



电解水阳极析氧替代反应及高效催化剂研究进展

王森 邓蓉蓉 张启波

Recent advances in alternative oxidation reactions for water splitting and their efficient electrocatalysts

WANG Miao, DENG Rongrong, ZHANG Qibo

引用本文:

王森, 邓蓉蓉, 张启波. 电解水阳极析氧替代反应及高效催化剂研究进展[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(4): 744–764. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.04.003

WANG Miao, DENG Rongrong, ZHANG Qibo. Recent advances in alternative oxidation reactions for water splitting and their efficient electrocatalysts[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(4): 744–764. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.04.003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.04.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种高效双功能电催化剂CoP/Co@NPC@rGO的制备

Preparation of CoP/Co@NPC@rGO nanocomposites with an efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction

工程科学学报. 2020, 42(1): 91 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.26.002>

异相类Fenton催化剂降解废水中抗生素研究进展及发展趋势

Research progress and development trends in heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of antibiotics in wastewater

工程科学学报. 2021, 43(4): 460 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.10.29.002>

催化材料服役行为的同步辐射原位X射线研究

Operando X-ray study of service behavior of catalytic materials based on synchrotron radiation

工程科学学报. 2021, 43(6): 721 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.03.004>

废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展

Status and research progress on recovery of platinum group metals from spent catalysts

工程科学学报. 2020, 42(3): 257 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.11.26.001>

高温熔盐体系惰性阳极与月壤电解制氧技术

Inert anode in a high-temperature molten salt system and oxygen generation by moon regolith electrolysis

工程科学学报. 2021, 43(12): 1618 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.10.08.001>

离子交换树脂对Pt/C催化剂耐久性的影响

Influence of ionomer on the durability of Pt/C catalyst

工程科学学报. 2021, 43(8): 1073 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.17.004>

电解水阳极析氧替代反应及高效催化剂研究进展

王 森¹⁾, 邓蓉蓉¹⁾, 张启波^{1,2)}✉

1) 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093 2) 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093

✉通信作者, E-mail: qibo Zhang@kust.edu.cn

摘 要 开发先进的电解水制氢技术, 推动制氢产业化发展, 是缓解当前能源危机和环境污染的有效途径. 当前发展的电解水制氢技术存在析氧反应 (OER) 动力学缓慢、能耗高、O₂ 附加值低、活性物种降解隔膜等问题, 限制了电解水制氢的大规模应用. 对电解水系统进行反应设计, 以热力学上更易发生的阳极反应替代能垒较高的 OER, 降低过程能耗的同时, 得到高附加值的氧化产品, 具有显著的经济效益和发展潜力. 本文系统综述了牺牲剂氧化反应 (Sacrificial agent oxidation reaction, SAOR) 和电化学合成反应 (Electrochemical synthesis reaction, ESR) 在 OER 替代研究中的最新进展, 对这两大类替代反应进行了分类, 重点讨论了它们的氧化机制、适用的非贵金属基催化剂及相应的调制策略. 此外, 对开发高性能催化剂助力低能耗混合电解水制氢系统可能面临的挑战和未来的发展方向进行了展望.

关键词 电解水制氢; 析氧替代反应; 牺牲剂氧化反应; 电化学合成反应; 催化剂

分类号 TQ15

Recent advances in alternative oxidation reactions for water splitting and their efficient electrocatalysts

WANG Miao¹⁾, DENG Rongrong¹⁾, ZHANG Qibo^{1,2)}✉

1) Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2) State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Cleaning Utilization, Kunming 650093, China

✉Corresponding author, E-mail: qibo Zhang@kust.edu.cn

ABSTRACT Developing state-of-the-art water electrolysis technologies to advance large-scale hydrogen production is an effective way to ease the current energy crisis and environmental pollution. Conventional water electrolysis technology for hydrogen production primarily includes two half-reactions: anodic oxygen and cathodic hydrogen evolution reactions. Compared with the two-electron reaction process of the hydrogen evolution reaction, the oxygen evolution reaction involves a four-electron transfer, which has slow reaction kinetics, high overpotential, and low-added-value product of O₂ and the generation of active oxygen species easily degrades the diaphragm, leading to the overall high energy consumption and low economic benefits, restricting its large-scale application. The development of highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reactions can considerably enhance hydrogen production efficiency for electrochemical water splitting. Although noble metal-based catalytic materials have high activity, they have poor stability and are expensive and scarce, preventing them from being extensively used. Efforts have been made to design cheap, high-activity, and robust stability nonprecious metal-based electrocatalysts to enhance the catalytic performance of the oxygen evolution reaction. Recently, several nonprecious metal catalysts with outstanding catalytic performance for the oxygen evolution reaction comparable with precious metal materials have been prepared; however, the existing water electrolysis technology for hydrogen production still faces some issues.

收稿日期: 2023–07–04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52361039, 21962008); 云南省优秀青年基金资助项目 (202001AW070005); 云南省万人计划青年拔尖人才资助项目 (YNWR-QNBJ-2018-346)

It requires a high anode potential (>1.5 V vs RHE) to drive the oxygen evolution reaction, and the O_2 produced at the anode is not only of low value but also may crossmix with the H_2 produced at the cathode, resulting in severe safety risks. Moreover, reactive oxygen species formed during the oxygen evolution reaction process can reduce the service life of ion-exchange membranes in electrolysis devices. These issues can be mildly addressed by designing and building anodic alternative reactions for the oxygen evolution reaction. For example, replacing the oxygen evolution reaction by the oxidation of hydrazine, urea, ammonia, alcohol, aldehydes, and other chemicals with a low energy barrier *via* the reaction design can reduce the energy consumption of the water electrolysis process and produce high-value-added oxidation products, exhibiting crucial economic benefits. This review summarizes recent advances in the sacrificial agent oxidation and electrochemical synthesis reactions in replacing the oxygen evolution reaction and classifies these two types of replacement reactions. The corresponding oxidation mechanism, suitable nonnoble metal-based catalysts, and corresponding optimization strategies are discussed. In addition, possible challenges and future directions for the development of energy-saving hybrid water electrolysis systems driven by high-performance catalysts are outlined.

KEY WORDS water electrolysis for hydrogen production; oxygen evolution substitution reaction; sacrificial agent oxidation reaction; electrochemical synthesis reaction; catalysts

随着社会经济的高速发展,人类对能源的需求与日俱增,导致化石燃料日益短缺.加快可再生能源的发展与利用迫在眉睫.氢气(H_2)具有能量密度大、燃烧热值高、来源广泛、成本效益高等优点,被认为是一种重要的可再生能源载体^[1].目前,煤气转化制氢法占全球 H_2 制备总量的95%.但该方法以化石燃料为主原料,存在 CO_2 排放量大、环境污染严重的问题^[2].相比之下,电解水制氢是一种清洁、有效的制氢技术,能够与风能、太阳能和潮汐能等间歇性可再生能源耦合,将丰富的水资源转化为高纯 H_2 ^[3].当前,主要的电解水制氢技术有三种,分别为碱性电解槽(Alkaline water electrolyzer, AWE)、阴离子交换膜电解槽(Anion exchange membrane water electrolyzer, AEMWE)以及质子交换膜电解槽(Proton exchange membrane water electrolyzer, PEMWE).AWE是工业化最早、最成熟的电解水制氢技术,但其启停时间长,对电力负荷变化的响应慢,难以适应可再生能源(如太阳能、风能)发电的频繁变化.相比之下,PEMWE制氢技术启停快、转换效率高,但其高昂的运行成本使该技术的经济效益偏低.AEMWE作为较新的电解水制氢技术,目前处于实验室研发阶段,尚未实现大规模应用^[4].这些电解水制氢技术都涉及阳极析氧反应(OER)和阴极析氢反应(HER).相较于HER的2电子反应过程,OER涉及4电子转移,反应动力学缓慢,需要较高的过电位(约0.3 ~ 0.6 V),导致电解水整体能耗高,经济效益低^[5-6].因此,开发高性能OER电催化剂至关重要.虽然贵金属基催化材料(如 IrO_2 和 RuO_2)表现出优异的OER活性,但其成本高、储量有限,难以实现大规模应用^[5].

近年来,人们致力于开发低成本、高活性、强

稳定性的非贵金属基电催化剂用于提高OER性能.然而,当前发展的电解水制氢技术仍面临一些挑战.例如,在电解水过程中,仍需要较高的阳极电位(>1.5 V vs RHE)来驱动OER;阳极产生的 O_2 不仅价值较低,还可能与阴极产生的 H_2 交叉混合,导致严重的安全隐患^[7];此外,OER过程中形成的活性氧物种(Reactive oxygen species, ROS)会降低电解装置中离子交换膜的使用寿命^[7].研究发现,对电解水系统进行反应设计,以热力学上更易发生的氧化反应来替代高能垒的OER,可大幅降低过程能耗,国内外多个研究团队利用尿素、胍、醇类、醛类、氨类等底物的氧化反应来替代OER,并与HER进行耦合搭建混合电解水装置,这不仅能够实现高效节能制氢,还能处理污水或生产高附加值产品,具有显著的经济效益和发展潜力.但是,目前大多数混合电解水制氢技术的研发仅限于实验室规模,只有少数报道的OER替代反应可适配于AEMWE和PEMWE,实现阳极电氧化反应替代OER的混合电解水制氢技术的规模化应用仍面临巨大挑战.

本文系统综述了近年来电解水制氢OER替代反应的最新研究进展,从各类反应的氧化机制出发,转向相关的催化剂研究领域,分析总结了适用的非贵金属催化剂和提升其电催化性能的调制策略,为高性能催化剂的设计提供指导;基于当前的研究现状,展望了该领域未来的重点研究方向,以助力构建高效的混合电解水制氢系统、推动氢能经济发展.

1 OER 替代反应分类

AEMWE和PEMWE制氢技术涉及高能垒的

OER 过程, 存在较高的电耗成本, 且产生的活性氧会降解隔膜, 使 H_2/O_2 混合产生安全隐患. 因此, 开发酸性和碱性体系的 OER 替代反应十分必要. 目前, 国内外围绕 OER 替代反应开展了一系列研究, 主要集中于碱性环境, 酸性体系 OER 替代反应报道较少 (图 1). 根据阳极氧化反应类型将目前报道的 OER 替代反应分为两大类: 牺牲剂氧化反应 (Sacrificial agent oxidation reaction, SAOR) 和电化学合成反应 (Electrochemical synthesis reaction, ESR).

1.1 SAOR

SAOR 指通过添加牺牲剂作为氧化底物, 利用高活性的催化材料将其氧化为惰性气体, 来替代动力学缓慢的 OER. 通常此类反应需要在带有隔膜的电解装置中进行, 以避免产生混合性气体降低 H_2 的纯度. SAOR 具有以下优点^[8-10]: 1) 牺牲剂辅助电解水制氢 (Sacrificial-agent-assisted electrolytic hydrogen production, SAHP) 所需的槽电压较低; 2) 反应过程可抑制 O_2 和 ROS 的产生, 有效避免 H_2/O_2 混合爆炸危险的同时, 可延长电解装置中离子交换膜的使用寿命; 3) 高效节能制氢的同时, 处理工业和生活废水. 目前, 最常见的 SAOR 牺牲剂有尿素、胼、氨和硼氢化钠等^[11-15]. 虽然, SAHP 能实现低能耗制氢, 防止混合性气体爆炸, 但因牺牲剂成

本高和阳极产品 (如 N_2 、 CO_2) 附加值低、需使用离子交换膜, 这增加了制氢系统的复杂性^[16]. 特别是利用尿素作为牺牲剂时, 其氧化反应伴随着温室气体 (CO_2) 的排放^[17]. 为进一步简化电解系统, 实现高效节能制氢, 研究人员发展了另一类替代反应.

1.2 ESR

ESR 指通过加入有机物或含硫废气作为氧化底物, 利用高选择性的催化材料将其氧化为高附加值化学产品, 用于替代 OER. ESR 具有以下显著优势: 1) 实现低能耗制氢的同时, 在阳极室生产高附加值的化学产品; 2) 阳极产物为非气态, 可实现无膜电解, 能降低制氢系统的复杂性和电解成本^[6, 18]. 电化学合成耦合电解水制氢 (Electrosynthesis of chemicals in parallel with hydrogen production, ESHP) 解决了 SAHP 的不足. 为了最大程度发挥 ESHP 的优点, 在选择 ESR 和相应催化剂时应考虑以下几点: 1) 有机底物应溶于水, 其理论氧化电位应显著低于 OER; 2) 有机底物能被高效地转化为高附加值的产品; 3) 无论是原始的有机衬底还是它们的氧化中间体/产物都不能影响 HER 效率^[18-19]. 目前, 报道最为广泛的 ESR 阳极底物有醇类、醛类、碳水化合物和生物质衍生化合物等.

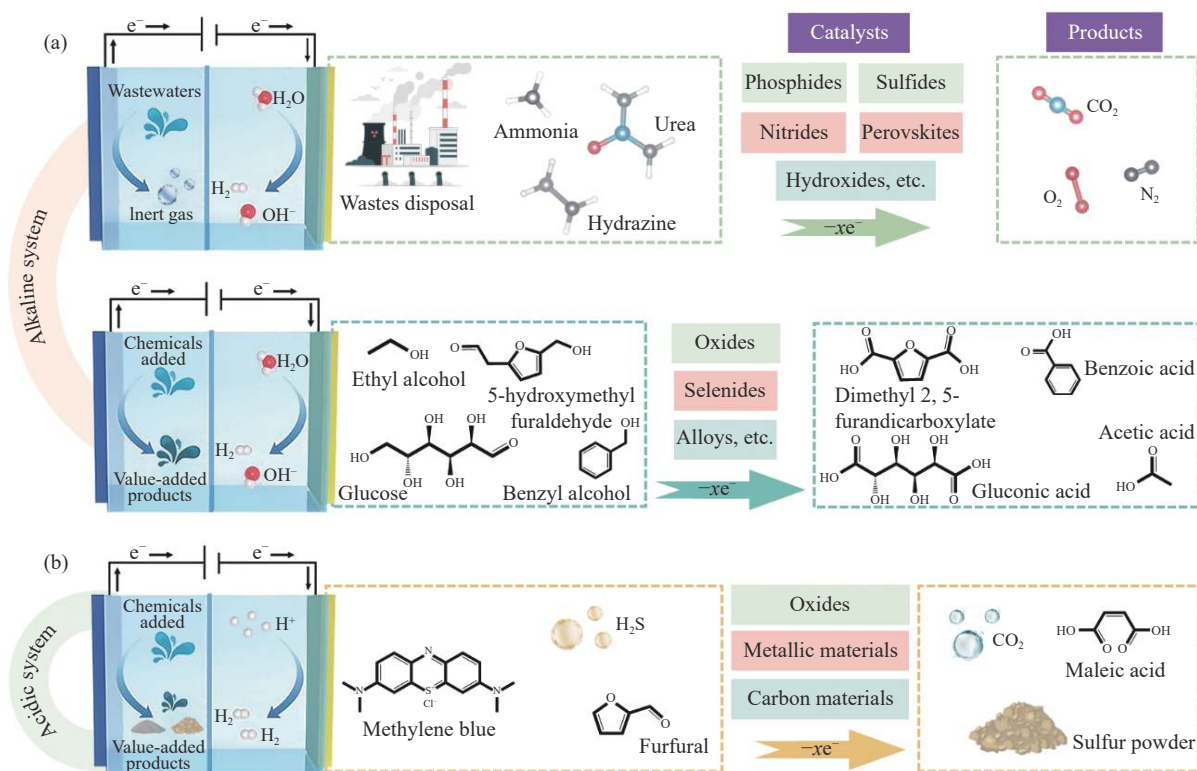


图 1 (a) 碱性介质中的 OER 替代反应; (b) 酸性介质中的 OER 替代反应

Fig.1 (a) OER substitution reactions in the alkaline system; (b) OER substitution reactions in the acidic system

2 SAHP

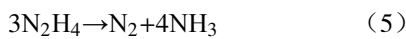
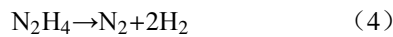
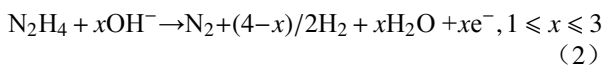
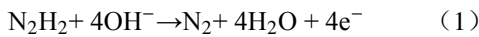
利用热力学上更易发生的 SAOR 来替代高能垒的 OER 与阴极析氢耦合构建混合电解水装置, 不仅可避免 H_2/O_2 混合爆炸的风险, 还能降低电解水装置的槽压, 从而减少电力消耗. 在搭建 SAHP 系统时, 应选择可溶于水且理论氧化电位低于 OER 的牺牲剂, 迄今为止, 最常见的牺牲剂为尿素、胼、氨等.

2.1 HzOR

胼 (N_2H_4) 作为重要的工业原料, 被广泛应用于燃料电池、火箭助推剂、缓蚀剂和化学合成等领域^[20-26]. 与 OER 相比, N_2H_4 氧化反应 (Hydrazine oxidation reaction; HzOR) 具有较低的理论氧化电位 (-0.33 V (vs RHE)). 利用 HzOR 替代 OER 构建混合电解水装置, 不仅能大幅度降低电解水制氢能耗, 还能降解含胼废水^[27].

2.1.1 反应机理

碱性条件下, HzOR 的反应机理为^[28]:



N_2H_4 与 OH^- 完全反应生成 N_2 和 H_2O , 遵循反应

(1); 不完全反应生成 N_2 、 H_2O 和 H_2 , 遵循反应 (2)^[29], 或生成少量的 NH_3 (反应 (5)). 同时, N_2H_4 自身也会分解生成 N_2 和 H_2 (反应 (4)) 或少量的 NH_3 (反应 (3))^[30-31]. 因此, 可根据氧化产物的种类及含量判断 HzOR 的反应途径.

Zhang 等^[32] 以碳纳米管负载的 M- N_4 -C (M = Fe, Co, Ni) 型过渡金属碳材料 (MSA/CNT) 为电催化剂研究了碱性环境中 N_2H_4 的氧化机理. MSA/CNT 电极上, HzOR 主要遵循反应途径 (1) 和反应途径 (3) (如图 2(a)), 且 N_2H_4 的连续脱氢步骤为 $^*N_2H_4 \rightarrow ^*N_2H_3 \rightarrow ^*N_2H_2 \rightarrow ^*N_2H \rightarrow ^*N_2$ (如图 2(b)). 图 2(c) 为催化剂与各中间体沿反应路径的相互作用能, 与 CoSA/CNT 和 NiSA/CNT 相比, FeSA/CNT 与 *N_2H_4 的 ΔE 最强 (-1.47 eV), 有利于 HzOR (如图 2(c)). 图 2(d) 为各催化剂在 $\Delta E(^*N_2H_4)$ 下响应的质量活性, 其中 FeSA/CNT 表现出最高的质量活性, 具有良好的 HzOR 催化活性. 一般认为, *N_2H_4 脱氢转变为 *N_2H_3 为 HzOR 的决速步骤, 该步骤氧化能垒越低, 表明催化剂的催化活性越高. NiSA/CNT 表面 $^*N_2H_4 \rightarrow ^*N_2H_3$ 的反应能垒高达 1.14 eV, 表现出最低的 HzOR 活性 (如图 2(e)).

2.1.2 催化电极材料

HzOR 涉及多电子/质子转移, 反应动力学较为缓慢^[33]. 贵金属电催化剂具有良好的 HzOR 催化活性, 但高成本和稀缺性限制了其大规模应用^[34-36]. 近年来, 过渡金属 (如 Ni、Co、Fe 和 Mn 等) 氧化物、氢氧化物、磷化物和硒化物因储量丰富、HzOR 活

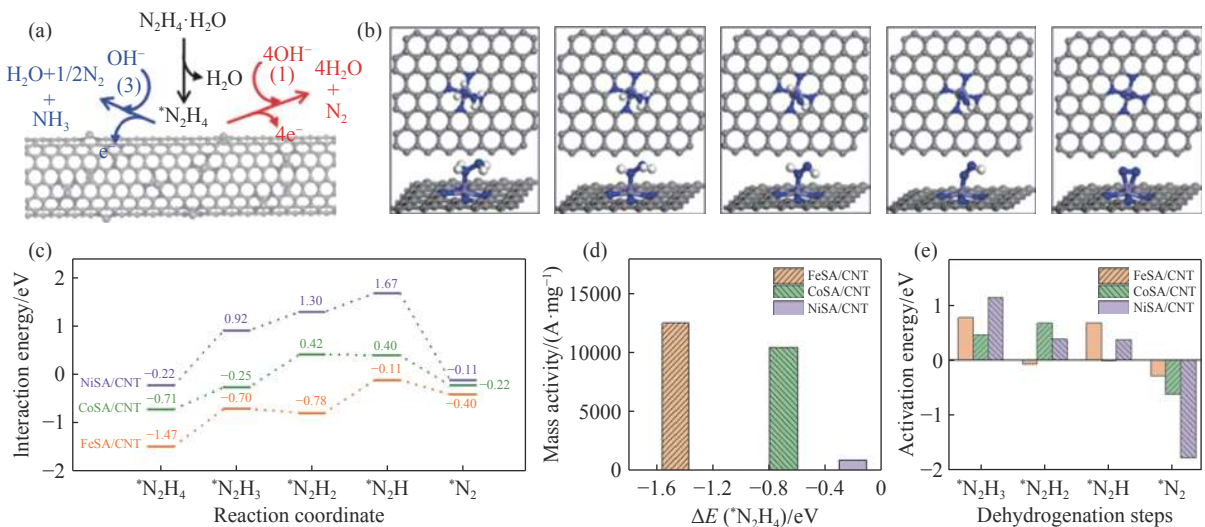


图 2 (a) MSA/CNT 表面发生的两种 HzOR 途径; (b) N_2H_4 的连续脱氢示意图, 灰色、蓝色、白色和青色球分别代表 C、N、H 和过渡金属原子; 不同催化电极上的 (c) HzOR 反应路径, (d) 催化活性及 (e) 各个脱氢步骤的能垒^[32]

Fig.2 (a) Two HzOR pathways on the MSA/CNT surface; (b) diagram of continuous dehydrogenation of N_2H_4 with gray, blue, white, and cyan spheres being C, N, H, and transition metal atoms, respectively; (c) HzOR reaction path, (d) catalytic activity, and (e) activation energy for each dehydrogenation procedure on different catalysts^[32]

性较好而受到了广泛关注. 形貌/电子结构调控和元素掺杂是进一步优化这些 HzOR 催化剂的有效手段^[37-40].

(1) Ni 基催化剂.

孙旭平课题组通过水热法在泡沫镍上原位生长 Ni₂P 纳米阵列 (Ni₂P/NF), 并将该材料首次用于催化 HzOR 辅助电解水制氢^[12]. 在含有 0.5 mol·L⁻¹ N₂H₄ 的 KOH 溶液中, Ni₂P/NF 表现出优异的 HzOR 催化活性, 仅需 25 mV (vs RHE) 的低电位就能获得 50 mA cm⁻² 的电流密度. 以 Ni₂P/NF 作为双功能催化剂驱动 HzOR 辅助的混合电解水装置, 仅需 1.0 V 的槽电压就能提供 500 mA cm⁻² 的电流密度. 类似地, 原位水热硒化法制备的 Ni₃Se₄ 纳米棒阵列可有效催化 HzOR, 仅需 240 mV 的过电位就能提供 10 mA cm⁻² 的电流密度^[41]. 以 HzOR 替代 OER, 可实现高效电解水制氢. Ni 基催化剂, 如 Ni/C 杂化纳米片^[42], 单晶层状 Ni 纳米片阵列^[43], 在催化碱性 HzOR 过程中易生成高价态的 NiOOH 活性物种, 能显著加速 HzOR, 是目前研究最为广泛的非贵金属基 HzOR 催化剂之一.

(2) Co 基催化剂.

Co 基材料也能作为 HzOR 电催化剂. CoSe₂ 纳米片电极兼具优异的 HER 和 HzOR 催化活性, 在阴极端和阳极端分别仅需 84 mV 和 17 mV 的过电位就能驱动 10 mA cm⁻² 的 HER 和 HzOR 电流密度^[27]. 以 CoS₂ 纳米线阵列作为双功能催化剂驱动 HzOR 辅助的混合电解水装置, 只需要 0.81 V 的槽电压就可提供 100 mA cm⁻² 的电流密度, 且 HzOR 的法拉第效率高达 100%^[44]. 特别地, P、W 共掺杂的 Co₃N 纳米线阵列展现出优异的 HzOR 催化活性和稳定性, 可在 30 mA cm⁻² 下稳定工作 10 h^[15]. P 和 W 的引入在很大程度上优化了 Co₃N 的电子结构. 相较于 Co₃N, P/W 共掺杂有利于 N₂H₄ 的吸附, 从而加速 N₂H₄ 脱氢, 提高 Co₃N 的 HzOR 催化活性. 形貌调控和元素掺杂, 特别是二元掺杂是提高 Co 基催化剂 HzOR 性能的有效途径. F 掺杂的自支撑型 F-CoP/CF 催化剂, 具有优异的 HER 和 HzOR 催化活性, 驱动 1 A cm⁻² 分别仅需 90 mV 和 41 mV^[45]. 以 F-CoP/CF 为双功能催化材料搭建 HzOR 替代 OER 的 AEM-WE, 只需 0.49 V 的槽电压就可获得 1 A cm⁻². HzOR 辅助的 AEM 混合电解水系统在节能制氢的同时, 还可处理含胂废水, 具有良好的应用潜力.

(3) 多元金属基催化剂.

构建比表面积大和活性位点丰富的二维纳米片

结构有助于进一步提高多元金属基催化剂的 HzOR 催化性能. 例如: 多孔 Ni_{0.6}Co_{0.4}Se 纳米片阵列^[46] 和 NiFe(OH)₂-SD/NF 纳米片阵列^[47] 作为 HzOR 催化电极都能表现出良好的催化活性. 其中, Ni_{0.6}Co_{0.4}Se 纳米片阵列仅需 0.4 V 的过电位就可驱动 300 mA cm⁻²; NiFe(OH)₂-SD/NF 在 10 mA cm⁻² 时的 HzOR 过电位仅为 0.06 V. 此外, 构筑三维多孔的纳米片结构能提高多元金属基催化剂的界面润湿性, 促进电解液的渗透和气体的释放. Wang 等^[48] 采用热氨分解法制备了碳纤维布支撑的 Cu₁Ni₂-N 多孔纳米薄膜电极. 多孔纳米片网络的构建使 Cu₁Ni₂-N 表现出超亲水性, 加速了 HzOR 动力学.

三元过渡金属层状氢氧化物 (LDH), 因具有良好的电荷传输能力和丰富的活性位点而表现出优异的电催化性能. 唐波课题组制备了具有边缘非晶化的三元 CuNiCo LDH 胂氧化催化剂, 当 Cu 掺杂量为 4.5% 时, 该催化剂具有最佳的电子结构, 驱动 185.1 mA cm⁻² 仅需 1 V (vs RHE)^[39]. 电极优异的电催化性能源于优化的电子结构降低了联氨反应中间体在催化活性位点上的吸附能. 类似地, 以 N 掺杂的 NiZnCu LDH 在 HzOR 混合电解水装置中, 仅需 0.01 V 的槽电压就能驱动 10 mA cm⁻². 同时, 在 100 mA cm⁻² 下可持续稳定电解 40 h^[49]. 目前, 实验室制备的层状氢氧化物 HzOR 催化剂, 其催化性能尚未达到工业应用需求. 进一步提高 HzOR 材料的耐蚀性和稳定性, 以实现大规模工业应用仍是未来的研究难点.

2.2 UOR

尿素具有能量密度高 (16.9 MJ L⁻¹)、易于存储和运输的优势, 被认为是 OER 替代的理想氧化底物之一^[50-51]. 据报道, 每年有超过 80% 的尿素废水被直接倾倒在江河湖泊中^[10], 造成水体富营养化, 严重破坏生态环境^[52-54]. 电化学氧化技术能够有效处理含尿素的废水, 解决尿素污染问题. 尿素氧化反应 (UOR) 的理论电位为 0.37 V (vs RHE), 远低于 OER (1.23 V). 利用 UOR 替代 OER 辅助电解水, 高效生产清洁 H₂ 的同时, 还能降解富含尿素的废水, 具有较高的实际应用潜力.

2.2.1 反应机理

Vedharathinam 和 Botte^[55] 利用原位表面增强拉曼 (SER) 光谱研究了 Ni(OH)₂ 催化剂在碱性环境中的 UOR 催化机理; 研究发现, Ni(OH)₂ 电极上 UOR 遵循电化学氧化-化学氧化 (E-C) 机理 (图 3(a)), 反应式如 (6) 和 (7) 所示^[55]:

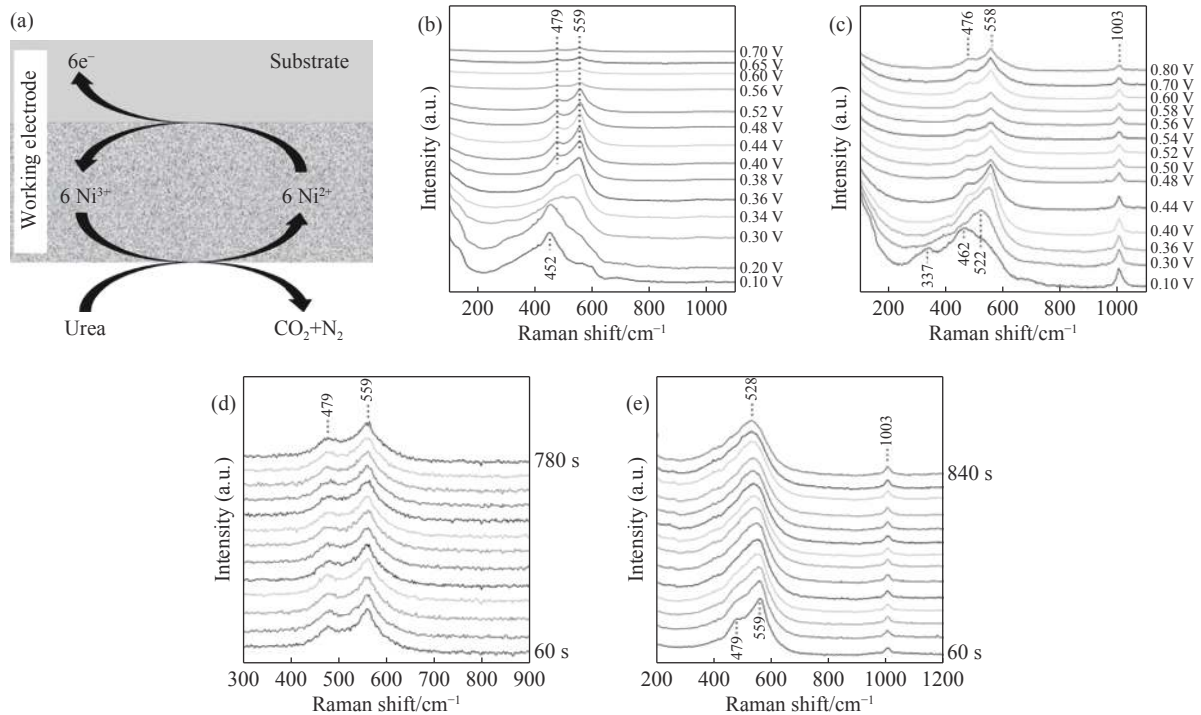
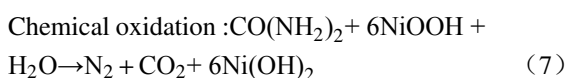
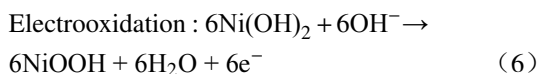


图 3 (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 催化剂上尿素氧化的机理示意图; (b) 在 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, 测试不同电位下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的原位 SER 光谱; (c) 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素 + $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, 测试不同电位下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的原位 SER 光谱; (d) 在开路电位下, 以 60 s 为间隔, 在 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, 测试 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的原位 SER 光谱; (e) 在开路电位下, 以 60 s 为间隔, 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素 + $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, 测试 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的原位 SER 光谱^[55]

Fig.3 (a) Schematic of the mechanism of urea oxidation on $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (b) in $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution, measured the situ SER spectra of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ surface at different potentials; (c) in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ urea + $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution, measured the situ SER spectra of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ surface at different potentials; (d) at the open circuit potential, with 60 s interval, measured the situ SER spectra of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ surface in $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution.; (e) at the open circuit potential, with 60 s interval, measured the situ SER spectra of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ surface in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ urea + $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution^[55]



电解液不含尿素时, 催化剂表面的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 逐渐转变为 NiOOH (图 3(b)); 当电解液中含有 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素时, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 先被原位电氧化为 NiOOH , 转化的 NiOOH 进一步催化尿素氧化 (图 3(c)) 形成 CO_2 和 N_2 , 而 NiOOH 被化学还原成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (图 3(d) ~ (e)). 在碱性介质中, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 催化剂表面通过 $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 氧化还原电对间接氧化尿素, Ni^{3+} 为催化尿素氧化的活性中心. UOR 涉及六电子转移, 会逐步生成 $^*\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 、 $^*\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{NH}_2)$ 、 $^*\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{NH})$ 、 $^*\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{N})$ 、 $^*\text{CO}(\text{N}_2)$ 、 $^*\text{CO}(\text{OH})$ 、 $^*\text{CO}-(\text{OH}\cdot\text{OH})$ 和 $^*\text{COO}$, 反应动力学缓慢; 其中, 中间体 $^*\text{COO}$ 的脱附为 UOR 的限速步骤^[17].

何冠杰课题组研究了碱性条件下 NiWO_4 催化剂表面的 UOR 催化机理发现, 宽电位 ($1.6 \sim 1.74 \text{ V}$ (vs RHE)) 范围内, UOR 和 OER 互为竞争反应^[56]. 氧

化电位低于 1.6 V (vs RHE) 时, 催化剂表面主要发生 UOR. Ni^{3+} 作为催化 UOR 和 OER 的共同活性物种, 氧化电位过高时 $^*\text{OH}$ 在占据 Ni^{3+} 位点方面比尿素更有利. $^*\text{OH}$ 转化为 $^*\text{O}$ 的缓慢动力学会导致 Ni^{3+} 活性位点失活, 使 UOR 受阻. 为避免 UOR 和 OER 之间的竞争, 可通过调控催化剂的结晶性、增大催化剂的比表面积对其进行重整, 增加反应活性位点、缓解活性物种中毒, 进而提高催化剂的 UOR 性能. 制备具有高选择性和高活性的 UOR 催化材料, 是推动 UOR 辅助电解水制氢发展的关键.

2.2.2 催化电极材料

近年来, 成本相对较低的镍基电催化剂 (金属 Ni、Ni 基合金、Ni 基氧化物/氢氧化物、Ni 基磷化物、Ni 基硫化物和 Ni 基氮化物) 在加速 UOR 动力学和降低反应能垒方面备受关注. 此外, Co 基、Cu 基、Mn 基和 Fe 基等催化剂也被证实具有良好的 UOR 性能. 构建特殊形貌的纳米催化材料, 例如: 多孔、纳米片、纳米棒、纳米管等纳米结构, 可提供更多的反应活性位点, 获得优异的 UOR 催化性能. 此外, 肖特基异质结的设计也能有效提高过渡金属

基材料的 UOR 催化性能.

(1) Ni 基催化剂.

2003 年, Suárez 等^[57]通过量子化学计算预测了含镍脲酶中, 镍对催化尿素分解起主导作用. 受该工作启发, 科研人员尝试将金属镍用作 UOR 电催化剂, 发现其具有良好的 UOR 催化性能. Wang 等^[58]制备了石榴状的 Ni/C 电催化剂, 在含有 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素的碱性溶液中, 其催化 UOR 的起始电位仅为 $1.33 \text{ V}(\text{vs RHE})$. 相同条件下, 将 Ni/C 作为双功能催化剂用于尿素辅助的混合电解水装置, 该装置的产氢量比传统电解水装置高 52 倍. Zhu 等^[59]制备的超薄无定形氢氧化镍 (ANH) 絮状催化剂具有优异的 UOR 催化性能, 仅需 1.34 V 即可驱动 100 mA cm^{-2} , 将其应用于 UOR 辅助的 AEM 混合电解水装置中, 驱动 100 mA cm^{-2} 只需 1.75 V 的槽电压, 并且可稳定工作 50 h. 未来仍需延长电解时间, 以更准确的评价装置的实际电解效果.

调节 Ni 基材料的形貌结构和电子结构是提高其 UOR 催化性能的有效途径. 构建二维多孔结构, 能使 Ni 基材料具有更多的催化活性位点, 从而提升催化性能. 例如: Ni_2P 纳米片^[60] 和 多孔 Ni_3N 纳米片阵列^[61] 具有优异的 UOR 催化活性. 以 Ni_2P 纳米片为双功能催化剂构建尿素氧化辅助的混合电解水装置, 驱动 50 mA cm^{-2} 仅需 1.67 V 的槽电压. 以 Ni_3N 纳米片阵列驱动 UOR 辅助的混合电解水装置, 当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 槽电压仅为 1.44 V . MOF 材料具有多孔特性, 可显著增加电极与电解质间的界面接触, 促进传质, 作为 UOR 催化剂展现出优异的催化活性. 由镍和苯二甲酸有机配体组成的 Ni-MOF 纳米片具有丰富的活性位点, 可高效催化 UOR, 在含有 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素的碱性溶液中, 驱动 10 mA cm^{-2} 仅需 1.36 V 的工作电压^[62].

三维 (3D) 结构能为催化剂提供更多的传质通道, 加快电解液/离子的扩散速率. 3D 结构的构筑可进一步提高 Ni 基材料的 UOR 催化活性^[63]. 水热磷化合成的 NiCoP 催化剂 (图 4(a)) 呈现独特的 3D 多刺叶状形貌 (图 4(b))^[64], 对 HER 和 UOR 均表现出优异的催化活性. 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素的混合电解液中, NiCoP 催化 UOR 的起始电位为 $1.16 \text{ V}(\text{vs RHE})$, 远低于其催化 OER 的起始电位 (图 4(c)). 基于 NiCoP 组装的 UOR 辅助混合电解水装置, 在 1.42 V 的槽电压下可获得 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 比全电解水所需槽压低 0.16 V (图 4(d)), 且稳定性良好, 电流密度 (j) 为 20 mA cm^{-2} 下可持

续工作 30 h (图 4(e)). 此外, 3D 多孔 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ 空心微球^[65] 和 3D P-CoO-Cu₂O/Cu-NT^[66] 等, 在尿素辅助电解水方面均展现出优异的催化性能.

构建多元 Ni 基复合材料是制备高性能 UOR 催化电极的常用手段^[67]. 中科院研究所 Yu 等^[14]在泡沫镍上水热生长钼酸镍 (NiMoO_4) 纳米棒, 随后在 Ar 气氛中高温退火制备得到具有优良 UOR 催化活性的 NF/NiMoO-Ar. UOR 过程中, Mo 的存在使 Ni^{2+} 更容易氧化成活性的 Ni^{3+} , 从而形成大量的活性位点, 提高材料的 UOR 催化活性. 类似地, 以水热和退火两步法制备的 Ni-Mo 合金纳米管催化剂, Ni 和 Mo 双金属的协同效应增强了 Ni-Mo 合金的导电性, 对 HER 和 UOR 均表现出优异的电催化活性, 驱动 10 mA cm^{-2} 分别仅需电位值为 $0.044 \text{ V}(\text{vs RHE})$ 和 $1.36 \text{ V}(\text{vs RHE})$ ^[68]. 具有纳米片阵列拓扑结构的 NiCo_2S_4 用作尿素辅助电解水制氢装置的催化电极, 仅需 1.45 V 的工作电压就可驱动 10 mA cm^{-2} . 多孔纳米片状拓扑结构暴露了更多的催化活性中心, 加速了电解液的扩散和气泡的产生与释放^[69]. 双金属协同效应虽然提高了 Ni 基催化剂的 UOR 性能和稳定性, 但其催化 UOR 起始电位仍然较高, 且在高电位处会受 OER 副反应的影响. 因此, 进一步降低 Ni 基催化剂的 UOR 起始电位, 提高其在高电位区间催化 UOR 的选择性是后续的重要研究方向.

(2) 非 Ni 基催化剂.

除 Ni 外, 其他过渡金属基 (Co, Mn 等) 磷化物、硫化物及氧化物也可用于催化 UOR 辅助高效电解水制氢^[70-71]. 例如, 碳纳米颗粒包覆的二维 CoP 纳米复合材料具有优异的 UOR 性能, 在含 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素的 KOH 电解液中, 仅需 $1.40 \text{ V}(\text{vs RHE})$ 就可达到 10 mA cm^{-2} . 碳纳米颗粒的包覆有效扩大了电解质与电极的接触面积, 增加了活性位点, 同时提高了催化反应的电荷转移速率^[72].

肖特基异质结中金属和半导体之间的费米能级差异可以驱动电子自发地流过异质界面, 从而形成一个相对稳定的局部亲电/亲核区^[73-75]. 对于催化材料来说, 肖特基异质结可以在不影响晶体结构的情况下, 对材料表面电荷分布进行调控, 调节反应物的吸附并降低其反应能垒, 从而提高催化剂的催化活性. Wang 等^[76]构建了 $\text{CoMn-CoMn}_2\text{O}_4$ 肖特基催化剂 (如图 5(a) 所示). CoMn 和 CoMn_2O_4 能在异质界面处诱导电荷转移, 从而促进尿素分子或水分子的吸附和分解. $\text{CoMn-CoMn}_2\text{O}_4$ 复合材料表现出优异的双功能催化活性 (图 5(b) ~ (e)),

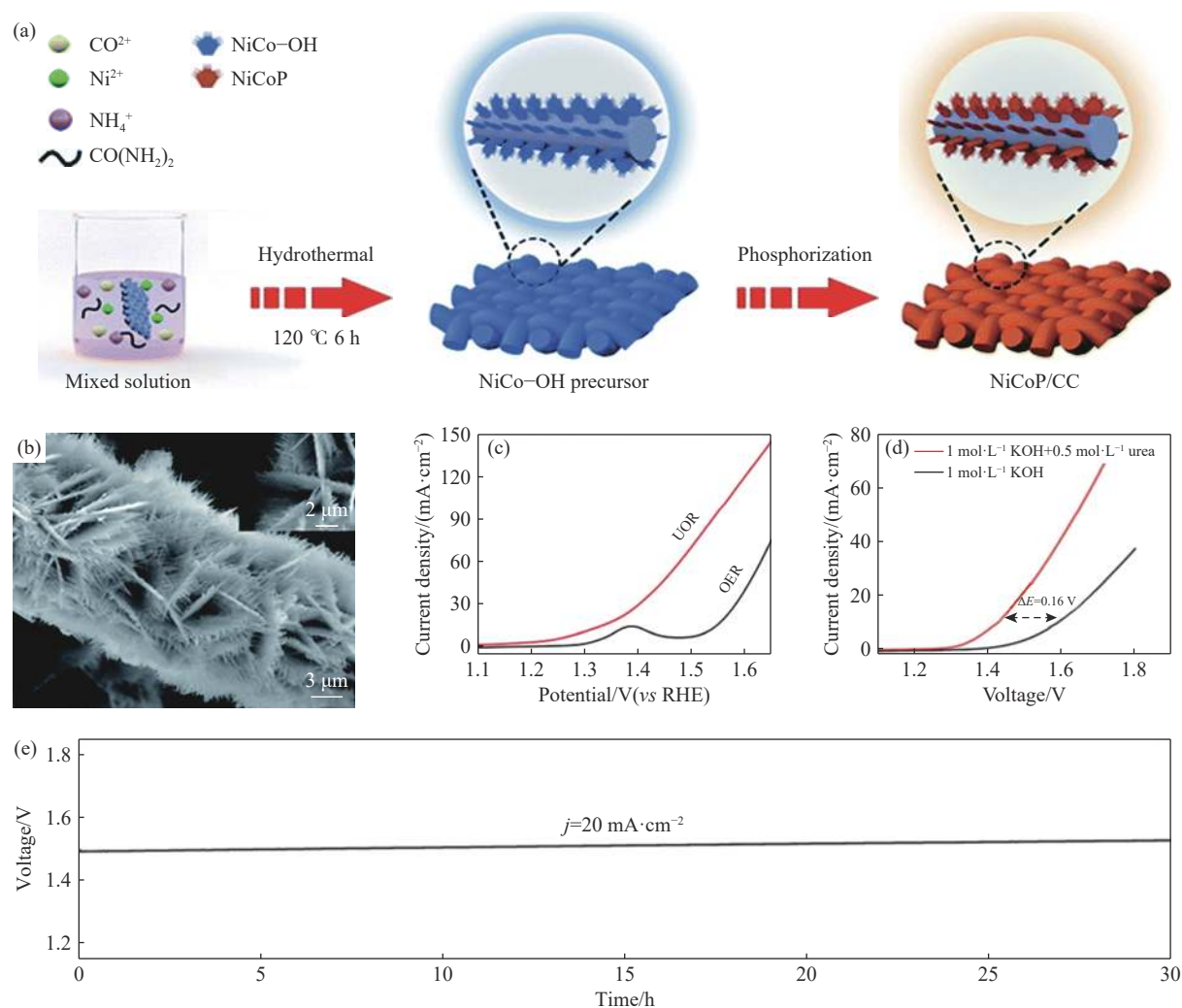


图4 NiCoP 电催化剂的 (a) 制备示意图及 (b) SEM 图; (c) OER 和 UOR 性能测试; (d) 不同电解液中的全电解水性能对比图 (ΔE 为槽电压差值); (e) 尿素氧化辅助的全电解水制氢稳定性测试^[64]

Fig.4 (a)Preparation of the electrocatalysts and (b) SEM images; (c) OER and UOR performance tests; (d) comparison of full water-splitting performance in different electrolytes (ΔE is the cell voltage difference); (e) stability test of UOR-assisted full water-splitting of NiCoP^[64]

在 10 mA cm^{-2} 下驱动 UOR 和 HER 分别仅需 1.32 V 工作电压和 0.069 V 的过电位 (图 5(f)). 同时, 以该催化剂作为双功能电极组装 UOR 辅助的混合电解水装置, 可在 20 mA cm^{-2} 下连续工作 20 h (图 5(g)). 类似地, $\text{CoS}_2\text{-MoS}_2$ 肖特基催化剂也表现出优异的 UOR 催化活性, 驱动 100 mA cm^{-2} 仅需 1.33 V ^[77].

特别地, 改进电解水装置为实现 UOR 辅助高效电解水制氢提供了新路径. 为达到高效电解水制氢的目的, 王根祥构建了一种双极膜非对称电解质电解槽, 在阳极发生碱性 UOR, 在阴极发生酸性 HER^[78]. 研究发现, 碱性阳极室和酸性阴极室之间的 pH 差 (ΔpH) 会对催化剂的催化性能产生较大影响, 当 ΔpH 值为 14.5 时, 以 $\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$ 纳米片作为阳极, $\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{S}_2$ 作为阴极构建的 UOR 混合电解水装置的电解效率最高, 仅需 0.54 V 的槽压就可驱动 10 mA cm^{-2} .

2.3 AOR

氨 (NH_3) 是一种优良的氢载体, 能量密度高^[79], 可用作替代 OER 的牺牲剂. 目前, 含氨废水的排放量与日俱增, 若不及时处理, 排放到自然环境中会使水体富营养化, 破坏生态平衡^[80]. 电化学处理含氨废水, 具有操作简单, 绿色环保, 适用于恶劣条件等优势, 受到人们的广泛关注^[81]. 然而, 氨氧化反应 (AOR) 动力学缓慢, 过电位较大, 开发高性能的非贵金属催化剂是解决该问题的重要手段^[82].

2.3.1 反应机理

碱性溶液中, AOR 的氧化机理存在两种争论: 1) Oswin 和 Salomon 提出完全脱氢机理, 简称 O-S 机理, 即 N_{ad} 物种重组生成 N_2 ^[83]; 2) Gerischer 和 Maurer 提出部分脱氢机理, 简称 G-M 机理, 即部分脱氢的氨物质二聚成 N_2H_{4-x} ($x = 0, 1$ 或 2) 并继续脱氢形成 N_2 , 其分步反应机制如反应 (8) ~ (12) 所示^[84]:

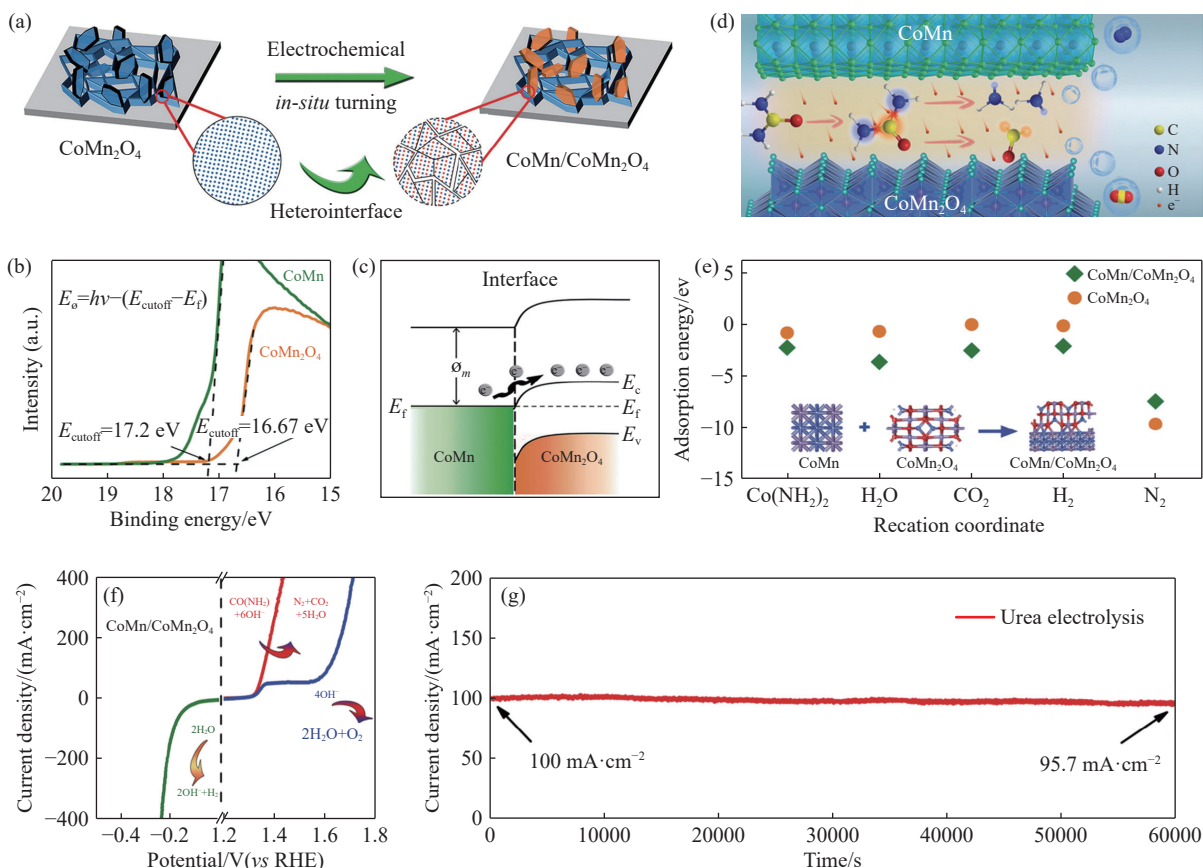
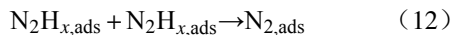
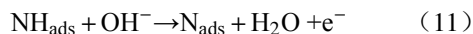
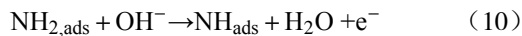
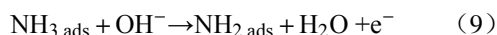


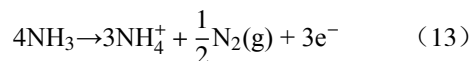
图 5 CoMn/CoMn₂O₄ 的 (a) 制备示意图; (b) 紫外光电子能谱分析 (E_0 代表功函数, h , ν , E_f , E_{cutoff} 分别代表普朗克常数、入射光频率、高动能起始边、低能截止边); (c) 肖特基接触能带图 (E_c 为电子临界激发能, E_v 为真空能级, Φ_m 为最大功数值); (d) 催化 UOR 机理示意图; (e) 不同物种在不同催化剂表面的吸附能; CoMn/CoMn₂O₄ 电极的 (f) HER, UOR 和 OER 性能对比及 (g) 混合电解水的稳定性^[76]

Fig. 5 (a) Preparation process, (b) UV photoelectron spectroscopy analysis (E_0 represents the work function, h , ν , E_f and E_{cutoff} are Planck constant, incident light frequency, high kinetic energy starting edge and low energy cutoff edge); (c) the Schottky contact energy band plot (E_c is the electronic critical excitation energy, and E_v is the vacuum energy level, Φ_m is the maximum power value); (d) UOR mechanism diagram of CoMn/CoMn₂O₄; (e) adsorption energies of different species on different electrode surfaces; (f) comparison of HER, UOR, and OER activities and (g) stability performance of hybrid water electrolysis^[76]



通过实验与计算分析研究 Pt(100) 晶面的 AOR 机制, 发现当电位小于 0.5 V (vs RHE) 时, AOR 遵循 G-M 机理, 而当电位大于 0.5 V 时, AOR 则遵循 O-S 机理^[85-87]. Herron 等^[88] 发现 Au、Ag、Pt、Ir 等金属催化 AOR 遵循 G-M 机理, 其中 Pt 可有效吸附 NH_x , 并快速脱氢, 是 AOR 催化活性最高的贵金属, 其次是 Ir. Estejab 等^[89] 通过 DFT 计算研究了 $\text{Pt}_{3-x}\text{Ir}_x$ ($x=0 \sim 3$) 合金催化剂上的 AOR, 发现 Ir 基催化剂上的 AOR 遵循 O-S 机制. AOR 氧化机理复杂, 不仅取决于电位高低, 还受金属基催化剂的影

响. 此外, AOR 还受到反应体系的影响. 与水体系不同, 在无水电解液中, AOR 的反应路径如反应 (13) 所示^[90]:



研究发现, 非水介质 (有机液体溶剂和室温离子液体) 消除了 OH 对催化电极表面的堵塞, 使 NH_3 快速脱氢形成 N_2 ; 此外, 非水介质还使电极表面上 N_{ads} 中毒的现象得到缓解, 进一步提高了电极的 AOR 活性^[91].

2.3.2 催化电极材料

Herron 等^[88] 利用密度泛函理论计算 (DFT) 预测 Au、Ag、Cu、Pt、Ir 等金属电催化 AOR 的活性顺序, 发现 Pt 的催化活性最高, 其次是 Ir 和 Cu. Cu 基材料作为最有潜力的 AOR 非贵金属催化剂, 引起了广泛关注. Xu 等^[92] 在碳纸上电沉积制备了 NiCu 双金属 AOR 催化剂. 将其用于 AOR 辅助的混合电

解水装置, 在 1.0 V 的槽电压下, 可驱动 16 mA cm^{-2} 的电流密度, 催化活性远高于以 Pt/C 为阳极的 AOR 辅助电解水装置 (8 mA cm^{-2}). 该催化剂优异的催化活性主要归功于 Ni 和 Cu 之间的协同作用: Cu 可以增强材料的导电性, Ni 能够改善 Cu 与氨中氮原子结合太弱的问题. 类似地, 两步水热法合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Cu}_2\text{O@CuO}$ 电催化剂中 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O@CuO}$ 的双重界面, 有效保护了 Cu_2O 不被氧化, 并抑制铜物种溶解到电解液中, 使材料表现出良好的稳定性. 在 0.6 V 的过电位下可驱动 80 mA cm^{-2} 的电流密度, 并稳定工作 32 h^[93]. 目前, 用于 AOR 的非贵金属催化剂还很局限, 主要为 Cu 基催化剂, 尚需开发其他过渡金属基 AOR 催化剂.

3 ESHP

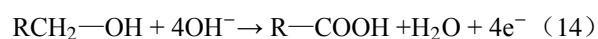
利用有机物氧化反应替代 OER 与制氢耦合构建混合电解水装置, 不仅能在阳极处获得高附加值的有机化学产品, 还可在阴极生产高纯氢气. 相较于传统电解水制氢, ESR 辅助的混合电解水制氢更具经济价值. 此外, ESHP 还具有其他独特的优点: 1) 利用有机氧化反应替代 OER, 可显著降低制氢能耗, 提高转换效率; 2) ESR 过程中, 阳极产物通常为非气态, 避免了 OER 中阳极产生的氧气与阴极产生的 H_2 混合从而发生爆炸的危险, 且不产生有害的 ROS, 可实现无膜电解. 目前, ESHP 的阳极底物有醇、醛、碳水化合物、胺和其他生物衍生化合物 (通常含有羟基或/和醛基)^[6, 18].

3.1 醇氧化

醇氧化反应在直接燃料电池、生物质衍生物转化和高附加值化学产物合成等方面备受关注^[94]. 最近, 各种醇类的氧化反应被用来取代 OER, 将这类反应与 HER 耦合构建的混合电解水装置, 能在阳极端和阴极端分别产生增值产品 (例如醛、羧酸) 和高纯氢气^[95].

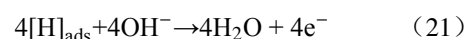
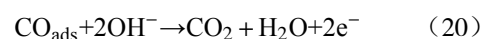
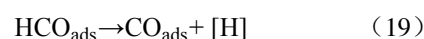
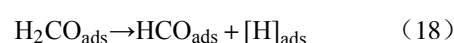
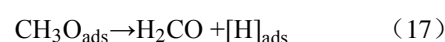
3.1.1 反应机理

在碱性环境中, 醇的氧化反应方程式如 (14) ~ (15) 所示:



其中, 醇的羟基失去电子, 在阳极转化为羧基, 不产生 O_2 , 阳极产生的电子会在阴极与水反应, 产生 H_2 . 醇的氧化反应不仅使阳极过电位大大降低, 而且避免了 H_2 和 O_2 混合爆炸的危险. 因此, 使用醇氧化来替代 OER 极具发展潜力^[95-96].

石建林团队探究了甲醇在超薄 CoCu 有机框架纳米片催化剂上的氧化机理^[97]. 研究发现, 在碱性条件下, 甲醇在该催化剂表面上会发生 C—H、C—O 及 O—H 键的断裂. 其中, O—H 键的强度比 C—O 键的结合强度弱, 会先发生断裂. 氧化反应中, 甲醇分子首先吸附于催化剂表面, O—H 和 C—H 键立即断裂, 产生甲醛和氢原子, 随后, 甲醛逐步脱氢成 CO_{ads} , 该物种最终在阳极氧化成 CO_2 . 具体反应方程式如 (16) ~ (21) 所示.



3.1.2 催化电极材料

结构简单的甲醇作为一种小分子醇类, 可用作 OER 替代反应的有机底物. 纳米片结构比表面积大, 活性位点丰富, 能有效提高甲醇氧化催化剂的催化活性. 例如: 采用电沉积和表面快速硫化工艺在碳纸上制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{@HOS}$ 核壳纳米片 (图 6(a)), 表现出优异的甲醇氧化催化活性^[98]. 该电极拥有大的活性比表面积, 比未被硫化的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 电极大 3 倍 (图 6(b)). 以 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{@HOS}$ 纳米片为双功能催化剂, 构建阳极发生甲醇氧化的混合电解水装置, 驱动 10 mA cm^{-2} 仅需 1.497 V 的槽压 (图 6(c)), 且阳极产甲酸盐和阴极产氢的法拉第效率均接近 100% (图 6(d) ~ (e)). 同时, 该装置稳定性良好, 可在 10 mA cm^{-2} 下运行 20 h (图 6(f)).

苯甲醇也可作为替代 OER 的有机底物. Zheng 等^[99] 开发了生长于在碳纤维上的自支撑型氮掺杂碳包裹的多孔纳米片 ($\text{NC@CuCo}_2\text{N}_x$) 催化材料, 在含有苯甲醇的碱性介质中, 该催化电极对 HER 和苯甲醇电氧化均表现出优异的电催化活性. 以 $\text{NC@CuCo}_2\text{N}_x$ 为双功能电催化剂构建的苯甲醇氧化辅助的混合电解水装置, 阳极端, 苯甲醇转化为苯甲醛的选择性高达 98%, 法拉第效率为 81.3%. $\text{NC@CuCo}_2\text{N}_x$ 优异的催化性能主要归功于以下几点: 1) 层状结构和多孔构型使电极具有大比表面积和丰富的传质通道; 2) Cu 和 Co 之间的协同作用优化了中间产物 (O, OH, 和 OOH) 的吸附能, 降低了反应能垒, 从而提高了催化活性; 3) 氮掺杂碳作为导电外壳促进了电子的传递, 提高了催化剂的

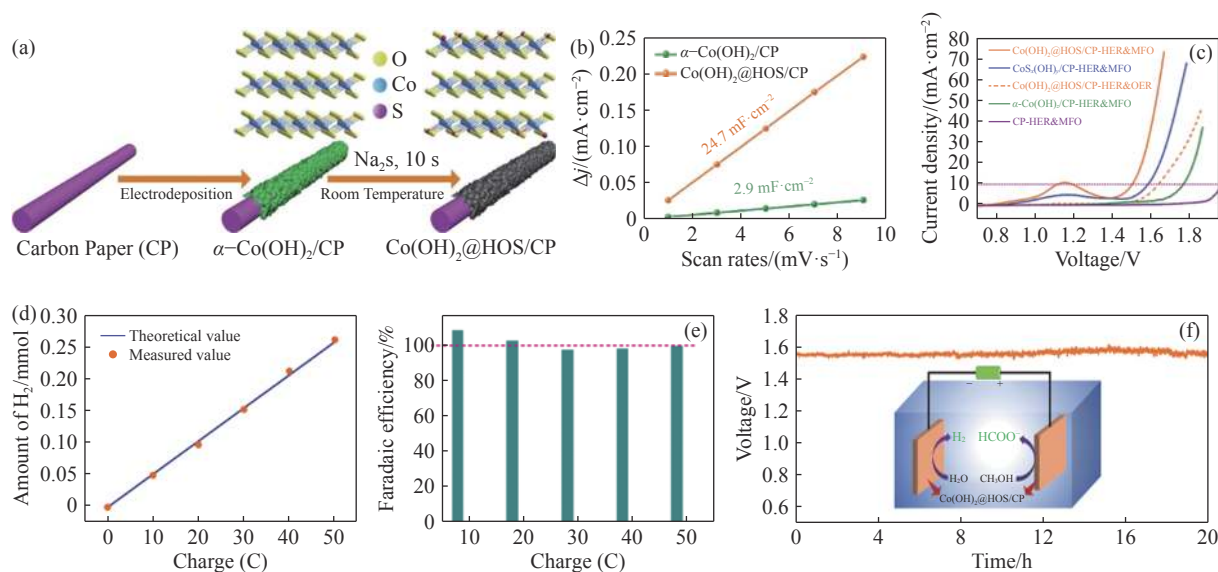


图6 (a) $\text{Co}(\text{OH})_2@HOS$ 纳米片的合成; (b) $\text{Co}(\text{OH})_2@HOS$ 和 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 电极的双层电容 (Δj 为电流密度差); (c) 不同催化电极在双电极体系中的线性循环伏安曲线 (LSV); $\text{Co}(\text{OH})_2@HOS$ 双功能催化剂驱动混合电解水装置的 (d) 阴极端 H_2 产率, (e) 阳极端甲酸盐产品的法拉第效率和 (f) 混合电解水的稳定性^[98]

Fig.6 (a) Preparation of $\text{Co}(\text{OH})_2@HOS$ nanosheets; (b) Double-layer capacitance tests of $\text{Co}(\text{OH})_2@HOS$ and $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ catalysts (Δj is the current density difference); (c) Linear sweep voltammetry curves (LSV) of full water-splitting of various electrocatalysts; (d) cathodic H_2 yield; (e) Faraday efficiency, and (f) corresponding stability performance of $\text{Co}(\text{OH})_2@HOS$ catalyst derived hybrid water electrolysis device^[98]

机械稳定性, 并有效避免了催化过程中纳米粒子的团聚. 此外, 通过水热法制备的 Ni-Mo 合金纳米颗粒, 也表现出优异的苯氧化电催化活性, 驱动 10 mA cm^{-2} 仅需 1.37 V (vs RHE)^[100].

利用电化学氧化的方式, 能将乙醇氧化成高附加值产品, 如乙醛、乙酸乙酯等. 研究发现, 利用 NH_3 作为形貌控制剂合成的尖晶石型 Co_3O_4 纳米片具有优异的电催化乙醇氧化活性^[101]. 该电极驱动 10 mA cm^{-2} 的电流密度仅需 1.445 V 的工作电压, 且可稳定工作 1 h , 对乙醇氧化为乙酸乙酯的选择性高达 98% .

甘油氧化替代 OER, 不仅可以在阴极生产高纯氢气, 还可以在阳极生产具有高附加值的甲酸盐, 在实际应用中潜力巨大. 在单金属镍基催化剂中引入另一活性金属 Mo, 产生的协同效应, 能有效提高催化性能. Li 等^[2] 首次研究出适用于甘油氧化的非贵金属基 Ni-Mo-N 催化剂, 并探究了该电极的甘油氧化机理, 如图 7(a) 所示, 甘油通过逐步氧化, 最终生成甲酸和甲酸盐. Ni-Mo-N 催化电极不仅拥有独特的纳米板结构 (图 7(b) ~ (c)), 且 Ni、Mo 双金属协同效应提高了 Ni-Mo-N 催化电极的甘油氧化催化活性. 在含有 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘油的碱性溶液中, 该电极驱动 10 mA cm^{-2} 仅需 1.35 V (vs RHE), 塔菲尔斜率为 87 mV dec^{-1} , 甲酸盐的选择性高达 97.8% , 并在 1.35 V 的工作电压下可连续

工作 12 h (图 7(d) ~ (f)). 以 Ni-Mo-N 催化电极为双功能催化剂, 构建甘油氧化辅助的全电解水装置 (图 7(g)), 仅需 1.36 V 的槽压即可获得 10 mA cm^{-2} , 且阴极析氢和阳极产生甲酸盐的法拉第效率分别为 95% 和 99.7% (图 7(h) ~ (i)). 与甘油氧化不同, 碱性条件下, 1,3-丙二醇电氧化的主要产物是 3-羟基丙酸酯和丙二酸酯. 研究发现, 调节电解槽参数 (槽电压、温度和流动条件) 有利于选择性生成丙烯酸酯. 将纳米 Pd 颗粒沉积在碳黑和 CeO_2 的混合物上获得的 Pd/C-CeO₂ 催化电极, 可有效电催化氧化 1,3-丙二醇选择性生成丙烯酸酯, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 400 mV 的槽电压下, 其选择性可达 77% ^[102].

3.2 醛氧化

目前, 用于 OER 替代的醛类有机底物主要为生物质原料, 如 5-羟甲基糠醛 (HMF) 和糠醛. HMF 可以电氧化转化为各种用途广泛的工业化合物, 例如: HMF 的氧化产物 2,5-呋喃二酸 (FDCA) 可作为对苯二甲酸的替代底物, 用于合成高分子材料单体. 设计高性能电催化剂来提高 HMF 电氧化的转化效率和目标产品的选择性, 受到越来越多的关注.

3.2.1 反应机理

HMF 电氧化生成 FDCA 涉及两条反应途径 (图 8)^[18]: (1) HMF 的羟甲基首先被氧化成 2,5-二甲基呋喃 (DFF), 进一步被连续氧化形成 5-甲酰

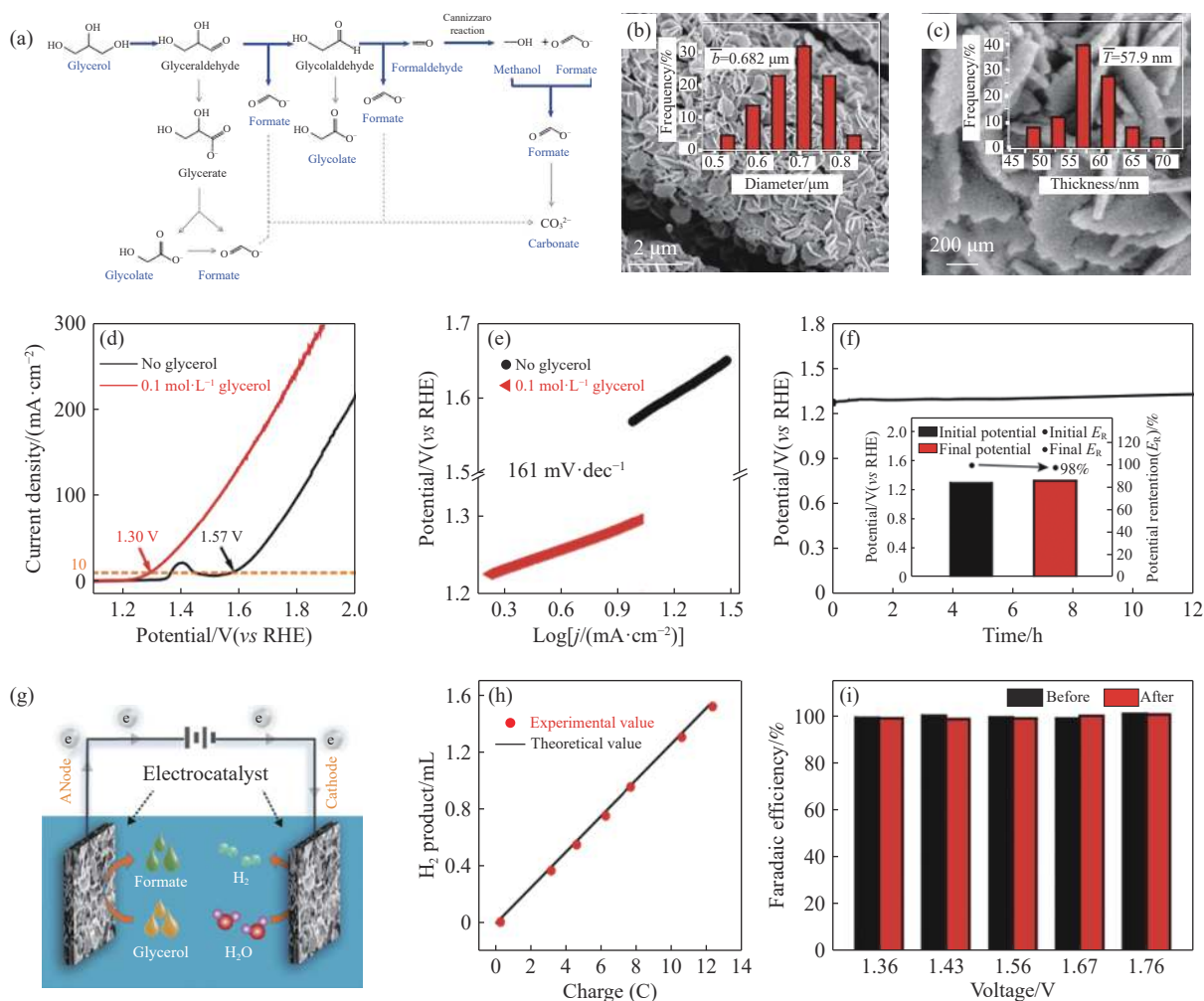


图 7 (a) 甘油氧化的反应机理步骤; (b, c) Ni-Mo-N 的 SEM 图(内插图分别为 Ni-Mo-N 纳米板的直径和厚度, \bar{b} 和 \bar{T} 分别为平均直径和平均厚度); Ni-Mo-N 在有/无甘油溶液中的 (d) 阳极 LSV 曲线, (e) 塔菲尔斜率 (j 为电流密度); (f) 10 mA cm^{-2} 下的长稳表现(内插图显示长稳测试前后甘油氧化的电位值及电位百分数 (E_R)); (g) 甘油氧化辅助电解水析氢的装置示意图; (h) 生产 H_2 的法拉第效率; (i) 阳极生产甲酸盐的法拉第效率^[2]

Fig.7 (a) Reaction mechanism of glycerol oxidation. (b, c) SEM images of Ni-Mo-N (Inset picture is the diameter and thickness of the Ni-Mo-N nanoplates, \bar{b} and \bar{T} are average diameter and average thickness, respectively); (d) Anodic LSV curves and (e) Tafel slopes of Ni-Mo-N in $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH with and without glycerol (j is the current density); (f) long-term stability of Ni-Mo-N at 10 mA cm^{-2} (The inset shows the potential value and potential percentage (E_R) of glycerol oxidation before and after the long-term stability test); (g) Glycerol oxidation-assisted water splitting device; Faraday efficiency of (h) H_2 production and (i) anode production of formate^[2]

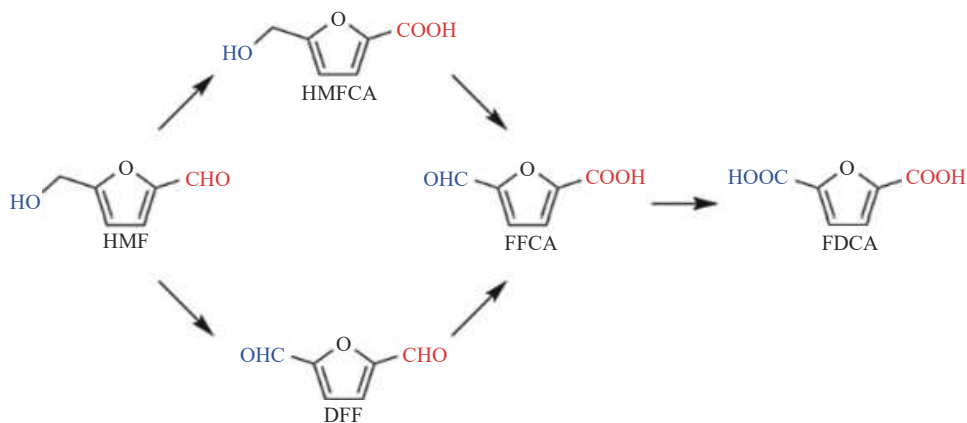


图 8 HMF 氧化生成 FDCA 的两种可能途径^[18]

Fig.8 Two possible pathways for HMF oxidation to FDCA^[18]. Copyright 2016 American Chemical Society

基-2-咪喃甲酸 (FFCA), 最后生成 FDCA; (2) HMF 首先被氧化成 5-羟甲基-2-咪喃甲酸 (HMFC), 随后被氧化形成 FFCA, 最终氧化生成 FDCA. 这两个途径都涉及中间体 FFCA 的生成, 其中途径 (2) 在醛氧化中最常见.

3.2.2 催化电极材料

Ni 基催化剂活性高、选择性好, 且成本低廉, 是电催化醛氧化的常用催化剂. 调控形貌可大大提高 Ni 基材料的醛氧化催化性能. 例如: 具有核壳纳米线结构的 NiSe@NiO_x (图 9(a) ~ (d)), 表现出优异的醛氧化催化活性^[103], 在含有 10 m mol·L⁻¹ HMF 的碱性溶液中, NiSe@NiO_x 驱动 HMF 氧化的起始电位仅为 1.35 V (vs RHE) (图 9(e)), HMF 的转化率高 100%, FDCA 的产率为 99% (图 9(f)). 以 NiSe@NiO_x 为双功能催化剂的混合电解水装置, 获得 20 mA cm⁻² 的电流密度只需 1.56 V 的槽压 (图 9(g)), 远低于该电极驱动的传统全电解水装置所需槽压 (1.64 V), 且在电解循环六次后, HMF 氧化的法拉第效率仍接近 100% (图 9(h)). You 等^[18, 95, 104-105] 制备了一系列 Ni 基催化剂, 将其用于电催化氧化 HMF. 研究表明, 分层多孔纳米结构的构建有助于增加催化电极的活性位点, 显著提高其本征催化活性.

除 Ni 基催化剂外, Co 基催化剂在醛类物质氧化反应中同样展现出优异的催化性能. 通过电沉积在泡沫铜上制备的无定型 CoP 催化电极, 具有优异的醛氧化催化性能, 在含有 50 m mol·L⁻¹ HMF 的碱性溶液中, 驱动 20 mA cm⁻² 只需 1.38 V

(vs RHE), HMF 的转化率及 FDCA 的产率分别为 100% 和 90%^[106]. 层状结构催化材料比表面积大, 结构稳定, 可高效催化醛类物质氧化. 以层状核壳结构的 Cu_xS@NiCo 作为双功能催化剂组装的全电解水装置, 获得 10 mA cm⁻² 仅需 1.38 V 的工作电压^[107]. 此外, 层状 CoFe@NiFe 同样可高效催化 HMF 氧化. 在含有 10 mol·L⁻¹ HMF 的碱性溶液中, 仅需 1.40 V (vs RHE) 就能获得 38 mA cm⁻² 的电流密度, HMF 转化为 FDCA 的选择性和法拉第效率均为 100%^[108].

付宏刚课题组制备了由碳包裹的纳米多孔纺锤体 MoO₂-FeP@C 催化剂 (图 10(a)). 该电极具有比拟 Pt 催化剂的电氧化 HMF 活性 (图 10(b)). 以 MoO₂-FeP@C 为双功能催化剂的全电解水装置, 在含有 10 m mol·L⁻¹ HMF 的碱溶液中, 驱动 10 mA cm⁻² 仅需槽电压 1.486 V (图 10(c)). 相较于 FeP 和 MoO₂, MoO₂-FeP 能够更有效吸附 H₂O, 且具有中等的 H* 吸附能 (ΔG₁) (图 10(d)). 此外, 该电极良好的导电性保障了电子的快速转移 (图 10(e)); 同时, MoO₂-FeP 界面发生电子重排, FeP 上的电子积累有利于优化 H₂O 和 H* 的吸附, 从而提高 HER 活性, MoO₂ 上产生的空穴, 有利于 HMF 的吸附 (图 10(f)), 可进一步提高 HMF 氧化的催化活性^[109].

需要指出, 大部分 HMF 电氧化生成 FDCA 的研究围绕碱体系展开, 生成的 FDCA 会溶解在体系中, 需进一步引入其他盐将溶液 pH 降低到 < 2 ~ 3, 才能将 FDCA 分离出来, 这大大增加了生产成本.

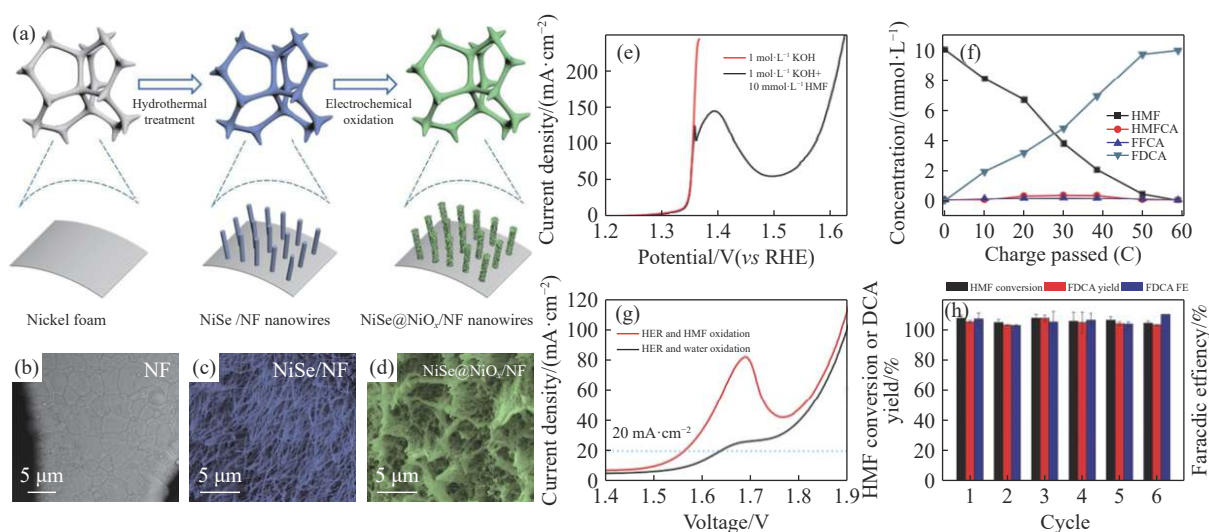


图 9 (a) NiSe@NiO_x 的制备流程图; (b ~ d) 不同电极的 SEM 图; (e) NiSe@NiO_x 的阳极极化曲线; (f) HMF 的转化率及氧化产品的产率; 以 NiSe@NiO_x 驱动混合电解水装置的 (g) 催化活性及 (h) 1.7 V 下循环表现及法拉第效率^[103]

Fig.9 (a) Preparation of NiSe@NiO_x; (b-d) SEM images of different catalysts; (e) Anodic polarization curve of NiSe@NiO_x; (f) Conversion of HMF and yield of oxidized products; (g) Catalytic activity and (h) Faraday efficiency during a cycling process at 1.7 V of the NiSe@NiO_x driven hybrid water electrolysis device^[103]

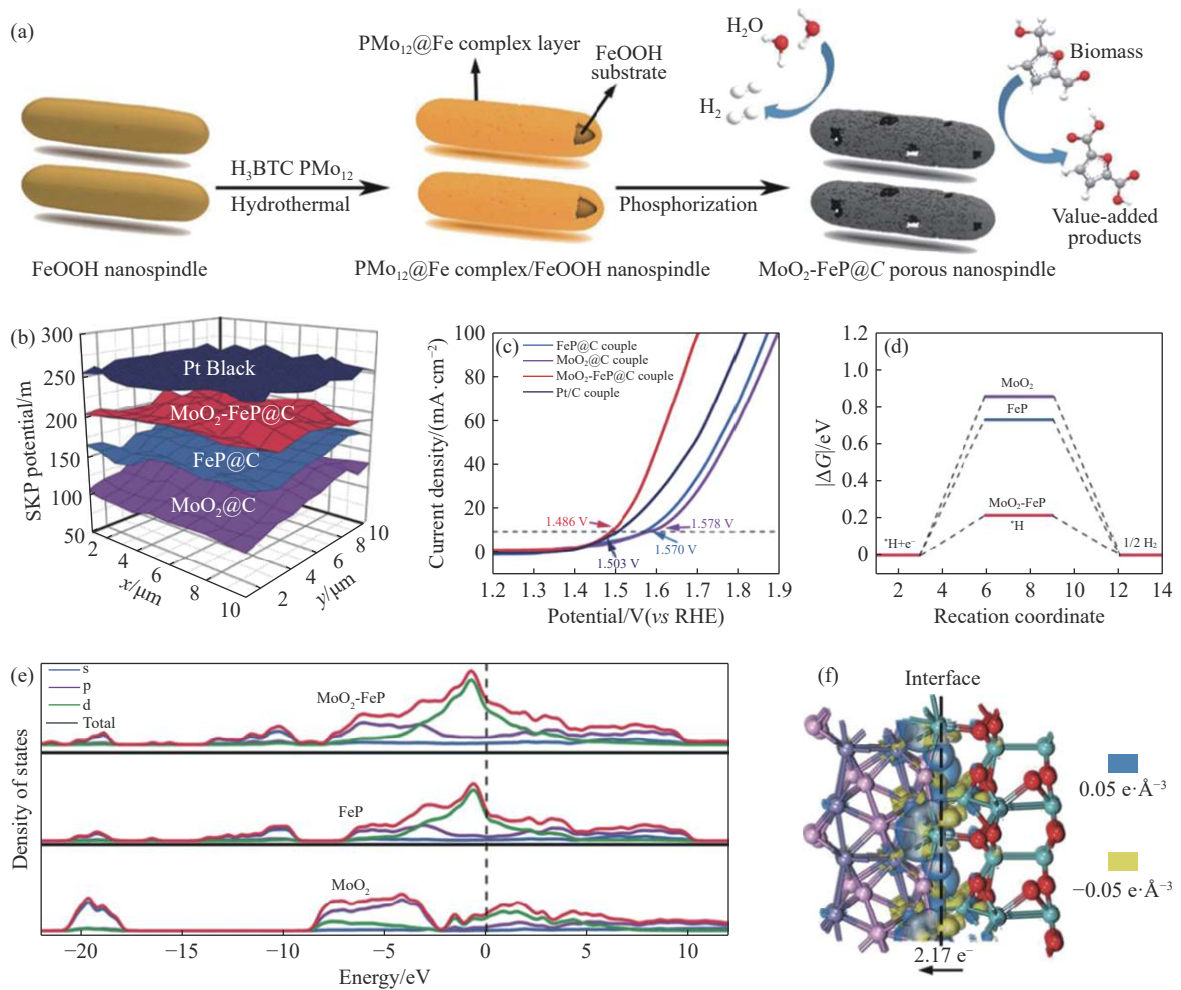


图 10 (a) $\text{MoO}_2\text{-FeP@C}$ 异质结的制备过程; 不同电催化剂的 (b) 功函数和 (c) HMF 氧化辅助的混合电解水性能测试; 不同催化剂表面的 (d) H^+ 吸附能和 (e) 态密度 (s、p 和 d 为电子轨道); (f) $\text{MoO}_2\text{-FeP}$ 异质界面处的电子分布图^[109]

Fig.10 (a) Preparation of the $\text{MoO}_2\text{-FeP@C}$ heterojunction; (b) Work functions and (c) performance of the hybrid water electrolysis device driven by different catalysts; (d) Adsorption energies of H^+ and (e) density of states on various catalyst surfaces (s, p and d are electron orbits); (f) Electron distribution at the $\text{MoO}_2\text{-FeP}$ heterogeneous interface^[109]

Kubota 和 Choi^[110] 直接在酸性体系下, 使用 HMF 电氧化替代缓慢的 OER, 产物 FDCA 直接以沉淀的形式析出, 简化分离提取过程. 同时, 以 MnO_x 作为阳极催化剂, 加速 HMF 的氧化动力学的同时有效提高了 HMF 的转换效率.

3.3 葡萄糖氧化

葡萄糖可以在相对较低的电位下氧化生成具有高附加值的葡萄糖酸内酯或葡萄糖酸^[111], 被广泛应用于葡萄糖燃料电池^[111] 和葡萄糖传感器^[112]. 贵金属催化剂电催化氧化葡萄糖, 存在成本高且稳定性较差的问题, 不能被广泛使用. 因此, 开发高活性、低成本和稳定性较好的葡萄糖氧化非贵金属电催化剂, 对于实现高效制氢和生产高附加值产品而言十分关键.

3.3.1 反应机理

碱性介质中, 葡萄糖氧化的机理及生成的中

间体和产物如图 11 所示: 在葡萄糖的 C1 位置, HC=O 基团氧化形成 COOH 基团, 从而生成葡萄糖酸和葡萄糖酸内酯. 在葡萄糖酸的 C6 位置, CH_2OH 基团氧化成 HC=O , 形成葡萄糖醛酸, 并继续氧化, 最终生成葡萄糖二酸^[113].

3.3.2 催化电极材料

NiFeO_x 作为葡萄糖氧化催化电极展现出优异的催化活性, 驱动 87.6 mA cm^{-2} 仅需 1.30 V (vs RHE), 塔菲尔斜率仅为 19 mV dec^{-1} (图 12(a) ~ (b)). 监测产物和反应物的浓度发现, 随着反应时间的增加, 产物由初始的葡萄糖酸氧化生成葡萄糖二酸 (图 12(c)). 催化反应过程中, NiFeO_x 表面原位生成的 FeOOH 和 NiOOH 可作为催化活性位点, 从而高效催化葡萄糖氧化. NiFeN_x 催化电极拥有较好的 HER 性能, 驱动 10 mA cm^{-2} 仅需 40 mV 的过电位 (图 12(d)). 以 NiFeO_x 为阳极, NiFeN_x 为阴极构建的葡萄糖

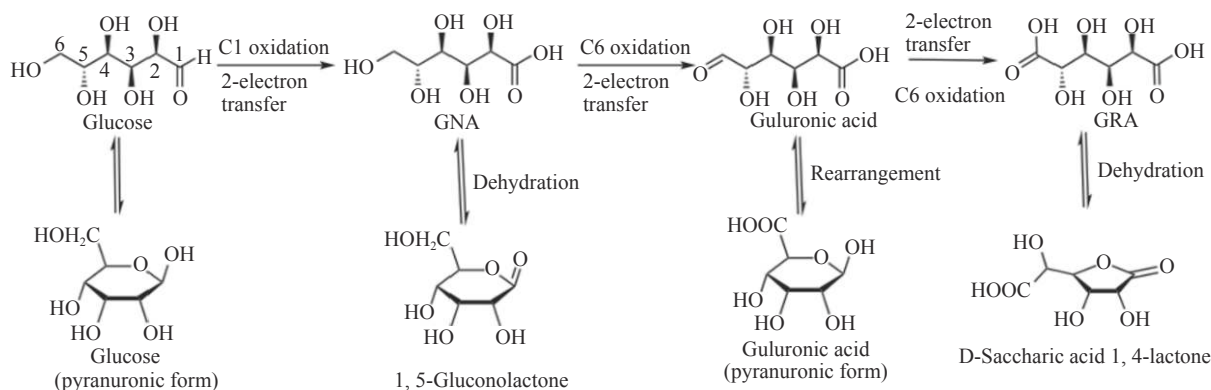


图 11 葡萄糖电氧化示意图^[113]

Fig.11 Reaction diagram of electrochemical oxidation of glucose^[113]

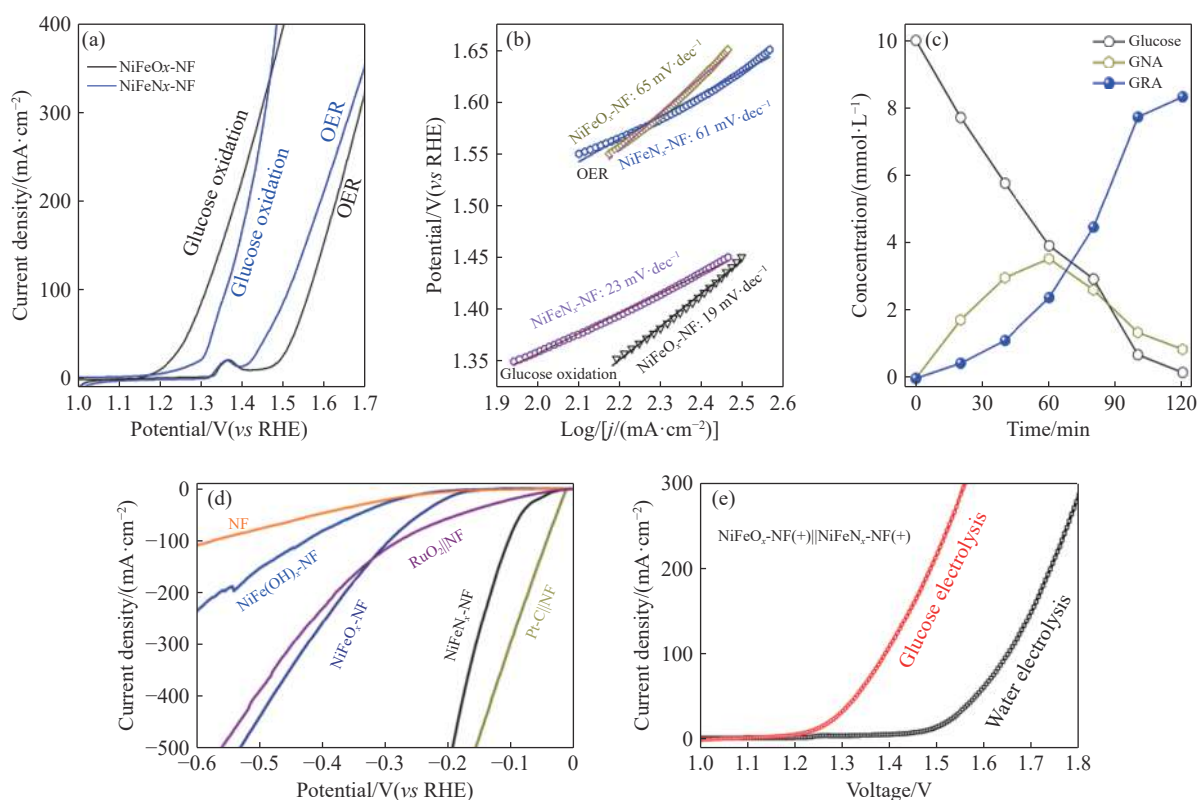


图 12 (a, b) 不同催化剂的电催化性能对比; (c) 葡萄糖浓度及其氧化产物浓度随时间的变化情况; (d) 不同催化电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的析氢 LSV 曲线; (e) 以 NiFeO_x 为阳极, NiFeN_x 为阴极驱动葡萄糖氧化辅助的混合电解水装置和传统电解水装置的比较^[113]

Fig.12 (a, b) Comparison of the electrocatalytic performance of different catalysts; (c) concentration changes in glucose and its oxidation product over time; (d) LSV curves of different catalytic electrodes in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution; (e) Comparison of the glucose oxidation-assisted hybrid water electrolysis device and the traditional water electrolysis device using NiFeO_x as an anode and NiFeN_x as a cathode^[113]

氧化辅助混合电解水制氢装置, 在相同的槽电压下, 其响应的电流密度远高于传统的全电解水装置(图 12(e))^[113]. 得益于 Co 和 Ni 的协同效应, CoNi/CC ^[114] 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ ^[115] 表现出优异的葡萄糖氧化性能. 分别以 CoNi/CC 为双功能催化剂和以 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ 催化剂为阳极, Pt 片为阴极构建的葡萄糖氧化辅助的混合电解水装置, 驱动 10 mA cm^{-2} 分别仅需 1.39 V 和 1.22 V 的槽电压.

秦伟课题组开发了一种自支撑型镍基 MOF

纳米棒阵列, 将其作为双功能电极, 搭建葡萄糖酸钠电氧化辅助的混合电解水制氢装置^[116]. 在含葡萄糖酸钠(SG)的 KOH 溶液中, 该装置只需 1.22 V 的槽电压就能驱动 100 mA cm^{-2} , 相对于不含 SG 的碱性溶液, 槽压降低了 400 mV . 该混合电解水装置产氢效率高达 100% , 且 SG 的转化率和转化为葡萄糖二酸的选择性分别为 100% 和 97.9% . 虽然, 葡萄糖氧化能有效替代 OER, 生成高附加值的葡萄糖酸或葡萄糖二酸, 但产物分离提取仍比较困

难. 因此, 采用有机反应替代 OER 时, 关注催化剂本征催化活性的同时还应考虑如何实现产物的有效分离与提取.

Tang 等^[117] 以石墨毡电极和铂片分别作阳极和阴极, 以溶有葡萄糖和多金属氧酸盐 ($H_6[PV_3Mo_9O_{40}]$) 的混合溶液为阳极电解液, H_3PO_4 溶液作阴极电解液, 搭建了 PEM 混合电解水装置 (图 13(a)). 该装置可实现阴极高效析氢的同时, 在阳极上生成高附加值甲酸, 通过蒸馏或萃取在循环流动系统中分离甲酸, 仅需 1.22 V 的工作电压即可驱动 50 mA cm^{-2} , 较之传统电解水装置, 生产能耗大大降低. 此外, 该 PEM 混合电解槽还可用太阳能电池驱动, 转换效率约为 6.3%(图 13(b)). 该研究工作首次构建了适配有机物氧化反应替代 OER 的 PEM 混合电解系统, 实现了产物的有效分离提取和低成本制氢.

4 其他 ESHP 反应

在 ESR 中, 还可通过其他生物质氧化 (如: 胺类^[118-119]、三氯生^[120]、芦荟提取物^[121]、四氢异喹啉^[122]、硫化氢^[123]等) 来代替 OER, 制备高附加值的阳极产物. NiSe 纳米棒阵列可高效催化伯胺氧化代替缓慢的 OER, 生成的脒具有良好的疏水性, 可漂浮在电解液表面, 易于分离提取^[118]. 超薄纳米网状 Ni_2P 可高效催化苜蓿胺氧化生成苯脒, 其选择性可达 95.3%^[119]. 以 CoP 纳米线为催化 HER 电极, Co_3O_4 纳米线为阳极催化三氯生氧化的全电解水装置, 可在高效产氢的同时, 降解三氯生, 降解率高达 95%^[120]. 杨迎春课题组利用芦荟提取物的氧化反应取代 OER 构建混合电解水装置, 以 Fe-CoP 催化电极驱动该装置, 获得 20 mA cm^{-2} 仅需槽电压 1.51 V^[121]. 多孔纳米片结构的 Ni_2P 在催化四氢

异喹啉氧化生产二氢异喹啉的反应中, 其选择性高达 96%; 以 Ni_2P 为双功能催化剂, 驱动四氢异喹啉氧化辅助的混合电解水装置, 获得 20 mA cm^{-2} 的电流密度仅需槽压 1.5 V^[122].

硫化氢是一种剧毒工业副产品, 利用电氧化化的方法将硫化氢转化为高附加值的硫粉, 能够实现其资源化综合利用. 氮掺杂石墨烯包裹的 CoNi 材料可在碱性体系下高效催化硫化氢氧化为硫粉, 其氧化的起始电位仅为 0.25 V vs. RHE^[123]. 氮掺杂改变了石墨烯表面的电子结构, 促进了 S^* 在石墨烯表面的吸附, 并形成多硫化物中间体, 从而提高了硫化氢的转化效率. 类似地, 在酸性体系下将 Fe^{2+} 电化学氧化为 Fe^{3+} , 然后利用 Fe^{3+} 作为氧化介质将硫化氢转化为硫单质, 同时产生 Fe^{2+} . Fe^{3+}/Fe^{2+} 氧化还原电对能将硫化氢持续的转化为硫单质. 将其与高性能 N-CoP 驱动的 HER 耦合构建的混合电解水装置, 实现节能制氢的同时获得高附加值的硫磺^[124].

对比于碱体系, 酸性介质中有关 OER 替代的报道较少. 虽然, 酸性介质中富含大量的 H^+ , 且 HER 能垒更低, 但酸性介质的强腐蚀性会使催化材料性能退化甚至失活. 未来应开发酸性介质中活性更高且稳定性更强的电催化剂. 此外, 在实际酸性电解水过程中, 阳极 OER 能垒较之碱性体系更高. 因此, 寻找酸性介质中的 OER 替代反应与 HER 耦合, 以降低电解水装置的整体能耗十分必要.

5 总结与展望

本综述从 SAOR 和 ESR 两方面总结了近年来替代 OER 的最新研究进展, 主要讨论了不同替代反应的反应机理和相应的电催化剂. ESHP 所需的槽电压较低, 反应过程不产生 O_2 和 ROS, 有效避



图 13 (a) 葡萄糖氧化辅助 PEM 混合电解水装置示意图; (b) 太阳能电池驱动 PEM 混合电解水装置示意图^[121]

Fig.13 (a) Illustration of the glucose oxidation-assisted PEM hybrid water electrolysis device; (b) Schematic of the PEM hybrid water electrolysis device driven by a solar cell^[121]

免 H_2/O_2 混合爆炸危险的同时, 延长了电解装置中离子交换膜的使用寿命. 但 SAHP 的阳极产品附加值低、需使用离子交换膜, 增加了制氢系统的复杂性. ESHP 不仅能实现低能耗制氢, 在阳极室生产高附加值的化学产品, 还可实现无膜电解, 降低了制氢系统的复杂性和电解成本. 关于目前所报道的 OER 替代反应及相应的催化材料, 虽大大提高了电解水制氢的催化活性, 但其稳定性仍未达到实际应用的要求. 为了进一步提高电催化制氢的效率, 推动电解水制氢技术的实际应用, 还应考虑以下几点:

(1) SAHP 需使用高成本的离子交换膜, 未来应该重点开发更先进的合成技术, 制备更具成本优势的高性能离子交换膜, 以期进一步降低 SAHP 电解槽制氢成本. 此外, SAOR 为放气反应, 气泡若在电极表面附着会使催化剂的活性与稳定性衰退. 构建超亲水/疏气的催化剂能有效降低气泡黏附, 促进 SAOR 的顺畅进行.

(2) ESHP 虽可实现无膜电解, 但有机分子腐蚀性较强, 且容易扩散到阴极区影响阴极催化剂的制氢效率. 为推进 ESHP 技术的工业化应用, 需关注有机分子在阴极表面吸附的问题. 除此之外, 有机底物容易发生不完全转化, 形成成分复杂的有机产品, 制备高选择性的 ESR 催化剂以获得高纯的有机产品是未来的重要研究方向. ESHP 电解槽中有机产品易混溶于电解质中, 其分离与纯化仍是难点, 需进一步开发更多易于产品分离的新型有机替代底物.

(3) 目前, 相比于碱性体系, 酸性体系下 OER 替代的研究仍然较少. 酸性介质中富含大量的 H^+ , 且 HER 能垒较之于碱体系更低. 但是, 高反应能垒的 OER 大幅度增加了电解水制氢能耗. 因此, 寻找适用于酸性介质中的 OER 替代反应, 以降低阳极电位十分必要. 此外, 强酸体系下, 大多数电催化剂易被腐蚀存在性能退化甚至失活的问题, 未来应开发酸性介质中 HER 活性更高且稳定性更强的电催化剂.

(4) 当前, 大多数混合电解水制氢的研究仅停留在实验室阶段, 尤其是将 OER 替代反应整合到 AEMWE 和 PEMWE 中的研究较少. 更多的研究需关注各类 OER 替代反应是否适配于现行的几种电解水装置. 此外, 电解质中有机替代底物的引入及电氧化生成的有机产物会影响隔膜和催化电极的性能. 设计新型、高效的 AEM 和 PEM 混合电解水制氢装置、关注产物回收, 是未来研究的重点.

参 考 文 献

- [1] Kim J S, Kim B, Kim H, et al. Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(11): 1702774
- [2] Li Y, Wei X F, Chen L S, et al. Nickel-molybdenum nitride nanoplate electrocatalysts for concurrent electrolytic hydrogen and formate productions. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 5335
- [3] Li P P, Zhao R B, Chen H Y, et al. Recent advances in the development of water oxidation electrocatalysts at mild pH. *Small*, 2019, 15(13): 1805103
- [4] Chen F Y, Wu Z Y, Adler Z, et al. Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: From mechanistic understanding to reactor design. *Joule*, 2021, 5(7): 1704
- [5] Wang Y Y, Yan D F, El Hankari S, et al. Recent progress on layered double hydroxides and their derivatives for electrocatalytic water splitting. *Adv Sci*, 2018, 5(8): 1800064
- [6] Zhao Y, Xing S H, Meng X Y, et al. Ultrathin Rh nanosheets as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for isopropanol-assisted overall water splitting. *Nanoscale*, 2019, 11(19): 9319
- [7] Rausch B, Symes M D, Chisholm G, et al. Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting. *Science*, 2014, 345(6202): 1326
- [8] You B, Han G Q, Sun Y J. Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution integrated with organic oxidation. *Chem Commun*, 2018, 54(47): 5943
- [9] Chen L S, Shi J L. Chemical-assisted hydrogen electrocatalytic evolution reaction (CAHER). *J Mater Chem A*, 2018, 6(28): 13538
- [10] Zhu X J, Dou X Y, Dai J, et al. Metallic nickel hydroxide nanosheets give superior electrocatalytic oxidation of urea for fuel cells. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(40): 12465
- [11] Chen S, Duan J J, Vasileff A, et al. Size fractionation of two-dimensional sub-nanometer thin manganese dioxide crystals towards superior urea electrocatalytic conversion. *Angew Chem*, 2016, 128(11): 3868
- [12] Tang C, Zhang R, Lu W B, et al. Energy-saving electrolytic hydrogen generation: Ni_2P nanoarray as a high-performance non-noble-metal electrocatalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(3): 842
- [13] Gupta N K, Fukuoka A, Nakajima K. Metal-free and selective oxidation of furfural to furoic acid with an N-heterocyclic carbene catalyst. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(3): 3434
- [14] Yu Z Y, Lang C C, Gao M R, et al. Ni-Mo-O nanorod-derived composite catalysts for efficient alkaline water-to-hydrogen conversion via urea electrolysis. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(7): 1890
- [15] Liu Y, Zhang J H, Li Y P, et al. Manipulating dehydrogenation kinetics through dual-doping Co_3N electrode enables highly efficient hydrazine oxidation assisting self-powered H_2 production. *Nat Commun*, 2020, 11: 1853

- [16] Li Y, Wei X F, Chen L S, et al. Electrocatalytic hydrogen production trilogy. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(36): 19550
- [17] Sun X J, Ding R. Recent progress with electrocatalysts for urea electrolysis in alkaline media for energy-saving hydrogen production. *Catal Sci Technol*, 2020, 10(6): 1567
- [18] You B, Liu X, Jiang N, et al. A general strategy for decoupled hydrogen production from water splitting by integrating oxidative biomass valorization. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(41): 13639
- [19] Xu Y, Zhang B. Recent advances in electrochemical hydrogen production from water assisted by alternative oxidation reactions. *ChemElectroChem*, 2019, 6(13): 3214
- [20] Sanabria-Chinchilla J, Asazawa K, Sakamoto T, et al. Noble metal-free hydrazine fuel cell catalysts: EPOC effect in competing chemical and electrochemical reaction pathways. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(14): 5425
- [21] Serov A, Padilla M, Roy A J, et al. Anode catalysts for direct hydrazine fuel cells: From laboratory test to an electric vehicle. *Angew Chem*, 2014, 126(39): 10504
- [22] Lu Z Y, Sun M, Xu T H, et al. Superaerophobic electrodes for direct hydrazine fuel cells. *Adv Mater*, 2015, 27(14): 2361
- [23] Kang Q, Wang T, Li P, et al. Photocatalytic reduction of carbon dioxide by hydrous hydrazine over Au-Cu alloy nanoparticles supported on SrTiO₃/TiO₂ coaxial nanotube arrays. *Angew Chem*, 2015, 127(3): 855
- [24] Cummins D R, Martinez U, Sherehiy A, et al. Efficient hydrogen evolution in transition metal dichalcogenides via a simple one-step hydrazine reaction. *Nat Commun*, 2016, 7: 11857
- [25] Sun M, Lu Z Y, Luo L, et al. A 3D porous Ni-Cu alloy film for high-performance hydrazine electrooxidation. *Nanoscale*, 2016, 8(3): 1479
- [26] Xia X T, Zeng F, Zhang P S, et al. An ICT-based ratiometric fluorescent probe for hydrazine detection and its application in living cells and in vivo. *Sens Actuat B*, 2016, 227: 411
- [27] Zhang J Y, Wang H M, Tian Y F, et al. Anodic hydrazine oxidation assists energy-efficient hydrogen evolution over a bifunctional cobalt perselenide nanosheet electrode. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(26): 7649
- [28] Asazawa K, Sakamoto T, Yamaguchi S, et al. Study of anode catalysts and fuel concentration on direct hydrazine alkaline anion-exchange membrane fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(4): B509
- [29] Yin W X, Li Z P, Zhu J K, et al. Effects of NaOH addition on performance of the direct hydrazine fuel cell. *J Power Sources*, 2008, 182(2): 520
- [30] Yamada K, Yasuda K, Tanaka H, et al. Effect of anode electrocatalyst for direct hydrazine fuel cell using proton exchange membrane. *J Power Sources*, 2003, 122(2): 132
- [31] Kodera T, Honda M, Kita H. Electrochemical Behaviour of hydrazine on platinum in alkaline solution. *Electrochim Acta*, 1985, 30(5): 669
- [32] Zhang J, Wang Y X, Yang C J, et al. Elucidating the electrocatalytic oxidation of hydrazine over carbon nanotube-based transition metal single atom catalysts. *Nano Res*, 2021, 14(12): 4650
- [33] Wu L S, Wen X P, Wen H, et al. Palladium decorated porous nickel having enhanced electrocatalytic performance for hydrazine oxidation. *J Power Sources*, 2019, 412: 71
- [34] Cai Z X, Song X H, Wang Y R, et al. Electrodeposition-assisted synthesis of Ni₂P nanosheets on 3D graphene/Ni foam electrode and its performance for electrocatalytic hydrogen production. *ChemElectroChem*, 2015, 2(11): 1665
- [35] DeSario P A, Chervin C N, Nelson E S, et al. Competitive oxygen evolution in acid electrolyte catalyzed at technologically relevant electrodes painted with nanoscale RuO₂. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(3): 2387
- [36] Pi Y C, Zhang N, Guo S J, et al. Ultrathin laminar Ir superstructure as highly efficient oxygen evolution electrocatalyst in broad pH range. *Nano Lett*, 2016, 16(7): 4424
- [37] Chen S, Wang C L, Liu S A, et al. Boosting hydrazine oxidation reaction on CoP/co mott-schottky electrocatalyst through engineering active sites. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(20): 4849
- [38] Xu K, Ding H, Jia K C, et al. Solution-liquid-solid synthesis of hexagonal nickel selenide nanowire arrays with a nonmetal catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(5): 1710
- [39] Liu W W, Xie J F, Guo Y Q, et al. Sulfurization-induced edge amorphization in copper-nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets promoting hydrazine electro-oxidation. *J Mater Chem A*, 2019, 7(42): 24437
- [40] Sun Q Q, Zhou M, Shen Y Q, et al. Hierarchical nanoporous Ni(Cu) alloy anchored on amorphous NiFeP as efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and hydrazine oxidation. *J Catal*, 2019, 373: 180
- [41] Zhang J Y, Tian X N, He T, et al. *In situ* formation of Ni₃Se₄ nanorod arrays as versatile electrocatalysts for electrochemical oxidation reactions in hybrid water electrolysis. *J Mater Chem A*, 2018, 6(32): 15653
- [42] Zhu Y, Zhang J H, Qian Q Z, et al. Dual nanoislands on Ni/C hybrid nanosheet activate superior hydrazine oxidation-assisted high-efficiency H₂ production. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(2): e202113082
- [43] Kuang Y, Feng G, Li P S, et al. Single-crystalline ultrathin nickel nanosheets array from In Situ topotactic reduction for active and stable electrocatalysis. *Angew Chem*, 2016, 128(2): 703
- [44] Ma X, Wang J M, Liu D N, et al. Hydrazine-assisted electrolytic hydrogen production: CoS₂ nanoarray as a superior bifunctional electrocatalyst. *New J Chem*, 2017, 41(12): 4754
- [45] Li K X, Tong Y, He J F, et al. Anion-modulated CoP electrode as bifunctional electrocatalyst for anion-exchange membrane hydrazine-assisted water electrolyser. *Mater Horiz*, 2023, 10(11): 5277
- [46] Feng Z B, Wang E P, Huang S, et al. A bifunctional nanoporous Ni-Co-Se electrocatalyst with a superaerophobic surface for water

- and hydrazine oxidation. *Nanoscale*, 2020, 12(7): 4426
- [47] Babar P, Lokhande A, Karade V, et al. Trifunctional layered electrodeposited nickel iron hydroxide electrocatalyst with enhanced performance towards the oxidation of water, urea and hydrazine. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 557: 10
- [48] Wang Z Y, Xu L, Huang F Z, et al. Copper-nickel nitride nanosheets as efficient bifunctional catalysts for hydrazine-assisted electrolytic hydrogen production. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(21): 1900390
- [49] Hu S N, Tan Y, Feng C Q, et al. Synthesis of N doped NiZnCu-layered double hydroxides with reduced graphene oxide on nickel foam as versatile electrocatalysts for hydrogen production in hybrid-water electrolysis. *J Power Sources*, 2020, 453: 227872
- [50] Shrestha N K, Patil S A, Salunke A S, et al. Unprecedented urea oxidation on Zn@Ni-MOF with an ultra-high current density: understanding the competition between UOR and OER, catalytic activity limitation and reaction selectivity. *J Mater Chem A*, 2023(27): 14870
- [51] Wang G X, Chen J X, Li Y, et al. Energy-efficient electrolytic hydrogen production assisted by coupling urea oxidation with a pH-gradient concentration cell. *Chem Commun*, 2018, 54(21): 2603
- [52] Yan W, Wang D, Botte G G. Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochim Acta*, 2012, 61: 25
- [53] Tong Y, Chen P Z, Zhang M X, et al. Oxygen vacancies confined in nickel molybdenum oxide porous nanosheets for promoted electrocatalytic urea oxidation. *ACS Catal*, 2018, 8(1): 1
- [54] Forslund R P, Mefford J T, Hardin W G, et al. Nanostructured LaNiO₃ perovskite electrocatalyst for enhanced urea oxidation. *ACS Catal*, 2016, 6(8): 5044
- [55] Vedharathinam V, Botte G G. Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)₂ catalyst in alkaline medium. *Electrochim Acta*, 2013, 108: 660
- [56] Lin R J, Kang L Q, Zhao T Q, et al. Identification and manipulation of dynamic active site deficiency-induced competing reactions in electrocatalytic oxidation processes. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(6): 2386
- [57] Suárez D, Díaz N, Merz K M. Ureases: quantum chemical calculations on cluster models. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(50): 15324
- [58] Wang L, Ren L T, Wang X R, et al. Multivariate MOF-templated pomegranate-like Ni/C as efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and urea oxidation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(5): 4750
- [59] Zhu Y J, Liu C, Cui S W, et al. Multistep dissolution of lamellar crystals generates superthin amorphous Ni(OH)₂ catalyst for UOR. *Adv Mater*, 2023, 35(24): 2301549
- [60] Liu D N, Liu T T, Zhang L X, et al. High-performance urea electrolysis towards less energy-intensive electrochemical hydrogen production using a bifunctional catalyst electrode. *J Mater Chem A*, 2017, 5(7): 3208
- [61] Liu Q, Xie L S, Qu F L, et al. A porous Ni₃N nanosheet array as a high-performance non-noble-metal catalyst for urea-assisted electrochemical hydrogen production. *Inorg Chem Front*, 2017, 4(7): 1120
- [62] Zhu D D, Guo C X, Liu J L, et al. Two-dimensional metal-organic frameworks with high oxidation states for efficient electrocatalytic urea oxidation. *Chem Commun*, 2017, 53(79): 10906
- [63] Li F, Chen J X, Zhang D F, et al. Heteroporous MoS₂/Ni₃S₂ towards superior electrocatalytic overall urea splitting. *Chem Commun*, 2018, 54(41): 5181
- [64] Sha L N, Yin J L, Ye K, et al. The construction of self-supported thorny leaf-like nickel-cobalt bimetal phosphides as efficient bifunctional electrocatalysts for urea electrolysis. *J Mater Chem A*, 2019, 7(15): 9078
- [65] Wu F C, Ou G, Yang J, et al. Bifunctional nickel oxide-based nanosheets for highly efficient overall urea splitting. *Chem Commun*, 2019, 55(46): 6555
- [66] Hu Q, Zhu B, Li G M, et al. Interconnected phosphorus-doped CoO-nanoparticles nanotube with three-dimensional accessible surface enables high-performance electrochemical oxidation. *Nano Energy*, 2019, 66: 104194
- [67] Xie J F, Gao L, Cao S S, et al. Copper-incorporated hierarchical wire-on-sheet α-Ni(OH)₂ nanoarrays as robust trifunctional catalysts for synergistic hydrogen generation and urea oxidation. *J Mater Chem A*, 2019, 7(22): 13577
- [68] Zhang J Y, He T, Wang M D, et al. Energy-saving hydrogen production coupling urea oxidation over a bifunctional nickel-molybdenum nanotube array. *Nano Energy*, 2019, 60: 894
- [69] Zhu W X, Ren M R, Hu N, et al. Traditional NiCo₂S₄ phase with porous nanosheets array topology on carbon cloth: A flexible, versatile and fabulous electrocatalyst for overall water and urea electrolysis. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(4): 5011
- [70] Lin Y, Pan Y, Liu S J, et al. Construction of multi-dimensional core/shell Ni/NiCoP nano-heterojunction for efficient electrocatalytic water splitting. *Appl Catal B*, 2019, 259: 118039
- [71] Sun H, Min Y X, Yang W J, et al. Morphological and electronic tuning of Ni₂P through iron doping toward highly efficient water splitting. *ACS Catal*, 2019, 9(10): 8882
- [72] Zheng J L, Wu K L, Lyu C J, et al. Electrocatalyst of two-dimensional CoP nanosheets embedded by carbon nanoparticles for hydrogen generation and urea oxidation in alkaline solution. *Appl Surf Sci*, 2020, 506: 144977
- [73] Vilan A, Cahen D. Chemical modification of semiconductor surfaces for molecular electronics. *Chem Rev*, 2017, 117(5): 4624
- [74] Hou J G, Sun Y Q, Wu Y Z, et al. Promoting active sites in core-shell nanowire array as mott-schottky electrocatalysts for efficient and stable overall water splitting. *Adv Funct Materials*, 2018, 28(4): 1704447

- [75] 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 Am Chem Soc*, 2018, 140(2): 610
- [76] Wang C, Lu H L, Mao Z Y, et al. Bimetal catalysts: Bimetal Schottky heterojunction boosting energy-saving hydrogen production from alkaline water via urea electrocatalysis. *Adv Funct Materials*, 2020, 30(21): 2000556
- [77] Li C C, Liu Y W, Zhuo Z W, et al. Local charge distribution engineered by Schottky heterojunctions toward urea electrolysis. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(27): 1801775
- [78] Wang G X, Wen Z H. Self-supported bimetallic Ni-Co compound electrodes for urea- and neutralization energy-assisted electrolytic hydrogen production. *Nanoscale*, 2018, 10(45): 21087
- [79] Klerke A, Christensen C H, Nørskov J K, et al. Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities. *J Mater Chem*, 2008, 18(20): 2304
- [80] He S L, Huang Q, Zhang Y, et al. Evaluation of the performance of different anodes in the electrochemical oxidation of ammonia. *Water Air Soil Pollut*, 2015, 226(4): 89
- [81] Allagui A, Sarfraz S, Ntais S, et al. Electrochemical behavior of ammonia on Ni₉₈Pd₂ nano-structured catalyst. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(1): 41
- [82] Zhong C, Hu W B, Cheng Y F. Recent advances in electrocatalysts for electro-oxidation of ammonia. *J Mater Chem A*, 2013, 1(10): 3216
- [83] Oswin H G, Salomon M. The anodic oxidation of ammonia at platinum black electrodes in aqueous KOH electrolyte. *Can J Chem*, 1963, 41(7): 1686
- [84] Gerischer H, Mauerer A. Untersuchungen zur anodischen oxidation von ammoniak an platin-elektroden. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1970, 25(3): 421
- [85] Vidal-Iglesias F J, Solla-Gullón J, Pérez J M, et al. Evidence by SERS of azide anion participation in ammonia electrooxidation in alkaline medium on nanostructured Pt electrodes. *Electrochem Commun*, 2006, 8(1): 102
- [86] Vidal-Iglesias F J, Solla-Gullón J, Feliu J M, et al. DEMS study of ammonia oxidation on platinum basal planes. *J Electroanal Chem*, 2006, 588(2): 331
- [87] Endo K, Katayama Y, Miura T. A rotating disk electrode study on the ammonia oxidation. *Electrochim Acta*, 2005, 50(11): 2181
- [88] Herron J, Ferrin P, Mavrikakis M. Electrocatalytic oxidation of ammonia on transition-metal surfaces: A first-principles study. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 14692
- [89] Estejab A, Botte G G. DFT calculations of ammonia oxidation reactions on bimetallic clusters of platinum and iridium. *Comput Theor Chem*, 2016, 1091: 31
- [90] Buzzeo M, Giovanelli D, Lawrence N, et al. Elucidation of the electrochemical oxidation pathway of ammonia in dimethylformamide and the room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Electroanalysis*, 2004, 16(11): 888
- [91] Peng W, Xiao L, Huang B, et al. Inhibition effect of surface oxygenated species on ammonia oxidation reaction. *J Phys Chem C*, 2011, 115(46): 23050
- [92] Xu W, Du D W, Lan R, et al. Electrodeposited NiCu bimetal on carbon paper as stable non-noble anode for efficient electrooxidation of ammonia. *Appl Catal B*, 2018, 237: 1101
- [93] Huang J J, Cai J M, Wang J H. Nanostructured wire-in-plate electrocatalyst for high-durability production of hydrogen and nitrogen from alkaline ammonia solution. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(5): 4108
- [94] Badalyan A, Stahl S S. Cooperative electrocatalytic alcohol oxidation with electron-proton-transfer mediators. *Nature*, 2016, 535(7612): 406
- [95] You B, Liu X A, Liu X, et al. Efficient H₂ evolution coupled with oxidative refining of alcohols via a hierarchically porous nickel bifunctional electrocatalyst. *ACS Catal*, 2017, 7(7): 4564
- [96] Zhang L P, Chen R, Luo J Q, et al. Sustainable hydrogen and chemical production via photo-electrochemical reforming of biomass-derived alcohols. *Nano Res*, 2016, 9(11): 3388
- [97] Wei X F, Wang S, Hua Z L, et al. Metal-organic framework nanosheet electrocatalysts for efficient H₂ production from methanol solution: Methanol-assisted water splitting or methanol reforming? *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(30): 25422
- [98] Xiang K, Wu D, Deng X H, et al. Boosting H₂ generation coupled with selective oxidation of methanol into value-added chemical over cobalt Hydroxide@Hydroxysulfide nanosheets electrocatalysts. *Adv Funct Materials*, 2020, 30(10): 1909610
- [99] Zheng J A, Chen X L, Zhong X, et al. Hierarchical porous NC@CuCo nitride nanosheet networks: Highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting and selective electrooxidation of benzyl alcohol. *Adv Funct Materials*, 2017, 27(46): 1704169
- [100] Cui X, Chen M L, Xiong R, et al. Ultrastable and efficient H₂ production via membrane-free hybrid water electrolysis over a bifunctional catalyst of hierarchical Mo-Ni alloy nanoparticles. *J Mater Chem A*, 2019, 7(27): 16501
- [101] Dai L, Qin Q, Zhao X J, et al. Electrochemical partial reforming of ethanol into ethyl acetate using ultrathin Co₃O₄ nanosheets as a highly selective anode catalyst. *ACS Cent Sci*, 2016, 2(8): 538
- [102] Mahmoudian J, Bellini M, Pagliaro M V, et al. Electrochemical coproduction of acrylate and hydrogen from 1, 3-propandiol. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(7): 6090
- [103] Gao L F, Liu Z B, Ma J L, et al. NiSe@NiO_x core-shell nanowires as a non-precious electrocatalyst for upgrading 5-hydroxymethylfurfural into 2, 5-furandicarboxylic acid. *Appl Catal B*, 2020, 261: 118235
- [104] You B, Jiang N, Liu X A, et al. Simultaneous H₂ generation and biomass upgrading in water by an efficient noble-metal-free bifunctional electrocatalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(34): 9913

- [105] Jiang N, Liu X, Dong J M, et al. Electrocatalysis of furfural oxidation coupled with H₂ evolution via nickel-based electrocatalysts in water. *ChemNanoMat*, 2017, 3(7): 491
- [106] Jiang N, You B, Boonstra R, et al. Integrating electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation and hydrogen production via co-P-derived electrocatalysts. *ACS Energy Lett*, 2016, 1(2): 386
- [107] Deng X H, Kang X M, Li M, et al. Coupling efficient biomass upgrading with H₂ production via bifunctional Cu_xS@NiCo-LDH core-shell nanoarray electrocatalysts. *J Mater Chem A*, 2020, 8(3): 1138
- [108] Xie Y N, Zhou Z Y, Yang N J, et al. An overall reaction integrated with highly selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural and efficient hydrogen evolution. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(34): 2102886
- [109] Yang G C, Jiao Y Q, Yan H J, et al. Interfacial engineering of MoO₂-FeP heterojunction for highly efficient hydrogen evolution coupled with biomass electrooxidation. *Adv Mater*, 2020, 32(17): 2000455
- [110] Kubota S R, Choi K S. Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA) in acidic media enabling spontaneous FDCA separation. *ChemSusChem*, 2018, 11(13): 2138
- [111] Kerzenmacher S, Ducrée J, Zengerle R, et al. Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells. *J Power Sources*, 2008, 182(1): 1
- [112] Lee S R, Lee Y T, Sawada K, et al. Development of a disposable glucose biosensor using electroless-plated Au/Ni/copper low electrical resistance electrodes. *Biosens Bioelectron*, 2008, 24(3): 410
- [113] Liu W J, Xu Z R, Zhao D T, et al. Efficient electrochemical production of glucaric acid and H₂ via glucose electrolysis. *Nat Commun*, 2020, 11: 265
- [114] Lin C, Zhang P J, Wang S Y, et al. Engineered porous Co-Ni alloy on carbon cloth as an efficient bifunctional electrocatalyst for glucose electrolysis in alkaline environment. *J Alloys Compd*, 2020, 823: 153784
- [115] Lin C, Li H Q, Zhang P J, et al. Boosting water electrolysis with anodic glucose oxidation reaction over engineered cobalt nickel hydroxide nanosheet on carbon cloth. *J Electroanal Chem*, 2020, 861: 113946
- [116] Zhao L, Kuang X, Sun X, et al. Synchronously achieving highly efficient hydrogen evolution and high-yield synthesis of glucaric acid by MOF nanorod arrays. *J Electrochem Soc*. 2019, 166(12): H534
- [117] Tang W S, Zhang L N, Qiu T Y, et al. Efficient conversion of biomass to formic acid coupled with low energy consumption hydrogen production from water electrolysis. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(30): e202305843
- [118] Huang Y, Chong X D, Liu C B, et al. Boosting hydrogen production by anodic oxidation of primary amines over a NiSe nanorod electrode. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(40): 13163
- [119] Ding Y, Miao B Q, Li S N, et al. Benzylamine oxidation boosted electrochemical water-splitting: Hydrogen and benzonitrile co-production at ultra-thin Ni₂P nanomeshes grown on nickel foam. *Appl Catal B*, 2020, 268: 118393
- [120] Lyu C J, Zheng J L, Zhang R, et al. Homologous Co₃O₄||CoP nanowires grown on carbon cloth as a high-performance electrode pair for triclosan degradation and hydrogen evolution. *Mater Chem Front*, 2018, 2(2): 323
- [121] Hao S, Yang L B, Liu D N, et al. Integrating natural biomass electro-oxidation and hydrogen evolution: Using a porous Fe-doped CoP nanosheet array as a bifunctional catalyst. *Chem Commun*, 2017, 53(42): 5710
- [122] Huang C Q, Huang Y, Liu C B, et al. Integrating hydrogen production with aqueous selective semi-dehydrogenation of tetrahydroisoquinolines over a Ni₂P bifunctional electrode. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(35): 12142
- [123] Zhang M, Guan J, Tu Y C, et al. Highly efficient H₂ production from H₂S via a robust graphene-encapsulated metal catalyst. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(1): 119
- [124] Zhou Q W, Shen Z H, Zhu C, et al. Nitrogen-doped CoP electrocatalysts for coupled hydrogen evolution and sulfur generation with low energy consumption. *Adv Mater*, 2018, 30(27): 1800140