

纳米球状 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ 的制备及其 电催化析氧性能研究

聂金, 武兰兰*

(河北工业大学化工学院, 天津 300401)

摘要: 针对镍基硫化物在电解水反应中存在的本征活性及耐久性不足的问题, 采用杂原子掺杂策略构建了 Mo 掺杂硫化镍多级纳米球状复合材料 ($\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x @ \text{NF}$)。实验表明, Mo 掺杂可有效调控 NiS_x 的电子结构, 通过增强镍活性位点的氧化态及优化关键氧中间体的吸附能, 显著提升材料的本征催化活性。电化学测试显示, 该催化剂材料在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的析氧反应 (OER) 过电位低至 160 mV , 使用该材料组装的阴离子交换膜电解槽 (AEMWE) 在 1.72 V 工作电压下即可实现 $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度, 并保持 200 h 稳定运行。结合实验表征与理论计算分析, 揭示了 Mo 掺杂诱导的电子结构重构对材料性能增强的关键作用。

关键词: 析氧反应; 杂原子掺杂; 镍基硫化物; 阴离子交换膜电解槽

中图分类号: TQ116.2; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)01-0179-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.030

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performance of $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ nanospheres

NIE Jin, WU Lan-lan*

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: To address the intrinsic activity and durability issues of nickel-based sulfides in water electrolysis, this study developed a molybdenum-doped nickel sulfide nanospherical composite ($\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x @ \text{NF}$) through a heteroatom doping strategy. Experimental results demonstrate that Mo doping effectively regulates the electronic structure of NiS_x by enhancing the oxidation state of nickel active sites and optimizing the adsorption energy of key oxygen intermediates, thereby significantly improving the material's intrinsic catalytic activity. Electrochemical tests reveal that the catalyst exhibits an exceptionally low oxygen evolution reaction (OER) overpotential of 160 mV at $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. The assembled anion exchange membrane water electrolyzer (AEMWE) achieves a current density of $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ at a working voltage of 1.72 V and maintains stable operation for 200 hours . Combined experimental characterization and theoretical calculations elucidate the critical role of Mo doping-induced electronic structure reconstruction in enhancing material performance.

Key words: oxygen evolution reaction; heteroatom doping; nickel-based sulfides; anion exchange membrane water electrolyzer

氢能因其较高的能量密度及零碳排放特性, 在能源转型中展现出显著的环境效益, 被视为实现碳中和目标的重要技术路径^[1-4]。电解水是无化石燃料制氢的关键技术之一, 电解过程中所需的额外电势主要来自阳极的析氧反应 (OER), 其动力学过程包括多质子-电子耦合步骤, 是实现水电解槽工业化的瓶颈^[5]。迄今为止, Ru/Ir 基贵金属催化剂对 OER 具有最高的催化活性, 但它们存在成本高、资源稀缺、循环稳定性差的局限性, 导致大规模商业应用困难^[6-7]。因此, 研发高效稳定低成本的 OER 催化剂对于推动水电解制氢技术商业化进程具有

重要作用。

近年来一系列研究证实, 非贵金属催化剂, 如过渡金属硼化物、氮化物、硫化物、磷化物等展现出显著的性能优势, 具备替代传统贵金属基电催化剂的潜在可行性^[8-10]。特别是硫化镍, 由于其显著的成本优势与良好的导电性, 逐渐发展成碱性介质中一类优良的 OER 催化剂^[11]。然而, 常规镍基硫化物催化剂通常难以满足实际应用中催化活性及耐久性的严苛要求^[12]。突破上述性能瓶颈, 对于实现工业级电解水制氢技术的大规模推广应用具有关键意义。

收稿日期: 2025-03-25; 修回日期: 2025-11-04

基金项目: 河北省地方科技发展指导基金项目 (226Z1005G)

作者简介: 聂金 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为电解水, nieau123@163.com; 武兰兰 (1990-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为电解水、 CO_2 还原电催化剂设计及电解槽开发, 通讯联系人, wulanlan@hebut.edu.cn。

目前,为了增强催化剂在 OER 反应中的性能,研究者在催化剂的改性中应用了多种改性策略,包括建立中空结构、提高亲水性、构建多相硫化物和杂原子掺杂^[13]。其中,杂原子掺杂被认为是调节催化剂电子结构和提高其本征催化活性的有效方法,例如,使用 Co、Fe、Mn、V、Mo 和 Cu 等掺杂。其中,Mo 由于其多变的氧化还原价态,能够优化材料的电子结构,具有优良的耐腐蚀性能^[14]。Xiong 等^[15]制备了 Mo 掺杂的 Mo-NiCo₂O₄/NF 纳米针状催化剂,在 OER 过程中表现出快速的自重构特性,诱导产生丰富的氧空位缺陷,使催化剂具有显著稳定性,在 10 mA/cm² 电流密度下仅需 280 mV 过电位。Zheng 等^[16]制备了 Mo 掺杂的氧化钴纳米片催化剂,Mo 掺杂剂以高价 Mo⁶⁺ 的形式存在,掺杂量对催化剂结构形貌有显著影响。引入的氧空位缺陷有助于调节电子态,提高电子传导性能。所制备的催化剂中性能最佳的 MoCoO-3 在 50 mA/cm² 电流密度下仅需 288 mV 过电位。

因此,本研究设计了一种 Mo 掺杂的 Ni₅Mo₁S_x@NF 纳米球状催化剂。通过 Mo 掺杂调节 NiS_x 的电子结构和提高电子转移速率,以改善电催化剂催化活性。通过电化学性能测试 Ni₅Mo₁S_x@NF 的 OER 性能,采用多种表征技术解析 Mo 掺杂对 NiS_x 材料形态结构、元素价态和催化性能的影响。这项工作创新性地开发高活性镍基硫化物复合材料,为推进绿氢制备的工业化应用提供解决方案。

1 仪器及试剂

主要仪器:9000 型鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;OTF-1200X-S 型单温区管式炉,合肥科晶材料有限公司生产;CHI760E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;iPumpYZ25A 型蠕动泵,保定思诺流体科技有限公司生产;D8 Discover 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克集团生产;Quanta 450FEG 型扫描电子显微镜,美国菲达康公司生产;Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜,日本日立公司生产;ECSALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪,赛默飞世尔公司生产。

主要试剂:NiCl₂·6H₂O、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O、NH₄Cl、CO(NH₂)₂、升华硫,均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;氢氧化钾、无水乙醇,均为分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司生产;泡沫镍(NF),昆山广嘉源新材料有限公司生产;Nafion 溶液,美国杜邦公司生产;铂碳催化剂(Pt/C)、铱碳

催化剂(Ir/C),美国 Premetek 公司生产。

2 实验方法

2.1 样品制备

2.1.1 NF 的处理

本实验所使用的 NF 大小均为 2×2 cm。为了除去 NF 表面的氧化物和杂质,将 NF 依次浸没在 1.0 mol/L HCl、去离子水、无水乙醇中超声洗涤 20 min,再放置在 60℃ 的真空干燥箱中干燥 30 min 备用。

2.1.2 NiS_x@NF 的制备

采用水热-硫化两步法制备 NiS_x@NF 电催化剂。首先将 NiCl₂·6H₂O(3.6 mmol)、NH₄Cl(17 mmol)和 CO(NH₂)₂(6 mmol)溶于 20 mL 去离子水中形成均相溶液,转移至 50 mL 聚四氟乙烯衬里的反应釜内。将预处理后的 NF 基底完全浸没于均相溶液中,密封于不锈钢水热釜中,120℃ 恒温反应 10 h。待体系自然冷却后取出样品,依次用去离子水和无水乙醇洗涤 3~4 次,60℃ 下真空干燥 12 h 获得前驱体。然后,将干燥前驱体与 0.5 g 升华硫分别置于下游和上游瓷舟,在氩气保护下以 2℃/min 升温至 300℃,维持 120 min 后自然冷却至室温,得到 NiS_x@NF 电催化剂。

2.1.3 Ni₅Mo₁S_x@NF 的制备

采用相同水热-硫化两步法工艺制备 Mo 掺杂催化剂 Ni₅Mo₁S_x@NF。原料体系调整为:(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O(0.09 mmol)、NiCl₂·6H₂O(3 mmol)、NH₄Cl(17 mmol)及 CO(NH₂)₂(6 mmol)。

2.2 电化学性能测试参数设置

采用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站于室温环境下对制备的催化剂材料进行电化学性能测试,实验体系配置标准三电极系统:以自制催化剂材料为工作电极,碳棒为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,1 mol/L KOH 溶液为电解液。线性扫描伏安法(LSV)在 1.0~2.0 V vs.RHE 电位区间以 10 mV/s 的扫描速率进行,所有极化曲线均通过 90% 的 iR 补偿修正溶液电阻及接触电阻的影响。所有测试电位均采用 $E_{(RHE)} = E_{(Ag/AgCl)} + 0.059 2 \times pH + 0.199$ 方程校准为可逆氢电极电压(V vs.RHE)。基于 LSV 测试数据,通过非线性拟合方法导出相应 Tafel 曲线。电化学阻抗测试(EIS)在频率为 100 kHz~1 Hz 范围内进行,测试电压选用过电势为 0.25 V vs.RHE 时对应的电压。采用计时电流法来评价催化剂稳定性,设定电压使初始电流密度为 100 mA/cm²。采用循环伏安法(CV)在不同扫描速率(10~50 mV/s)下

测定双层电容 (C_{dl}), 从而评估材料的电活性表面积。在自制的测试平台进行电解, 用蠕动泵将电解液以流速为 80 mL/min 的流速通入电解槽, 电解液温度为 80℃。

3 结果与讨论

3.1 物相组成分析

为明确电催化剂的物相组成, 对 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 和 $\text{NiS}_x@NF$ 样品进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 结果如图 1 所示。XRD 谱图显示所有样品均出现金属镍的特征衍射峰 (PDF#04-0850), 该现象源于泡沫镍基底的材料特性^[17]。在 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 样品的衍射谱中出现的其他特征峰, 对应于 NiS (PDF#77-1624) 以及 NiS_2 (PDF#73-0574) 物相。值得注意的是, $\text{NiS}_x@NF$ 样品在相同衍射角位置也呈现出完全一致的衍射峰型, 这表明 Mo 元素的掺杂未引起硫化镍化合物晶格的显著变化, 证明 Mo 是以取代掺杂形式进入 NiS_x 晶格而非形成新的化合物相^[18]。

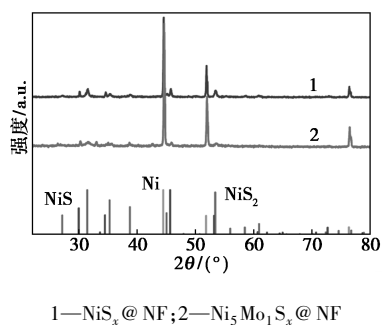
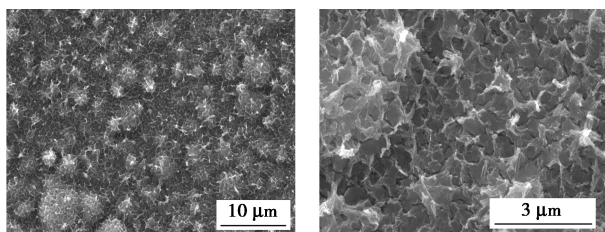


图 1 催化剂的 XRD 谱图

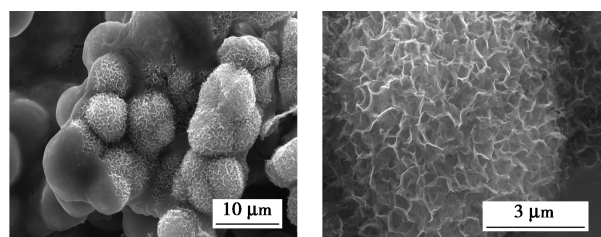
3.2 形貌结构分析

采用扫描电镜 (SEM) 对 $\text{NiS}_x@NF$ 及 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的微观形貌进行表征, 结果如图 2 所示。由图 2 (a)、(b) 可以看出, $\text{NiS}_x@NF$ 呈现二维纳米片结构, 其三维空间取向性较弱且结构致密^[19]。与之形成鲜明对比的是, 图 2 (c)、(d) 中 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 展现出由纳米片自组装形成的三维多级球状结构, 该结构具有丰富的开放孔道和较高的比表面积, 有利于增大与电解液的接触面积并形成更多的活性位点, 从而优化传质过程并促进催化反应动力学。



(a) $\text{NiS}_x@NF$

(b) $\text{NiS}_x@NF$ 的放大图

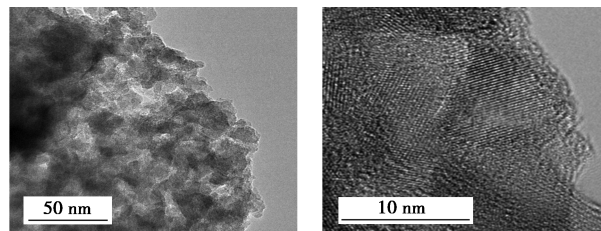


(c) $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$

(d) $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的放大图

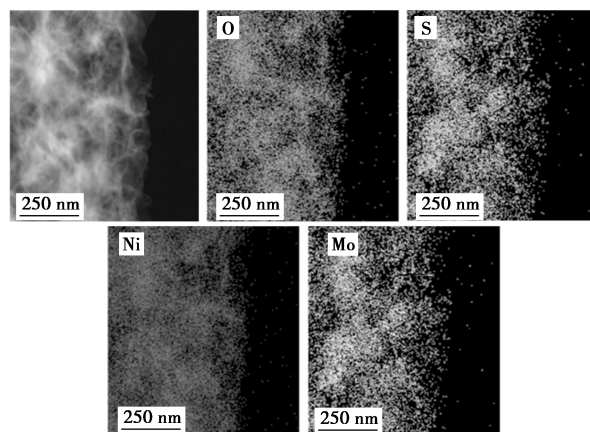
图 2 催化剂的 SEM 图

采用透射电镜 (TEM) 对 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的微观形貌进行表征, 结果如图 3 所示。图 3 (a) TEM 图像清晰呈现了 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 中纳米片的层状形貌特征。图 3 (b) HRTEM 分析观察到两组清晰的晶格条纹, 其间距分别为 0.255 nm 和 0.284 nm, 分别对应于 NiS (101) 晶面 (PDF#77-1624) 及 NiS_2 (200) 晶面 (PDF#73-0574)。该结果与 XRD 物相分析一致, 证实了硫化镍化合物晶体的完整性与掺杂后晶格结构的稳定性, 为电催化反应提供了可靠的晶体学基础^[20]。通过图 3 (c) 所示能量色散 X 射线光谱 (EDS) 元素面分布分析可观察到, O、S、Ni、Mo 元素在材料中呈现原子级分散的空间均匀性分布特征, 进一步证实 Mo 成功掺杂至 NiS_x 晶体基质中。



(a) $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$

(b) $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的放大图



(c) $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的元素分布图

图 3 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的 TEM、HRTEM 和元素分布图

3.3 元素价态分析

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$

NF 和 $\text{NiS}_x@NF$ 的表面化学状态进行系统分析, 结果如图 4 所示。图 4(a) 全谱显示, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 中可检测到 Ni、S、O 和 Mo 的特征信号, 与 EDS 元素分布结果一致。图 4(b) Ni 2p 精细谱表明, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的 Ni 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道分别在 854.1 eV 和 871.5 eV 处呈现 Ni²⁺ 特征峰, 同时在 856.6 eV 和 875.6 eV 处存在 Ni³⁺ 的氧化态峰, 而 860.1 eV 及 880.9 eV 处的弱峰可归属为卫星峰^[21-22]。对比分析发现, $\text{NiS}_x@NF$ 的 Ni 2p 谱中仅存在 Ni²⁺ 特征峰。该差异证实 Mo 掺杂可有效调节镍位点的电子结构, 促进高价态镍物种 (Ni³⁺) 的形成, 而高价金属中心作为高活性位点对提升电催化性能具有关键作用。图 4(c) 中 Mo 3d 谱可解卷积为两组特征峰, 232.1 eV 和 234.9 eV 分别对应 Mo⁴⁺ 3d_{5/2} 和 Mo⁶⁺ 3d_{3/2} 轨道, 证实 Mo 以混合价态形式稳定存在于晶格中。图 4(d) S 2p 精细谱在 161.7 eV (S 2p_{3/2}) 和 162.8 eV (S 2p_{1/2}) 处呈现硫化物特征双峰, 可指认为 S²⁻/S₂²⁻ 物种; 而 168.8 eV 处的特征峰则源于材料表面部分硫物种氧化生成的 SO₄²⁻^[23]。在图 4(e) O 1s 谱中, 530.4 eV、531.1 eV 和 532.3 eV 处的峰分别对应金属氧化物晶格氧 (O1)、氧空位缺陷 (O2) 及表面吸附水 (O3)^[24]。定量分析表明, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的氧空位浓度 (O2 = 0.50) 显著高于 $\text{NiS}_x@NF$ (O2 = 0.36), 这得益于 Mo 掺杂引发的晶格畸变效应, 丰富的氧空位可为 OER 提供高效的电荷传输通道和活性位点。

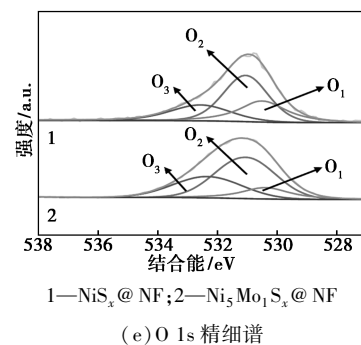
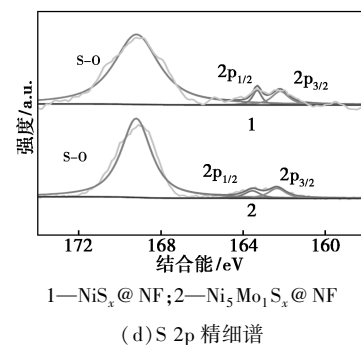
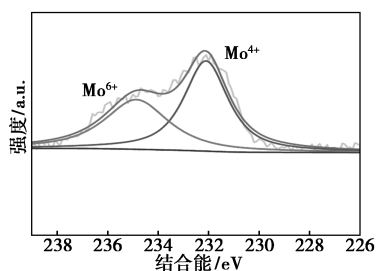
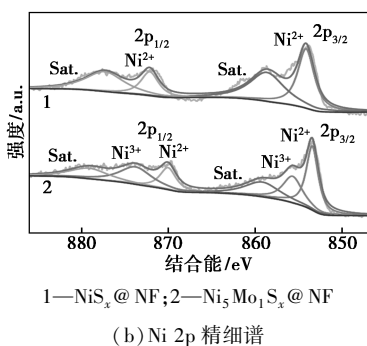
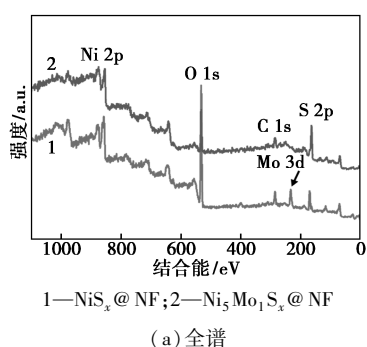


图 4 催化剂的 XPS 图谱

3.4 电化学性能分析

采用标准三电极体系在 1.0 mol/L KOH 电解液中评估 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 、 $\text{NiS}_x@NF$ 及商用 Ir/C 催化剂的 OER 性能, 结果如图 5 所示。图 5(a)、(b) 经 iR 校正的极化曲线显示, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 具有最优异的催化活性, 在 100 mA/cm² 电流密度时仅需 250 mV 过电位, 其催化活性显著优于 $\text{NiS}_x@NF$ (290 mV)、Ir/C@NF (330 mV) 及 NF (520 mV)。图 5(c) 塔菲尔斜率分析结果进一步揭示反应动力学差异, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的塔菲尔斜率为 46 mV/dec, 明显低于 $\text{NiS}_x@NF$ (72 mV/dec)、Ir/C@NF (88 mV/dec) 和 NF (210 mV/dec), 表明 Mo 掺杂有效优化了电催化剂的 OER 反应动力学。图 5(d) 为通过双电层电容 (C_{dl}) 测试的量化电极活性表面积, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 的 C_{dl} 值达 24.19 mF/cm², 较 $\text{NiS}_x@NF$ (22.76 mF/cm²)、Ir/C@NF (18.11 mF/cm²) 及 NF (6.51 mF/cm²) 具有显著优势。上述结果证实, Mo 掺杂不仅通过构筑

三维多孔结构增加活性位点暴露,同时诱导电子结构调控协同提升本征催化活性。

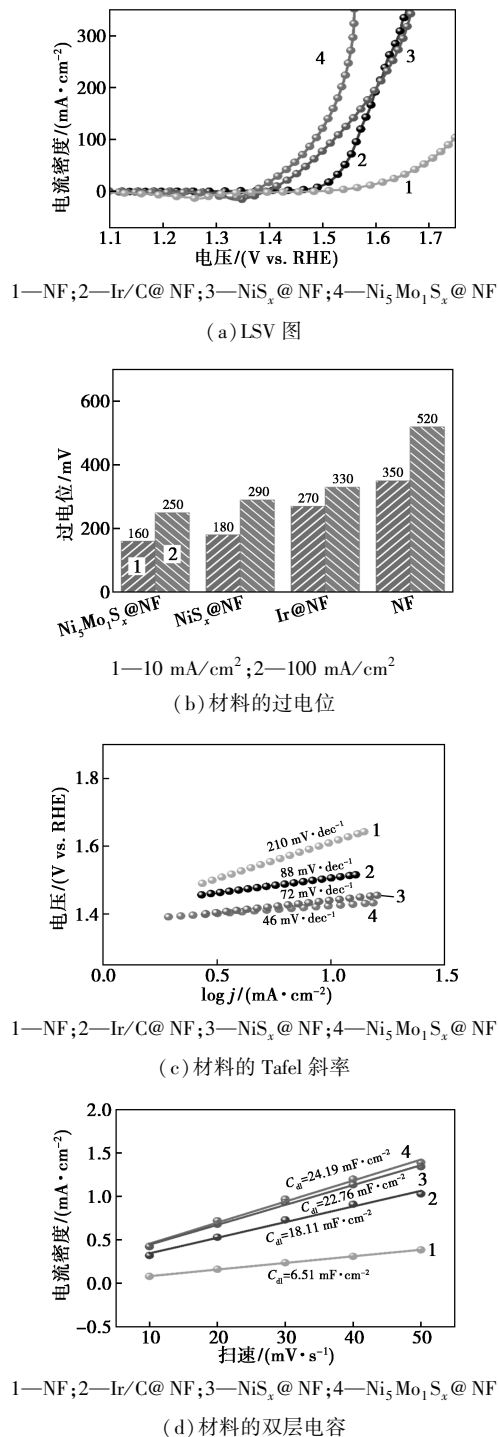


图 5 制备催化剂的电化学性能

采用电化学阻抗谱(EIS)和计时电流法系统研究 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ @NF 和 NiS_x @NF 的电荷传输特性及稳定性,结果如图 6 所示。由图 6(a)可以看出, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ @NF 的电荷转移电阻(R_{ct})为 6.67Ω ,显著低于 NiS_x @NF(9.74Ω),表明其具有更高效的电荷传输效率,与塔菲尔斜率分析揭示的快速反应动力

学特性相吻合。图 6(b)为在 1.53 V vs. RHE 恒定电势条件下进行的 150 h 稳定性测试结果,可以看出 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ @NF 的电流密度保持稳定未出现明显衰减,证实该催化剂具备工业化应用前景。

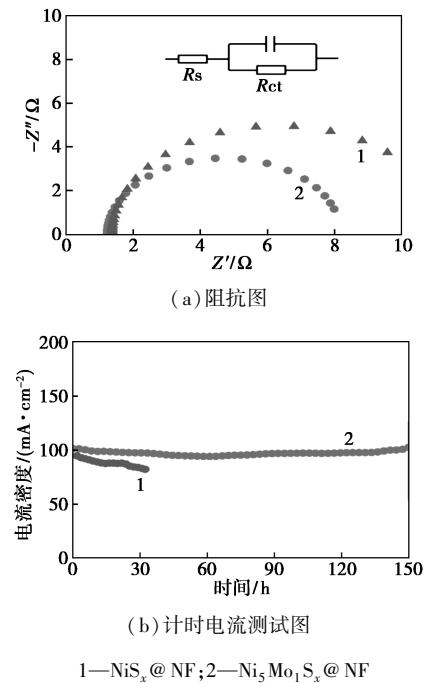
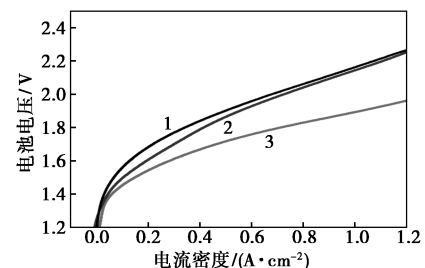


图 6 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ @NF 与 NiS_x @NF 的性能对比

3.5 阴离子交换膜电解槽应用分析

为评估 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ @NF 在电解水体系中的实际效能,将其与商用 Pt/C 催化剂分别作为阳极和阴极组装阴离子交换膜电解槽(AEMWE)进行电解性能测试,结果如图 7 所示。图 7(a)为该电解槽在 1.0 mol/L KOH 电解液(60°C)中的极化曲线,可以看出其性能显著优于以 NiS_x @NF 或商用 Ir/C 为阳极的对比体系,在电池电压 1.72 V 和 1.88 V 时分别实现 0.5 A/cm^2 和 1.0 A/cm^2 的工业级电流密度。图 7(b)表明, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ @NF || Pt/C@NF 在 1.72 V 恒定电压下连续运行 200 h 后,电流密度未出现明显衰减,展现出优异的运行稳定性。该结果



1—Ir/C@NF || Pt/C@NF; 2— NiS_x @NF || Pt/C@NF; 3— $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x$ @NF || Pt/C@NF
(a) AEMWE 的 LSV 图

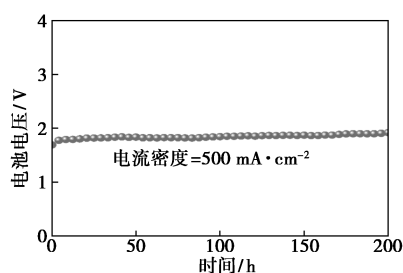
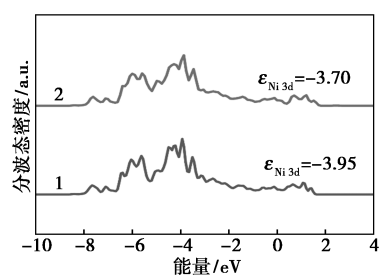
(b) $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF \parallel \text{Pt}/\text{C}@NF$ 的计时电压测试图

图 7 AEMWE 性能测试

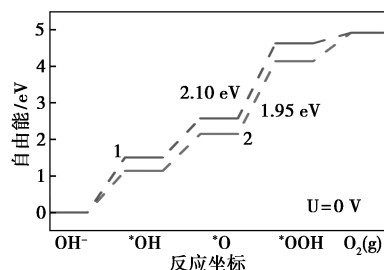
表明, $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 基电解槽在工业级水电解系统中具有实际应用价值。

3.6 密度泛函理论计算

基于密度泛函理论计算(DFT)系统解析 Mo 掺杂对 NiS_x 电子结构及反应机理的影响, 结果如图 8 所示。由图 8(a)分波态密度(PDOS)曲线可知, 相较于 $\text{NiS}_x@NF$ ($\epsilon_{\text{Ni}3d} = -3.95$), $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 中 Ni 的 d 带中心向费米能级方向偏移至 -3.70 eV, 这种电子结构调控作用有利于优化氧中间体 ($^*O/^*OOH$) 的吸附强度^[25-26]。图 8(b) OER 吉布斯自由能显示, *O 向 *OOH 转化步骤为两种催化剂的速率控制步骤(RDS), 其中 $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$ 在该步骤的能垒为 1.95 eV, 较 $\text{NiS}_x@NF$ (2.10 eV) 显著降低。计算结果从原子尺度揭示 Mo 掺杂通过调节 Ni 位点的电子结构, 有效降低 RDS 的活化能, 证实 Mo 掺杂有效优化了 OER 过程的热力学驱动力。



(a) PDOS



(b) 吉布斯自由能

1— $\text{NiS}_x@NF$; 2— $\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$

图 8 催化剂的 PDOS 图与吉布斯自由能图

4 结论

本研究通过水热-气相沉积法在 NF 基底上构建了三维分级球状结构的钼掺杂硫化镍 ($\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{S}_x@NF$) 复合材料。电化学测试表明, 该催化剂材料展现出卓越的 OER 性能, 在 10、100 mA/cm^2 电流密度下分别仅需 160 mV 和 250 mV 的过电位, 且在 100 mA/cm^2 高电流密度下连续运行 150 h 后未出现活性衰减。结合 XPS、HRTEM 等表征与 DFT 理论计算, 证实 Mo 掺杂通过以下机制提升催化性能: ①诱导 Ni 位点 3d 轨道电子重排, 使 d 带中心上移 0.25 eV, 优化氧中间体吸附能; ②促进高价态 Ni^{3+} 活性位点的形成, 降低 *O 向 *OOH 决速步能垒至 1.95 eV; ③构建三维多孔结构增加电催化活性面积 ($C_{dl} = 24.19 \text{ mF}/\text{cm}^2$)。进一步组装的阴离子交换膜电解槽在 1.72 V 低槽压下即可实现 500 mA/cm^2 工业级电流密度, 并在 200 h 连续运行中保持稳定。该工作通过电子结构调控与微纳结构设计的协同策略, 为开发高效稳定的过渡金属硫化物电解水催化剂提供了理论依据和技术路径。

参考文献

- [1] Shu K Y, Guan B, Zhuang Z Q, *et al.* Reshaping the energy landscape: Explorations and strategic perspectives on hydrogen energy preparation, efficient storage, safe transportation and wide applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 97: 160-213.
- [2] Chen S B, Zhuo Y L, Wang X, *et al.* Advances of layered double hydroxide electrocatalysts for high-current-density alkaline water/seawater splitting [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 510: 215832.
- [3] Roque B A C, Cavalcanti M H C, Brasileiro P P F, *et al.* Hydrogen-powered future: Catalyzing energy transition, industry decarbonization and sustainable economic development: A review [J]. *Gondwana Research*, 2025, 140: 159-180.
- [4] 倪耀琪, 朱恒恺. “双碳”目标下氢能发展机遇、难点与路径选择 [J]. *现代化工*, 2024, 44(2): 1-8.
- [5] Chen Y R, Liu D N, Zhao Q Q, *et al.* IrO_x - MoO_3 nano-heterostructure electrocatalysts for efficient acidic water oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146255.
- [6] Guo L L, Chi J Q, Cui T, *et al.* Phosphorus defect mediated electron redistribution to boost anion exchange membrane-based alkaline seawater electrolysis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(31): 2400975.
- [7] Hao J C, Zhuang Z C, Cao K C, *et al.* Unraveling the electronegativity-dominated intermediate adsorption on high-entropy alloy electrocatalysts [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2662.
- [8] Wang K X, Wang X Y, Li Z J, *et al.* Designing 3D dual transition

- metal electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte: Beyond oxides[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105162.
- [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.
- [10] Xu M Y, Liu M, Gong Z Z, *et al.* Iron-promoted rapid self-reconstruction of nickel-based catalysts for efficient oxygen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 678: 161086.
- [11] Han M H, Pin M W, Koh J H, *et al.* Improving the oxygen evolution reaction using electronic structure modulation of sulfur-retaining nickel-based electrocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(47): 27034–27040.
- [12] Radinger H, Connor P, Tengeler S, *et al.* Importance of nickel oxide lattice defects for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(21): 8259–8266.
- [13] Zhang Y Y, Chen M X, Guo P, *et al.* Magnetic field-enhanced water splitting enabled by bifunctional molybdenum-doped nickel sulfide on nickel foam[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(10): 50–63.
- [14] Zhang Y, Guo H R, Ren J K, *et al.* MoO_3 crystal facets modulation by doping heteroatom Fe from polyoxometalate for quasi-industrial oxygen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120582.
- [15] Xiong S S, Wang L D, Chai H R, *et al.* Molybdenum doped induced amorphous phase in cobalt acid nickel for supercapacitor and oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 1695–1706.
- [16] Zheng L X, Zhao Y J, Bao Z Y, *et al.* High-valence Mo doping and oxygen vacancy engineering to promote morphological evolution and oxygen evolution reaction activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 43953–43962.
- [17] Liu Y M, Yang D, Liu Z Y, *et al.* Nickel foam supported cobalt phosphate electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 461: 228165.
- [18] Wang C, Li W, Kistanov A A, *et al.* Structural engineering and electronic state tuning optimization of molybdenum-doped cobalt hydroxide nanosheet self-assembled hierarchical microtubules for efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 398–406.
- [19] 杨宏麟, 储伟, 张君君. 微波硫化法制备铁基硫-氧复合化合物及其电化学析氧性能研究[J]. *现代化工*, 2025, 45(4): 201–207.
- [20] Tao Y H, Jiang W D, Wang H, *et al.* Tuning electronic structure of hedgehog-like nickel cobaltite via molybdenum-doping for enhanced electrocatalytic oxygen evolution catalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 657: 921–930.
- [21] Tao S S, Wen Q B, Jaegermann W, *et al.* Formation of highly active $\text{NiO}(\text{OH})$ thin films from electrochemically deposited $\text{Ni}(\text{OH})_2$ by a simple thermal treatment at a moderate temperature: A combined electrochemical and surface science investigation[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(2): 1508–1519.
- [22] Gao C, Pan L, Wang H, *et al.* Cerium doping-induced enrichment of Ni_3S_4 phase for boosting oxygen evolution reaction[J]. *ChemSuschem*, 2024, 17(16): e202400056.
- [23] Ke W C, Zhang Y, Imbault A L, *et al.* Metal-organic framework derived iron-nickel sulfide nanorods for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(40): 20941–20949.
- [24] Huang J Z, Sheng H Y, Ross R D, *et al.* Modifying redox properties and local bonding of Co_3O_4 by CeO_2 enhances oxygen evolution catalysis in acid[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3036.
- [25] Zhang G K, Pei J J, Wang Y S, *et al.* Selective activation of lattice oxygen site through coordination engineering to boost the activity and stability of oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2024, 63(36): e202407509.
- [26] Zhu J W, Lu R H, Xia F J, *et al.* Crystalline-amorphous heterostructures with assortative strong-weak adsorption pairs enable extremely high water oxidation capability toward multi-scenario water electrolysis[J]. *Nano Energy*, 2023, 110: 108349. ■
-
- (上接第 178 页)
- [12] Liu W, Qi J, Bai P, *et al.* Utilizing spatial confinement effect of N atoms in micropores of coal-based metal-free material for efficiently electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118974.
- [13] Zhou T, Zhou Y, Ma R, *et al.* Nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres as a highly active and stable metal-free electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *Carbon*, 2017, 114: 177–186.
- [14] Zhang Y, Li X, Wang Q, *et al.* A wax gourd flesh-derived porous carbon activated by different activating agents as lithium ion battery anode material[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(19): 23776–23785.
- [15] Xie J, Zhao X, Wu M, *et al.* Metal-free fluorine-doped carbon electrocatalyst for CO_2 reduction outcompeting hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2018, 57(31): 9640–9644.
- [16] Pels J R, Kapteijn F, Moulijn J A, *et al.* Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis[J]. *Carbon*, 1995, 33(11): 1641–1653.
- [17] Duan X, Xu J, Wei Z, *et al.* Metal-free carbon materials for CO_2 electrochemical reduction[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1701784.
- [18] Jung H, Lee S Y, Won D H, *et al.* Understanding selective reduction of CO_2 to CO on modified carbon electrocatalysts[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(12): 1615–1621.
- [19] Xu J Y, Kan Y H, Huang R, *et al.* Revealing the origin of activity in nitrogen-doped nanocarbons towards electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(10): 1085–1089.
- [20] Takele Menisa L, Cheng P, Qiu X, *et al.* Single atomic Fe- N_4 active sites and neighboring graphitic nitrogen for efficient and stable electrochemical CO_2 reduction[J]. *Nanoscale Horiz*, 2022, 7(8): 916–923. ■