

分类号: O646

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220610106

题 目 用于高效析氢及醇类氧化的过渡金属硒化物基
电催化剂研究

题 目 Research on transition metal selenide-based
electrocatalysts for efficient hydrogen evolution
and alcohol oxidation

学生姓名: 钟鹏

指导教师: 胡磊

校外导师: 吴新宝

专 业: 材料与化工

研究方向: 电化学

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：钟鹏

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：钟 鹏

日期：2025 年 5 月 10 日

指导教师签名：胡磊

日期：2025 年 5 月 10 日

用于高效析氢及醇类氧化的过渡金属硒化物基电催化剂 研究

摘要

由于全球范围内环境污染和能源危机问题日益严重，寻找清洁可再生能源已成为当务之急。氢气因其高能量密度和零污染特性，成为化石燃料的理想替代品，其中电解水制氢被视为绿色制氢的有效策略之一。然而，电解水阳极的析氧反应是一个多电子过程，会导致其动力学缓慢和高过电位。此外，阳极产物氧气与阴极氢气混合存在爆炸风险。相比之下，醇类氧化反应具有更快的反应动力学，使用醇类氧化反应替代阳极析氧反应可以有效降低阳极反应的过电位，同时通过氧化醇类分子可获得高附加值的化学品。因此，本文通过设计合成一系列过渡金属硒化物催化剂来实现高效析氢和醇类氧化，并探究其反应机理。论文的主要研究内容如下：

(1) 通过高温硒化过程，我们成功制备了铜掺杂的硒化锌纳米颗粒嵌入氮掺杂碳的纳米结构（Cu-ZnSe@NC）。三维多孔形貌和可调的电子结构使 Cu-ZnSe@NC 表现出优异的析氢反应（HER）性能。在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下，其过电位仅为 84 mV，Tafel 斜率为 45 mV dec^{-1} 。实验和理论计算结果表明，杂原子铜的引入不仅增加了催化剂的活性中心数量，提高了本征活性，并且调节了催化剂的电子结构，优化了对 H_2O 和 H^* 的吸附，从而促进了碱性条件下的析氢反应。本研究为设计高催化活性的硒化物基 HER 催化剂提供了有益参考。

(2) 以甲醇氧化反应 (MOR) 替代析氧反应 (OER) 是电解水制氢技术节能的有效策略之一。本研究成功制备了由硒化锰和硒化镍组成的绣球状纳米异质结构 (记为 MnSe/NiSe)。其中通过可控引入异金属镍, 促进了电子从硒化锰向硒化镍的转移。这种电子调控优化了异质结催化剂对水和甲醇的吸附能力, 在 MnSe/NiSe 异质界面形成了双活性位点, 从而实现了优异的析氢和甲醇氧化性能。当 MnSe/NiSe 作为双功能催化剂应用于甲醇辅助制氢电解池时, 在 10 和 50 mA cm^{-2} 电流密度下的电解电压分别为 1.53 V 和 1.79 V, 明显低于传统的电解水制氢体系所需电压。本工作为电解水制氢提供了一种节能策略。

(3) 通过室温共沉淀和高温硒化过程, 制备了由 ZnSe 和 MnSe 组成的纳米异质结构 (ZnSe-MnSe)。其中, 引入锰实现了电子结构的重排, 诱导 MnSe 向 ZnSe 的电子转移。电子调控能够促进形成明确的 HER (析氢反应) 和 EOR (乙醇氧化反应) 活性中心, 进而优化 H^+ 和乙醇的吸附, 实现优异的 HER 和 EOR 性能。由于 EOR 比 OER (析氧反应) 具有更优异的热力学和动力学特性, 乙醇辅助电解水所需的电压明显低于传统电解水体系。此外, 阳极氧化产物乙酸乙酯比电解水产生的氧气具有更高的附加值。这项工作不仅揭示了异质结构对电催化 EOR 和 HER 性能的影响, 也为实际应用中高效电催化剂的设计与合成提供了借鉴。

(4) 通过简单的高温硒化过程, 我们成功制备了嵌入氮掺杂碳中的硒化锰/硒化钴异质纳米颗粒 (记为 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$)。实验和理论研究表明, $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质结构的形成有利于实现对一元醇分子的吸附, 从而使 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 成为一种高性能的一元醇氧化反应 (M-AOR) 电催化剂。值得注意的是, 在 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 电极上, M-AOR 的催化活性顺序为甲醇 > 乙

醇 > 正丙醇 > 异丙醇。此外，从 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 到 MnSe 的电子转移促进了 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质界面处的强电子相互作用，使其表现出优异的析氢反应（HER）活性。测试结果表明， $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 用于甲醇辅助水电解所需的电压显著低于纯水电解，在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下，所需的电解电压仅为 1.49 V ，并在阳极生成了高附加值的甲酸盐产物。这项作为高性能电催化剂的设计及未来节能制氢应用提供了一种有效且具有前景的解决方案。

关键词：过渡金属硒化物；电催化；电子结构；析氢反应；醇类氧化反应

Research on Transition Metal Selenide-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution and Alcohol Oxidation

ABSTRACT

Due to the increasingly severe issues of environmental pollution and energy crises worldwide, the search for clean and renewable energy sources has become an urgent priority. Hydrogen, with its high energy density and zero-pollution characteristics, has become an ideal substitute for fossil fuels, among which hydrogen production through water electrolysis is regarded as one of the effective strategies for green hydrogen production. However, the oxygen evolution reaction (OER) occurring at the anode during water electrolysis is a multi-electron process, resulting in slow kinetics and high overpotential. Moreover, the mixing of oxygen produced at the anode with hydrogen at the cathode presents a significant explosion risk. In contrast, alcohol oxidation reactions demonstrate faster reaction kinetics. By substituting the anode OER with alcohol oxidation reactions, it is possible to effectively reduce the overpotential of the anode reaction while simultaneously producing high-value-added chemicals through the oxidation of alcohol molecules. Therefore, this paper aims to achieve efficient hydrogen evolution and alcohol oxidation by designing and synthesizing a series of transition metal selenide catalysts, as well as to explore their reaction mechanisms. The primary research contents of the thesis are as follows:

(1) Through a high-temperature selenization process, we successfully synthesized copper-doped zinc selenide nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon nanostructures (Cu-ZnSe@NC). The three-dimensional porous morphology and tunable electronic structure endow Cu-ZnSe@NC with excellent hydrogen evolution reaction (HER) performance. At a current density of 10 mA cm^{-2} , the overpotential is merely 84 mV, accompanied by a Tafel slope of 45 mV dec^{-1} . Both experimental and theoretical calculations indicate that the incorporation of the heteroatom copper not only increases the number of active sites and enhances the intrinsic activity of the catalyst but also modulates its electronic structure, optimizing the adsorption of H_2O and H^* , thereby facilitating the hydrogen evolution reaction under alkaline conditions. This study offers valuable insights for the design of selenide-based HER catalysts with high catalytic activity.

(2) Substituting the oxygen evolution reaction (OER) with the methanol oxidation reaction (MOR) represents an effective strategy for enhancing energy conservation in water electrolysis for hydrogen production. In this study, we successfully fabricated hydrangea-like nanoheterostructures composed of manganese selenide and nickel selenide (denoted as MnSe/NiSe). The controlled introduction of the heterometal nickel facilitated the electron transfer from manganese selenide to nickel selenide. This electronic regulation optimized the adsorption capacity of the heterojunction catalyst for both water and methanol, resulting in the formation of dual active sites at the MnSe/NiSe heterointerface, and consequently achieving excellent hydrogen evolution and methanol oxidation performance. When MnSe/NiSe was employed as a bifunctional catalyst in methanol-assisted hydrogen production electrolysis cells, the electrolysis voltages at current densities of 10 and 50 mA cm^{-2} were recorded at 1.53 V and 1.79 V, respectively, which are significantly lower

than those required by conventional water electrolysis systems for hydrogen production. This work presents a promising energy-saving strategy for hydrogen production via water electrolysis.

(3) Through a process of room-temperature co-precipitation followed by high-temperature selenization, a nano-heterostructure composed of ZnSe and MnSe (ZnSe-MnSe) was synthesized. The incorporation of manganese facilitates a rearrangement of the electronic structure, promoting electron transfer from MnSe to ZnSe. This electronic modulation enhances the formation of distinct active centers for the hydrogen evolution reaction (HER) and ethanol oxidation reaction (EOR), thereby optimizing the adsorption of H^* and ethanol, and resulting in superior HER and EOR performance. Due to the advantageous thermodynamic and kinetic properties of EOR in comparison to the oxygen evolution reaction (OER), the voltage required for ethanol-assisted water electrolysis is significantly lower than that of conventional water electrolysis systems. Additionally, the anodization product, ethyl acetate, holds greater economic value compared to the oxygen generated by water electrolysis. This study not only elucidates the influence of heterostructures on electrocatalytic EOR and HER performance but also offers insights for the design and synthesis of efficient electrocatalysts for practical applications.

(4) Through a straightforward high-temperature selenization process, we successfully synthesized manganese selenide/cobalt selenide heteronanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon (denoted as $MnSe/Co_{0.85}Se@NC$). Both experimental and theoretical studies demonstrate that the formation of the $MnSe/Co_{0.85}Se$ heterostructure enhances the adsorption of monohydric alcohol molecules, thereby rendering $MnSe/Co_{0.85}Se@NC$ a high-performance electrocatalyst for the monohydric alcohol oxidation reaction (M-AOR). Notably, on the

MnSe/Co_{0.85}Se@NC electrode, the catalytic activity order for M-AOR is methanol > ethanol > n-propanol > isopropanol. Furthermore, the electron transfer from Co_{0.85}Se to MnSe promotes strong electronic interactions at the MnSe/Co_{0.85}Se heterointerface, enabling superior hydrogen evolution reaction (HER) activity. Test results indicate that the voltage required for methanol-assisted water electrolysis using MnSe/Co_{0.85}Se@NC is significantly lower than that required for pure water electrolysis. At a current density of 10 mA cm⁻², the electrolysis voltage is only 1.49 V, and a high-value-added formate product is generated at the anode. This work provides an effective and promising solution for the design of high-performance electrocatalysts and future energy-saving hydrogen production applications.

KEY WORDS: Transition-metal selenides; Electrocatalysis; Electronic structure; Hydrogen evolution reaction; Alcohol oxidation reaction

目录

摘要	I
ABSTRACT	IV
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 电解水概述	3
1.2.1 析氢反应原理	4
1.2.2 析氧反应原理	5
1.2.3 电解水催化剂	7
1.3 醇类氧化反应	9
1.3.1 醇类氧化反应原理	10
1.3.2 醇类氧化反应辅助制氢	13
1.4 电催化剂的调控策略	17
1.4.1 杂原子掺杂	17
1.4.2 缺陷工程	19
1.4.3 构建异质结构	21
1.5 本论文的研究意义与主要内容	22
第二章 Cu-ZnSe@NC 复合材料的设计合成及其高效析氢	25
2.1 引言	25
2.2 实验部分	26
2.2.1 实验试剂	26
2.2.2 实验仪器	26
2.2.3 ZnCu-ZIF 的制备	27
2.2.4 Cu-ZnSe@NC 催化剂的制备	27
2.2.5 样品的表征	27
2.2.6 电化学性能测试	28
2.3 结果与讨论	28
2.3.1 Cu-ZnSe@NC 催化剂的结构与形貌表征	28
2.3.2 Cu-ZnSe@NC 催化剂的电子结构表征	30

2.3.3 Cu-ZnSe@NC 催化剂的析氢性能研究	31
2.3.4 Cu-ZnSe@NC 催化剂的析氢机理研究	34
2.4 本章小结	35
第三章 MnSe/NiSe 复合材料的设计合成及其高效析氢和甲醇氧化	36
3.1 引言	36
3.2 实验部分	37
3.2.1 实验试剂	37
3.2.2 实验仪器	37
3.2.3 MnNi-MOF 的制备	37
3.2.4 MnSe/NiSe 催化剂的制备	38
3.2.5 样品的表征	38
3.2.6 电化学性能测试	38
3.3 结果与讨论	38
3.3.1 MnSe/NiSe 催化剂的结构与形貌表征	38
3.3.2 MnSe/NiSe 催化剂的电子结构表征	40
3.3.3 MnSe/NiSe 催化剂的析氢和甲醇氧化性能研究	40
3.4 本章小结	45
第四章 ZnSe-MnSe 复合材料的设计合成及其高效析氢和乙醇氧化	46
4.1 引言	46
4.2 实验部分	47
4.2.1 实验试剂	47
4.2.2 实验仪器	47
4.2.3 ZnMn-ZIF 的制备	48
4.2.4 ZnSe-MnSe 催化剂的制备	48
4.2.5 样品的表征	48
4.2.6 电化学性能测试	48
4.3 结果与讨论	49
4.3.1 ZnSe-MnSe 催化剂的结构与形貌表征	49
4.3.2 ZnSe-MnSe 催化剂的电子结构表征	51

4.3.3 ZnSe-MnSe 催化剂的析氢和乙醇氧化性能研究	52
4.3.4 ZnSe-MnSe 催化剂的析氢和乙醇氧化机理研究	59
4.4 本章小结	64
第五章 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 复合材料的设计合成及其高效析氢 和一元醇氧化	65
5.1 引言	65
5.2 实验部分	66
5.2.1 实验试剂	66
5.2.2 实验仪器	66
5.2.3 MnCo-ZIF 的制备	67
5.2.4 MnSe/Co _{0.85} Se@NC 催化剂的制备	67
5.2.5 样品的表征	67
5.2.6 电化学性能测试	67
5.3 结果与讨论	67
5.3.1 MnSe/Co _{0.85} Se@NC 催化剂的结构与形貌表征	67
5.3.2 MnSe/Co _{0.85} Se@NC 催化剂的电子结构表征	70
5.3.3 MnSe/Co _{0.85} Se@NC 催化剂的析氢和一元醇氧化性能研究	71
5.3.4 MnSe/Co _{0.85} Se@NC 催化剂的析氢和一元醇氧化机理研究	77
5.4 本章小结	80
第六章 总结与展望	81
6.1 总结	81
6.2 展望	82
参考文献	84
攻读学位期间发表的学术论文目录	104
致谢	105

第一章 绪论

1.1 引言

随着全球经济的快速发展和人口的持续增长，储量有限的不可再生化石燃料已无法满足人类日益增长的能源需求^[1]。此外，化石燃料的过度使用排放了大量污染物和温室气体，引发了一系列环境问题^[2]。能源短缺与环境污染严重制约全球可持续发展。构建兼具经济性与生态效益的新型能源体系以破解化石燃料依赖已成为首要任务。氢气（ H_2 ）作为一种清洁、可持续且碳中和的能源载体，已成为传统化石燃料的理想替代品，能够有效应对全球能源需求持续增长、环境污染加剧以及化石燃料储量减少等紧迫问题^[3]。目前，甲烷重整是主要的氢气生产方法，约占全球氢气产量的 96 %。但该技术需维持 800 °C 高温反应条件，并伴生大量二氧化碳排放及有毒副产物，导致碳排放与可再生能源应用之间的矛盾^[4]。尽管太阳能、风能和潮汐能等可再生能源具有巨大潜力，但其实际部署仍面临诸多挑战^[5]。鉴于这些限制，开发更环保、节能且成本效益更高的氢气生产方法已成为当务之急。为应对当前挑战并提高氢气（ H_2 ）产量，研究人员正在探索多种技术，包括电解、生物质转化和光电化学过程^[6]。其中，电解水制氢因其低成本、高纯度的氢气生产以及零碳排放等优势，成为最具吸引力的制氢方法之一。因此，这一技术被广泛认为是未来最具前景的环境友好型制氢技术^[7]（图 1-1）。

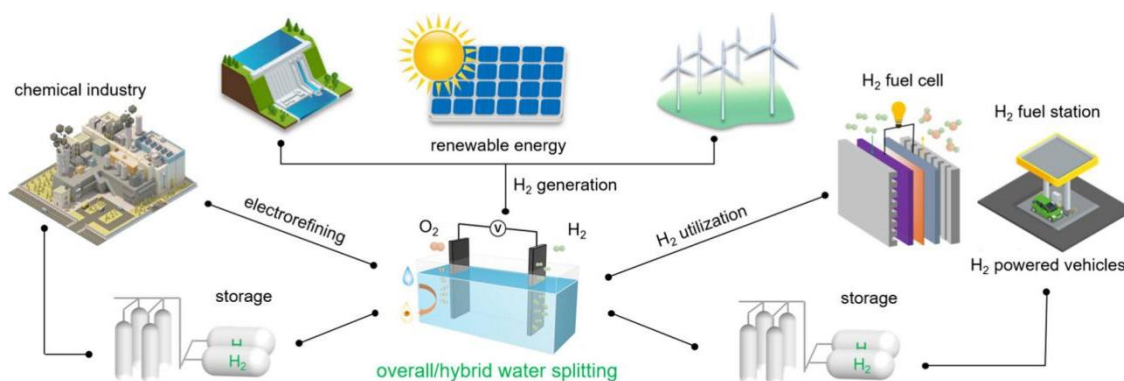


图1-1 绿色氢循环示意图^[7]。

Figure 1-1 Schematic diagram for green hydrogen cycling^[7].

利用绿色技术可持续地生产氢气已经引起了广泛关注。电解水制氢能够实现清洁的氢气生产，促进社会向氢经济转型。该过程是一个简单的无机氧化还原反

应，由两个半电池反应组成（图 1-2）：析氧反应（OER）和析氢反应（HER）。在传统的水电解中，阳极 OER 和阴极 HER 提供了充足的质子和电子。HER 是一个相对简单的 $2e^-$ 过程，能量损失最小；而 OER 涉及复杂的 $4e^-/4H^+$ 转移和 O-O 键形成机制，使其表现出显著的动力学迟缓和较高的过电位需求，这使其成为制约整体效率的关键因素^[8]。为应对这一挑战，科研界已投入大量精力进行高效电催化剂的研发与优化^[9]。这些新型电催化剂通过提高反应活性与稳定性，显著减少了电解过程中的能量损耗。水分解的主要目的是产生氢气，而氧气可以从环境空气中轻易获取。因此，在水电解过程中产生的氧气通常被视为无用产物。在电解池中，氧气在阴极处通过氧化还原反应被还原为水或氢氧根阴离子。由于析氧反应（OER）和析氢反应（HER）在水电解池中同时发生，会生成氧气和氢气，这两种气体的混合存在爆炸风险^[10]。为了高效分离气态 H_2 和 O_2 以获得高纯度氢气（> 99.99 %），附加程序是必不可少的。为了突破常规电解水制氢方法的局限，科研人员在开发高性能 OER 电催化剂的同时，也致力于探索其他高效的电解水制氢策略^[11]。

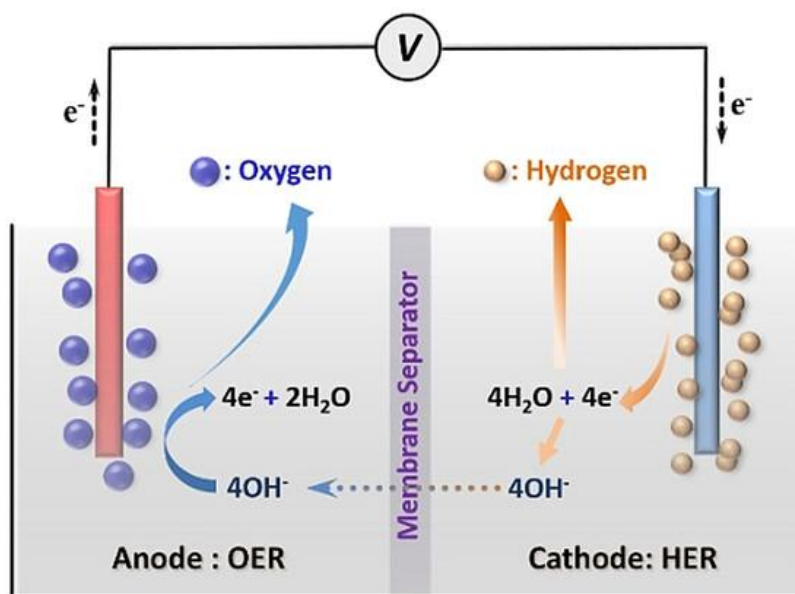


图1-2 碱性条件下的电解水槽^[12]。

Figure 1-2 A water electrolysis cell under alkaline conditions^[12].

研究人员已研究了多项有机小分子电氧化反应研究，这些反应所需的过电位较析氧反应（OER）更低，能有效降低制氢能耗^[13]。此外，基于电催化的固有特性，在阳极处可生成比氧气更具价值的产物，如甲酸^[14]。目前，多种小分子氧化反应已被提出作为 OER 的替代方案^[15]，其中醇类（包括甲醇^[16]、乙醇^[17]、正丙醇^[18]和异丙醇^[19]等）氧化反应（AOR）因其原料成本低廉且氧化产物附加值

高等优势，已引起研究人员的广泛关注^[20]。此外，小分子醇在电解质环境中的高溶解度和稳定性为实现高电流密度工业规模制氢提供了潜在可能。尽管甲醇-水电解制氢的概念早已提出，但其发展一直停滞不前^[21]。如今，随着电解水制氢技术的快速发展，醇类辅助电解水制氢也取得了显著进展^[22]。与贵金属催化剂相比，非贵金属 AOR 催化剂在成本、耐久性等方面具有明显优势^[23]。近年来，研究人员越来越认识到非金属材料在电催化 AOR 电解水制氢中的潜力^[24]。因此，本文通过设计合成一系列过渡金属硒化物催化剂，旨在实现高效析氢和醇类氧化反应的高电催化活性，并探究其反应机理。

1.2 电解水概述

在常温条件下，水分子能够通过电化学途径发生解离反应（ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ）^[25]。该反应机制涉及在电解质溶液中浸入一对电极并施加外部电场，当电势差达到特定阈值时，即可突破水分子的解离能垒。从电化学反应动力学角度来看，阴极表面主要发生质子还原过程生成 H_2 ，与此同时，阳极区域则进行氢氧根离子的氧化作用，从而产生 O_2 。整体水分解（OWS）涉及两个半反应：阴极 HER 和阳极 OER。无论两个半反应的具体途径如何，在标准条件（ $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 1 个大气压）下，整个过程的理论电压为 1.23 V ^[25]。在不同的电解质中，阳极和阴极两个半反应会经历不同的化学过程：

在酸性电解质中：



在中性或者碱性电解质中：



酸性条件有利于氢离子的迁移，有利于氢气的合成和析出，但较高的腐蚀性降低了电解设备的耐用性。大多数廉价的过渡金属催化剂在强酸性环境中易受腐蚀。在碱性电解液中电解制氢的效率比酸性电解液低，但对电极和电解设备的腐蚀作用较弱^[26]。

此外，驱动实际的水电解过程需要的电压总是高于热力学值的电压。这种额外的电压，称为过电位（ η ），是克服阴极（ η_{HER} ）和阳极（ η_{OER} ）的固有能垒以及其他电阻（ η_{other} ）（如溶液和接触电阻）引起的。因此，水电解所需的实际电压如下式：

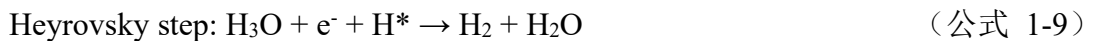
$$E = 1.23 \text{ V} + \eta_{\text{HER}} + \eta_{\text{OER}} + \eta_{\text{other}} \quad (\text{公式 1-7})$$

显然，将水电解所需的电压最小化对于高效产氢是至关重要的。除了优化电解槽配置以降低 η_{other} 外，HER 和 OER 高效电催化剂的合成对于降低 η_{HER} 和 η_{OER} 也至关重要。目前，Pt 基材料广泛用于 HER，而 Ru/Ir 基氧化物通常用于 OER^[27]。然而，现有研究证实，这些电催化剂往往仅能在单一反应中展现优异的催化性能，难以实现 HER 与 OER 的双功能特性^[28]。基于这一现状，开发具有双功能特性的高效电催化剂体系成为当前研究的重点，其核心在于实现电催化剂在 HER 和 OER 反应中均能保持优异的催化活性。

1.2.1 析氢反应原理

析氢反应（HER）是发生在阴极的电极/电解质界面处的两电子反应过程。HER 的质子来源取决于电解质的 pH 值（图 1-3）。在酸性介质中，HER 通常遵循以下基本途径：Volmer-Tafel 或 Volmer-Heyrovsky 步骤^[29]。首先，电子通过外部电路转移到电催化剂表面，并与 H_3O^+ 结合生成吸附的氢原子（ H^* ），这一过程被称为 Volmer 步骤或放电步骤。随后， H^* 捕获一个电子和另一个 H_3O^+ 形成 H_2 分子，称为 Heyrovsky 步骤或电化学解吸步骤。此外，两个相邻的 H^* 也可以结合生成 H_2 ，这一过程称为 Tafel 步骤或化学解吸步骤：

在酸性电解质中：



类似地，碱性介质中的 HER 过程也涉及 Volmer-Heyrovsky 步骤或 Volmer-Tafel 步骤^[30]，不同之处在于碱性介质中的 HER 主要是通过水分子的解离来获得 H^* 。由于没有 H^+ ， H_2O 接受一个电子形成 H^* 和 OH^- （Volmer 步骤）。之后， H^* 与另一个水分子和一个电子结合产生 H_2 。这个过程被称为在碱性溶液中的 Heyrovsky 步骤。另一方面，Tafel 步骤保持与酸性电解质中相同：

在碱性电解质中：

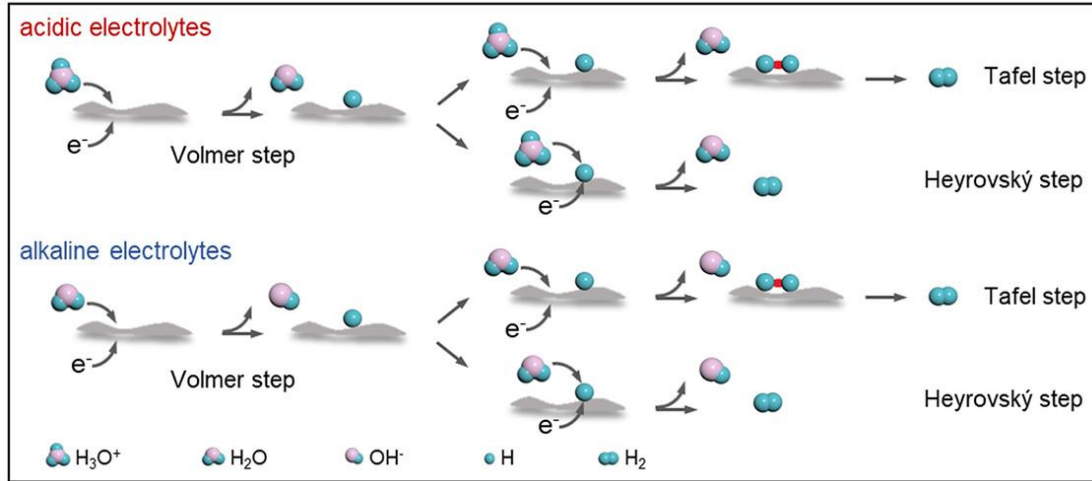
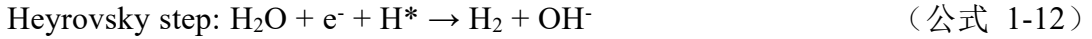
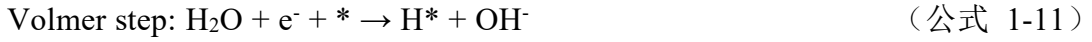


图 1-3 在酸性和碱性电解质中的 HER 机理^[31]。

Figure 1-3 Mechanisms of HER in acidic and alkaline electrolytes^[31].

这些基本步骤突出了电子转移和氢吸附 (H^*) 在 HER 中的关键作用，很明显，在碱性溶液中打开 H-OH 键来获得 H^* 比在酸性介质中更具挑战性。换句话说，与碱性电解质相比，酸性电解质通常更有利于 HER。为了进一步确定是哪条路径是 HER 在电催化剂上的决速步骤 (RDS)，通常绘制 Tafel 图且 Tafel 斜率的值用作 RDS 的指标^[32]。具体而言，约 118、39 和 30 mV dec^{-1} 的值分别代表着 Volmer、Heyrovsky 和 Tafel 步骤的 RDS 作用^[33]。

1.2.2 析氧反应原理

与阴极 HER 相比，阳极 OER 是一个复杂的电子传递过程。在酸性电解质中， H_2O 被氧化生成 O_2 和 H^+ ，而在中性或碱性电解质中， OH^- 被氧化生成 H_2O 和 O_2 。由于酸性电解质中缺乏游离的 OH^- ，因此必须破坏水中的 HO-H 键才能启动第一步，导致反应动力学缓慢^[9]。相反，在碱性条件下的大量的游离 OH^- 可以直接转化为 OH^* ，而不会发生水解离，因此可以预期相对较快的动力学。

在酸性电解质中：





或者



在碱性电解质中：



或者

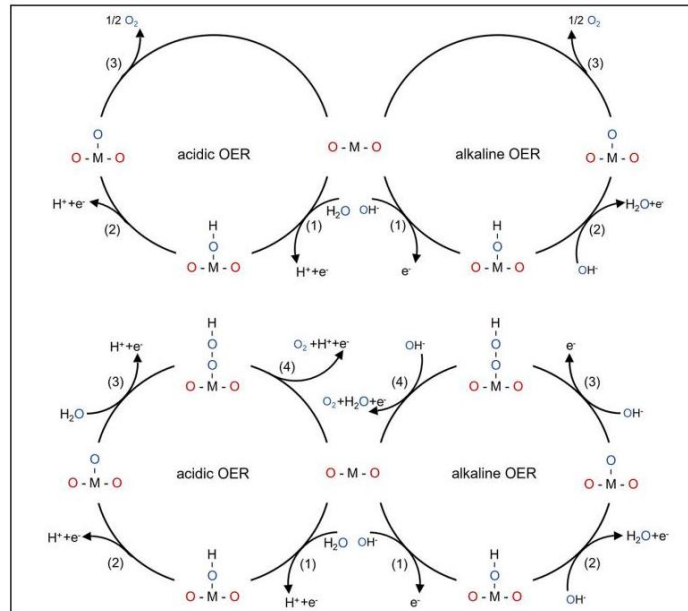


图 1-4 在酸性和碱性电解质中的 OER 机理^[34]。

Figure 1-4 Mechanisms of OER in acidic and alkaline electrolytes^[34].

虽然氧的形成步骤是不同的，如图 1-4 所示在酸性介质中，氧可以从 O^* 中间体的偶联或 O^* 与 H_2O 反应得到的 HOO^* 的分解中产生；在碱性介质中，氧可以从 O^* 中间体的偶联或 O^* 与 OH^- 反应得到的 HOO^* 的分解中产生；但这些途径通常涉及催化剂表面上的三种吸附中间体 (HO^* , O^* 和 HOO^*)。值得注意的是，两个 O^* 直接结合产生氧的热力学势垒通常高于 O^* 逐步产生氧的热力学势垒^[35]。高能量势垒通常需要大的过电位，从动力学的角度来看，相应的基本步骤就是 RDS。在电化学测试中的 Tafel 斜率是由五个 OER 路径内

的 RDS 确定的^[36]。因此, Tafel 斜率可以作为确定 OER 过程中的 RDS 和阐明潜在机理的关键指标^[37]。

1.2.3 电解水催化剂

电解水制氢是替代传统化石燃料制氢的重要技术。该方法将电能有效地转化为化学能,是解决能源危机的一种有效方法。人们已经投入了大量的努力来开发用于高效的电解水催化剂。其中,过渡金属具有优异的 HER 和 OER 电催化活性。它们价格低廉且储量丰富,是替代贵金属催化剂的理想替代品。过渡金属氧化物^[38]、硫化物^[39]、氮化物^[40],磷化物^[41]和硒化物^[42]具有优异的稳定性和高选择性。探索适合于析氢(HER)和析氧反应(OER)的双功能电催化剂材料至关重要。其中,过渡金属硒化物(TMS)具有独特的电子结构^[42],有利于电荷转移,独特的形貌和低成本等优点,是一种优异的 HER 和 OER 电催化剂。

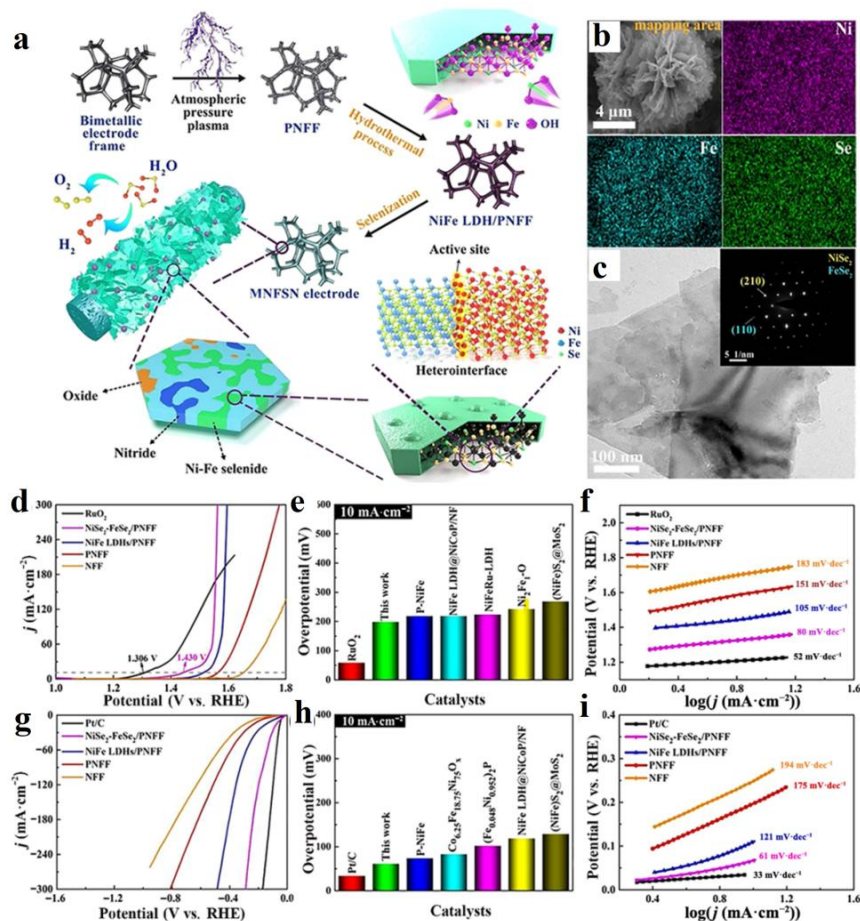


图 1-5 (a) 合成 Ni-Fe 硒化物纳米片 NiSe₂-FeSe₂/PNFF 的示意图; (b,c) NiSe₂-FeSe₂/PNFF 的电镜图; (d-i) NiSe₂-FeSe₂/PNFF 的电化学性能^[43]。

Figure 1-5 (a) Schematic of the synthesis of multiphase Ni-Fe selenide nanosheets NiSe₂-FeSe₂/PNFF; (b,c) Electron microscopy of NiSe₂-FeSe₂/PNFF; (d-i) Electrochemical properties of NiSe₂-FeSe₂/PNFF^[43].

a

Hydrothermal

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
Urea
 180°C , 13 h

Selenization

NaBH_4 , Se
 140°C , 4 h

Branch of Nickel foam

Fe/Co Hydroxide

FeSe₂/CoSe Nanosheets

b

500 nm

c

500 nm

d

100 nm

e

j (mA cm⁻²)

Potential (V vs. RHE)

FeSe₂
CoSe
FeSe₂/CoSe
PVC
NF

$j = 10$
 $j = 100$

f

j (mA cm⁻²)

Potential (V vs. RHE)

FeSe₂
CoSe
FeSe₂/CoSe
FeSe₂/CoSe oxidized for 2h
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$
NF

$j = 10$
 $j = 100$

g

Cell voltage (V)

Water-splitting catalysts

FeSe₂/CoSe

[7] $\text{Co}_3\text{Fe}_2\text{Se}_8\text{-Se/NF}$
[34] Fe-Co/Se_2
[10] Co_2Se_3
[47] Co_2Se_3 film
[48] $\text{NiSe/Ni}_2\text{Se}_2$
[49] Co-Ni-Sn/CNF
[90] $\text{Cu-14-Co}_2\text{Se}_4$
[91] CoSe_2 nanosheet
[52] NiSe nanowire film
[53] NiSe_2 nanoparticles
[54] NiSe_2 nanosheet
[28] Co-Fe(111)-Se nanoparticle
[55] NiSe nanosheets
[56] Ni_3Se_2 films
[97] $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_{1-x}\text{Se}_x$
[58] FeSe_2

Figure 1-6 (a) Schematic of the synthesis of FeSe₂/CoSe; (b-d) Electron microscopy of FeSe₂/CoSe; (e-g) Electrochemical properties of FeSe₂/CoSe^[46].

8

该材料对 HER 表现出 73 mV 的过电位，其 Tafel 斜率仅为 54.3 mV dec⁻¹；同时，对 OER 表现出 183 mV 的过电位，相应的 Tafel 斜率则为 37.8 mV dec⁻¹。这主要归因于通过调控 Fe-Co 比例优化了电催化剂的结构，并充分利用了电催化剂组分之间的协同效应，从而显著提高了电极材料的导电性。

1.3 醇类氧化反应

传统阳极析氧反应（OER）动力学缓慢且过电位较高，导致水电解所需的能量较高^[47]。其中，OER 占电解水制氢总耗电量的 95 %。因此，这种高能量需求显著提高了电解水制氢的成本，限制了其广泛应用^[48]。除了设计和合成高效稳定的 OER 催化剂外^[49]，研究人员还探索了某些有机小分子的电氧化反应，这些反应在比 OER 更低的电位下进行，从而有效降低了水电解制氢的能耗^[13]。其中，将醇类氧化反应（AOR）与析氢反应耦合，是降低电解水制氢能耗并实现高附加值产物合成的有效策略（图 1-7）。在阳极处可有效生成比氧气具有更高附加值产物，如甲酸和乙酸^[50]。综合考虑溶解度、稳定性、原材料成本和产品价值等因素，目前研究最完善的电解水制氢系统是碱性电解系统^[51]。此外，工业级电解水制氢对催化剂提出了严格要求，包括高电流密度、合理的成本、优异的耐久性和稳定性。因此，基于非贵金属的催化剂成为了首选^[52]。这类催化剂因其成本低和耐久性好等优点，在醇类氧化反应中得到了广泛应用。近年来，研究人员利用非贵金属催化剂在电催化醇类氧化反应（AOR）中的优势，对其催化机理进行了深入研究，并制备了多种高效电催化剂。本节将对醇类氧化反应的机理和相关催化剂展开讨论。

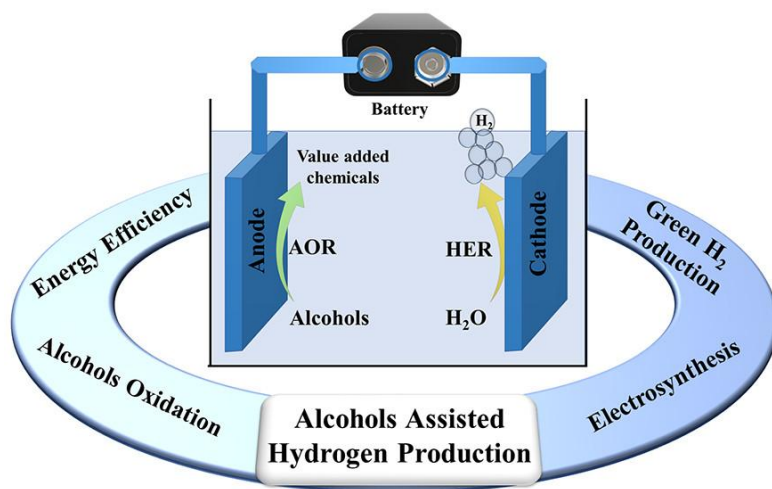


图 1-7 醇类辅助制氢的示意图^[53]。

Figure 1-7 Schematic illustration of alcohols assisted hydrogen production^[53].

1.3.1 醇类氧化反应原理

随着整体水分解（OWS）制氢技术在氢能系统中日益受到关注，醇类氧化反应（AOR）正逐渐成为析氧反应（OER）的可行替代方案。AOR 的理论氧化电位约为 0.1 V，显著低于 OER 的理论氧化电位，这使得它能够在较低电压条件下实现电解水制氢^[13]。这种特性不仅降低了与析氢反应（HER）耦合制氢所需的电压，从而减少了电解水制氢过程中的能耗，还缓解了氢氧混合带来的安全隐患，并避免了隔膜的使用^[13]。此外，AOR 还能生产多种高附加值产物^[20]。由于这些显著优势，AOR 引起了研究人员的广泛关注。然而，鉴于 AOR 是一个具有缓慢动力学特性的多电子反应过程，因此需要借助催化剂来促进该反应的进行。对 AOR 机理的全面研究可以促进高性能催化剂的开发^[54]。近年来，在探索 AOR 机理方面，特别是非贵金属催化剂方面取得了实质性进展^[55]。研究人员提出了以下几种反应机理，包括亲核氧化反应机理（NOR）、表面吸附机理（SAM）和晶格氧参与机理（LOM）。

（1）亲核氧化反应机理（NOR）

醇分子的特征在于亲核官能团，即羟基。因此，AOR 可被归类为 NOR。Wang 等人在镍基催化剂的 NOR 反应中引入了经典的两步反应机制^[56]，如图 1-8a 所示。为了阐明催化剂的结构演化和反应机理，选择了在 OER 反应中具有独特特性的 β -Ni(OH)₂ 作为模型催化剂，以乙醇氧化反应（EOR）为模型反应。通过电化学阻抗谱（EIS）、原位拉曼光谱和原位 X 射线吸收光谱（XAS）确定了 NOR 机理。在 NOR 过程中施加 1.35 至 1.45 V 的电位，据观察在电流密度升高时，高频界面反应是唯一的。该观察结果证实了 NOR 是发生在扩散双电层（DDL）和 β -Ni(OH)₂ 之间的高频界面。当 NOR 过程超过 1.50 V 时，出现了低频界面反应。随后，超过 1.60 V 后催化剂的表面发生了钝化。与 β -Ni(OH)₂ 的 LSV 曲线相对应，NOR 过程中，在 1.50 V 之后，出现了明显的钝化趋势（图 1-8b,c）。因此，在 β -Ni(OH)₂ 作为模型催化剂的情况下，NOR 主要发生在 β -Ni(OH)₂ 和 DDL 之间的高频界面。值得注意的是，低频界面处的 NOR 活性明显较低，导致 NOR 过程中的电压超过 1.50 V。通过对 β -Ni(OH)₂ 的等效电阻和电势的分析，阐明了在不同电位下 β -Ni(OH)₂ 的高频和低频界面反应的动态变化。

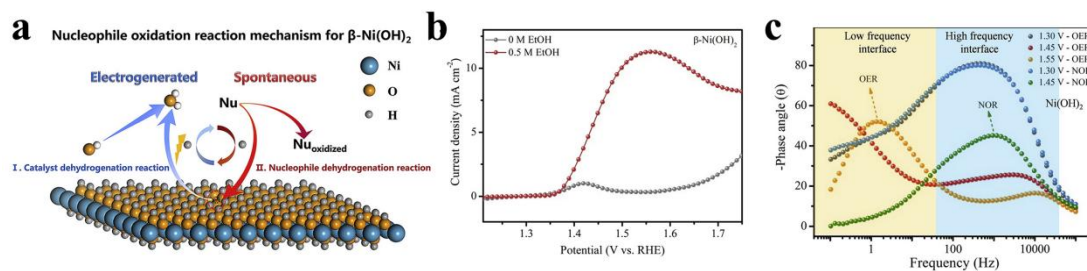


图 1-8 (a) $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的亲核氧化反应机理; (b) 在 1 M KOH 中 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 在 1 M KOH 中含/不含乙醇的 LSV; (c) $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 电极在不同电位下 OER 和 NOR 的伯德图^[56]。

Figure 1-8 (a) Nucleophile oxidation reaction mechanism of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$; (b) LSV for $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ on GCE in 1 M KOH with/without ethanol; (c) Bode plots of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ electrode for OER and NOR in different potentials^[56].

研究人员的后续研究表明镍基催化剂通过电脱氢生成的 NiOOH 是 AOR 的活性中心^[57]。 NiOOH 的形成和还原为 Ni(OH)_2 是 AOR 催化过程中的关键步骤, 其中 NiOOH 的消耗发生得很快^[58]。原位拉曼光谱证实了 AOR 反应中 Ni 基催化剂的 NiOOH 生成, 从而支持 NOR 机制。

(2) 表面吸附机理 (SAM)

Feng 等人基于实验和计算结果提出了一种回收途径^[59]。该途径涉及甲醇氧化反应 (MOR) 中 $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{-OOH}$ 的可逆氧化还原转变, 图 1-9a,b 展示了该反应机制中形成的协同催化中心, 其中包含 Ni^{III} 离子与周边亲电性氧物种, 这些组分通过协同作用实现了自发与非自发甲醇氧化反应 (MOR) 的同步进行。基于这一双功能催化原理, 研究者得以合理解释高选择性甲酸盐生成现象以及 $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-OOH}$ 中间体的短暂存在特征。研究人员利用原位拉曼表征观察到了 NiM-LDH 中 $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-OOH}$ 的短暂和有限的形成 (图 1-9c,d)。在甲醇氧化反应的 1.37 - 1.52 V 的电位范围内, 在 1.37 V 电位的特征 $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-O}$ 带变得明显; 此外, 这些特征带与主要 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O}$ 带相比不太明显。当外加电位从 1.52 降至 1.12 V 时, $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-O}$ 的特征带逐渐减弱并消失。这些观察结果表明, NiMn-LDH 中的 Ni 离子在 MOR 催化过程中经历了 Ni^{II} 和 Ni^{III} 之间的转化。同时, 在整个电位扫描过程中 600 cm^{-1} 处的 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}$ 谱带保持不变, 表明 NiMn-LDH 中的 Mn 离子不参与氧化还原转变。DFT 计算表明 (图 1-9e-g), 与 NiFe 模板相比, NiMn 的 d 带中心更接近费米能级, 这表明 NiMn 表面上的 OH^- 吸附能力较强。

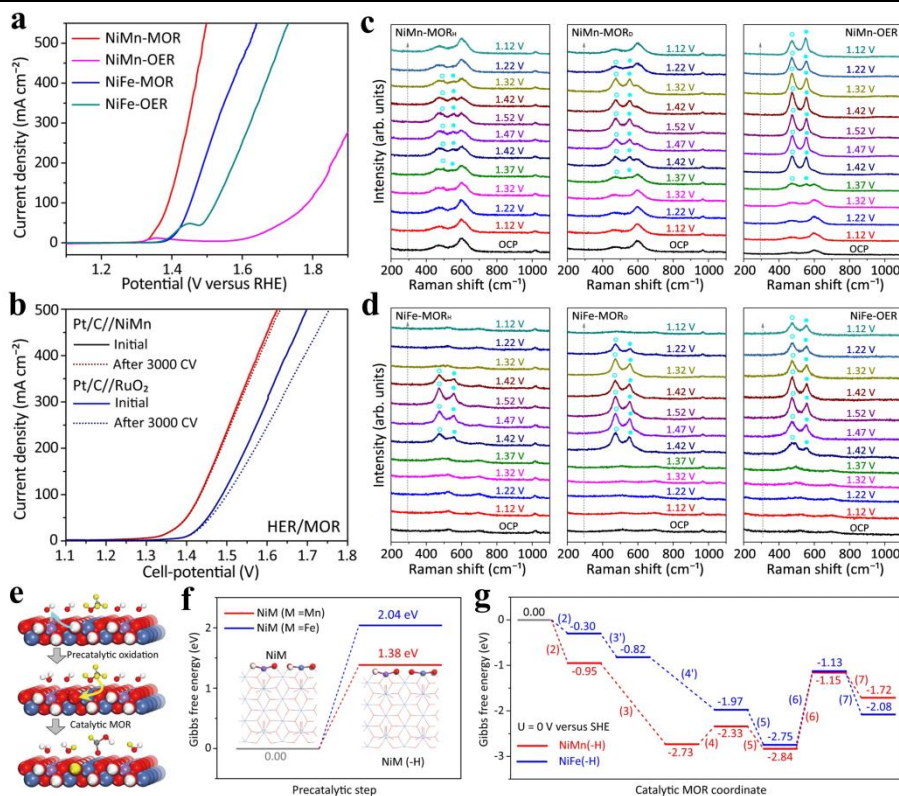


图 1-9 (a,b) NiMn 和 NiFe-LDHs 电化学性能; (c) NiMn 和 (d) NiFe-LDHs 的原位拉曼光谱; (e) NiM-LDHs 上的反应机理 ($M = \text{Mn, Fe}$); (f) 预催化过程和 (g) MOR 催化过程的吉布斯自由能图^[59]。

Figure 1-9 (a,b) Electrochemical performance of NiMn and NiFe-LDHs; In-situ Raman spectra of (c) NiMn and (d) NiFe-LDHs; (e) Reaction mechanism on NiM-LDHs ($M = \text{Mn, Fe}$); Gibbs free energy diagrams for the (f) precatalytic process and (g) catalytic MOR process^[59].

Wang 等人提出了一种绕过 NiOOH 转化的表面吸附催化机理^[60]。 $\text{MoO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 催化剂可通过将 Mo^{6+} 引入 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中而直接发生 MOR, 从而绕过 NiOOH 过程。理论计算表明, Ni^{2+} 是甲醇氧化的吸附位点, Mo^{6+} 的掺杂对 H 的吸附起着重要作用。由于 Mo 和 Ni 的协同作用, $\text{CH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CHO}^* + \text{H}^*$ 过程的能垒发生了明显降低 (从 1.52 eV 降低到了 -0.03 eV), 从而防止了 NiOOH 的形成。

(3) 晶格氧参与机理 (LOM)

Sounak Roy 等人研究 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧化物的 MOR 机理^[61]。他们发现在 $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{NiO}_{4+\delta}$ 中的 Sr^{2+} 掺杂导致了高度的 $\text{Ni}^{3+} 3d-\text{O} 2p$ 杂化, 促使 O-2p 中心非常接近费米能级。这提高了催化剂的导电性, 并使得 $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{NiO}_{4+\delta}$ 中的晶格氧易于氧化。基于这些理论的发现, 提出了氧空位诱导晶格氧介导的 MOR 机理。

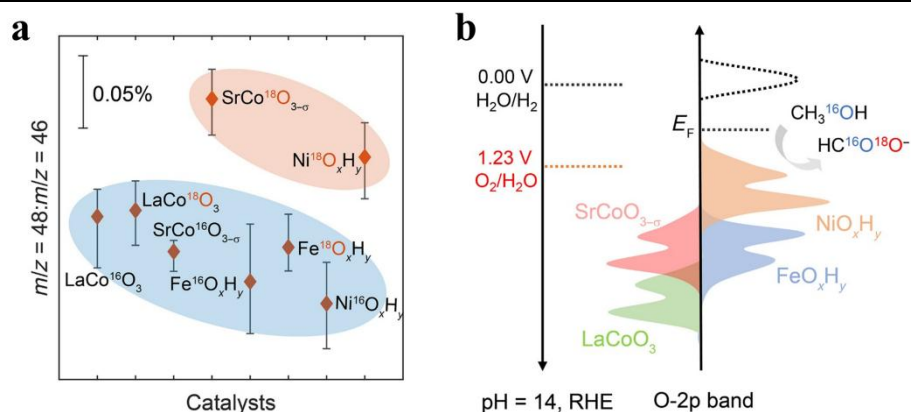


图 1-10 (a) ^{18}O 标记催化剂 ($\text{LaCo}^{18}\text{O}_3$, $\text{SrCo}^{18}\text{O}_{3-\sigma}$, $\text{Fe}^{18}\text{O}_x\text{H}_y$ 和 $\text{Ni}^{18}\text{O}_x\text{H}_y$) 的 $\text{HC}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}/\text{HC}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$ 比例与未标记比较的对比; (b) LaCoO_3 , $\text{SrCoO}_{3-\sigma}$, FeO_xH_y 和 NiO_xH_y 的谱带示意图^[62]。

Figure 1-10 (a) $\text{HC}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}/\text{HC}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$ ratios of ^{18}O -labeled catalysts ($\text{LaCo}^{18}\text{O}_3$, $\text{SrCo}^{18}\text{O}_{3-\sigma}$, $\text{Fe}^{18}\text{O}_x\text{H}_y$, and $\text{Ni}^{18}\text{O}_x\text{H}_y$) in contrast with unlabeled comparisons; (b) Schematic band diagrams of LaCoO_3 , $\text{SrCoO}_{3-\sigma}$, FeO_xH_y , and NiO_xH_y ^[62].

Xu 等人合成了一系列具有各种 O-2p 带中心能级的催化剂^[62], 通过使用 ^{18}O 同位素标记的催化剂, 确定了在 MOR 电催化过程产生的甲酸盐中的氧原子来源于催化剂的晶格氧 (图 1-10a)。O-2p 能带中心能级是预测催化剂性能的理想指标, 例如甲酸产率和法拉第效率。气相色谱-质谱 (GC-MS) 测量证实了晶格氧参与了共价催化剂 $\text{SrCoO}_{3-\sigma}$ 和 NiO_xH_y 的反应。相反, 晶格氧不参与共价键较少的催化剂 LaCoO_3 和 FeO_xH_y 反应。如图 1-10b 所示, $\text{SrCoO}_{3-\sigma}$ 和 NiO_xH_y 的 O-2p 能带中心比 LaCoO_3 和 FeO_xH_y 更接近费米能级。当催化剂的 O-2p 态接近费米能级 (接近 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原电位) 时, 它使晶格氧的参与在热力学上是有利的。因此, O-2p 能带的升高可能是晶格氧参与甲醇电氧化反应的潜在机理, 这进一步支持了晶格氧参与机理。

1.3.2 醇类氧化反应辅助制氢

醇类分子是日常生活中最常见的有机化合物之一^[63], 其制备途径主要包括生物质原料及废弃物的酶促水解与发酵工艺, 为可再生能源领域提供了重要支撑。从分子结构特征来看, 醇类化合物可依据羟基基团的数量进行分类, 具体包括仅含一个羟基的一元醇、具有双羟基的二元醇以及拥有三个羟基的三元醇等类别。在能源领域, 醇类氧化反应 (AOR) 展现出显著的应用潜力, 特别是在直接醇类燃料电池及氢能载体等装置中^[64]。与传统的析氧反应 (OER) 相比, AOR 在热力学上具有更低的反应势能, 这一特性使其成为电解水制氢技术中具有发展前

景的替代方案。醇类物质的高附加值转化过程中，羟基基团的选择性电化学氧化发挥着决定性作用；氧化反应的最终产物决定了电子转移数量、理论电极电位以及标准吉布斯自由能等热力学参数的差异^[65]。近年来，将醇类（如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇）氧化反应与析氢反应耦合已成功实现高附加值产物和氢气的共同生产。

(1) 甲醇氧化辅助制氢

甲醇（ CH_3OH ）是一种易得、廉价、丰富的小分子醇类，并且甲醇氧化反应（MOR）可生成有价值的甲酸盐，并且其理论热力学势约为 0.10 V ^[59]，明显低于 OER 理论热力学势 1.23 V 。

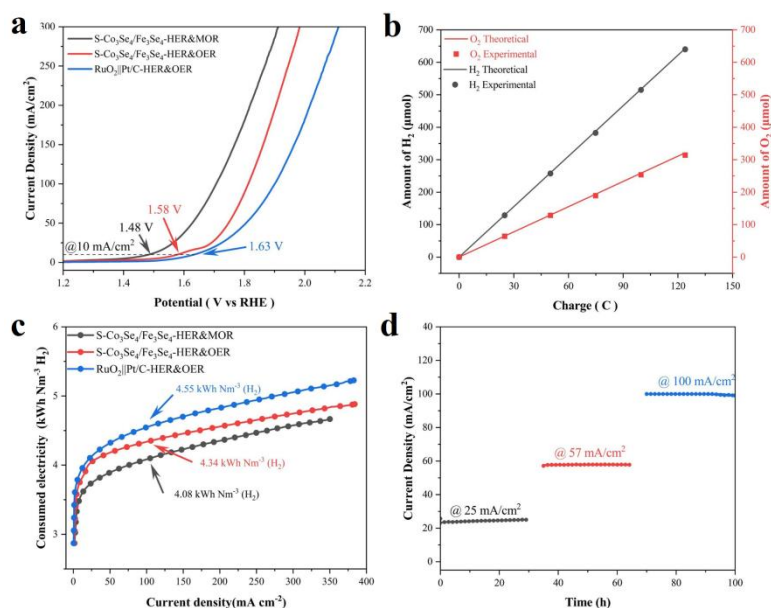


图 1-11 (a) 电催化剂的 LSV 曲线; (b) 法拉第效率; (c) 产氢与耗电量的理论分析; (d) 整体水分解稳定性测试^[66]。

Figure 1-11 (a) LSV curves of electrocatalysts; (b) Faradaic efficiency; (c) Theoretical analysis of hydrogen production and electricity consumption; (d) Overall water-splitting stability test^[66].

Zheng 等人通过水热法制备了由 CoFe 层状双氢氧化物 (CoFe-LDH) 衍生的 S 掺杂 $\text{Co}_3\text{Se}_4/\text{Fe}_3\text{Se}_4$ ($\text{S-Co}_3\text{Se}_4/\text{Fe}_3\text{Se}_4$) 异质结构^[66]。如图 1-11a 所示，在含甲醇的电解质中测试了甲醇辅助水电解性能。结果表明，在 10 mA cm^{-2} 电流密度下，所需的电池电压仅为 1.48 V ，显示出该催化剂在耦合制氢与甲醇氧化方面的优异性能。如图 1-11b 所示，在 100 mA cm^{-2} 的电流密度下，法拉第效率可达 98% 。图 1-11c 显示，甲醇辅助制氢显著降低了能量消耗，在 100 mA cm^{-2} 的电流密度下，甲醇辅助制氢仅需 4.08 kWh Nm^{-3} 的电力消耗，与使用贵金属催化剂的整体水分解相比，降低了近 10% 。这表明甲醇辅助制氢可有效提

高电解水制氢的能量效率。此外,如图 1-11d 所示, S-Co₃Se₄/Fe₃Se₄ 催化剂表现出优异的稳定性。

此外, Jalali 等人采用溶剂热法在 Co(OH)₂/NF 上制备了 Ce-MOF^[67]。通过对 Ce-MOF/Co(OH)₂/NF 复合材料的硒化处理,成功制备了一种对 MOR 和 HER 均具有高效性和稳定性的双功能催化剂 (CeSe/Co₃Se₄@NiSe-NF)。该催化剂在含甲醇的碱性溶液中表现出优异的性能,在 100 mA cm⁻² 的电流密度下仅需 1.44 V 的电压。更值得注意的是,当将其同时用作阴极和阳极构建两电极电池 (CeSe/Co₃Se₄@NiSe-NF || CeSe/Co₃Se₄@NiSe-NF) 时,仅需 1.45 V 的电解电压即可实现 10 mA cm⁻² 的电流密度。

(2) 乙醇氧化辅助制氢

乙醇 (EtOH) 具有易获取和储存的优点。因此,它是醇类氧化反应的理想底物, EOR 取代 OER 可以实现高附加值化学品和氢气的同时生产。

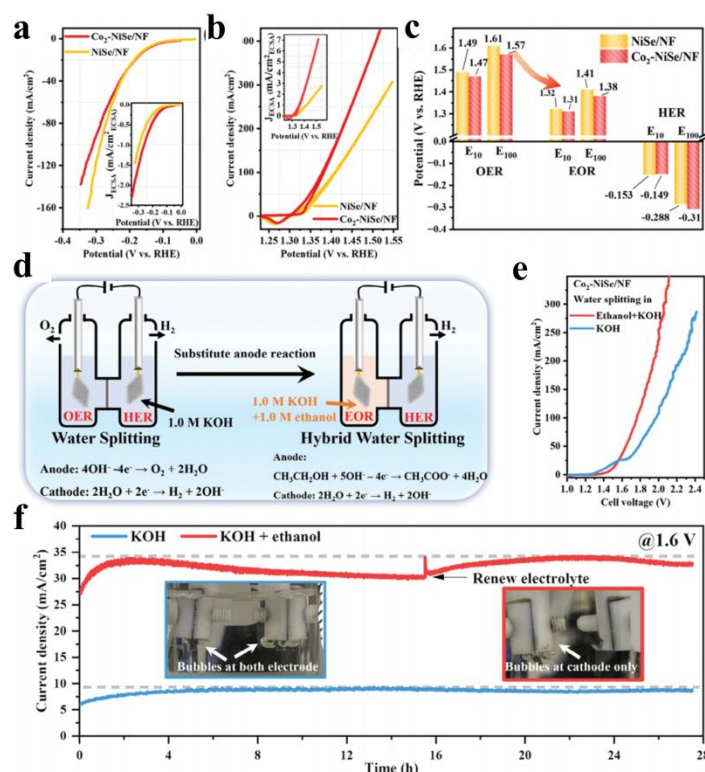


图 1-12 (a,b) 电化学测试; (c) OER、EOR 和 HER 催化活性的直方图; (d) 传统水分解和混合水分解装置示意图; (e) 双电极极化曲线; (f) J-t 曲线^[68]。

Figure 1-12 (a,b) Electrochemical performance; (c) Histogram to compare the OER, EOR and HER catalytic activity; (d) Schematic diagram of the traditional water splitting and the hybrid water splitting devices; (e) The two-electrode polarization curves; (f) J-t curves^[68].

Xu 等人^[68]通过水热法制备了钴原子掺杂硒化镍复合材料 (Co₂-NiSe/NF), 如图 1-12a-c 所示。该材料在析氢反应 (HER) 和乙醇氧化反应 (EOR) 中表现

出优异的性能。如图 1-12d 所示，构建了整体水分解和乙醇辅助水分解装置。在乙醇辅助水分解装置中，阳极产物为高附加值的乙酸盐，阴极产物为氢气。随后，如图 1-12e 所示，对 $\text{Co}_2\text{-NiSe/NF}$ 在整体水分解和乙醇辅助水分解中的催化性能进行了研究。实验结果表明，在 50 和 200 mA cm^{-2} 的电流密度下，乙醇辅助水分解的过电位分别降低了 142 和 291 mV 。此外，如图 1-12f 所示， $\text{Co}_2\text{-NiSe/NF}$ 展现出优异的稳定性能。由于其优异的整体水分解和乙醇辅助水分解性能， $\text{Co}_2\text{-NiSe/NF}$ 具有广阔的应用前景。

Li 等人^[69]采用温和的水热法制备了不同的硒化物异质结构 (NiCoSe , NiFeSe 和 NiCuSe)。在三种异质结中，Ni 的价态为 $\text{NiCuSe} < \text{NiCoSe} < \text{NiFeSe}$ 。 NiCoSe 表现出丰富的 Ni 位点电荷分布和优异的催化活性。有效的电子调控优化了 d 带中心，并促进反应中间体的吸附和解吸，从而促进了 EOR 动力学。

(3) 丙醇氧化辅助制氢

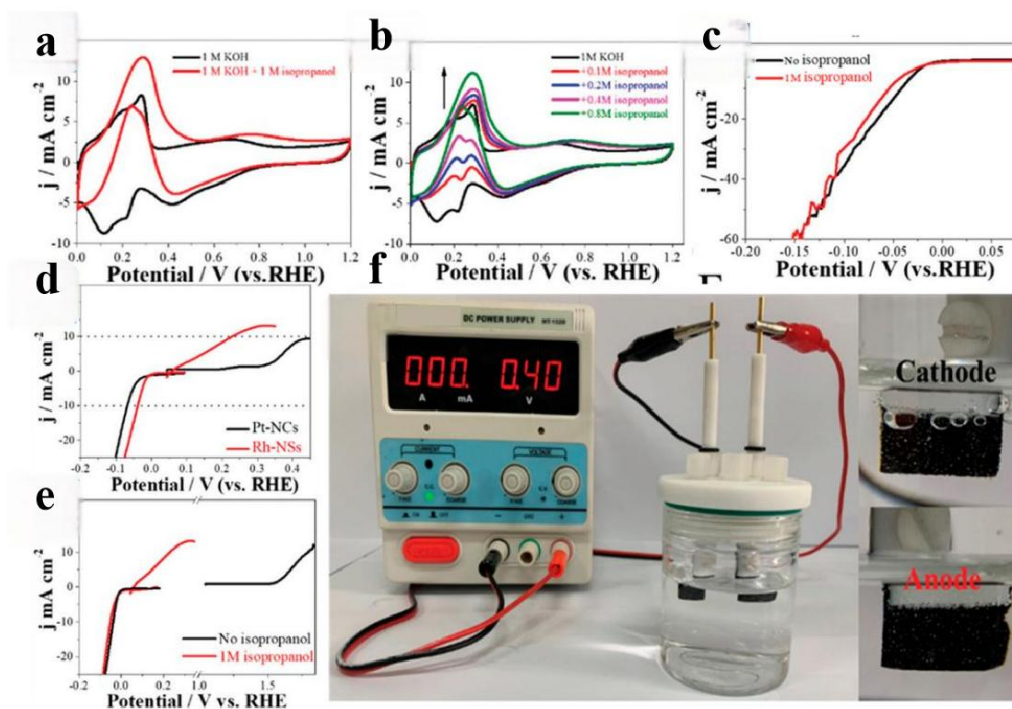


图 1-13 (a,b) Rh-NSs 的 CV 曲线; (c-e) Rh-NS 的 LSV 曲线; (f) 施加 0.4 V 电压时，Rh-NSs/Rh-NSs 整体水分解的照片^[70]。

Figure 1-13 (a,b) CV curves of the Rh-NSs; (c-e) LSV curves of the Rh-NSs; (f) Photograph of the Rh-NSs/Rh-NSs for water splitting powered by an applied voltage of 0.4 V ^[70].

由于异丙醇的氧化电位低于析氧反应 (OER) 的氧化电位，因此异丙醇氧化反应 (IOR) 可作为 OER 的理想替代反应。Chen 等人最近合成了纳米结构的

Rh^[70]，在碱性电解质中加入 1 M 异丙醇后，极化曲线（图 1-13a,b）显示在 0.3 V 下的峰值电流密度显著增加，这证实了 Rh-NSs 具有的 IOR 活性。图 1-13c 显示的 LSV 曲线基本重叠，证明电解质中的异丙醇不会改变 HER 电催化活性。在含有 1 M 异丙醇的 1 M KOH 溶液中，Rh-NSs 作为双功能电催化剂显示出比 Pt-NCs 更优异的 HER/IOR 活性（图 1-13d）。在不存在异丙醇的情况下，需要 1.61 V 的电压来产生氢气和氧气，而在添加异丙醇后，仅需 0.4 V 的电压即可在阴极产生氢气并在阳极生成丙酮（图 1-13e,f）。

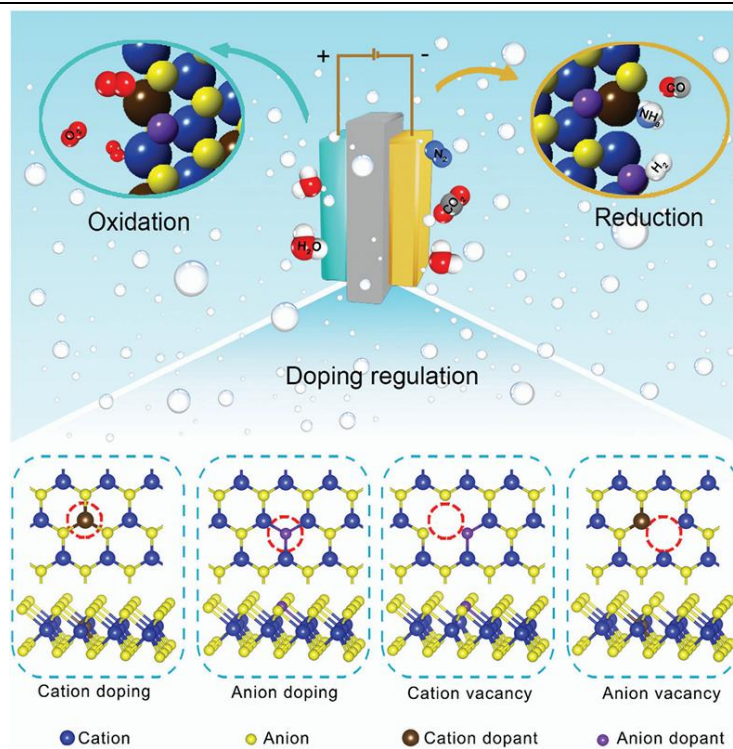
Wu 等人报道了使用气相水热法在碳基底上生长出结晶 NiS₂ 膜催化剂，该催化剂可用于醇辅助析氢反应^[71]。研究表明，采用 NiS₂/CFC 催化剂可在阳极将多种醇类转化为相应的酮类化合物，同时在阴极以远低于 OER 的电位实现高效产氢。值得注意的是，当阳极液中加入 0.45 M 异丙醇时，在 20 mA cm⁻² 的电流密度下，IOR 的过电位较 OER 降低了 280 mV。

1.4 电催化剂的调控策略

过渡金属基电催化剂具有不同的形貌、不同的晶格结构、独特的电子配置、丰富的缺陷和可控的电子特性，使其具有优异的电解水性能。尽管有这些优点，但过渡金属基电催化剂在导电性、稳定性和催化活性方面面临限制，这阻碍了它们的工业应用。在基于过渡金属基电催化剂中实现高活性和操作稳定性是其工业应用的关键挑战^[72,73]。为提升过渡金属基电催化剂的性能，本节阐述了通过引入杂原子掺杂、缺陷工程及构建异质界面等调控方法，以解决这些关键问题。

1.4.1 杂原子掺杂

杂原子掺杂是调控电催化剂电子结构的有效方法。通过精确控制掺杂过程，过渡金属基材料（TMCs）经过杂原子修饰后，能够显著提升其电催化分解水性能，这一特性使其成为优异的电催化剂材料。电催化剂性能的核心制约因素取决于其对反应中间产物的吸附与解离特性，这种特性受过渡金属化合物（TMCs）表面特征的影响，具体表现为物理属性与电子构型的综合作用^[74]。通过掺杂调控，这些性质可以在掺杂剂的辅助下得到有效优化。根据杂原子的类型，过渡金属化合物（TMCs）中的掺杂调控主要分为阳离子掺杂和阴离子掺杂^[75]。在晶格中引入不同价态的杂质原子时，其周围区域会产生空位缺陷，这一现象既可能出现在阳离子掺杂位点，也可能发生在阴离子掺杂位置（图 1-14）。

图 1-14 杂原子掺杂的调控方案^[75]。Figure 1-14 Regulatory scheme of heteroatom doping^[75].

目前，研究人员已将一系列金属/非金属元素掺杂到过渡金属化合物（TMCs）的结构中，以实现可控的电催化活性^[76]。由于过渡金属通常具有空的 d 轨道，可作为电子的亲电位点，阳离子掺杂已被广泛应用于吸附和活化电催化中的关键中间体^[77]。除了阳离子掺杂外，将氧、碳、氮、硫和磷等非金属元素掺杂到 TMCs 的阴离子位点中，可以改变其物理化学性质，从而提高催化活性^[78]。此外，值得注意的是，将掺杂剂引入 TMCs 纳米材料结构中所形成的缺陷或空位^[79]，特别是通过使用异价掺杂剂，可以有意识地在 TMCs 基底中引入空位^[80]。非本征空位区别于本征空位，其形成受到多种掺杂参数的影响。实验证实，通过调控合成条件、基底材料、离子半径、掺杂剂价态及其含量等变量，能够实现对非本征空位浓度的精确控制。在电催化领域，缺陷结构与空位分布被证实具有重要的催化功能^[81]。通过调控缺陷与掺杂剂的相互作用，可实现对过渡金属化合物（TMCs）催化剂的活性位点优化和电子结构调控，这种协同机制能有效增强其电催化效能。研究表明，在 TMCs 催化剂体系中，缺陷与掺杂剂的协同作用为提升催化性能提供了重要途径，其中活性位点的优化和电子结构的调节是这一过程的关键因素^[77]。

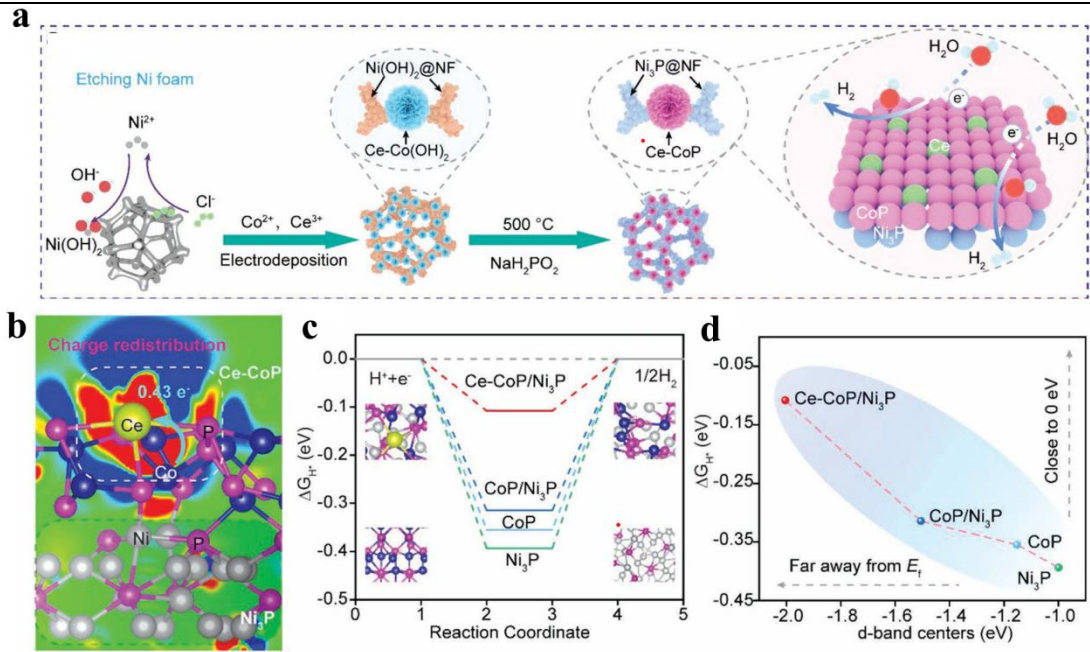


图 1-15 (a) Ce-CoP/Ni₃P@NF 的合成图; (b) Ce-CoP/Ni₃P 的差分电荷密度二维切片; (c) Ce-CoP/Ni₃P、CoP/Ni₃P、CoP和 Ni₃P 的 ΔG_{H^*} ; (d) ΔG_{H^*} 与 d 带中心 (ϵ_d) 之间的关系^[82]。

Figure 1-15 (a) Schematic diagram illustrating the fabrication of Ce-CoP/Ni₃P@NF; (b) Differential charge density 2D slice of the Ce-CoP/Ni₃P; (c) ΔG_{H^*} for Ce-CoP/Ni₃P, CoP/Ni₃P, CoP, and Ni₃P; (d) Relationship between the ΔG_{H^*} and d-band centers (ϵ_d)^[82].

例如, Zhang 等人^[82]制备了 Ce 掺杂的 CoP/Ni₃P (图 1-15a)。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 在 Ce 位点发生了 0.43 e⁻ 的电荷转移, 从 CoP/Ni₃P 中的 Co 位点到 Ce (图 1-15b)。Ce 掺杂使 CoP/Ni₃P 的 ΔG_{H^*} 从 -0.31 eV 降低至 -0.11 eV, 并使 d 带中心远离费米能级 (图 1-15c,d)。因此, Ce 掺杂与 CoP/Ni₃P 之间的协同作用促进了电荷转移, 从而降低了能垒。这使得 Ce-CoP/Ni₃P@NF 表现出优异的 HER 性能 (225 mV) 和 500 mA cm⁻² 电流密度下 1.775 V 的整体水分解电池电压, 在工业相关条件 (50 °C, 25 wt % KOH) 下保持超过 200 小时的 HER 稳定性。

1.4.2 缺陷工程

缺陷工程是提升电催化剂性能的有效策略。通过引入缺陷调控原子排列, 可优化电子结构及局部电荷分布, 从而增强电子传输效率并暴露高活性位点, 提升电催化剂的电化学活性表面积 (ECSA)。缺陷诱导的中间体吸附能优化可降低反应能垒, 加速反应动力学^[83]; 同时, 缺陷构筑的稳定原子配位环境可提升材料结构稳定性。

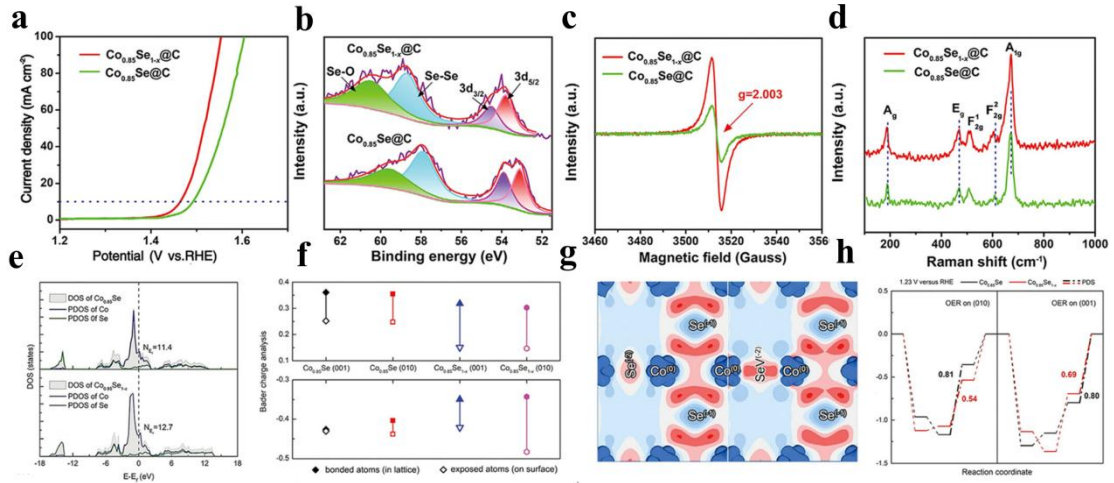


图 1-16 (a) 1 M KOH 中的 LSV 曲线; $\text{Co}_{0.85}\text{Se@C}$ 和 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ 样品的 (b) Se 3d 的 XPS 光谱, (c) EPR 光谱, (d) 拉曼光谱, (e) DOS 图; (f, g) Co 和 Se 原子价态的 Bader 电荷分析以及暴露的 (010) 表面的差分电荷密度; (h) OER 过程中的吉布斯自由能^[84]。

Figure 1-16 (a) LSV curves in 1 M KOH; (b) Se 3d XPS spectra, (c) EPR spectra, (d) Raman spectra, (e) DOS of $\text{Co}_{0.85}\text{Se@C}$ and $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ samples; (f, g) Bader charges analysis on the valence states of Co and Se atoms, and the charge density difference mapping on the exposed (010) surface; (h) Gibbs free energy during OER^[84].

例如, Zhang 等人^[84]采用一种新型的硒酸辅助刻蚀方法, 制备了具有丰富 Se 空位的过渡金属硒化物 ($\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$)。如图 1-16a 所示, 在电流密度为 10 mA cm^{-2} 的条件下, $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ 材料表现出优异的电化学性能, 过电位值仅为 231 mV。图 1-16b 比较了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se@C}$ 和 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ 的 Se 3d 图谱。结果表明, $\text{Co}_{0.85}\text{Se@C}$ 的 Se $3d_{3/2}$ 特征峰强度显著高于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$, 这证实了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ 中存在丰富的 Se 空位。通过 EPR 表征 (图 1-16c), $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ 样品在 $g = 2.003$ 处表现出更强的共振信号, 进一步验证了样品中 Se 空位的存在。此外, 如图 1-16d 所示, $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ 样品中的 Co-Se 键强度明显减弱, 这归因于 Se 空位的存在。在图 1-16e 中, DFT 计算了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se@C}$ 和 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ 的态密度 (DOS)。结果表明, Se 空位的引入使费米能级的状态从 11.4 eV 增加到 12.7 eV。通过 Bader 电荷分析 (图 1-16f) 发现, 暴露的 Co 原子在 (010) 和 (001) 晶面上的价态显著降低, 这一结果与图 1-16g 中的差分电荷密度分布一致。这表明, 由于富 Se 空位的引入, Co 位点周围的电子发生了重新分布。通过计算了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se@C}$ 和 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}\text{@C}$ 在 (001) 和 (010) 晶面上反应中间体的吉布斯自由能, 在引入 Se 空位后, 吉布斯自由能从 0.81 eV 降低到 0.54 eV, 表明富 Se 空位加速了反应动力学 (图 1

-16h)。以上结果表明,大量 Se 空位的引入提高了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}@\text{C}$ 的电导率,降低了中间产物转化为最终产物的反应势垒,提高了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}_{1-x}@\text{C}$ 的电催化性能。

1.4.3 构建异质结构

研究表明,异质结催化剂在电解水中的活性显著高于单组分催化剂^[85]。这种性能提升主要归因于异质结构界面的构建,它能够实现不同催化组分的合理组合,从而调控界面处的电子结构重排。具体而言,其优势主要体现在以下两个方面:首先,异质界面和多组分产生的协同效应能够有效促进整体反应动力学;其次,晶格应变效应通过异质界面的作用机制,能够有效增加活性位点的暴露程度,促进电子与离子的迁移效率,实现电子构型的优化重组,从而显著增强催化活性。

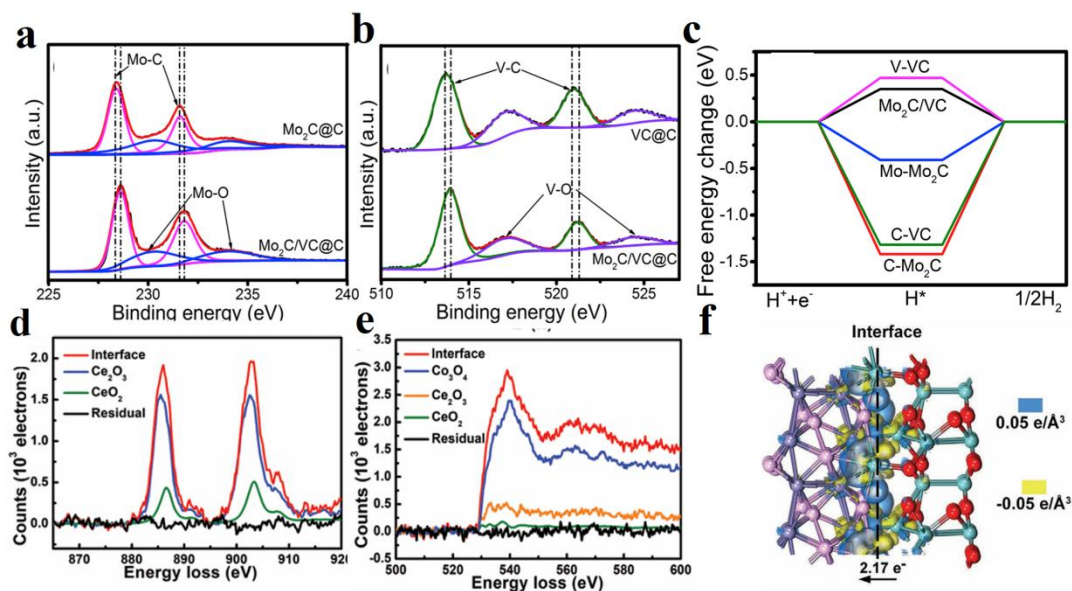


图 1-17 (a,b) XPS 光谱; (c) 不同的界面以及表面的自由能^[85]; (d,e) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 界面上的 EELS 剖面^[86]; (f) 电子密度差异图^[87]。

Figure 1-17 (a,b) XPS spectra; (c) The free energy at the interfaces and surfaces^[85]; (d,e) EELS profiles across the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ interface^[86]; (f) Electron density difference plot^[87].

例如, Huang 等人^[85]通过相分离合成了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{VC}@\text{C}$, 该材料在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下表现出优异的 HER 性能, 其过电位仅为 122 mV 。如图 1-17a,b 所示, 在 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{VC}@\text{C}$ 的异质界面处存在强的电子相互作用。DFT 计算显示 ΔG_{H^*} 的值降至 0.35 eV , 表明 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{VC}$ 异质界面处的 Mo-H 结合能降低(图 1-17c)。最近, Liu 等人^[86]设计了一种 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 异质结催化剂, 该催化剂在 OER 中表现出 270 mV 的低过电位。这种异质结构具有丰富的氧空

位, 有助于实现优异的 OER 性能。电子能量损失谱 (EELS) 分析表明, 在异质界面上存在自由电子, 载流子密度达到 $3.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$, 促使 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 异质结催化剂具有高电子迁移率和导电率 (图 1-17d,e)。此外, Yang 等人^[87]提出了一种通过构建异质结来制备双功能电催化剂的策略。通过计算 MoO_2/FeP 界面处的电子密度差, 发现有 $2.17 e^-$ 从 MoO_2 转移至 FeP , 使 MoO_2/FeP 催化剂发生了电子重新排布 (图 1-17f)。

1.5 本论文的研究意义与主要内容

氢气 (H_2) 作为一种可再生能源, 凭借其高能量密度和零污染排放的特性, 已被广泛视为未来能源体系中极具潜力的能源载体。目前, 电解水制氢作为一种以太阳能和风能等清洁能源为动力源的制氢工艺, 展现了显著的能源转化效率。然而, 该技术的实际应用面临着重大挑战, 其主要瓶颈在于阳极析氧反应 (OER) 的动力学过程过于迟缓。为突破这一限制, 研究者提出采用反应动力学更快的有机小分子氧化反应替代阳极析氧反应, 这一策略不仅能够有效降低阳极过电位, 还可生成具有高附加值的产物。特别地, 将阴极析氢反应 (HER) 与醇类氧化反应 (AOR) 相结合, 可实现高纯度氢气和高质量羧酸产物的同步生产, 这为日益增长的能源储存和燃料生产需求提供了可行的解决方案。因此, 深入探究析氢和醇类氧化反应的作用机理, 将为开发经济高效的电催化剂奠定坚实的理论基础。本论文针对上述问题, 采用杂原子掺杂和构筑异质结构等策略, 制备了一系列高性能过渡金属硒化物电催化剂。将阴极析氢反应 (HER) 与醇类氧化反应 (AOR) 耦合, 实现了高纯度氢气和具有高附加值的羧酸氧化产物的同步生产。通过调控电催化剂的电子结构, 优化了 HER 过程中反应中间体 H^* 的吸附以及 AOR 过程中醇类分子的吸附, 显著提升了电催化活性, 并阐明了电催化机理。本论文的主要研究内容如下:

(1) 本章采用室温共沉淀与高温硒化相结合的方法, 成功制备了铜掺杂的硒化锌纳米颗粒嵌入氮掺杂碳的复合材料 (Cu-ZnSe@NC)。通过拉曼光谱和接触角测量分析证实, 铜元素的引入显著促进了水分子的吸附与活化过程, 而硒化锌中的硒位点被确认为析氢活性中心。进一步的密度泛函理论计算表明, 铜原子作为羟基受体, 硒原子则作为氢受体, 协同作用提升了催化性能。实验结果表明, 优化后的 Cu-ZnSe@NC 复合材料不仅具有优异的电催化效率, 还表现出良好的电催化稳定性。这种创新的掺杂策略为设计高效电催化剂提供了新的思路和方法。

(2) 由于传统电解水阳极的析氧反应 (OER) 动力学缓慢且所需过电位较高, 严重影响了电解水制氢的效率。研究表明, 采用阳极甲醇氧化反应 (MOR) 替代 OER 可有效降低阳极所需的过电位。基于上一章的研究基础, 本章制备了由硒化锰和硒化镍组成的绣球状异质纳米结构 (记为 MnSe/NiSe), 并将其用于析氢反应 (HER) 与甲醇氧化反应 (MOR) 的耦合反应, 以降低阳极所需的过电位。其中, Ni 的引入调控了 MnSe 的电子结构, 异质界面诱导的电子转移优化了 MnSe/NiSe 催化剂对水和甲醇的吸附。缺电子 MnSe 区的 Mn 位点促进了 MOR 过程, 而富电子 NiSe 区的 Se 位点促进了 HER 过程, 从而实现了异质结催化剂对 MOR 和 HER 的双功能特性。本工作为开发高性能的甲醇辅助析氢电催化剂提供了重要的理论依据和设计策略。

(3) 基于前两章的研究结果, 发现 ZnSe 可作为高效的析氢催化剂, 而 MnSe 则对甲醇氧化表现出优异的催化性能。因此, 本章采用室温共沉淀和高温硒化法, 将第一章中的 ZnSe 与第二章中的 MnSe 相结合, 制备了由硒化锌和硒化锰组成的异质纳米结构 (即 ZnSe-MnSe)。 ZnSe-MnSe 异质结构促进了电子从 MnSe 向 ZnSe 的转移, 有效调控了催化剂的电子结构, 优化了对 H^+ 和乙醇的吸附能力, 从而形成了析氢反应 (HER) 和乙醇氧化反应 (EOR) 的双活性位点。这使得 ZnSe-MnSe 催化剂在 HER 和 EOR 中均表现出优异的性能。当使用这种双功能 ZnSe-MnSe 电极组装电解槽时, 在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下实现了 1.57 V 的低电解电压, 显著低于整体水电解所需的 1.79 V 。该研究为探索与开发高效双功能电催化剂提供了一种新的路径。

(4) 基于前面对析氢和醇类氧化耦合的研究, 本章进一步探究了一系列一元醇 (包括甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇) 氧化反应 (M-AOR)。通过高温硒化工艺制备了由硒化锰/硒化钴嵌入氮掺杂碳组成的异质纳米结构催化剂 ($\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$), 并将其应用于析氢反应 (HER) 与醇类氧化反应 (AOR) 的耦合。实验和理论结果表明, $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质结构的形成有效调控了催化剂的电子结构, 促使电荷从 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 向 MnSe 转移, 从而增强了 H^+ 和单醇分子的吸附能力, 使 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 催化剂在 HER 和 M-AOR 中表现出优异的性能。具体而言, $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 催化剂在 M-AOR 中的性能顺序为: 甲醇氧化 > 乙醇氧化 > 正丙醇氧化 > 异丙醇氧化。此外, 组装的 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC} \parallel \text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 双功能电解槽在甲醇辅助水电解中表现

出高效性，在 10 mA cm^{-2} 电流密度下仅需 1.49 V 的电压，即可在阳极生成高附加值的甲酸盐，同时在阴极产生高纯氢气。本研究为析氢反应（HER）与醇类氧化反应（AOR）的耦合产氢提供了新的策略。

第二章 Cu-ZnSe@NC 复合材料的设计合成及其高效析氢

2.1 引言

由可再生电力驱动的碱性水分解的析氢反应（HER）被认为是最有前途和可持续的制氢策略^[88, 89]。在碱性电解质中，HER 通过 Volmer-Heyrovsky 机理进行，基于两个基本过程： $M + H_2O + e^- \rightarrow M-H_{ads} + OH^-$ （Volmer 步骤）和 $M-H_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow M + H_2 + OH^-$ （Heyrovsky 步骤）^[90, 91]。水分解过程对能量要求较高，导致析氢所需的过电位显著增加^[88]。研究表明，同一催化剂在酸性电解质中的析氢性能通常优于碱性电解质，这主要归因于碱性溶液中缓慢的 H_2O 活化步骤^[92]。此外，中间体 H_{ads} 的脱附在析氢反应动力学过程中起着关键作用^[93]。因此，合理设计高效催化剂以促进 H_2O 的活化并调节 H_{ads} 中间体的吸附能，是提升碱性析氢性能的必要条件。众所周知，铂（Pt）作为广泛使用的析氢电催化剂，具有理想的催化活性^[94]。然而，其高昂的成本和较差的稳定性限制了其大规模应用^[95]。因此，开发具有高催化活性、低成本且稳定性优异的新型催化剂以替代铂基催化剂具有重要意义。

金属硒化物由于具有独特的性质，它们已被广泛应用于 HER^[96]。由于硒的 3d 与 4p 能级能量相近，其 3d 轨道更易通过杂化与金属原子键合^[97]。这种电子结构还赋予硒化物更强的金属特性，从而促进电荷转移和化学反应的发生^[98]。在众多硒化物中，硒化锌因较高的电导率、丰富的储量和较低的电负性而受到重点关注^[99]。然而，在碱性介质中，硒化锌在 HER 过程中的水吸附/活化和氢吸附/解吸表现并不理想^[100]。研究表明，采用异金属掺杂的方法，可以有效调节催化剂的电子结构，从而显著提高 HER 性能^[101]。值得注意的是，异金属原子的引入不仅可以暴露出更多的催化中心，还能调节其固有的电子结构，从而提高导电性和催化活性^[102]。其中，铜作为阳离子掺杂可通过电子调控显著增强 H_2O 解离和 H_{ads} 吸附/解吸步骤，进而提升催化剂 HER 本征活性^[103]。此外，铜的高 d 电子密度通过构建 d-d 能带调控硒化锌表面电子结构，优化氢吸附自由能以促进 HER 动力学^[104]，其本征导电性还可提升电荷转移效率。然而，当前针

对铜掺杂硒化锌体系的实验设计与理论模拟仍相对缺乏，这一空白使该方向兼具研究挑战性与潜在突破价值。

在本章工作中，我们在氩气气氛中对 ZnCu-ZIF 前驱体进行硒化处理，成功合成了 Cu-ZnSe@NC 电催化剂。在碱性介质中，该催化剂在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下表现出 84 mV 的过电位和 45 mV dec^{-1} 的 Tafel 斜率。研究表明，Cu-ZnSe@NC 的析氢性能优于大多数已报道的硒化物基催化剂，且与贵金属 Pt 相当。通过理论计算、拉曼光谱和接触角表征，我们发现这一优异性能源于铜掺杂引起的催化剂电荷重新分布，带正电荷的铜能有效活化 H_2O 分子，促进 O-H 键断裂；而带负电荷的硒化锌可以削弱 Se-H 键，优化 H^* 的吸附/脱附过程，从而显著提升 Cu-ZnSe@NC 电极的 HER 性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

表 2-1 主要的实验药品和试剂

Table 2-1 Main experimental drugs and reagents

药品名称	纯度	生产厂家
六水合硝酸锌	$\geq 99.99 \%$	国药集团化学试剂有限公司
三水合硝酸铜	99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
硒粉	99.9 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚偏二氟乙烯	~	上海麦克林生化科技股份有限公司
二甲基咪唑	98 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
N-甲基吡咯烷酮	$> 99 \%$	上海麦克林生化科技股份有限公司
乙醇	99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化钾	$\geq 95 \%$	阿拉丁试剂（上海）有限公司

2.2.2 实验仪器

表 2-2 主要的实验仪器

Table 2-2 The main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子天平	FA 2004	芜湖科标仪器设备有限公司
台式高速离心机	KT16MB	湖南赫西装备仪器有限公司
管式炉	206-12	芜湖科标仪器设备有限公司
磁力搅拌器	85-1	上海志威电器有限公司
恒温干燥箱	DHG-936Y	芜湖科标仪器设备有限公司
电化学工作站	CHI760E	上海晨华仪器有限公司

2.2.3 ZnCu-ZIF 的制备

将 10 mg 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、241 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 297 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 10 mL 蒸馏水中。充分搅拌 30 分钟后, 加入 410 mg 2-甲基咪唑。最后, 将紫色沉淀用乙醇洗涤三次以进一步使用。为了比较, 制备具有 1:2 和 2:1 的不同 Zn/Cu 摩尔比的前驱体, 分别表示为 ZnCu-ZIF-1 和 ZnCu-ZIF-2。此外, 还使用类似的方法在不添加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的情况下制备了单金属 Zn-ZIF。

2.2.4 Cu-ZnSe@NC 催化剂的制备

将 200 mg 合成的 ZnCu-ZIF 和 400 mg 的 Se 粉放置在陶瓷坩埚中的两个位置。将前体在 Ar 气氛中在 500 °C 下加热 4 小时。在硒化反应过程中, 2-甲基咪唑和双金属锌铜分别原位转化为氮掺杂碳和铜掺杂硒化锌。因此, 获得了由铜掺杂硒化锌纳米颗粒嵌入氮掺杂碳骨架的纳米复合物 (即 Cu-ZnSe@NC)。为了比较, 还分别使用 ZnCu-ZIF-1、ZnCu-ZIF-2 和 Zn-ZIF 前驱体在相同条件下合成了 Cu-ZnSe@NC-1、Cu-ZnSe@NC-2 和 ZnSe@NC。

2.2.5 样品的表征

样品的晶体结构通过 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD, Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 进行分析, 扫描范围为 10 - 80°, 扫描速率为 2° min^{-1} 。样品的元素组成、化学和电子状态通过 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo VG ESCALab 250) 进行表征, 并使用国际 XPS 数据库对所有化学状态光谱进行分析, 包括半峰全宽 (FWHM) 等参数。样品的微观结构通过拉曼光谱仪 (Renishaw inVia)

进行测定，采用 532 nm 激光源，功率为 90 mW。此外，利用扫描电子显微镜（SEM，Zeiss Gemin 500）和透射电子显微镜（TEM，FEI Tecnai G2 F20）对样品的形貌进行表征。

2.2.6 电化学性能测试

将 36 mg 电催化剂粉末与 4 mg 聚偏二氟乙烯（PVDF）在 1 mL N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂中混合，然后将混合物涂覆到泡沫镍上，从而制备工作电极。所有的电催化测试都用标准的三电极装置进行。将合成的硒化锌基纳米复合物、Ag/AgCl 电极和碳棒分别用作工作电极、参比电极和对电极。电解质为 1 M KOH 溶液。从 LSV 获得的析氢极化曲线在 10 mV s^{-1} 下进行。根据以下等式将电压转换为标准氢电极： $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + 0.197$ 。催化剂的有效电化学表面积（ECSA）使用 0.783-0.873 V（相对于 RHE）的 C_{dl} 值计算。

2.3 结果与讨论

2.3.1 Cu-ZnSe@NC 催化剂的结构与形貌表征

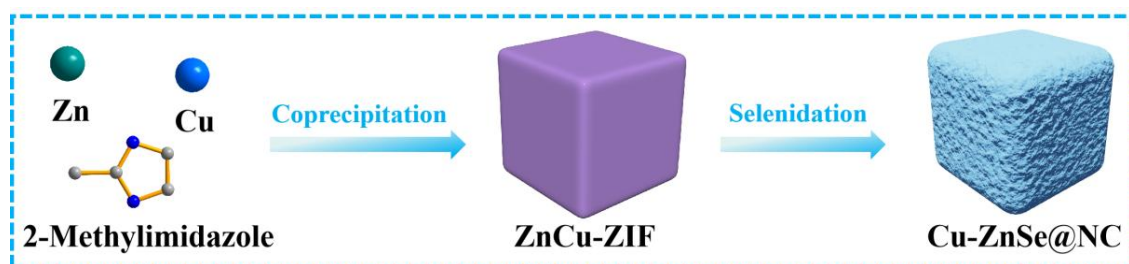


图 2-1 Cu-ZnSe@NC 的制备示意图。

Figure 2-1 Schematic illustration of the fabrication of Cu-ZnSe@NC.

如图 2-1 所示，通过两步策略制备了 Cu-ZnSe@NC 复合材料，即室温共沉淀法和随后的高温硒化过程。形貌测试表明，合成的 ZnCu-ZIF 颗粒为纳米立方体，表面光滑，平均尺寸约为 200 nm（图 2-2a）。溶剂是影响 ZIF 形貌变化的关键因素。以 Li 等人的研究为例，他们在甲醇溶剂中成功合成了菱形 ZIF 纳米颗粒^[105]。本章我们在水溶剂中合成了立方体 ZIF 纳米颗粒。此外，Liz-Marzan 等人也提出溶剂对 ZIF 生长产生较大影响，主要取决于单个溶剂的粘度、极性、动力学直径和氢键特性^[106]。并且，据我们所知，目前尚未有关于 ZIF 球形颗粒的报道，这可能与沸石拓扑结构有关^[107]。随后，通过高温硒化处理，成功实现了 ZnCu-ZIF 向 Cu-ZnSe@NC 的转化。

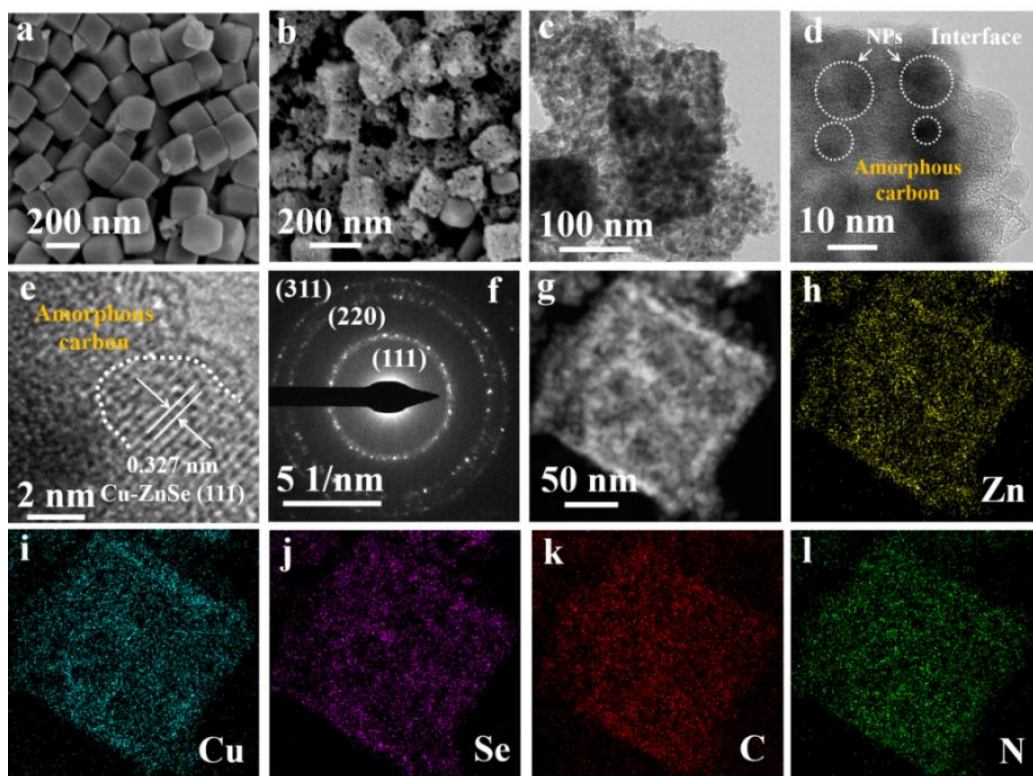


图 2-2 (a) ZnCu-ZIF 的 SEM 图像；(b) Cu-ZnSe@NC 的 SEM 图像；(c,d) Cu-ZnSe@NC 的 TEM 和 (e) HR-TEM 图像；Cu-ZnSe@NC 的 (f) SAED 图，(g-l) EDS 图。

Figure 2-2 (a) SEM images of ZnCu-ZIF; (b) SEM images of Cu-ZnSe@NC; (c, d) TEM and (e) HR-TEM images of Cu-ZnSe@NC; (f) SAED pattern of, (g-l) EDS elemental mapping of Cu-ZnSe@NC.

对 Cu-ZnSe@NC 复合材料进行扫描电子显微镜 (SEM) 表征 (图 2-2b) 发现, Cu-ZnSe@NC 在硒化后保持 ZnCu-ZIF 前驱体的纳米立方体结构, 并且表面是由超细的纳米颗粒 (NPs) 组成, 同时也观察到 Cu-ZnSe@NC 复合材料具有粗糙的表面和多孔纳米结构。透射电子显微镜 (TEM) 结果证明了在无定形碳基质中良好分散的 Cu-ZnSe NPs (图 2-2c,d)。此外, 高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM, 图 2-2e) 图像显示了 0.327 nm 的晶格间距, 对应于 Cu-ZnSe (JCPDS No. 37-1463) 的 (111) 晶面, 以上证实了 Cu-ZnSe@NC 复合材料的成功合成。除了无定形碳的高导电性优点之外, Cu-ZnSe NPs 周围的碳骨架还可以通过抑制溶解和团聚来提高催化剂的稳定性^[108]。选区电子衍射图 (图 2-2f) 可以观察到一些特征晶面, 例如 (311)、(220) 和 (111) 晶面。图 2-2g-l 是 Cu-ZnSe@NC 的能量色散光谱仪 (EDS) 图像, 显示 Zn、Cu、Se、C 和 N 元素在复合材料中共存, 表明 Cu 成功引入到 ZnSe 中。此外, 进一步通过 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对催化剂的物相组成和电子结构进行了系统的分析。

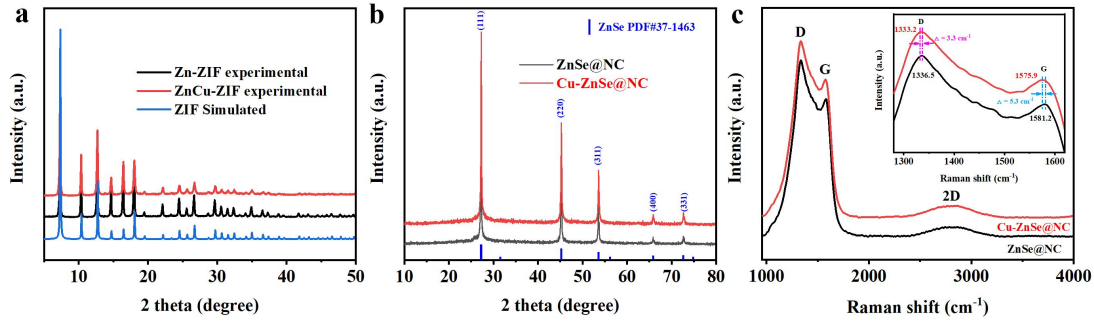


图 2-3 (a) Zn-ZIF 和 ZnCu-ZIF 的 XRD 图; (b) ZnSe@NC 和 Cu-ZnSe@NC 的 XRD 图; (c) ZnSe@NC 和 Cu-ZnSe@NC 的拉曼光谱。

Figure 2-3 (a) XRD pattern of Zn-ZIF and ZnCu-ZIF; (b) XRD pattern of ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC; (c) Raman spectrum of ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC.

前驱体的 XRD 如图 2-3a 所示, Zn-ZIF 和 ZnCu-ZIF 的曲线和 ZIF 模拟的曲线基本一致, 表明两种 ZIF 前驱体的成功合成。此外, ZnSe@NC 与 Cu-ZnSe@NC 的 XRD 衍射峰均匹配立方相 F-43m 结构 ZnSe 标准卡片 (JCPDS No. 37-1463, 图 2-3b)。拉曼光谱分析显示 (图 2-3c), 复合材料在 1333.2 cm^{-1} (D 峰)、 1575.9 cm^{-1} (G 峰) 及 2807.9 cm^{-1} (2D 峰) 处呈现典型碳材料特征峰^[109]。使得 Cu-ZnSe@NC 的拉曼峰相较 ZnSe@NC 出现了负向移动, 表明 Cu 掺杂诱导了电子结构重构^[110]。该现象不仅证实 Cu 原子成功嵌入 ZnSe 晶格, 同时揭示了异金属掺杂对电催化活性位点的调控作用。

2.3.2 Cu-ZnSe@NC 催化剂的电子结构表征

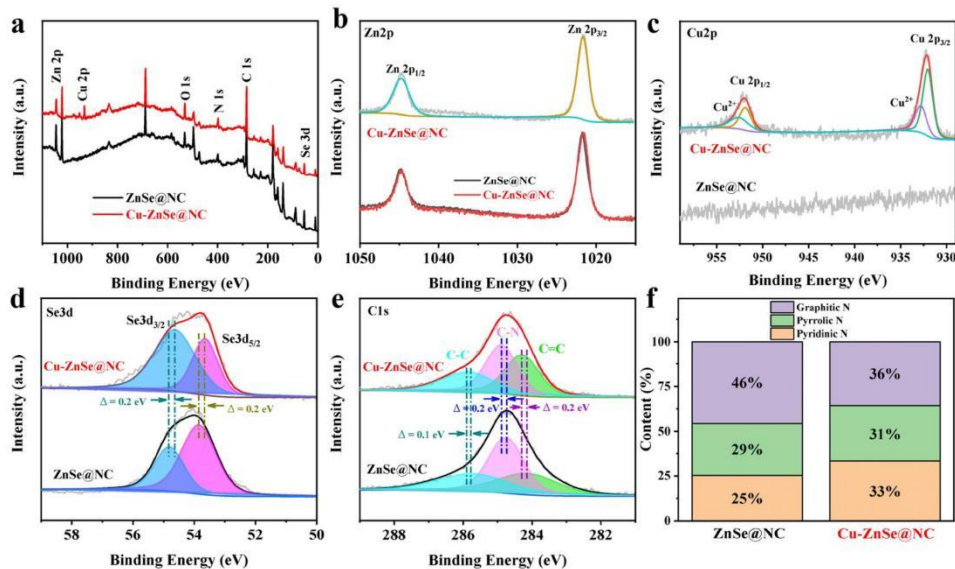


图 2-4 ZnSe@NC 和 Cu-ZnSe@NC 样品的 XPS 光谱; (a) 全谱; (b) Zn 2p; (c) Cu 2p; (d) Se 3d; (e) C 1s; (f) 从 XPS 中提取的石墨 N、吡咯 N 和吡啶 N 含量。

Figure 2-4 XPS spectra of ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC samples; (a) Survey; (b) Zn 2p; (c) Cu 2p; (d) Se 3d; (e) C 1s; (f) graphitic N, pyrrolic N and pyridinic N content extracted from the XPS .

XPS 全谱分析显示 (图 2-4a), Cu-ZnSe@NC 复合材料中出现了 Cu 的特征峰, 而 ZnSe@NC 中则未观察到该特征峰, 这一结果表明 Cu 已成功掺入 Cu-ZnSe@NC 复合材料中。Zn 2p 高分辨谱 (图 2-4b) 中 1044.8 eV (Zn 2p_{1/2}) 与 1021.7 eV (Zn 2p_{3/2}) 结合能验证两种材料均含 Zn-Se 结构^[111]。Cu 2p 谱图 (图 2-4c) 在 932.1 eV (Cu 2p_{3/2}) 及 951.8 eV (Cu 2p_{1/2}) 处的峰证实 Cu²⁺ 存在^[112]。对比分析表明, Cu-ZnSe@NC 的 Se 3d 图谱 (图 2-4d) 相较于 ZnSe@NC 的 Se 3d 图谱向较低结合能方向偏移, 其中 Se 3d_{3/2} 和 Se 3d_{5/2} 的结合能差异约为 0.2 eV, 这一现象表明 Se 元素获得了电子^[113]。C 1s 谱 (图 2-4e) 中 C-C/C-N/C=C 峰分别正移 0.1/0.2/0.2 eV, 反映碳基体电子损失^[114]。这种 Se 的电子富集与碳的电子耗尽证实 Cu-ZnSe 与碳载体间存在强电子耦合^[113], 可能通过调节 d 带中心优化中间体吸附^[108]。此外, Cu 掺杂使吡啶 N 与吡咯 N 占比提升 (图 2-4f), 二者相较于石墨 N 更利于构建高活性位点^[58]。

2.3.3 Cu-ZnSe@NC 催化剂的析氢性能研究

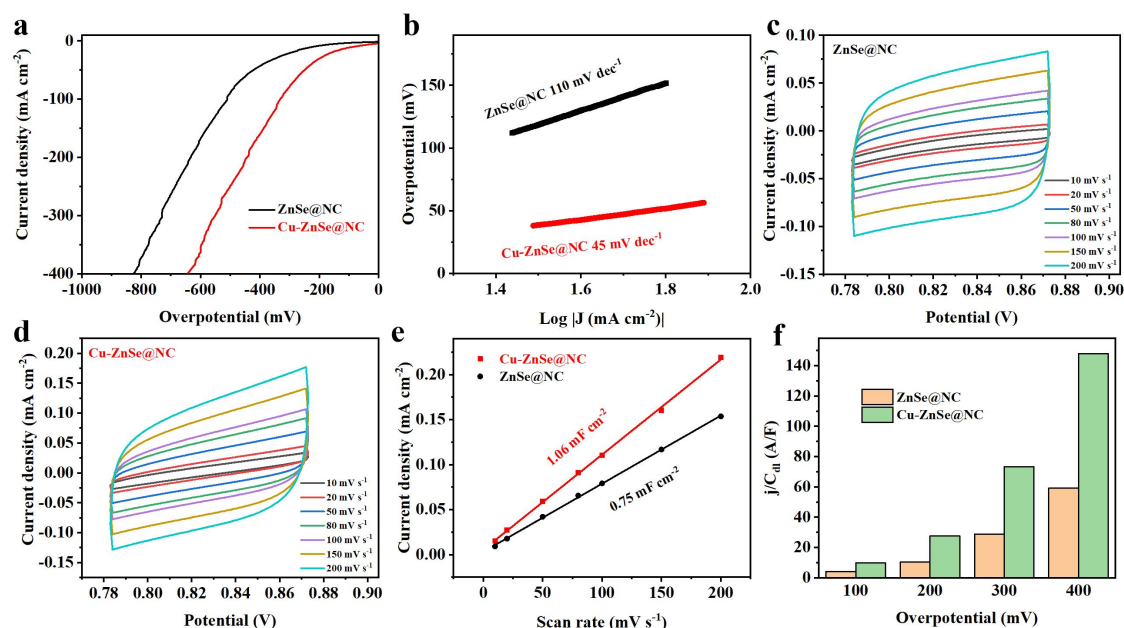


图 2-5 (a) LSV 曲线; (b) ZnSe@NC 和 Cu-ZnSe@NC 的 Tafel 斜率; (c,d) ZnSe@NC 和 Cu-ZnSe@NC 在 10 mV s⁻¹ 至 200 mV s⁻¹ 的各种扫描速率下的循环伏安图; (e) ZnSe@NC 和 Cu-ZnSe@NC 催化剂的电容电流随扫描速率的变化图; (f) ZnSe@NC 和 Cu-ZnSe@NC 的 j/C_{dl} 比较, 其中 j 代表固定过电位下的电流密度。

Figure 2-5 (a) LSV curves; (b) Tafel slopes of ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC; (c,d) Cyclic voltammograms at various scan rates from 10 mV s⁻¹ to 200 mV s⁻¹ for ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC; (e) Plots of the capacitive currents as a function of scan rate for ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC catalysts; (f) Comparison of j/C_{dl} between ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC, where j stands for the current density at a fixed overpotential.

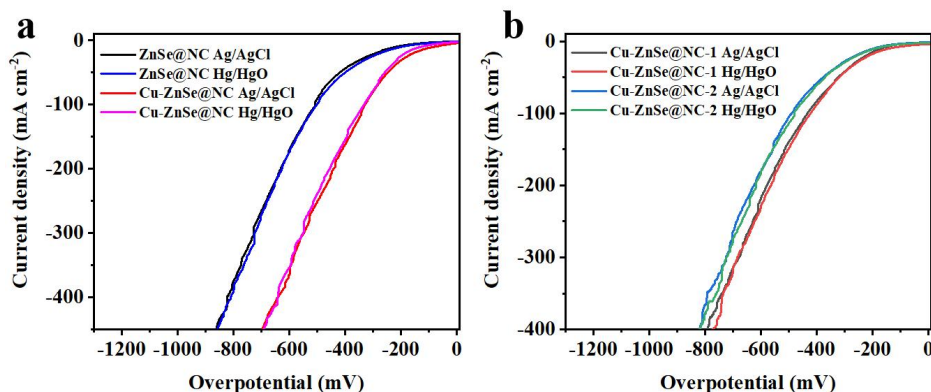


图 2-6 用于 ZnSe@NC 和 Cu-ZnSe@NC 电催化剂的 Ag/AgCl 参比电极与 Hg/HgO 参比电极的比较。

Figure 2-6 Comparison of Ag/AgCl reference electrode with the Hg/HgO reference electrode for the ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC electrocatalysts.

表 2-3 硒化物催化剂在 KOH 中的 HER 性能比较。

Table 2-3 HER performance comparisons of selenide-based catalysts in the KOH.

催化剂	η_{10} (mV)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Ref.
Cu-ZnSe@NC	84	45	本工作
rGO/Ni ₃ Se ₂ /NF	251	134	[115]
SrSe nanowires	127	135	[116]
Co-Fe Selenide	142	46	[117]
CuS@MoSe ₂	72	148	[118]
NiSe ₂ /CC	111	118	[119]
NiCo ₂ Se ₄ /NiCoS ₄	180	107	[120]
CoNi ₂ Se ₄	184	56	[121]
MoSe ₂ /CoSe ₂	129	38	[122]
FeSe ₂ -MoSe ₂ /rGO	178	80	[123]

所有电催化剂的 HER 性能均在未进行 iR 补偿的 1 M KOH 三电极体系中测试。如图 2-5a 所示, Cu-ZnSe@NC 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下展现出 84 mV 的过电位, 显著优于 ZnSe@NC (222 mV)。此外, Cu-ZnSe@NC 性能在不同参比电极 (Ag/AgCl 和 Hg/HgO) 体系中保持一致 (图 2-6), 证实了铜掺杂可有效提升硒化锌的析氢活性。Tafel 斜率分析显示 (图 2-5b), Cu-ZnSe@NC 的 Tafel 斜率 45 mV dec^{-1} 低于 ZnSe@NC 的 110 mV dec^{-1} , 表明其遵循 Volmer-Heyrovsky 机制并具有更优的动力学特性^[124]。Cu-ZnSe@NC 的电催化

性能优于大多数已报道的基于硒化物的 HER 电催化剂（表 2-3）。通过电化学双层电容测试（图 2-5c,d）计算发现，Cu-ZnSe@NC 催化剂的 C_{dl} 值（ 1.06 mF cm^{-2} ）高于 ZnSe@NC（ 0.75 mF cm^{-2} ，图 2-5e），表明 Cu-ZnSe@NC 具有更大的电化学活性面积。通过 j/C_{dl} 归一化分析（图 2-5f）发现，Cu-ZnSe@NC 的 j/C_{dl} 值高于 ZnSe@NC，证实其 HER 性能提升不仅源于活性比表面积的增加，更归因于 Cu 掺杂诱导的本征活性的增强^[92]。

通过调控 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比（1:2 和 2:1），分别制备了不同的 Cu-ZnSe@NC-1 和 Cu-ZnSe@NC-2。在 1 M KOH 中测试发现，其中原始 Cu-ZnSe@NC 的 HER 性能最优。在 10 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位（84 mV）显著低于 Cu-ZnSe@NC-1（170 mV）和 Cu-ZnSe@NC-2（196 mV），Tafel 斜率（ 45 mV dec^{-1} ）也小于两者（75 和 87 mV dec^{-1} ）（图 2-7a,b）。如图 2-7c 所示，Cu-ZnSe@NC 表现出最优的催化性能，是本研究的代表性催化剂。在经过稳定性测试之后，Cu-ZnSe@NC 的 LSV 曲线无明显偏移（图 2-7d），SEM 图显示其形貌保持完整（图 2-7e），XRD 谱中 ZnSe 特征峰稳定存在（图 2-7f），表明材料具有优异的结构稳定性。

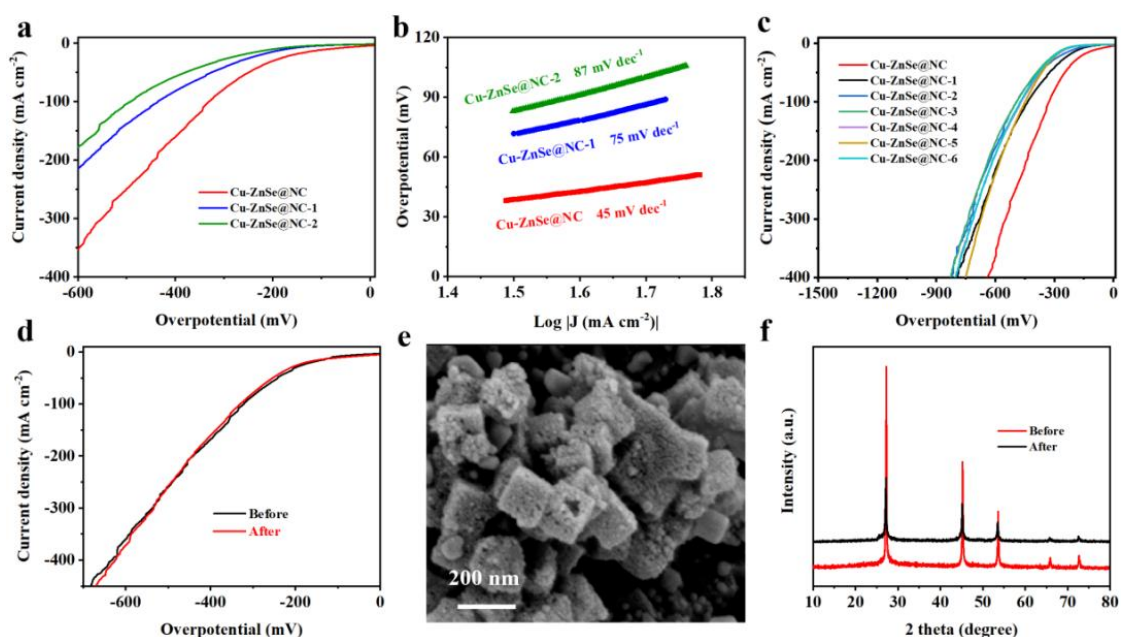


图 2-7 (a-c) 不同样品的 HER 性能；稳定性测试前后 Cu-ZnSe@NC 的 (d) LSV 曲线，(e) SEM 图像，(f) XRD 图谱。

Figure 2-7 (a-c) HER performance of different samples; (d) LSV curves, (e) SEM image, (f) XRD pattern of Cu-ZnSe@NC before and after stability test.

2.3.4 Cu-ZnSe@NC 催化剂的析氢机理研究

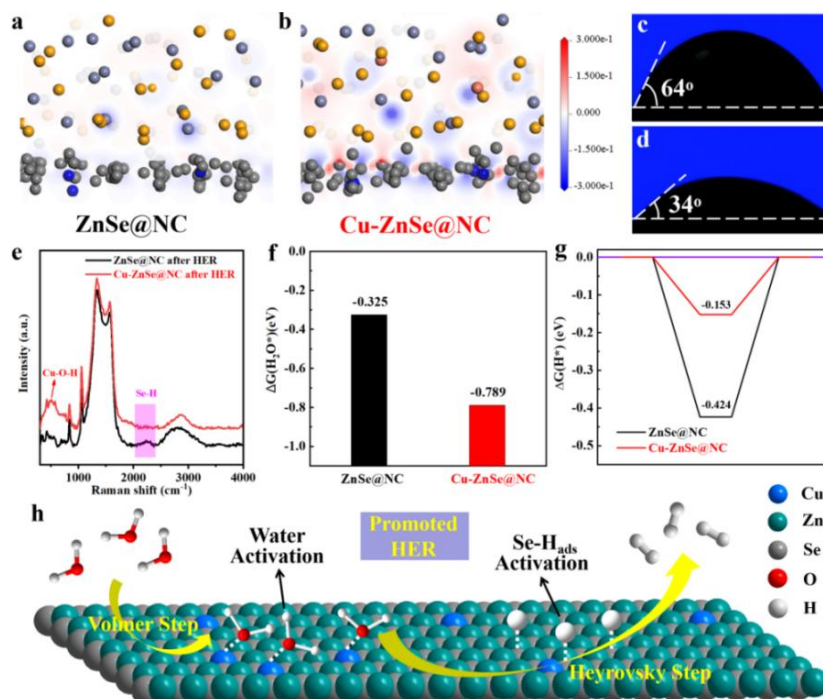


图 2-8 (a) ZnSe@NC 和 (b) Cu-ZnSe@NC 催化剂的电子电荷密度的差异；(c,d) 1.0 M KOH 的接触角；(e) 拉曼光谱；ZnSe@NC和 Cu-ZnSe@NC 催化剂的 (f) H₂O 吸附能和 (g) 自由能图；(h) Cu-ZnSe@NC 催化剂的机理示意图。

Figure 2-8 Difference in electron charge density between (a) ZnSe@NC and (b) Cu-ZnSe@NC catalysts; (c,d) Contact angle of 1.0 M KOH; (e) Raman spectrum; (f) H₂O adsorption energy and (g) Free-energy diagram of ZnSe@NC and Cu-ZnSe@NC catalysts; (h) Schematic diagram of the mechanism of the Cu-ZnSe@NC catalyst.

通过 DFT 计算揭示，Cu 掺杂显著增强了 ZnSe@NC 的电荷转移（图 2-8a,b），异质结处 Cu（或 NC）与 ZnSe 的强电子相互作用诱导电荷重新分布，使带正电的 Cu 位点优先吸附水分子中的 OH⁻ 基团^[92]（图 2-8e）。拉曼光谱显示，Cu-ZnSe@NC 在 500 cm⁻¹ 处的 Cu-O-H 振动峰强度显著高于 ZnSe@NC，证实其表面水吸附与活化能力增强，加速了 Volmer 步骤的动力学进程^[125]。通过 H₂O 吸附能分析（图 2-8f），Cu-ZnSe@NC 的吸附能为 -0.789 eV，显著低于 ZnSe@NC（-0.325 eV），表明其更易活化 H₂O 以触发 HER。同时，Cu-ZnSe@NC 的 H₂O 接触角为 34°，较 ZnSe@NC（64°）显著降低（图 2-8c,d），证实了其界面亲水性提升，与吸附能计算结果协同促进 HER 进程。

此外，为了使 HER 性能最大化，反应中间体的结合能既不能太弱也不能太强。通过调控 Se-H 键结合强度（图 2-8e）^[126]，Cu 掺杂可以有效的削弱了在 Cu-ZnSe@NC 表面中间体的吸附，将 ΔG_{H^*} 从 -0.424 eV 优化至 -0.153 eV（图

2-8g), 促进 Heyrovsky 步骤的 H^* 脱附。反应机理如图 2-8h 所示: Cu 位点优先吸附 H_2O 分子, ZnSe 基体作为 H^* 受体, 协同加速 O-H 键断裂, 从而实现 Volmer 与 Heyrovsky 步骤的动力学协同优化。

2.4 本章小结

在本章工作中, 我们开发了一种简单而有效的策略, 通过硒化过程成功制备了 Cu-ZnSe@NC 电催化剂。Cu 原子因其价态多样性, 在调控催化剂的电子结构和吸附行为方面展现出独特的能力。通过拉曼光谱和接触角测试证实, Cu 的存在促进了水分子的吸附和活化过程, 而 ZnSe 上的 Se 位点则被确认为析氢活性中心。基于密度泛函理论的计算结果表明, Cu 原子作为羟基受体, 而 Se 位点则作为氢受体。实验结果表明, 优化后的 Cu-ZnSe@NC 电催化剂表现出优异的电催化性能和良好的电催化稳定性。本研究不仅深化了对杂金属掺杂在活化水解离和优化吸氢自由能方面的理解, 而且为设计高性能碱性析氢催化剂提供了新的思路。

第三章 MnSe/NiSe 复合材料的设计合成及其高效析氢和甲醇氧化

3.1 引言

尽管电解水制氢的技术已较为成熟，但由于阳极析氧反应（OER）的高过电位和缓慢动力学，导致整体水分解过程所需能量极高^[127]。将有机氧化反应与析氢反应（HER）耦合是实现高效制氢的有效策略。与其他有机化合物相比，甲醇因其优异的氧化活性和良好的水溶性，被认为是最具潜力的反应底物^[128]。因此，甲醇氧化反应（MOR）可以替代 OER，以较低的能耗促进制氢过程。然而，开发同时具有优异 HER 和 MOR 活性的催化剂仍面临巨大挑战。

过渡金属硒化物中的硒位点已被证实是析氢反应（HER）的活性位点^[129]。铂族金属催化剂虽然具有优异的甲醇氧化反应（MOR）催化活性，但其高昂的成本限制了其广泛应用^[69]。研究表明，硒化锰中的高价锰可以作为醇类氧化的活性中心^[130]，然而高价锰对甲醇氧化性能的影响尚未得到充分研究。此外，在异质结结构中引入异金属镍有利于诱导电子向镍转移^[131]，从而促进高价锰的形成。通过将 HER 和 MOR 活性位点合理整合到异质结电催化剂中，有望实现 HER 和 MOR 的同步催化。

由于传统的阳极 OER 中所需的过电位较高，因此将甲醇氧化反应（MOR）与析氢反应（HER）耦合，可以有效降低阳极的过电位，从而实现高效析氢。因此，在本章工作中，我们采用溶剂热法和高温硒化过程成功制备了异质结构硒化锰/硒化镍复合电催化剂（即 MnSe/NiSe）。Ni 的引入调节了 MnSe 的电子结构，优化了水和甲醇分子在催化剂表面的吸附，从而使异质结催化剂具备了对 MOR 和 HER 的双功能性质。当使用双功能 MnSe/NiSe 电极组装成用于阳极 MOR 和阴极 HER 过程的电解槽时，在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下所需的电解电压低于总水电解所需的电压。本工作为实现高效的甲醇辅助水电解制氢提供了一个新的方法。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

表 3-1 主要的实验药品和试剂

Table 3-1 Main experimental drugs and reagents

药品名称	纯度	生产厂家
硝酸镍	$\geq 98.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
四水合硝酸锰	98 %	阿拉丁试剂（上海）有限公司
硒粉	99.9 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	~	上海麦克林生化科技股份有限公司
对苯二甲酸	99 %	阿拉丁试剂（上海）有限公司
甲醇	99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
N, N 二甲基甲酰胺	99.5 %	阿拉丁试剂（上海）有限公司
N-甲基吡咯烷酮	> 99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司

3.2.2 实验仪器

表 3-2 主要的实验仪器

Table 3-2 The main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子天平	FA 2004	芜湖科标仪器设备有限公司
台式高速离心机	KT16MB	湖南赫西装备仪器有限公司
管式炉	206-12	芜湖科标仪器设备有限公司
磁力搅拌器	85-1	上海志威电器有限公司
恒温干燥箱	DHG-936Y	芜湖科标仪器设备有限公司
电化学工作站	CHI 760E	上海晨华仪器有限公司

3.2.3 MnNi-MOF 的制备

将 290 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、251 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 2 g PVP 溶于 40 mL 乙醇，搅拌 0.5 h 得溶液 A；另将 664 mg 1,4-二羧基苯溶于 40 mL DMF，

搅拌 0.5 h 得溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 混合，持续搅拌 30 min 后转移至反应釜，在 120 °C 条件下反应 24 小时。反应产物经过 DMF 和乙醇分别洗涤三次后，通过干燥处理最终制得 MnNi-MOF 材料。最后，称取 251 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 而不添加 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成 Mn-MOF。

3.2.4 MnSe/NiSe 催化剂的制备

将 150 mg MnNi-MOF 和 300 mg 硒粉在 Ar 气氛中煅烧，以 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的速率加热至达到 650 °C，保持该温度 120 分钟，制备由 MnSe/NiSe 组成的复合材料。此外，在相同的条件下，使用 Mn-MOF 合成了 MnSe 复合材料。

3.2.5 样品的表征

利用在 Thermo VG ESCALab250 系统上进行的 X 射线光电子能谱（XPS）表征复合材料的价态和元素组成。使用岛津 XRD-6100（Cu $K\alpha$ 、30 mA 和 40 kV）表征样品的物相。使用扫描电子显微镜（SEM, Zeiss Gemin 500）和透射电子显微镜（TEM, FEI Tecnai G2 F30）研究样品的形貌和微观结构。

3.2.6 电化学性能测试

通过在配备三电极系统的 CHI 760E 工作站上进行的电化学测试评估析氢反应（HER）、析氧反应（OER）和甲醇氧化反应（MOR）。采用 Ag/AgCl 作为参比电极，硒化物复合催化剂作为工作电极，碳棒作为对电极。使用的电解质由不同浓度的甲醇和 1 M KOH 的混合物组成。通过线性扫描伏安法（LSV）以 2 mV s^{-1} 的扫描速率测量极化曲线。此外，使用双电极系统进行水电解测试。

3.3 结果与讨论

3.3.1 MnSe/NiSe 催化剂的结构与形貌表征

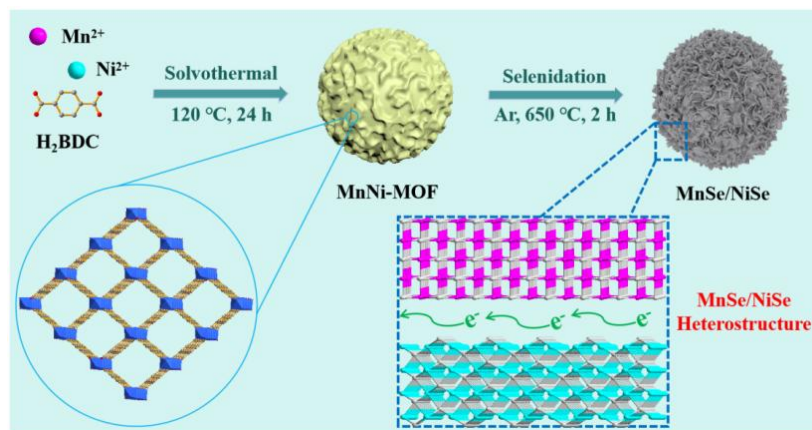


图 3-1 MnSe/NiSe 的制备示意图。

Figure 3-1 Schematic representation of the synthesis of MnSe/NiSe.

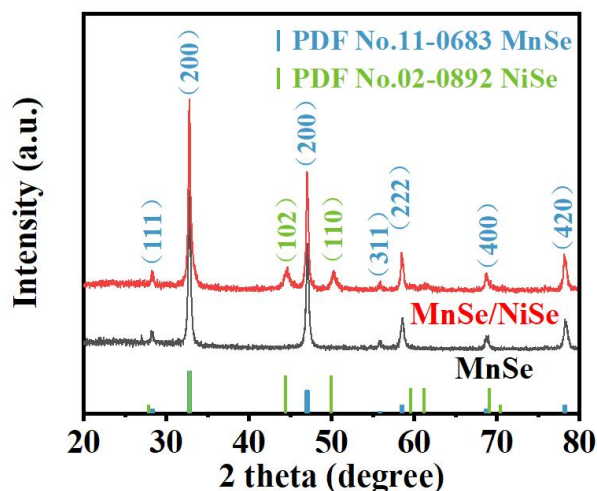


图 3-2 MnSe 和 MnSe/ NiSe 材料的 XRD 图谱。

Figure 3-2 XRD pattern of MnSe and MnSe/ NiSe materials.

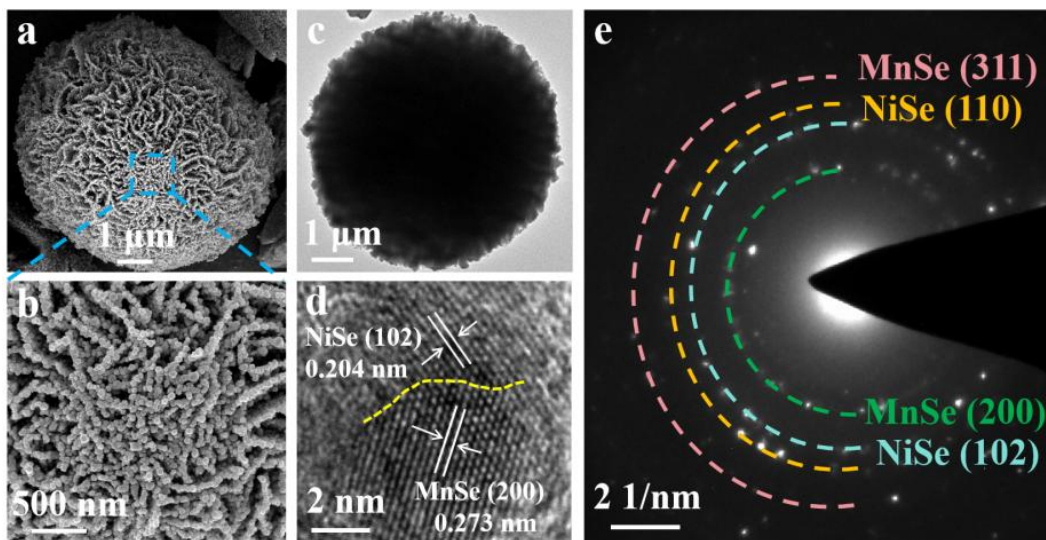


图 3-3 MnSe/NiSe 材料的 (a,b) SEM 和 (c,d) TEM 图像；(e) MnSe/NiSe 材料 SAED 图谱。

Figure 3-3 (a, b) SEM and (c, d) TEM images of MnSe/NiSe material; (e) SAED pattern of MnSe/NiSe material.

通过溶剂热反应及后续硒化过程，制备了 MnSe/NiSe 复合材料（图 3-1）。在两种硒化物复合材料中识别出对应于 MnSe 的衍射峰（图 3-2，PDF No.11-0683）。此外，在所述 MnNi-MOF 前驱体在经过硒化之后出现了一系列属于 NiSe 衍射峰（PDF No.02-0892）。扫描电子显微镜（SEM，图 3-3a,b）结果表明，该复合材料是由纳米粒子组装形成的绣球状球体。透射电子显微镜（TEM）结果表明，该材料具有固体结构（图 3-3c）。此外，MnSe 和 NiSe 分别在对应于（200）和（102）晶面的晶格间距处形成了异质界面，其间距分别为 0.273 nm 和 0.204 nm（图 3-3d）。选区电子衍射（SAED，图 3-3e）也证实了 MnSe 和 NiSe 特征晶面的存在。

3.3.2 MnSe/NiSe 催化剂的电子结构表征

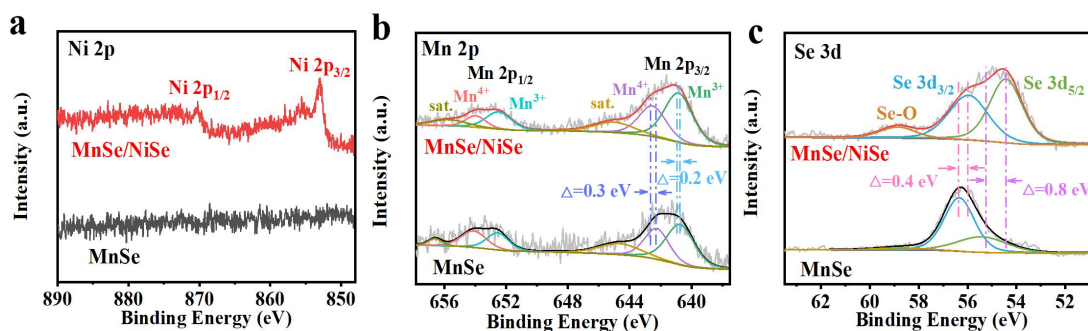


图 3-4 MnSe 和 MnSe/ NiSe 材料的 (a) Ni 2p; (b) Mn 2p 和 (c) Se 3d 图谱。

Figure 3-4 (a) Ni 2p; (b) Mn 2p and (c) Se 3d of MnSe and MnSe/ NiSe materials.

MnSe/NiSe 的 Ni 2p 图谱可以观察到 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的特征峰 (图 3-4a), 这证实了 Ni 的成功引入^[132]。此外, MnSe/NiSe 的 Mn 2p 图谱中 Mn 2p_{3/2} 的峰向更高的结合能移动了 0.2 eV 和 0.3 eV (图 3-4b), 表明 Mn 在引入 Ni 后失去电子并形成高价态锰^[133]。高价态锰的形成可作为甲醇氧化反应的活性中心。相反, MnSe/NiSe 中 Se 3d_{3/2} 和 Se 3d_{5/2} 的特征峰向较低的结合能移动 (图 3-4c), 表明引入 Ni 后 Se 获得电子, 这有利于促进 HER 过程^[134]。

3.3.3 MnSe/NiSe 催化剂的析氢和甲醇氧化性能研究

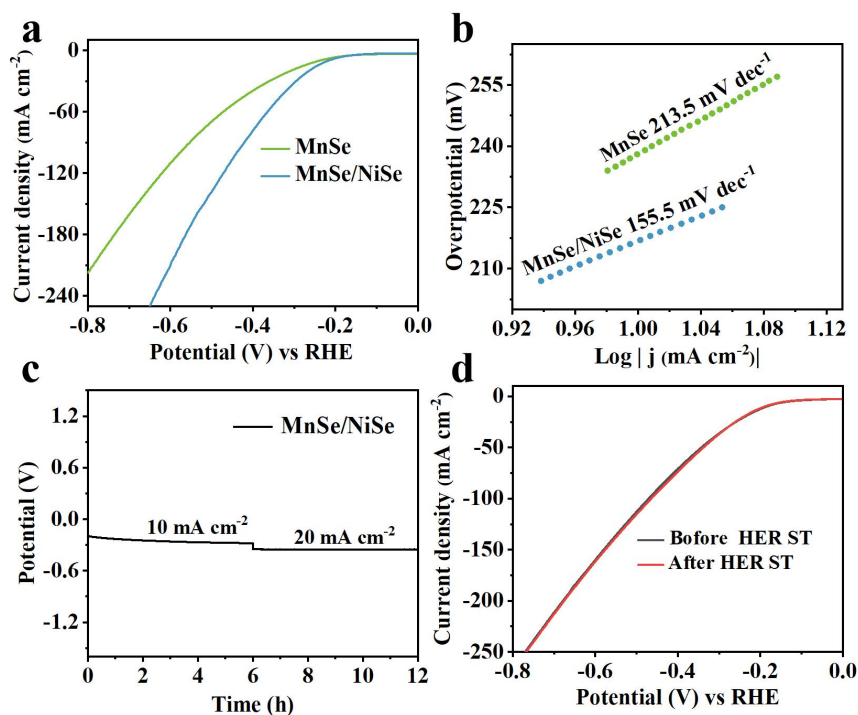


图 3-5 MnSe 和 MnSe/NiSe 的 (a) HER 的 LSV 曲线和 (b) HER 的 Tafel 斜率; (c)

MnSe/NiSe 电催化剂的 HER 稳定性测试; (d) MnSe/NiSe 的 HER 的 LSV 曲线。

Figure 3-5 (a) HER LSV curves and (b) HER Tafel slopes of MnSe and MnSe/NiSe; (c) HER long-term stability test for the MnSe/NiSe electrocatalyst; (d) HER LSV curves of MnSe/NiSe.

研究了 MnSe 和 MnSe/NiSe 复合材料在 1 M KOH 电解液中的 HER 性能。在 10 mA cm^{-2} 的电流密度, MnSe/NiSe 的过电位为 214 mV (图 3-5a), 小于 MnSe 的过电位。此外, MnSe/NiSe 催化剂的 Tafel 斜率仅为 $155.5 \text{ mV dec}^{-1}$ (图 3-5b), 表明 MnSe/NiSe 电极上的析氢动力学更快。采用多电流阶段测试研究了 MnSe/NiSe 电催化剂的 HER 稳定性。MnSe/NiSe 在 12 小时的测量过程中表现出一个稳定的电压 (图 3-5c), 并且在稳定性测试前后的 LSV 极化曲线几乎重叠 (图 3-5d)。以上结果表明, MnSe/NiSe 催化剂具有良好的 HER 活性和稳定性。

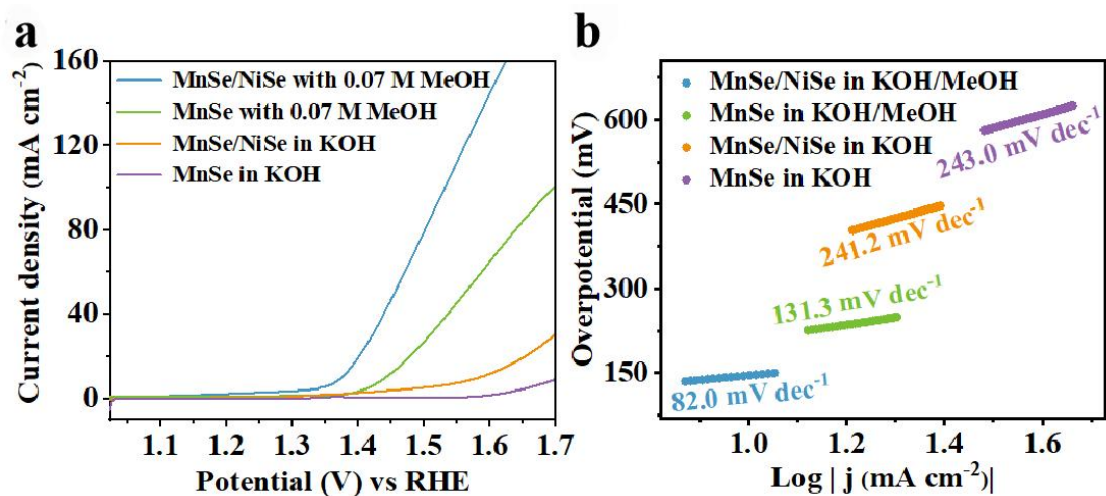


图 3-6 (a) OER 和 MOR LSV 曲线; (b) OER 和 MOR Tafel 斜率。

Figure 3-6 (a) OER and MOR LSV curves; (b) OER and MOR Tafel slopes.

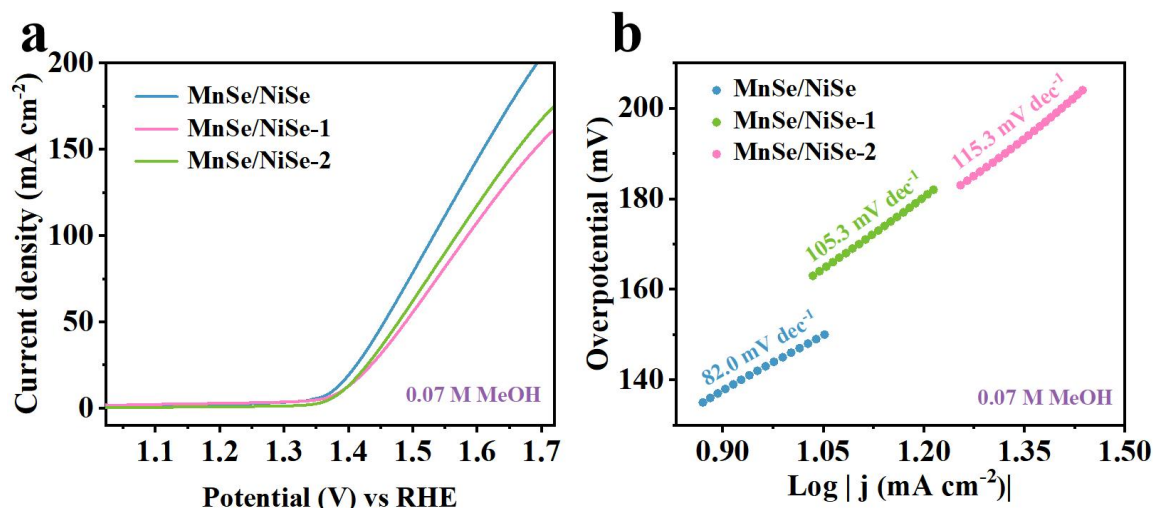


图 3-7 MnSe/NiSe、MnSe/NiSe-1 和 MnSe/NiSe-2 催化剂的 (a) MOR 的 LSV 曲线和 (b) MOR 的 Tafel 斜率。

Figure 3-7 (a) MOR LSV curves and (b) MOR Tafel slopes of MnSe/NiSe, MnSe/NiSe-1 and MnSe/NiSe-2 catalysts.

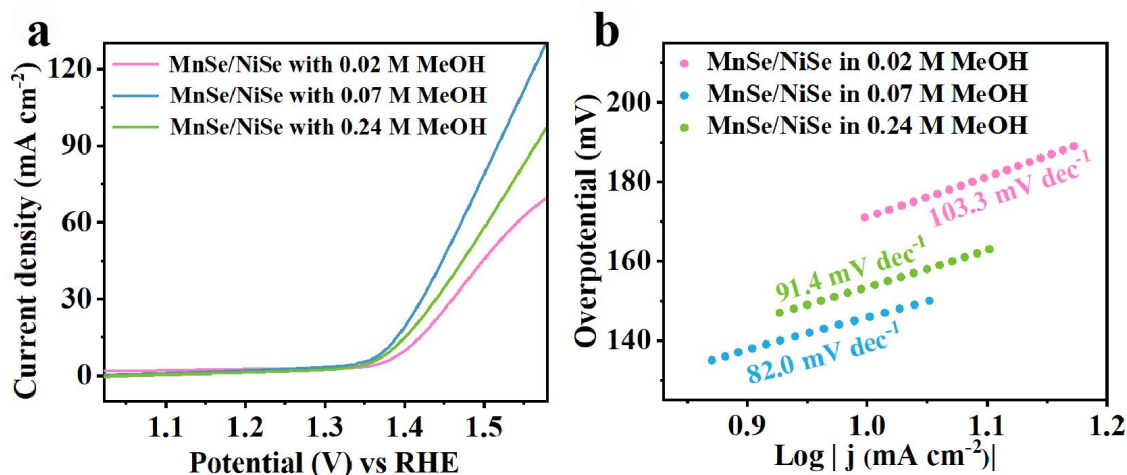


图 3-8 MnSe/NiSe 在含有不同甲醇浓度的 1.0 M KOH 中 (a) MOR 的 LSV 曲线和 (b) MOR 的 Tafel 斜率。

Figure 3-8 (a) MOR LSV curves and (b) MOR Tafel slopes of MnSe/NiSe in 1.0 M KOH with different methanol concentrations.

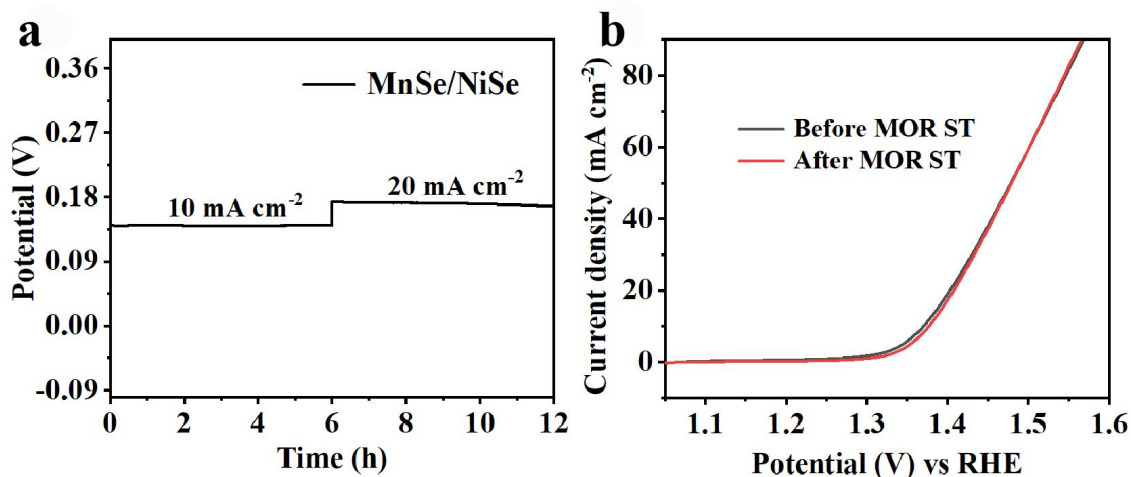


图 3-9 (a) MnSe/NiSe 电催化剂的 HER 长期稳定性测试; (b) 稳定性测试前后 MnSe/NiSe 的 HER LSV 曲线。

Figure 3-9 (a) HER long-term stability test for the MnSe/NiSe electrocatalyst; (b) HER LSV curves of MnSe/NiSe before and after the stability test.

OER 性能测试表明 (图 3-6a), MnSe/NiSe 在 10 mA cm⁻² 电流密度下的过电位为 351 mV, 较 MnSe 降低 126 mV, 其 Tafel 斜率为 241.2 mV dec⁻¹, 显示出更优的析氧动力学。当电解液中加入甲醇后, MnSe/NiSe 的阳极氧化电位在 10 mA cm⁻² 时降至 142 mV, MOR 的 Tafel 斜率为 82.0 mV dec⁻¹ (图 3-6b)。此外, 还优化了金属比例和甲醇浓度 (图 3-7 和 3-8), 结果表明 MnSe/NiSe 催化剂在含有 0.07 M 甲醇的电解质中表现出最佳的 MOR 性能。多电流阶跃测试 (图 3-9a) 及循环后 LSV 曲线 (图 3-9b) 表明, MnSe/NiSe 在 MOR 中具有优异的稳定性。

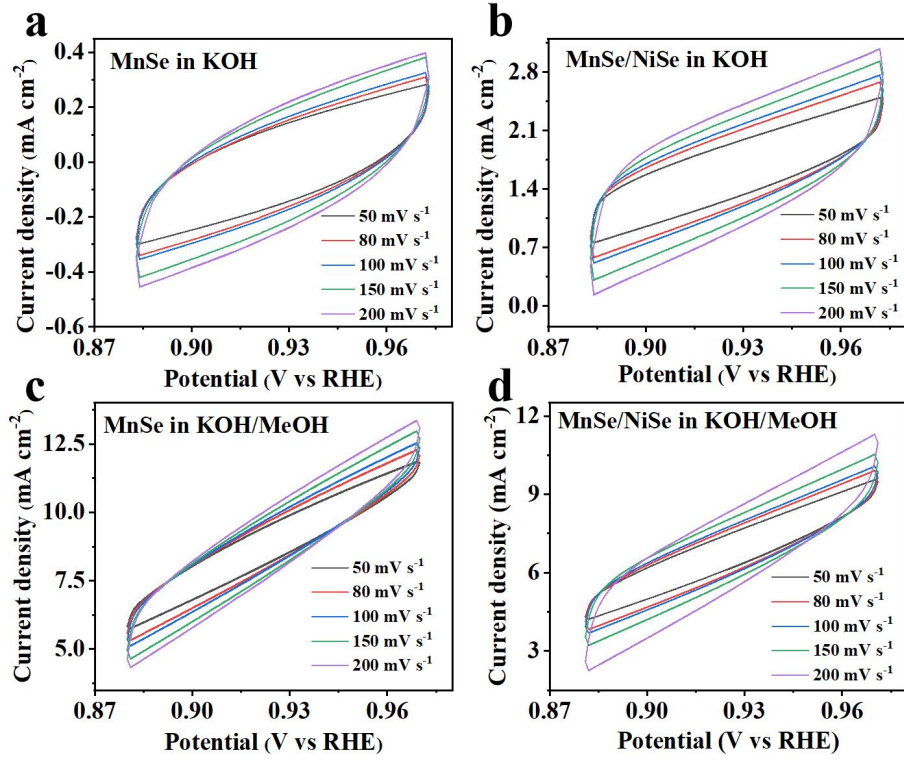


图 3-10 MnSe 和 MnSe/NiSe 在 KOH 和 KOH/MeOH 中不同扫描速率下的 CV 曲线。
Figure 3-10 CV curves of MnSe and MnSe/NiSe at different scan rates in KOH and KOH/MeOH.

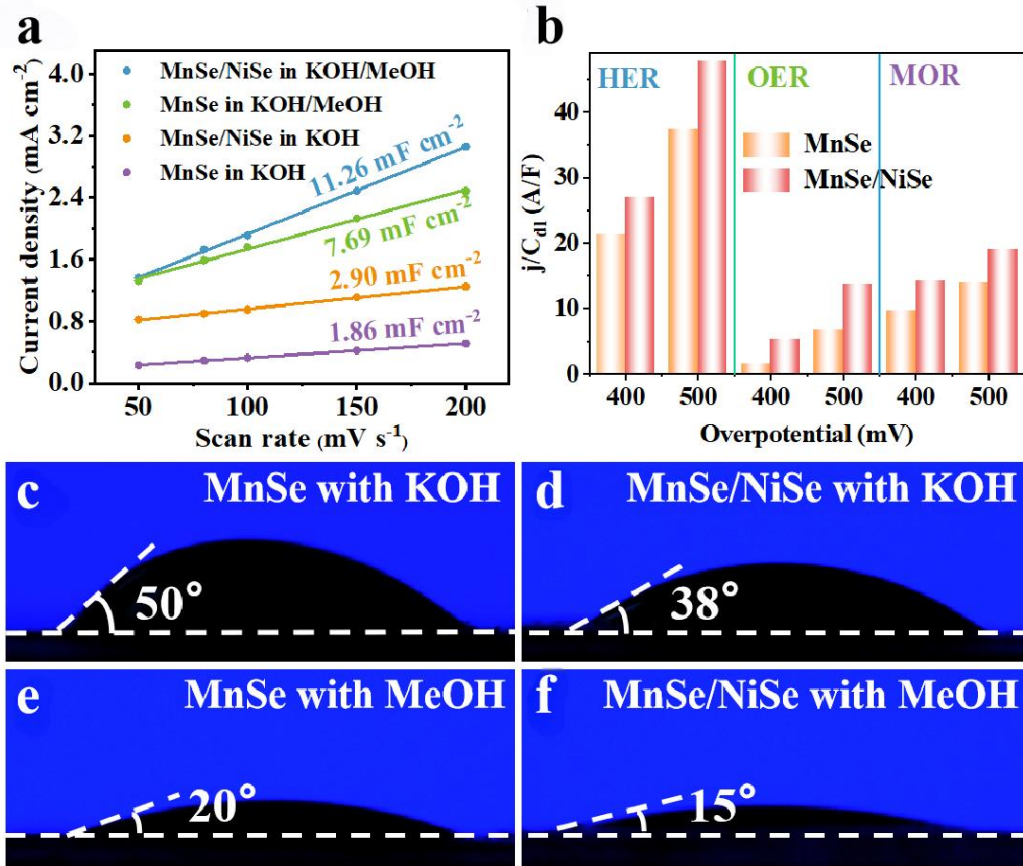


图 3-11 (a) 电容电流随扫描速率的变化图; (b) j/C_{dl} 的比较; (c-f) 接触角测试。
Figure 3-11 (a) Plots of the capacitive currents as a function of scan rate; (b) Comparison of j/C_{dl} ; (c-f) Contact angle test.

通过电化学双层电容 (C_{dl}) 计算 (图 3-10) 发现^[135], MnSe/NiSe 的 C_{dl} 值显著高于 MnSe (图 3-11a), 表明其具有更大的电化学活性面积。归一化电流密度分析 (图 3-11b) 进一步证实 MnSe/NiSe 在 HER、OER 及 MOR 中的性能提升源于活性位点数量与本征活性的协同增强。此外, 如图 3-11c,d 所示, MnSe 和 MnSe/NiSe 材料的水接触角分别为 50° 和 38° , 表明 MnSe/NiSe 具有更好的亲水性, 有利于促进 HER 过程^[136]。类似地, MnSe/NiSe 也表现出更好的甲醇吸附 (图 3-11e,f), 这有利于加速 MOR 并降低其过电位。XPS 和接触角测试表明, 异质界面诱导 MnSe/NiSe 发生电子重排, 其中缺电子 MnSe 区域中的 Mn 位点促进了 MOR 过程, 而富电子 NiSe 区域增强了 Se 位点的 HER 活性, 从而实现了双功能催化机制。

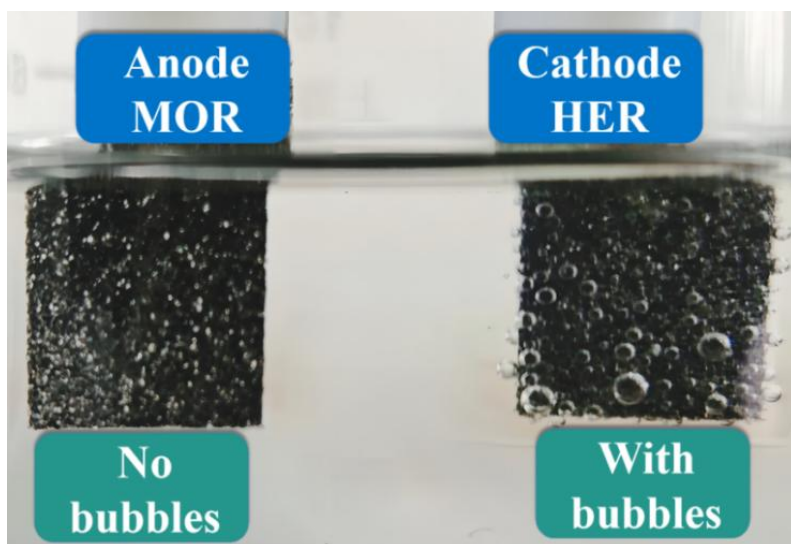


图 3-12 使用 MnSe/NiSe 作为阴极和阳极电催化剂的电解槽图。

Figure 3-12 The image of the electrolytic cell using MnSe/NiSe as both cathodic and anodic electrocatalysts.

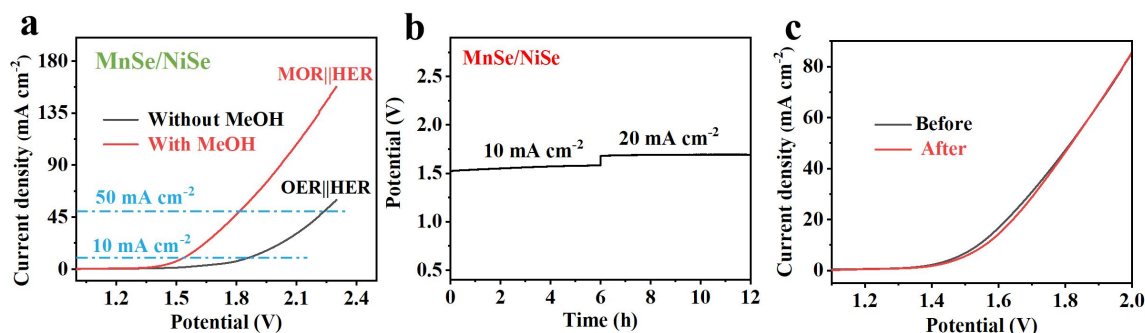


图 3-13 (a) 甲醇辅助电解水与电解水的电池 LSV 曲线比较; (b) 甲醇辅助电解水稳定性测试; (c) 稳定性测试前后 MnSe/NiSe 的 LSV 曲线。

Figure 3-13 (a) Cell LSV curve comparison of methanol-assisted water electrolysis and water electrolysis; (b) Methanol-assisted water electrolysis stability test; (c) LSV curves of MnSe/NiSe before and after the stability test.

基于 MnSe/NiSe 对 HER 与 MOR 的双功能催化优势，构建了以该材料为阴极和阳极的双电极电解系统（图 3-13a）。在含甲醇的 KOH 电解液中，体系在 $10/50 \text{ mA cm}^{-2}$ 电流密度下工作电压较纯水电解分别降低 330/440 mV，证实甲醇辅助制氢可显著提升能量效率。值得注意的是，阴极表面明显可见氢气（ H_2 ）生成（图 3-12），而阳极表面没有出现气泡，表明没有产生二氧化碳或氧气副产物。多电流阶跃测试结果（图 3-13a,b）表明，MnSe/NiSe 在长达 12 小时的运行过程中活性衰减可忽略不计，这充分证明了其优异的全电解稳定性。

3.4 本章小结

本章工作中，通过高温硒化过程成功实现了 MnSe/NiSe 复合材料的可控合成。异质界面的形成有效调控了催化剂内部的电子结构，从而促进了活性位点的形成。其中，缺电子 MnSe 区域中的 Mn 位点促进了甲醇氧化反应（MOR）过程，而富电子 NiSe 区域中的 Se 位点则促进了析氢反应（HER）过程，这使得 MnSe/NiSe 催化剂同时具备 MOR 和 HER 的双功能特性。此外，与纯水电解相比，甲醇辅助水电解所需的电解电压显著降低。本研究为开发高效甲醇辅助水电解技术提供了一种新的方法。

第四章 ZnSe-MnSe 复合材料的设计合成及其 高效析氢和乙醇氧化

4.1 引言

电解水制氢为解决日益严峻的环境问题和能源危机提供了一种绿色且具有前景的途径^[137]。然而，析氧反应（OER）的动力学特性因多电子转移过程而显著受限，致使该反应需在较高过电位条件下进行，从而对电解水制氢的能量转换效率产生显著制约^[138]。尽管已经开发出先进的双功能催化剂以促进 OER 和析氢反应（HER），但整个电解水过程所需的总电势仍然偏高^[139]。将 HER 与乙醇氧化反应（EOR）耦合是一种有前景的选择，因为其不仅能产生氢气，还能形成高价值的副产物，并且具有低危害性和高效率^[140]。因此，设计并合成新型高效的双功能 HER 和 EOR 催化剂显得尤为重要。

传统 Pt 基催化剂虽在有机分子氧化与 HER 中性能优异，但其储量稀缺及对水和乙醇分子的吸附能力较弱等问题制约应用^[141,142]。硒化锌（ZnSe）因低电负性、高导电性等特性被广泛用于 HER 研究^[143,144]，但其 EOR 活性仍不足。近期研究表明，高价锰在碱性介质中表现出优异的 EOR 活性^[145]。基于此，构建 MnSe/ZnSe 异质结构有望通过界面协同效应（如内置电场诱导的电荷重分布、多路径电子转移）整合 ZnSe 的 HER 特性与 MnSe 的 EOR 特性，从而实现双功能催化性能提升^[146,147]。然而，针对 HER/EOR 协同催化机制的系统研究仍较为缺乏，制约着高性能乙醇辅助制氢催化剂的理性设计。

基于前两章的研究，发现 ZnSe 中的 Se 可作为 HER 的活性位点，而 MnSe 中的高价态 Mn 则能作为 EOR 的活性位点。因此，在本章工作中，通过高温硒化法制备了 ZnSe 和 MnSe 纳米异质结构（ZnSe-MnSe）。引入锰可调控 ZnSe 电子结构，诱导 MnSe 向 ZnSe 的电子转移。DFT 计算结果证实，电子调控使 ZnSe 中 Se 位点的 ΔG_{H^*} 趋近于零，同时优化 MnSe 中 Mn 位点的乙醇吸附能，协同提升 HER/EOR 活性。以 ZnSe-MnSe 为双功能电极组装的电解槽在 10 mA cm^{-2} 仅需 1.57 V，较全水电解体系（1.79 V）电压降低了 0.22 V。本工作为合理设计高效的乙醇辅助析氢电催化剂提供了创新性策略。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂

表 4-1 主要的实验药品和试剂

Table 4-1 Main experimental drugs and reagents

药品名称	纯度	生产厂家
六水合硝酸锌	≥ 99.99 %	国药集团化学试剂有限公司
硝酸锰，四水合物	98 %	阿拉丁试剂（上海）有限公司
硒粉	99.9 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚偏二氟乙烯	~	上海麦克林生化科技股份有限公司
二甲基咪唑	98 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
N-甲基吡咯烷酮	> 99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
乙醇	99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化钾	≥ 95 %	阿拉丁试剂（上海）有限公司

4.2.2 实验仪器

表 4-2 主要的实验仪器

Table 4-2 The main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子天平	FA 2004	芜湖科标仪器设备有限公司
台式高速离心机	KT16MB	湖南赫西装备仪器有限公司
管式炉	206-12	芜湖科标仪器设备有限公司
磁力搅拌器	85-1	上海志威电器有限公司
恒温干燥箱	DHG-936Y	芜湖科标仪器设备有限公司
电化学工作站	CHI760E	上海晨华仪器有限公司

4.2.3 ZnMn-ZIF 的制备

将 297 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、251 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mg 十六烷基三甲基溴化铵溶解在 60 mL 去离子水中。搅拌 0.5 小时后，向该澄清溶液中加入 160 mg 的 2-甲基咪唑。然后，用无水乙醇洗涤三次获得沉淀。此外，制备了具有 2:1 (595 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 251 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 1:2 (297 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 502 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的不同 Zn/Mn 摩尔比的前驱体，其分别记为 ZnMn-ZIF-1 和 ZnMn-ZIF-2。此外，使用类似的策略而不添加 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 来制备单金属 Zn-ZIF。

4.2.4 ZnSe-MnSe 催化剂的制备

首先在管式炉的下游侧，在放置 0.4 g ZnMn-ZIF 前驱体和 0.4 g Se 粉末。然后，在 Ar 气氛下以 2°C min^{-1} 的加热速率在 600°C 下加热样品 2 小时。在经过硒化过程形成了由硒化锌-硒化锰纳米复合材料（即 ZnSe-MnSe）。为了比较，还分别使用 Zn-ZIF、ZnMn-ZIF-1 和 ZnMn-ZIF-2 前驱体在相同条件下制备 ZnSe、ZnSe-MnSe-1 和 ZnSe-MnSe-2 复合材料。

4.2.5 样品的表征

材料的形态和微观结构分别通过扫描电子显微镜（SEM，Zeiss Sigma 300）和透射电子显微镜（TEM，FEI Tecnai F20）进行表征。使用全自动成像拉曼光谱仪（Renishaw inVia），采用 633 nm 激光源，功率为 70 mW，用于分析材料的化学成分。材料的物相组成通过 Bruker D8 高级 X 射线衍射仪（XRD）进行，使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射（ $\lambda = 1.54598 \mu\text{m}$ ），在 40 kV 电压和 40 mA 电流条件下完成。材料的价态和元素组成通过 X 射线光电子能谱（XPS）测量采用 Thermo Fisher Scientific K-Alpha 系统，以 $\text{Al K}\alpha$ 辐射作为 X 射线源。

4.2.6 电化学性能测试

采用三电极体系测试 HER、OER 及 EOR 性能。以 Ag/AgCl 为参比电极、碳棒为对电极和自制硒化物材料为工作电极，电解液为含不同乙醇浓度的 1 M KOH 溶液。LSV 测试在 2 mV s^{-1} 扫描速率下记录极化曲线，通过循环伏安法测定催化剂的电化学活性面积（ECSA），其数值依据双层电容特性在不同扫描速度条件下进行评估。全电解测试采用对称双电极体系，直接评估水-乙醇共电解性能。

4.3 结果与讨论

4.3.1 ZnSe-MnSe 催化剂的结构与形貌表征

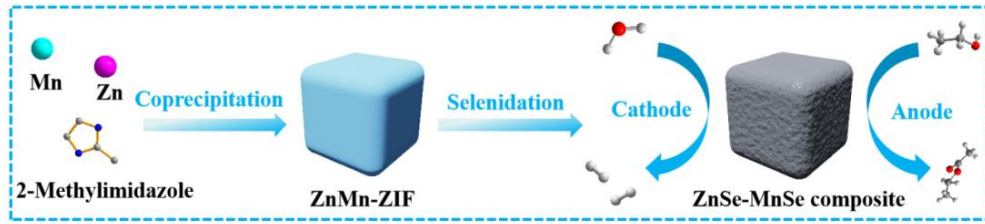


图 4.1 ZnSe-MnSe 复合材料合成过程示意图。

Figure 4.1 Schematic representation of the synthetic process of ZnSe-MnSe composite.

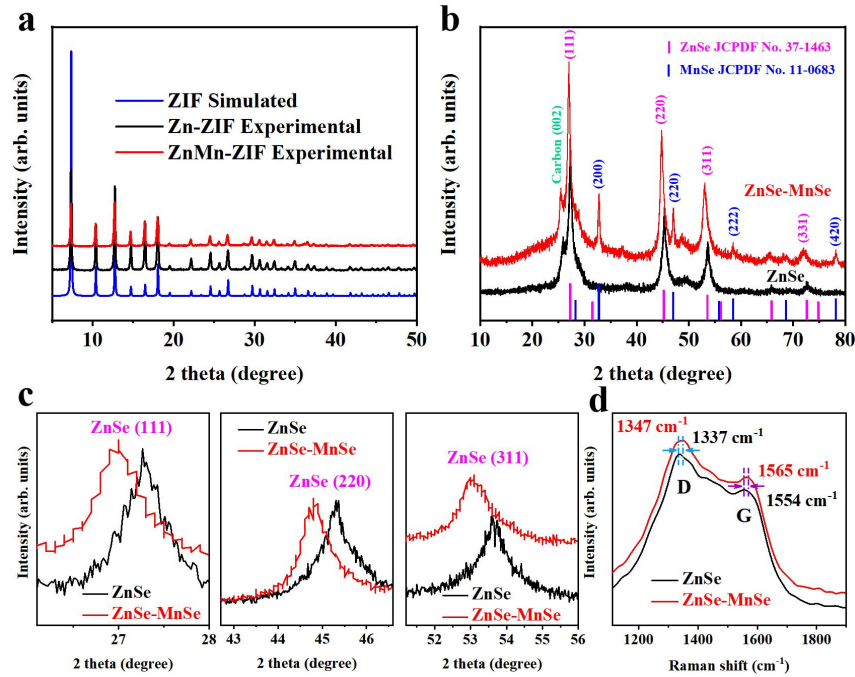


图 4-2 (a) Zn-ZIF 和 ZnMn-ZIF 材料的 XRD 图谱；(b,c) ZnSe 和 ZnSe-MnSe 材料的 XRD 图谱；(d) ZnSe 和 ZnSe-MnSe 材料的拉曼光谱。

Figure 4-2 XRD pattern of (a) Zn-ZIF and ZnMn-ZIF; (b,c) ZnSe and ZnSe-MnSe materials; (d) Raman spectrum of ZnSe and ZnSe-MnSe materials.

ZnSe-MnSe 复合材料的制备采用两步法（图 4-1），首先通过室温共沉淀法合成 Zn-ZIF 及 ZnMn-ZIF 前驱体，XRD 证实 Mn 掺杂未破坏前驱体的结构（图 4-2a）；随后经高温硒化处理，Zn-ZIF 转化为 ZnSe@NC（JCPDS No. 37-1463），ZnMn-ZIF 则生成 ZnSe-MnSe@NC 复合材料，其 XRD 谱中同时出现了 ZnSe（JCPDS NO. 37-1463）、MnSe（JCPDS No. 11-0683）及无定形碳（JCPDF No. 89-8487）特征峰（图 4-2b）。值得注意的是，与 ZnSe 材料相比，ZnSe-MnSe 的（111）、（220）和（311）晶面向较低衍射角移动（图 4-2c），这表明在 ZnSe-MnSe 复合材料中形成了异质结构^[148]。拉曼光谱（图 4-2d）显

示, 两种样品在 1347 cm^{-1} (D 带) 和 1565 cm^{-1} (G 带) 处出现碳特征峰, 证实复合材料中碳为无定形结构^[149]。与 ZnSe 相比, ZnSe-MnSe 的拉曼峰向高波数偏移, 表明异质界面诱导电子重排^[108]。

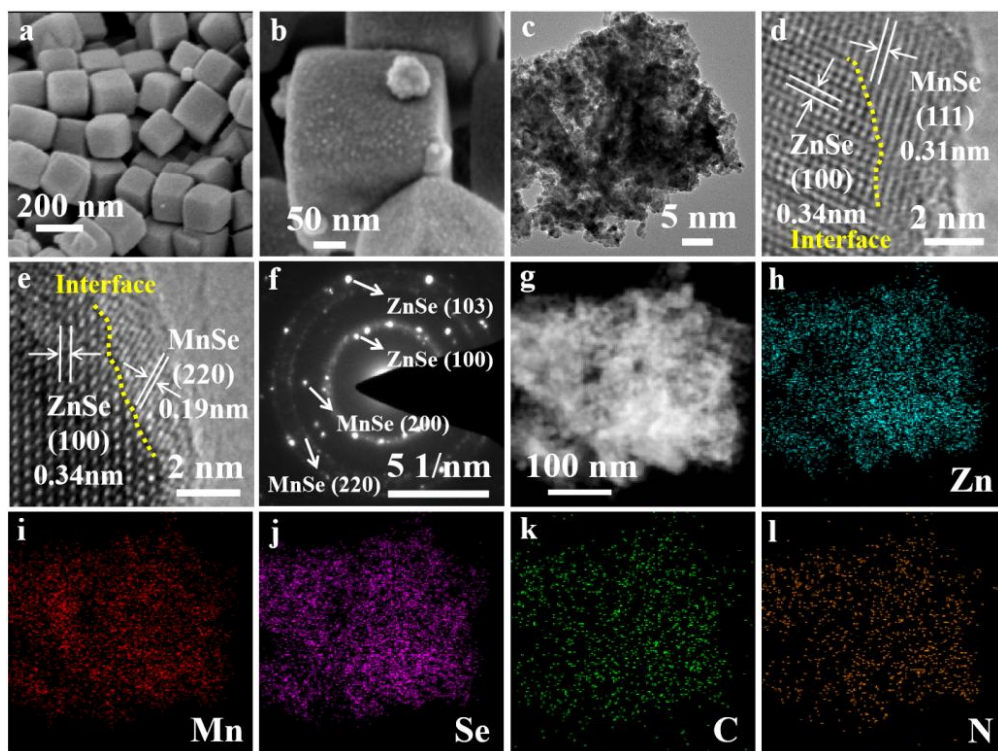


图 4-3 (a) ZnMn-ZIF 的 SEM 图像; ZnSe-MnSe 复合材料的 (b) SEM; (c) TEM 和 (d,e) HRTEM 图像; ZnSe-MnSe 复合材料的 (f) SAED 图谱, (g-l) EDS 元素映射。

Figure 4-3 (a) SEM images of ZnMn-ZIF; (b) SEM, (c) TEM and (d, e) HRTEM images of ZnSe-MnSe composite; (f) SAED pattern, (g-l) EDS elemental mapping of ZnSe-MnSe composite.

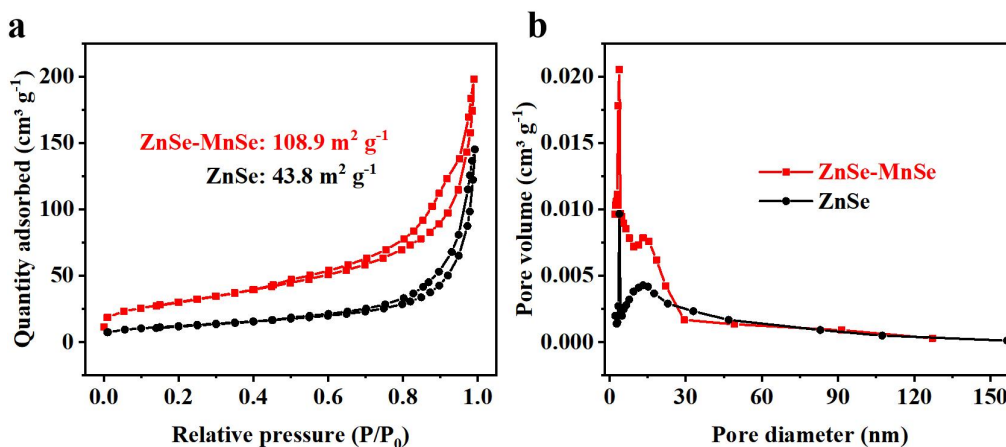


图 4-4 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 的 (a) N₂ 吸附/脱附等温线, (b) 孔径分布。

Figure 4-4 (a) N₂ adsorption/desorption isotherms, (b) Pore size distribution of ZnSe and ZnSe-MnSe.

SEM 表征显示 ZnMn-ZIF 前驱体为表面光滑的纳米立方体 (150 nm, 图 4-3a), 经硒化后仍保持立方体形貌但表面粗糙化 (图 4-3b)。TEM 表征显示

ZnSe-MnSe 由纳米颗粒堆叠形成（图 4-3c），HR-TEM 分析显示 ZnSe-MnSe 存在 0.34 nm（ZnSe (100)）和 0.31 nm（MnSe (111)）的晶格条纹（图 4-3d,e），证实异质界面形成；另一区域观察到 MnSe (220) 与 ZnSe (100) 的界面共存，表明异质界面在材料中均匀分布。SAED 图证实了 ZnSe 的（103）和（100）晶面以及 MnSe 的（200）和（220）晶面的存在，进一步表明了 ZnSe-MnSe 异质结构的形成（图 4-3f）。能量色散 X 射线光谱（EDS）图谱分析也表明，ZnSe-MnSe 复合材料中存在 Zn、Mn、Se、C 和 N 元素，且分布均匀（图 4-3g-1）。氮气吸脱附测试（图 4-4）显示 ZnSe-MnSe 比表面积（ $108.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）高于 ZnSe（ $43.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ），表明 ZnSe-MnSe 暴露出更多的活性位点，可以提高异质结构材料的电催化性能。

4.3.2 ZnSe-MnSe 催化剂的电子结构表征

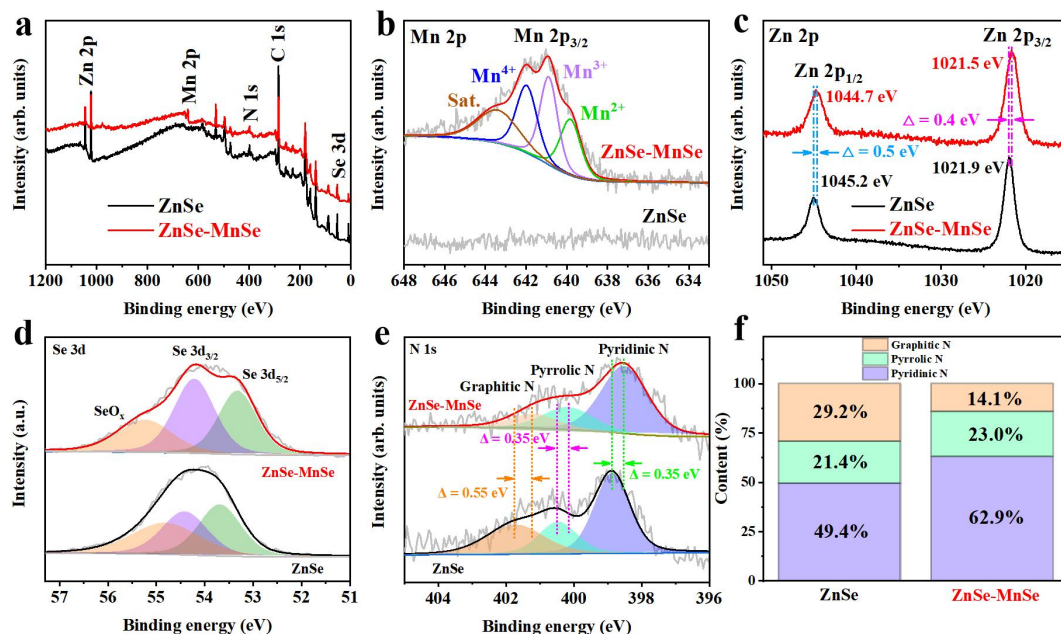


图 4-5 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 的 (a) 全谱；(b) Mn 2p；(c) Zn 2p；(d) Se 3d 和 (e) N 1s 图谱；(f) XPS 结果提取的吡啶氮、吡咯氮和石墨氮含量。

Figure 4-5 (a) Survey; (b) Mn 2p; (c) Zn 2p; (d) Se 3d and (e) N 1s of ZnSe and ZnSe-MnSe; (f) pyridinic N, pyrrolic N and graphitic N content extracted from the XPS results.

XPS 全谱（图 4-5a）揭示了两个样品中 Zn、N、C 和 Se 的存在，其中 ZnSe-MnSe 的全谱证实了 Mn 元素的存在。Mn 2p 光谱（图 4-5b）分析了 ZnSe-MnSe 复合材料中存在 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} [58]。ZnSe 的 Zn 2p 谱（图 4-5c）显示 Zn^{2+} 特征峰（ $2p_{3/2}$ 1021.5 eV， $2p_{1/2}$ 1044.7 eV），表明 ZIF 前驱体中 Zn 完全转化为 Zn^{2+} [150]。ZnSe-MnSe 中 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 的结合能呈现出负向位移，表明 ZnSe-MnSe 异质结构形成后接受了电子[113]。这种相互作用可调控

催化位点电子状态, 优化反应中间体吸附/脱附行为^[151]。ZnSe 和 ZnSe-MnSe 的 Se 3d 的图谱显示了 Se 3d_{5/2}、Se 3d_{3/2} 和 SeO_x 的特征峰 (图 4-5d) ^[134]。N 1s 谱中, ZnSe-MnSe 的吡啶 N、吡咯 N 结合能较 ZnSe 负移 0.35 eV (石墨 N 位移 0.55 eV), 且其含量显著增加 (图 4-5e,f)。这表明了 ZnSe 和 MnSe 之间的电子相互作用较强^[152], 且更多的吡咯 N 和吡啶 N 的存在有助于提高 ZnSe-MnSe 的催化活性^[153]。

4.3.3 ZnSe-MnSe 催化剂的析氢和乙醇氧化性能研究

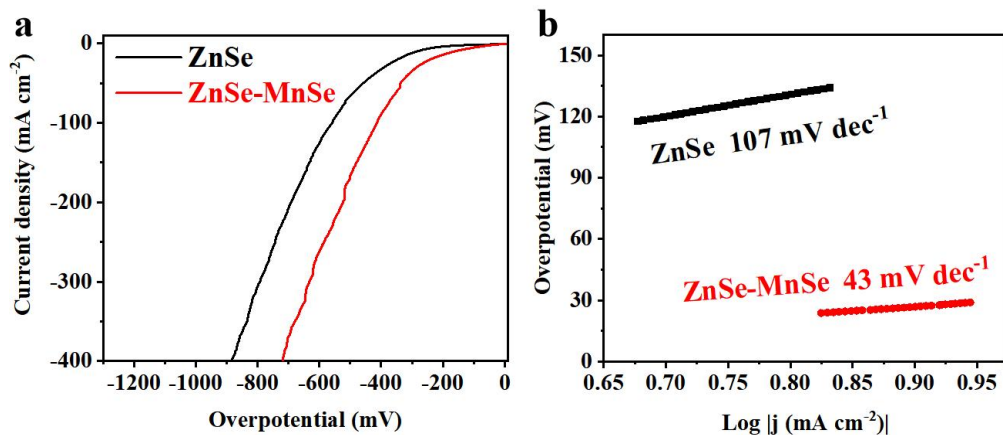


图 4-6 (a) HER LSV 曲线; (b) ZnSe 和 ZnSe-MnSe 的 HER Tafel 斜率。

Figure 4-6 (a) HER LSV curves; (b) HER Tafel slopes of ZnSe and ZnSe-MnSe.

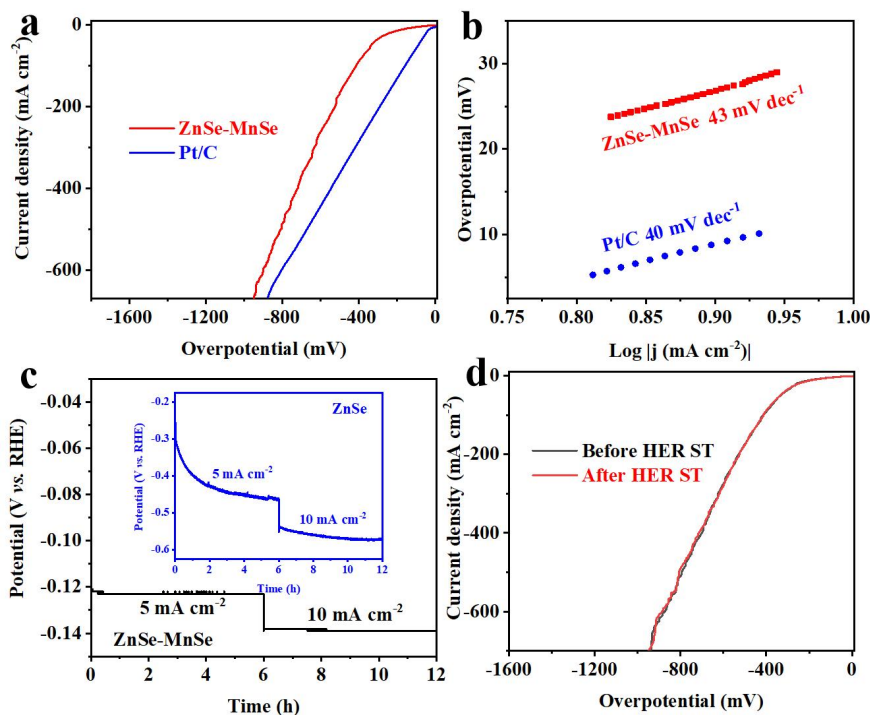


图 4-7 ZnSe-MnSe 和 Pt/C 电催化剂的 (a,b) HER 性能; (c,d) ZnSe-MnSe 电催化剂的 HER 稳定性测试。

Figure 4-7 (a,b) HER performance of ZnSe-MnSe and Pt/C electrocatalysts; (c,d) HER stability testing of ZnSe-MnSe electrocatalysts.

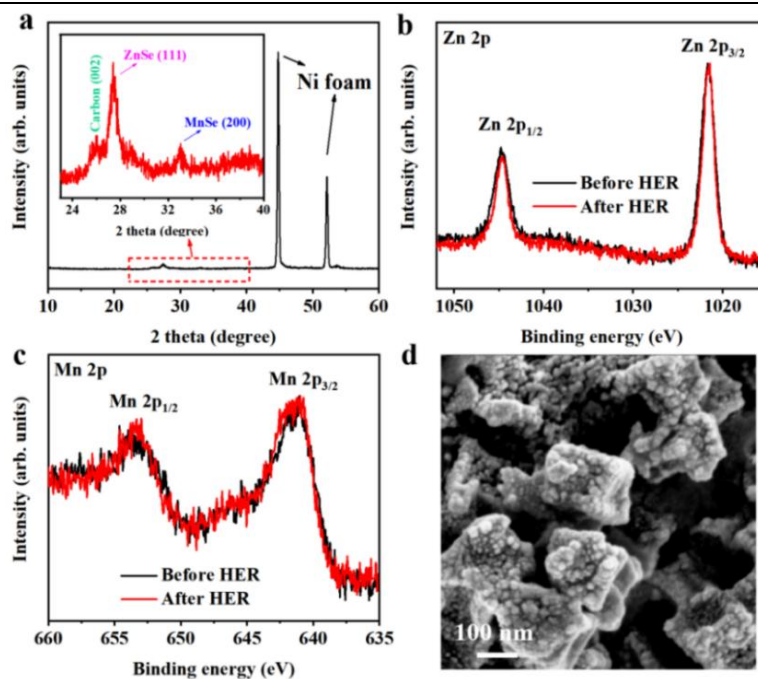


图 4-8 HER 稳定性测试后 ZnSe-MnSe 的 (a) XRD 图谱, (b) Zn 2p, (c) Mn 2p 和 (d) SEM 图像。

Figure 4-8 (a) XRD pattern, (b) Zn 2p, (c) Mn 2p and (d) SEM image of ZnSe-MnSe after HER stability test.

ZnSe-MnSe 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下过电位为 163 mV (图 4-6a), 低于 ZnSe (286 mV)。其 Tafel 斜率为 43 mV dec^{-1} (图 4-6b), 较 ZnSe (107 mV dec^{-1}) 更小, 这进一步证实 ZnSe-MnSe 具有更快的反应动力学。ZnSe-MnSe 电催化剂的 HER 性能与 Pt/C 的电催化剂相当 (图 4-7a,b)。其多电流阶跃测试 (图 4-7c) 及稳定性测试后极化曲线 (图 4-7d) 显示, ZnSe-MnSe 电压稳定且无衰减。分析在稳定性测试之后催化剂的 XRD (图 4-8a)、XPS (图 4-8b,c) 和 SEM (图 4-8d) 可以发现, 稳定性测试后材料保持 ZnSe/MnSe 物相结构、元素价态及立方体形貌, 以上结果说明了 ZnSe-MnSe 催化剂具有优异的稳定性的。

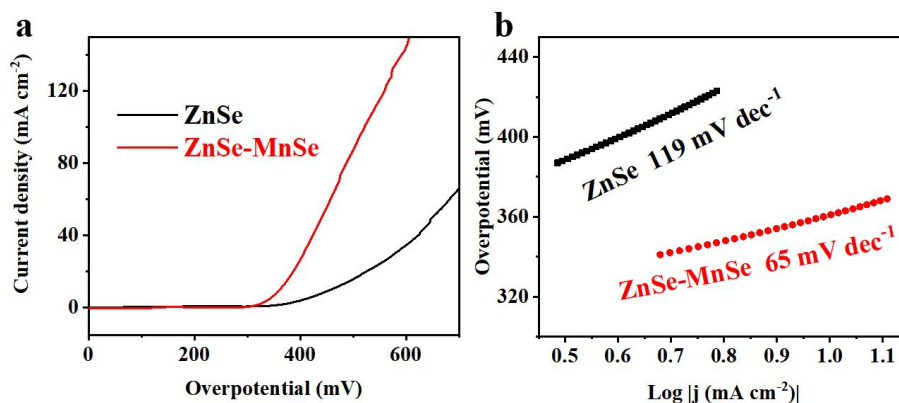


图 4-9 (a) OER 的 LSV 曲线; (b) ZnSe 和 ZnSe-MnSe 的 OER 的 Tafel 斜率。

Figure 4-9 (a) OER LSV curve; (b) OER Tafel slopes of ZnSe and ZnSe-MnSe.

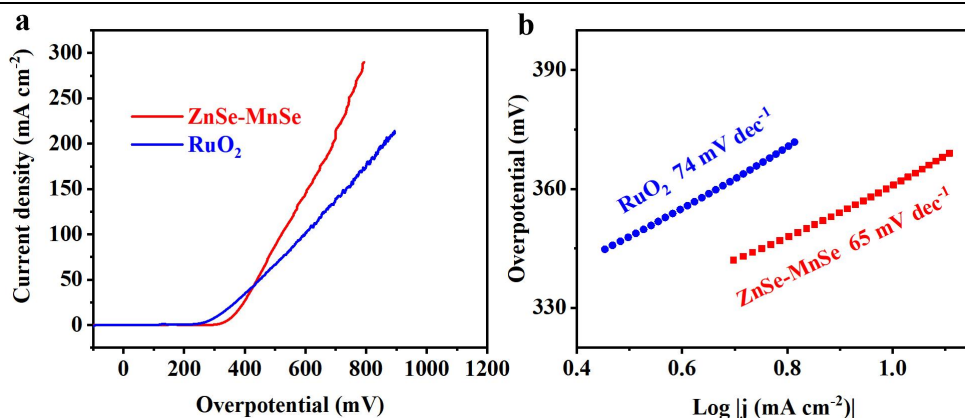


图 4-10 (a) ZnSe-MnSe 和 RuO₂ 电催化剂的 OER 极化曲线; (b) ZnSe-MnSe 和 RuO₂ 电催化剂的 Tafel 斜率。

Figure 4-10 (a) OER polarization curves for ZnSe-MnSe and RuO₂ electrocatalysts; (b) OER Tafel slopes for ZnSe-MnSe and RuO₂ electrocatalysts.

在 1 M KOH 电解质中, 还研究了 OER 性能。ZnSe-MnSe 在 10 mA cm⁻² 电流密度下的过电位为 360 mV (图 4-9a), 其 Tafel 斜率 (65 mV dec⁻¹) 显著低于 ZnSe (119 mV dec⁻¹) 及 RuO₂ (74 mV dec⁻¹), 这进一步证实 ZnSe-MnSe 具有更快的反应动力学 (图 4-9b, 4-10)。

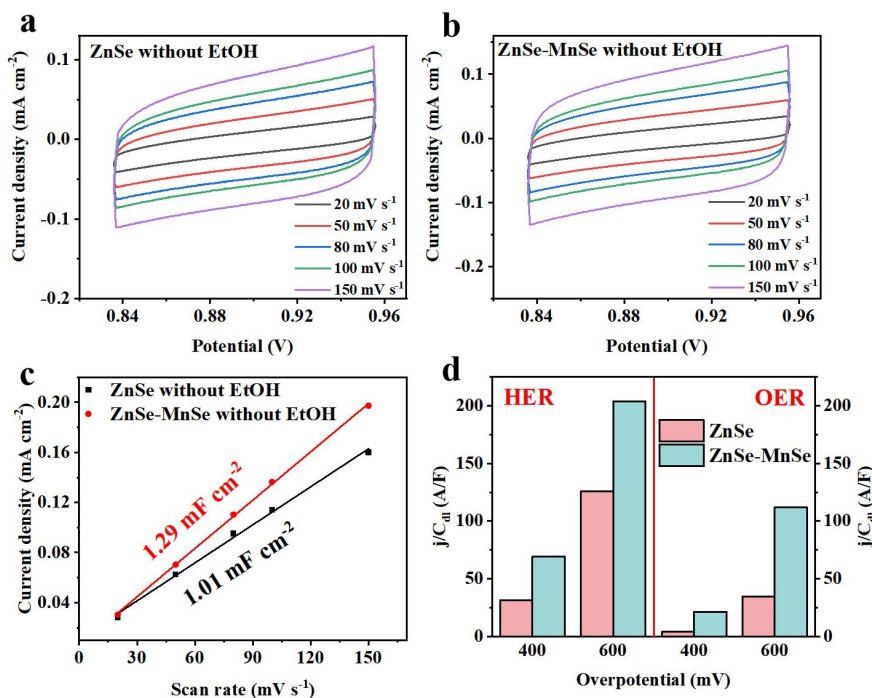


图 4-11 (a) ZnSe 和 (b) ZnSe-MnSe 在不同扫描速率下的 CV; (c) ZnSe 和 ZnSe-MnSe 样品的电容电流随扫描速率的变化图; (d) ZnSe 和 ZnSe-MnSe 之间 j/C_{dl} 的比较, 其中 j 代表固定过电位下的电流密度。

Figure 4-11 CV of (a) ZnSe and (b) ZnSe-MnSe at different scan rates; (c) Plots of the capacitive currents as a function of scan rate for ZnSe and ZnSe-MnSe samples; (d) Comparison of j/C_{dl} between ZnSe and ZnSe-MnSe, where j represents for the current density at a fixed overpotential.

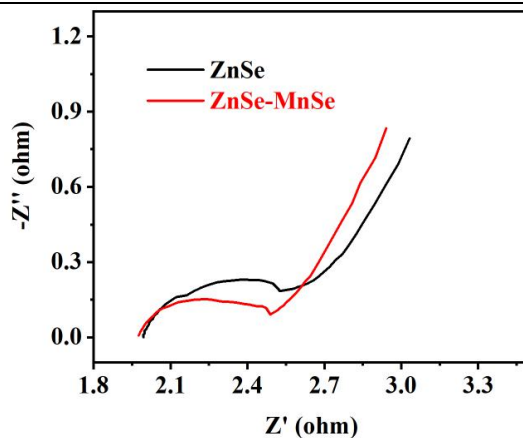


图 4-12 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 电催化剂的阻抗图。

Figure 4-12 Nyquist plots of ZnSe and ZnSe-MnSe electrocatalysts.

此外，还进行了双层电容 (C_{dl}) 以评价电化学活性表面积 (ECSA, 图 4-11a-c), 表示活性位点的数量^[154]。ZnSe-MnSe 的 C_{dl} 值 (1.29 mF cm^{-2}) 高于 ZnSe (1.01 mF cm^{-2}), 表明 ZnSe-MnSe 异质结构催化剂具有更大的 ECSA 并暴露更多的活性中心以促进电催化反应。此外, 为了扣除 ECSA 对 HER/OER 活性的贡献, 用催化剂的 C_{dl} 归一化催化剂的 HER/OER 电流密度 (j)。据计算, ZnSe-MnSe 的 j/C_{dl} 大于 ZnSe 的 j/C_{dl} (图 4-11d), 表明 ZnSe-MnSe 的 HER/OER 性能的提高不仅来自活性表面积的增加, 而且来自于 ZnSe-MnSe 异质结构引起的每个催化中心的固有活性的提高^[92]。EIS 测试 (图 4-12) 显示 ZnSe-MnSe 的电荷转移电阻 (R_{ct}) 更低, 证实其更快的电荷转移动力学。

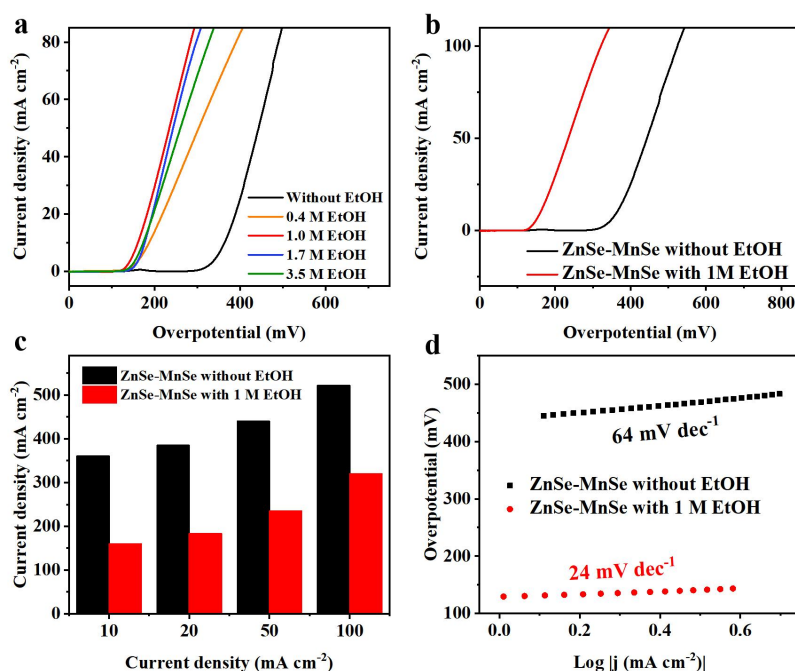


图 4-13 (a-d) ZnSe-MnSe 在含和不含乙醇的 1.0 M KOH 中的 EOR 性能。

Figure 4-13 (a-d) EOR performance of ZnSe-MnSe in 1.0 M KOH with and without ethanol.

尽管 ZnSe-MnSe 的析氧过电位较 ZnSe 有所降低，但较大的驱动电压仍会导致较高的能耗。因此，本研究采用乙醇氧化反应（EOR）替代析氧反应（OER）作为阳极反应。如图 4-13a 所示，当向 KOH 溶液中加入乙醇（EtOH）时，ZnSe-MnSe 的过电位显著降低。实验结果表明，随着乙醇添加量的增加，达到 10 mA cm^{-2} 电流密度所需的阳极过电位逐渐降低。在 KOH 电解液中加入 1 M EtOH 时，仅需 160 mV 的过电位即可实现 10 mA cm^{-2} 的电流密度。基于上述的实验结果，确定了 EtOH 的最佳浓度为 1 M。与不含 EtOH 的高过电位相比（图 4-13b,c），ZnSe-MnSe 在 EOR 中表现出优异的电催化性能。EOR 的 Tafel 斜率（ 24 mV dec^{-1} ）远低于 OER（ 64 mV dec^{-1} ），表明 EOR 的电催化反应动力学比 OER 快（图 4-13d）。

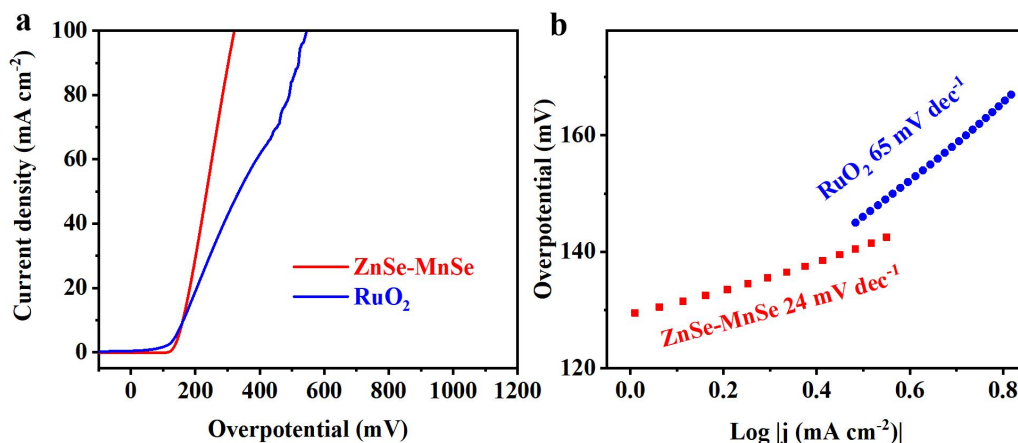


图 4-14 ZnSe-MnSe 和 RuO₂ 电催化剂的 (a) EOR 极化曲线和 (b) EOR 的 Tafel 斜率。

Figure 4-14 (a) EOR polarization curves and (b) EOR Tafel slopes for ZnSe-MnSe and RuO₂ electrocatalysts.

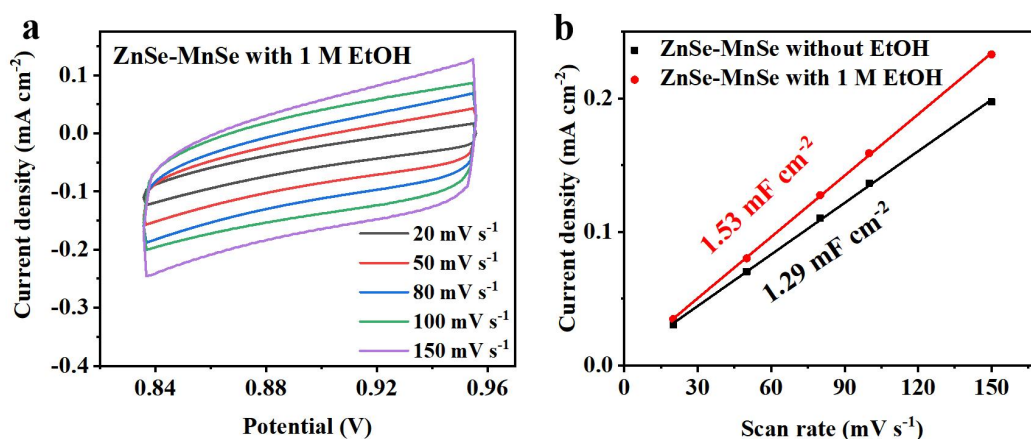


图 4-15 (a) ZnSe-MnSe 在不同扫描速率下的循环伏安图；(b) ZnSe-MnSe 在含乙醇和不含乙醇的 1.0 M KOH 中的相应 C_{dl} 值比较。

Figure 4-15 (a) Cyclic voltammograms at various scan rates for ZnSe-MnSe; (b) The corresponding C_{dl} value comparison of ZnSe-MnSe in 1.0 M KOH with and without ethanol.

从 ZnSe-MnSe 和 RuO_2 的极化曲线可以看出, 在 20 mA cm^{-2} 的电流密度下, ZnSe-MnSe 需要较小的过电位 181 mV , 而 RuO_2 需要较大的过电位 202 mV (图 4-14a)。此外, ZnSe-MnSe 的 Tafel 斜率 (24 mV dec^{-1}) 与 RuO_2 (65 mV dec^{-1}) 相比, 具有更小的 Tafel 斜率, 证明了 ZnSe-MnSe 具有更优异的 EOR 动力学 (图 4-14b)。此外, 随着 EtOH 的加入, ZnSe-MnSe 的 C_{dl} 值从 1.29 mF cm^{-2} 增加到 1.53 mF cm^{-2} , 表明 ZnSe-MnSe 电催化剂具有更多的活性中心以促进 EOR (图 4-15a,b)。

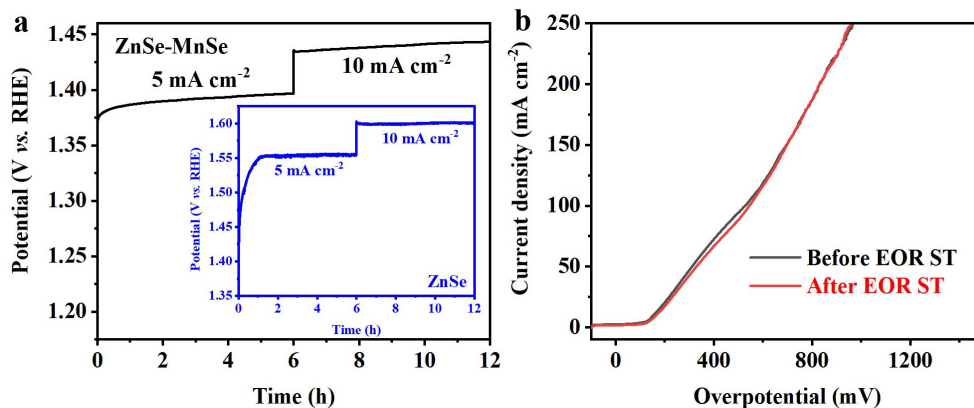


图 4-16 (a) ZnSe-MnSe 电催化剂的 EOR 长期稳定性测试 (插图是 ZnSe 的稳定性测试); (b) 稳定性测试前后 ZnSe-MnSe 的 EOR 的 LSV 曲线。

Figure 4-16 (a) EOR long-term stability test for the ZnSe-MnSe electrocatalyst (inset is the stability test of ZnSe); (b) EOR LSV curves of ZnSe-MnSe before and after the stability test.

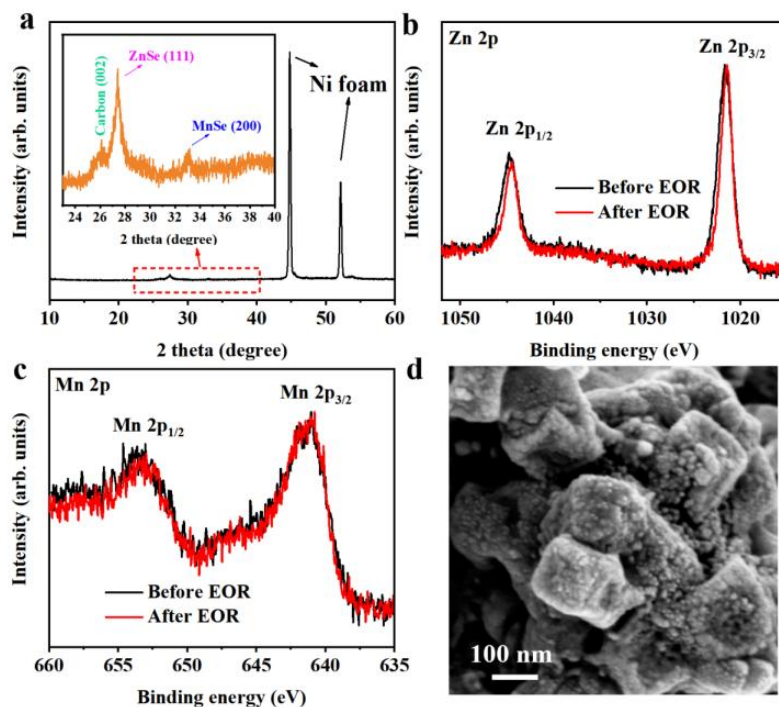


图 4-17 EOR 稳定性测试后的 (a) XRD 图谱, (b) Zn 2p , (c) Mn 2p 和 (d) SEM 图像。

Figure 4-17 (a) XRD pattern, (b) Zn 2p , (c) Mn 2p and (d) SEM image after EOR stability test.

由于 ZnSe-MnSe 具有优异的 EOR 性能, 因此, 采用多电流阶跃测试对其稳定性进行了研究。如图 4-16a 所示, ZnSe-MnSe 电极的电压表现出可忽略的增加; 相比之下, ZnSe 电极的电压在稳定性测试的早期阶段显著增加 (图 4-16a 插图)。此外, ZnSe-MnSe 的 EOR 极化曲线在 12 h 测试后表现出轻微差异 (图 4-16b), 并且在稳定性测试后 ZnSe-MnSe 的相和价态也保持不变, 没有明显的形态变化 (图 4-17)。以上结果表明, ZnSe-MnSe 电极具有优异的 EOR 稳定性。

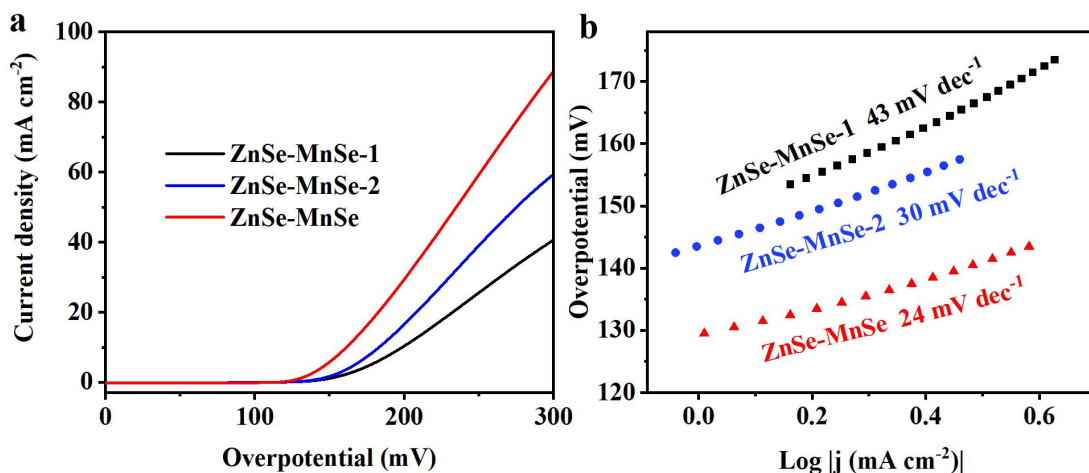


图 4-18 ZnSe-MnSe、ZnSe-MnSe-1 和 ZnSe-MnSe-2 在 1 M KOH 和 1 M 乙醇中的 (a) EOR 的 LSV 曲线和 (b) EOR 的 Tafel 斜率。

Figure 4-18 (a) EOR LSV curves and (b) EOR Tafel slopes of ZnSe-MnSe, ZnSe-MnSe-1 and ZnSe-MnSe-2 in 1 M KOH with 1 M ethanol.

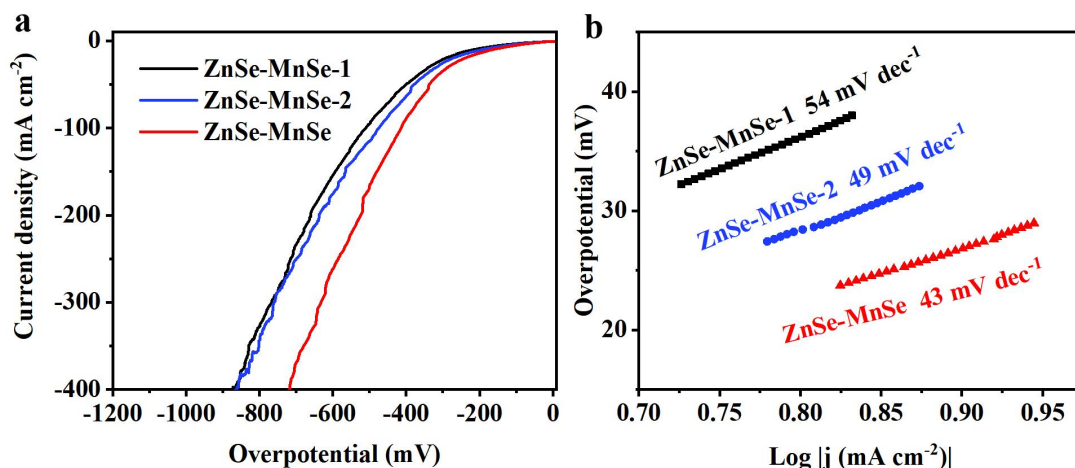


图 4-19 ZnSe-MnSe、ZnSe-MnSe-1 和 ZnSe-MnSe-2 在 1 M KOH 和 1 M 乙醇中的 (a) HER 的 LSV 曲线和 (b) HER 的 Tafel 斜率。

Figure 4-19 (a) HER LSV curves and (b) HER Tafel slopes of ZnSe-MnSe, ZnSe-MnSe-1 and ZnSe-MnSe-2 in 1 M KOH.

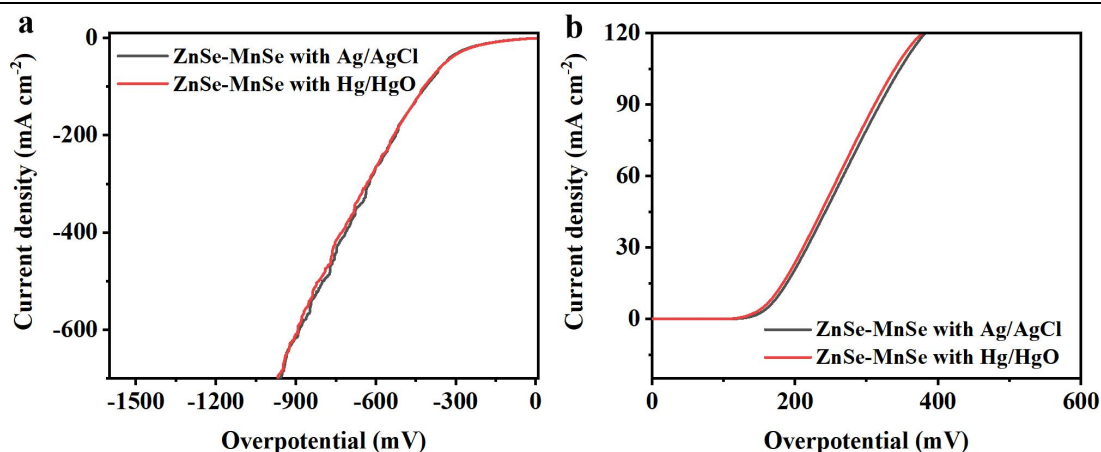


图 4-20 用于 ZnSe-MnSe 电催化剂的 Ag/AgCl 参比电极与 Hg/HgO 参比电极的比较。

Figure 4-20 Comparison of Ag/AgCl reference electrode with the Hg/HgO reference electrode for the ZnSe-MnSe electrocatalyst.

通过调控 Zn/Mn 摩尔比优化催化性能（图 4-18，4-19）。当比例为 1:1 时，ZnSe-MnSe 在 EOR 中表现出最低过电位（160 mV@10 mA cm⁻²）及最小 Tafel 斜率（24 mV dec⁻¹），优于 1:2（199 mV，43 mV dec⁻¹）和 2:1（183 mV，30 mV dec⁻¹）样品。HER 测试呈现相同趋势，这证实 1:1 为最优比例。不同参比电极（Ag/AgCl、Hg/HgO）测试结果一致（图 4-20），表明参比电极对催化剂没有太大影响。

4.3.4 ZnSe-MnSe 催化剂的析氢和乙醇氧化机理研究

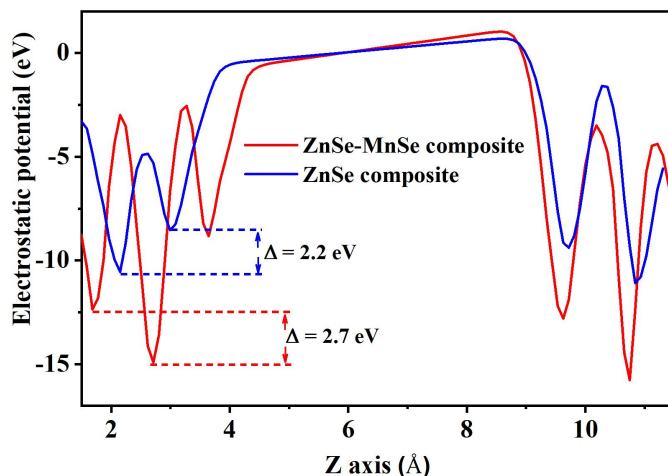


图 4-21 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 复合材料的内置场静电电位。

Figure 4-21 The built-in-field electrostatic potential of ZnSe and ZnSe-MnSe composites.

为了揭示电子结构与电催化性能之间的关系，本研究对 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 复合催化剂进行了密度泛函理论（DFT）计算。结果表明，ZnSe-MnSe 复合材料在 2.7 eV 处的静电势显著高于 ZnSe 复合材料在 2.2 eV 处的静电势

(图 4-21)。这种静电势差异形成了强大的内建电场，该电场沿 Z 轴从 MnSe 向 ZnSe 方向分布，促进了 MnSe 和 ZnSe 界面间的电荷重新分布。

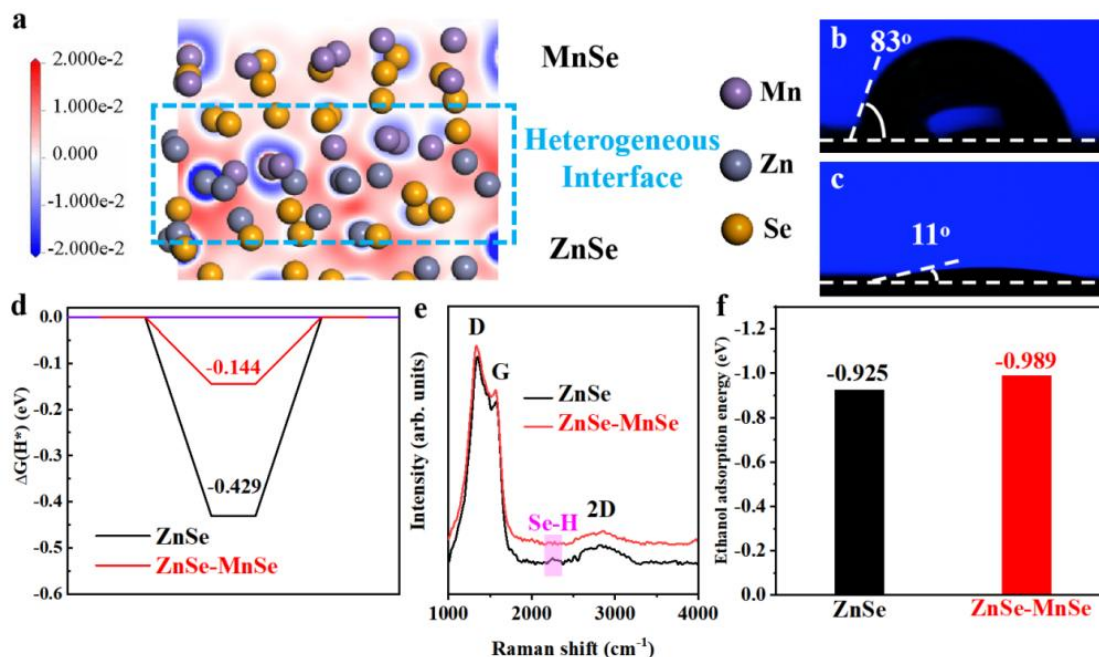


图 4-22 (a) ZnSe-MnSe 复合材料的电荷密度差异; (b) ZnSe 和 (c) ZnSe-MnSe 材料的接触角; (d) ZnSe 和 ZnSe-MnSe 催化剂的 ΔG_{H^*} 的吉布斯自由能图; (e) HER 测试后 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 催化剂的拉曼光谱; (f) 乙醇分子在 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 催化剂上的吸附能。

Figure 4-22 (a) Differences of charge density for ZnSe-MnSe composite material; The contact angles of (b) ZnSe and (c) ZnSe-MnSe materials; (d) Gibbs free energy diagram of the ΔG_{H^*} for ZnSe and ZnSe-MnSe catalysts; (e) Raman spectra of ZnSe and ZnSe-MnSe catalysts after HER measurement; (f) Adsorption energy of ethanol molecules on ZnSe and ZnSe-MnSe catalyst.

如图 4-22a,b 所示，首先确定了 ZnSe-MnSe 异质结构的电荷密度差。电荷重新分配主要发生在异质界面处，在异质界面处可以明显区分缺电子的 MnSe 区（用蓝色标记）和富电子的 ZnSe 区（用红色标记）。这些结果表明电子从 MnSe 转移到 ZnSe，这与 XPS 结果一致。缺电子的 MnSe 区域能够促进乙醇的吸附行为，从而提高 EOR 的性能；而富电子的 ZnSe 区域则可以优化 H^* 中间体的吸附，进而提高 HER 的性能。众所周知，HER 在碱性介质中遵循 Volmer-Heyrovsky 机制，该机制包含两个基本步骤： $M + e^- + H_2O \rightarrow OH^- + M-H^*$ （Volmer 过程）和 $M-H^* + e^- + H_2O \rightarrow M + OH^- + H_2$ （Heyrovsky 过程）^[155] 其中 Volmer 步骤（水分子解离吸附）受催化剂亲水性影响显著。接触角测试显示 ZnSe-MnSe 接触角为 11°（图 4-22c），远低于 ZnSe（83°，图 4-22b），这归因于异质界面增加材料亲水性^[156]，从而加速水分子解离，促进 HER 动力学。

此外, 氢中间体的吸附能 (ΔG_{H^*}) 被认为是评价 HER 活性的关键因素^[157]。研究显示了 ΔG_{H^*} 从 -0.144 eV 降低至 -0.429 eV (图 4-22d), 这表明异质结构优化了 H^* 在 ZnSe-MnSe 上的吸附, 从而显著提升了 ZnSe-MnSe 的催化活性^[158]。拉曼光谱显示 ZnSe 表面存在强 Se-H 键 (图 4-22e), 易导致活性位点钝化^[126], 而异质结构削弱 Se-H 键强度, 促进 Heyrovsky 步骤脱附过程。因此, 与 ZnSe 相比, ZnSe-MnSe 具有利的 H_2O 吸附能和与 H^* 的最佳结合能, 从而有效地提高了 HER 的反应动力学^[139]。此外, 为了阐明异质结构对 EOR 电催化活性的影响, 还对 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 催化剂上对乙醇分子的吸附能进行了 DFT 计算。ZnSe-MnSe 对乙醇的吸附能 (-0.989 eV) 高于 ZnSe (-0.925 eV) (图 4-22f), 证实异质界面促进了乙醇吸附, 从而提升 EOR 动力学^[159]。

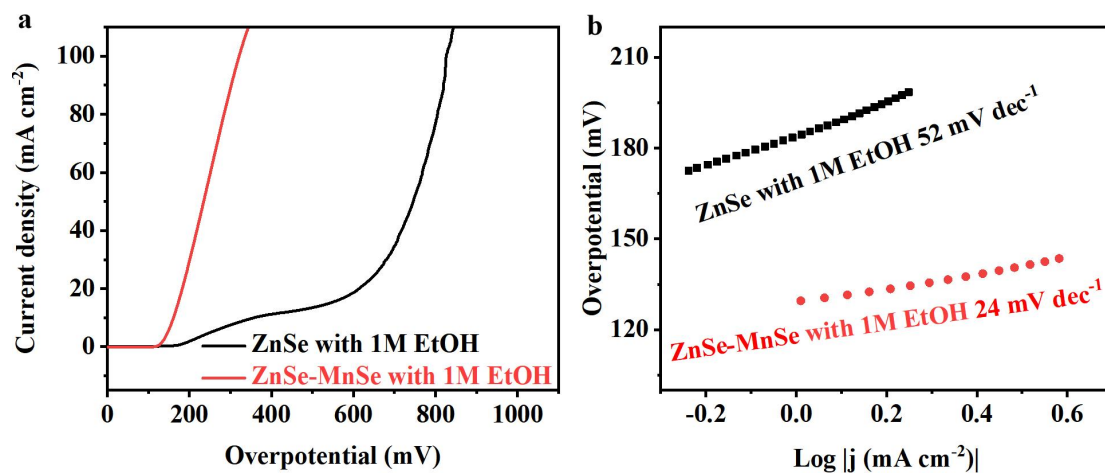


图 4-23 ZnSe 和 ZnSe-MnSe 在 1 M KOH 和 1 M 乙醇中的 (a) LSV 曲线和 (b) Tafel 斜率。

Figure 4-23 (a) LSV curves and (b) Tafel slopes of ZnSe and ZnSe-MnSe in 1 M KOH with 1 M ethanol.

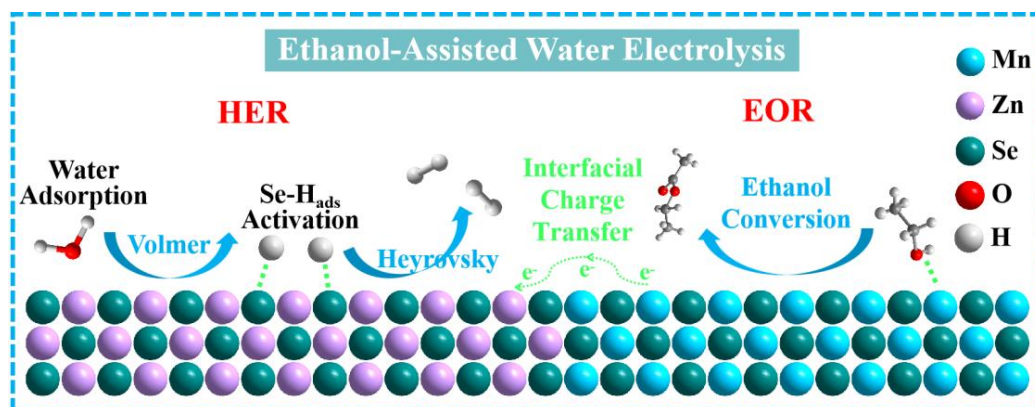


图 4-24 ZnSe-MnSe 催化剂的 HER 和 EOR 机理示意图。

Figure 4-24 Schematic illustration of HER and EOR mechanism for ZnSe-MnSe catalyst.

为了进一步了解异质结构对提高 EOR 性能的重要性,通过 LSV 测试(图 4-23a)发现, ZnSe-MnSe 在 EOR 中仅需 160 mV 过电位达到 10 mA cm^{-2} , 显著低于 ZnSe (355 mV); 其 Tafel 斜率 (24 mV dec^{-1}) 也低于 ZnSe (52 mV dec^{-1}), 表明异质结构显著提升反应动力学(图 4-23b)。总之, ZnSe-MnSe 异质结催化剂表现出优异的 HER 和 EOR 性能, 机理如下(图 4-24)。在 ZnSe-MnSe 异质界面上形成了双活性中心, 其中 ZnSe 区域的 Se 中心倾向于吸附/解离水产生 H^* , 而 MnSe 区域的 Mn 中心能够促进乙醇氧化反应动力学, 这种协同作用使得该催化剂同时具备优异的 HER 和 EOR 电催化性能。

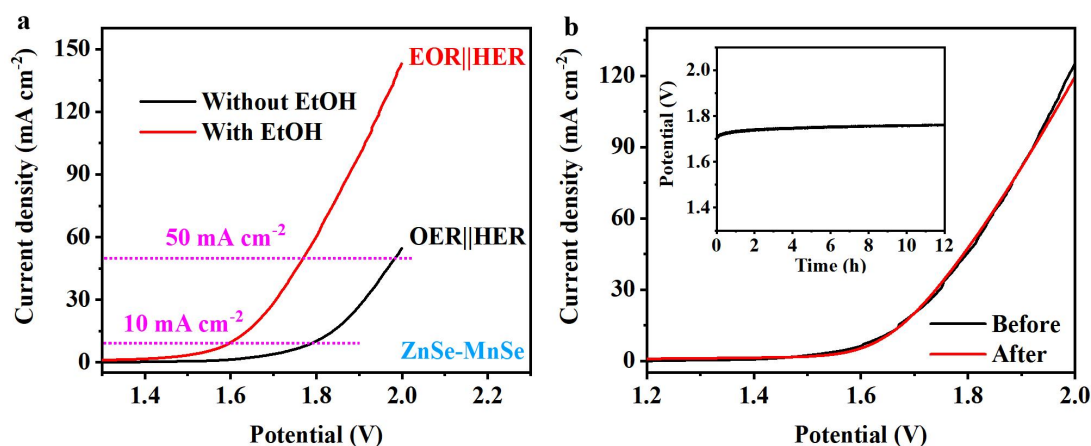


图 4-25 (a) 电解水和乙醇辅助电解水的电池 LSV 曲线比较; (b) 稳定性测试前后 ZnSe-MnSe 的 LSV 曲线。

Figure 4-25 (a) Cell LSV curve comparison of water electrolysis and ethanol-assisted water electrolysis; (b) LSV curves of ZnSe-MnSe before and after the stability test.

表 4-3 OWS 与其他报道的催化剂在碱性电解液中的性能比较。

Table 4-3 Performance comparison of OWS with other reported catalysts in alkaline electrolyte.

催化剂	Potential (V)	Ref.
ZnSe-MnSe	1.79	本工作
PdFe@FeOx-C	1.95	[160]
Ni-Co@Fe-Co	1.91	[161]
CoSe/carbon	1.82	[162]
N-CoO@CoP	1.79	[163]
Cu ₂ S-Ni ₃ S ₂	1.87	[164]
Cu ₃ P nanobush	1.85	[165]
CuO/Cu ₃ P	2.20	[166]
NiSe ₂ /rGO	1.70	[167]
Co(OH) ₂ @CoSe	1.71	[168]

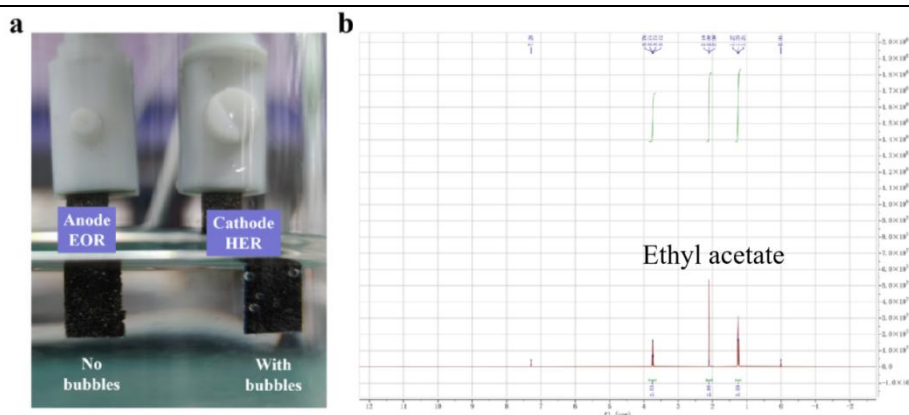


图 4-26 (a) 使用 ZnSe-MnSe 作为阴极和阳极电催化剂的电解槽图；(b) 稳定性测试后电解液的 ^1H NMR 谱图。

Figure 4-26 (a) The image of the electrolytic cell using ZnSe-MnSe as both cathodic and anodic electrocatalysts; (b) ^1H NMR spectra of the electrolyte after stability test.

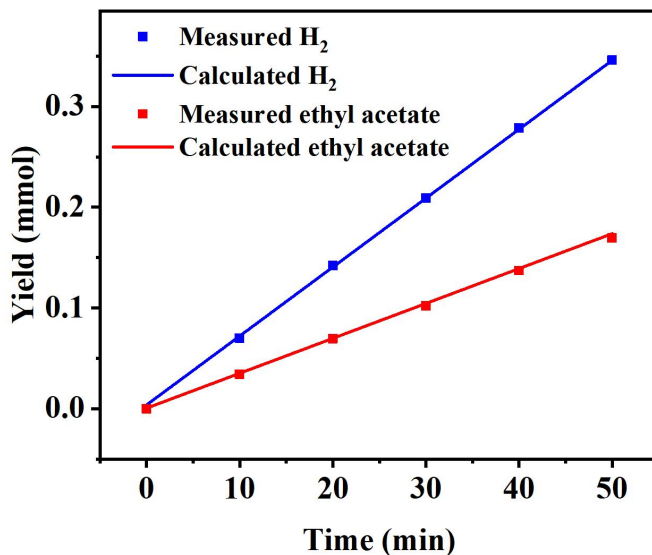


图 4-27 H_2 和乙酸乙酯的产量随时间变化。

Figure 4-27 The yield of H_2 and ethyl acetate varies over time.

通过双电极体系测试乙醇辅助水电解性能（图 4-25a）， ZnSe-MnSe 在 $10/50 \text{ mA cm}^{-2}$ 电流密度下仅需 $1.57/1.76 \text{ V}$ 电压，显著低于纯水体系（ $1.79/1.98 \text{ V}$ ），这意味着乙醇辅助水电解具有更优异的效率。如表 4-3 所示， ZnSe-MnSe 的电催化性能优于大多数文献报道的过渡金属基催化剂。此外，如图 4-25b 所示，在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下， ZnSe-MnSe 的电位在 12 小时内仅略微升高，且在 12 小时后的 LSV 曲线显示出较小的差异，这表明了 ZnSe-MnSe 复合电催化剂具有优异的稳定性的。在 ZnSe-MnSe 阴极的表面上可以观察到氢气气泡（图 4-26a），而在 ZnSe-MnSe 阳极上没有观察到气泡，这表明在双电极配置中，阳极上的 EOR 比 OER 更有利。此外，为了鉴定 EOR 产物，在稳定性测试后

对电解液进行了核磁共振（NMR）。发现除了在 7.28 ppm 位移处的典型峰归属于 CDCl_3 外（图 4-26b），还观察到属于乙酸乙酯的 1.25、2.09 和 3.73 ppm 处的三个特征峰^[169]。此外，气相色谱（图 4-27）表明 H_2 与乙酸乙酯的法拉第效率分别达 100 % 和 98 %。综上，ZnSe-MnSe 双功能催化剂在乙醇辅助制氢中兼具高活性和稳定性。

4.4 本章小结

综上所述，本章工作采用室温共沉淀法与简单硒化反应相结合的方法，制备了 ZnSe-MnSe 异质结双功能催化剂。通过可控 Mn 掺杂调控 ZnSe 的电子态，同时优化电子结构以增强界面内建场，促进电荷从 MnSe 向 ZnSe 的转移。DFT 计算结果表明，MnSe 具有良好的乙醇吸附性能，而 ZnSe 具有更高的 H^* 吸附性能，从而表现出优异的 EOR 和 HER 电催化性能。在 10 mA cm^{-2} 电流密度下，HER 和 EOR 的过电位分别低至 163 mV 和 160 mV。基于此的双电极乙醇辅助水电解体系仅需 1.57 V 电压压即可达到 10 mA cm^{-2} ，较传统水电解能耗显著降低。该工作为异质硒化物 HER/EOR 双活性中心提供了新策略，并阐明电子结构-性能调控机制。

第五章 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 复合材料的设计合成及其高效析氢和一元醇氧化

5.1 引言

电解水制氢被认为是绿色制氢的有效策略^[11, 170]。然而，传统的电解水技术存在以下局限：（1）需要使用离子交换隔膜来隔离 O₂ 和 H₂ 的有害气相混合物，这不可避免地增加了电解槽的配置成本；（2）动力学缓慢的析氧过程显著降低了整体电解效率；（3）氧气产物的附加值较低^[171, 172]。近期研究表明，用不同的一元醇氧化反应（M-AOR）替代析氧反应（OER）是构建新型电解水系统的有效方法，该方法不仅能提高整体效率，还能生成高附加值的产物^[173]。此外，已有研究证实醇的类型会影响其氧化性能^[174]。目前关于具有不同分子量和极性的一元醇分子对整体水电解的影响尚未见报道，其电催化机理仍需深入研究。

硒化钴因其独特的电子结构，在析氢反应（HER）和一元醇氧化反应（M-AOR）中展现出优异的催化性能^[175, 176]。然而，由于电催化反应的不兼容性以及对 M-AOR 结构-活性关系研究的不足，同时驱动 HER 和 M-AOR 仍面临重大挑战^[130]。研究表明，催化活性位点的性能主要取决于其电子结构，这直接影响反应底物（或中间体）的活化和吸附过程^[177]。为优化电子结构，提出了两种主要策略：一是将硒化钴与其他金属硒化物形成异质结构^[178]；二是将硒化钴与导电碳框架复合，这不仅提高了材料的导电性，还促进了电催化剂在碳基底上的均匀分散，从而形成更多的催化活性中心^[179]。

基于前期工作中高价锰作为醇类氧化反应活性位点的研究，本章进一步探讨了高价锰对一元醇的调控机制。为此，我们采用室温共沉淀法和高温硒化工艺制备了氮掺杂碳包覆的硒化锰/硒化钴异质纳米颗粒（MnSe/Co_{0.85}Se@NC）。得益于其独特的组成和结构，MnSe/Co_{0.85}Se@NC 复合材料在碱性介质中表现出优异的 HER 和 M-AOR 性能。在 10 mA cm⁻² 的电流密度下，组装的 MnSe/Co_{0.85}Se@NC || MnSe/Co_{0.85}Se@NC 双电极体系用于甲醇氧化辅助水电解仅需 1.49 V 的电压，即可在阳极生成高附加值的甲酸盐，同时在阴极产生氢气。本研究通过甲醇氧化辅助制氢策略，为商业化节能制氢开辟了新路径。

5.2 实验部分

5.2.1 实验试剂

表 5-1 主要的实验药品和试剂

Table 5-1 Main experimental drugs and reagents

药品名称	纯度	生产厂家
六水合硝酸钴	99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
四水合硝酸锰	98 %	阿拉丁试剂（上海）有限公司
硒粉	99.9 %	阿拉丁试剂（上海）有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚偏二氟乙烯	~	上海麦克林生化科技股份有限公司
二甲基咪唑	98 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
N-甲基吡咯烷酮	> 99 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
甲醇	99.5 %	阿拉丁试剂（上海）有限公司
乙醇	99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
正丙醇	≥ 99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
异丙醇	99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司

5.2.2 实验仪器

表 5-2 主要的实验仪器

Table 5-2 The main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子天平	FA2004	芜湖科标仪器设备有限公司
台式高速离心机	KT16MB	湖南赫西装备仪器有限公司
管式炉	206-12	芜湖科标仪器设备有限公司
磁力搅拌器	85-1	上海志威电器有限公司
恒温干燥箱	DHG-936Y	芜湖科标仪器设备有限公司
电化学工作站	CHI760E	上海晨华仪器有限公司

5.2.3 MnCo-ZIF 的制备

将 291 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、251 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、10 mg 十六烷基三甲基溴化铵和 160 mg 2-甲基咪唑溶解在 140 mL 超纯水中以形成紫色溶液。剧烈搅拌 40 分钟后,接下来,用水和乙醇洗涤多次,通过离心获得紫色产物(记为 MnCo-ZIF)。使用类似的策略,也可以在不添加 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的情况下合成单金属 Co-ZIF。

5.2.4 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 催化剂的制备

将 160 mg MnCo-ZIF 与 320 mg Se 粉混合,在 Ar 气氛下,于 650 °C 保温 4 h,制备了 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 复合材料。此外,使用 160 mg 的 Co-ZIF 代替制备了 Co_{0.85}Se@NC 复合材料。

5.2.5 样品的表征

使用 X 射线衍射(XRD, Shimadzu XRD-6100)来分析样品的物相,使用 Cu K α 辐射作为 X 射线源,电流为 30 mA,电压为 40 kV。使用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F30)在 200 kV 下和扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemin 500)在 20 kV 下分析材料的微观结构和形态。通过 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha)测定样品的组成和化学状态。通过气体吸附仪器(Micromeritics ASAP 2460)测量材料的氮吸收/解吸等温线。

5.2.6 电化学性能测试

电化学 M-AOR、OER 和 HER 测试在典型的三电极系统下进行。由作为对电极的碳棒、Ag/AgCl 参比电极和催化剂制成的工作电极组成。在 1 M KOH 中通过 LSV (2 mV s⁻¹) 评估 M-AOR、OER 及 HER 性能。采用循环伏安法(CV)在不同扫描速率(20-200 mV s⁻¹)下进行测试,计算电极的电化学活性表面积(ECSA)。双电极测试中,MnSe/Co_{0.85}Se@NC 同时作为阴/阳极催化剂。

5.3 结果与讨论

5.3.1 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 催化剂的结构与形貌表征

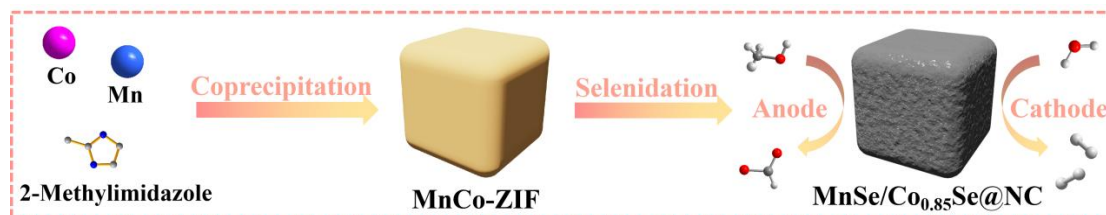


图 5-1 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 的合成过程示意图。

Figure 5-1 Schematic representation of the synthetic procedure of MnSe/Co_{0.85}Se@NC.

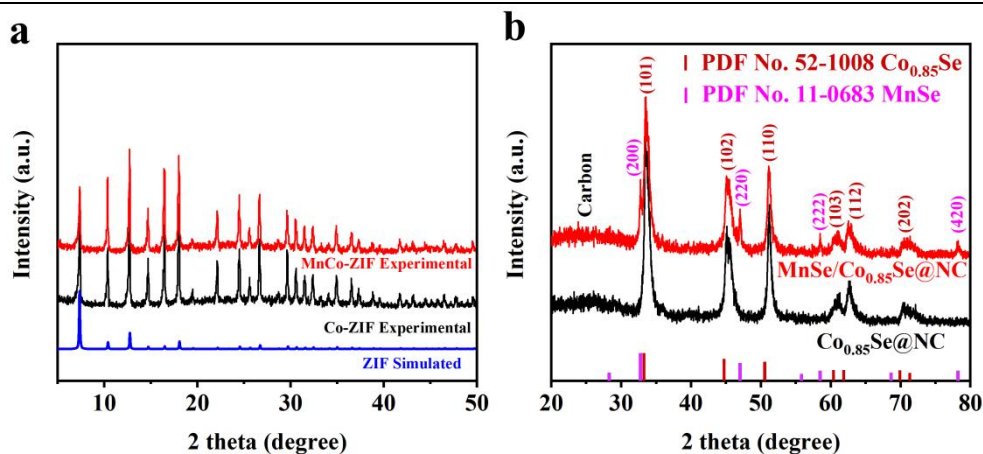


图 5-2 (a) Co-ZIF 和 MnCo-ZIF 的 XRD 图谱; (b) $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 样品。

Figure 5-2 XRD pattern of (a) Co-ZIF and MnCo-ZIF; (b) $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ and $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ samples.

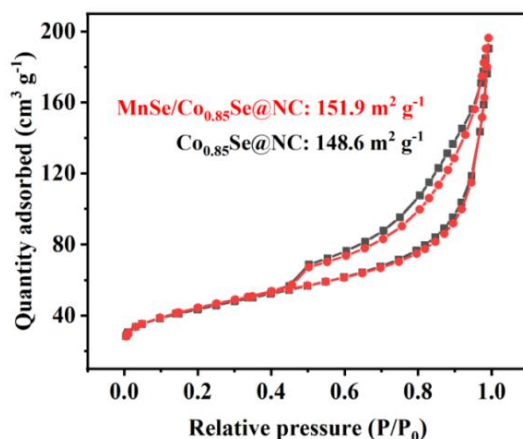


图 5-3 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 N_2 吸附/脱附曲线。

Figure 5-3 N_2 adsorption/desorption curves of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ and $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$.

通过简单的室温共沉淀工艺和随后的硒化反应制备了 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 复合材料 (图 5-1)。XRD 分析表明前驱体 Co-ZIF 与 MnCo-ZIF 的衍射峰一致 (图 5-2a), 证明 Mn 掺杂未破坏 ZIF 骨架结构。单金属硒化材料在 20° 至 30° 之间是属于碳的衍射峰, 另外在 33.4° 、 45.2° 、 51.0° 、 61.1° 、 62.7° 和 70.9° 附近出现特征峰 (图 5-2 b), 这可归因于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 的 (101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和 (202) 面 (PDF No. 52-1008)。此外, 除了上述碳和 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 特征峰外, 双金属硒化材料还在 32.7° 、 47.2° 、 58.6° 和 78.2° 处出现了其他的特征峰, 这些特征峰分别归属于 MnSe 的 (200)、(220)、(222) 和 (420) 面 (PDF No. 11-0683)。XRD 结果证实了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}/\text{MnSe}$ 异质结构的形成。此外, 如图 5-3 所示, 氮气吸附/脱附测试发现 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的比表面积 ($151.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 略高于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的比表面

积 ($148.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)，表明暴露出更多的电催化位点，可以有效的提高异质结催化剂的电催化性能。

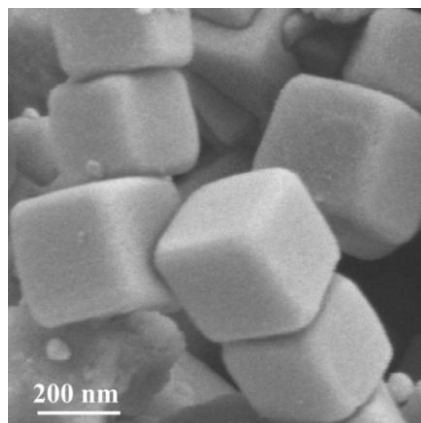


图 5-4 MnCo-ZIF 的 SEM 图。

Figure 5-4 SEM image of MnCo-ZIF.

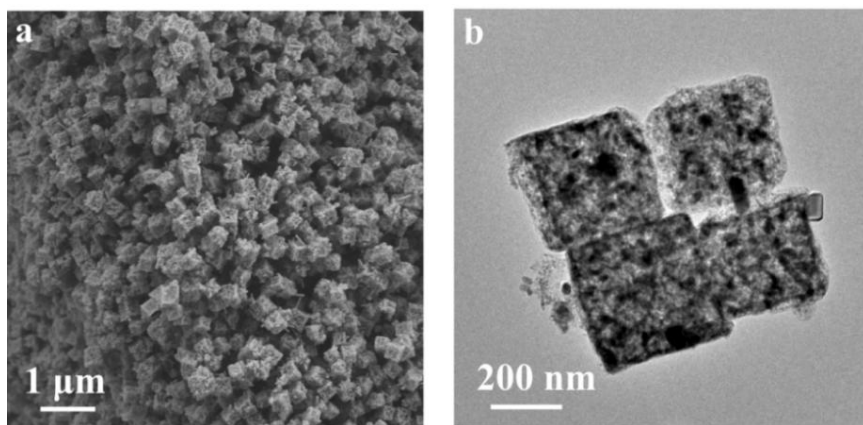


图 5-5 Co_{0.85}Se@NC 的 (a) SEM 和 (b) TEM 图像。

Figure 5-5 (a) SEM and (b) TEM images of Co_{0.85}Se@NC.

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察发现, MnCo-ZIF 样品呈现出立方体形态, 其平均尺寸为 200-300 nm (图 5-4)。ZIF 前驱体的形貌受溶剂影响, 不同溶剂的粘度、动力学直径、极性和氢键性质均存在差异^[106]。经高温硒化后形成的 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 仍保持立方体框架 (图 5-6a), 但表面粗糙化, 暴露出更多活性位点。对比 Co_{0.85}Se@NC (图 5-5) 的立方体形貌, 表明 Mn 的引入不会影响材料的形貌。TEM 显示其由超细纳米颗粒构成多孔结构 (图 5-6b 插图), HR-TEM 图像中 0.180 nm (Co_{0.85}Se (110)) 和 0.273 nm (MnSe (200)) 晶格条纹证实异质界面形成 (图 5-6c)。异质结构的形成促进了电子的重新分布和电子的快速转移, 表明电催化活性在进一步提高。图 5-6d 中的选区电子衍射图像描绘了 Co_{0.85}Se 的 (102)、(103) 晶面和 MnSe 的 (220)、(111) 晶面。图 5-6e-j 证实 Co、Mn、Se、C、N 均匀分布, 且 Mn 成功掺杂。

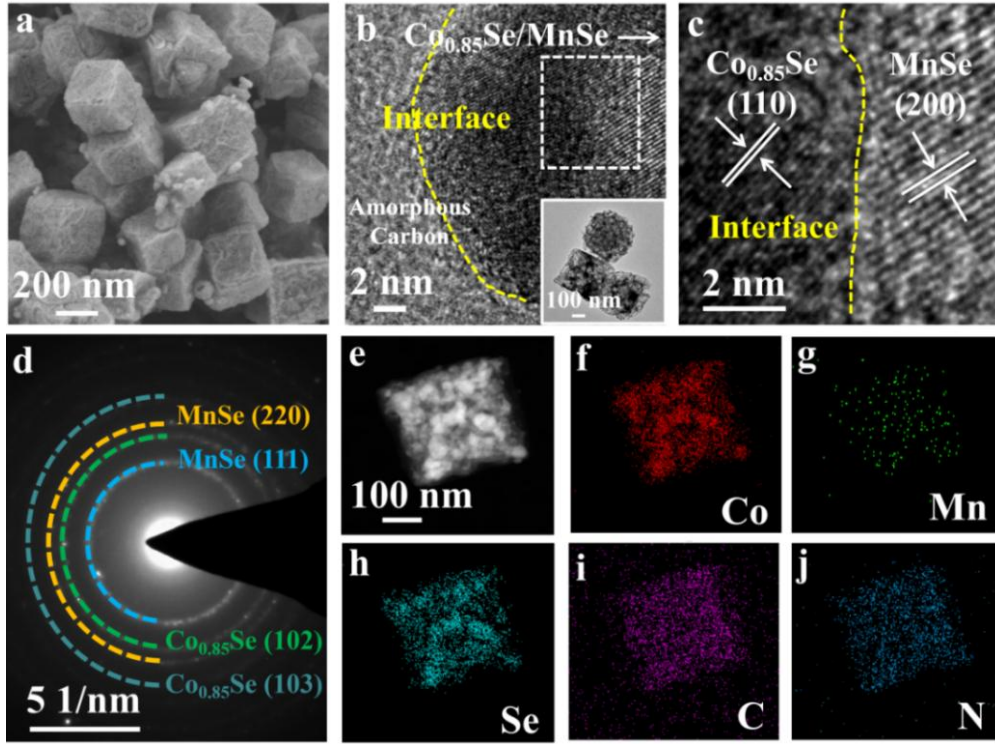


图 5-6 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 的 (a) SEM 图像; (b,c) HR-TEM 图像; (d) SAED 图和 (e-g) EDS 元素分布。

Figure 5-6 (a) SEM image; (b,c) HR-TEM image of MnSe/Co_{0.85}Se@NC; (d) SAED pattern and (e-j) EDS elemental mapping.

5.3.2 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 催化剂的电子结构表征

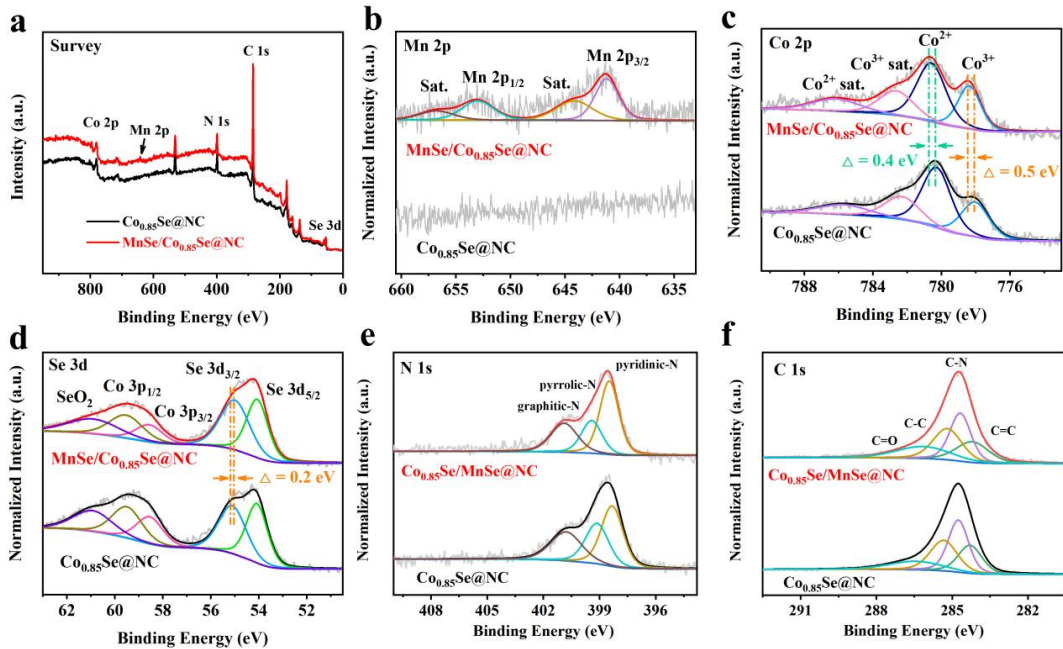


图 5-7 Co_{0.85}Se@NC 和 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 样品的 (a) 全谱; (b) Mn 2p; (c) Co 2p; (d) Se 3d; (e) N 1s 和 (f) C 1s。

Figure 5-7 (a) Survey; (b) Mn 2p; (c) Co 2p; (d) Se 3d; (e) N 1s and (f) C 1s of Co_{0.85}Se@NC and MnSe/Co_{0.85}Se@NC samples.

XPS 全谱中显示两种复合材料中都存在钴、氮、碳和硒元素（图 5-7a）。其中，锰元素存在于 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 材料中，这说明了锰元素成功的引入。 $\text{Mn } 2p$ 谱显示 Mn^{2+} 特征峰（ $2p_{3/2}$ 641.2 eV, $2p_{1/2}$ 652.9 eV），对应 Mn-Se 键（图 5-7b）^[180]。此外， $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 Co^{3+} 和 Co^{2+} 的特征峰明显地向更高的结合能移动了 0.5 eV 和 0.4 eV（图 5-7c），这表明在生成 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质结构后发生了电子的损失^[154]。相反， $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 $\text{Se } 3d_{3/2}$ 峰向较低的结合能移动（图 5-7d），表明接受了电子^[150]。因此，Co 2p 的正趋势和 Se 3d 的负趋势表明 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质界面中存在强的电子相互作用，这有利于优化吸附/脱附特性^[181]。此外，图 5-7e 显示三个特征峰分别对应于石墨 N（400.9 eV）、吡咯 N（399.4 eV）和吡啶 N（398.4 eV）^[182]。C 1s 光谱分别描述了属于 C-O（286.2 eV）、C-N（285.2 eV）、C-C（284.7 eV）和 C=C（284.2 eV）的峰（图 5-7f）^[182]。

5.3.3 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 催化剂的析氢和一元醇氧化性能研究

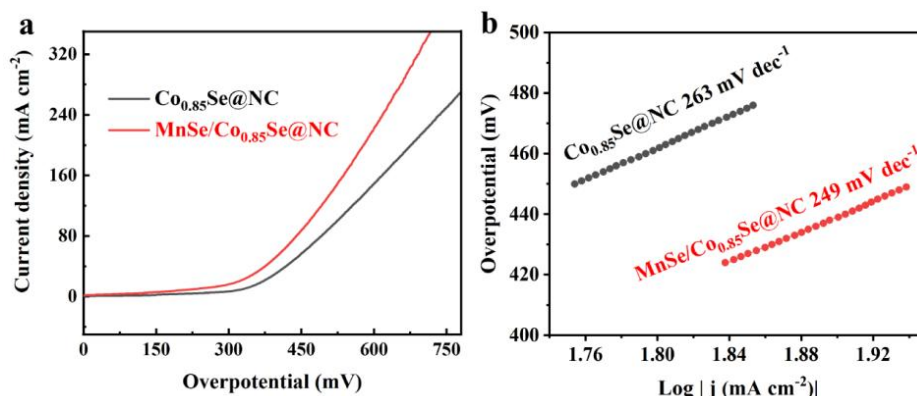


图 5-8 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 (a) OER LSV 曲线和 (b) OER Tafel 斜率。

Figure 5-8 (a) OER LSV curves and (b) OER Tafel slopes of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ and $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$.

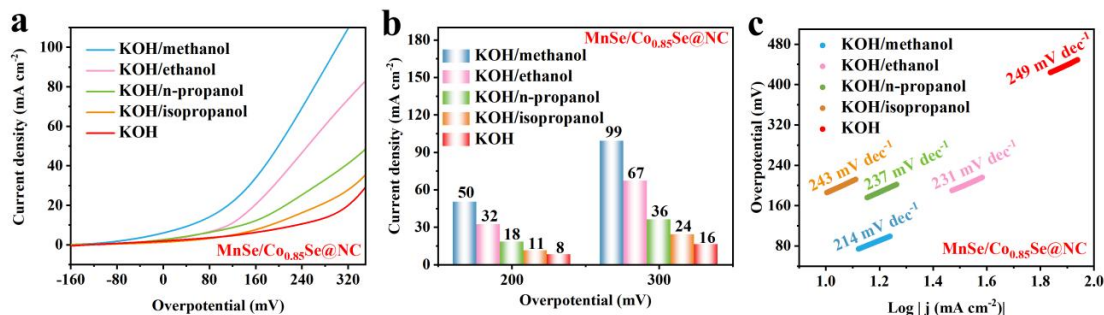


图 5-9 (a) LSV 曲线, (b) 性能比较和 (c) $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 在 1.0 M KOH 中含醇和不含醇的 Tafel 斜率。

Figure 5-9 (a) LSV curves, (b) Performance comparison and (c) Tafel slopes of $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ in 1.0 M KOH with and without alcohol.

采用 LSV 法评估了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 OER 性能。LSV 曲线显示了 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 OER 性能优于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 OER 性能（图 5-8），证明了异质界面的形成提高了 OER 活性。更重要的是，在添加醇之后， $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 表现出优异电催化性能（图 5-9a）。在 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 电极上，甲醇氧化的电流密度大于乙醇、正丙醇和异丙醇氧化的电流密度。具体而言，在 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 电极上，甲醇氧化在 200 mV（或 300 mV）下的电流密度是乙醇、正丙醇、异丙醇和水氧化的 1.6 倍（1.5 倍）、2.8 倍（2.8 倍）、4.5 倍（4.1 倍）和 6.3 倍（6.2 倍）（图 5-9b）。在碱性电解质中， $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 电极的 Tafel 斜率为 249 mV dec^{-1} （水）、243 mV dec^{-1} （异丙醇）、237 mV dec^{-1} （正丙醇）、231 mV dec^{-1} （乙醇）和 214 mV dec^{-1} （甲醇，图 5-9c），这表明 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的甲醇氧化动力学最快。

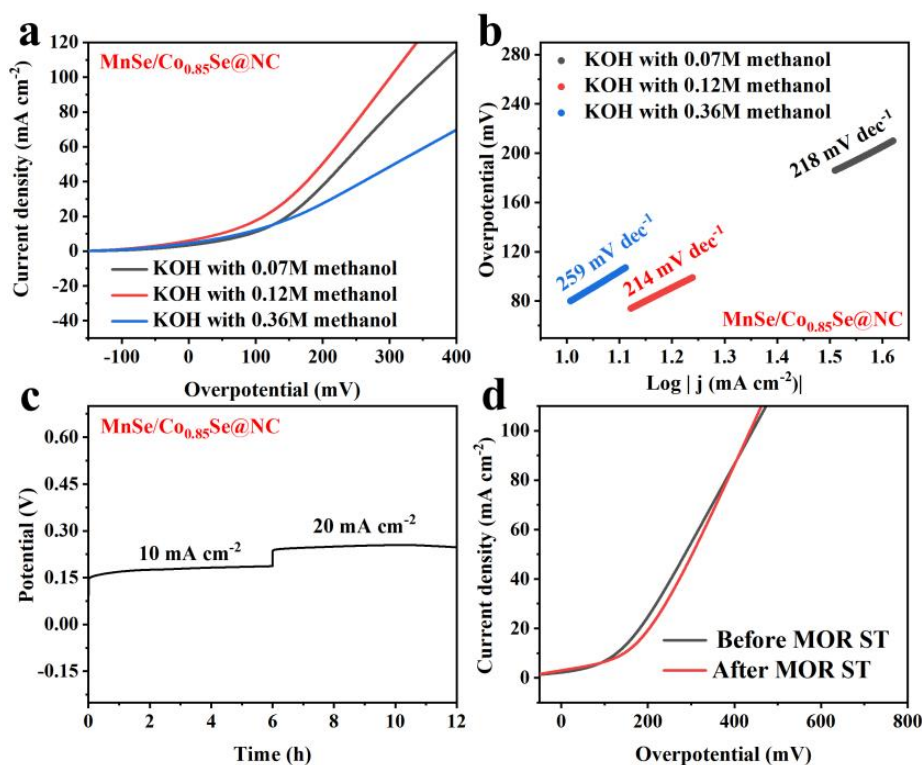


图 5-10 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 在含有不同甲醇浓度的 1.0 M KOH 电解液中的 (a) MOR LSV 曲线和 (b) MOR Tafel 斜率; (c) $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 MOR 长期稳定性测试; (d) 稳定性测试前后 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 LSV 曲线。

Figure 5-10 (a) MOR LSV curves and (b) MOR Tafel slopes of $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ in 1.0 M KOH with different methanol concentration electrolytes; (c) MOR long-term stability test for the $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$; (d) LSV curves of $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ before and after the stability test.

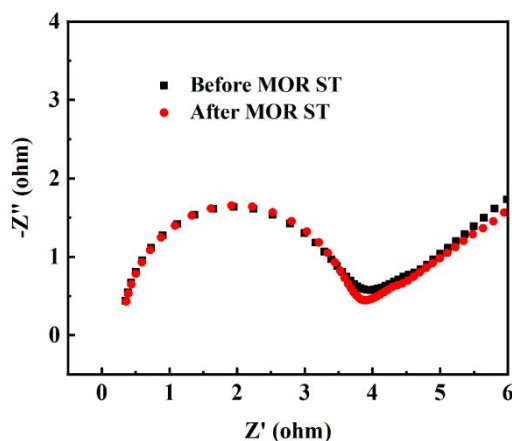


图 5-11 稳定性测试前后 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 的阻抗图。

Figure 5-11 Nyquist plots of MnSe/Co_{0.85}Se@NC before and after the stability test.

同时，图 5-10a,b 中显示了 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 在具有各种甲醇浓度的 1 M KOH 中的极化曲线。当甲醇浓度从 0.07 M 增加到 0.36 M 时，在 10 mA cm⁻² 的电流密度下，MnSe/Co_{0.85}Se@NC 催化剂的过电位分别为 96 mV、44 mV 和 80 mV，这表明甲醇的理想浓度为 0.12 M。采用多电流阶跃方法评估了电催化剂在 MOR 反应中的稳定性。如图 5-10c,d 所示，在 10 和 20 mA cm⁻² 的电流密度下，MnSe/Co_{0.85}Se@NC 在 12 h 内保持了优异稳定性。此外，MOR 极化曲线表现出稳定性测试后的差异可忽略不计（图 5-11）。

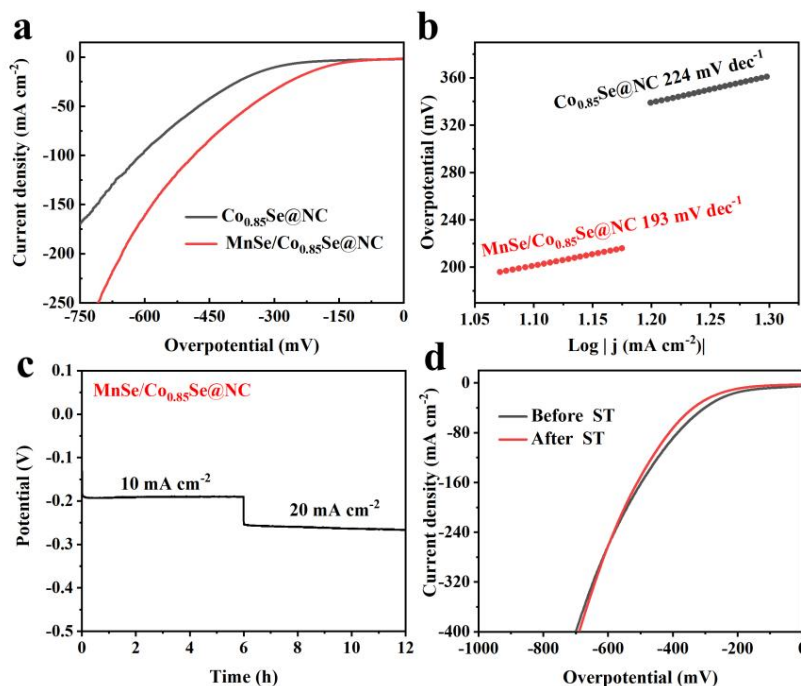


图 5-12 (a,b) Co_{0.85}Se@NC 和 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 的 HER 性能测试；(c,d)

MnSe/Co_{0.85}Se@NC 的 HER 稳定性测试。

Figure 5-12 (a,b) HER performance testing for Co_{0.85}Se@NC and MnSe/Co_{0.85}Se@NC; (c,d) HER long-term stability test for the MnSe/Co_{0.85}Se@NC.

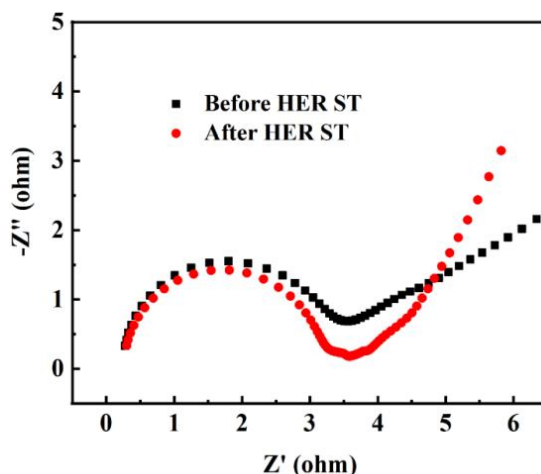


图 5-13 稳定性测试前后 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 的阻抗图。

Figure 5-13 Nyquist plots of MnSe/Co_{0.85}Se@NC before and after the stability test.

MnSe/Co_{0.85}Se@NC 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下过电位为 176 mV ，显著低于 Co_{0.85}Se@NC (292 mV)；其 Tafel 斜率 (193 mV dec^{-1}) 更小，表明反应动力学更优 (图 5-12a,b)。多电流阶跃测试显示 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 在各电流区间均保持稳定 (图 5-12c)，稳定性测试后 LSV 曲线 (图 5-12d) 基本重合且电荷转移电阻略有降低 (图 5-13)，证实材料具有良好耐久性。

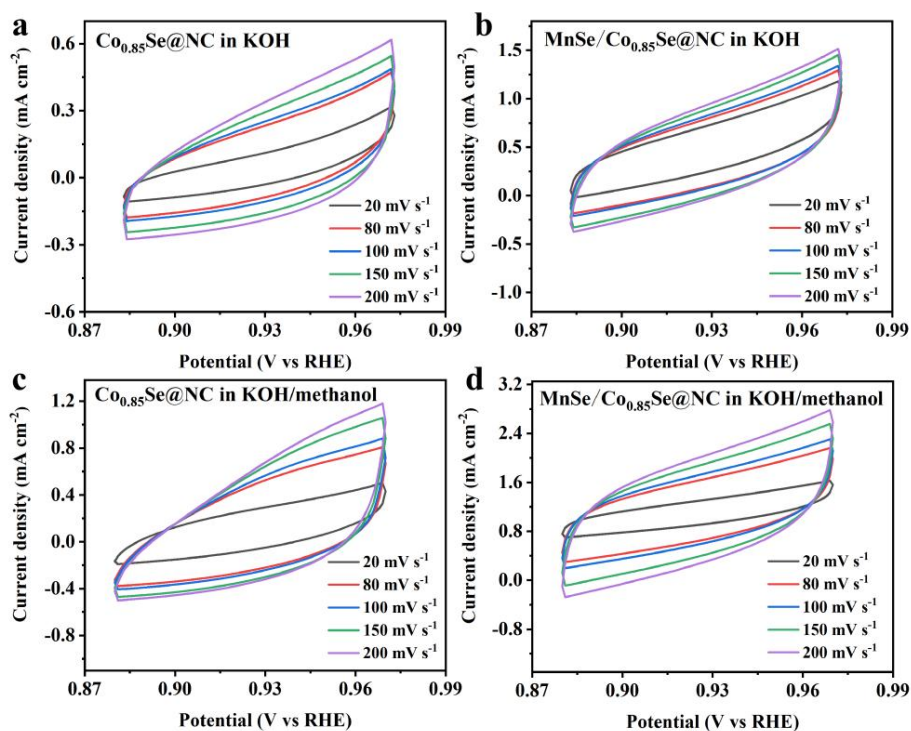


图 5-14 在 20 mV s^{-1} 至 200 mV s^{-1} 的各种扫描速率下，Co_{0.85}Se@NC 和 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 在 1.0 M KOH 中 (含和不含甲醇) 的 CV 曲线。

Figure 5-14 CV curves at various scan rates from 20 mV s^{-1} to 200 mV s^{-1} for Co_{0.85}Se@NC and MnSe/Co_{0.85}Se@NC in 1.0 M KOH with and without methanol.

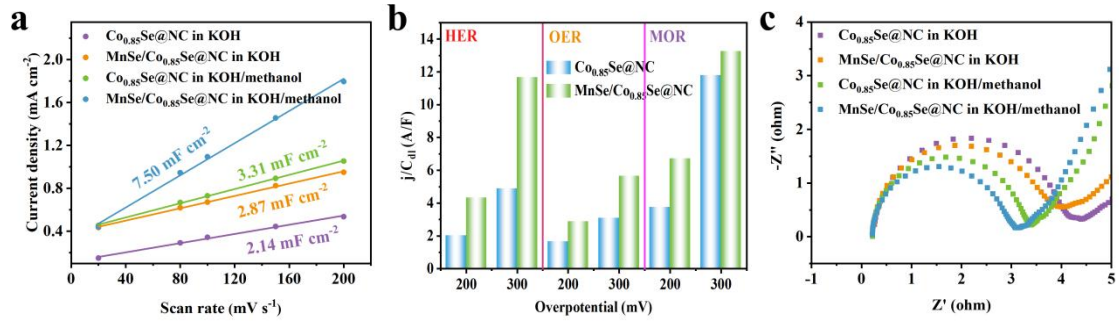


图 5-15 (a) 电容电流随扫描速率的曲线; (b) j/C_{dl} 的比较; (c) 含甲醇和不含甲醇的 1.0 M KOH 中的阻抗图。

Figure 5-15 (a) Plots of the capacitive currents as a function of scan rate; (b) Comparison of j/C_{dl} ; (c) Nyquist plots in 1.0 M KOH with and without methanol.

通过电化学双电层电容 (C_{dl}) 测定在存在和不存在甲醇的情况下的电催化表面积 (ECSA)。无甲醇时, $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 的 C_{dl} 值 (2.87 mF cm^{-2}) 高于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ (2.14 mF cm^{-2}) ; 添加甲醇后, 两者 C_{dl} 分别增至 7.50 和 3.31 mF cm^{-2} , 表明甲醇吸附显著增加活性位点暴露图 (5-14, 5-15a) [183]。此外, 催化剂的 HER/OER/MOR 电流密度 (j) 通过其 C_{dl} 标准化, 以便从 ECSA 中减去 HER/OER/MOR 的贡献[92]。研究发现 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 的 j/C_{dl} 值高于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ (图 5-15b), 证实其催化性能的提升不仅来自活性表面积的增加, 更源于 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质结构对各电催化位点固有活性的提升。无甲醇时 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 的 R_{ct} 值高于含甲醇体系, 且均低于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ (图 5-15c), 证实异质界面加速电荷转移, 使 MOR 动力学优于 OER。综上所述, 得益于更大的比表面积、优异的固有活性以及快速的电子转移速率, $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 复合材料在 HER 和 MOR 中均表现出电催化活性。

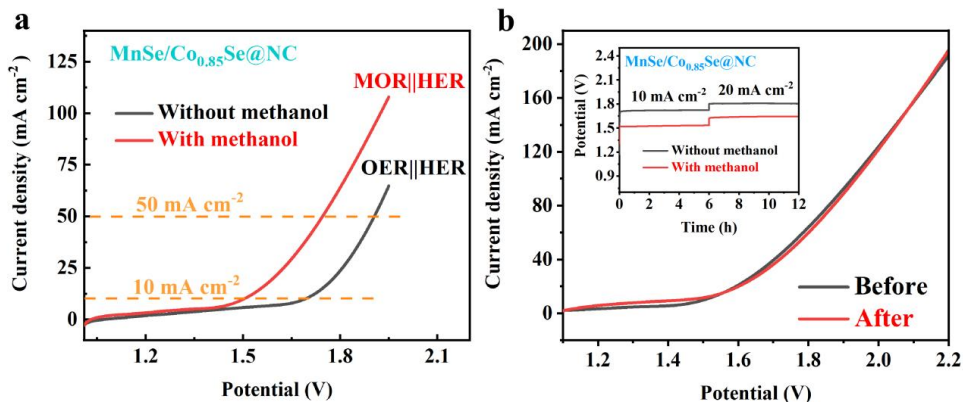


图 5-16 (a) 电解水和甲醇辅助电解水的电池 LSV 曲线比较; (b) 稳定性测试前后 $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ 的 LSV 曲线。

Figure 5-16 (a) Cell LSV curve comparison of water electrolysis and methanol-assisted water electrolysis; (b) LSV curves of $\text{MnSe/Co}_{0.85}\text{Se@NC}$ before and after the stability test.

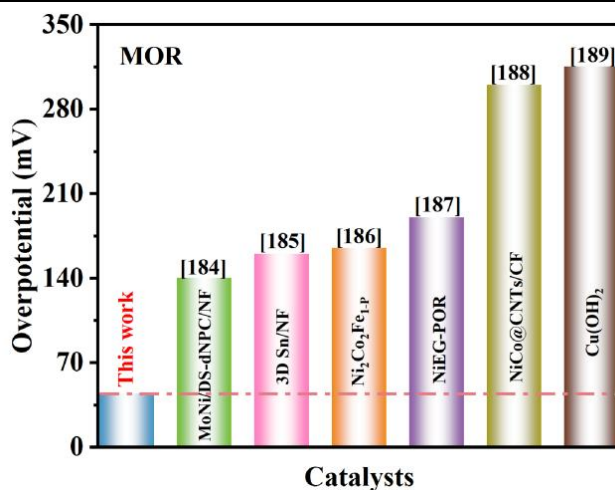


图 5-17 MOR 性能与其他已报道催化剂比较。

图 5-17 Performance comparison of MOR with other reported catalysts.

表 5-3 在 1 M KOH 中 OWS 性能与其他已报道的催化剂比较。

Table 5-3 Performance comparison of OWS with other reported catalysts in 1 M KOH.

催化剂	电压 (V)	Ref.
Co _{0.85} Se/MnSe@NC	1.69	本工作
PdFe@FeO _x -C	1.95	[160]
Ni-Co@Fe-Co	1.91	[161]
N-CoO@CoP	1.79	[163]
Cu ₂ S-Ni ₃ S ₂	1.87	[164]
Cu ₃ P nanobush	1.85	[165]
Co(OH) ₂ @CoSe	1.71	[168]
MoP@Ni ₃ P/NF	1.6	[190]

表 5-4 在含有甲醇的 1 M KOH 中 OWS 性能与其他已报道的催化剂比较。

Table 5-4 Performance comparison of OWS with other reported catalysts in 1 M KOH with methanol.

催化剂	电压 (V)	Ref.
Co _{0.85} Se/MnSe@NC	1.49	本工作
Fe-Ni ₂ P@C/NF	1.55	[191]
3D Sn/NF	1.54	[185]
Ni(OH) ₂ /NF	1.52	[192]
Ni _{0.33} Co _{0.67} (OH) ₂ /NF	1.50	[193]
Co-Rh ₂	1.545	[194]
Ni ₅₀ Co ₁₅ Fe ₃₀ Cu ₅ MEAAs	1.476	[195]
SnSe/SnTe/NF	1.49	[196]

基于 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 优异的 MOR/HER 双功能特性，组装 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 双电极体系。在 KOH 电解液中引入甲醇后，电压显著降低。相同电流密度下，甲醇辅助水电解所需电压远低于纯水体系（图 5-16a）。此外，如图 5-17、表 5-3 和 5-4 所示， $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的电催化性能优于大多数文献报道的过渡金属基催化剂。图 5-16b 插图中的多电流阶段测试描述了常规水电解的对应电压，其比甲醇辅助的水电解的电压高几乎 200 mV。极化曲线在 12 小时内保持几乎相同（图 5-16b），表明 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 作为双功能电催化剂具有优越的稳定性。

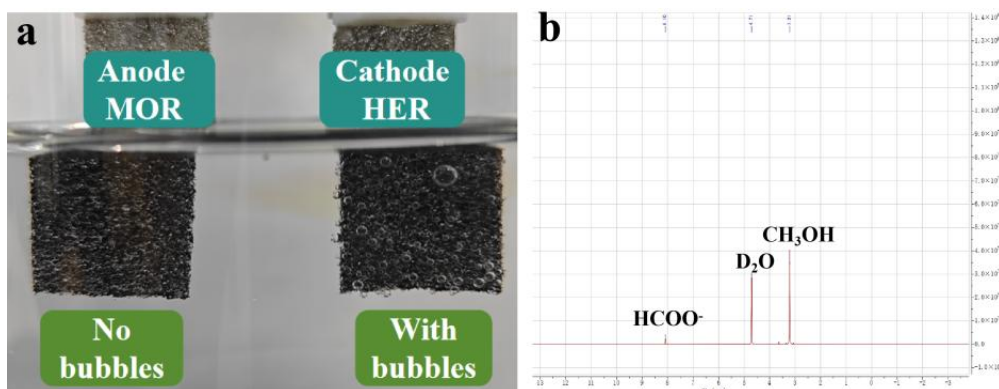


图 5-18 (a) 使用 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 作为阴极和阳极电催化剂的电解槽图；(b) 稳定性测试后电解质的 ^1H NMR 波谱。

Figure 5-18 (a) The image shows the electrolytic cell using $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ as both cathodic and anodic electrocatalysts; (b) ^1H NMR spectra of the electrolyte after the stability test.

此外，可以清楚地观察到阴极产生的 H_2 （图 5-18a）。然而，在阳极表面上，没有气泡，表明没有形成二氧化碳或氧气产物。在阳极处形成的非气态产物通过 ^1H NMR 进行测定，相应的结果如图 5-18b 所示。显然，生成的甲酸盐证明是甲醇在阳极使用 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 催化剂进行选择性氧化的产物^[197]。

5.3.4 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 催化剂的析氢和一元醇氧化机理研究

为了揭示电子结构与电催化性能之间的关系，对 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 进行了理论计算和接触角测试。图 5-19a 显示了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 与 NC 界面形成电荷转移通道（蓝色为电子缺失区，黄色为电子富集区），增强结构稳定性并降低界面阻抗^[198]； $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质界面处存在电子从 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 向 MnSe 转移现象（图 5-19b），形成 Co 侧电荷耗尽与 MnSe 侧电荷富集区域。电催化剂的氢吸附能 (ΔG_{H^*}) 通常被认为是预测其析氢活性的公认标准^[199]。 MnSe 中 Se 位的 ΔG_{H^*} 值 (-0.124 eV) 更接近 0 eV （图 5-19c），表明它是一个更好的产氢活性中心。此外，由于亲水性是评判水接近电催化剂界

面的难易程度的重要标准^[121]，因此也研究了这些催化剂的亲水性。通过接触角测试（图 5-19d-i）发现 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的水接触角（ 43° ）显著低于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ （ 60° ），表明异质界面增强材料亲水性^[156, 200]；其对甲醇接触角仅 8° ，远低于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ （ 35° ，图 5-20），证实其对甲醇具有优异的吸附能力^[201]。DFT 计算显示（图 5-19j）， $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 材料对甲醇的吸附自由能（ -0.729 eV ）低于乙醇（ -0.618 eV ）、正丙醇（ -0.552 eV ）和异丙醇（ -0.458 eV ），且较 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ （ -0.621 eV ）更低（图 5-19k），表明其界面更利于甲醇吸附活化^[202]。以上结果说明了 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 相较于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 对甲醇具有更为优异的吸附能力。

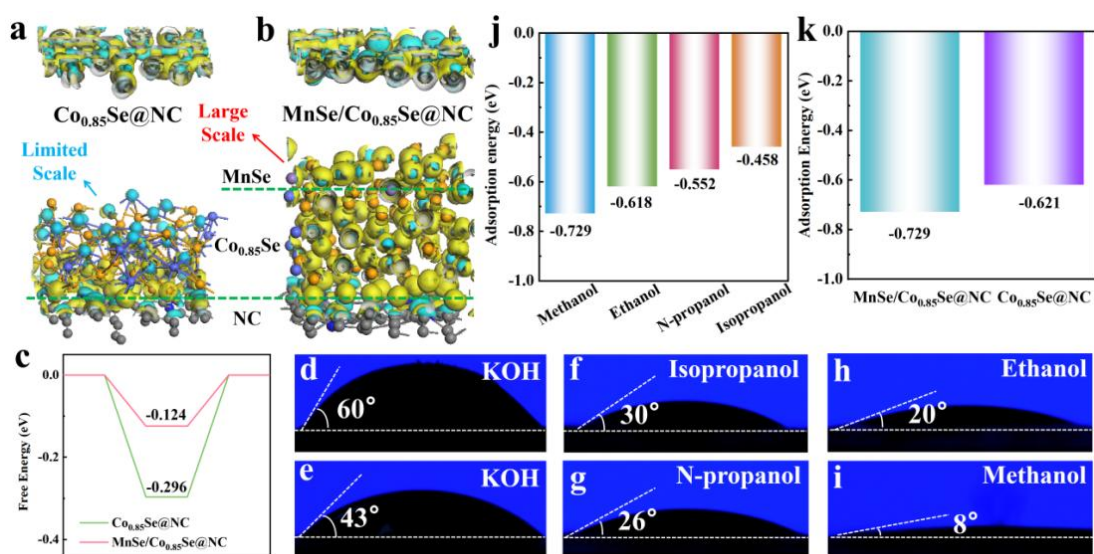


图 5-19 (a,b) 催化剂的电荷密度差异；(c) $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 ΔG_{H^*} ；(d) $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的接触角；(e-i) $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的接触角；(j) $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 催化剂上的吸附能；(k) 甲醇在 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 催化剂上的吸附能。

Figure 5-19 (a,b) Differences in charge density for catalysts; (c) The ΔG_{H^*} for $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ and $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$; (d) The contact angle of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$; (e-i) The contact angles of $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$; (j) Adsorption energies on $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ catalyst; (k) Methanol adsorption energy on $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ and $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ catalysts.

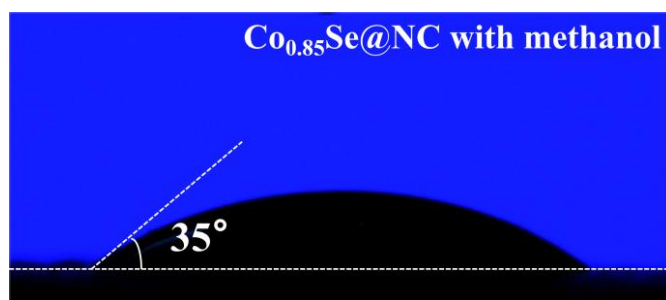


图 5-20 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 在甲醇中的接触角。

Figure 5-20 The contact angle of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ in methanol.

此外, 为了进一步评估 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质结构对 MOR 的重要性, 还研究了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的电催化性能。如图 5-21 所示, $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 异质结构电催化剂表现出优异的 MOR 活性, 具有 44 mV 的低过电位以实现 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 超过了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 催化剂 (188 mV)。 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 Tafel 斜率 (214 mV dec^{-1}) 也低于 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 Tafel 斜率 (246 mV dec^{-1})。这些结果表明, 异质界面的产生可以促进底物分子的结合, 也可以加速反应动力学。

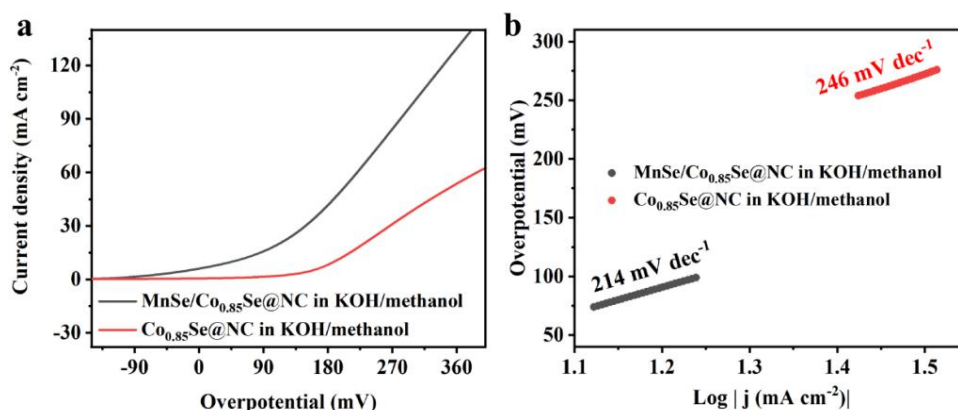


图 5-21 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 (a) MOR LSV 曲线和 (b) Tafel 斜率。

Figure 5-21 (a) MOR LSV curves and (b) Tafel slopes of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ and $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$.

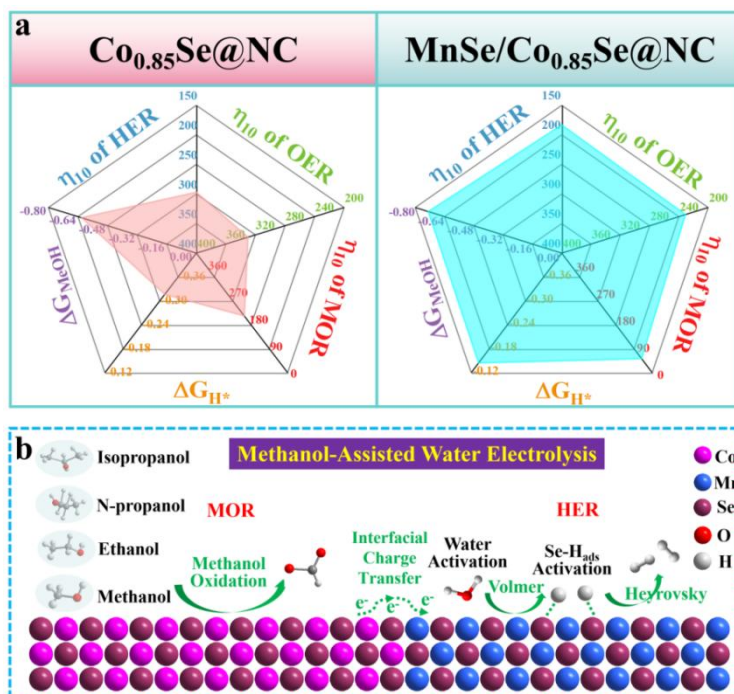


图 5-22 (a) $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 催化剂催化活性雷达图;

(b) $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 HER 和 MOR 机理示意图。

图 5-22 (a) The radar charts of catalytic activities for $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ and $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ catalysts; (b) Schematic illustration of the HER and MOR mechanisms for the $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$.

雷达图展示了 HER、OER 和 MOR 的过电位，以及 H^* 和甲醇的吸附能对比，这些指标用于全面评估电催化剂的多方面性能（图 5-22a）。封闭环区域面积越大，表明电催化活性越优异^[159]。与 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 相比， $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 表现出更优越的电催化性能。图 5-22b 是 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 的 MOR 和 HER 机理图。在 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 异质界面上形成了双功能位点，其中缺电子区的 Co 位点能够加速甲醇氧化动力学，而富电子区的 Se 位点则倾向于吸附 H_2O 并活化解离产生的 H^* 。该异质界面具有较小的接触角和最佳的 ΔG_{H^*} ，从而实现了 MOR 和 HER 的双功能特性。

5.4 本章小结

在本章工作中，通过高温硒化过程成功制备了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 和 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 纳米复合材料。由于其在 HER（析氢反应）和 MOR（甲醇氧化反应）中表现出的优异性能，组装的 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 双电极电解槽在含有甲醇的碱性电解质中仅需 1.49 V (10 mA cm^{-2}) 的低电位即可实现甲酸盐和氢气的同步生成，这比传统 $\text{MnSe}/\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{NC}$ 在阴极和阳极的水电解所需的电位低 200 mV。该研究为开发异质结双功能催化剂，用于高效产生氢气和高附加值的化学品，提供了一种有效的方法。

第六章 总结与展望

6.1 总结

氢气 (H_2) 作为一种清洁可持续的新能源, 是化石燃料理想的替代品。电解水制氢是生产高纯氢气的有效方法之一。然而, 阳极的析氧反应 (OER) 动力学缓慢, 严重制约了其广泛的实际应用。在这种情况下, 在阳极采用热力学上更快的醇类氧化反应 (AOR) 来代替析氧反应 (OER), 将阴极析氢反应 (HER) 和阳极醇类氧化反应 (AOR) 耦合, 可以显著降低生产 H_2 所需的电压, 并实现高附加值氧化产物的同步生产。本论文设计并合成了几种过渡金属硒化物电催化剂, 通过杂原子掺杂和构筑异质结等策略调控催化剂的电子结构, 显著提高了电催化性能; 同时, 通过理论计算等手段探究了析氢反应 (HER) 和醇类氧化反应 (AOR) 的反应机理。具体研究内容如下:

(1) 利用室温共沉淀法和高温硒化工艺制备了铜掺杂硒化锌嵌入氮掺杂碳的复合材料 (Cu-ZnSe@NC)。Cu-ZnSe@NC 电催化剂表现出优异的碱性 HER 性能, 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下显示仅 84 mV 的过电位和 45 mV dec^{-1} 的 Tafel 斜率。实验测试和 DFT 计算结果表明, 杂原子 Cu 的引入不仅调节了催化剂的电子结构, 而且增加了催化剂的活性中心数量, 提高了催化活性中心的本征活性。其中带正电的铜可以有效地激活 H_2O 分子, 有利于 O-H 裂解, 而带负电的硒可以削弱 Se-H 键并优化 H 的解吸, 从而并且进一步促进 Volmer 和 Heyrovsky 步骤, 使得 Cu-ZnSe@NC 催化剂具有优越的 HER 活性。本工作揭示了杂原子掺杂策略对 HER 活性的内在调控机制。

(2) 在工作 (1) 的基础上, 本章工作尝试在阳极使用热力学更有利的甲醇氧化反应 (MOR) 来代替析氧反应 (OER), 并将其与阴极析氢反应 (HER) 耦合, 有利于降低电解水制氢所需的能耗。通过简单的溶剂热法合成了硒化锰和硒化镍纳米复合材料 (MnSe/NiSe), 在引入异金属镍后电子从硒化锰向硒化镍转移, Mn 失去电子形成的高价态锰可作为甲醇氧化反应的活性中心; 而 Se 可作为析氢反应的活性中心, 从而形成了 MOR 和 HER 的双活性位点, 实现了优异的 MOR 和 HER 性能。基于 MnSe/NiSe 电催化剂的两电极电解槽在 10

mA cm^{-2} 的电流密度下仅需 1.53 V 的电解电压，这明显低于传统水分解所需电压。这种异质结策略为设计高效电催化剂提供了可行途径。

(3) 基于工作 (1) 和工作 (2) 的研究结果，即 MnSe 对 MOR 表现出高活性而 ZnSe 对 HER 表现出高活性。在本章工作中，通过室温共沉淀法和高温硒化过程制备了硒化锌和硒化锰纳米异质结构（即 ZnSe-MnSe）。异质界面的形成促进了电子结构在界面处重排，并暴露了更多的电催化活性位点，使得 ZnSe-MnSe 具有优异的电催化性能。此外，实验测试和理论计算结果表明，在 ZnSe-MnSe 异质界面上形成了双活性中心，其中在 ZnSe 中产生具有最佳氢吸附的 Se 中心以催化 HER，而在 MnSe 中形成具有良好乙醇吸附性能的 Mn 中心以催化 EOR，从而同时获得优异的 HER 和 EOR 电催化性能。此外，在相同的电流密度下，ZnSe-MnSe 催化剂用于乙醇辅助水电解所需的电压明显低于整体水电解所需的电压。这项工作为在异质界面上整合双活性位点用于乙醇辅助水电解提供了有益参考。

(4) 基于前三个工作中探究了过渡金属硒化物催化剂对析氢反应和醇类氧化反应的高电催化活性。因此，在本章工作中探索了析氢反应（HER）和四种一元醇氧化反应（M-AOR，包括甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇）的反应机理。通过异质结策略制备了硒化锰/硒化钴嵌入氮掺杂碳的异质纳米结构（即 MnSe/Co_{0.85}Se@NC），异质结构的形成促使电子从 Co_{0.85}Se 转移至 MnSe，其中缺电子区的 Co 位点倾向于吸附一元醇分子，而富电子区的 Se 位点倾向于吸附 H₂O 活化解离产生的 H^{*}，从而实现了对一元醇氧化反应（M-AOR）和 HER 的双功能特性。测试结果表明，四种单醇分子在 MnSe/Co_{0.85}Se@NC 电极的活性大小顺序为甲醇 > 乙醇 > 正丙醇 > 异丙醇。在甲醇辅助制氢电解槽中，MnSe/Co_{0.85}Se@NC 作为双功能催化剂使用时所需的电压明显低于传统水电解，并且在阴极产生高纯的氢气的同时，在阳极还能生成高附加值的甲酸盐。这项工作为设计 HER 和 M-AOR 双活性电催化剂提供了一条可行策略。

6.2 展望

基于本论文的系列工作和国内外关于析氢反应与醇类氧化反应耦合双功能电催化剂材料的研究进展，对未来的研究工作提出以下几点展望：

(1) 在反应机理方面，醇类氧化反应的路径较为复杂，需要结合原位表征技术和理论计算来揭示其动态过程。例如，通过原位拉曼光谱和 X 射线吸收谱

等手段，可以实时追踪催化剂表面中间产物的形成与转化，从而明确关键活性位点和反应限速步骤。

（2）稳定性方面：目前，析氢反应与醇类氧化反应双功能电催化剂在大电流密度下的电解稳定性仍有较大的不足。因此，急需寻找可以在大电流密度下保持高电催化活性和持久稳定性的双功能电催化剂。

（3）在工业化应用方面，尽管析氢反应与醇类氧化反应耦合制氢技术在生产高纯氢气和高附加值氧化产物方面展现出显著效果，但距离大规模工业化制氢仍存在较大差距。未来研究应着重于工业化制氢器件的设计与应用。

参考文献

- [1] WANG J, YANG H, LI F, et al. Single-site Pt-doped RuO₂ hollow nanospheres with interstitial C for high-performance acidic overall water splitting [J]. *Science Advances*, 2022, 8(9): eabl9271.
- [2] ZHAO X, HE D, XIA B Y, et al. Ambient Electrosynthesis toward Single-Atom Sites for Electrocatalytic Green Hydrogen Cycling [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(14): 2210703.
- [3] KOVAČ A, PARANOS M, MARCIUŠ D. Hydrogen in energy transition: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(16): 10016-35.
- [4] POSSO F, PULIDO A, ACEVEDO-PÁEZ J C. Towards The Hydrogen Economy: Estimation of green hydrogen production potential and the impact of its uses in Ecuador as a case study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(32): 11922-42.
- [5] XU X, WANG T, DONG L, et al. Energy-Efficient Hydrogen Evolution Reactions via Hydrazine Oxidation over Facile Synthesis of Cobalt Tetraoxide Electrodes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(21): 7973-80.
- [6] LI M, DENG X, LIANG Y, et al. Co_xP@NiCo-LDH heteronanosheet arrays as efficient bifunctional electrocatalysts for co-generation of value-added formate and hydrogen with less-energy consumption [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50: 314-23.
- [7] QUAN L, JIANG H, MEI G, et al. Bifunctional Electrocatalysts for Overall and Hybrid Water Splitting [J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(7): 3694-812.
- [8] TSAI F-T, DENG Y-T, PAO C-W, et al. The HER/OER mechanistic study of an FeCoNi-based electrocatalyst for alkaline water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(19): 9939-50.
- [9] ZHANG K, ZOU R. Advanced Transition Metal-Based OER Electrocatalysts: Current Status, Opportunities, and Challenges [J]. *Small*, 2021, 17(37): 2100129.
- [10] GUO M, WANG L, ZHAN J, et al. A novel design of an electrolyser using a trifunctional (HER/OER/ORR) electrocatalyst for decoupled H₂/O₂ generation

- hr/>
- and solar to hydrogen conversion [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(32): 16609-15.
- [11] YOU B, SUN Y. Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(7): 1571-80.
- [12] YU M, 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.
- [13] LI Z, YAN Y, XU S-M, et al. Alcohols electrooxidation coupled with H₂ production at high current densities promoted by a cooperative catalyst [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 147.
- [14] SARMA S C, PETER S C. Understanding small-molecule electro-oxidation on palladium based compounds - a feature on experimental and theoretical approaches [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(24): 7864-9.
- [15] GENG S-K, ZHENG Y, LI S-Q, et al. Nickel ferrocyanide as a high-performance urea oxidation electrocatalyst [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(9): 904-12.
- [16] YANG B, YU Y, QIAO J, et al. Solution plasma method for the preparation of Cu-Ni/CuO-NiO with excellent methanol electrocatalytic oxidation performance [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 513: 145808.
- [17] LI J, WANG X, XING C, et al. Electrochemical reforming of ethanol with acetate Co-Production on nickel cobalt selenide nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135817.
- [18] YANG M, FAN S, CHEN J, et al. Enhanced n-propanol oxidation coupled with hydrogen evolution by electrocatalytic membrane structured reactor via flow-through operation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 278: 118923.
- [19] XING S, LIU Z, XUE Q, et al. Rh nanoroses for isopropanol oxidation reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118082.
- [20] SAXENA A, KAPILA S, MEDVEDEVA J E, et al. Copper Cobalt Selenide as a Bifunctional Electrocatalyst for the Selective Reduction of CO₂ to Carbon-Rich Products and Alcohol Oxidation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(11): 14433-46.

- [21] COUTANCEAU C, BARANTON S. Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview [J]. WIREs Energy and Environment, 2016, 5(4): 388-400.
- [22] WU N, ZHAI M, CHEN F, et al. Nickel nanocrystal/nitrogen-doped carbon composites as efficient and carbon monoxide-resistant electrocatalysts for methanol oxidation reactions [J]. Nanoscale, 2020, 12(42): 21687-94.
- [23] BARWE S, WEIDNER J, CYCHY S, et al. Electrocatalytic Oxidation of 5-(Hydroxymethyl) furfural Using High-Surface-Area Nickel Boride [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(35): 11460-4.
- [24] GAO T, AN Q, TANG X, et al. Recent progress in energy-saving electrocatalytic hydrogen production via regulating the anodic oxidation reaction [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2024, 26(29): 19606-24.
- [25] ARALEKALLU S, SANNEGOWDA LOKESH K, SINGH V. Advanced bifunctional catalysts for energy production by electrolysis of earth-abundant water [J]. Fuel, 2024, 357: 129753.
- [26] REHMAN A, KHAN A, PERVAIZ E. The role of nickel cobalt sulphide MOFs hybrids in electrochemical hydrogen generation: A critical review [J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 315: 129027.
- [27] LI Z, GE R, SU J, et al. Recent Progress in Low Pt Content Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction [J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(14): 2000396.
- [28] WANG J, XU F, JIN H, et al. Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications [J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1605838.
- [29] WANG J, ZANG W, LIU X, et al. Switch Volmer-Heyrovsky to Volmer-Tafel Pathway for Efficient Acidic Electrocatalytic Hydrogen Evolution by Correlating Pt Single Atoms with Clusters [J]. Small, 2024, 20(25): 2309427.
- [30] LAO M, LI P, JIANG Y, et al. From fundamentals and theories to heterostructured electrocatalyst design: An in-depth understanding of alkaline hydrogen evolution reaction [J]. Nano Energy, 2022, 98: 107231.
- [31] WENG C-C, REN J-T, YUAN Z-Y. Transition Metal Phosphide-Based Materials for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution: A Critical Review [J]. ChemSusChem, 2020, 13(13): 3357-75.

- [32] TIAN X, ZHAO P, SHENG W. Hydrogen Evolution and Oxidation: Mechanistic Studies and Material Advances [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1808066.
- [33] ZHU J, HU L, ZHAO P, et al. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 851-918.
- [34] ZHOU B, GAO R, ZOU J-J, et al. Surface Design Strategy of Catalysts for Water Electrolysis [J]. *Small*, 2022, 18(27): 2202336.
- [35] LI S, HAO X, ABUDULA A, et al. Nanostructured Co-based bifunctional electrocatalysts for energy conversion and storage: current status and perspectives [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(32): 18674-707.
- [36] IQBAL B, SALEEM M, ARSHAD S N, et al. One-Pot Synthesis of Heterobimetallic Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Multifunctional Catalysis [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2019, 25(44): 10490-8.
- [37] XU H, CHENG D, CAO D, et al. RETRACTED ARTICLE: A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(5): 339-48.
- [38] WANG M H, LOU Z X, WU X, et al. Operando High-Valence Cr-Modified NiFe Hydroxides for Water Oxidation [J]. *Small*, 2022, 18(19): 2200303.
- [39] TAKATA T, JUNG M, MATSUNAGA T, et al. Methods in sulfide and persulfide research [J]. *Nitric Oxide*, 2021, 116: 47-64.
- [40] CHEN Z, HA Y, LIU Y, et al. In Situ Formation of Cobalt Nitrides/Graphitic Carbon Composites as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(8): 7134-44.
- [41] VERESHCHAGIN O S, PANKIN D V, SMIRNOV M B, et al. Raman spectroscopy: A promising tool for the characterization of transition metal phosphides [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 156468.
- [42] WEI Y, HUANG M, WU Y, et al. Selenium-Based Catalysts for Efficient Electrocatalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(42): 2404787.
- [43] HUANG J, WEN S, CHEN G, et al. Multiphase Ni-Fe-selenide nanosheets for highly-efficient and ultra-stable water electrolysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119220.
- [44] WANG M, ZHANG L, PAN J, et al. A highly efficient Fe-doped Ni₃S₂ electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Nano Research*, 2021, 14(12): 4740-7.

- [45] LIU H, YANG F, CHEN F, et al. Bimetallic Ni-Co selenide heterostructure aerogel for highly efficient overall water splitting [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(7): 1365-73.
- [46] XING X, WU C, YANG G, et al. FeSe₂/CoSe nanosheets for efficient overall water splitting under low cell voltages [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101110.
- [47] LI J, CHU D, DONG H, et al. Boosted Oxygen Evolution Reactivity by Igniting Double Exchange Interaction in Spinel Oxides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(1): 50-4.
- [48] ANWAR S, KHAN F, ZHANG Y, et al. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(63): 32284-317
- [49] KIM B-J, FABBRI E, ABBOTT D F, et al. Functional Role of Fe-Doping in Co-Based Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(13): 5231-40.
- [50] MONDAL B, KARJULE N, SINGH C, et al. Unraveling the Mechanisms of Electrocatalytic Oxygenation and Dehydrogenation of Organic Molecules to Value-Added Chemicals Over a Ni-Fe Oxide Catalyst [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(37): 2101858.
- [51] MU X, GU X, DAI S, et al. Breaking the symmetry of single-atom catalysts enables an extremely low energy barrier and high stability for large-current-density water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(10): 4048-57.
- [52] SUN Y, WANG J, QI Y, et al. Efficient Electrooxidation of 5-Hydroxymethylfurfural Using Co-Doped Ni₃S₂ Catalyst: Promising for H₂ Production under Industrial-Level Current Density [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(17): 2200957.
- [53] ARSHAD F, HAQ T U, HUSSAIN I, et al. Recent Advances in Electrocatalysts toward Alcohol-Assisted, Energy-Saving Hydrogen Production [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(9): 8685-701.
- [54] ZHOU B, DONG C-L, HUANG Y-C, et al. Activity origin and alkalinity effect of electrocatalytic biomass oxidation on nickel nitride [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 179-85.

- [55] CAI M, ZHANG Y, ZHAO Y, et al. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets for highly efficient electrocatalytic biomass 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) valorization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(39): 20386-92.
- [56] CHEN W, XIE C, WANG Y, et al. Activity Origins and Design Principles of Nickel-Based Catalysts for Nucleophile Electrooxidation [J]. *Chem*, 2020, 6(11): 2974-93.
- [57] SHAO J, FANG Y, WU X, et al. Unraveling the role of NiSnPH@OOH/CC perovskite hydroxide for efficient electrocatalytic oxidation of methanol to formate [J]. *Nano Research*, 2023, 17(4): 2388-99.
- [58] ARSHAD F, HAQ T U, HUSSAIN I, et al. Recent Advances in Electrocatalysts toward Alcohol-Assisted, Energy-Saving Hydrogen Production [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(9): 8685-701.
- [59] ZHU B, DONG B, WANG F, et al. Unraveling a bifunctional mechanism for methanol-to-formate electro-oxidation on nickel-based hydroxides [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1686.
- [60] CHENG H, DONG B, LIU Q, et al. Direct Electrocatalytic Methanol Oxidation on $\text{MoO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$: Exploiting Synergetic Effect of Adjacent Mo and Ni [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(49): 26858-62.
- [61] CHANDRASEKHARAN MEENU P, SAMANTA P K, YOSHIDA T, et al. Electro-Oxidation Reaction of Methanol over $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ Ruddlesden-Popper Oxides [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(1): 503-15.
- [62] MENG F, WU Q, ELOUARZAKI K, et al. Essential role of lattice oxygen in methanol electrochemical refinery toward formate [J]. *Science Advances*, 2023, 9(34): eadh9487.
- [63] ZHAO X, LIU Q, LI Q, et al. Two-dimensional electrocatalysts for alcohol oxidation: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125744.
- [64] BIANCHINI C, SHEN P K. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(9): 4183-206.
- [65] NAVARRO M, DE GIOVANI W F, ROMERO J R. Selectivity in catalytic diol electrooxidation using a polypyridine $\text{Ru}(\text{IV})$ complex [J]. *Tetrahedron*, 1991, 47(4): 851-7.

- [66] ZHENG Y, ZHANG H, XIONG J, et al. Anion-induced vacancy enhances $\text{Co}_3\text{Se}_4/\text{Fe}_3\text{Se}_4$ heterostructures for high-efficiency hydrogen production [J]. *Fuel*, 2024, 360: 130651.
- [67] JALALI F, SHEIKHI S, HASSANI N. Novel Selenide Composite as an Effective Bifunctional Electrocatalyst for Energy-Saving Hydrogen Production through Methanol-Assisted Water Electrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2025, 39(1): 992-1004.
- [68] XU J, RUAN J, JIAN Y, et al. Cobalt-Doping Induced Formation of Five-Coordinated Nickel Selenide for Enhanced Ethanol Assisted Overall Water Splitting [J]. *Small*, 2024, 20(11): 2305905.
- [69] LI X, CHEN M, YE Y, et al. Electronic Structure Modulation of Nickel Sites by Cationic Heterostructures to Optimize Ethanol Electrooxidation Activity in Alkaline Solution [J]. *Small*, 2023, 19(18): 2207086.
- [70] ZHAO Y, XING S, MENG X, et al. Ultrathin Rh nanosheets as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for isopropanol-assisted overall water splitting [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(19): 9319-26.
- [71] WU T, ZHU X, WANG G, et al. Vapor-phase hydrothermal growth of single crystalline NiS_2 nanostructure film on carbon fiber cloth for electrocatalytic oxidation of alcohols to ketones and simultaneous H_2 evolution [J]. *Nano Research*, 2018, 11(2): 1004-17.
- [72] SHIT S, BOLAR S, MURMU N C, et al. An account of the strategies to enhance the water splitting efficiency of noble-metal-free electrocatalysts [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 160-90.
- [73] ZHAO Y, WEI S, PAN K, et al. Self-supporting transition metal chalcogenides on metal substrates for catalytic water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129645.
- [74] WU Z-Z, GAO F-Y, GAO M-R. Regulating the oxidation state of nanomaterials for electrocatalytic CO_2 reduction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1121-39.
- [75] ZHANG A, LIANG Y, ZHANG H, et al. Doping regulation in transition metal compounds for electrocatalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(17): 9817-44.
- [76] WANG Y-J, FAN H, IGNASZAK A, et al. Compositing doped-carbon with metals, non-metals, metal oxides, metal nitrides and other materials to form

- p>bifunctional electrocatalysts to enhance metal-air battery oxygen reduction and evolution reactions [J].
- Chemical Engineering Journal*
- , 2018, 348: 416-37.
- [77] AN Y, FAN X, LIU H, et al. Improved catalytic performance of monolayer nano-triangles WS₂ and MoS₂ on HER by 3d metals doping [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 159: 333-40.
- [78] DENG Y, LIU Z, WANG A, et al. Oxygen-incorporated MoX (X: S, Se or P) nanosheets via universal and controlled electrochemical anodic activation for enhanced hydrogen evolution activity [J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 338-47.
- [79] HU Z, WU Z, HAN C, et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: interface and defect engineering [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(9): 3100-28.
- [80] ZHOU Q, CHEN Y, ZHAO G, et al. Active-Site-Enriched Iron-Doped Nickel/Cobalt Hydroxide Nanosheets for Enhanced Oxygen Evolution Reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5382-90.
- [81] CAI Z, BI Y, HU E, et al. Single-Crystalline Ultrathin Co₃O₄ Nanosheets with Massive Vacancy Defects for Enhanced Electrocatalysis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701694.
- [82] ZHANG F, WANG X, HAN W, et al. The Synergistic Activation of Ce-Doping and CoP/Ni₃P Hybrid Interaction for Efficient Water Splitting at Large-Current-Density [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(9): 2212381.
- [83] KWON I S, KWAK I H, KIM J Y, et al. Concurrent Vacancy and Adatom Defects of Mo_{1-x}Nb_xSe₂ Alloy Nanosheets Enhance Electrochemical Performance of Hydrogen Evolution Reaction [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 5467-77.
- [84] ZHANG L, LU C, YE F, et al. Selenic Acid Etching Assisted Vacancy Engineering for Designing Highly Active Electrocatalysts toward the Oxygen Evolution Reaction [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(14): 2007523.
- [85] HUANG C, MIAO X, PI C, et al. Mo₂C/VC heterojunction embedded in graphitic carbon network: An advanced electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 520-6.
- [86] LIU Y, MA C, ZHANG Q, et al. 2D Electron Gas and Oxygen Vacancy Induced High Oxygen Evolution Performances for Advanced Co₃O₄/CeO₂ Nanohybrids [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(21): 1900062.

- [87] YANG G, JIAO Y, YAN H, et al. Interfacial Engineering of MoO₂-FeP Heterojunction for Highly Efficient Hydrogen Evolution Coupled with Biomass Electrooxidation [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 2000455.
- [88] ZHANG K, DUAN Y, GRAHAM N, et al. Unveiling the synergy of polymorph heterointerface and sulfur vacancy in NiS/Ni₃S₂ electrocatalyst to promote alkaline hydrogen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122144.
- [89] XU S, ZHAO H, LI T, et al. Iron-based phosphides as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction: recent advances and future prospects [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(38): 19729-45.
- [90] DAI Q, WANG L, WANG K, et al. Accelerated Water Dissociation Kinetics By Electron-Enriched Cobalt Sites for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(12): 2109556.
- [91] LIU J, WANG Z, WU X, et al. Pt doping and strong metal-support interaction as a strategy for NiMo-based electrocatalysts to boost the hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(29): 15395-401.
- [92] ZHANG G, FENG Y-S, LU W-T, et al. Enhanced Catalysis of Electrochemical Overall Water Splitting in Alkaline Media by Fe Doping in Ni₃S₂ Nanosheet Arrays [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5431-41.
- [93] ZHOU Y, ZHANG J, REN H, et al. Mo doping induced metallic CoSe for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118467.
- [94] XIAO K, LIN R-T, WEI J-X, et al. Electrochemical disproportionation strategy to in-situ fill cation vacancies with Ru single atoms [J]. *Nano Research*, 2022, 15(6): 4980-5.
- [95] LI X-P, ZHENG L-R, LIU S-J, et al. Heterostructures of NiFe LDH hierarchically assembled on MoS₂ nanosheets as high-efficiency electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(11): 4761-5.
- [96] HUSSAIN S N, MEN Y, LI Z, et al. Molybdenum-induced tuning 3d-orbital electron filling degree of CoSe₂ for alkaline hydrogen and oxygen evolution reactions [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2): 107364.

-
- [97] JIANG K, LIU B, LUO M, et al. Single platinum atoms embedded in nanoporous cobalt selenide as electrocatalyst for accelerating hydrogen evolution reaction [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1743.
- [98] WANG Y, LI S, ZHANG D, et al. Self-supported hierarchical P,Cu-codoped cobalt selenide nanoarrays for enhanced overall water splitting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 889: 161696.
- [99] VELPANDIAN M, UMMETHALA G, MALLADI S K, et al. Heterogeneous interface-induced electrocatalytic efficiency boosting of bimetallic Cu/Zn selenides for stable water oxidation and oxygen reduction reactions [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(17): 5302-14.
- [100] XIA X, WANG L, SUI N, et al. Recent progress in transition metal selenide electrocatalysts for water splitting [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(23): 12249-62.
- [101] DU X, SU H, ZHANG X. Metal-Organic Framework-Derived Cu-Doped Co₉S₈ Nanorod Array with Less Low-Valence Co Sites as Highly Efficient Bifunctional Electrodes for Overall Water Splitting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 16917-26.
- [102] SHEN Q, DU C, CHEN Q, et al. In-situ formed Cu-doped RuS₂ hollow polyhedrons integrated with simultaneously heterostructure engineering with metallic Ru for boosting hydrogen evolution in alkaline media [J]. *Materials Today Physics*, 2022, 23: 100625.
- [103] DINH K N, SUN Y, PEI Z, et al. Electronic Modulation of Nickel Disulfide toward Efficient Water Electrolysis [J]. *Small*, 2020, 16(17): 1905885.
- [104] WEI M, ZHANG D, DENG J, et al. Cu-Doping Effect on the Electrocatalytic Properties of Self-Supported Cu-Doped Ni₃S₂ Nanosheets for Hydrogen Production via Efficient Urea Oxidation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(23): 7777-86.
- [105] LI Y, ADLI N M, SHAN W, et al. Atomically dispersed single Ni site catalysts for high-efficiency CO₂ electroreduction at industrial-level current densities [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(5): 2108-19.
- [106] LIZ-MARZÁN L M, GRZELCZAK M. Growing anisotropic crystals at the nanoscale [J]. *Science*, 2017, 356(6343): 1120-1.
- [107] HUANG X-C, LIN Y-Y, ZHANG J-P, et al. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual

- Zeolitic Topologies [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(10): 1557-9.
- [108] WANG F, HU L, LIU R, et al. Hybrid implanted hybrid hollow nanocube electrocatalyst facilitates efficient hydrogen evolution activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(18): 11150-9.
- [109] TSANEVA V N, KWAPINSKI W, TENG X, et al. Assessment of the structural evolution of carbons from microwave plasma natural gas reforming and biomass pyrolysis using Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 2014, 80: 617-28.
- [110] SHIN H-J, CHOI W M, CHOI D, et al. Control of Electronic Structure of Graphene by Various Dopants and Their Effects on a Nanogenerator [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(44): 15603-9.
- [111] ZHAO A, ZHANG L, XU G, et al. Hollow $Zn_xCo_{1-x}Se_2$ microcubes derived from Metal-Organic framework as efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and oxygen evolution reactions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4): 2607-16.
- [112] WANG G, HUANG J, CHEN G, et al. In-Situ-Engineered 3D $Cu_3Se_2@CoSe_2-NiSe_2$ Nanostructures for Highly Efficient Electrocatalytic Water Splitting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(46): 17215-24.
- [113] HU L, LI L, ZHANG Y, et al. Construction of cobalt vacancies in cobalt telluride to induce fast ionic/electronic diffusion kinetics for lithium-ion half/full batteries [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 127: 124-32.
- [114] LI S, ZHAO Z, MA T, et al. Superstructures of Organic-Polyoxometalate Co-crystals as Precursors for Hydrogen Evolution Electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(3): e202112298.
- [115] HUANG S-J, BALU S, BARVEEN N R, et al. Surface engineering of reduced graphene oxide onto the nanoforest-like nickel selenide as a high performance electrocatalyst for OER and HER [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 654: 130024.
- [116] IQBAL M F, CHEN Z, ZHANG X, et al. Investigation of Electrocatalytic behavior of mesoporous strontium selenide nanowires for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(15): 24476-86.
- [117] BOAKYE F O, LI Y, OWUSU K A, et al. One-step synthesis of heterostructured cobalt-iron selenide as bifunctional catalyst for overall water

- hr/>
- splitting [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 275: 125201.
- [118] GU M, JIANG L, ZHAO S, et al. Deciphering the Space Charge Effect of the p-n Junction between Copper Sulfides and Molybdenum Selenides for Efficient Water Electrolysis in a Wide pH Range [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 15425-39.
- [119] GHOSH S, SAMANTA M, DAS B, et al. Hexagonal nickel selenide nanoflakes decorated carbon fabric: An efficient binder-free water loving electrode for electrochemical water splitting [J]. *Solid State Sciences*, 2021, 116: 106613.
- [120] WANG K, LIN Z, TANG Y, et al. Selenide/sulfide heterostructured $\text{NiCo}_2\text{Se}_4/\text{NiCoS}_4$ for oxygen evolution reaction, hydrogen evolution reaction, water splitting and Zn-air batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 368: 137584.
- [121] RAJESH J A, JO I-R, KANG S-H, et al. Potentiostatically deposited bimetallic cobalt-nickel selenide nanostructures on nickel foam for highly efficient overall water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(10): 7297-308.
- [122] WANG Y, JIAN C, HE X, et al. Self-supported molybdenum selenide nanosheets grown on urchin-like cobalt selenide nanowires array for efficient hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(24): 13282-9.
- [123] ZHU M, BAI X, YAN Q, et al. Iron molybdenum selenide supported on reduced graphene oxide as an efficient hydrogen electrocatalyst in acidic and alkaline media [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 602: 384-93.
- [124] JIANG H, CHEN W, WANG X, et al. Tailoring the oxygen vacancies and electronic structures of the hex- WO_3 (100) crystal plane with heteroatoms for enhanced hydrogen evolution performance [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615: 156321.
- [125] ANANTHARAJ S, SUGIME H, NODA S. Ultrafast Growth of a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - CuO Nanoneedle Array on Cu Foil for Methanol Oxidation Electrocatalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(24): 27327-38.
- [126] GUO S, LI Y, TANG S, et al. Monitoring Hydrogen Evolution Reaction Intermediates of Transition Metal Dichalcogenides via Operando Raman Spectroscopy [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(35): 2003035.
- [127] JIANG J, SUN R, HUANG X, et al. In-situ derived Mo-doped NiCoP and MXene to form Mott-Schottky heterojunction with tunable surface electron

- p>density to promote overall water splitting [J].
- Composites Part B: Engineering*
- , 2023, 263: 110834.
- [128] HAO Y, YU D, ZHU S, et al. Methanol upgrading coupled with hydrogen product at large current density promoted by strong interfacial interactions [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(3): 1100-10.
- [129] WANG F, LI Y, SHIFA T A, et al. Selenium-Enriched Nickel Selenide Nanosheets as a Robust Electrocatalyst for Hydrogen Generation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(24): 6919-24.
- [130] HU L, ZHONG P, SANG X, et al. Integrating dual active sites on heterogeneous bimetallic selenide to facilitate hydrogen evolution and ethanol oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 637: 157912.
- [131] WU H, WANG C, MA Y, et al. NiO/RuO₂ p-n Heterojunction Nanofoam as a High-Performance Electrocatalyst for Desulfurization and Concurrent Hydrogen Evolution [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(27): 12604-14.
- [132] WEI Y, DING W, CHEN X, et al. The dual active sites reconstruction on gelatin in-situ derived 3D porous N-doped carbon for efficient and stable overall water splitting [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 671: 15-33.
- [133] WANG K, GUO G, TAN X, et al. Achieving high-energy and long-cycling aqueous zinc-metal batteries by highly reversible insertion mechanisms in Ti-substituted Na_{0.44}MnO₂ cathode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 139059.
- [134] LI L, YANG X-J, LI Y-Y, et al. Inhibiting shuttle effect of lithium polysulfides by double metal selenides for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Rare Metals*, 2024, 43(6): 2546-59.
- [135] JIANG J, XI C, ZHOU S, et al. Fe₇S₈ coupled with VS₄ heterogeneous interface engineering driven by FeV bimetallic MOFs: An efficient all-pH and durable hydrogen evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 674: 913-24.
- [136] XING M, ZHU S, ZENG X, et al. Amorphous/Crystalline Rh(OH)₃/CoP Heterostructure with Hydrophilicity/Aerophobicity Feature for All-pH Hydrogen Evolution Reactions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(44): 2302376.

- [137] DING J, YANG H, ZHANG S, et al. Advances in the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction by Metal Nanoclusters-based Materials [J]. *Small*, 2022, 18(52): 2204524.
- [138] ZHOU Z, MAHMOOD N, ZHANG Y, et al. CoP nanoparticles embedded in P and N co-doped carbon as efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(6): 1223-30.
- [139] ZHANG Q, LIAN K, LIU Q, et al. High entropy alloy nanoparticles as efficient catalysts for alkaline overall seawater splitting and Zn-air batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 646: 844-54.
- [140] ZHOU Y, WANG Q, TIAN X, et al. Electron-enriched Pt induced by CoSe₂ promoted bifunctional catalytic ability for low carbon alcohol fuel electro-reforming of hydrogen evolution [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 75: 46-54.
- [141] GE S, ZHANG L, HOU J, et al. Cu₂O-Derived PtCu Nanoalloy toward Energy-Efficient Hydrogen Production via Hydrazine Electrolysis under Large Current Density [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(8): 9487-94.
- [142] ZHANG J, YUAN M, ZHAO T, et al. Cu-incorporated PtBi intermetallic nanofiber bundles enhance alcohol oxidation electrocatalysis with high CO tolerance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(36): 20676-84.
- [143] ZHANG Y, WEI J, LIU T, et al. Tunable properties of ZnSe/graphene heterostructure as a promising candidate for photo/electro-catalyst applications [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 574: 151679.
- [144] HU L, ZHONG P, ZHANG X, et al. Electronic modulation of zinc selenide toward efficient alkaline hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 623: 157040.
- [145] CAI J, HUANG Y, HUANG B, et al. Enhanced activity of Pt nanoparticle catalysts supported on manganese oxide-carbon nanotubes for ethanol oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(2): 798-807.
- [146] SUN Q, ZHOU M, SHEN Y, et al. Hierarchical nanoporous Ni(Cu) alloy anchored on amorphous NiFeP as efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and hydrazine oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 373: 180-9.

- [147] MENG T, LI B, WANG Q, et al. Large-Scale Electric-Field Confined Silicon with Optimized Charge-Transfer Kinetics and Structural Stability for High-Rate Lithium-Ion Batteries [J]. ACS Nano, 2020, 14(6): 7066-76.
- [148] XU X, ZHANG Y, SUN H, et al. Orthorhombic Cobalt Diteelluride with Te Vacancy Defects Anchoring on Elastic MXene Enables Efficient Potassium-Ion Storage [J]. Advanced Materials, 2021, 33(31): 2100272.
- [149] MATTHEWS M J, PIMENTA M A, DRESSELHAUS G, et al. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials [J]. Physical Review B, 1999, 59(10): R6585-R8.
- [150] DONG Q, WANG Q, DAI Z, et al. MOF-Derived Zn-Doped CoSe₂ as an Efficient and Stable Free-Standing Catalyst for Oxygen Evolution Reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(40): 26902-7.
- [151] HUANG Y, HU L, LIU R, et al. Nitrogen treatment generates tunable nanohybridization of Ni₅P₄ nanosheets with nickel hydr(oxy)oxides for efficient hydrogen production in alkaline, seawater and acidic media [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 251: 181-94.
- [152] XUE Z, LI X, LIU Q, et al. Interfacial Electronic Structure Modulation of NiTe Nanoarrays with NiS Nanodots Facilitates Electrocatalytic Oxygen Evolution [J]. Advanced Materials, 2019, 31(21): 1900430.
- [153] KONDO T, GUO D, SHIKANO T, et al. Observation of Landau levels on nitrogen-doped flat graphite surfaces without external magnetic fields [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 16412.
- [154] HU L, HU Y, LIU R, et al. Co-based MOF-derived Co/CoN/Co₂P ternary composite embedded in N- and P-doped carbon as bifunctional nanocatalysts for efficient overall water splitting [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(23): 11402-10.
- [155] FENG J-X, WU J-Q, TONG Y-X, et al. Efficient Hydrogen Evolution on Cu Nanodots-Decorated Ni₃S₂ Nanotubes by Optimizing Atomic Hydrogen Adsorption and Desorption [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(2): 610-7.
- [156] LIU H, XIE R, LUO Y, et al. Dual interfacial engineering of a Chevrel phase electrode material for stable hydrogen evolution at 2500 mA cm⁻² [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 6382.

- [157] ZHANG H, WANG J, QIN F, et al. V-doped Ni₃N/Ni heterostructure with engineered interfaces as a bifunctional hydrogen electrocatalyst in alkaline solution: Simultaneously improving water dissociation and hydrogen adsorption [J]. *Nano Research*, 2021, 14(10): 3489-96.
- [158] LIU Y, LIU S, WANG Y, et al. Ru Modulation Effects in the Synthesis of Unique Rod-like Ni@Ni₂P-Ru Heterostructures and Their Remarkable Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(8): 2731-4.
- [159] ZHANG S, ZHANG C, ZHENG X, et al. Integrating electrophilic and nucleophilic dual sites on heterogeneous bimetallic phosphide via enhancing interfacial electronic field to boost hydrazine oxidation and hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122207.
- [160] MARTINEZ J, MAZARÍO J, OLLOQUI-SARIEGO J L, et al. Bimetallic Intersection in PdFe@FeO-C Nanomaterial for Enhanced Water Splitting Electrocatalysis [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(7): 2200096.
- [161] ZHANG H, DIAO J, OUYANG M, et al. Heterostructured Core-Shell Ni-Co@Fe-Co Nanoboxes of Prussian Blue Analogues for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution from Alkaline Seawater [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(2): 1349-58.
- [162] YANG M, YANG Y, WANG K, et al. Facile synthesis of CoSe nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanotubes-grafted N-doped carbon nanosheets for water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 337: 135685.
- [163] LU M, LI L, CHEN D, et al. MOF-derived nitrogen-doped CoO@CoP arrays as bifunctional electrocatalysts for efficient overall water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 330: 135210.
- [164] BHAT K S, NAGARAJA H S. In Situ Synthesis of Copper Sulfide-Nickel Sulfide Arrays on Three-Dimensional Nickel Foam for Overall Water Splitting [J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(8): 2455-64.
- [165] WEI S, QI K, JIN Z, et al. One-Step Synthesis of a Self-Supported Copper Phosphide Nanobush for Overall Water Splitting [J]. *ACS Omega*, 2016, 1(6): 1367-73.
- [166] LU C, WANG J, CZIOSKA S, et al. Hierarchically Structured Cu-Based Electrocatalysts with Nanowires Array for Water Splitting [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(46): 25875-81.

- [167] CHEN L, JANG H, KIM M G, et al. Fe, Al-co-doped NiSe₂ nanoparticles on reduced graphene oxide as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(25): 13680-7.
- [168] WANG Y, YANG Y, WANG X, et al. Electro-synthesized Co(OH)₂@CoSe with Co-OH active sites for overall water splitting electrocatalysis [J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(2): 792-7.
- [169] DAI L, QIN Q, ZHAO X, et al. Electrochemical Partial Reforming of Ethanol into Ethyl Acetate Using Ultrathin Co₃O₄ Nanosheets as a Highly Selective Anode Catalyst [J]. *ACS Central Science*, 2016, 2(8): 538-44.
- [170] LIU F, SHI C, GUO X, et al. Rational Design of Better Hydrogen Evolution Electrocatalysts for Water Splitting: A Review [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(18): 2200307.
- [171] XIANG M, XU Z, WU Q, et al. Selective electrooxidation of primary amines over a Ni/Co metal-organic framework derived electrode enabling effective hydrogen production in the membrane-free electrolyzer [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 535: 231461.
- [172] ZHAO B, LIU J-W, YIN Y-R, et al. Carbon nanofibers@NiSe core/sheath nanostructures as efficient electrocatalysts for integrating highly selective methanol conversion and less-energy intensive hydrogen production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(45): 25878-86.
- [173] SUN H, LI L, CHEN Y, et al. Boosting ethanol oxidation by NiOOH-CuO nano-heterostructure for energy-saving hydrogen production and biomass upgrading [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122388.
- [174] LI Y, WEI X, HAN S, et al. MnO₂ Electrocatalysts Coordinating Alcohol Oxidation for Ultra-Durable Hydrogen and Chemical Productions in Acidic Solutions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(39): 21464-72.
- [175] ZHI G, ZHANG X, QIAO W, et al. PtIr Alloy Nanoparticles Anchored on CoSe-NC Nanospheres for Efficient Methanol Oxidation [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(3): 2359-67.
- [176] GOPALAKRISHNAN A, BADHULIKA S. Three-dimensional CoSe₂ nanoparticles/PANI films composite via co-electrodeposition as a binder-free and a non-noble metal catalyst alternative for methanol oxidation application [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 273: 125118.

- [177] MA F, WANG S, HAN L, et al. Targeted Regulation of the Electronic States of Nickel Toward the Efficient Electrosynthesis of Benzonitrile and Hydrogen Production [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(47): 56140-50.
- [178] ZHAO B, LIU J, XU C, et al. Interfacial engineering of Cu₂Se/Co₃Se₄ multivalent hetero-nanocrystals for energy-efficient electrocatalytic co-generation of value-added chemicals and hydrogen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119800.
- [179] SUEN N-T, HUNG S-F, QUAN Q, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(2): 337-65.
- [180] CHEN J, CHEN H, DENG W, et al. π -type orbital hybridization and reactive oxygen quenching induced by Se-doping for Li-rich Mn-based oxide cathode [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 671-82.
- [181] LIN X, WEN H, ZHANG D-X, et al. Highly dispersed nickel nitride nanoparticles on nickel nanosheets as an active catalyst for hydrazine electrooxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(2): 632-8.
- [182] LOGESHWARAN N, RAMAKRISHNAN S, CHANDRASEKARAN S S, et al. An efficient and durable trifunctional electrocatalyst for zinc-air batteries driven overall water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120405.
- [183] XIONG T, ZHU Z, HE Y, et al. Phase Evolution on the Hydrogen Adsorption Kinetics of NiFe-Based Heterogeneous Catalysts for Efficient Water Electrolysis [J]. *Small Methods*, 2023, 7(4): 2201472.
- [184] FANG H, KANG X, ZHAO J, et al. Promoting hydrogen evolution by anodic electrosynthesis of value-added chemicals over bimetallic MoNi coupling biomass carbon electrocatalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(82): 31943-54.
- [185] SAJEEV A, KRISHNAMOORTHY K, PAZHAMALAI P, et al. Methanol-assisted energy-saving green hydrogen production using electrodeposited 3D-metallic tin as an electrocatalyst [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(41): 22419-29.
- [186] CHANG J, WANG W, WU D, et al. Self-supported amorphous phosphide catalytic electrodes for electrochemical hydrogen production coupling with methanol upgrading [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 648:

- [187] BHADURI S N, GHOSH D, CHATTERJEE R, et al. Ni(II)-Incorporated Ethylene Glycol-Linked Tetraphenyl Porphyrin-Based Covalent Organic Polymer as a Catalyst for Methanol Electrooxidation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(32): 12832-42.
- [188] PHAM T N, SAMIKANNU A, TESFALIDET S, et al. NiCo Nanoneedles on 3D Carbon Nanotubes/Carbon Foam Electrode as an Efficient Bi-Functional Catalyst for Electro-Oxidation of Water and Methanol [J]. *Catalysts*, 2021, 11: 500.
- [189] HONNAPPA B, KUMAR T R N, SAGAYARAJ P J J, et al. Unveiling the bifunctional role of morphological differences of self-supported $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in electrocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(47): 25854-8.
- [190] WANG F, CHEN J, QI X, et al. Increased nucleation sites in nickel foam for the synthesis of $\text{MoP@Ni}_3\text{P/NF}$ nanosheets for bifunctional water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 1403-11.
- [191] LI D, LI Z, ZOU R, et al. Coupling overall water splitting and biomass oxidation via Fe-doped $\text{Ni}_2\text{P@C}$ nanosheets at large current density [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2022, 307: 121170.
- [192] HAO J, LIU J, WU D, et al. In situ facile fabrication of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanosheet arrays for electrocatalytic co-production of formate and hydrogen from methanol in alkaline solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119510.
- [193] LI M, DENG X, XIANG K, et al. Value-Added Formate Production from Selective Methanol Oxidation as Anodic Reaction to Enhance Electrochemical Hydrogen Cogeneration [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(5): 914-21.
- [194] GUO Y, YANG X, LIU X, et al. Coupling Methanol Oxidation with Hydrogen Evolution on Bifunctional Co-Doped Rh Electrocatalyst for Efficient Hydrogen Generation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(2): 2209134.
- [195] HAN G, LI M, LIU H, et al. Short-Range Diffusion Enables General Synthesis of Medium-Entropy Alloy Aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(30): 2202943.
- [196] SAJEEV A, PERUMALSAMY M, ELUMALAI V, et al. Harnessing Wind Energy for Ultraefficient Green Hydrogen Production with Tin Selenide/Tin Telluride Heterostructures [J]. *Small Science*, 2024, 4(3): 2300222.

-
- [197] ZHAO B, LIU J, WANG X, et al. CO₂-emission-free electrocatalytic CH₃OH selective upgrading with high productivity at large current densities for energy saved hydrogen co-generation [J]. Nano Energy, 2021, 80: 105530.
- [198] CHANG H, ZHAO L, ZHAO S, et al. Tuning interface mechanism of FeCo alloy embedded N,S-codoped carbon substrate for rechargeable Zn-air battery [J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 93: 400-10.
- [199] XU W, ZHONG W, YANG C, et al. Tailoring interfacial electron redistribution of Ni/Fe₃O₄ electrocatalysts for superior overall water splitting [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 73: 330-8.
- [200] SHI R, SHANG L, ZHOU C, et al. Interfacial wettability and mass transfer characterizations for gas-liquid-solid triple-phase catalysis [J]. Exploration, 2022, 2(3): 20210046.
- [201] BEHERA S, GANGULY S, LOHA C, et al. Critical Role of Interface Design in Acceleration of Overall Water Splitting and Hybrid Electrolysis Process: State of the Art and Perspectives [J]. Energy & Fuels, 2023, 37(11): 7603-33.
- [202] LI Y, DONG Z, JIAO L. Multifunctional Transition Metal-Based Phosphides in Energy-Related Electrocatalysis [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(11): 1902104.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] **Peng Zhong**, Jiacheng Wang, Jie Zhu, Haoran Lin, Lin Li, Xiaoming Lin*, Yuchen Zheng, Hao Yang*, Lei Hu*. Ternary ZnO/Co₃O₄/CuO heterostructure nanocomposites derived from trimetallic metal-organic frameworks for efficient electrocatalytic water oxidation [J]. *Materials Letters*, 2025, 379: 137692.
- [2] Lei Hu*, **Peng Zhong**, Jie Zhu, Jiacheng Wang, Yuchen Zheng, Yuyang Zhang, Hao Yang*. Interfacial engineering of hydrangea-like MnSe/NiSe heterostructure catalysts for methanol-assisted water splitting [J]. *Materials Letters*, 2024, 377: 137417.
- [3] Lei Hu*, **Peng Zhong**, Jie Zhu, Jiacheng Wang, Yuchen Zheng, Xiaoming Lin*, Yuyang Zhang, Hao Yang*. Bimetallic metal-organic framework-derived cobalt selenide-based composites as bifunctional electrocatalysts for both hydrogen evolution and mono-alcohol oxidation [J]. *CrystEngComm*, 2024, 26(35): 4804-11.
- [4] Lei Hu, **Peng Zhong**, Jie Zhu, Jiacheng Wang, Yuchen Zheng, Xiaoming Lin, Yuyang Zhang, Hao Yang*, M.-Sadeeq Balogun*, Yexiang Tong*. Improved hydrogen generation integrated with methanol electrooxidation by manganese selenide/cobalt selenide heterostructure electrocatalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 669: 160553.
- [5] Lei Hu, **Peng Zhong**, Xiaoyan Sang, Akif Zeb, Xiaoming Lin, Yexiang Tong*, Hao Yang*. Integrating dual active sites on heterogeneous bimetallic selenide to facilitate hydrogen evolution and ethanol oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 637: 157912.
- [6] Lei Hu, **Peng Zhong**, Xu Zhang, Ye Xiang, M.-Sadeeq Balogun*, Yexiang Tong*, Hao Yang*. Electronic modulation of zinc selenide toward efficient alkaline hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 623: 157040.

致谢

行文于此，我的硕士生涯即将画上圆满的句号。十九载求学路，既有探索的艰辛，也有收获的喜悦。回首硕士这三年，如烟花般绚烂而转瞬即逝。在此，谨向所有给予我支持与帮助的人致以最诚挚的谢意。

首先，我要向我的导师胡磊老师表达最诚挚的感谢。回首三年的求学之路，最幸运的莫过于能够遇到您。在研究生期间，您以严谨的学术态度和平易近人的处事风格，使我受益匪浅。从实验设计到论文发表，从选题到答辩，每一个环节都离不开您的悉心指导。每当我遇到科研困难时，您总是耐心细致地为我解惑，指引我在科研的道路上不断前行。这三年里，您不仅在学术上给予我指导，在生活和未来发展规划方面，您也始终不遗余力地支持我，并提供了极大的帮助。何其有幸，得遇良师！您的涓涓师恩，我将永远铭记于心。

其次，我要衷心感谢父母二十多年来的养育之恩。感谢你们在我成长道路上的默默付出，是你们给予了我一个幸福而温暖的家庭。感谢你们对我每一次选择的理解与支持。在漫长的求学路上，正是你们始终如一的无条件支持和鼓励，才让我能够走得更远。过去我依靠你们，今后请让我成为你们坚实的依靠。

接下来，我要特别感谢求学路上的同窗挚友和师弟师妹们。你们的陪伴让我的科研时光充满快乐。感谢你们日常的鼓励与支持，无论是组会讨论还是实验交流，我们都共同成长。愿我们前路漫漫，亦如灿烂星河。

最后，我要特别感谢我的女朋友黄女士。是你的支持、陪伴和关心，让我在每天的科研生活中对未来充满期待。愿我们往后余生彼此坚守，不负期待。

落笔至此，我的硕士生涯杀青了，但求学之路远未结束。愿你始终秉持真诚、热爱和积极向上的人生态度，去探索更多未知的领域。

山水有相逢，人生终有别。愿我们的未来充满希望与可能！