文章编号: 1007 - 4252( 2024) 05 - 0005 - 225 DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0036

# 镍铁基析氧催化剂及其电解海水制氢应用研究

伍 慧[1,2],张 强[2],刘乾锋[2],王二东[2,*],傅 杰[1,*]
( 1.大连交通大学环境与化学工程学院,大连 116028; 2. 中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023)

**摘要:** 直接电解海水制氢技术具有广阔的应用前景,但析氧电极反应动力学缓慢和析氯副反应,严重制约了该技术的规模化应用。因此,开发高效的析氧电催化剂,提升析氧反应速率、避免析氯副反应发生成为其研究热点。镍铁基催化剂因具备高析氧催化活性、价格低廉等优点而备受关注。本文综述了镍铁基析氧催化剂和电极反应机理以及对应催化剂在电解海水制氢中的最新进展,并探讨了镍铁基催化剂的发展方向,为电解海水制氢析氧电极的发展提供参考。

**关键词:** 电解海水制氢; 析氧反应; 镍铁基催化剂; 反应机理; 应对策略
**中图分类号:** TQ116.2+1 **文献标志码:** A

# Research on NiFe-based Oxygen Evolution Reaction Catalysts and Application in Electrolytic Seawater Hydrogen Production

WU Hui[1,2],ZHANG Qiang[2],LIU Qianfeng[2], FU Jie[1,*],WANG Erdong[2,*]
( 1. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;
2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China)

**Abstract:** Direct electrolysis of seawater for hydrogen production has broad application prospects, but the slow kinetics of the oxygen evolution reaction ( OER) and the side reaction of chlorine evolution severely limit the large-scale application of this technology. Therefore, developing efficient OER catalysts to enhance the OER rate and avoid chlorine evolution reaction has become a research focus. Nickel-iron-based catalysts are highly regarded for their high oxygen evolution catalytic activity and low cost. This article reviews the nickel-iron-based OER catalysts, electrode reaction mechanisms, and the latest developments of these catalysts in electrolysis of seawater for hydrogen production. It also discusses the future direction of NiFe-based catalysts, providing a reference for the development of OER electrodes in seawater electrolysis for hydrogen production.

**收稿日期:** 2024-07-13; **修订日期:** 2024-09-12
**基金项目:** 国家自然科学基金,22202203
**作者简介:** 伍 慧( 2001- ),女,在读硕士研究生,主要研究方向为电解水制氢析氧催化剂研究( E-mail: wuhui@ dicp.ac.cn)
**通信作者:** 王二东( 1981- ),男,博士,研究员,主要研究方向金属燃料电池与电解水制氢( E-mail: edwang@ dicp.ac.cn);
傅 杰( 1979- ),男,博士,教授,主要研究方向为燃料电池理论与技术研究( E-mail: fj@ djtu.edu.cn)

**Key words:** Alkaline seawater electrolysis; Oxygen evolution reaction; NiFe-based catalyst; Reaction mechanism; Coping strategy

## 0 引言

随着太阳能、风能等可再生能源技术的快速进步和产业的蓬勃发展，光伏和风电发电成本显著下降，其大规模应用前景愈加广阔。其中，通过直接电解海水制取绿氢，可为可再生能源存储与转换提供新路径，并能减少对资源缺乏的淡水的依赖[1,2]。然而，复杂的海水成分导致直接电解海水制绿氢技术面临诸多挑战，其中析氧反应(OER)动力学迟缓、易发生析氯副反应(CER)尤甚，限制了该技术的规模化发展[3-6]。因此，迫切需要开发高效的OER催化剂，以提升析氧电极活性、降低CER风险，提高析氧电极在直接电解海水制氢中的可靠性。尽管二氧化铱($IrO_2$)与二氧化钌($RuO_2$)等贵金属展现出卓越的OER催化性能，但资源稀缺与高昂成本严重制约了其在大规模工业电解水制氢中的应用[7,8]。在探索适用的OER高效催化剂时，通常需考虑以下特性：1)地球元素丰度与经济成本效益；2)环境友好性，即无毒性及低污染潜力；3)具备与贵金属基材料相媲美的卓越性能；4)长期运行的稳定性和耐久性；5)优良的电子传导性能；6)易于合成并可实现形态调控。基于上述特性，过渡金属基催化剂成为研究的焦点。因此，镍(Ni)以其低廉的成本、高地壳丰度及显著的催化活性脱颖而出，特别是在碱性环境中展现出非凡的稳定性[9]。早期研究表明，镍及其氧化物在碱性介质中表现出显著的OER电催化活性[10]，且镍与铁的自然共存现象进一步启发了研究者，通过调整铁含量、设计多样化的镍铁化合物，不仅大幅提高了OER活性，还在抑制$Cl^-$腐蚀、析氯副反应方面取得了显著进展。这一发现揭示了镍铁在OER中的协同作用机理，也为后续的优化策略奠定了理论基础。

本文首先概述了OER电催化中的镍铁协同作用原理，并回顾了镍铁基OER电催化剂的早期研究成果与优化路径；再从材料的化学结构设计、先进合成方法以及催化活性评估等多个维度，系统性地综述了近年来镍铁基材料在OER催化领域的最新研究进展；最后，探讨了镍铁基OER催化剂在电解海水制氢领域的潜在应用情况与面临的实际挑战，旨在为推动绿氢经济的可持续发展提供科学依据与技术支撑。

## 1 直接海水电解的意义和挑战

海水电解制氢技术路线，根据海水预处理方式的不同，分为直接电解海水和间接电解海水(图1)。间接电解海水技术首先对海水进行淡化处理，然后采用标准电解水设备进行电解。这一过程技术虽然成熟度较高，但需要购置额外的海水处理设施和额外的海水淡化能耗。相比之下，直接电解海水技术通过简化预处理步骤，将海水直接引入电解槽，从而降低了水淡化设备和能耗投入。然而，这一方法面临着氯离子引起的腐蚀问题和析氯副反应问题。

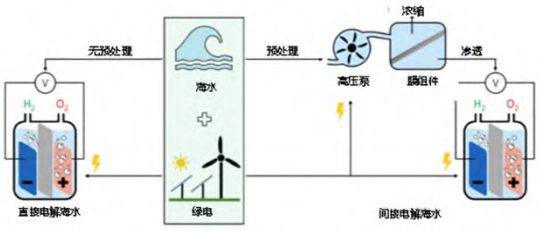


图1 海水电解制氢技术路线

Fig. 1 Seawater electrolysis hydrogen production technology route.

海水成分复杂，直接海水电解的核心挑战是如何避免析氯反应而选择性地进行析氧反应[11]。针对此问题，直接海水电解的OER催化剂设计原则包括：一是通过在电极表面修饰保护层或使用掺杂技术来抑制氯离子的吸附，从而减少析氯反应的发生；二是设计具有更低过电位的高活性OER催化剂，避免达到氯气析出电位，从而抑制析氯副反应发生。

### 1.1 提升析氧反应活性

析氧反应是涉及多个步骤的复杂电化学反应，将水分子氧化成氧气和氢氧根离子。这个过程在电催化剂表面发生，以下是碱性条件下OER的四电子步骤：

$$^* + OH^- \rightarrow ^*OH + e^- \quad (1)$$

$$^*OH + OH^- \rightarrow ^*O + H_2O + e^- \quad (2)$$

$$^*O + OH^- \rightarrow ^*OOH + e^- \quad (3)$$

$$^{*}OOH+OH^{-}\rightarrow {}^{*}+O_2+H_2O+e^{-} \quad (4)$$

第 2、3 步涉及到形成和断裂强的 O-H 键或 O-O 键，需要较高的活化能，通常为速控步，决定了整个反应的速率[12]。因此，催化剂的设计往往旨在降低这一步骤的能垒。研究表明，OER 过程中涉及的 OH/O/OOH 吸附自由能（$\Delta G_{OH^*}$、$\Delta G_{O^*}$、$\Delta G_{OOH^*}$）对催化剂的本征活性具有决定性影响。通过构建 OER 火山图（图 2），以 η（$\Delta G_O$ 与 $\Delta G_{OH}$ 之差）为横坐标，直观展示了不同金属催化剂的性能趋势[11]。火山图顶点或其邻近位置的材料，展现出对 OER 中间物种的最佳结合强度，进而实现高催化活性。

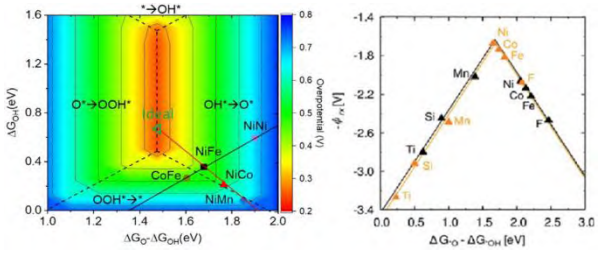


图 2　金属催化剂的 OER 火山图[13, 14]

Fig. 2　Oxygen evolution reaction volcano plot of metal oxides.[13, 14]

进一步地，密度泛函理论（DFT）计算揭示了通过引入额外金属优化活性位点吸附能的可行性，这有助于将活性位点的位置推向火山图的峰值区域[14]。具体而言，镍与铁的协同作用，由于两者对 * OH 中间体的结合强度互补，显著提升了 OER 活性。Koper 等人[15]的研究深入探讨了镍基双金属氢氧化物在碱性条件下的 OER 活性与引入金属之间的关联，指出锰和铁接近最佳结合强度，有效降低了 OER 过电位，而其他金属如铬、钴、铜和锌则表现出相反的趋势。尤为值得注意的是，铁对镍基电催化剂的催化性能提升作用显著，尽管其增强机制尚存争议。镍与铁比例的优化及 $Ni^{2+}$ 物种的预氧化过程被视为调控 OER 活性的关键因素，因为它们能促进具有催化活性的反应中间体生成。Boettcher 等人[16]的工作进一步证实了铁作为掺杂元素在 $NiO_xH_y$ 中的独特作用，指出仅铁能持久提升 OER 电催化性能，尽管实际活性位点尚待明确。

### 1.2　抑制析氯副反应

开发高 OER 活性并不受 $Cl^-$ 影响的催化剂是避免 CER 的理想方案。CER 是一个两电子过程，其产物氯气在标准条件下是一种气体，具有较高的能量状态[17]。以下是碱性条件下 CER 的两电子步骤：

$$Cl^-(aq)+2OH^-(aq)\rightarrow OCl^-(aq)+2e^-$$

$$E_0=1.72-0.059\ pH\ (\ vs.\ NHE)$$

然而，氯气的生成通常需要较高的电位，这意味着在热力学上不如 OER 有利，在碱性介质中有 0.480 V 的过电位窗口，但在酸性介质中过电位窗口变小（0.180～0.350V），挑战更大（图 3）。而氯离子在电极表面的吸附具有较低的能垒，导致 CER 相比具有动力学优势。

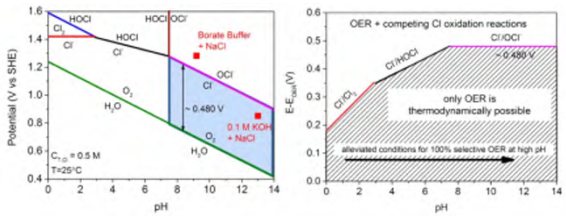


图 3　模拟海水模型的布拜图[18]

Fig. 3　Pourbaix diagram for the artificial seawater model.[18]

镍铁基催化剂由于在碱性条件下具有较高 OER 活性，具有高 OER 选择性，如 NiOOH、（Ni，Fe）OOH、$Ni_xFe_y$@$Mo_2CT_x$、$Ni_xFe_yO$ 和 S-（Ni，Fe）OOH 等。目前已报道了各种组成和结构的 OER 催化材料，显示出通过催化剂优化提高 OER 活性，拓宽 OER-CER 电位窗口对于实现直接碱性海水电解的巨大潜力。

## 2　镍铁基析氧催化剂

镍铁基催化剂以其低廉的成本、高地壳丰度及显著的催化活性脱颖而出（表 1）。当前常见的镍铁基 OER 催化剂主要如图 4 所示，研究聚焦于以下几个关键方向：一是结构与性质探究，涵盖组成、晶体结构、形貌及比表面积等；二是催化活性与选择性评估，对比不同条件下镍铁基催化剂的表现，并与其他催化剂比较其优劣；三是催化机理解析，深入探索反应机理、关键中间体及反应路径；四是稳定性研究，关注长时间运行及循环使用中的性能稳定性，并提出抗失活策略；五是制备方法与优化，通过不同合成途径及结构-组成调控提升催化性能（图 5）。本文将从化学结构、合成方法和催化活性等方面分门别

类展开叙述。

图 4 常见的镍铁基析氧催化剂

Fig. 4 Common NiFe-based oxygen evolution catalysts.

表 1 镍、铁的物理性质

Table1 Nickel and Iron's Physical Properties

| 元素 | 地球丰度 | 价格（元/公斤） | 电导率（S/m） | 熔点（℃） | 耐碱性 |
|---|---|---|---|---|---|
| 镍 | 80ppm | ~130 | $6.84\times10^{6}$ | 1455 | 稳定、不易发生腐蚀 |
| 铁 | 4.8% | ~3 | $1.0\times10^{7}$ | 1538 | 轻微流失 |

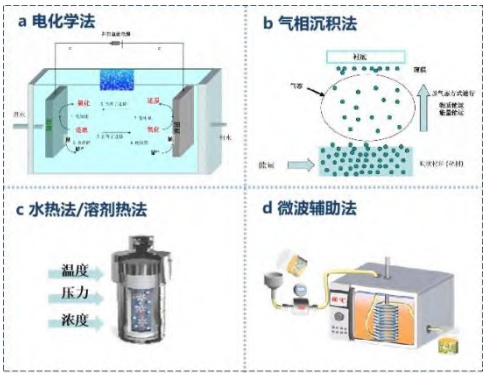


图 5 催化剂的典型合成方法

Fig. 5 Typical synthesis methods of catalysts.

## 2.1 镍铁基合金

过渡金属合金材料，特别是纳米结构的镍铁合金，展现出优异的 OER 催化性能，显著降低了析氧过电位。其合金结构不仅增强了耐腐蚀能力，还确保了在碱性环境下的长期化学与电化学稳定性，有效延长了催化剂的使用寿命。最新研究揭示，纳米结构的引入极大提升了镍铁合金的 OER 活性，这归因于纳米化带来的高比表面积及催化剂表面活性位点的增加。如 Lola Loupias 等[19] 通过使用创新的多元醇辅助溶剂热法，成功合成了以高导电性二维过渡金属 $Mo_2CT_x$ MXene 为载体的 $Ni_xFe_y$ 纳米合金催化剂。该设计不仅实现了 $Ni_xFe_y$ 纳米合金在 MXene 基底上的均匀负载，还促进了 OER 过程中界面电荷的高效转移。特别地，当 Ni/Fe 比优化至 2.66 时，$Ni_xFe_y$@ $Mo_2CT_x$ 催化剂展现出最优的 OER 催化活性。原位拉曼分析进一步证实，在正向扫描过程中形成的 β-NiOOH（可能微量掺铁）是主要的活性相，对 OER 过程起关键作用。值得注意的是，其在 5 M KOH 电解液中经过 168 h 的连续运行，仍能保持优异的稳定性，凸显了其在实际应用中的巨大潜力，深化了对过渡金属合金纳米催化剂结构与性能关系的理解。

电沉积还原法因其能直接在基底上沉积活性金属材料，增强界面结合力，并通过精细调控参数塑造镍铁合金的特定形貌而广受关注并应用于多领域。如 Biagio 等[20] 利用模板电沉积技术制备镍铁合金纳米结构电极，探索其在析氢和析氧反应中的性能。通过调控沉积液中元素浓度，成功制备出铁含量为 78.95%时 OER 活性最优的电极，展示了合金成分对性能的关键影响。Marian 等[21] 的研究进一步揭示了镍铁基合金化学成分与 OER 性能之间的内在联系。他们发现，含 21.8-35.3 at.% 铁的合金为优化 OER 动力学的理想选择。老化与活化处理通过促进铁掺杂镍氢氧化物活性层的增厚，进一步降低了 OER 过电位。该活性层的 $Ni^{III}/Ni^{II}$ 容量及 Ni/Fe 比成为调控 OER 动力学的关键因素，强调了生长富镍表面活性层（图 6）对镍铁合金 OER 性能提升的重要性。

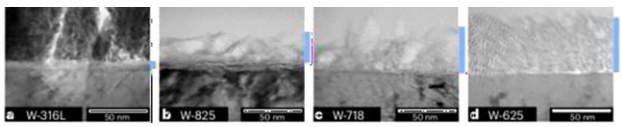


图 6 镍铁合金表面活性层的微观结构表征[21]

Fig. 6 Characterization of the microstructure of the surface active layer of nickel-iron alloy.[21]

Liang 等[22] 则创新性地采用一步化学沉积法，结合均匀磁场辅助，合成了强健的 $Ni_xFe_{1-x}$ 合金核-超薄非晶氢氧化物壳纳米线阵列（$Ni_xFe_{1-x}$-AHNAs）。纳米约束效应促使超薄（1-5 nm）氢氧化物层在合金表面原位形成，显著降低了电子转移电阻，提升了电荷转移效率。其独特的分级纳米线阵列结构优化了气泡释放与离子传输，结合增强的电荷/传质能力和机械稳定性，$Ni_{0.8}Fe_{0.2}$-AHNAs 在 1 A $cm^{-2}$ 大电流密度下展现出 1.76 V 的低电压，远超当前工业催化剂标准。综上所述，通过精细的电沉积与化学沉积技术，结合成分调控与结构优化策略，镍铁基合金催化剂在 OER 中的性能得到了显著提升，为高效能源转换技术的发展开辟了新途径。

## 2.2 镍铁基氧化物

在镍铁基氧化物中，镍与铁元素分别呈现+2 和+3 价氧

化态,与析氧反应中的理想价态更为吻合,展现出作为阳极材料的潜力。一种常见的制备策略是先通过电化学沉积或水热法合成镍-铁合金前驱体,随后经脱合金化处理转化为氧化物,此法可赋予材料高度有序的晶态结构,显著提升耐久性与稳定性。如 Li B 等[23]创新性地采用水热反应结合后续退火技术,成功将铁浓度可调的花状镍铁氧化物纳米片锚定于镍泡沫基底上。通过精细调控 Ni/Fe 比例,优化后的材料在析氧反应中展现出卓越性能。

随着研究深入,多种先进技术被引入镍铁氧化物合成领域。Dong C 等[24]利用共晶反应与脱合金遗传效应原理,巧妙结合熔融纺丝与化学脱合金法,开发出一种成本低廉、高效的新型 Ni-Fe-O 基复合材料,其特征为独特的介孔纳米线网络结构(图 7)。该材料同时作为水电解槽的阳极与阴极,展现出非凡的电解效率(1.64 V @ 10 mA $cm^{-2}$)及长期稳定性。其优异性能归因于大幅增加的活性表面积、加速的电子/离子传输效率,以及金属核与活性氧化物间的协同作用,共同促进了 OER 动力学过程。

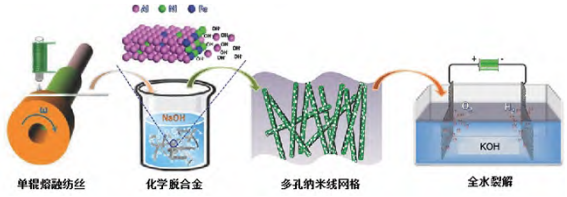


图 7　Ni-Fe-O 介孔纳米线网络催化剂的合成路线[24]

Fig. 7 Synthesis route of Ni-Fe-O mesoporous nanowire network catalyst. [24]

## 2.3　镍铁基层状双氢氧化物

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides,LDHs)是近年来研究较热的一种材料,其由带正电荷的主体层板和层间区域的电荷平衡阴离子构成,分子式可表示为 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}mH_2O$,$M^{2+}$和 $M^{3+}$分别为二价和三价金属阳离子,$A^{n-}$为插层阴离子。超薄的结构特点提供了更短的电子扩散长度,已被证明是最活跃的析氧反应催化剂之一。Wen Q 等人[25]通过 $Ni(OH)_2$纳米片前驱体,结合 $FeCl_3$的掺杂与刻蚀策略,成功制备了富含纳米孔的 PR-NiFe-LDH 纳米片。在 AEM 电解槽中与 Pt 电极协同工作,该材料在 250 mA $cm^{-2}$下展现出 2.13 V 的槽压,并稳定运行 80h。

针对海水环境下氯离子的腐蚀问题,Sun 等[26]创新性地采用 $PO_4^{3-}$电化学插层技术,有效抵御了 $Cl^-$对 NiFe-LDH 的侵蚀,显著延长了催化剂在高浓度 NaCl 电解液中的寿命,相较于未插层样品提升超过百倍。然而,最新研究表明,$Cl^-$在 NiFe-LDH 上的特定吸附非但无害,反而能提升其在天然海水环境中的活性和稳定性。Hao Liu 等[27]通过原位技术揭示了 $Cl^-$吸附于 Fe 位点,减少了 Fe 的流失,并促进了更多活性 Ni 位点的形成(图 8),进而在商业规模的碱性电解槽中以 NiFe-LDH 作为电极材料实现了直接海水电解,相较于传统 Ni 催化剂,电耗降低了 20.7%,且保持了 100h 的优异稳定性。

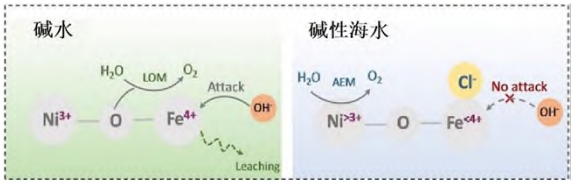


图 8　在碱性纯水和碱性海水 NiFe-LDH 结构演化和 OER 反应机制[27]

Fig. 8 Evolution of NiFe-LDH structure and OER reaction mechanism in alkaline pure water and alkaline seawater. [27]

此外,NiFe-LDH 的生长机制是一个复杂的过程,涉及到多步化学反应和结晶过程。Zhao W 等[28]深入解析了 NiFe-LDH@IF 的生长机制,指出 Ni-Fe 置换反应在泡沫铁上生成 NiFe-合金界面膜,形成腐蚀电池,进而促进 NiFe-LDH 的异相沉淀,为 LDHs 材料的可控合成提供了理论依据。

## 2.4　镍铁基(氧)氢氧化物

镍铁基(氧)氢氧化物通常具有无序或准晶相的结构,表现为非晶态或微晶态材料,同样具有良好的 OER 催化性能。Xu Z 等[29]采用简单的电沉积方法成功地制备了不同 Ni/Fe 比例的非晶态 NiFe(O)OH。其优异的 OER 性能可归功于非晶相提供了丰富的活性位点,增强了高价活性物质的产生,有利于更快的电荷转移速率的高电导率,以及有效暴露于电解质的粗糙表面。

基于此,Kuang Z 等[30]通过 $NiFe_m$-Fe 普鲁士蓝类似物(PBAs)在碱性溶液中的拓扑转变,合成了一系列 $NiFe_m(O)OH$($NiFe_m$-$O_xH_y$,m 指 Fe/Ni 的原子比)催化剂。原位拉曼结果证实,电化学激活后,镍物种主要以 γ-NiOOH 相结构的形式存在。在不同的应用电位下,$Fe^{4+}$含量和 OER 电流之间的正相关关系意味着原位产生的 $Fe^{4+}$物种对催化析氧反应具有关键作用。

## 2.5　镍铁基金属有机框架

金属有机框架(MOFs)因其独特的孔隙结构和巨大的比表面积,在电催化领域尤其是 OER 中展现出巨大潜力。Xiao 等[31]通过溶剂热法成功制备了 NiFe-MOF,并巧妙地将其锚定在泡沫镍上,形成纳米片状的 $Ni_xFe$-TPA/NF 复合材料,该材料在碱性海水电解中展现出良好的应用前景。值得注意的是,$Ni_3Fe$-TPA 在初步接触碱性电解质时即发生结构转变,伴随有机配体的降解,生成富含缺陷碳和氧位点的表面,这些变化有望对催化性能产生积极影响。

然而,传统单一 MOFs 因其在组成、结构和形态上的局

限性，往往难以满足高性能电催化剂的严苛要求。为解决这一问题，异质结构 MOFs（或 MOFs 混合体）的设计策略应运而生，成为提升电催化性能的新途径。Wang 等[33]以 CoNiFe-LDH 纳米线为内模板，选择配体尺寸与 LDH 晶格尺寸相近，且三个方向晶格参数完全匹配的导电 MOF 结构，通过晶格嫁接的方式，可控的构造出 cMOF/LDH 的异质界面，展现出超高效的 OER 活性。Bao 等[33]创新性地采用水热合成法，成功构建了 MOF-On-MOF 异质结构的 Ni-BDC/$NH_2$-MIL-88B（Fe）纳米片，其不仅通过独特的 Ni-O-Fe 电子通道实现了海水氧化过程中催化剂表面的快速重构，形成保护性 NiFeOOH 层，还有效优化了 OER 过程中中间产物的吸附能，从而加速了反应动力学，并显著降低了 $Cl^-$ 对电极的毒性影响。这些优势使得该异质结构 MOF 在碱性海水环境中表现出卓越的 OER 性能，为高性能海水电解催化剂的设计提供了新的思路与方向。

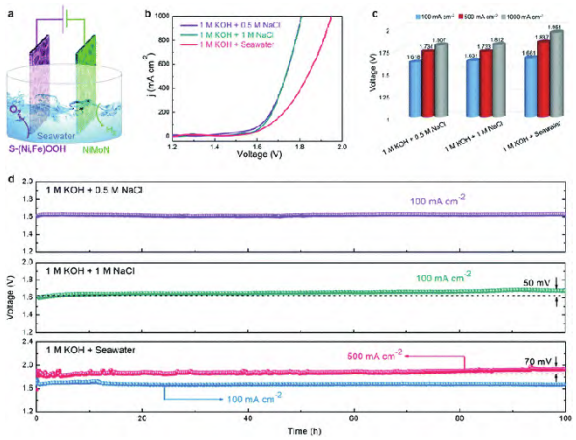


**图 9** S-（Ni，Fe）OOH 作为析氧电极的电解海水性能[35]

Fig. 9 Performance of S-（Ni，Fe）OOH as an oxygen evolution electrode in seawater electrolysis.[35]

## 2.6 镍铁基复合物

近十余年来，硫化物、硒化物、磷化物及硼化物等非贵金属基析氧反应电催化剂经历了广泛的研究与显著发展，其中镍铁磷化物与硫化物尤为突出，不仅在成本上具备优势，更在析氧过电位与耐久性方面逐步接近甚至超越 $RuO_2$、$IrO_2$ 等传统贵金属催化剂，展现出巨大的应用潜力。Wu.等[34]通过创新的液相合成与后磷化技术，成功构建了三维纳米结构的 Fe 掺杂 CoP@$Ni_2P$ 纳米棒，该材料作为双功能电催化剂，展现出卓越的催化活性。另一方面，Luo Yu 等[35]直接在商业泡沫镍表面刻蚀生成高度多孔的 S 掺杂 Ni/Fe（O）OH 催化剂，则提供了一种超快制备高效 OER 电极的新策略。这种制备方法有效地在泡沫镍表面构建了粗糙的 S-（Ni，Fe）OOH 层，该层具有多级孔隙结构及优异的亲水性，显著增强了电极性能。尤为关键的是，反应过程中 S 元素的引入不仅修饰了（Ni，Fe）OOH 的表面与晶格，还精细调控了 Ni/Fe 的化合价态，优化了 OER 中间产物的吸附能，进而大幅提升了 OER 催化活性。实验结果显示，所制备的 S-（Ni，Fe）OOH 电极在碱性盐水及碱性海水中均表现出优异的 OER 活性和稳定性（图 9），对于推动电解水制氢技术及海水处理技术的革新具有重要意义。

镍铁氮化物因其优异的导电性与强碱电解质耐受性，成为电催化领域的研究热点。Chen 等[36]最新研制的 NiMoN@NiFeN 3D 核壳结构催化剂，在电解海水制氢的析氧反应中展现出非凡的活性与稳定性。该设计中，内部 NiMoN 纳米棒凭借其优异的导电性与大比表面积，确保了高效的电荷传输与丰富的活性位点供应。在 OER 过程中，外部 NiFeN 纳米颗粒表面原位形成了薄且无定形的氧化镍层，这一独特结构不仅增强了 OER 活性，还有效抵御了海水中氯离子的腐蚀。此外，该催化剂的多孔 3D 核壳纳米结构促进了海水的快速扩散与 $H_2/O_2$ 气体的有效释放，进一步提升了整体催化性能，为海水电解技术的发展开辟了新途径。综合现有实验与理论成果，镍铁基电催化剂普遍展现出优异的 OER 活性，详细信息在表 2 说明。

**表 2 文献中已报道的镍铁基析氧催化剂性能比较（1 M KOH）**

Table2 Comparison properties of membrane materials reported in the literature（1 M KOH）

| 析氧催化剂 | 过电位（mV） | 电流密度（mA $cm^{-2}$） | 稳定性（h） |
|---|---|---|---|
| $Ni_xFe_y$@$Mo_2CT_x$ [19] | 270 | 10 | 168 |
| $Ni_xFe_{1-x}$-AHNAs [22] | 248 | 500 | 120 |
| | 258 | 1000 | |
| $Ni_xFe_yO$ [23] | 255 | 10 | 50 |
| | 280 | 50 | |
| Ni-Fe-O [24] | 244 | 10 | 60 |
| PR-NiFe-LDH [25] | 10 | 278 | 20 |
| NiFe-LDH@IF-200-72 [28] | 209 | 100 | 200 |
| NiFe（O）OH [29] | 224 | 50 | 12 |
| | 245 | 100 | |
| $NiFe_m$-$O_xH_y$ [30] | 263 | 10 | 100 |
| NixFe-TPA/NF [31] | 189 | 10 | 25 |
| | 260 | 500 | |
| cMOF/LDH [32] | 216 | 50 | 25 |
| | 227 | 100 | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ni-BDC/$NH_2$-MIL-88B(Fe) [33] | 232 | 100 | 22.3 |
| S-(Ni,Fe)OOH [35] | 300 | 100 | 100 |
| | 398 | 500 | |
| NiMoN@NiFeN [36] | 266 | 1000 | 250 |

## 3　总结与展望

直接电解海水制(绿)氢技术因其在可持续清洁能源领域的巨大应用潜力而备受关注,但其 OER 过程中的能垒及海水成分复杂性造成的诸多挑战限制了其发展。镍铁基材料用作高性能 OER 催化剂,虽展现出与贵金属相当的活性,但其商业化应用仍面临多重挑战。具体如下: 1) 稳定性不足,开发和应用更加耐腐蚀的催化剂载体,增强催化剂在海水环境中的稳定性和寿命。除了采用稳定涂层和自担载设计以抵抗海水中氯离子等腐蚀性物质的侵蚀,探索高电流密度下稳定性的新策略成为关键。2) 镍铁基催化剂在天然海水(中性)或酸性条件下的性能衰减,限制了其与常用质子交换膜的兼容性。因此,提升镍铁催化剂在广泛 pH 条件下的稳定性尤为必要。3) 尽管原位表征与 DFT 计算已用于活性位点识别,但镍铁基催化剂中的真正活性中心(铁、镍物种或镍铁协同作用)仍不明确,需进一步结合多种表征技术深入研究。4) 开发镍铁基双功能催化剂,促进材料的有效利用,提高电解效率,是未来研究的重要方向。

**参考文献:**


[1] Tian X, Zhao P, Sheng W. Hydrogen evolution and oxidation: Mechanistic studies and material advances [J]. Advanced Materials, 2019, 31(31): 1808066.

[2] Du X, Oturan M A, Zhou M, et al. Nanostructured electrodes for electrocatalytic advanced oxidation processes: From materials preparation to mechanisms understanding and wastewater treatment applications [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 296: 120332.

[3] Luo Y, Zhang Z, Chhowalla M, et al. Recent advances in design of electrocatalysts for high - current - density water splitting [J]. Advanced Materials, 2022, 34(16): 2108133.

[4] Guo J, Zheng Y, Hu Z, et al. Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst [J]. Nature Energy, 2023, 8(3): 264-272.

[5] Hu H, Zhang Z, Liu L, et al. Efficient and durable seawater electrolysis with a $V_2O_3$-protected catalyst [J]. Science Advances, 2024, 10(20): 7012.

[6] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. Science, 2017, 355(6321): 4998.

[7] Zhang J, Zhang Q, Feng X. Support and interface effects in water - splitting electrocatalysts [J]. Advanced Materials, 2019, 31(31): 1808167.

[8] Liu Q, Yan Z, Gao J, et al. Optimizing platinum location on nickel hydroxide nanosheets to accelerate the hydrogen evolution reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(22): 24683-24692.

[9] Li W, Li F, Yang H, et al. A bio-inspired coordination polymer as outstanding water oxidation catalyst via second coordination sphere engineering [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 5074.

[10] Corrigan D A. The catalysis of the oxygen evolution reaction by iron impurities in thin film nickel oxide electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1987, 134(2): 377.

[11] He W, Li X, Tang C, et al. Materials design and system innovation for direct and indirect seawater electrolysis [J]. Acs Nano, 2023, 17(22): 22227-22239.

[12] Wang Z, Goddard III W A, Xiao H. Potential-dependent transition of reaction mechanisms for oxygen evolution on layered double hydroxides [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 4228.

[13] Liao P, Keith J A, Carter E A. Water oxidation on pure and doped hematite (0001) surfaces: Prediction of Co and Ni as effective dopants for electrocatalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(32): 13296-13309.

[14] Dionigi F, Zhu J, Zeng Z, et al. Intrinsic electrocatalytic activity for oxygen evolution of crystalline 3d - transition metal layered double hydroxides [J]. Angewandte Chemie, 2021, 133(26): 14567-14578.

[15] Diaz-Morales O, Ledezma-Yanez I, Koper M T M, et al. Guidelines for the rational design of Ni-based double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(9): 5380-5387.

[16] Enman L J, Burke M S, Batchellor A S, et al. Effects of intentionally incorporated metal cations on the oxygen evolution electrocatalytic activity of nickel (oxy) hydroxide in alkaline media [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(4): 2416

-2423.

[17] Hu H, Wang X, Attfield J P, et al. Metal nitrides for seawater electrolysis [J]. Chemical Society Reviews, 2024.

[18] Dionigi F, Reier T, Pawolek Z, et al. Design criteria, operating conditions, and nickel - iron hydroxide catalyst materials for selective seawater electrolysis [J]. Chem Sus Chem, 2016, 9(9): 962-972.

[19] Loupias L, Boulé R, Morais C, et al. $Mo_2CT_x$ MXene supported nickel-iron alloy: an efficient and stable heterostructure to boost oxygen evolution reaction [J]. 2D Materials, 2023, 10(2): 024005.

[20] Buccheri B, Ganci F, Patella B, et al. Ni-Fe alloy nanostructured electrodes for water splitting in alkaline electrolyser [J]. Electrochimica Acta, 2021, 388: 138588.

[21] Magnier L, Cossard G, Martin V, et al. Fe-Ni-based alloys as highly active and low-cost oxygen evolution reaction catalyst in alkaline media [J]. Nature Materials, 2024, 23(2): 252-261.

[22] Liang C, Zou P, Nairan A, et al. Exceptional performance of hierarchical Ni-Fe oxyhydroxide@ NiFe alloy nanowire array electrocatalysts for large current density water splitting [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(1): 86-95.

[23] Li B, Feng Q, Jiang F, et al. Flower-like NiFe Oxide Nanosheets on Ni Foam as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for the Overall Water Splitting [J]. Int. J. Electrochem. Sci, 2019, 14: 4878-4890.

[24] Dong C, Kou T, Gao H, et al. Eutectic-derived mesoporous Ni-Fe-O nanowire network catalyzing oxygen evolution and overall water splitting [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(5): 1701347.

[25] Wang X, Tuo Y, Zhou Y, et al. Ta-doping triggered electronic structural engineering and strain effect in NiFe LDH for enhanced water oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126297.

[26] Zhang B, Liu S, Zhang S, et al. High Corrosion Resistance of NiFe - Layered Double Hydroxide Catalyst for Stable Seawater Electrolysis Promoted by Phosphate Intercalation [J]. Small, 2022, 18(45): 2203852.

[27] Liu H, Shen W, Jin H, et al. High - performance alkaline seawater electrolysis with anomalous chloride promoted oxygen evolution reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(46): 202311674.

[28] Zhao W, Xu H, Luan H, et al. NiFe Layered Double Hydroxides Grown on a Corrosion - Cell Cathode for Oxygen Evolution Electrocatalysis [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(2): 2102372.

[29] Xu Z, Wang J, Cai J, et al. Electrochemical Deposited Amorphous Bimetallic Nickle-Iron (Oxy) hydroxides Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction [J]. Electrocatalysis, 2022: 1-8.

[30] Kuang Z, Liu S, Li X, et al. Topotactically constructed nickel-iron (oxy) hydroxide with abundant in-situ produced high - valent iron species for efficient water oxidation [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 57: 212-218.

[31] Xiao L, Bai X, Han J, et al. Surface reconstruction and structural transformation of two-dimensional Ni-Fe MOFs for oxygen evolution in seawater media [J]. Nano Research, 2024, 17(4): 2429-2437.

[32] Wang Y, Yan L, Dastafkan K, et al. Lattice matching growth of conductive hierarchical porous MOF/LDH heteronanotube arrays for highly efficient water oxidation [J]. Advanced Materials, 2021, 33(8): 2006351.

[33] Bao Y, Ru H, Wang Y, et al. Hetero MOF-On-MOF of Ni-BDC/$NH_2$-MIL-88B(Fe) Enables Efficient Electrochemical Seawater Oxidation [J]. Advanced Functional Materials, 2024: 2314611.

[34] Duan Z, Zhao D, Sun Y, et al. Bifunctional Fe-doped CoP@ $Ni_2P$ heteroarchitectures for high-efficient water electrocatalysis [J]. Nano Research, 2022, 15(10): 8865-8871.

[35] Yu L, Wu L, McElhenny B, et al. Ultrafast room-temperature synthesis of porous S-doped Ni/Fe (oxy) hydroxide electrodes for oxygen evolution catalysis in seawater splitting [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(10): 3439-3446.

[36] Zhai P, Wang C, Zhao Y, et al. Regulating electronic states of nitride/hydroxide to accelerate kinetics for oxygen evolution at large current density [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 1873.