



## 非贵金属基电解水催化剂的研究进展及工程应用前景

高秋璐 刁鹏

### Noble-metal free catalysts for electrochemical water splitting: Recent progress and perspectives on application

GAO Qiulu, DIAO Peng

引用本文:

高秋璐, 刁鹏. 非贵金属基电解水催化剂的研究进展及工程应用前景[J]. *北科大: 工程科学学报*, 2025, 47(4): 923–939. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.20.001

GAO Qiulu, DIAO Peng. Noble-metal free catalysts for electrochemical water splitting: Recent progress and perspectives on application[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(4): 923–939. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.20.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.20.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 电解水阳极析氧替代反应及高效催化剂研究进展

Recent advances in alternative oxidation reactions for water splitting and their efficient electrocatalysts  
*工程科学学报*. 2024, 46(4): 744 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.04.003>

#### 电解水制氢技术及大电流析氧反应研究与展望

Research and perspectives on electrocatalytic water splitting and large current density oxygen evolution reaction  
*工程科学学报*. 2023, 45(7): 1057 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.09.20.005>

#### 直接甲醇燃料电池 (DMFC) 阳极过渡金属基催化剂的研究进展

Research progress in anode transition metal-based catalysts for direct methanol fuel cell  
*工程科学学报*. 2022, 44(4): 625 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.30.005>

#### 一种高效双功能电催化剂CoP/Co@NPC@rGO的制备

Preparation of CoP/Co@NPC@rGO nanocomposites with an efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction  
*工程科学学报*. 2020, 42(1): 91 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.26.002>

#### 氧化物负载单原子电解水催化剂的载体效应

Support effects of oxide-supported single-atom water electrolysis catalysts  
*工程科学学报*. 2024, 46(2): 255 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.13.003>

#### 可充放电空电池用过渡金属氧化物双功能催化剂研究进展

Advancements in the study of transition metal oxide bifunctional catalysts for rechargeable zinc-air batteries  
*工程科学学报*. 2024, 46(1): 56 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.03.14.001>

# 非贵过渡金属基电解水催化剂的研究进展及工程应用前景

高秋璐, 刁 鹏<sup>✉</sup>

北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191

<sup>✉</sup>通信作者, E-mail: [pdiao@buaa.edu.cn](mailto:pdiao@buaa.edu.cn)

**摘要** 利用可再生电能分解水制取氢气是理想的绿色制氢方式, 是氢能技术发展的基础, 可有效缓解能源消耗对环境的污染, 推动我国碳达峰碳中和目标的实现。然而, 电解水制氢过程需要消耗大量电能, 且受到高昂的催化剂成本的限制, 电解水制氢技术的规模化、可持续发展存在阻力。因此, 设计制备低成本、高性能的过渡金属基催化剂, 以及选择热力学上更易发生的氧化反应替代高能垒的析氧反应, 是提高制氢效率的主要策略。本文系统地总结了非贵过渡金属基催化剂在电解水制氢中的应用, 以及阳极替代反应在降低制氢能耗方面的最新研究进展。此外, 针对降低电解水制氢技术能耗, 推进大规模、绿色节能的工业电解水制氢发展面临的挑战和新的机遇进行了展望。

**关键词** 电催化分解水; 析氢反应; 析氧反应; 非贵过渡金属基电催化剂; 阳极替代反应

**分类号** TQ116.21; TQ426

## Noble-metal free catalysts for electrochemical water splitting: Recent progress and perspectives on application

GAO Qiulu, DIAO Peng<sup>✉</sup>

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

<sup>✉</sup>Corresponding author, E-mail: [pdiao@buaa.edu.cn](mailto:pdiao@buaa.edu.cn)

**ABSTRACT** Advanced water electrolysis powered by renewable energy is the most ideal and environmentally friendly approach for hydrogen production, serving as a technological foundation for large-scale hydrogen energy applications. This process can significantly reduce environmental pollution from energy consumption and support China's carbon neutrality goals. However, the high energy demands and costs of noble metals pose challenges to scaling up hydrogen production from water electrolysis. To enhance efficiency, developing low-cost yet highly efficient noble metal-free electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) is crucial. Understanding the mechanisms behind HER and OER helps identify factors affecting electrocatalyst efficiency and design strategies to improve performance. Moreover, replacing the energy-intensive OER with more energy-efficient reactions offers another promising way to promote hydrogen production. This review summarizes recent advancements in nonprecious transition metal-based electrocatalysts for water electrolysis. Compared to noble metal-based electrocatalysts, nonprecious transition metal-based electrocatalysts like Fe, Co, and Ni-based oxides, (oxy) hydroxides, chalcogenides, and their derivatives offer abundant reserves, lower costs, and adjustable catalytic properties, making them viable alternatives for large-scale water splitting. Understanding how these materials catalyze HER and the OER in different electrolytes is key to designing strategies, such as element doping, heterostructuring, lattice defect construction, carbon composite coupling, and surface reconstruction, to reduce energy costs of electrochemical

收稿日期: 2024-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52271197)

water splitting. The mechanisms behind these strategies for enhancing water electrolysis are explained through the thermodynamics of absorbed intermediates and the reaction kinetics. Beyond reducing overpotentials, another strategy involves replacing OER with the anodic oxidation reaction of organic molecules, effectively lowering the overall voltage. This review highlights recent progress and strategies for designing efficient electrocatalysts for the anodic oxidation of diverse organics, including urea, amine, hydrazine, alcohol, aldehyde, and sulfates, in substitution of water molecules. This review also addresses the gap between lab-scale research and industry-scale application of hydrogen production. It considers research on water splitting mechanisms, catalyst development, and OER-substituting electrooxidation reactions alongside electrolyzer design, synthesis costs, working conditions, and evaluation criteria. It also compares recent advancements in state-of-the-art water electrolysis technologies and summarizes their application prospects in hydrogen production. The review aims to provide theoretical guidance for designing and synthesizing advanced transition-metal-based electrocatalysts for HER, OER, and substitution anodic reactions for energy-efficient hydrogen production while also shedding light on opportunities for energy-efficient hybrid water-splitting applications.

**KEY WORDS** electrocatalytic water splitting; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction; noble metal-free electrocatalysts; anodic substitution reaction

随着人类社会的快速发展, 能源消耗持续增加. 化石燃料作为主要能量来源之一日益短缺, 并且其燃烧产物排放引起的气候变暖和环境污染问题日益严重. 因此, 大力发展可再生能源, 构建清洁低碳能源体系, 推进新一轮的能源革命, 是实现我国双碳目标的重要举措<sup>[1-3]</sup>. 氢的能量密度高, 燃烧或氧化后的唯一产物是环境友好的水, 因此氢成为未来可再生能源转化、存储和利用的理想能源载体<sup>[4]</sup>. 在我国《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》中明确指出氢能产业是战略性新兴产业和未来产业重点发展方向, 而实现大规模绿色制氢是氢能产业发展的重要环节<sup>[5]</sup>. 相比于石油裂解、甲烷蒸汽重整及水煤气转化的制氢方式, 电解水制氢能够利用可再生电能驱动水分解制备高纯度的氢气, 该过程中不存在碳排放, 因此被认为是最理想的制氢方式. 水分解反应是一个吉布斯自由能( $\Delta G = 237.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )增加的非自发反应, 因此理论上需要施加 1.23 V 的热力学平衡电位以驱动电解水反应<sup>[6]</sup>. 然而, 在实际的电解水反应中, 阴极析氢和阳极析氧的动力学过程缓慢, 需要额外施加过电位以克服动力学能垒.

为降低阴/阳极过电位, 减少电解水制氢的能耗, 设计制备高效的催化材料是至关重要的策略. 现阶段, 催化阳极析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER)的商用材料主要是 Ir、Ru 贵金属及其氧化物; 催化阴极析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)的主要是 Pt 基材料. 尽管上述电极材料具有优异的催化活性, 但其高昂的成本和高负载量限制了电解水制氢经济效益的提高. 非贵金属基电催化剂具有地壳储量丰富, 价格低廉等显著优势, 其较好的催化性能展现出取代贵金属基电

催化剂的潜力. 因此, 分别基于阴/阳极半反应针对性地设计高效、低成本、性能稳定的非贵金属基电催化剂, 是实现工业电解水制氢经济化运行的关键.

除了反应过电位以外, 电解水反应过高的热力学平衡电位是造成电解槽耗能多的主要原因. 相比于 HER, OER 涉及更为复杂的电子转移过程, 需要更多的电能来克服阳极反应能垒. 因此, 选择热力学平衡电位更低, 更容易发生的氧化反应替代 OER 辅助制氢, 能够进一步降低能耗, 推动大规模工业节能制氢的发展. 降低催化剂的成本和电解槽的能耗是推动电解水制氢工业化、可持续发展的重中之重. 本文首先总结非贵金属基催化剂在 HER 和 OER 中的应用, 归纳提升材料催化性能的关键策略, 为工业电解水制氢技术提供了材料支持. 进而介绍阳极替代反应辅助制氢的研究进展和工程应用前景. 针对目前的研究现状, 本文讨论了大规模制备高效非贵金属基催化剂和电解水制氢技术的最新发展方向, 为推动节能电解水制氢工业发展提供了参考.

## 1 电解水制氢的基本原理

电解水反应的热力学平衡电位为 1.23 V, 由两个半反应组成: 在阴极发生析氢反应和在阳极发生的析氧反应. 如图 1(a) 所示, 电解水反应发生在由电解液、阴极和阳极三部分组成的电解槽中, 通常在阴、阳极上分别负载 HER 和 OER 催化剂以加速水分解.

在不同的 pH 条件下, 电解液中的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  浓度不同, 对应的电解水反应中阴、阳极的反应物也有所不同<sup>[7]</sup>. 在酸性电解质溶液中:

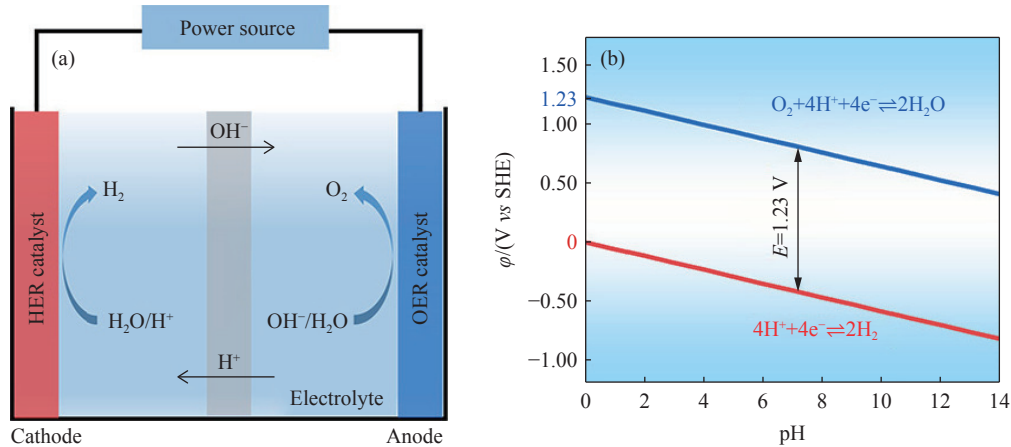
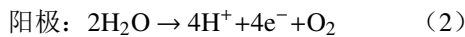
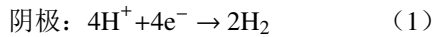
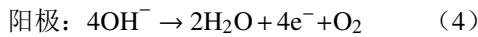
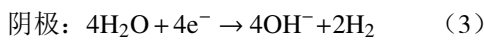


图1 (a) 电解槽示意图; (b) HER 和 OER 的电极电位随 pH 变化的 Pourbaix 图

Fig.1 (a) Scheme of a water electrolyzer; (b) Pourbaix plot of electrode potential vs pH for the HER and OER



在中性和碱性电解质溶液中:



根据能斯特方程, 以标准氢电极 (Standard hydrogen electrode, SHE) 作为参比电极, HER 和 OER 的电极电位依赖于 pH 的变化, 如图 1 (b) 所示. 与 SHE 相比, 可逆氢电极 (Reversible hydrogen electrode, RHE) 考虑了 pH 对电极电势的影响 ( $\phi_{\text{RHE}} = \phi_{\text{SHE}} + 0.059\text{pH}$ ), 以此为参照能够方便地比较电催化剂在不同 pH 条件下的电极电势, 因此电解水的研究中常以 RHE 作为参比电极.

由于反应能垒的存在, 需在电极上施加足够的过电位 ( $\eta$ ) 以降低反应的活化能垒, 才能获得可观的电解水反应速率. 因此, 电解水反应的实际电压 ( $E$ ) 如式 (5) 所示:

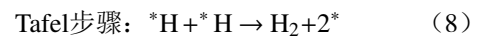
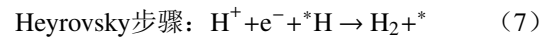
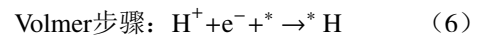
$$E = 1.23\text{V} + \eta_{\text{cathode}} + \eta_{\text{anode}} + I \times R_{\text{cell}} \quad (5)$$

式中,  $\eta_{\text{cathode}}$  表示阴极过电位,  $\eta_{\text{anode}}$  表示阳极过电位,  $I$  表示电流,  $R_{\text{cell}}$  表示电解槽电阻. 开发高效的 HER 和 OER 催化剂是降低反应过电位, 从而减少电能消耗最有效的方式. 在电催化分解水的研究中, 为方便比较不同催化剂之间的性能, 通常选用  $0.5 \sim 2$ 、 $10$ 、 $100$  和  $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度 ( $j$ ) 所对应的起峰过电位 ( $\eta_{\text{onset}}$ )、 $\eta_{10}$ 、 $\eta_{100}$  和  $\eta_{1000}$  作为评价催化剂性能的标准.

### 1.1 HER 机理

HER 过程的实质是  $\text{H}^+$  在电极/溶液界面处被还原成  $\text{H}_2$ . 反应路径分为 Volmer–Heyrovsky 和 Volmer–Tafel 两种路径<sup>[8]</sup>. 在酸性电解质溶液中, 析氢

反应的历程式 (6) ~ (9) 所示<sup>[9]</sup>:

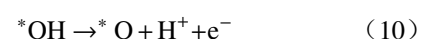
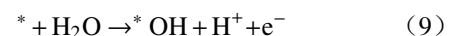


式中, \* 代表电极表面的电催化活性位点, \*H 表示吸附的氢原子. 而在碱性和中性电解质溶液中, 由于  $\text{H}^+$  浓度极低,  $\text{H}_2\text{O}$  会优先在电极表面发生解离, 从而产生大量的  $\text{H}^+$  形成 \*H, 进而在催化剂表面发生电子转移, 释放  $\text{H}_2$ .

在实际电化学反应中, Tafel 斜率能够表示反应动力学步骤的快慢, 可以用来推测反应的速控步骤. 在 HER 中, 当 Tafel 斜率接近  $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  时, Volmer 步骤是限速步骤; 当 Tafel 斜率接近  $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  时, Heyrovsky 步骤是限速步骤; 当 Tafel 斜率接近  $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  时, Tafel 步骤是限速步骤.

### 1.2 OER 机理

OER 的反应机制主要包括传统的吸附质演化机制 (Adsorbent evolution mechanism, AEM) 和晶格氧机制 (Lattice oxygen mechanism, LOM) 两种. 对于 AEM 反应机制, 在酸性电解质溶液中 OER 生成吸附羟基 \*OH 和吸附氧原子 \*O 的步骤如式 (9) 和 (10) 所示<sup>[10]</sup>, 对应于图 2(a) ~ (b) 中的步骤 (1) ~ (2). 由 \*O 生成  $\text{O}_2$  通常有两种方式<sup>[11]</sup>: 一种是 \*O 与  $\text{H}_2\text{O}$  结合, 脱去  $\text{H}^+$  和  $\text{e}^-$  形成 \*OOH 中间物种, \*OOH 再进一步脱去  $\text{H}^+$  释放  $\text{O}_2$ , 对应于图 2(a) 中的步骤 (3) ~ (4) 及式 (11) ~ (12); 另一种是两个近邻的 \*O 直接结合生成吸附  $\text{O}_2$ , 对应于图 2(b) 中的步骤 (3) 及式 (13).



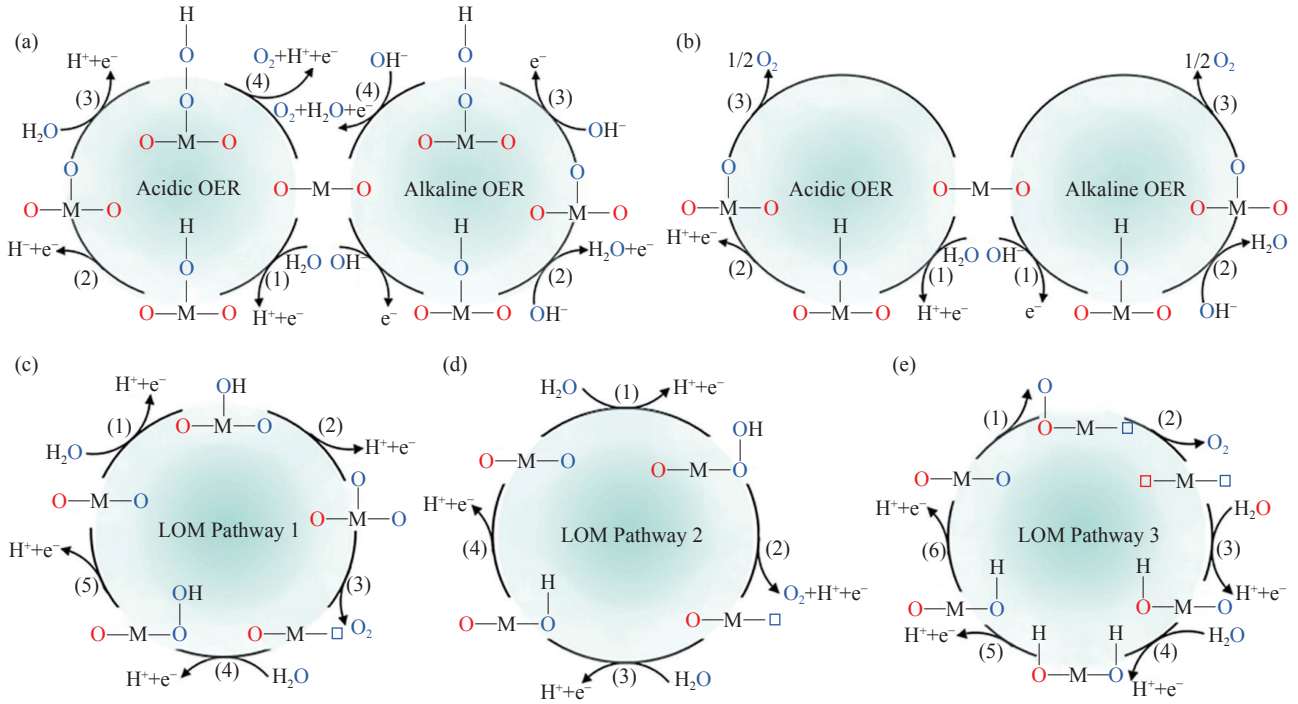
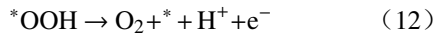
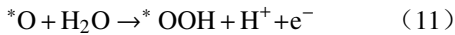


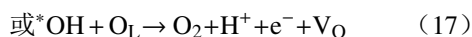
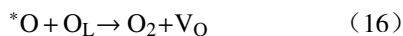
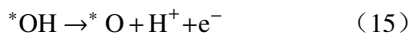
图2 (a)~(b) OER 过程中的 AEM 机制; (c)~(e) OER 过程中的 LOM 机制<sup>[14]</sup>. 其中, M 代表金属元素, 蓝色 O 代表电解液中的羟基氧, 红色 O 代表晶格氧, 方框代表氧空位

Fig.2 (a)~(b) AEM mechanism scheme of the OER; (c)~(e) LOM mechanism scheme of the OER<sup>[14]</sup>. M represents the metal element, blue O, red O, and box represents the oxygen in hydroxyl, the lattice oxygen, and the box represents the oxygen vacancy, respectively



在碱性和中性环境中,  $OH^-$  直接吸附在 \* 上, 连续脱去  $e^-$  形成 \*OH、\*O、\*OOH 中间物种, 最后释放  $O_2$  (图 2(a)~(b)). OER 涉及四电子传递过程, 当 Tafel 斜率分别接近 120、40、24 和 15  $mV \cdot dec^{-1}$  时, OER 过程的限速步骤分别为形成吸附羟基 \*OH 的步骤、形成吸附氧 \*O 的步骤、形成中间产物 \*OOH 的步骤和释放  $O_2$  的步骤.

随着原位表征技术的发展, 在反应过程中特别是高过电位的条件下观察到了催化剂表面发生了动态结构的变化<sup>[12-13]</sup>, 传统的 AEM 机制无法解释该实验现象, 由此研究人员提出了新的 LOM 机制. 其中, 材料中的晶格氧在酸性条件下参与 OER 的反应式如下<sup>[14]</sup>:



LOM 机制的第一步与 AEM 机制类似, 对应于图 2(c)~(e) 中的步骤 (1). 由于 \*OH 中间体与晶格氧原子 ( $O_L$ ) 结合, 生成  $O_2$  和氧空位 ( $V_O$ ) 的方式不同, LOM 机制分为三种反应路径: 第一种是 \*OH 脱去  $H^+$  形成 \*O, \*O 与  $O_L$  结合释放  $O_2$  并形成  $V_O$ , 对应于图 2(c) 的步骤 (2)~(3) 及式 (15)~(16); 第二种是吸附在 O 位点的 \*OH 直接与  $O_L$  结合脱去  $H^+$  形成  $V_O$ , 对应于图 2(d) 的步骤 (2) 及式 (17); 第三种是两个  $O_L$  结合释放氧气, 形成两个  $V_O$ , 对应于图 2(e) 的步骤 (2). 最后,  $H_2O$  中的 O 原子填入  $V_O$ , 脱去  $H^+$  释放活性位点 \*, 对应于图 2(c)~(e) 中的后续步骤.

## 2 提高电催化分解水效率的策略

电催化分解水反应是一个耗能反应<sup>[6]</sup>, 需要足够的过电位克服阴极/阳极反应的活化能垒. 相比于 HER, OER 具有更高的热力学平衡电位, 限制了电催化分解水效率的提升<sup>[11]</sup>. 因此, 本文总结了两种提高电催化分解水效率的策略: 一是开发经济高效的非贵金属基 HER 和 OER 催化剂, 另一个则是选择热力学平衡电位更低的阳极替代反应辅助电催化分解水制氢.

## 2.1 基于非贵过渡金属基催化剂提高电解水效率的策略

图3中实线表示催化剂的理想性能, 虚线表示实际条件下催化剂的性能。其中, HER 热力学理论开始分解电压为 0 V vs RHE, OER 热力学理论开始分解电压为 1.23 V vs RHE, 由于反应过电位和串联电阻的存在, 实际开始的分解电压明显高于理论分解电压, 要达到工业要求的安培级反应电流密度则需要更高的分解电压<sup>[15]</sup>。即图3中制备高活性的催化剂促使阴极极化曲线向右移动, 阳极极化曲线向左移动, 降低 HER 和 OER 的反应过电位, 从而有效提高电解水效率。

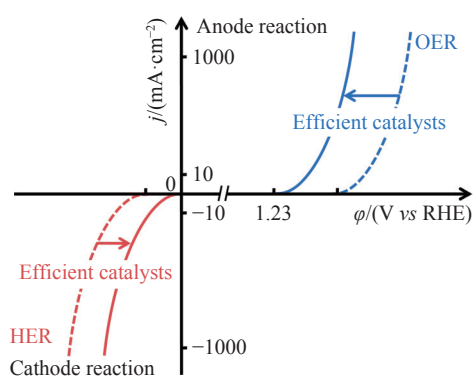


图3 理想条件下和实际应用中, HER(红色实线)和 OER(蓝色实线)的线性扫描伏安(Linear sweep voltammetry, LSV)曲线

Fig.3 Linear sweep voltammetry (LSV) curves for the HER (red) and the OER (blue) on practical (dashed) and ideal (solid) electrocatalysts, respectively

## 2.2 基于阳极替代反应的辅助电催化分解水制氢策略

图4给出了基于阳极替代反应的电催化分解水制氢策略的原理。其中, 绿线表示阳极替代反应的极化曲线, 其热力学平衡电位明显低于 OER 热力学平衡电位。合适的阳极替代反应应遵循热力学平衡电位低于 OER, 不与 OER 发生竞争, 其反应物在室温下易溶于水, 其氧化产物不会影响 HER 的原则<sup>[16]</sup>。此外, 阳极替代反应的反应物应来源广泛, 能够被电氧化降解或具有转换为高附加值化学品的潜力, 进而提高电解水的经济效益。因此, 基于醇类、醛类、尿素、水合肼和氨的氧化反应替代 OER 辅助电解水制氢成为未来研究的新方向<sup>[17-18]</sup>。

## 3 非贵过渡金属基高效催化剂的研究进展

### 3.1 非贵过渡金属基 HER 催化剂的研究进展

HER 的本质是 H 在催化剂表面连续的吸脱附过程。依据 Sabatier 原则<sup>[19]</sup>, 理想的 HER 催化剂既

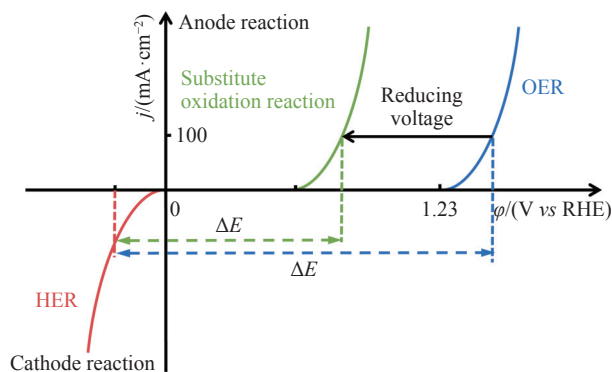


图4 热力学平衡电位低于 OER 的阳极替代反应、HER 和 OER 的 LSV 曲线

Fig.4 LSV curves for anodic substitute reactions, HER, and OER

要与 \*H 形成足够强的键, 促进电子转移过程; 又要确保在脱附过程中化学键容易断裂释放 H<sub>2</sub>。这意味着 H 在催化剂表面的吸脱附近似可逆。因此, 氢吸附自由能变化 ( $\Delta G_{*H}$ ) 成为评价催化剂性能的重要指标<sup>[20]</sup>。Nørskov 等<sup>[20]</sup> 通过密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 计算发现  $\Delta G_{*H}$  为 0 的催化剂具有最佳的催化活性。大量研究发现, 非贵过渡金属基催化剂在 HER 中展现出了巨大的潜力, 在某些条件下能够与  $\Delta G_{*H}$  接近于 0 的 Pt 等贵金属相媲美<sup>[21]</sup>, 但总体上其催化活性与贵金属相比仍存在差距, 主要有以下策略降低非贵过渡金属基催化剂的 HER 过电位。

(1) 掺杂元素: 其他元素的掺入能够调控本征催化剂材料的电子结构<sup>[21]</sup>, 改变其活性位点附近的配位环境, 最终改善催化剂对 \*H 的吸脱附行为。对于纯相的 Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 其本征催化活性差, 因此 Liu 等<sup>[22]</sup> 制备了体相 S 掺杂的 Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 和体相 Se 掺杂的 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 催化剂, 提高了催化位点的本征活性, 降低了 Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 的  $\Delta G_{*H}$ , 如图 5(a) ~ (b) 所示。对于 CoSe<sub>2</sub> 催化剂, S 元素的掺入能够优化催化剂活性位点的电子结构和配位环境, 促使  $\Delta G_{*H}$  更接近于 0, 加快析氢反应速度<sup>[23]</sup>。在 DFT 计算中通常以电子伏特 (eV) 为  $\Delta G_{*H}$  的单位, 其中 1 eV = 96485 J·mol<sup>-1</sup>。Zhang 等<sup>[24]</sup> 研发的 S 掺杂 M-CoSe<sub>1.28</sub>S<sub>0.72</sub> 催化剂达到 10 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度仅需 67 mV 的过电位, 并能够在酸性电解质溶液中稳定运行 1000 h。除了非金属元素以外, 金属元素也能够作为掺杂剂提升催化剂的本征催化活性。Wu 等<sup>[25]</sup> 将 Pb 等 10 种单原子分别掺入 CoSe<sub>2</sub> 复合的二乙烯三胺 (CoSe<sub>2</sub>-DETA) 纳米带 (图 5(c)), 掺入的单原子影响了 Co 的配位环境, 提升了 CoSe<sub>2</sub> 的催化活性。此外, 元素掺杂可以提高催化剂的导电

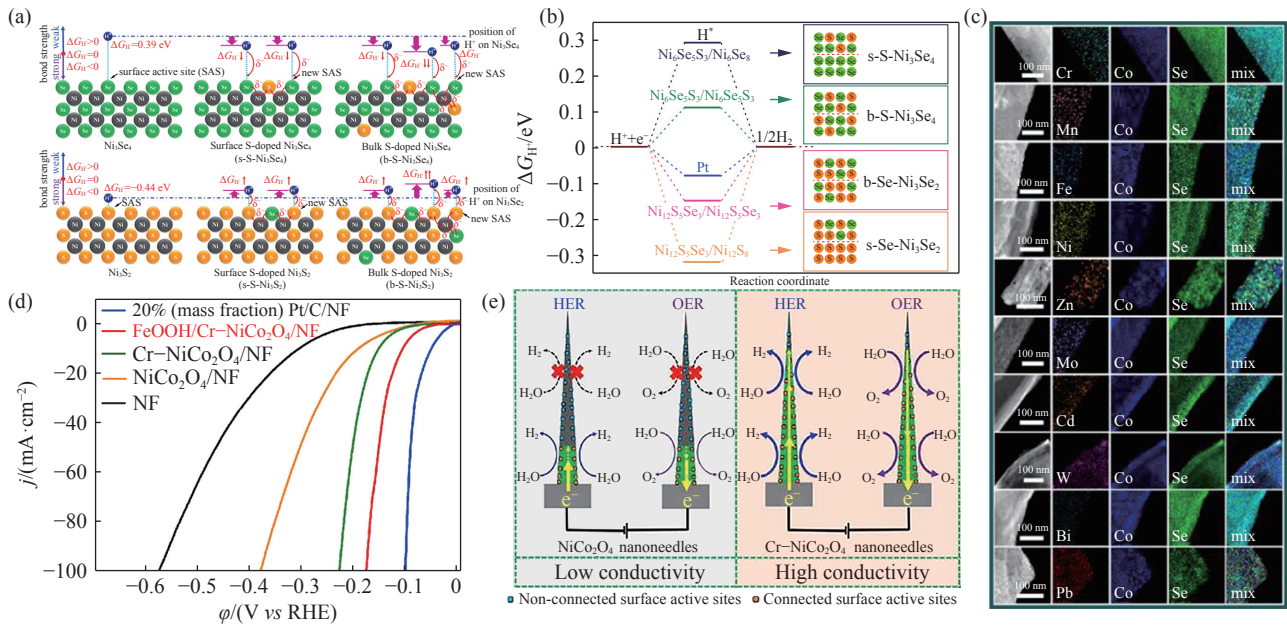


图 5 阴离子体相掺杂和表面掺杂的  $S-Ni_3Se_4$  和  $Se-Ni_3S_2$  的 (a)  $H^*$  吸附示意图和 (b) 活性位点的  $\Delta G_{H^*}$  [22]; (c) 单原子掺杂  $CoSe_2$ -DETA 纳米带的能谱 [25]; (d)  $NiCo_2O_4$  和  $Cr-NiCo_2O_4$  纳米针的析氢 LSV 曲线及 (e) 纳米针中电化学活性区域和惰性区域示意图 [26].

Fig.5 (a) Hydrogen adsorption scheme and (b)  $\Delta G_{H^*}$  for bulk- and surface-doped  $S-Ni_3Se_4$  and  $Se-Ni_3S_2$  [22]; (c) elemental mapping images of  $CoSe_2$ -DETA nanobelts doped with different metallic single atoms [25]; (d) LSV curves for the HER on pure  $NiCo_2O_4$  and  $Cr$ -doped  $NiCo_2O_4$ ; (e) scheme of poorly conductive sites on  $NiCo_2O_4$  nanoneedles and their activation for the HER from  $Cr$ -regulated conductivity [26].

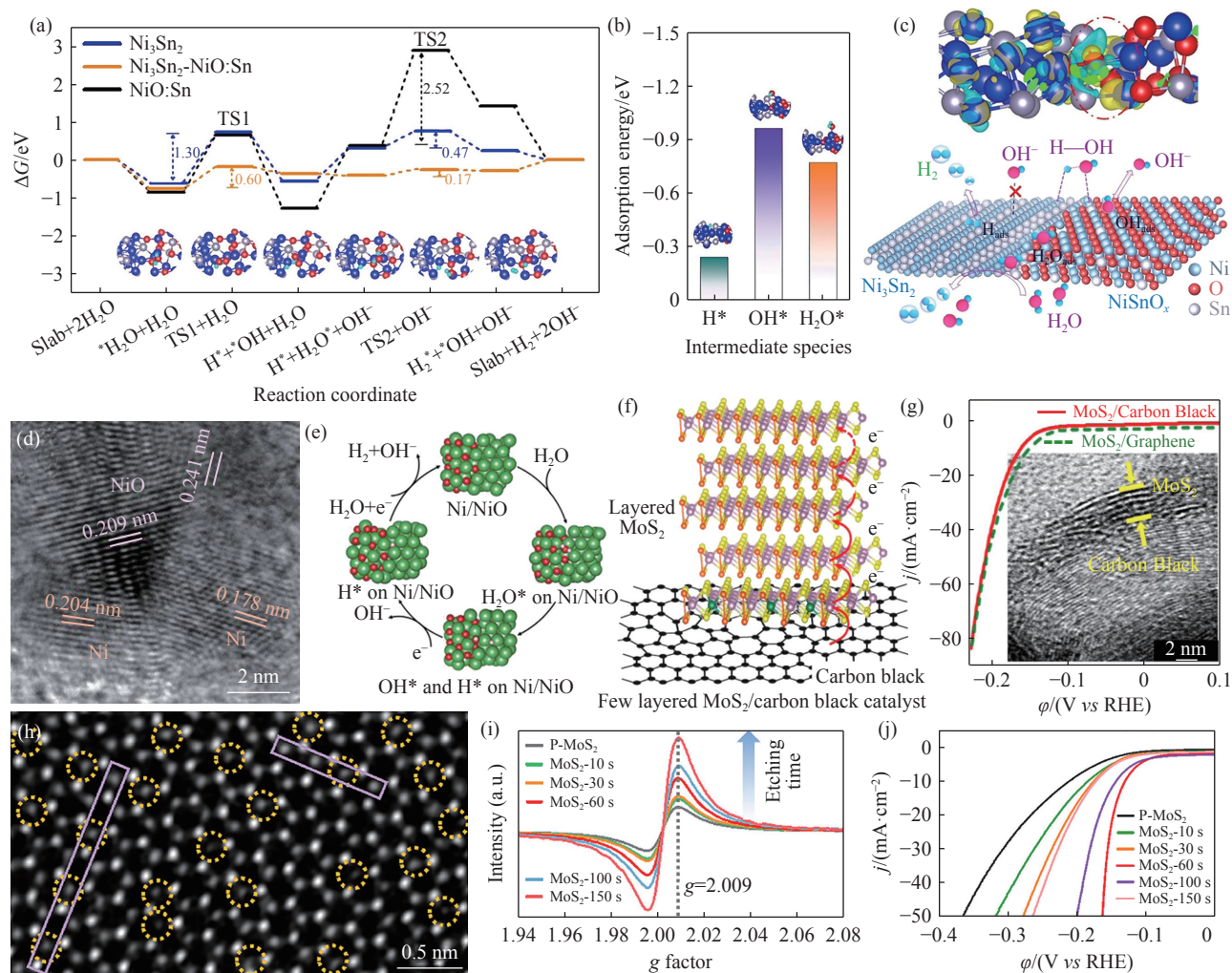
性,使其表面更多的活性位点与基底电极导通,增加有效催化位点的数量 [26]. 例如高长径比的  $NiCo_2O_4$  纳米针,其导电性较差,整体催化活性不高. 将  $Cr$  元素掺入  $NiCo_2O_4$  纳米针中,纳米针的导电性大幅提高,与电极导通的活性位点的数量大大增加 (图 5(d)~(e)), HER 性能显著提升 [26].

(2) 构建异质结构: 为了改善  $NiS_x$  对  $H^*$  的吸附行为, Lin 等 [27] 构建了  $NiS_x-WO_{2.9}$  异质结构,其相界面处的强电子相互作用加速了电子转移过程提高了 HER 活性. 为了增加过渡金属基硫属化合物活性位点的数量及本征催化活性, Zhang 等 [28] 构筑了  $W$  掺杂的立方相/正交相  $CoSe_2$  催化剂,相界面处形成了高活性的  $Co-Se-W$  活性物种,能够与  $Pt$  的性能相媲美. 为了加速碱性 HER 中  $H_2O$  的解离过程, Wang 等 [29] 制备了  $Ni_3Sn_2-NiSnO_x$  异相结构的碱性 HER 催化剂.  $Ni_3Sn_2$  相具有理想的  $\Delta G_{H^*}$  (图 6(a)~(b)), 而  $NiSnO_x$  相能够促进  $H_2O$  的解离 (图 6(c)). Li 等 [30] 在多孔石墨碳基底 (Porous graphitic carbon, PGC) 上构建了  $Ni-NiO$  异质结构 (图 6(d)). 相比于  $Ni$  和  $NiO$ ,  $Ni-NiO$  的异质结构不仅促进了  $H_2O$  的解离 (图 6(e)), 同时加快了电荷转移速率并增加了有效活性位点的数量.

(3) 复合碳基材料: 典型的层状  $MoS_2$  和  $MoSe_2$  催化剂层间电阻远高于层内电阻,阻碍了 HER 中电子传递的过程. Xue 等 [31-32] 在炭黑 (Carbon black,

CB) 表面上生长层数少、尺寸小的  $MoS_2$  和  $MoSe_2$  (图 6(f)~(g)). 实验表明  $MoS_2/CB$  和  $MoSe_2/CB$  在 HER 过程中的电荷转移电阻大幅降低,同时暴露了更多的边缘活性位点,有效地降低了 HER 过电位. 相比于炭黑、碳纳米管等,碳点尺寸小易于修饰功能化官能团,为电解质溶液与催化剂的活性位点之间提供理想的界面. 因此, Song 等 [33] 采用含氮量不同的前驱体合成了三种碳点并负载在磷化钼 ( $MoP$ ) 纳米颗粒上. 经氮掺杂的碳点有效提高了  $MoP$  的导电性,氮的引入优化了活性位点对  $H^*$  的吸附行为,提升了  $MoP$  的催化活性.

(4) 缺陷工程: 向材料晶格中引入缺陷,将对材料晶格表面的组分、电子结构、电荷分布及局部环境产生影响.  $MoS_2$  的活性位点通常位于其片层边缘,为增加催化活性位点数量, Wang 等 [34] 通过化学刻蚀法成功向  $MoS_2$  片层内中引入了孤立的 S 空位 (图 6(h)~(i)), 并在电子顺磁共振波谱中检测到 S 空位的信号,对应的波谱分裂因子  $g$  为 2.009,该峰值强度与  $MoS_2$  中 S 空位浓度成正比. 在含有 S 空位的  $MoS_2$  中,邻近空位的电子结构发生改变,在电催化惰性的  $MoS_2$  片层内引入新的活性位点,将原来产生  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度需要 220 mV 的过电位降低至 110 mV (图 6(j)). Jin 等 [35] 通过引入 S 空位,优化了  $NiS_2$  的电子结构与配位环境,当空位浓度为 5.9% 时,该催化剂的  $\Delta G_{H^*}$  接



**图 6** (a)  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ 、Sn 掺杂  $\text{NiO}$  ( $\text{NiO}:\text{Sn}$ ) 和  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{-NiO}:\text{Sn}$  吉布斯自由能垒图, 其中 TS1 表示过渡态 1, TS2 表示过渡态 2;  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{-NiSnO}_x$  (b) 对中间物种的吸附能; (c) 电荷密度分布以及 HER 机理示意图<sup>[29]</sup>. (a) ~ (c) 中蓝色、红色、灰色和天蓝色的小球分别代表 Ni、O、Sn 和 H 原子.  $\text{Ni-NiO}/\text{PGC}$  的 (d) 高分辨透射 (HRTEM) 图; (e) Ni 活性位点的 HER 机理示意图<sup>[30]</sup>.  $\text{MoS}_2/\text{CB}$  的 (f) 结构示意图; (g) LSV 曲线和 HRTEM 图<sup>[31]</sup>. 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  中刻蚀不同时间的  $\text{MoS}_2\text{-}x$  ( $x=10 \sim 150$ ) (h)  $\text{MoS}_2\text{-}60$  s 的 STEM 图; (i) 电子顺磁共振 (EPR) 谱; (j) HER 的 LSV 曲线<sup>[34]</sup>

**Fig.6** (a) Energy profiles for the HER on  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , Sn-doped  $\text{NiO}$  ( $\text{NiO}:\text{Sn}$ ) and  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{-NiO}:\text{Sn}$ ; TS1: transition state 1, TS2: transition state 2; (b) adsorption energies of intermediate species and (c) charge density difference for the HER on  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{-NiSnO}_x$ <sup>[29]</sup>. Blue, red, gray, and small sky-blue spheres represent Ni, O, Sn, and H atoms, respectively. (d) HRTEM images and (e) HER mechanism on the  $\text{Ni-NiO}$  heterostructure<sup>[30]</sup>. (f) Structure of and (g) HER LSV curves for the  $\text{MoS}_2/\text{CB}$ <sup>[31]</sup>. (h) STEM image for  $\text{MoS}_2\text{-}60$  s. (i) EPR spectra and HER LSV curves for  $\text{MoS}_2\text{-}x$  etched for different times in  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $x=10\text{-}150$ )<sup>[34]</sup>

近于  $0, 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的析氢过电位相比于  $\text{NiS}_2$  降低了  $74 \text{ mV}$ . Zhan 等<sup>[36]</sup> 从理论计算和实验两方面证明了在 S 空位周围暴露更多的 Mo 原子有助于  $\text{MoS}_2$  的本征催化活性提升, 阐释了空位周围原子环境与催化活性之间的联系, 为制备高效的 HER 催化剂提供了新的参考.

非贵过渡金属基 HER 催化剂种类繁多, 主要包括过渡金属基硫属化合物、磷化物, 过渡金属基氢氧化物和氧化物等催化剂. 每类催化剂活性中心的化学环境和电子结构不尽相同, 因此针对不同类别的 HER 电催化剂, 提高催化剂活性的策略也有所差别. 前述提高 HER 催化剂活性的不同策

略主要针对不同类型的催化剂, 指向性地改善催化活性中心对 HER 中间产物的吸脱附行为, 增加有效催化活性位点的数量. 对于过渡金属基氢氧化物、氧化物类 HER 催化剂, 其活性位点催化活性较低<sup>[22-25,27-28]</sup>, 掺杂和构建异质结构可以有效改善此类催化剂活性位点的电子结构和配位环境<sup>[21,37]</sup>. 对于过渡金属基硫属化合物、磷化物类型的催化剂导电性差<sup>[31-32]</sup>, 其有效催化活性位点数量少, 而复合高导电率的碳基材料能够提高该类催化剂的导电性增强并暴露出更多的活性位点<sup>[32]</sup>; 对于层状过渡金属基硫化物类型的催化剂而言, 该类催化剂片层边缘具有催化活性, 片层内部则为催化



惰性, 通常在催化剂片层内部构建缺陷增加新的活性位点, 促使催化剂从面内惰性转变为面内活性<sup>[34]</sup>.

### 3.2 非贵过渡金属基 OER 催化剂的研究进展

相比于 HER 过程, OER 动力学过程迟缓, 成为电解水反应中电能消耗的主要来源. 在 AEM 和 LOM 机制中, OER 的反应过电位由各步骤中反应自由能( $\Delta G$ )最大的限速步骤(Rate determined step, RDS)决定<sup>[38]</sup>. Man 等<sup>[38]</sup>发现  $\Delta G_{*OH}$  和  $\Delta G_{*OOH}$  存在比例关系, 并建立了( $\Delta G_{*O} - \Delta G_{*OH}$ )与 OER 性能之间的“火山型”曲线. 除了热力学理论计算外, Lin 等<sup>[39-40]</sup>通过实验测得了 Arrhenius 形式的活化能, 为评估 OER 催化剂的动力学能垒提供了新的思路. 尽管  $RuO_2$  和  $IrO_2$  作为商用催化剂展现出了优异的 OER 性能, 但是 Ir、Ru 贵金属储量匮乏, 在工况下存在贵金属溶出现象, 导致其催化活性下降. 非贵过渡金属基材料具有价格低廉、组分易调控、结构稳定性高、电阻率小等优势而被视为  $IrO_2$ 、 $RuO_2$  催化剂的有力竞争者. 为了不断优化和提升非贵过渡金属基催化剂的 OER 性能, 现有研究中有效降低 OER 过电位的催化剂设计策略如下.

(1) 元素掺杂: 单金属氢氧化物催化剂对于 OER 中间体的吸脱附性能不佳, 因此 Lu 等<sup>[41]</sup>合成了镍铁层状双金属氢氧化物(NiFe layered double hydroxide, NiFe LDH). 伴随着 Fe 元素的掺入, 催化剂的 OER 活性大幅提高, 达到  $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度所需过电位从原有 450 mV 降低至 280 mV. 研究人员发现向过渡金属氧化物中掺入其他元素, 可改善活性中心的吸脱附行为和成键强度. Li 等<sup>[42]</sup>制备了 Cr 掺杂非晶相的  $CoCrO_x$ , 其中  $Cr^{3+}$  的掺入缩短了 Co—O 键的键长, 优化了 Co 活性位点的配位环境, DFT 计算表明其 RDS 步骤能垒显著降低. Chong 等<sup>[43]</sup>合成了 La 和 Mn 共掺杂的钴尖晶石型酸性 OER 催化剂.  $La^{3+}$  和  $Mn^{3+}$  分别增强了  $Co_3O_4$  的耐酸性和导电性. 该催化剂在 2.47 V 的槽压下能够达到  $2000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度, 其性能已接近于商用的 Ir 催化剂.

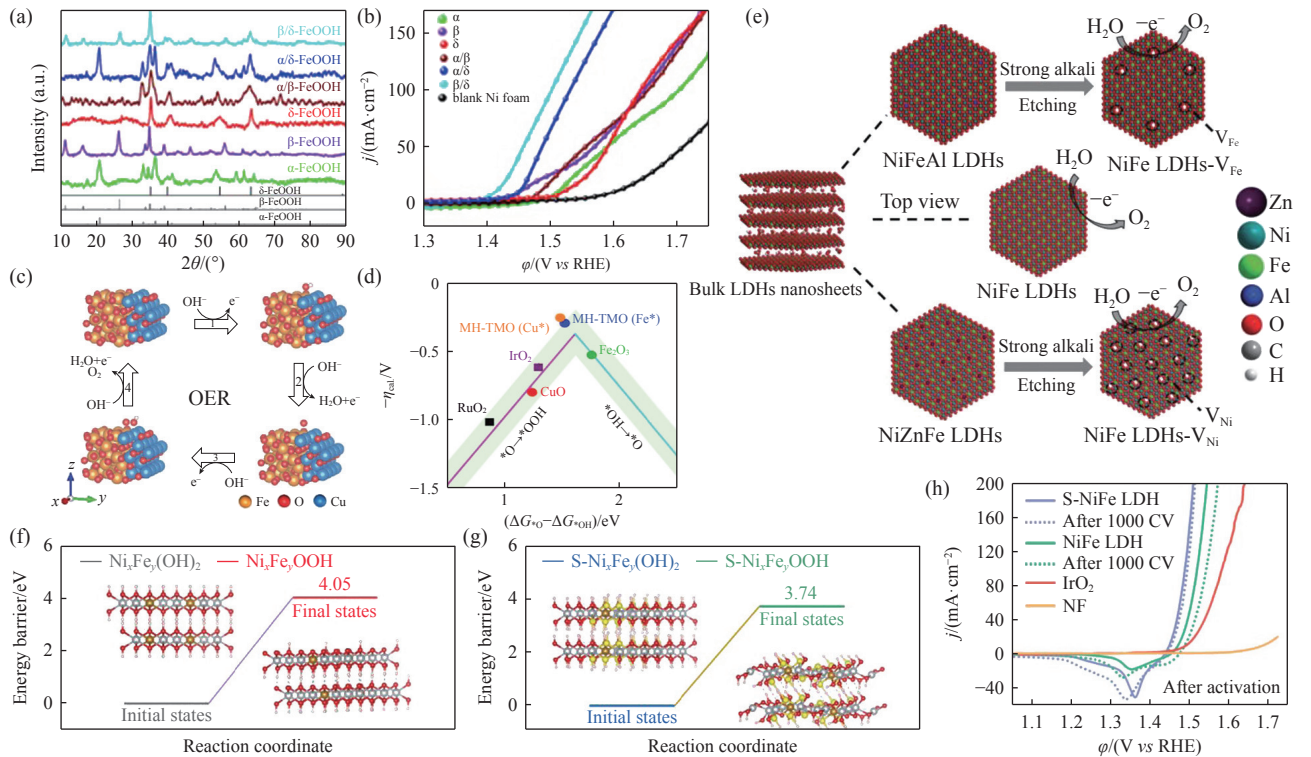
(2) 调控晶体结构: 晶体结构的改变通常会影 响材料的电子结构, 从而引起其电催化活性的改变. Lin 等<sup>[39]</sup>分别在镍网(nickel foam, NF)上制备了  $\beta$  相 NiFeOOH/NF 和  $\gamma$  相 NiFeOOH/NF. 相比于宽间距的  $\gamma$  相 NiFeOOH/NF, 紧密堆垛的  $\beta$  相 NiFeOOH/NF 具有更小的 OER 活化能垒. Hu 等<sup>[44]</sup>利用含有不同阴离子的前驱体溶液, 通过溶剂热反应分别制备了单相( $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\delta$ )和混合相( $\alpha/\beta$ 、 $\alpha/\delta$  和  $\beta/\delta$ )

的 FeOOH 催化剂(图 7(a)). DFT 计算结果表明  $\beta/\delta$  混合相的 FeOOH 中存在更多的氧空位, 这些氧空位优化了 FeOOH 的电子结构, 从而降低了 \*OH 氧化为 \*O 中间步骤的反应能垒, 展现出最为优异的 OER 性能(图 7(b)).

(3) 构建异质结构: 异质结构的相界面是由两种或多种组分构成的, 界面耦合能够优化不同组分的电子结构. 为了提高氧化物的导电性, He 等<sup>[45]</sup>构建了  $Ni_2Co_1@Ni_2Co_1O_x$  的核壳结构, 以  $Ni_2Co_1$  金属作为核心大幅提高了  $Ni_2Co_1O_x$  的导电性, 从而提高了 OER 活性. 而单一组分对 OER 中间产物的吸脱附能力有限, 因此 Zhao 等<sup>[46]</sup>制备了 CoNi LDH-FeOOH 异相催化剂, 实验和理论计算结果表明 OER 中间产物在相界面处的吸脱附行为得到改善, 其 OER 限速步骤的能垒降低. Hu 等<sup>[47]</sup>合成的  $Fe_2O_3-CuO$  催化剂, 在相界面处形成了 Fe—O—Cu 键, 优化了 OER 中间产物在 Fe 和 Cu 位点的吸脱附行为, 图 7(c) 中的 1~4 中间产物吸脱附步骤对应于 1.2 节中的式 (9)~(11). 在 DFT 计算得到的“火山型”曲线中(图 7(d)),  $Fe_2O_3-CuO$  位于  $Fe_2O_3$  和 CuO 的中间, 具有最理想的催化性能. Huang 等<sup>[48]</sup>制备了  $Co_3O_4-CeO_2$  催化剂, 在引入  $CeO_2$  相后,  $Co_3O_4$  的界面成键环境发生改变,  $Co^{3+}$  更容易被氧化为高催化活性的  $Co^{4+}$ , 从而降低了反应过电位.

(4) 缺陷工程: 缺陷工程是通过精确控制缺陷的种类和浓度, 针对性地破坏催化剂材料的晶格周期性从而提升本征材料的催化性能<sup>[49]</sup>. 为了进一步开发 NiFe LDH 的催化潜力, Wang 等<sup>[50]</sup>利用强碱刻蚀法制备了含有  $Ni^{2+}$  空位的 NiFe LDHs- $V_{Ni}$  和含有  $Fe^{3+}$  空位的 NiFe LDHs- $V_{Fe}$ , 如图 7(e) 所示. 实验和理论计算结果表明丰富的 Ni 和 Fe 空位有效地调节了催化剂表面的电子结构, 优化了中间产物的吸脱附行为, 降低了 OER 过电位. Xu 等<sup>[51]</sup>通过制造 O 空位缺陷, 提高了  $Co_3O_4$  的导电性, 增加了电化学活性面积, 降低了催化剂的 OER 过电位. 此外, 缺陷的引入在提升催化活性的同时, 还在一定程度上提高了催化剂的稳定性. Peng 等<sup>[52]</sup>研究发现阳离子空位增加了邻近金属与 O 的结合能, 减少了晶格畸变, 阻止了 NiFe LDH 在高过电位氧化过程中金属元素的溶出. 因此, 富含  $Ni^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  空位的 NiFe LDH 催化剂同时实现了高催化活性和长期稳定性.

(5) 复合碳基材料: 非贵过渡金属基硫化物在 OER 中存在耐久性差的问题, Wu 等<sup>[53]</sup>合成氮掺杂碳点修饰的  $FeCoS_y$  的纳米片, 不仅提高了  $FeCoS_y$



**图 7**  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\alpha/\beta$ 、 $\alpha/\delta$  和  $\beta/\delta$  相的 FeOOH (a) XRD 图; (b) OER 的 LSV 曲线<sup>[44]</sup>; (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  (Fe 位点) 的 OER 过程示意图; (d) 过电位负值与  $\Delta G_{*O} - \Delta G_{*OH}$  之间的火山型关系图<sup>[47]</sup>; (e) NiFe LDH- $\text{V}_{\text{Ni}}$  和 NiFe LDH- $\text{V}_{\text{Fe}}$  催化剂示意图<sup>[50]</sup>; (f)  $\text{Ni}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  和 (g)  $\text{S-Ni}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  表面重构脱氢能垒图; (h) 不同催化剂 OER 的 LSV 曲线<sup>[57]</sup>

**Fig.7** (a) XRD patterns and (b) LSV curves for the OER on  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\alpha/\beta$ ,  $\alpha/\delta$ , and  $\beta/\delta$  phases FeOOH<sup>[44]</sup>; (c) scheme of the OER on the  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  (Fe site) heterostructure; (d) Overpotentials plotted against a descriptor of  $\Delta G_{*O} - \Delta G_{*OH}$ <sup>[47]</sup>; (e) Scheme of NiFe LDH- $\text{V}_{\text{Ni}}$  and NiFe LDH- $\text{V}_{\text{Fe}}$  synthesized by alkali etching of the LDHs<sup>[50]</sup>; Energetic profiles for dehydrogenation on (f)  $\text{Ni}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  and (g)  $\text{S-Ni}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_2$ ; (h) LSV curves of OER for different catalysts<sup>[57]</sup>.

的长期循环稳定性和导电性,同时增大了催化剂的电化学活性面积,暴露出更多的活性位点.类似地,Fe、Co、Ni 等非贵金属在强碱性和高过电位条件下也面临着循环稳定性差和 OER 活性低的问题,因此 Cui 等<sup>[54]</sup>将纳米 Fe、Co 和 Ni 颗粒封装在单层石墨烯中.实验结果表明由单层石墨烯构建的  $\text{M@NC}$  结构激活了石墨烯表面的惰性位点.为进一步提高原子利用率和本征催化活性,研究人员利用碳载体构建了 Co-N-C 单原子活性位点<sup>[55]</sup>.此外, Li 等<sup>[56]</sup>通过 ZIF-67 热解合成了氮碳层包裹 Co 纳米颗粒的催化剂,暴露出更多的活性位点,实现了催化活性的提升.

(6) 表面重构:大多数过渡金属基催化剂(过渡金属氢氧化物、过渡金属硫属化合物、过渡金属磷化物、过渡金属氮化物等)在电化学氧化条件下都会经历表面溶解再沉积的重构过程<sup>[58]</sup>.例如, Lei 等<sup>[57]</sup>制备的  $\text{S-NiFe}$  LDH 在 OER 过程中发生表面重构.实验和理论计算表明 S 掺杂有效地降低了  $\text{Ni}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  氧化为  $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{OOH}$  的重构能垒(图 7(f)~(g)),生成的  $\text{S-Ni}_x\text{Fe}_y\text{OOH}$  作为活性相改

善了 OER 中间产物的吸脱附行为,降低了 OER 限速步骤的能垒,表现出优异的催化活性(图 7(h))和长期稳定性.类似地, Huang 等<sup>[59]</sup>研究发现 P 掺杂的  $\text{FeSe}_2$  纳米棒在高过电位氧化过程中表面重构为富含 Se 空位的  $\text{P-FeOOH}$ ,而 FeOOH 作为催化活性相显著提高了  $\text{FeS}_2$  的催化活性.

非贵过渡金属基 OER 催化剂包括非贵过渡金属合金,过渡金属基氢氧化物、氧化物、磷化物、硫化物等,每类 OER 催化剂具有独特的组分和结构特性,需要对特定的催化活性中心进行优化,针对性地提升催化剂的催化活性.对于过渡金属基氧化物、氢氧化物类 OER 催化剂,其本征催化活性低<sup>[60]</sup>,掺杂元素、调控晶体结构和构建异质结构能够改善 OER 中间产物的吸脱附行为,是提高该类催化剂活性的核心策略<sup>[39,41,49]</sup>;对于合金、过渡金属基氢氧化物、硫属化合物类催化剂,其导电性差,复合炭黑、碳点等碳材料能够增强其导电性并暴露出更多的活性位点<sup>[61]</sup>;对于过渡金属基硫磷化合物类催化剂,在电化学氧化条件下诱导其表面重构是提高该类催化剂活性的核心策略<sup>[58]</sup>.

## 4 基于阳极替代反应的辅助电催化分解水制氢策略

已开发的 HER 和 OER 催化剂能够大幅降低过电位, 但受限于 OER 的高能量需求, 电解水过程仍然需要大于 1.8 V 的槽压才能产生可观的电流密度<sup>[62]</sup>. 因此, 选择合适的阳极氧化反应替代 OER 是提高电解水制氢效率的有效策略<sup>[63]</sup>. 现有研究表明, 以尿素、水合肼、氨、醇、醛和硫等作为反应物的氧化反应能够有效替代 OER, 降低电解水制氢能耗<sup>[16,64]</sup>. 尽管阳极替代反应具有较低的热力学平衡电位, 但是反应物的氧化过程通常涉及多电子转移, 导致反应动力学缓慢. 因此, 基于上述阳极替代反应设计高催化活性的催化剂是降低电解水制氢电位的核心. 本文以醇类和含氮化合物两类常见反应物的氧化反应为例, 总结非贵金属基催化剂在降低阳极替代反应过电位中的应用.

### 4.1 醇类氧化反应

醇类氧化反应 (Alcohol oxidation reactions, AORs) 的热力学平衡电位低于 OER, 醇类反应物在电化学氧化过程中易被氧化为醛或酸. Zhao<sup>[65]</sup> 等在碳纸 (carbon cloth, CC) 上合成了以 NiSe 为核, 碳纳米纤维 (carbon nanofibers, CNFs) 为壳的 CNFs@NiSe/CC 催化剂, 在甲醇氧化反应 (Methanol oxidation reaction, MOR) 辅助电解水制氢中, CNFs@NiSe/CC 作为双功能催化剂, 阴极析氢的速率为  $35.67 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , 是替代 OER 前产氢速率的 7.5 倍. Hao 等<sup>[66]</sup> 通过构建  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  异质催化剂, 降低了 MOR 限速步骤的能垒 (图 8(a)). 在 MOR 辅助制氢中, 该体系产生  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度仅需 1.38 V, 远低于电解水中 1.52 V 的电压. 此外, 阳极产物中没有  $\text{O}_2$  的存在有力地证明了 MOR 完全替代了 OER. Li<sup>[67]</sup>

等制备了 NiCuSe、NiFeSe 和 NiCoSe 催化剂, 通过实验和 DFT 计算表明 NiCoSe 具有最优的电子结构, 降低了乙醇氧化反应 (Ethanol oxidation reaction, EOR) 限速步骤的能垒 (图 8(b)). 在 EOR 辅助制氢中, 以在碳纸负载的 Pt/CC 及 NiCoSe 催化剂作为阴、阳极催化剂, 产生  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度所需的电压比电解水制氢的电压降低了 180 mV (图 8(c)). Xia 等<sup>[68]</sup> 制备的 NiCrO-V<sub>Cr</sub>O 催化剂在甘油氧化中的起峰过电位仅为 1.32 V, 远低于 OER 中的 1.55 V. 以上研究结果表明 AORs 能够有效替代 OER 降低整体电解水的反应电位.

### 4.2 含氮类化合物氧化反应

含氮类化合物主要包括尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )、水合肼 ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) 和氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). 尿素氧化反应 (Urea oxidation reaction, UOR) 的热力学平衡电位为 0.37 V vs RHE, 远低于 OER 的热力学平衡电位<sup>[69]</sup>. 然而, UOR 过程涉及六电子转移, 需要利用高效的催化剂提高反应速率. Xia 等<sup>[70]</sup> 制备了超薄多孔的  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ , 在 UOR 辅助制氢中, Pt/C 和  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$  分别作为阴、阳极催化剂, 仅需 1.45 V 的电压就能提供  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度, 并稳定运行超过 40 h. 然而在电解纯水制氢中, 需要额外增加 0.31 V 的电压才能够提供相同的电流密度 (图 9(a)). 为了进一步提高催化剂的 UOR 活性, Du 等<sup>[71]</sup> 构建了  $\text{CoS}_{1.09}\text{-Ni}_3\text{S}_2$  的异质结构. 在相界面处, 两相分别吸附尿素分子中的氨基和羰基, 加速了尿素的分解. 水合肼氧化反应 (Hydrazine oxidation reaction, HzOR) 的热力学平衡电位为 -0.33 V vs RHE. Tang 等<sup>[72]</sup> 利用 NiP/NF 催化剂氧化水合肼辅助制氢, 该体系中达到  $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度仅需 1.0 V 的电压, 远低于电解纯水制氢所需的电压. Liu 等<sup>[73]</sup> 在 NF 利用 P、W 掺杂优化了  $\text{Co}_3\text{N}$  纳米线阵列 (PW- $\text{Co}_3\text{N}$  nanowire arrays, PW- $\text{Co}_3\text{N}$  NWA/NF) 的电子结构, 促

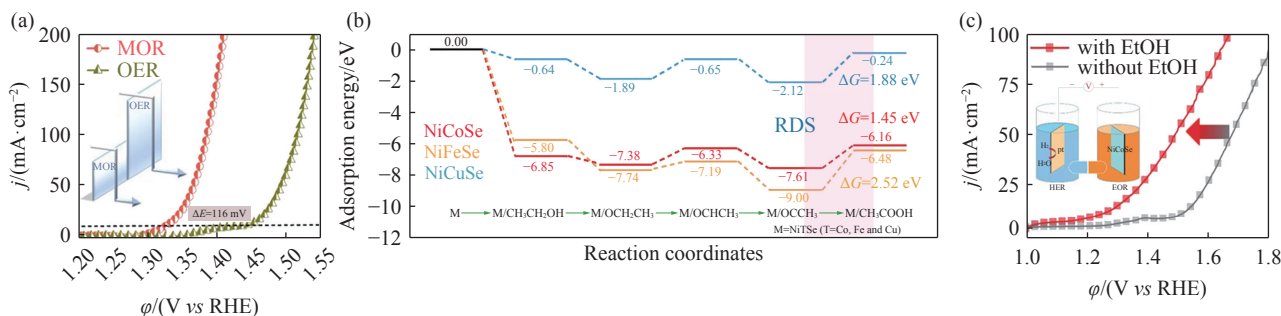


图 8 (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}/\text{NF}$  催化剂在有/无甲醇电解液中的 LSV 曲线<sup>[66]</sup>; (b) 乙醇在 NiCuSe、NiFeSe 和 NiCoSe 催化剂表面发生氧化过程所涉及中间产物的吸附能图; (c) 两电极在有/无乙醇 (ethanol, EtOH) 电解液中的 LSV 曲线<sup>[67]</sup>

Fig. 8 (a) Anodic polarization curves on  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}-\text{NF}$  with and without the addition of methanol<sup>[66]</sup>; (b) energetic profile on the NiCoSe, NiFeSe, and NiCuSe; (c) LSV curves obtained on the Pt and NiCoSe catalysts with and without the addition of ethanol<sup>[67]</sup>, ethanol is denoted as EtOH

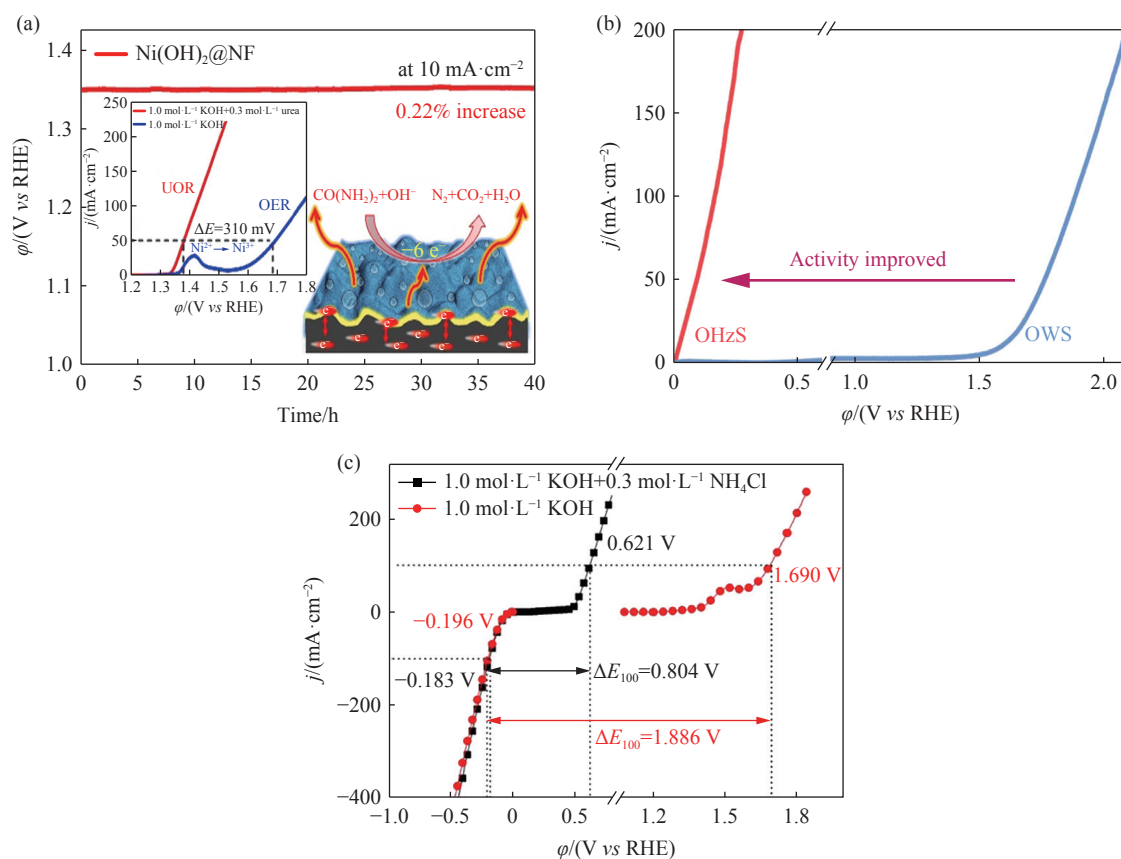


图9 (a) Ni(OH)<sub>2</sub>@NF氧化尿素的示意图,在有/无尿素电解液中的LSV曲线以及稳定性<sup>[70]</sup>; (b) PW-Co<sub>3</sub>N NWA/NF催化剂组成的两电极在有/无水合肼的电解液中的LSV曲线<sup>[73]</sup>,其中,OH<sub>2</sub>S表示混合水合肼的水分解,OWS表示全水解; (c) N-NiZnCu LDH/rGO在有/无0.3 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl的1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH电解液中的LSV曲线<sup>[74]</sup>

Fig.9 (a) Scheme for urea oxidation, together with the LSV curves with and without urea electrolyte, and the chronopotentiometry plot for Ni(OH)<sub>2</sub>@NF catalyst<sup>[70]</sup>; (b) LSV curves of PW-Co<sub>3</sub>N NWA/NF as both the anode and cathode with and without the addition of hydrazine<sup>[73]</sup>; Overall hydrazine splitting is denoted as OH<sub>2</sub>S and overall water splitting is denoted as OWS; (c) LSV curves of N-NiZnCu LDH/rGO in 1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH with and without 0.3 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl<sup>[74]</sup>

进了HER中的氢吸附和HzOR中的脱氢过程,提高了两电极产氢效率(图9(b)).在HzOR辅助制氢中,达到200 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度仅需0.277 V的电压,与电解纯水制氢相比,节能率达86.8%.在碱性条件下氨氧化反应(Ammonia oxidation reaction, AmOR)的热力学平衡电位为-0.77V vs RHE,比UOR和HzOR的理论氧化电位更低. Hu等<sup>[74]</sup>在还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)上负载了具有HER和AmOR活性的N掺杂的NiZnCu LDH(N-NiZnCu LDH/rGO)催化剂.如图9(c)所示,该催化剂的AmOR电位显著低于OER电位,同时NH<sub>4</sub>Cl的引入不会影响HER过程.在AmOR辅助制氢中,以N-NiZnCu LDH/rGO作为催化剂,仅需0.769 V的槽压就能提供50 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度,大幅降低了电能消耗.

## 5 电解水制氢的工程应用前景

尽管开发高效的催化剂及利用阳极替代反应

辅助制氢的策略能够大幅降低电解水制氢的能耗,但是在实际的电解水工程应用中,电解槽装置、催化剂规模化的制备、工况条件以及商用的评价标准与基础研究之间存在差距,限制了电解水制氢技术在实际工程应用中的跨越式发展.

### 5.1 电解水制氢技术的发展现状

与实验室三电极体系不同,工业电解水制氢所采用的电解槽由阴/阳极催化剂、气体扩散层、隔膜和电解液组成.目前,低温电解水制氢所使用的电解槽主要包括碱性电解槽(Alkaline water electrolyzer, AWE),质子交换膜电解槽(Proton exchange membrane water electrolyzer, PEMWE)和阴离子交换膜电解槽(Anion exchange membrane water electrolyzer, AEMWE),如图10(a)~(c)所示<sup>[75]</sup>.除高性能的催化剂以外,电解槽中膜、催化剂支撑材料、粘合剂、气体扩散层的性质和电解液局部pH值均会影响工业电解水制氢的效率以及氢气的纯度,如图10(d)所示<sup>[75]</sup>.

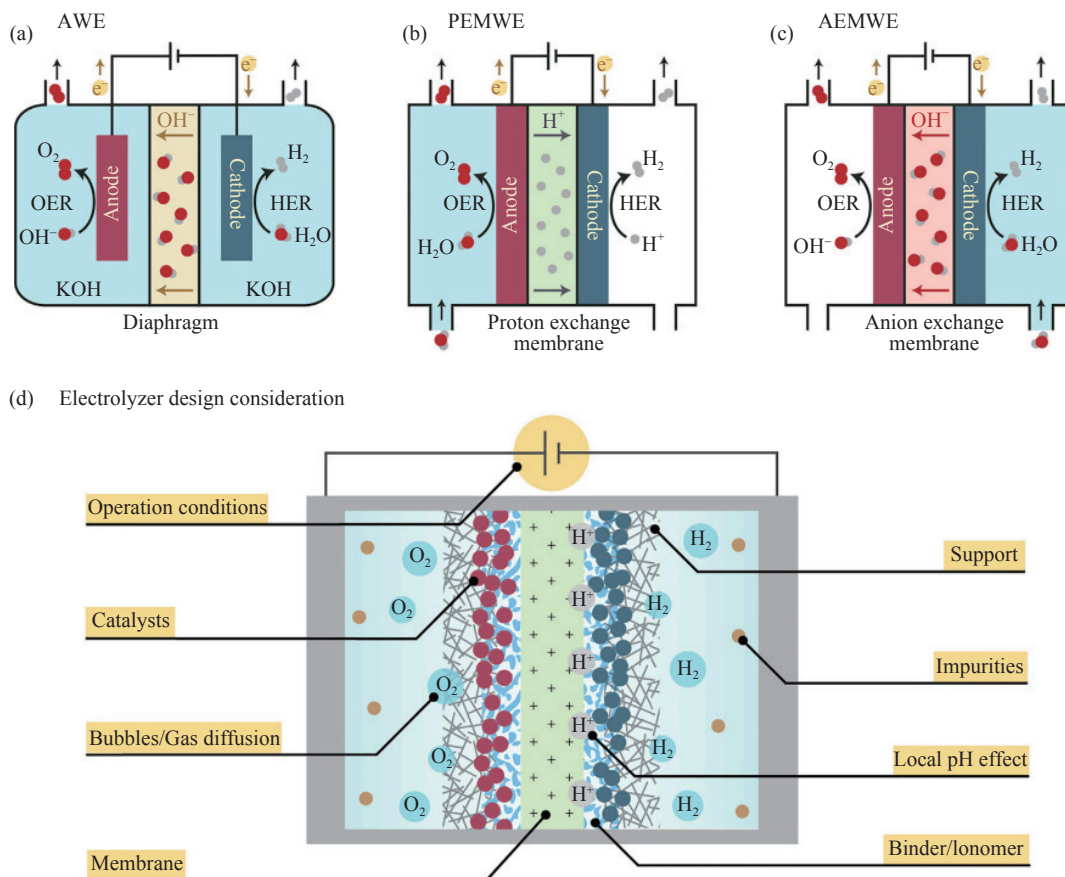


图 10 低温电解槽示意图. (a) AWE; (b) PEMWE; (c) AEMWE; (d) 设计长期稳定的电解槽需要考虑的关键因素<sup>[75]</sup>

Fig.10 Schematic illustrations of water electrolyzers operating at low temperatures: (a) AWE; (b) PEMWE; (c) AEMWE; (d) crucial factors for the design of highly active and robust water-splitting electrolyzers<sup>[75]</sup>

其中, AWE 因其成本低廉, 装置简单, 是最常用的商用电解槽<sup>[76]</sup>. 商业应用中通常以 Ni 或者雷尼镍作为电极材料<sup>[77]</sup>. 最新研制的 NiFe(OH)<sub>x</sub>-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni 和 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-NiSnO<sub>x</sub> 催化剂应用于两电极体系中, 能够在 1.53 V 的槽压下, 达到 1 A·cm<sup>-2</sup> 的商用电流密度, 并稳定运行 3000 h<sup>[29]</sup>. 然而, AWE 仍存在产氢效率低、电流密度低、欧姆电阻高、启停时间长等不足. 相比于 AWE, PEMWE 以质子交换膜为核心部件, 高纯水为电解液, 将阴/阳极电极材料组成了结构紧凑、电阻小的膜电极组件<sup>[78]</sup>. 其具有产氢效率高、电流密度高、启停响应快和氢气纯度高的优点. 为适应强酸性环境, 商用 PEMWE 常以高成本的 Pt 作为 HER 催化剂, IrO<sub>2</sub> 和 RuO<sub>2</sub> 作为 OER 催化剂. 目前, Chong 等<sup>[43]</sup> 将 La、Mn 掺杂的 Co 基催化剂和 Nafion 115 质子交换膜组装于 PEMWE 中, 该器件在 2.47 V 的槽压下达到了 2 A·cm<sup>-2</sup> 的电流密度. 为克服质子交换膜成本高昂的问题, Wu 等<sup>[79]</sup> 以价格低廉的阴离子交换膜作为隔膜, 以 Cu<sub>0.7</sub>Co<sub>2.3</sub>O<sub>4</sub> 作为阳极材料, 该 AEMWE 在 1.8 V 的槽压下达到了 1 A·cm<sup>-2</sup> 的商业级电流

密度. 总体上, AEMWE 结合了 AWE 和 PEMWE 的优势, 在降低电解槽成本的同时能够有效地提高电流密度和产氢效率, 作为新兴的电解槽, 现阶段仍处于实验室研究向工业应用转型阶段<sup>[80]</sup>.

## 5.2 电解水制氢的应用前景

目前, 风电制氢和光伏发电制氢是最为典型的可再生能源制氢<sup>[81]</sup>. 单一的风电制氢或光伏发电制氢仍受限于风能和太阳能的间歇性和时空分布不均性, 而开展风光互补电解水制氢, 能够获得稳定的电能输出, 提升电解水制氢的经济效益, 具有广阔的应用前景. 丰富的海水资源能够为电解水制氢提供充足的原料, 可降低对短缺的淡水资源的依赖, 因此电解海水制氢作为新兴的制氢技术而备受关注<sup>[82-84]</sup>. 其中, 直接电解海水制氢相比于海水纯化后制氢, 能节省海水纯化设备及运输的成本, 是极具发展潜力的制氢技术<sup>[85]</sup>. 直接海水电解技术的核心是设计开发耐腐蚀、高活性的催化剂及隔膜等组件以满足电解槽在海水中长期稳定的运行. 近期, Na 等<sup>[86]</sup> 制备了能够抵抗 Cl<sup>-</sup> 腐蚀的 (Ni,Fe)O(OH)-NiCoS 催化剂, 在 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH

和天然海水的电解液中, 组装的 AEMWE 能够在  $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下稳定运行 300 h, 其电压衰减小于  $100 \mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$ , 为非贵过渡金属基催化剂用于直接海水电解技术提供了参考。此外, 向电解液中加入醇、醛、水合肼、尿素、胺等易氧化的电解质, 替代水分子氧化, 构建混合电解水体系, 不仅能够减少电解水体系中电能的消耗, 还能避免出现  $\text{O}_2$  与  $\text{H}_2$  交叉混合的安全隐患<sup>[87]</sup>。然而, 混

合电解水的研究面临产物分离困难、是否适配现有的商用电解槽等诸多问题, 尚处于起步阶段<sup>[88-89]</sup>。

综上所述, 本文从非贵过渡金属基催化剂参与 HER 和 OER 中的反应机理出发, 归纳包含掺杂、异质结构、复合碳材料、缺陷工程和表面重构等提升催化剂性能的策略, 并针对催化剂的研究现状提出阳极替代反应辅助制氢的策略, 同时介绍电解水制氢的工程应用前景, 如图 11 所示。

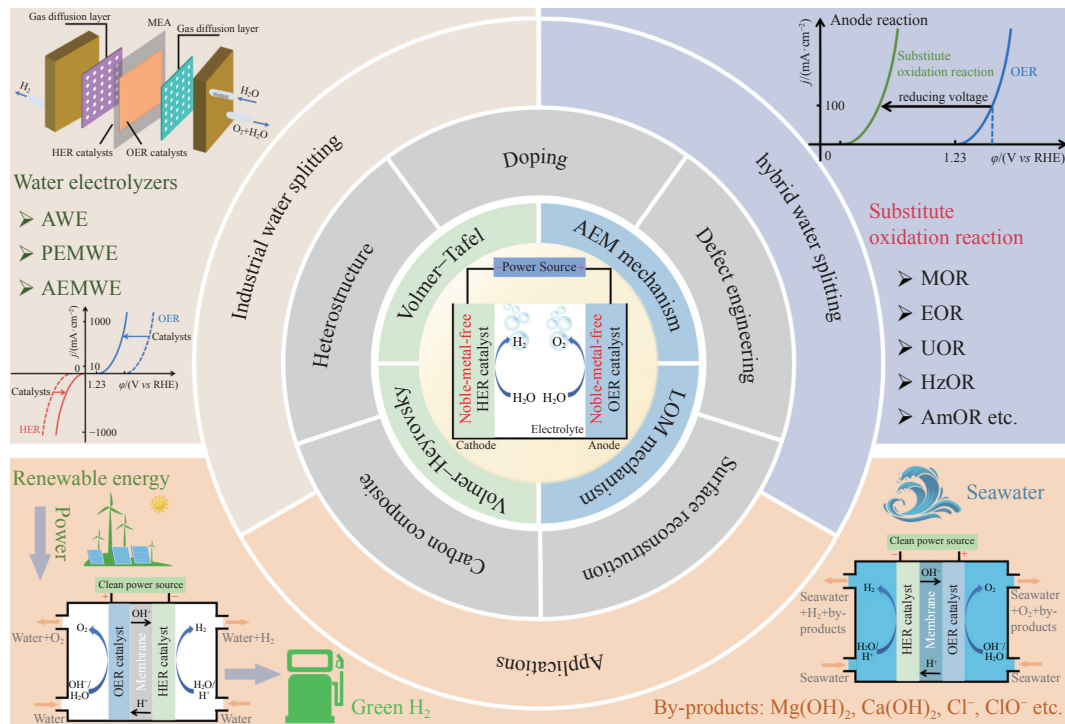


图 11 非贵过渡金属基催化剂参与 HER 和 OER 的反应机理、催化剂性能优化策略、阳极替代反应辅助制氢的策略以及电解水制氢的工程应用前景概述

Fig.11 Overview of HER and OER mechanisms of noble-metal-free catalysts, optimization strategies, substitute oxidation reaction-assisted hydrogen production strategies, and engineering application prospects of hydrogen production by water splitting

## 6 结论与展望

电解水在高效率、低能耗、零碳排放制氢上具有广阔前景。开发低成本、高性能的非贵过渡金属基催化剂以及选择阳极氧化反应替代 OER 耦合制氢是提高制氢效率的重要手段。本文总结了提升电极材料催化活性的主要策略以及可替代 OER 降低制氢电位的主要阳极氧化反应。尽管上述策略能够在一定程度上降低制氢的能耗和成本, 但在实际工业中实现大规模、清洁经济和可持续的电解水制氢, 仍然面临许多问题和挑战。

(1) 开发经济高效的电极材料。尽管非贵过渡金属基催化剂材料价格低廉、储量丰富, 在电解水制氢领域中具有应用前景, 但其性能与贵金属相

比仍存在差距。结合先进的表征技术和理论计算, 深入研究非贵过渡金属基电催化剂催化分解水的机制, 可为制备高催化活性的催化剂提供指导。同时为实现低成本、大规模合成催化剂, 制备方法应综合考虑成本、时间、可操作性和可重复性的因素。电解质中的  $\text{H}^+$ / $\text{OH}^-$  在长期运行中被不断消耗, 导致电极材料表面局部 pH 变化, 从而可能影响材料的催化活性和结构稳定性。因此, 开发酸性/中性电解质中的催化剂材料具有重要意义。

(2) 深入研究阳极替代反应以及设计新型的电解槽。热力学电位更低的氧化反应能够有效替代 OER, 有效降低制氢的电能消耗。然而现阶段针对反应机理的研究及催化剂的设计尚在起步阶段。此外, 阳极反应物的成本和氧化产物的经济价值

也是影响制氢经济效益的重要因素. 选择合适的阳极替代反应才能实现经济效益的最大化. 阳极反应物可能发生不完全氧化, 生成成分复杂的产物, 会增加产品的提纯成本, 故设计高选择性的催化剂是未来研究的重点. 替代 OER 的阳极氧化反应类型丰富, 其氧化产物也呈现多样性. 利用阳极替代反应辅助制氢面临着反应物/产物腐蚀隔膜以及高附加值产物分离提纯等实际问题, 因此需要根据特定的要求设计配置新型的电解槽.

## 参 考 文 献

- [1] Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(8): 2060
- [2] Turner J A. A realizable renewable energy future. *Science*, 1999, 285(5428): 687
- [3] Andrews J, Shabani B. Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1184
- [4] Dincer I. Green methods for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1954
- [5] National Energy Administration, Medium and long-term plan for the development of hydrogen energy industry(2021—2035) [J/OL]. *National Energy Administration Website* (2022—03—23) [2024—07—20]. [https://zfxgk.nea.gov.cn/2022-03/23/c\\_1310525630.htm](https://zfxgk.nea.gov.cn/2022-03/23/c_1310525630.htm)  
(国家能源局. 氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)[J/OL]. 国家能源局网站 (2022—03—23) [2024—07—20]. [https://zfxgk.nea.gov.cn/2022-03/23/c\\_1310525630.htm](https://zfxgk.nea.gov.cn/2022-03/23/c_1310525630.htm))
- [6] Zhang J, Zhang Q Y, Feng X L. Support and interface effects in water-splitting electrocatalysts. *Adv Mater*, 2019, 31(31): 1808167
- [7] Zou X X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(15): 5148
- [8] Zheng Y, Jiao Y, Jaroniec M, et al. Advancing the electrochemistry of the hydrogen-evolution reaction through combining experiment and theory. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(1): 52
- [9] Liu F, Shi C X, Guo X L, et al. Rational design of better hydrogen evolution electrocatalysts for water splitting: A review. *Adv Sci*, 2022, 9(18): 2200307
- [10] Fu X W, Shi R J, Jiao S L, et al. Structural design for electrocatalytic water splitting to realize industrial-scale deployment: Strategies, advances, and perspectives. *J Energy Chem*, 2022, 70: 129
- [11] Suen N T, Hung S F, Quan Q, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(2): 337
- [12] Fabbri E, Nachttegaal M, Binniger T, et al. Dynamic surface self-reconstruction is the key of highly active perovskite nanoelectrocatalysts for water splitting. *Nat Mater*, 2017, 16(9): 925
- [13] Grimaud A, Diaz-Morales O, Han B H, et al. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nat Chem*, 2017, 9(5): 457
- [14] Zhou B H, Gao R J, Zou J J, et al. Surface design strategy of catalysts for water electrolysis. *Small*, 2022, 18(27): 2202336
- [15] Sun H N, Xu X M, Kim H, et al. Electrochemical water splitting: Bridging the gaps between fundamental research and industrial applications. *Energy Environ Mater*, 2023, 6(5): e12441
- [16] Wang T Z, Cao X J, Jiao L F. Progress in hydrogen production coupled with electrochemical oxidation of small molecules. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(51): e202213328
- [17] Veeramani K, Janani G, Kim J, et al. Hydrogen and value-added products yield from hybrid water electrolysis: A critical review on recent developments. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2023, 177: 113227
- [18] Ren J T, Chen L, Wang H Y, et al. Water electrolysis for hydrogen production: From hybrid systems to self-powered/catalyzed devices. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(1): 49
- [19] Sabatier P. *La Catalyse en Chimie Organique*. Paris: Librairie Polytechnique, Ch. Beranger, 1920.
- [20] Nørskov J K, Bligaard T, Logadottir A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(3): J23
- [21] Xiong L W, Qiu Y F, Peng X, et al. Electronic structural engineering of transition metal-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 2022, 104: 107882
- [22] Liu T Y, Diao P, Lin Z, et al. Sulfur and selenium doped nickel chalcogenides as efficient and stable electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: The importance of the dopant atoms in and beneath the surface. *Nano Energy*, 2020, 74: 104787
- [23] Xue N, Lin Z, Li P K, et al. Sulfur-doped CoSe<sub>2</sub> porous nanosheets as efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(25): 28288
- [24] Zhang X L, Yu P C, Su X Z, et al. Efficient acidic hydrogen evolution in proton exchange membrane electrolyzers over a sulfur-doped marcasite-type electrocatalyst. *Sci Adv*, 2023, 9(27): eadh2885
- [25] Wu R, Xu J, Zhao C L, et al. Dopant triggered atomic configuration activates water splitting to hydrogen. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 2306
- [26] Liu T Y, Diao P. Nickel foam supported Cr-doped NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FeOOH nanoneedle arrays as a high-performance bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Nano Res*, 2020, 13(12): 3299
- [27] Lin Z, Li K X, Tong Y, et al. Engineering coupled NiS<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>

- heterostructure as pH-universal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *ChemSusChem*, 2023, 16(2): 2201985
- [28] Zhang J T, Cheng C Q, Xiao L Y, et al. Construction of Co–Se–W at interfaces of phase-mixed cobalt selenide *via* spontaneous phase transition for platinum-like hydrogen evolution activity and long-term durability in alkaline and acidic media. *Adv Mater*, 2024, 36(28): 2401880
- [29] Wang X M, Long G F, Liu B, et al. Rationally modulating the functions of Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>–NiSnO<sub>x</sub> nanocomposite electrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(19): e202301562
- [30] Li C, Xue J Y, Zhang W, et al. Accelerating water dissociation at carbon supported nanoscale Ni/NiO heterojunction electrocatalysts for high-efficiency alkaline hydrogen evolution. *Nano Res*, 2023, 16(4): 4742
- [31] Xue N, Diao P. Composite of few-layered MoS<sub>2</sub> grown on carbon black: Tuning the ratio of terminal to total sulfur in MoS<sub>2</sub> for hydrogen evolution reaction. *J Phys Chem C*, 2017, 121(27): 14413
- [32] Xue N, Diao P. Molybdenum diselenide nanolayers prepared on carbon black as an efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *J Phys Chem C*, 2017, 121(48): 26686
- [33] Song H Q, Li Y H, Shang L, et al. Designed controllable nitrogen-doped carbon-dots-loaded MoP nanoparticles for boosting hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Nano Energy*, 2020, 72: 104730
- [34] Wang X, Zhang Y W, Si H N, et al. Single-atom vacancy defect to trigger high-efficiency hydrogen evolution of MoS<sub>2</sub>. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(9): 4298
- [35] Jin J, Wang X Y, Hu Y, et al. Precisely control relationship between sulfur vacancy and H absorption for boosting hydrogen evolution reaction. *Nano Micro Lett*, 2024, 16(1): 63
- [36] Zhan W Q, Zhai X W, Li Y H, et al. Regulating local atomic environment around vacancies for efficient hydrogen evolution. *ACS Nano*, 2024, 18(14): 10312
- [37] Zhao G Q, Rui K, Dou S X, et al. Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: A review. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(43): 1803291
- [38] Man I C, Su H Y, Calle-Vallejo F, et al. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, 2011, 3(7): 1159
- [39] Lin Z, Bu P P, Xiao Y, et al.  $\beta$ - and  $\gamma$ -NiFeOOH electrocatalysts for an efficient oxygen evolution reaction: An electrochemical activation energy aspect. *J Mater Chem A*, 2022, 10(39): 20847
- [40] Lin Z, Gao Q L, Diao P. Promoting the electrocatalytic oxygen evolution reaction on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with infrared-thermal effect: A strategy to utilize the infrared solar energy to reduce activation energy during water splitting. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 638: 54
- [41] Lu Z Y, Xu W W, Zhu W, et al. Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Chem Commun*, 2014, 50(49): 6479
- [42] Li S C, Liu T, Zhang W, et al. Highly efficient anion exchange membrane water electrolyzers *via* chromium-doped amorphous electrocatalysts. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 3416
- [43] Chong L N, Gao G P, Wen J G, et al. La- and Mn-doped cobalt spinel oxygen evolution catalyst for proton exchange membrane electrolysis. *Science*, 2023, 380(6645): 609
- [44] Hu J, Li S W, Chu J Y, et al. Understanding the phase-induced electrocatalytic oxygen evolution reaction activity on FeOOH nanostructures. *ACS Catal*, 2019, 9(12): 10705
- [45] He J L, Hu B B, Zhao Y. Superaerophobic electrode with Metal@Metal-oxide Powder catalyst for oxygen evolution reaction. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(33): 5998
- [46] Zhao P D, Fu S Q, Luo Y C, et al. Deciphering the space charge effect of the CoNiLDH/FeOOH n–n heterojunction for efficient electrocatalytic oxygen evolution. *Small*, 2023, 19(52): 2305241
- [47] Hu F, Yu D S, Ye M, et al. Lattice-matching formed mesoporous transition metal oxide heterostructures advance water splitting by active Fe–O–Cu bridges. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(19): 2200067
- [48] Huang J Z, Sheng H Y, Ross R D, et al. Modifying redox properties and local bonding of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by CeO<sub>2</sub> enhances oxygen evolution catalysis in acid. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 3036
- [49] Yan D F, Xia C F, Zhang W J, et al. Cation defect engineering of transition metal electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(45): 2202317
- [50] Wang Y Y, Qiao M, Li Y F, et al. Tuning surface electronic configuration of NiFe LDHs nanosheets by introducing cation vacancies (Fe or Ni) as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Small*, 2018, 14(17): 1800136
- [51] Xu L, Jiang Q Q, Xiao Z H, et al. Plasma-engraved Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(17): 5277
- [52] Peng L S, Yang N, Yang Y Q, et al. Atomic cation-vacancy engineering of NiFe-layered double hydroxides for improved activity and stability towards the oxygen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(46): 24612
- [53] Wu L, Qin H L, Ji Z Y, et al. Nitrogen-doped carbon dots modified Fe–Co sulfide nanosheets as high-efficiency electrocatalysts toward oxygen evolution reaction. *Small*, 2024, 20(4): 2305965
- [54] Cui X J, Ren P J, Deng D H, et al. Single layer graphene encapsulating non-precious metals as high-performance electrocatalysts for water oxidation. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(1): 123



- [55] Zhao C X, Liu J N, Wang J, et al. A clicking confinement strategy to fabricate transition metal single-atom sites for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Sci Adv*, 2022, 8(11): eabn5091
- [56] Li X Y, Niu Z G, Jiang J, et al. Cobalt nanoparticles embedded in porous N-rich carbon as an efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting. *J Mater Chem A*, 2016, 4(9): 3204
- [57] Lei H, Ma L, Wan Q X, et al. Promoting surface reconstruction of NiFe layered double hydroxide for enhanced oxygen evolution. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(48): 2202522
- [58] Chen J W, Chen H X, Yu T W, et al. Recent advances in the understanding of the surface reconstruction of oxygen evolution electrocatalysts and materials development. *Electrochem Energy Rev*, 2021, 4(3): 566
- [59] Huang Y, Zhang L, Jiang L W, et al. Electronic structure regulation and surface reconstruction of iron diselenide for enhanced oxygen evolution activity. *Small*, 2023, 19(48) : 2302970
- [60] Han L, Dong S J, Wang E K. Transition-metal (co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction. *Adv Mater*, 2016, 28(42): 9266
- [61] Hu C, Li M Y, Qiu J S, et al. Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(8) : 2315
- [62] Deng C, Toe C Y, Li X, et al. Earth-abundant metal-based electrocatalysts promoted anodic reaction in hybrid water electrolysis for efficient hydrogen production: Recent progress and perspectives. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(25): 2201047
- [63] Quan L, Jiang H, Mei G L, et al. Bifunctional electrocatalysts for overall and hybrid water splitting. *Chem Rev*, 2024, 124(7): 3694
- [64] Qian Q Z, Zhu Y, Ahmad N, et al. Recent advancements in electrochemical hydrogen production via hybrid water splitting. *Adv Mater*, 2024, 36(4): 2306108
- [65] Zhao B, Liu J W, Yin Y R, et al. Carbon nanofibers@NiSe core/sheath nanostructures as efficient electrocatalysts for integrating highly selective methanol conversion and less-energy intensive hydrogen production. *J Mater Chem A*, 2019, 7(45) : 25878
- [66] Hao Y X, Yu D S, Zhu S Q, et al. Methanol upgrading coupled with hydrogen product at large current density promoted by strong interfacial interactions. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(3) : 1100
- [67] Li X L, Chen M C, Ye Y T, et al. Electronic structure modulation of nickel sites by cationic heterostructures to optimize ethanol electrooxidation activity in alkaline solution. *Small*, 2023, 19(18) : e2207086
- [68] Xia Z C, Ma C Y, Fan Y, et al. Vacancy optimized coordination on nickel oxide for selective electrocatalytic oxidation of glycerol. *ACS Catal*, 2024, 14(3): 1930
- [69] Xu S, Ruan X W, Ganesan M, et al. Transition metal-based catalysts for urea oxidation reaction (UOR) : Catalyst design strategies, applications, and future perspectives. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(18): 2313309
- [70] Xia L Y, Liao Y, Qing Y, et al. *In situ* growth of porous ultrathin Ni(OH)<sub>2</sub> nanostructures on nickel foam: An efficient and durable catalysts for urea electrolysis. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(3): 2996
- [71] Du M X, Ji Y J, Li Y Y, et al. Construction of an internal charge field: CoS<sub>1.097</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> heterojunction promotes efficient urea oxidation reaction. *Adv Funct Materials*, 2024, 34(38): 2402776
- [72] Tang C, Zhang R, Lu W B, et al. Energy-saving electrolytic hydrogen generation: Ni<sub>2</sub> P nanoarray as a high-performance non-noble-metal electrocatalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(3): 842
- [73] Liu Y, Zhang J H, Li Y P, et al. Manipulating dehydrogenation kinetics through dual-doping Co<sub>3</sub>N electrode enables highly efficient hydrazine oxidation assisting self-powered H<sub>2</sub> production. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1853
- [74] Hu S N, Tan Y, Feng C Q, et al. Synthesis of N doped NiZnCu-layered double hydroxides with reduced graphene oxide on nickel foam as versatile electrocatalysts for hydrogen production in hybrid-water electrolysis. *J Power Sources*, 2020, 453: 227872
- [75] Chen F Y, Wu Z Y, Adler Z, et al. Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: From mechanistic understanding to reactor design. *Joule*, 2021, 5(7): 1704
- [76] Chatenet M, Pollet B G, Dekel D R, et al. Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chem Soc Rev*, 2022, 51(11): 4583
- [77] Hall D E. Electrodes for alkaline water electrolysis. *J Electrochem Soc*, 1981, 128(4): 740
- [78] Shiva Kumar S, Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review. *Mater Sci Energy Technol*, 2019, 2(3): 442
- [79] Wu X, Scott K. Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0≤x<1) nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membranewater electrolyzers. *J Mater Chem*, 2011, 21(33): 12344
- [80] Vincent I, Bessarabov D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2018, 81: 1690
- [81] Li H P, Sun B X, Li J Y. Progress of green hydrogen production technology under dual carbon goal. *Battery Bimonthly*, 2024, 54(2): 271  
(李海鹏, 孙邦兴, 李嘉焯. 双碳目标下绿色制氢技术的进展. 电池, 2024, 54(2): 271)
- [82] Feng C R, Chen M, Yang Z Y, et al. Electrocatalytic seawater splitting for hydrogen production: Recent progress and future prospects. *J Mater Sci Technol*, 2023, 162: 203
- [83] Jin H Y, Xu J, Liu H, et al. Emerging materials and technologies for electrocatalytic seawater splitting. *Sci Adv*, 2023, 9(42) :

- ead7755
- [84] Chen L, Yu C, Dong J T, et al. Seawater electrolysis for fuels and chemicals production: Fundamentals, achievements, and perspectives. *Chem Soc Rev*, 2024, 53(14): 7455
- [85] Xie H P, Zhao Z Y, Liu T, et al. A membrane-based seawater electrolyser for hydrogen generation. *Nature*, 2022, 612(7941): 673
- [86] Na J C, Yu H M, Jia S Y, et al. Electrochemical reconstruction of non-noble metal-based heterostructure nanorod arrays electrodes for highly stable anion exchange membrane seawater electrolysis. *J Energy Chem*, 2024, 91: 370
- [87] Wang M, Deng R R, Zhang Q B. Recent advances in alternative oxidation reactions for water splitting and their efficient electrocatalysts. *Chin J Eng*, 2024, 46(4): 744  
(王森, 邓蓉蓉, 张启波. 电解水阳极析氧替代反应及高效催化剂研究进展. 工程科学学报, 2024, 46(4): 744)
- [88] Zhang W Y, Zhang Y J, Wang J W, et al. Research and perspectives on electrocatalytic water splitting and large current density oxygen evolution reaction. *Chin J Eng*, 2023, 45(7): 1057  
(张唯怡, 张议洁, 王进伟, 等. 电解水制氢技术及大电流析氧反应研究与展望. 工程科学学报, 2023, 45(7): 1057)
- [89] Wang H Y, Sun M L, Ren J T, et al. Circumventing challenges: Design of anodic electrocatalysts for hybrid water electrolysis systems. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(4): 2203568