

分类号：
学号：20212007016

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



钴铁基催化剂的制备及其 电催化性能的研究

学位申请人	王佳雯
指导教师	包福喜 副教授 刘岩 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

2024年06月

分类号：
学 号：20212007016

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



钴铁基催化剂的制备及其 电催化性能的研究

学 位 申 请 人	王佳雯
指 导 教 师	包福喜 副教授 刘岩 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
2024年06月

**Preparation of CoFe-based catalysts and investigation of their
electrocatalytic performance**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Natural Science

By

Wang Jia-wen

(Physical Chemistry)


Dissertation Supervisor: A. Prof. Bao Fu-xi, Prof. Liu Yan

June,2024

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


本人所提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：


时间： 2024 年 5 月 20 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：

时间： 2024 年 5 月 20 日

导师签名：

时间： 2024 年 5 月 20 日

摘要

化石能源的日益枯竭和日渐突出的环境问题使得当今世界面临加快能源转型和解决环境问题的双重挑战。尤其是在全球积极稳妥推进“双碳”目标的背景下，能源短缺和环境问题的有效解决变得更加紧迫和严峻。因此，寻求清洁无污染的可再生能源已迫在眉睫。氢气（H₂）作为一种能源载体，因其能量密度高、环境友好和易于长时间储存等优势成为了未来能源转型的支柱。在众多的制氢方法中，将电解水与太阳能等可再生能源耦合制备氢气被认为是一种高效、环保的氢气获取技术。但是由于电解水制氢过程阳极的析氧反应（OER）和阴极的析氢反应（HER）动力学缓慢，尤其是 OER 缓慢的四电子转移过程，导致电解水制氢的整体效率较低。因此，开发具有低成本、高效催化活性和持久稳定性的电解水制氢催化剂，是提高电解水制氢效率的关键。本文以泡沫镍（NF）为基底，通过简便的一步电沉积方法，向 CoFe 合金中分别引入第三种金属元素 M（M：Cu、Er、Ce），制备出应用于 OER/HER 中的高效电催化剂。进一步通过材料表征和电化学性能测试揭示了金属元素对 CoFe 合金的调控作用。主要研究内容和结论如下：

（1）通过电沉积的方法在 NF 上设计合成了 CoFeCu 三元合金（CoFeCu/NF）并将其用于 OER 过程。XPS 和 EPR 结果显示，Cu 的引入影响了 CoFe 合金的电子结构，增强了 Co、Fe 和 Cu 之间的电子相互作用，诱导产生了大量 Fe³⁺阳离子空位缺陷。Fe³⁺阳离子空位缺陷能够促进 OER 过程中 Fe 物种的表面重构。电化学测试结果表明，Cu 的引入增强了 CoFe 合金的本征活性。这些因素的共同作用使得 CoFeCu/NF 在 1 M KOH 中展现出了优异的 OER 催化性能，达到 10 mA cm⁻² 的电流密度时，仅需 257 mV 的过电位，优于 CoFe 合金（278 mV）。

（2）通过向 CoFe 合金中引入 Er 元素，设计合成了 CoFeEr 三元合金（CoFeEr/NF）作为高效的 OER 催化剂。材料表征结果表明 Er 的引入极大地影响了 CoFe 合金的晶体结构，使材料变得非晶化，这也使得材料具有更多可接近的活性位点，从而显著的增强 CoFe 合金的 OER 催化性能。CoFeEr/NF 在 1 M KOH 中仅需 258 mV 的低过电位，即可达到 50 mA cm⁻² 的电流密度，显著优于 CoFe 合金（309 mV）。此外 CoFeEr/NF 在 50/100/300 mA cm⁻² 的初始电流密度下能够保持 24 h 的良好稳定性。

（3）将 Ce 元素引入到 CoFe 合金中，设计合成了两种不同 Ce 添加量的富含氧空位的 Ce_x-CoFe/(Co,Fe)(OH)₂（x = 2%/24%）复合材料。结果表明，Ce 的引入影响了 CoFe 合金的表面形貌、物相组成、电催化性能以及电子结构。不同 Ce 含量的复合材料之间也存在着形貌、电子结构和电催化性能上的差别。Ce 的不同添加量通过影响复合材料表面 Ce³⁺和 Ce⁴⁺的分布进而影响了氧空位的含量。此外，Ce 的不同添加量对金属氧化的抑制能力不同，导致 2%的 Ce 和 24%的 Ce 分别对 CoFe 合金的 HER 和 OER 过程具有最佳的促进作用。具体来说，与 CoFe 合金相比，2%的 Ce 保留了 Co⁰和 Fe⁰，并在 HER 过程中生成更多的 Co⁰；而 24%的 Ce 在 OER 测试之前抑制了 Co²⁺向 Co³⁺的氧化，促进了 Co 物种在 OER 过程中的表面重构。

关键词：电解水；钴铁合金；析氧反应；析氢反应

Abstract

The increasing depletion of fossil energy sources and the growing environmental problems have made the world face the dual challenge of accelerating energy transition and solving environmental problems. Especially in the context of the global efforts to actively and steadily promote the "dual-carbon" goal, effective solutions to energy shortages and environmental problems have become even more urgent and serious. Therefore, the search for clean and non-polluting renewable energy sources has become urgent. Hydrogen (H_2), as an energy carrier, has become a pillar of future energy transition due to its advantages of high energy density, environmental friendliness and easy long-term storage. Among the many methods of hydrogen production, coupling electrolysis of water with renewable energy sources such as solar energy to prepare hydrogen is considered to be an efficient and environmentally friendly technology for hydrogen acquisition. However, the slow kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) at the anode and the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode of the hydrogen production process from water splitting, especially the slow four-electron-transfer process of the OER, leads to the overall low efficiency of hydrogen production from water splitting. Therefore, the development of catalysts for hydrogen production from water splitting with low cost, high catalytic activity and long-term stability is the key to improve the efficiency of hydrogen production from electrolytic water. In this thesis, a third metal element M (M: Cu, Er, Ce) was introduced into CoFe alloy by a facile one-step electrodeposition method using nickel foam (NF) as a substrate, respectively, to prepare highly efficient electrocatalysts for application in OER/HER. The modulation effect of the metal element on the CoFe alloy was further revealed by material characterisation and electrochemical performance tests. The main research content and conclusions are as follows:

(1) CoFeCu ternary alloy (CoFeCu/NF) was designed and synthesised on NF by electrodeposition and used in the OER process. XPS and EPR results showed that the introduction of Cu affected the electronic structure of CoFe alloy, enhanced the electronic interactions between Co, Fe and Cu, and induced the generation of a large number of Fe^{3+} cation defects. Fe^{3+} cation vacancy defects can promote the surface reconstruction of Fe species during OER. The electrochemical test results showed that the introduction of Cu enhanced the intrinsic activity of CoFe alloy. The combined effect of these factors enabled CoFeCu/NF to exhibit excellent OER catalytic performance in 1 M KOH, reaching a current density of 10 mA cm^{-2} with only 257 mV overpotential, which was superior to that of CoFe alloy (278 mV).

(2) CoFeEr ternary alloy (CoFeEr/NF) was designed and synthesised as an efficient OER catalyst by introducing Er element into CoFe alloy. The material characterisation results showed that the introduction of Er greatly affected the crystal structure of CoFe alloy and made the material amorphous, which also led to more accessible active sites, thus significantly enhancing the OER catalytic performance of CoFe alloy. CoFeEr/NF can achieve a current density of 50 mA cm^{-2} in 1 M KOH with a low overpotential of only 258 mV, which is significantly superior to CoFe alloy (309 mV). In addition, CoFeEr/NF was able to maintain a

good stability for 24 h at initial current densities of 50/100/300 mA cm⁻².

(3) Ce element was introduced into CoFe alloy and two oxygen vacancy-rich Ce_x-CoFe/(Co,Fe)(OH)₂ (x=2%/24%) composites with different Ce additions were designed and synthesised. The results showed that the introduction of Ce affected the surface morphology, physical phase composition, electrocatalytic properties, and electronic structure of CoFe alloy. Differences in morphology, electronic structure and electrocatalytic properties also existed between composites with different Ce contents. Different additions of Ce affected the oxygen vacancy content by influencing the distribution of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ on the composite surface. In addition, the different additions of Ce had different inhibition abilities on metal oxidation, leading to 2% Ce and 24% Ce having the best promotion of the HER and OER processes of CoFe alloy, respectively. Specifically, compared to CoFe alloy, 2% Ce retained Co⁰ and Fe⁰ and generated more Co⁰ during the HER process, whereas 24% Ce inhibited the oxidation of Co²⁺ to Co³⁺ prior to the OER test and facilitated the surface reconstruction of Co species during the OER process.

Key words: Electrocatalytic water decomposition; CoFe alloy; oxygen evolution reaction; hydrogen evolution reaction

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 电解水概述.....	3
1.2.1 电解水机理.....	3
1.2.2 析氢反应 (HER) 机理.....	4
1.2.3 析氧反应 (OER) 机理.....	5
1.3 电解水催化剂的研究现状.....	6
1.3.1 贵金属基电催化剂.....	7
1.3.2 过渡金属基电催化剂.....	7
1.4 CoFe 基电催化剂.....	15
1.5 本文的选题意义及研究内容.....	17
第 2 章 实验部分.....	19
2.1 实验试剂与仪器设备.....	19
2.2 材料的制备.....	20
2.3 材料表征方法.....	21
2.3.1 扫描电子显微镜 (SEM).....	21
2.3.2 X 射线能谱色散 (EDS).....	21
2.3.3 X 射线衍射仪 (XRD).....	22
2.3.4 X 射线光电子能谱 (XPS).....	22
2.3.5 傅里叶红外光谱 (FTIR).....	22
2.3.6 电子顺磁 (自旋) 共振波谱 (EPR).....	22
2.4 电化学性能测试体系及方法.....	22
2.4.1 电化学测试体系.....	22
2.4.2 电化学测试方法.....	22
2.5 电化学性能评价参数.....	24
2.5.1 过电位 (η).....	24
2.5.2 Tafel 斜率.....	24
2.5.3 电化学活性表面积 (ECSA).....	25
2.5.4 法拉第效率 (FE).....	25

2.5.5 周转频率 (TOF)	26
2.5.6 稳定性	26
第 3 章 CoFeCu 三元合金纳米片的制备及其电催化析氧性能的研究	27
3.1 引言	27
3.2 结果与讨论	28
3.2.1 物理化学表征	28
3.2.2 电催化析氧性能研究	31
3.3 本章小结	37
第 4 章 CoFeEr 三元合金催化剂的制备及其电催化析氧性能的研究	38
4.1 引言	38
4.2 结果与讨论	39
4.2.1 物理化学表征	39
4.2.2 电催化析氧性能研究	42
4.3 本章小结	45
第 5 章 Ce-CoFe/(Co,Fe)(OH) ₂ 催化剂的制备及其电催化性能的研究	46
5.1 引言	46
5.2 结果与讨论	47
5.2.1 物相和形貌分析	47
5.2.2 电催化性能研究	50
5.2.3 表面元素化学态分析	55
5.3 本章小结	59
第 6 章 结论与展望	61
6.1 结论	61
6.2 展望	62
参考文献	63
致谢	75
作者简介	76

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

持续增长的能源需求导致人类对化石燃料的过度开采，由此带来的环境问题已不容忽视，同时使得当今世界面临能源短缺和环境问题的挑战^[1]。因此，开发能够代替传统化石能源的清洁可再生能源、推进能源的快速转型和解决严峻的环境问题成为了世界各国共同努力的目标。从 2011 年日本福岛核事故发生后，德国、瑞士等国家逐步弃核^[2]，其它可再生能源（如太阳能和风能等）在解决能源短缺和环境问题方面逐步占据主导地位^[3]。但因为受到地域，季节和气候的限制使可再生能源具有波动性和间歇性，导致在利用可再生能源发电的过程中存在不能长时间、稳定地输出电能的问题，对可再生能源发电并入电网的过程造成了影响^[4]；同时当可再生能源发电量过剩时产生了许多不可利用的弃光、弃水和弃风资源，这也限制了对可再生能源的高效利用^[5]。可见寻找合适的可再生能源转换和储存系统，是提供稳定、持续的能量输出的关键。氢能具有来源广泛（图 1-1），清洁无碳，燃烧热值高（142 MJ/kg），适于大容量、长时间存储的特性，在交通运输、工业和建筑方面具有广阔的应用前景，是一种理想的能量储存介质^[3,6]。

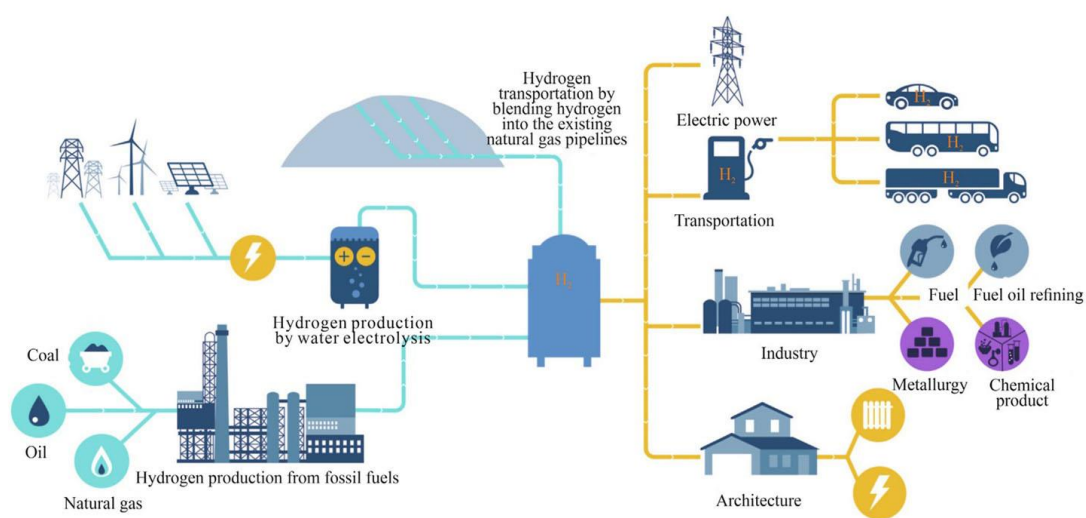


图 1-1 以绿色氢气为核心的氢气产业链示意图^[7,8]

Figure 1-1 Diagram of the hydrogen industry chain with green hydrogen as the core

截至目前，相关人员在制氢方面做出了巨大的努力，开发了众多的制氢技术。根据

制氢方式的不同,氢气制取主要分为化石燃料制氢、工业副产制氢及可再生制氢三种^[9]。化石燃料制氢是指通过煤、石油、天然气和甲醇等化石燃料制氢的技术,技术成熟,适合大规模工业化生产,但是碳排放量巨大;工业副产制氢包括氯碱副产、焦炉气副产以及氨尾气副产等,制氢成本和碳排放量低,能够提供大规模廉价氢气,但由于技术限制,氢气的纯度不高;可再生制氢是指使用可再生能源制取氢气的技术,包括电解水制氢、生物质制氢、光伏制氢及风能制氢等,生产过程中基本没有碳排放^[10]。相比于其它可再生制氢技术来说,碱性电解水制氢工艺成熟,已实现大规模工业化应用,但仍面临着能耗高,电-氢转化效率低的问题。得益于相对较为成熟的太阳能光伏技术和电解槽技术(如图 1-2 所示),将光伏发电系统和电解水制氢系统有效结合组成光伏电解水制氢系统,既能够降低光伏发电系统在逆变和升压等过程的成本,又能够将无法消纳的光能(弃光)转化为氢能存储,同时存储的氢能也能够发挥在深度脱碳方面的清洁优势^[11]。因此以太阳能驱动的电解水制氢技术必将在未来的能源转型中发挥独特的优势。

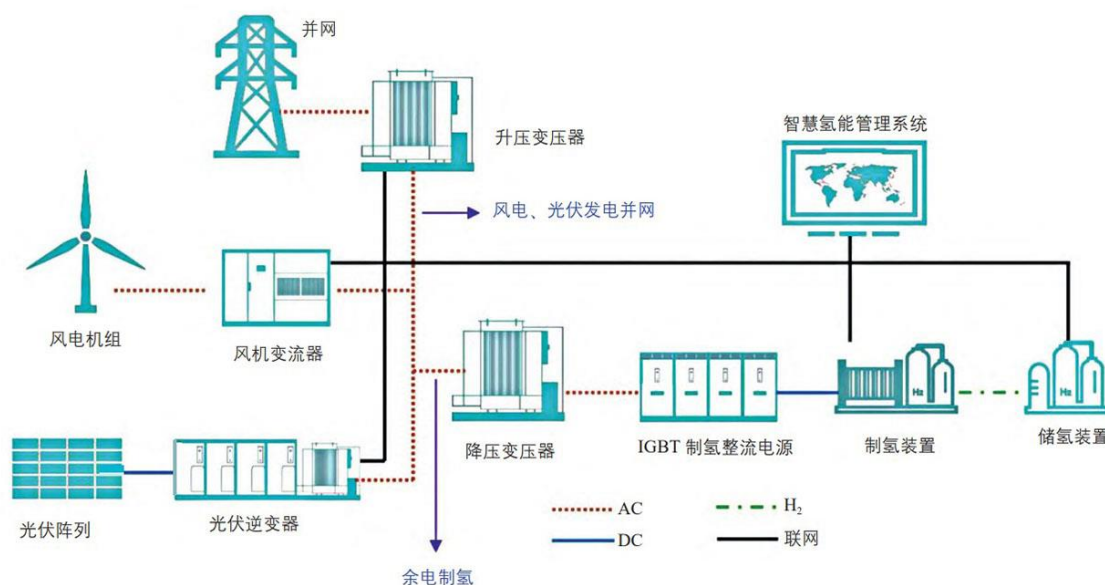


图 1-2 “风光并网 + 余电制氢”系统的结构示意图^[12]

Figure 1-2 Structure schematic diagram of “wind-PV grid-connection + residual electricity hydrogen production” system

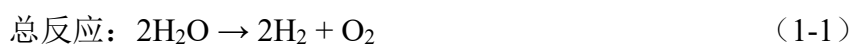
虽然以太阳能驱动的电解水制氢技术已经逐步实现大规模工业化应用——2023 年 6 月底投产的中国石化新疆库车绿氢示范项目,制氢规模达到 2 万吨/年^[13]。但是电解水制氢受到技术的限制,仍然存在制氢效率低和成本过高等问题。因此,开发具有成本效益、能在低电位下传递高电流密度且能长期稳定运行的电解水催化剂对于解决这些问题至关重要。

1.2 电解水概述

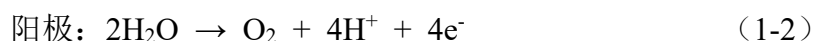
1.2.1 电解水机理

如图 1-3 所示，电解水制氢是指在直流电的作用下使水分子被解离为氢气（H₂）和氧气（O₂）的过程，H₂ 和 O₂ 分别产生于电解槽的阴极和阳极。电解水可以分为两个半反应过程，包括发生在阳极的析氧反应（OER）和发生在阴极的析氢反应（HER）。根据电解质溶液酸碱度的不同，电解水制氢主要在酸性、碱性和中性介质中进行，可以用以下反应式具体描述^[14]：

水分解的总反应方程式：



在酸性电解液中：



在碱性和中性电解液中：

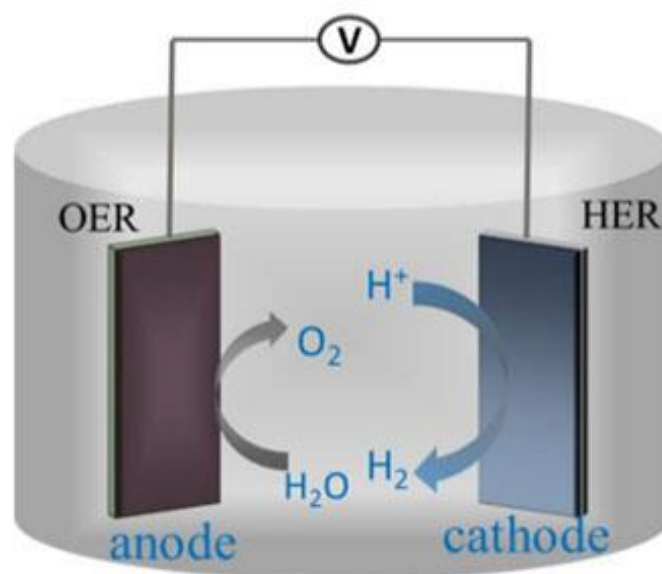
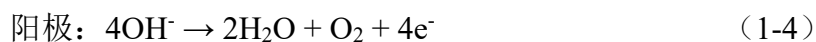


图 1-3 电化学水分解池示意图^[15]

Figure 1-3 Schematic representation of the electrochemical water-splitting cell

1.2.2 析氢反应（HER）机理

HER 反应发生在电解槽的阴极，只涉及 2 个电子的转移过程。无论在何种电解质溶液中，HER 过程总是经历 Volmer-Heyrovsky 过程或者是 Volmer-Tafel 过程^[16]。反应机理用图 1-4 描述。在酸性介质中可详细描述为以下步骤：

Volmer 步骤：



Tafel 步骤：



Heyrovsky 步骤：



在碱性和中性电解液中表示为：

Volmer 步骤：



Tafel 步骤：



Heyrovsky 步骤：

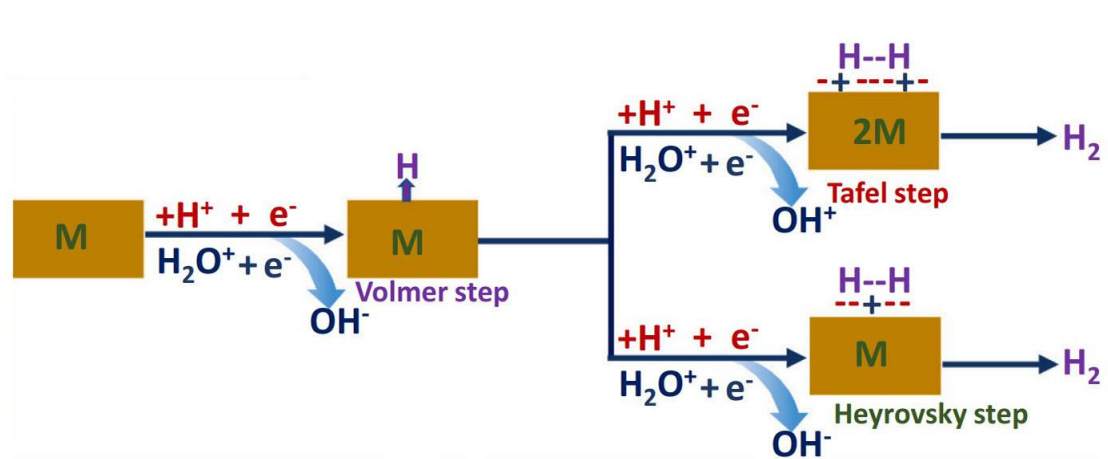


图 1-4 Volmer-Heyrovsky 路径和 Volmer-Tafel 路径的整体示意图^[16]

Figure 1-4 Overall schematic illustrations of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel pathway

1.2.3 析氧反应 (OER) 机理

OER 反应发生在电解槽的阳极，与 HER 相比，OER 涉及 4 个电子-质子的耦合转移过程，机理更为复杂，动力学更为缓慢。因此，深入研究并掌握 OER 机理对于提高其动力学速率必不可少。近年来，由于原位电化学表征技术和理论计算的快速发展，为研究人员更深入地分析 OER 机理提供了强有力的手段。图 1-5 描述了目前在碱性介质中被广泛认可的两种 OER 机理，即经典的吸附质演化机制 (AEM) 和晶格氧介导机制 (LOM)。AEM 机制 (图 1-5a) 主要涉及三种含氧中间体： $*OH$ ， $*O$ 和 $*OOH$ ，可以描述为以下 4 个步骤^[17]：

首先，电解质溶液中的 OH^- 通过单电子氧化过程吸附在催化剂的活性位点 $*$ 上生成第一种含氧中间体 $*OH$ ：



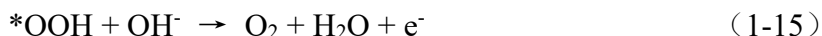
其次， $*OH$ 与电解液中的 OH^- 作用并失去一个电子氧化生成第二种含氧中间体 $*O$ ：



接着， $*O$ 与电解液中的 OH^- 作用并失去一个电子氧化生成第三种含氧中间体 $*OOH$ ：



最后， $*OOH$ 与电解液中的 OH^- 作用并失去一个电子氧化产生 O_2 和 H_2O ：



AEM 机制产生的 O_2 来自于电解质溶液，而 LOM 机制产生的 O_2 一部分来自于催化剂内部的晶格氧。二者的区别在于，在形成含氧中间体 O^* 后，LOM 机制 (图 1-5 b) 通过直接结合催化剂两个相邻金属- O^* 位点直接生成 O_2 ，而不经产生 $*OOH$ 中间体并氧化生成 O_2 的过程，这在设计新型高效的 OER 催化剂方面具有极大的潜力。

OER 缓慢的动力学使得驱动 OER 过程的过电位较高，限制了整体电解水的效率，因此开发低成本、高效的 OER 电催化剂是工业化应用的关键^[18]。

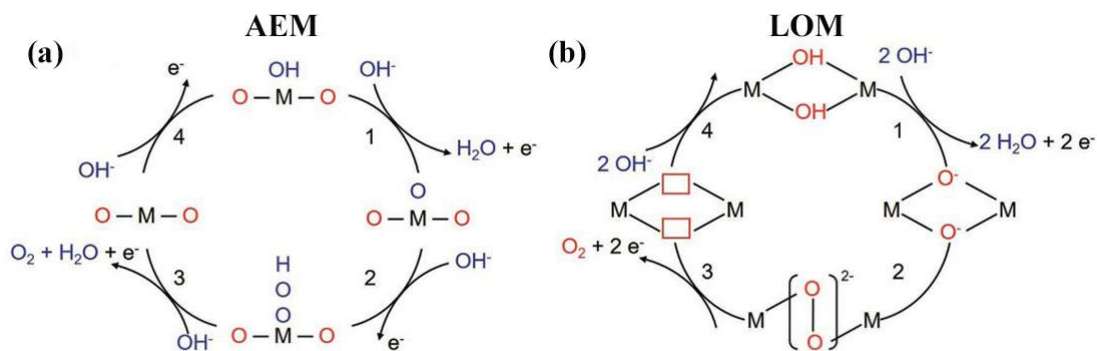


图 1-5 不同 OER 机制的示意图。(a) 吸附质演化机制和 (b) 晶格氧介导机制^[19]

Figure 1-5 Schematic diagram of different OER mechanisms. (a) Adsorbate evolution mechanism and (b) lattice-oxygen-mediated mechanism

1.3 电解水催化剂的研究现状

为了降低电解水制氢过程中的过电位、克服反应能垒从而实现高效的电解水制氢效率，开发高效的电催化剂至关重要。良好的电解水制氢催化剂应该具有较低的成本和过电位，以及在电解水装置中长期稳定运行的能力。根据 Sabatier 原理^[20]，理想催化剂与中间体的结合不应太强也不应太弱，结合太弱不利于中间体的形成，结合太强不利于中间体的脱附，影响了下一阶段中间体的形成，因此合理开发设计具有中等结合强度的电催化剂对于降低过电位、提高水分解的能量效率至关重要。

为了更好的衡量催化剂的活性，通常把 H^* 吸附吉布斯自由能 ΔG_{H^*} 作为 HER 催化活性的描述符，把 $\Delta G_{O^*} - \Delta G_{OH^*}$ 作为 OER 催化活性的描述符，当中间体的吸附吉布斯自由能越接近火山顶表明催化剂的析氢/析氧催化活性越好，图 1-6 描述了最具优异性的 HER 和 OER 催化剂火山图^[21]。

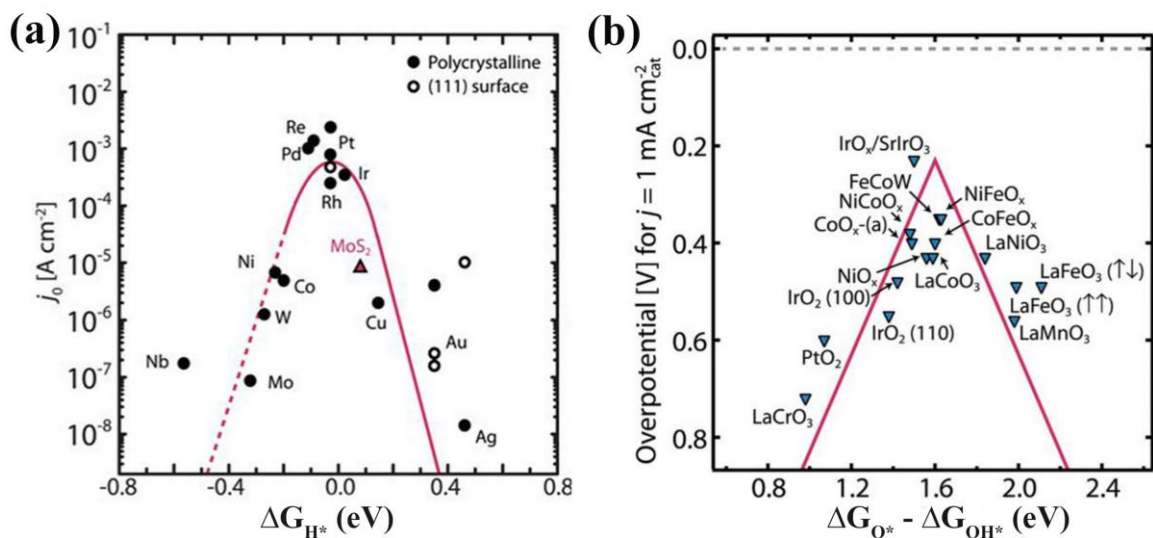


图 1-6 (a) 各种金属的 HER 火山图，(b) 各种金属氧化物的 OER 火山图^[22]

Figure 1-6 (a) HER volcano plot of various metals, (b) OER volcano plot of various metal oxides

结合火山图以及现有的文献，图 1-7 列举出了目前具有代表性的构成电解水催化剂的主要元素。包括贵金属 (Ru、Ir 和 Pt)、过渡金属 (Co、Fe、Ni、Mn、Cu、Mo 和 W) 以及非金属元素 (S、P、N、C、O、B、F 和 Se) ^[15, 23]。

元素周期表

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra	89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	
			■	贵金属元素	■	过渡金属元素	■	非金属元素																																							

图 1-7 构成水分解催化剂的代表性元素

Figure 1-7 Overview of the representative elements constituting the water-splitting catalyst

1.3.1 贵金属基电催化剂

目前的研究表明, Pt 基催化剂具有最合适的 H^* 吸附吉布斯自由能 (ΔG_{H^*}), 本征活性高, 驱动 HER 反应的过电位低, 是公认的最好的 HER 催化剂^[24]。RuO₂ 和 IrO₂ 因其较高的本征活性, OER 性能优异而被认为是最有效的 OER 催化剂^[25]。然而, 因为贵金属在地壳中的储量稀缺且成本高昂, 在电催化过程中易出现聚集、中毒等问题严重制约了其大规模的工业化应用^[17,26]。因此, 开发具有成本效益、性能优异、具有长期稳定性的非贵金属电催化剂来代替贵金属催化剂从而实现高效的电解水制氢仍然是一巨大的挑战。

1.3.2 过渡金属基电催化剂

针对贵金属基电催化剂存在的局限性, 研究人员着眼于地球丰度大、电子结构可调的过渡金属, 并开发了一系列的过渡金属基电催化剂^[27]。这些过渡金属由于具有不完全填充的 d 轨道, 往往使得材料具有较高的催化活性^[28]。目前 Ni、Co、Fe、Mn、Cu、Mo 和 W 基等过渡金属材料已经被广泛用于电解水催化剂的研究, 设计合成了氧化物^[29]、层状双氢氧化物 LDHs^[30, 31]、S/P/N 化物^[32-34]、羟基氧化物^[35]和合金^[36]等众多的电解水催化剂, 有望成为贵金属基电催化剂的优良替代品。