

分类号:

学 号: 20212007023

密 级: 公开

单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文



聚吡咯基电催化剂的制备及性能研究

学 位 申 请	胡 德
指 导 教 师	王卫教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	化学
研 究 方 向	电催化
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2026 年 5 月

分类号:

密 级: 公开

学 号: 20212007023

单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文



聚吡咯基电催化剂的制备及性能研究

学 位 申 请	胡 德
指 导 教 师	王卫教授
申请学位门类级别	理学硕士
学 科、专 业 名 称	化 学
研 究 方 向	电催化
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2026 年 5 月

**Preparation and degradation performance of polypyrrole-based
electrocatalysts**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Natural Science

By

Hu De

(Photocatalysis)

Dissertation Supervisor: Prof. Wang Wei

May, 2026

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：胡德

时间：2026年5月30日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：胡德

时间：2026年5月30日

导师签名：王卫

时间：2026年5月30日

摘要

自第一次工业革命以来，人们逐渐发明出各种方式使用能源，蒸汽机到内燃机再到电机，这些机械带来了生产，带来了便利的交通，工业时代的发展，使得人类越来越依赖能源，能源缺失会带来时代倒退，而以经过漫长时间形成的化石能源的数量是较为恒定的，能源的过度开采为后来的能源缺失埋下隐患，且过度开采和大量使用化石能源都会给环境造成危害。大气污染与土地污染以及水污染并称为三大污染，工业废气、汽车废气是大气污染的主要来源，其中包含大量 PM2.5、NO_x、臭氧、CO₂ 等污染物及温室气体，开发新的能源方式是现今亟待解决的问题。开发绿色、环保、价格低廉的新型能源以替代传统能源，现阶段使用的较为清洁能源有太阳能、地热能、水能等能源形式，未来普适性更加良好的氢能（H₂）会逐渐形成新的替代方案，而制备氢气还有许多难题等待攻克，如电解水时析氧反应（OER）端因其动力学反应迟滞导致电解水制氢耗能较高，稳定性较好的商用催化剂多为贵金属催化剂，于是需要设计并制备出低成本、高产率、高稳定性、低能耗的电化学催化剂。催化剂中只有金属或其衍生物时，团聚作用明显，反应迟滞效果加剧，合理分散催化剂活性位点有利于解决此问题，聚合物因具有较长碳链结构及分子结构，值得深入研究。在本文中，以非金属材料聚吡咯（PPy）为基底，将过渡金属及其衍生物以一次水热、电化学生长和高温油浴负载于其上，构建出高性能电化学催化剂：

（1）在第一项工作中，制备了 NiZn-MOF 与纤维网状 PPy 负载结构。通过冰水浴制备了纤维状 PPy 前驱体，采用一次水热法将 NiZn-MOF 小球生长于其上，并在 Ar 气氛下放入管式炉中以 700、800、900°C 退火，使其构成紧密的 NiZn/PPy 复合催化剂。具有纤维结构的 PPy 互相交织形成网状，丰富的碳链结构在退火后进一步提升了电子传递效率，并暴露出更多反应活性位点，MOF 与 PPy 在退火后形成丰富的 N 结构与其中的过渡金属 Ni 协同，对其进行了电子调控，提升其价态，适合催化剂能更加高效地发生氧化还原反应。同时，双金属 MOF 的构建调控了活性位点的价态，加速了反应过程中的电子转移。各组分的协同作用使 NiZn/PPy-800 催化剂的 HER 在 10 和 100 mA cm⁻² 电流密度时过电位仅为 73 和 213 mV，在 100 mA cm⁻² 电流密度下 OER 过电位仅为 373 mV，实现全解水总过电位为 1.605 V。但因 MOF 材料在退火后仍具有向氢氧化物转化的趋势，导致大电流下稳定性有待提高。

（2）在第二项工作中，对上一个工作中的复合催化剂进一步改性用以提升各方面电催化性能。本工作对上一工作中 MOF/PPy 这一结构做了保留与延伸，其中 PPy 为 800°C 退火处理后，以 MOF/PPy 为模板，投入不同投料比的硫源进行硫化处理，而后通过电化学沉积法磷化外壳得到的核壳结构，

制备出的 3NiSP/PPy 以及 2NiSP/PPy 复合材料分别在 HER 及 OER 中具有较为优异催化性能。核壳结构不仅增大了催化剂比表面积以暴露出更多活性位点，同时对内部结构进行了保护，并且提升了电子传递效率。且纤维状 PPy 同时保留了催化剂比表面积的提升以及 N 结构对 Ni 的电子调控作用。不同硫化程度同时伴随着不同磷化程度，二者之间互相协同、各有侧重，并且使得催化剂活性组分得到较大提升。3NiSP/PPy 催化剂的 HER 在 10 和 100 mA cm⁻² 电流密度时过电位仅为 42 和 147 mV，2NiSP/PPy 在 100 mA cm⁻² 电流密度下 OER 过电位仅为 352 mV，实现全解水总过电位为 1.546 V，并且催化剂在大电流下的稳定性有了较大提升。

(3) 第三项工作中，同样为解决第一个工作中稳定性问题，遂直接将 MOF 替换为层状双氢氧化物 (LDH) 结构，由于 LDH 本身结构较大，与纤维状 PPy 结合紧密程度较低，物理结构强度可能降低，于是通过将 PPy 和 MoO₃ 共热退火后得到前驱体，将 NiCo-LDH 生长于片状 MoO₃/PPy，制备出花状结构的 LDH/YMo，片状 MoO₃ 的引入不仅增加了催化剂活性组分，同时增加了催化剂的物理结构稳定性及电催化性能。纤维状 PPy 同时与 MoO₃ 和 NiCo-LDH 有接触面，并且可同时对其中的金属进行电子调控作用，而 MoO₃ 和 NiCo-LDH 同时具有片状结构，具有较大的比表面，从而暴露出更多活性位点。LDH/30YMo 催化剂的 HER 在 10 和 100 mA cm⁻² 电流密度时过电位仅为 67 和 174 mV，且其稳定性相较于第一个工作有较大提升。

关键词：聚吡咯；纤维；硫化；磷化；电解水

Abstract

Since the first industrial revolution, humanity has developed various methods of utilizing energy, progressing from steam engines to internal combustion engines and eventually to electric motors. These innovations have spurred production, revolutionized transportation, and driven industrial advancement, fostering an increasing reliance on energy. Energy shortages could precipitate a regression, as the quantity of fossil fuels formed over millennia remains relatively stable. Unsustainable exploitation of energy resources has set the stage for future shortages, while both excessive extraction and consumption of fossil fuels pose significant environmental risks. Air pollution, along with soil pollution and water pollution, constitute the three major forms of pollution. Industrial exhaust and vehicle emissions are the primary sources of air pollution, containing a large amount of pollutants such as PM_{2.5}, NO_x, ozone, CO₂, and greenhouse gases. Developing new forms of energy is an urgent issue that needs to be addressed today. Developing green, environmentally friendly, and cost-effective new energy sources to replace traditional ones, the currently used relatively clean energy sources include solar energy, geothermal energy, and hydropower. In the future, hydrogen energy (H₂), which has better universality, will gradually emerge as a new alternative solution. However, there are still many challenges to overcome in hydrogen production, such as the oxygen evolution reaction (OER) during water electrolysis, which has a high energy consumption due to its sluggish kinetics. Most commercially available catalysts with good stability are noble metal catalysts. Therefore, it is necessary to design and prepare electrochemical catalysts that are low-cost, high-yield, high-stability, and low-energy consumption. When the catalyst only contains metal or its derivatives, agglomeration in the catalyst becomes evident, leading to increased reaction retardation. Rationally dispersing the active sites of the catalyst is beneficial to address this issue. Polymers, with their longer carbon chain structures and molecular structures, can be explored. In this article, non-metallic material polypyrrole (PPy) is used as the substrate, and transition metals and their derivatives are loaded onto it through a combination of hydrothermal, electrochemical growth, and high-temperature oil bath processes, resulting in the construction of a high-performance electrochemical catalyst:

(1) In the first work, a NiZn-MOF and fibrous PPy loaded structure was prepared. The fibrous PPy precursor was prepared via an ice-water bath, and NiZn-MOF spheres were grown on it using a one-step hydrothermal method. The structure was then annealed in a tube furnace under an Ar atmosphere at 700, 800, and 900°C to form a compact NiZn/PPy composite catalyst. PPy with fiber structure is intertwined to form a network, and the rich carbon chain structure further improves the electron transfer efficiency after annealing, and exposes more reactive active sites. MOF and PPy form a rich n structure after annealing, which

cooperates with the transition metal Ni, and carries out electronic regulation to improve its valence, which is suitable for the better oxidation-reduction reaction of catalysts. At the same time, the construction of bimetallic MOF regulated the valence of the active site and accelerated the electron transfer in the reaction process. The synergistic effect of each component makes the over potential of HER of NiZn/PPy-800 catalyst at 10 and 100 mA cm⁻² current density only 73 and 213 mV, and the over potential of OER at 100 mA cm⁻² current density is only 373 mV, and the total over potential of overall water splitting is 1.605 V. However, the stability of MOF material needs to be improved under high current because it still has the tendency to convert to hydroxyl oxide after annealing.

(2) In the second work, the composite catalyst in the previous work was further modified to improve all aspects of electrocatalytic performance. In this work, the MOF/PPy structure in the previous work has been retained and extended. After the PPy was annealed at 800°C, the MOF/PPy was used as the template, and the sulfur sources with different feed ratios were used for sulfidation treatment. Then the core-shell structure was obtained by phosphating the shell by electrochemical deposition. The 3NiSP/PPy and 2NiSP/PPy composites prepared have excellent catalytic properties in HER and OER, respectively. The core-shell structure not only increases the specific surface area of the catalyst to expose more active sites, but also protects the internal structure and improves the electron transfer efficiency. Moreover, the fibrous PPy also retained the enhancement of the specific surface area of the catalyst and the electronic regulation effect of n structure on Ni. Different degree of sulfidation is accompanied by different degree of phosphatization, and the two cooperate with each other, each has its own emphasis, and the active components of the catalyst are greatly improved. The over potential of HER of 3NiSP/PPy catalyst was only 42 and 147 mV at 10 and 100 mA cm⁻² current density, and the over potential of OER of 2NiSP/PPy catalyst was only 352 mV at 100 mA cm⁻² current density. The total over potential of overall water splitting was 1.546 V, and the stability of the catalyst under high current was greatly improved.

(3) In the third work, in order to solve the stability problem in the first work, MOF was directly replaced with layered double hydroxide (LDH) structure. Due to the large structure of LDH itself and the low degree of tight binding with fibrous PPy, the physical structure strength may be reduced, so the precursor was obtained by thermal annealing of PPy and MoO₃, and NiCo LDH was grown on flake MoO₃/PPy to prepare flower like LDH/YMO. The introduction of flake MoO₃ not only increased the active components of the catalyst, but also increased the physical structure stability and Electrocatalytic Performance of the catalyst. Fibrous PPy has contact surface with MoO₃ and NiCo LDH at the same time, and can also control the metal in it electronically. MoO₃ and NiCo LDH have sheet structure at the same time, and have larger specific surface area, which exposes more active sites. The HER of LDH/30YMo catalyst was only 67 mV and 174 mV at 10 and 100 mA cm⁻² current density, and the stability of LDH/30YMo catalyst was greatly improved compared with the first work.

Key words: Polypyrrole; Fiber; Sulfidation; Phosphating; Water electrolysis

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	I
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 电解水与耦合电解的理论基础.....	2
1.2.1 电解水热力学、动力学与界面控制.....	2
1.2.2 析氢反应机理及关键描述符.....	3
1.2.3 析氧反应机理及关键描述符.....	4
1.2.4 尿素氧化反应替代析氧反应的基础与价值.....	5
1.3 聚吡咯基电催化材料的结构优势.....	6
1.3.1 聚吡咯纤维网络与高温碳化演变.....	6
1.3.2 氮位点调控与过渡金属协同机制.....	7
1.3.3 自支撑骨架、界面耦合与高电流适配性.....	8
1.4 聚吡咯基电催化材料及相关体系的研究现状.....	9
1.4.1 形貌调控.....	9
1.4.2 MOF 派生体系.....	10
1.4.3 镍的硫化与磷化电解水.....	10
1.4.4 MoO ₃ 及 LDH 用于电解水和尿素辅助制氢.....	11
1.5 本文的研究意义与思路.....	13
第 2 章 实验设备及表征方法.....	15
2.1 实验药品与仪器.....	15
2.2 表征设备及参数.....	16
2.3 电化学测试.....	16
2.4 DFT 理论计算.....	17
第 3 章 纤维网状 NiZn/PPy-800 复合材料的构建及电解水性能研究.....	18
3.1 前言.....	18
3.2 催化剂的制备.....	19
3.2.1 纤维网状 PPy 材料的制备.....	19
3.2.2 NiZn-MOF/PPy 材料的制备.....	20
3.2.3 NiZn/PPy 复合材料的制备.....	20
3.3 结果与讨论.....	20

3.4 电催化性能表征	26
3.5 DFT 理论计算	30
3.6 本章小结	32
第 4 章 组分梯度核壳 NiSP/PPy 复合材料的构建及全解水性能研究	33
4.1 前言	33
4.2 催化剂的制备	34
4.2.1 纤维网状 PPy 的制备	34
4.2.2 NiS/PPy 材料的制备	34
4.2.3 NiSP/PPy 复合材料的制备	35
4.3 结果与讨论	35
4.4 电催化性能表征	40
4.5 本章小结	44
第 5 章 花状结构 NiCo-LDH/MoO ₃ /PPy 的构建及尿素辅助制氢性能研究	46
5.1 前言	46
5.2 催化剂的制备	47
5.2.1 纤维网状 PPy 材料的制备	47
5.2.2 MoO ₃ /PPy 复合材料的制备	47
5.2.3 NiCo-LDH/MoO ₃ /PPy 复合材料的制备	48
5.3 结果与讨论	48
5.4 电催化性能表征	51
5.5 本章小结	54
第 6 章 总结和展望	55
6.1 总结	55
6.2 展望	55
参考文献	57

第1章 绪论

1.1 引言

现代能源体系正在经历由化石燃料主导向低碳化、可再生化和电气化并行推进的深刻转型。传统煤、石油和天然气在支撑工业文明快速扩张的同时，也带来了资源消耗加剧、二氧化碳持续排放以及环境承载压力不断增大的问题。与直接燃烧型能源不同，氢能具有质量比能量高、终端利用产物清洁以及能够与可再生电力耦合等特点，被认为是未来能源体系中实现深度脱碳的重要二次能源载体^[1-3]。在诸多制氢路径中，电解水能够把间歇性风电、光伏等电能转化为稳定可储存的化学能，因此在“电-氢-化学品”耦合链条中具有基础性地位。

尽管电解水路线具有绿色、灵活和可模块化部署的优势，但其工业推广仍然面临效率与成本的双重约束。一方面，实际电解槽运行电压远高于热力学分解电压，阴极析氢反应与阳极析氧反应都存在过电位损失，而其中阳极析氧通常因为多电子传递、吸附中间体复杂和 O—O 键生成缓慢而成为全反应的主要动力学瓶颈^[4-6]。另一方面，催化剂层中的电荷传输、离子扩散、气泡脱附以及高电流条件下的界面稳定性彼此耦合，使得单纯依赖提高活性位点数量并不足以获得真正适用于工程场景的高效电极。围绕这一问题发展界面可控、结构稳定、传质顺畅的电催化材料，已经成为电解水领域的核心研究方向之一^[7, 8]。

从材料设计角度看，近年来研究重点已经由单一活性相转向多尺度结构和多组分协同调控。异质结、核壳结构、原位生长复合阵列、自支撑电极以及缺陷/应变调控等策略被相继用于提升电荷转移效率、改善气泡释放行为并调节关键中间体吸附能^[4, 5, 9]。特别是直接生长于导电基底上的自支撑电极可以省去全氟树脂等粘结剂，缩短电子传输路径，减少高电流密度下活性相脱落带来的损失，因此在整体电解水研究中显示出突出的应用潜力^[8, 10, 11]。然而，自支撑结构并不意味着天然高效，真正有价值的体系仍需同时满足高比表面积、强界面结合、良好导电性和长期结构稳定等要求。

在这一背景下，聚吡咯基电催化材料逐渐受到关注。聚吡咯本身属于典型导电聚合物，既具有可控的形貌构筑能力，也兼具富氮骨架和较好的界面粘附特征。若以纤维互连网络的形式构建聚吡咯前驱体，再在惰性气氛下高温碳化，往往可以获得兼具连续导电通道、丰富孔结构和多种氮配位位点的碳基骨架，为后续负载 Ni、Co、Mo 等过渡金属活性相提供稳定支撑平台。这一思路既有望兼顾催化活性与结构稳定性，也契合高电流电解对多尺度传输性能的要求。因此，围绕聚吡咯纤维网络衍生电催化剂构建高效

HER/OER 电极，并进一步探索以尿素氧化反应替代析氧反应的耦合制氢路径，具有明确的理论意义和应用价值。

从已有的研究看，电解水催化剂开发已经从“寻找某一种高活性化学组成”逐渐转向“构建可集成的材料平台”。也就是说，优异电极不再只依赖活性中心本身，而是依赖前驱体选择、微纳结构构筑、界面粘附、导电网络、孔道连通性以及工作状态下的原位演化能否形成统一协同^[12-14]。聚吡咯纤维网络恰恰有能力把这些原本彼此分散的设计目标整合在同一平台之上：既可作为成形前驱体，又可作为氮源和导电骨架来源，还能作为多金属相原位负载和空间限域的支撑界面。因此，以聚吡咯为核心构筑面向 HER、OER 和 UOR 的多级复合电极，不仅是材料选择问题，更是一种结构集成和反应耦合的新思路^[15]。进一步说，当前电催化研究真正缺少的往往不是某一种“看起来足够活泼”的新化学相，而是能够兼容多种活性相并适应不同反应场景的稳定平台。聚吡咯基平台既能够支撑从前驱体构筑、异质界面设计到耦合反应拓展的连续研究，也能够把 HER、OER 与 UOR 这三类反应放入统一的界面电子结构调控框架中讨论，因此具有较强的体系化研究价值^[16, 17]。

1.2 电解水与耦合电解的理论基础

1.2.1 电解水热力学、动力学与界面控制

电解水的本质是借助外加电场驱动水分子在阴阳两极发生还原与氧化反应，从而完成氢、氧的生成与分离。标准状态下整体水分解热力学电位为 1.23 V，但电解槽在实际运行中还需要克服电极极化、电解质电阻、浓差极化和气泡覆盖等一系列附加损失，因此工作电压通常显著高于理论值^[18-20]。随着电流密度提升，这些损失并非简单线性叠加，而是会因气泡在电极表面滞留、局部 pH 变化、界面重构和温升效应而进一步放大。也正因为如此，电解水催化剂的评价标准不仅包括起始电位和过电位，还必须关注 Tafel 斜率、交换电流密度、双电层电容、法拉第效率以及长时恒流稳定性等指标^[21, 22]。

催化剂结构设计的核心目标，是在给定电位窗口下最大限度降低关键反应步骤的自由能势垒。对于整体电解水体系而言，阴极需要快速完成质子或水分子活化并生成 H₂，阳极则要高效经历吸附含氧中间体、形成 O—O 键并释放 O₂ 的连续过程。由于两极反应在机理复杂性、速率控制步骤和中间体吸附需求方面存在显著差异，现实中常采用“阴阳极分别优化 + 结构一体化集成”的设计思路。例如，复合阵列和分级多孔骨架有利于增大真实接触面积与暴露活性位点，异质结和应变工程有助于调节界面电子结构，而自支撑导电基底则可同步改善电荷传输和机械稳定性^[23-25]。

更值得注意的是，电解水体系并不是“材料本征活性高就一定表现优异”。在高电

流密度场景下，催化层内部的电子传输阻抗、离子迁移路径长度、液体润湿行为以及气泡离开表面的难易程度，都会深刻影响宏观表观活性^[1, 26]。因此，电极构筑已经由传统粉末催化剂负载模式，逐步转向具有定向开放通道的三维或多级结构。这种认识为后文聚吡咯纤维网络电极的设计奠定了理论基础：材料既需要在微观上调节活性位点，也必须在介观和宏观尺度上保证结构贯通、界面稳固与传质通畅。

此外，电解水理论分析与实际器件运行之间还存在明显尺度差。许多实验室工作依赖三电极体系和较小浸没面积来衡量催化性能，而在放大电解槽中，极板间距、气泡聚并、电解液循环、温度控制和电流分布均会改变催化层所承受的真实工况^[27-29]。这就要求研究者在绪论部分不仅要讨论单一半反应机理，还要讨论材料平台能否适应连续运行和高通量传输。换句话说，电解水催化剂从实验室评价到工程适配之间并不存在天然连续性，必须通过合理的结构一体化设计来弥合这一差距。

1.2.2 析氢反应机理及关键描述符

析氢反应是电解水阴极半反应，也是电化学能量转换中研究最充分的基本过程之一。在酸性介质中， H^+ 直接参与还原，反应通常遵循Volmer-Heyrovsky或Volmer-Tafel路径；而在碱性介质中，首先需要发生水分子解离，形成吸附氢中间体，再经电化学脱附或化学复合生成 H_2 。对于碱性HER来说，水分子活化步骤额外引入了能垒，因此即便某些材料具有接近理想的氢吸附自由能，也可能因水解离速率不足而难以表现出与酸性条件下相同的活性^[30-32]。这一差异说明，碱性HER的材料设计不能只停留在“氢吸附适中”的单一描述符上，还需要同时关注界面亲水性、 OH^* 脱附能力和局部电子结构调节。

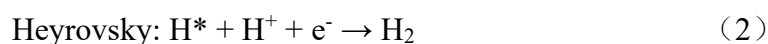
贵金属Pt仍然是HER活性的基准材料，但其资源稀缺和价格昂贵限制了大规模应用。为此，研究者发展了大量非贵金属催化体系，如过渡金属磷化物、硫化物、碳化物、硒化物及其异质结构。以镍基磷化物和硫化物为代表的材料由于兼具较好的导电性和适中的氢吸附能力，在碱性和中性电解环境中展现出广泛关注^[33-36]。进一步通过异质结构构建、元素掺杂或界面应力调节，可以在一定程度上实现电荷重新分布，优化水分子吸附与解离过程，并促进 H^* 中间体生成后的快速脱附^[37, 38]。从这一意义上说，HER催化剂的提升并不是简单提高某一种化学相的比例，而是通过界面工程实现“水活化—中间体转化—氢分子释放”的全流程加速。

近年来，围绕HER的研究进一步从粉末催化剂走向真实电极。自支撑结构、薄膜电极、原位生长复合阵列和导电骨架包覆体系的出现，使得活性相不再是独立颗粒，而是成为贯穿整个电极的功能网络。界面异质结构、硫化/磷化复合相以及导电基底协同共同影响最终表观性能。同时，理论模拟与实验表征也推动了HER评价标准的细化，从传统过电位比较扩展到氢吸附自由能、界面态密度、局部配位环境乃至电场诱导效应等层面^[39, 40]。这些认识说明，如果要在聚吡咯衍生体系中获得优异HER性能，必须让纤维骨架、

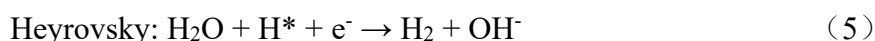
氮位点和镍基/钴基活性相之间形成稳定且可传递电子的协同关系，而不是简单把活性颗粒“放上去”。

值得强调的是，碱性HER中的界面水结构调控已成为近年研究的新重点。对于非贵金属催化剂而言，吸附水分子如何在界面取向、何种局部电场能够促进O—H键断裂，以及OH⁻是否会在活性位点周围累积形成新的势垒，都与最终表观速率密切相关。因此，构建既能活化水分子又能快速输出电子的复合界面，是碱性HER催化剂设计的真正难点。这也说明聚吡咯衍生含氮碳骨架的意义并不只是“支撑活性相”，而在于其能够改变局部润湿状态和电荷分布，为水分子解离创造更适宜的微环境^[28, 41, 42]。

酸性电解质溶液中：



碱性电解质溶液中：



1.2.3 析氧反应机理及关键描述符

与HER相比，析氧反应在热力学与动力学上都更为复杂。OER需要经历四电子传递过程，并伴随OH*、O*、OOH* 等多个含氧中间体的吸附、转化与解吸，因此普遍表现出更高的过电位和更慢的反应速率^[43-45]。在经典吸附物演化机理框架中，反应活性受中间体吸附能之间的标度关系限制；即便单一中间体吸附优化，也很难完全打破O*与OOH*之间固有的能量耦合^[45, 46]。因此，OER材料设计往往需要从金属—氧共价程度、晶格氧活化能力、界面电子结构和表面重构行为等多个方面综合考虑。

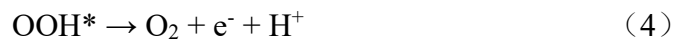
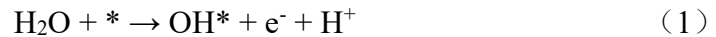
碱性条件下，Ni、Co、Fe等过渡金属氧化物/氢氧化物由于价廉易得且在反应过程中能够形成真实活性相，被认为是最有前景的OER催化材料之一。特别是NiFe-LDH、NiCo-LDH等层状双氢氧化物，在高比表面积二维结构、可调层间化学环境和较强表面重构能力的共同作用下，已成为碱性OER研究中的热点体系^[47-49]。相关研究表明，LDH的活性不仅来源于初始结构本身，还与电化学条件下形成的氧羟化物壳层和局部金属价态变化密切相关^[50, 51]。换言之，所谓“前催化剂”的结构设计，本质上是在为原位重构后的真实活性界面服务。

除了单一LDH或氧化物体系，近年来OER还广泛采用高熵氧化物、异质核壳复合阵列、MOF衍生结构以及多金属氧羟化物协同策略。它们的共同目标，是在不牺牲导电性和稳定性的前提下，打破传统单相材料对中间体吸附调节范围有限的问题^[52-54]。需要指

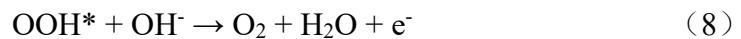
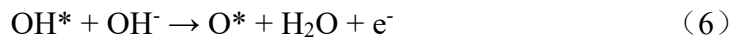
出的是，OER研究中“活性高”并不等同于“工程可用”。真正面向实际电解的电极还必须具备可复制的评价基准、良好的机械稳定性和在气泡持续析出条件下的界面可靠性。这也是为什么近年来很多高性能OER体系开始从粉体催化剂转向直接生长在泡沫镍、碳布或金属网表面的自支撑复合结构。

与此同时，OER催化剂在工作过程中的原位重构问题也越来越受到重视。许多初始结构在电解条件下会经历溶出、再沉积、表面非晶化或从磷化物/硫化物向氧羟化物转变，而真正参与反应的活性相可能与起始材料完全不同^[43, 48, 55]。这意味着对于NiCo-LDH、NiFe-LDH或核壳氧化物阵列而言，前驱体设计的价值不只在于提供初始活性，更在于控制重构后的界面组成和传输网络。对于本文后续涉及的NiCo水滑石和多相复合电极，这一认识同样重要：评价材料不能只停留在初始结构表征，而要把工作状态下的可持续演变纳入分析框架。

酸性电解质溶液中：



碱性电解质溶液中：



1.2.4 尿素氧化反应替代析氧反应的基础与价值

阳极析氧的动力学缓慢是整体电解水高电压运行的根本原因之一，因此以更易氧化的有机小分子替代OER，成为降低槽压的重要思路。尿素氧化反应（UOR）因理论氧化电位显著低于OER，且原料可来自尿液、化工废水或农业排放，被视为兼具节能制氢和废水资源化潜力的耦合阳极反应^[56-58]。与OER相比，UOR的热力学门槛更低，若阳极能够高效发生尿素氧化，则阴极析氢过程仍然按照常规HER路径进行，从而实现“阳极换反应、阴极照常产氢”的耦合模式。这一策略并不会改变阴极产氢的本质机理，却可能显著降低整体电解能耗。

尽管UOR在热力学上更有利，其动力学并不一定天然简单。尿素分子在碱性电解液中的吸附、C—N键断裂、含氮中间体演化以及表面毒化物种脱附都可能成为影响反应速率的重要因素。现有研究表明，Ni基和Co基氢氧化物、氧化物、硫族化物以及多金属复合体系在UOR中表现出较高活性，其中局部电子结构调控、晶格氧参与和界面协同被认