

双金属 Ni-Co 基析氧反应电催化剂研究进展

秦欣妍¹, 温佳丽¹, 徐嘉乐¹, 贺文迪¹, 刘倩倩¹, 于洲^{1,✉}, 高啸天²

(1. 沈阳师范大学 化学化工学院, 辽宁 沈阳 110034;

2. 中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广东 广州 510663)

摘要: [目的] 能源消耗的持续增长和化石燃料燃烧带来的环保和能源安全问题已经引起世界各国的广泛关注。因此, 发展清洁能源生产技术已成为世界范围内的主要研究重点。氢能具有无污染、比能密度高、资源丰富等特点, 是最具潜力的传统化石燃料替代品之一。电催化分解水被认为是最有希望的制氢方法, 但阳极上的析氧反应动力学缓慢, 能量转换效率低, 是大规模制氢的主要瓶颈。与稀有和昂贵的贵金属催化剂相比, 镍-钴 (Ni-Co) 基电催化剂由于具有可调的电子结构、高导电性和低成本优势, 有望在碱性溶液中实现卓越的 OER 活性和耐久性。[方法] 文章总结并讨论了在 OER 中 Ni-Co 基电催化剂的最新研究发展。重点讨论了 Ni-Co 基电催化剂的设计和合成, 以及在 OER 过程中提高其电催化性能的研究策略。[结果] 为了代替钌、铱等贵金属催化剂, 研究者们对 Ni-Co 基非贵金属催化剂进行了大量研究。包括氧化物、氢氧化物、合金、氮化物、硫化物、磷化物等在内的多种 Ni-Co 基催化剂通过化学结构的调控, 从阳极角度提高了电催化制氢的活性。但这些催化剂又分别面临不同的缺陷, 有待进一步研究克服。[结论] 开发具有高 OER 活性的非贵金属催化剂是降低电解水制氢成本, 促进氢能产业发展的重要途径。虽然仍有一些技术问题尚未解决限制了 Ni-Co 基催化剂替代贵金属催化剂, 但作为重要的贵金属催化剂替代品, Ni-Co 基催化剂的研究为新型催化剂的开发提供了重要选择。

关键词: 氢能; 水分解; 析氧反应; 非贵金属催化剂; 镍钴催化剂

中图分类号: TQ116.2; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2022)04-0135-08

开放科学(资源服务)二维码:



Research Progress of Bimetallic NiCo-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction

QIN Xinyan¹, WEN Jiali¹, XU Jiale¹, HE Wendi¹, LIU Qianqian¹, YU Zhou^{1,✉}, GAO Xiaotian²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, Liaoning, China;

2. China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, Guangdong, China)

Abstract: [Introduction] The persistently increasing energy consumption and the environmental protection and energy security issues brought about by the burning of fossil fuels have raised widespread concerns all over the world. Thus, the development of technology for clean-energy production has become the major research priority worldwide. Hydrogen energy with zero pollution, high specific energy density, and abundant resources is one of the most promising alternatives to traditional fossil fuels. Electrocatalytic water splitting is considered as the most promising method for hydrogen production. However, the oxygen evolution reaction (OER) at the anode side has sluggish kinetics and low energy conversion efficiency, which is the major bottleneck for large-scale hydrogen production. [Method] The latest development of NiCo-based electrocatalysts for OER was summarized and discussed, especially the design and synthesis of NiCo-based electrocatalysts and the research strategies for improving their electrocatalytic performance in the OER process. [Result] In order to replace the noble-metal catalysts such as ruthenium and iridium, researchers have carried out a lot of research on NiCo-based non-

收稿日期: 2022-04-21 修回日期: 2022-05-09

基金项目: 沈阳师范大学大学生创新创业训练项目“二维超薄 MOFs 阵列的构筑及其电催化性能研究”(X202110166307); 辽宁省自然科学基金计划指导计划项目“基于 MOFs 制备碳-多元金属硫化物纳米复合材料及其电催化分解水性能研究”(2019-ZD-0477); 沈阳师范大学 2019 博士启动项目“基于 MOFs 制备碳-多元金属纳米复合物及其电催化分解水性能研究”(054-91900302008); 中国博士后科学基金第 2 批特别资助(站前)“混合储能在高比例清洁、可再生能源系统中的关键技术研究”(2020TQ0354)。

noble metal catalysts. By regulating the chemical structure of a variety of NiCo-based-catalysts, including oxides, hydroxides, alloys, nitrides, sulfides, and phosphides, the activity of electrocatalytic hydrogen production is improved from the anode perspective. However, these catalysts have different defects, which need to be overcome by further research. [Conclusion] The development of non-noble metal catalysts with high OER activity is an important way to reduce the cost of hydrogen production from water electrolysis and promote the development of hydrogen energy industry. Although there are still some unsolved technical problems that limit the substitution of NiCo-based catalysts for noble metal catalysts, the research of NiCo-based catalysts, as an important substitute for noble metal catalysts, provides an important choice for the development of new catalysts.

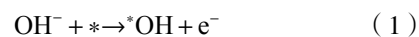
Key words: hydrogen energy; water splitting; oxygen evolution reaction; non-noble metal catalyst; NiCo-based electrocatalysts

2095-8676 © 2022 Energy China GEDI. Publishing services by Energy Observer Magazine Co., Ltd. on behalf of Energy China GEDI. This is an open access article under the CC BY-NC license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

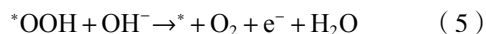
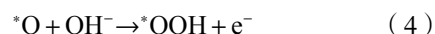
0 引言

能源和环保问题是现代社会可持续发展的重要挑战^[1]。特别是在面临人口持续增长、化石燃料日益枯竭、气候变化影响日益恶化的情况下,开发新的清洁和可持续能源至关重要。氢能具有无污染、能量密度高、资源丰富等特点,是最具潜力的传统化石燃料替代品之一^[2]。在众多制氢技术中,电催化分解水是一种很有前途的大规模制氢技术^[3]。析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)作为电解水制氢技术的阳极反应,由于反应机理复杂,其反应速率很大程度上决定了装置的运行效率。一般来说,最被广泛认可的OER机制是吸附质演化机制(Adsorbate Evolution Mechanism, AEM),它涉及到在过渡金属阳离子位点上四个电子-质子协同转移生成O₂,如图1和式(1)~式(5)所示。通常,*OH(*表示电催化剂上的活性位点)最初是在活性位点(1)上生成的。然后经过质子耦合的电子转移过程,转化为*O(2)。随后,*O经过以下两种可能的途径之一产生分子O₂:

两个*O(3)的直接耦合或通过另一个OH⁻反应生成*OOH,该OH⁻通过另一个质子耦合电子转移过程(4)和(5)进一步转化为O₂^[4]。



或:



然而,发生在阳极上的四电子析氧反应(OER)具有动力学迟缓、能量转换效率低等特点,成为电催化分解水的技术瓶颈。为了克服OER过程的能量障碍,必须开发能在低过电位下传递高电流密度并具有长期稳定性的电催化剂。目前,铱(Ir)和钌(Ru)及其氧化物(IrO₂和RuO₂)等贵金属催化剂被广泛用于OER应用中。虽然这些材料对OER具有良好的催化活性,但原材料储量丰度低、成本高以及在碱性介质中的化学稳定性差等特性,严重阻碍了它们的大规模应用^[5]。因此,开发一种更高效、稳定、低成本的OER非贵金属电催化剂来替代昂贵的Ir和Ru基催化剂是发展电催化分解水技术的关键。

镍(Ni)和钴(Co)等第一排过渡金属因其独特的晶体和电子结构类型、可调节的化学反应性、理论上的高效率和热力学稳定性而备受关注^[6]。然而,单一类型的镍基催化剂和钴基催化剂仍然存在活性位点不足、固有活性差、电导率低等问题。而双金属催化剂的合成促进了金属原子的重排,使其具有更有利于催化的原子和电子结构。特别是镍-钴(Ni-Co)双金属基电催化剂由于其存在合适的界面原子和电子结构,丰富的活性位点以及耦合金属之间的协同

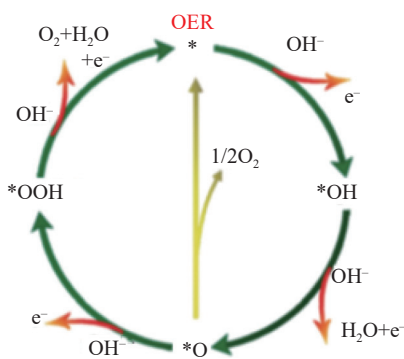


图1 碱性电解质中OER的AEM机制示意图^[4]

Fig. 1 Schematic diagram of AEM mechanism of OER in alkaline electrolyte^[4]

效应,在 OER 过程中表现出优异的活性、稳定性和耐蚀性^[7]。研究表明, Ni-Co 基材料,包括二者的合金、氧化物和氢氧化物、氮化物、磷化物以及硫化物等,都可作为高效的 OER 催化剂。此外,通过调整 Ni-Co 基电催化剂的微观形貌、晶体结构、成分和氧化态、异质结构以及与导电材料复合等策略可以有效改善 OER 性能^[8]。然而,关于 Ni-Co 基电催化剂活性位点的结构和催化机理尚不清楚,对于用于 OER 的 Ni-Co 基电催化剂的设计合成、活性来源、催化机理以及结构-活性关系等方面的综述也鲜有报道。

文章综述了近几年 Ni-Co 基电催化剂在 OER 应用中的研究进展,包括 Ni-Co 合金、氧化物、氢氧化物、氮化物、磷化物、硫化物以及其他用于 OER 的 Ni-Co 基电催化剂,重点介绍了催化剂的设计合成、结构组成以及提高 OER 性能的策略。最后,提

出了 Ni-Co 基电催化剂面临的挑战和未来的发展方向,希望这篇综述将有助于研究人员设计和开发更有效的 Ni-Co 基电催化剂,实现电催化水技术的可持续发展。

1 Ni-Co 基 OER 电催化剂研究

1.1 Ni-Co 基氧化物

近年来, Ni-Co 基氧化物在电催化应用中受到了广泛的关注,科研人员采取了多种策略提高其 OER 性能。例如,通过合成具有特定形态、晶相和特定晶面暴露的 Ni-Co 基氧化物是提高 OER 活性的有效策略。Wang 等^[9]发现 NiCo_2O_4 (110) 表面具有更高的比表面能,也就是说可以提供更多反应活性位点。因此,暴露 (110) 晶面(如图 2 所示)的 NiCo_2O_4 纳米片比暴露 (111) 晶面的 NiCo_2O_4 表现出更高的 OER 活性。

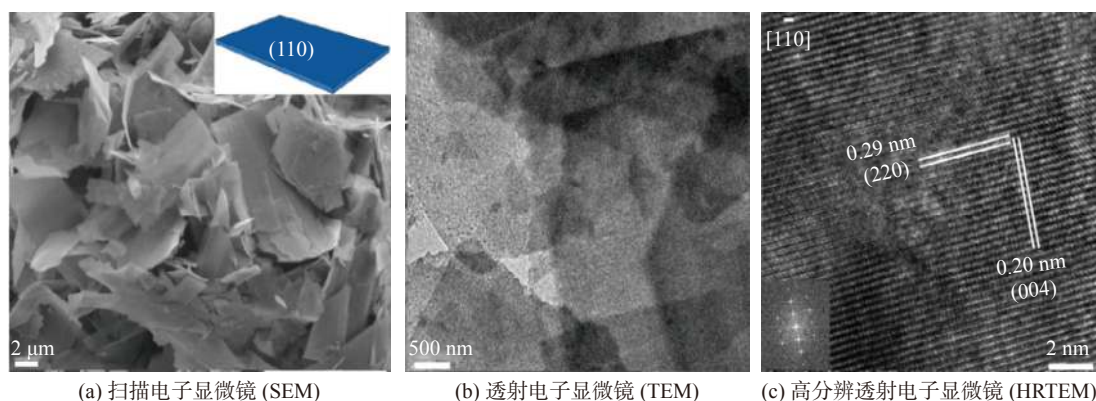


图 2 暴露 (110) 晶面的 NiCo_2O_4 纳米片的图像^[9]

Fig. 2 Images of NiCo_2O_4 nanosheets exposed (110) crystal planes^[9]

Wu 等^[10]制备了具有介孔结构的 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米线阵列,由于 Ni 在 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 中的不均匀分布,产生了更大的粗糙度、更好的导电性和更高的活性位点密度。Zhao 等^[11]利用自模板技术控制 Co/Ni 摩尔比,制备了一种由纳米片组成的中空 Co-Ni 氧化物微球。中空 Co-Ni 氧化物的组成和尺寸可以通过 Co/Ni 摩尔比和双金属醇氧化物微球的尺寸来控制。电化学测试表明在 1.0 M KOH 中,最佳的 $\text{Co}_2\text{-Ni}_1\text{-O}$ 材料在电流密度为 10 mA/cm^2 时所对应的过电位仅为 310 mV。

对于 Ni-Co 氧化物,在 OER 过程中容易发生表面重构。Boettcher 等^[12]发现 $\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_x$ 薄膜催化剂的 OER 活性低于纯 NiO_x ,这是由于 NiO_x 中 Co 含量

的增加抑制了活性层状氢氧化物的原位生成,同时 Co 的存在有利于尖晶石型氧化物的形成。Liu 等^[13]发现由于在 Ni-Co 尖晶石氧化物表面有大量的 Ni^{3+} ,很容易在其表面形成羟基氧化镍 (NiOOH),并作为 OER 中的主要活性位点。不过在实际 OER 过程中 Ni-Co 氧化物是被氧化成惰性氧化物还是提高活性的羟基氧化物还不能控制。事实上,多数稳定氧化物表面还形成了非常薄的氢氧化物钝化层,反而对催化活性有负面影响。这也限制了 Ni-Co 氧化物作为 OER 催化剂的应用。

1.2 Ni-Co 基氢氧化物

Ni-Co 氢氧化物在 OER 应用中同样得到了广泛的研究。特别是 Ni-Co 层状双金属氢氧化物

(Layered Double Hydroxide, LDH), 即水滑石, 它含有一个正电荷层和一个负电荷层来平衡层间区域的电荷, 特殊的电子结构使其在 OER 中表现出优异的催化活性。例如, Jiang 等^[14] 利用泡沫镍作为衬底, 通过简单的溶剂热法制备了 Ni-Co LDHs 电催化剂。所制备的 Ni-Co LDHs 表现出优异的 OER 活性, 起始催化电位仅为 290 mV, 同时在大电流下作用下拥有出色的稳定性。这种高催化活性归因于 NiCo-LDH 纳米片独特的层状结构以及具有氧化还原特性的 NiCo-LDH 纳米片互连层。

虽然本研究取得了显著的成果, 但 Ni-Co LDH 仍存在导电率低、耐久性差等问题, 限制其催化活性的进一步提高。此外, 纳米片在催化过程中不可避免地会聚集和重新堆积(这也是纳米材料通常都会面临的问题)。克服这一问题的一个典型途径是将导电物质(如金属和碳)浸渍到 LDH 材料中。Xiang 及其团队^[15] 以泡沫镍(NF)为底物, 在环境温度下对 NiCo-LDHs 在硫化钠溶液中进行快速(3 s)表面硫化, 制备了新型羟基硫化物(NiCo-LDH@HOS)异质结构纳米片。NiCo-LDH@HOS 在 0.1 M KOH 电解质中获得 10 mA/cm² 电流密度所需过电位为 293 mV, 并在 62 h 的连续催化测试中保持稳定。NiCo-LDH@HOS 电催化剂活性的优异表现归功于 Ni-Co-羟基硫化物层的存在, 该层显著地激发了催化剂的导电性, 从而有效提高了活性位点的反应活性。由于氢氧化物的导电性差, 不利于电催化性能的发挥, 因此有研究者利用碳材料作为模板, 合成催化剂材料的同时又提高了材料导电性。如图 3 所示, Yu 等^[16] 在没有粘结剂的情况下制备了碳纤维(Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFP)基板上的 NiCo-LDH 材料。CFP 被用作电流集流体, 这对于离子扩散和电子传输至关重要。所制备的 NiCo-LDH 纳米阵列在碱性

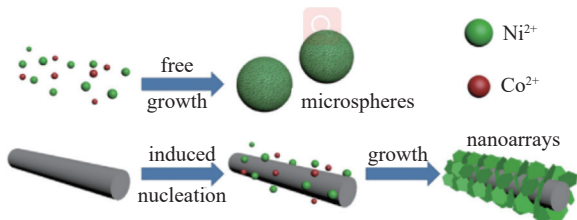


图3 CFP 存在下 NiCo-LDH 和 CFP 不存在时 NiCo-LDH 的合成示意图^[16]

Fig. 3 Synthesis of NiCo-LDH in the presence of CFP and NiCo-LDH in the absence of CFP^[16]

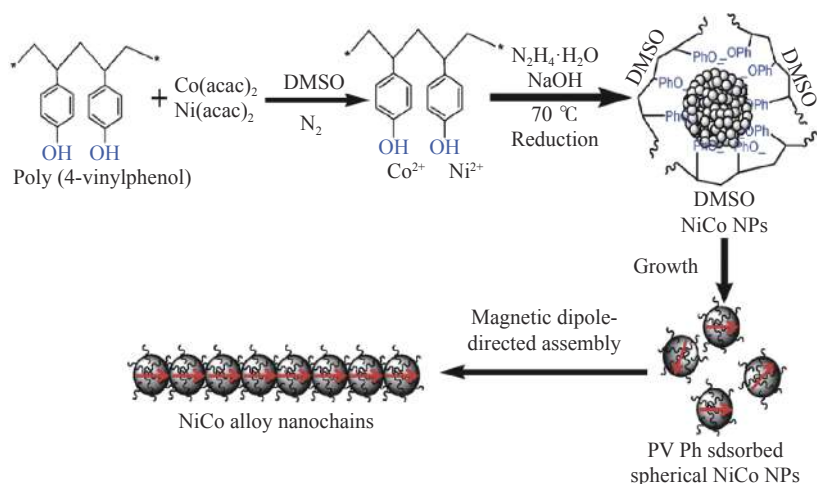
介质在 1.0 M KOH 中, 10 mA/cm² 下的过电位仅为 307 mV。这种高活性被认为是由于垂直排列的 LDH 纳米阵列产生的大比表面积, 促进了电解质与催化层的充分接触。

不过 Ni-Co 基氢氧化物作为电解水催化剂的最大问题依然是导电性较差带来的电子传输能力不足。采用碳包覆虽然能够提高电导率, 但也存在制备工艺复杂, 长期工作性能衰减较快的问题。

1.3 Ni-Co 基合金催化剂

Ni-Co 基合金催化剂具有两种不同金属的固有极性、高机械强度和导电性以及丰富的价态变化, 因此在 OER 中具有广阔的应用前景。许多研究已报道了通过不同的方法来合成不同形貌的 Ni-Co 合金。Thongmee 等^[17] 通过控制电沉积条件合成了高度有序的层状 Ni-Co 纳米线。Cheng 等^[18] 报道, 通过简单的 Ostwald 熟化可以有效控制 Ni-Co 合金二十面体纳米晶体的尺寸, 而无需使用模板剂, 并且它表现出尺寸和成分相关的磁性行为。Ung 等^[19] 在丙二醇氢氧化钠溶液中通过还原 Co 与硝酸盐合成了哑铃状 Ni-Co 颗粒, 通过改变氢氧化钠的浓度可以有效控制纳米颗粒的形状。Raula 等^[20] 发现在聚(4-乙烯基苯酚)存在下, 可以通过液相还原法合成 Ni-Co 合金纳米链, 并且获得的 Ni-Co 合金纳米链可以很好的分散在水和有机介质中(如图 4 所示)。

金属合金的形成会由于各金属晶格参数的不同而导致晶格畸变, 从而改变界面原子和电子结构, 暴露更多的活性位点, 调节反应物和中间体的结合能, 提高 OER 性能。然而, Ni-Co 合金催化剂仍然存在活性位点密度低、不稳定的问题, 并且由于 OER 要求较高的氧化电位, 在 OER 过程中 Ni-Co 合金会被氧化。而通过与碳布、碳纤维、碳纳米管、多孔石墨烯、泡沫镍等导电材料相结合, 可以大大提高形貌可控的 Ni-Co 合金的活性位点密度, 增加表面积, 加速电荷转移, 提高催化剂的稳定性^[21]。Ni-Co 合金在 OER 过程中会发生羟基化, 表面水合氧化物和(含氧)氢氧化物物种为 OER 提供了更多的活性位点。Ni-Co 合金与导电材料之间的协同作用可以有效降低电荷转移电阻, 导致 Ni-Co 羟基化的形成。Kou 等^[22] 发现在碳布上氮化后的 Ni₂Co 合金具有较高的 OER 活性, 在电流密度为 10 mA/cm² 时所对应的过电位为 214 mV。其高活性是由于 Ni₂Co 合金的快

图 4 长链 NiCo 合金纳米结构的合成机制^[20]Fig. 4 Synthesis mechanism of long chain NiCo alloy nanostructures^[20]

速表面重建,并且在表面氮化后暴露出更多的活性位点,以及独特的杂化结构有助于形成从 Ni₂Co 合金到表面 N 掺杂金属氢氧化物层的电子传输路径。

不过镍钴合金依然面临反应过程中催化剂氧化不可控的情况,即无法控制其是氧化成更高活性的羟基氧化物还是活性更低的惰性氧化物。因此镍钴合金面临的重大问题依然是机理研究的不成熟和催化活性随着使用时间的降低。

1.4 Ni-Co 基氮化物、磷化物和硫化物

Ni-Co 基催化剂中氮、磷和硫等极化阴离子的存在可以优化催化剂表面的原子和电子结构,增加活性中心密度和电导率,并提供中等强度的中间体吸附能。因此, Ni-Co 基氮化物、磷化物和硫化物在 OER 中得到了广泛和深入的研究。Ma 等^[23]报道了在大孔泡沫镍表面通过简单的电沉积,然后在氨气气氛中退火形成了多孔镍-氮化钴纳米片。三维互连的多孔形态导致表面积增加和更多活性位点暴露,进一步促进了电荷转移和气体扩散,使其表现出较高的 OER 活性。Liu 等^[24]通过简单的电化学沉积和原位氮化法合成 Ni-Co 氮化物纳米颗粒/NiCo₂O₄ 纳米片/石墨纤维复合材料。由于其独特的电子结构、具有丰富活性中心的纳米片-纳米球网络结构以及不同组分之间界面上的电场效应,在 10 mA/cm² 时, OER 的过电位为 183 mV,表现出优异的电催化性能。氧化物和氮化物的界面电场效应还驱动电子转移并诱导电子运动,直到达到功函数平衡,从而有效降低过电位,提高电催化活性。

近年来, Ni-Co 基磷化物同样被广泛用于 OER 的研究。值得一提的是,在电化学氧化微环境中,一些 Ni-Co 基磷化材料的固有活性物种是由金属磷化物演化而来的金属氢氧化物^[25]。以往的研究表明,电负性掺杂磷与附近的活性金属离子结合时,会对 OER 产生两种效应:(1)通过创造缺陷诱导的活性表面来促进 *O 吸附。由于金属的 d 带中心与氧的 p 带中心之间存在较强的 3d-2p 斥力,磷的局部负电荷会阻止活性位点与氢氧根的配位。由于磷与过氧化物之间 3p-2p 斥力的增加,过氧化氢中间体的进一步形成有利于双氧体分子的传递;(2)通过调节磷的 3p 轨道上 *O 的长电子对,诱导电荷密度,从而加速 OER 过程^[26]。He 等^[27]通过一种简单的策略合成了碳结合的 Ni-Co 双金属磷化物纳米盒。由于其在结构和组成上的优势,所合成的 NiCoP/C 纳米盒具有较高的 OER 活性和长期稳定性,仅需 330 mV 的过电位即可达到 10 mA/cm² 的电流密度。在 Ni-Co 氢氧化物中引入磷酸盐是改变化合物表面和电子结构的关键所在。Luo 等^[28]人通过连续水热、氧化、磷化法制备了三元 NiCoP/碳布(CC)电催化剂,对 HER/OER 具有良好的催化活性和稳定性。如图 5 所示,独特三维多孔形态赋予了高度开放的分层巢状结构,在 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 时所对应的过电位分别为 242 mV 和 330 mV。此外,碳布作为导电衬底可以进一步提高催化剂的电荷转移能力。

类似于 Ni-Co 基氮化物和磷化物,镍钴基硫化物在 OER 中同样表现出优异的催化活性。Wang 等^[29]利用衍生法,直接在碳布上制备了 NiCo₂S₄ 纳米棒

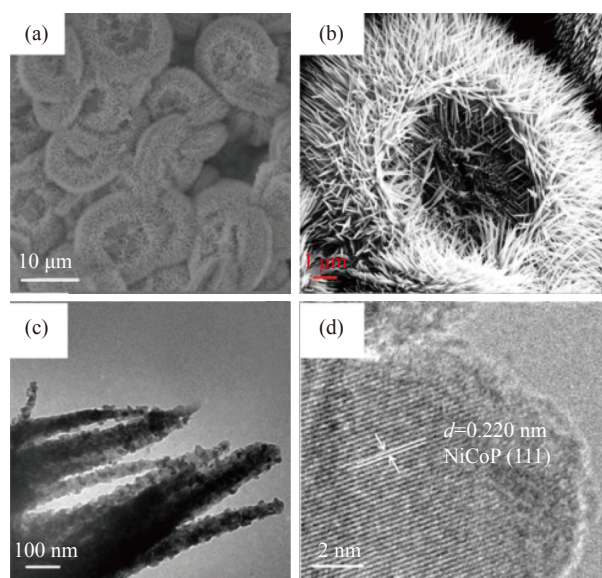


图 5 (a, b) NiCoP/CC 的扫描电子显微镜(SEM)照片和(c, d) NiCoP/CC 的透射电子显微镜(TEM)照片^[28]

Fig. 5 (a, b) SEM images and (c, d) TEM images of NiCoP/CC^[28]

(NiCo₂S₄@CC)。NiCo₂S₄@CC 优异的 OER 性能主要归因于它的分层结构提高了离子扩散速率和稳定性,而且具有丰富的活性位点和较低的金属-负离子键能。Zhang 等^[30]在氮、硫共掺杂石墨烯纳米片上合成了具有超薄非晶层结构的 Ni-Co 双金属硫化物纳米单元。优化后的 Ni-Co 硫化物/氮、硫共掺杂石墨烯复合材料在 10 mA/cm² 时 OER 过电位为 272 mV,远低于原始 Ni-Co 硫化物(434 mV)和负载在石墨烯上的 Ni-Co 硫化物(335 mV)。Ni-Co 硫化物/氮、硫共掺杂石墨烯较高的 OER 活性主要归因于 Ni 位与 Co 位之间的协同效应以及氮、硫共掺杂石墨烯衬底的特殊多电子结构有效提高了电化学活性比面积。

然而,对于镍基氮化物、磷化物和硫化物和其他卤化物,其催化性能提高机制尚未得到定论。更为重要的是,无论是氮化物、磷化物,还是硫化物,都面临在工作中被氧化,导致催化剂的耐腐蚀性能和长期工作性能不能满足实际生产要求的问题。研究表明,在阳极反应条件下,金属表面的活性位点或被完全氧化,或被部分被氧化成金属氧化物,这是因为氧化物在大气条件和水中大多数氧化反应中具有较高的热力学稳定性,虽然在氧化过程中生成的部分氧化物或羟基氧化物依然具有一定催化活性,但这一结果是不可控的,难以保证催化系统的长期稳定运行。

1.5 其他 Ni-Co 基催化剂

除上述 Ni-Co 催化剂,其他一些用于 OER 的 Ni-Co 基复合电催化剂也被广泛报道和研究。例如,铁掺杂能有效提高 Ni-Co 基催化剂的 OER 活性。Hu 等^[31]通过阳离子交换法制备了泡沫镍负载的低晶三元 NiCoFe 纳米片电催化剂。铁原子的引入降低了 NiCoFe 纳米片的结晶度,产生了大量的表面缺陷,从而加速了 OER 的电荷转移过程,提高了 OER 活性。在图 6 中, Huang 等^[32]通过金属-有机框架策略制备了多孔的钴基三金属尖晶石氧化物纳米盒(NiCo_{2-x}Fe_xO₄ NBs)。通过调节铁含量,可以优化 NiCo_{2-x}Fe_xO₄ NBs 的 OER 活性。优化后的 NiCo_{2-x}Fe_xO₄ NBs(x 约为 0.117)表现出较高的活性,电流密度为 10 mA/cm² 和 30 mA/cm² 所对应过电位分别为 274 mV 和 290 mV。

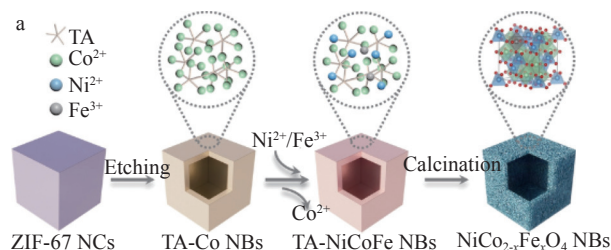


图 6 三金属 NiCo_{2-x}Fe_xO₄ NBs 的形成过程示意图^[32]

Fig. 6 Formation process of trimetallic NiCo_{2-x}Fe_xO₄ NBs

Ni-Co 基多组分复合材料的构建同样有助于 OER 性能的提高,因为不同组分的界面可以提供更多的活性位点,促进电子转移。Li 等^[33]报道了一种由氢氧化亚钴衍生的二维分层结构的双金属 CoNi-六氨基苯共轭配位聚合物。由于镍和钴元素的协同作用,催化剂具有较高的电化学比表面积和本质活性,良好的反应动力学性能和较强的耐久性,测试 24 h 后电流密度仍保持 91.3%。

总体来说,可以通过改变催化剂的形貌、晶面、晶相和组成来调整 Ni-Co 基催化剂的活性、稳定性和耐用性。同时可以采取其他一些有效的改进策略,包括微观缺陷的引入、结构异质结和杂原子掺杂,从而达到提高催化剂性能的目的。

2 结论

在电解水过程中,虽然主要目标产物氢气是在阴极一侧还原得到,但发生在阳极的 OER 由于反应机理相对于阴极氢气析出更加复杂成为了电解水制氢的重要限制因素。文章综述了用于 OER 的 Ni-

Co 基电催化剂的最新发展和进展。并重点介绍了 Ni-Co 基金属、氧化物、氢氧化物、氮化物、磷化物、硫化物以及其他 Ni-Co 基电催化剂提高 OER 性能策略。如制备空心多孔或纳米结构材料, 氮/磷/硫化物杂原子掺杂到 Ni-Co 双金属中, 构筑三维/二维结构衬底沉积的催化剂, 制备富含缺陷/空位的 Ni-Co 双金属催化剂, 将导电材料(碳布、石墨烯、泡沫镍等)集成到 Ni-Co 双金属中, 制备非晶结构的 Ni-Co 双金属电催化剂等都是提高 OER 电催化剂活性、稳定性和耐久性的最常见策略。

尽管 OER 中基于 Ni-Co 基电催化剂已经取得了一些成果, 但仍有一些性能参数需要突破才能达到大规模实际应用的要求: 首先, 要能够精确控制催化剂的结构, 包括原子结构和电子结构, 以暴露更多的活性位点, 提高材料的本征活性; 第二, 要提高镍钴基催化剂的导电性来加速电子和质量传递动力学, 如引入碳材料、金属材料等; 第三, 要深入研究并催化剂的催化机理, 确定化合物微观结构与催化活性之间的关系。除了上述理论研究方面面临的挑战, 我们认为 Ni-Co 基催化剂的开发还应重点关注以下几点实用型研究: 首先, 开发简单易行的催化剂合成方法, 保证催化剂能够开展大规模生产; 其次, 需要开发更先进的表征测试方式, 特别是原位/操作表征技术, 以捕捉反应过程中原子和电子结构的变化, 使得反应过程中催化剂变化可控; 第三, 开发更强通用性的催化剂, 即在不同酸碱度、离子成分、离子含量的水质均有工作能力, 从而提高产品适应度。

近年来人们对具有代替 Ir、Ru 等贵金属催化剂潜力的 Ni-Co 基电催化剂进行了深入研究, 并采用了多种策略来改善其 OER 性能。虽然依然面临催化剂寿命偏短的问题, 但在催化剂活性、多样性等方面已经取得长足进步。总之, 镍钴基催化剂的研究有望进一步加快非贵金属电催化剂的发展, 以降低制电解水系统整体成本, 从而达到推进氢能产业发展的目的。

参考文献:

- [1] LELIEVELD J, KLINGMÜLLER K, POZZER A, et al. Effects of fossil fuel and total anthropogenic emission removal on public health and climate [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(15): 7192-7197. DOI: 10.1073/pnas.1819989116.
- [2] 张浩. 氢储能系统关键技术及发展前景展望 [J]. *国网技术学院学报*, 2021, 24(2): 8-12. DOI: 10.3969/j.issn.1008-3162.2021.02.003.
- [3] 姚若军, 高啸天. 氢能产业链及氢能发电利用技术现状及展望 [J]. *南方能源建设*, 2021, 8(4): 9-15. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2021.04.002.
- [4] YAO R J, GAO X T. Current situation and prospect of hydrogen energy industry chain and hydrogen power generation utilization technology [J]. *Southern Energy Construction*, 2021, 8(4): 9-15. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2021.04.002.
- [5] GAO L K, CUI X, SEWELL C D, et al. Recent advances in activating surface reconstruction for the high-efficiency oxygen evolution reaction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(15): 8428-8469. DOI: 10.1039/d0cs00962h.
- [6] PAN Q W, WANG L. Recent perspectives on the structure and oxygen evolution activity for non-noble metal-based catalysts [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 485: 229335. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229335.
- [7] 宋乃建, 郭明媛, 南皓雄, 等. 过渡金属基催化剂用于氧析出反应的研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(6): 1906-1917. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0441.
- [8] SONG N J, GUO M Y, NAN H X, et al. Recent advances in transition metal-based catalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(6): 1906-1917. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0441.
- [9] ZHANG Y C, HAN C D, GAO J, et al. NiCo-based electrocatalysts for the alkaline oxygen evolution reaction: a review [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(20): 12485-12509. DOI: 10.1021/acscatal.1c03260.
- [10] HAN L, DONG S J, WANG E K. Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9266-9291. DOI: 10.1002/adma.201602270.
- [11] FANG L, JIANG Z Q, XU H T, et al. Crystal-plane engineering of NiCo₂O₄ electrocatalysts towards efficient overall water splitting [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 357: 238-246. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.11.017.
- [12] LI Y G, HASIN P, WU Y Y. Ni₃Co_{3-x}O₄ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(17): 1926-1929. DOI: 10.1002/adma.200903896.
- [13] ZHAO J, WANG X R, WANG X J, et al. Ultrathin porous nanosheet-assembled hollow cobalt nickel oxide microspheres with optimized compositions for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(8): 1886-1893. DOI: 10.1039/c8qi00333e.
- [14] TROTOCHAUD L, RANNEY J K, WILLIAMS K N, et al. Solution-cast metal oxide thin film electrocatalysts for oxygen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(41): 17253-17261. DOI: 10.1021/ja307507a.
- [15] WANG H Y, HSU Y Y, CHEN R, et al. Ni³⁺-Induced formation of active NiOOH on the spinel Ni-Co oxide surface for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Energy Materials*,

- 2015, 5(10): 1500091. DOI: [10.1002/aenm.201500091](https://doi.org/10.1002/aenm.201500091).
- [14] JIANG J, ZHANG A L, LI L L, et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 445-451. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2014.12.085](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.085).
- [15] XIANG K, GUO J, XU J, et al. Surface sulfurization of NiCo-layered double hydroxide nanosheets enable superior and durable oxygen evolution electrocatalysis [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(8): 4040-4049. DOI: [10.1021/acsaem.8b00723](https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00723).
- [16] YU C, LIU Z B, HAN X T, et al. NiCo-layered double hydroxides vertically assembled on carbon fiber papers as binder-free high-active electrocatalysts for water oxidation [J]. *Carbon*, 2016, 110: 1-7. DOI: [10.1016/j.carbon.2016.08.020](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.020).
- [17] THONGMEE S, PANG H L, YI J B, et al. Unique nanostructures in NiCo alloy nanowires [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(8): 2482-2487. DOI: [10.1016/j.actamat.2009.02.006](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.02.006).
- [18] CHENG M Z, WEN M, ZHOU S Q, et al. Solvothermal synthesis of NiCo alloy icosahedral nanocrystals [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(3): 1495-1500. DOI: [10.1021/ic201763j](https://doi.org/10.1021/ic201763j).
- [19] UNG D, VIAU G, FIÉVET-VINCENT F, et al. Magnetic nanoparticles with hybrid shape [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2005, 33(2/4): 137-145. DOI: [10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.025](https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.025).
- [20] RAULA M, RASHID H, LAI S M, et al. Solvent-adoptable polymer Ni/NiCo alloy nanochains: highly active and versatile catalysts for various organic reactions in both aqueous and nonaqueous media [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(2): 878-889. DOI: [10.1021/am201549a](https://doi.org/10.1021/am201549a).
- [21] FU Y, YU H Y, JIANG C, et al. NiCo alloy nanoparticles decorated on N-doped carbon nanofibers as highly active and durable oxygen electrocatalyst [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(9): 1705094. DOI: [10.1002/adfm.201705094](https://doi.org/10.1002/adfm.201705094).
- [22] GAO X R, YU Y, LIANG Q R, et al. Surface nitridation of nickel-cobalt alloy nanocactoids raises the performance of water oxidation and splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118889. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.118889](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118889).
- [23] WANG Y Q, ZHANG B H, PAN W, et al. 3D porous nickel-cobalt nitrides supported on nickel foam as efficient electrocatalysts for overall water splitting [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(21): 4170-4177. DOI: [10.1002/cssc.201701456](https://doi.org/10.1002/cssc.201701456).
- [24] LIU Z H, TAN H, LIU D B, et al. Promotion of overall water splitting activity over a wide pH range by interfacial electrical effects of metallic NiCo-nitrides nanoparticle/NiCo₂O₄ nanoflake/graphite fibers [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(5): 1801829. DOI: [10.1002/adv.201801829](https://doi.org/10.1002/adv.201801829).
- [25] YOU B, JIANG N, SHENG M L, et al. High-performance overall water splitting electrocatalysts derived from cobalt-based metal-organic frameworks [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(22): 7636-7642. DOI: [10.1021/acs.chemmater.5b02877](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02877).
- [26] ANANTHARAJ S, EDE S R, SAKTHIKUMAR K, et al. Recent trends and perspectives in electrochemical water splitting with an emphasis on sulfide, selenide, and phosphide catalysts of Fe, Co, and Ni: a review [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8069-8097. DOI: [10.1021/acscatal.6b02479](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02479).
- [27] HE P L, YU X Y, LOU X W. Carbon-incorporated nickel-cobalt mixed metal phosphide nanoboxes with enhanced electrocatalytic activity for oxygen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(14): 3897-3900. DOI: [10.1002/anie.201612635](https://doi.org/10.1002/anie.201612635).
- [28] DU C, YANG L, YANG F L, et al. Nest-like NiCoP for highly efficient overall water splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(6): 4131-4137. DOI: [10.1021/acscatal.7b00662](https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00662).
- [29] WANG D, TIAN L Y, HUANG J Y, et al. One for two" strategy to prepare MOF-derived NiCo₂S₄ nanorods grown on carbon cloth for high-performance asymmetric supercapacitors and efficient oxygen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 334: 135636. DOI: [10.1016/j.electacta.2020.135636](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135636).
- [30] ZHANG R X, CHENG S Q, LI N, et al. N, S-codoped graphene loaded Ni-Co bimetal sulfides for enhanced oxygen evolution activity [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503: 144146. DOI: [10.1016/j.apsusc.2019.144146](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144146).
- [31] HU H S, LI Y, DENG G, et al. The importance of the iron valence state in NiCoFe nanosheet array catalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(3): 766-776. DOI: [10.1039/d0q01179g](https://doi.org/10.1039/d0q01179g).
- [32] HUANG Y, ZHANG S L, LU X F, et al. Trimetallic spinel NiCo₂Fe_xO₄ nanoboxes for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(21): 11841-11846. DOI: [10.1002/anie.202103058](https://doi.org/10.1002/anie.202103058).
- [33] LI C, GAO Y T, XIA X F, et al. Hierarchically structured two-dimensional bimetallic CoNi-hexaaminobenzene coordination polymers derived from Co(OH)₂ for enhanced oxygen evolution catalysis [J]. *Small*, 2020, 16(8): 1907043. DOI: [10.1002/sml.201907043](https://doi.org/10.1002/sml.201907043).

作者简介:



秦欣妍

秦欣妍 (第一作者)

1999-, 女, 壮族, 广西来宾人, 能源化学工程专业大学本科在读, 主要从事电化学方面的学习研究(e-mail)1198887848@qq.com。



于洲

于洲 (通信作者)

1988-, 男, 黑龙江牡丹江人, 副教授, 哈尔滨工业大学化学工程与技术博士, 主要从事电化学、电催化制氢、新能源材料领域的研究工作(e-mail)yuzhou198807@163.com。

(编辑 叶筠英)