

水分解制氢中的电解液调控机制

王瑞雪, 吴家哲, 郑文钰, 陈玉彬*

(西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 氢气因能量密度高和燃烧产物无污染而得到了广泛的关注, 如何以清洁高效的方式制备氢能成为研究中的重点。光伏-电解、光催化、光电催化分解水可以利用储量丰富的太阳能和水产生氢气, 是很有前景的氢气制备技术。其中, 电化学反应是水分解工艺的关键环节, 直接决定整个系统能量转换效率的高低。而以往研究多集中于催化材料的开发, 通常忽略了电解液的性质对电解性能的影响。该文根据水分解的基本理论和反应机理, 总结了电化学步骤中电解液 pH、离子成分对表面催化过程和质量传输的影响。指出调控电解液可影响固液界面反应, 从而达到在各种水分解系统中提高能量转化效率和稳定性的目的。最后, 提出了水分解制氢未来的发展方向。

关键词: 水分解; 电解液; 质量传输; 离子; 溶液工程

中图分类号: TQ116.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-1964-12

Electrolyte regulation in water electrolysis for hydrogen production

WANG Ruixue, WU Jiazhe, ZHENG Wenyu, CHEN Yubin*

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

Abstract: Hydrogen has received extensive attention due to its high energy density and non-polluting combustion products. How to prepare hydrogen energy in a clean and efficient way has become the research focus. Solar water splitting photovoltaic-electrolysis, photocatalysis, and photo-electrocatalysis for hydrogen generation by using naturally abundant solar energy and water are promising hydrogen production technologies. In the water splitting process, electrochemical reaction is the key step which directly determines the energy conversion efficiency of the whole system. However, most of the previous studies focused on the development of catalytic materials, while the influence of electrolyte characters on the electrolytic performance was usually neglected. Herein, the effects of electrolyte pH and ion composition on the surface catalytic reaction and mass transfer were firstly summarized according to the basic principles of water splitting. Then it was pointed out that improvement of energy conversion efficiency and stability in various water decomposition systems could be achieved by electrolyte regulation which showed influence on solid-liquid interfacial reaction. Finally, the future development direction of hydrogen production by water decomposition was proposed.

Key words: water splitting; electrolyte; mass transfer; ions; solution engineering

当今世界能源需求不断加大, 化石燃料消耗急速增加, 同时带来了不可忽视的环境问题。能源短缺和环境污染这两大问题的解决是人类社会实现可持续发展的迫切需要, 加快太阳能、风能、生物质能等可再生能源的开发和利用有望解决以上问题。

其中, 氢气以较高的能量密度和燃烧产物无污染的优点受到了广泛的关注^[1-2]。工业产氢有 3 种技术路线: 灰氢 (化石能源制氢)、蓝氢 (化石能源制氢并使用碳捕获、利用和封存技术) 和绿氢 (可再生能源制氢), 蓝氢和绿氢的技术成本约为灰氢的 1.6 倍

收稿日期: 2022-03-29; 定用日期: 2022-05-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220288

基金项目: 国家自然科学基金 (52076177); 国家重点研发计划 (2021YFF0500503); 四川省科技计划 (2021YFSY0047)

作者简介: 王瑞雪 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: wrx9790@163.com。联系人: 陈玉彬 (1986—), 男, 副教授, E-mail: ybchen@mail.xjtu.edu.cn。

和 2.0 倍。因此, 氢能制备的主要途径还是蒸气甲烷重整、煤气化, 水电解制氢仅占世界总氢气产量的 4%。但化石能源产氢存在高能耗、低产率、产品杂质多、严重污染的问题, 与氢经济的绿色愿景矛盾, 在政策引导和可再生电力成本下降的趋势下, 预计制氢将向蓝氢、绿氢转变。中国制氢则主要依赖煤气化制氢及工业副产氢的方式, 水电解仅占 1%^[3]。水电解主要工艺为碱性电解槽、质子交换膜电解槽 (PEM)、固体氧化物电解槽 (SOEC), 其中碱性水电解技术较为成熟, 最高能效可达 88%, 但设备体积大且存在污染, PEM 和 SOEC 处于快速发展阶段, 但在当前的技术经济成本下, 高电力成本限制了其推广。为了降低成本并提高效率, 水电解工艺发展方向有以下两个方面: 一是集中对催化材料、反应器和电解槽系统结构等进行优化来提高电解槽在实际应用中的效率; 二是结合可再生能源电解水制氢。将可再生能源发电与电解水产氢结合可以提高可再生能源的利用效率, 解决间歇性能源如太阳能和风能的收集、储存和转换问题^[4]。其中, 将太阳能利用与水分解有效结合受到广泛关注。

利用太阳能水分解的技术主要分为 3 种, 即光伏-电解水、光催化分解水、光电化学分解水。其中, 光催化和光电化学水分解仍处于基础研究阶段^[5]。本课题组致力于太阳能转化氢气的研究^[6-8], 同时关注了催化剂和电解液, 最近就电解液中界面 pH 对系统活性和稳定性影响进行了模拟研究^[9]。在较成熟的水电解工艺中, 无论哪种途径, 制氢效率都与电解液中电化学反应密切相关。现行的电解水反应大多发生在高酸性^[10-11]和高碱性^[12-14]条件下, 这能最大限度地提高电解液的电导率, 减小欧姆损失, 使效率最大化。但这种极端 pH 环境对材料和设备的稳定性也提出了更高的要求。而与可再生能源利用相结合的光催化^[15-16]、光电催化^[17-18]以及光伏-电解系统中^[19-22]必须同时考虑催化材料的性能和稳定性^[23-26]。因此, 反应条件温和的中性电解液也常被研究。电解液可直接参与表面反应过程, 并通过改变物质浓度影响传质^[27-28], 进而影响反应性能和电极稳定性^[29]。对水分解反应电解液环境进行调控, 即溶液工程, 才有望开发出高效、灵活、稳定、多用途的水电解装置^[30-32]。但近来多数研究的重心是合理设计和改性催化剂, 关于水分解的溶液调控研究还很缺乏, 同时缺少系统的综述文章对电解液影响水分解反应的作用机制进行梳理。

本文根据水分解反应的基本理论和反应机理, 综合讨论了电化学反应中电解液 pH、离子成分通过表面反应、物质传输对系统性能和稳定性方面的影响, 定量和定性阐述电解液调控对高效电催化制

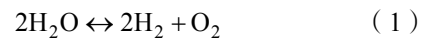
氢系统的重要意义。

1 基本原理

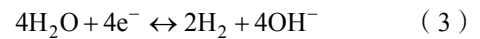
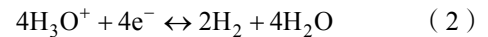
电极的性质和电解液的溶液条件都会影响到界面性质和电荷转移过程^[33-34], 增加了水分解系统的复杂性。本节简要介绍水分解电化学反应的基本理论, 将电催化反应分为电极/电解液界面处发生的表面催化反应和电极表面到体相溶液中的质量传输过程。其中, 表面催化反应主要从反应动力学、热力学两方面进行介绍。

1.1 反应机理和动力学

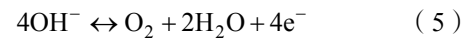
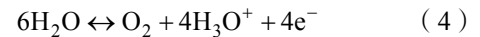
水分解的总反应式见式 (1):



总反应由两个半反应组成: 析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER)。在酸性和碱性环境中的析氢反应可以描述为式 (2) 和 (3):



酸性和碱性环境中的析氧反应可以描述为式 (4) 和 (5):



水分解反应是一个热力学能垒高的上坡反应 (+273.13 kJ/mol), 需要大量能量投入, 而且质子耦合电子转移反应的动力学较慢, 尤其表现在水的氧化反应上。在标准条件下, 水分解反应发生的热力学条件为满足反应所需的吉布斯自由能, 将其按式 (6) 转化为电压形式, 计算为 1.23 V, 称为可逆电压。

$$\Delta G^\ominus = nF\Delta E^\ominus \quad (6)$$

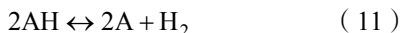
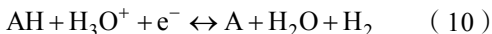
式中: ΔG^\ominus 为水分解吉布斯自由能, 273.13 kJ/mol; n 为转移电子数; F 为法拉第常数, 96500 C/mol; ΔE^\ominus 为可逆电压, V。将能斯特方程应用于水分解的两个半反应, 得到标准条件下, 以标准氢电极 (SHE) 为参比电极的平衡电势见式 (7) 和 (8):

$$E_{\text{HER}} = -0.059 \times \text{pH} \quad (7)$$

$$E_{\text{OER}} = -0.059 \times \text{pH} + 1.23 \quad (8)$$

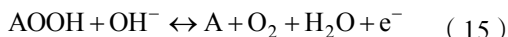
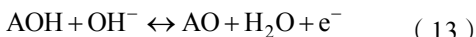
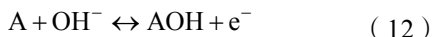
当满足了热力学电位后, 还需要满足动力学过电位, 才能获得可观的电流密度。水分解在不同电解环境中存在反应物的差异, 但均涉及质子和电荷的转移, 如式 (2)~(5) 所示。因此, 认为反应的基本步骤为解耦的质子/电子转移机制和协同的转移机制。具体的反应路径与催化剂种类相关, 分子催化剂或氧化物催化剂一般是分离的质子电子转移过程, 金属催化剂则更可能采用协同的质子电子转移路径^[35-36]。

如图 1 所示,解耦转移机制分为质子转移(PT)和电子转移(ET)两类反应,且二者可以单独作用,协同转移机制则是在同一个反应步骤中同时涉及到协同质子-电子转移(CPET)。HER 的 CPET 路径如式(9)~(11)所示:



式中: A 为活性位点; AH 为 HER 中涉及的表面态。

OER 中的 CPET 更为复杂,涉及 4 种表面态: A、AOH、AO、AOOH,基本步骤如式(12)~(15)所示:



电解液中的离子成分通过直接参与表面质子化/去质子化反应、或者改变局部 pH 间接影响反应物和活性位点的方式影响质子电子转移过程。首先,质子化/去质子化反应涉及纯化学反应,离子也可能直接参与反应,在这个过程中,如磷酸盐、碳酸盐等阴离子可能改变反应时的过渡态;而阳离子也会通过影响 O—H 键的解离,进而影响到反应物浓度。另外, H₃O⁺和 OH⁻作为水分解的反应物,在反应过程中的产生和消耗将导致电极附近的局部 pH 与体相溶液中的 pH 产生较大差异,改变电极表面动力学的同时增大了溶液中的浓度梯度,而由离子带来的缓冲作用有助于维持局部的 pH,进而影响反应活性。最后,反应过程中,阴离子在一定条件下发生特异性吸附,阳离子也可以通过非共价作用或特异性吸附在表面产生阻塞,此时动力学也会因为反应活性位点数量的变化而改变,影响表面反应的发生。

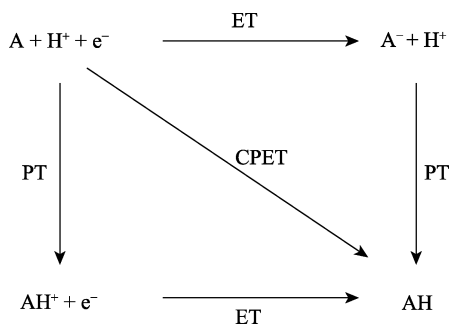


图 1 质子耦合电子转移示意图^[36]

Fig. 1 Schematic diagram of proton coupled electron transfer^[36]

1.2 质量传输

催化反应由表面反应和传质两部分组成。当传质通量明显慢于表面反应速率时,动力学不再是影响反应速率的主要因素,此时,系统性能很大程度上取决于溶液中物质的输送。如图 2 所示,电化学中的质量传输现象可分为 3 种形式:由浓度梯度引起的扩散;由电场电势梯度引起的迁移;由溶液压力不平衡引起的对流。

在理论上可以由 Nernst-Planck 方程描述,式(16)为 x 方向上的描述:

$$J_i(x) = D_i \partial c_i(x) / \partial x - (z_i F D_i / RT) \partial \phi(x) / \partial x - c_i v(x) \quad (16)$$

式中: J 为传质通量, mol/(m²·s); i 代表物质种类; D 为扩散系数, m²/s; c 为浓度, mol/L; z 为电荷数; F 为法拉第常数, 96500 C/mol; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, K; φ 为电势, V; v 为溶液流速, m/s。方程右边的第一项、第二项和第三项分别代表扩散、迁移和对流。

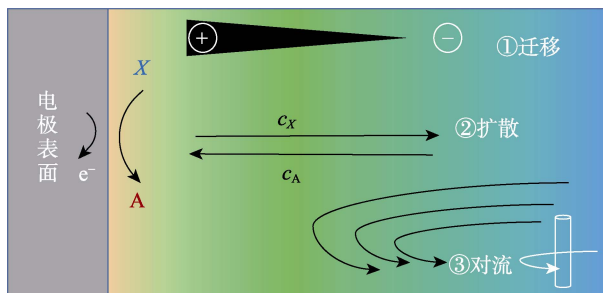


图 2 近电极表面的 3 种质量运输方式

Fig. 2 Three modes of mass transfer close to the electrode surface

其中扩散项(即 Fick 定律)通常可以与 Nernst 型扩散模型结合使用,由此扩散通量可以表示为式(17):

$$J_{diff} = -D \partial c / \partial \delta = -(D / \delta) (c_b - c_s) \quad (17)$$

式中: J_{diff} 为扩散通量, mol/(m²·s); δ 为扩散层的厚度, m; 下标 b 和 s 分别代表体相溶液和电极表面。

式(16)的第二项迁移是由带电物质的漂移引起的,可用式(18)表示:

$$J_{migma} = u c_i \phi / \partial x \quad (18)$$

式中: J_{migma} 为迁移通量, mol/(m²·s); u 为离子迁移率, m²/(V·s), 可由式(19)表示为:

$$u = |z| F D / RT \quad (19)$$

由此可见,扩散和迁移均主要由扩散系数确定,根据 Stokes-Einstein 方程,得到由式(20)描述的扩散系数:

$$D = kT / 3\pi \eta r \quad (20)$$

式中: k 为 Boltzmann 常数, 1.380649 × 10⁻²³ J/K; r 为水合形式的离子的有效直径(即 Stokes 直径), m; η 为溶液的黏度, Pa·s。总的来说,一般考虑离子有

效大小、溶液黏度以及物质的浓度 3 个主要参数来控制整体传质通量, 这些值取决于电解液的性质。因此, 电解液中离子的性质对质量输运也有很大的影响。

对流是由溶液内压力不平衡引起的物质传输。气体产物产生气泡后可能在小范围内引起物质传输, 但较为明显的对流现象往往需要施加外部搅拌, 在电催化中, 常用旋转圆盘电极研究电化学系统中的质量传递。在旋转圆盘电极构型下, 扩散通量和对流通量由 Levich 方程描述:

$$j_L = 0.62nF\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D^{2/3}\delta c_i \quad (21)$$

式中: j_L 为极限扩散电流密度(即 Levich 电流密度), mA/cm^2 ; n 为参与电化学反应的电子数; ω 为圆盘电极的转速, rad/s ; ν 为溶液的运动黏度, m^2/s ; δc_i 为表面和体相之间的浓度差, mol/L 。由式(21)可得到描述表面扩散层的公式为:

$$\delta = 1.62\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D^{1/3} \quad (22)$$

在旋转圆盘电极中, 可以通过精确控制扩散层厚度来控制质量输运。当不使用旋转圆盘电极时, 即反应器内溶液无外部动力输入, 只存在自然对流, 此时电极表面扩散层的厚度将比旋转圆盘电极构型下的扩散层厚度大几个数量级。

2 电解液调控机制

由基本理论的分析可知, 对于水分解中的 HER 和 OER, 离子至少可以通过调节 pH、直接参与反应、阻塞活性位点等方式对反应性能产生影响。本节将从溶液 pH、阴阳离子成分对表面反应和质量传输的影响来讨论电解液的作用机制。

2.1 pH 对电化学反应的影响

在酸性环境中, H_3O^+ 参与还原反应, 低 pH 意味着较高的 H_3O^+ 活度, 有利于水分解反应发生。而在碱性溶液环境中, 水分子成为反应物和质子源, 此时反应步骤中 O—H 键的解离在动力学上更缓慢, 即不同 pH 下反应物的不同会导致反应性能的差异^[35]。

不同 pH 下的活性差异还来源于 pH 对表面反应动力学的影响。LEDEZMA-YANEZ 等^[37]在 Pt(111) 单晶电极上进行了氢吸附和析出反应的动力学研究, 图 3a 为不同 pH 下的循环伏安曲线, $-0.1\sim 0.05\text{ V}$ (vs. RHE) 之间的还原电流在酸性和碱性条件下表现出差异, 随着 pH 的增加, 碱性溶液中 HER 的起始电位负移, 远离起始电位 0 V ; 而在 $0.1\sim 0.35\text{ V}$ (vs. RHE) 的氢吸附区域 (H-UPD), pH=1 时仍有着最低的过电位, 过电位意味着需要高于热力学预期的能量来驱动反应。因此, pH 除了影响析氢反应速率, 还会影响氢吸附速率。水分解的 HER 和 OER 及其

逆反应都是多质子-电子转移反应, 前面提到, 涉及电子和质子转移的反应可以通过涉及单独电子转移或单独质子转移的逐步路径进行, 或者通过不含中间物的协同路径进行, 即质子耦合电子转移^[38], HER 通常包括 Volmer、Heyrovsky 和 Tafel 步骤。

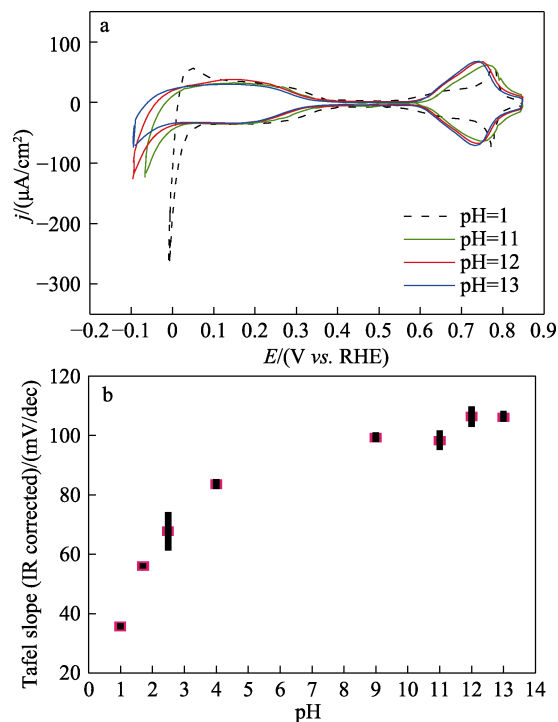


图 3 Pt(111)电极在不同 pH 下的循环伏安曲线 (a)^[37]; 宽 pH 范围 0.1 mol/L 溶液中析氢反应的 Tafel 斜率 (b)^[39]

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of Pt (111) electrode at different pH (a)^[37] and Tafel slope of hydrogen evolution reaction in 0.1 mol/L solution in a wide pH range (b)^[39]

SHINAGAWA 等^[39]提出 HER 反应速率决定步骤 (RDS) 与 Tafel 斜率的关系, 如图 3b 所示, 在 Pt(111)上, pH 从酸性变化到碱性, Tafel 斜率从约 $30\text{ mV}/\text{dec}$ 增加至约 $120\text{ mV}/\text{dec}$, 表明不仅 Pt(111) 上 HER 和 H-UPD 的速率随 pH 而变化, HER 机制也随 pH 变化。 $120\text{ mV}/\text{dec}$ 左右的斜率意味着第一个电子转移步骤 (ET) 是速率决定步骤, 即碱性介质中 Volmer 步骤 ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}} + \text{OH}^-$) 是最慢的反应步骤, 其中下标 ads 代表吸附。 $30\sim 40\text{ mV}/\text{dec}$ 的 Tafel 斜率意味着第二步电子转移或两步电子转移之前的化学反应是 RDS, 即酸性介质中, Volmer 步骤处于平衡状态, 决定速率的是 Tafel 步骤 ($2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$) 或 Heyrovsky 步骤 ($\text{H}^+ + \text{e}^- + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$)。中性/近中性条件下, HER 遵循两步还原过程, 第一个还原步骤中 H_3O^+ 是主要反应物, 这一步发生在接近平衡电位的低阴极过电位下, 此时电化学反应速度较慢, 因此, 中性电解液中较低浓度的 H^+ 可以维持反应。随

着阴极过电位增加, 电极表面的 H^+ 被快速消耗, 与体相 H^+ 浓度产生差异, HER 被扩散过程控制, 还原电流出现平台期; 第二个步骤仅在较高过电位下发生, 主要反应物转换为水分子, 之后还原电流单调增加。

OER 中的 4 电子步骤反应机理更加复杂。RAO 等^[40]发现, 在碱性溶液中, 电极表面的零电荷电位更高, 将更有利于 OH 在电极表面的吸附, 相比之下, 在酸性的 $HClO_4$ 中, 反应位点处仅存在松散的结合水, 这导致酸性与碱性条件下 OER 速率决定步骤的不同。在碱性溶液中, 首先在活性位点处发生水的解离 ($H_2O_{ads} + OH^- \rightarrow OH_{ads} + e^- + H_2O$), 接着吸附的 OH 发生去质子化反应 ($OH_{ads} + OH^- \rightarrow O_{ads} + e^- + H_2O$), 速率决定步骤是最后 O—O 键的形成 ($O_{ads} + OH^- \rightarrow OOH_{ads} + e^-$); 而酸性溶液中发生了用于稳定 OOH_{ads} 中间体的质子化反应, 导致最终的去质子化反应成为限速步骤, 使 OER 在酸性 pH 下的反应动力学更为缓慢。OER 涉及 A、AOH、AO、AOOH 多种表面态, 在中性/近中性条件下的反应动力学机制将更复杂, 需要考虑催化剂等具体因素。

目前, 工业化的水电解系统基本都在极端的 pH 下运行, 即高酸性或高碱性电解液中, 大多数研究通过电催化剂的设计和优化, 在极端 pH 电解液中实现更高效的水分解。Pt 基材料仍是 HER 最先进的催化剂, Ru 或 Ir 基氧化物则是用于 OER 的催化剂。FU 等^[41]在 0.1 mol/L 的 $HClO_4$ 电解液 (pH=1) 中, Ir 纳米线仅用 1.62 V 电压达到 10 mA/cm² 电流密度。SHAN 等^[42]利用 RuIr 合金在 0.1 mol/L 的 $HClO_4$ 酸性电解液中只需 1.52 V 分解水并达到 10 mA/cm² 的电流密度, 对 HER 和 OER 分别产生 14 和 235 mV 的极低过电位。CAO 等^[43]合成的新型 Ir 基电催化剂在 1 mol/L KOH 碱性溶液 (pH=14) 和 1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH=7) 中分别需要 1.5 和 1.8 V 即可达到 5 mA/cm² 的电流密度。ZHANG 等^[44]制备的磷化镍纳米粒子在 pH 为 14 和 7 时分别以 1.58 和 1.68 V 的低电压实现 10 mA/cm² 的电流密度。CAO 等^[45]在 NiMoFe/Cu 纳米线组装而成的水电解槽中, 以 1.82 V 的低电压达到 10 mA/cm² 的电流密度, 在中性电解质中实现了 10.99% 的太阳-氢能量 (STH) 转化效率。中性溶液中的 HER 和 OER 反应机制和速率决定步骤还有待讨论, 无论是针对电催化剂还是电解液, 中性 pH 下的高效水分解研究还较缺乏。

由上文可知, 不同 pH 下水分解 HER 和 OER 反应的反应物和反应动力学存在差异。若反应物对还原反应具有高电子亲和力或质子亲和力, 或在氧化反应中具有较高失去质子或电子的倾向, 则可能发生逐步的质子-电子转移反应; 若是中间产物与催

化剂的相互作用较弱, 逐步的质子-电子转移的可能性也更大。而电极与关键中间体之间的强相互作用, 如 Pt 电极上的氧化还原反应将有利于质子与电子的转移。不同的速率决定步骤将导致反应速率的 pH 依赖性, 因此, 催化反应存在最佳 pH, 其值接近或等于关键中间体的 pK_a (酸度系数)^[36], 也意味着在最佳 pH 下有相应的最佳催化剂。因此, 电解液 pH 的调控对水分解电化学反应效率的提高非常重要。

2.2 离子对电化学反应的影响

由前所述, 电解液组成成分的变化可能会对催化界面带来影响。不同反应条件下的 HER 和 OER 达到 10 mA/cm² 的电流密度 (相当于 12.3% STH 转化效率) 所需的过电位如表 1 所示, 理想的电催化过程将以更低的过电位达到更大的电流密度, 作为参考, 一般认为理想的 OER 催化剂 RuO_2 和 IrO_2 获得 10 mA/cm² 电流密度需要的过电位为 300 mV。

表 1 不同催化剂和电解液条件下的 HER 和 OER 性能对比
Table 1 Comparison of HER and OER performance under different catalysts and electrolytes

电催化剂	电解液	过电位(mV)			参考文献
		HER	OER	总电压/ (V vs. RHE)	
IrSe ₂ -Li	1 mol/L PBS (pH=7)	120	315	1.50	[45]
RhCo	1 mol/L PBS (pH=7)	30	310	1.54	[47]
NiO _x -CoO _x	1.5 mol/L K _{1.5} H _{0.5} CO ₃ (pH=10.1)	—	—	1.70	[48]
NiO _x -CoO _x	0.1 mol/L K _{1.5} H _{0.5} CO ₃ (pH=10.1)	—	—	1.90	
Pt	1.5 mol/L KH ₂ PO ₄ (pH=4.3)	35	—	—	[49]
Pt	0.5 mol/L K _{1.5} H _{1.5} PO ₄ (pH=5.5)	27	—	—	
Pt	1 mol/L K _{1.06} H _{1.94} PO ₄ (pH=6.8)	49	—	—	[49]
Pt	2 mol/L K ₂ HPO ₄ (pH=9.5)	74	—	—	
Pt	1 mol/L HClO ₄ (pH=1)	17	—	—	
Pt	1.5 mol/L K _{1.2} H _{1.8} PO ₄ (pH=5.5)	130	—	—	[50]
Pt	0.5 mol/L KOH (pH=13.6)	85	—	—	
Pt	1.5 mol/L NaH ₂ PO ₄ (pH=4)	37.8	—	—	
NiCo ₂ O ₄	1 mol/L KHCO ₃ (pH=8.3)	—	309	—	[51]
Ni-Bi	0.1 mol/L KBi (pH=9.2)	—	430	—	[52]
Ni-Co-Bi	0.1 mol/L KBi (pH=9.2)	—	388	—	[53]
A-NiFe-P/NF	0.1 mol/L KP _i (pH=7)	—	429	—	[54]

注: PBS 为磷酸盐缓冲溶液, 主要成分为 Na₂HPO₄、KH₂PO₄、NaCl、KCl; KBi 为硼酸盐溶液; KP_i 为磷酸二氢钾和磷酸氢二钾的混合缓冲盐, 通常在实验中有不同配比; “—” 为未测试; A 是碱的缩写, 代表合成方法。

从表 1 可以看出, 不同电催化剂和电解液的组合以及电解液成分的调控使电化学性能产生较大差异, Pt 在 0.5 mol/L 磷酸盐溶液 ($K_{1.5}H_{1.5}PO_4$) 中的 HER 性能可达到 1 mol/L $HClO_4$ 的水平。而不同的催化剂在电解液中的表现也存在差异, 因此, 针对催化剂的电解液调控也将带来性能的提升。

本节总结了近年来对于电解液成分引起的离子效应及其对催化性能影响方面的研究进展。特别关注了含有易质子化阴离子和碱金属阳离子的电解液对催化系统活性的影响^[55]。

2.2.1 阴离子的作用

阴离子与电极表面的相互作用是通过化学吸附或物理吸附发生的, 取决于不同材料吸附自由能的大小。而阴离子在电化学反应中的影响主要通过特异性吸附和缓冲作用。

通过特异性吸附, 非反应物的阴离子吸附到电极表面, 可能对反应物或反应中间体的吸附活性位点造成阻塞; 或改变活性位点附近的局部电子结构。KAMAT 等^[56]研究表明, Pt 在 $HClO_4$ 和 H_2SO_4 中 OER 反应的 Tafel 斜率出现差异, SO_4^{2-} 的特异性吸附降低了 OER 活性; 而 HER 中, 大量欠电位沉积氢的吸附阻碍了阴离子的吸附, 因此, 没有明显的阻塞作用^[57]。另外, 在外加电位下, 阴离子特异性吸附可能导致电双层区域电势差发生了变化, 改变吸附阴离子附近的吸附能。阴离子/电极和阴离子/中间体的相互作用以及电势分布都会受到不同阴离子种类的影响^[55]。这种性质可能会改变电极上的电子转移驱动力, 进而影响反应动力学。

然而, 阴离子对水分解反应影响最大的方面在于缓冲作用。氢键网络在水的氧化和还原过程中起着关键的作用, 通过 CPET 步骤控制化学键 (O—H、O—O 等) 的断裂和形成, 从而影响中间体/产物的分布。而界面 CPET 不能看成施主和表面位点之间的简单双分子反应, 它需要在双电层中形成预解离络合物。ZHU 等^[58]着重讨论了质子转移和界面氢键网络在光电催化反应中的关键作用。在协同质子-电子转移步骤中引入硼酸盐替代溶剂水分子这一较差的质子受体后, 光电流大大增强, 即合适的质子受体可以提高赤铁矿阳极在光电催化水氧化反应中的性能。其活性的提高可能是由于局部 OH^- 浓度的增加, 因为硼酸盐溶液提供的缓冲作用正是在 OH^- 被氧化过程消耗后维持其局部浓度。而且, 由于缓冲阴离子的碱度较高, 与水分子相比, 水氧化过程中的质子转移动力学将获得极大加速。因此, 阴离子在促进水氧化中的缓冲作用可能是双重的: (1) 维持活性物质 OH^- 的界面局部浓度; (2) 作为质子受体加速质子转移。

LIU 等^[59]受到卡尔文循环的启发, 探索了“环境磷酸化”的方法, 模拟自然光合作用中的磷酸盐, 以提高 g- C_3N_4 纳米片 (CN-NS) 光催化反应中氢气的生成, 并探究了不同磷酸盐浓度对性能的提升。如图 4 所示, 含有 K_2HPO_4 的三乙醇胺 (TEOA) 溶液产氢量明显增加, 且在 0.20 mol K_2HPO_4 用量时, 达到 947 $\mu\text{mol/h}$ 的最佳产氢率。析氢性能的改善可能是由于质子还原能力增强和空穴氧化能力增强的协同作用。与在自然光合作用中类似, 磷酸盐作为质子泵促进质子在反应溶液中的转移并直接参与还原过程。SHEN 等^[60]在 2018 年也报道了环境磷酸化的方法, 发现负载 CoP_2 和添加 K_2HPO_4 可以极大地改善载流子的分离, 降低 H_2 析出的过电位, 提高载流子的迁移率。KANAN 等^[61]研究了含有磷酸盐和 Co^{2+} 的水溶液中的电化学氧化反应, 结果发现, 选择合适的电解液 (金属离子和阴离子的不同组合), 可以不断地形成催化剂来建立溶液中离子的动态平衡, 并提供中性水溶液中质子的载体, 以实现在近中性溶液和低过电位条件下的产氢产氧。

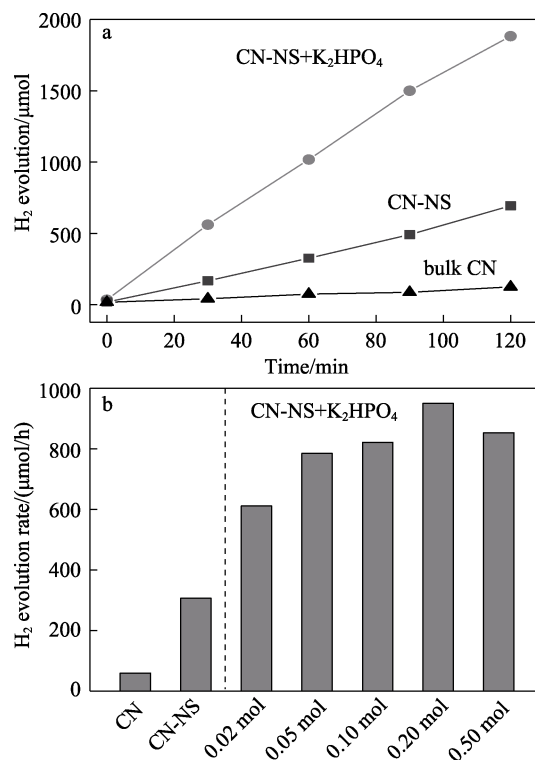


图 4 g- C_3N_4 (bulk CN)、CN-NS 在 TEOA 溶液中的产氢量 (a); 含有不同 K_2HPO_4 量的 TEOA 溶液对应的产氢速率 (b)^[59]

Fig. 4 Hydrogen production of bulk CN and CN-NS in TEOA solution (a) and the rate of H_2 production from TEOA solutions with different amounts of K_2HPO_4 (b)^[59]

由上面的分析可知, 阴离子可以改善水分解反应的性能, 其活性将影响反应动力学, 而较高的阴离

子盐浓度可能会进一步提升性能,MEGAN 等^[62]研究发现,金上的析氢反应速率是外源磷酸盐和硼酸盐浓度的函数,且磷酸盐与硼酸盐可以作为界面电荷转移反应的质子供体获得比纯水更好的反应活性:在 pH 为 6.8 的 2.8 mol/L 磷酸钾溶液中,HER 的活性与 pH 为 1.0 的 0.1 mol/L HClO₄ 溶液中的活性相同,意味着可能实现中性溶液环境下的高效率产氢。

此外,光电极稳定性也受到离子的影响。光腐蚀发生在半导体/电解液界面,电解液提供腐蚀反应所需的受体或供体。LEE 等^[63]使用 V⁵⁺饱和电解液抑制 BiVO₄ 中 V⁵⁺的光氧化溶解,在硼酸盐电解液中,由 CoBi 改性的 BiVO₄ 的活性和稳定性都远高于其在 Na₂SO₄ 电解液中,这是由于 Co 与硼酸离子之间存在配位平衡,影响助催化剂本身的结构稳定性,这为抑制 BiVO₄ 阳极光腐蚀提供了一种简单有效的思路。同时因界面电荷转移电阻更小,硼酸盐电解液将有利于电极-电解液界面的电荷转移^[64];而硼酸离子较强的质子接受特性更利于质子转移,抑制了质子在电极表面的积聚,从而抑制电极的腐蚀。

综上所述,界面 CPET 对质子供体的强依赖性表明,优化设计的电解液可以调节界面反应的活性和稳定性,特别是在质子惰性的电解液中^[65]。而当前水分解反应器中较少考虑到这一点,且为提高反应性能多数采用强酸性和强碱性电解液,将极大地增加反应器和材料的损耗,并使成本增加。因此,水性溶液作为一种成分复杂的质子供体,在提高反应效率和降低成本方面拥有较大的研究空间。

2.2.2 阳离子的作用

除了阴离子,电解液中的阳离子也会改变电催化过程的反应速率和反应选择性。其中,阳离子在双电层中的空间分布将对电催化过程产生重要影响。

阳离子的空间分布将决定其吸附状态。在碱性条件下,电极电位小于零自由电荷时,OH⁻和阳离子的覆盖范围很小,将在外亥姆霍兹层(OHP)发生静电吸附,或在内亥姆霍兹层(IHP)发生特异性吸附;反之,电极电位足够大时,阳离子有可能与OH⁻形成竞争而对吸附位点造成堵塞,也可能与吸附OH⁻作用形成水合阳离子,其吸附强度取决于水合阳离子的自由能。在酸性条件下,电极电位较小时,阳离子将发生静电吸附或特异性吸附,但低pH下吸附H⁺将占据主导;而电极电位足够大时,若阳离子与电极存在强相互作用,则有可能对阴离子吸附产生促进或抑制作用,反之则在双电层耗尽,不发生特异性吸附。阳离子的吸附能力很大程度上取决于吸附阴离子的性质,因此,阳离子的特异性吸

附常在有利于阴离子吸附的条件下发生^[66]。

根据空间分布和吸附理论,阳离子如何影响电催化反应存在以下可能的理论^[66]:(1)双电层中电势差的重新分布,影响电子转移的驱动力;(2)界面电场与吸附中间体的相互作用;(3)阳离子对催化位点的阻塞;(4)阳离子与反应中间体的化学作用;(5)界面水分子结构的改变。下面将分别针对每种理论进行阐述。

在金属/电解液界面处,当从金属过渡到液体时,电势会在界面的溶液侧下降。对于给定的金属和溶剂,电势差的幅度、功能形式和空间范围由界面处的阳离子和阴离子分布决定。界面电场由电极电位控制,界面电场的静电相互作用可以影响中间体的吸附自由能和表面反应步骤的活化势垒。而电极电位的变化不仅会改变界面电场,还会改变金属中电子的自由能,即电荷转移过程的驱动力。在ROGER^[67]提出的模型中,认为电解液浓度的增加或阳离子在电极表面的特异性吸附会使双电层压实,体相电解液电势增大,使活化势垒变小,减弱了电荷转移过程的驱动力。因此,阳离子通过改变双电层中的电位分布,影响了电子转移的驱动力。另外,由上文关于阳离子吸附的分析可知,当电极与吸附中间体形成的化学键较弱时,界面电场的影响将增大,故不同阳离子也将改变界面电场与吸附中间体的相互作用。

其次,阳离子会对电催化反应中的活性位点产生阻塞效应。HERASYMENKO 等^[68]证明,在 0.01 mol/L 盐酸溶液中添加金属盐后,Hg 电极上的 HER 过电位会降低。溶液中金属盐离子将与 H₃O⁺ 竞争吸附位点,从而抑制 HER 的发生。在酸性条件下,水在 WO₃ 上的氧化活性以含 K⁺ 的溶液最高、含 Li⁺ 的溶液最低为序,这是因为, Li⁺ 在电极表面的吸附性最强,堵塞了析氧活性中心。而在碱性环境中,水作为被还原的反应物,不携带任何净电荷,因此,反应受阳离子堵塞效应的影响较小。

同时,阳离子还可能与反应中间体发生化学作用。在碱性条件下,DING 等^[69]报道了不同阳离子对电催化水氧化 OER 以及光电催化分解水的影响趋势,如图 5 所示,CoBi 电极在硼酸盐电解液(0.5 mol/L, pH=9)中的水氧化活性展现了 LiBi>NaLiBi>KBi>NaBi 的趋势,其中电流波动是由于电极处产生的气泡对系统的干扰。LiOH 电解液中 Co₃O₄ 的电流随时间变化明显高于 KOH、NaLiOH 和 NaOH 电解液,长时间反应中差异依然明显,即不同阳离子碱性电解液中催化剂的活性差异都呈现出 Li⁺>K⁺>Na⁺ 的趋势。这种趋势是两个因素平衡

的结果: 一是电极表面阳离子与 O—H 键相互作用使 O—H 键的弱化程度不同; 二是不同电解液中发生的水分解逆反应的速率不同。而 Li^+ 不仅导致更明显的 O—H 活化程度, 对避免逆向反应发生也更有效果。关于碱性阳离子对 HER 影响的研究较少。HER 在酸性和碱性条件下的速率决定步骤和反应物不同, 在低 pH 下可以获得高的还原电流和低的过电位。但电解液阳离子仍有可能影响还原过程。SUBBARAMAN 等^[70]在碱性环境中探索水还原动力学时发现, 铂电极表面的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 团簇促进了氢中间产物的生成^[71], 这些氢中间产物吸附在 Pt 电极表面并重新结合成分子氢, Li^+ 诱导的 HO—H 键失稳可以进一步增强这个过程, 从而使反应活性提高。

此外, 水是中性和碱性 pH 条件下水分解反应的反应物, 也是界面上的溶剂, 无论是溶液本体中还是界面上, 水的结构和动力学都受到阳离子特性的影响。NIHONYANAGI 等^[72]研究了阳离子在表面活性剂和水电解液界面处对水结构的影响, 同位素稀释水的 O—H 拉伸频率随着阳离子电荷密度的增加而增加, 表明界面处的氢键网络减弱。如前所述, 水与阳离子的相互作用也被认为是水氧化还原中阳离子特异性吸附的来源, CHEN 等^[73]提出, 发生特异性吸附的阳离子产生的偶极矩可以通过改变吸附水和氢键网络来影响 OH^- 吸附。关于阳离子对界面水结构影响的研究仍然很少, 结合实验与计算进一步研究阳离子对界面水动力学的影响具有重要意义。

综上所述, 在大多数实验情况下, 阳离子的水合程度及其在界面上的位置仍不明确, 使得解释阳离子对电催化过程的影响有相当程度的不确定性, 未来关于阳离子对电催化影响的研究应特别关注实验对电极/电解液界面的表征。电化学和光谱分析可以对界面进行全面评估, 在阳离子效应的研究中起到重要作用。同时, 由于阳离子影响反应的作用方式有多种, 需要针对这种复杂多因素的反应模式进行研究, 以确定特定反应/阳离子系统的主要机制。而在理论研究方面, 用来描述电催化界面的量子力学/分子动力学方法有望在阳离子对界面水的结构和动力学的影响研究中发挥作用。

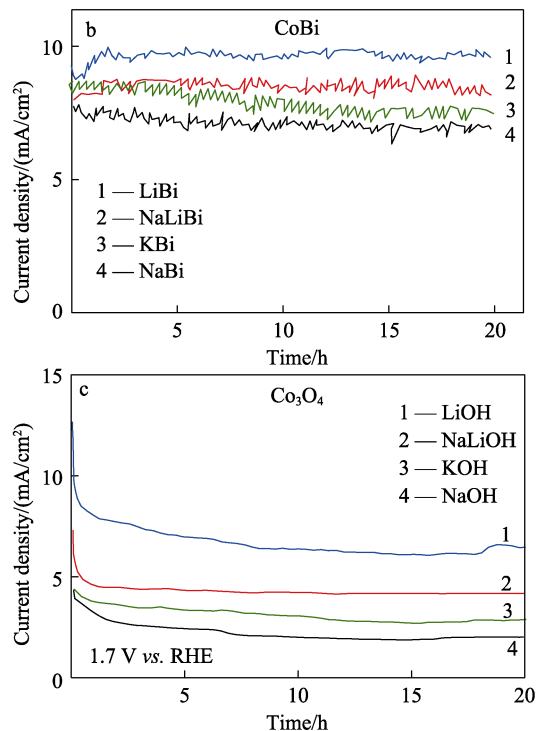
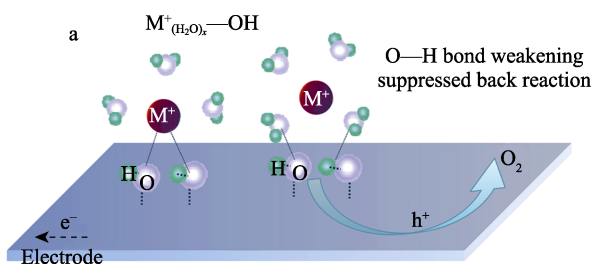


图 5 水合阳离子与 OH^- 相互作用对水氧化的影响原理图 (a); CoBi 电极在不同阳离子电解液中, 1.9 V vs. RHE 下的 $I-t$ 曲线 (b); Co_3O_4 在 1.7 V vs. RHE 时的 $I-t$ 曲线 (c)^[69]

Fig. 5 Schematic diagram of effect of interaction between hydrated cations and OH^- on water oxidation (a); $I-t$ curves of CoBi in different cation electrolytes at 1.9 V vs. RHE (b) and $I-t$ curve of Co_3O_4 at 1.7 V vs. RHE (c)^[69]

2.3 pH 和离子对质量传输的影响

(光)电催化的电化学反应发生在半导体或金属催化剂与电解液的界面处。在电极附近, 载流子的输运通常由载流子浓度梯度和电场驱动, 在半导体/电解液界面中体现为离子扩散和迁移。溶剂分子或离子在电极上的特殊吸附以及电极中的外加电压产生的静电吸引使电极附近形成双电层^[74]。双电层的存在会影响电荷转移过程和电极反应基本步骤, 其厚度与体相浓度、相对介电常数、离子电荷数、温度等与电解液性质有关^[75-77]。双电层界面附近存在着质量传输边界层, 反应物、离子和产物的输运过程将在边界层和体相电解液中进行, 其中存在着电解液成分和浓度的不均匀分布。根据反应条件的变化, 催化表面会形成速度梯度或浓度梯度, 其中的传质过程主要是反应物质和离子在表面的扩散和迁移, 边界层则决定传质对反应限制的程度。

固界面的 pH 是电极表面反应的重要影响参数, 称作局部 pH, 当 H^+ 和 OH^- 在反应中生成或消耗时, 局部 pH 就可能发生变化。除了前文提到对反应的影响, 表面质子的产生和消耗会使局部 pH

和体相 pH 有较大的差异, 使体相溶液到电极表面的扩散长度增加, 减弱了反应性能。当反应在强酸性或强碱性电解液下进行, 中间物质 (H^+ 或 OH^-) 有较强电迁移能力, 而当电极反应以较快的速率发生时, H^+ 或 OH^- 的电迁移作用将抑制大浓度梯度的形成, 从而减轻传质带来的限制。然而, 实际应用中只有少数电催化或光电催化材料在这些极端 pH 电解液下是稳定的, 近中性 pH 条件下的缓冲电解液可以在一定程度上提高材料和系统的稳定性, 并减小局部 pH 可能发生的剧烈变化。研究发现, 水合离子水解将对界面 pH 产生影响。近中性 pH 条件下电解 CO_2 时, SINGH 等^[78]观察到, 反应总电压随着碱金属阳离子晶体半径的增大而增大, 归因于电极上水氧化反应的过电位的增加。由于电极电位的增加, 从含 Li^+ 到含 Cs^+ 的电解液中表面电荷密度的绝对值越来越大, 使界面上阳离子的 pK_a 降低, pK_a 较低的水合 Cs^+ 更容易脱质子, 更有效地抵消还原反应引起的 pH 的增加, 在近中性条件下减小了 pH 梯度, 减弱了传质的限制。缓冲离子携带着电解液中的大部分电荷, 在电极表面形成离子浓度梯度, 需更大的电位才能达到较理想的电流密度, 通过对电解液的调控则可以减小这种不利的影响。OBATA 等^[49]对近中性条件下的 Pt 电极上的电催化分解水的机制进行了研究, 发现反应明显受到磷酸盐缓冲离子和产物氢气的传质限制, 而通过优化电解液组分和浓度, 调节缓冲液 pH 至缓冲液 pK_a 附近, 可以有效减少 pH 浓度梯度, 降低浓差过电位, 提高整体性能。SHINAGAWA 等^[79]得到了不同浓度磷酸盐中析氢反应电流密度的理论值和实验值, 如图 6a 所示, 并认为反应整体性能主要受弱酸性的磷酸根离子的质量传输控制, 在最佳的溶质浓度下, 理论模型预测的浓差过电位占所需过电位的一半以上, 浓差过电位源于缓冲电解液的性质, 通过对电解液中缓冲物质种类、浓度的调控可以优化析氢反应的性能。除了调控电解液, 引入对流也将加速传质, 如旋转圆盘电极系统, 减小了扩散边界层的尺寸, 加速离子物质的输运, 降低了电极附近离子的浓度梯度, 在实际中可以有效提升活性^[80]。

此外, 离子还将通过质量传输改善产物的混合问题, 在无膜的系统中, 水分解产物氢气和氧气的混合将促使逆反应发生而使效率降低^[81]。在近中性浓溶质缓冲条件下, 电解液运动黏度、气体溶解度、扩散系数控制着溶液中的氧气的质量传输通量^[50], 如图 6b 所示, 氧气溶解度在不同电解液及不同浓度中存在差异, 通过选择和调节电解液可以使电解池内氧气传输通量急剧减少, 减少与阴极气体产物的混合, 进而提高电解池效率。SHINAGAWA 等^[50]

测试了 Pt 电催化剂上的 HER 和 OER, 在 1.5 mol/L NaH_2PO_4 或 1.5 mol/L $K_2HPO_4-KH_2PO_4$ 混合溶液 (物质的量比为 4 : 6) 溶液中的最佳条件下达到 10 mA/cm² 的电流密度, 所需过电位 < 40 mV, 同时在 O_2 存在的条件下, 对 HER 的选择性可达 90%。

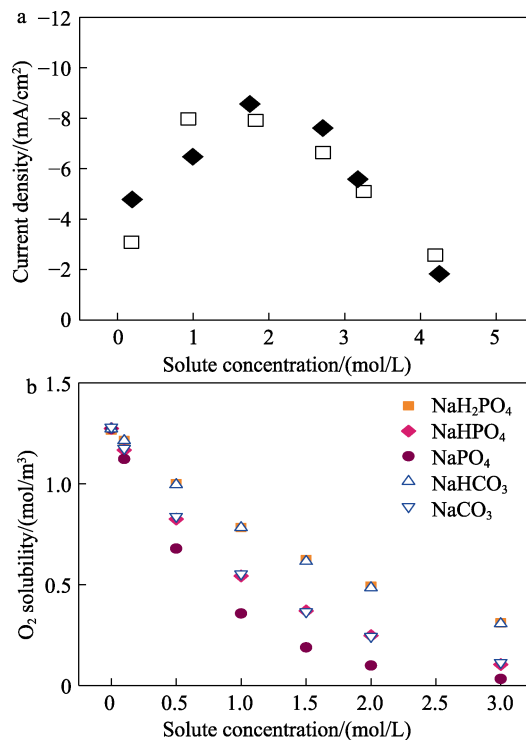


图 6 不同浓度磷酸钠溶液中实验 (实心符号) 和理论 (空心符号) -50 mV vs. RHE 时 HER 电流密度 (a)^[79]; 不同电解液及浓度下的氧溶解度 (b)^[50]

Fig. 6 Experimental (solid dots) and theoretical (hollow dots) HER current densities at -50 mV vs. RHE in sodium phosphate solutions with different concentrations (a)^[79]; Oxygen solubility under different electrolytes and concentrations (b)^[50]

综上所述, 表面反应的物质质量传递主要由缓冲离子的特性和其浓度决定。通过对电解液的调控, 优化电解液组分和浓度, 无论是在产物选择还是在物质扩散上, 都可以减少传质带来的限制, 尤其是存在较大传质限制的近中性 pH 条件。对这些特性的定量描述能够更准确地衡量来自电解液特性、离子浓度的质量传输限制和反应动力学的影响。

3 结束语与展望

电催化分解水, 包括利用太阳能进行光伏-电解、光电催化、光催化分解水, 有着广泛的应用前景。对整体效率有极大影响的电化学过程发生在固液界面, 其中电解液的 pH 与反应限速步骤密切相关, 溶液中阴阳离子通过特异性吸附和缓冲作用影响反应动力学和质量传输, 在不同电极/电解液体系

中带来性能和稳定性上的差异。因此, 调节电解液性质适应电化学反应所需条件, 同时最大限度地提高系统效率是很有必要的。本文从 pH、阴阳离子对电化学反应和物质传输影响的角度讨论了电解液在水分解反应中的作用机制。研究表明, 电解液会以下列方式改变水分解反应系统的性能:

(1) pH 的变化影响电化学反应动力学。催化反应存在最佳 pH, 其值接近或等于关键中间体的 pK_a , 在最佳 pH 下也存在着相应的最佳催化剂;

(2) 离子的特异性吸附可能对电极表面催化反应位点造成阻塞, 或与水合离子的相互作用, 在表面上形成中间体改变反应条件, 影响表面反应的途径, 进而改变反应性能;

(3) pH 及离子种类、浓度影响固液界面处和体相溶液中物质的传输, 通过调整电解液的性质可优化传质以改善反应性能, 同时减少产物混合, 尤其是在近中性 pH 条件下。

对电解液特性和组分等的调控是改善反应性能和提高系统稳定性的一种有前途的手段。

为达到碳中和目标, 中国亟需实现能源结构转型和未来电力系统结构调整, 可再生装机将远超当前火电装机, 现有技术水平下电化学储能和氢能具有较强竞争力, 氢能发展通常受到技术和电价成本掣肘, 随着未来光伏电价的下降, 产氢成本的制约将逐步减弱, 技术的革新则显得更关键。发展新型电解液将有望降低制氢成本、提高制氢效率, 同时一定程度上避免极端 pH 产氢体系造成的污染问题并延长设备的使用寿命, 通过技术创新推动中国新能源产业的发展。目前, 许多研究在磷酸盐和硼酸盐电解液体系中取得了进展, 根据中国的原料优势, 在发展各类高效电催化剂(如锰基和铁基催化剂)的同时开发磷酸盐体系的新型电解液将有望实现低成本高效产氢。

另外, 未来可考虑将溶液工程与局部场诱导传质、微流道设计、反应器控温等传质工程方向进行耦合研究; 同时关注催化剂与电解液相互作用的动态转变, 开发适用于特定条件的催化剂, 即电解液诱导的催化剂定向转化策略; 以及进一步将溶液工程与催化剂表面的纳米工程、反应器设计的整体工程相结合, 将为开发高效水分解系统提供新思路。因此, 不仅要关注电催化剂, 更要关注电解液, 溶液工程仍有许多方面待研究, 以进一步改善水分解反应的性能, 实现高效产氢。

参考文献:

[1] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. Hydrogen production for energy: An overview[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 3847-3869.

- [2] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, *et al.* Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44: 15072-15086.
- [3] CAO J W (曹军文), ZHANG W Q (张文强), LI Y F (李一帆), *et al.* Current status of hydrogen production in China[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2021, 33(12): 2215-2244.
- [4] KUMAR S S, HIMABINDU V. Hydrogen production by PEM water electrolysis-A review[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, 2: 442-454.
- [5] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [6] CHEN Y B, LV F, XIA H Y, *et al.* Modification of Ti-doped hematite nanowires with a NiO_x buffer layer for improved photoelectrochemical performance[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 119(8): 083901.
- [7] CHEN Y B, ZHENG W Y, MURCIA-LÓPEZ S, *et al.* Light management in photoelectrochemical water splitting from materials to device engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(11): 3726-3748.
- [8] CHEN Y B, XIA H Y, ZHANG W S, *et al.* Template synthesis of porous hierarchical Cu_2ZnSnS_4 nanostructures for photoelectrochemical water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 46: 2862-2870.
- [9] WU J Z, ZHENG W Y, CHEN Y B. Factors affecting the cathode/electrolyte interfacial pH change during water reduction: A simulation study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47: 18597-18605.
- [10] SHINAGAWA T, CAO Z, CAVALLO L, *et al.* Photophysics and electrochemistry relevant to photocatalytic water splitting involved at solid-electrolyte interfaces[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26: 259-269.
- [11] ZHONG W W, XIAO B B, LIN Z P, *et al.* $RhSe_2$: A superior 3D electrocatalyst with multiple active facets for hydrogen evolution reaction in both acid and alkaline solutions[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2007894.
- [12] HU C L, ZHANG L, GONG J L. Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12: 2620-2645.
- [13] MOHAMMED-IBRAHIM J, SUN X M. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting-A review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 34: 111-160.
- [14] ANANTHARAJ S, NODA S, JOTHI V R, *et al.* Strategies and perspectives to catch the missing pieces in energy-efficient hydrogen evolution reaction in alkaline media[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60: 18981-19006.
- [15] TAHIR M, TASLEEM S, TAHIR B. Recent development in band engineering of binary semiconductor materials for solar driven photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 15985-16038.
- [16] YANG Y, WEI Q Y, HOU J Y, *et al.* Solar concentrator with uniform irradiance for particulate photocatalytic hydrogen production system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 16040-16047.
- [17] GRIMM A, DE JONG W A, KRAMER G J. Renewable hydrogen production: A techno-economic comparison of photoelectrochemical cells and photovoltaic-electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 22545-22555.
- [18] LI J T, WU N Q. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 1360-1384.
- [19] BONKE S A, WIECHEN M, MACFARLANE D R, *et al.* Renewable fuels from concentrated solar power: Towards practical artificial photosynthesis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8: 2791-2796.
- [20] MCKONE J R, WARREN E L, BIERMAN M J, *et al.* Evaluation of

- Pt, Ni, and Ni-Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 3573-3583.
- [21] LANDMAN A, HALABI R, DIAS P, *et al.* Decoupled photoelectrochemical water splitting system for centralized hydrogen production[J]. *Joule*, 2020, 4: 448-471.
- [22] AGER J W, SHANER M R, WALCZAK K A, *et al.* Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8: 2811-2824.
- [23] DING C M, SHI J Y, WANG Z L, *et al.* Photoelectrocatalytic water splitting: Significance of cocatalysts, electrolyte, and interfaces[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7: 675-688.
- [24] GUO L J (郭丽君), LI R (李瑞), LIU J X (刘建新), *et al.* Study on hydrogen evolution efficiency of semiconductor photocatalysts for solar water splitting[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2020, 32(1): 46-54.
- [25] CHEN K L (陈克龙), HUANG J H (黄建花). g-C₃N₄-CdS-NiS₂ composite nanotube: Synthesis and its photocatalytic activity for H₂ generation under visible light[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(1): 397-408.
- [26] GAO Y X, ZHANG S H, BU X B, *et al.* Surface defect engineering via acid treatment improving photoelectrocatalysis of β -In₂S₃ nanoplates for water splitting[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 271-278.
- [27] HOU P, LI D, YANG N L, *et al.* Delicate control on the shell structure of hollow spheres enables tunable mass transport in water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60: 6926-6931.
- [28] SHINAGAWA T, GARCIA-ESPARZA A T, TAKANABE K. Mechanistic switching by hydronium ion activity for hydrogen evolution and oxidation over polycrystalline platinum disk and platinum/carbon electrodes[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1: 1497-1507.
- [29] GRIGIONI I, CORTI A, DOZZI M V, *et al.* Photoactivity and stability of WO₃/BiVO₄ photoanodes: Effects of the contact electrolyte and of Ni/Fe oxyhydroxide protection[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 13969-13978.
- [30] LI J H (李金翰), CHENG F Y (程方益). Electrolyte tailoring for electrocatalytic reduction of stable molecules[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2020, 26(4): 474-485.
- [31] TAN J F, LIU J P. Electrolyte engineering toward high-voltage aqueous energy storage devices[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2021, 4: 302-306.
- [32] SHINAGAWA T, TAKANABE K. Towards versatile and sustainable hydrogen production through electrocatalytic water splitting: Electrolyte engineering[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1318-1336.
- [33] LEWIS N S. Progress in understanding electron-transfer reactions at semiconductor/liquid interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102: 4843-4855.
- [34] ZHANG W R, YAN D H, APPAVOO K, *et al.* Unravelling photocarrier dynamics beyond the space charge region for photoelectrochemical water splitting[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29: 4036-4043.
- [35] ZHANG Y C, ZHANG H N, JI H W, *et al.* Pivotal role and regulation of proton transfer in water oxidation on hematite photoanodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 2705-2711.
- [36] KOPER M T M. Theory of multiple proton-electron transfer reactions and its implications for electrocatalysis[J]. *Chemical Science*, 2013, 4: 2710-2723.
- [37] LEDEZMA-YANEZ I, WALLACE W D Z, SEBASTIÁN-PASCUAL P, *et al.* Interfacial water reorganization as a pH-dependent descriptor of the hydrogen evolution rate on platinum electrodes[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17031.
- [38] CHEN C C, SHI T, CHANG W, *et al.* Essential roles of proton transfer in photocatalytic redox reactions[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7: 724-731.
- [39] SHINAGAWA T, GARCIA-ESPARZA A T, TAKANABE K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 13801.
- [40] RAO R R, HUANG B T, KATAYAMA Y, *et al.* pH- and cation-dependent water oxidation on rutile RuO₂(110)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125: 8195-8207.
- [41] FU L H, YANG F L, CHENG G Z, *et al.* Ultrathin Ir nanowires as high-performance electrocatalysts for efficient water splitting in acidic media[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 1892-1897.
- [42] SHAN J Q, LING T, DAVEY K, *et al.* Transition-metal-doped rui bifunctional nanocrystals for overall water splitting in acidic environments[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1900510.
- [43] CAO D, WANG J Y, ZHANG H, *et al.* Growth of IrCu nanoislands with rich IrCu/Ir interfaces enables highly efficient overall water splitting in non-acidic electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129128.
- [44] ZHANG Z H, LI C B, HUANG H R, *et al.* High-density nickel phosphide nanoparticles loaded reduced graphene oxide on nickel foam for enhanced alkaline and neutral water splitting[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 362: 137172.
- [45] CAO X M, FAN R L, ZHOU J, *et al.* NiMoFe/Cu nanowire core-shell catalysts for high-performance overall water splitting in neutral electrolytes[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58: 1569-1572.
- [46] ZHENG T T, SHANG C Y, HE Z H, *et al.* Intercalated iridium diselenide electrocatalysts for efficient pH-universal water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58: 14764-14769.
- [47] ZHAO Y, BAI J, WU X R, *et al.* Atomically ultrathin RhCo alloy nanosheet aggregates for efficient water electrolysis in broad pH range[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 16437-16446.
- [48] SHINAGAWA T, NG M T K, TAKANABE K. Electrolyte engineering towards efficient water splitting at mild pH[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10: 4155-4162.
- [49] OBATA K, STEGENBURGA L, TAKANABE K. Maximizing hydrogen evolution performance on Pt in buffered solutions: Mass transfer constrains of H₂ and buffer ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123: 21554-21563.
- [50] SHINAGAWA T, TAKANABE K. Electrolyte engineering toward efficient hydrogen production electrocatalysis with oxygen-cross-over regulation under densely buffered near-neutral pH conditions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 1785-1794.
- [51] GE R X, MA M, REN X, *et al.* NiCo₂O₄@Ni-Co-Ci core-shell nanowires array as an efficient electrocatalyst for water oxidation at near-neutral pH[J]. *Chem Commun*, 2017, 53: 7812-7815.
- [52] GE R X, REN X, QU F L, *et al.* Three-dimensional nickel-borate nanosheets array for efficient oxygen evolution at near-neutral pH[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23: 6959-6963.
- [53] MA M, QU F L, JI X Q, *et al.* Bimetallic nickel-substituted cobalt-borate nanowire array: An earth-abundant water oxidation electrocatalyst with superior activity and durability at near neutral pH[J]. *Small*, 2017, 13, 1700394.
- [54] ZHANG B W, LUI Y H, ZHOU L, *et al.* An alkaline electro-activated Fe-Ni phosphide nanoparticle-stack array for high-performance oxygen evolution under alkaline and neutral conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 13329-13335.
- [55] COLIC V, POHL M D, SCIENZKA D, *et al.* Influence of the electrolyte composition on the activity and selectivity of electrocatalytic centers[J]. *Catalysis Today*, 2016, 262: 24-35.
- [56] KAMAT G A, ZAMORA ZELEDÓN J A, GUNASOORIYA G T K K, *et al.* Acid anion electrolyte effects on platinum for oxygen and hydrogen electrocatalysis[J]. *Communications Chemistry*, 2022, 5: 20.

- [57] ZHANG J, SHENG W C, ZHUANG Z B, *et al.* Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy[J]. *Science Advances*, 2016, 2(3): e1501602.
- [58] ZHU Q, DUAN R, JI H W, *et al.* Interfacial proton-coupled electron transfer in metal oxide semiconductor photocatalysis[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43: 4997-5009.
- [59] LIU G G, WANG T, ZHANG H B, *et al.* Nature-inspired environmental "phosphorylation" boosts photocatalytic H₂ production over carbon nitride nanosheets under visible-light irradiation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 13561-13565.
- [60] SHEN R C, XIE J, ZHANG H D, *et al.* Enhanced solar fuel H₂ generation over g-C₃N₄ nanosheet photocatalysts by the synergetic effect of noble metal-free Co₂P cocatalyst and the environmental phosphorylation strategy[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 816-826.
- [61] KANAN M W, NOCERA D G. *In situ* formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺[J]. *Science*, 2008, 321: 1072-1075.
- [62] MEGAN N J, JUNG O, LAMOTTE H C, *et al.* Donor-dependent promotion of interfacial proton-coupled electron transfer in aqueous electrocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9: 3737-3743.
- [63] LEE D K, CHOI K S. Enhancing long-term photostability of BiVO₄ photoanodes for solar water splitting by tuning electrolyte composition[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 53-60.
- [64] MI Q X, CORIDAN R H, BRUNSCHWIG B S, *et al.* Photoelectrochemical oxidation of anions by WO₃ in aqueous and nonaqueous electrolytes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6: 2646-2653.
- [65] MEGAN N J, SURENDRANATH Y. Donor-dependent kinetics of interfacial proton-coupled electron transfer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 3228-3234.
- [66] WAEGELE M M, GUNATHUNGE C M, LI J, *et al.* How cations affect the electric double layer and the rates and selectivity of electrocatalytic processes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151: 160902.
- [67] ROGER P. The electrical double layer: Recent experimental and theoretical developments[J]. *Chemical Reviews*, 1990, 90: 813-826.
- [68] HERASYMENKO I, SLENDYK Z. Hydrogen evolution overpotential and adsorption of ions[J]. *Physical Chemistry A*, 1930, 149: 123-139.
- [69] DING C M, ZHOU X, SHI J Y, *et al.* Abnormal effects of cations (Li⁺, Na⁺, and K⁺) on photoelectrochemical and electrocatalytic water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119: 3560-3566.
- [70] SUBBARAMAN R, TRIPKOVIC D, STRMCNIK D, *et al.* Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt interfaces[J]. *Science*, 2011, 334: 1256-1260.
- [71] DIAZ-MORALES O, FERRUS-SUSPEDRA D, KOPER M T M. The importance of nickel oxyhydroxide deprotonation on its activity towards electrochemical water oxidation[J]. *Chemical Science*, 2016, 7: 2639-2645.
- [72] NIHONYANAGI S, YAMAGUCHI S, TAHARA T. Counterion effect on interfacial water at charged interfaces and its relevance to the Hofmeister series[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136: 6155-6158.
- [73] CHEN X T, MCCRUM I T, SCHWARZ K A, *et al.* Co-adsorption of cations as the cause of the apparent pH dependence of hydrogen adsorption on a stepped platinum single-crystal electrode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 15025-15029.
- [74] GUO S, LI J L, ZHANG B S, *et al.* Interfacial thermodynamics-inspired electrolyte strategy to regulate output voltage and energy density of battery chemistry[J]. *Science Bulletin*, 2022, 67: 626-635.
- [75] YU G S, WANG N. Gas-liquid-solid interface enhanced photocatalytic reaction in a microfluidic reactor for water treatment[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 591: 117410.
- [76] MOTEHGH M, CEN J J, APPEL P W, *et al.* Diffusion limitations in stagnant photocatalytic reactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 247: 314-319.
- [77] MODESTINO M A, HASHEMI S M H, HAUSSENER S. Mass transport aspects of electrochemical solar-hydrogen generation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9: 1533-1551.
- [78] SINGH M R, KWON Y, LUM Y, *et al.* Hydrolysis of electrolyte cations enhances the electrochemical reduction of CO₂ over Ag and Cu[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 13006-13012.
- [79] SHINAGAWA T, TAKANABE K. Electrocatalytic hydrogen evolution under densely buffered neutral pH conditions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 20453-20458.
- [80] MODESTINO M A, HASHEMI S M H, HAUSSENER S. Mass transport aspects of electrochemical solar-hydrogen generation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9: 1533-1551.
- [81] NAITO T, SHINAGAWA T, NISHIMOTO T, *et al.* Gas crossover regulation by porosity-controlled glass sheet achieves pure hydrogen production by buffered water electrolysis at neutral pH[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202102294.