

NiFe 基电催化剂海水电解 OER 的挑战与发展方向

刘骥玮

重庆师范大学物理与光电工程学院

DOI:10.32629/eep.v9i7.3266

[摘要] 海水作为地球上最丰富的电解质资源,为大规模绿氢制备提供了极具想象力的技术路径,而阳极析氧反应的高效稳定执行直接决定了整套系统的能量效率与运行寿命。NiFe 基层状双氢氧化物虽在碱性淡水中表现卓越,却在真实海水体系中遭遇氯离子侵蚀、析氯反应竞争与多组分杂质毒化的三重夹击,活性衰减与结构坍塌几乎同步发生。面对上述困局,表面保护层构筑、电子结构选择性调控以及自清洁动态再生策略从不同尺度切入,试图在腐蚀防御与反应偏好之间重建平衡。向前看,机理原位解析、跨材料体系异质集成与全电解池工况验证的叠加推进,才是把实验室活性转化为工业稳定性的真正支点。

[关键词] NiFe 基电催化剂; 海水电解; 析氧反应; 氯离子腐蚀

中图分类号: TQ113.2 **文献标识码:** A

Challenges and Development Directions for NiFe-Based Electrocatalysts in Water Electrolysis for Oxygen Evolution Reaction (OER)

Qiwei Liu

College of Physics and Optoelectronic Engineering, Chongqing Normal University

[Abstract] Seawater is an abundant source of electrolyte and represents one of the most attractive technological paths to produce green H₂ at scale; however, for a viable and sustainable application, the efficient and long-term operation of anodic OER is crucial for overall performance of the system. While NiFe LDHs perform well under alkaline fresh water conditions, there is a lack of progress toward applying them to actual seawater applications: they face the triple challenge of chloride ion corrosion, competing with chlorine evolution reactions as well as being poisoned by multi-component impurities; leading to nearly simultaneous occurrence of activity degradation and structure collapse. Use of techniques such as synthesis of surface protective layers, controlled modification of the electronic structure, and multiscale self-cleaning dynamic regeneration approaches are used to overcome such challenges, thereby reestablishing the balance of corrosion inhibition with reaction specificity. Looking forward, bridging from bench-top work to commercial robustness requires complementary advances in operando mechanistic studies, heterogeneous integration of materials system, and full electrolysis cell performance validation.

[Key words] NiFe-based electrocatalysts; seawater electrolysis; oxygen evolution reaction; chloride ion corrosion

前言

绿氢被视作新型能源体系中承接波动性可再生能源与零碳工业的关键载体,而制氢原料的取舍正从淡水逐步转向海洋。全球范围内,海水直接电解制氢已成为电化学与能源交叉领域的研究热点,各国纷纷布局相关技术路线。在这条路径上,阳极OER催化剂必须同时扛住高氯环境、多杂质共存与长期恒电位运行的三重压力^[1]。NiFe基材料因协同电子效应与低廉成本被寄予厚望,却恰恰在海水复杂界面上暴露出最脆弱的构效边界。厘清失效本源并回应当前工程化诉求,构成该领域最紧迫的科学命题^[2]。

1 NiFe基电催化剂在海水电解OER过程中面临的挑战

1.1 氯离子侵蚀

因为海水中氯离子浓度约为0.5 mol/L,远高于OER工作电位范围对应的氯离子氧化电位,所以一般是在碱性海水电解条件下将阳极电位控制在1.6~1.8 V vs RHE范围,氯离子在此范围内极易被氧化生成次氯酸根、氯气(Cl₂)。更为严重的是,由于氯离子是强配位阴离子,容易穿透催化剂表面保护壳而优先占据Fe的位置,促使Fe元素脱离晶格位点,生成可溶性Cl络合物,导

致NiFe层状双氢氧化物比例变化,同时Ni和Fe共同形成的活性反应区也将逐渐消失^[3]。在失掉Fe后的催化剂体内形成大量空缺位点,导致氯离子的入侵进一步加快,形成恶化循环。经过数十小时的电解运行后,催化剂形貌将从致密的纳米片堆叠变成蓬松的多孔状结构,甚至会出现明显掉片的现象,最终导致催化活性大幅度降低。

1.2析氯反应干扰

海水电解中,阳极同时面临两种反应:四电子转移的析氧反应(OER)和两电子转移的析氯反应(CER)。ORR的理论起点电位约为1.23V,而CER在高pH值下的起点电位则为近似1.72V。从热力学看,OER更容易发生,但是其涉及更多步骤并且反应速率慢,必须额外提供300~400mV才会有可观电流产生。相比之下CER的阻抗较小,在氯离子较多的环境中其反应速率可达ORR的数百倍^[4]。由于镍铁催化剂表面对氯离子的亲和力与其对反应中间体的亲和力相当,故而地域性酸度、氯含量以及电压条件决定最终走哪条路径。当OER造成局部溶液过酸的时候,CER就更加明显了,进而影响析氧效率。而CER的产物次氯酸根还会反过来腐蚀催化剂,造成进一步的破坏。

1.3杂质离子毒化

天然海水中除钠离子和氯离子外,钙离子、镁离子、硫酸根离子以及微量重金属元素。这些离子在碱性条件下易与氢氧根结合生成沉淀并插层进NiFe-LDH层间,取代原来的层间阴离子或水分子,进而改变其间距以及电荷平衡。根据拉曼光谱分析结果,在Ca²⁺存在的情况下,层间振动峰明显蓝移,说明层间距相互作用力增大,对反应物流动性以及产物分散性均不利^[5]。虽然海水中Pb、Cu、Zn等痕量金属离子浓度仅为ppm数量级,但是它们仍然能够凭借竞争性吸附占据催化中心。原位X射线吸收精细结构谱证实铜离子倾向于与Fe位点形成Cu-O-Fe桥连结构,改变原始Ni-Fe之间的电子耦合状态,削弱Fe位点对O中间体的稳定化作用。

2 NiFe基电催化剂在海水电解OER中的优化路径

2.1构筑抗氯离子腐蚀的保护层

面对氯离子对NiFe活性相的持续侵蚀,在催化剂表面构建兼具屏蔽功能与传导特性的保护层是最为直接的应对手段^[6]。二氧化锰能在碱性含氯溶液中表现出优异的性能,因为其表面Mn-O键对氯离子亲和力很小,极少产生氯氧化副反应。采用电化学沉积的方法,在NiFe-LDH片状结构表面包覆了一层厚度仅为几纳米的MnO₂层。这种通过精确控制电位和沉积时间所构筑的核-壳结构,能够利用MnO₂自身致密且化学性质稳定的特性,有效阻隔Cl⁻的侵入,从而显著延缓或阻止氯离子对内部活性相的侵蚀过程。得益于这层纳米级的物理屏障,内层的NiFe活性组分得以在一个相对干净、免受氯离子干扰的微环境中稳定存在,从而能够更长久地维持其固有的高析氧反应活性与结构稳定性,为催化剂在复杂海水电解条件下的耐久性提供了关键保障。

在透射电子显微镜观察表明,在经过100小时以上的浸泡电解后,未加防护涂层的NiFe-LDH凹槽明显增多,但MnO₂包裹处

依然如初。同样,石墨烯亦表现出良好的防蚀作用,因其sp²杂化碳网状结构致密且化学性质稳定。故可由化学气相沉积法制得的少量层状石墨烯用于隔绝氯离子的直接接触,并借由边角处产生电子传输通道。而保护层的厚度需精确调控,过厚将引入附加欧姆电阻而增大过电位,过薄则不能有效覆盖活性位点。更加巧妙的办法则是让催化剂本身在一定电势下发生相变,在这个变化的过程中形成含Ni³⁺和Fe³⁺的羟基氧化物钝化膜,这种自生的钝化膜与本体材料晶格匹配度高,不易脱落并且能够动态调节自身修复。内外部协同多层次防护体系可实现催化剂在长期氯离子腐蚀过程中的更高耐受性及适应性。

2.2调控电子结构强化OER选择性

为完全规避析氯过程中OER的选择性干扰,关键在于调控催化剂表面上对主反应中间体的结合强度,以保证OER路径具有更好的热力学优势。而NiFe催化剂由于具备超高的电子结构可调性,因而具备实现选择性调控的基础条件。采用W或Mo元素进行三元合金化是较为有效的方法,因为高价态W⁶⁺或Mo⁶⁺可以起到桥梁作用连接邻近Ni和Fe,并产生较大的吸电子效应,将Ni和Fe的d轨道上的电子推高至更高能量水平。这种电子重排可提高催化剂对OH中间物及OOH中间物的吸附能力,同时降低OER激活势垒,以及由于Cl⁻吸附能降低而在改性表面表现出的显著降低。

电化学阻抗谱显示,经W掺杂的NiFe催化剂在海水中的电荷传递阻抗约降低40%,而CER初始电位正移超过80mV,此时OER在更大电压范围内主导,这是另一条重要的路径^[7]。而精确调控氧化物缺陷(氧空位),采用等离子体手段在NiFe-LDH中引入适当的氧空位。原有的电子分布处于不平衡状态,局部电场也不均一,因此OH⁻这类易吸附的极性分子就比Cl₂这类难吸附的非极性分子更容易吸附在表面上。并且原位红外光谱显示,氧空位附近Ni-O键伸缩振动峰红移,致使金属-氧键共价成分增强,优化了以晶格氧为活性物种的OER反应路径,规避了一般吸附演化过程易受Cl⁻影响的问题。这种思路不需要对催化剂主体进行重构,仅通过对微观尺度上的电子排布进行调控即可完成对反应路径的选择性操控,在理论上可行的同时也拥有现实的操作性。

2.3开发自清洁与动态再生体系

对杂质离子的累积而言,这是一个随时间发展而逐步进行的过程,传统意义上的静态防污漆只能延缓污染过程发生,并不能去除已形成的污染层。故研究者们开始借鉴生物系统自清洁机制寻找解决途径,将具有离子交换功能的层状材料与NiFe催化剂相结合便是其中之一。借助于先期插在它表面上具有更强氯离子亲和力的有机阴离子来形成一个动态离子交换平衡。当海水里的钙、镁等离子企图渗入层间时,它们会被先行抓住并牢牢吸附在那里,无机沉积物便不会马上产生。这种牺牲式的离子交换可暂时保证催化剂表面的清洁度。另一种更具想象力的是赋予催化剂自生性的电性特征,即施加间歇性的负脉冲电位以期将吸附在活性点上的杂质离子脱附出来或使其发生电化学转化。

采用OER工作电位范围内的反向扫描和正向扫描过程可达到催化剂表面的还原效果,使负载于表面的Ca和Mg因为电荷相斥而脱离表面,同时少量的沉淀物也可再度溶解^[8]。同步辐射X射线荧光显示,在第10次洗脱后,Ca的信号强度在催化剂表面降低了约70%,出乎意料的是,在这一过程中伴随有表面原子的再分布,从而暴露更多活性边位,因而具有清洁-活化两重性优势;但是对脉冲参数的选择需慎之又慎,过高频率会对正常OER过程产生影响,太低则无法有效清除污染物。关键是要将催化剂视为一种生物体似的活性实体,从而能够随着周围环境做出相应反应,这种思想引导着海洋水电解催化剂设计从被动防御向主动适应转变,并保证了在各类复杂水环境下的稳定运行。

3 NiFe基电催化剂在海水电解OER中的未来发展方向

3.1 深化机理认知与拓展材料体系

海水电解OER的研究正从基础认知向技术验证过渡,未来的探索应向更深层次的机理理解、更贴近实际工况的系统集成以及更长周期的可靠性评估延伸。针对机理研究方面,原位表征技术和人工智能将有助于更快地揭示催化剂在真实海水中的演变规律。从材料设计的角度,我们应当努力突破LDH的框架,用诸如钙钛矿之类的新型材料提升耐腐蚀性,同时又不损失NiFe高活性,在此基础上将其构建成为异质结构(可借助多级结构调控及3D打印手段);从系统集成的角度,我们需要考虑阴阳极匹配及降低海水电解预处理成本等问题,并围绕海上风电协同的间歇工况开发具有抗启停失效能力的催化体系。而规模化的商业需求则需要建立标准化的失活考核程序,还要推进规模化的技术发展。我们只有将科学基础研究和工程应用中的实用主义思想结合起来,海水制氢之梦才能变为现实。

3.2 构建多场耦合条件下的全生命周期评价体系

未来的发展方向还应包括构建涵盖电化学、流体力学、热力学等多场耦合条件下的全生命周期评价体系。海水电解过程并非单纯的电化学反应,而是伴随着气泡生成与脱离、离子迁移与浓差极化、局部温度波动以及电极应力变化等多种物理场的交织作用。现有的评价方法往往只关注初始活性或短期稳定性,忽视了催化剂在整个服役周期内的性能演化轨迹。建立一套能够模拟真实工况的多物理场耦合模型,将电流密度分布、电解液流动状态、热量传递以及机械应力等因素纳入统一框架,有助于准确预测催化剂在不同运行阶段的衰减速率与失效模式。

4 结语

海水电解OER的攻坚从来不是单一活性数字的攀升,而是腐蚀化学、界面选择与寿命工程的交叉博弈。NiFe基催化剂的价值在于它把“高性能”与“可改性”压缩在同一结构里,也正因为如此,氯离子、析氯副反应与钙镁重金属的每一记重锤都敲在同一活性骨架上。保护层、电子重排与脉冲再生给出了阶段性解药,而未来属于能把原位演化规律嵌入材料基因、把电极架构托付给连续制造、把启停波动算进寿命模型的系统科学。当基础认知与工程务实真正合流,向海取氢才不再是隐晦里的远景。

[参考文献]

- [1]李亚平,安赛,曹爱青,等.分子模拟软件在结构化学课程教学中的应用——NiFe水滑石电催化OER第一性原理计算[J].University Chemistry,2025,40(3).
- [2]陈前.镍基层状双金属氢氧化物电极的制备及其在海水电解中的应用[D].盐城工学院,2023.
- [3]李亚平,安赛,曹爱青,等.分子模拟软件在结构化学课程教学中的应用——NiFe水滑石电催化OER第一性原理计算[J].大学化学,2025(3).
- [4]贾紫怡,马泽兴,周嘉俊,等.NiFe-LDH在海水氧化电催化的研究进展[J].功能材料,2026(4):121-131.
- [5]凌瑞华,成华婧,卢婉玉,等.用于大电流密度电解水析氧的NiFe-NiS/NF催化电极的制备与性能研究[J].化学与生物工程,2024,41(7):24-29.
- [6]蔡家阳,曲德智,苏萍萍,等.硫氧基团修饰以增强NiFe-S/NF电极在碱性海水析氧反应稳定性[J].复合材料学报,2024,42(8):4508.
- [7]武美霞,张有富,杨肖萌,等.泡沫镍铁合金自支撑NiFeO₀H纳米片的制备及析氧性能研究[J].分子催化,2023,37(6):528-534.
- [8]陈梅霞,蔡天凤,韩乔,等.镍铁基过渡金属催化剂缺陷调控析氧反应性能研究进展[J].石油化工高等学校学报,2025,38(3):44-53.

作者简介:

刘骥玮(2001—),男,汉族,重庆大渡口人,硕士研究生,单位:重庆师范大学物理与光电工程学院,研究方向:海水电催化,海水电解。