

2018-10-28

Recent Advances in Non-Noble Metal Nanomaterials for Oxygen Evolution Electrocatalysis

Dan-dan ZHAO

Nan ZHANG

Ling-zheng Bu

Qi SHAO

Xiao-qing HUANG

Department of Chemistry College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China; hxq006@suda.edu.cn

Recommended Citation

Dan-dan ZHAO, Nan ZHANG, Ling-zheng Bu, Qi SHAO, Xiao-qing HUANG. Recent Advances in Non-Noble Metal Nanomaterials for Oxygen Evolution Electrocatalysis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(5): 455-465.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180144

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss5/5>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180144

Artical ID:1006-3471(2018)05-0455-11

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(5): 455-465

Http://electrochem.xmu.edu.cn

非贵金属电催化析氧催化剂的最新进展

赵丹丹, 张楠, 卜令正, 邵琪, 黄小青*

(苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 氢气具有环境友好、含量丰富、高能量密度等特点, 是一种可以替代化石能源的绿色环保可再生能源。电解水是制备氢气最有效途径之一。但在电解水过程中, 动力学过程非常缓慢, 过电位较大的阳极析氧半反应严重限制了阴极析氢反应效率。因此, 研究高效、稳定和低成本催化剂来降低析氧反应的过电位, 从而提高析氢反应效率受到了广泛关注。基于非贵金属催化剂本身特性及其在高浓度 OH⁻ 条件下具有较高 OER 催化活性等原因, 本文首先简要介绍碱性条件下析氧反应机理及其性能的评价方法, 然后重点讨论非贵金属电催化析氧催化剂的最新研究进展。最后对如何深入研究催化机理、设计高效、双功能及新型非贵金属电催化析氧催化剂进行了展望。

关键词: 非贵金属; 纳米材料; 电催化; 析氧反应

中图分类号: O646

文献标识码: A

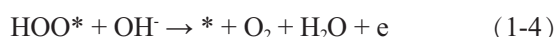
氢气作为一种清洁、无污染的可再生能源, 可有效解决能源问题及环境问题^[5-8]。电解水产氢反应被认为是氢气燃烧的逆反应, 两者的结合构成零碳排放的能量循环系统。电解水产氢是一种绿色环保、可持续获取氢能的途径^[9-10]。此外, 驱动水分解的电能不能由太阳能、风能、水力能和地热能等新能源转换而来。这些可持续能源之间的转换, 不仅实现了可再生能源通过电解水转化为化学燃料的存储, 同时也弥补了能源在时间和空间上可持续供应的差距^[11-14]。

电解水反应包括阳极的析氧反应 (Oxygen Evolution Reaction, OER) 及阴极的析氢反应^[15]。从动力学角度来看, OER 较大的过电位及较低的氧气析出效率, 导致阴极半反应中氢气低的析出效率, 不利于氢经济的发展^[16-17]。因此, 制备高效催化剂来加速 OER 进程具有重要意义。在众多催化剂中, 贵金属氧化物 IrO₂ 和 RuO₂ 具有较好的 OER 催化活性。但有限的储存和昂贵的价格导致其实际应用前景非常有限^[18-19]。非贵金属纳米催化剂因其含量丰富、价格低廉及低毒高效等特性越来越受到研究者的关注^[20]。合理设计高效的非贵金属电催化析氧催化剂来推动电解水制氢的商业化进程

具有重要的现实意义。

1 碱性条件下析氧反应机理

通常认为, 在碱性条件下的 OER 反应过程如下:



其中, * 表示催化剂表面的活性位点。由于较大的热力学阻力, 中间体 O* 与 O* 之间无法结合直接生成 O₂。并且催化反应中间体 O*, HO* 和 HOO* 与催化剂表面结合能的大小对 OER 活性影响非常大^[21]。从以上的反应机理可以看出, OER 过程是一个多步单电子转移过程。每一步反应的进行都需要克服一定的能量障碍。由此多步能量障碍的积累导致 OER 产生较大过电位。

2 OER 性能评价方法

电催化剂是一种提高电化学反应效率的催化剂。一般来说, 在电化学过程中, 反应物会吸附在电催化剂表面形成吸附中间体。进一步加速电极和反应物之间的电荷转移, 提高反应效率。在 OER 测试中, 主要由过电位、塔菲尔斜率等参数评价电

收稿日期: 2018-05-14, 修订日期: 2018-06-26 * 通讯作者, Tel: (86-512)65882572, E-mail: hxq006@suda.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21571135)、科技部纳米专项 (No. 2016YFA0204100, No. 2017YFA0208200) 和江苏省杰出青年基金 (No. BK20170003) 资助

催化剂的性能.

2.1 过电位

过电位是评价目标催化剂活性的重要参数. 在理想条件下, 驱动一个特定反应发生所施加的电压应等于该反应平衡时的电压. 但在实际情况下, 为了克服电极动力学阻力, 需要施加比平衡电位更高的电压来驱动反应的发生. 对于 OER 而言, 根据能斯特方程, 施加电位大小可表示为式(2-1).

$$E = E^0 + RT(\ln C_O/C_R)/nF \quad (2-1)$$

其中, E 为实际施加电压, E^0 为标准电压, F 为法拉第常数 ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为通用气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为热力学温度, n 为反应转移电子数, C_O 为氧化型物质浓度, C_R 为还原型物质浓度. 过电位方程为(2-2).

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (2-2)$$

式中, E_{eq} 为平衡电压. 通常将电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位定为评价催化剂活性的指标. 其对应于在 1 单位强度太阳光照射下, 太阳能电解水效率为 10% 时需要的最低电流密度. 一般通过测试电流-过电位极化曲线可得到过电位的具体数值. 过电位越小即需要越少的能量来达到相应的电流密度, 表明 OER 催化性能越高.

2.2 塔菲尔斜率

塔菲尔斜率是催化剂的固有特性, 从理论上讲, 简单的电化学氧化还原反应可以用 Butler-Volmer 方程来描述^[22]:

$$j = j_0 \{ \exp(\alpha_a f \eta) + \exp(\alpha_c f \eta) \} \quad (2-3)$$

式中, j_0 为交换电流密度; α_a 为阳极转移系数; α_c 为阴极转移系数; η 为过电位; f 为 RF/T , F 为法拉第常数, R 为通用气体常数, T 为热力学温度; j 为电流密度. 该方程电流 j 包含了阴极和阳极的电流密度. 在阳极高电位条件下, 电流主要来自于阳极电流, 阴极电流太小可忽略不计. 由此, 该式可以简化为式(2-4):

$$j \approx j_0 \exp(\alpha_a f \eta) \quad (2-4)$$

取对数可为式(2-5):

$$\lg(j) = \lg(j_0) + \eta/b \quad (2-5)$$

进一步可表示为式(2-6):

$$b = \partial \eta / \partial \lg(j) = 2.303RT/\alpha F \quad (2-6)$$

由式(2-6)可得, 塔菲尔斜率 b 越小, 则电流密度随电位的增加而增加的越快, 表明该催化剂具有更快的电荷转移功能. 塔菲尔斜率数值取决于转移

系数 α 的大小, 根据该系数可推测出电化学反应的决速步骤^[23].

3 非贵金属电催化析氧催化剂性能研究

目前, 非贵金属电催化析氧催化剂主要分为两种类型: 均相电催化析氧催化剂和非均相电催化析氧催化剂^[24]. 均相电催化析氧催化剂在催化过程中, 其复合物中的金属离子易流失到电解液中, 导致 OER 催化活性及稳定性降低. 因此近年来, 非贵金属非均相电催化析氧催化剂越来越受到研究者的关注. 相比于均相电催化析氧催化剂, 非均相电催化析氧催化剂具有价格低廉、低毒、结构和形貌可控性强且耐碱性强等优点^[25], 主要包括氢氧化物/氧氢氧化物^[26-31]、金属氧化物^[32-39]、金属有机框架化合物^[40-42]及其他非贵金属纳米催化剂^[43-47].

3.1 非贵金属氢氧化物/氧氢氧化物

层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxides, LDHs) 是水滑石和类水滑石化合物的统称. 其化学组分为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [A_{x/n}^{n-}]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 金属通常为 Mg、Ni、Cu、Zn 等二价金属, M^{3+} 为 Cr、Fe、Co、Al、Ga 等三价金属, A^{n-} 为在水相合成中的阴离子 (CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 等), m 为水分子个数. 如图 1(A) 所示, LDHs 是由带正电荷的金属氢氧化物层和层间的阴离子层通过非共价键的相互作用组装而成的化合物, 且每个单一的片层由 MO_6 八面体共用棱构成^[31].

基于 LDHs 的可剥离、金属阳离子种类可调、以及导电性差等特性, 研究者开展了一系列的前期探索: 1) 通过增加催化剂的活性面积, 进一步提高催化剂的催化活性. Song 等人^[31]通过水热法合成 NiCo、NiFe、CoCo 等块状氢氧化物纳米片 (NiCo-B、NiFe-B、CoCo-B). 并且通过进一步的阴离子交换, 剥离出超薄的单层氢氧化物纳米片 (NiCo-NS、NiFe-NS、CoCo-NS). 实验结果表明, 剥离后的超薄单层纳米片的电化学活性面积大于块状的氢氧化物纳米片. 图 1B 表明, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中, 单层纳米片的氢氧化物均表现出优于块状材料的电催化活性. 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, NiFe-NS 表现出最佳活性, 过电位为 334 mV. 除液相剥离法外, 水热法为合成超薄氢氧化物纳米片提供新的途径. Sun 等人^[48]利用水热法直接合成出掺杂不同金属 (Fe、Co、Mn) 的超薄 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 原子力显微镜表征该纳米片的厚度均为 1.8

nm 左右. 基于双金属 NiFe 间强烈的协同作用, Fe 掺杂的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中表现出最佳活性. 电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位仅为 220 mV . 2) 基于 LDH 导电性差的特点, 将其与导电载体结合, 提高催化剂的导电性. 例如, Long 等人^[49]通过水热法合成 FeNi LDHs, 并通过阴离子交换法向片层间插入导电载体氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO), 得到了 FeNi-GO LDH. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 的电化学测试中, 相比于 FeNi LDH, FeNi-GO LDH 表现出更佳 OER 催化活性, 在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 其过电位为 210 mV , 塔菲尔斜率为 $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. 3) 将 LDH 与三维载体结

合, 构建利于电解液及气泡扩散的三维结构. 例如, Zhang 等人^[50]通过水热法将 NiFe 纳米片原位生长在导电载体镍泡沫 (Nickel Foam, NF) 上, 得到了三维结构材料 $\text{Ni}_3\text{Fe}_1 \text{LDH}@\text{NF}$ (图 1(C)). 该三维结构材料可以直接作为工作电极. 图 1(D) 表明, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中, $\text{Ni}_3\text{Fe}_1 \text{LDH}@\text{NF}$ 表现出较好的电催化活性, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 过电位只有 210 mV , 塔菲尔斜率为 $59 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$.

在碱性条件下, 除了 LDHs 以外, 金属氧氢氧化物也具有较好的 OER 催化活性, 同样吸引了人们的广泛关注. 如图 2(A), Zhang 等人^[51]利用水溶液凝胶法合成了非晶态的 G-FeCoW 氧氢氧化物.

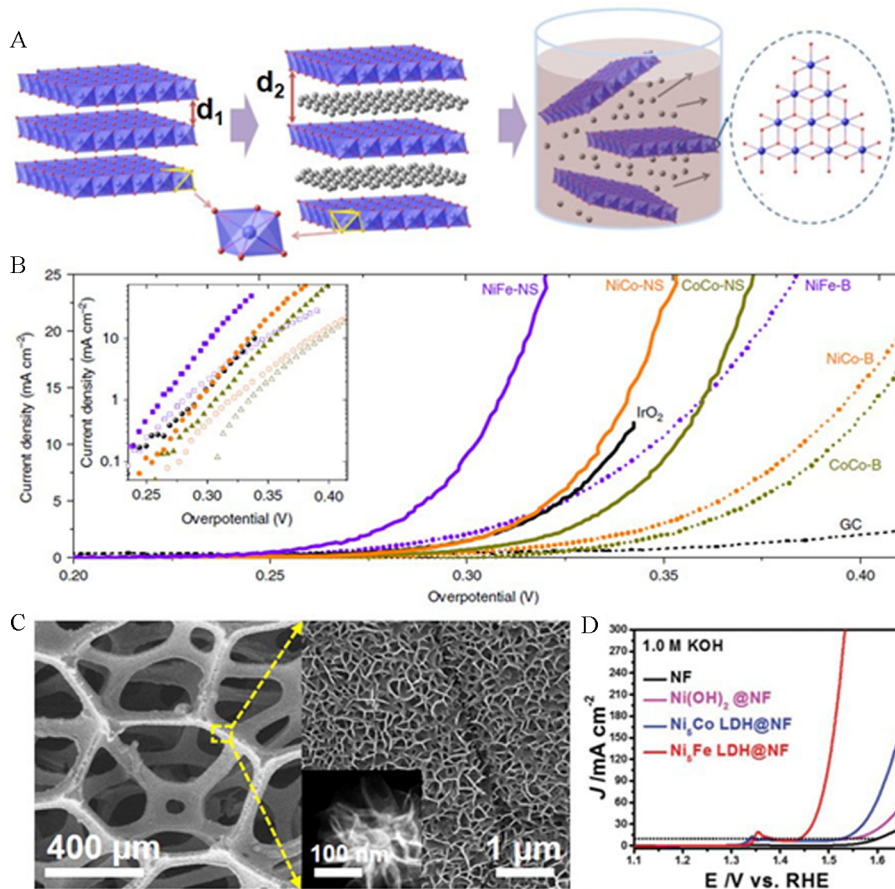


图 1 A. LDHs 材料的结构图及剥离过程示意图: 层间距 $d_1 < d_2$, 层间是阴离子和水分子, 金属原子: 紫色球; 氧原子: 红色球; 层间阴离子和水分子: 灰色球; 氢原子忽略; B. 块状 LDH 与已剥离为单片 LDH 的 OER 极化曲线; C. $\text{Ni}_3\text{Fe}_1 \text{LDH}@\text{NF}$ 的 SEM 照片及 HAADF-STEM; 插图是从镍泡沫上剥落的 $\text{Ni}_3\text{Fe}_1 \text{LDH}$ 的 HAADF-STEM 照片; D. 不同催化剂的 OER 极化曲线.

Fig. 1 A. Schematic diagrams showing the structures of LDHs materials and the exfoliation process of bulk LDH: the inter-layer distance $d_1 < d_2$, the inter-layer is composed of anions and water molecules, Metal atoms: purple spheres; Oxygen atoms: red spheres; Inter-layer anions and water molecules: grey spheres; Hydrogen atoms are omitted. B. The OER polarization curves of bulk LDHs (LDH-B) and exfoliated LDH nanosheets (LDH-NS). C. SEM images of $\text{Ni}_3\text{Fe}_1 \text{LDH}@\text{NF}$. Inset is a HAADF-STEM image of $\text{Ni}_3\text{Fe}_1 \text{LDH}$ scratched off from NF. D. The OER polarization curves of various catalysts.

理论计算(图 2(B))表明,反应中间体 OH^* 的吸附能随着 G-FeCoW 组分的变化而变化,即向 CoOOH 中掺入 Fe, OH^* 的吸附能增加;向 CoOOH 中掺入 W, OH^* 的吸附能减弱.因此,通过向 CoOOH 中掺入不同比例的 Fe 和 W 可以调节中间体 OH^* 的吸附能.通常,可以用 $\Delta G_{(\text{O}^*)}-\Delta G_{(\text{HO}^*)}$ 来描述催化剂的活性. DFT+U (Density Functional Theory calculations with the Hubbard U corrections)表明,Fe 和 W 的掺入可以调节 Co 活性位点的电子结构和几何环境,使得 $\Delta G_{(\text{O}^*)}-\Delta G_{(\text{HO}^*)}$ 最佳.进一步实验结果表明,催化剂 G-FeCoW 表现出较高的 OER 催化活性.如图 2(C)所示,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中,电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,G-FeCoW 的过电位为 191 mV ,并且该催化剂在高电流密度 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,

可以长时间电解 550 小时.继该工作发表后,Pi 等人^[52]利用水热法合成了一系列原位生长在 NF 上的 WCoFe 氧氢氧化物(图 2(D)).通过调节 WCoFe 氧氢氧化物中 Fe 的比例来探究 OER 催化活性.图 2(E)表明,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中,最优的 $\text{W}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}/\text{NF}$ 在电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,过电位为 310 mV .该催化剂在电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,可长时间电解 21 天,且催化活性和形貌未发生明显的变化. X-射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)研究表明,Fe 的掺入可以调节催化剂中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比例.且随着 Fe 掺入量的增加, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比例呈火山状的趋势,该趋势与其催化活性一致(图 2(F)).综上所述,Fe 的掺入可以调节 Co 的电子结构及反应中间体的吸附能,进而最

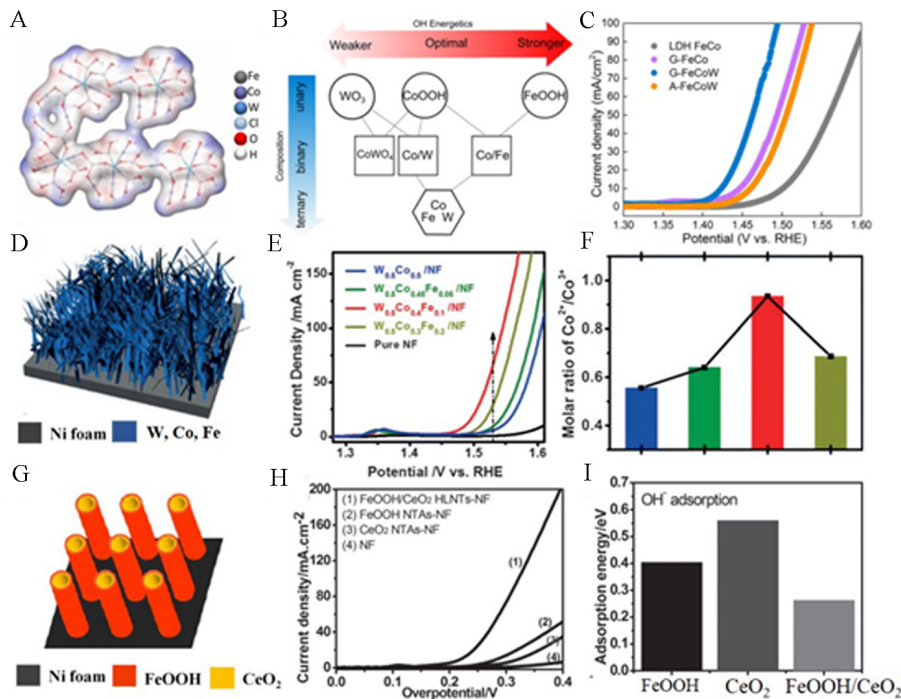


图 2 (A)FeCoW 氧氢氧化物的凝胶状形貌示意图;(B)插值法计算纯相(FeOOH 、 CoOOH 、 WO_3 、 CoWO_4)得到的 ΔG_{OH} 吸附能量随组分变化的函数;(C)催化剂 LDH FeCo、G-FeCo、G-FeCoW 及 A-FeCoW 的 OER 极化曲线;(D)生长在镍泡沫上的 W、Co、Fe 氧氢氧化物形貌示意图;(E)生长在镍泡沫上不同比例 W、Co、Fe 氧氢氧化物的 OER 极化曲线;(F)XPS 分析 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比例变化;(G) $\text{FeOOH}/\text{CeO}_2$ 异质层空心管状形貌示意图;(H) $\text{FeOOH}/\text{CeO}_2$ HLNTs-NF、 FeOOH NTAs-NF、 CeO_2 NTAs-NF 和 NF 的 OER 极化曲线;(I)理论计算 OH^* 在 FeOOH 、 CeO_2 和 $\text{FeOOH}/\text{CeO}_2$ 催化剂上的吸附能变化.

Fig. 2 (A) The schematic diagram of gelled FeCoW oxy-hydroxides structure. (B) Adsorption energy (ΔG_{OH}) as a function of composition obtained by interpolation between the calculated pure phases. (C) OER polarization curves of LDH FeCo, G-FeCo, G-FeCoW and A-FeCoW loaded on goldplated NF. (D) The schematic diagram for the structure of oxyhydroxides on NF. (E) OER polarization curves for different electrocatalysts. (F) $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ molar ratios by XPS. (G) The schematic diagram of $\text{CeO}_2/\text{FeOOH}$ HLNTs-NF structure. (H) OER polarization curves of $\text{FeOOH}/\text{CeO}_2$ HLNTs-NF, FeOOH NTAs-NF, CeO_2 NTAs-NF and NF. (I) The calculated adsorption free energy changes of OH^* on FeOOH , CeO_2 and $\text{FeOOH}/\text{CeO}_2$.

优组分的 $W_{0.5}Co_{0.4}Fe_{0.1}/NF$ 表现出最高的催化活性。此外,如图 2(G)所示,Feng 等人^[53]利用电沉积法合成了空心管状的 $FeOOH/CeO_2$ 。图 2(H)表明,该催化剂在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中表现出较好的电催化活性。过电位 250 mV 时,其电流密度可达 $31.3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,并且在高电位下,可以长时间电解 50 小时。DFT(图 2(I))表明, $FeOOH/CeO_2$ 中 OH^- 的吸附能最低,表明 OH^- 更易吸附在催化剂 $FeOOH/CeO_2$ 表面,从而增加催化剂表面 OH^- 的浓度,进一步提高了 OER 催化活性。

3.2 氧化物

目前,氧化物的种类主要以普通金属氧化物、尖晶石结构氧化物及钙钛矿类型的金属氧化物为主。氧化物在 OER 电催化中普遍具有较好的催化活性。

Zhang 等人^[54]利用水热法将不同比例 Co/Mo 的 Co_xMo_yO 氧化物纳米片原位生长在 NF 上。Mo 的掺杂可以调节 Co 的价态,进一步优化其表面物种的电子状态并提高 OER 催化活性。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中,催化剂 Co_5Mo_1O 表现出优异的 OER 催化活性。在电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,具有最优 Co/Mo 比例的 Co_5Mo_1O 的过电位(270 mV),低于商业贵金属 Ir/C(333 mV)。Gao 等人^[55]利用溶胶凝胶法及后期高温处理实现了 NiO 纳米颗粒的合成,且该纳米颗粒内部掺杂有小尺寸的 CeO_2 纳米颗粒。该材料大的表面积、丰富的表面缺陷、较高的氧吸附能力及合适的表面活性位点电子结构使其在 OER 催化中表现出较高的活性。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中,电流密度 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,其过电位为 367 mV 时,塔菲尔斜率为 $117\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。Ye 等人^[56]利用阳极共沉积法,实现了 Fe、V、Co、Ni 共掺杂的超薄 MnO_2 纳米片直接电沉积在碳纸上。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中,电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,该 MnO_2 材料的过电位为 390 mV,塔菲尔斜率为 $104.4\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。Xiong 等人^[56]利用阳离子交换反应合成了 Co 掺杂的 CuO 纳米阵列。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中,电流密度为 50 和 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,过电位分别为 299 和 330 mV,塔菲尔斜率为 $134\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

尖晶石结构化合物,分子式为 AB_2X_4 。其中 X 为氧族元素, X^{2-} 按立方紧密堆积排列,A、B 通常为二价和三价的金属阳离子,分别位于氧所构成的四面体和八面体的孔隙中(图 3(A))。基于独特的晶体结构、磁性及电子特性,尖晶石结构化合物

在 OER 催化领域中受到了越来越多的关注。Gao 等人^[57]利用热驱动转换方法合成了 $NiCo_2O_4$ 空心立方体。如图 3(B)所示,其多孔的三维结构利于气体扩散及电解液的渗透。该材料表现出优异的 OER 催化性能。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 和电流密度 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,过电位为 290 mV,塔菲尔斜率为 $53\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ (图 3(C))。Yang 等人^[58]利用电沉积法将 $NiFe_2O_4$ 纳米片原位生长在聚苯乙烯纳米球上,并通过热处理得到原子级厚度的 $NiFe_2O_4$ 纳米片量子点(AT $NiFe_2O_4$ QDs)。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中,电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位为 262 mV,并且塔菲尔斜率($37\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)低于商业 RuO_2 ($53\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$),表现出优异的 OER 电催化活性。此外, Co_3O_4 是典型的单金属尖晶石结构氧化物。Sun 等人^[59]利用水热法合成超薄的 CoO 纳米片,并进一步进行快速高温热处理,得到了超薄多孔 Co_3O_4 纳米片。超薄片层结构及多孔结构使其表现出优异的催化活性。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中,过电位为 790 mV 时的电流密度可达 $341.7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,是商业 Pt/C (20 wt%)的 30 倍,且塔菲尔斜率($25\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)也低于 Pt/C($53\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)。

钙钛矿型金属氧化物,分子式为 ABO_3 ,其中 A 为较大离子半径的稀土金属或碱金属,它与 12 个氧配位,形成最密立方堆积,主要起稳定钙钛矿结构的作用;B 为过渡金属,它与 6 个氧配位,占据立方密堆积中的八面体中心(图 3(D))。在该结构中,A 或 B 位点的阳离子可以部分被其它元素替代,使得其具有可调控的物理化学性质、催化性质和潜在的应用价值。钙钛矿首次作为 OER 催化剂的研究成果可以追溯到 1970 年。之后,从理论和实验两方面研究其物理化学性质和电催化性能之间相关性的研究报道大量涌现。Lyu 等人^[60]利用传统固态法实现了钙钛矿 $CaMn_{0.75}Nb_{0.25}O_3$ 的合成。由于 Nb 比 Mn 有更高的电负性,Nb 的掺入可以形成稳定的 Nb-O 键,从而稳定 $CaMnO_3$ 相的结构。此外, Nb^{5+} 还有助于还原 Mn^{4+} 为 Mn^{3+} ,并优化 e_g 填充轨道。进一步将 $CaMn_{0.75}Nb_{0.25}O_3$ 在 H_2 条件下进行热处理可调节其电子结构及电化学性质(图 3(E))。其在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中表现出优异的 OER 催化活性。图 3(F)表明,在电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,过电位为 550 mV,且塔菲尔斜率($98\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)低于不掺杂 Nb 的样品 $CaMnO_3$ ($208\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)和未进行氢气热处理的 $CaMn_{0.75}Nb_{0.25}O_3$ ($140\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)。

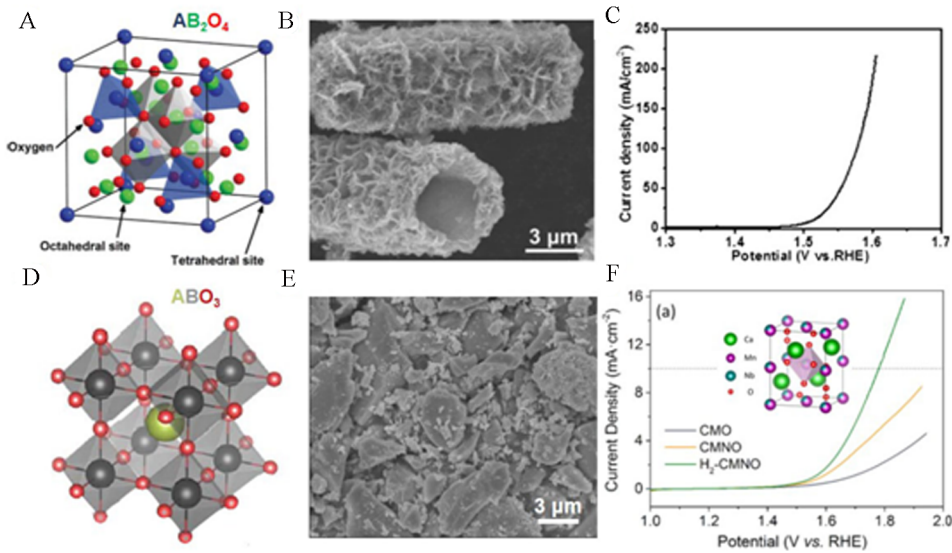


图 3 (A)AB₂O₄ 尖晶石结构; (B,C)NiCo₂O₄ 空心管状结构的 SEM 照片及 OER 极化曲线; (D)ABO₃ 钙钛矿结构; (E,F)CMO (CaMn_{0.75}Nb_{0.25}O₃) 的 SEM 照片及 OER 极化曲线, 内部插图是 CMO 结构图。

Fig. 3 (A) AB₂O₄ spinel crystal structure. (B) SEM image and OER polarization curve. (C) of hierarchical NiCo₂O₄ hollow microcuboids. (D) ABO₃ perovskite crystal structure. (E) SEM image of CMO. (F) OER polarization curves of CMO, CMNO and H₂-CMNO. The inset in (F) is crystal structure of CMO.

Zhu 等人^[61]利用固态法实现了新型的钙钛矿 SrNb_{0.1}Co_{0.7}Fe_{0.2}O_{3.5} 的合成. 基于良好的离子和电荷转移能力、合适的 e_g 填充轨道、及较强的 OH⁻ 吸附和氧气的脱附能力, SrNb_{0.1}Co_{0.7}Fe_{0.2}O_{3.5} 表现出优异的 OER 催化活性. 在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 中和电流密度为 10 mA·cm⁻² 时, 其过电位为 500 mV, 塔菲尔斜率为 83 mV·dec⁻¹. Liu 等人^[62]合成了 Co 掺杂的 LaSr₃Co_{1.5}Fe_{1.5}O_{10.5} 层状钙钛矿. Co 的掺入, 提供了氧空位并调节了钙钛矿的电子结构及 O_p 带中心到费米能级的距离. 由此, 该材料在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 中表现出较好的 OER 催化活性. 在电流密度为 10 mA·cm⁻² 时, 其过电位和塔菲尔斜率(388 mV, 83.9 mV·dec⁻¹)均低于商业 IrO₂(1.685 V, 101.4 mV·dec⁻¹).

3.3 金属有机框架纳米材料

金属有机框架纳米材料(Metal Organic Frameworks, MOF), 又称多孔配位聚合物, 是由多齿的有机配体和无机金属通过配位键自组装形成的多空隙网状立体结构. 其中金属为节点, 其种类主要包括主族元素、过渡元素和镧系元素等; 有机配体为桥链, 通常为含氮杂环或含羧基有机配体. MOF 材料大的比表面积、有序和可调的孔径及易功能化等特点, 使其在 OER 电催化领域中亦受到越来越多的关注. MOF MIL-*n* (Material of Institute

Lavoisier, MIL) 系列材料由三价金属与对苯二甲酸或均苯三甲酸在水热条件下合成, 该材料由 MO₆ 八面体与苯二甲酸在空间以相互桥连的方式形成具有一维孔道结构的材料. 如图 4(A,B)MIL-53 结构示意图及 SEM(Scanning Electron Microscope) 照片所示, Li 等人^[63]利用水热法实现了棒状三元金属 MOF 材料 Fe/Ni/Co(Mn)-MIL-53 的合成, 其中 FeO₆ 八面体可以被 NiO₆ 替代. XPS 分析表明, 元素 Co 和 Mn 的掺入, 可调节活性位点金属 Ni 的电子结构及配位环境, 且在 Co 含量最多的样品中 (Fe/Ni_{2.4}/Co_{0.4}-MIL-53), 金属间的协同效应最强. 进一步图 4(C) 表明, 该催化剂在 1 mol·L⁻¹ KOH 中, 电流密度 20 mA·cm⁻² 时, 过电位为 236 mV, 塔菲尔斜率为 52.2 mV·dec⁻¹, 表现出最佳活性. Zhao 等人^[64]将 Ni²⁺、Co²⁺ 及苯二羧酸在室温超声条件下, 合成了具有超薄纳米片结构的双金属 NiCo-UMOFNs(Ultrathinning MOFs Nanosheets) (图 4(D,E)). 超薄纳米片表面存在的配位不饱和和金属活性位点及 NiCo 金属间的协同效应, 使 NiCo-UMOFNs 催化剂在 1 mol·L⁻¹ KOH 中表现出优异的 OER 催化活性. 图 4(F) 表明, 在电流密度为 10 mA·cm⁻² 时, 过电位为 189 mV. 并且该催化剂表现出优异的稳定性的, 在过电位 250 mV 时,

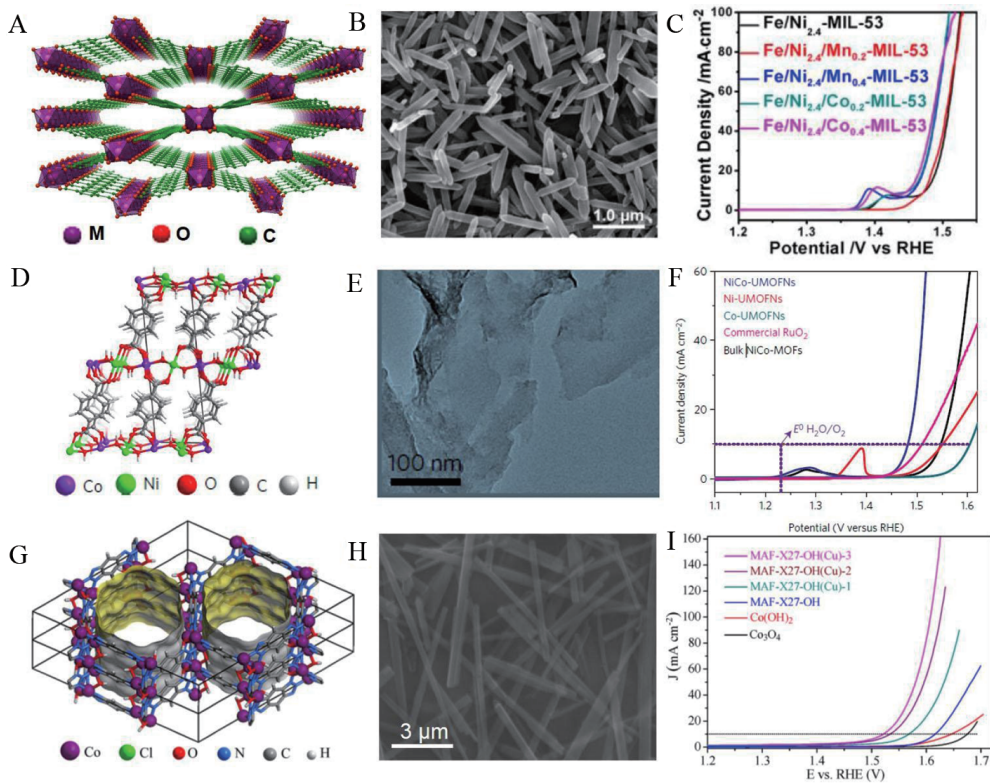


图 4 A-C. Fe/Ni_{2.4}/Co_{0.4}-MIL-53 的结构、SEM 照片及 OER 极化曲线;D-F. MAF-X27-OH 的结构、SEM 照片及 OER 极化曲线;G-I. NiCo-UMOFNs 的结构、SEM 照片及 OER 极化曲线

Fig. 4 The structure (A), SEM image (B) and OER polarization curves (C) of Fe/Ni_{2.4}/Co_{0.4}-MIL-53. The structure (D), SEM image (E) and OER polarization curves (F) of MAF-X27-OH. The structure (G), SEM image (H) and OER polarization curves (I) of NiCo-UMOFNs

其电流可以维持至少 200 小时. Lu 等人^[65]利用水热法合成了一种多氮唑有机金属框架化合物 [Co₂Cl₂(bbta)(H₂O)₂] (MAF-X27-Cl), 并进一步置于 KOH 中修饰. 如图 4(G,H)所示, 离子交换后, 得到了 [Co₂(OH)₂(bbta)(H₂O)₂] (MAF-X27-OH) 催化剂. 在 1 mol·L⁻¹ KOH 中, 电流密度 10 mA·cm⁻² 时, 其过电位为 292 mV (图 4(I)), 表现出较高的 OER 活性.

3.4 其它非贵金属纳米催化剂

除上述几种材料外, 非贵金属硫化物、硒化物、碲化物、氮化物、磷化物及碳化物等纳米材料也是高效的 OER 电催化剂. 并且相较于金属氧化物和氢氧化物等纳米材料, 该类材料具有更高的导电性, 其可以大大加速电子传递, 并进一步提高 OER 催化性能. 例如, Zhou 等人^[66]提出了一种新型的 Ni-Fe 二硫化物@羟基氧化物核壳异质结构材料作为 OER 催化剂, DFT 表明内部 Ni-Fe 二硫化

物是金属态的. 其较好的导电性为电子转移提供了理想的电子通路. 在多周循环伏安测试过程中, 表面的 Ni-Fe 二硫化物转化为 Ni-Fe 羟基氧化物, 但内部的 Ni-Fe 二硫化物保持不变. 基于特殊的核壳异质结构, 该催化剂表现出优异的 OER 催化活性. 在 1 mol·L⁻¹ KOH 中和电流密度 10 mA·cm⁻² 时, 过电位为 230 mV. Chen 等人^[67]利用水热法及 NH₃ 热处理合成了金属氮化物 Co₄N. 在 OER 催化过程中, Co₄N 的表面被部分氧化成 CoOOH, 且内部结构保持不变, 从而形成 CoOOH/Co₄N 核壳结构. 基于内部 Co₄N 具有较高的导电性及表面 CoOOH 具有较好的催化活性, 该材料表现出优异的 OER 催化性能. 在 1 mol·L⁻¹ KOH 中和电流密度为 10 mA·cm⁻² 时, 过电位只有 257 mV. 研究发现, 在高电位条件下, 该类催化剂表面很容易被氧化成相应的氧化物或氢氧化物^[66]. 同时, 伴随着这类物质的产生, 该类催化剂的 OER 性能也在逐渐

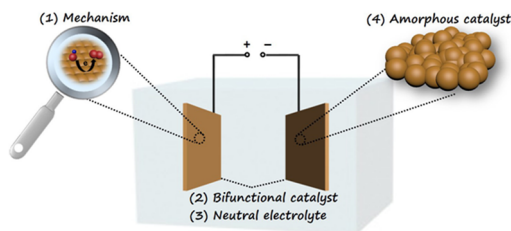


图 5 结论和展望示意图

Fig. 5 A scheme showing conclusions and perspectives for non-noble metal nanomaterials for oxygen evolution electrocatalysis

的提升. 目前,关于理解这些析氧催化剂的催化本质仍存在很大的争议,需要深入得研究探讨^[68-69].

4 结论和展望

本文主要介绍了非贵金属氢氧化物/氧氢氧化物(层状双金属氢氧化物 LDHs、氧氢氧化物 MOOH)、氧化物(尖晶石 AB_2O_4 、钙钛矿 ABO_3)、金属有机框架化合物及其它非贵金属等电催化 OER 催化剂的最新进展. 尽管目前这些非贵金属催化剂在 OER 催化中已经取得了不少突破和进展,但仍有许多问题亟待解决(如图 5 所示):1)在催化机理方面,目前研究得不够透彻,只有真正地理解这些催化剂背后的科学原理,才能为设计经济、高效、稳定及环境友好催化剂提供理论指导. 同时,在探索催化机理过程中,需要运用更加精密的表征仪器进行深一步的探索,例如,原位扫描探针显微镜及 X 射线光电子能谱等;2)在同 pH 电解液中,可以同时高效催化 OER 反应与析氢反应的双功能材料的研发相对较少. 相较于单一的电催化 OER 催化剂或析氢催化剂,双功能催化剂的应用更加方便且实验成本更低. 因此,研究双功能材料对 OER 电催化反应具有重要的意义;3)在催化介质方面,目前报道的大多数电催化 OER 催化剂在碱性及强碱性条件下表现出较高的 OER 活性. 与碱性条件相比,中性条件催化装置的安装成本和维修费用较低,且耐用性及系统安全性也较高. 然而,在中性条件下,具有高 OER 催化活性的非贵金属纳米催化剂的报道很少,需要更多的探索研究;4)非晶态金属氧化物可以为 OER 新材料的发展提供一个很好的契机. 非晶态金属氧化物具有元素分布均匀、缺陷多等特点,即相比于晶体催化剂而言,具有更多的活性位点. 在 OER 催化中,非晶态非贵金属氧化物比晶态的金属氧化物表现出更低的

过电位和塔菲尔斜率.

参考文献(References):

- [1] Borup R, Meyers J, Pivovar B, et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation[J]. *Chemical Review*, 2007, 107(10): 3904-3951.
- [2] Dresselhaus M S, Thomas I L. Alternative energy technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 332-337.
- [3] Gasteiger H A, Markovic N M. Just a dream-or future reality?[J]. *Science*, 2009, 324(5923): 48-49.
- [4] Hoffert M I, Caldeira K, Jain A K, et al. Energy implications of future stabilization of atmospheric CO_2 content[J]. *Nature*, 1998, 395(6705): 881-884.
- [5] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [6] Winsche W E, Hoffman K C, Salzano F J. Hydrogen: Its future role in the nation's energy economy[J]. *Science*, 1973, 180(4093): 1325-1332.
- [7] Turner J A. Sustainable hydrogen production[J]. *Science*, 2004, 305(5686): 972-974.
- [8] Gu S, Xu B J, Yan Y S. Electrochemical energy engineering: A new frontier of chemical engineering innovation[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2014, 5: 429-454.
- [9] Peng Z, Jia D S, Al-Enizi A M, et al. From water oxidation to reduction: Homologous Ni-Co based nanowires as complementary water splitting electrocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(9): 1402031.
- [10] Kong D S, Cha J J, Wang H T, et al. First-row transition metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3553-3558.
- [11] Hong W T, Risch M, Stoerzinger K A, et al. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1404-1427.
- [12] Roger I, Shipman M A, Symes M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, 1(1): 0003.
- [13] Yan D F, Li Y X, Huo J, et al. Defect chemistry of non-precious-metal electrocatalysts for oxygen reactions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1606459.
- [14] 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 cat-

- alysts of Fe, Co, and Ni: A review[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8069-8097.
- [15] Yu X Y, Feng Y, Jeon Y, et al. Formation of Ni-Co-MoS₂ nanoboxes with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(40): 9006-9011.
- [16] Zhou W J, Wu X J, Cao X H, et al. Ni₃S₂ nanorods/Ni foam composite electrode with low overpotential for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(10): 2921-2924.
- [17] Bediako D K, Lassalle-Kaiser B, Surendranath Y, et al. Structure-activity correlations in a nickel-borate oxygen evolution catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(15): 6801-6809.
- [18] Ardizzone S, Fregonara G, Trasatti S. "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 1990, 35(1): 263-267.
- [19] Pi Y C, Zhang N, Guo S J, et al. Ultrathin laminar Ir superstructure as highly efficient oxygen evolution electrocatalyst in broad pH range[J]. *Nano letters*, 2016, 16(7): 4424-4430.
- [20] 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.
- [21] Rossmeisl J, Qu Z W, Zhu H, et al. Electrolysis of water on oxide surfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, 607(1): 83-89.
- [22] Bockris J O, Reddy A K N, Gamboa-Aldeco M. *Modern Electrochemistry 2A. Fundamentals of electroics* [M]. New York, Kluwer Academic, 2000.
- [23] Shinagawa T, Garcia-Esparza A T, Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 13801.
- [24] Parent A R, Sakai K. Progress in base-metal water oxidation catalysis[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(8): 2070-2080.
- [25] Huang J H, Chen J T, Yao T, et al. CoOOH nanosheets with high mass activity for water oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(30): 8722-8727.
- [26] Friebel, D, Louie M. W, Bajdich M, et al. Identification of highly active Fe sites in (Ni, Fe)OOH for electrocatalytic water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(3): 1305-1313.
- [27] Ping J F, Wang Y X, Lu Q P, 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[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7640-7645.
- [28] Fan K, Chen H, Ji Y F, et al. Nickel-vanadium monolayer double hydroxide for efficient electrochemical water oxidation[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11981.
- [29] Gong M, Li Y Q, Wang H L, et al. An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(23): 8452-8455.
- [30] Hunter B M, Hieringer W, Winkler J R, et al. Effect of interlayer anions on [NiFe]-LDH nanosheet water oxidation activity[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(5): 1734-1743.
- [31] Song F, Hu X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4477.
- [32] Xu L, Jiang Q Q, Xiao Z H, et al. Plasma-engraved Co₃O₄ nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(17): 5277-5281.
- [33] Yang Y, Zhou M, Guo W L, et al. NiCoO₂ nanowires grown on carbon fiber paper for highly efficient water oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174(20): 246-253.
- [34] Yuan C Z, Wu H B, Xie Y, et al. Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(6): 1488-1504.
- [35] Yang Y, Fei H L, Ruan G D, et al. Efficient electrocatalytic oxygen evolution on amorphous nickel-cobalt binary oxide nanoporous layers[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9518-9523.
- [36] Xiong X L, You C, Liu Z, et al. Co-doped CuO nanoarray: An efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst with enhanced activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 2883-2887.
- [37] Gao W, Xia Z M, Cao F X, et al. Comprehensive understanding of the spatial configurations of CeO₂ in NiO for the electrocatalytic oxygen evolution reaction: Embedded or surface-loaded[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(11): 1706056.
- [38] Huang J Z(黄金昭), Xu Z(徐征), Li H L(李海玲), et al. Electrochemical studies of iron-doped nickel oxide electrode for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2006, 12(2): 154-158.
- [39] Yang T L(杨太来), Dong W Y(董文燕), Yang H M(杨慧敏), et al. Preparation and properties of binary oxides Co_xCr_{1-x}O_{3/2} electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2007, 19(13): 4256-4259.

- [40] Qin J S, Du D Y, Guan W, et al. Ultrastable poly-molybdate-based metal-organic frameworks as highly active electrocatalysts for hydrogen generation from water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(22): 7169-7177.
- [41] Miner E M, Fukushima T, Sheberla D, et al. Electrochemical oxygen reduction catalysed by Ni₃(hexaiminotriphenylene)₂[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10942.
- [42] Kornienko N, Zhao Y B, Kley C S, et al. Metal-organic frameworks for electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(44): 14129-14135.
- [43] Li S P, Zhang G, Tu X M, et al. Polycrystalline CoP/CoP₂ structures for efficient full water splitting[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(4): 701-707.
- [44] Gu Y, Chen S, Ren J, et al. Electronic structure tuning in Ni₃FeN/r-GO aerogel toward bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 245-253.
- [45] Masa J, Weide P, Peeters D, et al. Amorphous cobalt boride (Co₂B) as a highly efficient nonprecious catalyst for electrochemical water splitting: Oxygen and hydrogen evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(6): 1502313.
- [46] Jiang H L, Yao Y F, Zhu Y H, et al. Iron carbide nanoparticles encapsulated in mesoporous Fe-N-doped graphene-like carbon hybrids as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(38): 21511-21520.
- [47] Du Y S, Cheng G Z, Luo W. NiSe₂/FeSe₂ nanodendrites: A highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(20): 4604-4608.
- [48] Sun X H, Shao Q, Pi Y C, et al. A general approach to synthesise ultrathin NiM (M= Fe, Co, Mn) hydroxide nanosheets as high-performance low-cost electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(17): 7769-7775.
- [49] Long X, Li J K, Xiao S, et al. A strongly coupled graphene and FeNi double hydroxide hybrid as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(29): 7584-7588.
- [50] Zhang Y, Shao Q, Pi Y C, et al. A cost-efficient bifunctional ultrathin nanosheets array for electrochemical overall water splitting[J]. *Small*, 2017, 13(27): 1700305.
- [51] Zhang B, Zheng X L, Voznyy O, et al. Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts[J]. *Science*, 2016, 352(6283): 333-337.
- [52] Pi Y C, Shao Q, Wang P T, et al. Trimetallic oxyhydroxide coraloids for efficient oxygen evolution electrocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(16): 4502-4506.
- [53] Feng J X, Ye S H, Xu H, et al. Design and synthesis of FeOOH/CeO₂ heterolayered nanotube electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(23): 4698-4703.
- [54] Zhang Y, Shao Q, Long S, et al. Cobalt-molybdenum nanosheet arrays as highly efficient and stable earth-abundant electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 448-455.
- [55] Gao W, Xia Z M, Cao F X, et al. Comprehensive understanding of the spatial configurations of CeO₂ in NiO for the electrocatalytic oxygen evolution reaction: Embedded or surface-loaded[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(11): 1706056.
- [56] Ye Z G, Li T, Ma G, et al. Metal-ion (Fe, V, Co, and Ni)-doped MnO₂ ultrathin nanosheets supported on carbon fiber paper for the oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(44): 1704083.
- [57] Gao X H, Zhang H X, Li Q G, et al. Hierarchical NiCo₂O₄ hollow microcuboids as bifunctional electrocatalysts for overall water-splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(21): 6290-6294.
- [58] Yang H D, Liu Y, Luo S, et al. Lateral-size-mediated efficient oxygen evolution reaction: Insights into the atomically thin quantum dot structure of NiFe₂O₄[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(8): 5557-5567.
- [59] Sun Y F, Gao S, Lei F C, et al. Atomically-thin non-layered cobalt oxide porous sheets for highly efficient oxygen-evolving electrocatalysts[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(10): 3976-3982.
- [60] Lyu Y Q, Ciucci F. Activating the bifunctionality of a perovskite oxide toward oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 35829-35836.
- [61] Zhu Y L, Zhou W, Chen Z G, et al. SrNb_{0.1}Co_{0.7}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite as a next-generation electrocatalyst for oxygen evolution in alkaline solution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(13): 3897-3901.
- [62] Liu S B, Luo H, Li Y H, et al. Structure-engineered electrocatalyst enables highly active and stable oxygen evolution reaction over layered perovskite LaSr₃Co_{1.5}Fe_{1.5}O_{10-δ}[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 115-121.
- [63] Li F L, Shao Q, Huang X Q, et al. Nanoscale trimetallic metal-organic frameworks enable efficient oxygen evolution electrocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(21): 6290-6294.

- al Edition, 2018, 57(7): 1888-1892.
- [64] Zhao S L, Wang Y, Dong J C, et al. Ultrathin metal-organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(12): 16184.
- [65] Lu X F, Liao P Q, Wang J W, et al. An alkaline-stable, metal hydroxide mimicking metal-organic framework for efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(27): 8336-8339.
- [66] Zhou M, Weng Q H, Zhang X Y, et al. *In situ* electrochemical formation of core-shell nickel-iron disulfide and oxyhydroxide heterostructured catalysts for a stable oxygen evolution reaction and the associated mechanisms[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(9): 4335-4342.
- [67] Chen P Z, Xu K, Fang Z W, et al. Metallic Co₄N porous nanowire arrays activated by surface oxidation as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(49): 14710-14714.
- [68] Jin S. Are metal chalcogenides, nitrides, and phosphides oxygen evolution catalysts or bifunctional catalysts? [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8): 1937-1938.
- [69] Xu X, Liu J, Wu H Z, et al. Highly crystalline nickel borate nanorods as oxygen evolution reaction electrocatalysts[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018, 24(4): 319-323.

Recent Advances in Non-Noble Metal Nanomaterials for Oxygen Evolution Electrocatalysis

ZHAO Dan-dan, ZHANG Nan, BU Ling-zheng, SHAO Qi, HUANG Xiao-qing*
(Department of Chemistry College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,
Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: Hydrogen is a kind of renewable energies with the merits of environmentally friendly, abundance and high weight energy density, which can replace the fossil energy. The electrolysis of water is regarded as the most effective way to generate hydrogen. Owing to the sluggish kinetics and large overpotential of the anode oxygen evolution reaction (OER), the efficiency of the cathode hydrogen evolution reaction is greatly limited. Therefore, it is highly desirable to explore efficient, stable and low cost electrocatalysts to reduce the overpotential of OER and improve the efficiency of hydrogen evolution. Based on the natural characteristics of non-noble metal catalysts and their excellent OER activities in high hydroxyl ion (OH⁻) concentrations, the OER mechanism in alkaline conditions and the methods for OER performance evaluation are firstly introduced in this review. Then the recent research progresses in non-noble metal nanomaterial electrocatalysts for OER are mainly illustrated. Finally, some perspectives are highlighted with the in-depth insights of catalytic mechanism, the designs of bifunctional and novel non-noble metal catalysts.

Key words: non-noble metal; nanomaterials; electrocatalysis; oxygen evolution reaction