



电催化产氢: 从原理到应用

夏玉国, 王挺, 焦秀玲, 陈代荣*

国家胶体材料工程技术研究中心, 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: cdr@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-02-09; 接受日期: 2021-04-13; 网络版发表日期: 2021-06-09

国家重点基础研究发展规划(编号: 2009CB724100)和国家自然科学基金(编号: 11221062, 11452002)资助项目

摘要 全球人口增长及对能源需求的不断增大, 使能源安全问题日益严峻, 开发可持续的非化石燃料能源是解决问题的有效途径. 氢能具有无二氧化碳排放、能量密度高等特点, 因此氢气被认为是理想的能源载体. 在能量转换过程中, 氢气可经由电能从再生能源中产生, 以化学键的形式储存能量, 亦可在需要时通过燃料电池或其他设备转换回电能并输送给终端. 因此, 探究高效的氢气制造方法和转换途径是实现氢能应用的重中之重. 在氢气的制造策略中, 电催化途径因具有快速、高效、高选择性和高性价比等特点成为目前高效制氢的最优选方案之一. 自1833年Faraday首先提出电解水的概念, 到19世纪20~30年代陆续出现不同种类的电解池装置, 再至目前已发展的多种电催化制氢及耦合反应的设计, 电解水制氢技术已取得了很大进步. 本文从电催化制氢的基本原理、性能评价方法、电催化剂种类及电池结构对电催化制氢进行了总结, 并评述了电催化制氢的最新研究进展, 指出了目前研究中存在的问题及可能的解决方案.

关键词 电催化水分解, 析氢反应, 非贵金属催化剂, 电解池设计

1 电催化产氢基本原理

1.1 析氢反应(HER)原理

在标准条件下($T=298\text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=1\text{ atm}$), HER反应的Nernst电位表现出pH依赖特性(式1), 即每增加一个pH值标度, Nernst电位线性变化 -59 mV . 为避免电解质溶液pH的影响, 一般采用可逆氢电极作为参比电极以规避pH的依赖性. 此外, 虽然Nernst电位能够反映电极反应的热力学平衡电位, 但实际催化反应需施加足够的阴极电位以获得相应的反应动力学速率(式2). 因此, 获得高的电催化HER效率的关键在于寻找合适的电催

化剂以降低反应的过电位.

$$E_{\text{HER}} = E^0 - \frac{RT}{F} \times \ln(a_{\text{H}^+} / P_{\text{H}_2}^{1/2}) \quad (1)$$

其中 E^0 为标准电极电势, a_{H^+} 为 H^+ 的活度.

$$E_i = E_{\text{HER}} + iR + \eta \quad (2)$$

其中 iR 为欧姆电势降, η 为反应过电位.

电催化HER反应在酸性和碱性电解液中的反应历程不同, 但都会经历两电子转移和一步氢原子吸附-解吸过程. 如图1所示^[1], 在酸性电解质中, 虽然存在两个不同的反应机理, 但第一步都是Volmer反应, 即氢质子吸附到催化剂表面, 与催化活性位点结合后, 得到催化

引用格式: Xia Y, Wang T, Jiao X, Chen D. Electrocatalytic hydrogen evolution: From principle to application. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 595-609, doi: 10.1360/SSC-2021-0035

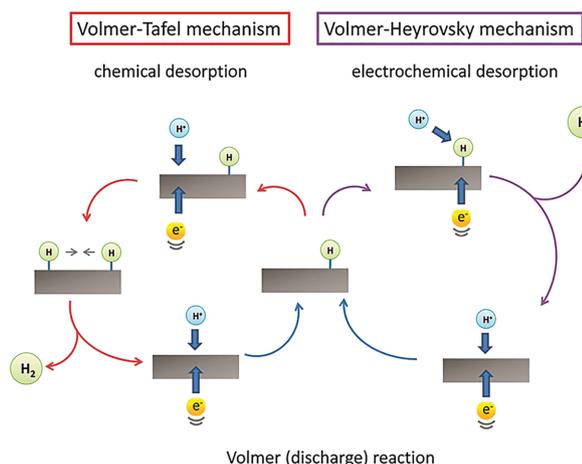
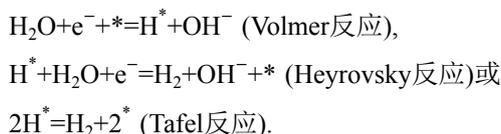


图1 酸性电解质中析氢反应机理示意图^[1] (网络版彩图)
Figure 1 Schematic of HER mechanism in acidic electrolyte [1] (color online).

剂表面电子变成氢原子($H^+ + e^- + * = H^*$, *代表催化剂表面的催化活性位点)。第二步分为两个途径, 由于在酸性电解液中有大量 H^+ , H^+ 与 H^* 结合, 同时得到催化剂表面电子而形成氢气, 这一途径被称为Heyrovsky反应($H^* + H^+ + e^- = H_2$); 但当 H^* 周围有大量 H^* 时, H^* 会倾向于与 H^* 直接结合生成 H_2 , 这一途径被称为Tafel反应($2H^* = H_2 + 2^*$)。在碱性或中性电解液中, HER有相似的反应途径。碱性电解液中由于 H^+ 含量极少, 在Volmer反应进行之前需要先进行水分子解离, 使之形成 H^+ 和 OH^- , 反应途径为



不论是Volmer-Heyrovsky过程还是Volmer-Tafel过程, 决定HER催化性能的关键是氢原子在催化剂表面的吸脱附能力。Nørskov等^[2]利用密度泛函理论计算了不同金属的氢Gibbs自由能, 绘制出与交换电流密度相关的火山型催化剂催化活性分布图(图2)。当 $\Delta G_H = 0$ 时, HER催化剂的性能最好, 此时催化剂对H有较强的吸附能力, M-H键也容易断裂, 有助于H的吸附和氢气的脱附。 ΔG_H 太大或太小都会影响材料的催化性能, $\Delta G_H < 0$ 时, H与催化剂表面的结合能力太弱, 不利于 H^* 的形成; 而 $\Delta G_H > 0$ 时, 氢气在催化剂表面不易脱附。根据火山型图, 理想的HER电催化剂应该具有适宜的金属-氢键形成和释放性能, 即应符合Sabatier原理。

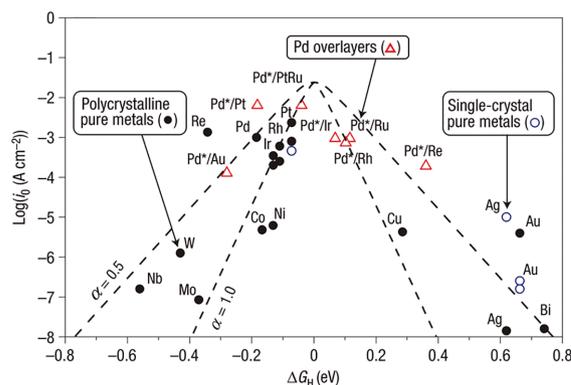


图2 不同金属的HER催化活性火山型图^[2] (网络版彩图)
Figure 2 Volcano plot for the HER catalyzed by various pure metals and metal overlayers [2] (color online).

1.2 电催化产氢性能评价

1.2.1 起始电位/过电位

在极化曲线中, 过电位是评价催化剂电化学性能的最重要参数之一, 起始电位通常取电流密度为 1 mA cm^{-2} 时的电位, 过电位通常取电流密度为 10 mA cm^{-2} 时的电位, 过电位越小, 能量效率越高。在实际应用中, HER反应一般通过电催化剂降低表面吸附氢原子的形成能以降低反应的过电位。

1.2.2 Tafel斜率

Tafel斜率一般用作评价反应动力学速率及推测反应机理, 电极电流和电极电势动力学关系一般由Butler-Volmer方程(式3)描述:

$$j = j_0 \times \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (3)$$

其中 j 为电极电流密度, j_0 为交换电流密度, T 为热力学温度, z 为电极反应所涉及的电子数目, F 为Faraday常数, α_a 为阳极方向电荷传递系数, α_c 为阴极方向电荷传递系数, η 为活化过电势。

交换电流密度反映了平衡电位下的反应速率, 是评估催化剂电催化活性的关键电极参数。在低过电势区间($\eta < 0.005 \text{ V}$), Butler-Volmer方程可简化为(式4)

$$j = j_0 \frac{z F \eta}{RT} \quad (4)$$

在高电势区间($\eta > 0.005 \text{ V}$), Butler-Volmer方程可简化

为Tafel公式(式5):

$$\eta = b \times \log(j/j_0) \quad (5)$$

其中 b 为Tafel斜率, $b=2.3RT/azF$.

Tafel斜率通常用于预测反应速控步和可能的反应路径.

1.2.3 单活性位点转换效率与比活性

高效电催化剂应具备高效的活性位点转换活性. 因此, 比较单活性位点的催化转换效率是评价催化剂活性的理想方法(式6):

$$TOF = \frac{j \times A}{4 \times F \times n} \quad (6)$$

其中 j 为电极电流密度, A 为电极面积, n 为电极上活性金属原子摩尔数.

值得注意的是, 因为电催化剂中各活性位点并非等价的, TOF值只代表催化剂的平均催化活性. 此外, 也可通过催化剂的质量活性和单位电化学比表面积活性比较其电催化活性.

1.2.4 长时间稳定性

工业产氢要求电催化剂必须具备长时间稳定性, 因此, 发展高稳定性的高活性电催化剂对电极来说至关重要. 稳定性评价方法主要包括两种: (1) 记录多次电极循环中线性扫描伏安曲线的变化; (2) 记录恒电流(恒电压)下过电位随时间的变化.

2 电催化产氢应用

利用电催化反应制氢是一项符合可持续发展战略的途径, 电催化剂可降低反应的过电位, 进而减少电能消耗. 目前, 贵金属基催化剂的活性和制造成本仍远远不能满足实际应用的需求, 理论方法和表征技术的发展为研究过渡金属基电催化剂的内在机制和功能做出了极大贡献, 合理设计和合成不同结构材料是开发高活性电催化剂的重要策略, 也为实现更大规模的经济制氢提供了可能. 本文主要总结了过渡金属氧化物(氢氧化物)、氮化物、磷化物、硫化物和碳化物在电催化水分解制氢中的应用, 通过设计催化剂组成及微观结构等策略来提高催化剂的活性和稳定性, 并进一步根据催化机理阐述了不同结构与高催化活性间的构效关系.

2.1 过渡金属氧化物

在电催化水分解的研究中, 过渡金属氧化物由于其经济、稳定、易加工、环境友好等特点, 在电催化领域得到了广泛应用. 目前, 过渡金属氧化物经常被用作HER电催化剂, 但过渡金属氧化物在酸性条件下稳定性差、易被腐蚀溶解、不能长期稳定催化HER反应. 在碱性条件下, 虽然过渡金属氧化物能稳定应用, 但是大多数过渡金属氧化物存在电导率低、反应动力学迟缓、 H^* 吸附位点有限以及氢结合能过高或过低等问题, 使过渡金属氧化物难以成为高活性HER催化剂. 可通过设计异质结构、引入杂原子、单原子负载等策略提高过渡金属氧化物的活性和稳定性. 其中, 构建异质结构是从催化剂表面工程出发促进HER催化剂发展的重要途径^[3,4], 由异质结构带来的协同效应能够提高材料的催化性能. 对于异质结构材料的描述, 人们提出了许多概念, 如无机-半导体结^[5]、半导体-金属异质结构^[6]、半导体-碳异质结构^[7]等, 异质结构材料的特性来自于各组分作用的总和以及各组分间的界面相互作用. 对于HER过程, 异质结构催化剂的独特特性可改善或产生完全新颖的催化性能^[8,9]. Wei等^[10]以碳酸钴为前驱体, 在泡沫镍上制备了一种独立的核/壳结构Co@CoMoO₄纳米线阵列催化剂, 该催化剂建立了Co/CoMoO₄异质结界面和三维多孔结构, 两相之间形成了协同效应, 是一种高效、稳定的HER电催化剂. 在1.0 M KOH溶液中, Co@CoMoO₄的10 mA cm⁻²过电位与商用Pt/C电极接近, 该催化剂优异的HER催化性能主要是由于CoMoO₄与Co间的协同效应、合理设计的开放式多孔结构以及与导电衬底的紧密接触, 使电极活性大大增强. Chen等^[11]通过调控水热、磷化、光还原和电沉积条件, 成功构筑了具有级次结构的FeP/Ag/Co(OH)₂电催化剂, 该催化剂同时具有HER和OER催化活性. 由FeP/Ag/Co(OH)₂电催化剂组装的两电极电解池表现出优异的催化活性和稳定性, 两电极电解池在获得10 mA cm⁻²的电流密度时仅需1.56 V, 优于商业化的Pt/C-IrO₂电极对. 通过理论计算证明该催化剂的界面结构对于OH⁻和H₂O分子的吸附是有利的, 且H₂O分子在FeP与Co(OH)₂界面处的分裂是热力学有利的过程, 这为其他双功能电催化的界面结构设计提供了实验和理论参考.

Gao等^[12]利用氧等离子刻蚀的方法, 在碳布上原

位生长了 $\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoO}_x$, 用于电催化分解水制氢, 并通过理论计算进一步说明了电催化产氢的机理(图3). 通过物理化学表征和电化学测试得出结论: 在酸性电解液中, 催化剂表面的 Mo^{VI} 被还原为 Mo^{IV} , 实现了对HER反应的催化. 通过进一步理论计算发现, 在 $\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoO}_x$ 催化剂表面存在 $\text{Mo}=\text{O}$ 基团, 其能够调节 H^* 的Gibbs自由能, 降低 H^* 的解离能. 以 $\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoO}_x/\text{CC}$ 作为HER电催化剂, 在1.0 M HClO_4 电解液中, 仅需要60 mV的过电位就可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度. Fu等^[13]制备了一种碳包覆的 MoO_2-FeP 异质结, 并用作HER和生物质电氧化反应的双功能电催化剂, 实验和理论计算表明在界面处存在电子从 MoO_2 向 FeP 的转移过程, 电子在 FeP 上的积累有利于 H_2O 和 H^* 的吸附, FeP 和 MoO_2 的协同作用使 $\text{MoO}_2-\text{FeP}@C$ 表现出优异的HER活性, 在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 过电位仅为103 mV, Tafel斜率为 48 mV dec^{-1} .

2.2 过渡金属氮化物

过渡金属内的原子与原子间存在间隙, 当氮原子

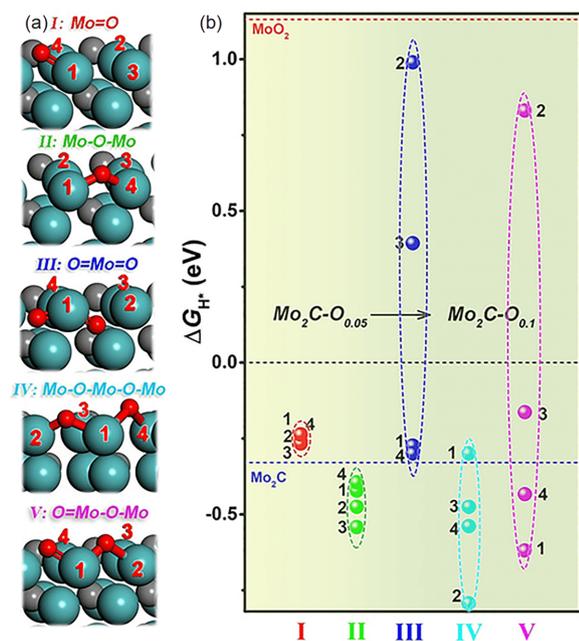


图3 (a) $\text{Mo}_2\text{C}(101)$ 表面与各种氧结合的模型以及(b)相应的表面结合能. Mo、C和O分别用青色、灰色和红色表示^[12](网络版彩图)

Figure 3 (a) Models of $\text{Mo}_2\text{C}(101)$ surface and various oxygen bonding models and (b) the corresponding surface binding energy. Mo, C, and O are represented by cyan, gray, and red, respectively ^[12] (color online).

插入这些间隙时, 就得到了过渡金属氮化物^[14]. 由于氮原子带负电荷, 氮原子的插入使金属晶格发生畸变, 金属的d带变宽, 导致d带收缩增大, 改变了费米能级附近的态密度, 从而使过渡金属氮化物的电子结构发生改变, 使其具备类似于铂和钯等贵金属的催化活性. 因而, 金属氮化物成为最有潜力的能够取代贵金属的催化剂. 目前, HER过渡金属氮化物基催化剂主要包括钴^[15]、镍^[16~22]、铁^[23]、钼^[24,25]、钨^[26,27]、铜^[28]的二元和三元氮化物等, 过渡金属氮化物本征HER催化活性并不突出, 但经过异质原子掺杂、构建异质界面等策略极大地提高了过渡金属氮化物的HER电催化性能. 近几年, 过渡金属氮化物作为HER催化剂的研究虽然已取得重大进展, 其总体性能已达到甚至超过Pt/C催化剂, 但对于其HER催化性能提升的内在机制, 特别是对氮化物中中心过渡金属的调制原理还缺少深入研究.

当异质离子掺杂到过渡金属氮化物中时, 电荷被重新分配使氢吸附自由能得到优化, 从而激活催化位点, 可明显提高HER催化性能. Wang等^[29]发现具有良好金属特性的 Co_4N 是一种很好的电催化析氧反应催化剂, 但对析氢反应催化能力却很差, 究其原因, 其d带能级不利于 H^* 的解吸. 通过水热反应在泡沫镍上生长V掺杂的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线, 然后在 NH_3 气氛中氮化处理, 最终得到 $\text{V}-\text{Co}_4\text{N}$. V的掺杂导致d带中心下降, 有利于 H^* 的解吸. 在碱性电解液中, $\text{V}-\text{Co}_4\text{N}$ 纳米片仅需要37 mV的过电位就可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 明显优于 Co_4N , 甚至接近Pt/C催化剂. 如图4所示, Cui等^[30]制备了组分连续可调的反钙钛矿氮化物 $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{NNi}_3$, 可用作HER电催化剂, 其中 $\text{Cu}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{NNi}_3$ 的催化性能最好, 通过计算表明, A位点(A=Cu或In)取代改变了d带中心的能量, 使 $\text{Cu}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{NNi}_3$ 具有良好的氢吸附自由能, 部分取代得到的衍生反钙钛矿氮化物有更小的水分解动力学障碍, 仅需42 mV的过电位, 电流密度就可达到 10 mA cm^{-2} , 并且在稳定催化60 h后, 过电位仅增加7 mV, 表现出超稳定的性能, 超过了商用Pt/C(增加170 mV). 因此, 通过构建合适的耦合界面来提高HER催化性能, 对于开发高效过渡金属氮化物电催化剂具有重要的意义.

Luo等^[31]报道了一种在 Co_4N 纳米薄片上引入 $\text{MoN}/\text{Co}_4\text{N}$ 异质结构的简便策略, 由于整体异质结构带来特定的电子结构和丰富的催化活性位点间的协同

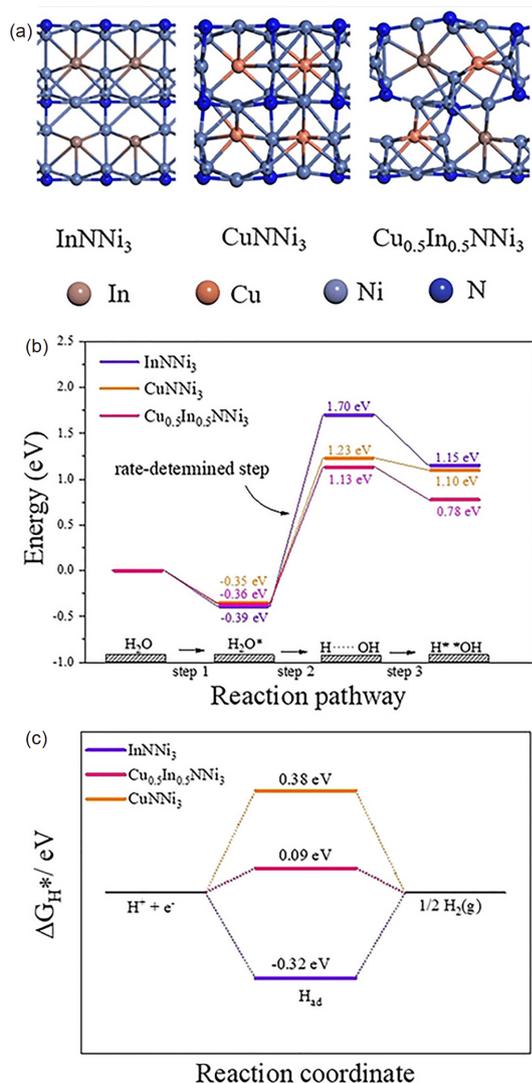


图 4 (a) InNNi₃、CuNNi₃和Cu_{0.5}In_{0.5}NNi₃的计算模型。(b) 中间体在水解离过程中不同步骤的总能量。(c) 计算得到CuNNi₃、InNNi₃和Cu_{0.5}In_{0.5}NNi₃的(100)面上的氢吸附Gibbs自由能^[30] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The calculation model of InNNi₃, CuNNi₃, and Cu_{0.5}In_{0.5}NNi₃. (b) The total energy of different steps in the process of hydrolysis and dissociation of the intermediate. (c) The Gibbs free energy of H_{ad} on the (100) plane of CuNNi₃, InNNi₃, and Cu_{0.5}In_{0.5}NNi₃ is calculated ^[30] (color online).

效应,使MoN/Co₄N具有优越的催化活性和稳定性,并可用于全pH值电解质制氢。在碱性、酸性和中性电解质中,电流密度达到10 mA cm⁻²时的过电位分别是34、44和72 mV。通过理论计算得出,MoN的引入导致集成异质结构的形成,可调整Co₄N的d带中心,优化氢吸附自由能,提高催化剂表面的水吸附能力、H^{*}的扩

散和H₂的解吸,从而大大提高其HER催化活性。

Jiao等^[32]利用在氨气氛中煅烧的方法,成功制备了Co-Mo₅N₆超薄纳米片,并用于电催化水分解制氢。通过理论计算结合实验现象得出,掺杂钴使Mo₅N₆与Co间的电子重新排布,防止中间体吸附能过高,可获得更多的H₂O负吸附能,降低了H₂O的解离能垒,优化了氢吸附自由能,实现了异质结电子的重新分布。该结构由纳米片组成,具有丰富的间隙空间、开放和连接的通道,加速了传质和电子传输。由于其形貌和电子结构特点,Co-Mo₅N₆纳米片在不同pH的电解质中均表现出优异的HER催化性能,特别是在碱性电解液中,仅需要19和280 mV的过电位电流密度就可达到10和1000 mA cm⁻²,优于Mo₅N₆和商业催化剂。

2.3 过渡金属磷化物

过渡金属磷化物是一种有前途的非贵金属基产氢催化剂。2005年,Rodriguez等^[33]基于密度泛函理论计算提出Ni₂P用作电催化产氢的可行性。他们在研究中发现,Ni₂P(001)晶面上P原子的存在减少了活泼Ni的位点,可形成适中的中间体与Ni₂P(001)的键合能力,有利于析氢反应的进行。此后,过渡金属磷化物作为非贵金属基产氢催化剂的优势被大量理论和实验结果所证实。Schaak课题组^[34]基于溶液湿化学方法制备了纯相的Ni₂P纳米颗粒,通过性能和稳定性测试证实了Ni₂P作为HER电催化剂的可行性。Zhang等^[35]基于阳离子交换策略制备了多孔FeP纳米片,在酸性电解质中FeP电催化剂表现出较好的活性和稳定性。Mu等^[36-38]在金属磷化物基HER电催化剂的控制合成方面取得了一系列成果。如图5所示,基于一歩固相反应方法,采用植酸作为P源、三聚氰胺作为C源,Pu等^[36]发展了一种简单的制备过渡金属磷化物的方法(IrP₂、RhP₂、Pd₃P₂)。由于适宜的H^{*}的吸附能,催化剂在酸性和碱性电解质中均表现出优异的一类Pt催化活性和稳定性。此外,基于贵金属的稀缺性,通过少量负载贵金属以获得高效催化活性也是目前电催化剂研究的热点。由于单原子或原子簇的高催化转换效率,极少量贵金属负载也可获得媲美或优于贵金属电催化剂的活性。Chen等^[37]通过向MnFeP电催化剂中引入极少量的Ru金属,获得了优异的HER活性,在10 mA cm⁻²的电流密度下,其过电位仅为35 mV。

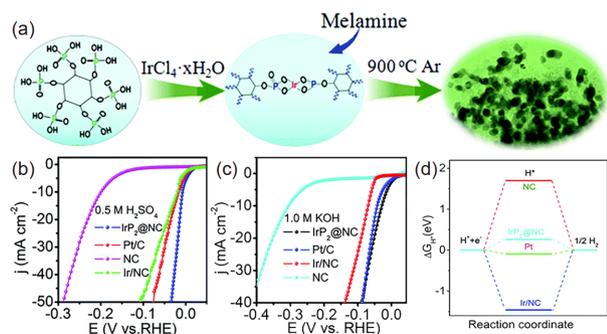


图5 (a) IrP₂@NC的合成示意图; 酸性电解质(b)、碱性电解质(c)中IrP₂@NC的LSV曲线; (d) 自由能变化图^[36] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic illustration of the synthetic procedure for the preparation of IrP₂@NC. HER polarization curves in 0.5 M H₂SO₄ (b) and (c) 1.0 M KOH. (d) Calculated free-energy diagram of HER^[36] (color online).

2.4 过渡金属硫化物

2005年, 科研人员通过计算得出, 二硫化钼(MoS₂)理论上具有优异的HER电催化活性, 其理论催化性能可与贵金属铂相媲美^[39], 自此MoS₂、WS₂等过渡金属硫化物引起了广泛关注. 2007年, Jaramillo等^[40]通过对Au的表面调控制备了具有高催化活性的MoS₂, 使上述理论计算结果得到证实. 通过不同的合成方法调控MoS₂的形貌(如纳米线、纳米颗粒、纳米片等)以暴露更多的活性位点, 可提高MoS₂的催化活性, 这一观点已被一系列的理论和实验结果所证实. Xie等^[41]通过表面催化方法控制合成了具有丰富缺陷的高催化活性的二硫化物纳米片. Yang等^[42]报道了一种将氧化钨部分硫化的硫化钨/氧化钨复合材料, 其拥有丰富的缺陷和活性位点, 在酸性电解液中表现出高的HER电催化活性和长时间稳定性. 通过制造缺陷或将单层薄片堆叠的方式能够使二维硫化钨的(002)表面得到活化, 从而提高催化水分解性能. 如图6所示, Li等^[43]通过金属Zn掺杂MoS₂成功将其中的硫空位浓度提升近3倍(由7.8%提升至20.3%). 过渡金属掺杂还可提高催化剂的导电性, 因此所制备的Zn/MoS₂纳米片表现出较高的HER催化性能. 密度泛函理论模拟表明, 掺杂过渡金属降低了S空位的形成能, 同时能够激活附近的活性位点, 进而提高了其HER催化性能. 类似的研究表明, 将磷元素掺杂到MoS₂表面可优化 ΔG_{H^+} 值, 提高其HER催化性能^[44].

为优化过渡金属硫化物的HER电催化性能, 研发

人员发展了一系列提高其导电性和稳定性并避免其团聚的方法, 其中将过渡金属硫化物与炭黑或石墨烯、碳纳米管等导电材料复合是最常用的有效策略^[45,46]. Li等^[47]将石墨炔进行氮原子掺杂后, 再利用其与MoS₂纳米片进行复合, 得到MoS₂/氮掺杂石墨炔(NGDY)复合结构, 作为HER电极(图7)可有效增强MoS₂的导电性, 提高了其HER电催化活性, 在酸性电解质中该催化剂的寿命甚至优于商业铂碳催化剂.

通过溶胶-凝胶、水热等手段合成了Ni、Fe、Co等过渡金属硫化物(FeS₂、Ni₂S₃、Co₉S₈等)及其复合

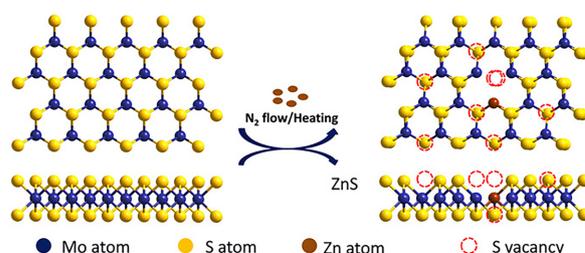


图6 2H-MoS₂纳米片中构建S空位示意图^[43] (网络版彩图)
Figure 6 Schematic of the construction of S vacancies in 2H-MoS₂ nanosheets^[43] (color online).

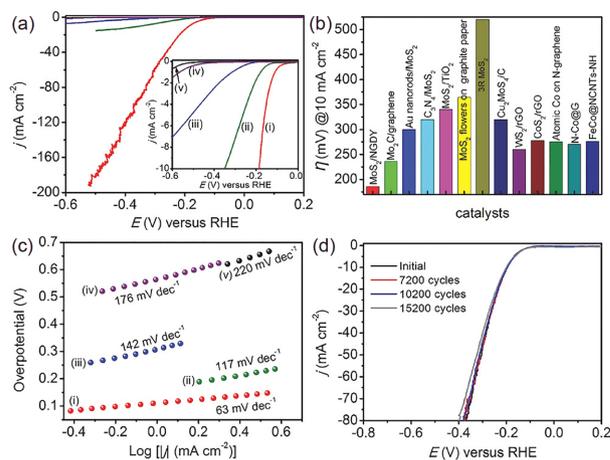


图7 (i) MoS₂/氮掺杂石墨炔、(ii) MoS₂/石墨炔、(iii) MoS₂、(iv) 氮掺杂石墨炔、(v) 石墨炔的LSV曲线(a)和Tafel谱图(c); (b) MoS₂/氮掺杂石墨炔与其他文献报道的催化剂在10 mA cm⁻²电流密度下的过电位; (d) 电催化反应前后的LSV曲线^[47] (网络版彩图)

Figure 7 (i) MoS₂/NGDY, (ii) MoS₂/GDY, (iii) MoS₂, (iv) NGDY and (v) GDY corresponding (a) linear sweep voltammogram (LSV) curve and (c) Tafel curve. (b) Comparison of the overpotential of MoS₂/NGDY and the reported catalyst at 10 mA cm⁻². (d) LSV curves before and after the cycle^[47] (color online).

材料, 并作为HER催化剂^[48-50]. Kong等^[51]发现FeS₂和Ni₂S₃作为催化剂在酸性电解液中均表现出高的电催化产氢性能. Sun等^[52]在碳布基底上生长出的Ni₂S₃纳米片在中性溶液中呈现出高效的HER电催化活性. Chen等^[53]通过催化化学气相沉积(CCVD)方法制备了Co₉S₈与N、S共掺杂的石墨微米管及碳纳米管复合材料(Co₉S₈/GMTs), 通过协同作用提高了HER电催化活性和稳定性. Peng等^[54]制备了比表面积大、电子传输能力强的CoS₂纳米片与碳基纳米材料的三元复合纳米结构材料, 可用作水分解析氢催化剂. Du等^[55]以泡沫镍为基底, 通过原位硫化的方法生长了Co₉S₈/Ni₂S₃异质结构的纳米线, 使Co₉S₈/Ni₂S₃均匀分布, 同时在异质界面中形成大量晶格缺陷, 这些晶格缺陷可调节局部电子排列, 使其成为具有高活性反应位点的异质结构(图8), 此催化剂的电化学双电层电容值是其前驱体的4倍, 由此提供了更多的HER电催化活性位点, 增大了电极与电解液的接触面积, 使电催化OER和HER性能都明显提高. 以泡沫镍为基底构筑的金属硫化物(Ni₃S₂、Co₉S₈、FeS)/氮掺杂碳纳米管阵列具有丰富的电催化活性位点和优异的电导率, 同时具有独特的超疏气表面结构, 可有效提高材料的电催化性能^[56].

2.5 过渡金属碳化物

1973年, Levy等^[57]发现了碳化钨在室温下即可催化水分解产生氢气和氧气, 然而金属钨并没有这种与铂相似的催化性能. Bennett等^[58]认为这主要是由于金属与碳原子的轨道杂化后, 其态密度与铂的态密度相似. 此后, 引发了对过渡金属碳化物HER催化性能的探究, 特别是对碳化钨和碳化钼的研究最具代表性^[59,60]. 例如, 以钼酸苯丙酯作为前驱体制备的多孔Mo₂C纳米棒显示出高电导率和高催化活性^[61]. 为进

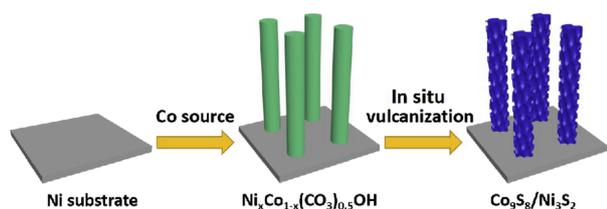


图8 泡沫状Co₉S₈/Ni₃S₂纳米线阵列的合成示意图^[55] (网络版彩图)

Figure 8 Synthetic schematic diagram of foamed Co₉S₈/Ni₃S₂ nanowire array ^[55] (color online).

一步提高催化剂的导电性, 优化其催化性能, 研究人员将碳纳米管、石墨烯等具有高电子和质子传输能力的碳材料与碳化物复合, 取得了很好的效果, 其中有关Mo₂C与石墨烯等碳的复合材料的HER催化性能的研究较多^[62,63]. 例如, MoC₂与纳米碳材料复合后不仅利于电子转移, 而且避免了纳米晶的团聚, 同时还有利于催化剂与电解液的接触, 使MoC₂的HER催化性能得到很大提高^[64]. Wirth等^[65]对IVB-VIB过渡金属碳化物在酸性介质中的HER催化性能进行了系统研究, 结果表明碳化钨具有比碳化钼更好的HER催化性能. Hunt等^[66]首先通过模板法制备了WO₃/SiO₂核壳结构, 并将其进一步高温碳化, 去除SiO₂后获得W₂C/C的复合纳米结构. 为解决W₂C在中性和碱性介质中电催化稳定性较差的问题, Garcia-Esparza等^[67]通过模板法在W₂C纳米颗粒表面包覆碳, 所形成的复合材料在酸性、中性和碱性介质中均表现出较好的催化活性和稳定性. 与金属及金属化合物的复合也是提高碳化物催化性能的有效策略之一. 例如, 将W₂C-WN负载到石墨烯上, 可抑制HER催化过程中氧化钨的形成, 催化剂在酸性条件下的稳定时间可达到300 h^[68]. 将超细W-W₂C纳米颗粒负载到碳纳米管构成的网络中, 形成的W-W₂C/CNT复合材料在酸碱介质中均呈现出优异的HER催化性能(图9)^[69].

3 电解池设计

电解系统的设计是提高电解水效率、促进电解水

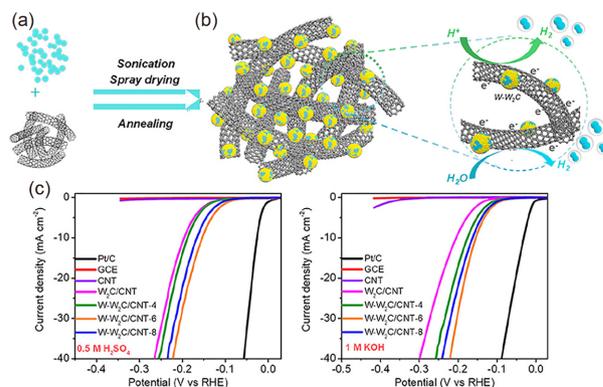


图9 W-W₂C/CNT合成过程示意图. (a) 0.5 M H₂SO₄和(b) 1.0 M KOH中电极材料的极化曲线^[69] (网络版彩图)

Figure 9 Schematic of the W-W₂C/CNT synthesis process. (a) 0.5 M H₂SO₄ and (b) 1.0 M KOH electrode material polarization curves ^[69] (color online).

应用的重要策略. 电解池有很多种, 但一般都包含外加电源、隔膜、电极催化剂. 1789年, Troostwijk和Die-man^[70,71]报道了第一个水分解电解池装置^[72], 他们将两个电极浸入盛有电解质的玻璃电解槽中, 当施加偏压时, 分别在阴极和阳极上同时产生 H_2 和 O_2 (图10(a)), 此装置由于设置简单且内阻低, 目前仍广泛在实验室中使用. 但其缺点也很明显, 电解过程中会产生易爆炸的 H_2/O_2 混合物. 为避免 H_2 和 O_2 的混合, 后来采用了带有隔膜的两室电解池(图10(b))^[73]. 目前用于电解水技术的电解池主要分三类: 固体氧化物电解池(solid oxide electrolytic cell, SOEC)、质子交换膜电解池(proton exchange membrane electrolytic cell, PEM cell)、碱性电解池(alkaline cell).

3.1 固态氧化物电解池

20世纪80年代, Dönitz和Erdle^[74]率先报道了来自Dornier System GmbH的HotElly项目中使用的SOEC, 由于SOEC可将电能转化为化学能, 高效产生氢气, 从而引起了研究者的极大兴趣, 其单电池工作电流为 0.3 A cm^{-2} , 在低电压下可达到100%的Faraday效率. 后来, Westinghouse Electric Corporation(西屋电气公司)对SOEC的发展做出了极大贡献. 在过去10年中, 该方向的研究呈指数增长, 世界各地的公司、研究中心和大学都对这一领域表现出极大兴趣. SOEC至今仍在开发中, 由欧盟委员会资助的另一个固体氧化物电解池项目是Relhy^[75].

从化学反应和能量转化的角度看, 固体氧化物高温电解水产氢是 H_2 在固体氧化物燃料电池中与氧气反应生成水的逆过程, 即实现了电能到化学能的转换. 当施加适当的电压后, 处于阴极(产氢)侧的水分子发

生分解, 生成吸附态的H和O, H与H结合直接生成 H_2 并扩散逸出电极被收集; 吸附态的O则捕获两个电子形成 O^{2-} , 通过阳离子导体电解质扩散至阳极与电解质的界面, O^{2-} 在界面处被氧化, 捕获的两个电子流向外电路完成电流回路, 失去电子的O则结合成 O_2 扩散出氧电极.

目前的研究主要聚焦于为SOEC开发新颖的、改良的、低成本和高度耐用的电极材料、相关制造工艺开发以及高效耐用SOEC的集成. 除去电解水, 相关器件也可用于将 CO_2 电解成CO, 以及将 H_2O/CO_2 电解成 H_2/CO (合成气), 目前SOEC应用时仍需要较高的反应温度, 作为氧离子传输介质的陶瓷韧性较低, 安全性较差, 如果能够解决陶瓷材料在高温和长期运行下的稳定性问题, SOEC技术在未来商业制氢方面具有巨大的应用潜力.

3.2 碱性电解池

目前商业电解水装置是碱性电解池, 碱性电解已成为一种成熟的氢生产技术, 可实现兆瓦级电解水制氢, 是全球范围内最广泛应用的电解制氢技术^[76]. 在碱性电解池中, 电解液为KOH溶液. 氢气和氧气的产生是依靠两个负载催化剂的产气电极, 两电极中间一般用石棉隔膜做物理隔绝. 石棉隔膜廉价易得, 孔隙结构允许阴、阳离子自由穿梭, 适合作为碱性电解池隔膜. 相比其他电解装置, 多数非贵金属催化剂都能在碱性电解液中稳定进行电解水反应, 廉价非贵金属催化剂的使用可有效降低碱性电解池的成本. 但是碱性电解池隔膜存在石棉隔膜的耐压性和耐久性都较差的问题, 石棉两侧的压力差和长时间使用都会降低石棉隔膜的隔离气体能力. 电解池中产氢与产氧两室的产气速率不同, 造成两侧的气体压差, 易产生气体扩散, 同时石棉隔膜仅仅对气体做物理隔绝, 并不能保证所产氢气的高纯度^[77]. 另外, 电解水过程中产氧端会产生活性氧, 电解池中活性氧的存在会慢慢腐蚀石棉隔膜, 缩短其使用寿命.

3.3 PEM电解池

为克服碱性电解池的缺点, 20世纪60年代, General Electric公司开发了第一台基于聚合物电解质概念的水电解池^[78,79], 其使用固态磺化聚苯乙烯膜做电解质, 该类型电解池也被称之为质子交换膜或聚合物电

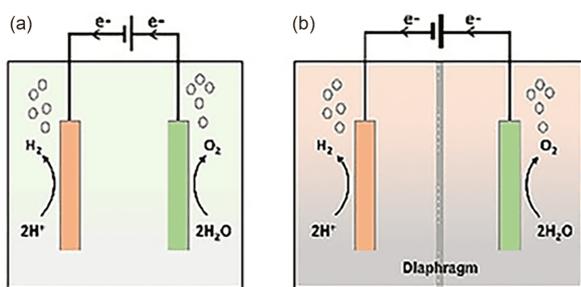


图10 一室式电解池(a)和两室式电解池(b)的示意图^[73] (网络版彩图)

Figure 10 Schematic of (a) one-chamber electrolytic cell and (b) two-chamber electrolytic cell [73] (color online).

解质膜(均缩写为PEM)电解池. 聚合物电解质膜(Nafion)极薄(约20~300 μm), 因而具有高质子导电性和低气体透过性, 具有获得紧凑的系统设计及高压运行的能力. 一般来讲, 欧姆损耗限制电解池的最大可实现电流密度, 而厚度极低的薄膜能够提供良好的质子导电性($0.1 \pm 0.02 \text{ S cm}^{-1}$)^[80], 进而实现更高的电流密度. PEM电解池可在高电流密度下运行, 极值可达 2 A cm^{-2} , 这降低了运行成本, 进而也降低了电解过程的总成本.

由于质子交换膜极薄, 质子跨膜传输对功率输入反应迅速, 而不像液体电解质那样被惯性所延迟, 聚合物电解质膜的低气体穿越率(产生高纯氢)允许PEM电解池在宽功率输入范围内工作. 在低负载下运行的碱性电解池中, 氢气和氧气的产生速率低, 而通过隔膜的氢气渗透率保持恒定, 从而在阳极(形成氧气)侧产生较大浓度的氢气, 具有爆炸的危险^[81,82]. 与碱性电解池相比, 由于氢气通过聚合物膜的渗透性极低(如Nafion117的渗透率小于 $1.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), PEM电解池可在整个标称功率密度范围(10%~100%)内工作, 产生高纯氢气(表1).

PEM电解池还存在与压力有关的问题, 如随着压力的增加, 出现气体渗透现象^[83]. 在高于100 bar的压力下电解需要使用较厚的膜, 内部气体临界浓度(主要

为 O_2 中的 H_2 含量)必须小于安全阈值(O_2 中 H_2 的体积百分比含量). 解决压力问题的一个方案是在膜材料中掺入其他填料, 这可降低通过膜的气体渗透率(跨膜)^[84], 但也通常会导致离子通过率下降. 质子交换膜须耐腐蚀, 不仅必须抵抗苛刻的低pH值的强酸性条件(pH~2), 在高电流密度下还必须承受较高的过电压(~2 V). 不仅所用的催化剂需要耐腐蚀性, 而且集电器和隔板也需要耐腐蚀. 在酸性环境下可选择的电解池材料有限, 一般使用贵金属催化剂(如铂族金属Pt、Ir和Ru)、钛基集电器和隔板, 这限制了PEM电解池的工业化应用.

在过去几年中, 通过不断改善, 碱性电解池的性能已取得相当大的进步, 其目的是最大程度地节省电能并提高电流密度以降低成本. 较大的电解水装置可以达到 $760 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ (68 kg h^{-1})的制氢率, 电流密度约为 0.4 A cm^{-2} , 电能损耗约为3.5 MW. 碱性电解池中氢的最低生产量为额定容量的25%~40%, 施加该下限是为了防止在低电流密度下通过这些气体的高扩散通量形成 H_2 和 O_2 的混合物. 工作温度为5~120 $^\circ\text{C}$, 而加压电解槽的工作压力可能会从大气压到最高10~30 bar不等. 尽管加压电解池可避免对 H_2 的压缩, 但其总体效率比环境压力电池稍差, 且对隔板的要求更高. 隔板在防止 H_2/O_2 混合中起到至关重要的作用, 其性能确实会通过其对欧姆过电势的影响而影响电解槽的性能. 隔板应具有高的化学和机械稳定性、低的离子电阻率和高润湿性. 此外, 它必须承受极端条件: 高温下的强碱性环境. 研究人员已开发出基于聚合物(如聚砜)和陶瓷(如 ZrO_2 颗粒)的多孔复合材料来代替以前常见的石棉隔板. 在最近开发的材料中, Zirfon是一种微孔有机矿物材料, 包含亲水性 ZrO_2 粉末(85 wt%)和聚砜(15 wt%), 具有高表面积($22 \text{ m}^2/\text{g}$)的同时润湿性非常好.

氢气在很多领域已成为重要的燃料, 尤其是在运输部门, 由可再生能源供电的碱性电解池可用于为未来的加氢站提供无碳氢. 最早的氢气加注站可追溯到20世纪80年代位于美国Los Alamos的加氢站, 当时美国阿拉莫斯国家实验室为了验证液态 H_2 作为燃料的可行性而建造了该站, 之后越来越多的加氢站逐渐建成, 这些加氢站可为氢燃料电池汽车(HFCV)提供燃料. 科研人员探究了用于大型电力存储的可用技术, 用以缓解未来电力系统中因高风电渗透而引起的问题, 并已确定大型(兆瓦级)碱性电解系统是主要的可用选择之一. 世界上有许多加氢站在运行, 其中一些

表1 碱性电解池和PEM电解池的技术指标^[82]

Table 1 Technical indicators of an alkaline electrolytic cell and PEM electrolytic cell [82]

参数	碱性电解池	PEM电解池
温度 ($^\circ\text{C}$)	60~80	50~80
压强 (bar)	<30	<30
电流密度 (mA cm^{-2})	0.2~0.4	0.6~2.0
电压 (V)	1.8~2.4	1.8~2.2
功率密度 (mW cm^{-2})	<1	<4.4
电压效率HHV (%)	62~82	67~82
单位能耗 (只考虑电极) (kW h Nm^{-3})	4.2~5.9	4.2~5.6
单位能耗 (电解池整体) (kW h Nm^{-3})	4.5~7.0	4.5~7.5
低负载工作系数 (%)	20~40	0~10
电极面积 (m^2)	>4	<0.03
氢气产量 ($\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$)	760	10
电极寿命 (h)	<9000	<20000
电解池寿命 (y)	20~30	10~20
性能衰减速率 ($\mu\text{V h}^{-1}$)	<3	<4

使用碱性电解池在现场产生氢气^[80].

3.4 分步式电解水电解池

发展至今, 以碱性电解池为代表的水电解池还存在一些问题: 首先, 为实现氢氧分离, 必须使用隔膜将H₂和O₂分隔开, 而隔膜的存在会使电解水的过电位增加(增大内阻), 进而增加电解水的能耗, 降低了能量效率; 其次, 电解水产氢速率为产氧速率的两倍, 在高功率下运行时, 由于渗透压的存在, 氢气和氧气会有一定程度的渗透混合, 降低了氢气纯度, 进而影响反应的安全性; 最后, 隔膜两侧的压差及产氧电极生成的活性氧会缓慢腐蚀电解池隔膜, 缩短隔膜寿命, 增大氢氧混合的风险.

为了与蒸气甲烷重整和其他基于石化生产的制氢技术相竞争, 电解水制氢需要真正的技术改进, 其电解池的设计也需要相应的调整. 在各种电解水制氢的实施方式中, 电解池基本设计都包含用于产氧的阳极、用于产氢的阴极和它们之间的隔膜, 施加电流后, 产氢产氧两个反应在时间和空间上都是同步的, 这导致如上所述的一系列问题. 科研人员因而提出了解耦分步式电解水方案, 在该方案中引入了可被反复氧化还原的辅助接力电极, 常规电解水中同时产生氢气和氧气被分步的HER和OER步骤所取代. 当产气电极与辅助接力电极连接后, 辅助接力电极并不产气, 而电极材料能够有效存储/释电解液中的离子, 进而可实现氢气和氧气的分步产生. 当辅助电极被完全氧化/还原后, 可再与产氧/产氢电极连接, 实现接力电极的再生和产气端氧气/氢气的产生, 从而使反应可持续进行. 显然, 辅助电极适宜的氧化还原性与优异的电化学性能是辅助接力电极分步式电解水最重要的影响因素. 在选择适宜的接力电极(辅助电极)时, 需要考虑4个标准: (1) 接力电极和产气电极间的快速和可逆电子转移; (2) 对于高速产气具有好的循环性与耐久性; (3) 低成本、组分简单; (4) 液相介质中的高溶解度.

Symes和Cronin于2013年提出利用电子耦合质子缓冲液(ECPB)实现分步式水分解的概念, 提出了新的电解池设计, 充分利用可溶性氧化还原介质磷钼酸^[85]、醌衍生物^[86]和硅钨酸^[87]等作为接力缓冲液. 例如, 利用硅钨酸(H₄[SiW₁₂O₄₀])作为液态接力电极, 将硅钨酸氢化还原, 再将还原后的硅钨酸与铂催化剂接触, 硅钨酸在铂的催化下可自发释放H₂, 而无需额外

能量输入(图11). Cronin利用WO₃光电极和H₃PMo₁₂O₄₀辅助介质, 进一步证明了该策略可用于太阳能驱动的水分解.

液相辅助电极材料一般需与集流体充分接触, 以实现较快的氧化还原, 除液相氧化还原介质之外, 固态辅助接力电极也被用于分步水分解. 例如, Xia等^[88]提出利用有机高分子聚三苯胺(PTPAn)作为固态辅助电极实现分步式水分解(图12). 与液态质子缓冲液不同, 固态辅助电极有以下优点: (1) 无需PEM膜将两电极隔开; (2) 固态辅助电极实现分步解耦过程是相变过程或离子吸附/插层过程, 不受电解液中质子浓度的影响; (3) 与液态辅助电极相比, 固态辅助电极的耐久性较好, 长期稳定性更加出色. 将这种水分解方案与商用光伏太阳能板结合, 展示了太阳能驱动的分步式电解水产制备高纯氢的系统.

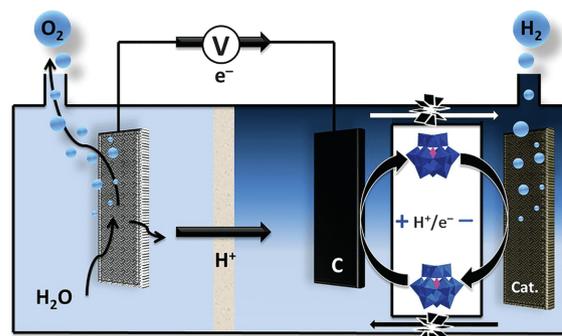


图11 以硅钨酸为介质的电解水产氢示意图^[87] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic of hydrogen production from water electrolysis with silicotungstic acid as a medium^[87] (color online).

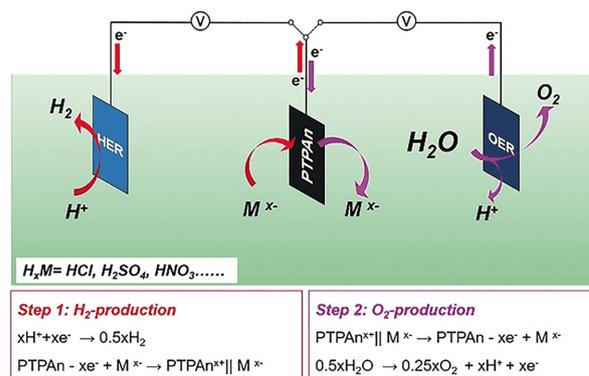


图12 解耦水电解过程中产生氢/氧的示意图^[88] (网络版彩图)

Figure 12 Schematic of hydrogen/oxygen production during decoupled water electrolysis^[88] (color online).

早期的分步式解耦电解水是以电子耦合质子缓冲液作为氧化还原介质,但质子缓冲液具有局限性,首先是质子缓冲液仅能用于强酸性介质,不能在中性或碱性电解质中使用,这限制了适宜电催化剂的选择.特别是对于阳极半反应,大多数非贵金属基材料在低pH值条件下不具备良好的OER电催化性能.最近, Sun等^[89]报道了一种在碱性或中性电解液中的分步解耦水分解方法,即利用 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{FeCl}$ 在碱性/中性电解液中的高溶解度,将其作为辅助电极,实现分步式电解水.

适宜的固态辅助电极材料同样适用于中性/碱性电解液中的分步式水分解. Xia等^[90]使用廉价易得的氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$)作为辅助电极,通过 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 的可逆氧化还原来实现产氢产氧的解耦,同时将分步式产氢策略扩展到氯碱电解行业,使用 $\text{Na}_{0.44}\text{-MnO}_2$ 作为辅助电极实现了氯碱生产中氢气和氯气的分步解耦产生^[91]. Grader等^[92]以钴掺杂的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为辅助电极,使用两步电化学-化学循环的方法(图13)在较低的电池电压(1.44~1.60V)下实现了分步解耦水分解.最近,快离子导体如 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 也被用作固态氧化还原介质,用于分步式产氢产氧^[93].

4 总结与展望

本文总结了近10年来基于低成本、高性能的过渡金属化合物电催化剂和用于电催化水分解体系的电解池构筑的最新研究进展.通过设计非贵金属(如Mo、Fe、Co、Ni、W、V等)氧化物、氮化物、碳化物、硫属化合物纳米材料的结构组成,可获得与基准Pt基催化剂相当的催化活性.具体地,目前主要的研究工

作致力于催化剂材料的结构设计和电子调制:(1)建立特定的体系结构以暴露大量的表面活性位点;(2)与导电载体结合以加速电子和离子的运输,从而减少动力学反应障碍;(3)与除碳之外的其他材料偶联形成异质结构和/或异质界面,以协同促进HER反应动力学;(4)掺杂其他原子用以调节材料的电子构型并优化催化剂表面的热力学氢吸附/解吸;(5)基于理论探究催化剂表面水分解热力学和动力学规律,以阐释水分解产氢特性的内在机制.

目前,虽然在高性能过渡金属基HER电催化剂的研发方面取得了重大进展和突破,但只有极少数具有与Pt基催化剂相媲美的综合性能,包括电催化活性、耐久性以及在宽pH值范围内的化学/催化稳定性.非贵金属电催化剂在应用中还存在以下问题:(1)实验室条件所测得的非贵金属基电催化剂性能数据与工业应用条件相差较远,除测试条件较为温和外,未考虑强酸、强碱、高温条件的影响;(2)过渡金属基电催化剂普遍导电性不如贵金属基催化剂.虽然与碳基材料制作复合电催化剂可提高其导电性,但往往未考虑碳基材料在强酸强碱电解质中腐蚀行为;(3)合成高性能非贵金属基电催化剂策略往往较为复杂,不适合规模化应用.因此,非贵金属基电催化剂往往在某一方面性能超过贵金属基电催化剂,但综合性能均有所欠缺.改善现有过渡金属基催化剂特性和探索新的催化剂将是未来几年的主要研究内容,并且理想的催化剂应由地球丰度高的元素和低成本的材料制成.应当指出,尽管目前已取得了可喜的进步和许多成就,但将电解水用于商业化制氢还有漫长的探索之路.首先,对于电解水催化剂本身认识不足:(1)对于催化活性中心和催化剂长时间稳定性还缺乏深入认识;(2)对于电解质中溶剂分子和离子对电催化过程的影响认识不足;(3)催化剂的实际表面积缺乏有效的测试手段.特别是目前对于纳米材料聚集体表面积的测试手段往往是不适合的.另外,目前电解水催化剂的研究存在跟风与泛化问题,大量缺乏现实应用前景的材料被用于电解水催化制氢,万物皆可电解水,这一问题值得注意.

本文还总结了三种电解水技术的电解池(固体氧化物电解池、质子交换膜电解池、碱性电解池)的最新技术指标,对比了三种电解技术的优缺点,评述了电解池应具有的特点和未来发展方向,即高成本效益、长时间稳定性、高电流密度等.同时,重点介绍了氢

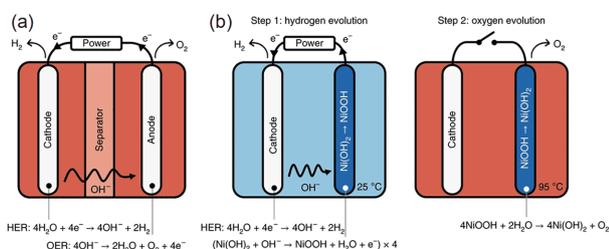


图13 一步式碱性水电解池和氢氧化镍作为辅助电极分步水电解示意图^[92] (网络版彩图)

Figure 13 Schematic of stepwise water electrolysis with a one-step alkaline water electrolysis cell and nickel hydroxide as an auxiliary electrode^[92] (color online).

气和氧气分步产生的解耦水分解研究进展: (1) 解耦的电解水分解涉及除HER和OER之外的另一组氧化还原反应(即介质的氧化和还原); (2) 该类型电解池为无隔膜电解池, 在一定程度上降低了电解池的内阻; (3) 解耦操作的另一优点是可在高压下操作以产生加压氢气; (4) 解耦的电化学-化学水分解策略部分消除了与电解池隔膜有关的电压损失。

经过两个多世纪的耦合水电解发展, 解耦水分解避免了同时释放氢气和氧气, 有望用于商业产氢或绿色能源(如太阳能、风能)等供电不稳定的体系中, 并

为利用可再生资源高效、稳定、低成本和高压制氢提供了可能。可以预期, 在电催化产氢领域, 未来可能的研究方向有: (1) 发展简单、低能耗的非贵金属基电催化剂批量化制备方法; (2) 深入探究电催化机理, 特别关注电解液对催化过程的影响; (3) 开发新型的耐强酸非贵金属基电催化剂用于质子交换膜电解池; (4) 开发新型的抗衰老电极材料用于固体氧化物电解池。总体而言, 这一新领域正在迅速兴起, 基于大量研发工作, 通过发现更多的氧化还原电极或介质材料, 并评估其性能和稳定性, 有望最终实现水分解制氢的工业化应用。

参考文献

- 1 Morales-Guio CG, Stern LA, Hu X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6555
- 2 Greeley J, Jaramillo TF, Bonde J, Chorkendorff I, Nørskov JK. *Nat Mater*, 2006, 5: 909–913
- 3 Guo Y, Tang J, Wang Z, Kang YM, Bando Y, Yamauchi Y. *Nano Energy*, 2018, 47: 494–502
- 4 Guo Y, Gan L, Shang C, Wang E, Wang J. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1602699
- 5 Guo Y, Shang C, Wang E. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 2504–2507
- 6 Mieszawska AJ, Jalilian R, Sumanasekera GU, Zamborini FP. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10822–10823
- 7 Li Y, Bando Y, Golberg D. *Adv Mater*, 2004, 16: 93–96
- 8 Hou D, Zhou W, Liu X, Zhou K, Xie J, Li G, Chen S. *Electrochim Acta*, 2015, 166: 26–31
- 9 Hou Y, Zhuang X, Feng X. *Small Methods*, 2017, 1: 1700090
- 10 Xiang R, Duan Y, Peng L, Wang Y, Tong C, Zhang L, Wei Z. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 246: 41–49
- 11 Ding X, Xia Y, Li Q, Dong S, Jiao X, Chen D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 7936–7945
- 12 He L, Zhang W, Mo Q, Huang W, Yang L, Gao Q. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3544–3548
- 13 Yang G, Jiao Y, Yan H, Xie Y, Wu A, Dong X, Guo D, Tian C, Fu H. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000455
- 14 Han N, Liu P, Jiang J, Ai L, Shao Z, Liu S. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 19912–19933
- 15 Bhattacharyya S, Kurian S, Shivaprasad SM, Gajbhiye NS. *J Nanopart Res*, 2010, 12: 1107–1116
- 16 Liu B, He B, Peng HQ, Zhao Y, Cheng J, Xia J, Shen J, Ng TW, Meng X, Lee CS, Zhang W. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800406
- 17 Zhou G, Ma Y, Wu X, Lin Y, Pang H, Zhang M, Xu L, Tian Z, Tang Y. *Chem Eng J*, 2020, 402: 126302
- 18 Sun Y, Xu K, Zhao Z, Li X, Chen G, Li C. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 278: 119284
- 19 Huang C, Yu L, Zhang W, Xiao Q, Zhou J, Zhang Y, An P, Zhang J, Yu Y. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 276: 119137
- 20 Liu X, Lv X, Wang P, Zhang Q, Huang B, Wang Z, Liu Y, Zheng Z, Dai Y. *Electrochim Acta*, 2020, 333: 135488
- 21 Ma Y, He Z, Wu Z, Zhang B, Zhang Y, Ding S, Xiao C. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 24850–24858
- 22 Yin Z, Sun Y, Zhu C, Li C, Zhang X, Chen Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 13648–13658
- 23 Chen WF, Sasaki K, Ma C, Frenkel AI, Marinkovic N, Muckerman JT, Zhu Y, Adzic RR. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6131–6135
- 24 Anjum MAR, Lee JS. *ACS Catal*, 2017, 7: 3030–3038
- 25 Ojha K, Saha S, Banerjee S, Ganguli AK. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 19455–19461
- 26 Shi J, Pu Z, Liu Q, Asiri AM, Hu J, Sun X. *Electrochim Acta*, 2015, 154: 345–351
- 27 Ren B, Li D, Jin Q, Cui H, Wang C. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 19072–19078
- 28 Panda C, Menezes PW, Zheng M, Orthmann S, Driess M. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 747–754
- 29 Chen Z, Song Y, Cai J, Zheng X, Han D, Wu Y, Zang Y, Niu S, Liu Y, Zhu J, Liu X, Wang G. *Angew Chem*, 2018, 130: 5170–5174
- 30 Zhang J, Zhang L, Du L, Xin HL, Goodenough JB, Cui Z. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17488–17493
- 31 Yao N, Meng R, Su J, Fan Z, Zhao P, Luo W. *Chem Eng J*, 2020, 26: 127757

- 32 Lin F, Dong Z, Yao Y, Yang L, Fang F, Jiao L. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002176
- 33 Liu P, Rodriguez JA. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14871–14878
- 34 Popczun EJ, McKone JR, Read CG, Biacchi AJ, Wiltrout AM, Lewis NS, Schaak RE. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9267–9270
- 35 Xu Y, Wu R, Zhang J, Shi Y, Zhang B. *Chem Commun*, 2013, 49: 6656–6658
- 36 Pu Z, Zhao J, Amiin IS, Li W, Wang M, He D, Mu S. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 952–957
- 37 Chen D, Pu Z, Lu R, Ji P, Wang P, Zhu J, Lin C, Li H, Zhou X, Hu Z, Xia F, Wu J, Mu S. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000814
- 38 Wang P, Pu Z, Li W, Zhu J, Zhang C, Zhao Y, Mu S. *J Catal*, 2019, 377: 600–608
- 39 Hinnemann B, Moses PG, Bonde J, Jørgensen KP, Nielsen JH, Horch S, Chorkendorff I, Nørskov JK. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5308–5309
- 40 Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Horch S, Chorkendorff I. *Science*, 2007, 317: 100–102
- 41 Xie J, Zhang H, Li S, Wang R, Sun X, Zhou M, Zhou J, Lou XWD, Xie Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 5807–5813
- 42 Ling Y, Yang Z, Zhang Q, Zhang Y, Cai W, Cheng H. *Chem Commun*, 2018, 54: 2631–2634
- 43 Wu W, Niu C, Wei C, Jia Y, Li C, Xu Q. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 2029–2033
- 44 Liu P, Zhu J, Zhang J, Xi P, Tao K, Gao D, Xue D. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 745–752
- 45 Xue Y, Zuo Z, Li Y, Liu H, Li Y. *Small*, 2017, 13: 1700936
- 46 Kibsgaard J, Chen Z, Reinecke BN, Jaramillo TF. *Nat Mater*, 2012, 11: 963–969
- 47 Yu H, Xue Y, Hui L, Zhang C, Zhao Y, Li Z, Li Y. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707564
- 48 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
- 49 Ye C, Zhang L, Guo C, Li D, Vasileff A, Wang H, Qiao SZ. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1702524
- 50 Zhong H, Li K, Zhang Q, Wang J, Meng F, Wu Z, Yan J, Zhang X. *NPG Asia Mater*, 2016, 8: e308
- 51 Kong D, Cha JJ, Wang H, Lee HR, Cui Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3553–3558
- 52 Tang C, Pu Z, Liu Q, Asiri AM, Sun X. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 508–514
- 53 Guo M, Liu Y, Dong S, Jiao X, Wang T, Chen D. *ChemSusChem*, 2018, 11: 4150–4155
- 54 Peng S, Li L, Han X, Sun W, Srinivasan M, Mhaisalkar SG, Cheng F, Yan Q, Chen J, Ramakrishna S. *Angew Chem*, 2014, 126: 12802–12807
- 55 Du F, Shi L, Zhang Y, Li T, Wang J, Wen G, Alsaedi A, Hayat T, Zhou Y, Zou Z. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 253: 246–252
- 56 Guo M, Qayum A, Dong S, Jiao X, Chen D, Wang T. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 9239–9247
- 57 Levy RB, Boudart M. *Science*, 1973, 181: 547–549
- 58 Bennett LH, Cuthill JR, McAlister AJ, Erickson NE, Watson RE. *Science*, 1974, 184: 563–565
- 59 Miao M, Pan J, He T, Yan Y, Xia BY, Wang X. *Chem Eur J*, 2017, 23: 10947–10961
- 60 Vrabel H, Hu X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 12703–12706
- 61 Xiao P, Yan Y, Ge X, Liu Z, Wang JY, Wang X. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 154–155: 232–237
- 62 Cui W, Cheng N, Liu Q, Ge C, Asiri AM, Sun X. *ACS Catal*, 2014, 4: 2658–2661
- 63 He C, Tao J. *Chem Commun*, 2015, 51: 8323–8325
- 64 Youn DH, Han S, Kim JY, Kim JY, Park H, Choi SH, Lee JS. *ACS Nano*, 2014, 8: 5164–5173
- 65 Wirth S, Harnisch F, Weinmann M, Schröder U. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 126: 225–230
- 66 Hunt ST, Nimmanwudipong T, Román-Leshkov Y. *Angew Chem*, 2014, 126: 5231–5236
- 67 Garcia-Esparza AT, Cha D, Ou Y, Kubota J, Domen K, Takanabe K. *ChemSusChem*, 2013, 6: 168–181
- 68 Chen WF, Schneider JM, Sasaki K, Wang CH, Schneider J, Iyer S, Iyer S, Zhu Y, Muckerman JT, Fujita E. *ChemSusChem*, 2014, 7: 2414–2418
- 69 Hu Y, Yu B, Ramadoss M, Li W, Yang D, Wang B, Chen Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 10016–10024
- 70 Van Troostwijk AP, Deiman JR. *Obs Phys*, 1789, 35: 369–381
- 71 Van Troostwijk AP, Deiman JR. *Ann Phys*, 1790, 2: 130–141
- 72 de Levie R. *J Electroanal Chem*, 1999, 476: 92–93
- 73 Liu X, Chi J, Dong B, Sun Y. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 2157–2166
- 74 Dönitz W, Erdle E. *Int J Hydrogen Energy*, 1985, 10: 291–295
- 75 Laguna-Bercero MA. *J Power Sources*, 2012, 203: 4–16
- 76 Choi P, Bessarabov DG, Datta R. *Solid State Ion*, 2004, 175: 535–539

- 77 Berger A, Segalman RA, Newman J. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1468–1476
- 78 Grubb WT. *J Phys Chem*, 1959, 63: 55–58
- 79 Grubb WT. *J Electrochem Soc*, 1959, 106: 275–278
- 80 Slade S, Campbell SA, Ralph TR, Walsh FC. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A1556
- 81 Barbir F. *Sol Energy*, 2005, 78: 661–669
- 82 Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 4901–4934
- 83 Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Mbemba N, Brisset F, Ranjbari A, Etiévant C. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 5043–5052
- 84 Baglio V, Ornelas R, Matteucci F, Martina F, Ciccarella G, Zama I, Arriaga LG, Antonucci V, Aricò AS. *Fuel Cells*, 2009, 9: 247–252
- 85 Symes MD, Cronin L. *Nat Chem*, 2013, 5: 403–409
- 86 Rausch B, Symes MD, Cronin L. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13656–13659
- 87 Rausch B, Symes MD, Chisholm G, Cronin L. *Science*, 2014, 345: 1326–1330
- 88 Ma Y, Dong X, Wang Y, Xia Y. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2904–2908
- 89 Li W, Jiang N, Hu B, Liu X, Song F, Han G, Jordan TJ, Hanson TB, Liu TL, Sun Y. *Chem*, 2018, 4: 637–649
- 90 Chen L, Dong X, Wang Y, Xia Y. *Nat Commun*, 2016, 7: 11741
- 91 Hou M, Chen L, Guo Z, Dong X, Wang Y, Xia Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 438
- 92 Dotan H, Landman A, Sheehan SW, Malviya KD, Shter GE, Grave DA, Arzi Z, Yehudai N, Halabi M, Gal N, Hadari N, Cohen C, Rothschild A, Grader GS. *Nat Energy*, 2019, 4: 786–795
- 93 Guo M, Wang L, Zhan J, Jiao X, Chen D, Wang T. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 16609–16615

Electrocatalytic hydrogen evolution: From principle to application

Yuguo Xia, Ting Wang, Xiuling Jiao, Dairong Chen*

National Engineering Research Center for Colloidal Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

*Corresponding author (email: cdr@sdu.edu.cn)

Abstract: With the increasing global population and increasing energy demands, major concerns have been raised over the security of our energy further. Developing sustainable, fossil-free pathways to produce fuels and chemicals could be an effective strategy. The characteristics of no carbon dioxide emission and high energy density make hydrogen an ideal energy carrier. In the energy conversion process, hydrogen can be generated from renewable energy through the electrocatalytic process and store energy in chemical bonds. It can also be converted back to electronic energy when needed through fuel cells and other equipment. Therefore, exploring efficient hydrogen production methods and conversion pathways is the top priority to realize the application of hydrogen energy. In the hydrogen production strategy, the electrocatalytic pathway has become one of the best solutions for efficient hydrogen production, attributing to its fast, efficient, and high selectivity, and low-cost performance. Since Faraday first defined the concept of electrolyzed water in 1833, different types of electrolytic cell devices appeared in the 1920s and 1930s. A variety of designs for electrocatalytic hydrogen production and coupling reactions have been developed, and great progress has been made in the technology of hydrogen production by electrolysis. This review focuses on the basic principles of electrocatalytic hydrogen production, performance evaluation methods, electrocatalyst types, and electrolyzer structure. Except for the summaries on the latest research progress of electrocatalytic hydrogen production, the existing problems in the current research and possible solutions have also been prospected.

Keywords: electrocatalytic water splitting, hydrogen evolution reaction, non-noble metal catalyst, electrolytic cell design

doi: [10.1360/SSC-2021-0035](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2021-0035)