



二维催化材料在电解水中的研究进展

孟祥宇^{1,2,3}, 邓德会^{1,2*}

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 能源材料化学协同创新中心(iChEM), 催化基础国家重点实验室, 大连 116023;
2. 厦门大学化学化工学院, 能源材料化学协同创新中心(iChEM), 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;
3. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: dhdeng@dicp.ac.cn

2016-12-15 收稿, 2017-02-26 修回, 2017-02-27 接受, 2017-04-18 网络版发表

国家科技部重点研发计划(2016YFA0204100, 2016YFA0200200)、国家自然科学基金(21573220)、中国科学院前沿科学重点研究计划(QYZDB-SSW-JSC020)和中国科学院战略性先导科技专项(XDA09030100)资助

摘要 氢能是一种高热值、无污染的洁净能源。电解水制氢被认为是一种有效利用可再生能源, 如风能、太阳能等, 实现能量储存和转换的前沿科技。二维材料独特的结构和电子特性使其在催化电解水反应中具有广阔的应用前景。本文系统综述了二维材料在催化电解水反应中的两个半反应——阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)中的关键科学问题和最新进展, 并展望了该领域所面临的挑战和机遇。

关键词 二维材料, 石墨烯, 水分解, 电催化, 析氢反应, 析氧反应

近年来, 由于全球气候变化和对能源需求的不断增长, 科学家逐渐将关注点转向对可再生能源的探索^[1]。可再生能源如风能、水能、核能、太阳能等具有资源丰富、储量大等优点, 但是也存在不连续及对地理条件的依赖较大等问题, 因而不能得到很好的利用^[2~4]。氢气是一种重要的洁净能源载体, 具有无毒、热值高、来源充足、燃烧产物无污染等优点, 被认为是一种可以替代化石能源的新型能源^[5]。氢能的来源十分广泛, 目前以煤、石油及天然气为原料, 通过与水蒸气在高温下反应制取氢气是获取氢气的一个重要途径^[6], 然而此过程会损失大量能量并排放大量二氧化碳, 同时需要提纯才可以得到纯度较高的氢气。电解水是一种洁净制备氢气的方法, 具有高效、灵活、无污染、制备氢气纯度高等优点^[7], 而且我国水能和风能丰富, 利用水力和风力发电来电解水在我国具有重要的战略意义。电解水反应包括阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)两个半反应,

析氢反应目前主要使用Pt基贵金属催化剂, 而析氧反应主要使用 IrO_2 和 RuO_2 等贵金属氧化物催化剂^[8~10], 然而贵金属催化剂有限的储量和高昂的价格限制了其在电解水上的大规模应用。因此, 制备廉价且高效的电解水催化剂是亟待解决的问题。

最近, 二维(2D)材料由于其独特的结构和电子性质在催化及其他领域受到广泛关注。石墨烯和过渡金属硫族化合物(TMDs)是两类代表性的二维材料^[11,12]。石墨烯的电子能带结构在布里渊区K点附近接近线性分布, 在接近费米能级处导带底和价带顶刚好交于K点, 形成无带隙的金属能带结构^[13,14]。石墨烯独特的电子结构为催化剂的设计提供了更多的可能性, 但是完美的石墨烯是化学惰性的。为了增加石墨烯的化学和催化活性, 往往需要对石墨烯进行各种化学修饰(图1(a)), 如通过在石墨烯碳骨架上引入缺陷^[15~17]、杂原子^[18~28]或官能团^[29~33]等方法可以对石墨烯费米能级附近电子态密度进行调变, 增强

引用格式: 孟祥宇, 邓德会. 二维催化材料在电解水中的研究进展. 科学通报, 2017, 62: 3154–3172

Meng X Y, Deng D H. Two-dimensional materials for electrocatalytic water splitting (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3154–3172, doi: 10.1360/N972016-01409

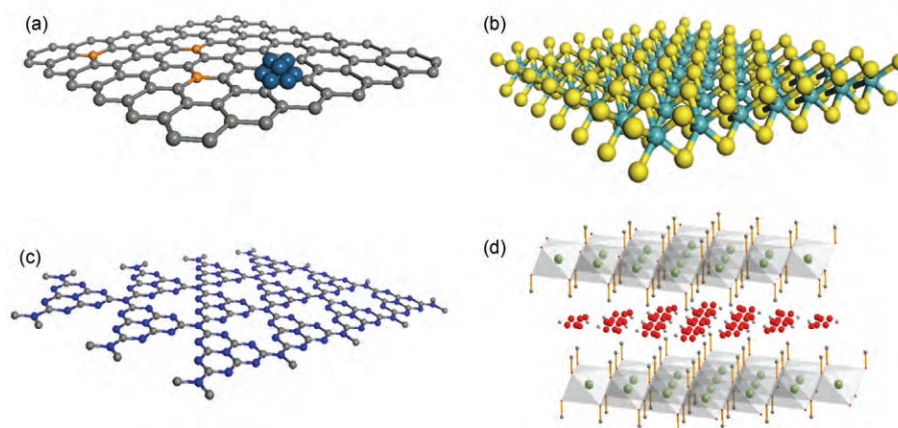


图1 (网络版彩色)石墨烯及其杂化结构(a), TMDs(b), g-C₃N₄(c)和LDHs(d)的结构示意图

Figure 1 (Color online) Schematics of graphene structures and their heterostructures (a), TMDs (b), g-C₃N₄ (c) and LDHs (d)

石墨烯的催化活性. TMDs是另外一类具有代表性的二维材料, 它们具有和石墨烯类似的二维结构, 如图1(b)所示, 但在电子特性上却有显著的差异. 与石墨烯不同的是, TMDs可以直接作为很多反应的催化剂, 在此基础上, 还可以进一步通过对TMDs引入缺陷^[34~38]、掺杂^[39~44]或进行化学修饰^[45~47]等手段调变其电子结构和催化活性. 另外, 和体相材料相比, 超薄的二维材料会暴露更多的原子表面, 使二维材料具有非常大的比表面积, 为设计高活性的催化表面提供了可能^[48]. 此外, 以石墨烯、TMDs为代表的非贵金属二维材料相比贵金属催化剂廉价易得, 有助于实现其大规模的应用. 目前, 众多二维催化材料如石墨烯、石墨化氮化碳(g-C₃N₄)(图1(c))、TMDs、层状氢氧化物(LDHs)(图1(d))等已被报道在电解水HER或OER反应中具有优异的催化活性. 本文对近期二维材料在催化析氢和析氧反应中的研究进行了详细的总结(表1), 下面我们将分别就这两类反应的特点和二维催化材料的设计策略做进一步的分析和总结.

1 HER反应及催化剂

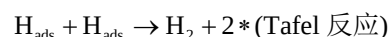
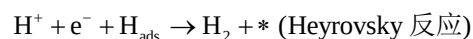
1.1 HER反应基元步骤

HER是电解水的两个半反应之一, 该反应需要考虑的一个重要参数就是氢的吸附自由能(ΔG_{H^*})^[88]:

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_H + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_H, \quad (1)$$

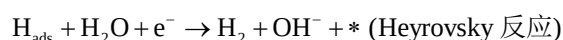
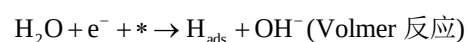
其中, ΔE_H 代表计算得到的氢吸附能, ΔE_{ZPE} 为吸附态和气态零点能的差值, ΔS_H 代表1/2 H₂的吸附熵. 对于HER反应催化剂来说, 吸附态氢原子在催化剂表面

的吸附不能太强, 也不能太弱. HER催化剂活性与 ΔG_{H^*} 有关, HER反应的发生可能基于Volmer-Heyrovsky机理或Volmer-Tafel机理. 在酸性溶液中, HER反应按照以下反应进行^[89], 反应机理见图S1^[90]:



其中, *代表催化剂表面的活性位, ads表示在催化剂表面的吸附, H_{ads}代表在位点上的吸附态氢原子.

在中性及碱性条件下, 由于溶液中氢离子浓度较低, HER过程通过一种不同的Volmer和Heyrovsky反应机理^[91]进行:



通过以上步骤可以知道HER反应由质子的消耗开始(Volmer反应), 但是接下来的氢脱附过程可能会经历两种反应路径, 即电脱附过程(Heyrovsky反应)或质子的重新结合过程(Tafel反应). 实验上, HER反应机理可以由Tafel斜率推测得到^[92].

根据HER反应的基元步骤可以发现, 氢原子在催化剂表面的吸附和脱附会影响HER的反应动力学过程, 同时H原子的吸附和脱附是相互竞争的. 根据Sabatier原则, 一个高活性的HER反应催化剂使得氢原子H*在其表面的吸附不能太强, 太强会使产物很难从催化剂表面脱附; 也不能太弱, 太弱使反应物很难吸附在催化剂表面. H*吸附在催化剂表面的自由能(ΔG_{H^*})接近0时, 整个反应会达到最大的反应速率,

表1 二维材料及其杂化结构在电解水中的应用

Table 1 2D materials and their heterostructures for electrocatalytic water splitting

二维材料	催化剂组成	电解质	10 mA/cm ² 时的过电势(mV vs. RHE)	Tafel斜率(mV/dec)	应用	文献
石墨烯	B掺杂石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	—	130	HER	[49]
	N, S共掺杂三维(3D)纳米多孔石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	280	80.5	HER	[50]
	N, P共掺杂碳网络	0.5 mol/L H ₂ SO ₄ /0.1 mol/L KOH	—	91/145	HER	[51]
	Ni掺杂石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	—	45	HER	[52]
石墨烯封装过渡金属催化剂	CoNi@N掺杂石墨烯	0.1 mol/L H ₂ SO ₄	142	104	HER	[53]
	FeCo@N掺杂石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	262	74	HER	[54]
	Mo ₂ C@N掺杂碳	0.5 mol/L H ₂ SO ₄ /0.1 mol/L 磷酸缓冲液/1 mol/L KOH	124/156/60	60 (0.5 mol/L H ₂ SO ₄)	HER	[55]
	MCNs@碳	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	78	41	HER	[56]
	Mo ₂ C@N, P共掺杂碳/N, P共掺杂还原氧化石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	34	33.6	HER	[57]
g-C ₃ N ₄	C ₃ N ₄ @N掺杂石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	240	51.5	HER	[58]
	多孔氮化碳@N掺杂石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	80	49.1	HER	[59]
	g-C ₃ N ₄ 纳米带-石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	207	54	HER	[60]
	Pd-CN _x 复合物	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	55	35	HER	[61]
	AuPd纳米簇/g-C ₃ N ₄	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	—	47	HER	[62]
	Au-气凝胶-CN _x	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	185	53	HER	[63]
	S掺杂C ₃ N ₄ -多孔碳	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	145	51	HER	[64]
MoS ₂	介孔MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	150	50	HER	[65]
	富含缺陷MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	120	50	HER	[66]
	O缺陷MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	120	55	HER	[67]
	S缺陷MoS _{1.65}	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	—	29	HER	[68]
	Pt掺杂MoS ₂	0.1 mol/L H ₂ SO ₄	144	96	HER	[69]
	MoS ₂ /还原氧化石墨烯	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	—	41	HER	[70]
	MoS ₂ /CoSe ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	68	36	HER	[71]
WS ₂	1T-WS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	142	70	HER	[72]
g-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄ /石墨烯	0.1 mol/L KOH	539	68.5	OER	[73]
	g-C ₃ N ₄ 纳米片-CNT	0.1 mol/L KOH	370	83	OER	[74]
	g-C ₃ N ₄ -Ti ₃ C ₂ 叠层纳米片	0.1 mol/L KOH	420	74.6	OER	[75]
石墨烯	Co/Co ₃ O ₄ -N掺杂石墨烯	0.1 mol/L NaOH	437	99	OER	[76]
	N掺杂多孔碳@石墨烯	0.1 mol/L KOH	400	78	OER	[77]
	Co ₃ O ₄ @三维多孔还原氧化石墨烯	0.1 mol/L NaOH	447	71.4	OER	[78]
	Co@CoO	1 mol/L KOH	315	68	OER	[79]
LDHs	Zn-Co-LDH	0.1 mol/L KOH	—	—	OER	[80]
	CoMn LDH	1 mol/L KOH	324	43	OER	[81]
	三维石墨烯网络/CoAl纳米片	1 mol/L KOH	252	36	OER	[82]
	C量子点/NiFe-LDH	1 mol/L KOH	235	30	OER	[83]
	FeNi-还原氧化石墨烯LDH	1 mol/L KOH	206	39	OER	[84]
石墨烯封装过渡金属催化剂	Co ₃ ZnC/Co@N掺杂碳	1 mol/L KOH	366	81	OER	[85]
	NiP多孔纳米片	1 mol/L KOH	300	64	OER	[86]
	FeNi@N掺杂石墨烯	1 mol/L NaOH	280	70	OER	[87]

反应速率由HER交换电流密度 j_0 表示. 实验上得到的 j_0 值和由量子化学计算得到的 ΔG_{H^*} 之间存在紧密的联系, 如图2(a)所示^[93]. 评估各种HER催化剂的反应活性通常用“火山型”曲线来描述^[94], 如图2(b)所示^[93]. Pt基催化剂的 ΔG_{H^*} 绝对值很小, j_0 值很大, 位于曲线的顶点. 不过, 近年来一些新研制出的成本低廉的二维材料及其杂化结构催化剂, 如 MoS_2 和石墨烯封装的非贵金属等, 甚至表现出与传统贵金属催化剂可比拟的催化活性^[57,69].

1.2 HER反应催化剂

通过上面的分析可以知道, HER反应的第一步是在电极表面吸附1个H原子, 在酸性电解质中需要传递1个质子并和电子结合再传递到电极的表面, 而在碱性电解质中需要水分子的提前分解, 两者可能会引入额外的能量势垒并影响整个反应速率. 实验已经证实二维材料具有的独特结构和电子特性会有助于HER反应中间产物在其表面的反应及产物的脱附, 因此可以通过调变二维材料催化剂结构来优化其反应活性, 降低反应的过电势, 提高能量利用效率.

1.2.1 石墨烯及其杂化结构

石墨烯是一种由 sp^2 杂化的碳原子组成的二维原子晶体, 具有独特的电子结构和性质. 石墨烯可以作为其他维度石墨材料的基本构成单元. 它可以通过包裹形成零维的富勒烯, 卷曲起来形成一维的碳纳米管或者以堆积形式得到三维石墨^[12].

完美石墨烯晶体是化学惰性的, 可以通过引入杂原子如氮、硼、磷、硫^[49~51,95]甚至金属原子^[52]来

调变石墨烯的电子结构^[96], 提高其催化析氢反应活性. 美国罗格斯大学Asefa课题组^[49]使用湿化学法合成B掺杂石墨烯用于催化析氢反应, 使石墨烯的催化析氢起始电位达到 -0.3 V . 随后, 日本东北大学Chen课题组^[50]使用化学气相淀积的方法合成N, S共掺杂纳米多孔石墨烯结构, 将石墨烯的析氢起始电位升高至 -0.13 V . 除了在石墨烯骨架中引入B, N, S杂原子外, 澳大利亚阿德莱德大学Qiao课题组^[51]在石墨烯骨架中引入N, P原子, 通过杂原子调变邻近C原子的价键轨道能级进而活化C原子, 使 H^* 在C原子上的吸附自由能降低接近0, 降低HER反应过电势. 美国凯斯西储大学Dai课题组^[95]近期发现可以通过热解的方法得到N, P共掺杂多孔石墨化碳结构, 并将析氢起始电位进一步升高至 -60 mV , 显著增强了石墨烯的催化活性. 另外, 还可以在石墨烯中掺杂非贵金属原子并用于酸性体系催化析氢反应, Chen课题组^[52]将单原子Ni掺杂在纳米多孔石墨烯中, 在酸性条件下催化HER反应, 析氢起始电位达到 -50 mV . 在石墨烯中引入杂原子可以调变 H^* 在石墨烯上的吸附自由能, 既利于 H^* 的吸附又不阻碍 H_2 的脱附, 使原本化学惰性的石墨烯具备催化HER反应活性. 石墨烯C原子被杂原子取代后, 杂原子和周围碳原子的电子结构会发生明显改变, 使杂原子或碳原子有可能成为HER的活性位, 同时杂原子和碳原子的成键可以使整个材料稳定, 从而活化石墨烯的表面并使催化剂具有稳定的催化活性.

尽管石墨烯可以通过杂原子掺杂提高其HER活性, 但是和贵金属Pt催化剂的活性相比还有一定的

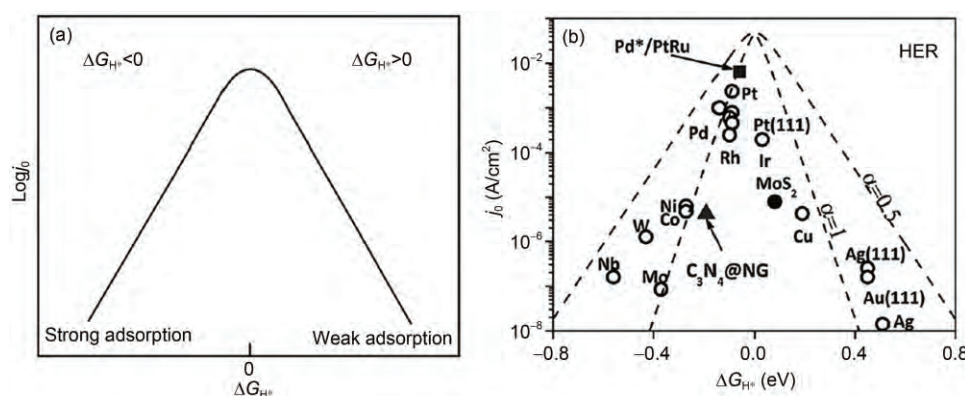


图2 (a) 在Langmuir吸附模型假设下, j_0 和 ΔG_{H^*} 之间的关系. (b) HER反应在不同金属、合金、化合物以及非金属材料表面上 j_0 和 ΔG_{H^*} 之间的关系^[93]

Figure 2 (a) Relationship between j_0 and ΔG_{H^*} under assumption of a Langmuir adsorption model. (b) Relationship between j_0 and ΔG_{H^*} for HER on the surface of various metals, alloy compounds, and non-metallic materials^[93]

差距. 一个可行的方法就是设计石墨烯和非贵金属的杂化结构来进一步促进其HER活性. 2013年, 本课题组^[97]尝试利用石墨烯封装非贵金属作为催化剂并应用于电催化中, 研究发现非贵金属可以调变表面石墨烯的电子结构和催化活性, 并能显著增强催化剂在酸性介质里的稳定性. 这种利用非贵金属的“电子穿透”, 即电子从被封装的非贵金属传递到外层的石墨烯上来增强石墨烯的活性, 并提高整体催化剂稳定性的策略, 被形象地描述“为催化剂穿铠甲”. 在此基础上, 本课题组^[98]于2014年利用氮掺杂石墨烯封装非贵金属Fe, Co和FeCo合金作为HER催化剂, 非贵金属通过“电子穿透”可以显著增强石墨烯的HER活性和稳定性. 进一步, 我们使用超薄掺氮石墨烯外壳(1~3层石墨烯)包裹CoNi合金纳米粒子

(CoNi@NC)作为催化剂(图3(a)~(c)), 结果表明其在H₂SO₄溶液中可以稳定存在, 并且具备高的HER催化活性. 图3(d)显示在电流密度为10 mA/cm²时的过电势仅为142 mV, 已经接近40% Pt/C商品化催化剂的反应活性^[53]. 密度泛函理论(DFT)显示超薄的石墨烯外壳增强了电子从CoNi合金向石墨烯表面的转移(图3(e)). 另外, 石墨烯的骨架引入氮原子后, 可以协同增加石墨烯表面的电子密度, 进一步增强了石墨烯表面的HER活性.

除了在石墨烯中封装金属Co, Ni, 中国科学技术大学陈乾旺课题组^[54]基于有机金属框架材料(MOFs)设计得到了氮掺杂石墨烯包裹FeCo合金粒子HER催化剂. DFT计算表明适当增加N的含量可以降低HER反应的 ΔG_{H^*} , 调变H⁺在催化剂表面的吸附行为. 将

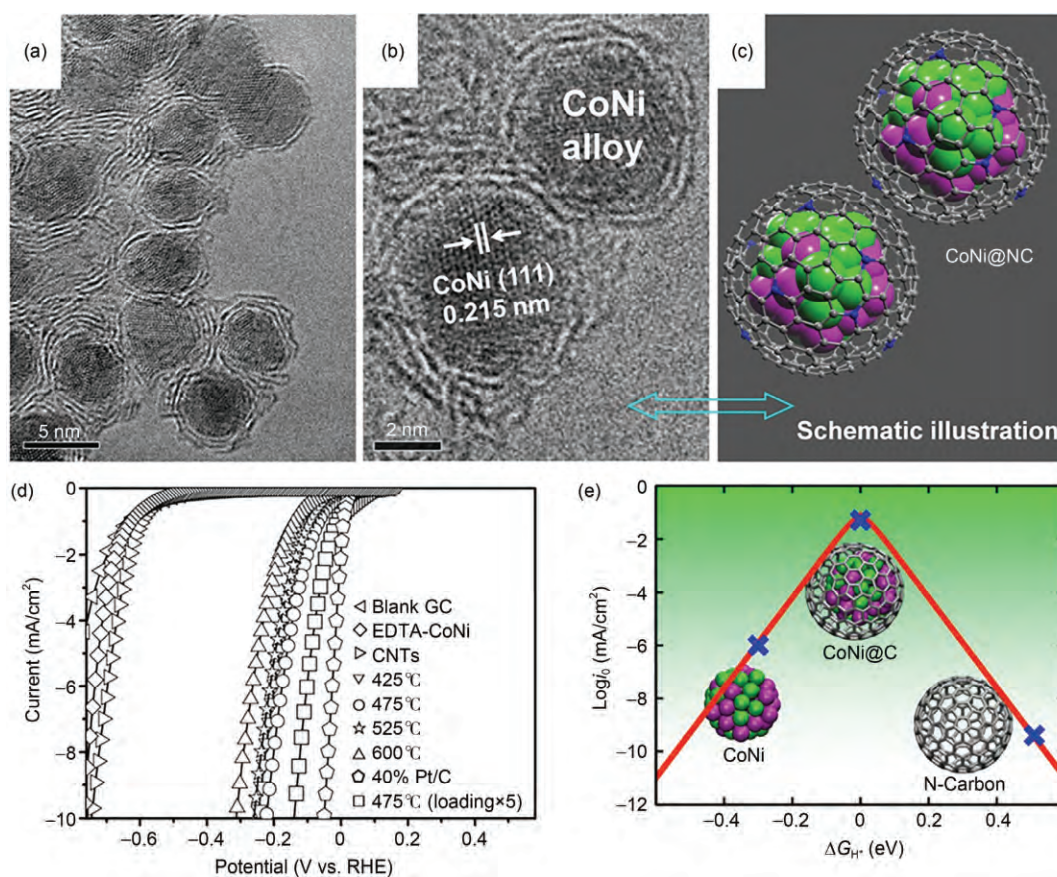


图 3 (网络版彩色)(a), (b)CoNi@N掺杂石墨烯催化剂的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图, 可以看到石墨烯外壳及内层封装的金属纳米粒子. (c) 图(b)中的CoNi@N掺杂石墨烯催化剂结构示意图. (d) 不同温度下制备得到的CoNi@N掺杂石墨烯催化剂和其他催化剂的HER极化曲线. (e) 不同催化剂极化电流对自由能变化的“火山型”曲线^[53]

Figure 3 (Color online) (a), (b) HRTEM images of CoNi@NC, showing the graphene shells and encapsulated metal nanoparticles. (c) Schematic illustration of the CoNi@NC structure shown in (b). (d) HER polarization curves for CoNi@NC and other samples prepared at different temperatures. (e) Volcano plot of the polarized current versus ΔG_{H^*} for different samples^[53]

第八族金属如Fe, Co, Ni封装在石墨烯外壳里可以调变石墨烯的电子结构和对氢原子的吸附行为, 增强其催化反应活性.

自从发现 Mo_2C 纳米粒子具有很好的催化析氢反应活性以来, Mo_2C 基材料在HER中得到了广泛应用. 然而, 理论计算结果显示 Mo_2C (001)面对氢原子的吸附太强, 很难使氢在催化剂表面脱附, 而纯石墨烯与氢原子的作用较弱, 所以将石墨烯和 Mo_2C 材料进行复合是一种制备高活性HER催化剂的策略. 2015年, 吉林大学邹晓新课题组^[55]制备出超小 Mo_2C 纳米粒子嵌入富含N的石墨烯层($\text{Mo}_2\text{C}@\text{NC}$)催化剂. $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NC}$ 复合材料在很宽的pH范围(0~14)内催化HER反应的法拉第效率接近100%. 理论计算表明催化剂中的 Mo_2C 作为电子给体, 掺杂的N作为电子受体, Mo_2C 和掺杂的N协同活化邻近的C原子, 使 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NC}$ 催化剂在酸性、中性及碱性条件下均表现出较低的过电势且优于纯 Mo_2C . 之后, 中国科学院上海硅酸盐研究所王家成课题组^[56]制备出形貌规整的 Mo_2C 纳米粒子, 并在纳米粒子外覆盖1~3层的超薄石墨烯外壳($\text{MCNs}@\text{碳}$). 催化剂在 H_2SO_4 溶液中起始电位达到-6 mV并可以稳定存在超过12 h, 电流密度为10 mA/cm^2 时具有过电势78 mV, 即进一步将石墨烯包裹碳化钼结构的催化活性提高. 随着对石墨烯碳层的修饰和载体的引入, 石墨烯封装 Mo_2C 材料的催化活性可以得到更显著地增强. 南京师范大学兰亚乾课题组^[57]近期报道了将 Mo_2C 封装在N, P共掺杂的石墨烯层和N, P共掺杂的还原氧化石墨里形成二维复合物 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NPC}/\text{NPRG}$ (图4(a)~(c)). 如图4(d)所示, $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NPC}/\text{NPRGO}$ 催化剂在酸性介质中催化HER

反应的活性十分接近商品Pt/C催化剂, 起始电位接近0 mV, 达到10 mA/cm^2 的电流密度仅需约34 mV的过电势, 甚至比Pt/C催化剂(40 mV)还低. 以上的实验结果表明, 石墨烯封装金属及化合物会调变石墨烯表面的电子结构, 同时对石墨烯的掺杂可以进一步协同金属来活化表面碳原子, 增强其析氢反应活性.

1.2.2 g- C_3N_4 及其衍生物

$\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 是一种高含氮量且和石墨烯具有类似平面结构的二维材料. $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 的结构很稳定, 本征导电性较差, 但是其新奇的电子结构吸引了许多科学家的关注. 目前将 $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 和导电性较好的碳基材料复合是一种常用的增强材料导电性的方法, 复合后的材料可以用于催化电化学反应如电解水析氢反应^[58~60]. 例如, Qiao课题组^[58]将 $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 和N掺杂石墨烯复合, N掺杂石墨烯会向 $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 传递电子使夹层电子态密度重组, 导致 $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 层成为富电子区域, 而N掺杂石墨烯层成为富空穴区域, 得到的 $\text{C}_3\text{N}_4@\text{NG}$ 复合结构不再是半导体, 成为无能隙的结构从而增加了材料的导电性, 为催化HER反应提供了可能. DFT计算显示 $\text{C}_3\text{N}_4@\text{NG}$ 复合结构的氢吸附自由能在零附近, 不会像N掺杂石墨烯与氢的作用太弱, 也不会像 $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 与氢的作用太强, 所以复合结构的催化活性明显增强. 随后Qiao课题组^[59]又在此基础上将 $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 和N掺杂石墨烯形成三维复合薄膜(图5(a))并用于催化HER, 使其活性进一步提高. 如图5(b)所示, 电流密度为10 mA/cm^2 时, 过电势为80 mV. 另外, 北京理工大学曲良体课题组^[60]利用水热法制备得到三维 $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米带-石墨烯复合材料, 其催化HER活性高于一些金属催化剂. 将 $\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 和碳基材料复合

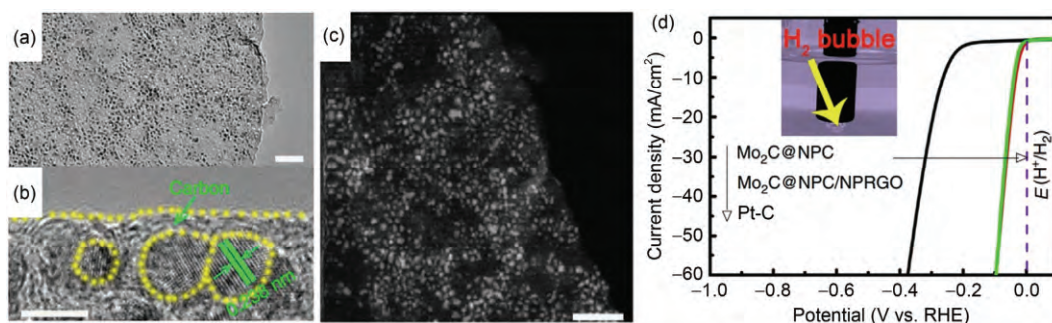


图4 (网络版彩色) $\text{Mo}_2\text{C}@\text{N, P}$ 共掺杂石墨烯/ N, P 共掺杂还原氧化石墨催化剂的TEM图(比例尺为100 nm)(a), HRTEM图(比例尺为5 nm)(b)和扫描透射电子显微镜(STEM)图(比例尺为50 nm)(c). (d) $\text{Mo}_2\text{C}@\text{N, P}$ 共掺杂石墨烯/ N, P 共掺杂还原氧化石墨催化剂、 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NP}$ 和Pt/C的极化曲线^[57]

Figure 4 (Color online) TEM (a), HRTEM (b) and STEM (c) images of $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NPC}/\text{NPRGO}$. (d) Polarization curves of $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NPC}/\text{NPRGO}$ and other samples^[57]. Scale bars: (a) 100 nm; (b) 5 nm; (c) 50 nm

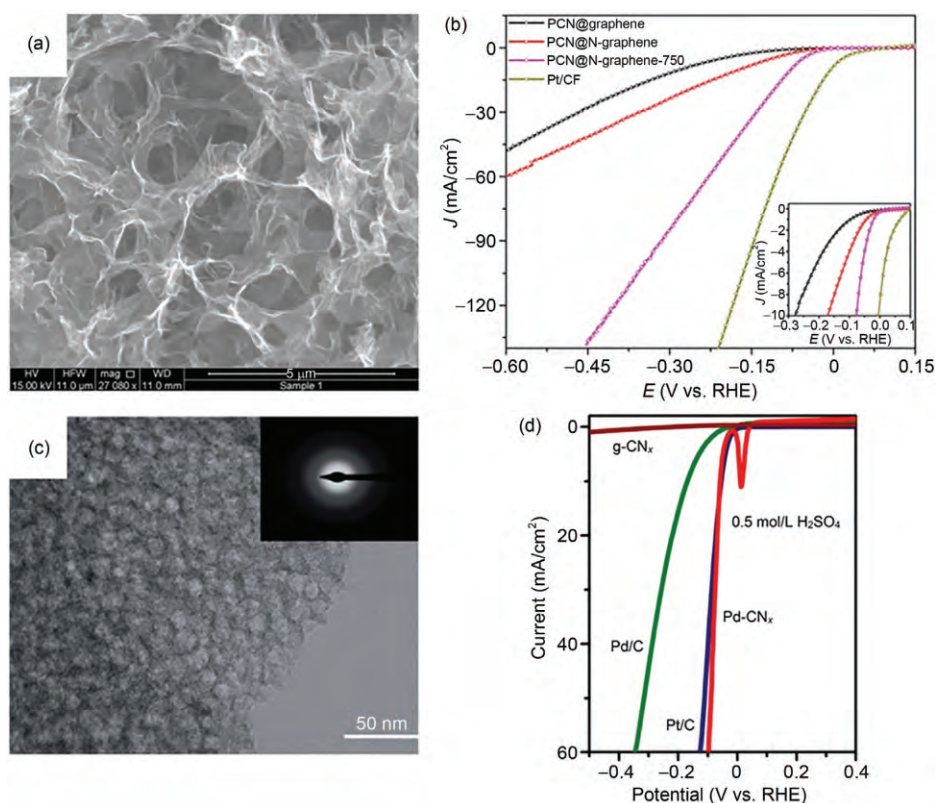


图5 (网络版彩色)(a) 多孔C₃N₄@N掺杂石墨烯催化剂的SEM图。(b) 多孔C₃N₄@N掺杂石墨烯和其他对比催化剂的HER极化曲线^[59]。(c) S掺杂C₃N₄-多孔碳样品的TEM图^[64]。(d) Pd-CN_x复合物, Pt/C, Pd/C和g-CN_x的LSV极化曲线^[61]

Figure 5 (Color online) (a) SEM image of the inside structure of PCN@N-graphene film. (b) Polarization curves of PCN@N-graphene and other samples^[59]. (c) TEM image showing the mesoporous structure of the SCN-MPC sample^[64]. (d) LSV polarization curves of Pd-CN_x, Pt/C, Pd/C, and g-CN_x^[61]

可以增强g-C₃N₄的导电性,并调变HER反应中间物在催化剂上的反应过程,使原本析氢惰性的二维g-C₃N₄也具有催化HER活性。

除了将g-C₃N₄和碳基材料复合来提升催化活性,还可以通过原子掺杂来调变C₃N₄本征的电子结构和性质,进而提高其催化HER反应活性。香港城市大学Zhi课题组^[64]通过在C₃N₄中掺杂硫原子并和多孔碳复合(图5(c)),得到的催化剂(SCN-MPC)在电流密度为10 mA/cm²时的过电势为145 mV。理论计算结果显示S原子可以增强C₃N₄的电荷和自旋密度,并降低H⁺吸附在催化剂表面的自由能,增强了C₃N₄的催化活性。在二维g-C₃N₄表面负载金属纳米粒子也可以得到具有较高催化活性的材料。Barman课题组^[63]在C₃N₄表面负载金气凝胶,得到的催化剂可以用于催化HER反应。随后Barman课题组^[61]制备出一种多孔Pd纳米粒子-C₃N₄复合材料(Pd-CN_x),在酸性体系下催化HER反应具有较低的起始电位-12 mV,如图5(d)所示,当电流密度为10 mA/cm²时,过电势为55 mV。

Pd-CN_x复合物催化HER活性源于Pd-C间的强键合作用、多孔结构和Pd纳米粒子与CN_x间的协同相互作用。

通过对g-C₃N₄进行杂原子掺杂,可以调变g-C₃N₄的电子结构和性质,并影响H⁺在催化剂表面的吸附行为,增强g-C₃N₄催化HER反应活性。将g-C₃N₄和其他材料复合,基于不同材料间的协同相互作用同样可以达到增强催化剂活性的效果。

1.2.3 二维金属硫化物

作为二维过渡金属硫族化合物的代表,二硫化钼(MoS₂)已经得到广泛关注。早期的研究表明TMDs尤其是MoS₂在加氢脱硫(HDS)反应中是很有效的催化剂^[99],随后发现MoS₂在电解水析氢中也具有应用前景,但是对MoS₂催化活性位的认识还不够深刻。2000年,Raybaud等人^[100]使用从头算(*ab initio*)方法发现MoS₂的二维平面内是较惰性的,活性位在其边上。2005年,Hinnemann等人^[101]通过研究固氮酶生物制氢的反应过程发现,和固氮酶催化活性位相似结构的MoS₂具有催化活性,并通过DFT计算发现将

MoS₂纳米粒子负载在石墨上会得到一种很有效的HER催化剂。随后, Bonde等人^[102]进一步计算了氢在硫化钼中Mo和S边位上的吸附自由能, 结果显示边位上的Mo原子被50% S原子覆盖的结构是最佳构型, 此时氢的吸附自由能 $\Delta G_{H^*}=0.06$ eV。Jaramillo等人^[103]也通过测试MoS₂的电化学活性及使用扫描隧道显微镜(STM)测试MoS₂纳米粒子的边长度, 证实了MoS₂边对其在催化HER反应时的重要作用。通过STM观察到Au衬底上MoS₂纳米粒子的边位原子结构(图S2(a)), 并测试了HER反应中MoS₂面覆盖度和边位原子长度对交换电流密度的关系。如图S2(b), (c)所示, 只有边位原子长度和交换电流密度呈线性关系, 说明MoS₂边缘确实是反应的活性位。

理论计算和实验结果表明MoS₂活性位在其边上, 但MoS₂是一种典型的各向异性材料, 优先暴露的是热力学稳定的(002)基础平面, 而不是具有活性的边位^[66]。为了增强MoS₂催化HER反应活性, 研究人员在设计并调控MoS₂催化剂结构使其具有更多的边活性位方面做出了很多努力。美国斯坦福大学Kibsgaard等人^[65]通过设计MoS₂表面结构, 选择性地暴露边活性位并合成具有纳米级孔的MoS₂薄膜。这种介孔催化剂具有较大的表面曲率和高表面积, 暴露的大量边活性位使之具有高的HER活性。除了在MoS₂中添加孔增加其边活性位外, 在MoS₂面内设计缺陷同样可以达到增加活性位的作用。中国科学技术大学谢毅课题组^[66]通过设计高浓度前驱体和不同量硫脲反应可控地实现了在MoS₂表面设计缺陷并暴露边活性位, 过量的硫脲不仅可以作为还原剂将Mo(VI)还原为Mo(IV), 还可以稳定超薄纳米片的形貌结构。富含缺陷的MoS₂超薄纳米片催化HER反应起始电位达到120 mV, 比高度晶体化的样品(160~250 mV)要低, 具有较大的阴极电流密度, 过电势为200 mV时, 电流密度达到13 mA/cm²。随后, 谢毅课题组^[67]又成功地实现了对MoS₂晶体结构和电子结构的协同调控, 通过可控设计并在MoS₂中掺杂氧来提高催化剂的HER活性。该结构具有充足的不饱和硫原子活性位, 氧的引入可以有效地调节MoS₂的电子结构, 并进一步增强其本征导电性, 调控H⁺在MoS₂上的吸附和反应并增强电子在反应过程的传输。

在MoS₂面内设计缺陷还可以调变MoS₂面内原子的电子结构, 增强催化活性。英国谢菲尔德大学Allwood课题组^[68]通过减小催化剂尺寸和产生表面S

空位的方法来增强单层MoS₂催化HER反应活性(图6(a))。单层MoS₂纳米晶体(2~25 nm)经过剥离分解体相材料制备得到, 随后产生一部分S空位进一步提高MoS₂金属性, 并将平面内的Mo原子调变具有催化活性。缺失S原子的单层MoS₂纳米晶体具有很高的催化HER活性, 具有约29 mV/dec的较低Tafel斜率和60~75 mV的较低起始电位(图6(c))。

二维材料MoS₂暴露的大部分都是催化惰性的面内结构, 对MoS₂的惰性平面上S原子进行活化是一种增强析氢活性的有效策略。2015年, 本课题组^[69]首次提出MoS₂面内的S原子催化活性可以通过单原子金属掺杂进行调变(图6(d), (e))。Pt单原子掺杂少层MoS₂纳米片(Pt-MoS₂)催化剂在HER反应中的活性相比纯的MoS₂显著增强(图6(f)), 电流密度为10 mA/cm²时, 过电势减少了近60 mV, 并表现出很好的稳定性。DFT计算结果显示, 掺杂的Pt单原子可以调变邻近面内S原子的活性。另外, 不同单原子过渡金属掺杂MoS₂催化剂对氢原子的吸附自由能 ΔG_{H^*} 呈现出“火山型”曲线, 掺杂非贵金属如Co, Ni单原子也可以调变MoS₂催化活性。使用同样方法制备出来的单原子Co掺杂MoS₂(Co-MoS₂)和单原子Ni掺杂MoS₂(Ni-MoS₂)催化剂也有效增强了其HER反应活性。其中, Co-MoS₂催化剂将少层MoS₂在10 mA/cm²时的过电势减小了约20 mV。进一步, 本课题组^[104]开发了一种模板辅助的方法, 可以将Co原子一步引入到三维MoS₂泡沫的骨架中, 并且可以有效调变Co原子的含量, Co原子含量16.7%时能最有效地增强其HER活性。

除了在MoS₂惰性的面内引入空位、杂原子等可以增加MoS₂的边和面内结构的活性, 还可以将MoS₂和其他材料复合来协同催化HER反应。2011年, 美国斯坦福大学Dai课题组^[70]利用溶剂热法合成出MoS₂纳米粒子负载在还原氧化石墨烯片(MoS₂/RGO)上, MoS₂丰富的活性位及其与石墨烯网络的电子耦合使MoS₂/RGO在催化析氢反应中表现出优异的电化学活性。此外, 中国科学技术大学俞书宏课题组^[71]在硒化钴的表面原位生长MoS₂得到MoS₂/CoSe₂催化剂(图S3(a), (b))。在酸性介质中, MoS₂/CoSe₂催化剂表现出很快的析氢速率, 起始电位达到-11 mV, Tafel斜率达到36 mV/dec, 在非贵金属催化剂中表现优异的活性甚至可以接近商品化Pt/C催化剂(图S3(c))。MoS₂/CoSe₂催化剂的高活性是因为MoS₂和CoSe₂的

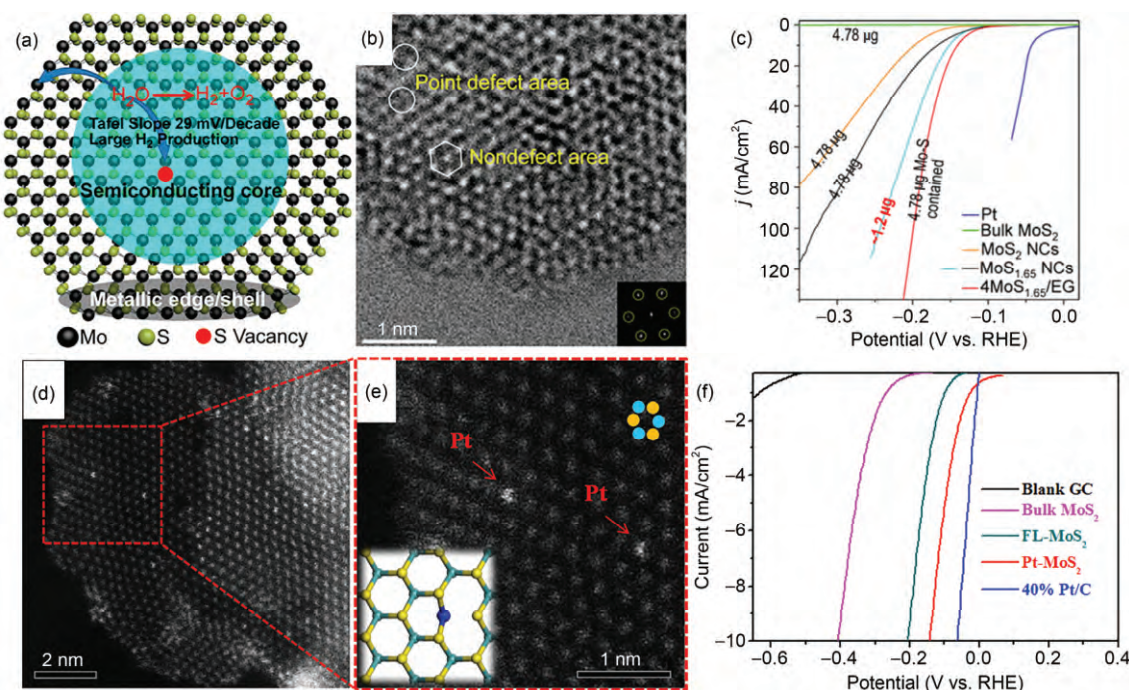


图6 (网络版彩色)(a) 损失S原子二硫化钼催化析氢示意图。(b) S空位MoS_{1.65} 纳米晶体(NCs)的HRTEM图。(c) S空位MoS_{1.65} 纳米晶体和其他对比催化剂的极化曲线^[68]。(d) Pt掺杂MoS₂的高角环形暗场-STEM(HAADF-STEM)图显示在二维MoS₂平面内均一掺杂Pt单原子。(e) 图(d)中虚线区域内的放大图,表明蜂巢状MoS₂结构和Pt单原子替代Mo原子位结构(箭头)。(f) Pt掺杂MoS₂和其他MoS₂对比催化剂的HER极化曲线^[69]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of the electrocatalytic water-splitting by S-depleted MoS_{1.65} NCs. (b) HRTEM image of the S-depleted MoS_{1.65} NCs. (c) Polarization curves of S-depleted MoS_{1.65} NCs and other samples^[68]. (d) HAADF-STEM image of Pt-MoS₂ showing that the single Pt atoms uniformly disperse in the 2D MoS₂ plane. (e) Magnified domain with dashed rectangle in (d) showing a honeycomb arrangement of MoS₂, and the single Pt atoms occupying the exact positions of the Mo atoms (marked by arrows). (f) HER polarization curves for Pt-MoS₂ in comparison with other samples^[69]

协同效应以及围绕在CoSe₂周围准无定形的MoS₂具有更多边活性位。同时,CoSe₂可以与MoS₂通过化学相互作用形成S-Co键,可以提升MoS₂的催化活性。X射线光电子能谱分析(XPS)结果表明,在CoSe₂上生长了MoS₂后,S 2p的电子结合能降低,说明生成了更多具有催化活性的S₂²⁻和S²⁻离子。因此,CoSe₂不仅可以和MoS₂进行化学耦合提高催化HER活性,还可以作为调节MoS₂生长并得到大量S₂²⁻和S²⁻的有效载体。MoS₂和CoSe₂的电催化协同效应使MoS₂/CoSe₂复合催化剂具有高的HER活性。

对二维MoS₂来说,减小MoS₂纳米粒子尺寸,增加材料中多孔结构,引入缺陷并暴露特定的反应活性位等,都可以增加MoS₂的边位数目;而通过在MoS₂面内进行杂原子掺杂可以活化杂原子周围的S原子,使面内的原子具有催化活性,达到激发MoS₂表面活性的目的。另外,MoS₂和其他材料如石墨烯、CoSe₂等复合后,催化HER活性也得到增强,说明可以利用不同二维材料之间的协同效应来促进HER反应。

对于电解水析氢反应来说,可以通过调节催化剂的电子结构实现对反应中间体反应和产物脱附的调控,以MoS₂为代表的二维TMDs具有结构和电子的可调控性,是一类极具前景的HER催化剂。除MoS₂之外,有些TMDs(如WS₂等)也具有和MoS₂类似的晶体结构,同样可以作为优异的HER催化剂。

WS₂和MoS₂同为六方密堆的层状结构^[105]。WS₂的层间距比MoS₂大,摩擦系数比MoS₂低,且WS₂的热稳定性比MoS₂更好^[106]。作为MoS₂的类似物,WS₂在催化HER反应中也表现出可观的活性^[107]。同时WS₂在析氢反应中也遇到了同样的问题,比如活性位的密度低和催化剂与衬底之间的电子相互作用较弱等。美国罗格斯大学Chhowalla课题组^[105]使用化学剥离的方法得到单层WS₂纳米片,将其用于催化HER反应。结果表明,二维单层WS₂纳米片具有很低的过电势,是一种有效的析氢反应催化剂。经过研究分析发现,WS₂催化活性的增强和剥离得到纳米片中具有高浓度的应变金属性1T(八面体)态硫化物有关。如

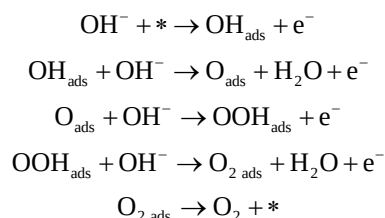
HAADF-STEM分析所示(图7(a)), 应变的出现和金属性1T态的活性位是WS₂纳米片催化活性增强的重要原因. 锯齿状局部晶格畸变诱发的应变具有促进HER反应活性的作用(图7(b)). 另外, 从图7(c)中可以发现WS₂纳米片在测试周期中可以保持稳定的催化活性. 同样, 为了增强WS₂的金属性, 提高WS₂催化析氢活性, Jin课题组^[72]用简单的微波辅助插层反应制备得到金属性的WS₂纳米片(图7(d)), 剥离得到的催化剂可以组装在惰性的导电基底上. 如图7(e)所示, 当电流密度达到10 mA/cm²时, 得到较低的过电势-142 mV, 在已报道的硫族金属催化剂中有较大优势.

2 OER反应及催化剂

2.1 OER反应基元步骤

OER是电解水反应中另一个关键半反应, 标准状况下热力学平衡电势为1.23 V^[108], 但是在实际反应过程中存在动力学不利因素阻碍其反应进行, 也

需要一个外加的电势即过电势. 研究表明, 包括贵金属氧化物催化剂如IrO₂和RuO₂在内的催化剂, 发生OER反应的基元步骤通常都涉及到催化剂表面OH物种和O物种的吸附^[109,110]. 碱性条件下的OER基元反应步骤如下:



其中, *代表催化剂表面的活性位, O_{ads}和OOH_{ads}表示反应中间体.

中性及酸性条件下的OER基元反应步骤如下所示:

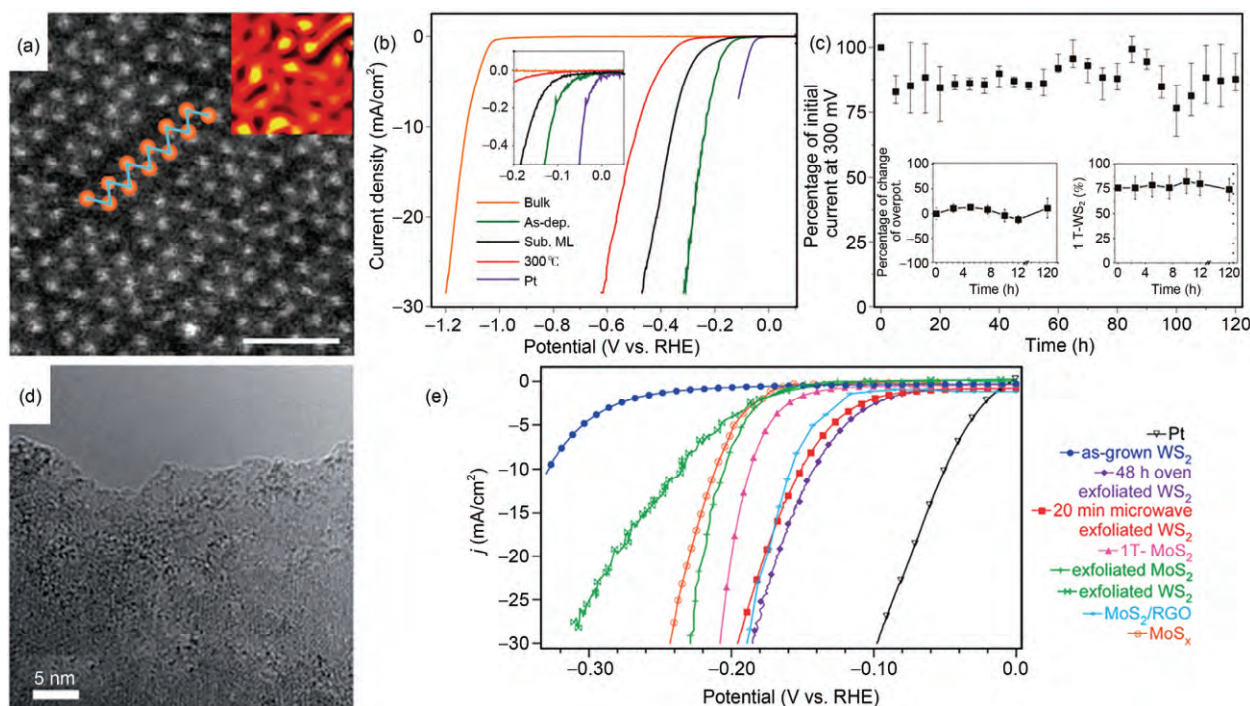
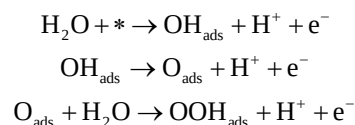
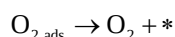
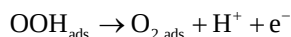


图7 (网络版彩色)(a) 剥离的单层1T-WS₂高分辨STEM图, 比例尺为1 nm. (b) 剥离单层1T-WS₂和其他催化剂的极化曲线. (c) 1T-WS₂电流密度随时间的变化图, 表明电流密度在测试周期中保持稳定^[105]. (d) 剥离的1T-WS₂纳米片的HRTEM图. (e) HER反应催化剂1T-WS₂和其他对比催化剂的极化曲线^[72].

Figure 7 (Color online) (a) HRSTEM images of an as-exfoliated 1T-WS₂ monolayer. Scale bar: 1 nm. (b) Polarization curves of as-exfoliated 1T-WS₂ and other samples. (c) The variation in current density versus time of 1T-WS₂ electrode operation showing that the current density remains constant over the tested period^[105]. (d) HRTEM of the exfoliated 1T-WS₂ nanosheets. (e) Polarization curves comparing the high-performance HER catalysis from 1T-WS₂ nanosheets with other catalysts^[72].



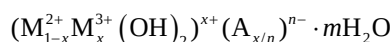
Koper等人^[108]认为, 解决 OH_{ads} 和 OOH_{ads} 之间的能量关系也许是获得理想条件即过电势为零的关键, 酸性和碱性溶液中析氧反应机理如图S4所示^[111].

2.2 OER反应催化剂

OER往往需要使用贵金属氧化物催化剂(如 IrO_2 和 RuO_2)来降低反应的过电势. 使用非贵金属催化剂替代贵金属催化OER反应存在反应效率低和稳定性差等问题, 需要开发新型的非贵金属催化剂来解决以上问题. 目前非贵金属二维材料催化剂在OER反应中也有较多应用.

2.2.1 LDHs

LDHs是一类二维阴离子型黏土材料, 属于类水滑石化合物, 其化学式可以使用下式表示^[112]:



LDHs由类水滑石层组成, 二价金属阳离子(如 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})和羟基基团形成八面体配位, 其中一部分的二价金属阳离子被三价金属阳离子(如 Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+})同形替换得到正电层, A^{x-} 为溶剂阴离子(如 CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , RCO_2^-). x 值等于 $\text{M}^{2+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$ 的摩尔比, x 的范围为0.2~0.33. 层状氢氧化物中的每个羟基基团都定向朝向夹层区域, 并且可以利用氢键与夹层阴离子和水分子键合. LDHs材料中过渡金属阳离子可以增强材料的电子传输能力, 其过程可以表示为: 内层 M^{2+} 和 M^{3+} 发生氧化还原反应使电子沿着层跳跃, 随后夹层里的阴离子会发生迁移来中和额外的正电荷^[113].

通过调变金属阳离子的类型、 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 摩尔比以及溶液中的阴离子, 可以得到具有不同性质和功能的层状材料. 其中一些使用储量充足的非贵金属制备得到的LDHs可以用于催化OER反应. 另外, LDHs材料成熟简易的合成方法也为其广泛应用提供了基础. 目前, 已经制备出多种用于催化电解水析氧反应的LDHs, 例如二元金属LDHs(MgAl , NiAl , ZnAl , CoAl , MgGa , NiGa , ZnGa , ZnCo , CoCr , CoMn , CoFe , NiCo , NiFe , LiFe 等)^[81,83,112~121]和三元金属LDHs(FeNiCo , NiFeMn 等)^[122,123], 大致可以分为含有过渡金属Co和Ni的两类LDHs材料.

含过渡金属Co的LDHs材料应用于催化析氧反应是较早的研究体系. 2013年, Asefa课题组^[80]将

Zn-Co-LDH材料用于电催化析氧反应. 在KOH溶液环境下, Zn-Co-LDH的催化活性相比单金属固态Co基催化剂(如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 Co_3O_4)有明显提升. 在相同条件下, Zn-Co-LDH的过电势更低, 转换效率(TOF)高出约10倍, 催化OER活性高出4倍. Zn-Co-LDH催化剂中Co主要起到催化析氧的作用, 而Zn主要作为结构的支撑并提供协同作用. 随后, 瑞士洛桑联邦理工学院Hu课题组^[81]通过室温一步共沉淀法制备出CoMn LDH超薄纳米片, 其具有很好的催化析氧活性及稳定性. CoMn LDH的转化效率要比Co和Mn的氧化物及氢氧化物高20倍, 甚至比贵金属催化剂 IrO_2 还高9倍. 在KOH溶液电解液下, 电流密度达到10 mA/cm^2 需要的过电势为324 mV, 低于Co, Mn的氧化物及氢氧化物和 IrO_2 所需的过电势. 虽然一些LDHs材料催化OER反应活性高于贵金属氧化物催化剂, 但LDHs的活性还有待进一步增强. 最近, 新加坡南洋理工大学Zhang课题组^[82]利用静电吸附作用, 将剥离的单层CoAl纳米片在3D石墨烯网络上自组装, 得到一种3D多孔OER电催化剂3D GN/CoAl-NS(图S5(a)), 表现出较好的催化活性. 如图S5(b)所示, 在KOH溶液环境下, 达到10 mA/cm^2 电流密度需要的过电势仅为252 mV, 其催化活性要高于目前大部分应用于OER的LDHs催化剂. 剥离下来的CoAl纳米片具有很大的比表面积并可以暴露更多的活性位, 有利于水氧化过程中的电子转移过程. 另外, 3D石墨烯纳米片独特的结构性质(表面积大、大孔结构和连通的导电网络)不仅阻止了CoAl纳米片的堆积还有利于电解质在催化剂表面的扩散.

目前的研究表明, NiFe-LDHs在众多LDHs材料中普遍具有较好的OER催化活性. 很多研究将NiFe-LDHs和其他材料复合得到新材料, 在催化OER反应时会进一步提高活性. 苏州大学康振辉课题组^[83]使用简单的共沉淀-溶剂热方法将碳量子点(CQDs)和超薄NiFe-LDH纳米片通过CQDs上的官能团和LDH复合, 制备出CQDs/NiFe-LDH纳米复合催化剂(图S5(c)). 在KOH溶液中电流密度为10 mA/cm^2 时, 过电势为235 mV(图S5(d)). 计时电位分析表明, 催化剂的稳定性很好, 这是由于CQDs尺寸很小, 导电性极好, 电子多且传输很快, 即电子可以很快从CQDs传输到NiFe-LDH上. 另外, 香港科技大学Yang课题组^[84]将剥离好的FeNi-LDHs阳离子层和带有含氧基团的氧化石墨烯纳米片阴离子层, 通过静电吸引在

水溶液中复合组装,得到如图8(a)所示电荷平衡的夹层复合纳米片FeNi-GO LDHs,其在KOH溶液中催化OER反应起始电位达到0.21 V.将制备好的FeNi-GO LDHs还原为FeNi-rGO LDHs,催化OER反应的起始电位进一步降低至0.195 V(图8(b)),还原后催化活性提高的原因是rGO层电子传输能力的提高.

在泡沫Ni上制备LDHs催化剂可以显著提高LDHs的负载量并增强LDHs上电子的传递.北京化工大学孙晓明课题组^[118]制备出一种新型垂直排列在3D多孔泡沫Ni上的NiFe-LDH纳米片材料(图8(c))用于催化OER反应,得到较低的起始电位,较低的Tafel斜率(约50 mV/dec)和很好的电化学稳定性,如图8(d)所示.在泡沫Ni上使用不同的合成方法得到LDHs的催化活性也各不相同,实验结果表明,LDHs材料中NiFe-LDH催化OER活性更高,可能是由于NiFe-LDH具有相对更开放的层状结构,可以促进反应物和产物的扩散,利于 OH_{ads} 和 OOH_{ads} 等中间体传

递质子和电子.为了得到催化活性更高的廉价催化剂,非贵金属层状氢氧化物在催化OER反应中的应用有待进一步探索.

2.2.2 石墨烯封装金属结构

由于OER反应电位较高,导致很多金属氧化物甚至贵金属催化剂在长时间运行下都不能很好地保持稳定性.近期发展的石墨烯封装的金属催化剂即“铠甲催化剂”是一个有效提高OER稳定性的策略.本课题组^[87]发展了一种通用策略用于直接合成单层石墨烯封装3d过渡金属纳米粒子,如Fe, Co, Ni及其合金.封装的金属纳米粒子可以优化单层石墨烯的电子结构,并增强石墨烯表面的OER活性.实验和理论计算结果表明,可以通过改变金属的种类来调变OER反应活性.如图9(a)所示,通过前驱体填充再刻蚀模板的方法,可以得到单层石墨烯封装金属粒子材料,如Fe@C, Co@C, Ni@C, FeCo@C, FeNi@C和CoNi@C等一系列催化剂.实验结果表明,石墨烯封

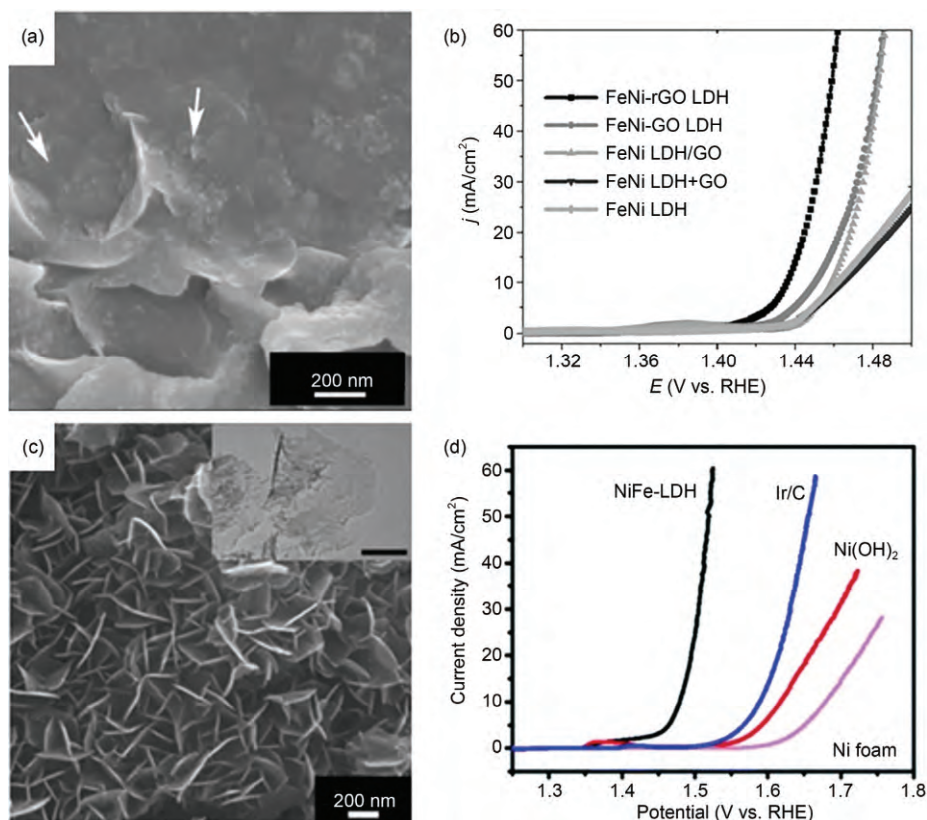


图8 (网络版彩色)(a) FeNi-氧化石墨烯(FeNi-GO)LDHs的SEM图. (b) FeNi-还原氧化石墨烯(FeNi-rGO)LDH和其他FeNi LDH基催化剂的OER电化学性能^[84]. (c) NiFe-LDH的SEM图. 插图: NiFe-LDH的TEM图, 比例尺为100 nm. (d) NiFe-LDH和其他催化剂的OER极化曲线^[118]

Figure 8 (Color online) (a) SEM image of FeNi-GO LDHs. (b) Polarization curves of FeNi-rGO LDH and other samples^[84]. (c) SEM image of NiFe-LDH NP film. Inset: cross-view SEM image and typical TEM image. Scale bar: 100 nm. (d) Polarization curves of NiFe-LDH and other catalysts^[118]

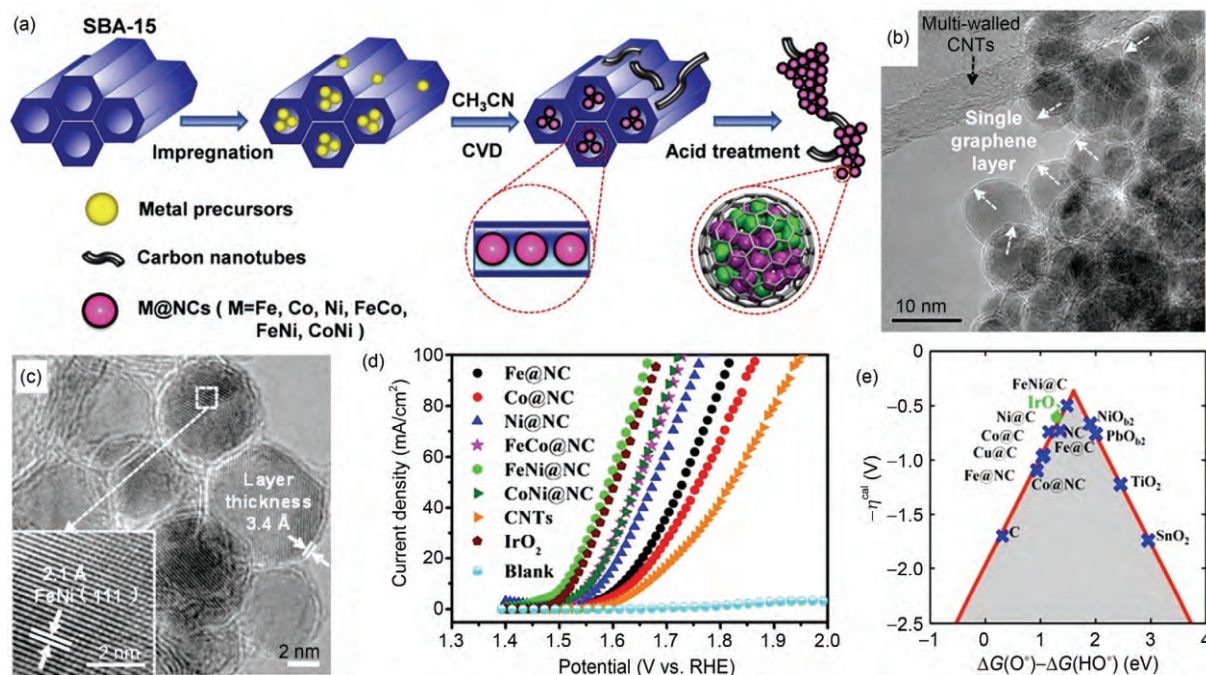


图9 (网络版彩色)(a) 由金属前驱体和SBA-15合成金属@N掺杂石墨烯催化剂示意图。(b), (c) FeNi@N掺杂石墨烯的HRTEM图。(d) 金属@N掺杂石墨烯催化剂和CNTs以及IrO₂相比较的OER极化曲线。(e) 计算得到不同催化剂的负过电势对 $\Delta G(O^*)-\Delta G(HO^*)$ 的曲线^[87]

Figure 9 (Color online) (a) Schematic illustration of the synthesis process of M@NCs from metal-containing precursors and SBA-15. (b), (c) HRTEM images of FeNi@NC. (d) OER polarization curves for M@NCs in comparison with other samples. (e) The calculated negative overpotential against the $\Delta G(O^*)-\Delta G(HO^*)$ on different catalysts^[87]

装的FeNi合金催化剂在碱性条件下表现出最好的OER反应活性, 10 mA/cm²时过电势仅为0.28 V, 并在10000圈测试中具备优异的稳定性(图9(d)), 催化活性和稳定性均超过商品化IrO₂催化剂。

石墨烯封装过渡非贵金属催化剂通过内层金属调变外层石墨烯的电子结构, 并影响析氧反应中间体HO*, O*, HOO*等在石墨烯表面的吸附, 该石墨烯表面可以有效降低OER反应各基元反应能垒, 从而降低析氧反应过电势, 增强催化剂活性。同时, 石墨烯层对内层过渡金属起到保护作用, 防止长时间反应金属粒子的聚集和脱落, 增强其稳定性。

此外, 重庆大学王煜课题组^[124]将NiFe金属粒子封装在石墨烯网络中, 形成三明治状双层石墨烯包覆纳米粒子复合结构。导电石墨烯网络围绕活性金属催化剂这一特殊结构, 可以加速电子和OH⁻的转移传递, 并阻止NiFe纳米粒子的聚集及长时间电化学反应后的脱离, 而多孔结构有助于增加活性表面积, 确保电解质和活性催化组分的有效接触, 因此催化剂在碱性溶液中表现出很好的催化OER反应活性和稳定性, 在KOH溶液中反应的起始电位较低(约1.44

V)。催化剂外面封装碳基材料, 尤其是N掺杂的石墨烯, 会增强催化剂电解水活性, 而封装多组分金属是增强材料电催化活性的另一种途径。陈乾旺课题组^[85]合成了N掺杂石墨烯层封装Co₃ZnC/Co纳米结催化剂, Co和Co₃ZnC纳米粒子相互紧密连接, 原位生长的N掺杂石墨烯壳层可以为OER反应提供更多的催化活性位点, 并避免内层纳米粒子聚集, 增强催化剂的稳定性。N掺杂石墨烯层封装Co₃ZnC/Co纳米结催化剂在OER反应中电流密度为10 mA/cm²时, 过电势为366 mV。由此可见, 使用石墨烯封装3d过渡金属催化剂可以有效提高其OER的催化活性和稳定性, 在电解水反应中具有广阔的应用前景。

3 结论与展望

二维材料具有独特的结构和电子特性, 在催化电解水反应中具有广阔的应用空间。通过对二维材料的结构设计和电子调控, 针对阴极析氢反应和阳极析氧反应可以设计并优化出相应的高效催化剂。与贵金属催化剂相比, 含有非贵金属的二维材料具备高催化活性的同时, 拥有低廉的价格是二维材料

可以在实际应用的重要优势。此外，二维材料的长程有序结构非常适合作为理论模型，可以有效把理论计算和催化剂的实际反应结合起来，有助于加深对电催化水分解中HER和OER反应过程的认识。

电解水中析氢反应需要充分考虑氢的吸附自由能 ΔG_{H^*} ，如何调变二维材料的电子结构，使氢在催化剂表面的 ΔG_{H^*} 接近零是提高二维催化剂活性的关键。在二维材料如石墨烯、 MoS_2 面内引入非金属或金属原子，或利用非贵金属“穿透的电子”来调变二维材料的电子性质，并优化其对氢的吸/脱附行为是目前HER催化剂设计的主要策略。然而，目前二维材料催化HER的稳定性还有待提高，可以通过材料的结构优化或利用两种二维材料之间的相互作用来增强材料的稳定性。另外，进一步降低二维材料析氢催化剂的合成成本也是亟需解决的一个问题。

对于电解水的另一极析氧反应，涉及几个中间体(HO^* , O^* , HOO^*)在催化剂表面的吸附和反应，层

状氢氧化物相对开放的表面结构有助于中间体的转移和电子传递，进而降低反应过电势；使用石墨烯封装非贵金属可以提高催化剂稳定性，内层金属还可以调变石墨烯外壳的电子结构，降低中间体反应的能垒，增强催化活性。不过，析氧催化剂大多局限于碱性电解质，而开发在酸性条件下高活性和高稳定性的OER催化剂依然面临巨大的挑战。

虽然目前对于二维材料催化电解水反应还存在许多问题，但二维材料独特的电子结构和易于修饰的表面为其在电解水实际应用中提供了无限的可能性。另外，近期新发现的二维材料，如黑磷、二维过渡金属碳氮化物、二维有机金属框架材料及二维共价有机框架材料等，因具有独特的电子结构也是潜在的电催化水分解催化剂并有待进一步研究。相信通过合成策略的创新，定会开发出高活性、高稳定性且成本低廉的二维材料及其杂化结构催化剂，进而有望推动非贵金属电解水催化剂的产业化进程。

参考文献

- 1 Graetz J. New approaches to hydrogen storage. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 73–82
- 2 Carrasco J M, Franquelo L G, Bialasiewicz J T, et al. Power electronic systems for the grid integration of renewable energy sources: A survey. *IEEE Trans Ind Electron*, 2006, 53: 1002–1016
- 3 Baños R, Manzano-Agugliaro F, Montoya F G, et al. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, 15: 1753–1766
- 4 Barton J P, Infield D G. Energy storage and its use with intermittent renewable energy. *IEEE Trans Energy Convers*, 2004, 19: 441–448
- 5 van den Berg A W C, Areán C O. Materials for hydrogen storage: Current research trends and perspectives. *Chem Commun*, 2008, (6): 668–681
- 6 Holladay J D, Hu J, King D L, et al. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today*, 2009, 139: 244–260
- 7 Turner J, Sverdrup G, Mann M K, et al. Renewable hydrogen production. *Int J Energy Res*, 2008, 32: 379–407
- 8 Zhang J, Xia Z, Dai L. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500564
- 9 Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2060–2086
- 10 Li X, Hao X, Abudula A, et al. Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: Current state and prospects. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 11973–12000
- 11 Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 2013, 5: 263–275
- 12 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 13 Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- 14 Geim A K. Graphene status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 15 Zhong J H, Zhang J, Jin X, et al. Quantitative correlation between defect density and heterogeneous electron transfer rate of single layer graphene. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16609–16617
- 16 Li L, Reich S, Robertson J. Defect energies of graphite: Density-functional calculations. *Phys Rev B*, 2005, 72: 184109
- 17 Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov A V. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, 2011, 5: 26–41
- 18 Yang S, Zhi L, Tang K, et al. Efficient synthesis of heteroatom (N or S)-doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3634–3640
- 19 Wang H, Wang Q, Cheng Y, et al. Doping monolayer graphene with single atom substitutions. *Nano Lett*, 2012, 12: 141–144
- 20 Liu Z W, Peng F, Wang H J, et al. Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O_2 reduction in an alkaline

- medium. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3257–3261
- 21 Yang Z, Yao Z, Li G, et al. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. *ACS Nano*, 2012, 6: 205–211
- 22 Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: A roadmap to achieve the best performance. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4394–4403
- 23 Deng D, Pan X, Yu L, et al. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis. *Chem Mater*, 2011, 23: 1188–1193
- 24 Dai J, Yuan J, Giannozzi P. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 232105
- 25 Cretu O, Krashenninnikov A V, Rodriguez-Manzo J A, et al. Migration and localization of metal atoms on strained graphene. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 196102
- 26 Zhao J, Deng Q, Bachmatiuk A, et al. Free-standing single-atom-thick iron membranes suspended in graphene pores. *Science*, 2014, 343: 1228–1232
- 27 Panchakarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, et al. Synthesis, structure and properties of boron and nitrogen doped graphene. *Adv Mater*, 2009, 21: 4726–4730
- 28 Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett*, 2009, 9: 1752–1758
- 29 Wu M, Cao C, Jiang J Z. Light non-metallic atom (B, N, O and F)-doped graphene: A first-principles study. *Nanotechnology*, 2010, 21: 505202
- 30 Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys Rev B*, 2007, 75: 153401
- 31 Poh H L, Simek P, Sofer Z, et al. Halogenation of graphene with chlorine, bromine, or iodine by exfoliation in a halogen atmosphere. *Chem Eur J*, 2013, 19: 2655–2662
- 32 Liu F, Sun J, Zhu L, et al. Sulfated graphene as an efficient solid catalyst for acid-catalyzed liquid reactions. *J Mater Chem*, 2012, 22: 5495–5502
- 33 Sokolov D, Shepperd K, Orlando T. Formation of graphene features from direct laser-induced reduction of graphite oxide. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2633–2636
- 34 Ouyang Y, Ling C, Chen Q, et al. Activating inert basal planes of MoS_2 for hydrogen evolution reaction through the formation of different intrinsic defects. *Chem Mater*, 2016, 28: 4390–4396
- 35 Ye G, Gong Y, Lin J, et al. Defects engineered monolayer MoS_2 for improved hydrogen evolution reaction. *Nano Lett*, 2016, 16: 1097–1103
- 36 Yin Y, Han J, Zhang Y, et al. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7965–7972
- 37 Zhang G, Wang J, Wu Z, et al. Shape-dependent defect structures of monolayer MoS_2 crystals grown by chemical vapor deposition. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 763–770
- 38 Zhou J, Fang G, Pan A, et al. Oxygen-incorporated MoS_2 nanosheets with expanded interlayers for hydrogen evolution reaction and pseudocapacitor applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 33681–33689
- 39 Chua X J, Luxa J, Eng A Y S, et al. Negative electrocatalytic effects of P-doping niobium and tantalum on MoS_2 and WS_2 for the hydrogen evolution reaction and oxygen reduction reaction. *ACS Catal*, 2016, 6: 5724–5734
- 40 Gao G, Sun Q, Du A. Activating catalytic inert basal plane of molybdenum disulfide to optimize hydrogen evolution activity via defect doping and strain engineering. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 16761–16766
- 41 Guo J, Zhu H, Sun Y, et al. Doping MoS_2 with graphene quantum dots: Structural and electrical engineering towards enhanced electrochemical hydrogen evolution. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 603–610
- 42 Ma L, Xu L, Xu X, et al. Cobalt-doped edge-rich MoS_2 /nitrogenated graphene composite as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Mater Sci Eng B*, 2016, 212: 30–38
- 43 Ma X, Li J, An C, et al. Ultrathin Co(Ni)-doped MoS_2 nanosheets as catalytic promoters enabling efficient solar hydrogen production. *Nano Res*, 2016, 9: 2284–2293
- 44 Pham V P, Yeom G Y. Recent advances in doping of molybdenum disulfide: Industrial applications and future prospects. *Adv Mater*, 2016, 28: 9024–9059
- 45 Oh H M, Jeong H, Han G H, et al. Modulating electronic properties of monolayer MoS_2 via electron-withdrawing functional groups of graphene oxide. *ACS Nano*, 2016, 10: 10446–10453
- 46 Tang Q, Jiang D. Stabilization and band-gap tuning of the 1T- MoS_2 monolayer by covalent functionalization. *Chem Mater*, 2015, 27: 3743–3748
- 47 Zhou L, He B, Yang Y, et al. Facile approach to surface functionalized MoS_2 nanosheets. *RSC Adv*, 2014, 4: 32570–32578
- 48 Voiry D, Yang J, Chhowalla M. Recent strategies for improving the catalytic activity of 2D TMD nanosheets toward the hydrogen evolution reaction. *Adv Mater*, 2016, 28: 6197–6206
- 49 Sathe B R, Zou X, Asefa T. Metal-free B-doped graphene with efficient electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 2023

- 50 Ito Y, Cong W, Fujita T, et al. High Catalytic activity of nitrogen and sulfur Co-doped nanoporous graphene in the hydrogen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2131–2136
- 51 Zheng Y, Jiao Y, Li L, et al. Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution. *ACS Nano*, 2014, 8: 5290–5296
- 52 Qiu H J, Ito Y, Cong W, et al. Nanoporous graphene with single-atom nickel dopants: An efficient and stable catalyst for electrochemical hydrogen production. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14031–14035
- 53 Deng J, Ren P, Deng D, et al. Enhanced electron penetration through an ultrathin graphene layer for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2100–2104
- 54 Yang Y, Lun Z, Xia G, et al. Non-precious alloy encapsulated in nitrogen-doped graphene layers derived from MOFs as an active and durable hydrogen evolution reaction catalyst. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3563–3571
- 55 Liu Y, Yu G, Li G D, et al. Coupling Mo₂C with nitrogen-rich nanocarbon leads to efficient hydrogen-evolution electrocatalytic sites. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10752–10757
- 56 Ma R, Zhou Y, Chen Y, et al. Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles composited with carbon as a highly active hydrogen-evolution electrocatalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14723–14727
- 57 Li J S, Wang Y, Liu C H, et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution. *Nat Commun*, 2016, 7: 11204
- 58 Zheng Y, Jiao Y, Zhu Y, et al. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst. *Nat Commun*, 2014, 5: 3783
- 59 Duan J, Chen S, Jaroniec M, et al. Porous C₃N₄ nanolayers@N-graphene films as catalyst electrodes for highly efficient hydrogen evolution. *ACS Nano*, 2015, 9: 931–940
- 60 Zhao Y, Zhao F, Wang X, et al. Graphitic carbon nitride nanoribbons: Graphene-assisted formation and synergic function for highly efficient hydrogen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 13934–13939
- 61 Bhowmik T, Kundu M K, Barman S. Palladium nanoparticle-graphitic carbon nitride porous synergistic catalyst for hydrogen evolution/oxidation reactions over a broad range of pH and correlation of its catalytic activity with measured hydrogen binding energy. *ACS Catal*, 2016, 6: 1929–1941
- 62 Feng J J, Chen L X, Song P, et al. Bimetallic AuPd nanoclusters supported on graphitic carbon nitride: One-pot synthesis and enhanced electrocatalysis for oxygen reduction and hydrogen evolution. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41: 8839–8846
- 63 Kundu M K, Bhowmik T, Barman S. Gold aerogel supported on graphitic carbon nitride: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23120–23135
- 64 Pei Z, Zhao J, Huang Y, et al. Toward enhanced activity of a graphitic carbon nitride-based electrocatalyst in oxygen reduction and hydrogen evolution reactions via atomic sulfur doping. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 12205–12211
- 65 Kibsgaard J, Chen Z, Reinecke B N, et al. Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. *Nat Mater*, 2012, 11: 963–969
- 66 Xie J, Zhang H, Li S, et al. Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2013, 25: 5807–5813
- 67 Xie J, Zhang J, Li S, et al. Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17881–17888
- 68 Lin L, Miao N, Wen Y, et al. Sulfur-depleted monolayered molybdenum disulfide nanocrystals for superelectrochemical hydrogen evolution reaction. *ACS Nano*, 2016, 10: 8929–8937
- 69 Deng J, Li H, Xiao J, et al. Triggering the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the inert two-dimensional MoS₂ surface via single-atom metal doping. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1594–1601
- 70 Li Y, Wang H, Xie L, et al. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7296–7299
- 71 Gao M R, Liang J X, Zheng Y R, et al. An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation. *Nat Commun*, 2015, 6: 5982
- 72 Lukowski M A, Daniel A S, English C R, et al. Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS₂ nanosheets. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2608–2613
- 73 Tian J, Liu Q, Asiri A M, et al. Ultrathin graphitic C₃N₄ nanosheets/graphene composites: Efficient organic electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *ChemSusChem*, 2014, 7: 2125–2130
- 74 Ma T Y, Dai S, Jaroniec M, et al. Graphitic carbon nitride nanosheet-carbon nanotube three-dimensional porous composites as high-performance oxygen evolution electrocatalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7281–7285
- 75 Ma T, Cao J, Jaroniec M, et al. Interacting carbon nitride and titanium carbide nanosheets for high-performance oxygen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1138–1142

- 76 He B, Chen X, Lu J, et al. One-pot synthesized Co/Co₃O₄-N-graphene composite as electrocatalyst for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction. *Electroanalysis*, 2016, 28: 2435–2443
- 77 Liu S, Zhang H, Zhao Q, et al. Metal-organic framework derived nitrogen-doped porous carbon@graphene sandwich-like structured composites as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions. *Carbon*, 2016, 106: 74–83
- 78 Zhao M, Li X, Song L, et al. Substrate-assisted deposition of metal oxides on three-dimensional porous reduced graphene oxide networks as bifunctional hybrid electrocatalysts for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions. *ChemCatChem*, 2016, 8: 2808–2816
- 79 Zhang S, Yu X, Yan F, et al. N-doped graphene-supported Co@CoO core-shell nanoparticles as high-performance bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 12046–12053
- 80 Zou X, Goswami A, Asefa T. Efficient noble metal-free (electro)catalysis of water and alcohol oxidations by zinc-cobalt layered double hydroxide. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17242–17245
- 81 Song F, Hu X. Ultrathin cobalt-manganese layered double hydroxide is an efficient oxygen evolution catalyst. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16481–16484
- 82 Ping J, Wang Y, Lu Q, et al. Self-assembly of single-layer coal-layered double hydroxide nanosheets on 3D graphene network used as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Adv Mater*, 2016, 28: 7640–7645
- 83 Tang D, Liu J, Wu X, et al. Carbon quantum dot/NiFe layered double-hydroxide composite as a highly efficient electrocatalyst for water oxidation. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2014, 6: 7918–7925
- 84 Long X, Li J, Xiao S, et al. A strongly coupled graphene and FeNi double hydroxide hybrid as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7584–7588
- 85 Su J, Xia G, Li R, et al. Co₃ZnC/Co nano heterojunctions encapsulated in N-doped graphene layers derived from PbAs as highly efficient Bi-functional OER and ORR electrocatalysts. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9204–9212
- 86 Yu X Y, Feng Y, Guan B, et al. Carbon coated porous nickel phosphides nanoplates for highly efficient oxygen evolution reaction. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1246–1250
- 87 Cui X, Ren P, Deng D, et al. Single layer graphene encapsulating non-precious metals as high-performance electrocatalysts for water oxidation. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 123–129
- 88 Nørskov J K, Bligaard T, Logadottir A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: J23–J26
- 89 Li Y, Wang J, Tian X, et al. Carbon doped molybdenum disulfide nanosheets stabilized on graphene for the hydrogen evolution reaction with high electrocatalytic ability. *Nanoscale*, 2016, 8: 1676–1683
- 90 Morales-Guio C G, Stern L A, Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6555–6569
- 91 Lu Q, Hutchings G S, Yu W, et al. Highly porous non-precious bimetallic electrocatalysts for efficient hydrogen evolution. *Nat Commun*, 2015, 6: 6567
- 92 Conway B E, Tilak B V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. *Electrochim Acta*, 2002, 47: 3571–3594
- 93 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: 52–65
- 94 Parsons R. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. *Trans Faraday Soc*, 1958, 54: 1053–1063
- 95 Zhang J, Qu L, Shi G, et al. N, P-codoped carbon networks as efficient metal-free bifunctional catalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2230–2234
- 96 Deng D, Novoselov K S, Fu Q, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 218–230
- 97 Deng D, Yu L, Chen X, et al. Iron encapsulated within pod-like carbon nanotubes for oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 371–375
- 98 Deng J, Ren P, Deng D, et al. Highly active and durable non-precious-metal catalysts encapsulated in carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1919–1923
- 99 Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal Today*, 2003, 86: 211–263
- 100 Raybaud P, Hafner J, Kresse G, et al. Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted MoS₂ catalyst: An *ab initio* local density functional study. *J Catal*, 2000, 190: 128–143
- 101 Hinnemann B, Moses P, Bonde J, et al. Biomimetic hydrogen evolution MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5308–5309
- 102 Bonde J, Moses P, Jaramillo T F, et al. Hydrogen evolution on nano-particulate transition metal sulfides. *Faraday Discuss*, 2009, 140: 219–231
- 103 Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *Science*, 2007, 317: 100–102

- 104 Deng J, Li H, Wang S, et al. Multiscale structural and electronic control of molybdenum disulfide foam for highly efficient hydrogen production. *Nat Commun*, 2017, doi: 10.1038/ncomms14430
- 105 Voiry D, Yamaguchi H, Li J, et al. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Nat Mater*, 2013, 12: 850–855
- 106 Merki D, Hu X. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3878–3888
- 107 Laursen A B, Kegnæs S, Dahl S, et al. Molybdenum sulfides-efficient and viable materials for electro-and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5577–5591
- 108 Koper M T M. Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis. *J Electroanal Chem*, 2011, 660: 254–260
- 109 Fabbri E, Haberer A, Walter K, et al. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 3800–3821
- 110 Bajdich M, Garcia-Mota M, Vojvodic A, et al. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13521–13530
- 111 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: 337–365
- 112 Fan G, Li F, Evans D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7040–7066
- 113 Scavetta E, Berrettoni M, Giorgetti M, et al. Electrochemical characterisation of Ni/Al-X hydrotalcites and their electrocatalytic behaviour. *Electrochim Acta*, 2002, 47: 2451–2461
- 114 Yu X, Zhang M, Yuan W, et al. A high-performance three-dimensional Ni-Fe layered double hydroxide/graphene electrode for water oxidation. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6921–6928
- 115 Yang Q, Li T, Lu Z, et al. Hierarchical construction of an ultrathin layered double hydroxide nanoarray for highly-efficient oxygen evolution reaction. *Nanoscale*, 2014, 6: 11789–11794
- 116 Vlamidis Y, Scavetta E, Gazzano M, et al. Iron vs aluminum based layered double hydroxides as water splitting catalysts. *Electrochim Acta*, 2016, 188: 653–660
- 117 Song F, Hu X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat Commun*, 2014, 5: 4477
- 118 Lu Z, Xu W, Zhu W, et al. Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Chem Commun*, 2014, 50: 6479–6482
- 119 Li Z, Shao M, An H, et al. Fast electrosynthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions. *Chem Sci*, 2015, 6: 6624–6631
- 120 Jiang J, Zhang A, Li L, et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *J Power Sources*, 2015, 278: 445–451
- 121 Hou Y, Lohe M R, Zhang J, et al. Vertically oriented cobalt selenide/NiFe layered-double-hydroxide nanosheets supported on exfoliated graphene foil: An efficient 3D electrode for overall water splitting. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 478–483
- 122 Lu Z, Qian L, Tian Y, et al. Ternary NiFeMn layered double hydroxides as highly-efficient oxygen evolution catalysts. *Chem Commun*, 2016, 52: 908–911
- 123 Long X, Xiao S, Wang Z, et al. Co intake mediated formation of ultrathin nanosheets of transition metal LDH—An advanced electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Chem Commun*, 2015, 51: 1120–1123
- 124 Feng Y, Zhang H, Fang L, et al. Uniquely monodispersing NiFe alloyed nanoparticles in three-dimensional strongly linked sandwiched graphitized carbon sheets for high-efficiency oxygen evolution reaction. *ACS Catal*, 2016, 6: 4477–4485

补充材料

- 图 S1 酸性溶液中电极表面析氢反应机理图
 图 S2 MoS₂ 边在催化 HER 反应中的作用
 图 S3 MoS₂/CoSe₂ 催化剂在 HER 反应中的应用
 图 S4 酸性和碱性溶液中析氧反应机理图
 图 S5 LDHs 材料在催化 OER 反应中的应用

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “二维催化材料在电解水中的研究进展”

Two-dimensional materials for electrocatalytic water splitting

MENG XiangYu^{1,2,3} & DENG DeHui^{1,2*}¹ State Key Laboratory of Catalysis, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials (iChEM), Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;² State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials (iChEM), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: dhdeng@dicp.ac.cn

Hydrogen is a kind of clean energy with high calorific value and non-pollution. There are many methods for hydrogen production. Fuel processing technologies transform a hydrogen containing material such as coal, petroleum, or natural gas into a hydrogen rich stream. However, these processes need an external heat source for the reactor and produce large amounts of carbon dioxide. Hydrogen production by electrolysis of water is regarded as an advanced technology to make effective use of renewable resources, such as wind power, solar power, etc., to achieve energy storage and conversion. Water electrolysis includes hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). These reactions are normally catalyzed by precious metals, such as platinum (Pt) and iridium (Ir)-based catalysts, which limits the large-scale application of electrolysis of water. Thus, it is necessary to develop alternative catalysts with low cost and high performance.

Two-dimensional (2D) materials have considerable application prospect in electrocatalysis of H₂O because of their unique structural and electronic properties. In addition, 2D materials with a reduced dimension compared with the bulk material exhibits several distinctive properties, such as high specific surface area, high thermal and electric conductivity and more catalytic active sites. In this review, the key scientific issues and the latest advances in the two half-reactions (HER and OER) of electrocatalytic water splitting with 2D materials are systematically summarized. The mechanisms of HER and OER are discussed briefly. The involved 2D materials for HER in this work include graphene, graphene encapsulated transition-metal catalysts, g-C₃N₄ and 2D transition-metal dichalcogenides, while for OER contain layered double hydroxide (LDH) and graphene encapsulated transition-metal catalysts materials. For graphene, g-C₃N₄ and 2D transition-metal dichalcogenides, there are various techniques to enhance the catalytic activity of the materials, such as the introduction of defects, heteroatom-doped (N, B, P, S or metal atoms) and functional groups. For graphene encapsulating earth-abundant transition metal nanoparticles, the activity of electrocatalytic water splitting can be improved by the electron transfer from the metal core. Furthermore, the utilization of strong coupling between various 2D materials is another facile approach to optimize the catalytic activity. This review enumerates several typical 2D materials and recent applications for the two half-reactions of electrocatalytic water splitting respectively.

The future challenges and opportunities in this field are also discussed. The strategy for designing novel HER electrocatalysts with high performance mainly focuses on the electronic structure engineering of 2D materials to modify electronic properties and optimize the adsorption and desorption behavior of H atoms. The design of high-performance and long-term durability OER electrocatalysts in acidic medium still remains a major challenge. Although the obtained electrocatalysts for water splitting still suffer from some serious problems when it comes to large-scale applications, the unique electronic structure of 2D materials and possibility of modifications on the surface offer opportunities to synthesize novel electrocatalysts with low cost, high catalytic activity and high stability. Thus, it is possible to adopt 2D materials as catalysts in electrocatalytic water splitting reactions. It is expected to give guidance for the comprehension of 2D materials and their applications in electrocatalytic water splitting.

two-dimensional materials, graphene, water splitting, electrocatalysis, hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER)

doi: 10.1360/N972016-01409

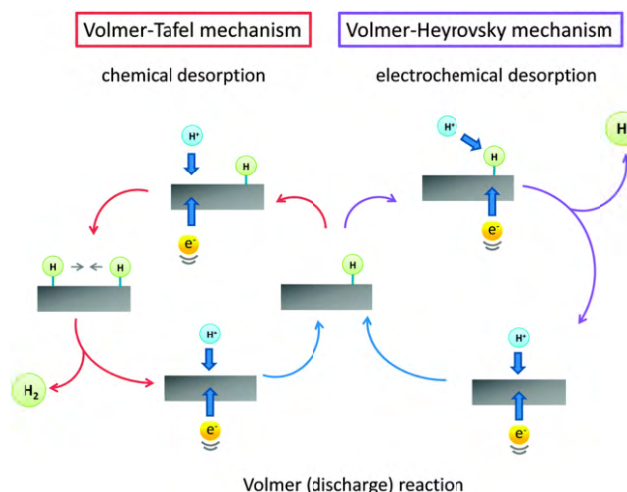


图 S1 酸性溶液中电极表面析氢反应机理图^[90]

Figure S1 The mechanism of hydrogen evolution on the surface of an electrode in acidic solutions^[90]

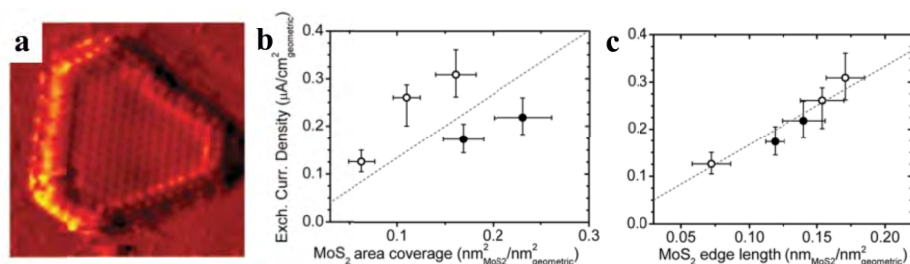


图 S2 (a) 原子分辨的 Au (111) 表面上 MoS₂ 边位的 STM 图。交换电流密度对 MoS₂ 覆盖度 (b) 和 MoS₂ 边位长度 (c) 图^[103]

Figure S2 (a) STM image of MoS₂ particle on Au(111), showing the predominance of the atomically resolved sulfided Mo-edge. Exchange current density versus MoS₂ area coverage (b) and MoS₂ edge length (c) [103]

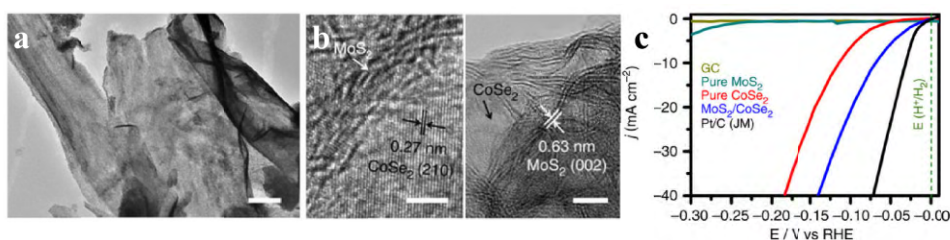


图 S3 MoS₂/CoSe₂ 复合物的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 图。(c) MoS₂/CoSe₂, MoS₂, CoSe₂ 和 Pt/C 催化剂的极化曲线^[71]

Figure S3 TEM (a) and HRTEM (b) images of MoS₂/CoSe₂ hybrid. (c) Polarization curves for HER of MoS₂/CoSe₂ hybrid and other samples [71]

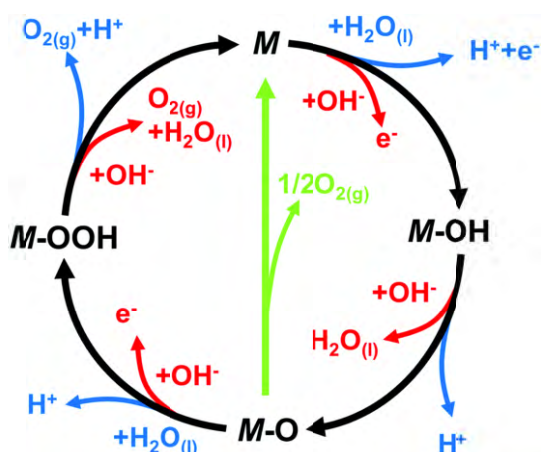


图 S4 酸性和碱性溶液中析氧反应机理图^[111]

Figure S4 The OER mechanism for acid and alkaline conditions^[111]

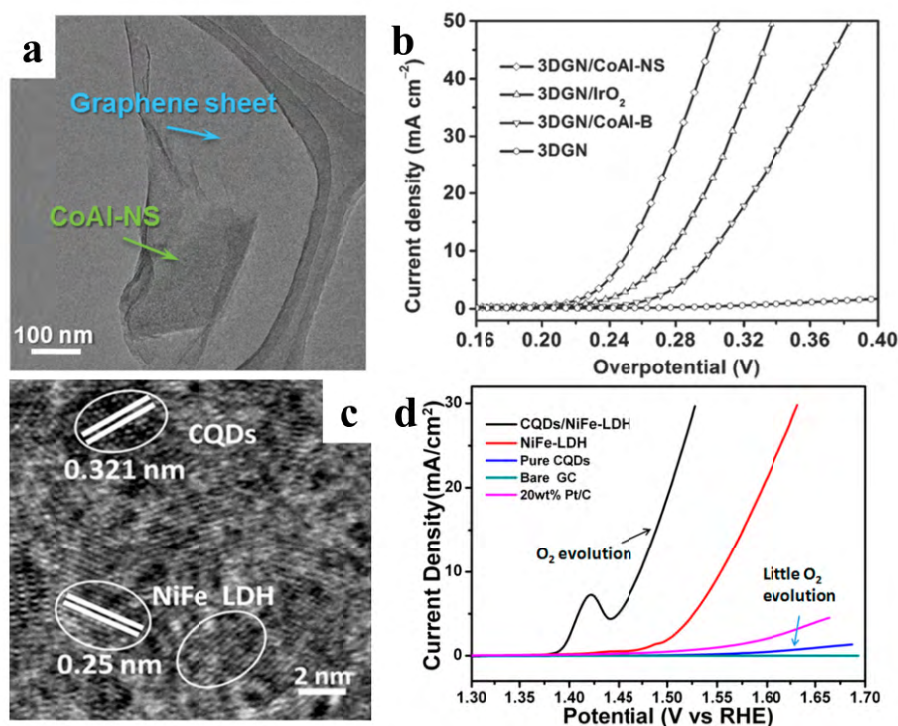


图 S5 (a) 三维石墨烯网络/CoAl 纳米片的 TEM 图。(b) 三维石墨烯网络/CoAl 纳米片，三维石墨烯网络/IrO₂ 和三维石墨烯网络/CoAl-B 的 OER 性能^[82]。(c) C 量子点/NiFe-LDH 复合物的 HRTEM 图。(d) 1 mol/L KOH 溶液中 C 量子点/NiFe-LDH 和其他催化剂的 OER 极化曲线^[83]

Figure S5 (a) TEM image of 3DGN/CoAl-NS. (b) The OER performances of 3DGN/CoAl-NS, 3DGN/IrO₂ and 3DGN/CoAl-B^[82]. (c) HRTEM image of the CQD/NiFe-LDH hybrid. (d) Polarization curves for OER in 1 M KOH of CQD/NiFe-LDH and other samples^[83]