



电解水析氢非铂催化剂的设计与发展

熊 昆, 高 媛, 周桂林

(重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心
催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067)

摘 要: 氢能作为一种清洁、高能、无二次污染的“绿色能源”, 被认为是后石油时代解决能源危机和环境危机的理想能源之一。其中电解水析氢技术因反应高效、易控、无污染等特点而逐渐成为研究热点。目前析氢性能最好的催化剂依然是 Pt 基催化剂。然而 Pt 储量少、价格贵, 无法满足大规模氢气生产的现实需求。因此, 如何进一步提高现有非 Pt 催化剂的析氢性能或开发廉价高效的新型催化剂是实现电解水析氢规模化生产的关键。结合本课题组在电解水方面的研究工作, 综述近几年非 Pt 析氢催化剂的研究新进展, 重点介绍新型过渡金属化合物催化材料的结构设计与调控对析氢性能的影响, 并对电解水析氢催化剂面临的挑战及发展方向进行展望。

关键词: 电解水; 氢能; 析氢反应; 非铂催化剂

文章编号: 1004-0609(2017)-06-1289-13

中图分类号: TQ151.1; O643.36

文献标志码: A

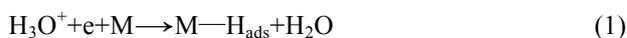
随着国民经济的持续高速发展, 我国能源需求急剧增长, 而煤、石油、天然气等传统化石能源储量有限, 且带来的环境污染日趋严重。因此, 开发高效、环境友好的新型能源, 国家需求迫切。氢能作为一种资源丰富、高能、无二次污染的“绿色能源”, 被认为是后石油时代解决能源危机和环境危机的理想能源之一^[1]。制氢途径有多种, 其中电解水制氢, 利用不可存储的可再生资源(太阳能、风能、潮汐能等)发电催化水解离析出氢气, 不仅获得的产品清洁、纯度高, 还可以将电能间接储存为化学能待利用, 特别是将它应用到燃料电池领域中, 利用催化剂将氢能转换为电能, 不仅其反应产物是没有任何污染的水, 还可以使其能量转换效率达到 80%以上, 明显高于内燃机 30% 的转换效率, 从而实现了资源可持续循环利用^[2-3]。

尽管电解水析氢反应(HER)已有近百年的历史, 但现有研究表明, 除了 Pt 族贵金属, 其他催化剂的 HER 过电位依然很大, 使得电解水析氢效率不高。然而 Pt 族贵金属催化剂储量少、价格昂贵, 无法满足大规模氢气生产的现实需求, 因此, 近年来许多研究着眼于如何进一步提高现有非 Pt 催化剂的析氢性能或开发廉价高效的新型催化剂^[4-6]。本文作者综述电解水析氢非 Pt 催化剂的研究新进展, 并总结电解水析氢催化剂面临的挑战及发展方向。

1 电催化析氢反应机理

对于 HER 机理^[7-8], 经过长期研究, 研究人员通过总结各类催化材料上发生析氢反应的实验数据和研究成果, 提出了相应的反应理论, 其 HER 过程主要包括:

1) 电化学反应(Volmer 反应)
酸性介质中,



中/碱性介质中,



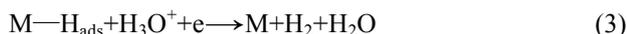
式中: M 为阴极催化剂; M-H_{ads} 为阴极催化剂表面形成的吸附氢原子。

2) 转化反应

在施加电流作用下, 阴极活性表面生成的 M-H_{ads} 因催化剂的性质不同而以两种不同的方式生成 H₂。

①电催化脱附(Heyrovsky 反应): 在阴极活性层表面, 由另一个 H₃O⁺在 M-H_{ads} 位置上放电生成 H₂。

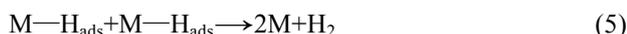
酸性介质中,



中/碱性介质中,



②复合脱附(Tafel 反应): 在阴极活性层表面, 两个 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 重整生成 H_2 。



3) 新相生成

在阴极活性层表面生成的 H_2 在电极附近聚集并逐步变大, 继而变成气泡脱离电极表面, 从溶液中逸出:



任何一种反应历程都必须包括电化学反应步骤(Volmer 反应)和至少一种脱附步骤(Heyrovsky 反应或 Tafel 反应)。所以, 氢电极反应存在两种最基本的反应历程: Volmer-Heyrovsky 机理和 Volmer-Tafel 机理^[8]。然而, 上述反应历程中, 究竟哪一步是速控步, 研究学者的观点不一致。其中, 迟缓放电理论认为电化学反应步骤(Volmer 反应)最慢; 电化学脱附理论则认为电化学脱附步骤为速控步; 而复合理论认为复合脱附步骤为速控步。

然而, 无论以哪种机理进行, HER 都是以催化剂表面吸附的活性氢原子为反应中间体, 即 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$; 然后再发生 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 键断裂形成 H_2 。由此可见, 阴极催化剂对 HER 的电催化性能与 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 结合能密切相关。在氢电极催化中, 通常采用交换电流密度(J_0)来描述电催化剂的催化能力和反应动力学快慢。研究表明, 当 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 结合能较弱时, 有利于吸附 H 在催化剂表面脱附; 当 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 结合能较强时, 则有利于 H 吸附, 此时, 发生复合脱附或电化学脱附步骤需要克服的活化能将会增加, 导致 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 键断裂形成 H_2 的相对速率降低, 总反应速率下降。所以, 只有在 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 结合能强度适中时 H_2 析出反应的速率才能达到最大, 这种氢电极活性与 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 结合能之间的关系被形象地称为“火山型效应”。

图 1 所示为文献[9-10]归纳总结的 HER 交换电流密度与 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 键强度之间的火山型关系图。从图 1 中可以清晰地观察到, 不同金属表面的 HER 交换电流密度差异较大。其中, 贵金属 Pt 处于火山顶点附近, 对活性 H 具有适中的键能, 因而有利于活性 H 的吸附/脱附, 催化活性最好。但值得注意的是, Pt 并没有处于火山顶点, 因而 HER 活性还有提升的空间。而其它金属的 $\text{M}-\text{H}_{\text{ad}}$ 键能太强或太弱, 分布在火山顶点两

侧, HER 交换电流密度较小, 无法与 Pt 相媲美。这种通过构建活性与反应中间体在催化剂表面的吸附结合能而形成的火山曲线正是催化反应中存在的一种普遍规律, 即当中间体具有适中的吸附键强度和覆盖度时, 将会具有最高的反应速率, 进而为设计高效催化剂提供了指导依据。

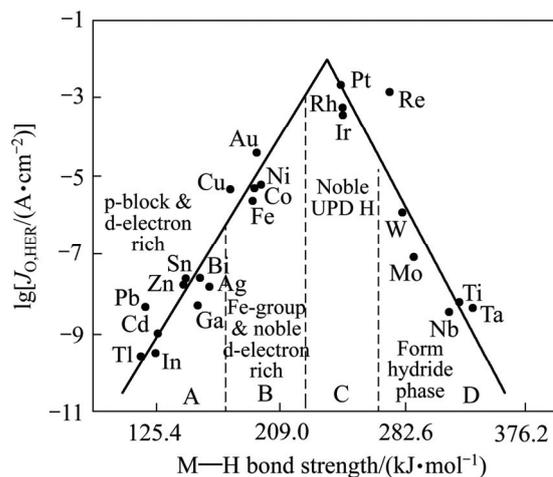


图 1 HER 交换电流密度与 $\text{M}-\text{H}$ 键强之间的火山关系^[9-10]
Fig. 1 Volcano plot of exchange current density in HER as a function of $\text{M}-\text{H}$ bond strength^[9-10]

2 电催化析氢非铂催化剂

在 HER 过程中, 催化材料一直是研究者的研究重点。催化剂的特性主要由其特殊的电子结构决定, 电子结构是连接几何结构和催化活性的桥梁。如图 1 所示, 如何调控催化剂的表面化学性质, 使其与活性 H 构成的化学键具有适中的吸附键强度, 才有利于提高活性 H 的吸附/脱附能力, 进而有效降低析氢电化学反应过程中的极化阻力, 增强催化剂的析氢电催化活性。同时, 设计催化剂结构, 有效调控催化剂的表面形貌、分散性, 使催化剂暴露更多的活性位, 保障催化剂具有良好的导电性和有利于析出气体/电解液传输也是同等重要的。因此, 近年来围绕上述两方面, 非 Pt 析氢催化剂得到了显著发展。下面将主要针对这些析氢催化剂进行讨论介绍。

2.1 合金催化剂

在众多非 Pt 催化剂中, 过渡金属 Ni 由于原子外层具有未成对的 d 电子, 在析氢电催化反应过程中容易与氢原子 1s 轨道配对形成 $\text{Ni}-\text{H}$, 因而能够对 HER 起到很好的电催化活性, 但其析氢过电位依然较

高^[11]。早期 JAKSIC^[12]根据 Brewer-Engel 价键理论预测, 当 d 电子数大于 d 轨道数的 Mo 系金属与 d 电子数小于 d 轨道数的 Ni 系金属形成合金时, 有助于改进催化剂对吸附 H 的结合能, 这将对 HER 产生协同效应, 提高催化活性。RAJ^[13]研究了几种二元合金的 HER 活性, 大小依次为 Ni-Mo、Ni-Zn、Ni-Co、Ni-W、Ni-Fe、Ni-Cr。其中 Ni-Mo 合金被广泛认为是最有前景实现产业化析氢生产的催化材料。对此, ZHANG 等^[14]利用磁控溅射技术在 Ni 基底上构建了均匀的合金 Ni-Mo, 尺寸均一, 元素分布均匀(见图 2)。Ni-Mo 合金具有较高 HER 活性的原因主要来源于 Ni-Mo 合金化产生的协同效应, 而不是大的比表面积。这是由于它们存在的电负性差异使电子由 Ni(1.91)向 Mo(2.61)转移, 导致 Mo 周围出现了电子富集现象, 从而形成协同催化作用, 因而具有较高的催化活性^[17]。

然而, Ni-Mo 合金镀层内应力较大, 镀层与基体附着力欠佳, 随着反应持续进行, 镀层中的 Mo 元素会逐渐溶解, 导致其 HER 活性衰减较快。为此, 一些学者在二元合金的基础上, 通过引入第三种元素进一步改进 Ni 基合金表面的电子结构状态及催化剂表面的粗糙度, 从而提高催化剂的 HER 活性和稳定性。高诚辉等^[15]利用电沉积法制备非晶/纳米晶 Ni-Mo-La 合金, 稀土元素的加入有利于形成非晶态 Ni-Mo 合金,

细化晶粒, 减小镀层微应变, 其 HER 过电位比 Ni-Mo 合金降低约 80 mV。WANG 等^[16]也采用电化学沉积法在 Ti 片上负载高含量 NiMoZn 三元合金, 其中 Zn 的引入促进了反应电荷转移, 并抑制了质子在催化剂表面的吸附, 当合金中 Zn 含量占 2%(摩尔分数)时, NiMoZn 具有最优的 HER 活性和稳定性。除了添加金属元素外, 在合金中引入非金属元素, 通过合理设计, 亦可获得 HER 性能优异的催化剂, 如在 NiMo 合金中引入非金属氮, 形成 NiMoN 三元合金^[17], 不仅 HER 活性显著提高, 而且在酸性和碱性电解液中都具有很好的稳定性; ZHANG 等^[18]利用电沉积法在碳纸上制得 3D 结构的 CoMoS_x 析氢催化剂, 其反应起始过电位低至 100 mV, 即使电流密度为 100 mA/cm²时也只有 180 mV 的过电位。由此可见, 无论添加的第三种元素是金属还是非金属, 它们都可以进一步改进 Ni 基合金表面的电子结构状态活结构形貌, 从而增强 HER 性能。

2.2 复合催化剂

通过合金化和提高催化剂的比表面积, 非贵金属析氢材料已具备较好的催化活性和稳定性, 但与贵金属相比, 它们的固有催化活性依然较小, 抗反向电流和抗短路腐蚀能力较差; 而对于贵金属而言, 它们又

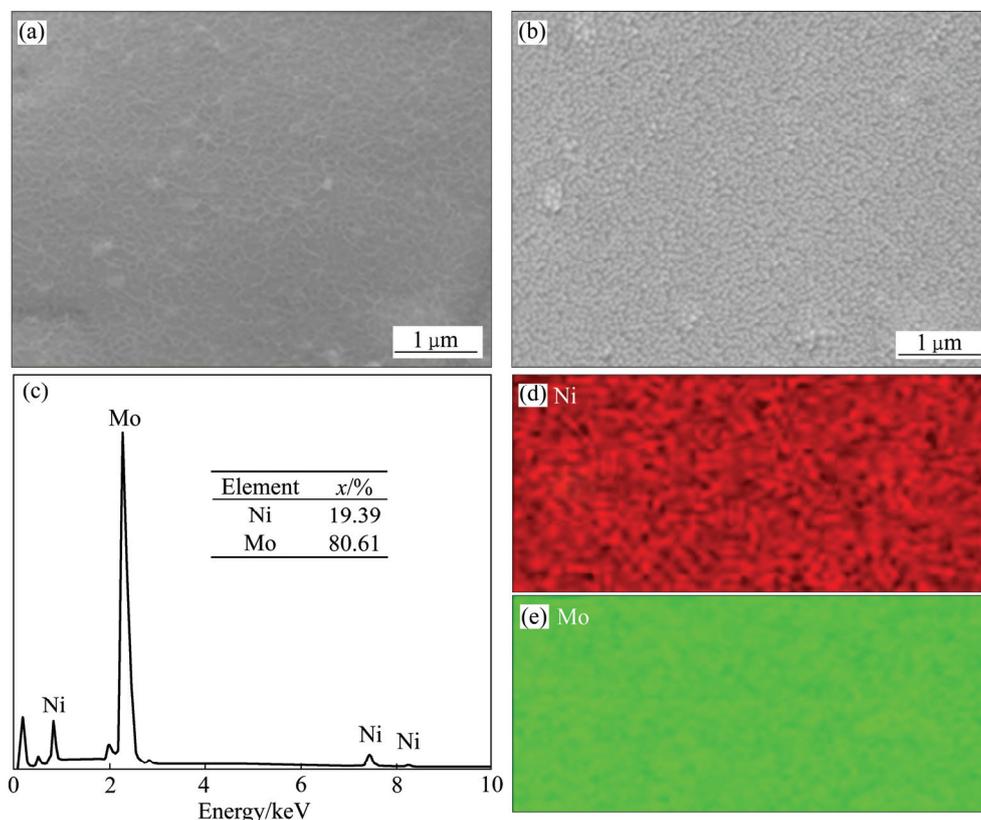


图 2 泡沫 Ni 和泡沫 Ni-Mo/Ni 的 FE-SEM 像以及泡沫 Ni-Mo/Ni 的 EDS 分析及元素分布图^[14]

Fig. 2 FE-SEM images of Ni foam(a), Ni-Mo/Ni foam(b) and EDS results along with elemental mapping of Ni-Mo/Ni((c)-(e))^[14]

存在资源稀少、价格昂贵,难以在工业化生产中大规模使用。因而选择它们中的任何一类作为析氢材料,总会存在不足的问题。若通过合理的材料设计,将单一催化剂进行复合,使组分间的性能得到优势互补,扬长避短,不仅不会造成催化材料的主要性能严重缺失,还能获得更好的效果,且成本也随着显著下降^[19]。SOLMAZ 等^[20]利用电化学方法将少量贵金属 Ag、Pd、Pt 沉积到多孔 NiCoZn 电极上,从而显著增加了其固有催化活性,交换电流密度增大,过电位降低,在电流密度为 10 mA/cm²下持续反应 120 h,几乎没有发生任何变化。李爱昌等^[21]采用恒电流复合电沉积制备(Ni-W-P)-TiO₂复合电极,在 100 mA/cm²下相对于 Ni-W-P 正移了 176 mV,他们认为复合电极 HER 性能显著提高的原因是反应机理的改变,TiO₂纳米粒子与 Ni-W-P 合金具有明显的电子协同效应。VAZQUEZ-GOMEZ 等^[22]利用复合电沉积法获得了具有多孔结构的 Ni+RuO₂复合析氢催化剂。RuO₂的引入不仅显著提高了 HER 活性,更重要的是增强了抗反向电流和抗短路腐蚀能力,因而在碱性溶液中具有很好的电催化活性和稳定性。

受此启发,XIONG 等^[23]利用高电流阴极极化析出的氢气泡为“模板”,首先制得新鲜、表面清洁的多孔镍,提高载体的比表面积,再利用电沉积法将具有更好析氢活性的钌物种沉积到多孔镍中,使 Ru 物种与 Ni 以成对的形式存在,Ni 以单质和氧化物形式存在,促进吸附 H 的转移,从而产生协同效应,其析氢起始电位几乎与 Pt 基催化剂相近,明显低于纯 RuO₂、p-Ni 和平面 Ni 的(见图 3)。

由此表明,RuO₂/p-Ni 的 HER 活性可与 Pt 基催化

剂相媲美。当极化电位增大后,RuO₂/p-Ni 的 HER 活性越来越好,甚至优于 Pt 基催化剂。该复合催化剂的析氢起始电位与 Pt 基相近是由于钌与镍形成协同效应,导致其固有催化活性优于单一催化剂;而在大电流密度下显示出更好的析氢活性则归功于该复合催化剂具有更多的活性位暴露于两相界面中。另外,ZHANG 等^[24]还采用水热成法也成功地在镍基底上原位制备出利于析出气体扩散的 RuO₂-NiO 纳米棒阵列结构,其中含钌量极少,但 HER 活性高,即使在 500 mA/cm²的大电流密度下进行持续反应 100 h,它依然显示出很好的 HER 活性和良好的稳定性。

2.3 过渡金属硫化物

近年来,关于过渡金属硫化物,特别是硫化钼的研究非常受人关注。然而早期研究认为,块状硫化钼没有 HER 活性。直到 2005 年才被 HINNEMANN 等^[25]颠覆,他们通过理论计算发现,硫化钼的催化活性位点位于层状结构的边缘,其吸附 H 原子的结合能与 Pt 相近,这为硫化钼作为一种有效的析氢催化剂提供了理论基础。

对此,他们通过实验,将硫化钼负载于石墨上应用于 HER 反应,证实了纳米尺度的硫化钼具有一定的 HER 活性。现有研究已表明,增强硫化物析氢性能的途径主要是通过构建边缘结构的活性位点(即不饱和硫原子)和提高催化剂导电性的方式实现^[26-31]。KIBSGAARD 等^[26]利用双螺旋构型 SiO₂ 为模板制得介孔 MoS₂ 电极。这种独特的结构使硫化钼的边缘得到优先暴露(见图 4),从而显著增加了析氢的活性位点数目。KONG 等^[27]将这种设计思想应用到其它硫化物

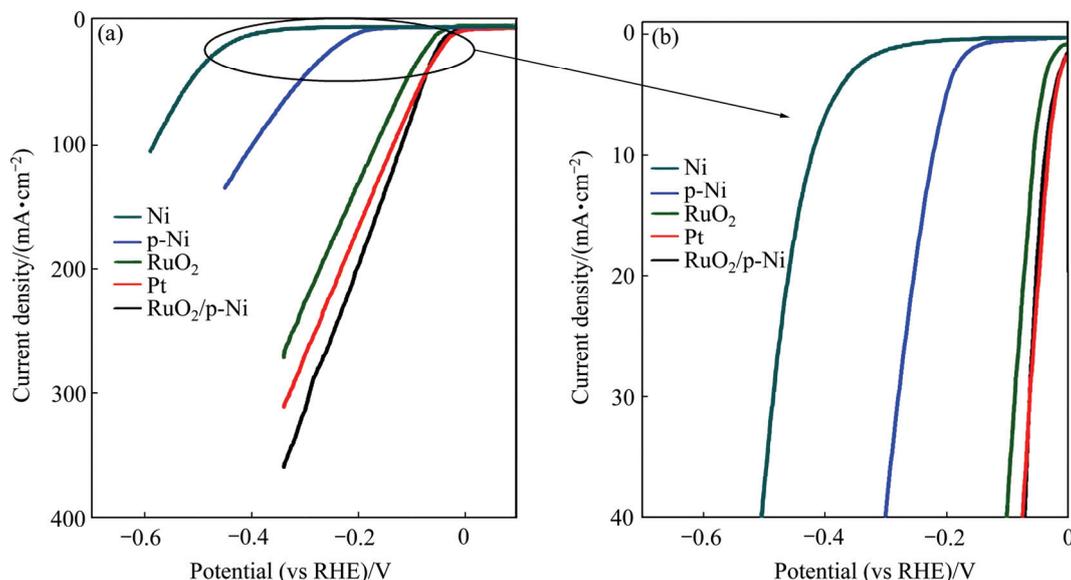


图 3 Ni、p-Ni、RuO₂、Pt 和 RuO₂/p-Ni 催化剂在 6 mol/L NaOH 电解液中的析氢极化曲线^[23]

Fig. 3 LSV of Ni, p-Ni, RuO₂, Pt, and RuO₂/p-Ni catalysts in a 6 mol/L NaOH electrolyte^[23]

合物中, 如图 5 所示, 利用化学气相淀积构建垂直于基底的(Mo/W)S₂、(Mo/W)Se₂, 增加暴露活性边缘位

点数目, 其电催化析氢活性也得到了显著增加。然而, 这类金属硫化物是典型的间接带隙半导体, 其较差的

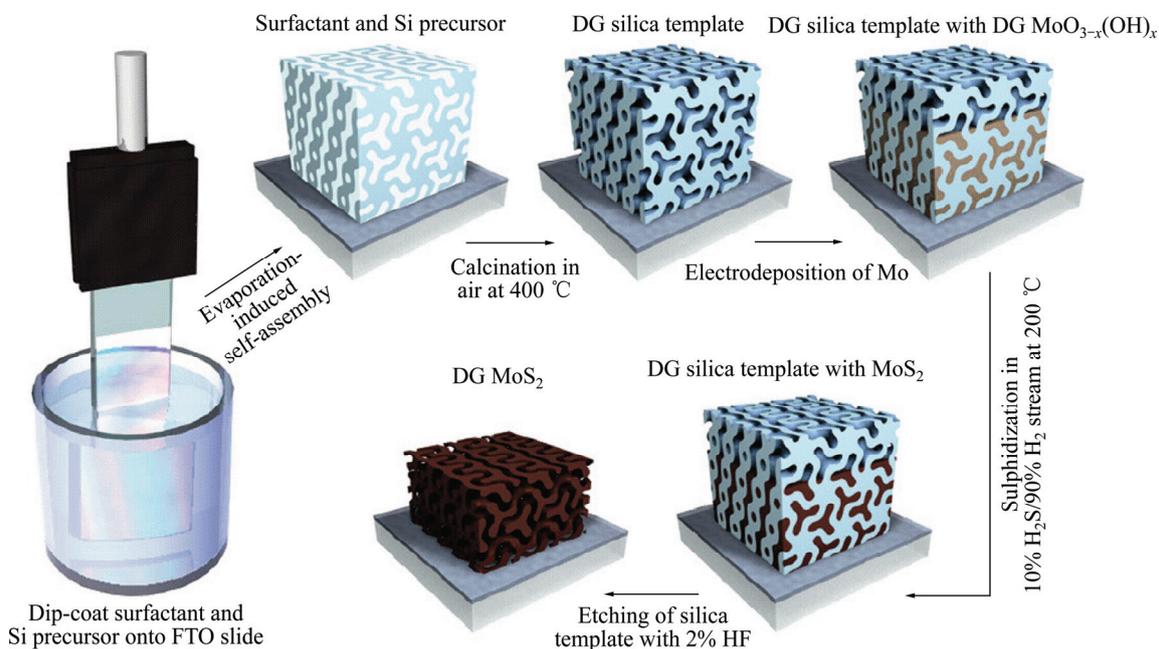


图 4 构建优先暴露活性边缘位点的双螺旋构型 MoS₂ 催化剂的示意图^[26]

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis procedure and structural model for mesoporous MoS₂ with double-gyroid morphology^[26]

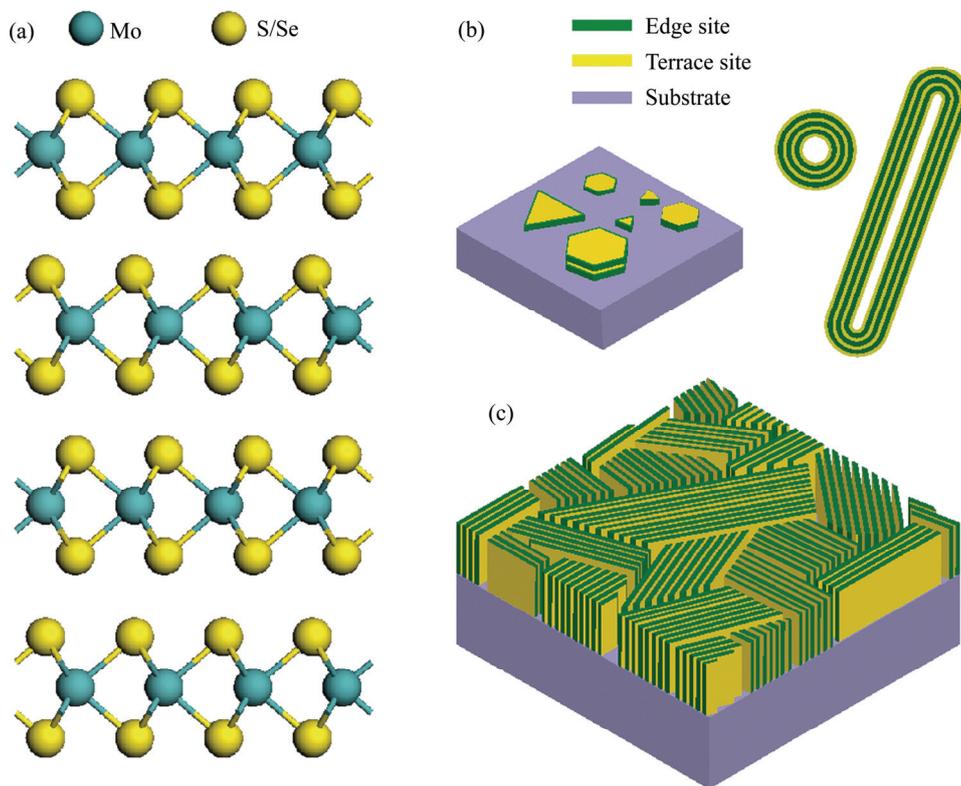


图 5 垂直排列的钼化合物纳米结构示意图^[27]

Fig. 5 Nanostructures of layered MoS₂ and MoSe₂^[27]: (a) Layered crystal structure of molybdenum chalcogenide with individual S-Mo-S (or Se-Mo-Se) layers stacked along *c*-axis by weak van der Waals interaction; (b) Schematics of MoS₂ nanoparticle with platelet-like morphology distributed on a substrate (left), and nanotubes and fullerene-like nanotubes of MoS₂ and MoSe₂ (right); (c) Idealized structure of edge-terminated molybdenum chalcogenide films with the layers aligned perpendicular to substrate, maximally exposing edges of layers

电子传输能力在一定程度上限制了它的发展。

针对这种情况, LUKOWSKI 等^[28]使用正丁基锂对生长在石墨基底上的 MoS_2 进行插层剥离, 得到了具有金属特性的 1T 型 MoS_2 超薄纳米片。在同等条件下, 所得的 1T 型 MoS_2 显示出的析氢催化活性明显好于常规 2H 型 MoS_2 。但 1T 型 MoS_2 是一种亚稳态结构, 随着反应持续进行, 将会逐渐转变为导电性较差的 2H 型, 因而活性也将衰退。STASZAK-JIRKOVSKY 等^[29]制备的无定形 CoS_x 催化剂尽管具有较多配位不饱和的硫原子, 析氢活性较高, 同样也存在稳定性较差的情况。TANG 等^[30]在碳布上构建具有 3D 结构的 NiS_2 纳米阵列, 在中性介质中, 电流密度为 10 mA/cm^2 时, 其过电位只有 243 mV, 塔菲尔斜率为 $69 \text{ mV}/(^\circ)$ 。最近, DENG 等^[31]以导电性良好的石墨烯为载体, 采用水热法合成了超薄二硫化钼纳米片垂直于石墨烯 ($\text{MoS}_2 \perp \text{RGO}$) 作为一种有效的析氢催化剂。结果显示, 超薄二硫化钼纳米片均匀地垂直生长在石墨烯上, 电极的导电性明显增强, 并且暴露出更加丰富的边缘位点, 因而表现出高的催化活性和良好的稳定性。

另外, 在硫化物中引入杂原子也能提高催化剂的催化活性和稳定性。MERKI 等^[32]发现, Fe、Co、Ni 修饰的硫化钼催化剂具有较纯净硫化钼更优的 HER 活性。该系列催化剂活性的提高主要归因于合金化增强了催化剂的固有催化活性, 提高了催化剂的分散度, 由此增大了催化剂比表面积和反应活性位。REN 等^[33]将同族元素中金属性更好的 Se 引入到 MoS_2 中, 在过电位为 400 mV 时, 其电流密度达到 42.7 mA/cm^2 , 是未掺杂 MoS_2 的 3 倍。MIAO 等^[34]制备了 Ni- MoS_2 , Ni 的掺杂改变了 MoS_2 催化剂的形貌并形成了大量的缺陷位置, 减小了催化剂的堆积和聚集程度, 因而其 HER 活性和稳定性得到显著提高。

2.4 过渡金属碳化物

过渡金属碳化物拥有很高的硬度、较好的稳定性和较强的耐腐蚀性, 是一类新型的功能材料, 在各种耐高温、耐磨擦和耐化学腐蚀的机械范畴已获得广泛使用。近年来, 研究学者发现, 这类物质具有一定的催化活性, 在烃类加氢、氢解、甲烷重整和电催化等反应中表现出类似于贵金属的性质, 因此被称为“类 Pt 催化剂”。其中, 碳化钼具有很强的解离吸氢能力和优异的抗硫中毒能力而颇受瞩目。其主要原因在于碳原子将贡献出外层的 4 个电子到过渡金属元素的 d 电子, 与其元素周期表中的右移 4 列位置元素相同, 即与 Pt 族相同。此时, 钼的电子特性更接近于 Pt 族金属, 因而具有类似于 Pt 族金属的催化性能^[35]。

MICHALSKY 等^[36]对一系列过渡金属碳化物进行了实验与理论计算研究(见图 6)。与纯金属相比, 形成的碳化物均具有更好的催化活性, 他们认为这是碳化物的形成导致金属原子与吸附 H 之间的结合力减弱。根据上述总结的“火山效应”规则, 只有在 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 结合能强度适中时氢气析出反应的速率才能达到最大, 而非金属碳与金属杂化形成的碳化物导致金属原子与吸附 H 之间的结合力减弱, 才使 HER 的催化活性得以提高。在众多过渡金属碳化物中, 碳化钼(Mo_2C)、碳化钨(WC)以及碳化钽(TaN)作为几种 HER 催化活性较高的催化剂受到了较多的研究^[37-43]。

WEIDMAN 等^[37]发现第 VI 副族的过渡金属形成的碳化物在较宽的 pH(0~14) 范围内均具有较好的化学稳定性。WC、 W_2C 和 Mo_2C 的析氢反应与电极表面氧化的起始电位比较结果表明, Mo_2C 在 pH 为 0 时具有很小的析氢过电位($\sim 70 \text{ mV}$); WC 具有更好的抗氧化能力和最好的稳定性, 即使电解液的 pH 小于 2.5, 它依然优于 W_2C 和 Mo_2C , 因此可以作为一类酸性介质中的催化剂或催化剂载体。VRUBEL 等^[38]直接将商业 Mo_2C 应用于电解析氢反应中, 结果发现, Mo_2C 在酸性和碱性体系中都表现出了一定的析氢活性, 而这种特性一般只有铂族金属才会具有。然而, 它的析氢过电位较大, 无法与 Pt 相媲美。其主要原因在于商业 Mo_2C 的纯度不高, 尺寸较大, 活性比表面积小。杨威等^[39]以钨酸钠为前驱体, 通过水热自组装合成钨酸钠纳米片, 再将其还原碳化获得碳化钨纳米片, 在电催化反应中具有与铂类似的催化性能。对此, CHEN 等^[40]将钨酸铵负载到炭黑和碳纳米管上, 在惰性气氛中高温焙烧, 利用载体作为碳源直接碳化钨酸盐, 从而获得纳米结构的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{XC-72}$ 和 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ 催化剂, Mo_2C 均匀分散在载体上, 粒径范围为 7~15 nm。与商业 Mo_2C 相对比, 负载型催化剂则展现出更好的析氢催化活性。结合物理表征分析, 他们认为 Mo_2C 锚定在碳载体上, 一方面避免了催化剂团聚现象, 使活性位充分暴露出来, 同时也缩短了电子传递路径, 从而提高了催化活性; 另一方面, 这种锚定效应诱导电荷从钼转向碳, 使钼的 d 带中心下移, 削弱了活性 H 的吸附能, 导致析氢反应更容易进行。LIAO 等^[41]为了提高 Mo_2C 的析氢催化活性, 采用苯胺单体作为碳源, 与钨酸铵进行聚合, 形成 $\text{MoO}_x/\text{苯胺纳米线}$, 再在惰性气氛中高温焙烧得到纳米多孔 Mo_2C 纳米线催化剂。这种一维纳米线结构缩短了电子转移路径, 丰富的孔结构保证电解液能够快速扩散到活性位上, 因此显示出较好的析氢催化活性。WAN 等^[42]通过控制前驱体的比例制得不同 Fe 掺杂量的 Mo_2C , 发现 Fe

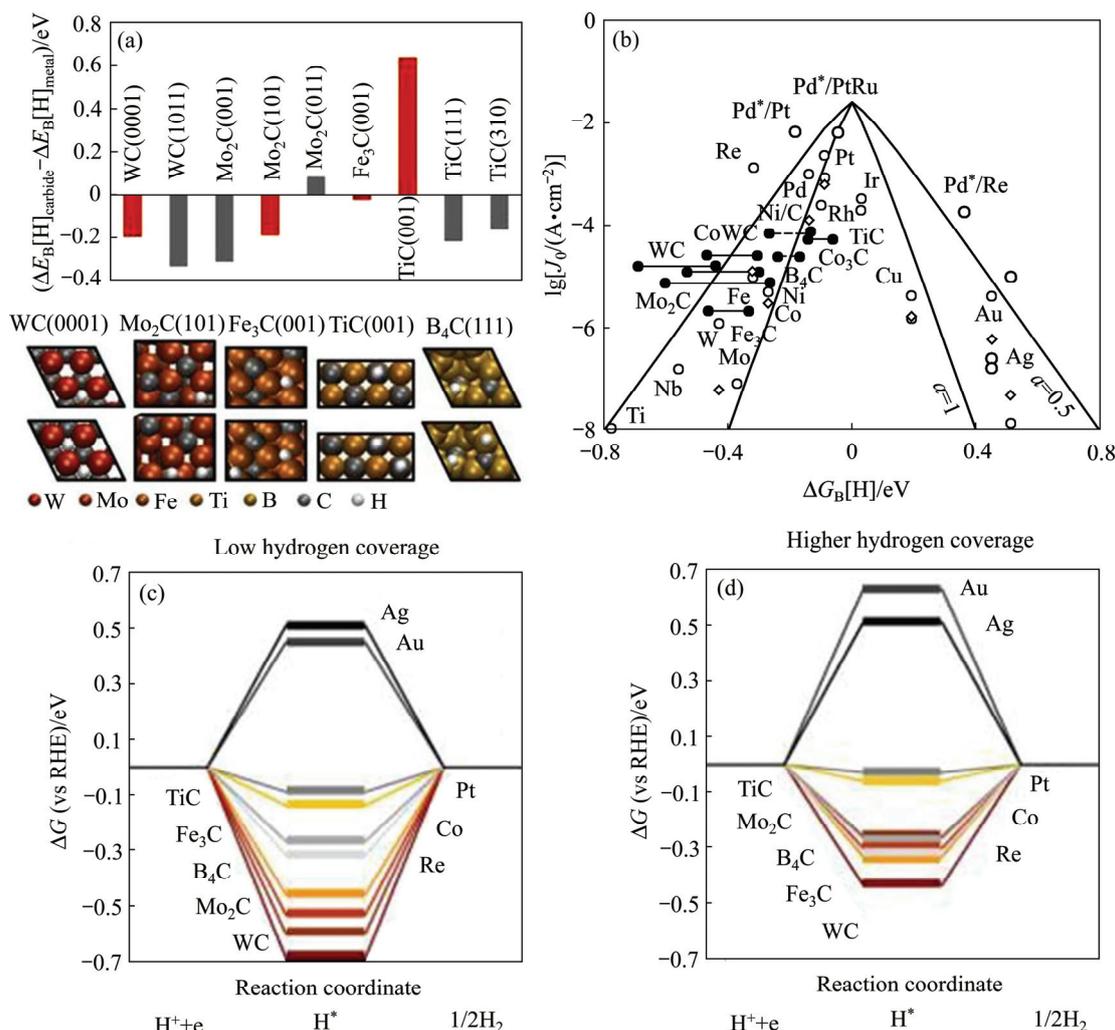


图 6 不同过渡金属碳化物相对于相应金属的氢原子吸附能差值(a); 火山关系图(b); 不同氧原子覆盖率下几种电催化剂的氢原子吸附自由能(c), (d)^[36]

Fig. 6 Difference in H adsorption energies on various metal carbide surfaces relative to their stepped parent metal surface(a); volcano plot for HER on metal surface(b); free energy diagrams for electrochemical reduction of H⁺ at equilibrium potential and under standard conditions(c), (d)^[36]

的引入造成 Mo₂C 价态变宽, 石墨化碳含量增加, 并在表面生成了 Fe₂(MoO₄)₃, HER 活性提高。上述研究都将碳化钼的优异 HER 催化活性归因于碳原子与钼原子的杂化导致钼原子的化学性质发生变化, 然而现有研究还未完全诠释其中的原因, 因而缺乏相关的理论依据, 限制了进一步优化提升这类催化剂的 HER 性能, 因此需要深入研究碳化物催化剂的催化机理, 为提高其 HER 性能提供指导依据。

对此, XIONG 等^[43]通过实验结合理论计算初步探讨了 Ni 掺杂碳化钼催化剂的表面电子结构变化关系对 HER 催化性能的影响。利用一种简单可控的水热合成法直接在三维结构的泡沫镍基底上生长一层镍钼前驱体, 再通过高温渗碳处理转化为一维结构的 NiMo₂C 纳米棒复合催化剂, 如图 7 所示。这种直接

生长的纳米棒结构可以构筑高效的三维互传网络的电子、反应物/生成物通道, 避免出现典型的裂缝和使用粘合剂, 电极的活性位点最大限度地暴露在固/液界面上, 保证催化剂具有更好的析氢催化活性和稳定性。为了分析 Ni 掺杂碳化钼催化剂的表面电子结构变化关系对 HER 催化性能的影响, 采用理论计算模拟了纯 Mo₂C 和 NiMo₂C 表面的几何、电子构型和吸附 H 的强度。从图 7 中看出, 纯 Mo₂C (001)表面电荷分布均匀, 颜色相同; 当 Ni 掺杂到 Mo₂C 中, NiMo₂C (001)表面 Mo 的电荷分布开始发生变化, 掺杂 Ni 可以从临近的 Mo 获得电子, 从而造成表面 Mo 的电荷分布不均匀。Ni 越靠近 Mo, 越容易从 Mo 表面获得电子, 从而使 Mo 表面带更多的正电荷, 而 Ni 表面带更多的负电荷。这种情况必然会减弱催化剂对水中解离的 H

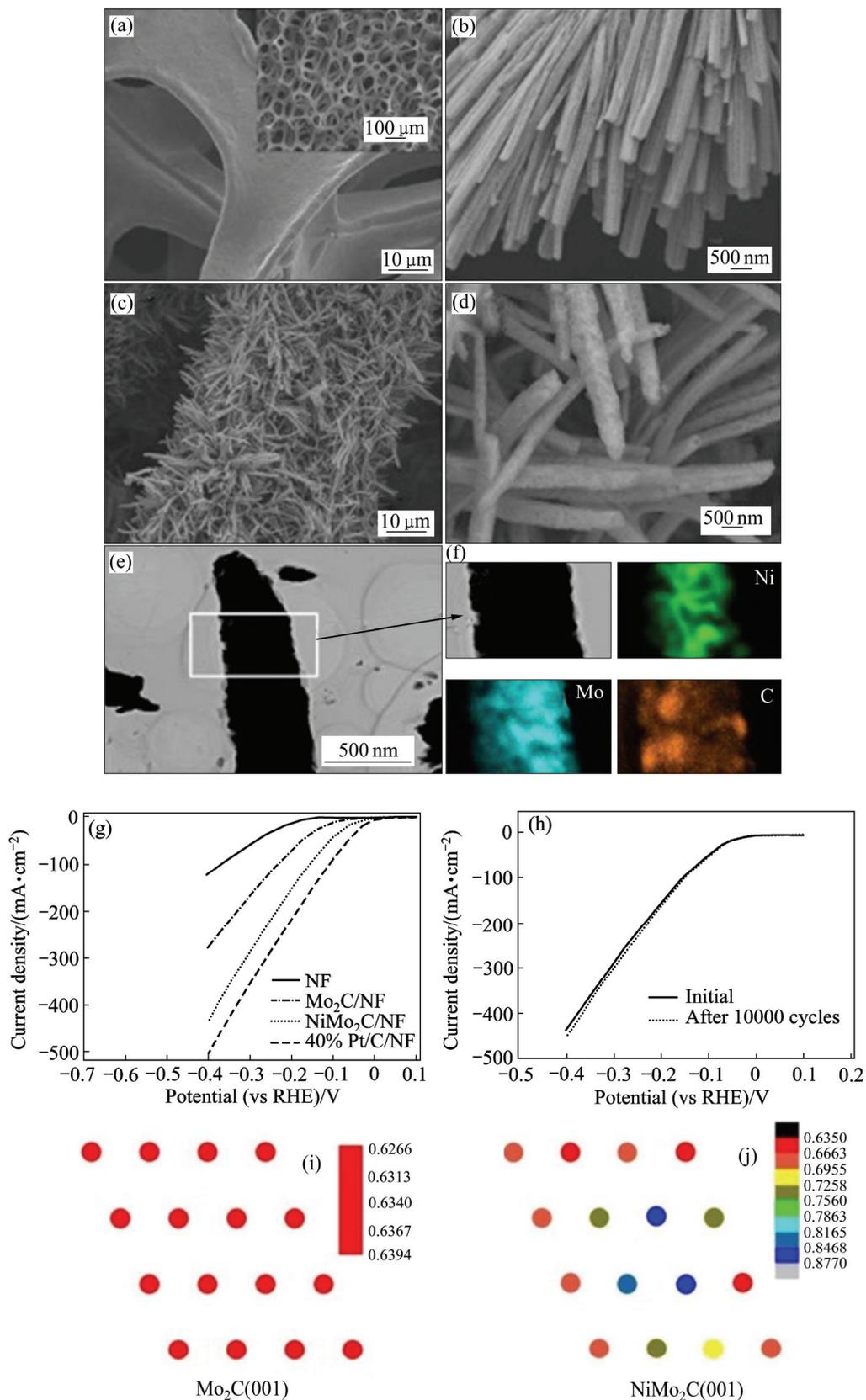


图7 催化剂的SEM/TEM像及对应HER极化曲线和Mo₂C(001)、NiMo₂C(001)表面Bader电荷分布情况^[43]

Fig. 7 SEM/TEM images of catalysts and corresponding HER activity ((a)–(h)) and distribution of Bader charge of Mo₂C(001) and NiMo₂C(001) ((i), (j))^[43]

的吸附能力。为了确定 H 在 $\text{Mo}_2\text{C}(001)$ 和 $\text{NiMo}_2\text{C}(001)$ 表面的吸附难以程度, 进一步计算了 H 的吸附作用。结果表明, 掺杂 Ni 显著改变了 Mo_2C 表面的电子性质, 促使 NiMo_2C 对吸附 H 的强度显著下降, 吸附 H 吉布斯自由能趋近于 0。因此, NiMo_2C 具有适中的 H 吸附能, 有利于从催化剂表面脱附生成 H_2 而离开催化剂表面, 使吸附 H 占据的活性位及时释放出来继续参与反应, 从而使析氢反应得以持续进行。该理论计算结果与实验结果一致。

2.5 过渡金属磷化物

过渡金属磷化物也是一类非常重要的无机功能材料, 具有与过渡金属碳化物相似的导热性、导电性、高硬度、高强度和高稳定性等优点, 已被广泛应用在催化、能源、锂电池、磁学、超级电容器等领域^[44-45]。过渡金属磷化物的合成, 尤其在纳米尺度下控制其形貌和结构, 成为材料合成领域的一个热点。近年来, 研究人员尝试了不同的合成方法制备磷化物纳米材料^[46-48]。MUTHUSWAMY 等^[47]选择高温液相条件, 以三正辛基磷(TOP)为磷源, 将多种过渡金属氧化物转化为磷化物。在此, 重点介绍以下两种典型的磷化物结构。 MoP 型属于六方结构^[49], Mo 原子周围连接 6 个 P 原子, MoP 的(001)面由 5 个分子层组成, 其中最上面一层以松弛状态存在, 下面两层以紧绷状态存在, 从而确保晶体的结构稳定。 Ni_2P 则是典型的 Fe_2P 六方晶体结构^[50], P 原子的插入使得 Ni 原子之间的键变得更长, 然而 Ni 原子和 P 原子的键长较短, 因此形成了原子密集的晶体结构, 从而使暴露在表面的 P 原子与 Ni 原子之间产生了集团效应, 造成表面产生许多质子和氢分子的接受中心, 为 Ni_2P 作为一种高效析氢催化剂提供了活性中心。

POPCZUN 等^[51]采用一种简单的溶剂热法合成纳米尺度的磷化镍催化剂, 具有很好的 HER 催化活性, 塔菲尔斜率为 46 mV/decade, 交换电流密度为 $3.3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 在电流密度为 20 mA/cm^2 时, 过电位只有 130 mV。在此基础上, POPCZUN 等^[52]制备的磷化钴催化剂在 20 mA/cm^2 的电流密度下过电位降低到 85 mV, 同时, 两种磷化物均显示出较高的电化学稳定性, 使其成为一类很有应用前景的 HER 催化剂。值得注意的是, 尽管过渡金属磷化物纳米材料的合成已经有了长足的进步, 但是由于其复杂的合成路径及使用有机物限制了其规模化生产, 因此, 寻求简便而有效的方法实现具有多孔纳米结构过渡金属磷化物的合成仍是该研究领域中的一大难题和挑战。

为了减少在制备过程中有毒物质和危险气体的使

用, SUN 等^[53-55]选择次亚磷酸钠为磷源, 采用低温固相磷化反应合成了一系列的 HER 磷化物催化剂, 如水热法合成 FeOOH NA/Ti 、 $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ti}$ 前驱体, 再与次亚磷酸钠在氩气气氛中于 300°C 下焙烧 1 h, 制得 HER 性能优异的 FeP/Ti 、 $\text{Ni}_2\text{P/Ti}$ 催化剂; 在碳布(CC)上生长 Co(OH)F 纳米线阵列, 再低温磷化得到自支撑多孔 CoP 纳米线阵列(CoP/CC)。图 8 显示, 这种三维 CoP/CC 结构规整, 可直接用作电化学析氢阴极, 在

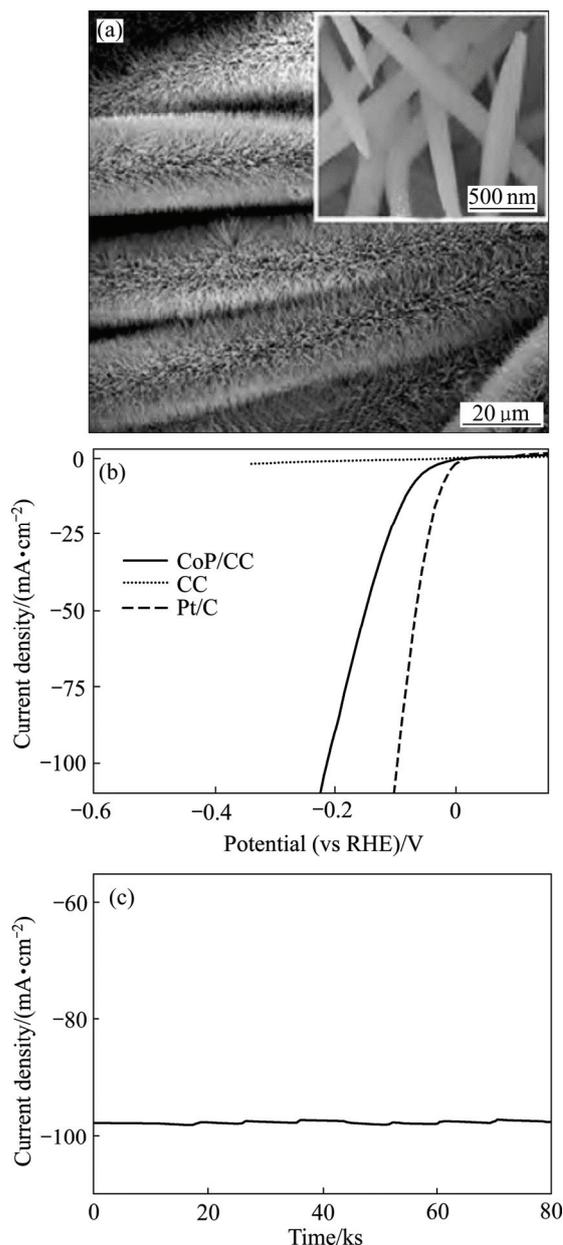


图 8 CoP/CC 的 SEM 图和 CoP/CC、CC 和 Pt/C 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的 HER 极化曲线以及在过电位为 200 mV 下测试的稳定性曲线^[53]

Fig. 8 SEM images of CoP/CC(a), polarization curves of CoP/CC, blank CC and Pt/C in 0.5 mol/L H_2SO_4 (b) and time-dependent current density curve for CoP/CC under static overpotential of 200 mV for 80000 s(c)^[53]

0~14 pH 值范围内显示出优异的催化活性,与目前性能最优的 Pt/C 活性差异较小,经过 8000 s 持续电解,依然保持很好的稳定性。

XIAO 等^[56]受此启发,利用固相热解还原技术,将钼酸铵、磷酸氢二胺和柠檬酸混合溶解后高温焙烧,通入适量 H₂ 还原后形成 Mo₃P 和 MoP。这类磷化钼材料在酸性和碱性介质中均具有较好的 HER 活性,而且不同的磷化程度导致其 HER 性能差异明显。通过理论计算分析发现,该催化剂的活性位是 P 原子,它在磷化钼催化剂中扮演的角色类似于硫化钼中的 S 原子,在一定的 H 覆盖度下,对活性 H 的吸附能适中,具有接近于 0 的吉布斯自由能,因而显示出更好的 HER 性能。KIBSGAARD 等^[57]将 S 掺入 MoP 的表面,利用 S 调控 MoP 表面 P 的电子结构,有效抑制催化剂表面被氧化,从而使催化剂的 HER 性能明显提高,在电流密度达到 10 mA/cm² 时,其过电位只有 86 mV。因此,通过不同方法调控过渡金属磷化物表面 P 的电子性质可获得丰富的活性位点,为此类型催化剂活性位点的探究提供了新的思路。

3 结语

综上所述,近年来,人们从实验和理论角度对电解析氢催化剂的设计及性能改善机制的理解方面已取得了巨大进步,尤其是 DFT 计算提供了许多定性和半定量的结果,但是,目前仍然不能完全依靠理论计算给出氢电极反应机理和动力学的准确结果。另外,溶液 pH 对氢电极反应机理和动力学的影响及其本质、新型非金属材料(金属化合物:碳化物、磷化物、硫化物、氮化物、硼化物等)对 HER 的催化机理和关键评价指标因素及界面工程设计方面的认识依然存在很大的不足。因此,在当前对非 Pt 催化剂的理论认识和实验研究的基础之上,还有待于发展新型高灵敏度的实验技术、在催化材料的结构与反应条件可控精准确定的情况下获得原位的分子水平上的证据,发展更为接近电化学体系实际情形的理论模型,在原子、分子水平上确定各种类型非铂催化剂的活性位点,探究非 Pt 析氢催化剂的活性与原子组成、电子结构、表面形貌的构效关系,开发增加有效活性位密度的技术,构建结构开放的新型非 Pt 析氢催化剂,提高催化剂在反应过程中的稳定性,是未来电解水析氢催化剂研究发展的主要方向。

REFERENCES

- [1] ANDREWS J, SHABANI B. Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 1184–1203.
- [2] 王瑞瑞, 赵有璟, 邵明飞, 项 珉, 段 雪. 层状双金属氢氧化物用于催化水氧化的研究进展[J]. *化工学报*, 2016, 67(1): 54–72.
WANG Rui-rui, ZHAO You-jing, SHAO Ming-fei, XIANG Xu, DUAN Xue. Recent progresses in water oxidation over layered double hydroxide catalysts[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(1): 54–72.
- [3] HOLLADAY J D, HU J, KING D L, WANG Y. An overview of hydrogen production technologies[J]. *Catalysis Today*, 2009, 139: 244–260.
- [4] URSUA A, GANDIA L M, SANCHIS P. Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2012, 100: 410–426.
- [5] PLETCHER D, LI X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 15089–15104.
- [6] 钮东方, 丁 勇, 马智兴, 王明辉, 刘 洲, 张博文, 张新胜. 纳米碳纤维的表面改性对水电解析氢反应催化活性的影响[J]. *化学学报*, 2015, 73: 729–734.
NIU Dong-fang, DING Yong, MA Zhi-xing, WANG Ming-hui, LIU Zhou, ZHANG Bo-wen, ZHANG Xin-sheng. Effects of surface modification of carbon nanofibers on their electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction of water electrolysis[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73: 729–734.
- [7] BOCKRIS J O'M, POTTER E C. The mechanism of the cathodic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1952, 99: 169–186.
- [8] SHENG W C, GASTEIGER H A, SHAO-HOM Y. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: acid vs alkaline electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157: 1529–1536.
- [9] CONWAY B, JERKIEWICZ G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 4075–4083.
- [10] TRASATTI S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1972, 39: 163–184.
- [11] CORREIA A N, MACHADO S A S, AVACA L A. Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni-Co ultramicro electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1: 600–604.
- [12] JAKSIC M. Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of

- the Brewer-Engel theory for bonding in metals and intermetallic phases[J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29: 1539–1550.
- [13] RAJ I A. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 4375–4382.
- [14] ZHANG L, XIONG K, NIE Y, WANG X X, LIAO J H, WEI Z D. Sputtering nickel-molybdenum nanorods as an excellent hydrogen evolution reaction catalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 297: 413–418.
- [15] 高诚辉, 李 凝. 电沉积非晶/纳米晶Ni-Mo-La合金电极的析氢性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(11): 2819–2824.
GAO Cheng-hui, LI Ning. Hydrogen evolution reaction activity of electrodeposited amorphous/nanocrystalline Ni-Mo-La alloy electrode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(11): 2819–2824.
- [16] WANG X, SU R, ASLAN H, KIBSGAARD J, WENDT S, MENG L, DONG M, HUANG Y, BESENBACHER F. Tweaking the composition of NiMoZn alloy electrocatalyst for enhanced hydrogen evolution reaction performance[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 9–18.
- [17] WANG T, WANG X, LIU Y, ZHENG J, LI X. A highly efficient and stable biphasic nanocrystalline Ni-Mo-N catalyst for hydrogen evolution in both acidic and alkaline electrolytes[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 111–119.
- [18] ZHANG N, MA W, JIA F, NIU L. Controlled electrodeposition of CoMoS_x on carbon cloth: A 3D cathode for highly-efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 3811–3819.
- [19] 王森林, 段钱花. 电沉积 Ni-S/LaNi₅ 多孔复合电极的电催化析氢性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(8): 2221–2228.
WANG Sen-lin, DUAN Qian-hua. Electrocatalytic hydrogen evolution characters of electrodeposited Ni-S/LaNi₅ porous composite electrode [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(8): 2221–2228.
- [20] SOLMAZ R, KARDAS G. Fabrication and characterization of NiCoZn-M (M: Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 12079–12087.
- [21] 李爱昌, 骆鹏飞, 刘 瑛. 电沉积制备(Ni-W-P)-TiO₂ 纳米复合电极的催化析氢性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(4): 712–717.
LI Ai-chang, LUO Peng-fei, LIU Ying. Hydrogen evolution properties of (Ni-W-P)-TiO₂ composite coating as electrode materials prepared by electrolytic co-deposition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 712–717.
- [22] VAZQUEZ-GOMEZ L, CATTARIN S, GUERRIERO P, MUSIANI M. Preparation and electrochemical characterization of Ni+RuO₂ composite cathodes of large effective area[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 8055–8063.
- [23] XIONG K, LI L, DENG Z H, XIA M R, CHEN S G, TAN S Y, PENG X J, DUAN C Y, WEI Z D. RuO₂ loaded into porous Ni as a synergistic catalyst for hydrogen production[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 20521–20526.
- [24] ZHANG L, XIONG K, CHEN S G, LI L, DENG Z H, WEI Z D. In situ growth of ruthenium oxide-nickel oxide nanorod arrays on nickel foam as a binder-free integrated cathode for hydrogen evolution[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 114–120.
- [25] HINNEMANN B, MOSES P G, BONDE J, JORGENSEN K P, NIELSEN J H, HORCH S, CHORKENDORFF I, NORSKOV J K. Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2005, 127(15): 5308–5309.
- [26] KIBSGAARD J, CHEN Z, REINECKE B N, JARAMILLO T F. Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis[J]. *Nature Materials*, 2012, 11: 963–969.
- [27] KONG D, WANG H, CHA J J, PASTA M, KOSKI K J, YAO J, CUI Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1341–1347.
- [28] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, FORTICAUX A, LI L, JIN S. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2013, 135: 10274–10277.
- [29] STASZAK-JIRKOVSKY J, MALLIAKAS C D, LOPES P P, DANILOVIC N, KOTA S S, CHANG K C, GENORIO B, STRMCNIK D, STAMENKOVIC V R, KANATZIDIS M G, MARKOVIC N M. Design of active and stable Co-Mo-S_x chalcogens as pH-universal catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Materials*, 2016, 15: 197–203.
- [30] TANG C, PU Z, LIU Q, ASIN A M, SUN X. NiS₂ nanosheets array grown on carbon cloth as an efficient 3D hydrogen evolution cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 508–514.
- [31] DENG Z H, LI L, DING W, XIONG K, WEI Z D. Synthesized ultrathin MoS₂ nanosheets perpendicular to graphene for catalysis of hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 1893–1896.
- [32] MERKI D, VRUBEL H, ROVELLI L, FIERRO S, HU X. Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution[J]. *Chemical Science*, 2012, 3: 2515–2525.
- [33] REN X P, MA Q, FAN H B, PANG L, ZHANG Y, YAO Y, REN X, LIU S. A Se-doped MoS₂ nanosheet for improved hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 15997–16000.
- [34] MIAO J M, XIAO F X, YANG H B, KHOO S Y, CHEN J, FAN Z. Hierarchical Ni-Mo-S nanosheets on carbon fiber cloth: A flexible electrode for efficient hydrogen generation in neutral electrolyte[J]. *Science Advances*, 2015, 1: 1500259.

- [35] VOLPE L, BOUDART M. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. carbides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1985, 59: 348–356.
- [36] MICHALSKY R, ZHANG Y J, PETERSON A A. Trends in the hydrogen evolution activity of metal carbide catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4: 1274–1278.
- [37] WEIDMAN M C, ESPOSITO D V, HSU Y C, CHEN J G. Comparison of electrochemical stability of transition metal carbides (WC, W₂C, Mo₂C) over a wide pH range[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 11–17.
- [38] VRUBEL H, HU X. Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51: 12703–12706.
- [39] 杨威, 孙海标, 喻洋, 佟明兴, 谢伟森, 李国华. 介孔碳化钨纳米片的制备与电催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(10): 2770–2776.
- YANG Wei, SUN Hai-biao, YU Yang, TONG Ming-xing, XIE Wei-miao, LI Guo-hua. Preparation and electrocatalytic property of tungsten carbide nanoplate with mesoporosity[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(10): 2770–2776.
- [40] CHEN W F, WANG C H, SASAKI K, MARINKOVIC N, XU W, MUCKERMAN J T. Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6: 943–951.
- [41] LIAO L, WANG S, XIAO J, GIRAULT H H. A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 387–392.
- [42] WAN C, LEONARD B M. Iron-doped molybdenum carbide catalyst with high activity and stability for the hydrogen evolution reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 4281–4288.
- [43] XIONG K, LI L, ZHANG L, DING W, PENG L S, WANG Y, CHEN S G, TAN S Y, WEI Z D. Ni-doped Mo₂C nanowires supported on Ni foam as a binder-free electrode for enhancing the hydrogen evolution performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 1863–1867.
- [44] BROCK S L, SENEVIRATHNE K. Recent developments in synthetic approaches to transition metal phosphide nanoparticles for magnetic and catalytic applications[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181: 1552–1559.
- [45] OYAMA S T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216: 343–352.
- [46] HENKES A F, VASQUEZ Y, SCHAAK R E. Converting metals into phosphides: A general strategy for the synthesis of metal phosphide nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129: 1896–1897.
- [47] MUTHUSWAMY E, BROCK S L. Oxidation does not (always) kill reactivity of transition metals: Solution-phase conversion of nanoscale transition metal oxides to phosphides and sulfides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 15849–15851.
- [48] SUN J, LIU C, YANG P. Surfactant-free, large-scale, solution-liquid-solid (SLS) growth of gallium phosphide nanowires and their use for visible-light-driven hydrogen production from water reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 19306–19309.
- [49] FENG Z C, LIANG C H, WU W C, WU Z, van SANTEN R, LI C. CO adsorption on molybdenum phosphides: FT-IR spectroscopic and DFT studies[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 13698–13702.
- [50] KANAMA D, OYAMA S T, OTANI S, COX D F. Photoemission and LEED characterization of Ni₂P (0001)[J]. *Surface Science*, 2004, 552: 8–16.
- [51] POPCZUN E J, MCKONE J R, READ C G, BIACCHI A J, WILTROUT A M, LEWIS N S, SCHAAK R E. Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(25): 9267–9270.
- [52] POPCZUN E J, READ C G, ROSKE C W, ROSKE C W, SCHAAK R. Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 5427–5430.
- [53] TIAN J Q, LIU Q, ASIRI A M, SUN X. Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: An efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0–14[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136: 7587–7590.
- [54] JIANG P, LIU Q, LIANG Y, TIAN J, ASIRI A M, SUN X. A cost-effective 3D hydrogen evolution cathode with high catalytic activity: FeP nanowire array as the active phase[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(47): 12855–12859.
- [55] LIANG Y, LIU Q, ASIRI A M, SUN X, LUO Y. Self-supported FeP nanorod arrays: A cost-effective 3D hydrogen evolution cathode with high catalytic activity[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(11): 4065–4069.
- [56] XIAO P, SK M A, THIA L, GE X, LIM R J, WANG J Y, LIM K H, WANG X. Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 2624–2629.
- [57] KIBSGAARD J, JARAMILLO T F. Molybdenum phosphosulfide: an active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 14433–14437.

Design and development of non-Pt catalysts in water electrolysis for hydrogen production

XIONG Kun, GAO Yuan, ZHOU Gui-lin

(Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Environmental New Materials, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Hydrogen energy is a clean, high energy, environmentally friendly resource which is considered as one of the most promising candidates for replacing fossil fuels in the future. Electrochemically splitting water into hydrogen by renewable energy has attracted much attention due to its high efficiency, easy operation and no secondary pollution. Although the state-of-the-art catalyst for HER is a typical Pt-based catalyst, its scarcity and high cost prevent their widespread applications. Thus, it is highly desirable to exploit non-Pt HER catalysts with high activity, long-term stability and low cost. The recent advancements in the area of non-Pt HER catalysts with emphasis on introducing the exciting new research in the structure regulation of transition metal compounds and the understanding of the mechanisms of catalysts were reviewed. Meanwhile, the insights into the remaining challenges and research directions were proposed to shed light on future development of non-Pt HER catalysts.

Key words: water electrolysis; hydrogen energy; hydrogen evolution reaction; non-Pt catalyst

Foundation item: Project(21606028) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (KJ1500625) supported by the Science and Technology Project from Chongqing Education Commission, China; Project(2016-56-03) supported by the Scientific Research Foundation of Chongqing Technology and Business University, China

Received date: 2016-05-03; **Accepted date:** 2016-10-07

Corresponding author: XIONG Kun; Tel: +86-23-62768317; E-mail: kunxiong312@gmail.com

(编辑 王 超)