

NiFe 基电催化剂用于海水析氧反应的现状与展望

田时贤

重庆师范大学物理与光电工程学院

DOI:10.32629/eep.v9i7.3285

[摘要] 海洋氢能体系下直接电解海水制氢,正从资源禀赋层面重塑绿氢供给的边界。阳极析氧反应受氯氧化竞争、多离子腐蚀与活性衰减交织制约,成为不可绕开的技术隘口。镍铁基材料凭电子协同与动态重构能力,在弱碱海水中建立起优于贵金属替代体系的活性与选择性平衡。当前认知已触及 γ -NiOOH 活性相与 Fe 位点核心作用,形貌、异质界面与缺陷的精准雕琢进一步压缩过电位,但实验室静态评价与工业数万小时工况间仍存在落差。穿越这道落差,需把位点认知、氯排斥与退化抑制三条线索织入一体,让材料设计从单点优化走向多场耦合下的自维持运行。

[关键词] NiFe 基电催化剂; 海水析氧反应; 活性位点; 氯氧化抑制

中图分类号: TQ151 **文献标识码:** A

Current Status and Future Perspectives of Ni - Fe-Based Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Seawater

Shixian Tian

College of Physics and Optoelectronic Engineering, Chongqing Normal University

[Abstract] The limits on the provision of green hydrogen will be revised from the perspective of resource endowment and direct seawater electrolytic water hydrogen generation is included in the marine hydrogen energy system; the anodic oxygen evolution reaction, became an unavoidable technological bottleneck due to the competition with chlorine oxidation, multiple ion corrosion, and activity degradation. Taking advantage of its electronic synergy and dynamic reorganization ability, NiFe-based electrocatalysts can achieve a better activity-selectivity balance than noble metals based catalysts under mild alkaline seawater conditions. Although it is now well recognized that the key to success in these catalysts lies in the nature of the γ -NiOOH active phase and Fe site, how to engineer material morphology, hetero-interface properties, and defects structure also lowers the overpotential. Yet, there is still a gap between lab-based static measurements and hundreds of thousands hours of industry operation. This gap can only be addressed by combining the three critical capabilities (local understanding, avoiding chlorine and blocking decay) in an integrated architecture, enabling the development of materials based on singlepoint optimization to become a self-sufficient process for multiple fields coupling applications.

[Key words] NiFe-based catalyst; seawater oxygen evolution reaction; active sites; chlorination inhibition

前言

随着制氢地图向沿岸区域以及风电场和光伏电站扩展,海水的直接电解不仅仅是电化学问题,而是通往实现大规模生产绿色氢的战略路径。鉴于镍铁基电催化剂具有丰富的地球资源含量、优异的基本活性和相对较好的耐氯选择性优势,目前已进入海洋阳极材料的核心研究领域。而面临的挑战是:氯离子热力学抢位、钙镁结垢、铁溶出与气泡剪切共同构成的退化旋涡。从现有工艺水平进行剖析,提炼出形貌—界面—缺陷三维优选准则,并开展了工况匹配度以及系统集成方面的研究,这是解决

问题的实践办法^[1]。

1 NiFe基电催化剂用于海水析氧反应的实际现状

1.1 活性位点调控

NiFe基电催化剂在碱性海水析氧反应中的卓越活性,根植于其独特的电子结构与表面化学特性。这是由于 Fe^{3+} 替代 Ni^{2+} 引起晶格畸变及电荷转移,使得Ni位点d能级上移,增强了其对含氧中间体的吸附能力。在析氧电势下,动态过程中NiFe-LDH表面会形成 γ -NiOOH相,而 Fe^{3+} 插入NiOOH晶格中成为真正的活性位点^[2]。但是在真实海水条件下,由于 Cl^- 的存在, Cl^- 更容易在边

界处吸附,短时间地封住了部分活性位点。然而随着电势的升高,表面重组产生的致密氢氧化盐层将 Cl^- 排除在亥姆霍兹平面外,并使得活性开始逐渐恢复。另外, Mg/Ca 等二价阳离子也有可能参与表面吸附平衡,调节局域pH和离子浓度,进而对析氧过程产生进一步的影响^[1]。活性位点的识别仍存在争议,部分学者认为Fe才是真正的活性中心,另一些研究则强调Ni-Fe双位点的协同催化模式。

1.2 选择性调控

最大的挑战就是解决海水析氧过程中面临的热力学竞争的问题。虽然 Cl^- 转化为 Cl_2 的标准电势仅仅有1.36V vs. RHE,远远大于析氧反应的1.23V。然而海水酸度低且呈微碱性,在pH较高的环境中,析氧反应的平衡电压向负值偏移,从而增加了析氧反应的竞争优势。NiFe基材料上的大量羟基团可以在碱性溶液里形成带负电的界面,静电排斥 Cl^- 远离自身^[3]。同时,NiFe-LDH的层间孔可被水分子及阴离子占据,但过大的 Cl^- 水合半径使其不能进入层间孔道,因而被物理隔离。实验室试验发现,NiFe-LDH在模拟海水中的析氧法拉第效率能够达到95%以上。然而,长期运行中氯离子仍然会造成渐进式损伤,局部pH波动可能导致表面溶解再沉积,破坏原有的保护层结构,说明单纯依靠表面电荷排斥不足以实现超长期稳定。

1.3 稳定性退化

稳定性是评判海水析氧催化剂实用价值的最终标尺。在纯碱溶液中NiFe基催化剂可以稳定工作几千小时,但在海水中的寿命则大幅缩短,这主要是因为化学作用造成的铁溶出,由于铁在碱液中的溶解度较低,并且NiFe-LDHs在高电位下 Fe^{3+} 可能被还原为 Fe^{2+} ,导致活性组分失效^[4]。同时,海水环境中存在大量 Cl^- ,可能会发生反应形成可溶性络合物,加速金属离子溶解;析气过程中产生的外压也可能使纳米单元结构坍塌。此外, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质离子会在阴极部位沉积成垢,覆盖在催化剂活性位点上,影响传质过程,在阳极侧的pH值变化也会导致类似的矿物沉积现象发生^[5]。但这些方法各有局限,如何在牺牲活性的前提下实现超长服役寿命,仍是悬而未决的难题。

2 NiFe 基电催化剂用于海水析氧反应的优化方法

2.1 基于活性位点认知的形貌调控

催化反应的本质发生在表面,几何形貌直接影响活性位点的暴露程度与传质效率。原始NiFe-LDH自然生长成正六边形纳米片,但是其厚度通常在几十纳米左右,内部分子难以利用。通过采用插入/抽离法、超声辅助法或是模板法,我们可以通过减小这种纳米片的厚度至仅几个原子层来实现更多Ni-Fe的暴露;另一种重要思路就是构筑3D纳米阵列结构,如制备出泡沫Ni/NiFe纳米片阵列或者在碳纤维布、Ti网上制备NiFe基纳米片阵列,形成自由支撑电极。这种电极不使用黏结剂并可降低接触电阻,相互之间留有孔隙有利于电解液渗透和气体逸散,从而减少由气阻导致的过充现象。

在泡沫镍上生长的NiFe-LDH纳米片阵列,其析氧过电位相比粉体涂覆电极降低了约50毫伏,这一数据在多个独立实验室

中得到重复验证。形貌工程的另一妙用在于调控表面润湿性,超亲水表面有助于电解液快速浸润电极内部,而超疏气表面则促使气泡以小尺寸快速脱离。通过激光刻蚀或化学修饰,可以在NiFe基催化剂表面构建微纳复合结构,同时实现亲水与疏气的统一。仿生设计已在流动电解池中展现出显著的气泡管理效果,通过模拟自然界中高效的流体通道或表面结构,能够有效引导和加速电解过程中产生的氧气泡快速脱离电极表面,从而显著减小了电流密度的波动幅度,提升了电化学反应的稳定性。因此,如何在纳米尺度上精巧地设计结构力学,兼顾催化活性与长期运行的结构稳定性,成为仿生催化剂走向实际应用的关键挑战,需要材料科学与力学设计的深度融合。

2.2 面向氯化物抑制的界面构筑

虽然单一组分NiFe催化剂具有一定的活性,但其本身导电性及催化性能仍有提升空间;构筑多元异质界面将NiFe和其他功能材料复合可利用界面电荷传递和晶格畸变产生协同效应而达到大于各组分之和的效果。最简单的方式是将NiFe-LDH与硫化物、磷化物、硒化物等组合起来使用,这些非金属化合物一般具有较大的电导率,可作为“电子高速公路”,提高从基本位到活性位点电荷转移速率。界面处形成的Ni-S、Fe-P等键合可以调节NiFe-LDH的电子结构,优化中间体吸附能。NiFe-LDH与 Ni_3S_2 形成的异质结构中,界面处的电荷重新分布使得NiFe-LDH的Ni位点呈现缺电子状态,增强了对 OH^- 的吸附能力,降低了析氧起始电位。这种异质结构在模拟海水中仅需230毫伏过电位即可达到每平方厘米100毫安的电流密度,且连续运行500小时后衰减不足百分之十。

另外一个受到关注的是NiFe-LDH和 MoS_2 形成的异质结,其中 MoS_2 边角上的硫空位可以作为 H^+ 的受体加速水分解并结合NiFe-LDH上O-O的耦合步骤形成串联式催化反应。而有机-无机杂化也展现出独特优势,如将导电聚合物与NiFe-LDH结合后,既可以提高导电性又可以通过聚合物柔性释放应力从而防止纳米薄片在长期循环中破裂,并且从分子尺度上设计了有机配体连接策略,通过Ni和Fe形成特定类型配位键构筑出有序超分子网络,在原子尺度实现了活性均布化。不过,异质界的诱人之处在于其丰富性以及可能性,同时又会引发一系列棘手的问题,如何区分界面效应与全局效应,就需要借助于高分辨率的微观表征技术和理论计算来综合判断了。

2.3 针对稳定性退化的缺陷工程

完美晶体往往是惰性的,而缺陷才是催化的灵魂。氧空位、阳离子空位、晶界、台阶位等点线面缺陷,可以打破对称性,创造局域电子态,从而激活原本惰性的位点。对于NiFe基催化来说,更重要的是考虑怎样引入氧空位,由于该类空位提供了不饱和的配位环境,使得邻近Ni或Fe原子具有低价态从而增强其向OIMs的供电能力。通过氢气退火或是等离子体冲击可以在NiFe-LDH中引入可控的氧空位,并且适度的氧空位可以降低OER过电位约40~60mV。然而过量则会导致崩塌。

对阳离子空位而言,它的形成并不容易,尤其是NiFe-LDH中

引入Fe空位, 它能使周围的Ni原子暴露出来而形成类单原子催化剂中的高活性中心。利用同步辐射X射线吸收谱学手段证实了Fe空位附近Ni的配位数降低, 并且d轨道的分裂能降低, 有利于对含氧中间产物的吸附。但因为阳离子空位产生的代价较大, 所以一般都需要在较为苛刻的条件下才能实现。最近出现的电化学脱合金法能够提供一条较温和的路线来达到这个目的, 在循环伏安扫速的过程中可选择性溶解一部分Fe元素, 同时又不破坏整体的稳定性。当然缺陷也不是越多越好, 过多会导致混乱从而丢失长程有序而降低载流子迁移率, 因此, 我们做缺陷工程应该追求“精准”而不求“极致”, 也就是找到最合适的位点来作为催化中心, 例如边角处而非基底平面之内, 并且可以通过不同晶面之间的比表面差别有针对性地某些晶面上聚集缺陷, 如(110)晶面相对于(001)晶面更容易产生氧空位, 从而能够有效地提高缺陷利用率。缺陷工程的精髓在于平衡, 在有序与无序之间、在活性与稳定性之间找到最佳支点。

3 NiFe基电催化剂用于海水析氧反应的未来展望

3.1 弥合实验室与工业之间的鸿沟

尽管目前关于使用NiFe催化剂进行海洋氧气产生反应(OER)的研究已经取得了重要的进步, 但是将其成功地引入到商业领域还有很长的路要走。实验室所追求的高性能目标与现实生产条件下的可行性和耐久性之间的差距是明显的。大部分实验都采用了静态的三电极系统进行检测, 但工厂级的电解装置则要求大电流密度运行、高温高压条件以及周期性工作, 而且使用寿命要达数万小时。下一步应着重建立基于实际工况的老化试验规程并提出能综合考虑启闭循环效应和污损效应影响的评价方法。此外, 我们必须更加深入理解催化剂如何在多重影响下进行动态演变, 并开发多层次在线分析方法来监控这种演变过程。只有建立起贴近工业实际的测试标准, 才能筛选出真正具备实用潜力的催化剂体系, 避免实验室优异数据在工程放大后迅速失效的窘境。

3.2 探索自愈合与低成本化路径

开发自愈合催化系统是未来催化剂设计的一个发展方向, 其基本原理是以自然界中的离子充当“自修复物质”, 使催化剂在遭受损伤后能够自主恢复活性。该设计理念突破了传统被动

防护的概念, 使催化剂具有类似生物的自我修复能力, 这样可能会大幅提升其在复杂海况下的服役寿命。另外, 考虑经济性也是不容忽视的因素, 所有新方法的应用都要防止因采用昂贵的金属或者复杂的生产工艺而丧失NiFe催化剂本身具有的价格优势, 寻求在可容忍的性能基础上实现最低成本以及最简单的工艺路线。这正是促进技术实用化的关键所在, 在未来的研究中, 应从活性、耐久性 & 经济性的平衡着手, 让任何技术的发展都具有清晰的需求指向。

4 结语

镍铁基催化剂在海水析氧中的故事, 已由“能否起效”写至“能否久行”。活性位点动态浮现、氯离子被电荷与层间几何双重拒止、退化路径在掺杂与核壳中被部分阻断, 这些进展铺就了通向实用化的台阶。然而静态三电极池里的百小时光亮, 尚不能等价工业电解槽中数万小时的高温高压间歇考验。往后需把加速老化标准、多场耦合表征、自修复离子补偿与膜电极集成一并纳入设计闭环, 同时守住铁镍氧氢的成本底线。当材料演化与器件工况真正同频, 海水析氧阳极才可从论文图表走入海岸线旁的产氢阵列。

【参考文献】

- [1]马恩辉, 刘旭坡, 申涛, et al. 醇盐自模板法构筑碳封装NiFe基电催化剂用于析氧反应[J]. 电化学, 2023, 29(11): 2111-2113.
- [2]马恩辉, 刘旭坡, 申涛, et al. 醇盐自模板法构筑碳封装NiFeV基电催化剂用于析氧反应[J]. Journal of Electrochemistry, 2023, 29(11).
- [3]胡梁高. 钼酸镍基电极催化剂的优化及其在电催化氧化反应中的应用[D]. 福建工程学院, 2023.
- [4]李京, 李阳, 范晓彬, 等. 二维NiFe-Nx-C催化剂的制备及电催化二氧化碳还原性能研究[J]. 化学工业与工程, 2024(002): 041.
- [5]宋宇婕, 岳云飞, 沈志超, 等. 电化学重构NiOOH/NiFeV-LDH@CC用于高效析氧反应[J]. 新型炭材料, 2026(003): 041.

作者简介:

田时贤(2000--), 男, 汉族, 重庆市沙坪坝区人, 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。