

Review

# 一体式可再生燃料电池双功能氧催化剂的研究进展

郑天龙<sup>a, #</sup>, 欧明玉<sup>b, #</sup>, 徐松<sup>a, #</sup>, 毛信表<sup>b, \*</sup>, 王释一<sup>a</sup>, 和庆钢<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027

<sup>b</sup> 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014

## 摘要

双功能氧催化剂的催化活性及稳定性是决定一体式可再生燃料电池能否高效运作的关键因素之一。得益于分别对于氧还原及氧析出反应特定中间产物适当的结合能, 铂与铈、钌及其氧化物所制成的贵金属催化剂常被应用于一体式可再生燃料电池中作为双功能氧催化剂。同时, 近年来对于非铂族双功能氧催化剂的研究也取得了较大进展。本篇综述从一体式可再生燃料电池中氧还原及氧析出反应的作用机理出发, 首先着重对传统铂基双功能催化剂的构效关系进行了总结, 其次介绍了钙钛矿型、尖晶石型氧化物、非金属等新型双功能氧催化剂的发展趋势。此外, 本文对于该研究领域所存在的限制条件和发展路线也进行了总结与展望。

关键词: 一体式可再生燃料电池; 双功能氧催化剂; 氧还原反应; 氧析出反应; Pt 基电催化剂; 非 Pt 族电催化剂

## 1. 引言

一体式可再生燃料电池 (unitized regenerative fuel cells, URFCs) 是一种将燃料电池与电解池一体式结合的能量转换装置, 因其具有无污染可循环的优点而受到广泛关注。根据使用需求的不同, URFCs 可以在燃料电池模式 (fuel cells, FCs) 和与之相反的电解水模式 (water electrolysis, WE) 下运行。如图 1 所示, 在 FCs 工作过程中, 氢气在阳极发生反应, 该过程生成的氢离子 ( $H^+$ ) 和电子 ( $e^-$ ) 分别通过膜和电路从电池阳极转移到阴极, 而在阴极, 氢离子、电子与氧气 ( $O_2$ ) 通过氧还原反应 (ORR) 生成最终产物水。在逆向的 WE 模式中, 在直流电作用下, 水电解又生成氢气和氧气 (在 FCs 和 WE 模式下发生的化学反应如式 (1) 和 (2) 所示)。值得注意的是, 不同于常规储能电池有限的电容量, 在 WE 工作模式下所生成的高纯氢气能以含能物质的形式被进一步储存或

压缩为液态氢便于运输, 以作为下一步 FCs 模式的燃料得以周而复始地循环 [1-5]。

电解水 (WE) 模式:



燃料电池 (FCs) 模式:



尽管 URFCs 具有以上诸多优点, 然而在 URFCs 工作过程中, 在 WE 模式下的氧析出反应 (oxygen evolution reaction, OER) 和在 FCs 模式下的氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 动力学极其缓慢。例如在同样的酸性条件下, 以 Pt 金属作为催化剂, ORR 反应速率仅仅约为相同条件下氢氧化反应 (hydrogen oxidation reaction, HOR) 的十万分之一 [7]。因此, 为确保 URFCs 的正常工作, 使用高效催化 ORR 和 OER 反应的电催化剂就显得至关重要。此外, 鉴于 URFCs 的一体式结构, 该催化剂需要兼具催化 ORR 和 OER 反应的双功能。

收稿日期: 2022-05-30; 修订日期: 2022-06-29; 录用日期: 2022-07-14; 网络出版日期: 2022-07-20

# 郑天龙、欧明玉、徐松对于此工作具有同等贡献

\* 通讯作者, Tel: (86-571)87701916, E-mail: qghe@zju.edu.cn

\* 通讯作者, Tel: (86-571)88813899, E-mail: xbmiao@zjut.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21978260, No. 22178307) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2205301>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

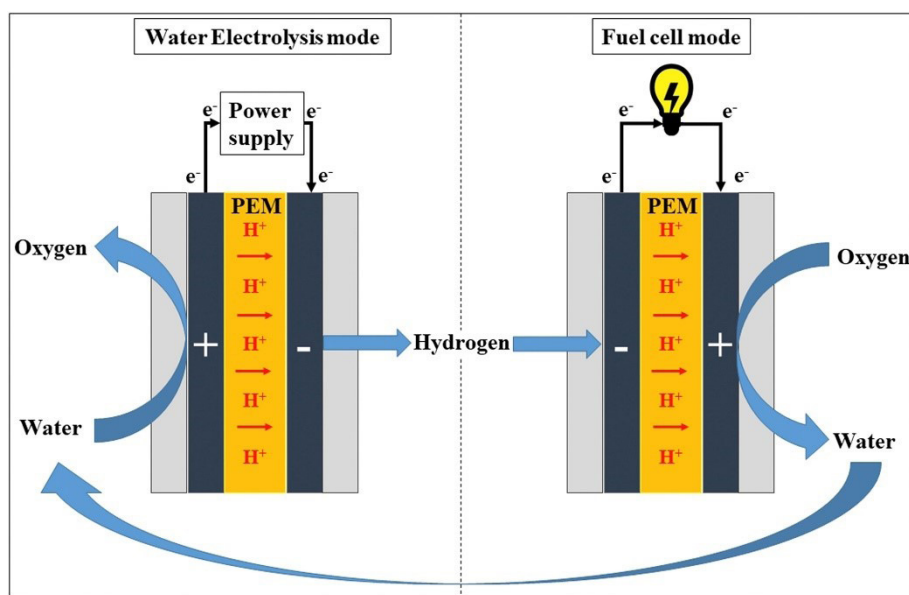


图1 URFCs在WE模式(左)和FCs模式(右)下工作过程的示意图[6]

Fig. 1 Schematic diagram of URFC operating process: water electrolysis mode (left) and fuel cell mode (right). Reproduced by permission of Elsevier[6].

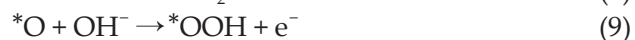
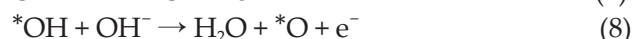
如反应式(3-6)所示,在已提出的四电子ORR反应机制中,非解离(associative pathway)反应途径认为O<sub>2</sub>通过四步基元反应还原为H<sub>2</sub>O,涉及的含氧中间物种有O\*、HO\*、HOO\*三种。



在以上的四步ORR反应机理中,第一步(O<sub>2</sub> → \*OOH)或第四步(\*OH → H<sub>2</sub>O)通常被认为是速率控制步骤,其所需的最低过电势常常决定了总催化反应的最低过电势。图2A展示了不同金属催化ORR反应所需最低电势,蓝色和绿色分别代表第四步和第一步反应所需最低电势,其中蓝色实线代表对\*OH结合能较强区域,而绿色实线为对\*OOH结合能较弱区域,其中蓝绿实线构成了一幅火山型图。根据理论分析,鉴于ORR要在一定电压下同时完成所有四步反应,因此催化剂需要对\*OH吸附较弱而对于\*OOH吸附较强,故蓝线绿线交叉处即为理论上可达到的最低过电势。因此,接近蓝线绿线交点(火山型图顶点)的材料即为理想的ORR催化剂材料。如图2A可见,在诸多金属材料中,由于Pt金属较为接近顶点,因此理论上Pt为较理想的ORR催化材料,这一点也符合一系列实验所观察到的现象[8]。

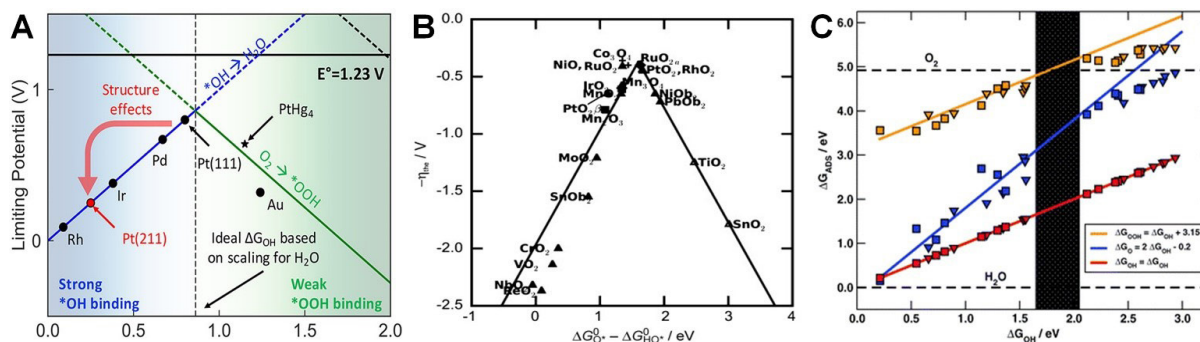
然而,不同于ORR反应,OER反应是消耗电能的反应,且往往需要施加较大的过电势,因此降低反应所需的过电势是OER催化剂设计最为重

要的目标。过电势的降低依赖于催化剂的合理设计,在充分理解催化反应机理的基础上,通过优化关键步骤所需的ΔG,才能有效提升催化活性。目前,OER反应被认为可通过以下两种机制完成:吸附物演化机制(adsorbate evolution mechanism, AEM)和晶格氧参与机制(lattice-oxygen-mediated mechanism, LOM)。与ORR反应机理相似,理想的OER催化剂需对于OER反应速控步相关的含氧中间产物具有恰当的结合能,AEM机理认为OER反应由以下四个步骤构成(公式7-10)[9,10]:



经过大量理论推导与实验观察总结发现,OER虽然为ORR的逆反应,但是两者的速控步却并不相同,OER的速控步通常为步骤二(式(8))或步骤三(式(9)),因此,ΔG<sub>O\*</sub>与ΔG<sub>HO\*</sub>之间的差值(ΔG<sub>O\*</sub> - ΔG<sub>HO\*</sub>)可用作OER活性的通用描述符。由\*O和\*OH结合能之差与总反应所需过电势η<sub>OER</sub>构成的OER活性火山图(图2B)可知,在诸多金属氧化物中,IrO<sub>2</sub>和RuO<sub>2</sub>接近火山图顶点,对\*O和\*OH具有合适的吸附能,是较为理想的OER催化剂,IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>常与Pt结合用作URFCs中双功能氧催化剂以催化OER反应[9,10]。

由上,根据Sabatier原理,理想的ORR/OER催化材料需要对反应物及其相关中间产物具有较强的结合能。与此同时,对于生成的最终产物及其相



**图 2** (A) ORR 反应中材料的  $^*OH$ 、 $^*OOH$  自由能 ( $\Delta G_{OH}$ ) 与所需最低过电势 (limiting potential) 之间的关系图 [8]; (B) OER 反应中金属氧化物的  $^*OH$ 、 $^*O$  自由能 ( $\Delta G_{O^*} - \Delta G_{HO^*}$ ) 与理论过电势之间的关系图 [9]; (C) 含氧中间产物的线性关系图 [11]。

**Fig. 2** (A) Limiting potentials showing the strongly bound  $^*OH$  region (the solid blue line) and weakly bound  $^*OOH$  region (the solid green line) for the four-electron process in ORR[8]. (B) OER activity trends of various metal oxides using adsorption energies as a descriptor[9]. (C) Scaling relationship plots for the adsorption energies of  $^*OOH$ ,  $^*OH$  and  $^*O$ [11]. Reproduced by permission of American Chemical Society, Wiley Online Library and The Royal Society of Chemistry, respectively.

关中间产物的结合能应较弱。据此，具有合适中间产物结合能的催化剂即为理想的双功能氧催化剂，此时催化反应所需过电势较低。遗憾的是，ORR 和 OER 反应所涉及的含氧中间产物虽然相同，但是不同的含氧中间产物在金属表面的结合能存在着一种线性的关系（图 2C），ORR 和 OER 火山图的形状都高度依赖于这一线性关系，由于 ORR 和 OER 的速控步不相同，两者火山图的顶点并不重合。换言之，具有最佳 ORR 活性的催化剂材料难以同时提供最佳的 OER 活性，具体来说这是因为 OER 和 ORR 所需的活性位不一致。

基于上述认知，除将分别具有 ORR 和 OER 催化活性的催化剂进行复合这一最为常用的方法之外，通过采取适当的策略来调整线性关系，使得两者火山图的顶点更加接近有望成为综合改善双效氧电催化剂活性的可能解决方案。线性比例关系与催化剂的组成、结构等因素密切相关，对于某一特定的催化剂材料，通过调节活性位点的局域结构和化学环境，可实现反应中间体吸附的调节。对此，研究者们提出了多种解决的策略，例如碳纳米材料中的杂原子掺杂、过渡金属化合物中的阳离子和阴离子调节已得到应用和证实。具体来说，调整线性比例关系主要是指“打破” $^*OOH$  和  $^*OH$  吸附能之间的高度线性相关性。目前已发展了几种不同的策略来调整线性比例关系，其中一条是通过稳定  $^*OOH$  来实现，因为与  $^*OH$  相比， $^*OOH$  的结构更具敏感性， $^*OOH$  更容易进行稳定。例如 Huang 等人 [12] 报道的过渡金属单原子-N 掺杂石墨烯材料 (M-NHGFs) 通过控制  $^*O$  和  $^*OH$  吸附在 C 位点上，而  $^*OOH$  吸附在 Ni 位点上实现  $^*OH$  和  $^*OOH$  在不同的活性位点上吸附。又如，Doyle 等人 [13] 提出通过构建一种三维纳米催化结

构来为反应提供一种受限或束缚的环境以实现与特定中间体的选择性相互作用，其中形成的氢键充当稳定 OOH 的作用。另一种可行的策略是通过活性吸附位附近的质子供体/受体位点来增强 OOH 的键合，例如将  $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$  作为质子的供体 [14]，强亲核基团（例如磷酸根基团）[15] 以及高电负性元素取代使得表面氧原子 [16] 作为质子的受体。值得一提的是，基于理论计算的含氧物种吸附能描述符仅考虑的是 ORR 和 OER 的其中一种可能机制，然而实际上这两个反应具有多种可能的反应途径。中间产物的形成很大程度上取决于反应机制，所以活性位点的调控也可以侧重于局域电子结构的调整来调节反应途径，从而优化双功能氧催化活性。

为了更好地了解 URFCs 双功能氧催化剂基本设计理论和发展方向，本文总结了该研究领域取得的新进展。具体地，本文首先从优化催化剂材料对反应中间产物结合能的具体理论依据出发，介绍了常规 Pt 基双功能氧催化剂及其混合材料的优化方法，进而对其结构、性能及优化进展做了简要总结。除此之外，研究人员对 Pt 基双功能氧催化剂的潜在替代材料，如过渡金属和非金属催化剂材料也进行了大量研究。与 Pt 基催化剂类似，本文将从该类材料催化活性的起源出发，介绍该类催化剂的优化理论方案和具体实验方法，进而对该领域所取得的最新进展做出总结。

## 2. Pt 基贵金属双功能 ORR/OER 电催化剂

如图 2 所示，得益于对 ORR 反应中间产物恰当的结合能，Pt 金属具有了优越的 ORR 催化活性。

但是 Pt 金属催化 OER 活性不佳, 而 Ir、Ru 金属及其氧化物具有对 OER 中间产物恰当的结合能和优越的 OER 催化活性。因此, Pt 金属常与 Ir、Ru 金属及其氧化物结合, 用于 URFCs 中的氧电极, 作为高效的双功能氧催化剂 [6, 17, 18]。

在筛选最优催化剂方面, 研究者们做出了大量研究探索。例如, Mallouk 等人 [19] 将五种稀有金属 (Pt, Os, Ru, Ir 和 Rh) 以高达数百种的不同比例结合而制成双功能氧催化剂, 进而对它们的双功能氧催化活性与稳定性进行研究, 发现成分为  $Pt_{4.5}Ru_4Ir_{0.5}$  的混合材料具有最优越的双功能氧催化活性和稳定性 (图 3)。在此基础之上, 研究者还进行了一系列反应机理研究, 发现因为  $Pt_{4.5}Ru_4Ir_{0.5}$  材料中 Ru 元素优越的亲氧性, 稳定了反应的中间产物 S-O (S 为表面原子), 进而加快了 S-OH 的去质子化反应, 最终获得了比 PtIr 材料更优越的双功能氧催化剂活性和稳定性。

尽管 Pt/IrO<sub>2</sub> 催化剂已经是公认的性能突出的双功能氧催化剂材料, 但研究者们对于进一步优化其活性和稳定性的探索却并未停止。例如, Ticianelli 等 [20] 合成了含有不同 Pt/Ir 比例的 Pt/IrO<sub>2</sub> 双功能氧催化剂, 并通过一系列表征方法对它们在酸性条件下的 OER/ORR 催化活性进行研究。发现在 Pt/IrO<sub>2</sub> 催化剂中, 当 Pt 金属含量上升时, ORR 活性提高, 相反地, Ir 含量上升时, OER 活性提高, 其中在 Pt/IrO<sub>2</sub> 比例为 1:9 时双功能氧催化活性最佳 (图 4)。除调整金属及氧化物比例以外, 近年来研究者们还通过一系列新的制备方法以获得

性能更优, 稳定性更好的双功能氧催化剂材料, 本文将部分最近取得的进展总结在表 1 中。

为更好地提高 Pt 基双功能氧催化剂稳定性, 研究者们对于双功能氧催化剂的失活机理也进行了探索。例如, Cherevko 等 [27] 通过原位透射电子显微镜 (IL-TEM) 等表征方法, 发现在 Pt/IrO<sub>2</sub> 催化的 ORR/OER 反应过程中, 除 Pt 金属溶解以外, OER 反应过程中所溶解的 Ir 也对催化剂活性降低及分解产生了重要影响。进一步的, 电化学实验和表征发现, 在 Pt、Ir 金属溶解后, 由金属溶解所引发的微粒聚集是造成该催化剂分解的主要原因。Ticianelli 等 [20] 也报道了类似结果, 即催化剂活性降低不仅由于 Pt、Ir 金属的溶解, 也与材料表面微粒聚集, 收缩和脱落等形貌改变密切相关。

### 3. 基于非 Pt 族金属元素的双功能电催化剂

#### 3.1. 过渡金属氧化物

尽管 Pt 基贵金属催化剂已展示出较好的双功能氧催化活性, 但是其高昂的价格与稀缺的储藏量限制了其进一步应用, 因此研究人员在探索 Pt 基金属取代物的方向做出了大量工作。过渡金属材料因其可被氧化还原至多种价态以及电子结构易于调整的特质, 被广泛认为具有取代稀有金属材料而作为 URFCs 双功能电催化剂材料的潜力。目前发现过渡金属氧化物中, 钙钛矿型 (perovskite oxide) 和尖晶石 (spinel oxide) 类氧化物因其所具有的灵活可变的氧化价态, 多缺陷的表面结构, 易于调整的物理化学性质等优点, 展示出了较优越的催化活性 [28]。此外, 文献中对于过渡金属碳化物、硫化物、氮化物、磷化物, 金属有机框架材料, 金属有机大环配合物, 银纳米材料等其它过渡金属材料作为双功能氧催化剂也有过报道。

##### 3.1.1. 钙钛矿型氧化物

钙钛矿型氧化物一般结构式为 ABO<sub>3</sub> (A 为稀土金属或碱金属, B 为过渡金属), 常具有较优越的双功能氧催化活性, 但是其低导电性和较小的表面积阻碍了其进一步的应用 [29, 30]。为解决该问题, 研究人员从分子轨道理论出发, 提出钙钛矿型氧化物双功能催化活性可通过优化 ABO<sub>3</sub> 中 B 原子的 e<sub>g</sub> 轨道电子排布、氧化价和自旋态, 过渡金属与氧原子所成键的共价性及其价电子轨道能带, 氧空位等方法来实现 [30, 31]。

上述解决方案可通过合成方法对 ABO<sub>3</sub> 结构进行优化而实现。如制备得到结构为 A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>B<sub>1-y</sub>B'O<sub>3</sub> 的衍生物 (其中 A'、B' 分别为 A、B 外的另一种

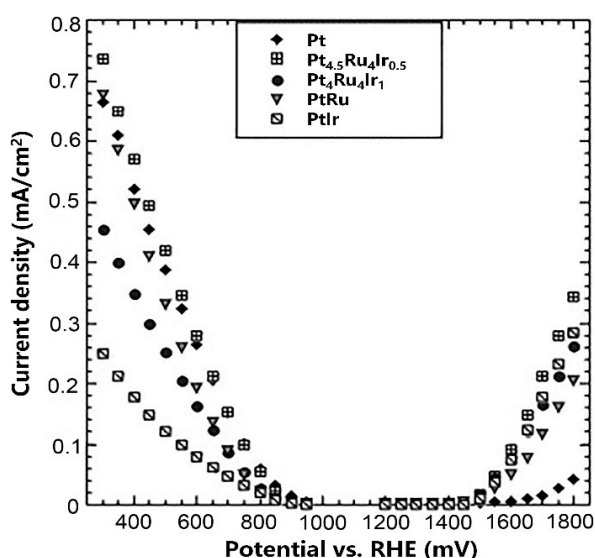
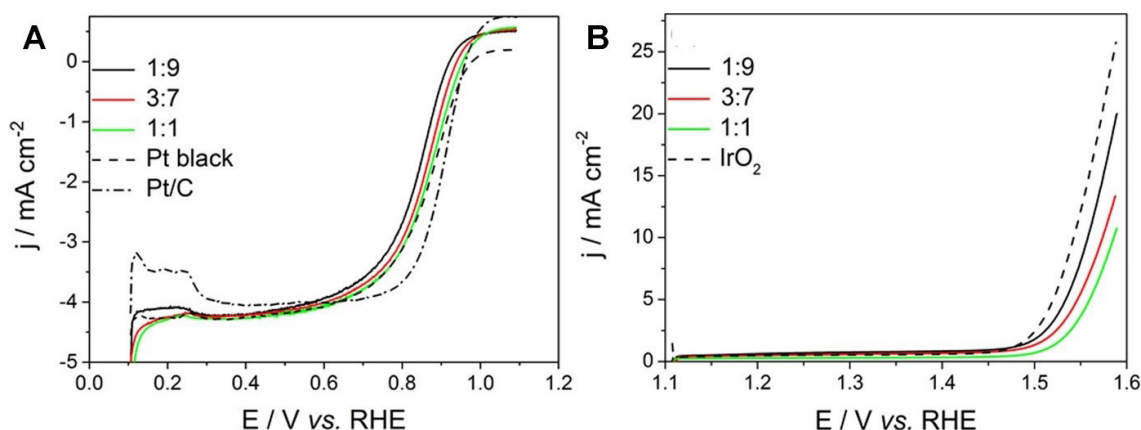


图 3 Pt、 $Pt_{4.5}Ru_4Ir_{0.5}$ 、 $Pt_4Ru_4Ir_1$ 、PtRu、PtIr 在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中的 ORR (燃料电池模式) 和 OER (电解水模式) 极化曲线 [19]。  
Fig. 3 ORR (fuel cell modes) and OER (electrolysis modes) polarization curves of Pt,  $Pt_{4.5}Ru_4Ir_{0.5}$ ,  $Pt_4Ru_4Ir_1$ , PtRu and PtIr in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  [19]. Reproduced by permission of Elsevier.



**图 4** 常温  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中具有不同 Pt/Ir 比例的 Pt/IrO<sub>2</sub> 催化剂的 (A) ORR 和 (B) OER 极化曲线, 扫描速度:  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 转速:  $1600 \text{ rpm}$ [20]。

**Fig. 4** (A) ORR polarization curves and (B) OER polarization curves of the Pt/IrO<sub>2</sub> catalysts with varying Pt:Ir ratios at  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $1600 \text{ rpm}$  in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ [20]. Reproduced by permission of American Chemical Society.

**表 1** 部分 Pt 基双功能氧催化剂的制备、形貌特征与催化性能

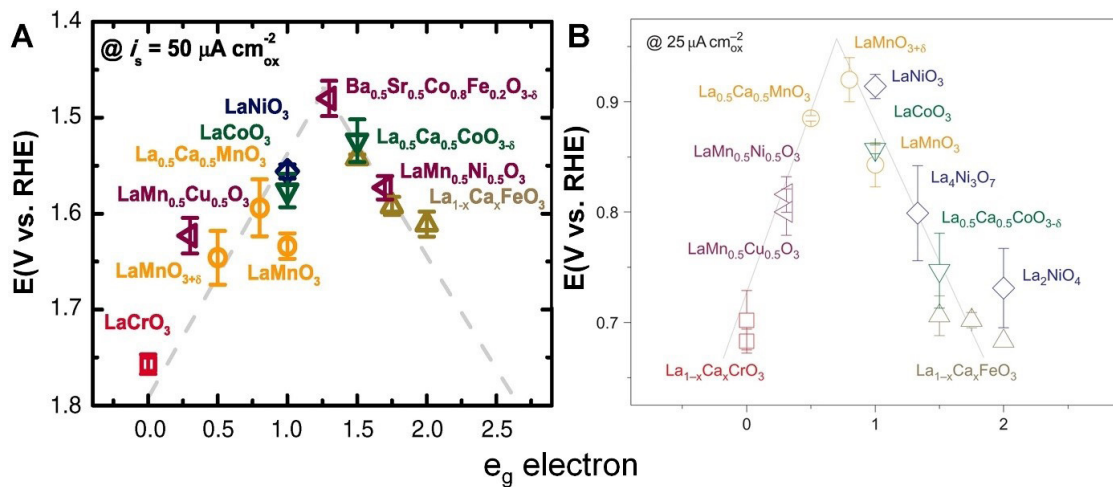
**Tab. 1** Summary of Pt-based bifunctional electrocatalysts for URFCs in the literature

Electrocatalyst	Preparation method	Performance	Structure feature	Ref.
Pt/Ir <sub>3</sub> (IrO <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	Microwave-assisted polyol process	ORR ( $21.71 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ at $0.85 \text{ V}$ ), OER $42.35 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ at $1.55 \text{ V}$	The introduction of Ir into IrO <sub>2</sub> support improves electronic conductivity and the overall performance	[21]
Ir@Pt nanodendrites	Impregnation-reduction method	Higher ORR/OER activity than the mixture of Ir and Pt blacks	Good dispersion of Pt, interaction between Pt and Ir, and special morphology of Ir@Pt nanodendrites	[22]
Pt/porous-IrO <sub>2</sub>	Microwave-assisted polyol process	ORR: 2.3 times that of Pt/com-IrO <sub>2</sub> , OER: 28% higher than Pt/com-IrO <sub>2</sub>	The porous IrO <sub>2</sub> provides internal and external sites for Pt deposition	[23]
Pt@Ir black	Galvanic replacement	ORR: mass activity of $373.3 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ (2.6 times that of Pt black), OER: comparable performance with Ir black	Good dispersion of Pt nanodots on Ir black and the synergistic effect between the Pt and underlying Ir atoms	[24]
Ir@Pt-nanorods	Polyol method	ORR stability > Pt nanorods, OER stability < Ir	Good dispersion of Ir nanodots on Pt nanorods	[25]
PtIr/Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Impregnation-reduction method	Higher ORR and OER performance than Pt/C and Pt/Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Formation of PtIr alloy phase, highly stable Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> support in an acid medium, and interaction between catalyst and support	[26]

稀土或碱金属、过渡金属), 其中 A'、B' 可调节衍生物中过渡金属 (B) 的自旋态、氧化价态, 使其具有优于 ABO<sub>3</sub> 的电子结构, 进而达到优化双功能氧催化活性的目的 [30]。

Shao-Horn 等人 [31] 在经过对钙钛矿中过渡金属电子结构与双功能氧活性进一步研究后, 提出了将过渡金属原子的 e<sub>g</sub> 占有率作为钙钛矿的活性

描述符, 并得到了 e<sub>g</sub> 轨道电子数与 ORR/OER 催化活性之间的活性火山型关系图 (图 5)。根据晶体场理论, 八面体中金属的 d 轨道可分裂为能级较低的 t<sub>2g</sub> 轨道和能级较高的 e<sub>g</sub> 轨道。又由分子轨道理论可知, 当与氧的外层轨道键合时, 与形成 π 键的 t<sub>2g</sub> 轨道相比, 形成 σ 键的 e<sub>g</sub> 轨道与 O 2p 轨道的空间重叠更多, 因而更有利于活性位点与含氧



**图 5** 钙钛矿氧化物 OER (A) 和 ORR (B) 催化活性与  $e_g$  电子数的关系。其中 A 图纵坐标为 OER 催化电流在  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的过电势 [31], B 图纵坐标为 ORR 催化电流在  $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的过电势 [32]。

**Fig. 5** Role of  $e_g$  electron on the OER (A) and ORR (B) activities of perovskite oxides, defined by the potentials at  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  of OER and  $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  of ORR, respectively. Data symbols vary with type of B ions in  $\text{ABO}_3$ [31, 32]. Reproduced by permissions of AAAS and Springer Nature Limited.

吸附中间体之间的电子转移, 所以  $e_g$  轨道的占据态会显著地影响含氧中间产物在 B 位点上的吸附并最终影响 ORR/OER 反应速率。从图 5 可见, 当钙钛矿型氧化物中过渡金属原子  $e_g$  电子数接近 1 时, 达到火山图顶点, 双功能氧催化活性达到最优。因此, 通过调整金属种类及其氧化价态、自旋态将  $e_g$  轨道上电子数量接近 1 的过渡金属元素 (B) 应用于  $\text{ABO}_3$  材料中, 即可使得该钙钛矿型氧化物的双功能氧催化活性得到提高。Shao-Horn 等制备了位于该火山图顶点的钙钛矿型氧化物,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (BSCF) 表面的过渡金属阳离子  $e_g$  轨道的填充能够显著影响含氧中间产物在氧化物表面的结合能, 进而影响其 OER 催化活性, 其活性为常规  $\text{IrO}_2$  催化剂的 10 倍 [31]。

在此基础上, 研究者在优化钙钛矿型氧化物中过渡金属电子结构上取得大量进展。例如, 为保持钙钛矿氧化物中过渡金属中  $e_g$  电子数为 1 以获得最优催化活性, Goodenough 等 [33] 通过掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  到  $\text{LaNiO}_3$  之中,  $\text{Fe}^{3+}$  稳定的  $d^5$  排布稳定了  $\text{LaNiO}_3$  中 Ni(III) 原子电子排布 ( $t^6e^1$ ), 使得掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  后的  $\text{LaNiO}_3$  材料同时具有 ORR/OER 催化活性, 并将原本的 2 电子的 ORR 催化还原反应提高为 4 电子, 生成产物为水。为调节过渡金属元素  $e_g$  轨道能量, Lopez 等 [34] 通过使用 Mn、Fe 或 Co 元素部分取代  $\text{LaNiO}_3$  中的 Ni 元素, 使得  $e_g$  轨道能量提高, 进而增加 B-O 键的共价性, 使该催化剂的物理及电化学性质得到了进一步提高。

除向钙钛矿型材料中掺杂过渡金属 (B') 外, 也可以向材料中  $\text{ABO}_3$  中的掺入碱金属或稀土元

素 (A') 以调控 B 原子氧化态、 $e_g$  轨道能量、甚至表面氧空位, 可提高双功能催化活性。例如, Grimaud 等 [35] 发现, 通过置换同一类钙钛矿双功能催化剂中的稀土元素, 可以调节其中过渡金属 (Co) 元素的  $e_g$  轨道填充和 O p 带中心相对于费米能级的位置来提高 Co-O 键的共价性来优化其催化活性。类似的, Cho 等 [36] 通过使用 La 元素部分取代 BSCF 中的 Ba、Sr 元素, 并通过控制 La 元素浓度和煅烧温度以优化其表面氧空位和微粒生长, 合成了一种新型的 La-BSCF 材料, 展示出优于 Pt/C 的 ORR 活性和优于  $\text{IrO}_2$  的 OER 活性, 在经过 100 h 的循环后, 其 ORR 和 OER 的电位差 ( $\Delta E$ ,  $\Delta E$  通常取  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下 OER 电压与  $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下 ORR 电压的差值) 从 0.75 V 上升到 1.0 V, 而 Pt/C 的  $\Delta E$  则从 0.8 V 上升到 1.5 V。

作为电子提供者或接收者, 材料表面的氧空位也是影响双功能催化活性的重要因素, 氧空位可以通过促进吸附物和被吸附物之间的电子转移以优化材料催化活性。例如, Grimaud 等 [35, 37, 38] 发现钙钛矿材料中的氧空位可以稳定  $t_{2g}$ 、 $e_g$  中的  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{z^2}$  轨道, 使常规的八面体结构 ( $\text{O}_h$ ) 的  $\text{ABO}_3$  型分子变为四方锥型 ( $\text{C}_{4v}$  结构), 经过该几何结构改变后产生的氧缺陷和过渡金属氧化价态改变可有效改进表面氧交换动力学和电子转移, 进而提高 ORR/OER 催化活性。

除以上优化理论方法以外, 研究者们还发现, 通过制备多孔结构的钙钛矿氧化物可有效提高材料表面积, 促进电解质与氧分子等物质流动, 也可达到提高双功能氧催化活性的目的。例如,

Zhao 等 [39] 通过优化合成方法, 通过柠檬酸盐作为前驱物制备的钙钛矿型氧化物  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 。相比于传统合成方法获得的产物, 因其表面积增大, 而具备了更优越的催化活性。类似的, Soares 等 [40] 通过将一种钙钛矿型氧化物  $\text{LaNiO}_3$  涂抹于 Ni 海绵上, 制得多孔结构的双功能氧催化剂, 实现了催化的活性优化。在促进催化过程中氧分子流动方面, Takeguchi 等 [41] 报道了一种 Ruddlesden-Popper 型的分层钙钛矿氧化物  $\text{RP-LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ 。其特殊结构使得催化体系中的氧分子极易脱离, 进而使得该催化剂可在过电势几乎为零的条件下催化 OER/ORR 反应。

### 3.1.2. 尖晶石型氧化物

尖晶石型氧化物是一类具有两个不同位点的化合物 (分别为四面体位点和八面体位点), 其结构位点由多种价态的金属阳离子所占据, 化学分子式表示为  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , 其中 A 和 B 通常分别为 +2、+3 价的过渡金属。与钙钛矿型氧化物类似, 尖晶石型氧化物中的八面体金属位点被认为是氧电催化的活性位点。为了更好地理解尖晶石中不同组分的作用, 确定尖晶石型氧催化剂的活性描述符至关重要。Xu 等 [42] 受到  $d$  带中心理论以及钙钛矿中已建立的活性描述符的启发, 提出了将八面体位点中活性阳离子的  $e_g$  轨道占据态作为尖晶石 ORR/OER 的活性描述符 (图 6)。

由此易知, 尖晶石型催化剂的双功能氧活性与阳离子的组成、分布、氧化价态等结构参数密切相关。目前调节尖晶石型电催化剂改性的常用策略有组分调制、结构缺陷、杂原子掺杂、相结构调

制、使用载体等, 这些手段都可对催化剂的电子结构进行调节, 进而调节其催化性能。例如, He 等 [43] 通过金属掺杂, 催化剂载体优化, 氮元素掺杂等多种方式对于 CoMn 金属氧化物的催化活性进行了一系列系统的优化。常规  $\text{Co}_3\text{O}_4$  对于氧分子吸附能力不佳而影响了其 ORR 催化活性。为提高其双功能氧催化活性, 研究者向  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料中掺杂了 Mn 元素, 以提高材料对于氧分子吸附以优化 ORR 催化活性。进一步地, 该研究发现材料中  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  对双功能氧催化活性具有紧密联系, 而当材料中 Co/Mn 比例达到 3:1 时, 双功能氧催化活性达到最佳, RDE 层面分别测试 ORR 和 OER 的稳定性 2000 次循环前后活性衰减小于 3%。Li 等 [44] 人通过热分解法将 Mn 掺入到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中制备得到的  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  催化剂活性与  $\text{IrO}_2$  相当, 且在酸性环境中的使用寿命超过 2 个月, 实现了非贵金属电解槽的应用。在研究过渡金属氧化物的掺杂中, 金属取代导致的金属和氧的电子密度重新分布 (诱导效应) 受到人们的关注。根据诱导效应, 若取代金属的电负性高于母体金属, 会导致  $d$  带能量的降低并增强金属-氧的共价性。Zhou 等 [45] 系统研究了  $\text{ZnFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0-2.0$ ) 对 OER 反应的影响, 通过引入阳离子空位策略, Fe 的取代促进了 Zn 空位的形成, 理论计算和实验结果表明, Co 3d 和 O 2p 也即 Co-O 的共价性得到了增强, 而这被归因于其 OER 活性提升的原因。

目前, 金属-氧的共价性也被认为是 OER 反应的描述符之一。除杂原子掺杂之外, 尖晶石氧化物的电催化性能也可以通过相结构的调制来改

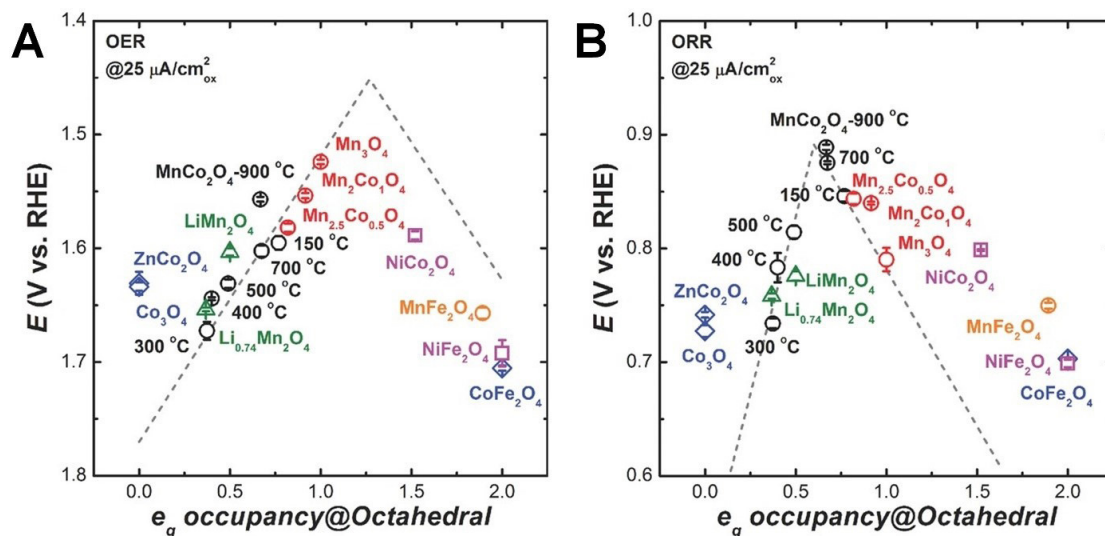


图 6 尖晶石氧化物 OER (A) 和 ORR (B) 活性与八面体位点中活性元素的  $e_g$  轨道占据态之间的关系图 [42]

Fig. 6 OER (A) and ORR (B) volcano plots with the activity on spinels as a function of  $e_g$  occupancy of the active element at octahedral site [42]. Reproduced by permission of Wiley Online Library.

善。例如, Chen 等 [46] 在室温条件下的  $\text{Co}^{2+}$  水溶液中对  $\text{MnO}_2$  进行还原, 制得了四方和立方晶型的  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米晶 (图 7), 并发现该材料相比于通过常规高温方法合成的同类 Co-Mn-O 型尖晶石氧化物, 双功能氧催化活性大幅提高, 并根据实验与计算结果, 发现该材料双功能氧催化活性与催化剂表面的氧结合能力紧密相关。其中, 立方晶型 Co-Mn-O 尖晶石可与氧分子结合形成更加稳定的结构, 因此对氧分子吸附更强, ORR 催化活性更优。相反地, 由于 OER 可以看作 ORR 的逆反应, 因此四方晶型催化 OER 反应活性比立方晶型更为优越。

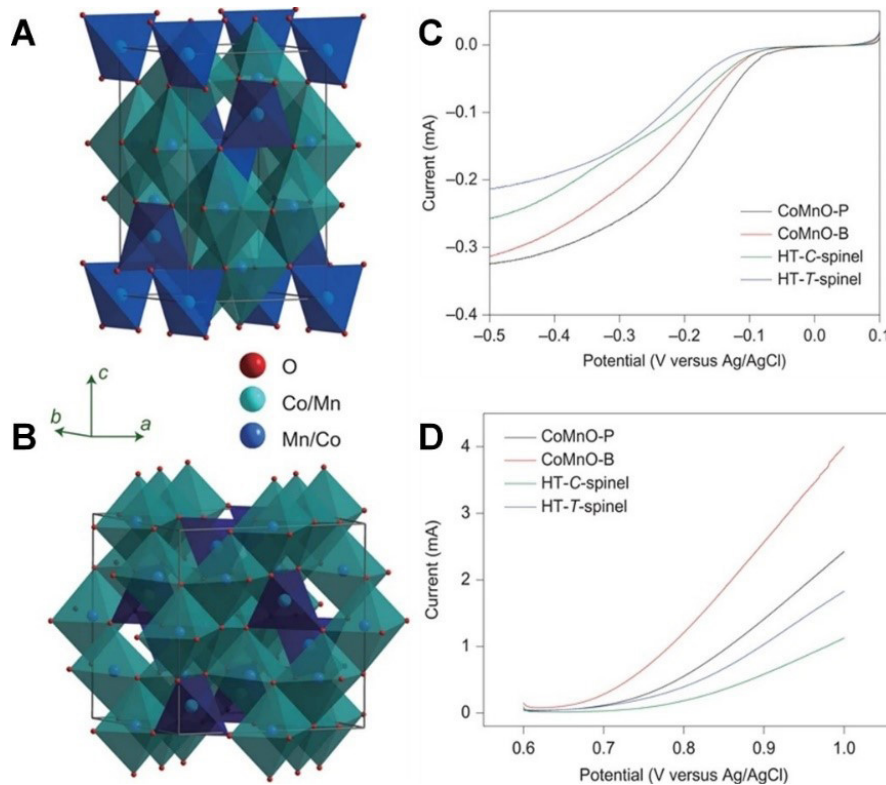
在尖晶石氧化物双功能氧催化活性机理研究方面, Atanassov 等 [47] 对一系列  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  双功能催化剂活性进行了研究, 通过实验和计算结合的方法发现其中关键步骤, O-O 键活化是通过  $\text{O}_2$  分子与 CoCo 或 CoCu 原子形成桥键而得以实现。另外受限于尖晶石氧化物的低导电性, 导电载体的使用也在改善材料双功能氧催化活性中起到重要的作用。例如, He 等 [43] 利用碳纳米管 (CNT) 多层有序的结构可促进金属催化材料均匀分散, 进而提高材料的导电性和稳定性。因此以 CNT 作为载体的催化剂 ( $\text{Co}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4/\text{CNT}$ ) 展示出了优于其

它载体 (碳黑, 石墨烯等) 催化剂的双功能氧催化活性。向 CNT 载体中掺杂适量的 N 元素也可影响材料电子结构, 进而制得催化活性更高、更稳定的  $\text{Co}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4/\text{NCNT}$  材料。尖晶石与碳、Ni 等导电基底的结合促进了导电网络的形成, 促进了电荷的转移, 也有利于氧化物颗粒的分散, 提高了催化性能。

除以上例子外, 文献还报道了一些尖晶石氧化物展示出了优越的双功能氧催化活性及稳定性, 其中部分代表性材料列举如表 2。

### 3.2. 其他过渡金属催化剂

除过渡金属氧化物之外, 过渡金属、合金、氢氧化物、硫化物、磷化物、氮化物及其复合材料也被用作双功能氧催化剂。在众多过渡金属当中, Co 是最为常用的双功能氧活性材料。Yang 等人 [53] 在惰性气氛中热解静电纺丝得到的含金属离子的聚合物纤维制备了 NiCo 合金催化剂, 其在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中具有  $0.80 \text{ V}$  的 ORR 半波电位和  $1.76 \text{ V}$  下  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的 OER 电流密度, ORR/OER 循环稳定性分别优于作为基准的 Pt/C



**图 7** 四方相 (A) 和立方相 (B) 的  $\text{M}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  晶体结构; 其中两种代表性尖晶石 CoMnO-P、CoMnO-B 和所对应的常规高温下合成的尖晶石氧化物的 ORR (C) 和 OER (D) 催化活性的电化学表征 [46]。其中 CoMnO-B 为四方晶型, CoMnO-P 主要为立方晶型晶体。

**Fig. 7** Schematic representations of tetragonal (A) and cubic (B) spinels. Polarization curves of the ORR (C) and OER (D) measured at different catalyst-modified electrodes [46]. Reproduced by permission of Springer Nature Limited.

**表 2** 部分文献报道的尖晶石双功能氧催化剂  
**Tab. 2** Various spinel oxides bifunctional electrocatalysts reported in the literature

Electrocatalyst	Preparation method	Performance	Structure features	Ref.
meso-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Hard template method	$\eta_{\text{ORR}} = 623 \text{ mV}$ ( $-3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) and $\eta_{\text{OER}} = 411 \text{ mV}$ ( $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	High surface area and gyroid network structure in the ordered mesoporous Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[48]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanochains	Cobalt oxalate pyrolysis	ORR: $E_{1/2} = 0.84 \text{ V}$ ( $< \text{Pt/C}$ 20 mV), $\eta_{\text{ORR}} = 320 \text{ mV}$ ( $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); higher ORR stability than Pt/C	Surface octahedral Co <sup>3+</sup> site for OER, Co <sup>2+</sup> (tetrahedral sites) for ORR	[49]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ultrathin nanosheets	Coprecipitation method	ORR: $E_{\text{onset}} = 0.85 \text{ V}$ OER: $\eta_{\text{onset}} = 340 \text{ mV}$ ; $\Delta E$ , increase of 0.14 V (after 29 h durability test)	The oxygen vacancies promote the reactivity of active sites, and the ultrathin structure increases the number of active sites	[50]
Dual-Phase MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CNTs	Hydrothermal method	Comparable ORR activity, superior OER activity and higher stability with regard to Pt/C	Synergic covalent coupling between nanocarbons and MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> facilitating charge transfer	[51]
3D hierarchical porous CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> hollow nanospheres	Hydrothermal method	ORR: $E_{1/2}(\text{CoFe}_2\text{O}_4) < E_{1/2}(\text{Pt/C})$ ca. 180 mV, $\eta_{\text{OER}} = 440 \text{ mV}$ ( $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); higher ORR/OER stability than Pt/C	3D hierarchical porous structure	[52]

和 RuO<sub>2</sub>。Goodenough 等人 [54] 采用分层 NiFe LDH 微球的热氨催化法制备了分层介孔的 Ni<sub>3</sub>FeN 的催化颗粒，其具有金属性质和稳定的有序原子结构以及独特的分层介孔结构，也得益于丰富的粒子间空隙和高表面积，Ni<sub>3</sub>FeN 具有良好的 ORR/OER 活性和稳定性。Chen 等人 [55] 报道了一种结合阴离子取代、缺陷工程和掺杂效应的 CoO<sub>0.87</sub>S<sub>0.13</sub> 负载于 N 掺杂石墨烯 (CoO<sub>0.87</sub>S<sub>0.13</sub>/GN) 材料，其具有 0.77 V 的  $\Delta E$  及良好的循环稳定性。Wang 等人 [56] 通过将 3–5 nm NiFe-LDH 固定在 Co, N-CNF 载体上，将分别具有良好 OER 和 ORR 活性的 NiFe-LDH 与 Co, N-CNF 的耦合，该催化剂表现出与 Pt/C-IrO<sub>2</sub> 相当的双功能活性。在复合材料中，通过构建具有丰富界面位点的双功能氧催化剂也得到了应用。例如 Guo 等 [57] 报道了一种具有原子级耦合纳米界面、晶格畸变和空位缺陷的 CuS/NiS<sub>2</sub> 界面纳米晶材料，其 ORR 和 OER 活性与 Pt/C 和 Ir/C 相当。

如上所述，尽管在双功能氧催化剂活性优化研究上取得了长足进展，但在稳定性方面仍有待进一步加强。非贵金属双功能氧催化剂稳定性的不足在酸性环境中尤为突出，当前鲜有报道能够在酸性环境中应用的非贵金属双功能氧催化剂。Patel 等人 [58] 报道了 F 掺杂的 Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 催化剂用作酸性介质中的双功能氧催化剂，验证了其 6000 次循环的稳定性。另一方面，为了降低贵金的载量，单原子催化剂以其超高原子利用率而备受

关注，但是以金属-氮-碳型 (M-N-C) 催化剂为代表的单原子催化剂也面临着酸性环境下不稳定的难题。Gao 等 [59] 报道了以 Ru 作为金属中心的 Ru-N-C 单原子催化剂，其在酸性介质中表现出优异的 OER 催化活性，同时，Xiao 等 [60] 也报道了基于 MOFs 衍生的 Ru-N-C 单原子催化剂作为高效的 ORR 催化剂，这为 M-N-C 型催化剂在酸性环境中的应用提供了有益指导。值得注意的是，除了通过传统方法对潜在双功能催化剂进行筛选之外，近年来借助高通量 (high throughput) 和机器学习 (machine learning) 等新兴计算方法对双功能催化剂的筛选研究也取得了进展。例如 Li 等 [61] 通过高通量计算方法发现了一种二维双金属硫化物，有望在燃料电池中作为高效的 ORR 反应催化剂；Gregoire 等 [62] 通过高通量实验方法筛选了 5000 余种含 Ni、Fe、Co、Ce 氧化物的合金，发现了 OER 活性最优的材料成分。机器学习将影响催化剂材料的多个因素结合起来，结合具体实验结果，对可能的最优催化剂做出预测 [63]。此类方法正伴随着科学技术快速发展而取得了越来越多的应用，逐渐成为了研究热点。

#### 4. 非金属双功能氧电催化剂

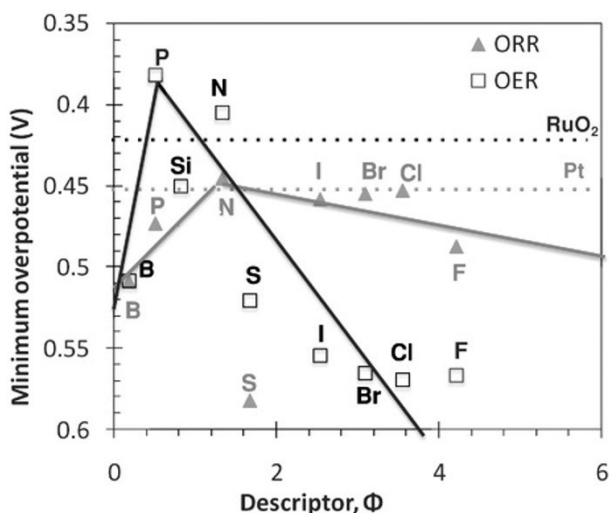
除以上金属材料催化剂以外，研究者们也在非金属材料作为双功能氧催化剂的领域进行了大量探索，突出的实例见表 3。在大量非金属材料中，

以具有共轭的 C-C 和 C=C 交替结构、可有效分散电子的碳纳米管 (CNT) 和石墨烯作为催化剂的报道较常见。尽管长期以来, 在 URFCs 的应用中, 此类非金属材料仅被用作载体以固定有活性的金属电催化剂, 但在使用具有不同电负性和大小的杂原子 (N, S, B, P 等) 对 CNT 和石墨烯材料上的部分碳原子进行取代之, 即可改变材料表面电子分布和其中六边形的晶格缺陷, 进而影响其物理化学性质而使其具有催化活性 [64-66]。因此, 对碳纳米材料进行杂原子掺杂成为了一种制备碳基非金属双功能氧催化剂的有效方法。在掺杂其它原子进入碳纳米材料之后, 部分 C 原子的电子结构因受到邻近其它原子电负性影响而改变, 因此具有了双功能氧催化活性而成为催化活性中心 [67]。由于在诸多掺杂原子当中, N 原子具有更大的电负性, 可有效提高邻近 C 原子所带正电荷密度, 提高双功能氧催化活性, 因而成为了理想的掺杂原子。此外, N 与 C 原子相近的原子大小使得掺杂中取代更为容易。但是绝大多数的常规 N 掺杂碳纳米材料中, N 含量通常在 5% 左右, 限制了材料的双功能氧催化活性 [68]。因此, 研究人员在通过优化合成方法在提高 N 掺杂碳纳米材料含量方向取得重大进展 [69]。此外, 研究者对含氮量更高, 分子结构更稳定的石墨烯类碳氮化物 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) 的优越双功能氧活性也做出了大量研究 [70]。

除氮元素以外, 其他元素 (硫, 磷, 硼) 也可以掺杂进入碳材料, 有效提高碳纳米材料的双功能氧催化活性 [71-73]。研究人员发现, 将两种以上的杂原子可同时掺杂进入碳纳米材料可进一步有效优化碳基双功能氧催化剂活性。例如, Dai 等 [74] 将 N、P 同时掺杂进入碳泡沫中, 可使得 ORR 半波电位达到 0.85 V 而 OER 起始电位低于  $\text{RuO}_2$  催化剂, 并具有良好的循环稳定性。根据理论计算结果, N、P 原子共掺杂所产生的协同效应可有效优化该材料对于催化反应中间产物结合能, 提高材料双功能氧催化活性。Guo 等 [75] 设计并制备了一种含有 N-P 键的石墨烯类材料 (PNGF), 发现该类材料中 P-N 键可有效稳定其中的 N 原子, 进而活化与其相邻的 C 原子以催化 OER 反应, 而在 ORR 催化反应中, 仅有 N 原子起到优化催化活性的作用。在对该材料进行进一步优化, 提高 N-P 键和吡啶氮含量之后, 材料展示出了优于 Pt/C 和 Ir/C 混合物的双功能氧催化活性。Xia 等人 [76] 在综合考虑掺杂元素的电负性和电子亲和力对碳表面的电荷再分布的影响之后, 得到了 p 区元素掺杂碳的 ORR/OER 活性与掺杂原子电负性和电子亲和力 (定义为  $\Phi$ ) 之间的火山型形状图 (图 8), 并将  $\Phi$  作为 p 区元素掺杂碳的 ORR/OER 活性描述符, 其中 N 位于接近火山图顶点附近的位置。

**表 3** 部分非金属双功能氧催化剂的制备与催化性能  
**Tab. 3** Typical metal-free bifunctional electrocatalyst reported in the literature

Electrocatalyst	Preparation method	Performance	Structure features	Ref.
P-doped carbon nanosheets (2D-PPCN)	Multifunctional template method	Comparable ORR and OER activities to those of Pt/C and Ir/C, respectively; superior durability to that of Pt/C+Ir/C	20-35-nm-thick 2D morphology, P-doping, and porosity tunability	[72]
P,N Co-doped graphene frameworks (PNGF)	One-pot hydrothermal method	$\Delta E=705$ mV (Pt/C+Ir/C:769 mV); almost zero change in overpotential after 5000 cycles	Intensifying the P-N sites for OER and N-doped sites for ORR	[75]
Defect-enriched and pyridinic-N dominated graphene nanosheets (DN-CP@G)	<i>In situ</i> exfoliating graphene from carbon paper and PN dopants	Comparable ORR and OER activities to those of Pt/C and Ir/C, respectively; superior durability to that of Pt/C+Ir/C	Abundant defective sites and active PN dopants, interconnected graphitic carbon fiber core	[77]
3D P,S co-doped carbon nitride sponges (P,S-CNS)	Polymerization and pyrolysis of aminoguanidine	ORR: $E_{\text{onset}} = 0.97$ V, superior to Pt/C, OER: $E = 1.56$ V ( $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), comparable to $\text{RuO}_2$ ; good ORR/OER stability within 210 h	3D P,S co-doped carbon nitride and efficient mass/charge transfer	[78]
Carbon fiber@ porous carbon cloth (o-CC-H <sub>2</sub> )	High-temperature H <sub>2</sub> etching method	OER: $E = 1.618$ V ( $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), ORR peak potential is 0.565 V; good ORR/OER stability after 900 cycles (9 h)	Carbon fibers coated by defects enriched porous graphene nanosheet skin.	[79]



**图 8** 掺杂不同元素石墨烯的 ORR/OER 最小过电势与描述符  $\Phi$  之间的关系图。

**Fig. 8** Minimum overpotential of ORR/OER versus the descriptor  $\Phi$  for graphene doped with different elements[76].  $\Phi = (E_x/E_c) \times (A_x/A_c)$ , where  $E$  is the electronegativity and  $A$  represents the electron affinity. Reproduced by permission of Wiley Online Library.

除向碳纳米材料中掺杂其它原子以外，通过改变碳纳米材料表面缺陷周围的碳原子排布也可以达到调整碳原子电子结构，以使其具备双功能氧催化活性的目的 [80]。其中典型的例子是，Tang 等 [81] 利用糯米对于无机模板优越的结合力，以糯米为原料，以 MgO 为模板，合成了一种多孔，边缘缺陷的含氮材料 GM。相似地，向合成过程中加入三聚氰胺作为氮源，制得了类似含氮材料 NGM (图 9A–B)。相比于常规方法合成的含氮材料 NG、GM 和 NGM 的双功能氧催化活性大幅提升并且优于常规商用稀有金属材料 (图 9C)。并将含氮与不含氮材料活性进行对比，结合理论计算，发现材料表面的边缘效应和缺陷对于双功能氧催化活性提高作用大于 N 掺杂。在不同结构的不含氮材料 (GM) 中，根据理论计算结果，具有五边形与七边形相连接结构的 GM 催化 OER 和 ORR 所需过电势最低。

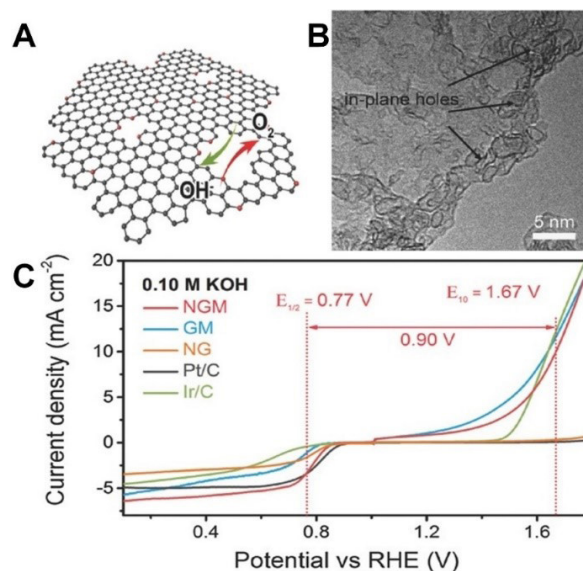
## 5. 结语与展望

在一体式可再生燃料电池 (URFCs) 中，阴极上所发生的 ORR/OER 反应缓慢，因此电极上的双功能氧催化剂须高效催化 ORR/OER 反应以保证 URFCs 正常工作。本文从双功能氧催化剂材料产生活性的起源出发，分类总结了目前所报道的双功能氧催化剂材料。进一步地，从双功能氧催化优化原理出发，介绍了对于其催化活性优化所取

得的成果。

在目前所报道的双功能氧催化剂中，Pt 金属仍然是综合性能最好的 ORR 催化材料，但在催化 OER 反应过程中 Pt 易形成惰性的氧化物而导致其 OER 催化活性不佳。因此 Pt 常与具有良好 OER 催化活性的  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  等稀有金属氧化物混合而作为双功能氧催化剂材料，应用于 URFCs 中。对该类催化剂活性的优化可通过优化材料中金属成分比例，采取新的合成方法等途径实现。尽管该类材料具有优越的双功能氧催化活性和稳定性，但 Pt、Ir 等金属的稀缺性限制了该催化剂的进一步的应用。除基于 Pt、Ir 等稀有金属的双功能氧催化剂以外，部分过渡金属氧化物如钙钛矿氧化物，尖晶石氧化物等特殊电子结构也使得它们对于 OER/OER 反应中间产物具有适当的结合能，也展示出了优越的双功能氧催化活性。其催化活性和稳定性还可以通过向材料中掺杂其它元素以优化反应中心金属电子结构，增加材料氧空位，调整材料晶格结构等多种方法进一步提高。与此类似的是，向碳材料中掺入其它元素 (如 N、P、S)，或通过合成方法改变材料表面缺陷周围碳原子的排布等方法，也可以调整碳材料原子的电子结构，改变材料的物理化学性质，进而使其具备优越的双功能氧催化活性。

总体来说，研究者们从 ORR/OER 反应机理



**图 9** (A) NGM 材料结构示意图；(B) 多孔石墨烯片的高分辨率 TEM 图 (证明其多孔缺陷结构)；(C) NGM、GM、NG 和商用 Pt/C、Ir/C 材料在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的双功能氧催化活性图，其中 NGM 活性优于商用双功能氧催化剂 [81]。

**Fig. 9** (A) Schematic of the structure for NGM materials; (B) High-resolution TEM image of the porous graphene sheets; (C) ORR and OER polarization curves of NGM, GM, NG, and commercial Pt/C, and Ir/C catalysts in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH[81]. Reproduced by permission of Wiley Online Library.

出发, 通过调整材料的电子结构以优化材料表面对于速控步骤相关的中间产物 (ORR 中的  $\text{OH}^*$ 、 $\text{OOH}^*$ ; OER 中的  $\text{OH}^*$ 、 $\text{O}^*$ ) 的结合能, 使结合能达到火山图的顶点以获得最低过电势。为实现提高双功能氧催化活性的目的, 常用的方法包括杂原子掺杂 [82–88]、阴阳离子空位 [89–91]、结构形貌工程 [92–96] 等方法。值得注意的是, 尽管文献对于各类双功能氧催化剂活性优化工作进行了大量报道, 但是速控步骤相关的中间产物的结合能存在固有的线性关系, 限制了催化活性的进一步提高。

为获得更低的过电势和更优的催化性能, 研究者们在新催化剂材料设计方面, 提出了诸多方案:

(1) 通过设计复合材料、构建双吸附位点等方式实现对于特定中间产物的选择性吸附, 调节对其结合能相互制约的影响; (2) 利用次级相互作用、引入质子受体/供体等策略, 调节材料表面对于特定中间产物结合能的固定线性关系; (3) 利用机器学习和高通量计算等方式设计和选择催化剂材料, 使得双功能氧催化反应通过异于常规的反应机理进行。然而, 以上诸多新提出的优化方案仍然处于起步阶段, 有待于研究人员在该领域进行更多的深入探索。

## 参考文献 (References):

- Wang Y J, Zhao N, Fang B, Li H, Bi X T, Wang H. Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: Particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity[J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(9): 3433–3467.
- Xiong X L, Chen W H, Wang W, Li J, Chen S L. Pt-Pd nanodendrites as oxygen reduction catalyst in polymer-electrolyte-membrane fuel cell[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, 42(40): 25234–25243.
- Renzi M, Agostini M, Navarra M A, Nobili F. An innovative membrane-electrode assembly for efficient and durable polymer electrolyte membrane fuel cell operations[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, 42(26): 16686–16694.
- Guerrero Moreno N, Cisneros Molina M, Gervasio D, Pérez Robles J F. Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost[J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2015, 52: 897–906.
- Ahmed F, Sutradhar S C, Ryu T, Jang H, Choi K, Yang H, Yoon S, Rahman M M, Kim W. Comparative study of sulfonated branched and linear poly(phenylene)s polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018, 43(10): 5374–5385.
- Sadhasivam T, Palanisamy G, Roh S H, Kurkuri M D, Kim S C, Jung H Y. Electro-analytical performance of bifunctional electrocatalyst materials in unitized regenerative fuel cell system[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018, 43(39): 18169–18184.
- Sui S, Wang X Y, Zhou X T, Su Y H, Riffat S, Liu C J. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(5): 1808–1825.
- Kulkarni A, Siahrostami S, Patel A, Norskov J K. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction[J]. *Chem. Rev.*, 2018, 118(5): 2302–2312.
- Man I C, Su H Y, Calle-Vallejo F, Hansen H A, Martinez J I, Inoglu N G, Kitchin J, Jaramillo T F, Norskov J K, Rossmeisl J. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces[J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(7): 1159–1165.
- Rossmeisl J, Qu Z W, Zhu H, Kroes G J, Norskov J K. Electrolysis of water on oxide surfaces[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, 607(1–2): 83–89.
- Calle-Vallejo F, Martinez J I, Rossmeisl J. Density functional studies of functionalized graphitic materials with late transition metals for oxygen reduction reactions[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13(34): 15639–15643.
- Fei H, Dong J, Feng Y, Allen C S, Wan C, Voloskiy B, Li M, Zhao Z, Wang Y, Sun H, An P, Chen W, Guo Z, Lee C, Chen D, Shakir I, Liu M, Hu T, Li Y, Kirkland A I, Duan X, Huang Y. General synthesis and definitive structural identification of  $\text{Mn}_4\text{C}_4$  single-atom catalysts with tunable electrocatalytic activities[J]. *Nat. Catal.*, 2018, 1(1): 63–72.
- Doyle A D, Montoya J H, Vojvodic A. Improving oxygen electrochemistry through nanoscopic confinement[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(5): 738–742.
- Busch M, Halck N B, Kramm U I, Siahrostami S, Krttil P, Rossmeisl J. Beyond the top of the volcano? – a unified approach to electrocatalytic oxygen reduction and oxygen evolution[J]. *Nano Energy*, 2016, 29: 126–135.
- She S X, Zhu Y L, Chen Y B, Lu Q, Zhou W, Shao Z P. Realizing ultrafast oxygen evolution by introducing proton acceptor into perovskites[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(20): 1900429.
- Halck N B, Petrykin V, Krttil P, Rossmeisl J. Beyond the volcano limitations in electrocatalysis – oxygen evolution reaction[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(27): 13682–13688.
- Wang Y F, Leung D Y C, Xuan J, Wang H Z. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, Part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell[J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, 75: 775–795.
- Wang X Q, Li Z J, Qu Y T, Yuan T W, Wang W Y, Wu Y, Li Y D. Review of metal catalysts for oxygen reduction reaction: From nanoscale engineering to atomic design[J]. *Chem*, 2019, 5(6): 1486–1511.
- Chen G Y, Delafuente D A, Sarangapani S, Mallouk T E. Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction - water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells[J]. *Catal. Today*, 2001, 67(4): 341–355.
- da Silva G C, Fernandes M R, Ticianelli E A. Activity and stability of Pt/IrO<sub>2</sub> bifunctional materials as catalysts for the oxygen evolution/reduction reactions[J]. *ACS Catal.*, 2018, 8(3): 2081–2092.
- Kong F D, Zhang S, Yin G P, Zhang N, Wang Z B, Du C Y. Preparation of Pt/Ir<sub>x</sub>(IrO<sub>2</sub>)<sub>10-x</sub> bifunctional oxygen catalyst for unitized regenerative fuel cell[J]. *J. Power Sources*, 2012, 210: 321–326.
- Zhang G, Shao Z G, Lu W T, Li G F, Liu F Q, Yi B L. One-pot synthesis of Ir@Pt nanodendrites as highly active bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution in acidic medium[J]. *Electrochem. Commun.*, 2012, 22: 145–148.
- Kong F D, Zhang S, Yin G P, Zhang N, Wang Z B, Du C Y. Pt/porous-IrO<sub>2</sub> nanocomposite as promising electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell[J]. *Electrochem. Commun.*, 2012, 14(1): 63–66.
- Fang D H, Tang X J, Yang L M, Xu D Y, Zhang H J, Sun S C, Shao Z G, Yi B L. Facile synthesis of Pt-decorated Ir black as a bifunctional oxygen catalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(18): 9091–9102.
- Gutsche C, Moeller C J, Knipper M, Borchert H, Parisi J, Plaggenborg T. Synthesis, structure, and electrochemical stability of Ir-decorated RuO<sub>2</sub> nanoparticles and Pt nanorods as oxygen catalysts[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(2): 1137–1146.
- Won J E, Kwak D H, Han S B, Park H S, Park J Y, Ma K B, Kim D H, Park K W. PtIr/Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> as a bifunctional

- electrocatalyst for improved oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *J. Catal.*, 2018, 358: 287–294.
- [27] da Silva G C, Mayrhofer K J J, Ticianelli E A, Cherevko S. The degradation of Pt/IrOx oxygen bifunctional catalysts[J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 308: 400–409.
- [28] Chen D J, Chen C, Baiyee Z M, Shao Z P, Ciucci F. Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices[J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(18): 9869–9921.
- [29] Jörissen L. Bifunctional oxygen/air electrodes[J]. *J. Power Sources*, 2006, 155(1): 23–32.
- [30] Gupta S, Kellogg W, Xu H, Liu X, Cho J, Wu G. Bifunctional perovskite oxide catalysts for oxygen reduction and evolution in alkaline media[J]. *Chem. Asian J.*, 2016, 11(1): 10–21.
- [31] Suntivich J, May K J, Gasteiger H A, Goodenough J B, Shao-Horn Y. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles[J]. *Science*, 2011, 334(6061): 1383–1385.
- [32] Suntivich J, Gasteiger HA, Yabuuchi N, Nakanishi H, Goodenough J B, Shao-Horn Y. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. *Nat. Chem.*, 2011, 3(7): 546–550.
- [33] Zhang D W, Song Y F, Du Z Z, Wang L, Li Y T, Goodenough J B. Active Lani<sub>1-x</sub>FexO<sub>3</sub> bifunctional catalysts for air cathodes in alkaline media[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(18): 9421–9426.
- [34] Lopez K, Park G, Sun H J, An J C, Eom S, Shim J. Electrochemical characterizations of LaMo<sub>3</sub> (M = Co, Mn, Fe, and Ni) and partially substituted LaNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.25 or 0.5) for oxygen reduction and evolution in alkaline solution[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2015, 45(4): 313–323.
- [35] Grimaud A, May K J, Carlton C E, Lee Y L, Risch M, Hong W T, Zhou J, Shao-Horn Y. Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution[J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4(1): 2439.
- [36] Jung J I, Risch M, Park S, Kim M G, Nam G, Jeong H Y, Shao-Horn Y, Cho J. Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(1): 176–183.
- [37] Lee Y L, Kleis J, Rossmel J, Shao-Horn Y, Morgan D. Prediction of solid oxide fuel cell cathode activity with first-principles descriptors[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(10): 3966–3970.
- [38] Tarancón A, Burriel M, Santiso J, Skinner S J, Kilner J A. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(19): 3799–3813.
- [39] Zhuang S X, Zhang H A, Liu S Q, Tu F Y, Zhang W X, Zhao C Z. Optimized perovskite electrocatalyst for bifunctional air electrode by impedance spectroscopy analysis[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, 9(4): 1690–1701.
- [40] Soares C O, Carvalho M D, Jorge M E M, Gomes A, Silva R A, Rangel C M, Pereira M I D. High surface area LaNiO<sub>3</sub> electrodes for oxygen electrocatalysis in alkaline media[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2012, 42(5): 325–332.
- [41] Takeguchi T, Yamanaka T, Takahashi H, Watanabe H, Kuroki T, Nakanishi H, Orikasa Y, Uchimoto Y, Takano H, Ohguri N, Matsuda M, Murota T, Uosaki K, Ueda W. Layered perovskite oxide: A reversible air electrode for oxygen evolution/reduction in rechargeable metal-air batteries[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(30): 11125–11130.
- [42] Wei C, Feng Z, Scherer G G, Barber J, Shao-Horn Y, Xu Z J. Cations in octahedral sites: A descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels[J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(23): 1606800.
- [43] Hu Y, Chen H Q, Zhang X M, Wen W, He Q G, He C H. Systematic study of the electronic, carbon, and N-doping effects of com-oxide composites as bifunctional oxygen electrocatalysts[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(36): 22130–22138.
- [44] Li AL, Kong S, Guo C X, Ooka H, Adachi K, Hashizume D, Jiang Q K, Han H X, Xiao J P, Nakamura R. Enhancing the stability of cobalt spinel oxide towards sustainable oxygen evolution in acid[J]. *Nat. Catal.*, 2022, 5(2): 109–118.
- [45] Zhou Y, Sun S, Song J, Xi S, Chen B, Du Y, Fisher A C, Cheng F, Wang X, Zhang H, Xu Z J. Enlarged CoO covalency in octahedral sites leading to highly efficient spinel oxides for oxygen evolution reaction[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(32): e1802912.
- [46] Cheng F Y, Shen J A, Peng B, Pan Y D, Tao Z L, Chen J. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts[J]. *Nat. Chem.*, 2011, 3(1): 79–84.
- [47] Serov A, Andersen N I, Roy A J, Matanovic I, Artyushkova K, Atanassov P. CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ORR/OER bi-functional catalyst: influence of synthetic approach on performance[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, 162(4): F449–F454.
- [48] Sa Y J, Kwon K, Cheon J Y, Kleitz F, Joo S H. Ordered mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinels as stable, bifunctional, noble metal-free oxygen electrocatalysts[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(34): 9992–10001.
- [49] Menezes P W, Indra A, Gonzalez-Flores D, Sahraie N R, Zaharieva I, Schwarze M, Strasser P, Dau H, Driess M. High-performance oxygen redox catalysis with multifunctional cobalt oxide nanochains: Morphology-dependent activity[J]. *ACS Catal.*, 2015, 5(4): 2017–2027.
- [50] Liu W J, Bao J, Xu L, Guan M L, Wang Z L, Qiu J X, Huang Y P, Xia J X, Lei Y C, Li H M. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrathin nanosheets with oxygen vacancies as bifunctional electrocatalysts for Zn-air battery[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 478: 552–559.
- [51] Ge X, Liu Y, Goh F W T, Hor T S A, Zong Y, Xiao P, Zhang Z, Lim S H, Li B, Wang X, Liu Z. Dual-phase spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nanocarbon hybrids for electrocatalytic oxygen reduction and evolution[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(15): 12684–12691.
- [52] Xu Y, Bian W, Wu J, Tian J H, Yang R. Preparation and electrocatalytic activity of 3D hierarchical porous spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres as efficient catalyst for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction[J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 151: 276–283.
- [53] Fu Y, Yu H Y, Jiang C, Zhang T H, Zhan R, Li X, Li J F, Tian J H, Yang R. NiCo alloy nanoparticles decorated on N-doped carbon nanofibers as highly active and durable oxygen electrocatalyst[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(9): 1705094.
- [54] Fu G T, Cui Z M, Chen Y F, Xu L, Tang Y W, Goodenough J B. Hierarchically mesoporous nickel-iron nitride as a cost-efficient and highly durable electrocatalyst for Zn-air battery[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 77–85.
- [55] Fu J, Hassan F M, Zhong C, Lu J, Liu H, Yu A P, Chen Z W. Defect engineering of chalcogen-tailored oxygen electrocatalysts for rechargeable quasi-solid-state zinc-air batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(35): 1702526.
- [56] Wang Q, Shang L, Shi R, Zhang X, Zhao Y, Waterhouse G I N, Wu L Z, Tung C H, Zhang T. NiFe layered double hydroxide nanoparticles on Co,N-codoped carbon nanoframes as efficient bifunctional catalysts for rechargeable zinc-air batteries[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(21): 1700467.
- [57] An L, Li Y, Luo M, Yin J, Zhao Y Q, Xu C, Cheng F, Yang Y, Xi P, Guo S. Atomic-level coupled interfaces and lattice distortion on CuS/NiS<sub>2</sub> nanocrystals boost oxygen catalysis for flexible Zn-air batteries[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(42): 1703779.
- [58] Patel P P, Datta M K, Velikokhatnyi O I, Kuruba R, Damodaran K, Jampani P, Gattu B, Shanthy P M, Damle S S, Kumta P N. Noble metal-free bifunctional oxygen evolution and oxygen reduction acidic media electro-catalysts[J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1): 28367.
- [59] Cao L L, Luo Q Q, Chen J J, Wang L, Lin Y, Wang H J, Liu X K, Shen X Y, Zhang W, Liu W, Qi Z M, Jiang Z, Yang J L, Yao T. Dynamic oxygen adsorption on single-atomic ruthenium catalyst with high performance for acidic oxygen evolution reaction[J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 4849.
- [60] Xiao M L, Gao L Q, Wang Y, Wang X, Zhu J B, Jin Z, Liu C P, Chen H Q, Li G R, Ge J J, He Q G, Wu Z J, Chen Z W, Xing W. Engineering energy level of metal center: Ru single-atom

- site for efficient and durable oxygen reduction catalysis[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(50): 19800–19806.
- [61] Xiao Y, Tang L. High-throughput approach exploitation: Two-dimensional double-metal sulfide ( $M_2S_2$ ) of efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(4): 5006–5015.
- [62] Haber J A, Cai Y, Jung S, Xiang C, Mitrovic S, Jin J, Bell A T, Gregoire J M. Discovering Ce-rich oxygen evolution catalysts, from high throughput screening to water electrolysis[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(2): 682–688.
- [63] Liu J Y, Liu H, Chen H J, Du X W, Zhang B, Hong Z L, Sun S H, Wang W C. Progress and challenges toward the rational design of oxygen electrocatalysts based on a descriptor approach[J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(1): 1901614.
- [64] Dai L, Xue Y, Qu L, Choi H J, Baek J B. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(11): 4823–4892.
- [65] Wang X, Sun G, Routh P, Kim D H, Huang W, Chen P. Heteroatom-doped graphene materials: Syntheses, properties and applications[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(20): 7067–7098.
- [66] He J, Zheng T L, Wu D J, Zhang S M, Gu M, He Q G. Insights into the determining effect of carbon support properties on anchoring active sites in Fe-N-C catalysts toward the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Catal.*, 2022, 12(3): 1601–1613.
- [67] Liu X, Dai L M. Carbon-based metal-free catalysts[J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1(11): 16064.
- [68] Zheng Y, Jiao Y, Jaroniec M, Jin Y, Qiao S Z. Nanostructured metal-free electrochemical catalysts for highly efficient oxygen reduction[J]. *Small*, 2012, 8(23): 3550–3566.
- [69] Zhang S G, Tsuzuki S, Ueno K, Dokko K, Watanabe M. Upper limit of nitrogen content in carbon materials[J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2015, 54(4): 1302–1306.
- [70] Niu W H, Li Z, Marcus K, Zhou L, Li Y L, Ye R Q, Liang K, Yang Y. surface-modified porous carbon nitride composites as highly efficient electrocatalyst for Zn-air batteries[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(1): 1701642.
- [71] El-Sawy A M, Mosa I M, Su D, Guild C J, Khalid S, Joesten R, Rusling J F, Suib S L. Controlling the active sites of sulfur-doped carbon nanotube-graphene nanolobes for highly efficient oxygen evolution and reduction catalysis[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6(5): 1501966.
- [72] Lei W, Deng Y P, Li G R, Cano Z P, Wang X L, Luo D, Liu Y S, Wang D L, Chen Z W. Two-dimensional phosphorus-doped carbon nanosheets with tunable porosity for oxygen reactions in zinc-air batteries[J]. *ACS Catal.*, 2018, 8(3): 2464–2472.
- [73] Patil I M, Lokanathan M, Ganesan B, Swami A, Kakade B. Carbon nanotube/boron nitride nanocomposite as a significant bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Chemistry*, 2017, 23(3): 676–683.
- [74] Zhang J T, Zhao Z H, Xia Z H, Dai L M. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(5): 444–452.
- [75] Chai G L, Qiu K P, Qiao M, Titirici M M, Shang C X, Guo Z X. Active sites engineering leads to exceptional ORR and OER bifunctionality in P,N Co-doped graphene frameworks[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(5): 1186–1195.
- [76] Zhao Z H, Li M T, Zhang L P, Dai L M, Xia Z H. Design principles for heteroatom-doped carbon nanomaterials as highly efficient catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(43): 6834–6840.
- [77] Hang C, Zhang J, Zhu J W, Li W Q, Kou Z K, Huang Y H. In situ exfoliating and generating active sites on graphene nanosheets strongly coupled with carbon fiber toward self-standing bifunctional cathode for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(16): 1703539.
- [78] Shinde S S, Lee C H, Sami A, Kim D H, Lee S U, Lee J H. Scalable 3-D carbon nitride sponge as an efficient metal-free bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 347–357.
- [79] Wang H F, Tang C, Wang B, Li B Q, Cui X Y, Zhang Q. Defect-rich carbon fiber electrocatalysts with porous graphene skin for flexible solid-state zinc-air batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2018, 15: 124–130.
- [80] Tang C, Zhang Q. Nanocarbon for oxygen reduction electrocatalysis: Dopants, edges, and defects[J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(13): 1604103.
- [81] Tang C, Wang H F, Chen X, Li B Q, Hou T Z, Zhang B, Zhang Q, Titirici M M, Wei F. Topological defects in metal-free nanocarbon for oxygen electrocatalysis[J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(32): 6845–6851.
- [82] Bajdich M, Garcia-Mota M, Vojvodic A, Norskov J K, Bell A T. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(36): 13521–13530.
- [83] Diaz-Morales O, Ledezma-Yanez I, Koper M T M, Calle-Vallejo F. Guidelines for the rational design of Ni-based double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *ACS Catal.*, 2015, 5(9): 5380–5387.
- [84] Fan K, Chen H, Ji Y F, Huang H, Claesson P M, Daniel Q, Philippe B, Rensmo H, Li F S, Luo Y, Sun L C. Nickel-vanadium monolayer double hydroxide for efficient electrochemical water oxidation[J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 11981.
- [85] Jiang J, Sun F F, Zhou S, Hu W, Zhang H, Dong J C, Jiang Z, Zhao J J, Li J F, Yan W S, Wang M. Atomic-level insight into super-efficient electrocatalytic oxygen evolution on iron and vanadium Co-doped nickel (Oxy)hydroxide[J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 2885.
- [86] Liao P, Keith J A, Carter E A. Water oxidation on pure and doped hematite (0001) surfaces: Prediction of Co and Ni as effective dopants for electrocatalysis[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(32): 13296–13309.
- [87] Ye S H, Shi Z X, Feng J X, Tong Y X, Li G R. Activating coooh porous nanosheet arrays by partial iron substitution for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(10): 2672–2676.
- [88] Kuznetsov D A, Han B, Yu Y, Rao R R, Hwang J, Roman-Leshkov Y, Shao-Horn Y. Tuning redox transitions via inductive effect in metal oxides and complexes, and implications in oxygen electrocatalysis[J]. *Joule*, 2018, 2(2): 225–244.
- [89] Chen D, Qiao M, Lu Y R, Hao L, Liu D, Dong C L, Li Y, Wang S. Preferential cation vacancies in perovskite hydroxide for the oxygen evolution reaction[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(28): 8691–8696.
- [90] Ling T, Yan D Y, Jiao Y, Wang H, Zheng Y, Zheng X, Mao J, Du X W, Hu Z, Jaroniec M, Qiao S Z. Engineering surface atomic structure of single-crystal cobalt (II) oxide nanorods for superior electrocatalysis[J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 12876.
- [91] Nguyen T, Piccinin S, Seriani N, Gebauer R. Photo-oxidation of water on defective hematite(0001)[J]. *ACS Catal.*, 2015, 5(2): 715–721.
- [92] Niether C, Faure S, Bordet A, Deseure J, Chatenet M, Carrey J, Chaudret B, Rouet A. Improved water electrolysis using magnetic heating of FeC-Ni core-shell nanoparticles[J]. *Nat. Energy*, 2018, 3(6): 476–483.
- [93] Guo C, Zheng Y, Ran J, Xie F, Jaroniec M, Qiao S Z. Engineering high-energy interfacial structures for high-performance oxygen-involving electrocatalysis[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(29): 8539–8543.
- [94] Ng J W D, Garcia-Melchor M, Bajdich M, Chakhranont P, Kirk C, Vojvodic A, Jaramillo T F. Gold-supported cerium-doped nioux catalysts for water oxidation[J]. *Nat. Energy*, 2016, 1(5): 16053.
- [95] Seitz L C, Dickens C F, Nishio K, Hikita Y, Montoya J, Doyle A, Kirk C, Vojvodic A, Hwang H Y, Norskov J K, Jaramillo T F. A highly active and stable  $IrO_x/SrIrO_3$  catalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Science*, 2016, 353(6303): 1011–1014.
- [96] Wang J, Li K, Zhong H X, Xu D, Wang Z L, Jiang Z, Wu Z J, Zhang X B. Synergistic effect between metal-nitrogen-carbon sheets and NiO nanoparticles for enhanced electrochemical water-oxidation performance[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(36): 10530–10534.

# Recent Progress of Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Electrodes in Unitized Regenerative Fuel Cells

Tian-Long Zheng<sup>a,#</sup>, Ming-Yu Ou<sup>b,#</sup>, Song Xu<sup>a,#</sup>, Xin-Biao Mao<sup>b,\*</sup>, Shi-Yi Wang<sup>a</sup>  
Qing-Gang He<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

<sup>b</sup> College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

## Abstract

Unitized regenerative fuel cells (URFCs), which oxidize hydrogen to water to generate electrical power under the fuel cells (FCs) mode and electrolyze water to hydrogen under the water electrolysis (WE) mode for recycling, are known as clean and sustainable energy conversion devices. In contrast to the hydrogen oxidation reaction (HOR) and hydrogen evolution reaction (HER) on the hydrogen electrode side, the sluggish kinetics of oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) on the oxygen electrode side requires highly efficient bifunctional oxygen catalysts. Conventional precious metal catalysts combine Pt and IrO<sub>2</sub> with excellent ORR and OER activities to achieve bifunctional electrocatalysis performance, but the scarcity and high cost of precious metals have restricted their applications. Although platinum group metal (PGM)-free bifunctional catalysts circumvent the problems of high price and scarce resources, they suffer from insufficient activity and poor stability. Therefore, much attention has been paid by researchers on developing efficient, durable and low-cost bifunctional oxygen catalysts. In this review, we mainly introduce the recent advances in bifunctional oxygen catalysts for URFCs focusing on the catalyst design, activity, and durability. First of all, the fundamental understanding of the ORR and OER mechanisms is essential prior to discussing the development of bifunctional oxygen catalysts. Starting from activity descriptor-based approaches in the identification of catalyst activity, this review summarizes the alternative catalyst design strategies confronted with the unfavorable scaling relationship existing among the binding energies of different oxygen-containing reaction intermediates during ORR and OER. Subsequently, in addition to introducing the design strategies of conventional PGM-based bifunctional catalysts, the recent progress of PGM-free bifunctional catalysts, including perovskite oxides, spinel oxides, other transition metal compounds, and carbon-based (non-metal) catalysts, is presented in terms of their structure-property relationship. Various strategies have been developed by researchers to optimize the performance of PGM-free bifunctional catalysts, such as nanostructuring, defects engineering, heteroatom doping, phase and composition modulation, support coupling and morphology engineering, etc. Some PGM-free bifunctional catalysts reported in the literature show promising ORR and OER activities superior to Pt+IrO<sub>2</sub> in an alkaline environment. In general, although great progress has been made on PGM-free bifunctional electrocatalysts, their cycling durability is still far from that of precious metal catalysts, and few of them have been applied in acidic environments. Therefore, much more efforts are needed to improve the stability of PGM-free bifunctional catalysts. Lastly, the challenge and future development of designing optimal bifunctional oxygen catalysts are discussed.

**Key words:** Unitized regenerative fuel cell; Bifunctional electrocatalyst; Oxygen reduction reaction; Oxygen evolution reaction; Pt-based electrocatalyst; Non-Pt group electrocatalyst