

三维自支撑电极在析氢反应中的研究进展

赵 扬, 彭 鸣, 谭勇文

(湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 氢能作为一种清洁、高能量密度、无二次污染的“绿色能源”, 被认为是解决当今环境和能源危机的理想能源之一。从能源危机大背景、电解水析氢机理以及电极活性评价方法出发, 以三维衬底辅助自支撑材料为基础, 总结了三维金属衬底材料、三维碳衬底材料在析氢领域的研究现状。结合课题组在电解水方面的研究工作, 重点综述了无衬底自支撑材料(三维纳米多孔材料)在电解水制氢方面的应用进展。主要介绍了各类析氢催化剂的合成方法和性能提高的策略, 重点探讨了催化材料的结构与形貌调控对析氢性能的影响。最后, 对电解水析氢催化剂面临的挑战和未来的发展方向进行了展望。

关键词: 电解水; 析氢反应; 三维材料; 自支撑; 纳米多孔结构

中图分类号: TQ151.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)04-0241-13

Research Progress on Three Dimensional Self-Supporting Electrodes in Hydrogen Evolution Reaction

ZHAO Yang, PENG Ming, TAN Yongwen

(Department of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: As a kind of "green energy" with clean, high energy density and no secondary pollution, hydrogen is considered as one of the ideal energy sources to solve the current environment and energy crisis. Firstly, we introduced the hydrogen evolution mechanism and the evaluation method of electrode activity. And then, the development of three-dimensional metal/carbon substrate materials in the field of hydrogen evolution was summarized. Combined with our work in electrolytic water, we highlighted the recent application of self-supporting nanoporous materials in hydrogen production. In addition, emphasis was given to the synthesis methods of HER electrocatalysts and the strategies for performance improvement, meanwhile, the structural design and morphology control of various types of catalytic materials were discussed. Finally, we prospected the challenges and research directions of HER catalysts in the future.

Key words: water splitting; hydrogen evolution reaction; three-dimensional materials; self-supporting; nanoporous structure

1 前 言

随着石油、煤、天然气等传统化石能源的急剧消耗, 其燃烧所带来的环境污染、温室气体大量排放等问题日益凸显。因此, 开发环境友好、清洁高效的可替代新能源势在必行。氢气作为能量密度高、燃烧产物无污染、可再生的绿色能源, 在应对能源和环境问题时被寄予厚望, 受到广泛关注^[1-3]。传统的工业制氢方法主要是甲

烷蒸汽重整和煤的气化, 这两种方法制得的氢气占到氢气总产量的90%以上, 但其仍然需要大量的化石能源作为原料。而电解水制氢具有装置简单、产物纯净、能量转化率高等特点。特别是随着风能、太阳能、潮汐能等可再生能源发电技术的进步, 电解制氢的便捷性将大大提高、成本有望进一步降低, 有望成为未来能源发展的重要方向^[4-8]。

在电解水制氢(HER)的反应中, 电极的性质包括电极的表面积、导电性、催化活性和稳定性等, 都对析氢性能影响显著^[9]。常见的电催化材料大多为粉体, 需要在溶剂中分散后, 利用有机粘接剂(如 Nafion 和 PVDF)将其固定在玻碳电极上。但工作电极面积受限于玻碳电极的面积, 催化剂的负载量有限; 同时, 粘结剂会降低材料的导电性, 另一方面会掩盖催化剂的部分活性位点, 降低催化性能; 长时间电解过程中, 活性催化材料易脱

收稿日期: 2017-12-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51771072); 中组部“青年千人计划”项目(799229034); 中央高校基本科研业务费(531107050983, 531107051056)

第一作者: 赵 扬, 男, 1992年生, 博士研究生

通讯作者: 谭勇文, 男, 1981年生, 教授, 博士生导师, Email: tanyw@hnu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.04.01

落,影响电极的稳定性。高性能析氢电极的一个最新发展趋势是,引入多孔基底以增大活性表面积、利用原位催化剂制备获得良好的界面接触,以减少粘接剂和导电剂的使用,获得了性能优异的“三维自支撑电极”。相比于传统活性材料修饰的玻碳电极,三维无粘接剂型自支撑电极具有更大的活性比表面积,能有效地增加活性物质的负载量,拥有更多的表面活性催化位点,有利于电子传输和质子转移,从而展示出优异的催化性能^[10-12]。同时,三维自支撑材料具有制备工艺简单、性能稳定等优点,具有良好的应用前景。

因此,本文概述了近年来三维自支撑电极在析氢反应中的研究进展。内容涵盖了电极材料的分类、电极材料催化活性的评价方法、电极材料的制备及其电解析氢性能等,总结了三维自支撑电解水析氢催化剂面临的挑战,展望了未来的发展方向。

2 电解水析氢反应概述

2.1 电解析氢材料

析氢反应是电化学催化反应中最基本的反应之一。近年来,发展出了各类催化电极材料,根据不同的空间维度和结构形貌,电极材料可分为:零维的纳米团簇、纳米原子、量子点等;一维的纳米线、纳米管、纳米棒等;二维的纳米带、纳米片、薄膜等;三维的纳米阵列、自支撑多孔电极材料等。各类电极材料得到研究者们广泛的研究和探索,其性能不断提高,有望取代贵金属铂,实现低成本的电解析氢应用^[13, 14]。随着材料制备技术的发展以及电解水工业的实际需求,基于非贵金属材料的三维自支撑电极是当前研究的一个热点。不同维度电极材料的性能对比见表 1。

表 1 不同维度的析氢电催化剂的催化活性

Table 1 Hydrogen evolution reaction activity of different dimensional electrocatalyst

Classification	Catalyst	Substrate	Electrolyte	Overpotential (mV) at 10 mA/cm ²	Tafel slope (mV/dec)	Ref.
Zero-dimensional	MoS ₂ QDs	Au/Si	0.5 M H ₂ SO ₄	130	94	[15]
	MoS ₂ @GQDs	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	120	40	[16]
	Mo ₂ C QDs/NGCLs	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	136	68.4	[17]
	MoS ₂ QDs/RGO	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	64	63	[18]
One-dimensional	Co-N-MoO ₂ NWs	GCE	0.1 M KOH	258	126.8	[19]
	CoMoP nanotubes	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	220	136	[20]
	np-Mo ₂ C NWs	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	136	53	[21]
	W ₄ MoC NWs	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	135	52	[22]
Two-dimensional	NiS ₂ /MoS ₂ HNW	GCE	1.0 M KOH	204	65	[23]
	Mo ₂ C nanotubes	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	172	62	[24]
	1T-MoS ₂ nanosheets	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	153	43	[25]
	WS ₂ -rGO nanosheets	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	170	52	[26]
Three-dimensional	CoP NWs	CC	0.5 M H ₂ SO ₄	67	51	[27]
	CoSe ₂	CFP	0.5 M H ₂ SO ₄	137	42.1	[28]
	MoNi ₄ /MoO ₂	Ni Foam	1.0 M KOH	15	30	[29]
	(Co _{0.52} Fe _{0.48}) ₂ P	Free-standing	1.0 M KOH	79	40	[30]

Notes: QDs: quantum dots, GQDs: graphene quantum dots, NGCLs: N-doped graphitic carbon layers, RGO: reduction of graphene oxide, NWs: nanowires, HNW: hollow nanowires, CC: carbon cloth, CFP: carbon fiber paper.

2.2 电极催化活性的评价指标

析氢反应的机理得到较多研究,无论是 Volmer-Heyrovsky 机理还是 Volmer-Tafel 机理,在不同的催化体系不断得以印证和完善,为新材料和新结构的设计提供了重要依据^[31, 32]。一般通常采用总电极活性、塔菲尔曲线、电化学阻抗、稳定性、转换频率和法拉第效率等参数来评估电解析氢电极体系中功能电极的催化性能^[33-35]。

(1)总电极活性。通常以一定电压下的稳定电流密度或一定电流密度下的过电势作为比较的标准。其中,电流密度为 10 mA/cm²时的过电势最为常见。

(2)塔菲尔曲线。记录稳态时,析氢过电势与电流密度的关系。以过电势(η)对电流密度(j)的对数进行线性拟合,根据塔菲尔方程($\eta = a + b \log j$)拟合得到斜率, b 值通常被认为与反应机理有关。当过电势趋近于零时,

计算得出 j_0 , 即为交换电流密度, 反映催化材料本征的催化活性。塔菲尔斜率越小, 交换电流密度 j_0 越大, 电极催化性能越好。

(3) 电化学阻抗谱。电化学阻抗谱是一种探究 HER 动力学和电极/电解液界面反应的电化学分析手段, 高频区对应电荷转移阻抗, 较低的电荷转移电阻值意味着快速的反应速率。

(4) 稳定性。在一定酸碱条件下电解析氢反应的持续性, 是反映电极结构和性能稳定的重要指标。可以通过观测多次重复测试 CV 或 LSV 曲线的重合性, 或者持续监测一定电压(电流)下的电流(电压)来评估电极材料的稳定性。

(5) 转换频率。转换频率是指单位时间内在单位催化活性位点上的反应物分子转化数, 该值越大, 表明材料的催化产氢速率越快。

(6) 法拉第效率。法拉第电流效率是指析氢过程中的实际产氢量与理论产氢量的比值, 用于衡量电流利用率的高低, 同时也能衡量材料的稳定性。理想的电解水催化剂的法拉第效率为 100%。

3 三维自支撑电极材料的研究进展

3.1 金属为衬底的三维催化电极

金属为衬底的三维催化电极具有高的比表面积、高导电性和廉价易得等特点, 本小节主要总结了以泡沫镍(Ni foam, NF)、泡沫铜(Cu foam, CF)、不锈钢片、钛网等为代表的以金属为衬底的三维电极在析氢领域中的应用。

3.1.1 泡沫镍衬底

泡沫镍是一种具有优良性能的多孔材料, 其三维网状结构使其具有高达 $1098 \sim 9146 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 的比表面积, 且其在碱性条件下稳定性好, 因此被广泛用作三维析氢电极的基底材料^[36-38]。

酸性条件对镍基底有强腐蚀性, 会致使催化剂稳定性严重下降。因此研究者们往往会对泡沫镍进行表面处理, 防止其被腐蚀, 以期得到性能良好的电极材料。早在 2013 年, Chang 等^[39]就研究了石墨烯包覆泡沫镍在酸性条件下的析氢性能。研究发现石墨烯包覆不仅提高了活性物质的负载量, 同时还提高了电极的析氢活性和稳定性。作者采用 CVD 法在泡沫镍上沉积了一层无定型硫化物(MoS_x , $x > 2$)后, 在酸性电解质条件下, 该材料的析氢过电势为 0.2 V, Tafel 斜率为 42.8 mV/dec, 产氢速率达到 $13.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Ren 课题组将泡沫镍直接硒化改性为三维多孔硒化镍泡沫材料, 在酸性条件析氢方面做了大量研究工作^[40-42]。Zhou 等^[43]采用硒化改性后的镍泡沫, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为硫源和钼源, 在

500 °C 管式炉中共沉积硒化得到 MoSSe 三元化合物($\text{MoSSe}/\text{NiSe}_2$), 10 mA/cm² 电流密度下的过电势为 69 mV, Tafel 斜率为 42.1 mV/dec, 交换电流密度为 299.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。最近, Zhou 等^[44]采用醋酸对泡沫镍进行表面预处理后, 直接以泡沫镍作为镍源硒化, 得到的材料的性能(Tafel 斜率为 42.6 mV/dec)可与贵金属铂相媲美。更为重要的是, 此方法为制备大批量、廉价易得的产氢电极材料提供了思路。

相比起酸性条件, 金属基底在碱性和中性条件下比较稳定。但由于溶液电阻较大, 反应能垒较高, 导致动力学反应较慢, 影响了总的反应速率。为了提高在碱性、中性条件下的析氢性能, 降低反应过电势等, 研究者们开展了大量的研究工作^[45-48], 并取得了极大的突破。2014 年, Geng 等^[49]在石墨烯处理后的泡沫镍上垂直生长 MoS_2 薄片阵列, 在碱性条件下, 其起始过电位为 25 mV, Tafel 斜率为 98 mV/dec。Yan 等^[50]采用溶剂热法在泡沫镍上生长 Co_3O_4 纳米片, 之后还原得到 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 核壳结构, 其起始过电位为 30 mV, 10 mA/cm² 时的过电位为 90 mV, Tafel 斜率为 44 mV/dec。Feng 课题组^[29]在碱性条件析氢领域取得重大突破, 研究人员对泡沫镍上的 Ni-MoO_4 长方体前驱体进行退火处理, 通过控制 Ni 原子向外扩散的程度, 在泡沫镍表面得到长方体状纳米 MoO_2 支撑的 MoNi_4 电催化剂($\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2/\text{NF}$), 具体合成路线如图 1a 所示。理论和实验结果都表明, MoNi_4 表面发生快速析氢过程, 在 1.0 M KOH 电解液中, 起始过电位为 0, 在 10 mA/cm² 条件下过电位仅为 15 mV(图 1b), Tafel 斜率为 30 mV/dec(图 1c), 催化性能优于同条件下的 Pt 催化剂, 并超过目前所有非 Pt 催化剂在碱性条件下的催化性能。这种制备方法简便、成本廉价的催化剂, 为碱性电解槽析氢带来了新的希望。类似的工作($\text{MoNi}_4/\text{MoO}_3-x/\text{Ni}$)和相近的实验结果($\eta_{10} = 17 \text{ mV}$, Tafel 斜率为 36 mV/dec)也被 Chen 等^[51]随后报道。

目前对催化材料的研究主要集中在单一条件下析氢性能的提高, 对于全水分解来说, 开展双功能性、宽 pH 范围催化剂的研究很有意义^[52-56], 特别是以泡沫镍为基底的三维自支撑电极, 这样既接近于实际应用也可避免贵金属的使用。Zou 课题组在这方面做了大量研究工作, Feng 等^[57]首次在泡沫镍上直接原位水热硫化生长得到高晶面指数 $\{210\}$ 的 Ni_3S_2 纳米片阵列($\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$)。在中性条件下电流密度为 10 mA/cm² 的过电势为 170 mV, 优于其它非贵金属材料的催化性能。在碱性条件下, 其析氢、析氧反应均表现出 100% 的法拉第效率和长时间的稳定性(>200 h), 具有双功能型作用。 Ni_3S_2 的本征催化活性、阵列状形貌提供的大的电化学活性面积、 Ni_3S_2 和泡

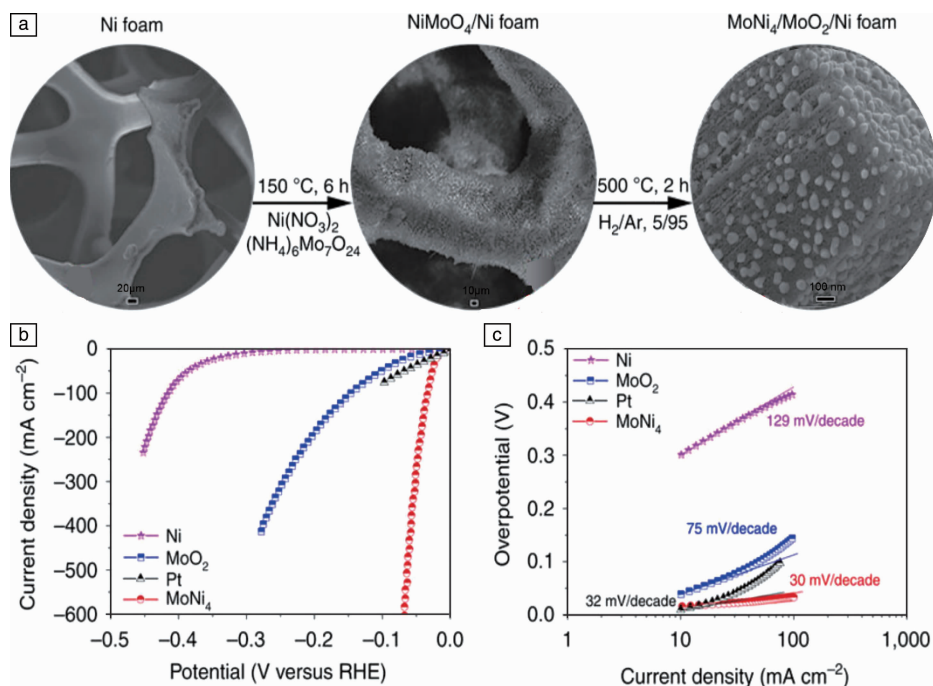


图 1 MoNi₄/MoO₂/Ni 合成示意图(a), 电化学极化曲线(b), Tafel 斜率图(c)^[29]

Fig. 1 Schematic of preparation process of MoNi₄/MoO₂/Ni (a), polarization curves (b), corresponding Tafel slopes (c)^[29]

沫镍之间的界面效应以及高指数晶面效应,是双功能型电解水催化剂性能优异的主要原因。在前期基础上,Wu等^[58]采用聚醚 P123 为结构导向剂,钼酸铵为前驱体在泡沫镍上合成中空的 MoO_x/Ni₃S₂微球(MoO_x/Ni₃S₂/NF),将其直接作为电解水的阴极和阳极,电流密度为 10 mA/cm²的碱性全水解电压仅为 1.45 V,同时具有长时间稳定性(>100 h)。Wu等^[59]还合成超小 Ni_xCo_{3-x}S₄颗粒修饰的 Ni₃S₂纳米片阵列泡沫镍自支撑材料(Ni_xCo_{3-x}S₄/Ni₃S₂/NF),将其同时作为电解水阴极和阳极,电流密度分别为 10 mA/cm²和 100 mA/cm²时的全水解电压分别为 1.53 V和 1.8 V,同时具有长时间稳定性(>200 h)。Liu等^[60]在泡沫镍上水热生长双层氢氧化钴镍纳米片阵列,之后通过硒化、酸刻蚀,得到硒化钴镍介孔纳米片网格结构(Ni_{1-x}Co_xSe₂ MNSN/NF, $x=0 \sim 0.35$)催化剂。研究发现,当 $x=0.11$ 时该材料的性能最优,电流密度达到 10 mA/cm²时,在酸、碱、中性电解液条件下过电势分别为 52 mV、85 mV、82 mV。该工作为设计合成廉价、高效、宽 pH 适用范围的催化剂提供了思路。

3.1.2 其它金属材料衬底

除了以泡沫金属镍为衬底的三维自支撑材料外,其它导电材料,比如泡沫铜^[61-62]、钛网/箔^[63-65]、钼网^[66]、不锈钢网^[67]、导电玻璃^[68-71]等也常常被用作合成三维材料的衬底材料。孙旭平课题组在 Ti 网^[72]、Ti 箔^[73]、Ti 片^[74]、Ti 板^[75]上做了大量研究工作。最近其

课题组的 Lu 等^[76]利用硼氢化钠(NaBH₄)原位处理生长在 Ti 网上的 CoO 纳米线阵列,得到 Co-B 纳米颗粒修饰的三维自支撑电极(Co-B/CoO/Ti)。在碱性条件下,电流密度达到 50 mA/cm²时,析氢过电位仅为 102 mV, Tafel 斜率为 78 mV/dec(此实验测得 Pt/C 电极 Tafel 斜率为 68 mV/dec),并且具有长时间的稳定性,电解 20 h 后电流密度仅衰减 17%。将其作为两电极进行碱性水解,电流密度为 50 mA/cm²的电压为 1.67 V,电解 20 h 后电流密度衰减 19%。该工作为碱性条件下全解水提供了新思路,金属硼化物的引入大大提高了其催化性能。泡沫铜用作三维衬底材料,既可以作为衬底,又可以作为铜源。Liu 等^[77]直接采用化学方法沉积无定型硫化钴薄膜,在沉积过程中,泡沫铜作为铜源,铜原子通过自扩散进入到薄膜中去,得到亚纳米铜簇修饰的硫化钴三维电极(Cu/CoS_x/CF)。在碱性条件下,电解水析氢半反应电流密度为 10 mA/cm²和 100 mA/cm²的过电势分别为 134 mV 和 267 mV。将其作为阴极和阳极进行全解水反应,电流密度达到 10 mA/cm²和 100 mA/cm²时的电压分别为 1.5 V 和 1.8 V,优于 Pt/C-IrO₂电极的 1.55 V 和 1.8 V,作者首次证实了铜簇和复合薄膜结合能促进电子转移,提高催化性能。Yu 等^[78]从催化剂的微观形貌设计入手,将铜纳米线和镍铁双金属层状氢氧化物(NiFe LDH)复合,在泡沫铜基底上巧妙地制备了两者的三维核壳纳米结构(图 2a)。Cu 纳米线优异的导电性有利于电子从 Cu 纳米线向

NiFe LDH 纳米片转移。另外, NiFe LDH 具有独特的层状结构, 层与层之间的间隙为气体分子的快速释放提供了开放的通道。在 1.0 M 的 KOH 溶液中, 该电极产生 10 mA/cm² 电流密度对应的析氢过电位为 116 mV, 将该电

极应用于全分解水反应, 在 1.54 V 和 1.69 V 的电压下就能分别产生 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 的电流密度(图 2b), 优于已报道的大多数非贵金属催化剂。

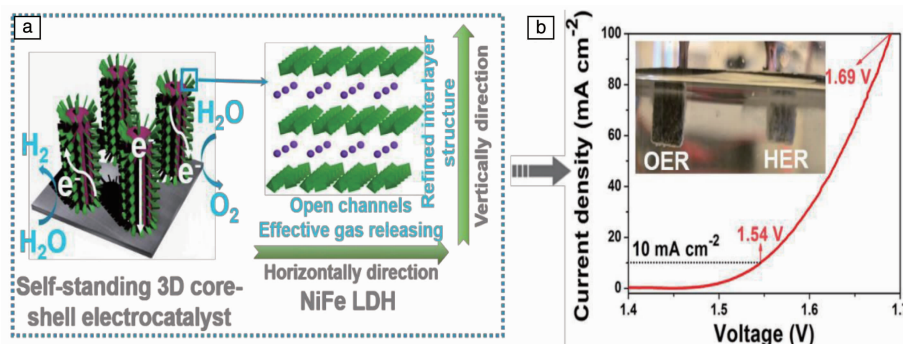


图2 三维 Cu@NiFe LDH 核壳电极示意图(a), 全分解水极化曲线(b)^[78]

Fig. 2 Schematic of three-dimensional Cu@NiFe LDH core-shell electrode (a), polarization curves for overall water splitting (b)^[78]

以金属作为三维衬底材料制备催化电极的方法具有简单、耗能低、无污染等优势, 而且适合大尺寸样品的制备, 具有良好的应用前景。但是三维金属电极在酸性条件下极易被腐蚀, 限制了其应用范围; 且以金属电极作为金属源也将大大降低三维电极的机械强度, 从大规模商业化应用的角度来看, 如何提高三维电极材料的机械强度和稳定性将是未来发展方向之一。

3.2 碳材料为衬底的三维催化电极

与金属为基底的三维电催化剂相比, 三维碳纤维材料具有廉价易得、柔韧性好、耐酸耐碱等优点。本小节重点综述了以碳纤维材料(包括碳布(Carbon Cloth, CC), 碳纤维纸(Carbon Fiber Paper, CFP)和其它碳材料为基底的三维自支撑催化剂在析氢领域的应用。

3.2.1 碳布衬底

碳布是由碳纤维丝机织而成, 具有高导电性和柔韧性。研究者直接在碳布基底上原位生长出各种纳米纤维线/棒/杆/球/片状等阵列材料^[79-83], 得到三维立体结构, 展示了良好的催化析氢效果。但经过多年发展, 人们已经不满足于简单的水热生长、电化学沉积单一的金属或金属复合物在碳布基底上, 转而通过各种金属离子掺杂^[84, 85]、非金属离子修饰^[86]、与石墨烯复合等手段提高析氢性能。制得的催化剂与碳布是一个整体, 无需粘合剂, 节约成本, 因此将廉价、导电性和稳定性优异的碳布用于析氢反应, 可望实现未来大规模的氢能源开发。

孙旭平课题组在利用碳布为基底的析氢电极材料方面做了大量的研究工作^[87-89]。Tian 等^[27]在碳布(CC)上生长了 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)。这种三维 CoP/CC 结构规整, 可直接用作电化学析氢阴极, 在 0~14 的 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。Ren 等^[90]通过两步法在碳布基上得到 FeMoS₄ 纳米杆状阵列(FeMoS₄ NRA/CC), 在中性条件下展示了优异的电催化活性, 电流密度为 10 mA/cm² 的过电位为 204 mV, Tafel 斜率为 128 mV/dec。Xing 等^[91]在碳布上水热生长 WO₃, 在氨气氛围下氮化得到氮化钨(WN/CC)前驱体, 最后再电沉积镍在前驱体上, 得到镍修饰(Ni-WN/CC)的自支撑电极。在碱性条件下, 电流密度为 10 mA/cm² 时的过电位为 74 mV, Tafel 斜率为 71 mV/dec, 良好的析氢性能主要归功于金属镍和氮化钨的协同效应, 同样的金属离子(Pt)掺杂协同增强电催化性能也被 Xing 等^[92]在最近的研究中报道过。

非金属离子修饰对材料的析氢性能也有很大的提高。谢毅院士课题组的 Chen 等^[93]报道了 N 修饰 CoS₂ 纳米线阵列析氢的工作, 采用简单的固相法原位生长 Co(OH)₂/CC 前驱体, 以硫脲作为氮源和硫源, 在氩气保护下得到碳布基支撑的 N 原子修饰 CoS₂ 多孔纳米线阵列(N-CoS₂ NW/CC), 析氢机理如图 3a 中的示意图所示。作者对比了没有 N 修饰的 CoS₂ 纳米线阵列(CoS₂ NW/CC)的析氢活性, 在酸性条件下 CoS₂ NW/CC 和 N-CoS₂ NW/CC, 在电流密度达到 50 mA/cm² 时的过电位分别为 152 mV 和 245 mV(图 3b), Tafel 斜率分别为 58 mV/dec 和 90 mV/dec, 非金属 N 修饰显著增加了材料的催化性能, 可能的原因是 N 与 C 之间电负性差改变了电极表面的多孔形貌结构, 导致更多活性位点的暴露, 在提高导电率和加速电子转移的同时, 优化氢吸附吉布斯自由能, 降低过电势。Zhang 等^[94]将 NiMo 合金薄膜脉冲电沉积到商业碳布上, 得到前驱体(NiMo/CC), 然后在氮气氛围

下采用射频放电等离子处理前驱体,得到黑色多孔 N 修饰 (NiMoN/CC) 薄膜。作者对比了其余两种材料 (MoON/CC 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{CC}$) 的析氢活性,发现在碱性条件下, NiMoN/CC 的起始电位 (50 mV) 明显小于后两者的 95 mV 和 161 mV。NiMoN/CC 在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的过电

位为 109 mV,也明显小于后两者的 146 mV 和 208 mV,在扫描速率为 $1 \text{ mV}/\text{s}$ 的条件下三者的 Tafel 斜率分别为: $95 \text{ mV}/\text{dec}$, $101 \text{ mV}/\text{dec}$, $123 \text{ mV}/\text{dec}$,由此可以看出双金属氮化物之间的协同效应促进了材料性能的提高。

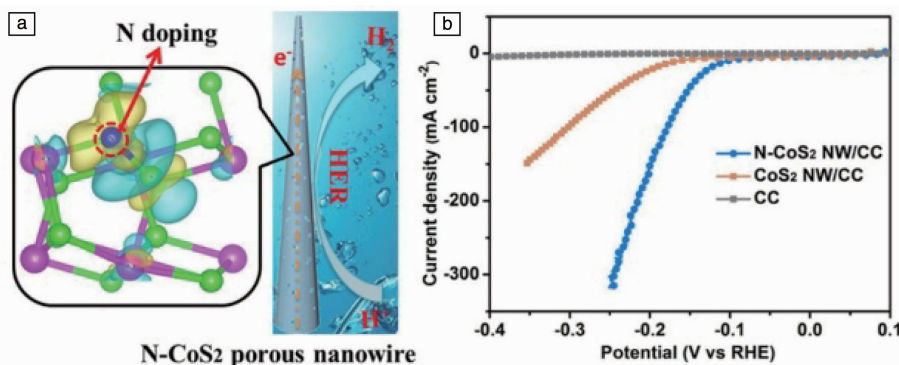


图 3 N-CoS₂ NW/CC 析氢机理示意图 (a), 析氢极化曲线 (b)^[93]

Fig. 3 Schematic mechanism of hydrogen evolution of N-CoS₂ NW/CC (a), HER polarization curves (b)^[93]

将碳布与石墨烯结合或对其进行预处理也是研究热点之一。Li 等^[95]利用微波等离子体增强化学气相沉积法,在碳布上垂直生长石墨烯纳米片 (VAGNs),通过在 VAGNs 上电沉积 FeOOH,低温磷化得到 FeP 纳米纤维阵列 (FeP NRs/VAGNs/CC)。在酸性条件下,该材料具有优异的电化学析氢性能,初始过电位为 19 mV,电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的过电位仅为 53 mV, Tafel 斜率 $42 \text{ mV}/\text{dec}$,且展现了长时间的析氢稳定性,垂直排列的石墨烯不仅为 FeP 的生长提供了三维结构,增加了其表面活性位点,同时提高了电子转移速率,优化了析氢性能。Lai 等^[96]通过将碳布进行预氧化处理,在其上生长氮、磷、氧掺杂的多孔石墨碳,得到产物 ONPPGC/OCC, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的全水解电压为 1.66 V,同时,在中性和酸性条件下也有良好的催化性能。

3.2.2 碳纤维纸衬底

碳纤维纸是由直径约 $8 \mu\text{m}$ 的碳纤维和粘合剂制成,因其具有均匀而致密的孔结构、良好的机械强度、优异的电子传输能力而被用于电催化研究中。过渡金属硫族化合物在这方面的研究比较多^[97, 98]。崔屹课题组的 Kong 等^[28]制备了碳纸支撑的 CoSe₂ 纳米粒子 (CoSe₂/CFP) 三维立体电极,并显示了优秀的析氢活性和稳定性。作者还讨论了 CoSe₂ 纳米粒子在不同电极上的析氢情况, CoSe₂/玻碳电极 (GCE) 析氢起始电位为 200 mV,而 CoSe₂/CFP 电极的起始电位仅为 100 mV,同时 CoSe₂/CFP 电极 Tafel 斜率为 $42.1 \text{ mV}/\text{dec}$, $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的过电势仅为 180 mV,这一研究为电解水的大规模工业应用提供了理论基础和实验依据。王双印课题组的 Ouyang 等^[99]

首次报道了碳纤维纸支撑的磷掺杂 CoS₂ 纳米片阵列 (P-CoS₂/CFP) 的制备方法。P-CoS₂/CFP 显示出优异的析氢反应活性,起始电位约 25 mV,明显低于无掺杂 CoS₂ 的析氢起始电位 (50 mV),电流密度达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时需过电位 67 mV,而 CoS₂ 则需要 97 mV。P-CoS₂/CFP 的 Tafel 斜率为 $50 \text{ mV}/\text{dec}$,而 CoS₂ 的 Tafel 斜率为 $58 \text{ mV}/\text{dec}$ 。相比于其它钴基催化剂, P-CoS₂/CFP 仍是优秀的析氢电催化剂之一。

除了上面提到的硫族化合物以外,还有很多生长在碳纤维纸上的复合物催化剂,也表现出了优异的催化性能^[100-103]。Zhao 等^[104]创新性地报道了支撑在碳纸上的垂直 MoS₂/MoC 纳米片,以无水钼酸钠、硫脲作为钼源和硫源,水热制备了碳纸支撑的 MoS₂/CC 前驱体,并在气氛炉中 750°C 渗碳处理,得到 Mo₂C 修饰的 MoS₂ 目标产物 (MoS₂/Mo₂C/CFP),渗碳过程及条件如图 4a。作者讨论了不同渗碳时间对催化性能的影响,发现 25 min 处理的样品性能最好,在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 条件下,达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时仅需过电位 67 mV (图 4b), Tafel 斜率为 $53 \text{ mV}/\text{dec}$ (图 4c),法拉第效率为 98%。第一性原理计算也表明:多个硫、氮配位的钼催化活性位点的氢吸附自由能接近零,这是该催化剂具有优异催化性能的重要原因。An 等^[105]采用水热和低温硫化两步法,成功在碳纸上将 CuS 沉积在 NiCo₂O₄ 纳米纤维阵列上制得 CuS/NiCo₂O₄/CFP。在酸性条件下,具有超长 (50 h) 的析氢稳定性, Tafel 斜率仅为 $41 \text{ mV}/\text{dec}$,符合 Volmer-Heyrovsky 析氢反应动力学假设。作者还利用其进行了全水解测试,在 $18 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,全水解电压仅为 1.5 V。

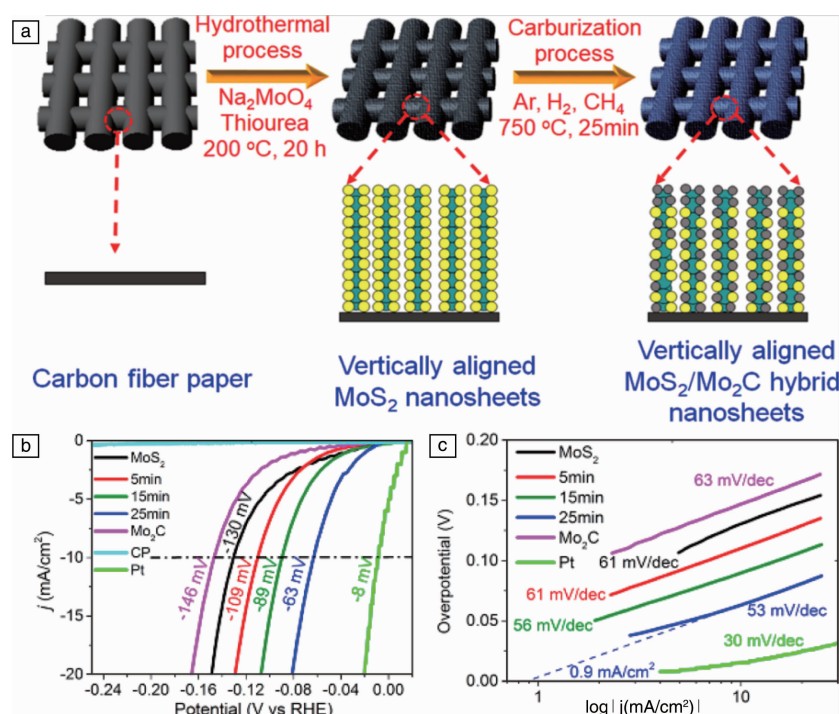


图4 MoS₂/Mo₂C/CFP 合成过程示意图(a), 极化曲线(b), Tafel 斜率图(c)^[104]

Fig. 4 Schematic of preparation process of MoS₂/Mo₂C/CFP (a), polarization curves (b), corresponding Tafel slopes (c)^[104]

3.2.3 其它碳材料衬底

除了碳布和碳纤维纸外, 其它碳材料如碳纤维垫、碳箔/碳膜以及碳复合薄膜等^[106-108], 均可以直接用作三维工作电极, 无需导电基底和粘接剂, 具有良好的析氢效果。

以石墨烯为连接物的自支撑膜电极材料, 具有良好的柔韧性、导电性, 被广泛应用在电解水析氢反应中。Grigorieva 教授在 2013 年提出范德华异质结构的概念^[109], 采用外延生长的方法, 以石墨烯为连接物将二维材料如二硫化钼、二硒化钨、六方氮化硼等堆积成三维电极, 这种弱相互作用制备的催化剂, 具有独特的性质。随后, Qiao 团队^[110]利用该理论制备合成了多孔四氮化三碳纳米片层@氮掺杂石墨烯自支撑复合材料(PCN@NG), BET 测试表明该催化剂有大的比表面积和孔体积(114 m²/g, 0.37 cm³/g)。大的比表面积、充分暴露的催化中心、分层多孔的结构和三维石墨烯导电基底的协同作用, 使得 PCN@NG 薄膜催化剂显示出可与铂媲美的优异电催化性能。2015 年, Qiao 课题组^[111]又采用 Li 插层剥离技术, 得到单层 WS₂ 薄膜, 通过和氧化石墨烯超声混匀后, 在真空辅助下舂和氨气氛围下还原得到氮、氧掺杂石墨烯/WS₂ 薄膜, 最后在三苯基膦(triphenylphosphane, TPP)和氨气氛围下 900 °C 煅烧 1 h, 得到 P, N, O 共掺杂的石墨烯/WS₂ 薄膜电极材料

(WS₂@P, N, O-石墨烯薄膜), 合成过程如图 5 所示。酸性条件下, 电流密度 10 mA/cm²下需要的过电势为 125 mV (图 5b), Tafel 斜率为 52.7 mV/dec (图 5c), 交换电流密度为 0.131 mA/cm², 在电解 20 h 后依然能够保持稳定。作者通过探讨其析氢催化机理发现, 三维分级多孔结构、1T 相 WS₂ 提供的丰富活性位点以及多杂原子掺杂石墨烯薄膜三者之间的协同作用, 大大提高了薄膜电极的析氢性能。

Peng 等^[112]采用水热法和真空抽滤法, 合成了三维柔性的硫化钴/还原氧化石墨烯-碳纳米管(CoS₂/RGO-CNT)复合薄膜电极, 研究表明该三维层状催化剂具有大量的孔结构, 高的机械强度和优异的柔性, 对催化活性和稳定性起到非常重要的作用。

3.3 三维多孔材料催化电极

前面提到三维金属衬底、碳材料衬底电极材料虽然能增加电极间气体的排出, 但是其作为导电集流体具有催化活性不高、动力学性能较弱、高电流密度下负载物易脱落以及增加电极质量和成本等特点, 限制了其大规模应用。无衬底三维自支撑电极材料, 比如纳米多孔碳、纳米多孔合金等^[113, 114], 也可以直接作为工作电极, 其本身即可作为集流体和催化活性物质, 具有制备方法简单、成本低、机械强度高、稳定性好等特点。三维无衬底材料将成为未来的研究热点, 在大规模析氢领域得到广泛应用。

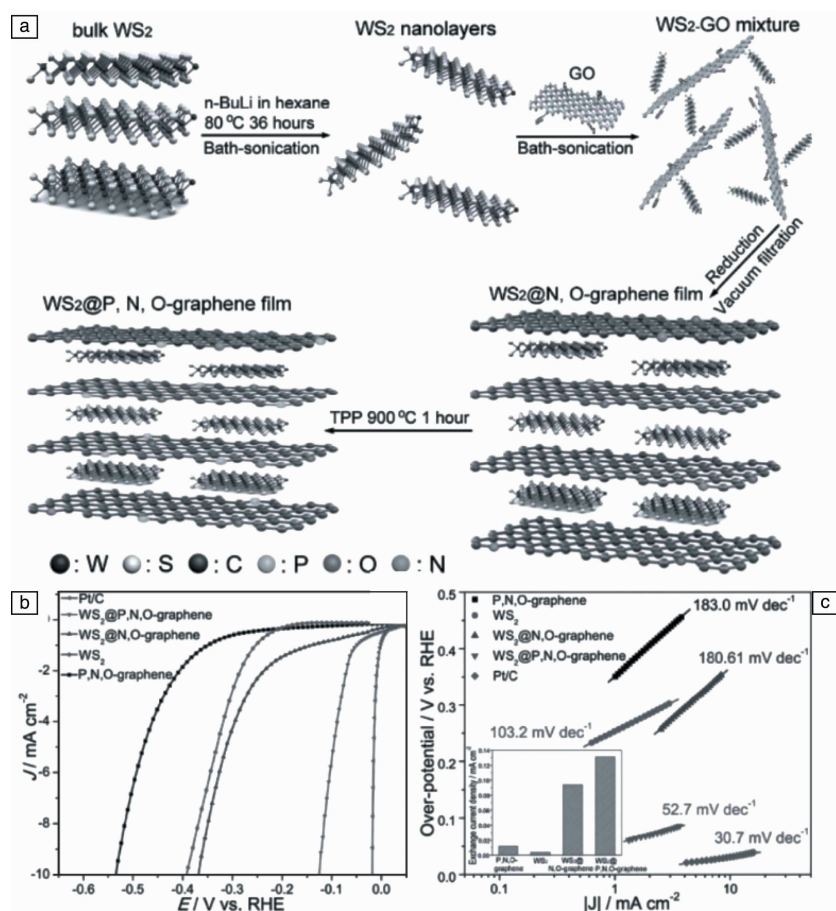


图 5 WS₂@P, N, O-石墨烯薄膜合成示意图(a), 极化曲线(b), Tafel 斜率图(插图(为交换电流密度))(c)^[111]

Fig. 5 Schematic of preparation process of WS₂@P, N, O-graphene film (a), polarization curves (b), Tafel slopes (inset shows the exchange current density) (c)^[111]

模板辅助法是制备三维多孔自支撑催化剂一种常用的手段。2012 年, Jaramillo 课题组^[115]以双螺旋(double gyroid, DG)多孔硅做模板, 在其上电沉积金属 Mo, 随后经过硫化、氢氟酸刻蚀步骤, 得到 DG 构型的高度有序介孔 MoS₂薄膜催化剂。该 DG-MoS₂薄膜催化剂, 除了拥有大的比表面积以外, 还可通过原子尺度调控催化剂表面形貌, 使得双螺旋构型的 MoS₂活性位点充分暴露, 性能测试结果显示析氢反应中的 Tafel 斜率为 50 mV/dec。在 MoS₂材料电催化析氢方面也取得了一系列的研究结果, Tan 等^[116]通过化学去合金法得到纳米多孔金(nanoporous gold, NPG), 随后在弯曲的 NPG 孔洞上气相沉积 MoS₂薄膜, 合成过程及析氢机理示意图如图 6a 和图 6c 所示。作者发现 MoS₂薄膜层数和弯曲应力对析氢性能的影响很大, 研究发现单层 MoS₂(图 6b)的析氢性能最好, 其 Tafel 斜率为 46 mV/dec(图 6d)。该三维纳米多孔结构具有大的比表面积, 可提供高密度的催化活性位点。更重要的是, 多孔金属的三维双连续弯曲结构的大曲率可诱导 MoS₂的晶格发生畸变, 从而将单层 MoS₂由半导体态

转化为金属态, 形成导电的催化位点, 最终有效提升 MoS₂的电催化析氢性能。这一研究不仅解决了制备大面积原子层 MoS₂薄膜的技术难题, 同时也加深了人们对弯曲应力诱导提升催化剂催化性能的认识, 为进一步设计和调控催化剂的电催化析氢反应提供了新思路和新途径。Deng 等^[117]采用商用泡沫聚氨酯(polyurethane, PU)泡沫作为牺牲模板, 制得多孔 MoP 泡沫, 其作为析氢电极具有 100% 的法拉第效率, 交换电流密度为 3.052 mA/cm²。这一方法为廉价、规模化制备高效析氢催化剂提供了可行性方法。

Chen 课题组长期从事纳米多孔金属、非金属材料的研^[118-120], Ito 等^[121]采用化学气相沉积法与牺牲模板法结合的方法合成硫、氮共掺杂多孔石墨烯电极。他们首先对 Ni₃₀Mn₇₀薄片进行脱合金处理, 得到纳米多孔 Ni, 随后采用化学气相沉积法, 在纳米多孔 Ni 表面包覆一层硫、氮共掺杂的石墨烯, 再经酸处理除掉金属镍骨架, 得到硫、氮共掺杂多孔石墨烯电极, 具体合成步骤及条件如图 7a 所示。作者系统研究了不同气相沉积温度下 N、

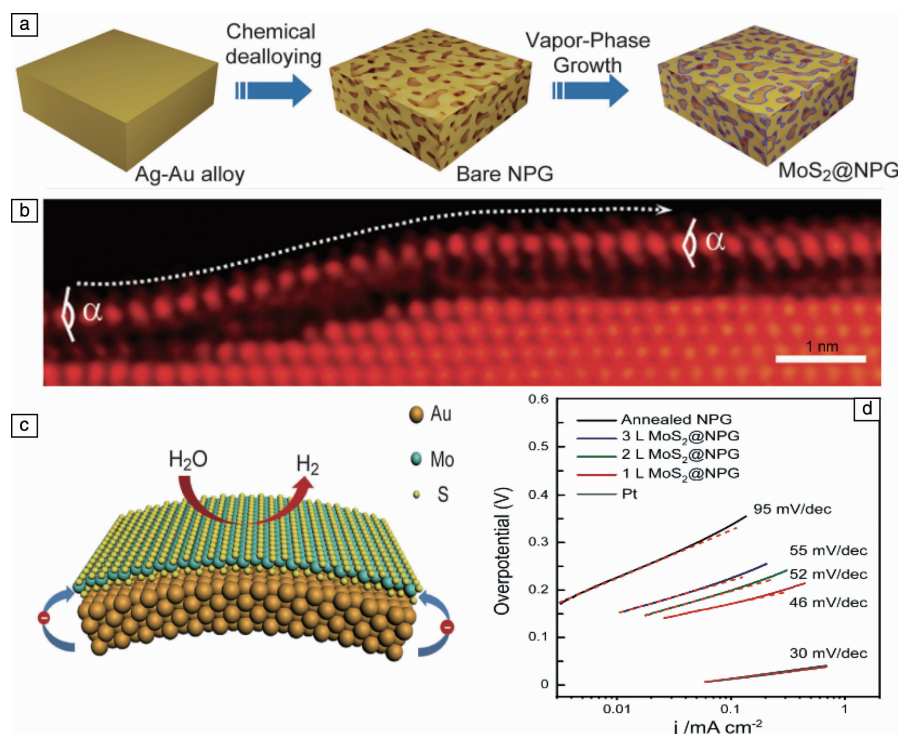


图6 MoS₂@NPG 合成示意图(a), 单层 MoS₂@NPG 高角环形明场扫描透射电镜照片(b), 单层 MoS₂@NPG 析氢机理示意图(c), Tafel 斜率图(d)^[116]

Fig. 6 Schematic of preparation process of MoS₂@NPG (a), HAADF-STEM image of monolayer MoS₂@NPG (b), schematic mechanism of hydrogen evolution of MoS₂@NPG HER (c), corresponding Tafel slopes (d)^[116]

S 双原子、N/S 单原子及无原子掺杂的多孔石墨烯电极, 他们发现沉积温度对产物的催化活性影响较大, 在低温 500 °C 时氮硫共沉积的样品析氢性能最好, Tafel 斜率为 81 mV/dec(图 7b)。研究发现低温更有利于 N, S 形成晶格缺陷, 理论计算发现 C-S-N 三原子的协同效应能显著降低氢脱附自由能(图 7c), 显示出与二硫化钼相近的催化活性。同时, Ito 等^[122]还对多孔石墨烯中的化学掺杂和拓扑缺陷对析氢催化性能影响的关系进行了深入讨论, 高度弯曲的石墨烯具有更多的几何拓扑缺陷, 优化了局域电子结构, 其化学掺杂水平和活性原子密度得到显著增强, 因此拓扑缺陷和化学掺杂的共同作用促进了多孔碳的析氢性能。Qiu 等^[123]报道了单原子金属 Ni 锚定掺杂多孔石墨烯的研究, 相比其它镍基或石墨烯基电极, 该材料表现出优异的催化活性。在 0.5 M 硫酸条件下, Tafel 斜率为 45 mV/dec, 过电势为 50 mV。理论和实验结果表明, Ni-C 之间 sp-d 轨道杂化促进了电荷转移, 空的局域杂化轨道促进了催化并提高了长效析氢稳定性。

纳米多孔合金材料, 因其具有连续纳米多孔结构, 故在增强材料电子传输性、增大比表面积、暴露更多活性位点的同时, 可以促进气体扩散和传质, 提高反应析氢性能。早在 2001 年, Erlebacher 等^[124]就试图通过建立

理论模型去揭示脱合金过程中纳米多孔金属材料形成的内在物理机制, 以拓宽其在生物传感方面的应用。但是, 由于多孔金价格昂贵, 故在实际使用中受到限制。过渡金属化合物近年来受到人们广泛关注, 有望成为替代贵金属的新材料之一。将三维纳米多孔金属材料直接用于催化析氢领域的报道较少, 研究者们在这一方面做了大量研究工作。针对传统去合金法得到的多孔化合物易碎不稳定的特性, Tan 等^[125]创新性地采用电弧熔融纯钴和磷化钴得到 Co₈₀P₂₀(at%) 母合金锭, 随后通过熔融纺丝技术得到柔性光亮的 Co₂P 合金带, 最后利用电化学刻蚀技术, 选择性溶解不稳定的六角密堆积金属钴相, 得到纳米多孔 Co₂P 合金带, 合成路线及相应样品实物图如图 8a 所示。研究表明, 双连续开放多孔结构的 Co₂P 合金带(表面多孔形貌如图 8b), 当孔径约为 30 nm 时, 在酸性和碱性条件下均具有优异的析氢催化活性, 尤其是在碱性条件下, 初始过电势仅为 15 mV, 10 mA/cm²下需要的过电势仅为 60 mV, 当电流密度超过 23 mA/cm²时, 析氢过电势小于 Pt/C 催化剂(图 8c), np-Co₂P 电极 Tafel 斜率(40 mV/dec)也远远小于相同条件下的 Pt/C 电极的 Tafel 斜率(51 mV/dec), 如图 8d 所示。采用同样的合成方法^[30], 作者又制备了铁掺杂钴铁双金属多孔磷化物

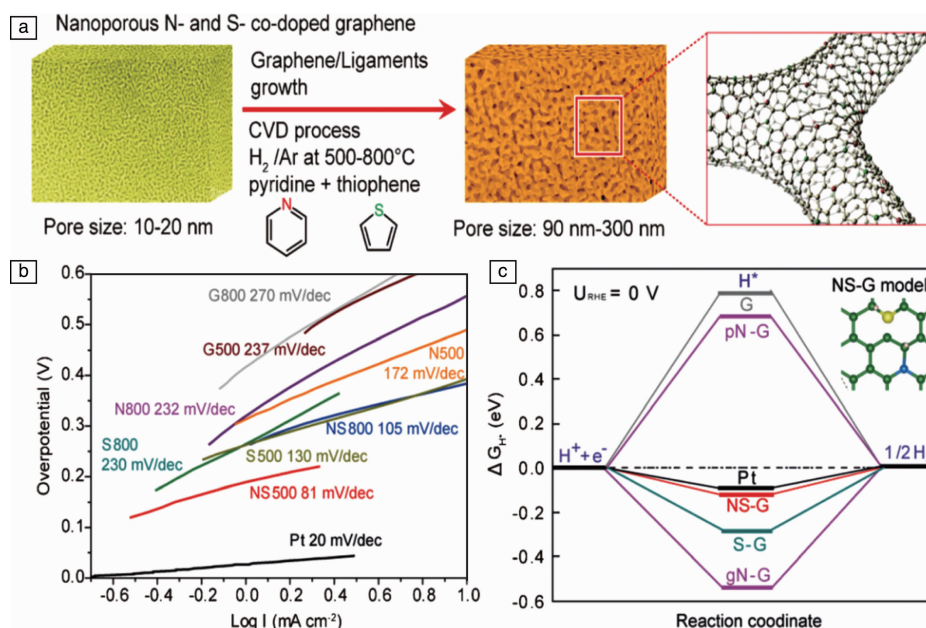


图 7 氮、硫共掺杂纳米多孔石墨烯合成示意图(a), 不同样品的 Tafel 斜率图(b), 氢吸附自由能图(c) [121]

Fig. 7 Schematic of preparation process of N and S co-doped nanoporous graphene (a), Tafel slopes of different samples (b), diagram of calculated HER free energy with different samples (c) [121]

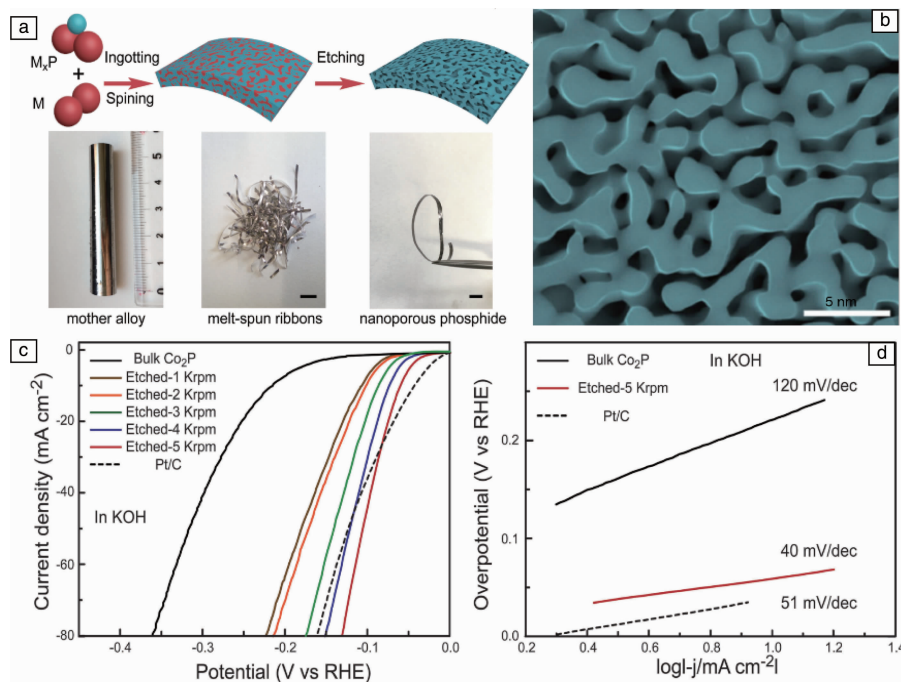


图 8 np- Co_2P 合成示意图及对应照片(a), 扫描电镜照片(b), 碱性条件下的极化曲线(c), Tafel 斜率图(d) [125]

Fig. 8 Schematic and optical photographs of preparation process of np- Co_2P (a), SEM image of np- Co_2P (b), polarization curves (c), Tafel slopes in 1.0 M KOH (d) [125]

(($\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$) $_2\text{P}$), 通过调节 Co/Fe 原子比和孔径尺寸, 双金属多孔磷化物在酸碱条件下均展现了优异的析氢、析氧活性, 特别值得注意的是, 将其直接作为全解水双

电极, 达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度时的分解电压仅为 1.53 V。铁元素的掺杂、钴铁之间的协同效应大大降低了 CoP 的氢吸附自由能, 提高了催化活性。上述研究为制备传统

去合金法无法合成的多孔金属化合物(如: 金属硫化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氧化物)和双金属化合物提供了借鉴意义, 有望取代贵金属 Pt/Ru/Ir 等在大规模电解水中得到应用。

综上所述, 虽然三维多孔材料在析氢领域的报道和应用相对较少, 但因其独特的物理、化学性质以及显示出的优异析氢催化性能, 必将在未来的大规模能源存储与转化方面得到重要应用。

4 结 语

本文综述了近年来三维自支撑电极材料在电解制氢方面的进展, 包括三维金属材料、三维碳材料以及三维多孔材料等。三维自支撑电极材料本身具有良好的导电性、丰富互通的孔道结构和大的比表面积, 有利于电荷转移和气体物质传输。此外, 由于其机械强度较好、无需额外粘接剂, 因此具有良好的应用前景。

在当前报道的三维自支撑电极中, 很多材料都表现出与铂十分接近或超过铂的催化效率, 且从实验和理论角度对催化剂的设计和催化机理认识不断深入^[126], 探索新型非贵金属三维自支撑功能电极在未来的主要挑战和发展方向主要有以下几个方面: ① 三维材料的结构和形貌对催化性能影响较大, 探索合成三维有序阵列或特定表面形貌的催化剂是一个重要研究方向。② 建立大尺度理论模型、借助原位表征等技术手段, 理论指导实践, 定性和定量探讨三维结构对催化机理的影响, 值得深入探索。③ 以高效三维自支撑催化电极为基础, 针对性地优化电解装置、隔膜和电解液, 特别是在碱性和中性电解液条件下, 深入挖掘其电解析氢性能, 推进功能电极的应用研究。④ 拓展析氢三维自支撑电极的应用领域, 研究其在析氧反应和氧还原反应等多功能催化的性能与机理, 发展复合多功能催化电极。

参考文献 References

- [1] Gray H B. *Nature Chemistry*[J], 2009, 1 (1): 7.
- [2] Kummerer K. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2017, 56: 2–4.
- [3] Turner J A. *Science*[J], 2004, 305 (5686): 972–974.
- [4] Upham D C, Agarwal V, Khechfe A, *et al.* *Science*[J], 2017, 358: 917–921.
- [5] Walter M G, Warren E L, McKone J R, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2010, 110 (11): 6446–6473.
- [6] Cook T R, Dogutan D K, Reece S Y, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2010, 110 (11): 6474–6502.
- [7] Nocera D G. *Accounts of Chemical Research*[J], 2012, 25 (5): 767–776.
- [8] McKone J R, Lewis N S, Gray H B. *Chemistry of Materials*[J], 2013, 26 (1): 407–414.
- [9] Subbaraman R, Tripkovic D, Chang K C, *et al.* *Nature Materials*[J], 2012, 11 (6): 550–557.
- [10] Lv Z, Mahmood N, Tahir M, *et al.* *Nanoscale*[J], 2016, 8 (43): 18250–18269.
- [11] Chaudhari N K, Jin H, Kim B, *et al.* *Nanoscale*[J], 2017, 9 (34): 12231–12247.
- [12] Zhao H, Zhu Y P, Yuan Y Z. *European Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2016, 2016 (13–14): 1916–1923.
- [13] Tan C L, Cao X, Wu X J, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2017, 117 (9): 6225–6331.
- [14] Liu K H, Zhong H X, Li S J, *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2018, 92: 64–111.
- [15] Vikraman D, Akbar K, Hussain S, *et al.* *Nano Energy*[J], 2017, 35: 101–114.
- [16] Guo B J, Yu K, Li H L, *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2017, 9 (4): 3653–3660.
- [17] Pu Z H, Wang M, Kou Z K, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2016, 52 (86): 12753–12756.
- [18] Li F, Li J, Cao Z, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3 (43): 21772–21778.
- [19] Yang L J, Yu J Y, Wei Z Q, *et al.* *Nano Energy*[J], 2017, 41: 772–779.
- [20] Lin Y, Liu M, Pan Y, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2017, 52 (17): 10406–10417.
- [21] Liao L, Wang S, Xiao J J, *et al.* *Energy Environmental Science*[J], 2014, 7 (1): 387–392.
- [22] Xiao P, Ge X M, Wang H B, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25 (10): 1520–1526.
- [23] Kuang P Y, Tong T, Fan K, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2017, 7 (9): 6179–6187.
- [24] Ma F X, Wu H B, Xia B Y, *et al.* *Angewandte Chemie, International Edition*[J], 2015, 54 (51): 15395–9.
- [25] Yin Y, Han J, Zhang Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138 (25): 7965–72.
- [26] Zhang J, Wang Q, Wang L, *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7 (23): 10391–7.
- [27] Tian J, Liu Q, Asiri A M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136 (21): 7587–7590.
- [28] Kong D S, Wang H T, Lu Z Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136 (13): 4897–4900.
- [29] Zhang J, Wang T, Liu P, *et al.* *Nature Communications*[J], 2017, 8: 15437.
- [30] Tan Y W, Wang H, Liu P, *et al.* *Energy Environmental Science*[J], 2016, 9 (7): 2257–2261.
- [31] Morales – Guio C G, Stern L A, Hu X L. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43 (18): 6555–69.
- [32] Wang Y, Kong B, Zhao D Y, *et al.* *Nano today*[J], 2017, 15: 26–55.
- [33] Wang J, Xu F, Jin H Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29

- (14): 1605838.
- [34] Zou X X, Zhang Y. *Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44 (15): 5148–5180.
- [35] Anantharaj S, Ede S R, Sakthikumar K, et al. *ACS Catalysis*[J], 2016, 6 (12): 8069–8097.
- [36] Ledendecker M, Calderon S K, Papp C, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54 (42): 12361–12365.
- [37] Yoon T, Kim K S. *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26 (41): 7386–7393.
- [38] Wang X G, Kolenko Y V, Bao X Q, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54 (28): 8188–8192.
- [39] Chang Y H, Lin C T, Chen T Y, et al. *Advanced Materials*[J], 2013, 25 (5): 756–760.
- [40] Zhou H Q, Yu F, Sun J Y, et al. *Nano Letters*[J], 2016, 16 (12): 7604–7609.
- [41] Zhao Z H, Schipper D E, Leitner A P, et al. *Nano Energy*[J], 2017, 39: 444–453.
- [42] Zhou H Q, Yu F, Sun J Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4 (24): 9472–9476.
- [43] Zhou H Q, Yu F, Huang Y F, et al. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 12765.
- [44] Zhou H Q, Yu F, Liu Y Y, et al. *Energy Environmental Science*[J], 2017, 10 (6): 1487–1492.
- [45] Tang T, Jiang W J, Niu S, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139 (24): 8320–8328.
- [46] Tang C, Cheng N Y, Pu Z H, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54 (32): 9483–9487.
- [47] Zhang Y, Liu Y W, Ma M, et al. *Chemical Communications*[J], 2017, 53 (80): 11048–11051.
- [48] You B, Liu X, Hu G X, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139 (35): 12283–12290.
- [49] Geng X R, Wu W, Li N, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24 (39): 6123–6129.
- [50] Yan X D, Tian L H, He M, et al. *Nano Letters*[J], 2015, 15 (9): 6015–6021.
- [51] Chen Y Y, Zhang Y, Zhang X, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29(39): 1703311.
- [52] Sivanantham A, Ganesan P, Shanmugam S. *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26 (26): 4661–4672.
- [53] Xiao C L, Li Y B, Lu X Y, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26 (20): 3515–3523.
- [54] You B, Jiang N, Sheng M L, et al. *ACS Catalysis*[J], 2015, 6 (2): 714–721.
- [55] Chen P Z, Zhou T P, Zhang M X, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29 (30): 1703311.
- [56] Chen G F, Ma T Y, Liu Z Q, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26 (19): 3314–3323.
- [57] Feng L L, Yu G T, Wu Y Y, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137 (44): 14023–14026.
- [58] Wu Y Y, Li G D, Liu Y P, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26 (27): 4839–4847.
- [59] Wu Y Y, Liu Y P, Li G D, et al. *Nano Energy*[J], 2017, 35: 161–170.
- [60] Liu B, Zhao Y F, Peng H Q, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29 (19): 1606521.
- [61] Tian J Q, Liu Q, Cheng N Y, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53 (36): 9577–9581.
- [62] Yang C, Gao M Y, Zhang Q B, et al. *Nano Energy*[J], 2017, 36: 85–94.
- [63] Liang Y H, Liu Q, Luo Y L, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2016, 190: 360–364.
- [64] Popczun E J, Read C G, Roske C W, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53 (21): 5427–5430.
- [65] Peng Z, Jia D S, Al – Enizi A M, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5 (9): 1402031.
- [66] Barman B K, Das D, Nanda K K. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5 (34): 18081–18087.
- [67] Balogun M S, Qiu W T, Huang Y C, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29 (34): 1702095.
- [68] Chen Z B, Cummins D, Reinecke B N, et al. *Nano Letters*[J], 2011, 11 (10): 4168–4175.
- [69] Lukowski M A, Daniel A S, English C R, et al. *Energy Environmental Science*[J], 2014, 7 (8): 2608–2613.
- [70] Faber M S, Dziedzic R, Lukowski M A, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136 (28): 10053–10061.
- [71] Yang Y, Fei H, Ruan G D, et al. *Advanced Materials*[J], 2015, 27 (20): 3175–3180.
- [72] Liu T T, Liu D N, Qu F L, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7 (15): 1700020.
- [73] Tang C, Zhang R, Lu W B, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29 (2): 1602441.
- [74] Jiang P, Liu Q, Liang Y H, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53 (47): 12855–12859.
- [75] Pu Z H, Liu Q, Jiang P, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26 (15): 4326–4329.
- [76] Lu W B, Liu T T, Xie L S, et al. *Small*[J], 2017, 13 (32): 1700805.
- [77] Liu Y P, Li Q J, Si R, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29 (13): 1606200.
- [78] Yu L, Zhou H Q, Sun J Y, et al. *Energy Environmental Science*[J], 2017, 10 (8): 1820–1827.
- [79] Bu L Z, Guo S J, Zhang X, et al. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 11850.
- [80] Pi M Y, Wu T L, Zhang D K, et al. *Nanoscale*[J], 2016, 8 (47): 19779–19786.
- [81] Chen P G, Xu K, Tao S, et al. *Advanced Materials*[J], 2016, 28 (34): 7527–7532.
- [82] Fan M H, Chen H, Wu Y Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3 (31): 16320–16326.
- [83] Feng L L, Fan M H, Wu Y Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*

- [J], 2016, 4 (18): 6860–6867.
- [84] Miao J W, Xiao F X, Yang H B, *et al. Science Advance*[J], 2015, 1 (7): e1500259.
- [85] Zhang Z, Liu Y D, Ren L, *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 200: 142–151.
- [86] Wang X D, Xu Y F, Rao H S, *et al. Energy Environmental Science* [J], 2016, 9 (4): 1468–1475.
- [87] Jiang P, Liu Q, Sun X P. *Nanoscale*[J], 2014, 6 (22): 13440–13445.
- [88] Liu Q, Shi J L, Hu J M, *et al. ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2015, 7 (7): 3877–3881.
- [89] Liu Q, Xie L S, Qu F L, *et al. Inorganic Chemistry Frontiers*[J], 2017, 4 (7): 1120–1124.
- [90] Ren X, Wang W Y, Ge R X, *et al. Chemical Communications*[J], 2017, 53 (64): 9000–9003.
- [91] Xing Z C, Wang D W, Li Q, *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 210: 729–733.
- [92] Xing Z C, Han C, Wang D W, *et al. ACS Catalysis*[J], 2017, 7 (10): 7131–7135.
- [93] Chen P Z, Zhou T P, Chen M L, *et al. ACS Catalysis*[J], 2017, 7 (11): 7405–7411.
- [94] Zhang Y Q, Ouyang B, Xu J, *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6 (11): 1600221.
- [95] Li D Q, Liao Q Y, Ren B W, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5 (22): 11301–11308.
- [96] Lai J P, Li S P, Wu F X, *et al. Energy Environmental Science*[J], 2016, 9 (4): 1210–1214.
- [97] Zhuo J Q, Cabán-Acevedo M, Liang H F, *et al. ACS Catalysis*[J], 2015, 5 (11): 6355–6361.
- [98] Cabán-Acevedo M, Stone M L, Schmidt J R, *et al. Nature Materials* [J], 2015, 14 (12): 1245–1251.
- [99] Ouyang C B, Wang X, Wang S Y. *Chemical Communications* [J], 2015, 51 (75): 14160–14163.
- [100] Wang H T, Kong D S, Johanes P, *et al. Nano Letters*[J], 2013, 13 (7): 3426–3433.
- [101] Zhang L, Wang T, Sun L, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5 (37): 19752–19759.
- [102] Ekspong J, Sharifi T, Shchukarev A, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26 (37): 6766–6776.
- [103] Zhong X B, Wang J, Zhong H X, *et al. ACS Nano*[J], 2016, 10 (2): 2342–2348.
- [104] Zhao Z H, Qin F, Kasiraju S, *et al. ACS Catalysis*[J], 2017, 7 (10): 7312–7318.
- [105] An L, Huang L, Zhou P P, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25 (43): 6814–6822.
- [106] Duan J J, Chen S, Jaroniec M, *et al. ACS Catalysis*[J], 2015, 5 (9): 5207–5234.
- [107] Hou Y, Lohe M R, Zhang J, *et al. Energy Environmental Science*[J], 2016, 9 (2): 478–483.
- [108] Wang X Y, Gan X, Hu T, *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29 (4): 1603617.
- [109] Geim A K, Grigorieva I V. *Nature*[J], 2013, 499 (7459): 419–425.
- [110] Duan J J, Chen S, Jaroniec M, *et al. ACS Nano*[J], 2015, 9 (1): 931–940.
- [111] Duan J J, Chen S, Chambers B A, *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27 (28): 4234–4241.
- [112] Peng S J, Li L L, Han X P, *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53 (46): 1–7.
- [113] Chowdhury S, Balasubramanian R. *Progress in Materials Science*[J], 2017, 90: 224–275.
- [114] Lu Q, Hutchings G S, Yu W T, *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 6567.
- [115] Kibsgaard J, Chen Z B, Reinecke B N, *et al. Nature Materials*[J], 2012, 11 (11): 963–970.
- [116] Tan Y W, Liu P, Chen L Y, *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26 (47): 8023–8028.
- [117] Deng C, Ding F, Li X Y, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4 (1): 59–66.
- [118] Ito Y, Tanabe Y, Qiu H J, *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53 (19): 4922–4926.
- [119] Fujita T, Guan P F, McKenna K, *et al. Nature Materials*[J], 2012, 11 (9): 775–780.
- [120] Ge X B, Chen L Y, Zhang L, *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26 (19): 3100–3104.
- [121] Ito Y, Cong W T, Fujita T, *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54 (7): 2131–2136.
- [122] Ito Y, Shen Y H, Hojo D, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28 (48): 10644–10651.
- [123] Qiu H J, Ito Y, Cong W T, *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54 (47): 14031–14035.
- [124] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A, *et al. Nature* [J], 2001, 410 (6827): 450–453.
- [125] Tan Y W, Wang H, Liu P, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28 (15): 2951–2955.
- [126] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, *et al. Science*[J], 2017, 355 (6321): eaad4998.

(编辑 吴锐惠琼)