**DOI**：10.19789/j.1004-9398.2024.03.013
**文献引用**：宋高航，张太严，巩书燕，等．钴基催化剂用于电催化水氧化研究进展［J］．首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（3）：142-156.
SONG G H，ZHANG T Y，GONG S Y，et al. Advances in cobalt-based catalysts for electrocatalytic water oxidation［J］. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（3）：142-156.

# 钴基催化剂用于电催化水氧化研究进展*

宋高航#，张太严#，巩书燕**，田　洋**
（首都师范大学化学系，北京　100048）

**摘要**：电催化裂解水产氢的能量消耗主要源于析氧反应（OER）。开发高效、低成本的OER电催化剂加快电解水OER反应具有重要的科学和现实意义。钴基催化剂具有高活性、良好的电化学稳定性和较高的电子传导能力，能够有效促进OER反应的进行，逐渐成为化学和材料领域的研究热点。梳理总结目前关于钴基OER催化剂研究的前沿进展对于设计高效电解水催化剂具有重要的借鉴意义。本文归纳总结了目前报道的钴氧化物、钴氢氧化物、钴硫化物、钴磷化物、钴氮化物和钴硒化物6类钴基OER催化剂用于电解水领域的最新合成策略及其在不同酸碱环境中的适用性。从有望替代商业化$IrO_2$和$RuO_2$催化剂的角度出发，讨论了提高钴基OER催化剂外在活性和内在活性的不同方法，提出了钴基催化剂用于电解水研究的未来发展方向。

**关键词**：电解水；析氧反应；钴基催化剂；电催化
**中图分类号**：O614　　**文献标志码**：A

# Advances in cobalt-based catalysts for electrocatalytic water oxidation*

SONG Gaohang#，ZHANG Taiyan#，GONG Shuyan**，TIAN Yang**
（Department of Chemistry，Capital Normal University，Beijing　100048）

**Abstract**：The energy consumption for hydrogen production via electrocatalytic water splitting primarily originates from the oxygen evolution reaction（OER）. Developing efficient and cost-effective OER electrocatalysts to accelerate the OER reaction in water electrolysis holds significant scientific and practical importance. Cobalt-based catalysts，known for their high intrinsic activity，good electrochemical stability，and high electron conductivity，have shown the capability to effectively promote the OER reaction，gradually emerging as a research hotspot in the field of chemistry and materials. Summarizing the current frontier advances in cobalt-based OER catalysts is of crucial reference value for researchers investigating electrocatalytic water splitting. This paper summarizes the latest synthesis strategies of six types of cobalt-based OER catalysts，including cobalt oxides，cobalt hydroxides，cobalt sulfides，cobalt phosphides，cobalt nitrides and cobalt selenides，reported so far for use in the field of water electrolysis，and their applicability in different acid-base environments. From a perspective more likely to replace commercial $IrO_2$ and $RuO_2$，a comprehensive discussion on different

收稿日期：2024-02-26
* 北京市自然科学基金项目（2244065）
# 第一作者
** 通信作者：7013@cnu.edu.cn；tianyang@cnu.edu.cn

methods to enhance the external and internal activities of cobalt-based catalysts is provided, along with proposed future directions for the research of cobalt-based OER catalysts in water electrolysis.

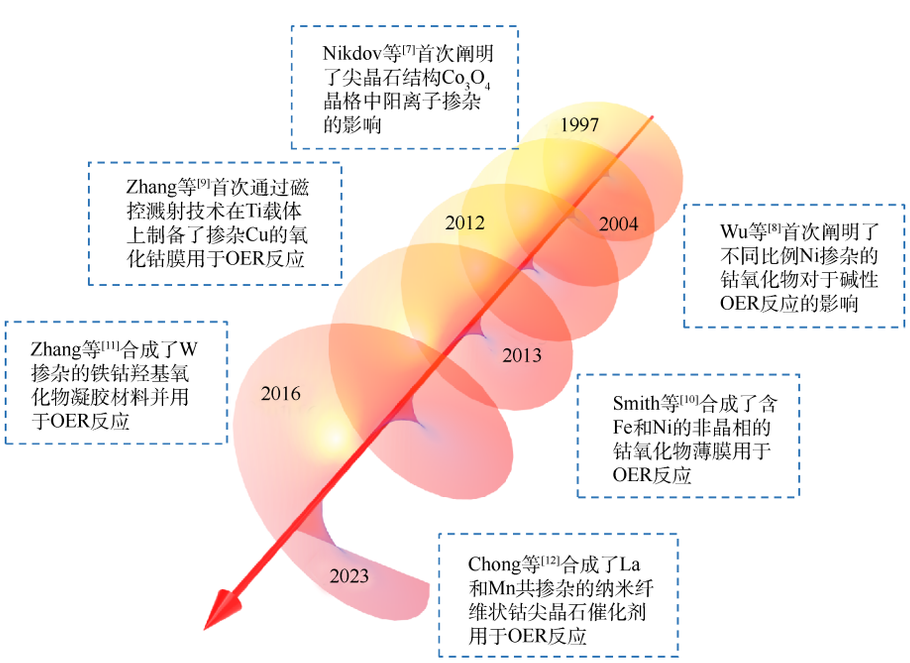
**Keywords**: water electrolysis; oxygen evolution reaction (OER); cobalt-based catalyst; electrocatalysis

**CLC**: O614 **DC**: A

## 0 引 言

$H_2$由于环境友好、质量比能量密度高、原料来源丰富,是一种理想的能源载体[1]。在各种制氢策略中,电解水制氢是最简单和最清洁的方法之一[2-3]。然而,该技术的工业化仍然受到动力学缓慢的阳极半反应的限制,即析氧反应(oxygen evolution reaction,OER),需要较大的过电位来提供足够的电流,造成电能的浪费。发展高效的OER催化剂降低电解水的过电位是人们亟须研究的重要课题之一。目前,商业上$IrO_2$和$RuO_2$被认为是有效的OER催化剂,但这些贵金属催化剂的高成本、稀缺性以及在碱性条件下的不稳定性,严重阻碍了其规模化应用[4-6]。因此,寻找高效、经济的OER催化剂对促进电解水制氢技术的发展至关重要。钴基催化剂用于电催化水氧化历史发展流程如图1所示[7-12]。20世纪年代末,人们逐渐开始研究钴基催化剂用于研究电催化水氧化过程,随着技术的不断发展,研究者们采用磁控溅射和其他合成技术精确调控其他元素掺杂的钴基催化剂,从简单的制备到精确调控元素掺杂再到如今新型钴基催化剂的合成,钴基催化剂应用于电解水的研究不断深入。

钴基催化剂在水氧化反应中表现出良好的稳定性和催化活性,这表明其在OER领域具有巨大的应用潜力,近几年钴基催化剂用于电催化水氧化发表论文数统计如图2所示,发表的论文数量也呈逐年上涨的趋势。目前,研究者们从不同角度提高钴基催化剂的性能:Guzman等[13]提出钴基材料在理论上是可以成为OER最优的催化剂之一;Zhao等[14]制备了一种Co/氮化钒(vanadium nitride,VN)纳米异质结,VN作为牺牲促进剂促进Co氧化和自重构为$Co_3O_4$和CoOOH对$OH^-$表现出更高的吸附能,从而有利于OER反应;Wang等[15]将$Co^{2+}$接枝到S掺杂的石墨烯上,S的引入提高了Co位点的内在活性,在OER的异质界面上形成分子明确、高活性的电催化位点;Huang等[16]制备出一种$Co_3O_4$负载在P掺杂碳材料上的催化剂用于OER反应,P掺杂剂和$Co_3O_4$的协同作用是提高OER电催化活性的关键;Wang等[17]通过沸石咪唑酯骨架(zeolitic imidazolate frameworks,ZIFs)触发的多巴胺快速聚合反




注:OER为析氧反应。

**图1 钴基催化剂用于电催化水氧化历史发展流程[7-12]**

应,制备了一种笼罩在笼中的Co/N共掺杂的空心多孔碳作为OER催化剂,$Co^{2+}$和N之间的协同作用使OER表现出较低的过电势和电势差。尽管以上尝试确实提高了一些钴基催化剂的性能,但是如何筛选更有希望替代目前商用$IrO_2$和$RuO_2$电催化剂,实现规模化应用仍然面临重要挑战。因此,总结钴基催化剂对OER性能的影响,同时剖析钴基OER催化剂的未来发展方向,对于将来设计性能优良的OER电催化剂具有积极的参考价值。本文归纳了近年各种钴基催化剂对OER催化性能的研究,并对其在不同酸碱环境下实用性及商业发展前景提出合理的讨论和建议。

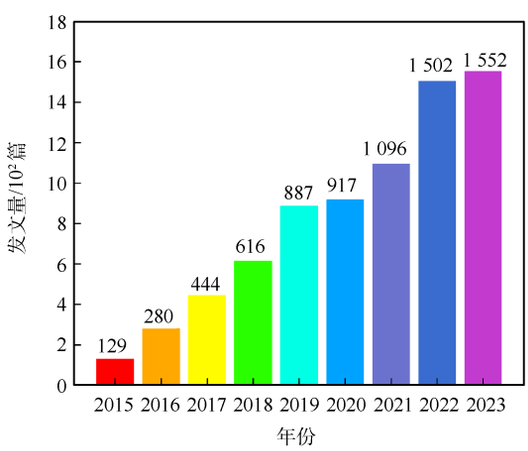



**图2　近年钴基催化剂用于电催化水氧化发表论文数量**

## 1　OER催化基本原理及其设计依据

OER作为一个有多种反应中间体的四电子转移反应,包括*OH、O*、*OOH等多个反应中间体,*指固体催化剂的表面吸附位点,其具有的动力学缓慢的特点,是提高水分解效率的主要瓶颈[18-19]。无论在酸性或碱性电解质中,都具有相似的OER催化机理,有关反应机理如下:

$$OH^- + * \rightarrow *OH + e^-, \quad (1)$$

$$*OH + OH^- \rightarrow O* + e^- + H_2O, \quad (2)$$

$$O* + OH^- \rightarrow *OOH + e^-, \quad (3)$$

$$*OOH + OH^- \rightarrow * + O_2(g) + e^- + H_2O, \quad (4)$$

上述反应活性中间体都包括催化剂表面活性位点和氧中间体之间形成的*OH、O*和*OOH[20]。

1912年,诺贝尔化学奖得主Sabatier曾提出在催化剂表面上的活性位点与反应中间体的结合能不应太强或太弱,适中的结合能将有利于中间体的吸附和解吸,从而获得更高的催化活性[21]。对于OER催化反应,由于难以直接测量每个活性中间体的吸附能以及*OH和*OOH具有趋于相同的吸附位和吸附能,所以Man等[22]通过中间体O*的吸附能评估电化学催化剂的析氧活性。对于大多数材料,*OOH和*OH的吸附能差($\Delta E$)为

$$\Delta E = \Delta E_{*OOH} - \Delta E_{*OH} = (3.2 \pm 0.2)\ \text{eV},$$

式中:$\Delta E_{*OOH}$为*OOH的吸附能;$\Delta E_{*OH}$为*OH的吸附能。通过比较$\Delta E$确定催化剂的OER活性,一般来说,当催化剂的活性中间体对O*吸附能太强,*OOH的形成便会受到限制,故O*到*OOH的转化成为决定性的一步。与氧结合的催化剂既不能太强也不能太弱。因此,调控催化剂活性位点与O*的吸附能是优化催化性能的重要手段之一。

## 2　用于电解水OER反应的钴基催化剂

Co是地球上含量丰富的元素之一,且钴基化合物作为高效和稳定的OER催化剂已经被广泛研究,根据构成的元素种类不同,目前研究中常见的可用于OER反应的钴基催化剂可分为钴氧化物、钴氢氧化物、钴硫化物、钴磷化物、钴氮化物和钴硒化物6类。

### 2.1　钴氧化物

在钴基催化剂中钴氧化物已经被深入研究,常见的适用于OER的钴氧化物包括CoO、$CoO_2$和$Co_3O_4$等。在研究酸性电解水中,尖晶石结构的$Co_3O_4$因其在酸性条件下具有良好的稳定性和电导率,所以被研究人员广泛且深入研究,通过元素掺杂、尺寸和形貌控制以及界面工程设计等方法提高$Co_3O_4$在酸性OER的电催化性能。

Wang等[23]报道了一种将Ba阳离子掺杂到$Co_3O_4$框架中形成$Co_{3-x}Ba_xO_4$的材料(图3(a、b)),Ba阳离子的引入促进了氧化物路径机制(oxide pathway mechanism,OPM)的激发,同时提高了酸性电解水的活性;Ba阳离子的加入缩短了Co原子之间距离,促进了$OH^-$的吸附,引发O—O偶联的OPM路径,从而提升酸性体系中的水氧化性能。Zhang等[24]报道了一种具有氧缺陷和金属缺陷型$Co_3O_4$(图3(c)),揭示了电解水反应中缺陷类型对其重构过程和最终活性结构的影响规律,结合原位表征和理论计算表明钴氧化物转化为非晶[Co-$(OH)_6$]中间态,*OH吸附和脱质子的速率不匹配导致催化剂发生不可逆重构(如O缺陷会导致*OH吸附更强和脱质子速率更弱,为重构提供了驱动力;Co缺陷有

利于脱氢,减缓重构速率),该结果将有助于研究析氧过程中的真实活性位点,助力高活性电催化剂的设计与制备。Huang 等[25]构建了 $Co_3O_4/CeO_2$ 作为酸性 OER 催化剂(图 3(d、e)),通过引入纳米晶体 $CeO_2$ 形成非均相的 $Co_3O_4/CeO_2$ 纳米复合材料来增强 $Co_3O_4$ 的固有催化活性;$CeO_2$ 的引入改变了 $Co_3O_4$ 电子结构,并在 $Co_3O_4$ 中形成了更有利于发生局部键合的环境,除此之外,催化剂中 $Co^{3+}$ 也被氧化为更有利 OER 反应的 $Co^{4+}$,并在电化学条件下抑制 $Co_3O_4$ 的电荷积累,这是绕过 $Co_3O_4$ 中潜在的氧化还原步骤的关键,从而导致大量的表面重建,以此来增强酸性 OER 催化活性。Zhang 等[26]在外部施加的高电位下获得的 $CoO_2$ 可以在酸性环境中稳定在 $MnO_2$ 主体上,$MnO_2$ 可以作为基质材料通过在酸性电解液中加入微量的 $Co^{2+}$ 来促进氧化钴的沉积(图 3(f));当施加高电压值(相对于标准氢电极>1.8 V)时,形成的 $CoO_2$ 可以作为 OER 过程的稳定活性位点;经熔融盐处理后,所得 90-Co-$MnO_2$ 在反

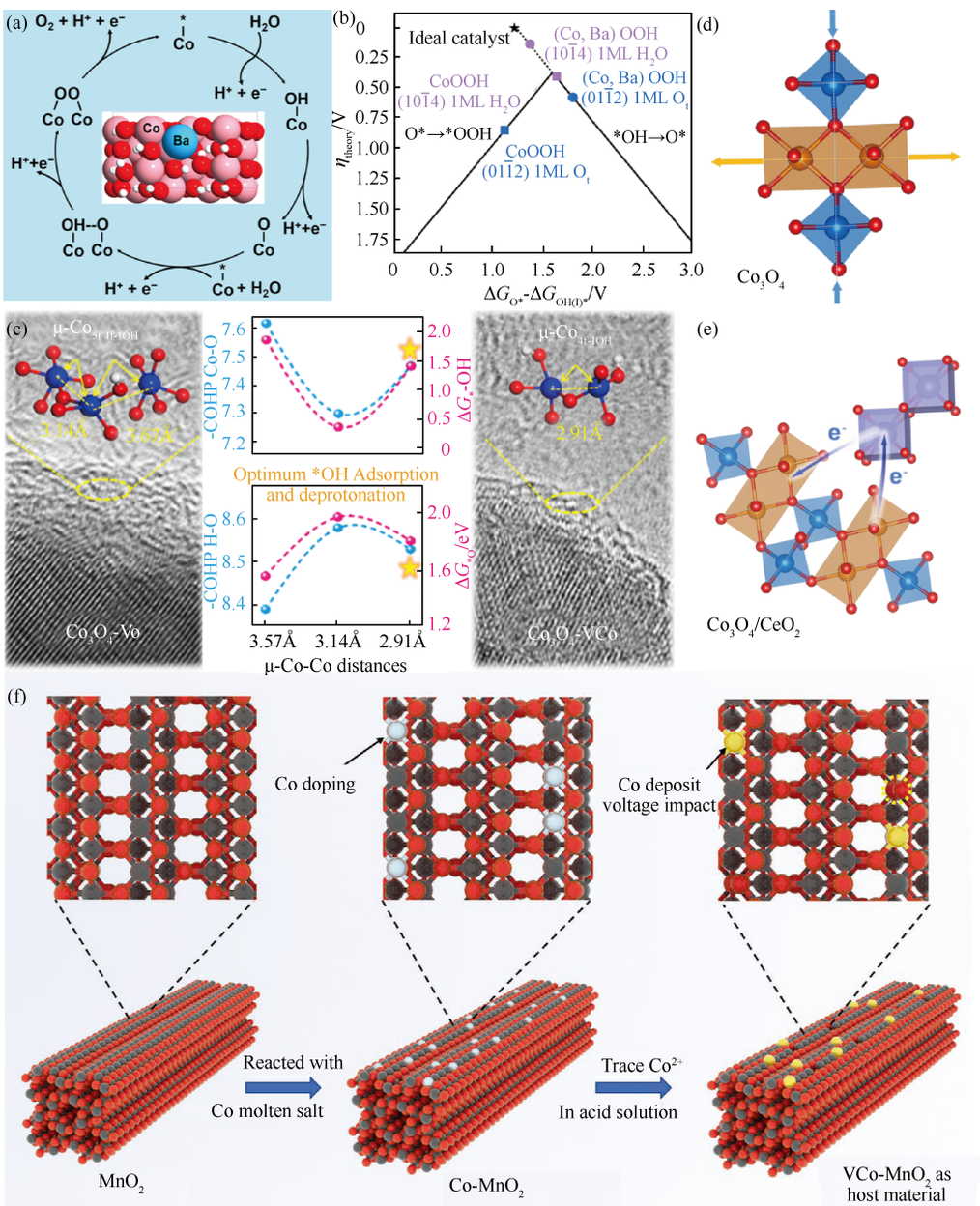



**图 3　提高钴氧化物在酸性 OER 的电催化性能方法**

**(a、b)Ba 离子掺杂的 $Co_3O_4$ 的示意[23];(c)空位缺陷和金属缺陷对 $Co_3O_4$ 的影响的示意[24];(d、e)$Co_3O_4$ 和 $CeO_2$ 的复合材料的结构示意[25];(f)90-Co-$MnO_2$ 材料的合成路线[26]**

应中具有更多的$CoO_2$沉积位点和更高的酸性OER活性(增强了6.9倍);密度泛函理论(density functional theory,DFT)计算表明,沉积的钴氧化物可以作为活性位点,从而有效降低决速步骤的反应能垒。Senthil等[27]制备了一种由Co金属有机框架衍生的掺Fe、C涂层的$Co_3O_4$纳米复合材料,并实现在掺杂氟的氧化锡(fluorine-doped tin oxide,FTO)玻璃(Fe-$Co_3O_4$@C/FTO)上原位生长,作为一种高效和稳定的酸性OER无黏结剂电极;Fe掺杂适当地调节了碳包覆$Co_3O_4$的初级粒径和电子结构,改变了其微观结构,从而提高$Co_3O_4$对酸性OER的催化效率和稳定性。在酸性OER过程中,$Co_3O_4$相对稳定,能够长时间保持催化活性,但其比表面积通常较低,限制了整体催化性能,未来可通过结构工程设计、杂化材料和理论计算等方法来进一步提高其催化性能。

在上述酸性电解水的研究中,钴氧化物确实有一定的突破进展,除此之外,近几年关于钴氧化物的碱性电解水研究也有不错的发展。Jung等[28]通过控制反应条件,研究了非天然六角形氧化钴(h-CoO)转变为其他各种钴氧化物的路径(图4(a)),如立方岩盐氧化钴、尖晶石$Co_3O_4$、三方晶系$Co(OH)_2$和三方晶系CoOOH,研究了制备的几种钴氧化物作为OER催化剂,阐明了其构效关系;在钴氧化物材料中,尖晶石$Co_3O_4$的催化活性最佳,是通过h-CoO颗粒的氧化相变直接沉积在导电基板上,而不需要额外的涂层工艺,其通过相变的高效化学黏附表明$Co^{3+}$快速氧化为$Co^{4+}$,从而提高了OER活性。Du等[29]在CoO纳米棒上沉积了Ru纳米颗粒,通过电化学氧化处理后形成厚度仅为2 nm的$RuO_2$/$CoO_x$层(图4(b));电化学测试结果表明$RuO_2$/$CoO_x$催化OER的过电位为0.24 V,转换频率(turnover frequency,TOF)为3.6 $s^{-1}$,塔菲尔(Tafel)斜率为70 mV/dec,反应电流明显大于$RuO_2$;红外光谱(infrared spectrometry,IR)法观察到明显的OOH振动模式;DFT计算结果表明$RuO_2$/$CoO_x$中Ru价态有所降低,这归因于界面电荷转移;$RuO_2$/$CoO_x$催化OER的决速步为*OOH转变为$O_2$,决速步骤能垒仅为0.50 eV。采用元素掺杂和形貌调控策略来提高碱性电解水中的OER性能是可行的途径,但是注重材料的微观结构是十分必要的,发展纳米钴氧化物材料,利用纳米效应提高其比表面积和电子传输效率是未来发展的一个方向。

## 2.2　钴氢氧化物

钴氢氧化物通常被认为转化为CoOOH或者$CoO_2$作为高OER活性的"真实催化剂"。目前,钴氢氧化物电催化剂的研究主要集中在:(1)尺寸和形貌控制,通过制备超薄纳米片,可以暴露出更多的活性位点,进一步提高催化的性能[30-31];(2)界面工程设计,通过将氢氧化钴与其他过渡金属氧化物或氢氧化物结合,产生大量的多相界面,促进了高活性位点的产生[32-33];(3)控制中间态,通过掺杂可以调节氢氧化钴的表面电荷分布,从而降低催化过程的活化能,提高催化活性[34-35]。

Guo等[30]开发了一种通过化学气相沉积和电沉积来制备三维(3-dimensional,3D)多孔材料的2步方法,该材料3D $Co(OH)_2$@NCNTs@NF作为水电解的双功能催化剂表现出优异的性能(图5(a)),OER和析氢反应(hydrogen evolution reaction,HER)在1 mol/L KOH中达到10 mA/$cm^2$电流密度的过电位分别为270和170 mV;理论计算表明,N掺杂不仅能有效增强底物与CoOOH活性物质之间的相互

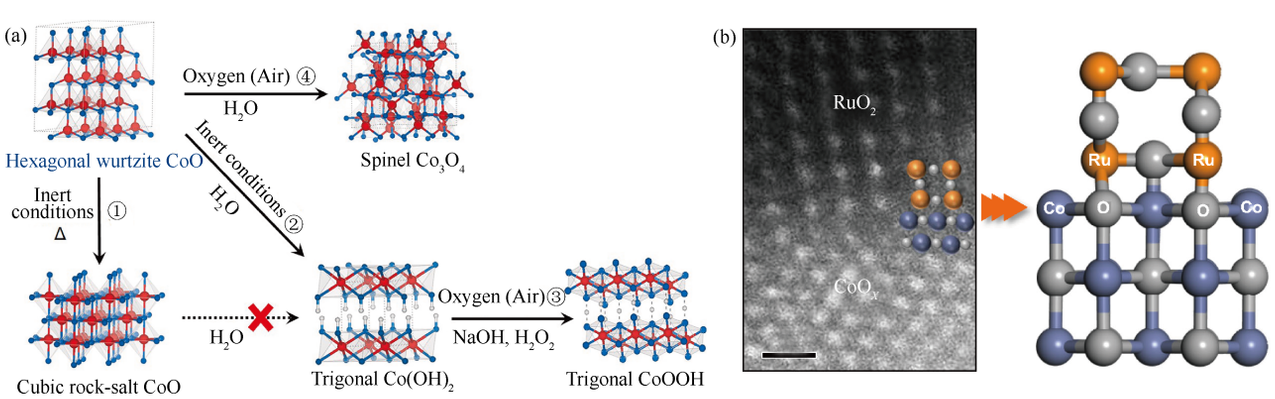



**图4　提高钴氧化物在碱性OER的电催化性能方法**

**(a)天然六角形氧化钴(h-CoO)转化成其他物种的示意[28];(b)$RuO_2$/CoOx的结构示意[29]**

作用,还能调节CoOOH的电子结构,以加速OER过程中$O_2$的释放。Yao等[32]另辟蹊径,通过调节$Co^{4+}$生成能来提高氢氧化钴OER性能的范例,以硫化钴($CoS_\alpha$,$\alpha$=2、4/3、1、9/8、3/4)为模型催化剂(图5(b)),在各种$CoS_\alpha$表面原位电化学形成无定形CoOOH层,提出了通过调节CoOOH的价带最大值(valence band maximum,VBM)和$CoS_\alpha$的导带最小值(conduction band minimum,CBM)之间的分子间能隙($\Delta E_{inter}$)来降低$CoO_2$的形成能,从而降低OER所需的过电位;结合电化学和原位光谱方法表明,CoOOH/$Co_9S_8$与CoOOH或CoOOH/$CoS_\alpha$相比较,CoOOH/$Co_9S_8$中Co物种更易被氧化为$CoO_2$/$Co_9S_8$;经过DFT计算表明,重构得到的$CoO_2$/$Co_9S_8$可以精确地提高氧中间体的吸附能力,从而降低了决速步骤的能垒,提高了OER性能。Dou等[34]提出了插值原理,并通过插值理论(催化剂设计是基于插值原理,高价阳离子掺杂剂,如$W^{6+}$,削弱与中间体的结合强度;而阳离子空位,如$Co^{3+}$,提高中间体的结合能,和其相反的调制效应创建更多的电子状态,其中$W_D$-$Co_V$-2的电子态导致OER中间体接近理想的能量)调节W掺杂剂和Co空位使CoOOH对OER催化活性最优(图5(c)),又因为W掺杂剂和Co空位的作用相反,二者在调节Co位的电子态方面有协同作用,使接近理想的中间体结合能,显著降低催化过电位,并通过电化学表征实验验证极大增强了催化活性。Moysiadou等[35]通过电化学和原位光谱学方法结合,对CoOOH的OER反应机理进行研究,CoOOH催化剂中的实际催化活性物种是$CoO_2$,并且$CoO_2$和Co(Ⅲ)、Co(Ⅲ/Ⅳ)是同时存在的,后续采用拉曼光谱验证了Co—OO*反应中间体,这种超氧物种是在CoOOH转化为$CoO_2$的过程中产生的(图5(d));经过实验表征和DFT计算,提出了一种可能发生的反应机理,Co的超氧中间体是通过2个晶格氧协同形成的,这样可以避免反应*OOH的生成,从而打破理论过电位的限制。Peng等[36]在γ相氧化钴(γ-CoOOH)纳米片上锚定了一种离散悬垂配位不饱和的[$IrO_5$]基团来避免单原子存在的晶格取代和层内固定的空间限制,改变Ir单原子的空间构型制备了$Ir_1$/$CoOOH_{sur}$和$Ir_1$/$CoOOH_{lat}$共2种不同的贵金属基催化界面(图5(e)),Ir单原子的不同位置排列产生了2个不同的活性位点,均削弱了γ-CoOOH对氧中间体的吸附,这是由于O 2p波段中心的上移;此外,$Ir_1$/$CoOOH_{sur}$表现出比$Ir_1$/$CoOOH_{lat}$更弱的*OH吸附能力(更接近于理想催化剂);因此,$Ir_1$/$CoOOH_{sur}$催化剂因具有独特的空间结构和电子效应协同优化了含氧中间体的吸附,从而降低了催化剂的OER反应的决速步骤的能垒。Zhang等[37]在γ-CoOOH纳米片上通过不同方法合成了2种构型的Fe-Co双位点催化剂(图5(f)),立体构型的Fe-Co位点(stereo-Fe-Co DSC)和平面构型Fe-Co位点(planar-Fe-Co DSC),且平面Fe-Co DSC具有优异的OER性能(电流密度分别为10和100 mA/$cm^2$时,过电位分别为190和229 mV),优于立体Fe-Co DSC(电流密度分别为10和100 mA/$cm^2$时,过电位分别为210和256 mV);在决速步骤中,适当的Fe-Co间距和空间方向有利于双位点将中间体脱氢成*O—O*,O*中间体可以直接耦合形成*O—O*而不是*OOH,这可以克服OER中四电子转移步骤的局限性。钴基氢氧化物在碱性OER反应中具有独特的优势,元素掺杂是提高其催化活性研究的热点,其中过渡金属通常具有多种氧化态,这使得其在多种化学反应和环境下具有灵活性,是十分具有发展潜力的研究方向,但其中的深层反应机理和催化活性中心的研究还不够明确,需要进一步地探索和发现。

### 2.3 钴硫化物

在钴基催化剂中,钴硫化物因具有相对较高的电导率、多价态和丰富的晶体结构,被认为是一种非常有前途的OER电催化材料。然而其在OER过程中不可避免地会发生结构和化学组分的重构,因此,钴硫化物催化剂的合理设计对钴基催化剂的发展是至关重要的。

Wang等[38]开发了一种单原子调控策略,来构建原子分散Zr掺杂$Co_9S_8$/$Co_3O_4$异质结构上具有Co-Co双核活性位点(dinuclear active sites,DASs)的催化剂(图6(a)),X射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure,XAFS)结果表明,具有合适原子间Co-Co距离(0.28 nm)的双核Co-Co位点可通过双位点机制促进O—O键的形成;此外,$Co_9S_8$具有高导电性,其独特的Co-Co键连续网络结构,有利于提高OER过程中的快速电荷转移过程;Zr离子的引入引发了具有细长Co—O键的S—Co—O非均相晶界界面(heterogeneous grain boundary interface,HGBI)的产生,该界面防止了连续循环过程中的失活,并提高了对酸腐蚀的抵抗力,从而显示出对酸性水氧化的卓越耐久性(500 h)。Yu等[39]报告了通过简单

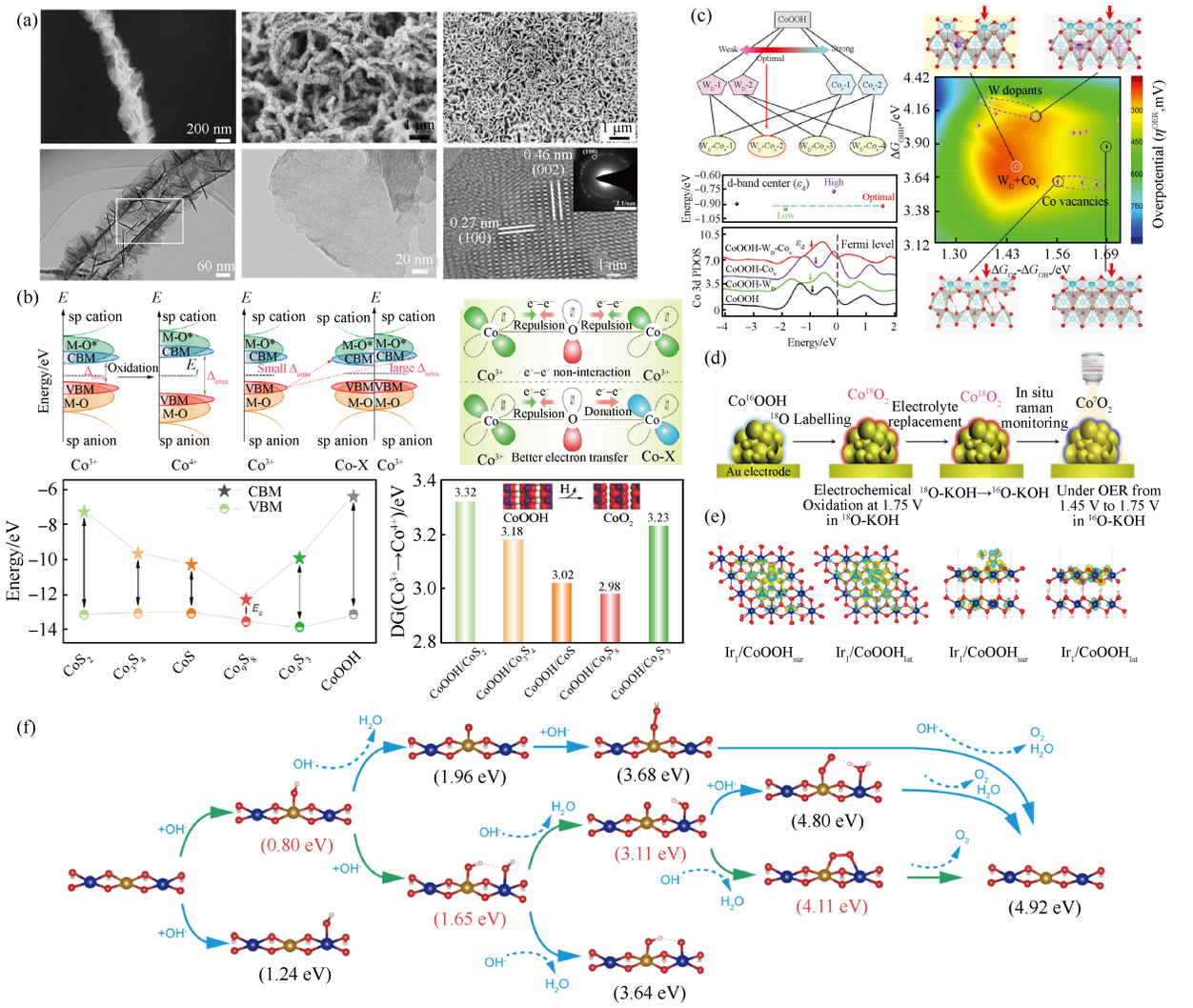


图5　提高钴氢氧化物OER性能方法

(a)3D $Co(OH)_2$@NCNTs@NF材料的形貌[30];(b)调节CoOOH的价带最大值(VBM)和$CoS_\alpha$的导带最小值(CBM)关系示意[32];(c)CoOOH-$W_D$-$Co_v$的W掺杂和$Co_v$作用示意[34];(d)通过原位表征检测到$CoO_2$的示意[35];(e)$Ir_1$/CoOOH不同构型的结构示意[36];(f)平面构型Fe-Co位点的反应路径[37]

的室温离子交换策略来制造结构紊乱,主要是将S引入结晶性钴氧化物中形成S-$CoO_x$(图6(b)),与结晶形态相比,结构无序的S-$CoO_x$催化剂中低配位氧含量增加,缺陷位点丰富,使S-$CoO_x$在碱性环境中对OER和HER的催化活性都有较大改善;采用S-$CoO_x$作为OER和HER的电极催化剂所搭建的电解水装置,在1 mol/L KOH溶液中仅需1.63 V就可达到10 mA/$cm^2$的电流密度;通过计算OER过程吉布斯自由能($\Delta G$)的变化来评估S-$CoO_x$的OER活性,结果显示,在无序S-$CoO_x$催化剂中,HER的动力学增强,OER的$\Delta G$变化减小,因而产生高效的电化学水分解活性。Chen等[40]设计了一种具有优异OER催化性能的Co-Fe双原子催化剂(图6(c)),其过电位为240 mV,电流密度为10 mA/$m^2$时的TOF为146 $s^{-1}$;DFT计算证实了Fe和Co之间的强电子耦合作用,导致d带结构具有改善的电催化活性;与S和N配位的Co位点能够实现有效的位点间电子转移,而与N配位Fe位点有助于Co位点的化学稳定性,从而保证催化剂具有良好的OER活性。

## 2.4　钴磷化物

近年来,钴基催化剂中纳米结构的钴磷化物材料已经成为非贵金属OER催化剂中的新兴材料。过渡金属杂原子的掺入能调节金属磷化物的导电性能以及结合能,能让这些二元过渡金属磷化物表现出更优的催化性能;此外,钴磷化物在碱性介质中具有良好的稳定性且催化剂会在表面重建形成

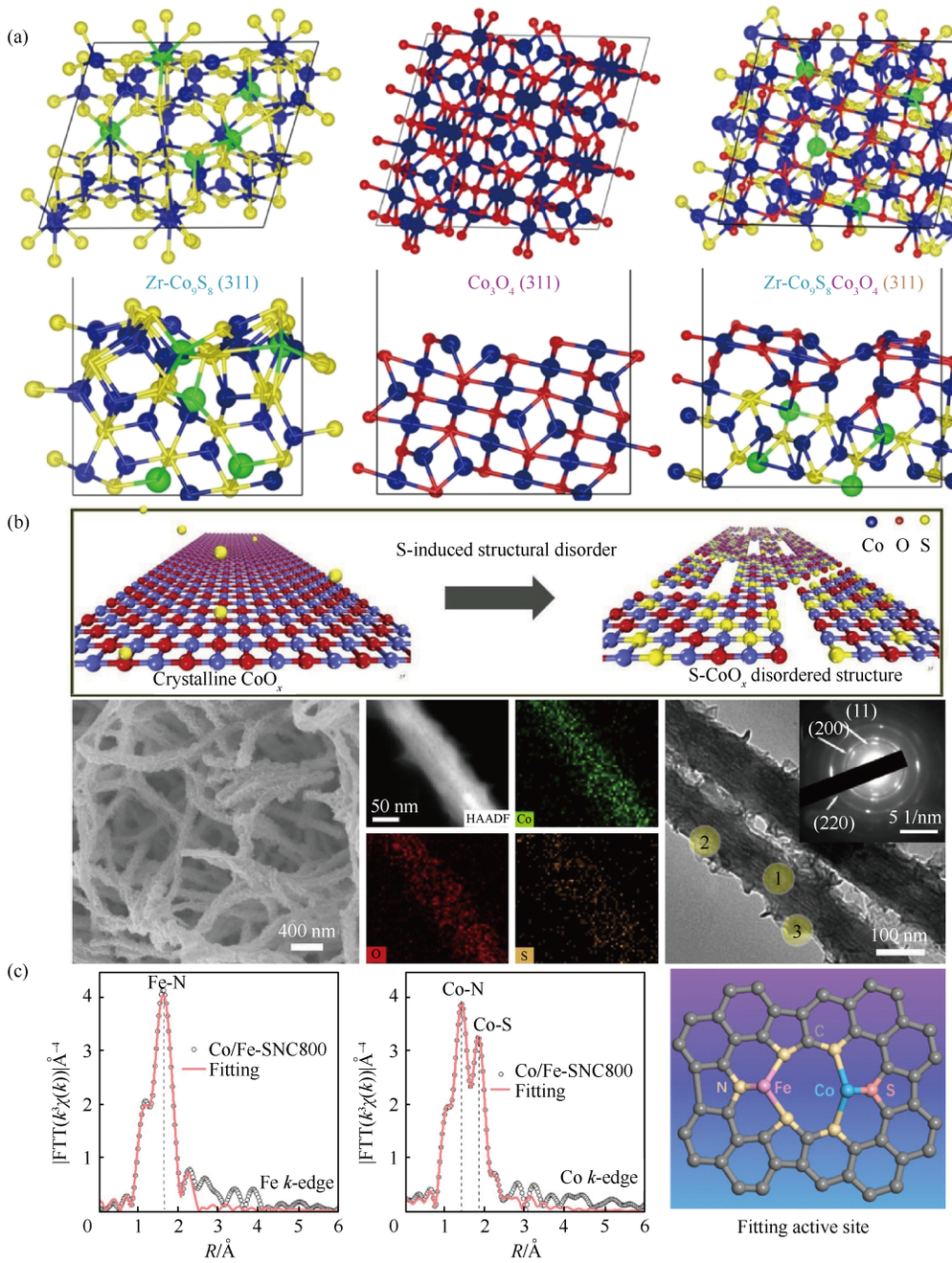
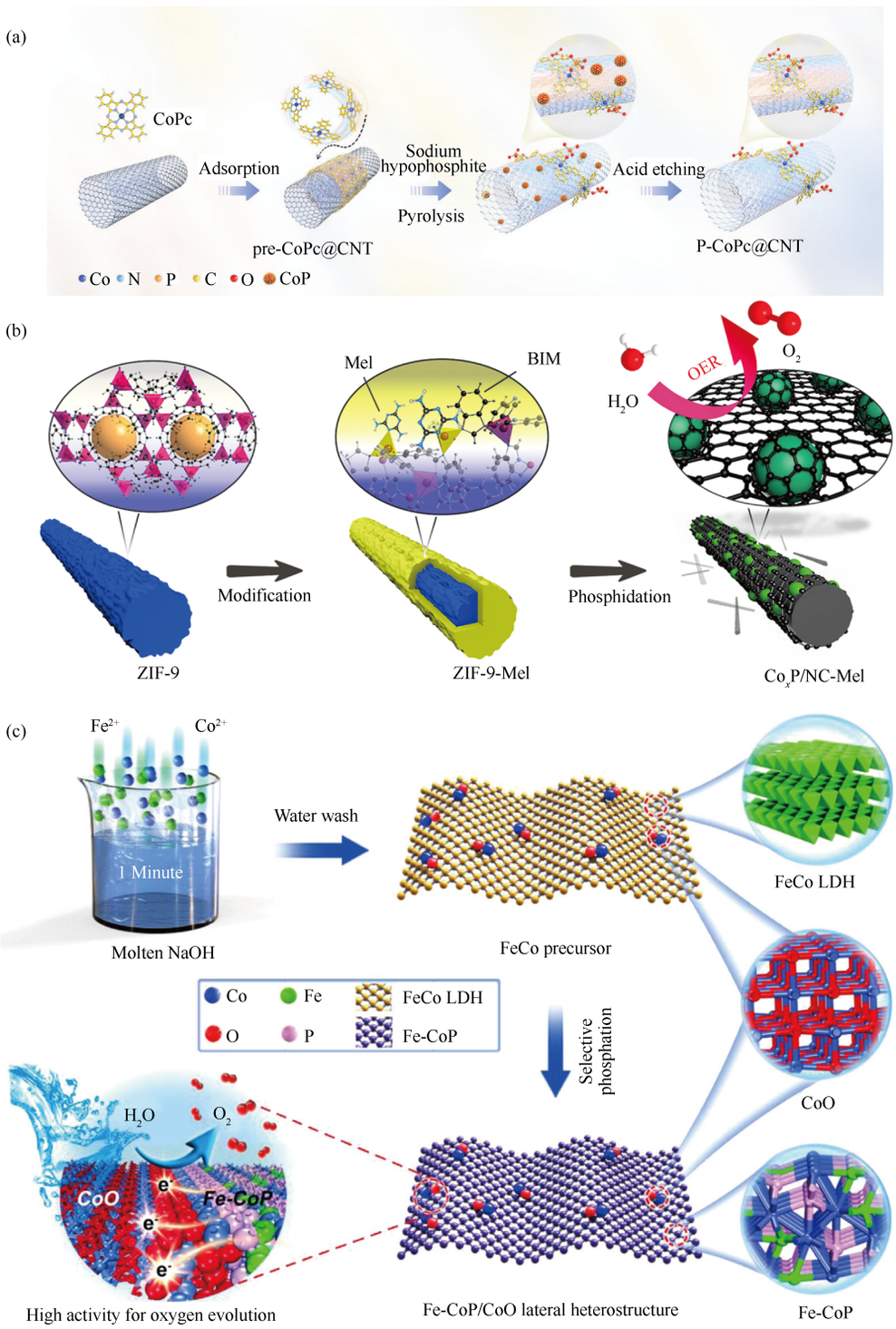



**图 6　提高钴硫化物 OER 性能方法**

**(a)Zr-$Co_9S_8$/$Co_3O_4$(311)材料的结构示意[38];(b)S-$CoO_x$的结构示意和形貌表征[39];(c)Co-Fe 双原子与 S、N 配位的结构示意[40]**

氧化物/氢氧化物,可以充当良好的 OER 催化剂的前驱体;因此,钴磷化物催化剂的设计对指导后续钴基催化剂的发展也是十分重要的。

Liu 等[41]提出在 CoPc@CNT 中的 $Co_1N_4$ 位点上引入轴向的 $PO_4$ 配位,通过调控反应路径,提高其本征 OER 活性(图 7(a));轴向的 $PO_4$ 配位直接参与 OER 反应,以 $HPO_4$-$Co_1N_4$ 中间体的脱氢过程取代 Co—O—H 的脱氢过程,大幅降低了反应能垒;当催化剂中 Co 的质量分数仅含 2.7% 时,含有轴向 $PO_4$ 配位的 P-CoPc@CNT 催化剂在碱性条件下具有 300 mV 的反应过电位及 41.7 mV/dec 的 Tafel 斜率,相比于没有轴向 $PO_4$ 配位的 CoPc@CNT 催化剂,OER 反应活性得到了大幅提高。Liu 等[42]采用 $C_3H_6N_6$ 修饰 ZIF-9,通过 Co 与 $C_3H_6N_6$ 中的 N 供体位点的配位,在 ZIF-9 表面构建稳定的 Co 位点(图 7(b));DFT 计算表明,由 $C_3H_6N_6$ 引发的 ZIF-9 表面工程不




注:Mel为三聚氰胺;BIM为苯并咪唑。

**图7 提高钴磷化物OER性能方法**

**(a)P-CoPc@CNT材料的合成示意[41];(b)$Co_xP$/NC-Mel材料的合成示意[42];(c)Fe-CoP/CoO材料的合成示意[43]**

仅在配位不饱和Co位点进行,而且ZIF-9中的$C_7H_6N_2$和$C_3H_6N_6$之间的热力学有利配体交换过程发生在配位不饱和与饱和Co位点上,并随后在高温下与P反应,生成了具有高密度反应位点和促进电荷/物质传输的一维磷化钴($Co_xP$)电催化剂;由$Co_xP$原位部分氧化诱导产生的$Co_xP$@Co-O/NC,在$Co_xP$和Co—O物种活性位点的协同催化下表现出优异的OER活性以及出色的电化学耐久性。Hu等[43]采用快速熔融碱辅助策略,成功制备出二维层状铁钴氢氧化物(layered double hydroxide,LDH)/氧化钴

(FeCo LDH/CoO)纳米片,通过进一步选择性磷化,得到了Fe-CoP/CoO二维面内异质结构纳米片(图7(c));该异质结构的强耦合界面CoP/CoO暴露在材料表面,可以与电解液很好地接触,增加电荷传输密度和加快反应动力学;基于以上结构特点,Fe-CoP/CoO催化剂表现出优异的OER性能,即电流密度为10 mA/cm$^2$时,过电位为219 mV;DFT计算表明CoP/CoO界面处氧的存在可以降低材料决速步骤的吉布斯自由能,有利于OER反应过程。

### 2.5 钴氮化物

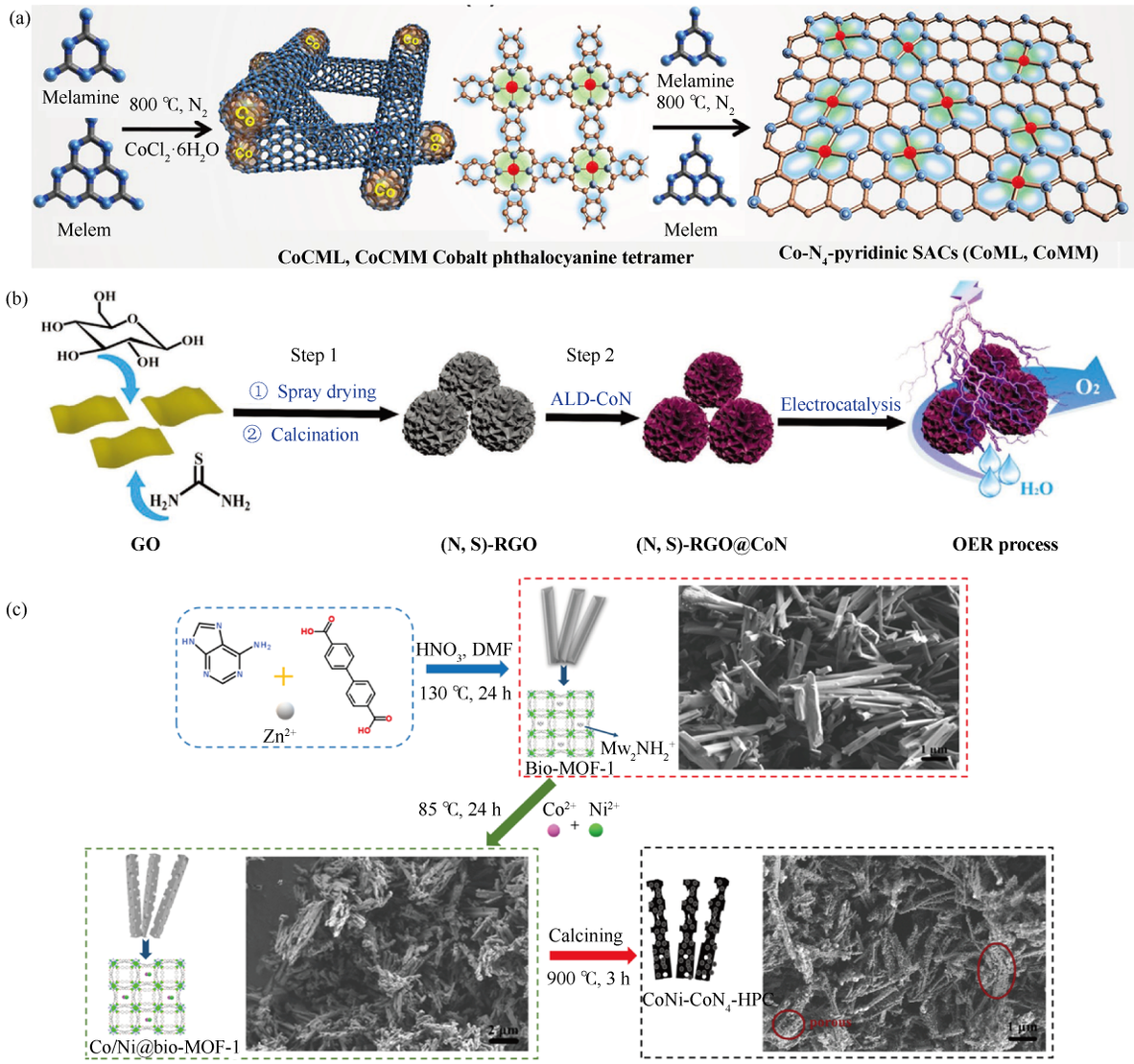
钴氮化物具有良好的电子传导性能、电催化性能、磁性以及良好的稳定性。全部的钴基氮化物可以分成二元钴基氮化物、金属掺杂的钴基氮化物以及三元钴基氮化物3类。二元钴基氮化物主要包括$Co_4N$、$Co_3N$、$Co_2N$和CoN。N原子分布于Co金属骨架的间隙位置。N原子的插入使原有Co金属的晶格扩张,增加了Co原子之间的间距,从而改变了原有结构。而且,随着N含量的增加,相邻的Co元素的电子云重叠增加,CoN的电子离域将逐渐减小,电导率也逐渐降低。掺杂工程可以有效地调节材料的电子结构,降低反应动力学能垒,也可以在材料中引入额外的缺陷。近年来,钴氮化物由于具有出色的电化学性能和可调节的电子结构,使得钴氮化物的研究较深入。

Kumar等[44]报道了一种在富含吡啶N的石墨烯网络中嵌入高密度的Co单原子催化剂(single-atom catalysts,SACs),得到了10.6%的Co SACs材料(图8(a));高度多孔的碳网络在Co SACs中具有增加的共轭和邻近的Co位点修饰的作用,显著增强了在1 mol/L KOH中的电催化OER;基于同步加速器的广角X射线散射(wide-angle X-ray scattering,WAXS)证实了亚纳米聚类不存在,而散射数据的拟合证实了嵌入碳质支架上的吡啶Co-$N_4$;分离的Co中心促进了高效和稳定的电催化OER;通过协同的金属-载体相互作用,催化剂在1.65 V下达到2 209 mA/mg的质量活性,稳定性>300 h;原位同步辐射分析探讨了缺电子的Co—O配位中间态的形成,加速了OER动力学;DFT研究表明,该催化剂具有较低的吉布斯自由能和良好的电子传输能力,Co-$N_4$ SACs是OER的潜在候选者。Guo等[45]采用了原子层沉积(atomic layer deposition,ALD)技术的材料制备策略,将CoN锚定在N和S共掺杂的还原型氧化石墨烯(reduced graphene oxide,RGO)上,合成了一种高活性和耐用的含CoN的OER电催化剂(N,S)-RGO@CoN(图8(b));纳米结构的CoN在(N,S)-RGO基体上的均匀生长和强化学耦合使材料在电解质中具有良好的电催化活性和耐用性,在10 mA/cm$^2$的电流密度下记录了220 mV的OER过电势,在20 mA/cm$^2$的条件下连续催化20 h,法拉第效率接近100%,是一种良好的OER电催化剂。Liu等[46]利用双金属离子共交换金属有机骨架化合物(metal organic frameworks,MOFs)前驱体,并结合热解策略原位制备了包覆在N掺杂多孔碳中的高度分散的CoNi合金纳米颗粒CoNi-$CoN_4$-HPC-900(图8(c));该材料制造了独特的3D多孔结构以及高密度的CoNi-$CoN_4$活性中心,从而获得了优异的双功能催化活性和耐久性;同步辐射表征证明了材料中催化活性中心为$CoNi_3$-$CoN_4$复合活性位点;DFT计算证明CoNi-$CoN_4$活性中心比$CoN_4$活性中心更有利于氧还原(oxygen reduction reaction,ORR)和OER动力学过程。

### 2.6 钴硒化物

钴硒化物因其优异的导电性、独特的三维电子排布和形貌以及良好的电催化性能而受到研究人员的广泛关注。由于其本征催化活性远低于$IrO_2$和$RuO_2$催化剂,因此,如何合理地设计钴硒化物催化剂来达到理想的OER催化性能是一项重要挑战。

Wang等[47]通过一种新颖的Ar/$O_2$等离子体诱导的“一石三鸟”策略,成功地在$CoSe_2$材料中实现同步剥离、立方至正交的相转变以及表面氧化重构(图9(a)),o—$CoSe_2$—O超薄纳米片(ultrathin nanosheets,UNs)在1 mol/L KOH溶液中表现出优异的OER电催化性能;在10 mA/cm$^2$电流密度的条件下,相应的过电位只需要251 mV,优于目前已报道的大多数OER电催化剂;进一步的DFT计算证明剥离、立方至正交的相转变以及合适的表面氧化重构(富含氧缺陷的氧化层)三者之间的协同作用是引起OER性能显著提升的主要原因。Zhang等[48]采用化学气相沉积制备了$Fe_{0.4}Co_{0.6}Se_2$纳米框架作为OER电催化剂(图9(b)),其在10 mA/cm$^2$电流密度下OER过电位为270 mV;实验和理论结果表明适当的Fe掺杂可以优化局域Co自旋状态,从而提升Co价态并改善其催化活性;该工作提出了一种基于掺杂诱导自旋态调控的新观点,并从电子自旋调控角度解释了铁钴硒催化活性的掺杂改善机制。

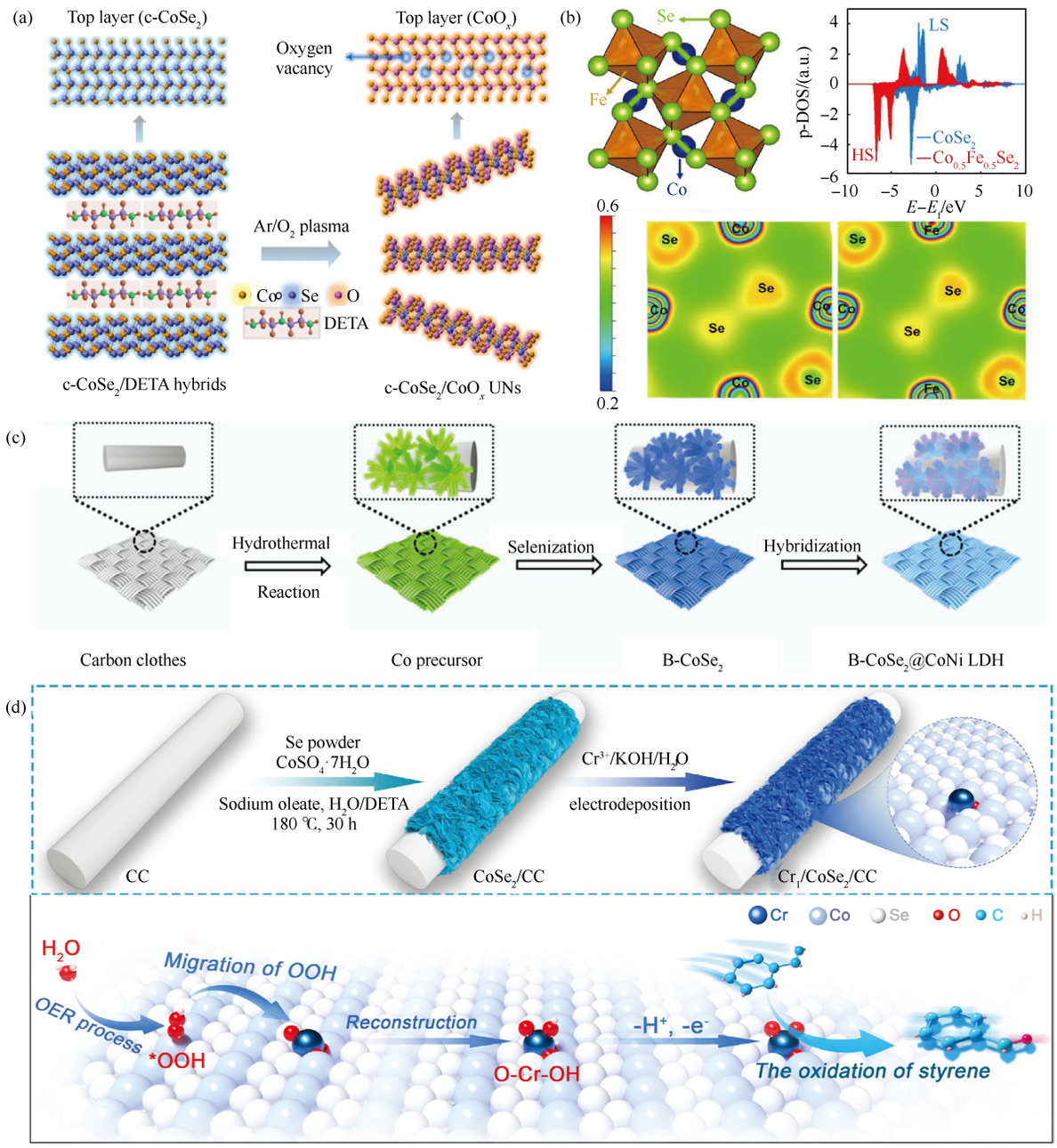



注:SACs为单原子催化剂;GO为氧化石墨烯;RGO为还原氧化石墨烯;DMF为N,N-二甲基甲酰胺。

**图8　提高钴氮化物OER性能方法**

**(a)SACs材料的合成示意[44];(b)(N,S)-RGO@CoN材料的合成示意[45];(c)CoNi-CoN$_4$材料的合成示意[46]**

Song等[49]通过水热-硒化-杂化的方法,在碳布上可控合成了一种新型的连续生长3D混合纳米结构阵列(hybrid nanostructured arrays,HNA)(图9(c)),即$CoSe_2$@CoNi LDH HNA,其中排列的$CoSe_2$纳米管阵列被CoNi LDH纳米片覆盖;因此,$CoSe_2$纳米管阵列B-$CoSe_2$和CoNi LDH纳米片之间存在一定的镂空结构和强电子耦合效应,这使$CoSe_2$@CoNi LDH HNA具有良好的电子传输能力、较强的反应动力学和丰富的活性位点;$CoSe_2$@CoNi LDH HNA作为三功能催化剂,在OER和HER反应中均表现出良好的电催化性能;以$CoSe_2$@CoNi LDH HNA作为电极的电解槽仅需施加1.58 V即可达到10 mA/cm$^2$的电流密度,同时保持70 h稳定循环的柔性锌空电池;理论计算表明,构建的异质结可以有效降低反应能垒,提高电子传输能力,从而有利于提高电催化性能。Dang等[50]制备了一种单原子催化剂,Cr原子分散在$CoSe_2$载体($Cr_1/CoSe_2$)上,其中Co和Cr位点分别具有氧化水和苯乙烯的特定功能(图9(d));基于同位素示踪法、同位素标记原位拉曼光谱以及同步辐射实验,提出了一种串联反应机理以解释$Cr_1/CoSe_2$对苯乙烯选择性氧化性能的增强:首先,*OOH中间体是在水氧化过程中由$Cr_1/CoSe_2$的共位生成的;其次,*OOH将从相邻的Co位点迁移到Cr位点;再次,Cr-SACs的配位环境在*OOH的攻击下形成了一种新的O—Cr—OH结构;最后,经过质子耦合电子转移过程形成的O—Cr—O




注:DETA 为二亚乙基三胺;UNs 为超薄纳米片;LDH 为层状双氢氧化物。

**图 9　提高钴硒化物 OER 性能方法**

**(a)o—$CoSe_2$—O UNs材料的结构示意[47];(b)$Fe_{0.4}Co_{0.6}Se_2$材料的结构示意[48];(c)$CoSe_2$@CoNi LDH 混合纳米结构阵列材料的合成示意[49];(d)$Cr_1/CoSe_2$/CC 的合成示意和机理示意[50]**

物种进一步催化苯乙烯的氧化裂解。在这种串联体系的框架内,*OOH 中间体从相邻的 Co 位点迁移,促进了 O—Cr—O 中间体的形成,从而大大加速了 OER 中间体的动力学,并将其转化为苯乙烯。

## 3　讨　论

目前,针对钴基催化剂中的钴硫化物、钴磷化物、钴氮化物和钴硒化物的研究取得了一定的进展,但是替代商业化催化剂仍有诸多问题,而上述所讨论的钴基催化剂中的钴氧化物和钴氢氧化物是最有望替代 $IrO_2$ 和 $RuO_2$ 的 OER 催化剂的候选材料。其中钴氧化物更适用于酸性条件下的OER反应,之前诸多关于钴氧化物的研究是通过构建异质结构来提升OER电催化的性能,但是这些研究都是利用异质界面来调控钴氧化物的电子态和本征活性,而关于通过引入电负性相差极大或相同粒径的单原

子来调控Co原子的间距,从而改变OER反应路径来达到提升OER电催化性能的研究尚少。而钴氢氧化物更适用于碱性条件下的OER反应:(1)因为在碱性条件下,$OH^-$更容易吸附到催化剂表面与O原子进行电子传递,从而促进$O_2$的析出,而在酸性条件下,需要更高的能量才能促使OER反应进行;(2)碱性条件下的溶液中有更多的$OH^-$,这些离子有利于钴氢氧化物表面形成更有利的活性位点,促进氧化还原反应的进行;(3)在碱性条件下,钴氢氧化物相对更稳定、更耐腐蚀,能够保持较长时间的催化活性。相对于之前利用异质结、负载贵金属等策略来提高OER电催化性能的研究来说,通过在钴氢氧化物上负载过渡金属单原子或双原子以提高OER电催化性能的研究,从而代替商业化的$IrO_2$和$RuO_2$,具有更大的发展空间。

## 4 结束语

虽然,现在有许多关于钴基催化剂对OER性能的研究,但是仍未解决非贵金属材料可以代替商业化催化剂的问题,大部分研究都是关于贵金属单原子掺杂对OER性能提升的影响。因此,基于酸性条件下OER,未来可以在钴氧化物催化剂上负载低电负性的阳离子或者与Co离子的粒径相近的阳离子代替钴氧化物中的Co离子,从而增强OER催化活性;若是基于碱性条件下OER,未来可以在钴氢氧化物催化剂上负载过渡元素单原子研究对OER性能的影响,利用单原子的金属-载体电子相互作用(electronic metal-support interaction, EMSI)效应去调控含氧中间体的结合能以及通过增强金属载体电子相互作用,促进金属原子与载体之间的电子转移,从而改变金属原子的电子结构;并利用单原子的量子尺寸效应去优化钴基催化剂催化相的电子结构,指导研究者可以找到最优的OER钴基催化剂,并为工业化电解水的发展提供新思路。

### 参 考 文 献


[1] GALLAGHER J. Emissions from natural hydrogen[J]. Nature Energy, 2023, 8(8): 774-774.

[2] LI J C, ZHANG C, ZHANG C, et al. Green electrosynthesis of 5, 5′-azotetrazolate energetic materials plus energy-efficient hydrogen production using ruthenium single-atom catalysts [J]. Advanced Materials, 2022, 34(32): 2203900.

[3] ZHANG W Z, LIU M H, GU X, et al. Water electrolysis toward elevated temperature: advances, challenges and frontiers[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(11): 7119-7192.

[4] CHEN F Y, WU Z Y, ADLER Z, et al. Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: from mechanistic understanding to reactor design [J]. Joule, 2021, 5(7): 1704-1731.

[5] YU M Q, BUDIYANTO E TÜYSÜZ H. Principles of water electrolysis and recent progress in cobalt-, nickel-, and iron-based oxides for the oxygen evolution reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(1): e202103824.

[6] XIE X H, DU L, YAN L T, et al. Oxygen evolution reaction in alkaline environment: material challenges and solutions[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(21): 2110036.

[7] NIKOLOV I, DARKAOUI R, ZHECHEVA E, et al. Electrocatalytic activity of spinel related cobalties $M_xCo_{3-x}O_4$ (M = Li, Ni, Cu) in the oxygen evolution reaction [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 429(1): 157-168.

[8] WU G, LI N, ZHOU D R, et al. Anodically electrodeposited Co+Ni mixed oxide electrode: preparation and electrocatalytic activity for oxygen evolution in alkaline media [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10): 3682-3692.

[9] ZHANG Q, WEI Z D, LIU C, et al. Copper-doped cobalt oxide electrodes for oxygen evolution reaction prepared by magnetron sputtering [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 822-830.

[10] SMITH R D L, PREVOT M S, FAGAN R D, et al. Photochemical route for accessing amorphous metal oxide materials for water oxidation catalysis [J]. Science, 2013, 340(6128): 60-63.

[11] ZHANG B, ZHENG X L, VOZNYY O, et al. Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts[J]. Science, 2016, 352(6283): 333-337.

[12] CHONG L, GAO G P, WEN J G, et al. La- and Mn-doped cobalt spinel oxygen evolution catalyst for proton exchange membrane electrolysis[J]. Science, 2023, 380(6645): 609-616.

[13] GUZMAN V A, VAZQUEZ S J, OLIVER T M A, et al. Influence of cobalt on electrocatalytic water splitting in NiCoFe layered double hydroxides [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(6): 4515-4526.

[14] ZHAO X M, HAN Q L, LI J D, et al. Ordered macroporous design of sacrificial Co/VN nano-heterojunction as bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries [J]. Chemical

Engineering Journal,2022,433:133509.
[15] WANG J, GE X M, LIU Z L, et al. Heterogeneous electrocatalyst with molecular cobalt ions serving as the center of active sites [J]. Journal of the American Chemical Society,2017,139(5):1878-1884.
[16] HUANG Y B,ZHANG M,LIU P,et al. $Co_3O_4$ supported on N, P-doped carbon as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. Chinese Journal of Catalysis,2016,37(8):1249-1256.
[17] WANG T, HE Y, LIU Y J, et al. A ZIF-triggered rapid polymerization of dopamine renders Co/N-codoped cage-in-cage porous carbon for highly efficient oxygen reduction and evolution [J]. Nano Energy, 2021, 79: 105487.
[18] ZHAO Y G, SASEENDRAN D P A, HUANG C, et al. Oxygen evolution/reduction reaction catalysts: from in situ monitoring and reaction mechanisms to rational design[J]. Chemical Reviews,2023,123(9):6257-6358.
[19] WU D L, CHEN D, ZHU J W, et al. Ultralow Ru incorporated amorphous cobalt-based oxides for high-current-density overall water splitting in alkaline and seawater media[J]. Small,2021,17(39):2102777.
[20] XU H X, CHENG D J, CAO D P, et al. A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts[J]. Nature Catalysis,2018,1(5):339-348.
[21] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design [J]. Science, 2017, 355 (6321):eaad4998.
[22] MAN I C, SU H Y, CALLE - VALLEJO F, et al. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces[J]. ChemCatChem,2011,3(7):1159-1165.
[23] WANG N,OU P,MIAO R K,et al. Doping shortens the metal/metal distance and promotes OH coverage in non-noble acidic oxygen evolution reaction catalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145 (14):7829-7836.
[24] ZHANG R R,PAN L,GUO B B,et al. Tracking the role of defect types in $Co_3O_4$ structural evolution and active motifs during oxygen evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society,2023,145(4):2271-2281.
[25] 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,2021,12:3036.
[26] ZHANG X Y, FENG C, DONG B, et al. High-voltage-enabled stable cobalt species deposition on $MnO_2$ for water oxidation in acid[J]. Advanced Materials, 2023, 35(13):2207066.
[27] SENTHIL R D,CHENG P Y,CHENG C C,et al. In-situ grown metal-organic framework-derived carbon-coated Fe-doped cobalt oxide nanocomposite on fluorine-doped tin oxide glass for acidic oxygen evolution reaction[J]. Applied Catalysis B(Environmental),2022,303:120899.
[28] JUNG H, MA A, ABBAS S A, et al. A new synthetic approach to cobalt oxides: designed phase transformation for electrochemical water splitting [J]. Chemical Engineering Journal,2021,415:127958.
[29] DU K, ZHANG L F, SHAN J Q, et al. Interface engineering breaks both stability and activity limits of $RuO_2$ for sustainable water oxidation [J]. Nature Communications,2022,13:5448.
[30] GUO P,WU J,LI X B,et al. A highly stable bifunctional catalyst based on 3D $Co(OH)_2$@NCNTs@NF towards overall water-splitting[J]. Nano Energy,2018,47:96-104.
[31] FENG C, ZHANG Z R, WANG D D, et al. Tuning the electronic and steric interaction at the atomic interface for enhanced oxygen evolution [J]. Journal of the American Chemical Society,2022,144(21):9271-9279.
[32] YAO N, WANG G W, JIA H N, et al. Intermolecular energy gap-induced formation of high-valent cobalt species in CoOOH surface layer on cobalt sulfides for efficient water oxidation [J]. Angewandte Chemie International Edition,2022,61(28):e202117178.
[33] LEE W H, HAN M H, KO Y J, et al. Electrode reconstruction strategy for oxygen evolution reaction: maintaining Fe-CoOOH phase with intermediate-spin state during electrolysis [J]. Nature Communications, 2022,13:605.
[34] DOU Y H, YUAN D, YU L P, et al. Interpolation between W dopant and Co vacancy in CoOOH for enhanced oxygen evolution catalysis [J]. Advanced Materials,2022,34(2):2104667.
[35] MOYSIADOU A,LEE S,HSU C S,et al. Mechanism of oxygen evolution catalyzed by cobalt oxyhydroxide: cobalt superoxide species as a key intermediate and dioxygen release as a rate-determining step[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142 (27): 11901-11914.
[36] PENG L S,YANG N,YANG Y Q,et al. Atomic cation-vacancy engineering of NiFe-layered double hydroxides for improved activity and stability towards the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(46):24612-24619.
[37] ZHANG T Y, JIANG J J, SUN W M, et al. Spatial configuration of Fe-Co dual-sites boosting catalytic

intermediates coupling toward oxygen evolution reaction [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,2024,121(6):e2317247121.

[38] WANG L G, SU H, ZHANG Z, et al. Co-Co dinuclear active sites dispersed on zirconium-doped heterostructured $Co_9S_8/Co_3O_4$ for high-current-density and durable acidic oxygen evolution [J]. Angewandte Chemie International Edition,2023,62(49):e202314185.

[39] YU X X, YU Z Y, ZHANG X L, et al. Highly disordered cobalt oxide nanostructure induced by sulfur incorporation for efficient overall water splitting [J]. Nano Energy,2020,71:104652.

[40] CHEN C L, SUN M Z, ZHANG F, et al. Adjacent Fe site boosts electrocatalytic oxygen evolution at Co site in single-atom-catalyst through a dual-metal-site design [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(4): 1685-1696.

[41] LIU Y, ZHANG S S, JIAO C, et al. Axial phosphate coordination in Co single atoms boosts electrochemical oxygen evolution[J]. Advanced Science, 2023, 10(5): 2206107.

[42] LIU H H, YANG S X, MA J Y, et al. Surface engineering of MOFs as a route to cobalt phosphide electrocatalysts for efficient oxygen evolution reaction [J]. Nano Energy,2022,98:107315.

[43] HU X M, ZHANG S L, SUN J W, et al. 2D Fe-containing cobalt phosphide/cobalt oxide lateral heterostructure with enhanced activity for oxygen evolution reaction[J]. Nano Energy,2019,56:109-117.

[44] KUMAR P, KANNIMUTHU K, ZERAATI A S, et al. High-density cobalt single-atom catalysts for enhanced oxygen evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society,2023,145(14):8052-8063.

[45] GUO D Y, ZENG Z H, WAN Z X, et al. A CoN-based OER electrocatalyst capable in neutral medium: atomic layer deposition as rational strategy for fabrication[J]. Advanced Functional Materials,2021,31(24):2101324.

[46] LIU Y S,CHEN Z C,XU L Z,et al. CoNi nanoalloy-Co-$N_4$ composite active sites embedded in hierarchical porous carbon as bi-functional catalysts for flexible Zn-air battery[J]. Nano Energy,2022,99:107325.

[47] WANG X,ZHUANG L Z,JIA Y,et al. Plasma-triggered synergy of exfoliation,phase transformation,and surface engineering in cobalt diselenide for enhanced water oxidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018,57(50):16421-16425.

[48] ZHANG J Y, YAN Y, MEI B B, et al. Local spin-state tuning of cobalt-iron selenide nanoframes for the boosted oxygen evolution[J]. Energy & Environmental Science,2021,14(1):365-373.

[49] SONG J N, CHEN Y, HUANG H J, et al. Heterointerface engineering of hierarchically assembling layered double hydroxides on cobalt selenide as efficient trifunctional electrocatalysts for water splitting and zinc-air battery [J]. Advanced Science, 2022, 9(6): 2104522.

[50] DANG K, DONG H L, WANG L G, et al. Boosting electrochemical styrene transformation via tandem water oxidation over a single-atom $Cr_1/CoSe_2$ catalyst [J]. Advanced Materials,2022,34(27):2200302.

(责任编辑:王 媛)