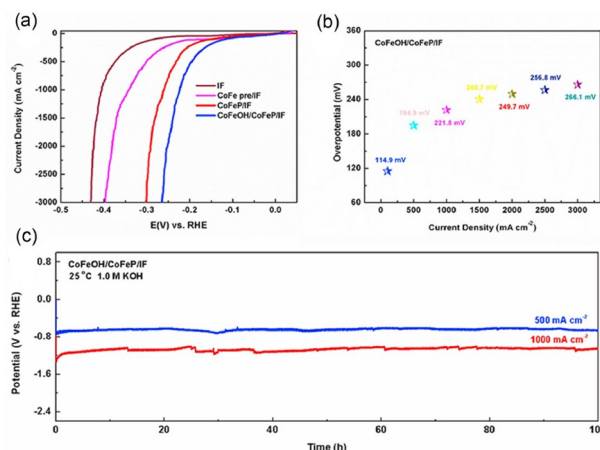


图 7 (网络版彩图) CoFeOH/CoFeP催化剂的HER极化曲线(a), 不同电流密度下对应的过电势(b), 稳定性测试(c) [85]

Figure 7 (Color online) (a) HER polarization curves; (b) overpotentials at different current density; (c) stability tests of CoFeOH/CoFeP [85].

程, 合成了氟掺杂的钴铁磷化物催化剂(F-Co₂P/Fe₂P/IF). 扫描电子显微镜(SEM)与能量色散X射线光谱(EDX)测试结果显示, 催化剂中Fe、Co、F、P和O元素均呈现均匀分布的状态. 相较于F-CoFe-PBA/IF前驱体, 经过磷化处理后的F-Co₂P/Fe₂P/IF表面粗糙度增加, 表明催化剂表面形成了更多的活性位点. 此外, 氟元素的掺杂不仅影响了Co和Fe离子的价态分布, 还对其电子结构产生了显著的影响. 这些变化共同促使F-Co₂P/Fe₂P/IF在大电流密度下展现出优异的HER活性与稳定性. 在1 M KOH溶液中, 当电流密度为500、1000、2000和3000 mA cm⁻²时, F-Co₂P/Fe₂P/IF的过电势分别为229.8、260.5、292.2和304.4 mV, 并且在大电流密度下能够保持至少10 h的催化活性.

Yang等^[87]在IF基底上成功制备的Cu-FeOOH/Fe₃O₄催化剂, 在碱性条件下展现了优异的稳定性和较低的HER过电势. 在1 M KOH溶液中, 该催化剂在100和500 mA cm⁻²的大电流密度下, 过电势分别为129和285 mV, 这一性能显著优于市售的Pt/C催化剂. 在催化剂的合成过程中, 首先通过简单的水热法将Cu-Fe₃O₄前驱体沉积于IF基底上. 随后经过电化学活化处理, 在Cu-Fe₃O₄前驱体表面形成FeOOH层, 从而构建Cu-FeOOH/Fe₃O₄/IF催化剂(图8a). 在电化学过程中, Cu-FeOOH/Fe₃O₄的结构配置与电子分布发生了显著的动态变化. FeOOH的引入与氧空位的协同作用共同

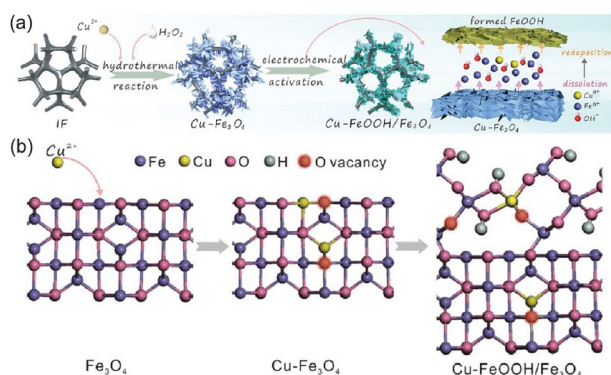


图8 (网络版彩图) (a) Cu-FeOOH/Fe₃O₄催化剂合成过程示意图; (b) 不同催化剂原子水平结构变换示意图^[87]

Figure 8 (Color online) (a) Schematic illustration of synthesis process for Cu-FeOOH/Fe₃O₄. (b) The structural transformation at the atomic level^[87].

调整了Cu-FeOOH/Fe₃O₄表面的化学组成与电子结构, 不仅有效增大了比表面积, 增加了活性位点数量, 还提升了整体催化性能(图8b)。

上述内容介绍了多种生长于IF上的金属硫化物、磷化物及氧化物等电催化析氢催化剂, 这些催化剂均表现出优良的HER性能及稳定性。通过简单的硫化或磷化反应形成的纳米结构, 不仅增加了催化剂的活性位点, 还显著提升了催化活性。

4.3 泡沫铜

导电基底的优良性能同样是提升催化剂催化效能的关键因素。相较于泡沫镍, 泡沫铜(CF)因其成本低廉、氧化还原状态多样以及电导率高等优点, 被选作导电基底材料。

Tian等^[88]通过低温磷化法成功合成了Cu₃P NW/CF催化剂。在0.5 M H₂SO₄溶液中, 该催化剂的Tafel斜率为67 mV dec⁻¹。当电流密度为1、10和100 mA cm⁻²时, 其过电势分别为79、143和276 mV, 表现出优于大多数已报道的酸性电解质中HER催化剂的性能。Cu₃P NW/CF催化剂不仅展现出优异的催化活性, 还具有良好的稳定性, 主要原因包括: (1) Cu₃P NW/CF直接生长在CF基底上, 赋予其良好的机械稳定性; (2) Cu₃P具有较高的导电性, 有利于催化过程中电子的快速传输; (3) Cu₃P NW/CF催化剂的纳米尺寸及高长径比特性, 使其能够暴露出更多的活性位点, 进而显著提高了催化活性。

鉴于贵金属铂(Pt)的稀缺性, 在制备含Pt的HER催化剂时, 提高Pt的利用率显得尤为重要。Liu等^[89]通过电化学沉积技术, 将WO₃直接负载于CF上的空心Pt-Cu纳米球结构上。在这一过程中, 利用中间体Pt作为Pt源来有效“激活”原本HER活性低的WO₃, 从而极大提高Pt的利用率。PtCu/WO₃@CF催化剂在过电势为20和100 mV时, 其Pt的质量活度分别达到了1.35和10.86 A mg⁻¹, 数值分别是商用Pt/C催化剂在同条件下的27倍和13倍, 并优于某些最先进的Pt单原子催化剂。DFT计算结果表明, WO₃与Pt之间的协同作用有利于提高HER活性, H₂的溢出引发Volmer-Heyrovsky机制, 促进Pt表面H*的快速脱附, 使得活性位点得以重新暴露。在0.5 M H₂SO₄溶液中, PtCu/WO₃@CF催化剂在电流密度为10 mA cm⁻²时, 过电势仅为31 mV, Tafel斜率为45.9 mV dec⁻¹。

Dinh等^[90]成功制备了一种在中性电解质中表现出优异HER活性的催化剂。首先, 通过热处理技术在CF基底表面形成三维CuO纳米线状结构, 随后将Ni和CrO_x负载至三维CuO纳米线状结构上, 得到CrO_x/Cu-Ni复合催化剂(图9a)。所制备的CrO_x/Cu-Ni催化剂在1 M PBS溶液(pH 7)中, 当10 mA cm⁻²的电流密度时, 过电势仅为48 mV。DFT计算表明, 催化剂表面的Ni位点与CrO_x位点分别对氢原子和羟基展现出较高的结合能, 使得水裂解过程中的能量变化接近于零($\Delta E_{3,1} \approx -0.01$ eV), 加速了水分子的解离过程。同时, Cu位点表现出较弱的氢结合能, 有利于氢中间体的解吸, 从而显著提升了HER过程中的催化效率(图9b)。

二硫化钼具有优异的催化活性、稳定性及低廉的成本, 在电催化HER领域得到了广泛应用。Zhang等^[91]通过简单的剥离法与热处理工艺在CF上合成了HC-MoS₂/Mo₂C异质结构。表征结果表明Mo₂C纳米颗粒均匀分布在MoS₂纳米片状结构上。这些Mo₂C颗粒不仅有效修饰了纳米片的边缘和表面, 还显著增加了反应活性位点的暴露, 从而提高了大电流密度下的HER活性。此外, 热处理过程还显著减少了因H₂气泡释放而导致的MoS₂纳米片结构脱落现象, 进一步增强了HER过程中的稳定性。在0.5 M H₂SO₄溶液中, 当1000 mA cm⁻²的大电流密度时, 过电势仅为412 mV, Tafel斜率为60 mV dec⁻¹, 且能够保持24 h的催化活性。

Liu等^[92]在CF基底上生长了铜簇耦合的非晶态硫化钴, 所制备的Cu@CoS_x/CF催化剂在HER过程中表

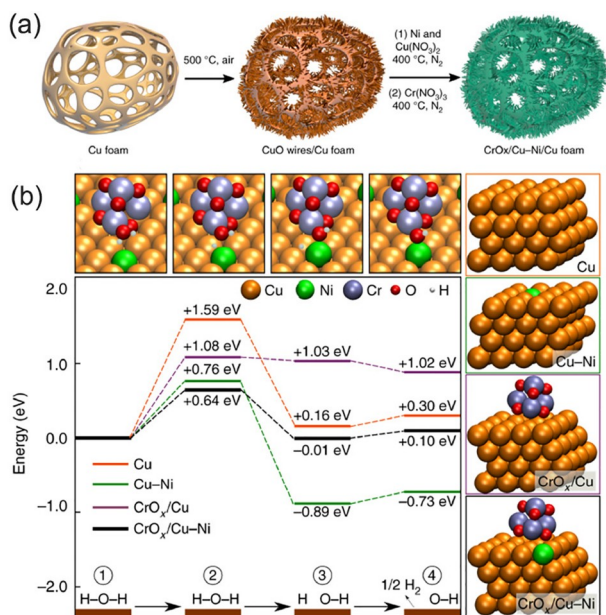


图 9 (网络版彩图) (a) CrO_x/Cu-Ni 催化剂合成过程示意图; (b) 不同反应阶段的表面构型及自由能^[90]

Figure 9 (Color online) (a) Schematic diagram of the synthesis process for CrO_x/Cu-Ni catalyst. (b) Surface configurations and free energy at different reaction stages^[90].

现出优异的催化活性。除了铜簇与CoS_x之间的协同作用有助于提升催化性能外, 铜簇还能显著诱导Cu@-CoS_x界面区域的电荷重新分布, 促进HER过程中的水分子解离, 从而提高反应动力学。在1 M KOH溶液中, Cu@CoS_x/CF在电流密度为10和100 mA cm⁻²时, 过电势分别为134和267 mV。

Tan等^[93]采用简单的低温合成法, 在CF基底上原位生长了具有高粗糙度的Pt纳米晶体。在中性介质中, Pt@Cu催化剂展现了优良的HER活性和稳定性。在1 M PBS溶液中, 当电流密度为10和1000 mA cm⁻²时, 过电势分别为35和438 mV, 并且在大电流密度(400 mA cm⁻²)下表现出优异的稳定性。Pt@Cu催化剂之所以具有如此出色的催化性能, 可能归因于以下4个方面: (1) 通过电荷密度差异计算和XPS分析表明, Cu与Pt之间存在强相互作用, 这种作用显著增强了催化剂在中性介质中的稳定性; (2) X射线断层扫描结果清晰地展示了催化剂的多孔结构特征, 这种结构有利于快速释放生成的H₂气体, 从而避免了气泡在催化剂表面的积聚; (3) DFT计算进一步表明, 通过精细调控Pt@Cu界面结构, 可以使得催化剂表面的氢自由能接

近零值, 从而实现了高效的质子吸附与H的快速释放; (4) XPS分析显示, 催化剂表面化学环境稳定, 有利于中性介质中的水裂解过程。

Yao等^[94]成功制备了一种在大电流密度下表现出优异HER活性的催化剂GDY/MoO₃/CF (其中GDY代表石墨炔)。通过在GDY与MoO₃界面上合理设计“sp杂化C-O-Mo”结构, 构建了C-O-Mo键, 从而优化了MoO₃的催化活性。这种独特的“sp杂化C-O-Mo”结构不仅促进了新型活性位点(非氧空位)的生成, 还显著增加了活性位点的数量(相较于纯MoO₃提高了8倍), 同时加速了电荷转移过程(速率较纯MoO₃提升了25倍), 并降低了水分子解离过程所需的电势(较纯MoO₃降低了0.33~0.83 eV)。如图10a, b所示, 在0.1 M KOH电解质溶液中, 当电流密度为1000 mA cm⁻²时, GDY/MoO₃/CF的过电势为1.7 V, Tafel斜率仅为70 mV dec⁻¹。此外, 相较于其他导电基底, 负载在CF上的GDY具有更大的物质负载能力, 这使得GDY/MoO₃在大电流密度(≥1000 mA cm⁻²)下能够保持稳定, 不易发生脱落。

CF因其多孔结构、良好的导电性及低成本等特性, 已被广泛用作析氢催化剂的导电基底。前文所述的研究工作介绍了多种生长于CF上的金属化合物纳米结构催化剂, 展现了优异的HER催化性能, 有望成为昂贵且需求量大的贵金属催化剂的竞争替代品。然而, 当前开发既适用于工业级大电流密度又能在全pH范围内稳定工作的CF基催化剂, 仍然面临着重大的挑战。为此, 我们需要开展更加深入且全面的研究工作, 以期突破这一技术瓶颈。

4.4 不锈钢材料

随着清洁能源行业的发展, 镍、铁、钴、铜等多种金属的需求日益增长。因此, 不锈钢材料逐渐引起了研究者的关注。不锈钢(SS)是一种具有高弹性的合金钢材, 在高温高压的严苛环境下, 仍能够在多数酸性或碱性溶液中保持电化学惰性, 因此被广泛用作导电基底。

Zhu等^[95]通过利用不锈钢纤维(SSF)开发了一种高效的催化剂, 该催化剂由纳米多孔Ni-Fe氢氧化物与微量的Ni-Fe金属复合构成。所制备的NiFe-120@SSF表现出优异的HER电催化性能, 在1 M KOH溶液中, 当电流密度为10 mA cm⁻²时, 过电势仅为100 mV。此外, 当该催化剂作为整体水裂解反应的阳极和阴极时, 同

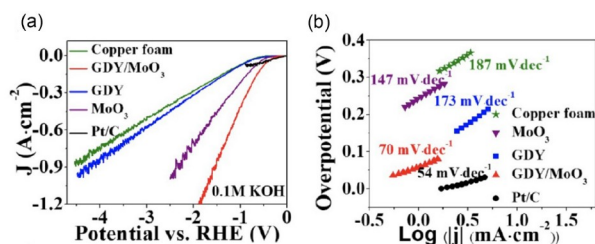


图 10 (网络版彩图) 不同催化剂的HER催化性能. (a) LSV 曲线; (b) 相应的Tafel曲线^[94]

Figure 10 (Color online) The HER catalytic performance of different catalysts. (a) LSV curves; (b) Tafel curves^[94].

样展示出卓越的催化活性, 能够在总电池电压为 1.80 V 时实现 100 mA cm^{-2} 的电流密度. 并且在长期稳定性测试中, 该催化剂的催化活性未见明显衰减. 这种出色的活性与稳定性可归因于 $\text{NiFe}(\text{OH})_x$ 纳米片与 SSF 基底之间的协同效应, 该效应不仅增强了水裂解的催化活性, 还促进了含氧及含氢中间体的化学吸附过程.

Jothi 等^[96] 针对清洁能源技术开发过程中面临的材料短缺问题, 深入探讨了废料中金属材料的再利用途径. 他们创新性地提出以废旧轮胎中的不锈钢丝 (SSW) 作为导电基底, 并采用热分解法在其表面成功制备了具有高粗糙度的 MoNi_4 合金涂层, 这一涂层为 HER 提供了显著增大的表面积, 如图 11a~d 所示. 在 1 M KOH 溶液中, 当电流密度达到 200 mA cm^{-2} 时, MoNi_4/SSW 催化剂的过电势仅为 77 mV. 此外, 该催化剂还展现出了较低的反应活化能 ($E_a = 16.338 \text{ kJ mol}^{-1}$), 并且在长达 150 h 的稳定性测试中, 其性能保持稳定, 未出现显著衰减.

Jia 等^[97] 在 SS 表面沉积了 $\text{FeNi-LDH}@\text{Ni}$ 纳米结构, 得到了具有优异 HER 催化活性的 $\text{FeNi-LDH}@\text{Ni}/\text{SS}$. 当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 该电极的过电势为 399 mV. 此外, 当电极有效面积放大至 1 dm^2 , 在 6 M KOH 的工业条件下进行水电解测试时, $\text{FeNi-LDH}@\text{Ni}/\text{SS}$ 构成的双电极体系展现了良好的稳定性, 并且连续运行 100 h 内, 只需 1.744 V 的电压便能达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度.

Zhou 等^[98] 提出了一种创新性的合成方法, 利用大规模三维打印技术制造的马氏体钢 AerMet₁₀₀ (一种可硬化不锈钢), 并将其作为碱性水电解的高效双功能电极材料. 经过仅 3 min 的短暂阳极氧化处理后, Aer-

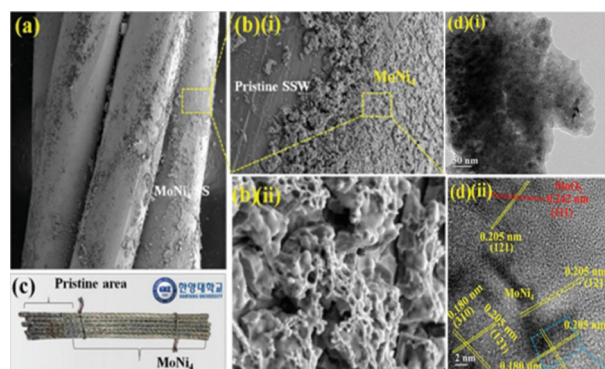


图 11 (网络版彩图) MoNi_4/SSW 的 (a, b) FE-SEM 图像; (c) 拍摄图像; (d) TEM 和 HRTEM 图像^[96]

Figure 11 (Color online) (a, b) FE-SEM micrographs; (c) photographic image; (d) TEM and HRTEM images of MoNi_4/SSW ^[96].

Met_{100} 展现出了良好的催化性能, 并在大电流密度条件下仍保持了出色的稳定性. 尤为值得注意的是, 该催化剂在 3.18 V 的低过电势即可实现 570 mA cm^{-2} 的全解水电流密度, 并且能够在超过 140 h 内维持稳定. 处理后的 AerMet₁₀₀ 表现出优越的性能, 可能归因于以下 4 个关键因素: (1) 其多孔片状结构具有丰富的孔隙, 不仅降低了界面阻力, 还显著增加了活性位点的数量, 从而提高了催化效率; (2) 根据原位拉曼光谱分析结果, AerMet₁₀₀ 在 HER 过程中发生了表面重构, 包括成分、电子态、形貌的变化, 电极表面吸收的质子及电子相互作用, 实现了 H_2 的快速析出. 同时, 相变后的活化层包含多种金属氢氧化物及氧化物, 它们之间的协同效应增强了催化剂的固有活性 (图 12a, b); (3) AerMet₁₀₀ 中的金属元素呈现出多种价态, 通过调节活性层中金属的价态可以改变电子状态, 从而优化 HER 过程中 H^* 的吸附能力; (4) XPS 分析结果显示, 界面中存在的大量氧空位和缺陷不仅可作为活性位点, 还能够调整电子结构以进一步优化 HER 的性能 (图 12c, d).

在清洁能源技术领域, 高效的钴基催化剂展现出广阔的应用潜力. Tan 等^[99] 提出了一种创新的策略, 即在不锈钢网 (SSM) 上通过阴离子调控合成钴基化合物. 他们采用简便的水热法, 在 SSM 基底上成功生长出 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体, 并随后在 N_2 气氛中对其进行氧化及低温磷化处理, 最终制得了 CoO/CoX ($\text{X} = \text{P}, \text{N}$) 异质结构催化剂 (图 13a). 研究结果显示, 经过磷酸化和氮化处理的催化剂在 HER 中表现出卓越的催化活性. 经磷酸化处理的 SSM/CoOP 催化剂, 当电流密度为

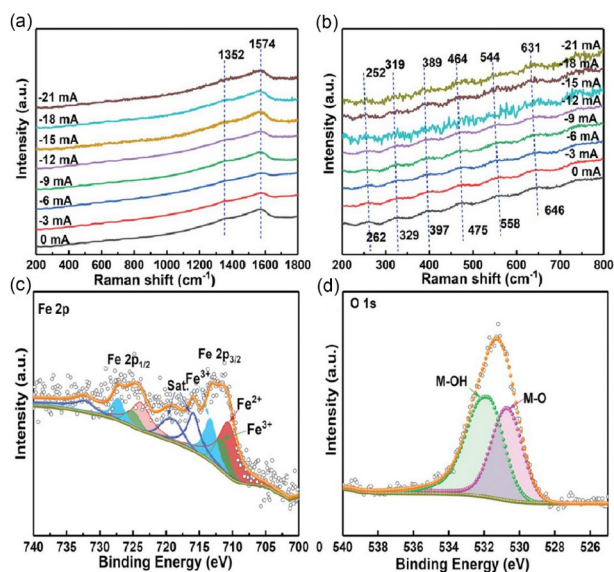


图 12 (网络版彩图) (a, b) AerMet₁₀₀在HER过程中的原位拉曼光谱; (c, d) XPS光谱^[98]

Figure 12 (Color online) (a, b) Current-dependent *in situ* Raman spectra of AerMet₁₀₀ during the HER process; (c, d) XPS spectra^[98].

10 mA cm⁻¹时, 过电势仅为21 mV, 这一性能接近于SSM/Pt-C电极的19 mV过电势(图13b)。此外, SSM/CoOP的Tafel斜率为37 mV dec⁻¹, 与SSM/Pt-C催化剂的Tafel斜率相近(图13c)。这种出色的性能可归因于CoO与CoX之间形成的电子耦合效应, 该效应有效降低了氢吸附的自由能。另外, 独特的1D-2D双纳米结构

不仅提供了更为丰富的活性位点, 还显著加速了反应体系中的离子/电子传输过程, 从而进一步提升了HER的性能。

Lin等^[100]采用溶剂热法在SSM上成功合成了镍掺杂ZnIn₂S₄纳米结构(Ni-ZIS/SSM), 该催化剂在不同pH条件下具有高效的HER催化性能。电化学测试表明, Ni元素的引入有效调节了ZnIn₂S₄的电子结构, 优化后的Ni-ZIS/SSM催化剂在酸性和碱性溶液中均表现出较低的过电势和Tafel斜率。在0.5 M H₂SO₄和1 M KOH溶液中分别在259和224 mV的过电势时即可实现100 mA cm⁻²的电流密度。

鉴于不锈钢材料具备较高的导电性以及在高酸或强碱性溶液中的耐腐蚀特性, 因此将其作为导电基底, 在其上原位生长活性物质所制备的自支撑催化剂能够展示出优异的HER性能。

4.5 Ti基材料

钛(Ti)作为地球上丰富的过渡金属之一, 因其卓越的耐酸碱溶液腐蚀性能、良好的可加工性及稳定性, 而被广泛用作电催化水裂解过程中的导电基底。目前已报道多种具有高效HER性能的含钛催化剂, 如缺陷型氧化钛^[101,102]、二硫化钛^[103]和氮化钛^[104]等。

Hu等^[105]在Ti基底上成功合成了Co-TiO₂纳米棒阵列, 该纳米阵列具有更快的电子传递速率并暴露了更多的活性位点。如图14a所示, 首先在NaOH介质中对

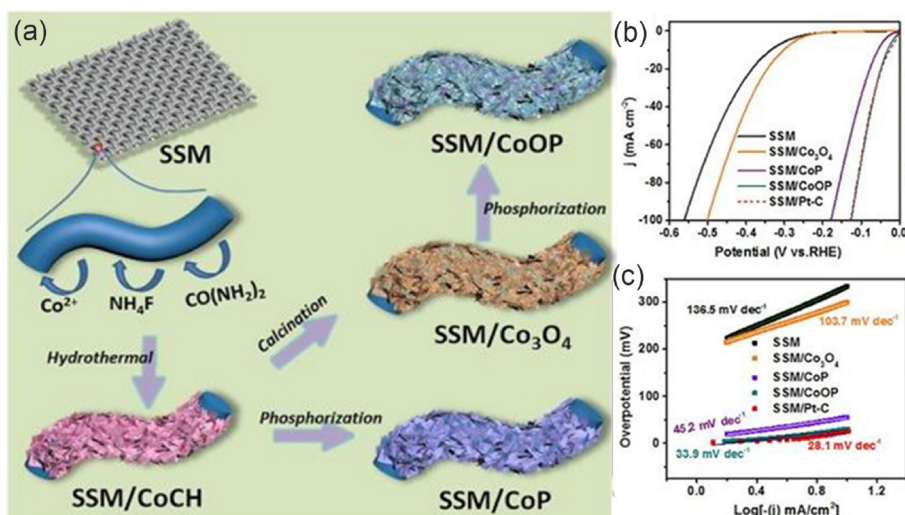


图 13 (网络版彩图) (a) 不同催化剂的合成过程示意图; (b) LSV曲线; (c) Tafel曲线^[99]

Figure 13 (Color online) (a) Schematic diagram of the synthesis process for different catalysts; (b) LSV curves; (c) Tafel curves^[99].

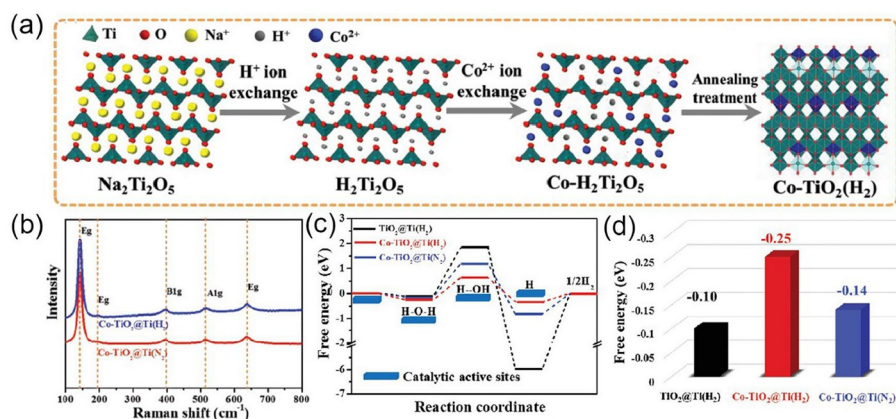


图 14 (网络版彩图) (a) Co-TiO₂/Ti(H₂)催化剂合成过程示意图; (b) Co-TiO₂@Ti(H₂)和Co-TiO₂@Ti(N₂)的拉曼光谱; (c) 不同催化剂在反应过程中的自由能; (d) 催化剂对H₂O的吸附能^[105]

Figure 14 (Color online) (a) Schematic diagram of the synthesis process for the Co-TiO₂/Ti(H₂). (b) Raman spectra of Co-TiO₂@Ti(H₂) and Co-TiO₂@Ti(N₂). (c) Free energy of different catalysts in the reaction process. (d) Adsorption energy of catalyst for H₂O^[105].

Ti板进行水热处理; 随后, 将形成的具有层状结构的Na₂Ti₂O₅@Ti浸入0.05 M的HCl溶液中, 促使层间的Na⁺与H⁺发生离子交换生成H₂Ti₂O₅@Ti; 最后通过在Co(NO₃)₃溶液中浸泡数小时并在氢气气氛中进行煅烧, 得到高纯度的Co-TiO₂/Ti(H₂)催化剂. 原位拉曼光谱分析证实, Co元素已成功掺杂到TiO₂晶格中, 未检测到其他含钴氧化物(图14b). 该催化剂不仅具有丰富的氧空位, 还呈现出高度的亲水性结构. 实验结果显示, 当电流密度为10 mA cm⁻²时, 该催化剂的过电势仅为78 mV, Tafel斜率为67.8 mV dec⁻¹ (1 M KOH溶液). 此外, 即使在高达约480 mA cm⁻²的电流密度下, 该催化剂也表现出优异的稳定性. DFT计算表明, Co-TiO₂/Ti(H₂)催化剂的亲水特性有利于水分子的吸附, 其水解离自由能($\Delta G_{\text{H-O-H}}$)为0.25 eV, 低于TiO₂@Ti和Co-TiO₂/Ti(N₂). 此外, 富含氧空位钴的引入显著降低水吸附/脱附以及氢中间体脱附的能垒. 这些氧空位有助于固定羟基(-OH), 从而显著加速水的裂解过程(图14c, d).

Jiang等^[106]利用光纤激光烧蚀技术制备了TiO₂/Ti催化剂. 并随后在0.5 M H₂SO₄溶液中进行原位电化学加氢处理, 成功合成了TiH₂/Ti催化剂(图15a). 基于VASP构建的TiH₂理论模型, 结合DFT计算结果表明, 饱和氢的引入有效降低了Ti的配位数, 从而降低了HER中氢吸附自由能, TiH₂的 ΔG_{H^*} 值仅为0.20 eV. 此外, TiH₂的电阻减小, 氢覆盖率提高以及电荷转移加速, 这些因素共同促进了TiH₂/Ti在HER中表现出较高

的活性(图15b, c). 在0.5 M H₂SO₄溶液中, 当电流密度为1400 mA cm⁻²时, 其电压为-1.13 V, 并且能在88 h内维持1350 mA cm⁻²的电流密度. 此外, 通过构建TiH₂/Ti||IrO₂/Ti电解槽, 证实了具有气体扩散通道的自支撑电极对于水的电解过程具有显著的促进作用.

Li等^[107]在钛网(TM)上制备了D-RuO₂/TiO₂/TM纳米异质结构催化剂. DFT计算的结果表明, 富含缺陷的RuO₂与TiO₂纳米异质结构能够有效调节电子结构, 加速水的裂解过程, 从而增强HER催化剂的催化活性. 在1 M KOH中, 当过电势为71 mV时, 即可实现

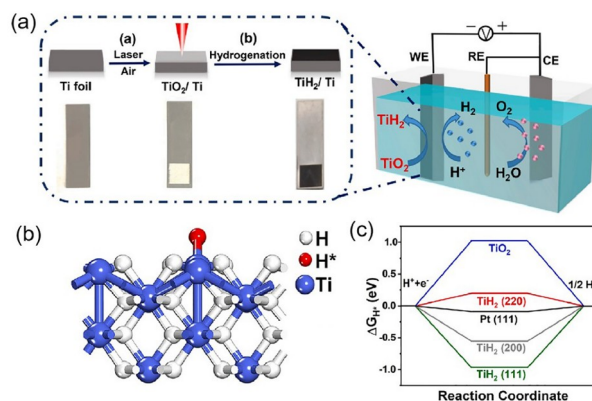


图 15 (网络版彩图) (a) TiH₂/Ti催化剂合成过程示意图; (b) 在TiH₂表面稳定的H原子的优化结构; (c) 不同晶面上的 ΔG_{H^*} ^[106]

Figure 15 (Color online) (a) Schematic diagram of the synthesis process for the TiH₂/Ti catalyst. (b) Optimized structure of H atoms stabilized on the TiH₂ surface. (c) ΔG_{H^*} on different crystal planes^[106].

50 mA cm⁻²的电流密度. 此外, D-RuO₂/TiO₂/TM电极组装的电解槽在1.59 V电压下, 能够实现10 mA cm⁻²的电流密度下的整体水裂解过程.

Badiger等^[108]通过一步水热法在Ti导电基底上成功合成了MoS₂/MnMoO₄/Ti催化剂. 当Mo:Mn比例为1:2.5时, 该电催化剂展现出了最佳的HER性能. 在0.1 M Na₂SO₄溶液中, 当电流密度为10 mA cm⁻²时, 其过电势为153 mV, Tafel斜率为80 mV dec⁻¹. HER性能的提升主要归因于MoS₂与MnMoO₄之间的协同效应. 该协调效应不仅有助于促进界面间的电荷转移, 还增加MoS₂活性边缘的暴露, 提供更多的活性位点. 此外, MnMoO₄的存在稳定了内部的MoS₂, 有效防止了催化剂的溶解和腐蚀. 同时, 在HER过程中, 中间产物Mn(OH)₂或MnO₂以高活性物质沉淀下来, 进一步增强了催化剂的稳定性. 经过优化后的MoS₂/MnMoO₄/Ti催化剂在电流密度为10 mA cm⁻²的条件下, 表现出超过100 h的稳定性.

通过在Ti基底上原位生长金属化合物, 展现出优异的HER活性, 并且在大电流密度条件下仍能保持较长时间的稳定性而不发生性能衰退. 然而, 仍需对Ti基材料进行更为全面的研究, 以进一步提升其在实际应用中的稳定性和催化活性.

4.6 Mo基材料

钼基底作为析氢催化剂的基底因其低成本、良好的导电性、稳定性以及可调控的电化学性能等优点, 在电催化领域显示出巨大的应用潜力.

Zhao等^[109]通过简单的氧化硫化处理, 在钼箔(MF)表面成功合成了垂直排列的无定形MoS₂/MoO₂片状纳米结构. MoS₂/MoO₂/MF表现出了良好的导电性、丰富的活性位点及增强的传质能力. DFT计算结果表明, MoS₂与MoO₂之间存在强烈的相互作用, 这种作用不仅增强了材料在窄带隙间的电导率, 并降低了氢吸附自由能($\Delta G_{H^*}=0.06$ eV), 从而有利于HER的进行. MoS₂/MoO₂/MF具有独特的纳米片分层结构, 该结构通过减少接触电阻, 并精确控制MoS₂纳米片的堆叠层数和尺寸, 暴露出更多的边缘活性位点. 优化后的MoS₂/MoO₂/MF在电流密度为10 mA cm⁻²时, 过电势为154 mV, Tafel斜率为52.1 mV dec⁻¹, 同时表现出良好的稳定性.

Jian等^[110]提出了一种在钼箔(MF)上合成MoS₂-

Mo₂C三维大孔异质结构的固态合成策略. 该策略通过表面与界面工程, 在原子水平上对MoS₂-Mo₂C异质结构的内在性能进行优化. 实验结果表明, 在碱性电解质中, MoS₂-Mo₂C/MF电极在大电流密度下表现出优于商用Pt/C电极的HER活性. 具体而言, 在1 M KOH溶液中, 当电流密度为10和1000 mA cm⁻²时, 该电极的过电势分别为56和446 mV. 此催化剂所具备的独特三维大孔框架结构, 不仅显著增加了边缘活性位点的数量, 而且极大地促进了孔隙间的物质传输效率, 从而协同提升了HER的活性和长期稳定性.

Xu等^[111]通过简单的水热法在Mo箔上成功生长了嵌有多层状MoS₂纳米带的VS₂微花结构. 得益于VS₂/MoS₂异质结构中丰富的边缘活性位点以及VS₂与MoS₂之间强烈的电子相互作用, 所制备的VS₂/MoS₂/MF催化剂在大电流密度下展现出优异的HER活性和稳定性. 当电流密度为500和1000 mA cm⁻²时, 过电势仅为282和336 mV, Tafel斜率为51 mV dec⁻¹. 此外, 该催化剂能够在40 mA cm⁻²的电流密度下持续稳定工作至少24 h, 性能未见衰退.

Zhou等^[112]通过对Mo箔进行短时间的部分阳极氧化处理, 原位形成MoO_x层, 并通过后续处理将高价Mo掺杂到CoP中, 最终形成HER的真正活性组分Mo-CoP(图16). Mo-CoP/MoO_x催化剂在大电流密度下表现出优异的HER活性及稳定性. 当电流密度为2000 mA cm⁻², 在1 M KOH和0.5 M H₂SO₄电解液中, 过电势分别仅为226和275 mV. Mo-CoP/MoO_x催化剂之所以具备如此优异的催化性能, 主要归因于以下两点: (1) Mo元素

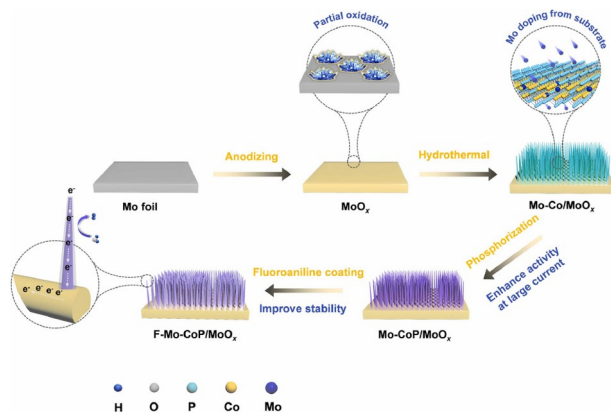


图 16 (网络版彩图) F-Mo-CoP/MoO_x催化剂合成过程示意图^[112]

Figure 16 (Color online) Schematic diagram of the synthesis process for F-Mo-CoP/MoO_x [112].

掺杂入CoP晶格中,有效调节了电子结构,从而加速了HER过程中中间体H*的吸附与解离;(2)经过活化的Mo元素诱导Mo-CoP/MoO_x纳米结构最大限度地暴露了催化活性位点.

Jian等^[113]通过在Mo基底上采用一种简单的固相合成法,成功制备了MoSe₂-Mo₂N/Mo异质结构催化剂.DFT计算表明,MoSe₂-Mo₂N异质结构能够促进电子的转移,并在界面处形成最优的电子结构,从而调节氢原子的吸附和解离过程.实验结果显示,在碱性电解质中,MoSe₂-Mo₂N/Mo在电流密度为10和1000 mA cm⁻²时,分别表现出76和462 mV的过电势,展示了良好的HER性能.尤其值得注意的是,当电流密度超过292 mA cm⁻²时,该催化剂的HER活性甚至优于商用Pt/C催化剂.

钼基底因其多孔结构,在制备自支撑催化剂时能够暴露出更多的活性位点,从而提高催化活性.上述介绍了几种以钼为导电基底并在其上原位生长的自支撑催化剂,包括硫化钼、碳化钼和氮化钼等多种含钼活性物质.这些催化剂表现了优异的HER性能及良好的稳定性.

4.7 碳基底

碳资源因其丰富性、低成本及良好的化学稳定性,在电催化水裂解领域中被广泛用作导电基底.碳基材料种类繁多,包括但不限于碳布、碳纸以及碳纤维等.采用碳基底自支撑的催化剂具备以下显著优势:(1)碳基底展现出优良的亲水性,这一特性有利于气体的有效脱附以及电解液的顺畅渗透,进而对提升催化活性产生积极影响.(2)相较于金属基底(如泡沫镍、泡沫铜、不锈钢网/箔等),碳基底具有易获取、成本低、密度小、比表面积大以及在强碱性电解质中稳定性好的优点.(3)碳基底所具备的独立式结构赋予了其较高的质量比,这一结构特点为催化剂提供了丰富的活性位点,有助于增大电流密度,从而进一步提升催化效率.

Ding等^[114]通过简单的水热硫化法,以碳布(CC)为导电基底,成功在Ni(OH)₂纳米片上原位生长了双金属普鲁士蓝类似物前驱体,最终合成了铁掺杂的复合材料(Fe-NiS/Ni(OH)₂/CC).该催化剂在1 M KOH溶液中,当达到10 mA cm⁻²的电流密度时,过电势为103 mV. Fe-NiS/Ni(OH)₂/CC表现出优异性能的原因可归因于

以下3点:(1)在CC上生长的Fe-NiS/Ni(OH)₂纳米结构有效降低了内部电阻以及电极-电解质界面间的电阻,促进了HER过程中的电荷转移;(2)在纳米片上原位形成了具有可控组成的双金属结构,实现了铁在原子水平上的掺杂;(3)铁的掺杂和硫化过程使得晶粒得到细化,提高了HER活性.

Xu等^[115]通过水热合成法在碳布(CC)上原位生长了Re-NF纳米结构,从而制备了Re-NF@CC催化剂.在合成过程中,对表面具有花状结构的Re-NF@CC进行了热退火处理,以防止氧化和氢插层现象,从而提高了电化学稳定性.Re-NF均匀生长在CC表面,有效抑制了自聚集现象,保留了大量的活性位点.同时,Re-NFs的直接偶联作用增强了电导率和电化学稳定性.实验结果显示,Re-NF@CC在不同电解质中均表现出良好的HER活性.具体而言,在电流密度为10 mA cm⁻²时,Re-NF@CC在0.5 M H₂SO₄、1 M PBS和1 M KOH三种电解质中的过电势分别为103、115和75 mV.即使在较长时间的反应后,其Tafel斜率仍分别保持在45、74和71 mV dec⁻¹.

Liu等^[116]采用一种简单的电沉积及化学位移交替生长方法,在CC上成功制备了纳米Co-Pt-Co结构.该催化剂优异的HER性能主要归因于Pt夹层对Co-Pt-Co/CC电子结构的有效优化,使其在1 M KOH溶液中,当电流密度达到10 mA cm⁻²时,过电势仅为46 mV.这一数值相较于Co/CC催化剂降低了约6倍,并且与Pt-Co/CC催化剂的过电势相当.

鉴于Co原子与碳载体间作用的相对薄弱,传统碳化法往往导致Co原子的团簇现象.如图17a所示,Zhao等^[117]创新性地提出采用高温冲击波法,成功克服这一难题.在毫秒级时间内迅速对样品进行高温加热并淬火,从而在CC上原位生成了碳配位的CoC₄活性位点以及超小的Co簇(Co-SA/CC).在1 M KOH溶液中,当电流密度分别达到500和1500 mA cm⁻²时,Co-SA/CC催化剂的过电势仅为257和350 mV,并且能够在500 mA cm⁻²的大电流密度下持续保持18 h的催化活性(图17b).尤为值得一提的是,当电流密度超过600 mA cm⁻²时,Co-SA/CC催化剂展现出了优于Pt/C催化剂的活性.DFT计算揭示,CoC₄构型中Co的3d轨道与C的2p轨道之间存在显著的杂化现象,这种杂化优化了CoC₄与反应中间体(尤其是H₂O分子)之间的相互作用,有效降低了反应能垒,进而提高了HER活性

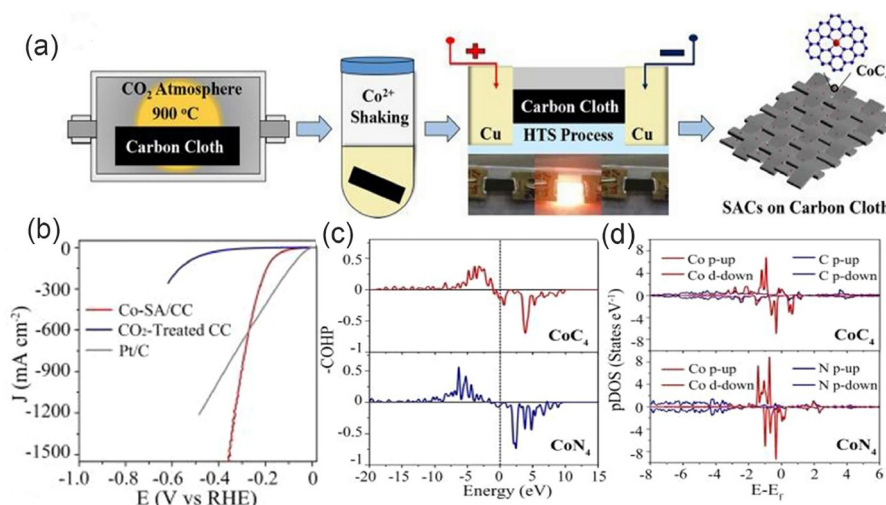


图 17 (网络版彩图) (a) Co-SA/CC 催化剂合成过程示意图. (b) 不同催化剂的 LSV 曲线. CoC₄ 和 CoN₄ 晶体轨道哈密顿布局数分布(c)和分波态密度(d)^[117]

Figure 17 (Color online) (a) Schematic diagram of the synthesis process for Co-SA/CC. (b) LSV curves of different catalysts. (c) Distribution of crystal orbital Hamilton populations. (d) Partial density of states of CoC₄ and CoN₄ ^[117].

(图 17c, d).

Nie 等^[118]成功制备了一种在中性海水中, 即便处于高电流密度下, 仍展现出优异 HER 活性及稳定性的 PtNb-Nb₂O₅@CC 催化剂. 该催化剂通过利用金属与载体间的强相互作用, 有效抑制了纳米材料的团聚现象, 并显著增强了其抗腐蚀性能. 此外, Pt 位点通过与 H* 的结合, 发挥了关键的支链作用, 不仅稳定了 Nb 的价态, 还有效防止了水解离过程中的能量损失. 具体而言, 在 500 和 1000 mA cm⁻² 的大电流密度条件下, 该催化剂的过电势分别仅为 440 和 570 mV. 更为重要的是, 在中性海水中, 该催化剂能够维持 500 mA cm⁻² 的电流密度稳定运行长达 360 h.

Wu 等^[119]在 CC 上成功合成了钨钴双金属硫化物催化剂 WS₂/CoS₂/CC. 得益于其独特的异质结构, 该催化剂展现出了优异的导电性、丰富的活性位点以及快速的电子转移速率, 从而在广泛的 pH 值范围内均表现出卓越的 HER 活性及稳定性. 实验结果表明, 在 0.5 M H₂SO₄、1 M PBS 和 1 M KOH 溶液中, 该催化剂分别仅需 146、175 和 122 mV 的过电势即可达到 10 mA cm⁻² 的电流密度. 此外, 在不同 pH 值条件下, 当电流密度保持为 10 mA cm⁻² 时, 经过 24 h 的连续测试, 该催化剂的过电势均未出现显著衰减. WS₂/CoS₂/CC 异质结构催化剂之所以表现出如此优异的 HER 性能, 主要归因于以下 3 点: (1) 其无黏结剂且自支撑的纳米阵列结构确

保了高导电性, 从而有效促进了电子的转移; (2) 多孔的异质结构为电化学反应提供了大量的活性位点, 显著加速了反应动力学; (3) WS₂ 与 CoS₂ 界面间存在的强相互作用, 进一步加速了 HER 的反应动力学过程.

Chai 等^[120]开发了一种在大电流密度下具有卓越 HER 活性的催化剂. 他们通过简便的水热-退火工艺, 在 CC 上成功生长了坚固且自支撑的双金属磷化物 Cu₃P-FeP. 得益于催化剂整体优异的亲水性以及 Cu₃P 对 FeP 电子结构和电子轨道的有效调控, 该催化剂的反应动力学得到了显著增强, 从而提高了 HER 活性. 在 1 M KOH 溶液中, 当电流密度达到 1000 mA cm⁻² 时, Cu₃P-FeP/CC 催化剂的过电势仅为 338 mV, 并且能够在长达 400 h 的催化过程中保持活性不衰退.

Zhao 等^[121]采用原位相变技术, 在碳布上制备了硫离子辅助的完全重构 MnO_x 纳米结构催化剂 R-S-MnO_x/CC (图 18a~d). 在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中, 该催化剂在电流密度分别为 10、400 和 1000 mA cm⁻² 时, 对应的过电势分别为 43、234 和 630 mV. 此外, R-S-MnO_x/CC 在约 300 mA cm⁻² 的大电流密度下能够稳定运行 100 h 而不发生性能衰退. R-S-MnO_x/CC 催化剂之所以表现出良好 HER 性能, 可能归因于以下 4 点: (1) 其自支撑纳米结构促进了催化剂与碳布基底之间的电子传递, 从而加速自重构过程; (2) 重构过程中生成的 Mn₃O₄ 尖晶石结构通过电荷歧化增强了电荷的传递, 并暴露出更多

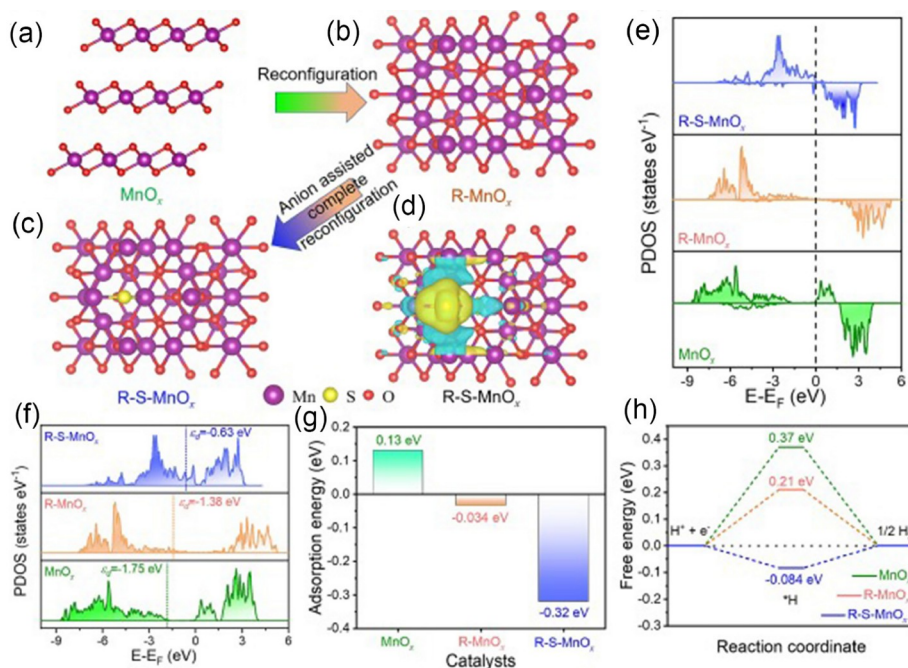


图 18 (网络版彩图) (a-c) 理论计算模型; (d) R-S-MnO_x 的差分电荷密度; (e) Mn-d 带分波态密度(PDOS); (f) d 带中心; (g) 氢吸附能(E_{H^*}); (h) 氢吸附吉布斯自由能(ΔG_{H^*})^[121]

Figure 18 (Color online) (a-c) Theoretical calculation model. (d) Differential charge density of R-S-MnO_x. (e) Mn-d band projected density of states. (f) d-band center. (g) Hydrogen adsorption energy (E_{H^*}). (h) Gibbs free energy of hydrogen adsorption (ΔG_{H^*})^[121].

的活性位点。分波态密度(PDOS)计算表明, 重构可以提高Mn元素在d带费米能级附近的电子态密度, 促进d带中心的右移, 从而增强催化剂的电子传递能力(图18e, f); (3) 重构过程优化了氢原子的吸附能力, R-S-MnO_x的氢吸附能为-0.32 eV, 小于R-MnO_x (-0.034 eV)和MnO_x (0.13 eV) (图18g); (4) R-S-MnO_x的 ΔG_{H^*} 为-0.084 eV, 显著低于MnO_x (0.37 eV)和R-MnO_x (0.21 eV), 这表明硫离子辅助的完全重构有效降低了HER的能垒, 提高了HER的热力学性能(图18h)。

碳基材料(如碳布、碳纸、碳纤维等)因其较低的成本、较好的柔韧性和耐高温等优点, 被广泛用于制备自支撑析氢催化剂。上述内容介绍了基于碳基材料的自支撑催化剂, 这些催化剂展现了良好的催化活性。然而, 由于碳基材料本身的导电性相对较弱, 因此对于碳基底材料仍需进行更为深入的研究以进一步提升其性能。

4.8 其他导电基底

除上述导电基底外, 其他基底材料如FTO、ITO、Si及纸张等也被广泛用作HER电极的基底材料。例如,

Mehboob等^[122]通过水热法制备了WO₃纳米结构, 并利用电沉积技术将其沉积在FTO上制备了WO₃/FTO催化剂。WO₃/FTO的高度均匀分布降低了电荷转移阻力, 并且具有较大的电化学活性表面积, 从而表现出优异的HER性能和稳定性。在0.1 M H₂SO₄溶液中, 当电流密度为20 mA cm⁻², 该电极的过电势仅为104 mV, Tafel斜率为28 mV dec⁻¹, 并且在超过60 h内能够保持10 mA cm⁻²的电流密度。Kunwar等^[123]制备的Co-P₂-Pt/FTO催化剂也表现出了优异的HER性能。在1 M KOH碱性溶液中, 当电流密度为10 mA cm⁻²时, 过电势为19.4 mV。该催化剂中, Pt原子的掺杂为电化学反应提供了丰富的活性位点。同时, 带负电荷的P元素促进了H⁺的吸附, 进一步提高HER性能。Xie等^[124]利用水热法在高导电性ITO玻璃上制备了一种垂直排列的富缺陷MoS₂纳米墙结构(DR-MoS₂ NW)。DR-MoS₂ NW催化剂在酸性溶液中当电流密度为10 mA cm⁻², 过电势为95 mV。此外, 得益于NW结构与导电ITO衬底之间的紧密接触, DR-MoS₂ NW在HER过程中表现出良好的稳定性。Xu等^[125]合成了一种在新型耐酸硅导电基底(fs-Si)上生长的具有超亲水性和超疏氧性的玫瑰状

Co_{0.67}Ni_{0.33}P纳米结构. Co_{0.67}Ni_{0.33}P/fs-Si催化剂在酸性溶液中表现出优异的HER性能和稳定性. 电流密度为10和100 mA cm⁻²时, 所需过电势分别为67和165 mV, 并且在大电流密度(大于200 mA cm⁻²)下, 其HER反应活性甚至优于Pt/C催化剂. 通过XPS分析和DFT计算表明, CoNiP化合物与fs-Si之间的协同作用产生了水裂解过程中所需的电子态, 从而增强了催化活性, 使其HER性能与Pt催化剂相当. Hao等^[126]在纸张上构建了具有原位分离功能的Ni-P-B/paper催化剂, 实现了氢气和氧气的同步生成、分离与收集. 在1 M KOH溶液中, Ni-P-B/paper催化剂在50 mA cm⁻²的电流密度下仅需76 mV的HER过电势. 此外, 在1000 mA cm⁻²的大电流密度下能够保持超过240 h的催化性, 而能不发生衰退. Sahasrabudhe等^[50]提出了一种创新方法, 即将镍纳米颗粒均匀沉积在纤维素纸上. 所制备的电极在1 M KOH溶液中, 当电流密度为10 mA cm⁻²时, 过电势仅为32 mV. 构建的双电极电解槽可保持98.01%的水分分解效率, 并保持200 h的长期稳定性.

5 总结与展望

电解水产氢技术以其高效率和高纯度而备受瞩目. 为确保工业电解水过程中氢气的持续稳定产出, 开发低成本、高效且稳定的HER催化剂显得尤为关键. 相较于传统的粉末催化剂, 在导电基底上原位生长活性物质的自支撑催化剂能够显著降低界面阻力, 并暴露更多的活性位点, 从而在实际电解水应用中展现出巨大的发展潜力.

本综述系统地介绍了不同导电基底上自支撑催化剂的最新研究进展, 深入探讨了导电基底对电解水过程的具体影响, 旨在为开发具有卓越催化性能的自支撑催化剂提供创新思路与明确指导方向. 文中, 我们详细讨论了催化剂的催化性能, 并重点分析了催化剂性能提升的原因. 尽管自支撑催化剂在材料设计和性能研究方面已取得显著进展, 但其进一步发展仍面临诸多挑战, 亟需更加全面且深入的研究探索. 为推动自支撑催化剂在工业生产中的大规模应用, 本文最后提出了一系列具有针对性的建议, 以期为未来研究提供有益的参考和借鉴.

在电催化水分解过程中, 自支撑催化剂的导电基底对HER的活性及稳定性起着至关重要的作用. 目前,

泡沫镍、泡沫铁和泡沫铜等金属泡沫类导电基底, 凭借其优异的导电性能, 已被广泛应用于自支撑催化剂的制备中. 然而, 这些金属泡沫在面临大电流密度及高温条件时, 其长期稳定性难以保证. 特别是在约400~500℃的高温环境下, 金属泡沫的材质会变得脆弱, 易于破碎, 从而严重限制了自支撑催化剂的某些合成方法, 如前驱体热解过程的应用. 相比之下, 碳基底(包括碳纸、碳布、碳纤维等)因其出色的柔韧性、弹性以及耐高温特性, 逐渐成为金属泡沫基底的理想替代选择. 尽管如此, 碳基底相对较差的导电性能可能会在一定程度上影响催化剂的催化性能. 因此, 对于催化剂的导电基底, 有必要进行更为深入的研究. 应综合考虑其物理及化学性质对电催化性能的具体影响, 致力于开发出既能显著提升催化剂活性, 又能长期保持结构稳定性的新型导电基底材料.

此外, 当前的研究大多聚焦于自支撑催化剂的设计与修饰, 而对于导电基底本身的研究却相对匮乏. 因此, 针对导电基底在电解水过程中对催化性能所产生的影响, 亟需开展更为全面且深入的探究. 具体而言, 以下3个方面值得重点关注: (1) 催化剂活性物质的负载量对催化活性及稳定性的影响不容忽视. 当负载量过多, 导致活性物质层过厚时, 可能会引发活性物质层与导电基底之间的脱层现象, 进而在测试过程中导致催化剂的溶解; 反之, 若负载量过少, 活性物质层过薄, 则催化剂可能表现出较低的催化活性. (2) 导电基底与活性物质之间的黏附力, 包括静电吸引力、范德华力以及共价键等, 对催化性能同样具有重要影响. 这些黏附力的强弱将直接影响活性物质在导电基底上的稳定性和分布均匀性, 进而影响催化效率. (3) 导电基底与活性物质间的界面在反应过程中对电子转移的影响也值得深入研究. 界面的性质、结构以及电子转移速率等因素, 都可能对催化性能产生显著影响. 因此, 需要通过对接界面特性的深入剖析, 来揭示其对电解水过程中电子转移和催化性能的具体作用机制.

研究HER的基本机理及催化剂在实际反应过程中的结构转变, 对于深入理解催化过程至关重要. 目前所开发的大部分催化剂在HER过程中, 无论是在酸性还是碱性电解质溶液条件下, 都会部分或完全地转化为真正的催化活性结构. 因此, 深入剖析自支撑催化剂在原位状态下的真实活性物质、形态以及电子结构,

对于设计出更加符合预期性能的自支撑催化剂具有重要意义. 理论计算与原位光谱研究相结合, 为分析HER机理和结构转变提供了有力工具. 先进的原位操作分析技术, 如X射线吸收光谱、拉曼光谱、傅里叶变换红外光谱等, 被广泛应用于分析HER过程中的表面物质变化, 有助于精确确定催化活性位点. 此外, 利用透射电子显微镜等微观技术, 可以在纳米尺度上深入探究催化剂的形貌、微观结构和化学性质. 因此, 综合运用多种分析技术, 以获得更为贴近实际的观察结果, 为设计具有高活性、良好稳定性和选择性的自支撑催化剂提供了重要指导.

为了构建更加科学合理的自支撑催化剂性能评价体系, 当前普遍采用的基于几何面积的电密度来评

估催化剂活性的方法存在明显局限性, 因为它未能全面考虑催化剂尺寸、活性物质负载量、比表面积以及测试条件等关键因素的影响. 因此, 有必要在现有催化剂评价参数的基础上, 如过电势、Tafel斜率、法拉第效率、电化学阻抗谱、转化频率以及催化剂的稳定性等, 构建一套综合性的评价指标体系. 通过这一系统化的评估方法, 可以实现对不同催化剂催化性能的全面、准确且具说服力的评价. 为确保评估结果的可靠性和客观性, 新的评价标准应涵盖催化剂的所有重要特性, 以提供更为精细的性能对比. 这样不仅能更精确地衡量催化剂的实际效能, 还能增强该领域内研究成果的可比性和可重复性, 从而有力推动电催化技术的持续发展.

参考文献

- Chen L, Chen Z, Liu Y, Lichtfouse E, Jiang Y, Hua J, Osman AI, Farghali M, Huang L, Zhang Y, Rooney DW, Yap PS. *Environ Chem Lett*, 2024, 22: 785–814
- Wang J, Kong H, Zhang J, Hao Y, Shao Z, Ciucci F. *Prog Mater Sci*, 2021, 116: 100717–100884
- Wang B, Yang F, Feng L. *Small*, 2023, 19: 2302866–2302894
- Zhang R, Xie A, Cheng L, Bai Z, Tang Y, Wan P. *Chem Commun*, 2023, 59: 8205–8221
- Zhou Z, Pei Z, Wei L, Zhao S, Jian X, Chen Y. *Energy Environ Sci*, 2021, 13: 3185–3206
- Chatenet M, Pollet BG, Dekel DR, Dionigi F, Deseure J, Millet P, Braatz RD, Bazant MZ, Eikerling M, Staffell I, Balcombe P, Shao-Horn Y, Schäfer H. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 4583–4762
- Baek DS, Lee J, Lim JS, Joo SH. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 4042–4058
- Sun H, Kim H, Song S, Jung WC. *Mater Rep-Energy*, 2022, 2: 100092–100109
- Li Y, He R, Han P, Hou B, Peng S, Ouyang C. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 279: 119379–119386
- Li Y, Hou Y, Fu Q, Peng S, Hu YH. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 206: 726–733
- Li Y, Li S, Meng L, Peng S. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 650: 266–274
- Zhu Y, Lin Q, Zhong Y, Tahini HA, Shao Z, Wang H. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3361–3392
- Sun T, Zhong W, Zhang M, Tang Y, Wang J, Xu C, Hu L, Wang M. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 8248–8254
- Chandrasekaran S, Li N, Zhuang Y, Sui L, Xiao Z, Fan D, Aravindan V, Bowen C, Lu H, Liu Y. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134073–134088
- Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, Qiao SZ. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2060–2086
- Xu J, Aili D, Li Q, Christensen E, Jensen JO, Zhang W, Hansen MK, Liu G, Wang X, Bjerrum NJ. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 820–830
- Yang H, Driess M, Menezes PW. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102074–2102116
- Niether C, Faure S, Bordet A, Deseure J, Chatenet M, Carrey J, Chaudret B, Rouet A. *Nat Energy*, 2018, 3: 476–483
- Geng B, Yan F, Zhang X, He Y, Zhu C, Chou SL, Zhang X, Chen Y. *Adv Mater*, 2021, 33: 2106781–2106789
- Enkhubayar E, Gaur A, Jang JU, Nayak AK, Na K, Choi W, Han HS. *ChemElectroChem*, 2024, 11: e202300835
- Xiong H, Zhuang R, Cheng B, Liu D, Du Y, Wang H, Liu Y, Xu F, Wang H. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2404077
- Singh B. *Dalton Trans*, 2024, 53: 15390–15402
- Sun X, Wang S, Hou Y, Lu XF, Zhang J, Wang X. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 13089–13106
- Cai Q, Hong W, Jian C, He X, Liu W. *Adv Energy Sustain Res*, 2023, 4: 2200178–2200208
- Zhao Y, Wei S, Pan K, Dong Z, Zhang B, Wu HH, Zhang Q, Lin J, Pang H. *Chem Eng J*, 2023, 421: 129645–129687
- Li J, Zhang J, Shen J, Wu H, Chen H, Yuan C, Wu N, Liu G, Guo D, Liu X. *Mater Chem Front*, 2023, 7: 567–606

- 27 Nørskov JK, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin JR, Chen JG, Pandalov S, Stimming U. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: J23
- 28 Zhao G, Rui K, Dou SX, Sun W. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1803291–1803316
- 29 Feng W, Pang W, Xu Y, Guo A, Gao X, Qiu X, Chen W. *ChemElectroChem*, 2020, 7: 31–54
- 30 Zheng Y, Jiao Y, Jaroniec M, Qiao SZ. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 52–65
- 31 Voiry D, Yamaguchi H, Li J, Silva R, Alves DCB, Fujita T, Chen M, Asefa T, Shenoy VB, Eda G, Chhowalla M. *Nat Mater*, 2013, 12: 850–855
- 32 Li H, Tsai C, Koh AL, Cai L, Contryman AW, Fragaane AH, Zhao J, Han HS, Manoharan HC, Abild-Pedersen F, Nørskov JK, Zheng X. *Nat Mater*, 2016, 15: 48–53
- 33 Kibsgaard J, Jaramillo TF, Besenbacher F. *Nat Chem*, 2014, 6: 248–253
- 34 Anantharaj S, Karthik PE, Noda S. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 23051–23067
- 35 Li Z, Ge R, Su J, Chen L. *Adv Mater Inter*, 2020, 7: 2000396–2000408
- 36 Qian H, Wei J, Yu C, Tang F, Jiang W, Xia D, Gan L. *ACS Catal*, 2022, 12: 14280–14289
- 37 Hong CB, Li X, Wei WB, Wu XT, Zhu QL. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 294: 120230–120244
- 38 Zhang SL, Guan BY, Lu XF, Xi S, Du Y, Lou XWD. *Adv Mater*, 2020, 32: 2002235–2002242
- 39 Kibsgaard J, Jaramillo TF. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14433–14437
- 40 Wang Z, Wang X, Qu M, Cao Y, Zhou L, Zhao Z. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 832–852 (in Chinese) [王兆园, 王新琪, 曲美潼, 曹圆圆, 周丽景, 赵震. 中国科学: 化学, 2023, 53: 832–852]
- 41 Yao R, Li Y, Zhang X, Zhao Y, Wang Y, Lang X, Jiang Q, Tan H, Li Y. *Chem Eng J*, 2023, 471: 144487
- 42 Yu L, Wu L, McElhenny B, Song S, Luo D, Zhang F, Yu Y, Chen S, Ren Z. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3439–3446
- 43 Cui B, Hu Z, Liu C, Liu S, Chen F, Hu S, Zhang J, Zhou W, Deng Y, Qin Z, Wu Z, Chen Y, Cui L, Hu W. *Nano Res*, 2021, 14: 1149–1155
- 44 Guo Y, Fu X, Zhang B, Peng Z. *J Alloys Compd*, 2019, 792: 732–741
- 45 Hua Y, Xu Q, Hu Y, Jiang H, Li C. *J Energy Chem*, 2019, 37: 1–6
- 46 Feng LL, Fan M, Wu Y, Liu Y, Li GD, Chen H, Chen W, Wang D, Zou X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6860–6867
- 47 Chen Z, Ha Y, Jia H, Yan X, Chen M, Liu M, Wu R. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803918–1803930
- 48 Wang J, Zhong H, Wang Z, Meng F, Zhang X. *ACS Nano*, 2016, 10: 2342–2348
- 49 Zhang W, Xi R, Li Y, Zhang Y, Wang P, Hu D. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2023, 658: 130704
- 50 Sahasrabudhe A, Dixit H, Majee R, Bhattacharyya S. *Nat Commun*, 2018, 9: 2014–2027
- 51 Ni X, Dong C, Zhang L, Xiao K, Cheng X, Li X. *J Mater Eng Perform*, 2021, 30: 1737–1747
- 52 Barbosa MR, Bastos JA, Garcia-Jareño JJ, Vicente F. *Electrochim Acta*, 1998, 44: 957–965
- 53 Yang J, Song Y, Dong K, Han EH. *Corrosion Rev*, 2023, 41: 5–20
- 54 Yap FM, Loh JY, Ng SF, Ong WJ. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2303614–2303664
- 55 Lv C, Peng Z, Zhao Y, Huang Z, Zhang C. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 1454–1460
- 56 Wang F, Li Y, Shifa TA, Liu K, Wang F, Wang Z, Xu P, Wang Q, He J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6919–6924
- 57 Panda C, Menezes PW, Walter C, Yao S, Miehl ME, Gutkin V, Meyer K, Driess M. *Angew Chem*, 2017, 129: 10642–10646
- 58 Yan Z, Sun H, Chen X, Liu H, Zhao Y, Li H, Xie W, Cheng F, Chen J. *Nat Commun*, 2018, 9: 2373–2381
- 59 Sun H, Yan Z, Liu F, Xu W, Cheng F, Chen J. *Adv Mater*, 2020, 32: 1806326–1806343
- 60 Liu J, Zhu D, Zheng Y, Vasileff A, Qiao SZ. *ACS Catal*, 2018, 8: 6707–6732
- 61 Hausmann JN, Mebs S, Laun K, Zebger I, Dau H, Menezes PW, Driess M. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3607–3619
- 62 Yu X, Yu ZY, Zhang XL, Li P, Sun B, Gao X, Yan K, Liu H, Duan Y, Gao MR, Wang G, Yu SH. *Nano Energy*, 2020, 71: 104652–104659
- 63 Panda C, Menezes PW, Driess M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11130–11139
- 64 Zou S, Burke MS, Kast MG, Fan J, Danilovic N, Boettcher SW. *Chem Mater*, 2015, 27: 8011–8020
- 65 Chen M, Liu D, Zi B, Chen Y, Liu D, Du X, Li F, Zhou P, Ke Y, Li J, Lo KH, Kwok CT, Ip WF, Chen S, Wang S, Liu Q, Pan H. *J Energy Chem*, 2022, 65: 405–414
- 66 Reier T, Pawolek Z, Cherevko S, Bruns M, Jones T, Teschner D, Selve S, Bergmann A, Nong HN, Schlögl R, Mayrhofer KJJ, Strasser P. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13031–13040
- 67 Zhang Y, Xia X, Cao X, Zhang B, Tiep NH, He H, Chen S, Huang Y, Fan HJ. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700220
- 68 Zhong B, Wan S, Kuang P, Cheng B, Yu L, Yu J. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 340: 123195–123202

- 69 Yu X, Yu ZY, Zhang XL, Zheng YR, Duan Y, Gao Q, Wu R, Sun B, Gao MR, Wang G, Yu SH. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7537–7543
- 70 Yang H, Guo P, Wang R, Chen Z, Xu H, Pan H, Sun D, Fang F, Wu R. *Adv Mater*, 2022, 34: 2107548
- 71 Zhang Y, Liu Y, Ma M, Ren X, Liu Z, Du G, Asiri AM, Sun X. *Chem Commun*, 2017, 53: 11048–11051
- 72 Ma B, Yang Z, Chen Y, Yuan Z. *Nano Res*, 2019, 12: 375–380
- 73 Zhou H, Wang Y, He R, Yu F, Sun J, Wang F, Lan Y, Ren Z, Chen S. *Nano Energy*, 2016, 20: 29–36
- 74 Liu B, Zhao YF, Peng HQ, Zhang ZY, Sit CK, Yuen MF, Zhang TR, Lee CS, Zhang WJ. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606521–1606528
- 75 Yu L, Mishra IK, Xie Y, Zhou H, Sun J, Zhou J, Ni Y, Luo D, Yu F, Yu Y, Chen S, Ren Z. *Nano Energy*, 2018, 53: 492–500
- 76 Han Z, Liang X, Wang S, Zhou L, Zhao Z. *Mater Lett*, 2019, 246: 63–66
- 77 Zhou M, Cheng C, Dong C, Xiao L, Zhao Y, Liu Z, Zhao X, Sasaki K, Cheng H, Du X, Yang J. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2202595–2202609
- 78 Jin M, Zhang X, Shi R, Lian Q, Niu S, Peng O, Wang Q, Cheng C. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 296: 120350–120359
- 79 He W, Han L, Hao Q, Zheng X, Li Y, Zhang J, Liu C, Liu H, Xin HL. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2905–2912
- 80 Wang X, Wang Z, Cao Y, Liu X, Zhou L, Shi J, Guo B, Li D, Ye R, Zhao Z. *J Solid State Chem*, 2024, 331: 124553–124560
- 81 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
- 82 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
- 83 Gao S, Wang Z, Nie P, Jian J, Wang H, Yao F, Chang L. *Catal Sci Technol*, 2024, 14: 3559–3566
- 84 Yu J, Li G, Liu H, Zeng L, Zhao L, Jia J, Zhang M, Zhou W, Liu H, Hu Y. *Adv Sci*, 2019, 6: 1901458–1901466
- 85 Zhang XY, Wang FL, Fu JY, Zhen YN, Dong B, Zhou YN, Liu HJ, Liu DP, Liu CG, Chai YM. *J Power Sources*, 2021, 507: 230279–230289
- 86 Zhang XY, Zhu YR, Chen Y, Dou SY, Chen XY, Dong B, Guo BY, Liu DP, Liu CG, Chai YM. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125831–125861
- 87 Yang C, Zhong W, Shen K, Zhang Q, Zhao R, Xiang H, Wu J, Li X, Yang N. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2200077–2200086
- 88 Tian J, Liu Q, Cheng N, Asiri AM, Sun X. *Angew Chem*, 2014, 126: 9731–9735
- 89 Liu L, Wang Y, Zhao Y, Wang Y, Zhang Z, Wu T, Qin W, Liu S, Jia B, Wu H, Zhang D, Qu X, Chhowalla M, Qin M. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2112207–2112216
- 90 Dinh CT, Jain A, de Arquer FPG, De Luna P, Li J, Wang N, Zheng X, Cai J, Gregory BZ, Voznyy O, Zhang B, Liu M, Sinton D, Crumlin EJ, Sargent EH. *Nat Energy*, 2019, 4: 107–114
- 91 Zhang C, Luo Y, Tan J, Yu Q, Yang F, Zhang Z, Yang L, Cheng HM, Liu B. *Nat Commun*, 2020, 11: 3724–3731
- 92 Liu Y, Li Q, Si R, Li GD, Li W, Liu DP, Wang D, Sun L, Zhang Y, Zou X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606200–1606207
- 93 Tan Y, Xie R, Zhao S, Lu X, Liu L, Zhao F, Li C, Jiang H, Chai G, Brett DJL, Shearing PR, He G, Parkin IP. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2105579–2105590
- 94 Yao Y, Zhu Y, Pan C, Wang C, Hu S, Xiao W, Chi X, Fang Y, Yang J, Deng H, Xiao S, Li J, Luo Z, Guo Y. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 8720–8730
- 95 Zhu S, Duan G, Chang C, Chen Y, Sun Y, Tang Y, Wan P, Pan J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 9885–9895
- 96 Jothi VR, Karuppasamy K, Maiyalagan T, Rajan H, Jung CY, Yi SC. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1904020–1904032
- 97 Jia X, Wang Y, Tang J, Song K, Zhang H, Lin B, Zheng H. *Surf Coatings Tech*, 2023, 464: 129502–129511
- 98 Zhou P, Niu P, Liu J, Zhang N, Bai H, Chen M, Feng J, Liu D, Wang L, Chen S, Kwok CT, Tang Y, Li R, Wang S, Pan H. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2202068–2202077
- 99 Tan Q, Xiao R, Yao X, Xiong T, Li J, Hu Y, Huang Y, Balogun MS. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133514–133521
- 100 Lin J, Li W, Zhao Z, Chen D, Wang X, Lu J, Ye Z, Lu B. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 76: 172–180
- 101 Rempel SV, Rempel AA, Valeeva AA. *ACS Omega*, 2020, 5: 22513–22519
- 102 Rodriguez P, Plana D, Fermin DJ, Koper MTM. *J Catal*, 2014, 311: 182–189
- 103 Dubois V, Pecquenard B, Soulé S, Martinez H, Le Cras F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 2275–2284
- 104 Chandrasekaran S, Sukanya R, Arumugam E, Chen SM, Vignesh S. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2023, 665: 131190–131199
- 105 Li R, Hu B, Yu T, Shao Z, Wang Y, Song S. *Small Methods*, 2021, 5: 2100246–2100254
- 106 Jiang D, Yang L, Yuan H, Zhao L, Yu J, Liu X, Wang Y, Zhang T, Dong T, Huang M, Liu Z, Zhou W, Liu H. *Nano Energy*, 2022, 93: 106892–106902
- 107 Li W, Zhang H, Hong M, Zhang L, Feng X, Shi M, Hu W, Mu S. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134072–134081
- 108 Badiger JG, Arunachalam M, Kanase RS, Sayed SA, Ahn KS, Ha JS, Kang SH. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 51: 156–168

- 109 Zhao H, Li Z, Deng J, Dai X, Cui M, Nie F, Zhang X, Ren Z, Wang Y, Song W, Liu J. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 17422–17433
- 110 Jian C, Cai Q, Liu W. *Chem Commun*, 2021, 57: 11819–11822
- 111 Xu R, Huang J, Cao L, Feng L, Feng Y, Kou L, Liu Q, Yang D, Feng L. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 026508
- 112 Zhou YN, Hu WH, Zhen YN, Dong B, Dong YW, Fan RY, Liu B, Liu DP, Chai YM. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 309: 121230–121238
- 113 Jian C, Hong W, Cai Q, Liu W. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 26113–26118
- 114 Ding X, Zhang M, Chang X, Zhou X. *Dalton Trans*, 2023, 52: 1680–1686
- 115 Xu S, Zhang P, Li H, Li Z, An Z, Chung CH, Lee JY, Kim JM, Yoo PJ. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139461–139471
- 116 Liu W, Tang Y, Liu F, Gao L, Yang D, Yang J, Bao SJ. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 1255–1262
- 117 Zhao P, Peng C, Zhang Q, Fan X, Chen H, Zhu Y, Min Y. *Chem Eng J*, 2023, 461: 142037–142044
- 118 Nie N, Zhang D, Wang Z, Yu W, Ge S, Xiong J, Gu Y, Yang B, Lai J, Wang L. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 318: 121808–121815
- 119 Wu J, Chen T, Zhu C, Du J, Huang L, Yan J, Cai D, Guan C, Pan C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 4474–4480
- 120 Chai C, Yang J, Jiang C, Liu L, Xi J. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5: 2909–2917
- 121 Zhao WK, Sun BC, Han CB, Zhou KL, Wang C, Zheng JY, Lu Y, Fang D, Yan H. *Chem Eng J*, 2023, 465: 143006–143016
- 122 Mehboob A, Sadiqa A, Ahmad A, Anwar A, Tabassum S, Arsalan M, Habila MA, Altaf AR, Yao Y, El-Naas MH. *Results Eng*, 2024, 23: 102516–102525
- 123 Kunwar S, Pandit S, Jeong JH, Lee J. *Mater Today Sustain*, 2020, 9: 100045–100057
- 124 Xie J, Qu H, Xin J, Zhang X, Cui G, Zhang X, Bao J, Tang B, Xie Y. *Nano Res*, 2017, 10: 1178–1188
- 125 Xu L, Zhang S, Huang L, Yang Y, Tao H, Zhu J, Yang C, Li S, Jin R, Dong X. *Surfs Interfaces*, 2022, 32: 102173–102179
- 126 Hao W, Wu R, Huang H, Ou X, Wang L, Sun D, Ma X, Guo Y. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 102–110

Self-supported electrocatalysts for electrocatalytic hydrogen evolution reaction

Rongrong Ye¹, Yuanyuan Cao¹, Lina Zhou³, Di Li¹, Lijing Zhou^{1*}, Zhen Zhao^{1,2*}

¹ Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

² State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

³ China Nuclear Engineering Consulting Co., Ltd., Beijing 100032, China

*Corresponding authors (email: zlj9333@163.com; zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen1586@163.com)

Abstract: Hydrogen energy, characterized by its diverse sources, high combustion calorific value, and cleanliness, is widely regarded as an ideal alternative fuel for future energy supplies. In recent years, electrocatalytic water splitting has emerged as a focal point of research due to its advantages of high hydrogen production efficiency and purity. Consequently, the development of electrocatalysts that exhibit both high efficiency and long-term stability has become imperative. Self-supported electrocatalysts possess numerous advantages, including an abundance of catalytic sites, enhanced electron transfer capabilities, and exceptional durability under high current densities. This review aims to introduce the mechanism and performance evaluation parameters of the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. Additionally, it discusses the selection criteria for conductive substrates and typical synthesis methods employed in self-supported catalysts. Subsequently, the paper elaborates on the preparation strategies, structural properties, and hydrogen evolution performance of self-supported electrocatalysts. Finally, it prospects the future development of self-supporting catalysts.

Keywords: self-supported electrocatalyst, water splitting, hydrogen evolution reaction

doi: [10.1360/SSC-2024-0249](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0249)