

Rasmus Kronberg

**Elektrokemisk vätgasutveckling – kinetik
samt nya ädelmetalfria elektrokatalyter**

Högskolan för kemiteknik

Kandidatarbete

Esbo 30.11.2015

Ansvarig lärare:

Prof. Lauri Rautkari

Handledare:

Doc. Tanja Kallio

Författare: Rasmus Kronberg

Titel: Elektrokemisk vätgasutveckling – kinetik samt nya ädelmetallfria elektrokatalyter

Datum: 30.11.2015

Språk: Svenska

Sidantal: 5+35

Utbildningsprogram: Kemiteknik

Ansvarig lärare: Prof. Lauri Rautkari

Handledare: Doc. Tanja Kallio

Detta kandidatarbete granskar elektrokemisk vätgasutveckling (*hydrogen evolution reaction*, HER) med särskild fokus på reaktionens kinetik och mekanismer samt nya ädelmetallfria elektrokatalyter. Med ansats i en rigorös matematisk beskrivning av den grundläggande teorin redogör arbetet för den moderna elektrokatalytforskningens nuvarande läge. Vidare presenteras forskningsresultat av experimentella ädelmetallfria HER-katalyter varefter en bedömning av de mest lovande materialen utförs. Studiet av HER och dess katalys är essentiellt för utvecklingen av kostnadseffektiva metoder för elektrolytisk vätgasproduktion.

Inom den moderna elektrokatalytforskningen har användningen av datorstödda metoder, särskilt täthetsfunktionalteori, vid förutsägelse och förklaring av den katalytiska aktiviteten hos diverse material ökat avsevärt. Detta i kombination med experimentella strategier, såsom innovativ nanostrukturering, dopning och syntes av hybridmaterial, har möjliggjort utvecklingen av flera lovande ädelmetallfria HER-katalyter. Bland dessa har övergångsmetallfosfider och diverse kolnanomaterialbaserade hybrider visat sig vara exceptionellt aktiva. Av katalyterna som presenterats i detta arbete uppvisade de fem följande den högsta prestandan i sur elektrolyt, grupperade enligt sjunkande aktivitet: $WO_2-C > CoP/C > Fe@C/CNT \approx CoP > Co_2P$. Aktiviteten av dessa elektrokatalyter observerades vara närapå identisk med platina.

Forskningen av alternativa ädelmetallfria elektrokatalyter för HER kan konstateras gå i rätt riktning. Genom vidare stabilitets- och aktivitetsoptimering samt en djupare förståelse av katalytiska mekanismer maximeras förutsättningarna för att ersätta Pt som elektrokatalyt vid storskalig elektrolytisk produktion av vätgas.

Nyckelord: elektrokemi, kinetik, elektrokatalys, vattenelektrolys, vätgasutveckling, reaktionsmekanism

Innehållsförteckning

Sammandrag	ii
Innehållsförteckning	iii
Symboler och förkortningar	iv
1 Inledning	1
2 Elektrokemisk kinetik	2
3 Elektrokatalys	7
3.1 Reaktionsmekanismer och adsorption	7
3.2 Forskningsmetoder	9
4 Vätgasutveckling	11
4.1 Mekanismer och kinetik	11
4.2 Beroendeförhållanden	13
4.2.1 Struktursensitivitet och temperaturberoende	13
4.2.2 pH-beroende och elektrolytens inverkan	14
5 Nya ädelmetallfria elektrokatalyter för HER	15
5.1 Molybden	15
5.1.1 Kalkogenider	15
5.1.2 Pniktider	16
5.1.3 Borider och karbider	17
5.2 Kobolt	18
5.2.1 Fosfider	18
5.2.2 Övriga	20
5.3 Nickel	20
5.4 Volfram	21
5.4.1 Kalkogenider	21
5.4.2 Karbider	22
5.5 Järn	22
5.5.1 Kalkogenider	22
5.5.2 Fosfider	23
5.5.3 Övriga	23
5.6 Övriga materialgrupper	24
5.6.1 Legeringar och derivat av intermetalliska föreningar	24
5.6.2 Metallfria kolnanomaterialbaserade katalyter	25
5.7 Jämförelse och slutsatser	26
6 Sammanfattning	30
Referenser	31

Symboler och förkortningar

Symboler

b	Tafel-linjens lutning	(mV dec ⁻¹)
$c_i, [i]$	koncentrationen av komponent i	(mol dm ⁻³ ≡ M)
E	jämviktpotential	(V)
$E^{0'}$	formell potential	(V)
F	Faradays konstant	(96 485 A s mol ⁻¹)
f	F/RT	(V ⁻¹)
ΔG	förändring i Gibbs fria energi	(J mol ⁻¹ , eV)
i	strömtäthet	(mA cm ⁻²)
i_0	utbytesströmtäthet	(mA cm ⁻²)
i_{lim}	gränsströmtäthet	(mA cm ⁻²)
K	jämviktskonstant	
k_B	Boltzmanns konstant	(1,38 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹)
k_i	hastighetskonstanten för reaktion i	(cm s ⁻¹)
n	stökiometriskt antal elektroner	
R	allmänna gaskonstanten	(8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R_{ct}	laddningsöverföringsresistans	(Ω cm ⁻²)
r	heterogen reaktionshastighet	(mol s ⁻¹ cm ⁻²)
T	absolut temperatur	(K)
v	svephastighet vid voltammetri	(mV s ⁻¹)
α	laddningsöverföringskoefficient	
Γ	ytöverskottskoncentration	(mol dm ⁻³)
η	överpotential	(V)
θ	adsorbatens täckningsgrad	

Förkortningar

CNT	kolnanorör, <i>carbon nanotube</i>
CV	cyklisk voltammetri, <i>cyclic voltammetry</i>
DFT	täthetsfunktionalteori, <i>density functional theory</i>
ECSA	elektrokemiskt aktiv yta, <i>electrochem. active surface area</i>
GC	glasartat kol, <i>glassy carbon</i>
HER	vätgasutvecklingsreaktion, <i>hydrogen evolution reaction</i>
LSV	linjär svepvoltammetri, <i>linear sweep voltammetry</i>
OCP	öppna strömkretsens potential, <i>open-circuit potential</i>
OER	syrgasutvecklingsreaktion, <i>oxygen evolution reaction</i>
RDS	hastighetsbegränsande steg, <i>rate-determining step</i>
SCE	monokristallin elektrod, <i>single-crystal electrode</i>

“... and what will men burn when there is no coal?” “Water. Yes, my friends, I believe that one day water will be employed as a fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light.”

Jules Verne, *Den hemlighetsfulla ön*, 1874

1 Inledning

Den globala energiförbrukningen ökar kontinuerligt samtidigt som hotande miljöproblem, såsom klimatförändringen och biodiversitetens utarmning, blir allt mer påtagliga. Den globala energikonsumtionen var år 2007 ca $458 \cdot 10^{18}$ J och estimeras öka tvåfaldigt fram till år 2050 som en följd av fortsatt global populationstillväxt och ökad levnadsstandard i utvecklingsländer. För att kunna råda bot på dessa annalkande utmaningar är vi tvungna att införa storskaliga förändringar i de sedvanliga förfaringssätten inom den globala energiproduktionen och energikonsumtionen. Användningen av fossila bränslen måste minska betydligt, samtidigt som teknologier kring förnybar energiproduktion och alternativa bränslen bör utvecklas. [1]

En övergång till en väteekonomi, dvs. ett samhälle som utnyttjar vätgas som energibärande, har föreslagits som en lösning till de beskrivna problemen. Vätgas (H_2) innehar en hög energitäthet och producerar endast vatten som restprodukt då dess kemiska energi omvandlas till elektrisk energi i en bränslecell. Den årliga produktionen av vätgas var 2007 ca 100 Mt, varav 98 % framställdes genom reformering av fossila kolväten [2]. En fungerande väteekonomi förutsätter dock en förnybar och ren metod för framställningen av vätgas, och den mest lovande kandidaten för detta ändamål är vattenelektrolys [3]. Förutom att vara en utsläppsfri process har den elektrolytiska framställningen av vätgas en ytterligare fördel då den kan kopplas ihop med förnybar energiproduktion i syfte att utnyttja H_2 som ett energilagringmaterial. Förnybar energi, som producerats med hjälp av t.ex. vind- och solkraft, kunde användas för att driva vattenelektrolys och således omvandlas till kemisk energi i vätgas. På detta sätt kunde man ta tillvara den överflödiga energi som genererats under produktionstoppar för att sedan konverteras tillbaka till elektrisk energi då efterfrågan överskrider produktionskapaciteten, t.ex. nattetid samt vindstilla och mulna dagar [1, 2].

Den elektrolytiska framställningen av vätgas är dock inte fullständigt problemfri. Initieringen av den elektrokemiska reaktionen kräver en hög överpotential och för att tackla detta problem har användningen av elektrokatalyter varit nödvändig [4]. Nackdelen är att den effektivaste katalyten för halvreaktionen som genererar vätgas, dvs. vätgasutvecklingsreaktionen (*hydrogen evolution reaction*, HER), är ädelmetallen platina (Pt), vars förekomst i jordskorpan är ytterst liten, och följaktligen är materialet mycket dyrt [5]. Den andra halvreaktionen associerad med vattenelektrolys, dvs. syrgasutvecklingen (*oxygen evolution reaction*, OER), är ävenledes beroende av elektrokatalyter, men behandlingen av dessa ingår inte i detta arbete [6]. Problemen med de dyra och sällsynta katalytmaterialen har gett upphov till omfattande forskning kring alternativa, ädelmetallfria elektrokatalyter. Forskningen är tvärvetenskaplig till sin natur och kräver kunskaper inom ingenjörsvetenskap, kemi och fysik.

Det finns en stor mängd forskningsresultat kring HER med Pt-katalyt i och med att ädelmetallen konventionellt betraktats som det bästa alternativet för reaktionen. Den kunskap om vätgasutvecklingens kinetik och mekanismer som tidigare forskning genererat är viktig för en omfattande förståelse av reaktionen och dess beroendeförhållanden (struktur, temperatur, pH), och följaktligen för utvecklandet av nya elektrokatalyter [7]. Därmed förklarar detta arbete inledningsvis utförligt de

underliggande fenomenen och teorierna bakom elektrokemisk kinetik samt HER och dess elektrokatalys. Med ansats i teorin övergår arbetet till att beskriva aktuella trender inom elektrokatalytforskningen och bedöma aktiviteten av nya experimentella ädelmetallfria elektrokatalyter för reaktionen.

Syftet med kandidatarbetet är att presentera teorin bakom HER samt beskriva den moderna elektrokatalytforskningen. Ytterligare strävar arbetet efter att utreda vilken/vilka ädelmetallfria elektrokatalyter som är aktivast för HER, huruvida deras aktivitet är jämförbar med Pt samt ifall eventuella likheter existerar mellan de material som uppvisar den högsta prestandan med tanke på struktur och grundämnessammansättning. Till sin karaktär är detta arbete en litteraturstudie som baserar sig på publicerade forskningsresultat.

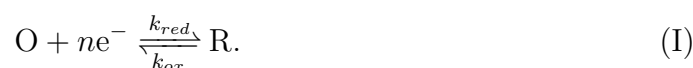
2 Elektrokemisk kinetik

Låt oss betrakta en elektrokemisk cell, där ämnet A oxideras vid anoden och ämnet B reduceras vid katoden. De av A avgivna elektronerna leds via en yttre strömkrets från anoden till katoden där de mottas av B. I och med att hastigheten med vilken B mottar elektroner är lika med hastigheten med vilken A avger dem, är den elektrokemiska reaktionens hastighet essentiellt densamma som elektronernas flöde i den yttre strömkretsen, dvs. elströmmen. Detta framställs matematiskt av Faradays lag (1),

$$r = \frac{i}{nF}, \quad (1)$$

där r ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) betecknar reaktionshastigheten, i (A cm^{-2}) strömtätheten, n det stökiometriska antalet elektroner involverade i reaktionen och F Faradays konstant ($96\,485 \text{ A s mol}^{-1}$). Faradays lag illustrerar en fundamental egenskap hos elektrokemiska reaktioner: genom att med en yttre spänningskälla variera på den ström som flödar genom den elektrokemiska cellen är det möjligt att reglera reaktionshastigheten. Genom samma logik är elektrokemiska reaktioner exceptionella, då deras hastighet kan mätas *in situ* genom mätning av elströmmen. [8, s. 10]

Å andra sidan kan hastigheten av elektrokemiska reaktioner uttryckas med hjälp av de reagerande ämnenas koncentrationer och de associerade hastighetskonstanterna. Låt oss betrakta en allmän elektrodprocess, där ett ämne mottar n elektroner och övergår från den oxiderade formen O till den reducerade formen R (reaktion I):



Hastighetsekvationen för den beskrivna reaktionen fås då enligt (2)

$$r = k_{red}c_O^s - k_{ox}c_R^s, \quad (2)$$

där k_{red} och k_{ox} betecknar reduktions- respektive oxidationsreaktionens hastighetskonstanter (cm s^{-1}) och c_i^s betecknar ämnens ytkoncentrationer (mol cm^{-3}). Användningen av ytkoncentrationerna i uttrycket motiveras av den elektrokemiska reaktionens karaktär, som alltid är heterogen, dvs. reaktionen sker vid gränssytan mellan två faser, elektrolyten och elektroden. [8, s. 80]

En sammanställning av resultaten från ekvationerna (1) och (2) ger oss ekvation (3), som uttrycker hur strömtätheten förknippad med den elektrokemiska reaktionen beror av de reagerande ämnens koncentrationer och hastighetskonstanter,

$$i = nF (k_{red}c_O^s - k_{ox}c_R^s). \quad (3)$$

En rigorös beskrivning av den elektrokemiska kinetiken förutsätter en kvantitativ teori för hur reaktionshastigheten beror av elektrodpotentialen. Jämviktpotentialen (E) för reaktion I bestäms av Nernsts ekvation (4),

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O}{c_R}, \quad (4)$$

där $E^{0'}$ (V) betecknar den formella potentialen, R den allmänna gaskonstanten ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) och T den absoluta temperaturen (K) [9, s. 91-93]. En av de främsta orsakerna till användningen av $E^{0'}$ är att ytkoncentrationerna ändras som funktion av strömmen under en faradisk process, dvs. en process som involverar elektronöverföring. Den formella potentialen tar i beaktande uppkomsten av denna koncentrationspolarisering och möjliggör användningen av koncentrationer istället för aktiviteter i Nernsts ekvation [8, s. 80].

Vi definierar nu en standardhastighetskonstant (k^0) för reaktionen då $E = E^{0'}$ och således $k_{red} = k_{ox}$, och antar att hastighetskonstanterna följer Arrhenius formalism (5),

$$k_i = A_i \exp \left[\frac{-\Delta G_{a,i}^\ddagger}{RT} \right], \quad (5)$$

där A_i är en frekvensfaktor och $\Delta G_{a,i}^\ddagger$ är reaktionens aktiveringsenergi (J mol^{-1}) [8, s. 80]. En klassisk behandling av potentialens inverkan på den elektrokemiska reaktionens energibarriär leder till uttrycken (6a) och (6b) för hastighetskonstanterna,

$$k_{red} = k^0 \exp [(\alpha - 1)nf(E - E^{0'})], \quad (6a)$$

$$k_{ox} = k^0 \exp [\alpha nf(E - E^{0'})], \quad (6b)$$

där $f = F/RT$ och α kallas för laddningsöverföringskoefficienten. Värdet på $\alpha \in [0, 1]$ och är beroende av potentialen och energibarriärens symmetri, men antas vanligtvis

vara ca 0,5 [8, s. 81]. Insättning i (3) ger den allmänna ström-spänning-karakteristiken för elektrokemiska reaktioner (7),

$$i = nFk^0 \left[c_O^s e^{(\alpha-1)nf(E-E^0')} - c_R^s e^{\alpha nf(E-E^0')} \right]. \quad (7)$$

Då en elektrokemisk reaktion är i jämvikt är den totala strömtätheten lika med noll. Detta innebär dock inte nödvändigtvis en absolut frånvaro av faradisk aktivitet, utan i verkligheten är de anodiska och katodiska strömtätheterna lika ($i_c = i_a$) [9, s. 98]. Denna strömtäthet benämns utbytesströmtätheten (i_0) och är essentiellt ett mått på elektrodreaktionens snabbhet vid jämvikt (reversibilitet) [8, s. 84]. Genom att utnyttja Nernsts ekvation (4) och i - E -karakteristiken (7) fås utbytesströmtätheten ur ekvation (8),

$$i_0 = nFk^0 (c_O)^\alpha (c_R)^{(1-\alpha)}. \quad (8)$$

Det är lätt att märka att $i_0 \propto k^0$, och på grund av detta ersätts ofta k^0 med i_0 i kinetiska ekvationer [9, s. 99].

Låt oss nu introducera konceptet överpotential. Vid termodynamisk jämvikt bestäms elektrodens (den elektrokemiska cellens) potential på vanligt vis av Nernsts ekvation (4). Denna potential kallas även för den öppna strömkretsens potential (*open-circuit potential*, OCP), och orsaken till detta är att cellens potential skiftar från jämviktssläget då kretsen sluts och en faradisk ström börjar flöda. Fenomenet benämns polarisation och kvantifieras med hjälp av överpotentialen (η) (9) [9, s. 22],

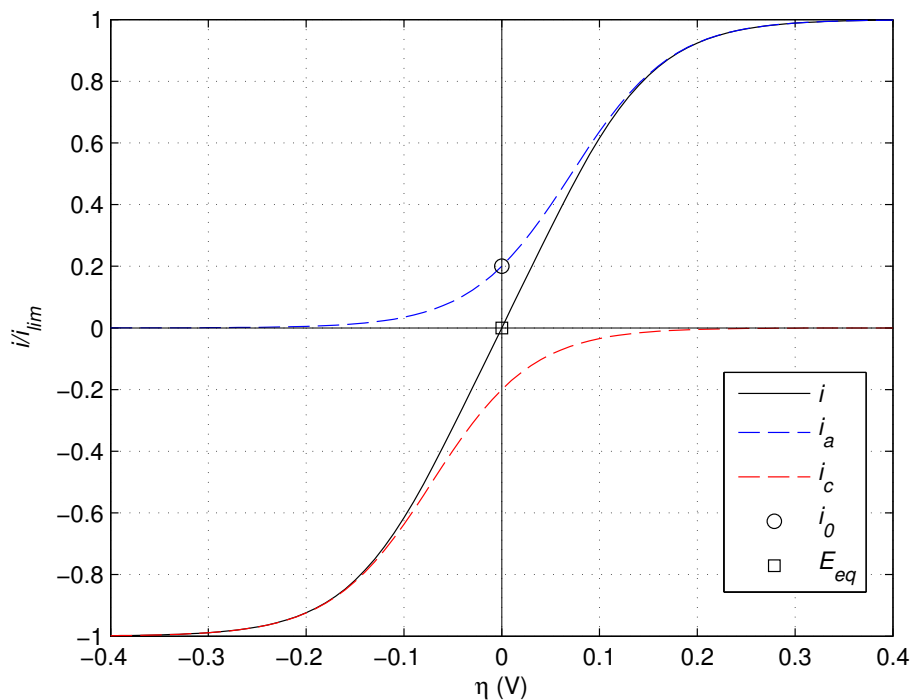
$$\eta = E - E_{eq}. \quad (9)$$

Genom att kombinera användningen av utbytesströmtätheten och överpotentialen kan vi nu skriva om ekvation (7) för att undvika användningen av den formella potentialen. Således erhåller vi ström-överpotential-ekvationen (10),

$$i = i_0 \left[\frac{c_R^s}{c_R} e^{\alpha n f \eta} - \frac{c_O^s}{c_O} e^{(\alpha-1) n f \eta} \right], \quad (10)$$

där den första termen innanför hakparentesen betecknar den anodiska strömmen (i_a) och den andra den katodiska strömmen (i_c) [9, s. 99]. En simulering av en typisk i - η -kurva är presenterad i figur 1. Den simulerade modellen tar i beaktande massöverföringens begränsande effekt och är således en vidare modifiering av ekvation (10).

Elektrodreaktionens i - η -ekvation (10) kan förenklas ifall massöverföringens inverkan är försumbar. Detta sker då systemet är idealt omrört eller den faradiska strömmen är liten (ca 10% av i_{lim}), och då är $c_i^s \approx c_i$. Härav erhåller vi ur ekvation (10) den så kallade Butler-Volmer-ekvationen (11) [9, s. 100],



Figur 1: Simulerad i - η -kurva. $T = 298$ K, $\alpha = 0,5$, $n = 1$, $i_{lim,a} = i_{lim,c} = i_{lim}$, $i_0/i_{lim} = 0,2$. Modifierad efter [8, s. 86] och [9, s. 100].

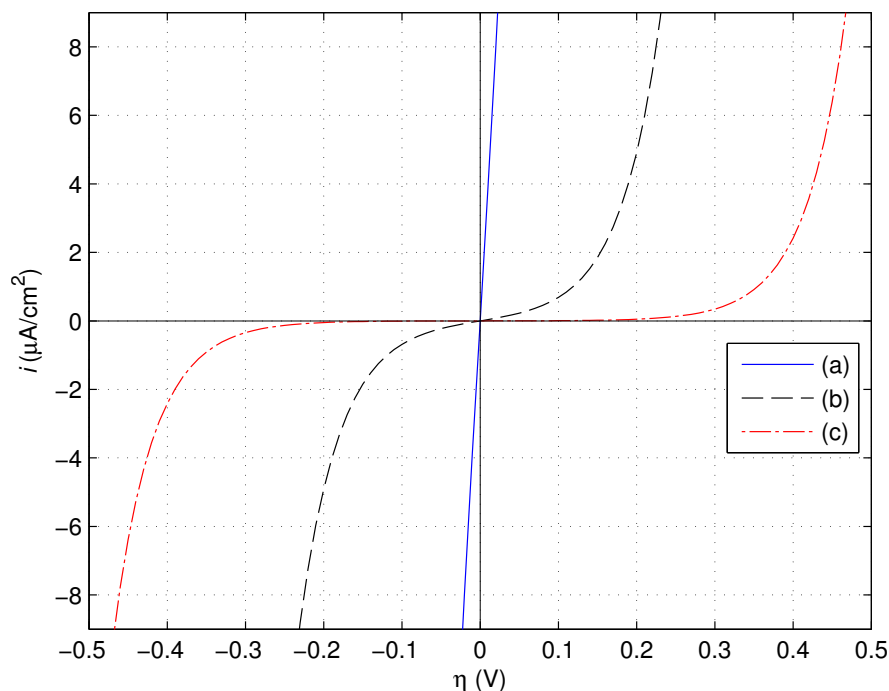
$$i = i_0 \left[e^{\alpha n f \eta} - e^{(\alpha-1)n f \eta} \right]. \quad (11)$$

Simulerade kurvor av Butler-Volmer-ekvationen med olika i_0 -värden är utritade i figur 2 för att illustrera utbytesströmtäthets inverkan på aktiveringsöverpotentialen (η_a). Aktiveringsöverpotentialen är den del av överpotentialen som krävs för att driva elektrodprocessen med en specifik av strömtätheten indikerad hastighet. Enligt de gällande antagandena för Butler-Volmer-ekvationen är $\eta_a = \eta$ [9, s. 100].

Av figur 2 framgår att ju större utbytesströmtätheten är, desto mindre är aktiveringsöverpotentialen. Således kan utbytesströmtätheten betraktas som ett "kapacitetsmått" för en viss elektrodreaktion. Till exempel kan aktiviteten av olika elektrodmaterial med avseende på en specifik elektrokemisk reaktion bedömas genom en jämförelse av värden på erhållna utbytesströmtätheter. Ett högt i_0 -värde tyder på att systemet kan uppnå höga strömtätheter (reaktionshastigheter) med små aktiveringsförluster [9, s. 102].

Låt oss nu analysera Butler-Volmer-ekvationen (11) vidare för att härleda några förenklingar vid vissa specialfall. Exponentialfunktionen kan serieutvecklas enligt $e^x = 1 + x/1! + x^2/2! + \dots \forall x$, och då $|x| \ll 1$ konvergerar termer av grad två och större snabbt mot noll. I enlighet med detta erhåller vi ur Butler-Volmer-ekvationen en linjär approximation för strömtätheten då η är litet (12) [9, s. 102],

$$i = i_0 \left[1 + \frac{\alpha n f \eta}{1!} + \dots - \left(1 + \frac{(\alpha-1)n f \eta}{1!} + \dots \right) \right] \approx i_0 n f \eta \quad |\eta| \ll 1. \quad (12)$$



Figur 2: Utbytesströmtäthetens inverkan på aktiveringsöverpotentialen. (a) $i_0 = 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, (b) $i_0 = 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, (c) $i_0 = 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$. $T = 298 \text{ K}$, $\alpha = 0,5$, $n = 1$. Modifierad efter [9, s. 101].

Ekvation (12) är i grunden en reproducering av Ohms lag, där faktorn $(i_0 n f)^{-1} = RT/nF i_0$ har enheten $\Omega \text{ cm}^{-2}$ och ofta benämns laddningsöverföringsresistansen (R_{ct}) [8, s. 85]. Logiskt minskar värdet på R_{ct} ju snabbare den betraktade elektrodreaktionen är. Detta illustreras även av figur 2, där i - η -kurvans lutning vid $\eta \approx 0$ går mot oändligheten då i_0 växer [9, s. 102].

Det andra extremfallet av Butler-Volmer-ekvationen fås vid höga positiva eller negativa överpotentialer. Genom att betrakta de enskilda komponenterna i_a och i_c i figur 1, ser vi att den anodiska termen blir försumbar då $\eta \ll 0$ och den katodiska då $\eta \gg 0$. Tillämpningen av de beskrivna specialfallen möjliggör härledningen av ekvationerna (13a) och (13b) ur Butler-Volmer-ekvationen [8, s. 85],

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad \eta \gg 0, \quad (13a)$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(\alpha-1)nF} \ln |i| \quad \eta \ll 0. \quad (13b)$$

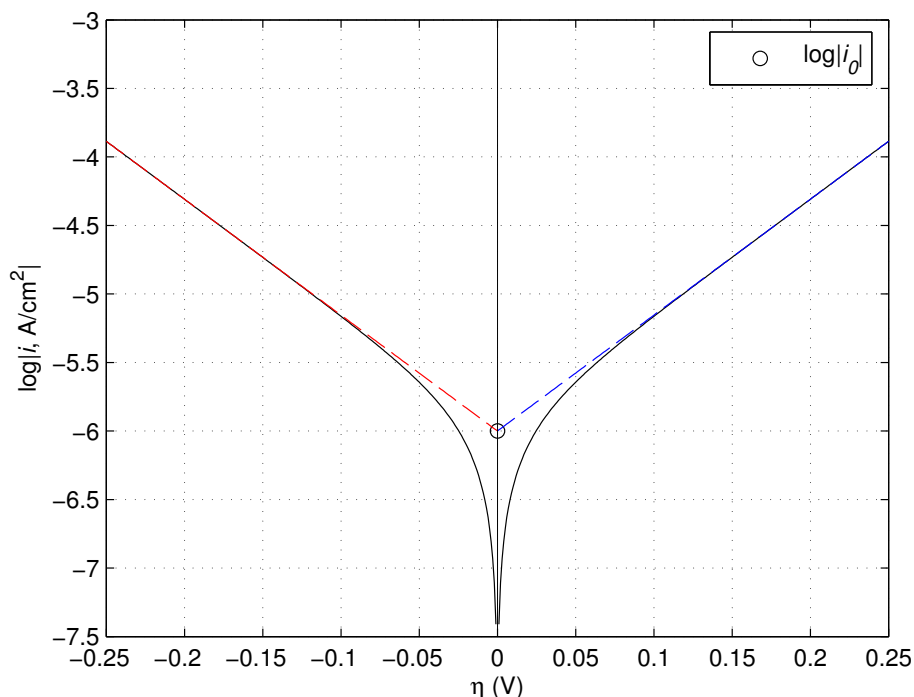
Ekvationerna (13a) och (13b) benämns den anodiska respektive den katodiska Tafel-ekvationen. Utritade grafer (η vs. $\ln |i|$) av Tafel-ekvationerna är linjer, och en analys av dessa kan vara användbar då man studerar en elektrokemisk reaktions kinetik. Till exempel kan reaktionens utbytesströmtäthet bestämmas genom att beräkna Tafel-linjens skärningspunkt med $\ln |i|$ -axeln ($\eta = 0$). Ytterligare kan linjens lutning användas för att erhålla information om den studerade reaktionens mekanism. Traditionellt har Tafel-ekvationen formulerats genom användning av den briggiska

logaritmen som $\eta = a + b \log i$. I detta fall ges till exempel den katodiska Tafel-linjens riktningskoefficient och a -värde av ekvationerna (14a) och (14b) [8, s. 85],

$$b = \frac{\partial \eta}{\partial \log |i|} = \frac{2,303RT}{(\alpha - 1)nF}, \quad (14a)$$

$$a = \frac{2,303RT}{(1 - \alpha)nF} \log i_0. \quad (14b)$$

Konsekvent ges utbytesströmtäthetens värde direkt av $\log |i| = \log i_0$, då $\eta = 0$. Simulerade anodiska samt katodiska Tafel-kurvor är presenterade i figur 3.



Figur 3: Simulerade anodiska ($\eta > 0$) och katodiska ($\eta < 0$) Tafel-kurvor för reaktion 1. Utbytesströmtätheten fås ur den extrapolerade skärningspunkten vid $\eta = 0$. $T = 298\text{ K}$, $\alpha = 0,5$, $n = 1$, $i_0 = 1\ \mu\text{A cm}^{-2}$. Modifierad efter [9, s. 103].

3 Elektrokatalys

3.1 Reaktionsmekanismer och adsorption

En kemisk reaktion består sällan av ett enda steg från utgångsmaterial till produkter, utan reaktionsmekanismen är i de flesta fallen en summa av flera så kallade elementärreaktioner [10, s. 777]. Den allmänna principen för elektrokemiska reaktioner är att en process där n stycken elektroner utbyts mellan de reagerande ämnena måste involvera minst n stycken elementära elektronöverföringar utöver andra "rent" kemiska reaktioner, icke-faradiska processer och transportfenomen [9, s. 108].

Elementärreaktionerna som utgör helhetsmekanismen kan ha olika reaktionshastigheter, och då bestäms totalreaktionens hastighet av det långsammaste steget, som följaktligen kallas för det hastighetsbegränsande steget (*rate-determining step*, RDS) [10, s. 780]. För praktiska tillämpningar är den utnyttjade reaktionens hastighet ofta otillräcklig, och således är användningen av katalyter en central aspekt av flera kemiska processer. En katalyt sänker reaktionens aktiveringsenergi och således höjer reaktionshastigheten genom att modifiera reaktionsförloppet så att det långsamma RDS-steget antingen undviks eller försnabbas. Centralt är att katalytmaterialet varken förbrukas i reaktionen eller rubbar dess slutliga jämviktsläge. Beroende på ifall katalyten är i samma fas med reaktionsblandningen eller inte, utförs en klassificering av processen i homogen och heterogen katalys [10, s. 807].

Med termen elektrokatalys avses allmänt optimeringen av elektrokemiska reaktioner där elektronöverföringens hastighet i hög grad är beroende av elektrod materialet. Ett exempel på en dylik process är vätgasutvecklingsreaktionen, som sker snabbt på platinaelektrod, men med en avsevärt mindre hastighet på andra material [11, s. 11]. I och med att elektronöverföringen sker vid elektrod/elektrolyt-gränsskiktet är elektrokatalys en form av heterogen katalys där katalyten essentiellt utgörs av elektrodens yta. Således är det meningslöst att diskutera icke-katalyserade elektrokemiska reaktioner, eftersom dessa i praktiken skulle förutsätta en frånvaro av elektroder. [12, s. 3]

Det centrala underliggande fenomenet bakom elektrokatalys är, som för all heterogen katalys, adsorptionen [12, s. 3]. Adsorption innebär anrikning av ett ämne vid en gränsyta, som i detta fall består av elektrod/elektrolyt. De adsorberade komponenterna kan vara bundna till ytan antingen med svaga Van der Waals-krafter, i vilket fall fenomenet benämns fysikalisk adsorption, eller med starkare kemiska bindningar, då termen kemisk adsorption följaktligen används. [11, s. 4] Adsorptionens omfattning beskrivs allmänt med hjälp av den så kallade täckningsgraden (θ), som mäter hur stor del av ytans adsorptionssäten är ockuperade av en adsorbat (15) [13, s. 77],

$$\theta = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{max}}. \quad (15)$$

$\Gamma_i = c_i^s - c_i$ (mol dm⁻³) betecknar ytöverskottskoncentrationen, dvs. skillnaden mellan yt- och bulkkoncentrationen, och Γ_{max} beskriver ytans kapacitet, dvs. den maximala mängden komponenter som kan vara adsorberade till ytan. Adsorptionen av ett ämne modelleras ofta med hjälp av så kallade adsorptionsisotermer, som beskriver beroendet mellan Γ_i och mängden av komponent i i systemet. Flera modeller av varierande komplexitet har utvecklats, varav Langmuir-isotermen (16),

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_{max}K}{1 + K}, \quad (16)$$

är en av de oftast implementerade på grund av dess enkelhet och nöjaktiga förmåga att beskriva adsorptionsfenomen. [13, 14, s. 77, s. 362] I ekvation (16) betecknar K adsorption/desorption-processens jämviktskonstant [15].

För effektiv elektrokatalys bör adsorptionen av de reagerande komponenterna till elektrodens yta vara optimal. Detta innebär att adsorptionsstyrkan, som ofta kvantifieras med hjälp av den fria adsorptionsenergin (ΔG_{ads}), mellan adsorbaten och adsorbenten inte får vara för svag, men inte heller för stark. Vid svag adsorption ($\Delta G_{ads} > 0$) sker laddningsöverföringen långsamt och reaktionshastigheten förblir låg, medan vid för stark adsorption ($\Delta G_{ads} < 0$) förhindras desorptionsprocessen och ytan blockeras (katalyten förgiftas). Det kvalitativa kravet på en optimal adsorption ($\Delta G_{ads} \approx 0$) mellan katalyten och de reagerande komponenterna benämns Sabatiers princip. [16, s. 89]

En kvantitativ beskrivning av adsorptionens inverkan på den elektrokatalytiska aktiviteten utvecklades ursprungligen av Parsons och Gerischer i slutet av 1950-talet utgående från vätgasutvecklingsreaktionen [16, s. 88]. Ett modifierat uttryck för utbytesströmtätheten, som ofta ses som ett aktivitetsmått, fås med hjälp av täckningsgraden enligt (17)

$$i_0 = nFk^0\Gamma_{max} \left[(1 - \theta)^{(1-\alpha)}\theta^\alpha \right]. \quad (17)$$

I en modell av Nørskov *et al.* [15] uttrycks adsorption/desorption-processens jämviktskonstant som en funktion av den fria adsorptionsenergin enligt (18)

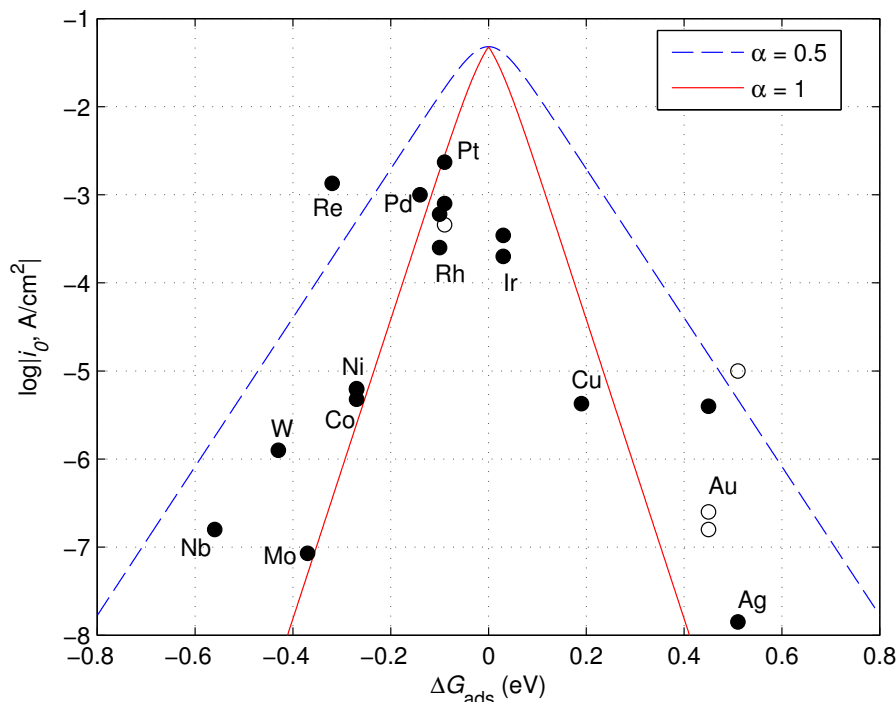
$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{k_B T}\right), \quad (18)$$

där k_B ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) betecknar Boltzmanns konstant. Tillsammans med antagandet att adsorptionen sker enligt (16), fås ett kvantitativt förhållande mellan i_0 och ΔG_{ads} , där $\ln i_0 \propto \Delta G_{ads}$ då $\Delta G_{ads} < 0$ och $\ln i_0 \propto -\Delta G_{ads}$ då $\Delta G_{ads} > 0$. Den beskrivna modellen passar väl ihop med Sabatiers princip och förutspår en stigande trend i aktiviteten då $\Delta G_{ads} \rightarrow 0$ (adsorptionen går från svag/stark till optimal). Modellens grafiska visualiseringar benämns vulkankurvor på grund av deras särskilda form, och som ett exempel är dylika diagram för vätgasutvecklingsreaktionen presenterade i figur 4 tillsammans med experimentella data. [16, s. 89]

Teorin bakom vulkankurvorna är givetvis inte heltäckande och besitter flera svagheter. Beskrivningen av bindingsenergin mellan elektroden och adsorbaten är ofta mycket komplicerad, och de flesta hittills utvecklade metoderna tar till exempel inte i beaktande den energi som krävs för att stöta bort till ytan adsorberade lösningsmedelsmolekyler vid adsorptionen av en reaktant. Vulkankurvorna har trots detta visat sig vara användbara vid förutsägelse av elektrokatalytisk aktivitet hos elektrodmaterial för processer som vät- och syrgasutveckling samt syrereduktion. [16, s. 90]

3.2 Forskningsmetoder

En elektrokemisk reaktions kinetik är starkt influerad av dess reaktionsväg, och således förutsätter utvecklingen av nya effektiva elektrokatalyter en god kännedom



Figur 4: Simulerade vulkankurvor för vätgasutvecklingsreaktionen samt experimentella data över utbytesströmtätheten och den fria adsorptionsenergin hos olika elektrodmaterial m.a.p. HER. De helfärgade cirklarna betecknar polykristallina material, medan de tomma cirklarna hänvisar till monokrystaller. Modifierad efter [15] och [17].

om den undersökta reaktionens mekanism [7]. Tafel-linjens lutning (b) utgör ett av de centrala hjälpmedlen för uppnåendet av detta ändamål i och med att värdet förmedlar information om reaktionens RDS. Utgående från Tafel-riktningskoefficienten är det således möjligt att dra slutsatser om reaktionsvägen och ytterligare om elektrokatalytens aktivitet, eftersom b essentiellt beskriver hur stor överpotential som krävs för att höja reaktionens strömtäthet (reaktionshastighet) tiofaldigt. En effektiv elektrokatalyt bör följaktligen ha, förutom en hög utbytesströmtäthet, en låg Tafel-riktningskoefficient. [18] Den synbara överpotentialen vid vilken betydande strömtätheter kan observeras, dvs. reaktionens ansatsöverpotential, används även allmänt som en måttstock vid bedömning av elektrokatalytisk aktivitet.

Som beskrivits i kapitel 2 kan de centrala kinetiska parametrarna extraheras ur den elektrokemiska reaktionens i - η -karakteristik. Dessa s.k. polariseringskurvor erhålls i praktiken med hjälp av metoder som linjär svepvoltammetri (*linear sweep voltammetry*, LSV) eller cyklisk voltammetri (*cyclic voltammetry*, CV), i vilka den elektrokemiska cellens potential varieras via en potentiostat med en konstant hastighet och den erhållna strömmen uppmäts. [19] För hållbarhetsundersökningar implementeras även allmänt kronoamperometriska mätningar, där potentialen hålls konstant och den uppmätta strömmens stabilitet iakttas under en längre tidsperiod [20].

Utgående från de uppmätta polariseringskurvorna är det följaktligen möjligt att bestämma reaktionens ansatsöverpotential och härleda Tafel-kurvor för uträkning av reaktionens b - och i_0 -värden. Anmärkningsvärt är dock att bestämningen av den linjära Tafel-regionen och värdet på ansatsöverpotentialen är öppna för subjektiv tolkning i och med de empiriska resultatens ofta förekommande avvikning från

den idealiserade teorin. För att tydliggöra analysen används således vanligen även värdet på den överpotential som krävs för att uppnå en angiven strömtäthet (η_i) vid bedömning av den elektrokatalytiska aktiviteten.

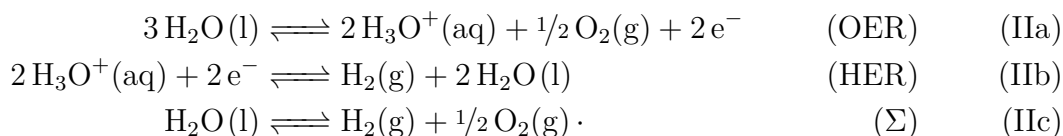
Utöver experimentella metoder har betydelsen av kvantmekaniska simuleringar inom elektrokatalysforskning ökat under de senaste åren. Särskilt för relativt enkla reaktioner, såsom HER, har den kvantkemiska behandlingen visat sig vara en god metod för utvecklingen av den fundamentala förståelsen för de underliggande fenomenen bakom elektrokatalys på molekylnivå. Speciellt täthetsfunktionalteoretiska (*density functional theory*, DFT) beräkningar för att modellera ytegenskaper och elektronstrukturen hos elektrodmaterial har möjliggjort betydande framsteg i undersökningen av elektrokatalytiska processer. [21] DFT utvecklades ursprungligen av Hohenberg och Kohn på 1960-talet och teorin utgår ifrån att energin av ett system av växelverkande elektroner helt och hållet kan beskrivas med hjälp elektrontätheten. Detta grundantagande möjliggör att den traditionella och komplicerade behandlingen som baserar sig på flerelektronsvågfunktionen kan undvikas. Som en följd är DFT en avsevärt snabbare beräkningsmetod än övriga kvantkemiska modeller av samma noggrannhet. [22, s. 18] Inom elektrokatalysforskning har DFT-simuleringar bland annat använts till att beräkna aktiverings- och bindningsenergi samt strukturer av aktiverade komplex och till att identifiera aktiva säten hos elektrokatalyter [16, 21, s. 91].

Undersökningen av nya elektrokatalyter för diverse processer involverar förutom elektrokemisk karakterisering och datorstödda beräkningar även materialsyntes och metoder för strukturell karakterisering. Den teoretiska behandlingen av dessa förbises dock i detta arbete.

4 Vätgasutveckling

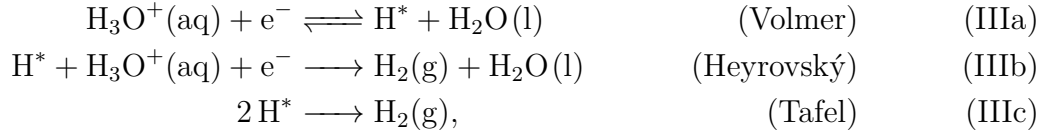
4.1 Mekanismer och kinetik

Den elektrolytiska klyvningen av vatten (IIc) indelas i en anodisk (syrgasutveckling, IIa) och katodisk (vätgasutveckling, IIb) delreaktion under sura förhållanden enligt [23, s. 416]



Vätgasutvecklingsreaktionen studeras vidare utgående från tre olika reaktionssteg, respektivt föreslagna av Volmer (1930), Tafel (1905) och Heyrovský (1927) [14, s. 361].

I sur lösning uttrycks stegen (IIIa-IIIc) enligt



där H^* betecknar en till elektrodytan adsorberad väteatom [23, s. 418]. Analog reaktioner i neutral/basisk miljö kan härledas genom att tillägga OH^- och utnyttja reaktionen $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ [14, s. 361].

Utifrån de presenterade stegen konstateras att HER sker genom en kombination av Volmer-reaktionen samt antingen Heyrovský- eller Tafel-reaktionen. Adsorptionen, och följaktligen elektrodmaterialiet, har en avgörande inverkan på kinetiken av HER och täckningsgraden tas härav i beaktande i hastighetsuttrycken. Adsorptionen sker elektrokemiskt enligt Volmer-reaktionen, varefter desorptionen antingen framskrider elektrokemiskt eller kemiskt enligt Heyrovský- eller Tafel-reaktionen. Heyrovský- och Tafel-reaktionerna är de facto även reversibla (jfr. Volmer), men approximeras i detta fall som irreversibla steg för att förenkla den kinetiska analysen. [23, s. 418]

För protonens täckningsgrad vid Volmer-Heyrovský-mekanismen kan uttrycket (21) härledas ur den kinetiska teorin då adsorptionen antas ha uppnått ett jämviktstillstånd ($d\theta/dt = r_V - r_{-V} - r_H = 0$):

$$\theta = \frac{k_V[\text{H}^+]}{(k_V + k_H)[\text{H}^+] + k_{-V}e^{f\eta}}. \quad (21)$$

Låt oss betrakta specialfallen där $\theta \rightarrow 0$, dvs. $k_{-V} \gg k_V, k_H$, och $\theta \rightarrow 1$, dvs. $k_V \gg k_{-V}, k_H$. Under dessa antaganden fås för reaktionens hastighet ekvationerna (22a) och (22b),

$$i = 2Fk_HK_V[\text{H}^+]^2e^{(\alpha-2)f\eta} \quad \theta \rightarrow 0, \quad (22a)$$

$$i = 2Fk_H[\text{H}^+]e^{(\alpha-1)f\eta} \quad \theta \rightarrow 1. \quad (22b)$$

I ekvationerna (22a) och (22b) är $n = 2$ och $K_V = k_V/k_{-V}$ är Volmer-reaktionens jämviktskonstant. Genom att lösa $\partial\eta/\partial \log|i|$ ur de kinetiska ekvationerna fås karakteristiska värden för Volmer-Heyrovský-reaktionens Tafel-riktningskoefficient: $|b| \approx 40 \text{ mV dec}^{-1}$ då $\theta \rightarrow 0$ och $|b| \approx 120 \text{ mV dec}^{-1}$ då $\theta \rightarrow 1$ ($\alpha = 0,5$). [8, s. 95]

Motsvarande analys av Volmer-Tafel-mekanismen leder till hastighetsekvationerna (23a) och (23b),

$$i = Fk_T(K_V)^2[\text{H}^+]^2e^{-2f\eta} \quad \theta \rightarrow 0, \quad (23a)$$

$$i = Fk_T \quad \theta \rightarrow 1, \quad (23b)$$

där $n = 1$ [8, s. 96]. Härav fås för Volmer-Tafel-mekanismens Tafel-lutning $|b| \approx 30 \text{ mV dec}^{-1}$ då $\theta \rightarrow 0$. Vid fallet $\theta \rightarrow 1$ begränsas HER av den kemiska Tafel-reaktionen och hastigheten är således oberoende av överpotentialen, vilket stöds av ekvation (23b). [23, s. 419]

Vid kinetiska HER-studier är det möjligt att erhålla Tafel-lutningar som inte stämmer överens med det beskrivna. Detta kan indikera att adsorptionen i det observerade systemet inte sker enligt Langmuir-isotermen, vilket har varit grundantagandet i den presenterade teorin. [23, s. 419] Följaktligen är det ofta motiverat att analysera reaktionens Tafel-riktningskoefficient kritiskt, och vid tvetydiga situationer utnyttja alternativa parametrar för karakterisering. Inom HER-elektrokatalytforskning beskrivs aktiviteten således ytterligare genom applicerad överpotential för att uppnå en specifik strömtäthet (η_i). [23, s. 418] Dock är Tafel-linjen ofta en god riktgivare som tillsammans med de övriga experimentella och datorstödda metoderna bidrar till mekanismens och den katalytiska aktivitetens helhetsbeskrivning.

4.2 Beroendeförhållanden

4.2.1 Struktursensitivitet och temperaturberoende

Ursprungligen ansågs vätgasutvecklingsreaktionens kinetik på Pt-elektrod vara oberoende av elektrodytans kristallstruktur. I och med omfattande forskning med monokrystallina elektroder (*single-crystal electrode*, SCE) gjord av Marković *et al.* i slutet av 1990-talet och början av 2000-talet visade det sig dock att reaktionen de facto kraftigt påverkas av elektrodens kristallstruktur som en följd av det reaktiva övergångsstalets (H^*) struktursensitiva adsorptionsentalpi samt av diverse joners varierande adsorptionsaffinitet till olika kristallplan. [24, 25, s. 372] Marković *et al.* (1997) utförde voltammetriska studier i sur elektrolyt (0,05 M H_2SO_4) för att erhålla HER-polariseringskurvor, ur vilka reaktionens utbytesströmtäthet bestämdes med hjälp av ekvation (12) [24]. Resultaten visade för första gången ett strukturberoende beteende i form av en ökning i utbytesströmtätheten enligt ordningen $\text{Pt}(111) \ll \text{Pt}(100) < \text{Pt}(110)$. Aktiveringsenergies för reaktionen beräknades med hjälp av Arrhenius-formalismen (5) ur mätningar gjorda som funktion av temperaturen (274 K–333 K). Dessa stämde överens med den av utbytesströmtätheterna bestämda aktivitetsordningen, som ytterligare visade sig vara konstant som funktion av temperaturen.

Senare forskning av Schmidt *et al.* (2002) av HER i 0,1 M KOH (basisk elektrolyt) visade, till skillnad från resultaten erhållna i sur elektrolyt, ett tydligt temperaturberoende i aktivitetsordningen av HER på de tre kristallplanen [26]. Vid 275 K indikerade resultaten en aktivitetsordning enligt $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(100) \ll \text{Pt}(110)$, där Pt(110) är ca. tiofalt aktivare än Pt(100) och Pt(111). Vid högre temperaturer observerade forskarna en kraftig minskning i utbytesströmtätheten associerad med Pt(110)-ytan och ytterligare ändrades ordningen mellan Pt(100) och Pt(111). Forskningen visade vidare att aktiveringsenergin för HER i basisk elektrolyt var betydligt högre än i sur elektrolyt, ett fenomen som utförligare diskuteras i följande delkapitel.

Den beskrivna struktursensitiviteten hos HER har försökts förklaras med hjälp av en strukturspecifik adsorption av hydroxidjoner i basisk elektrolyt, samt underpotentiellt deponerat väte (H_{upd}). H_{upd} beskriver i praktiken särskilt starkt adsorberade väteatomer, som inte deltar i HER, utan däremot fungerar som blockerande grupper. [26] Enligt Marković förklarar H_{upd} -modellen varför Pt(110) uppvisar den högsta aktiviteten för HER, eftersom H^* och H_{upd} inte tävlar om samma adsorptionssäten på kristallplanet i fråga. Detta är en följd av Pt(110)-ytans säregna geometri. Liknande argument förklarar även aktivitetskillnaderna mellan Pt(100) och Pt(111). [25, s. 374-375]

4.2.2 pH-beroende och elektrolytens inverkan

Utgående från de kinetiska ekvationerna som presenterades i kapitel 4.1 är det möjligt att härleda rent teoretiska pH-beroendeförhållanden för HER. För Volmer-Heyrovský-mekanismen då $\theta \approx 0$ är reaktionen av andra ordningen med avseende på protonkoncentrationen. Således växer strömtätheten hundrafaldigt då elektrolytens pH-värde sjunker med ett. Detta gäller även för Volmer-Tafel-mekanismen under samma förhållanden. På motsvarande sätt är Volmer-Heyrovský-mekanismen av första ordningen då $\theta \approx 1$, och följaktligen växer strömtätheten tiofaldigt för varje minskning i pH-värde. Vid fallet $\theta \approx 1$ för Volmer-Tafel-reaktionen är strömtätheten, som tidigare konstaterats, konstant. [8, s. 95-96]

Marković *et al.* (1997) och Schmidt *et al.* (2002) har i samband med forskning kring HER:s struktursensitivitet experimentellt undersökt vätgasutvecklingens pH-beroende på monokristallina elektroder och erhållit kvalitativa bevis som är i enlighet med teorin [24, 26]. Resultaten indikerade en fördubblad HER aktiveringsenergi och således betydligt lägre utbytesströmtäthet i basiska lösningar (0,1 M KOH) jämfört med HER i 0,05 M H_2SO_4 . Som förklaring till fenomenet föreslog Schmidt *et al.* en tävlande, pH-beroende adsorption av OH^* i basisk elektrolyt, likt den tidigare beskrivna tävlande adsorptionen av H_{upd} . Förutom den blockerande effekten teoretiserade forskarna att OH^* -grupperna har en direkt inverkan på reaktionens kinetik genom att höja på aktiveringsenergin för adsorptionen av väte till elektrodytan. [26]

Utöver hydroxidjonens och H_{upd} :s inverkan på HER-aktiviteten kan eventuella övriga anjoner i elektrolyten (halider, oxoanjoner, metalljoner) ha en effekt på reaktionens kinetik. Särskilt i sura lösningar är den specifika adsorptionen, dvs. kemisorptionen, av elektrolytens övriga anjoner avgörande för de egentliga reaktanternas adsorption och bildandet av aktiverade komplex (H^*). [25, s. 372]

HER:s struktursensitivitet och övriga beroendeförhållanden är en klar indikator av att reaktionsmekanismerna ofta är komplicerade och att dessa aspekter är ytterst viktiga att ta i beaktande vid utvecklingen av nya elektrokatalyter för HER i diverse tillämpningsomständigheter. Som exempel har aktiviteten av molybdendisulfid (MoS_2), en ny lovande ädelmetallfri HER-katalyt, även visat sig vara till en hög grad strukturberoende [27]. Materialets huvudsakliga aktivitet härstammar från de mikro-/nanostrukturerade kanterna bestående av svavel, medan de basala planen är närmast inerta.

5 Nya ädelmetallfria elektrokatalyter för HER

Under de senaste åren har betydande framsteg inom utvecklingen av ädelmetallfria HER-katalyter skett. Diverse legeringar, kalkogenider, pniktider, karbider och borider av övergångsmetaller som molybden, nickel och kobolt har uppvisat en god aktivitet gentemot HER. [18] Som en följd av en ökad förståelse av reaktionens kinetik och mekanismer samt utvecklingen av de datorstödda metoderna, har aktivitetsoptimeringen av vissa experimentella material till och med uppnått resultat som är konkurrenskraftiga med platina [20]. De kinetiska parametrarna för HER på Pt antas allmänt vara $\eta = 0,00$ V (ansatsöverpotentialen), $b \approx 30$ mV dec⁻¹ (Volmer-Tafel) och $i_0 \approx 1$ mA cm⁻². Dessa värden används ofta i referenssyfte för att bedöma det undersökta materialets aktivitet [23, s. 420].

I detta kapitel presenteras forskningsresultat av nya experimentella ädelmetallfria elektrokatalyter för HER, varefter en jämförelse av de nya rönen görs för att uppnå en heltäckande uppfattning om den moderna HER-katalytforskningens nuvarande läge och framtid.

5.1 Molybden

5.1.1 Kalkogenider

Molybdenendisulfid är en av de mest undersökta molybdenföreningarna för HER-katalys. Till skillnad från dagens kännedom av ämnets aktivitet indikerade tidigare experiment en relativt låg aktivitet för katalysering av HER. [18, 20] Hinnemann *et al.* (2005) utförde DFT-beräkningar av HER på MoS₂ och erhöll resultat som pekade på att reaktionens kinetik de facto är kraftigt beroende av katalytmaterialets ytstruktur [28]. Aktiviteten visade sig härstamma från kantstrukturerna bestående av svavel, medan de basala planen är katalytiskt inerta. Forskarna drog slutsatsen att en optimal MoS₂-katalyt därmed borde vara både nanostrukturerad för att maximera antalet aktiva säten (kanter) och stödd av ett material med hög konduktivitet, t.ex. grafit. I och med upptäckterna av Hinnemann *et al.* har forskningen av MoS₂ för HER-katalys ökat kraftigt. Eftersom de inerta basala planen är de termodynamiskt sett mest stabila, har forskningens huvudsakliga fokus varit på den strukturella modifieringen av materialet för att öka antalet aktiva säten utan att materialets stabilitet försämras. [18]

Li *et al.* (2011) framställde MoS₂-nanopartiklar på reducerad grafenoxid (*reduced graphene oxide*, RGO) genom en selektiv solvotermisk syntes [27]. Förutom att fungera som ett ledande stödmaterial fungerade RGO som ett stabiliserande underlag för bildningen av MoS₂-klustrar; utan RGO-substratet resulterade syntesen i större MoS₂-partiklar med lägre antal aktiva säten. MoS₂/RGO-hybriden uppvisade en hög HER-aktivitet i 0,5 M H₂SO₄ med en ansatsöverpotential på $\eta \approx 100$ mV och Tafel-lutning $b \approx 41$ mV dec⁻¹. Enligt Li *et al.* tyder det erhållna värdet på Tafel-lutningen på en reaktionsväg enligt Volmer-Heyrovský-mekanismen, där RDS-steget utgörs av Heyrovský-reaktionen. Forskarnas resonemang för materialets höga HER-aktivitet var

en stark kemisk och elektrisk koppling mellan MoS₂ och RGO som möjliggjorde en liten MoS₂ partikelstorlek med flera aktiva säten samt en underlättad transport av elektroner från det halvledande MoS₂ till elektroden längs grafenskitten. Ytterligare undersöktes materialets hållbarhet genom en långvarig CV-mätning på 1000 cykler, som resulterade i en försumbar sänkning i den katalytiska aktiviteten.

I en studie av Kibsgaard *et al.* (2012) optimerades de aktiva sätenas antal genom att utnyttja en metod där MoS₂-mesostrukturer med en hög specifik area syntetiserades genom elektrodeposition inuti en nanoporös kiselschablon [29]. Depositionstider på 10 s, 20 s och 60 s användes för att framställa MoS₂-strukturer med varierande tjocklek och specifik area. Förväntat visade sig en längre depositionstid producera MoS₂-prover med större dubbelskiktscapacitans och därav större specifik area och relativ tjocklek. Observerade HER-ansatsöverpotentialer var mellan 150 mV och 200 mV, och $b \approx 50 \text{ mV dec}^{-1}$. Dock fann Kibsgaard *et al.* att en normalisering av uppmätta strömtätheter med den elektrokemiskt aktiva ytan (*electrochemically active surface area*, ECSA) vände om aktivitetstrenden, som ursprungligen visade en högre aktivitet hos MoS₂-strukturer med tjockare skikt. Ytterligare mätningar av materialets impedans visade att MoS₂-strukturerna de facto själva ökar på systemets resistans och försämrar materialets aktivitet. Därav konkluderade forskarna att tunnare skikt var nödvändiga för en god elektrokatalytisk aktivitet. Metoden som Kibsgaard *et al.* implementerade producerade visserligen en variant av MoS₂ med ett högt antal aktiva säten, men dessvärre en låg elektrisk ledningsförmåga. Till skillnad från Li *et al.* [27] utnyttjade inte Kibsgaard *et al.* ett ledande stödmaterial, något som forskarna själva föreslog vara nödvändigt i fortsatta studier.

Lukowski *et al.* (2013) utnyttjade sig av en kemisk avflagningsmetod för att förbättra den katalytiska prestandan av MoS₂ [30]. Som stödmaterial användes grafit på vilket materialet direkt syntetiserades. Forskarna fann den kemiska avflagningen märkbart öka materialets HER-aktivitet. Uppmätta kinetiska parametrar i 0,5 M H₂SO₄ var $\eta = 187 \text{ mV}$, $\eta_{200} = 400 \text{ mV}$ (överpotential för att uppnå $|i| = 200 \text{ mA cm}^{-2}$) och $b = 43 \text{ mV dec}^{-1}$. Märkbart för den utvecklade elektrokatalyten var syntesmetoden som producerade metalliska 1T-MoS₂-nanolager med betydligt förbättrad elledningsförmåga. Materialets stabilitet bedömdes genom en CV-mätning på 1000 cykler och resultaten visade en förminskning på $< 15 \%$ i den elektrokatalytiska strömtätheten. Försämringen av den katalytiska aktiviteten förklarades med hjälp av en fasövergång från 1T tillbaka till den termodynamiskt stabilare 2H-fasen.

Övriga studier av molybdenkalkogenider för HER-katalys är presenterade i [31–34] (MoS₂), [34] (MoSe₂), [35] (MoO₃-MoS₂), [36] (MoO₂@N-MoS₂) och [37] ([Mo₃S₁₃]²⁻).

5.1.2 Pniktider

HER-aktiviteten av molybdenfosfid (MoP) undersöktes av Xiao *et al.* (2014) med både experimentella och datorstödda metoder [19]. Materialet syntetiserades genom en sintringsprocess i två steg. Elektrokemisk karakterisering av katalyten i 0,5 M H₂SO₄ uppvisade en ansatsöverpotential på ca 50 mV och en Tafel-riktningskoefficient med värdet 54 mV dec^{-1} ($i_0 = 34 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$). Experiment utfördes även i basisk elektrolyt

bestående av 1 M KOH. Mätningarna visade en ökad aktivitet, men även en långsam korrosion av katalytmaterialet kunde observeras. Forskarna påvisade dock med hjälp av kronoamperometriska mätningar en hög stabilitet av MoP i sur elektrolyt. På basis av DFT-beräkningar av systemets ΔG_{H^*} förklarade forskarna den huvudsakliga aktiviteten härstamma från materialets fosforatomer, som i detta fall bevisades agera likt S-atomerna i MoS₂. Till skillnad från MoS₂ uppvisade MoP dock en hög HER-aktivitet även i bulkform.

Xing *et al.* (2014) framställde citronsyrahaltiga MoP nanopartiklar (MoP:citronsyra = 1:2) genom reduktion av en prekursor syntetiserad ur ammoniummolybdat, ammoniumfosfat och citronsyra [39]. Elektrokatalyten uppvisade en hög HER-aktivitet med de kinetiska parametrarna $\eta = 40$ mV, $b = 54$ mV dec⁻¹ och $i_0 = 86$ μ A cm⁻². Ytterligare hade materialet en god stabilitet i 0,5 M H₂SO₄ som påvisades genom en CV-mätning på 4000 cykler och en 24 h lång kronoamperometrisk mätning. Enligt Xing *et al.* var existensen av citronsyra i materialet essentiellt för den höga aktiviteten i och med att citronsyra har en central roll i bildandet av elektrokatalytens säregna nätverksliknande struktur med hög specifik area.

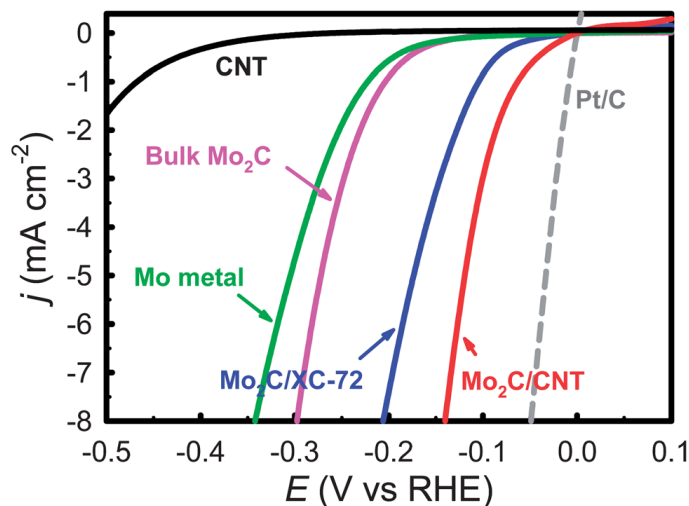
En ytterligare molybdenpniktid som undersökts för HER-katalys är molybdennitrid (Mo₂N). Youn *et al.* (2014) framställde Mo₂N på ett stödmaterial bestående av kolnanorör (*carbon nanotube*, CNT) och grafen [33]. Materialet uppvisade en ansatsöverpotential på 118 mV, $b = 72$ mV dec⁻¹ och $i_0 = 39$ μ A cm⁻². Som i tidigare liknande forskning konstaterade Youn *et al.* materialets aktivitet härstamma från den starka kemiska och elektriska kopplingen mellan Mo₂N och CNT-G som underlättar laddningsöverföringen och bidrar till att hålla katalytpartiklarna dispergerade.

5.1.3 Borider och karbider

I en artikel av Vruble och Hu (2012) undersöktes molybdenborid (MoB) och molybdenkarbid (Mo₂C) för elektrokatalys av HER [40]. Materialen, som var kommersiellt producerade, uppvisade en märkbar HER-aktivitet i både sur (1 M H₂SO₄, pH \approx 0) och basisk (1 M KOH, pH \approx 14) elektrolyt med ansatsöverpotentialer på ca 150 mV (MoB (sur och basisk), Mo₂C (sur)) och 100 mV (Mo₂C (basisk)). Vid pH 0 var katalyternas aktivitet närapå identisk, medan vid pH 14 var aktiviteten av Mo₂C högre än MoB, fastän ändå jämförbar. Den avsevärda aktiviteten i basisk elektrolyt ansågs av forskarna särskilt överraskande med tanke på övriga material, som t.ex. Pt, vars aktivitet är betydligt lägre vid högre pH. Vruble och Hu utförde ytterligare mätningar i neutral fosfatbuffertlösning som även visade en tydlig aktivitet med en ansatsöverpotential på ca 100 mV. De maximala strömtätheterna var dock lägre jämfört med extremfallen, vilket enligt forskarna kunde förklaras av en begränsad massöverföring av reagerande joner. Kronoamperometriska mätningar visade att de undersökta materialen var stabila i både sur och basisk elektrolyt med undantag av MoB i 1 M KOH. Tafel-analysen resulterade i riktningskoefficienter med värden kring 56 mV dec⁻¹.

Aktiviteten av Mo₂C med avseende på HER har undersökts vidare av Chen *et al.* (2013) [41]. β -Mo₂C nanopartiklar framställdes ur ammoniummolybdat på kolnanorör

och aktivt kol. Den elektrokemiska aktiviteten undersöktes i 0,1 M HClO₄ och erhållna ansatsöverpotentialer var 63 mV och 105 mV för Mo₂C/CNT respektive Mo₂C/C. Erhållna polariseringskurvor av de undersökta materialen samt referensmaterialer (Mo, Mo₂C (bulk), CNT, Pt/C) är presenterade i figur 5.



Figur 5: Polariseringskurvor för Mo₂C/CNT och Mo₂C/C (Mo₂C/XC-72 i figuren) samt referensmaterial i 0,1 M HClO₄ ($v = 2 \text{ mV s}^{-1}$) [41].

På basis av impedansspektroskopiska mätningar drogs även i denna forskning slutsatsen att den högre aktiviteten av Mo₂C/CNT är en följd av en förbättrad koppling mellan Mo₂C och kolnanorören som resulterar i en lägre laddningsöverföringsresistans [41]. Värden på materialens Tafel-lutningar beräknades till ca 59 mV dec^{-1} och 55 mV dec^{-1} för Mo₂C/C respektive Mo₂C/CNT och de associerade utbytesströmtätheterna erhöles vara $8,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ för Mo₂C/C och $14 \mu\text{A cm}^{-2}$ för Mo₂C/CNT. Långvariga CV-mätningar (3000 cykler) påvisade stabiliteten av Mo₂C/CNT i sura förhållanden, medan Mo₂C/C uppvisade en klar sänkning i aktiviteten med tiden.

Ytterligare studier av HER på Mo₂C med CNT-grafen som stödmaterial har genomförts av Youn *et al.* (2014) med liknande resultat som erhållits av Chen *et al.* ($\eta = 62 \text{ mV}$, $b = 58 \text{ mV dec}^{-1}$) [33].

5.2 Kobolt

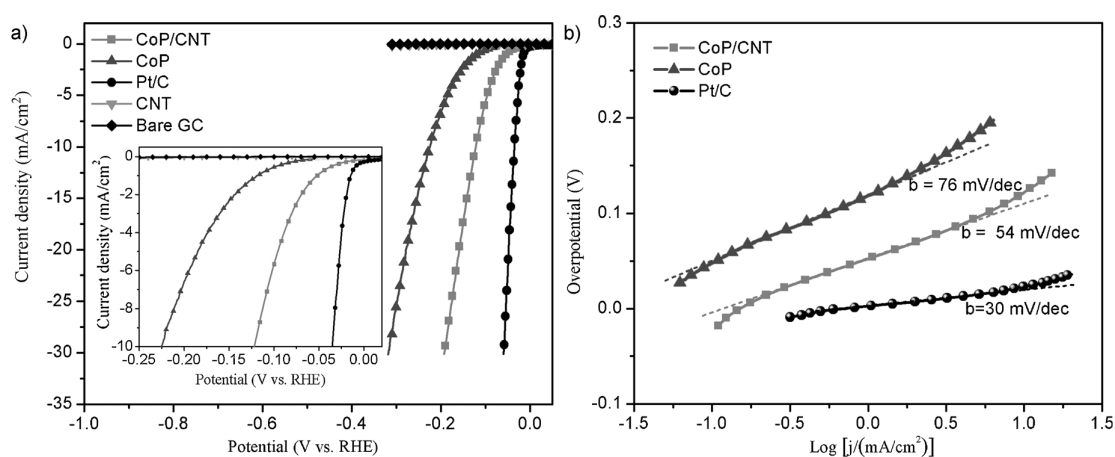
5.2.1 Fosfider

Diverse koboltföreningar har även noterats ha en avsevärd katalytisk aktivitet med avseende på HER, varav olika koboltfosfider (Co_xP) är bland de mest forskade. [42–46]. Popczun *et al.* (2014) framställde CoP-nanopartiklar genom en reaktion mellan ϵ -Co-nanopartiklar och trioktylfosfin varefter materialets elektrokatalytiska prestanda bedömdes i 0,5 M H₂SO₄ [42]. Elektrodena för mätningarna framställdes genom att applicera den experimentella katalyten på en titanfolie. Popczun *et al.* fann CoP/Ti uppvisa en hög katalytisk aktivitet med en HER-ansatsöverpotential $\eta \approx 30 \text{ mV}$, Tafel-lutning $b = 50 \text{ mV dec}^{-1}$ och $\eta_{20} = 85 \text{ mV}$. En långvarig CV-mätning samt

ett galvanostatiskt experiment ($|i| = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, 24 h) resulterade i försumbara aktivitetsförluster, varvid forskarna konstaterade materialet stabilt i driftförhållanden.

Potentialen av CoP för HER-katalys har vidare undersökts av Tian *et al.* (2014) [43]. I denna studie framställdes nanoporösa trådnätverk av CoP deponerade på ett stödmaterial av kolfiber. I sur elektrolyt (0,5 M H_2SO_4) hade materialet en aktivitet jämförbar med resultaten erhållna av Popczun *et al.* [42], med de kinetiska parametrarna $\eta = 38 \text{ mV}$, $\eta_{10} = 67 \text{ mV}$, $b = 51 \text{ mV dec}^{-1}$ och $i_0 = 0,288 \text{ mA cm}^{-2}$. Till skillnad från tidigare studier, undersökte Tian *et al.* CoP/C-katalytens prestanda även i neutral fosfatbuffertlösning och basisk (1 M KOH, pH 14) elektrolyt. Vid respektive förhållandena påvisades materialet fortfarande uppvisa en hög aktivitet med ansatsöverpotentialerna $\eta_{\text{pH}7} = 45 \text{ mV}$ och $\eta_{\text{pH}14} = 115 \text{ mV}$. CoP/C-katalytens stabilitet i 0,5 M H_2SO_4 verifierades med hjälp av upprepade CV-mätningar (5000 cykler) och kronoamperometri (ca 22 h) medan stabiliteten i neutrala och basiska förhållanden påvisades endast genom CV-cykling. Forskarna tillskrev materialets särskilt höga aktivitet härstamma från kolstödet aktiverande egenskaper, båda komponenternas berömliga konduktivitet och CoP trådnätverkets diffusionsunderlättande struktur samt höga specifika area.

Mycket liknande resultat, som i de två presenterade forskningarna av Popczun *et al.* och Tian *et al.*, har erhållits av Liu *et al.* (2014) för CoP-nanopartiklar deponerade på kolnanorör [44]. Ansatsöverpotentialen för katalyten i fråga var 40 mV, Tafel-lutningen 54 mV dec^{-1} och utbytesströmtätheten $0,13 \text{ mA cm}^{-2}$. Polariseringskurvor och Tafel-kurvor för CoP/CNT-nanohybriden samt referensmaterial är presenterade i figur 6.



Figur 6: a) Uppmätta polariseringskurvor för CoP/CNT-nanohybriden och specificerade referensmaterial i 0,5 M H_2SO_4 ($v = 2 \text{ mV s}^{-1}$). b) Tafel-kurvor med linjära anpassningar för CoP/CNT, CoP och Pt/C. [44]

Huang *et al.* (2014) och Callejas *et al.* (2015) har studerat HER-aktiviteten av Co_2P [45, 46]. Huang *et al.* syntetiserade stavformade Co_2P -nanopartiklar vars elektrokatalytiska aktivitet för HER karakteriserades i både sura och basiska förhållanden. I 0,5 M H_2SO_4 var den experimentella katalytens ansatsöverpotential ca 70 mV och $\eta_{20} = 167 \text{ mV}$, medan i 1 M KOH var motsvarande värden ca 100 mV och 171 mV. I vardera elektrolyt påvisades materialets hållbarhet med hjälp av CV (1000 cykler). Ur mätningar

gjorda i sur elektrolyt erhöles ett värde på ca 52 mV dec^{-1} för systemets Tafel-riktningskoefficient, som enligt forskarna indikerade en reaktionsväg enligt Volmer-Heyrovský-mekanismen.

I forskningen av Callejas *et al.* undersöktes däremot ihåliga Co_2P -nanopartiklar på Ti-folie och de erhållna resultaten jämfördes med HER-aktiviteten av morfologiskt liknande CoP-nanopartiklar. $\text{Co}_2\text{P}/\text{Ti}$ -katalyten hade en ansatsöverpotential på ca 50 mV , ett η_{20} -värde på 109 mV och Tafel-lutning $b = 45 \text{ mV dec}^{-1}$. Materialet konstaterades ha en något lägre aktivitet jämfört med den tidigare undersökta CoP/Ti-katalyten, vilket forskarna utgående från DFT-beräkningar förklarade bero av ett högre antal aktiva säten i material med en större andel av Co-P bindningar på ytan. Katalyten visades vara stabil genom både CV och kronoamperometri.

5.2.2 Övriga

Övriga koboltbaserade material som undersökts som potentiella HER-elektrokatalyter är bland annat koboltinbäddade kvävedopade kolnanorör (Co-NCNT), vars aktivitet bedömts av Zou *et al.* (2014) [6] och Deng *et al.* (2014) [47]. Zou *et al.* utförde elektrokemiska mätningar i $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ där materialet uppvisade de kinetiska parametrarna $\eta = 50 \text{ mV}$, $b = 69 \text{ mV dec}^{-1}$ och $i_0 = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$. Ytterligare studier i fosfatbuffertlösning och 1 M KOH avslöjade att materialet bibehåller sin aktivitet med varierande pH. De facto visade sig Co-NCNT uppnå högre strömtätheter än till och med Pt/C i 1 M KOH då $\eta > 500 \text{ mV}$. Ansatsöverpotentialen var dock lägre, ca 150 mV . Jämfört med pH 0 och pH 14 var materialets aktivitet i neutral elektrolyt besynnerligt lägre, men hur som helst jämförbar med övriga elektrokatalyter, även Pt/C. Ansatsöverpotentialen för Co-NCNT vid ifrågavarande förhållande visades av Zou *et al.* vara ca 300 mV . Materialets stabilitet i alla elektrolyter påvisades med hjälp av kronoamperometriska mätningar (ca 9 h).

Kong *et al.* (2014) har forskat i CoSe_2 -nanopartiklar framställda på ett stöd av kolfiber för elektrokatalys av HER [48]. Uppmätta polariseringskurvor av HER på den experimentella katalyten avslöjade en ansatsöverpotential på ca 100 mV samt $\eta_{20} = 150 \text{ mV}$, medan Tafel-analysen resulterade i $b \approx 40 \text{ mV dec}^{-1}$. Forskarna konstaterade således HER ske via Volmer-Heyrovský-mekanismen på CoSe_2 . Ytterligare beräknades reaktionens utbytesströmtäthet vara $i_0 \approx 4,9 \mu\text{A cm}^{-2}$. Belastningsprover i form av kronoamperometri (60 h) och långvarig CV (5000 cykler) resulterade i försumbara förminskningar i materialets aktivitet.

5.3 Nickel

Nickelbaserade elektroder (Ni, NiMo, NiMoZn, NiFe, NiP) har främst undersökts och tillämpats för vattenelektrolys i basiska förhållanden på grund av materialens instabilitet i sur elektrolyt. Utgående från lovande DFT-beräkningar har Popczun *et al.* (2013) dock utvecklat en ny nanostrukturerad Ni_2P -elektrokatalyt vars stabilitet funnits vara hög i surt medium [49]. De syntetiserade Ni_2P -nanopartiklarna var

sfäriska och ihåliga samt hade ett högt antal exponerade (001)-kristallplan, vars aktivitet med avseende på HER visats av DFT-beräkningar vara högst. Elektrokemisk karakterisering av materialet i 0,5 M H₂SO₄ visade en ansatsöverpotential på $\eta \approx 75$ mV, $\eta_{20} = 130$ mV, $b \approx 46$ mV dec⁻¹ och $i_0 = 33$ μ A cm⁻². Ni₂P-nanopartiklarnas stabilitet verifierades genom kronoamperometri och CV-mätningar. Popczun *et al.* undersökte ytterligare det utvecklade materialets stabilitet i 1 M KOH, vilket visade att Ni₂P-nanopartiklarna till motsats från övriga Ni-elektrokatalyter inte var stabila i basiska förhållanden, utan snabbt degraderade till Ni-metall.

5.4 Wolfram

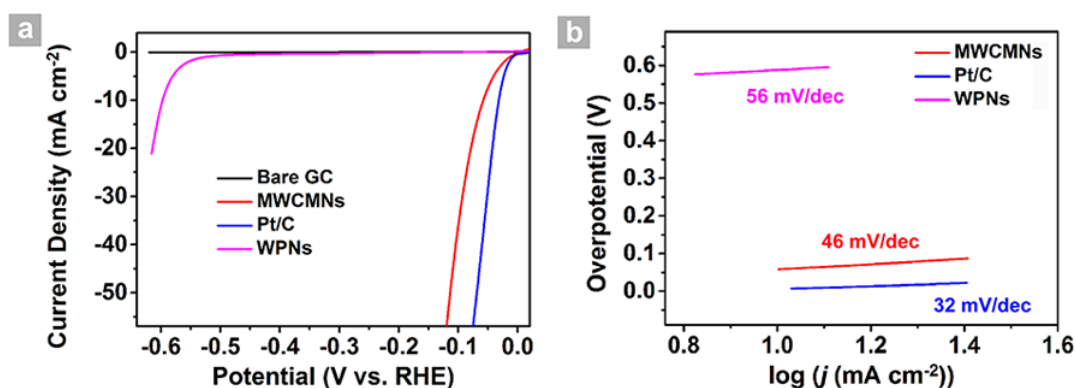
5.4.1 Kalkogenider

Wolframdisulfid (WS₂) är en med MoS₂ besläktad förening vars HER-aktivitet har påvisats vara märkbar. Den katalytiska aktiviteten härstammar likt MoS₂ ifrån de svavelhaltiga kantstrukturerna vars maximering således intensivt eftersträvas. I en forskning av Voiry *et al.* (2013) framställdes tunna WS₂-nanoskikt med ett optimerat antal aktiva säten genom en kemisk avflagningsmetod. [50] En reaktion mellan vatten och bland WS₂-lagren inskjutna litiumatomer utnyttjades för att separera WS₂-skikten och erhålla det nanostrukturerade materialet (jfr. [30]). Som i forskningen av Lukowski *et al.* producerade metoden partiklar av oktaedrisk, metallisk fas (1T), vars elektriska egenskaper är fördelaktigare för elektrokatalys jämfört med den halvledande 2H-fasen. Forskarna fann materialet ytterligare besitta en något förvrängd struktur med påvisbara inre spänningar.

Voiry *et al.* studerade 1T-WS₂-nanoskiktens HER-aktivitet i 0,5 M H₂SO₄, och uppmätte de kinetiska parametrarna $\eta = 80$ mV, $b \approx 55$ mV dec⁻¹ och $i_0 \approx 20$ μ A cm⁻² [50]. Som jämförelse genomfördes samma mätningar för 2H-WS₂, vars aktivitet förväntat visades vara lägre med en HER-ansatsöverpotential på ca 150 mV-200 mV. 1T-WS₂-katalytens prestanda var enligt forskarna konstant då pH < 0,6. Stabiliteten undersöktes genom CV (10000 cykler) och kronoamperometri (100 h) vilka resulterade i marginella aktivitetsförluster. De strukturella spänningarnas influens på den elektrokatalytiska aktiviteten studerades genom HER-mätningar med WS₂-tunnskikt med olika grader av 1T-karaktär och således olika grader av inre spänningar. Som en följd påvisade Voiry *et al.* materialets aktivitet vara proportionellt mot mängden inre spänningar. Detta verifierades ytterligare av DFT-beräkningar, som visade den adsorberade väteatomens fria energi (ΔG_{H^*}) anta värdet 0 (elektrokatalytiskt optimal adsorption) då det relativa antalet spänningar är ca 2,7%. Forskningen visade således det viktiga förhållandet mellan strukturella spänningar och materialets elektronstruktur samt denna samverkans betydelse för väteadsorption och HER-elektrokatalys.

Wolframdioxid (WO₂) för HER-katalys har forskats av Wu *et al.*, som syntetiserade metalliska mesoporösa WO₂-nanotrådar med ett *in situ* format kolstöd (*metallic WO₂-carbon mesoporous nanowires*, MWCMN) [51]. Den experimentella katalyten karakteriserades i 0,5 M H₂SO₄ och resultaten jämfördes med värden erhållna för

Pt/C, glasartat kol (*glassy carbon*, GC) och porösa WO_3 -nanotrådar (WO_3 *porous nanowires*, WPN). MWCMN-materialet uppvisade en avsevärd aktivitet gentemot HER med en ansatsöverspotential på endast 35 mV. Övriga kinetiska parametrar antog värden enligt $\eta_{10} = 58$ mV, $b \approx 46$ mV dec⁻¹ och $i_0 = 0,64$ mA cm⁻². Polariserings- och Tafel-kurvor erhållna i forskningen är presenterade i figur 7. Wu *et al.* rationaliserade resultaten med det höga antalet syrevakanser i MWCMN-materialet, som genom DFT-beräkningar visats bidra till ett förhöjt antal aktiva säten genom en fördelaktig förändring av materialets elektronstruktur. Ytterligare refererade forskarna till materialets mesoporösa struktur med en omfattande specifik area samt kolstödetets goda elledningsförmåga. MWCMN bevisades stabilt genom de sedvanliga förfaringsätten, dvs. CV och kronoamperometri.



Figur 7: Polariseringskurvor (a) för MWCMN och referensmaterial (Pt/C, GC och WPN) uppmätta i 0,5 M H_2SO_4 samt motsvarande Tafel-linjer (b) med uträknade riktningkoefficienter. [51]

5.4.2 Karbider

Harnisch *et al.* (2009) demonstrerade volframkarbid (WC) som en möjlig HER-elektrokatalyt i sura och neutrala förhållanden [52]. Materialet uppvisade i 0,1 M H_2SO_4 en ansatsöverspotential på ca 100 mV och $\eta_{26} = 300$ mV. En referensmätning av Pt/C visade att aktiviteten av WC motsvarade ca 31 % av aktiviteten av Pt/C. Vid pH 7 (fosfatbuffertlösning) var båda undersökta katalyternas prestanda avsevärt lägre och ingen tydlig ansatsöverspotential kunde urskiljas ur mätresultaten. Vid dessa omständigheter observerades WC dock uppvisa en relativt sett högre aktivitet på ca 57 % av aktiviteten av Pt/C. En undersökning av den långsiktiga stabiliteten av WC avslöjade en försämrade hållbarhet som funktion av stigande pH, som dock förbättrades vid katodisk polarisation, dvs. förhållanden relevanta för HER.

5.5 Järn

5.5.1 Kalkogenider

Kong *et al.* (2013) undersökte HER-aktiviteten av olika fjärde periodens övergångsmetallkalkogenider, bland annat FeS_2 och $FeSe_2$ [53]. I forskningen uppvisade FeS_2 en

ansatsöverpotential och Tafel-lutning på ca 175 mV respektive 62,5 mV dec⁻¹ medan motsvarande värden för FeSe₂ var 200 mV och 65,3 mV dec⁻¹. Den elektrokemiska karakteriseringen utfördes i 0,5 M H₂SO₄. Hållbarhetsutvärdering i form av CV (1000 cykler) påvisade stabiliteten av FeS₂, men med FeSe₂ observerades förluster i strömtätheten med ökande antal potentialcykler.

5.5.2 Fosfider

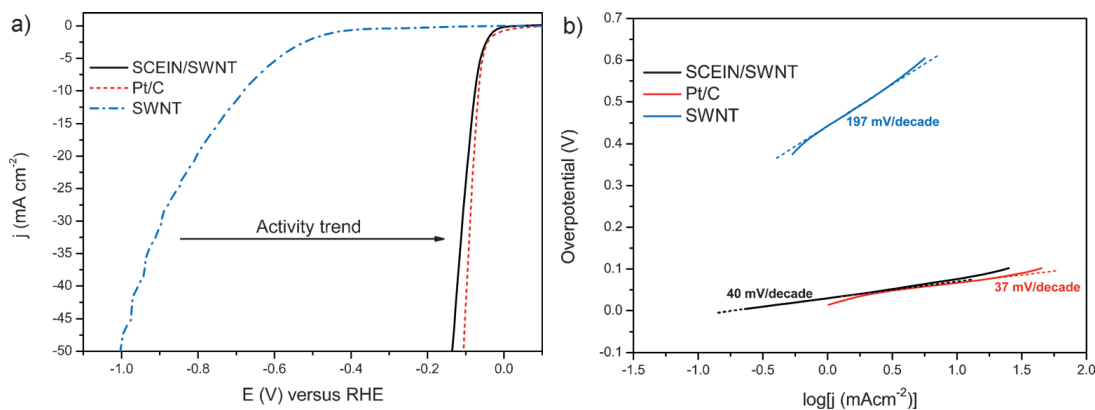
I en forskning av Zhang *et al.* syntetiserades en i sur elektrolyt stabil hybrid bestående av järnfosfidnanopartiklar med grafenskikt som stödmaterial (FeP-GS) [54]. Den utvecklade katalytens potential för HER-katalys undersöktes i 0,5 M H₂SO₄, varvid materialet upptäcktes ha en låg ansatsöverpotential $\eta = 30$ mV och $\eta_{10} = 123$ mV. De övriga kinetiska parametrarna erhöles vara $b = 50$ mV dec⁻¹ och $i_0 = 0,12$ mA cm⁻². Som referens uppmättes motsvarande parametrar för FeP-nanopartiklar utan grafen, vilket resulterade i betydligt högre värden. Likt slutsatser dragna i övriga presenterade forskningar, bl.a. [27], konkluderade Zhang *et al.* det väledande stödmaterialet av grafen spela en fundamental roll bakom den nya elektrokatalytens HER-aktivitet. Ytterligare, identiskt med Li *et al.*, hävdade forskarna grafenskiten ha en positiv påverkan på FeP-nanopartiklarnas fullständiga dispersion, vilket i sin tur ökar på de exponerade aktiva sätens antal i och med en högre specifik area.

5.5.3 Övriga

Deng *et al.* inkapslade järnnanopartiklar i kvävedopade kolnanorör (Fe@NCNT) för att åstadkomma en potentiell elektrokatalyt för HER med förbättrad stabilitet i sura och oxiderande förhållanden [47]. De omgivande kolnanorören fungerade i systemet både som en skyddande barriär och ett ledande stödmaterial. Den elektrokemiska karakteriseringen av materialet genomfördes i 0,1 M H₂SO₄ och särskild fokus lades på kvävedopningens inverkan på den katalytiska aktiviteten. Mätningar av Fe@NCNT med varierande kvävehalter visade en förminskning av ansatsöverpotentialen som funktion av kvävekoncentrationen. Deng *et al.* studerade aktivitetens ursprung vidare med hjälp av DFT, som visade en sänkning av omodifierade kolnanorörs ΔG_{H^*} från 1,29 eV till 0,30 eV vid inkorporeringen av Fe-klustrar i systemet. Fortsatt modifiering av materialet genom kvävedopning resulterade i en ytterligare förminskning till $\Delta G_{H^*} = -0,05$ eV. Härav konstaterade forskarna en synergistisk effekt av de inkapslade Fe-nanopartiklarna samt kvävedopningen för förbättrandet av den elektrokatalytiska aktiviteten gentemot HER.

Ett liknande närmandesätt utnyttjande kolnanomaterial för aktivering och stabilisering har implementerats av Tavakkoli *et al.* (2015) i vars forskning Fe-nanopartiklar inkapslades i ett enkellager av kol och depositerades på kolnanorör [5]. Materialet väckte forskarnas intresse som en följd av DFT-beräkningar som påvisat ett högt antal HER-aktiva säten inducerade av en avsevärd laddningsöverföring från järn till kol. Den framställda SCEIN/SWNT-katalyten (*single-shell carbon-encapsulated iron nanoparticle on single-walled CNT*) uppvisade följaktligen en exceptionellt

hög HER-aktivitet i sur elektrolyt (0,5 M H_2SO_4) med de kinetiska parametrarna $\eta \approx 0$ mV, $\eta_{10} = 77$ mV $b \approx 40$ mV dec^{-1} och $i_0 \approx 0,19$ mA cm^{-2} . Polariserings- och Tafel-kurvor för SCEIN/SWNT och referensmaterial är illustrerade i figur 8, ur vilka materialets närpå identiska aktivitet jämfört med Pt/C tydligt framgår. På basis av CV och kronoamperometri konstaterades SCEIN/SWNT även stabilt.



Figur 8: Polariseringskurvor (a) för SCEIN/SWNT och referensmaterial (Pt/C och SWNT) uppmätta i 0,5 M H_2SO_4 samt motsvarande Tafel-kurvor (b) med linjära anpassningar och uträknade riktningskoefficienter. [5]

5.6 Övriga materialgrupper

5.6.1 Legeringar och derivat av intermetalliska föreningar

Effekten av legering av övergångsmetaller på katalytisk HER-aktivitet har studerats av bl.a. Navarro-Flores *et al.* (2005), i vars forskning legeringar bestående av Ni samt antingen Fe, Mo eller W undersöktes [55]. Resultaten indikerade en ökning i materialens elektrokatalytiska aktivitet jämfört med Ni, ett fenomen som förklarades genom bildningen av en större ECSA samt en fördelaktig förändring av materialens d-elektronstruktur enligt Engel-Brewer-teorin. De elektrokemiska mätningarna utfördes i 0,5 M H_2SO_4 och resulterade i Tafel-lutningar kring 40 mV dec^{-1} för NiMo och NiW och 90 mV dec^{-1} för NiFe. NiFe observerades uppvisa den lägsta aktivitetsförbättringen med en ansatsöverpotential på ca 200 mV i jämförelse med NiMo och NiW som uppvisade värden på ca 75 mV. En direkt evaluering av de undersökta materialens stabilitet gjordes inte i forskningen.

NiMo som elektrokatalyt för HER undersöktes vidare av McKone *et al.* (2013) i basisk elektrolyt [56]. Ett nanopulver av NiMo med hög specifik area framställdes av forskarna och den katalytiska potentialen studerades i sur och basisk elektrolyt. I 2 M KOH var materialets aktivitet hög med ett η_{20} -värde på ca 70 mV medan motsvarande värde i 0,5 M H_2SO_4 var 80 mV. NiMo-katalyten observerades dock korrodera i sur elektrolyt, vilket enligt forskarna var förväntat i ljuset av tidigare forskning.

För att förbättra hållbarheten av NiMo i sura förhållanden syntetiserade Chen *et al.* (2012) kolstödda nanoskikt av nickelmolybdennitrid (NiMoN_x/C) [57]. Materialet uppvisade en låg ansatsöverpotential på 78 mV i 0,1 M HClO_4 och en Tafel-analys

av de erhållna polariseringskurvorna producerade b - och i_0 -värdena $35,9 \text{ mV dec}^{-1}$ respektive $0,24 \text{ mA cm}^{-2}$. I forskningen undersöktes även aktiviteten av molybdennitrid (MoN/C), vars aktivitet visades vara betydligt lägre. Chen *et al.* hävdade den förbättrade HER-aktiviteten av NiMoN_x/C härstamma från förändringar i materialets d-elektronstruktur som följd av förändrade bindningslängder mellan Ni-Ni och Ni-Mo vid introduceringen av Ni. Den förbättrade stabiliteten av den utvecklade katalyten verifierades med hjälp av en långvarig CV på 2000 cykler som resulterade i minimala förändringar i den uppmätta strömtätheten.

Övriga intermetalliska föreningar för katalys av HER har undersökts i [47] (Fe-Co@NCNT) och [58] ($\text{Co}_3\text{Mo}_7\text{N}_{10}$). I den tidigare presenterade artikeln av Deng *et al.* [47] diskuterades HER-aktiviteten av Fe@NCNT-hybridmaterialet. Forskarna utförde även mätningar av en liknande katalyt där det inkapslade järnet ersatts med nanopartiklar av en FeCo-legering. Resultaten visade de facto en ytterligare förbättrad aktivitet med en ansatsöverpotential på ca 70 mV.

5.6.2 Metallfria kolnanomaterialbaserade katalyter

Utnyttjandet av kolnanomaterial för förbättring av egenskaper (dispersion, konduktivitet, hållbarhet) av diverse material har visat sig vara en central aspekt i den ändamålsenliga utvecklingen av nya ädelmetallfria elektrokatalyter för HER. Nyligen har även resultat av forskningar utnyttjande enbart kolnanomaterial som HER-katalyter publicerats [17, 59, 60].

Zhuo *et al.* (2013) studerade aktiviteten av fullerenol ($\text{C}_{60}(\text{OH})_8$) med avseende på HER i $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ och erhöll positiva resultat [59]. En synbar ansatsöverpotential på ca 110 mV observerades tillsammans med en Tafel-lutning på 78 mV dec^{-1} . Materialet påvisades hållbart genom CV-mätningar under förutsättningen att Nafion[®]-protonbytestarts applicerats på den fullerenolmodifierade GC-elektroden.

Ett molekylärt hybridmaterial bestående av endast kol och kväve utvecklades av Zheng *et al.* (2014) som kombinerade kolnitrid och kvävedopad grafen för att erhålla en ny HER-elektrokatalyt, $\text{C}_3\text{N}_4@\text{NG}$, med optimerade egenskaper [17]. Påverkan av kombineringen av de två inaktiva materialen på hybridens elektronstruktur och laddningsöverföringsegenskaper undersöktes med hjälp av DFT. Beräkningarna avslöjade en sänkning av C_3N_4 :s valensband vilket möjliggjorde en överlappning av materialets Fermi-nivå och ledningsband. Detta visades vara en följd av en laddningsöverföring från NG till C_3N_4 som resulterade i en omfördelning av elektroner mellan de enskilda komponenterna. I sin helhet bidrog processen till att förbättra den formade hybridens konduktivitet och elektrokatalytiska egenskaper. Elektrokemisk karakterisering av $\text{C}_3\text{N}_4@\text{NG}$ i $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ visade förväntat en högre aktivitet jämfört med C_3N_4 och NG separat. HER-ansatsöverpotentialen och η_{10} -värdet bedömdes ur polariseringskurvor vara ca 150 mV respektive 240 mV. Den påföljande Tafel-analysen producerade värdena $b = 51,5 \text{ mV dec}^{-1}$ och $i_0 = 0,35 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$. $\text{C}_3\text{N}_4@\text{NG}$ påvisades även genom impedansspektroskopi ha ett lägre R_{ct} -värde än en heterogen blandning av C_3N_4 och NG, vilket därav styrkte hypotesen om den förbättrade HER-aktivitetens uppkomst. Zheng *et al.* menade att aktiviteten inte endast är en produkt av den ökade

elledningsförmågan som en följd av NG-skiikten, utan härstammar från en synergistisk och mångfacetterad kemisk och elektrisk växelverkan mellan C_3N_4 och NG. Detta stöddes ytterligare av DFT-beräkningar utförda för att estimeras ΔG_{H^*} -värdet på $C_3N_4@NG$. Materialets stabilitet undersöktes genom CV i både 0,5 M H_2SO_4 och 0,1 M KOH med resultat indikerande en hög stabilitet i bägge elektrolyt.

I en annan artikel av Zheng *et al.* (2014) forskades den katalytiska aktiviteten av en dubbelt dopad kväve-fosfor grafenhybrid (N,P-G) [60]. Materialets aktivitet gentemot HER var dock förhållandevis lägre än den tidigare presenterade $C_3N_4@NG$ -hybriden. Hur som helst uppvisade det syntetiserade materialet även i denna forskning en högre aktivitet än dess separata komponenter (G, P-G, N-G). Detta stöder teorin om hur den synergistiskt förbättrade HER-aktiviteten kan uppkomma som en följd av en fördelaktig förändring i katalytens elektronstruktur genom dopning och ändamålsenlig kombinerings av specifika material.

5.7 Jämförelse och slutsatser

Resultaten av de presenterade forskningarna är sammanställda i tabell 1. I och med att bestämningen av ansatsöverpotentialen och Tafel-regionen är öppna för subjektiv tolkning utnyttjar den följande analysen i sista hand η_i -värdet för att avgöra den synbara aktiviteten av en HER-katalyt. De övriga parametrarna är riktgivande och används som stöd vid formandet av helhetsbilden.

De presenterade ädelmetallfria elektrokatalyternas kinetiska parametrar visar ingen tydlig dominans av ett specifikt grundämne. Däremot verkar det som om en rationell kombinerings av varierande material med olika egenskaper och en noggrann nanostrukturering har den främsta påverkan på HER-aktiviteten. Särskilt den strukturella modifieringens effekt kan ses som logisk i och med den uppenbara struktursensitiviteten av HER som en följd av adsorptionssteget (H^*). Det kan dock konstateras att bland de mest lovande nya HER-katalyterna finns flera fosfider och speciellt Co_xP -baserade material med typiska η_{10} -värden $\lesssim 120$ mV i 0,5 M H_2SO_4 . Särskilt de av Popczun *et al.* [42] utvecklade CoP-nanopartiklarna uppvisar ytterst lovande resultat med $\eta \approx 30$ mV och $\eta_{20} = 85$ mV jämfört med $\eta < 10$ mV och $\eta_{20} = 25$ mV för Pt-referensen. Ytterligare är de av Tian *et al.* [43] framställda CoP/C-nanotrådarna samt Co_2P -nanopartiklarna av Callejas *et al.* [46] exceptionellt potentiella för att ersätta platina som HER-katalyt, av vilka CoP/C även i neutral och basisk elektrolyt.

Genom en vidare granskning och jämförelse av de experimentella elektrokatalyterna är det lätt att märka den utomordentliga aktiviteten av WO_2-C i sur elektrolyt. De metalliska och mesoporösa WO_2-C nanotrådarna, vars prestanda för HER-katalys undersökts av Wu *et al.* [51], kräver en låg överpotential på 58 mV för att uppnå en strömtäthet på 10 mA cm^{-2} jämfört med ca 30 mV för Pt/C (20%). Till jämförbara nivåer når även de av Tavakkoli *et al.* [5] utvecklade CNT-deponerade kolinkapslade järnnanopartiklarna ($Fe@C(SCEIN)/CNT$). Med avseende på ansatsöverpotentialen är detta material de facto den aktivaste av de presenterade ädelmetallfria katalyterna i sura förhållanden. Dock förutsätter $Fe@C/CNT$ -katalyten en aningen högre över-

Tabell 1: Kinetiska parametrar för nya ädelmetalfria HER-elektrokatalyter grupperade enligt övergångsmetall/materialtyp.

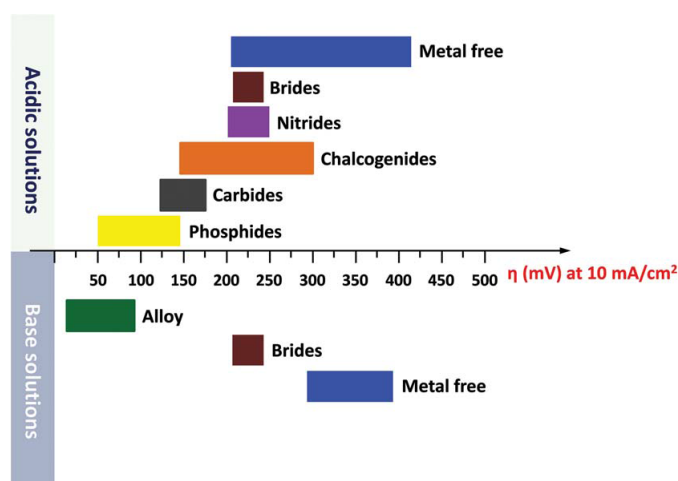
Katalyt	Elektrolyt	η (mV)	η_i (mV@mA cm ⁻²)	b (mV dec ⁻¹)	i_0 (μ A cm ⁻²)	Ref.
MoS ₂ /RGO	0,5 M H ₂ SO ₄	100	150@10	41	-	[27]
MoS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	150	230@10	50	-	[29]
1T-MoS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	150	187@10	43	-	[30]
MoS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	120	200@13	50	8,9	[31]
MoS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	90	248@10	61	1,6	[32]
MoS ₂ /CNT-G	0,5 M H ₂ SO ₄	140	255@10	100	29,1	[33]
MoS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	250	-	105	2,2	[34]
MoSe ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	250	-	105	2,0	[34]
MoO ₃ -MoS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	175	275@30	55	-	[35]
MoO ₂ @N-MoS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	156	225@20	47,5	-	[36]
[Mo ₃ S ₁₃] ²⁻	0,5 M H ₂ SO ₄	100	180@10	40	-	[37]
MoN ₂ /CNT-G	0,5 M H ₂ SO ₄	118	186@10	72	39,4	[33]
MoP	0,5 M H ₂ SO ₄	50	180@30	54	34	[38]
	1 M KOH	50	180@30	48	46	[38]
MoP-CA	0,5 M H ₂ SO ₄	40	125@10	54	86	[39]
Mo ₂ C/CNT-G	0,5 M H ₂ SO ₄	62	130@10	58	62	[33]
Mo ₂ C	1 M H ₂ SO ₄	150	225@20	56	1,3	[40]
	1 M KOH	100	210@20	54	3,8	[40]
Mo ₂ C/C	0,1 M HClO ₄	105	-	59,4	8,1	[41]
Mo ₂ C/CNT	0,1 M HClO ₄	63	152@10	55,2	14	[41]
MoB	1 M H ₂ SO ₄	150	225@20	55	1,4	[40]
	1 M KOH	150	240@20	59	2,0	[40]
CoP	0,5 M H ₂ SO ₄	30	85@20	50	140	[42]
CoP/C	0,5 M H ₂ SO ₄	38	67@10	51	288	[43]
	fosfatbuffert	45	65@2	93	-	[43]
	1 M KOH	115	209@10	129	-	[43]
CoP/CNT	0,5 M H ₂ SO ₄	40	122@10	54	130	[44]
Co ₂ P	0,5 M H ₂ SO ₄	70	167@20	51,7	-	[45]
	1 M KOH	100	171@20	-	-	[45]
Co ₂ P	0,5 M H ₂ SO ₄	50	95@10	45	-	[46]

Katalyt	Elektrolyt	η (mV)	η_i (mV@mA cm ⁻²)	b (mV dec ⁻¹)	i_0 (μ A cm ⁻²)	Ref.
Co-NCNT	0,5 M H ₂ SO ₄	50	260@10	69	10	[6]
	1 M KOH	150	-	-	-	[6]
	fosfatbuffert	300	-	-	-	[6]
Co@NCNT	0,1 M H ₂ SO ₄	150	-	78	-	[47]
CoSe ₂ /C	0,5 M H ₂ SO ₄	100	137@10	40	4,9	[48]
CoS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	175	-	44,6	-	[53]
Ni ₂ P	0,5 M H ₂ SO ₄	75	130@20	46	33	[49]
NiS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	175	-	41,6	-	[53]
NiSe ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	150	-	56,9	-	[53]
1T-WS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	80	275@20	55	20	[50]
WO ₂ -C	0,5 M H ₂ SO ₄	35	58@10	46	640	[51]
WC	0,1 M H ₂ SO ₄	100	300@26	-	-	[52]
FeS ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	175	-	62,5	-	[53]
FeSe ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	200	-	65,3	-	[53]
FeP-GS	0,5 M H ₂ SO ₄	30	123@10	50	120	[54]
Fe@C/CNT	0,5 M H ₂ SO ₄	~0	77@10	40	190	[5]
Fe@NCNT	0,1 M H ₂ SO ₄	350	580@10	114	-	[47]
NiFe	0,5 M H ₂ SO ₄	200	-	94	2	[55]
NiW	0,5 M H ₂ SO ₄	75	-	43	10,3	[55]
NiMo	0,5 M H ₂ SO ₄	75	-	40	12,4	[55]
NiMo	2 M KOH	50	70@20	-	-	[56]
NiMoN _x /C	0,1 M HClO ₄	78	225@5	35,9	240	[57]
FeCo@NCNT	0,1 M H ₂ SO ₄	70	275@10	74	-	[47]
Co ₃ Mo ₇ N ₁₀	0,1 M HClO ₄	75	200@10	-	230	[58]
C ₆₀ (OH) ₈	0,5 M H ₂ SO ₄	110	-	78	0,7	[59]
C ₃ N ₄ @NG	0,5 M H ₂ SO ₄	150	240@10	51,5	0,35	[17]
N, P-G	0,5 M H ₂ SO ₄	250	420@10	91	0,24	[60]
	1 M KOH	400	610@10	145	-	[60]

potential för att uppnå en strömtäthet på 10 mA cm^{-2} jämfört med de övriga speciellt aktiva materialen. Den synbart långsammare tillväxten av den katodiska strömtätheten som funktion av överpotentialen indikerar enligt teorin en högre Tafel-lutning för Fe@C/CNT i förhållande till CoP och WO₂-C. Förvånansvärt är detta dock inte fallet, utan Fe@C/CNT besitter de facto den lägsta Tafel-lutningen (40 mV dec^{-1}). Denna kontraintuitiva observation är en ytterligare påminnelse om att ansatsöverpotentialen och Tafel-lutningen endast bör ses som riktgivande parametrar vid beskrivningen av den elektrokatalytiska aktiviteten.

Bland de mest lovande nya ädelmetallfria HER-katalyterna kan vi således konstatera en (ungefärlig) aktivitetsordning enligt WO₂-C > CoP/C > Fe@C/CNT \approx CoP > Co₂P i 0,5 M H₂SO₄. Ytterligare kan även NiMo-nanopulvret (McKone *et al.* [56]) lyftas fram som den aktivaste ädelmetallfria HER-katalyten i basisk (2 M KOH) elektrolyt. Av molybdenföreningarna uppvisar kolnanomaterialmodifierad (CNT/G) Mo₂C den högsta HER-aktiviteten i sur elektrolyt, efterföljd av MoP och MoS₂/RGO, medan den aktivaste nickelföreningen utgörs av Ni₂P. Som tidigare konstaterats, utgör MoS₂ en av de mest forskade ädelmetallfria HER-elektrokatalyterna. Faktumet att den aktivaste MoS₂-baserade elektrokatalyten är kolnanomaterialmodifierad understryker den aktiverande effekten av den kemiska och elektriska kopplingen mellan komponenterna i fråga. I och med att flera presenterade material som uppvisat nöjaktig HER-aktivitet inte har varit modifierade med kolnanomaterial eller dispergerade på ett konduktivt stöd (t.ex. aktivt kol), kan en vidare optimering av dessa material följaktligen resultera i fortsatt förbättrade elektrokatalytiska egenskaper.

Som påpekats i en översiktsartikel av Zeng och Li (2015) [18] är Pt fortfarande den aktivaste HER-elektrokatalyten i sura förhållanden, dock tätt följd av diverse nanostrukturerade övergångsmetallfosfider och hybridmaterial. En jämförande visualisering av diverse materialklassers aktiviteter (η_{10}) är presenterad i figur 9.



Figur 9: Observerade η_{10} -värden bland diverse ädelmetallfria materialklasser [18].

I ljuset av de senaste resultaten går den nuvarande forskningen i rätt riktning. Framtida fokusområden utgörs således av ytterligare nanostrukturering, syntes av optimerade hybridstrukturer, elektronstrukturjustering genom följdriktig dopning, utnyttjande av aktivare kristallfaser ($1T > 2H$) och extensivare implementering av den gröna

kemins riktlinjer vid produktionsprocesserna. Stabilitetsförbättring av ädelmetallfria HER-katalyter är även eftersträvansvärt, särskilt i basiska förhållanden i syfte att uppnå en lyckad kombinerad med OER-katalyter [18]. De datorstödda metodernas senaste utveckling har bidragit till en ökad förståelse av centrala mekanismer och processer på molekylnivå och således effektivt komplementerat de sedvanliga empiriska teknikerna. Det breda och systematiska utnyttjandet av båda metoderna är således essentiellt även i fortsättningen.

6 Sammanfattning

I detta kandidatarbete har elektrokemisk vätgasutveckling granskats med särskild fokus på reaktionens teoretiska fundament och potentiella nya ädelmetallfria elektrokatalyter. En ingående matematisk beskrivning av den elektrokemiska kinetikens grunder har presenterats för att möjliggöra en heltäckande och kvantitativ förståelse av diverse mekanismer och beroendeförhållanden tätt sammankopplade med HER. Ytterligare har kandidatarbetet beskrivit det nuvarande läget och framtiden för den moderna elektrokatalytforskningen och presenterat en översikt över de metoder och förfaringssätt som allmänt implementeras. Slutligen har ett avsevärt antal nyutvecklade experimentella ädelmetallfria HER-elektrokatalyter presenterats och deras potential bedömts.

Det visar sig att platina fortfarande utgör den aktivaste HER-elektrokatalyten, men ett antal nya material har dock uppvisat mycket lovande resultat. Bland de presenterade katalyterna kan fem speciellt aktiva material i sura förhållanden lyftas fram, ungefärligt ordnade enligt minskande aktivitet: $\text{WO}_2\text{-C} > \text{CoP/C} > \text{Fe@C/CNT} \approx \text{CoP} > \text{Co}_2\text{P}$. Ytterligare kan den nanopulveriserade NiMo-legeringen nämnas som den aktivaste i basisk elektrolyt. Anmärkningsvärt är att flera av de bäst presterande ädelmetallfria elektrokatalyterna utgörs av övergångsmetallfosfider, särskilt koboltfosfider, Co_xP . Även flera hybridmaterial bestående av övergångsmetallföreningar kopplade med kolnanomaterial som kolnanorör och grafen, har bevisats ha en avsevärd aktivitet gentemot HER.

Den förbättrade aktiviteten hos flera nya elektrokatalyter rationaliseras ofta med ändamålsenlig nanostrukturering i syfte att nå ett förhöjt antal aktiva säten. Även en innovativ kombinerad av material med olika egenskaper, såsom kolbaserade material med god elledningsförmåga och katalytiskt aktiva övergångsmetallföreningar, möjliggör en effektiv aktivitetsoptimering. Nyligen har också användningen av diverse dopningstekniker för fördelaktig elektronstrukturmodifiering ökat. Datorstödda metoder, särskilt täthetsfunktionalteori, har möjliggjort både förutsägelsen av nya elektrokatalyter samt modelleringen av deras funktion på atom- och t.o.m. elektronskala och således även spelat en avgörande roll i den senaste utvecklingen.

Den nuvarande forskningen går i rätt riktning. Fortsatt fokus på aktivitets- och stabilitetsförbättring genom ett brett och systematiskt närmandesätt skapar goda förutsättningar för att ersätta Pt som elektrokatalyt vid storskalig elektrolytisk produktion av vätgas.

Referenser

- [1] Cook, T. R., Dogutan, D. K., Reece, S. Y., Surendranath, Y., Teets, T. S., Nocera, D. G., Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds, *Chem. Rev.* **110** (2010), 6474-6502.
- [2] Marbán, G., Valdés-Solís, T., Towards the Hydrogen Economy?, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007), 1625-1637.
- [3] Turner, J. A., Sustainable Hydrogen Production, *Science* **305** (2004), 972-974.
- [4] Lamy, C., Jaubert, T., Baranton, S., Coutanceau, C., Clean Hydrogen Generation Through the Electrocatalytic Oxidation of Ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the Nature and Structure of the Catalytic Anode, *J. Power Sources* **245** (2014), 927-936.
- [5] Tavakkoli, M., Kallio, T., Reynaud, O., Nasibulin, A. G., Johans, C., Sainio, J., Jiang, H., Kauppinen, E. I., Laasonen, K., Single-Shell Carbon-Encapsulated Iron Nanoparticles: Synthesis and High Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015), 1-5.
- [6] Zou, X., Huang, X., Goswami, A., Silva, R., Sathe, B. R., Mikmeková, E., Asefa, T., Cobalt-Embedded Nitrogen-Rich Carbon Nanotubes Efficiently Catalyze Hydrogen Evolution Reaction at All pH Values, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014), 4372-4376.
- [7] Skúlason, E., Tripkovic, V., Björketun, M. E., Gudmundsdóttir, S., Karlberg, G., Rossmeisl, J., Bligaard, T., Jónsson, H., Nørskov, J. K., Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010), 18182-18197.
- [8] Murtomäki, L., Kallio, T., Lahtinen, R., Kontturi, K. *Sähkökemia*, 2. ed., Kopijyvä Oy, Jyväskylä, 2010.
- [9] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2. ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [10] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 6. ed., Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [11] Sánchez, C., Leiva, E., *The role of adsorption* i Vielstich, W. Lamm, A., Gasteiger, H. A. (red.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, *Electrocatalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [12] Vielstich, W., *What is electrocatalysis?* i Vielstich, W. Lamm, A., Gasteiger, H. A. (red.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, *Electrocatalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [13] Trasatti, S., *Electrode potential and double layer* i Vielstich, W. Lamm, A., Gasteiger, H. A. (red.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, *Electrocatalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.

- [14] Breiter, M. W., *Reaction mechanisms of the H_2 oxidation/evolution reaction* i Vielstich, W. Lamm, A., Gasteiger, H. A. (red.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, *Electrocatalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [15] Nørskov, J. K., Bligaard, T., Logadottir, A., Kitchin, J. R., Chen, J. G., Pandelov, S., Stimming, U., Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* **152**:3 (2005), J23-J26.
- [16] Trasatti, S., *Adsorption - Volcano curve* i Vielstich, W. Lamm, A., Gasteiger, H. A. (red.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, *Electrocatalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [17] Zheng, Y., Jiao, Y., Zhu, Y., Li, L. H., Han, Y., Chen, Y., Du, A., Jaroniec, M., Qiao, S. Z., Hydrogen Evolution by a Metal-Free Electrocatalyst, *Nat. Commun.* **5** (2014), 3783.
- [18] Zeng, M., Li, Y., Recent Advances in Heterogeneous Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015), 14942-14962.
- [19] Xiao, P., Chen, W., Wang, X., A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Energy Mater.* (2015), 1500985.
- [20] Vesborg, P. C. K., Seger, B., Chorkendorff, I. B., Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015), 951-957.
- [21] Zheng, Y., Jiao, Y., Jaroniec, M., Qiao, S. Z., Advancing the Electrochemistry of the Hydrogen Evolution Reaction through Combining Experiment and Theory, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015), 52-65.
- [22] Sánchez, C., Leiva, E., *Understanding electrocatalysis: From reaction steps to first-principle calculations* i Vielstich, W. Lamm, A., Gasteiger, H. A. (red.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, *Electrocatalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [23] Lasia, A., *Hydrogen evolution reaction* i Vielstich, W. Lamm, A., Gasteiger, H. A. (red.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, *Electrocatalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [24] Marković, N. M., Grgur, B. N., Ross, P. N., Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 5405-5413.
- [25] Marković, N. M., *The hydrogen electrode reaction and the electrooxidation of CO and H_2/CO mixtures on well-characterized Pt and Pt-bimetallic surfaces* i Vielstich, W. Lamm, A., Gasteiger, H. A. (red.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, *Electrocatalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.

- [26] Schmidt, T. J., Ross, P. N., Marković, N. M., Temperature Dependent Surface Electrochemistry on Pt Single Crystals in Alkaline Electrolytes Part 2. The Hydrogen Evolution/Oxidation Reaction, *J. Electroanal. Chem.* **524-525** (2002), 252-260.
- [27] Li, Y., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Hong, G., Dai, H., MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011), 7296-7299.
- [28] Hinnemann, B., Moses, P. G., Bonde, J., Jørgensen, K. P., Nielsen, J. H., Horch, S., Chorkendorff, I., Nørskov, J. K., Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005), 5308-5309.
- [29] Kibsgaard, J., Chen, Z., Reinecke, B. N., Jaramillo, T. F., Engineering the Surface Structure of MoS₂ to Preferentially Expose Active Edge Sites for Electrocatalysis, *Nat. Mater.* **11** (2012), 963-969.
- [30] Lukowski, M. A., Daniel, A. S., Meng, F., Forticaux, A., Li, L., Jin, S., Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013), 10274-10277.
- [31] Xie, J., Zhang, H., Li, S., Wang, R., Sun, X., Zhou, S., Zhou, J., Lou, X. W., Xie, Y., Defect-Rich MoS₂ Ultrathin Nanosheets with Additional Active Edge Sites for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Mater.* **25** (2013), 5807-5813.
- [32] Benson, J., Li, M., Wang, S., Wang, P., Papakonstantinou, P., Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Edges of a Few Layer Molybdenum Disulfide Nanodots, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015), 14113-14122.
- [33] Youn, D. H., Han, S., Kim, J. Y., Kim, J. Y., Park, H., Choi, S. H., Lee, J. S., Highly Active and Stable Hydrogen Evolution Electrocatalysts Based on Molybdenum Compounds on Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Support, *ACS Nano* **8:5** (2014), 5164-5173.
- [34] Kong, D., Wang, H., Cha, J. J., Pasta, M., Koski, K. J., Yao, J., Cui, Y., Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers, *Nano Lett.* **13** (2013), 1341-1347.
- [35] Chen, Z., Cummins, D., Reinecke, B. N., Clark, E., Sunkara, M. K., Jaramillo, T. F., Core-shell MoO₃-MoS₂ Nanowires for Hydrogen Evolution: A Functional Design for Electrocatalytic Materials, *Nano Lett.* **11** (2011), 4168-4175.
- [36] Zhou, W., Hou, D., Sang, Y., Yao, S., Zhou, J., Li, G., Li, L., Liu, H., Chen, S., MoO₂ Nanobelts@Nitrogen Self-Doped MoS₂ Nanosheets as Effective Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014), 11358-11364.
- [37] Kibsgaard, J., Jaramillo, T. F., Besenbacher, F., Building an Appropriate Active-Site Motif into a Hydrogen-Evolution Catalyst with Thiomolybdate [Mo₃S₁₃]²⁻ Clusters, *Nat. Chem.* **6** (2014), 248-253.

- [38] Xiao, P., Sk, M. A., Thia, L., Ge, X., Lim, R. J., Wang, J.-Y., Lim, K. H., Wang, X., Molybdenum Phosphide as an Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014), 2624-2629.
- [39] Xing, Z., Liu, Q., Asiri, A. M., Sun, X., Closely Interconnected Network of Molybdenum Phosphide Nanoparticles: A Highly Efficient Electrocatalyst for Generating Hydrogen from Water, *Adv. Mater.* **26** (2014), 5702-5707.
- [40] Vrubel, H., Hu, X., Molybdenum Boride and Carbide Catalyze Hydrogen Evolution in both Acidic and Basic Solutions, *Angew. Chem.* **124** (2012), 12875-12878.
- [41] Chen, W. F., Wang, C. H., Sasaki, K., Marinkovic, N., Xu, W., Muckermann, J. T., Zhu, Y., Adzic, R. R., Highly Active and Durable Nanostructured Molybdenum Carbide Electrocatalysts for Hydrogen Production, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013), 943-951.
- [42] Popczun, E. J., Read, C. G., Roske, C. W., Lewis, N. S., Schaak, R. E., Highly Active Electrocatalysis of the Hydrogen Evolution Reaction by Cobalt Phosphide Nanoparticles, *Angew. Chem.* **126** (2014), 5531-5534.
- [43] Tian, J., Liu, Q., Asiri, A. M., Sun, X., Self-Supported Nanoporous Cobalt Phosphide Nanowire Arrays: An Efficient 3D Hydrogen-Evolving Cathode over the Wide Range of pH 0-14, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014), 7587-7590.
- [44] Liu, Q., Tian, J., Cui, W., Jiang, P., Cheng, N., Asiri, A. M., Sun, X., Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals: A Highly Active Non-Noble-Metal Nanohybrid Electrocatalyst for Hydrogen Evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014), 6710-6714.
- [45] Huang, Z., Chen, Z., Chen, Z., Lv, C., Humphrey, M. G., Zhang, C., Cobalt Phosphide Nanorods as an Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *Nano Energy* (2014), 373-382.
- [46] Callejas, J. F., Read, C. G., Popczun, E. J., McEnaney, J. M., Schaak, R. E., Nanostructured Co₂P Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction and Direct Comparison with Morphologically Equivalent CoP, *Chem. Mater.* **27** (2015), 3769-3774.
- [47] Deng, J., Ren, P., Deng, D., Yu, L., Yang, F., Bao, X., Highly Active and Durable Non-Precious-Metal Catalysts Encapsulated in Carbon Nanotubes for Hydrogen Evolution Reaction, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014), 1919-1923.
- [48] Kong, D., Wang, H., Lu, Z., Cui, Y., CoSe₂ Nanoparticles Grown on Carbon Fiber Paper: An Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014), 4897-4900.
- [49] Popczun, E. J., McKone, J. R., Read, C. G., Biacchi, A. J., Wiltrout, A. M., Lewis, N. S., Schaak, R. E., Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013), 9267-9270.

- [50] Voiry, D., Yamaguchi, H., Li, J., Silva, R., Alves, D. C. B., Fujita, T., Chen, M., Asefa, T., Shenoy, V. B., Eda, G., Chhowalla, M., Enhanced Catalytic Activity in Strained Chemically Exfoliated WS₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution, *Nat. Mater.* **12** (2013), 850-855.
- [51] Wu, R., Zhang, J., Shi, Y., Liu, D., Zhang, B., Metallic WO₂-Carbon Mesoporous Nanowires as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015), 6983-6986.
- [52] Harnisch, F., Sievers, G., Schröder, U., Tungsten Carbide as Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction in pH Neutral Electrolyte Solutions, *Appl. Catal. B* **89** (2009), 455-458.
- [53] Kong, D., Cha, J. J., Wang, H., Ryoung, H., Cui, Y., First-Row Transition Metal Dichalcogenide Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013), 3553-3558.
- [54] Zhang, Z., Lu, B., Hao, J., Yang, W., Tang, J., FeP Nanoparticles Grown on Graphene Sheets as Highly Active Non-Precious-Metal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *Chem. Commun.* **50** (2014), 11554-11557.
- [55] Navarro-Flores, E., Chong, Z., Omanovic, S., Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe Electroactive Coatings as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in an Acidic Medium, *J. Mol. Catal. A* **226** (2005), 179-197.
- [56] McKone, J. R., Sadtler, B. F., Werlang, C. A., Lewis, N. S., Gray, H. B., Ni-Mo Nanopowders for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution, *ACS Catal.* **3** (2013), 166-169.
- [57] Chen, W.-F., Sasaki, K., Ma, C., Frenkel, A. I., Marinkovic, N., Muckerman, J. T., Zhu, Y., Adzic, R. R., Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012), 6131-6135.
- [58] Cao, B., Veith, G. M., Neuefeind, J. C., Adzic, R. R., Khalifah, P. G., Mixed Close-Packed Cobalt Molybdenum Nitrides as Non-noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013), 19186-19192.
- [59] Zhuo, J., Wang, T., Zhang, G., Liu, L., Gan, L., Li, M., Salts of C₆₀(OH)₈ Electrodeposited onto a Glassy Carbon Electrode: Surprising Catalytic Performance in the Hydrogen Evolution Reaction, *Angew. Chem.* **125** (2013), 11067-11070.
- [60] Zheng, Y., Jiao, Y., Li, L. H., Xing, T., Chen, Y., Jaroniec, M., Qiao, S. Z., Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Nano* **8**:5 (2014), 5290-5296.