

质子交换膜电解水制氢阳极析氧反应催化剂的研究进展

曹雪洁, 杨 磊, 徐光宇, 焦丽芳

(南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要: 氢气被认为是一种清洁的能源载体。作为应对全球能源挑战的潜在解决方案, 各类可再生能源制氢工艺已受到广泛关注。质子交换膜(PEM)电解水技术具有启动和功率调节迅速的优点, 是目前唯一可以耦合可再生能源发电制备高纯度氢气的技术。催化剂是 PEM 电解水反应的关键材料, 尤其是阳极侧的析氧催化剂。本文首先回顾了 4 类主流的电解水制氢技术, 随后概述了铱基和钌基电催化剂在酸性析氧反应中的最新研究进展, 特别强调了对活性/稳定性增强策略的讨论。最后, 总结了该领域存在的问题和所面临的挑战, 并对未来的研究方向做出了展望。

关键词: 质子交换膜电解水制氢; 析氧反应; 铱基电催化剂; 钌基电催化剂

中图分类号: O61 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1861-12

网络出版时间: 2024-05-08



近年来, 化石能源的过度使用导致了能源衰竭、环境污染、气候变暖等一系列威胁人类生存与发展的严重问题, 这促使人们追求更清洁且可持续的燃料, 以替代传统的化石燃料, 如风能、太阳能、地热能和生物质能等可再生能源。在这方面, 氢气由于具有能量密度高($142 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$), 清洁和可持续发展性等优势, 被认为是全球能源转型发展的重要载体之一^[1]。目前, 世界上主要的发达国家都在积极部署发展氢能发展战略。随着“十四五”发展规划的发布, 氢能在中国未来能源体系的重要地位也进一步确定, 发展氢能技术, 推广氢能产业发展是国家和各省市地区都在考虑的重要事项。工业上, 主要通过煤炭、天然气、化工工厂等碳基能源的蒸汽重整制备氢气, 在制备环节会有二氧化碳排放, 没有实现低碳, 这种氢又叫做灰氢, 而当前全球主要制氢产能都属于灰氢; 在灰氢生产的过程中, 通过捕捉, 封存和利用二氧化碳, 从而实现零碳排放, 这种方式产生的氢气叫做蓝氢, 但是蓝氢的发展需要相关技术的突破; 电解水制氢是利用可再生能源生产高纯度氢气的一种有效、清洁的方法, 电力可以通过太阳能、水电、风能等可再生能源和核能发电获得,

可实现制氢的无碳、绿色, 这种氢被称为绿氢, 随着过去几十年可再生能源发电技术和水电解槽技术的发展, 电解水制绿氢迎来高增长期^[2]。

根据电解液的种类和操作条件, 电化学制氢技术主要分为: 碱性(AWE)、质子交换膜(PEM)、固体聚合物阴离子交换膜(AEM)和高温固体氧化物(SOEC) 4 种电解水技术, 如图 1 所示^[3]。AWE 在低浓度碱性溶液中工作, 采用石棉隔膜作为阴离子交换膜, 是目前电解水技术中最为成熟的, 但存在操作压力低、阴离子传输动力学缓慢、电流密度有限等问题。PEM 电解具有电流密度大、能量效率高、气体交叉小、工作温度宽、质量体积小等优点, 被认为是未来工业应用中极好的高纯制氢方法, 但在强酸性高氧化电位的恶劣环境中, 只有少部分贵金属可以满足 PEM 电解技术对于催化剂的要求。AEM 作为最新的电解水技术, 其潜力在于将碱性电解槽的低成本与 PEM 的简单、高效相结合, 但是 OH^- 的传导速度要比 H^+ 慢 3 倍, 导致了膜的传导性低, 催化动力学慢等问题。SOEC 在高压高温下运行, 电解效率很高并且不需要考虑电解液造成的装置腐蚀的问题, 但高温也导致了高能耗, 催化剂耐久性

收稿日期: 2024-01-11。 修订日期: 2024-01-16。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB4000200)

中国博士后科学基金(2023M741810)

第一作者: 曹雪洁(1996), 女, 博士研究生。

通信作者: 焦丽芳(1976), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-11. Revised date: 2024-01-16.

First author: CAO Xuejie (1996-), female, Doctoral candidate.

E-mail: 15947320803@163.com

Correspondent author: JIAO Lifang (1976-), female, Ph.D., Professor.

E-mail: jiaolf@nankai.edu.cn

差等问题。从材料、性能、效率和成本, 4 种电解水技术都有自身的优势和挑战。目前, SOCE 和 AEM 作为新兴技术尚处于基础材料研发阶段, PEM 电解槽成为了国际上许多新建项目的首选, 其市场渗透率也在逐步扩大^[4]。

尽管 PEM 电解水技术具有许多优点和光明的应用前景, 但该技术的实际大规模应用受限于电催化剂在酸性环境下过高的成本和不稳定性, 特别是对于需要同时适用于酸性和强氧化环境的阳极析氧催化剂^[5-6]。为了解决这些问题, 科学家在减少贵金属用量、开发非贵金属催化剂、提高催化剂的内在催化活性和增强催化剂在酸性电解质中的耐久性方面进行了大量的研究^[7]。目前商用 PEM 电解水技术应用的氧析出反应(OER)催化剂是铱基催化剂, 德国 Heraeus 集团开发的 PEM 电

解槽用负载型 IrO_x 催化剂, 铱的质量可降至 30%~50%, 比传统催化剂降低了 40% 的贵金属成本, 性能高 3 倍。目前铱的平均用量在 $0.3\sim 0.4\text{ g}\cdot\text{KW}^{-1}$ 之间, 而 Heraeus 下一代催化剂的目标是实现 $0.08\sim 0.1\text{ g}\cdot\text{KW}^{-1}$ 的铱用量。虽然 Ir 基催化剂在质子交换膜电解水(PEMWE)中表现出高活性和高稳定性, 但是为了促进 PEMWE 的规模应用, 开发具有相当性能、高稳定性、低成本的非 Ir 催化剂同样十分必要。

本文首先简要介绍了几种主要的制氢技术, 并强调了 PEM 电解水技术其中的优势。随后, 重点叙述了用于 PEM 水电解的铱基和钌基 OER 电催化剂的研究进展, 并针对其活性/稳定性进行了详细的讨论, 提出了 PEM 水电解技术在未来制氢应用中面临的挑战和发展前景。

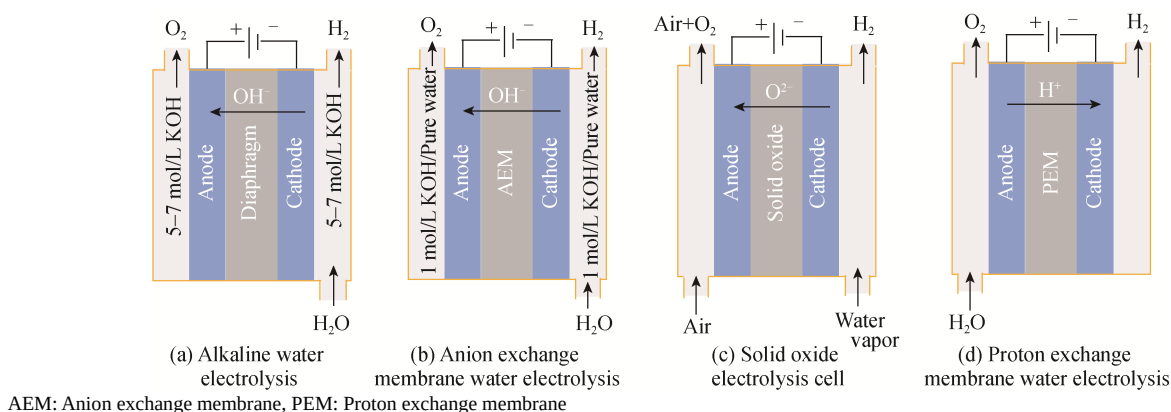


图1 电解水制氢技术的工作原理

Fig. 1 Operating principles of water electrolysis technology

1 电解水制氢技术

1.1 AWE

AWE 通常在 $30\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的较低温度下工作, 使用浓度为 20%~30% (质量分数) 的碱性 KOH/NaOH 水溶液作为电解质。在碱性电解槽中, 采用石棉、陶瓷、尼龙等多孔材料作为隔膜。自 1789 年 Troostwijk 和 Diemann 开创以来, AWE 已经成为一项成熟的技术, 成本低且运行方便, 用于氢气大规模制造已长达一个多世纪^[8]。然而, 因为液体电解质和隔膜的存在, 使得电解槽难以在高电流密度的条件下运行, 最大工作电流密度仅能达到 $400\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 同时, AWE 电解效率也很低($\sim 60\%$), 因为阳极产生的氧气会扩散到阴极, 被重新还原成水, 而且氧气穿透多孔石棉隔膜到另一侧会有爆炸危险; 另外, AWE 的启动响应反应慢, 不能够适应可再生能源电力波动性的特点, 所以只可以和电网联用制氢。

1.2 AEM

为解决上述 AWE 电解水技术中存在的问题, 将 AWE 和 PEM 技术相结合开发了一种阴离子交换膜技术^[9], 该技术使用阴离子交换膜作为隔膜, 电解液是纯水或者低浓度的碱液, 通过 OH^- 从阴极转移至阳极来实现电解水制取氢气。该技术改进了 AWE 的效率低, 电流密度小, 气体启动响应慢等问题, 可以更好地适配低成本的非贵金属催化剂, 从而降低成本。但由于 OH^- 的传导速度要比 H^+ 慢 3 倍, 导致了膜的离子电导率低, 以及膜在高温强碱条件下稳定性差等问题, 目前 AEM 尚处于基础材料研发阶段, 距离大规模应用还需要长时间的发展。

1.3 SOEC

SOEC 是一种高温水电解技术^[10], 通常需要在 $700\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温高压下工作, 最常用的电解质材料是氧化钇-氧化锆, 这是传统的高温氧离子导体, 蒸汽替代液态水直接电离成 H_2 和 O_2 。高温也使电

化学活性提升,从而提高了电解水效率,SOEC 的电解效率高达 90%以上,极大地节约了电力成本。但是由于 SOEC 电解水制氢过程中需要苛刻的工作温度,这对于很多材料的耐高温性和耐腐蚀性提出了更高的要求。同时,产生的氢气可以与蒸汽形成混合物,需要额外的程序才能获得高纯度的氢气。

1.4 PEM

PEM 电解水技术是 20 世纪 70 年代发展起来的^[11],与 AWE 技术相比,PEM 电解水用全氟磺酸质子交换膜作为固体电解质替代石棉膜,只允许 H^+ 在阴阳极之间传递,提高了电解的安全性和氢气的纯度。PEM 的应用也使得阴阳极间的距离缩减到几百微米甚至几十微米,显著地减少了由离子迁移引起的这一部分能耗。如图 1d 所示,PEM 电解槽由内到外依次是质子交换膜、阴阳极催化层、阴阳极气体扩散层、阴阳极端板等。PEM 电解技术的原理可以简单归结为:水从阳极侧进入,经过阳极端板,在通过扩散层最后到达阳极催化层,然后得到氧气,电子和质子。随后,电子经外电路,质子经过质子交换膜到达阴极端并产生氢气。在电解过程中,只需要向电解槽内注入去离子水,不注入任何电解添加剂。PEM 电解水有多种优点,如电流密度大、能量效率高、气体渗透性低、设备紧凑,易于操作和维护等。尤其是启停响应迅速的优点,可以与可再生能源电力波动性的特点相匹配,是唯一可以到达欧盟规定的电解槽制氢响应时间小于 5 s 的电解水制氢技术。然而,用于 PEM 电解的最先进的电催化剂都是贵金属催化剂(Pt、Ir、Ru),这些贵金属的高昂成本使得 PEM 电解水相比碱性电解水技术需要相对更高的投资成本,降低 PEM 电催化剂的成本并提高其固有活性已成为该领域的研究热点。

2 用于 PEM 电解水制氢的阳极催化剂

在 PEM 电解水过程中,电解效率主要取决于阳极和阴极过电势的大小。相比于阴极 2 电子转移步骤的析氢反应,阳极 4 电子转移步骤的 OER 反应往往是速控步骤,阳极过电势远远高于阴极过电势,一般需要 200~500 mV 的过电位来驱动 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。值得注意的是,PEM 电解水所需质子交换膜的强酸特性和高的阳极电解电压(要求阳极催化剂能够在强酸、强氧化环境下长期稳定工作)极大地限制了催化材料的选择范围。不同金属的 OER 活性遵循以下规律: $Ru>Ir>Rh>Pd>Pt>Au$,而

稳定性规律相反,遵循 $Au>Pt>Pd>Rh>Ir>Ru$ ^[12]。根据不同金属 OER 活性和稳定性规律,目前商业上 PEM 电解槽阳极端广泛使用贵金属二氧化铱(IrO_2)为基准催化剂,但是贵金属 Ir 作为世界上最贵的金属之一,其价格极其昂贵。所以对于 Ir 基催化剂,研究人员将研究重点集中于降低催化剂中 Ir 含量方面,但是 Ir 含量仍普遍高于 40%(质量分数)。因此,发展高效稳定和低成本的非 Ir 基析氧催化剂也是 PEM 电解水制氢技术发展的研究重点之一。相比于 Ir,金属 Ru 具有更高的析氧催化活性,而且价格仅是 Ir 的十分之一,在 PEM 电解水中具有极大应用潜力,近年来,不同类型的 Ru 基催化剂在酸性 OER 领域取得了一系列重要进展,有望替代 Ir 基催化剂。因此,本文将详细介绍 Ir 基催化剂和 Ru 基催化剂在 PEM 电解水制氢中的研究进展。

2.1 Ir 基催化剂

2.1.1 Ir 金属和 Ir 合金催化剂 因为 OER 反应发生在催化剂的表面,所以通过缩小 Ir 金属催化剂的尺寸或者改变其形貌或者几何结构,可以增大 Ir 金属的比表面积,从而暴露更多的活性位点。Fu 等^[13]报道了一种超小的 Ir 纳米颗粒催化剂,用于酸性 OER 反应,通过胶体法,得到了分散良好的平均尺寸为 1.8 nm 的 Ir 纳米颗粒(Ir NPs),得益于超小的尺寸和均匀的分布, Ir NPs 催化剂表现出超越商业 IrO_2 的酸性 OER 性能。此外,改变 Ir 金属的形貌结构,也是提高其催化性能的一种有效手段。Jiang 等^[14]通过双嵌段共聚物模板(PEO-b-PS)合成了二维介孔金属 Ir 纳米片,该结构可以暴露丰富的催化活性位点,在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 的电解液中, $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 对应的过电位是 240 mV, Tafel 斜率为 $40\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$,优于当时已经报道的大部分催化剂的性质,由二维超薄 Ir 纳米片组成的三维超结构催化剂同样可以增加活性表面积和活性位点,从而提高催化剂的活性和稳定性。除了纳米片结构外,其他的纳米结构,例如, Ir 金属团簇^[15], Ir 金属纳米中孔结构^[16]等也被报道可以有效提高 Ir 的酸性 OER 性能。

为了降低 Ir 的用量并且提高 Ir 的催化活性,将 Ir 分散或者沉积在高导电性,高耐腐蚀性的基底上是一种有效的策略,这种策略不仅可以增加暴露的 Ir 活性位点的数量,还可以优化 Ir 金属的电子结构。碳基材料由于其优良的导电性,是良好的载体之一。目前报道的关于碳基材料做载体的有碗状碳载体^[17]、石墨烯载体^[18],氮掺杂氮化碳/

氮掺杂碳载体(g-C₃N₄/NG)^[19], 三维石墨泡沫载体等^[20]。然而碳基材料在工业电流密度(>0.5 A·cm⁻²)下会发生严重的碳氧化反应, 因此碳基材料的应用受到限制。另一类载体是金属氧化物载体, 邢巍等^[21]用可以在酸性高电位条件下稳定存在的 Nb₂O₅ 作为载体负载 Ir 金属, 在更低电位下形成了 Ir—O 配位结构, 在高电位时 Ir 上过饱和配位的氧物种向载体迁移, 最终抑制了 Ir 的深度氧化与溶出。得益于氧物种动态可逆的迁移转化, 该催化剂展现出优异的 PEM 性能, 达到 3 A·cm⁻² 的电流密度仅需要 1.839 V 的槽电压, 并可在 2 A·cm⁻² 下稳定运行超过 2000 h, 具有显著的耐久性, 更重要的是, 其在风电耦合运行条件下同样表现出优异的稳定性。此外, TiO₂^[22]、TiON^[23]、ZrTaO^[24]、Zr₂ON₂^[25]、MoO₃^[26] 等材料也可以作为负载 Ir 的载体。除了在酸性条件下可以稳定存在以外, 载体的导电性也是影响催化剂性能的重要因素, 所以导电的 ATO (Antimony doped tin oxide) 纳米颗粒^[27–28]是很有希望的核心候选材料。

单原子催化剂(SACs)可以最大限度地提高原子利用效率和降低贵金属的用量, 为具有高成本效益电催化剂的制备提供了一种有效的途径。制备 Ir 单原子的方法可以分为 2 种: 第 1 种是将 Ir 单原子负载在具有氮元素的基底上, 通过 Ir—N 耦合的作用, 锚定 Ir 单原子, 例如高稳定的 Ir SAC 负载于含氮碳纳米管的 Fe NPs 表面(Ir-SA@Fe@NCNT)^[29], Ir SAC 位点负载于三维氮掺杂碳基底上(AD—HN—Ir)^[30]以及 Ir—SAC 在空间上被限制在具有强化学偶联的氨基官能化碳基质(NH₂—C)中, 形成了具有大量 d 带空穴的高负载 Ir 单原子催化剂(h—HL—Ir—SACs)^[30–31]。另一种制备 Ir 单原子催化剂的方法是将其引入到稳定的氧化物中形成 Ir—O 键, 从而形成 Ir SAC 活性位点。Shan 等^[32]将 Ir SAC 整合到 Co₃O₄ 结构的阳离子亚晶格中(Ir_xCo_{3-x}O₄), 由于 Ir 与 Co₃O₄ 载体之间的强相互作用, Ir_{0.06}Co_{2.94}O₄ 催化剂在酸性条件下表现出良好的耐腐蚀性和小的氧化电位。同济大学 Zhu 等人利用简单的机械力化学法成功制备了 Ir SAC 掺杂的尖晶石 Co₃O₄ 纳米材料用于酸性 OER, 其中 Ir 的原子比仅为 1.05%^[33]。

另一种减少 Ir 用量的有效策略是通过将 Ir 与过渡金属合金化来增加催化剂中暴露的 Ir 位点, 例如, Liu 等^[34]报道了一种 IrCuNi 深凹纳米立方体(DCNCs)催化剂, 得益于具有富含 Ir 的表面的凹形纳米立方体结构和三元合金的电子效应, IrCuNi

DCNC 具有较高的 OER 活性和耐用性。在 1.53 V 时, 质量活性为 6.6 A·mg_{Ir}⁻¹, 是原始 Ir 的 19 倍。其他的 IrM 合金结构(M 为 Co^[35–37]、Ni^[38–41]、Fe^[42]、Te^[43]、Pd^[44–45]、Cu^[34, 46]、W^[47]、Pt^[48])在酸性 OER 中同样可以实现高的酸性 OER 性能。与有序金属合金不同, 高熵合金(HEA)具备独特的化学无序性和局域环境的畸变, 使其表现出优异的酸性 OER 性能。ZnNiCoIrX-HEA (X 为 Fe 和 Mn)^[49]和 IrFeCoNiCu-HEA^[50]通过高熵效应限制了元素的扩散, 同时调整了 Ir 活性位点的电子结构, 改变了聚能和吸附能, 从而抑制了元素的溶解。

2.1.2 Ir 基氧化物催化剂 与 Ir 金属催化剂相比, Ir 氧化物催化剂在 OER 的强酸和氧化的条件下具有更强的活性和稳定性。实际上, Ir 金属或者 Ir 合金催化剂的真正活性位点是在反应过程中表面氧化生成的 IrO_x 物种, Ir 氧化层也可作为钝化层在 OER 过程中保护内层的金属 Ir。Cherevko 等^[51]的研究结果表明: 在酸性条件下, OER 活性为 IrO₂<<RuO₂≈Ir<<Ru, 而稳定性顺序相反, 按照 IrO₂>>RuO₂>Ir>>Ru 的顺序递减。所以目前针对 Ir 氧化物的研究主要集中在如何提高 Ir 氧化物催化剂的活性以及降低 Ir 的用量等关键问题上。

因为 RuO₂ 的活性相对较高, 而 IrO₂ 的稳定性更好, 因此制备 IrRu 双金属氧化物或者 Ru 掺杂 IrO_x 是制备高活性和高稳定性催化剂的一种有效的策略。Zhuang 等^[52]以金属有机框架为模板, 通过分散-蚀刻-镂空的方法, 制备了一种高活性、高稳定性的 RuIrO_x 纳米笼式催化剂。这种具有丰富介孔的开放式纳米网笼结构可以同时提高 Ru/Ir 的原子利用率和催化活性位点的暴露, 该催化剂仅需要 233 mV 就可以达到 10 mA·cm⁻² 的电流密度。五元高熵钌铱基氧化物(M-RuIrFeCoNiO₂)^[53]、二维 Ru_{0.5}Ir_{0.5}O₂ 固溶体^[54]、非晶多孔铱-氧化钌纳米带^[55]、金属间化合物 RuIrO_x^[56]等催化剂均在酸性 OER 中表现出优于 RuO₂ 和 IrO₂ 的活性和稳定性。除了 Ru 金属外, 引入其他非贵金属也可以改变 Ir 氧化物的电子结构, 从而增加催化剂活性降低 Ir 的用量。前过渡金属在强酸中具有相对较高的耐腐蚀性, 例如金属钪修饰的氧化铱(IrHf_xO_y)在碱性和酸性电解质中都显示出了极好的 OER 活性与稳定性^[57]。Wang 等^[58]报道了反向掺杂 IrO_x/Ti 催化剂, Ti 的引入减弱了 Ir—O 之间的相互作用, 阻碍了晶格氧机理发生时的 O—O 耦合反应, 所以抑制了 Ir 位点的过氧化, 仅需要 254 mV 就可以达到 10

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 并且可以稳定运行超过 100 h。Zheng 等^[59]基于磁控管簇源方法, 制备了质量选择的铱钽氧化物催化剂($\text{Ir}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_{2.45}$), 其在酸性 OER 中的质量活性远高于商用 IrO_2 催化剂。 W-IrO_2 ^[60]、 Nb-IrO_2 ^[61]、 TaTm-IrO_2 ^[62]等前过渡金属掺杂的 IrO_2 催化剂同样具有优异的酸性 OER 性能。

除了引入其他金属掺杂外, 还可以通过将 Ir 氧化物分散在具有高稳定性的载体上, 从而减少 Ir 用量, 并且 Ir 氧化物和载体之间强烈的相互作用也可以改变 Ir 的电子结构, 从而提高 Ir 的活性。Wang 等^[63]将 1~2 nm 的 IrO_2 颗粒均匀致密锚定在 TaB_2 纳米片表面, 研究发现: IrO_2 颗粒相互连接, 与金属性 TaB_2 载体共同构成电子传输网络; 同时, TaB_2 表面的无定形氧化层(TaO_x)与 IrO_2 纳米颗粒具有强电子相互作用, 在 PEM 电解槽中评估应用潜力, 当阳极铱金属载量低至 $0.15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电解槽在 1.9 V 电压下的电流密度可以达到 $2.52 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Hartig-Weiss 等^[64]报道了 ATO 负载的 Ir 氧化物催化剂, 得益于 Ir 氧化物均匀的分散和金属-支撑相互作用, 该催化剂具有优异的 OER 活性。

钙钛矿型的 Ir 基氧化物能够有效降低催化剂中贵金属含量, 并且具有结构和成分灵活性的优势, 广泛应用于酸性 OER 的研究。Diaz 等^[65]制备了一系列 Ir 基双组份钙钛矿催化剂(Ba_2MIrO_6 , M 为 Y、La、Ce、Pr、Nd 和 Tb), Ir 的含量小于 32%(质量分数), 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 中展现出优异的活性和同 IrO_2 相似的稳定性, 优化 B 位点和 O^{2-} 的轨道相互作用可以减弱 Ir 原子上氧中间体的吸附能, 从而提高 Ir 基钙钛矿的活性。Liang 等^[66]高通量合成了 66 种具有不同 Ti、Ru、Ir 原子比例的 $\text{SrTi}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z\text{O}_3$ 钙钛矿固溶体材料, 构建了该材料体系的组分-活性-稳定性相图, 得出具有低铱含量、高催化活性和长时间稳定性的理想催化剂区域 ($0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.1 \leq y \leq 0.2$, $0.5 \leq z \leq 0.8$)。

2.2 Ru 基催化剂

2.2.1 Ru 金属和 Ru 合金催化剂 Ru 具有合适的氧中间体吸附强度, 被认为是酸性 OER 中最有前途的活性材料之一。此外, Ru 的自然资源丰富, 价格也比 Ir 金属更便宜。但是 Ru 基催化剂在强酸强氧化条件下并不稳定。这是由于晶格氧参与 OER 反应并产生氧空位, 并且 Ru 基材料在低电压下会被过度氧化为可溶性的高价态物质。所以, 如何提高 Ru 基催化剂在酸性介质中的稳定性, 一直是科研人员研究的重点。

制备高稳定性的 Ru 单原子或者 Ru 团簇催化剂可以避免 OER 反应过程中催化剂晶格氧参与, 是解决 Ru 基催化剂稳定性差的有效途径之一。Yao 等^[67]通过酸刻蚀和电化学浸出的方法, 合成了表面具有丰富缺陷结构的 PtCu 合金作为锚定 Ru 单原子的载体, 避免了 Ru 的过氧化和溶解。进一步通过外层 Pt 壳所产生的压缩应力调控分散在金属载体上的单原子 Ru 的电子结构, 优化氧中间体的吸附能, 进而提高单原子 Ru 的 OER 活性。在酸性 OER 中, 该 Ru 单原子合金催化剂相对于商业 Ru 基催化剂的过电位降低了约 30%, 稳定性提高了约 10 倍。Hao 等^[68]通过精确控制 Ru 单原子在 Co_3O_4 表面的锚定位点, 实现了反应机理从晶格氧机理(LOM)到吸附质演化机理的转变, 提出了原子尺度上激活质子供体-受体功能的优化机制, 打破了 OER 路径中活性-稳定性的限制关系, 同时提高了 Ru 单原子催化剂的活性和稳定性。将 Ru 金属负载于高稳定性的载体上, 也是提高其稳定性的一种策略。Bai 等^[69]报道了一种 Ru 团簇负载在硼碳氮载体上的新型 OER 电催化剂(Ru-BNC), 其中 BCN 中活性 N 的孤电子对与金属配位, 形成高度稳定的 Ru—N 键, 得益于类石墨烯结构, 0.5Ru-BCN 催化剂表现出比 RuO_2 更大的导电性。

合金化也是提高 Ru 基催化剂稳定性的一种有效策略, 例如通过高通量计算方法, 研究了一系列 Ru—M(M 为 Pd、Ir、Cu、Co、Re、Cr 和 Ni)合金催化剂在酸性 OER 中的催化性能, 并且通过实验合成进行验证。结果表明, Ru—Co, Ru—Cu 和 Ru—Ir 催化剂展现了比没有合金化的 Ru 催化剂更好的 OER 性能^[70]。此外, An 等^[71]报道了一种在 20 000 次循环伏安循环中具有显著耐久性的稳定 RuMn 合金电催化催化剂, 试验结果表明: 由于 Ru 的强结合强度, 使 RuMn 合金催化剂表面在 OER 过程中原位生长出具有保护性 RuO_x 层, 提高了 RuMn 的耐久性。由于 Ir 具有很好的稳定性, 而 Ru 具有很好的活性, 所以 RuIr 合金被广泛应用于酸性 OER 领域。一方面, Ir 可以通过电子结构调控抑制稳定的 RuO_2 转变为不稳定的 $\text{Ru}(\text{OH})_x$, 提高 Ru 稳定性, 另一方面, 核壳结构 RuIr 合金中 Ir 氧化层的包覆也可以实现 Ru 结构的稳定^[72-73]。

2.2.2 Ru 基氧化物催化剂 在酸性 OER 强氧化条件下, 相比于 Ru 金属催化剂, Ru 基金属氧化物通常具有更优异的稳定性和活性, 但是如何提高稳定性仍然是 RuO_2 研究的重心。通过原位电感耦合

等离子体-质谱法(ICP-MS)研究 Ru 在酸性 OER 过程中的溶出模式, 在 OER 反应之前(<1.4 V), 已经存在 Ru 的溶出, 高于 1.4 V 时, 形成 RuO_4 , 作为活性的来源, 但同时裂解为 RuO_2 和 O_2 , 造成 Ru 的溶出^[74]。

金属载体相互作用(SMSI)是将纳米粒子固定在载体上, 以提高其稳定性并控制其空间分布的一种策略。载体与纳米粒子的相互作用会产生新的界面现象, 从而提高催化剂的性能。徐成彦等^[75]利用碳化钨纳米片作为载体, 将 RuO_2 纳米颗粒锚定在上面(RuO_2 -WC NPs), 得益于强的催化剂-载体相互作用, 该催化剂具有低负载量的 Ru(4.11%, 质量分数), 高活性和高稳定性。Lin 等^[76]报道了一种 Ru 原子阵列负载在 $\alpha\text{-MnO}_2$ 上(Ru-MnO_2)的 OER 电催化剂, 其中 Ru 原子取代了 MnO_2 中部分 Mn 原子位点, 从而使 Ru-Ru 之间的距离缩短, 有利于进行 O—O 自由基直接耦合的反应路径, 克服了传统吸附质演化机制的过电位限制, 增强了活性; 并且在 OER 过程中, Ru 离子与 MnO_2 之间进行动态阳离子交换反应, 减少了 Ru 离子的溶出, 进一步增强催化剂的耐腐蚀性。

掺杂策略也是一种提高催化剂性能的常用方法, 通过引入其他的原子改变活性位点 Ru 的几何结构和电子结构。Sargent 等^[77]将 Sr 和 Ir 掺杂进入金红石型 RuO_2 催化剂中(SrRuIr), 稳定性的提高得益于 Ru—O—Ir 强烈的相互作用, 抑制晶格氧参与反应; 活性的提高得益于 Sr 掺杂调节了 Ru 的电子结构, 增加了低电子占据数的 e_g 轨道数量。 SrRuIr 催化剂仅需要 190 mV 的过电位就可以到达 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 并且可以在该电流密度下稳定运行 1500 h。Wu 等^[78]报道了一种 Ni 掺杂 RuO_2 的超稳定催化剂(Ni-RuO_2), 通过 Ni 掺杂提高了表面 Ru 原子和 O 原子的稳定性, 将 Ni-RuO_2 作为阳极催化剂应用于 PEMWE 器件中, 使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 作为电解液, 可以在 $200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定运行 1000 h。Li^[79]、Nb^[80]、Nd^[81]、Mo^[82]、W^[83]、Mn^[84–85]、Re^[86]、Rh^[87]、Pt^[88]、Zn^[89–90]、Al^[91]、In^[92]和 Sn^[93]等均被报道对于 RuO_2 催化剂的性能提高具有积极作用。除了阳离子掺杂外, Xue 等^[94]创新性的提出了一种含氧阴离子掺杂保护策略, 通过利用含氧阴离子中配位不饱和的 O 原子与 RuO_2 表面的配位不饱和 Ru 原子键合形成饱和位点, 从而稳定 RuO_2 表面上的晶格氧, 合成的 $\text{Ba}_{0.3}(\text{SO}_4)_\delta\text{W}_{0.2}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ 催化剂在三电极电解池中

在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的恒电流测试中可稳定运行 1000 h, 将该催化剂装配在 PEMWE 阳极, 并使用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 作为电解质时, 其在 $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的水电解电流密度下可稳定运行 300 h。

将 Ru 氧化物与其他金属氧化物结合制备 Ru 基金属氧化物固溶体是提高 Ru 的利用率, 同时改变 Ru 位点电子结构和提高电催化剂催化性能的有效途径。Shi 等^[95]通过离子交换的方法制备了一种超稳定的 SnRuO_x 固溶体催化剂, 并创新地提出通过改变引入的具有不同电负性的杂原子来改变 Ru 的电荷, 并且用 Ru 的电荷数作为预测催化剂反应路径的描述符, 将该催化剂应用于 PEMWE 阳极, 使用纯水作为电解质时, 其在 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下可以稳定运行超过 1300 h, 电位衰减速率仅为 $53\text{ }\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, 刷新了 Ru 基催化剂的稳定性纪录。Cr^[96]、Ti、Mn^[97]等金属氧化物也具有金红石构型, 所以可以和 RuO_2 形成稳定的固溶体结构, 在酸性 OER 中均表现出优异的性能。

$\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 烧绿石结构在酸性 OER 中具有优异的活性和稳定性, 并且其 Ru 的质量分数远低于 RuO_2 , 但就实际应用而言, 其稳定性仍需要进一步提升。Feng 等报道了一系列 Zn 掺杂^[98]、Mg 掺杂^[99]、Ca 掺杂^[100]的烧绿石酸性析氧催化剂, 这些杂原子取代了 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 烧绿石结构中的 Y^{3+} 位点, 研究了 A 位掺杂策略对烧绿石催化剂电子和表面结构的影响。但是 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 烧绿石的制备大多需要经过高温($1100\text{ }^\circ\text{C}$)和长时间焙烧(12 h), 严苛的合成条件降低了技术的经济可行性。因此, Zhang 等^[101]通过用 Pb 离子取代 Y 离子, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下仅需煅烧 6 h 就可以制备出高性能的烧绿石催化剂(YPRO), 低温合成的 YPRO 催化剂具有丰富的空隙和缺陷结构, 并且在局部产生了微压缩应力, 使 Ru—O 键缩短, Ru—O—Ru 键角增大, 优化了 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 烧绿石的电子结构, 与和 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 和商用 IrO_2 相比, OER 催化活性分别提高了 4.8 倍和 30 倍。Ir 基钙钛矿催化剂 SrIrO_3 在酸性 OER 中具有优异的性能, 所以 SrRuO_3 钙钛矿结构的 Ru 基催化剂也被广泛研究。Rodríguez-garcía 和 Retuerto 等^[102–103]先后报道了 K 掺杂和 Na 掺杂的 SrRuO_3 型催化剂, Na 掺杂增加了 Ru 的氧化态, 使 O 的 p 带和 Ru 的 d 带中心正向移动, 减弱了 Ru 和氧中间体吸附的强度, 增加其电催化活性。在稳定性提高方面, Na 掺杂使 Ru 具有更高的溶解电位, 使 RuO_6 的八面体结构更规整, 阻碍了 Ru 的溶解。Miao 等^[104]

报道了一种复杂的新型 Ru 基钙钛矿型催化剂 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, Ru 的 4d 带中心降低, 导致较弱的 Ru—O 结合强度, 优化了活性; 另外, 减弱的 Ru—O 键共价性, 使晶格氧的氧化还原活性降低, 提高了催化剂稳定性。

3 结论与展望

在碳中和的背景下, 新能源替代传统能源是历

史发展的必然趋势。目前 PEMWE 制氢的发展方兴未艾, 实现大规模商业化仍然需要攻克多个技术环节。目前, 对铱基和钌基材料的广泛研究已经促进了高活性和稳定的 OER 催化剂的开发, 这在设计商业可行的 PEM 水电解技术方面发挥了至关重要的作用。本综述通过关注有限数量的最新报道的工作, 概述了这些电催化剂的最新研究进展, 特别强调了活性/稳定性增强策略的设计(图 2)。

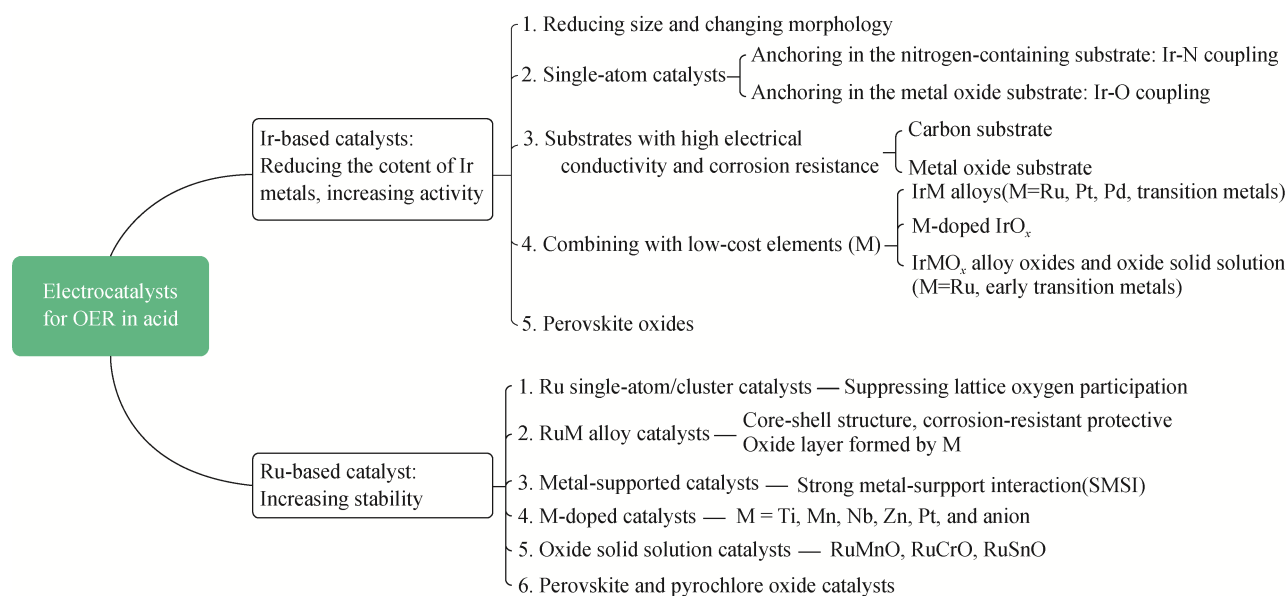


图 2 高性能酸性 OER 电催化剂开发策略

Fig. 2 Strategies for developing acidic OER electrocatalysts with high performance

尽管该类 OER 催化剂的研究取得了显著进展, 但仍然存在一些需要解决的问题:

1) Ir 基材料仍然是应用于酸性 OER 的最佳催化剂。但是 Ir 金属在国内的储量非常少, 一旦 PEM 制氢大规模使用, 国内产业就会面临原材料极度依赖外国进口的供应链风险。所以, 针对 Ir 基催化剂, 如何在保证活性和稳定性不下降的前提下, 进一步降低 Ir 贵金属用量和膜电极 Ir 载量仍然是有待攻克的问题。开发具有高稳定性和高导电性的载体型催化剂是降低 Ir 用量的一种有效手段。根据 Pourbaix 等提出的电势-pH 图的结果^[105], 特定元素的金属氧化物(Ti、Ta、Nb、W 和 Mo)可以稳定存在于强酸强氧化条件, 具有好的耐腐蚀性, 但是这些载体的导电性不如碳载体和金属载体, 在这一点上, 可以通过合成方法的优化使铱催化剂具有很好的连续性, 形成致密导电层, 从而提高载体催化剂的导电性。

2) 在可大幅度提高稳定性的前提下, Ru 基催化剂也是一类有应用潜力的 OER 催化材料。提高

Ru 基催化剂酸性 OER 的稳定性可以从 2 个方面入手: 一方面从材料本身入手, 可以合成负载型或者固溶体型 Ru 基催化剂, 通过加入可以在酸性 OER 条件下稳定存在的金属来降低不稳定 Ru 元素的占比; 另一方面可以通过调控 OER 反应路径提高 Ru 基催化剂的稳定性。首先可以通过抑制 LOM 机理, 来稳定晶格氧, 防止 Ru 基催化剂的结构坍塌。对于发生 LOM 机理的催化剂, 可以考虑引入其他元素稳定带有氧空位的结构, 还可以探索例如双活性位点机制(OPM)等新的反应机理, 反应机理的确认需要对反应中间体进行实时监测, 这就对原位电化学检测和同位素标记实验提出了新的挑战。此外, 需要关注 Ru 金属在 OER 反应过程中的自沉积现象, 有研究表明反应过程中溶解在电解液中的 Ru 离子在特定条件下可以重新沉积在催化剂上, 从而减少活性位点的损失, 值得注意的是, 这种自沉积现象产生的条件和相关机理研究还不完善, 这有待研究人员进一步探究。

3) 电催化剂在 PEM 电解槽中的 OER 性能可能

和传统三电极测试体系中的测试结果有所差别,三电极测试体系组装快捷,成本更低,可进行初期大范围的催化剂材料筛选。然而,普遍认为催化剂在 PEM 电解槽中的活性和稳定性测试结果才是评价催化剂应用潜力的重要依据。目前关于 PEM 电解槽测试的方法还不完善,比如 PEM 组装过程、测试条件,不同的实验室所用的质子膜、双极板、集流体等材料也都有区别。所以鼓励业界建立一个统一完善的测试标准体系,来评估催化剂的活性,特别是大电流密度下的稳定性($2\sim 3\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

参考文献:

- [1] KIBSGAARD J, CHORKENDORFF I. Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 430–433.
- [2] 宋洁, 邓占锋, 徐桂芝, 等. 煤炭制氢替代技术: 质子交换膜水电解制氢技术及其衰减机理[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(6): 136–144. SONG Jie, DENG Zhanfeng, XU Guizhi, et al. *Coal Sci Technol*, 2022, 50(6): 136–144.
- [3] 孟子寒, 熊一飞, 陈原新, 等. 氢电能量转化用高性能无机非金属材料[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9): 2334–2348. MENG Zihan, XIONG Yifei, CHEN Yuanxin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(9): 2334–2348.
- [4] 刘玮, 万燕鸣, 熊亚林, 等. 碳中和目标下电解水制氢关键技术及价格平准化分析[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(11): 2888–2896. LIU Wei, WAN Yanming, XIONG Yalin, et al. *Trans China Electrotech Soc*, 2022, 37(11): 2888–2896.
- [5] LIN Y C, DONG Y, WANG X Z, et al. Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in acidic media[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(22): e2210565.
- [6] AN L, WEI C, LU M, et al. Recent development of oxygen evolution electrocatalysts in acidic environment[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(20): e2006328.
- [7] WANG Q L, CHENG Y Q, TAO H B, et al. Long-term stability challenges and opportunities in acidic oxygen evolution electrocatalysis[J]. *Angew Chem*, 2023, 135(11): 2216645.
- [8] MARSHALL A, BØRRESEN B, HAGEN G, et al. Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers-Reduced energy consumption by improved electrocatalysis[J]. *Energy*, 32:431–436.
- [9] 王培灿, 万磊, 徐子昂, 等. 碱性膜电解水制氢技术现状与展望[J]. *化工学报*, 2021, 72(12): 6161–6175. WANG Peican, WAN Lei, XU Zi-ang, et al. Hydrogen production based-on anion exchange membrane water electrolysis: a critical review and perspective[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(12): 6161–6175.
- [10] ZHANG W Z, LIU M H, GU X, et al. Water electrolysis toward elevated temperature: Advances, challenges and frontiers[J]. *Chem Rev*, 2023, 123(11): 7119–7192.
- [11] 米万良, 荣峻峰. 质子交换膜(PEM)水电解制氢技术进展及应用前景[J]. *石油炼制与化工*, 2021, 52(10): 78–87. MI Wanliang, RONG Junfeng. *Petrol Process Petrochem*, 2021, 52(10): 78–87.
- [12] CHEREVKO S, ZERADJANIN A R, TOPALOV A A, et al. Dissolution of noble metals during oxygen evolution in acidic media[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(8): 2219–2223.
- [13] FU L H, ZENG X, HUANG C Z, et al. Ultrasmall Ir nanoparticles for efficient acidic electrochemical water splitting[J]. *Inorg Chem Front*, 2018, 5(5): 1121–1125.
- [14] JIANG B, GUO Y N, KIM J, et al. Mesoporous metallic iridium nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(39): 12434–12441.
- [15] HALDER A, LIU C, LIU Z, et al. Water oxidation catalysis via size-selected iridium clusters[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(18): 9965–9972.
- [16] BAO X B, LI S J, HAO C T, et al. Iridium nanohollows with porous walls for acidic water splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(37): 20005–20010.
- [17] XUE Q, GAO W, ZHU J Y, et al. Carbon nanobowls supported ultrafine iridium nanocrystals: An active and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in acidic media[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 529: 325–331.
- [18] VELASCO-VÉLEZ J J, JONES T E, STREIBEL V, et al. Electrochemically active Ir NPs on graphene for OER in acidic aqueous electrolyte investigated by *in situ* and *ex situ* spectroscopies[J]. *Surf Sci*, 2019, 681: 1–8.
- [19] JIANG B B, WANG T, CHENG Y F, et al. Ir/g-C₃N₄/nitrogen-doped graphene nanocomposites as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting in acidic electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(45): 39161–39167.
- [20] ZHANG J, WANG G, LIAO Z Q, et al. Iridium nanoparticles anchored on 3D graphite foam as a bifunctional electrocatalyst for excellent overall water splitting in acidic solution[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 27–33.
- [21] SHI Z P, LI J, JIANG J D, et al. Enhanced acidic water oxidation by dynamic migration of oxygen species at the Ir/Nb₂O_{5-x} catalyst/support interfaces[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(52): e202212341.
- [22] VAN DER MERWE M, GARCIA-DIEZ R, LAHN L, et al. The chemical and electronic properties of stability-enhanced, mixed Ir-TiO_x oxygen evolution reaction catalysts[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(23): 15427–15438.
- [23] BELE M, STOJANOVSKI K, JOVANOVIĆ P, et al. Towards stable and conductive titanium oxynitride high-surface-area support for iridium nanoparticles as oxygen evolution reaction electrocatalyst[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(20): 5038–5044.
- [24] HUANG R, WEN Y Z, MIAO P, et al. Constructing the oxygen diffusion paths for promoting the stability of acidic water oxidation catalysts[J]. *Chem Catal*, 2023, 3(7): 100667.
- [25] LEE C, SHIN K, PARK Y, et al. Catalyst-support interactions in Zr₂ON₂-supported IrO_x electrocatalysts to break the trade-off relationship between the activity and stability in the acidic oxygen evolution reaction[J]. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(25): 2301557.
- [26] LIU X H, XI S B, KIM H, et al. Restructuring highly electron-deficient metal-metal oxides for boosting stability in acidic oxygen evolution reaction[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5676.
- [27] ALI KHAN I, MORGEN P, GYERGYEK S, et al. Reduced valence state of iridium supported on antimony doped tin oxide as a highly active and robust oxygen evolution reaction electrocatalyst for proton exchange membrane-based electrolysis[J]. *Appl Surf Sci*, 2024, 646: 158924.
- [28] GOLLASCH M, SCHMELING J, HARMS C, et al. Comparative analysis of synthesis routes for antimony-doped tin oxide-supported iridium and iridium oxide catalysts for OER in PEM water

- electrolysis[J]. *Adv Materials Inter*, 2023, 10(15): 2300036.
- [29] LUO F, HU H, ZHAO X, et al. Robust and stable acidic overall water splitting on Ir single atoms[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(3): 2120–2128.
- [30] SU H, ZHOU W L, ZHOU W, et al. *In-situ* spectroscopic observation of dynamic-coupling oxygen on atomically dispersed iridium electrocatalyst for acidic water oxidation[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 6118.
- [31] ZHANG X X, YANG C Y, GONG C, et al. Fast modulation of d-band holes quantity in the early reaction stages for boosting acidic oxygen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(33): e202308082.
- [32] SHAN J Q, YE C, CHEN S M, et al. Short-range ordered iridium single atoms integrated into cobalt oxide spinel structure for highly efficient electrocatalytic water oxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(13): 5201–5211.
- [33] ZHU Y M, WANG J A, KOKETSU T, et al. Iridium single atoms incorporated in Co_3O_4 efficiently catalyze the oxygen evolution in acidic conditions[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 7754.
- [34] LIU D, LV Q Q, LU S Q, et al. IrCuNi deeply concave nanocubes as highly active oxygen evolution reaction electrocatalyst in acid electrolyte[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(7): 2809–2816.
- [35] FENG J R, LV F, ZHANG W Y, et al. Iridium-based multimetallic porous hollow nanocrystals for efficient overall-water-splitting catalysis[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(47): 1703798.
- [36] ZHAO Y, LUO M, CHU S F, et al. 3D nanoporous iridium-based alloy microwires for efficient oxygen evolution in acidic media[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 146–153.
- [37] FU L H, ZENG X, CHENG G Z, et al. IrCo nanodendrite as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting under acidic conditions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(30): 24993–24998.
- [38] FU L H, CHENG G Z, LUO W. Colloidal synthesis of monodisperse trimetallic IrNiFe nanoparticles as highly active bifunctional electrocatalysts for acidic overall water splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(47): 24836–24841.
- [39] JIN H, HONG Y J, YOON J, et al. Lanthanide metal-assisted synthesis of rhombic dodecahedral MNi (M = Ir and Pt) nanoframes toward efficient oxygen evolution catalysis[J]. *Nano Energy*, 2017, 42: 17–25.
- [40] PI Y C, SHAO Q, ZHU X, et al. Dynamic structure evolution of composition segregated iridium-nickel rhombic dodecahedra toward efficient oxygen evolution electrocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 7371–7379.
- [41] ALIA S M, SHULDA S, NGO C, et al. Iridium-based nanowires as highly active, oxygen evolution reaction electrocatalysts[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(3): 2111–2120.
- [42] FU L H, CAI P, CHENG G Z, et al. Colloidal synthesis of iridium-iron nanoparticles for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2017, 1(5): 1199–1203.
- [43] SHI Q R, ZHU C Z, DU D, et al. Ultrathin dendritic IrTe nanotubes for an efficient oxygen evolution reaction in a wide pH range[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(19): 8855–8859.
- [44] ZHANG T, LIAO S A, DAI L X, et al. Ir–Pd nanoalloys with enhanced surface-microstructure-sensitive catalytic activity for oxygen evolution reaction in acidic and alkaline media[J]. *Sci China Mater*, 2018, 61(7): 926–938.
- [45] ZHU J W, LYU Z H, CHEN Z T, et al. Facile synthesis and characterization of Pd@Ir_n ($n = 1\text{--}4$) core-shell nanocubes for highly efficient oxygen evolution in acidic media[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(15): 5867–5875.
- [46] KWON T, HWANG H, SA Y J, et al. Cobalt assisted synthesis of IrCu hollow octahedral nanocages as highly active electrocatalysts toward oxygen evolution reaction[J]. *Adv Funct Materials*, 2017, 27(7): 1604688.
- [47] FU L H, HU X, LI Y B, et al. IrW nanobranches as an advanced electrocatalyst for pH-universal overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(18): 8898–8905.
- [48] ZHU J W, XIE M H, CHEN Z T, et al. Pt–Ir–Pd trimetallic nanocages as a dual catalyst for efficient oxygen reduction and evolution reactions in acidic media[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(16): 1904114.
- [49] KWON J, SUN S, CHOI S, et al. Tailored electronic structure of Ir in high entropy alloy for highly active and durable bifunctional electrocatalyst for water splitting under an acidic environment[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(26): e2300091.
- [50] MAULANA A L, CHEN P C, SHI Z X, et al. Understanding the structural evolution of IrFeCoNiCu high-entropy alloy nanoparticles under the acidic oxygen evolution reaction[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(14): 6637–6644.
- [51] CHEREVKO S, GEIGER S, KASIAN O, et al. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1.–Metallic iridium[J]. *J Electroanal Chem*, 2016, 773: 69–78.
- [52] ZHUANG Z W, WANG Y, XU C Q, et al. Three-dimensional open nano-netcage electrocatalysts for efficient pH-universal overall water splitting[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 4875.
- [53] HU C, YUE K H, HAN J J, et al. Misoriented high-entropy iridium ruthenium oxide for acidic water splitting[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(37): 9144.
- [54] ZHU W X, SONG X C, LIAO F, et al. Stable and oxidative charged Ru enhance the acidic oxygen evolution reaction activity in two-dimensional ruthenium-iridium oxide[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 5365.
- [55] LI L M, CHENG Z F, SU J Q, et al. One-dimensional amorphous porous iridium–ruthenium oxide for efficient acidic oxygen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(46): 25268–25274.
- [56] HE J, ZHOU X, XU P, et al. Regulating electron redistribution of intermetallic iridium oxide by incorporating Ru for efficient acidic water oxidation[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(48): 2102883.
- [57] ZHAO F, WEN B, NIU W H, et al. Increasing iridium oxide activity for the oxygen evolution reaction with hafnium modification[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(38): 15616–15623.
- [58] WANG Y B, MA R P, SHI Z P, et al. Inverse doping IrO_x/Ti with weakened Ir–O interaction toward stable and efficient acidic oxygen evolution[J]. *Chem*, 2023, 9(10): 2931–2942.
- [59] ZHENG Y R, VERNIERES J, WANG Z B, et al. Monitoring oxygen production on mass-selected iridium–tantalum oxide electrocatalysts[J]. *Nat Energy*, 2021, 7(1): 55–64.
- [60] WEN Y Z, LIU C, HUANG R, et al. Introducing Brønsted acid sites to accelerate the bridging-oxygen-assisted deprotonation in acidic water oxidation[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 4871.
- [61] SPÖRI C, FALLING L J, KROSCHEL M, et al. Molecular analysis of the unusual stability of an IrNbO_x catalyst for the electrochemical water oxidation to molecular oxygen (OER)[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(3): 3748–3761.
- [62] HAO S Y, SHENG H Y, LIU M, et al. Torsion strained iridium oxide for efficient acidic water oxidation in proton exchange membrane electrolyzers[J]. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(12): 1371–1377.
- [63] WANG Y N, ZHANG M C, KANG Z Y, et al. Nano-metal

- diborides-supported anode catalyst with strongly coupled TaO_x/IrO₂ catalytic layer for low-iridium-loading proton exchange membrane electrolyzer[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 5119.
- [64] HARTIG-WEISS A, MILLER M, BEYER H, et al. Iridium oxide catalyst supported on antimony-doped tin oxide for high oxygen evolution reaction activity in acidic media[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(3): 2185–2196.
- [65] DIAZ-MORALES O, RAAIJMAN S, KORTLEVER R, et al. Iridium-based double perovskites for efficient water oxidation in acid media[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 12363.
- [66] LIANG X, YAN W S, YU Y L, et al. Electrocatalytic water oxidation activity-stability maps for perovskite oxides containing 3d, 4d and 5d transition metals[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(46): e202311606.
- [67] YAO Y C, HU S L, CHEN W X, et al. Engineering the electronic structure of single atom Ru sites *via* compressive strain boosts acidic water oxidation electrocatalysis[J]. *Nat Catal*, 2019, 2(4): 304–313.
- [68] HAO Y X, HUNG S F, ZENG W J, et al. Switching the oxygen evolution mechanism on atomically dispersed Ru for enhanced acidic reaction kinetics[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(43): 23659–23669.
- [69] BAI X F, ZHANG X P, SUN Y J, et al. Low ruthenium content confined on boron carbon nitride as an efficient and stable electrocatalyst for acidic oxygen evolution reaction[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(38): e202308704.
- [70] FORGIE R, BUGOSH G, NEYERLIN K C, et al. Bimetallic Ru electrocatalysts for the OER and electrolytic water splitting in acidic media[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2010, 13(4): B36.
- [71] AN L, YANG F, FU C H, et al. A functionally stable RuMn electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acid[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(27): 2200131.
- [72] SHAN J Q, GUO C X, ZHU Y H, et al. Charge-redistribution-enhanced nanocrystalline Ru@IrO_x electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media[J]. *Chem*, 2019, 5(2): 445–459.
- [73] DANILOVIC N, SUBBARAMAN R, CHANG K C, et al. Using surface segregation to design stable Ru–Ir oxides for the oxygen evolution reaction in acidic environments[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(51): 14016–14021.
- [74] HODNIK N, JOVANOVIĆ P, PAVLIŠIĆ A, et al. New insights into corrosion of ruthenium and ruthenium oxide nanoparticles in acidic media[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(18): 10140–10147.
- [75] SUN S C, JIANG H, CHEN Z Y, et al. Bifunctional WC-supported RuO₂ nanoparticles for robust water splitting in acidic media[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(21): e202202519.
- [76] LIN C, LI J L, LI X P, et al. *In-situ* reconstructed Ru atom array on α -MnO₂ with enhanced performance for acidic water oxidation[J]. *Nat Catal*, 2021, 4: 1012–1023.
- [77] WEN Y Z, CHEN P N, WANG L, et al. Stabilizing highly active Ru sites by suppressing lattice oxygen participation in acidic water oxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(17): 6482–6490.
- [78] WU Z Y, CHEN F Y, LI B Y, et al. Non-iridium-based electrocatalyst for durable acidic oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysis[J]. *Nat Mater*, 2023, 22(1): 100–108.
- [79] QIN Y, YU T T, DENG S H, et al. RuO₂ electronic structure and lattice strain dual engineering for enhanced acidic oxygen evolution reaction performance[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 3784.
- [80] LIU H, ZHANG Z, FANG J J, et al. Eliminating over-oxidation of ruthenium oxides by niobium for highly stable electrocatalytic oxygen evolution in acidic media[J]. *Joule*, 2023, 7(3): 558–573.
- [81] LI L, ZHANG G W, XU J W, et al. Optimizing the electronic structure of ruthenium oxide by neodymium doping for enhanced acidic oxygen evolution catalysis[J]. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(10): 2213304.
- [82] HE J, LI W Q, XU P, et al. Tuning electron correlations of RuO₂ by co-doping of Mo and Ce for boosting electrocatalytic water oxidation in acidic media[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 298: 120528.
- [83] WANG X F, JANG H, LIU S G, et al. Enhancing the catalytic kinetics and stability of Ru sites for acidic water oxidation by forming Brønsted acid sites in tungsten oxide matrix[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(36): 2301673.
- [84] CHEN S, HUANG H, JIANG P, et al. Mn-doped RuO₂ nanocrystals as highly active electrocatalysts for enhanced oxygen evolution in acidic media[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(2): 1152–1160.
- [85] LI L, ZHOU J, WANG X, et al. Spin-polarization strategy for enhanced acidic oxygen evolution activity[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(35): e2302966.
- [86] JIN H Y, LIU X Y, AN P F, et al. Dynamic rhenium dopant boosts ruthenium oxide for durable oxygen evolution[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 354.
- [87] WANG Y, YANG R, DING Y J, et al. Unraveling oxygen vacancy site mechanism of Rh-doped RuO₂ catalyst for long-lasting acidic water oxidation[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1412.
- [88] 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]. *Sci Adv*, 2022, 8(9): 9271.
- [89] ZHANG D F, LI M N, YONG X, et al. Construction of Zn-doped RuO₂ nanowires for efficient and stable water oxidation in acidic media[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 2517.
- [90] HOU L Q, LI Z J, JANG H, et al. Electronic and lattice engineering of ruthenium oxide towards highly active and stable water splitting[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(22): 2300177.
- [91] LEE K, SHIM J, JANG H Y, et al. Modulating the valence electronic structure using earth-abundant aluminum for high-performance acidic oxygen evolution reaction[J]. *Chem*, 2023, 9(12): 3600–3612.
- [92] WANG Y, LEI X, ZHANG B, et al. Breaking the Ru–O–Ru symmetry of a RuO₂ catalyst for sustainable acidic water oxidation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(3): e202316903.
- [93] QIU L S, ZHENG G K, HE Y, et al. Ultra-small Sn-RuO₂ nanoparticles supported on N-doped carbon polyhedra for highly active and durable oxygen evolution reaction in acidic media[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128155.
- [94] XUE Y R, ZHAO J W, HUANG L, et al. Stabilizing ruthenium dioxide with cation-anchored sulfate for durable oxygen evolution in proton-exchange membrane water electrolyzers[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 8093.
- [95] SHI Z P, LI J, WANG Y B, et al. Customized reaction route for ruthenium oxide towards stabilized water oxidation in high-performance PEM electrolyzers[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 843.
- [96] LIN Y C, TIAN Z Q, ZHANG L J, et al. Chromium-ruthenium oxide solid solution electrocatalyst for highly efficient oxygen evolution reaction in acidic media[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 162.
- [97] WANG K X, WANG Y L, YANG B, et al. Highly active ruthenium sites stabilized by modulating electron-feeding for sustainable acidic oxygen-evolution electrocatalysis[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(6): 2356–2365.

- [98] FENG Q, WANG Q, ZHANG Z, et al. Highly active and stable ruthenate pyrochlore for enhanced oxygen evolution reaction in acidic medium electrolysis[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 244: 494–501.
- [99] FENG Q, ZHANG Z, HUANG H H, et al. An effective strategy to tune the oxygen vacancy of pyrochlore oxides for electrochemical energy storage and conversion systems[J]. *Chem Eng J*, 2020, 395: 124428.
- [100] FENG Q, ZHAO Z L, YUAN X Z, et al. Oxygen vacancy engineering of yttrium ruthenate pyrochlores as an efficient oxygen catalyst for both proton exchange membrane water electrolyzers and rechargeable zinc-air batteries[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 260: 118176.
- [101] ZHANG Q R, LIU T T, GUO H Y, et al. Lead-induced microstrain in synthesis and manipulation of porous pyrochlore for boosting oxygen evolution reaction[J]. *Adv Funct Materials*, 2024, 34(3): 2306176.
- [102] RODRÍGUEZ-GARCÍA I, GALYAMIN D, PASCUAL L, et al. Enhanced stability of SrRuO_3 mixed oxide via monovalent doping in $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$ for the oxygen evolution reaction[J]. *J Power Sources*, 2022, 521: 230950.
- [103] RETUERTO M, PASCUAL L, CALLE-VALLEJO F, et al. Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 2041.
- [104] MIAO X B, ZHANG L F, WU L, et al. Quadruple perovskite ruthenate as a highly efficient catalyst for acidic water oxidation[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 3809.
- [105] Jones, D. A. *Principles and Prevention of Corrosion* 2nd Edition [M]. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1996: 50–52.

Research Progress on Anodic Oxygen Evolution Catalysts for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis

CAO Xuejie, YANG Lei, XU Guangyu, JIAO Lifang

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry, Ministry of Education, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Extended Abstract

Hydrogen is considered as a clean energy carrier in the global energy transition and development due to its high energy density ($142 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$), cleanliness, and sustainability. At present, hydrogen is mainly produced through steam reforming of fossil fuels under harsh conditions, which are restrained by the complex operation and emission of carbon dioxide. Hydrogen production through water electrolysis is an effective and clean method for generating high-purity hydrogen using renewable energy sources without pollution. The electricity utilized in this process is obtained from renewable sources such as solar, hydropower, wind, and nuclear energy, enabling carbon-free and green hydrogen production. With the advancements in renewable energy generation technologies and electrolysis cell techniques over the past a few decades, the production of green hydrogen through water electrolysis is flourishing. Based on the type of electrolyte and operating conditions, water electrolysis technologies are primarily classified into four categories, i.e., alkaline water electrolysis (AWE), proton exchange membrane (PEM) water electrolysis, anion exchange membrane (AEM) water electrolysis, and solid oxide electrolysis cell (SOEC) water electrolysis. PEM water electrolysis technology, distinguished by its prompt start-up and power modulation capabilities, is currently a sole technology capable of producing high-purity hydrogen coupled with renewable energy generation.

This review firstly introduced several major hydrogen production technologies, emphasizing the advantages of PEM water electrolysis technology. Subsequently, we represented the latest developments in iridium (Ir) and ruthenium-based (Ru) oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts in acidic electrolyte, and summarized the strategies for developing acidic OER electrocatalysts with a high performance. Finally, this review highlighted the challenges associated with acidic OER electrocatalysts and outlined prospective avenues for future research.

The electrolysis efficiency of PEM water electrolysis primarily depends on the overpotentials at the anode and cathode. Compared to the hydrogen evolution reaction involving a 2-electron transfer step at the cathode, the OER at the anode involving a 4-electron transfer step is considered as a rate-limiting step. The anodic overpotential is significantly higher than the cathodic overpotential, typically requiring an overpotential of 200–500 mV to drive a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Unfortunately, the choice of anodic catalytic materials is greatly limited by the strong acid characteristics and the high anodic electrolysis voltage, which demands that the anodic catalysts can operate stably in a strong acid and oxidizing environment.

According to the OER activity and stability of different metals, the precious metal iridium dioxide (IrO_2) is commercially employed as a benchmark anodic catalyst of PEM electrolysis cells. However, Ir is one of the most expensive metals in the world. For Ir-based catalysts, researchers focus on reducing the Ir content in the catalyst, but the Ir content still generally exceeds 40% (in mass fraction). Therefore, developing efficient, stable, and low-cost non-Ir-based OER catalysts is also important in the development of PEM water electrolysis technology. Compared to Ir, metal Ru possesses a higher OER activity and is only one-tenth the price of Ir, that has a significant potential for application in PEM water electrolysis. In recent years, various types of Ru-based catalysts are developed in the acidic OER field, showing a promising potential as substitutes for Ir-based catalysts. Therefore, this review could provide a detailed overview of the research progress on Ir- and Ru-based catalysts in PEM water electrolysis for hydrogen production.

Summary and Prospects The development of PEM water electrolysis for hydrogen production is currently flourishing, yet

achieving a large-scale commercialization still requires overcoming several technical challenges. The extensive research on Ir- and Ru-based materials notably advances the development of highly active and stable OER catalysts, playing a crucial role in designing commercially viable PEM water electrolysis technology. Despite significant advancements in the research of such OER catalysts, there are still some issues that need to be addressed. The challenge of Ir-based catalysts remains in reducing the Ir content in catalysts and the Ir loading in membrane electrodes, while ensuring high activity and stability. Developing low-cost metal-supported catalysts with high stability and conductivity is an effective approach to reduce Ir usage. Metal oxides of specific elements (*i.e.*, Ti, Ta, Nb, W, and Mo) can stably exist under strong acidic and oxidizing conditions, demonstrating a good corrosion resistance, which is the potential candidates for substrates. Furthermore, enhancing the continuity of Ir-based catalysts and forming a dense conductive layer can improve the conductivity of these metal oxide supports. Enhancing the stability of Ru-based catalysts is a challenge to commercial application. Reducing the proportion of unstable Ru elements through supported or solid solution-type Ru-based catalysts can stabilize catalysts under acidic OER conditions. Suppressing the lattice oxygen participation in OER can prevent the structural collapse of Ru-based catalysts, and the mechanisms of Ru self-deposition phenomenon are required a further exploration. Finally, it is important to establish a unified and comprehensive testing standard system for assessing the activity of catalysts in the PEM water electrolysis, particularly under high current density conditions.

Keywords proton exchange membrane water electrolysis; oxygen evolution reaction; iridium-based electrocatalysts; ruthenium-based electrocatalysts