

# CeO<sub>2</sub>改性 V-NiFeP 双功能催化剂的制备及 电解海水性能

蔡奇<sup>1</sup>, 张令杰<sup>1</sup>, 赵芳<sup>2</sup>, 杨阳<sup>2</sup>, 于静<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 华能伊春热电有限公司, 伊春 153000)

**摘要** 通过水热法、磷化处理、元素掺杂以及电沉积方法在泡沫镍基底上原位生长了 CeO<sub>2</sub> 修饰的钒掺杂多孔镍铁磷化物纳米片催化剂电极(V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>)。V 掺杂增加了活性位点的数量, 磷化可调节电子结构, CeO<sub>2</sub> 与 V-NiFeP 发生界面相互作用, 有利于电子转移和反应物吸附, 从而提高了催化活性。对制备的双功能催化剂在碱性溶液和碱性海水溶液中的析氢和析氧性能进行了研究。全水解电化学测试结果表明, 催化剂在碱性溶液和碱性海水溶液中 100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下所需的电池电压仅为 1.83 和 1.85 V, 并且在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下稳定运行 27 h 无电压衰减, 表现出优异的电催化性能和长期耐久性。

**关键词** 过渡金属磷化物; 二氧化铈; 电解海水; 析氢反应; 析氧反应

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250201

## Preparation of CeO<sub>2</sub>-modified V-NiFeP Bifunctional Catalyst and Its Electrolytic Performance of Seawater

CAI Qi<sup>1</sup>, ZHANG Lingjie<sup>1</sup>, ZHAO Fang<sup>2</sup>, YANG Yang<sup>2</sup>, YU Jing<sup>1\*</sup>

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. Huaneng Yichun Thermal Power Co., Ltd., Yichun 153000, China)

**Abstract** CeO<sub>2</sub>-modified vanadium-doped porous nickel-iron phosphide nanosheet catalyst electrodes (V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>) were *in-situ* grown on nickel foam substrates through hydrothermal method, phosphating treatment, element doping and electrodeposition. Vanadium doping increased the number of active sites, and phosphorization could adjust the electronic structure. The interface interaction between CeO<sub>2</sub> and V-NiFeP was conducive to electron transfer and reactant adsorption, thereby enhancing the catalytic activity. The hydrogen evolution and oxygen evolution performance of the prepared bifunctional catalyst in alkaline solution and alkaline seawater solution were studied. The results of full water electrolysis tests showed that the required cell voltage of the catalyst at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup> in alkaline solution and alkaline seawater solution was only 1.83 and 1.85 V, respectively, along with stable operation for 27 h at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> without voltage decay. The results indicate that V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> has excellent electrocatalytic performance and long-term durability.

**Keywords** Transition metal phosphides; CeO<sub>2</sub>; Electrolysis of seawater; Hydrogen evolution reaction; Oxygen evolution reaction

随着化石燃料等不可再生能源的不断消耗, 寻找开发利用新能源迫在眉睫<sup>[1-3]</sup>。氢气因具有高能量密度、绿色环保、便于储存和运输等优点, 被视为不可再生能源最有潜力的替代品<sup>[4-8]</sup>。电解海水制氢作为一种高效的可再生能源生产技术, 可大幅降低原料成本并拓展应用场景, 但其技术瓶颈在于复杂

收稿日期: 2025-07-19. 网络首发日期: 2025-09-10.

联系人简介: 于静, 男, 博士, 副教授, 主要从事电解水制氢方面的研究. E-mail: jing.yu@hrbeu.edu.cn

基金项目: 中央高校基本科研业务费(批准号: 3072025YC1007)资助.

Supported by the Fundamental Research Funds of the Central University, China(No.3072025YC1007).

海水环境中氯离子腐蚀<sup>[9]</sup>、竞争性析氯反应(CER)<sup>[10]</sup>等问题,亟需开发高效率、稳定、低成本且耐腐蚀的双功能电催化剂。

过渡金属基催化剂<sup>[11-18]</sup>价格低、催化活性高且制备简单,因此受到广泛关注。过渡金属基催化剂包括过渡金属硫化物、过渡金属氧化物、过渡金属合金和过渡金属磷化物等,其中过渡金属磷化物是一种具有金属特征、丰富氧化还原反应位点和出色电导率的材料,其特殊结构使得表面有更多不饱和配位原子,导致过渡金属磷化物拥有更高的析氢反应(HER)和析氧反应(OER)催化活性<sup>[19]</sup>。在HER过程中,磷化物中的P所具有的独特电子结构使其可以轻松捕捉附近来源于金属的电子,有利于降低金属-氢间化学键强度,助力氢解吸。并且P具有质子受体特性,可有效吸附氢,加速海水分解过程中的H—OH键断裂速度,从而显著提升催化效果。在OER过程中,磷化物催化剂可通过表面结构重组过程,加速氧气的生成与释放。与过渡金属氧化物、过渡金属硫化物和氢氧化物相比,过渡金属磷化物的电导率更高,能够更有效地加速电荷转移<sup>[20]</sup>。然而,过渡金属磷化物分解水分子的能力有限,并且在平衡氢和氧中间体的吸收能方面面临挑战,这限制了它们在OER和HER中的性能。而二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)有望解决这一问题<sup>[21]</sup>。CeO<sub>2</sub>是一种重要的稀土金属氧化物,具有可逆交换的Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>氧化还原电对、丰富的氧空位、良好的离子/电子传导能力和高氧存储能力<sup>[22,23]</sup>,可作为优异的助催化剂,广泛应用于电催化领域。如,Wu等<sup>[24]</sup>通过水热法与后续煅烧工艺,成功将Ni<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P与CeO<sub>2</sub>复合沉积于泡沫镍表面。CeO<sub>2</sub>的引入有效调控了Ni<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P/NF的形貌与电子结构,显著增强了催化过程中的电荷传输效率,还提供了抗腐蚀保护及优异的机械耐久性<sup>[25]</sup>。

考虑到CeO<sub>2</sub>具有提升HER和OER的能力以及优异的抗腐蚀性性能,构建与CeO<sub>2</sub>耦合的新型复合材料将有望提高海水电解性能<sup>[26,27]</sup>。因此,本文采用水热法和电沉积法以及磷化处理来合成V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>,所制备的双功能催化剂在CeO<sub>2</sub>氧空位作用下可提升在海水环境中的耐腐蚀性能和催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O],分析纯,天津市大茂化学试剂厂;九水合硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O],分析纯,天津奥普升化工有限公司;六水合硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O],分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氯化钒(VCl<sub>3</sub>)和无水次磷酸钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>),分析纯,上海麦克林生化有限公司;尿素[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;氟化铵(NH<sub>4</sub>F),分析纯,天津市福晨化工试剂有限公司;氢氧化钾(KOH)和无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;泡沫镍,分析纯,昆山广嘉源新材料有限公司。

Rigaku D/max-TTR-III型X射线衍射仪(XRD),日本JEOL公司; Apreo S型扫描电子显微镜(SEM)和ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo公司; FEI Talos F200X型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司; CHI 760E型电化学工作站,上海辰华有限公司。

### 1.2 实验过程

**1.2.1 V-NiFe LDH 纳米片前驱体的制备** 首先,进行泡沫镍的预处理:将尺寸为3 cm × 4 cm的泡沫镍(NF)依次浸入1 mol/L盐酸溶液、乙醇和去离子水中超声20 min,除去表面的氧化层和油污等杂质。然后,采用一步水热法制备V-NiFe LDH纳米片前驱体:将0.6979 g(2.4 mmol)六水合硝酸镍、0.2828 g(0.7 mmol)九水合硝酸铁、0.0157 g(0.1 mmol)氯化钒、0.0963 g(2.6 mmol)氟化铵及0.3000 g(5 mmol)尿素放置于烧杯中并加入35 mL去离子水,室温下磁力搅拌0.5 h形成均匀混合溶液。将该混合溶液转移至50 mL内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,将预处理后的泡沫镍垂直放置并浸于上述溶液中,在120 °C下反应12 h。将得到的样品用去离子水和无水乙醇洗涤数次,在60 °C下真空干燥约12 h,得到V-NiFe LDH纳米片前驱体。

**1.2.2 V-NiFeP 催化剂的制备** 以无水次磷酸钠为磷源,采用化学掺杂改性策略制备V-NiFeP催化剂。

将 2.0235 g (0.023 mol) 无水次磷酸钠和 V-NiFe LDH 前驱体样品分别置于管式炉石英管的上端和下端, 在氮气气氛下以 3 °C/min 的速率加热至 350 °C 并保持这个温度加热 2 h, 所得催化剂命名为 V-NiFeP.

**1.2.3 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备** 采用传统的三电极体系, 在室温下通过两步电沉积法制备 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 催化剂. 首先, 将 2.1711 g (5 mmol) 六水合硝酸铈溶于 50 mL 去离子水中, 超声搅拌均匀, 配制成电解液. 然后, 用制备的 V-NiFeP 催化剂作为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 先在 20 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下电沉积 600 s, 然后在 -20 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下电沉积 300 s, 用去离子水冲洗表面后于 60 °C 下真空烘干, 即获得 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 催化剂.

**1.2.4 NF@CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备** 以处理好的泡沫镍为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞为参比电极, 利用电沉积的方法制备 NF@CeO<sub>2</sub> 催化剂. 将 2.1711 g (5 mmol) 六水合硝酸铈溶于 50 mL 去离子水中, 超声搅拌均匀, 配制成电解液. 沉积方法与 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 相同, 采用恒电流方法, 在 20 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下电沉积 600 s, 然后在 -20 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下电沉积 300 s. 制得的样品经去离子水多次清洗后, 于烘箱中在 60 °C 下干燥约 12 h, 即得到 NF@CeO<sub>2</sub> 催化剂.

**1.2.5 电化学测试** 通过 CHI 760E 工作站, 使用三电极体系测试样品的电化学性能, 将负载在泡沫镍上的催化剂 (1 cm×1 cm) 作为工作电极, 以饱和甘汞电极作为参比电极, 碳棒作为对电极, 1 mol/L KOH 溶液和 1 mol/L KOH+真实海水溶液作为电解液. 极化曲线 (LSV) 测试的扫描速度为 2 mV/s. 电化学阻抗谱 (EIS) 测试频率范围为 10<sup>-1</sup>~10<sup>5</sup> Hz, 循环伏安 (CV) 测试在非法拉第区进行扫描, 将扫描速率依次设为 40, 60, 80, 100, 120 和 140 mV/s. 通过计时电位测试评价样品的稳定性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

图 1 为样品的 XRD 谱图. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 在 17.46°, 40.71°, 51.19°, 57.39° 和 61.10° 处的衍射峰对应于 Ni<sub>2</sub>P 相 (PDF#74-1385), 位于 17.48°, 30.53°, 31.41°, 34.9°, 39.9°, 43.4°, 52.9°, 66.5° 和 74.7° 处的衍射峰对应于 Fe<sub>2</sub>P 相 (PDF#76-0089), 而 28.07°, 32.37°, 47.13°, 55.75°, 68.14°, 76.30°, 78.15° 和 88.38° 处的衍射峰归属于 CeO<sub>2</sub> (PDF#34-0394) 的 (111), (200), (220), (311), (400), (331), (420) 和 (422) 晶面. 对比样品 NF@CeO<sub>2</sub> 的衍射峰与 CeO<sub>2</sub> 的相匹配, 标有“◆”的峰代表泡沫镍基底的衍射峰. XRD 结果证明了两种材料的合成.

图 2 为 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 不同放大倍数的 SEM 照片. 可见, CeO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀地附着在 V-NiFeP 上, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 催化剂呈现基础水滑石纳米片和堆叠的多孔纳米花形态. 纳米片与泡沫镍基底的紧密接触增加了材料的导电性, 从而提高电子转移速率, 有利于电极反应的发生; 多孔纳米花结构可以增加催化剂的比表面积, 暴露更多的催化活性位点, 使电解液更容易渗透至催化剂内部, 解决催化剂团聚和失活的问题, 有效提升电催化性能. 这些特点可赋予 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 在大电流密度下电解海水时的结构稳定性和高催化活性.

图 3(A) 为 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 的 TEM 照片. 可见, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 呈纳米片堆积组成的纳米花结构, CeO<sub>2</sub> 纳米颗粒修饰在 V-NiFeP 的表面. 高分辨率透射电镜 (HRTEM) 表征进一步揭示了催化剂的微观结构特征 [图 3(B)], 间距为 0.311 nm 的晶格条纹属于 CeO<sub>2</sub> (PDF#34-0394) 的 (111) 晶面, 这与 XRD 的

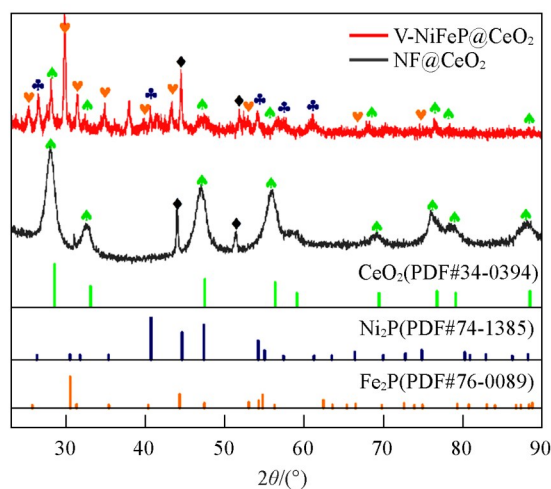


Fig. 1 XRD patterns of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> and NF@CeO<sub>2</sub>

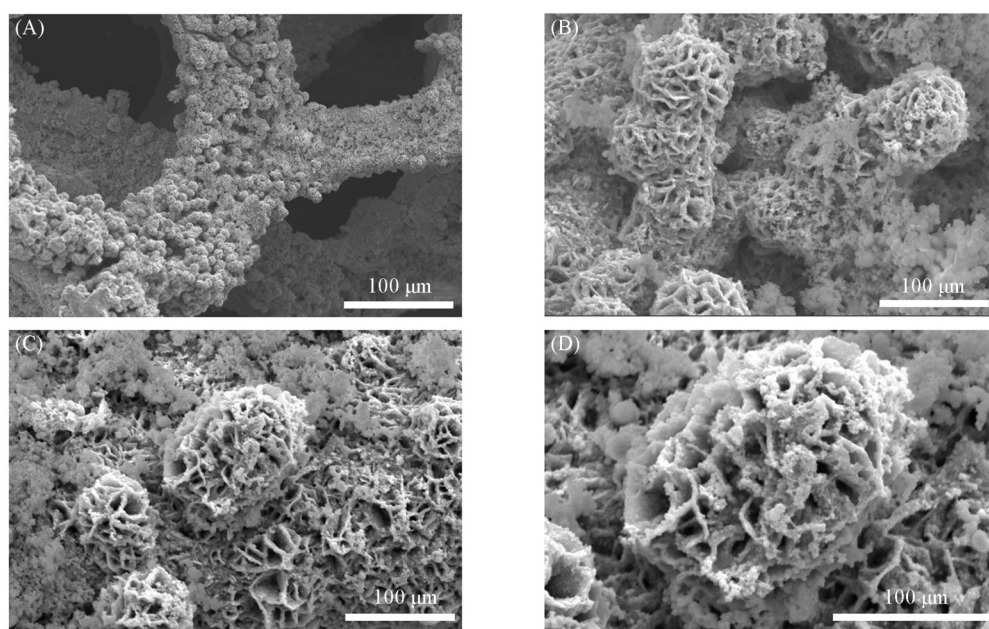


Fig. 2 SEM images of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>

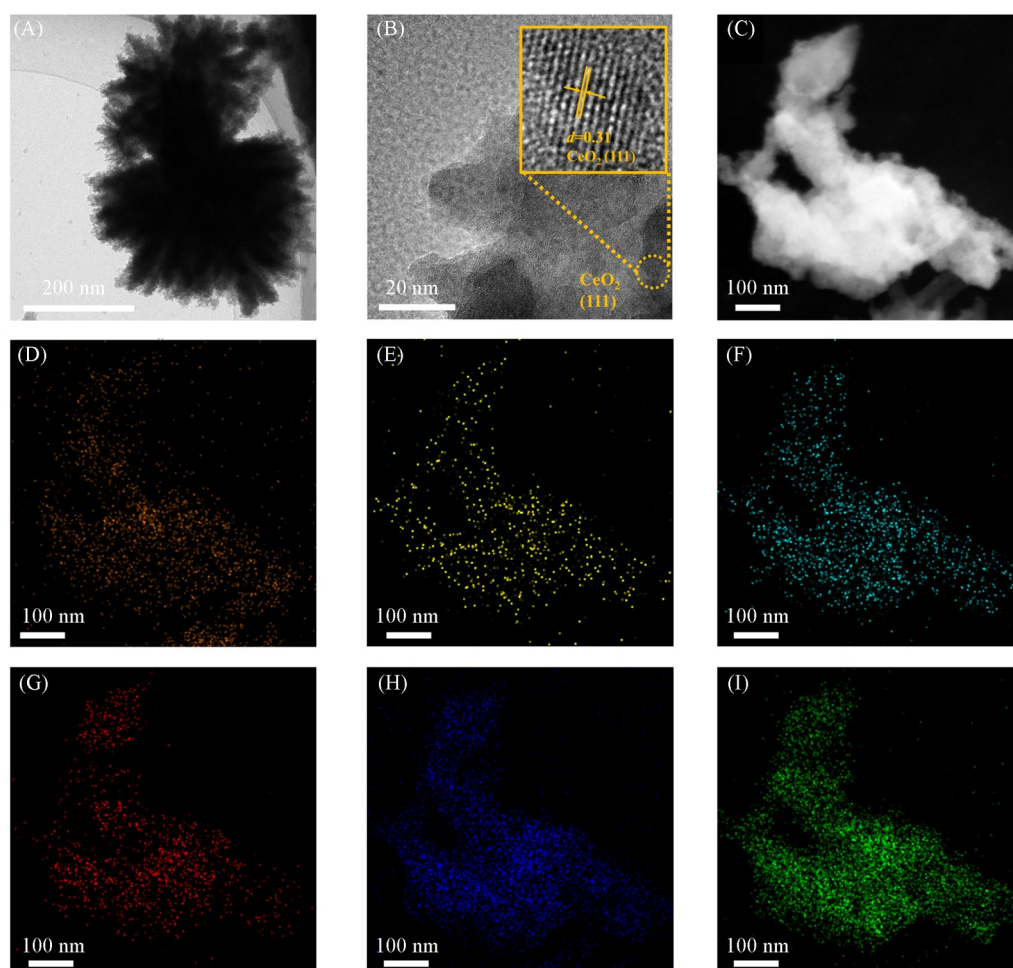


Fig. 3 TEM image(A), HRTEM image and the corresponding lattice fringes marked by the rectangle(B), EDS mapping images(C—I) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>  
(D) Ni; (E) Fe; (F) V; (G) P; (H) O; (I) Ce.

表征结果相吻合<sup>[28]</sup>. 通过EDS图像[图3(C)~(I)]可以观察到Ni, Fe, V, P, O和Ce 6种元素均匀分布. 以上结果证明CeO<sub>2</sub>成功负载到V-NiFeP催化剂表面.

采用XPS光谱研究了V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>表面电子结构和化合态的变化. 由图4(A)~(C)可知, 在引入CeO<sub>2</sub>后, Ni—P的峰负移而Fe—P和V的峰正移. 这种偏移表明CeO<sub>2</sub>、V和Ni—P(Fe—P)之间有很强的电子相互作用, 这会导致耦合界面上的电荷再分布, 优化电催化剂的电子性质以及中间吸/脱附能, 有效调节其活性和稳定性, 提高电催化性能. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的V<sub>2p</sub> XPS光谱[图4(C)]因自旋轨道耦合被分成V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和V<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>的信号峰. 在V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>区域有3个峰, 分别为V<sup>3+</sup>(515.60 eV)、V<sup>4+</sup>(517.25 eV)和V<sup>5+</sup>(518.12 eV)的信号峰. 图4(D)为V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的P<sub>2p</sub> XPS光谱, 位于129.79和130.74 eV处的两个峰归属为P<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和P<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的O<sub>1s</sub> XPS谱图[图4(E)]解卷积为3个特征峰, 其中位于529.84和531.41 eV处的谱峰归属于晶格氧和缺陷氧, 532.91 eV处的谱峰归属于羟基或表面吸附氧<sup>[29]</sup>. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的缺陷氧的峰面积显著高于V-NiFeP, 表明CeO<sub>2</sub>的存在可以增加氧空位含量, 这有利于提高电催化过程中对水的吸附能力, 改善催化剂的电导率, 并减少水分裂反应的活化能, 从而进一步优化电催化性能<sup>[30]</sup>. 图4(F)为V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>和NF@CeO<sub>2</sub>的Ce<sub>3d</sub> XPS谱图, Ce<sub>3d<sub>3/2</sub></sub>光谱范围为875~893 eV, Ce<sub>3d<sub>5/2</sub></sub>光谱范围为894~910 eV, 其中, Ce<sub>3d<sub>5/2</sub></sub>中结合能为880.50和885.50 eV的峰为Ce<sup>3+</sup>的信号峰, 其余峰为Ce<sup>4+</sup>的信号峰. Ce<sup>3+</sup>和Ce<sup>4+</sup>的共存说明氧空位的形成, 对应着出色的氧气存储能力, 有助于促进电化学反应. XPS表征证实了V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的成功合成.

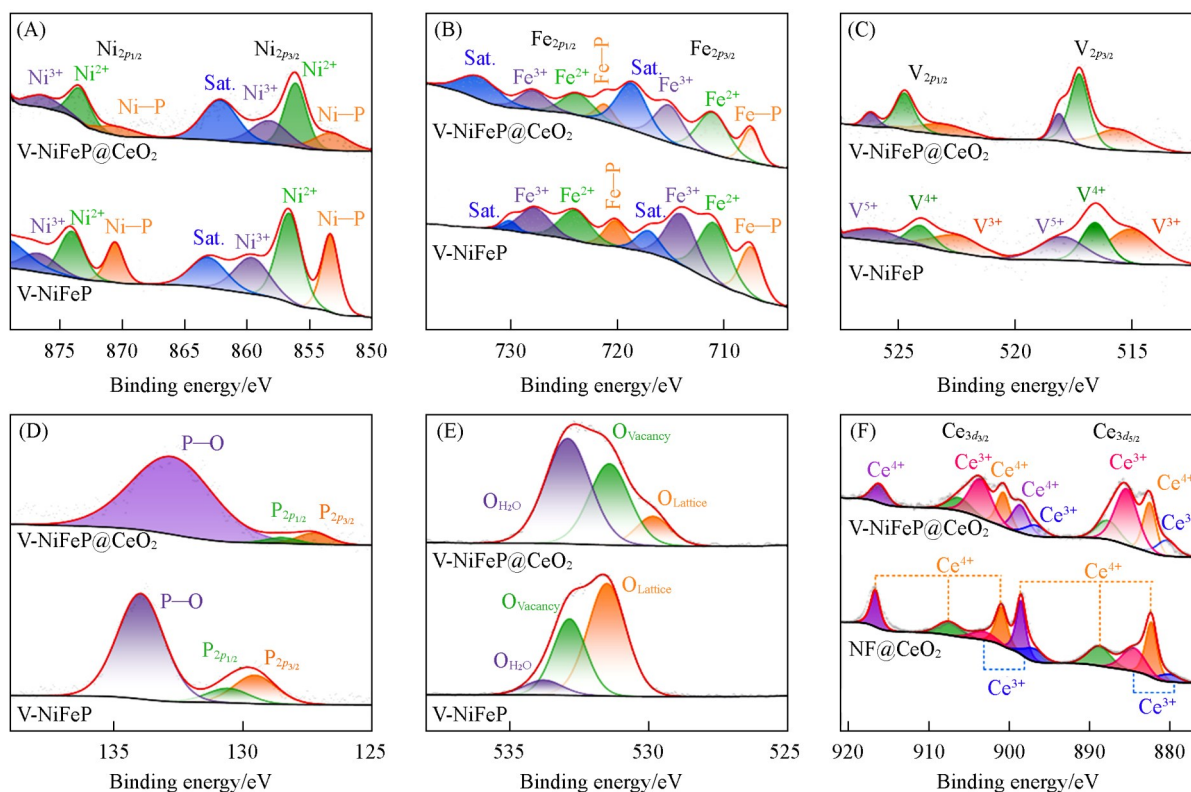
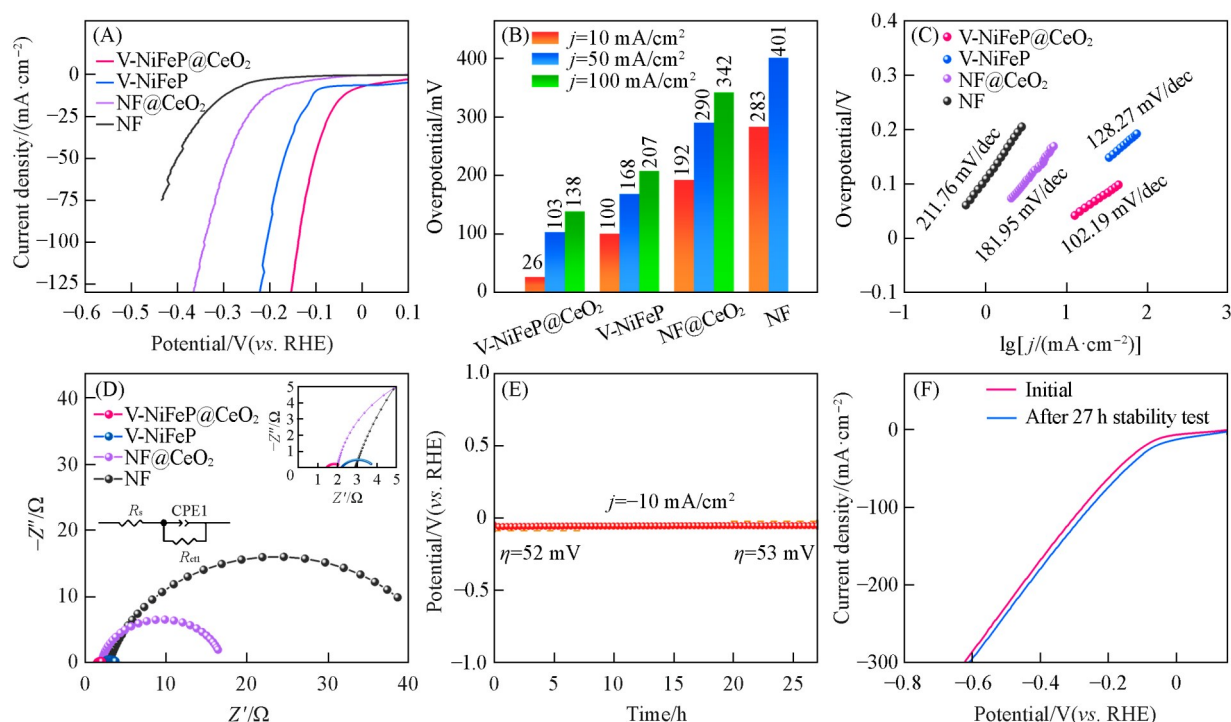


Fig. 4 XPS spectra of Ni<sub>2p</sub>(A), Fe<sub>2p</sub>(B), V<sub>2p</sub>(C), P<sub>2p</sub>(D) and O<sub>1s</sub>(E) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> and V-NiFeP, Ce<sub>3d</sub> of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> and NF@CeO<sub>2</sub>(F)

## 2.2 电催化性能

通过三电极体系研究了V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>、V-NiFeP以及NF@CeO<sub>2</sub>催化剂在1 mol/L KOH电解液中的析氢性能. 图5(A)和(B)分别为样品的LSV极化曲线以及过电位柱状图, 结果显示V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>催化剂仅需26 mV的过电位就能达到10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度, 显著优于V-NiFeP催化剂(100 mV)和NF@CeO<sub>2</sub>催化剂(192 mV), 说明V-NiFeP和CeO<sub>2</sub>的界面相互作用导致电催化析氢性能得到了明显的增强. 在100 mA/cm<sup>2</sup>大电流密度下, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的过电位也仅为138 mV. 塔菲尔斜率(Tafel)可以揭示催化

剂的反应动力学. 如图 5(C)所示, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的塔菲尔斜率为 102.19 mV/dec, 低于 V-NiFeP (128.27 mV/dec)、NF@CeO<sub>2</sub> (181.95 mV/dec)和 NF (211.76 mV/dec), 这表明 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>催化剂具有最快的电极反应动力学和高的导电能力. 通过电化学交流阻抗测试催化剂的界面传输动力学, 图 5(D)是不同样品的电化学阻抗谱图. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>、V-NiFeP、NF@CeO<sub>2</sub>和 NF 的电荷转移电阻分别为 0.78, 1.68, 14.98 和 41.47 Ω. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的电荷转移电阻明显小于其它样品, 表明 CeO<sub>2</sub>负载后由于界面电荷再分配而显著增大了电荷转移速率, 提高了导电性, 加快了 HER 动力学. 对催化剂进行了稳定性测试[图 5(E)], 结果表明, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>维持 10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度可以稳定运行 27 h. 图 5(F)示出了在 10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下经过 27 h 电解前后的极化曲线变化. 经过长时间电解后, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的 HER 性能没有下降反而有上升的趋势, 证明 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>具有优异的电化学稳定性, 这种稳定性可以归因于其在海水氧化过程中排斥 Cl<sup>-</sup>的能力.



**Fig. 5** LSV curves(A), overpotentials at different current densities(B), Tafel plots(C), EIS plots(D) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> and comparison samples, chronopotentiometry curves at 10 mA/cm<sup>2</sup>(E) and polarization curves before and after durability test(F) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> in 1 mol/L KOH  
Inset of (D) shows the equivalent circuit diagram.

作为双功能催化剂, 需要同时具备优异的 HER 和 OER 催化活性. 因此, 对 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的析氧性能进行了考察. 如图 6(A)和(B)所示, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>在 10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下过电位为 216 mV, 达到 100 mA/cm<sup>2</sup>电流密度也仅需 258 mV 的过电位, 比 V-NiFeP 达到相同电流密度的过电位(263 mV)降低了 5 mV, 表现了优越的 OER 性能, 这说明钒掺杂、磷化和 CeO<sub>2</sub>修饰在改善 OER 活性中起着重要作用. 为了解 OER 的催化反应动力学性能, 根据 LSV 曲线拟合得到 Tafel 斜率. 如图 6(C)所示, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的 Tafel 斜率值为 41.26 mV/dec, 低于 V-NiFeP (50.07 mV/dec)和 NF@CeO<sub>2</sub> (57.55 mV/dec), 较低的 Tafel 斜率表明引入 CeO<sub>2</sub>可以明显提升析氧反应动力学. 图 6(D)中的 Nyquist 曲线图清晰地显示出 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>拥有最小的电荷转移电阻( $R_{ct}$ =0.27 Ω), 说明电极-电解质界面之间的电子转移加快, V-NiFeP 与 CeO<sub>2</sub>之间的界面相互作用协同优化了电催化析氧活性. 由图 6(E)可见, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>、V-NiFeP 和 NF@CeO<sub>2</sub>的  $C_{dl}$ 值分别为 18.11, 26.17 和 0.56 mF/cm<sup>2</sup>. 虽然 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的  $C_{dl}$ 值小于 V-NiFeP, 但电催化活性却高于 V-NiFeP, 这说明 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>具有更高的本征催化活性, 可以促进 O<sub>2</sub>的解吸, 提高本征 OER 活性. 由图 6(F)可见, 催化剂稳定运行 27 h 后性能没有明显衰

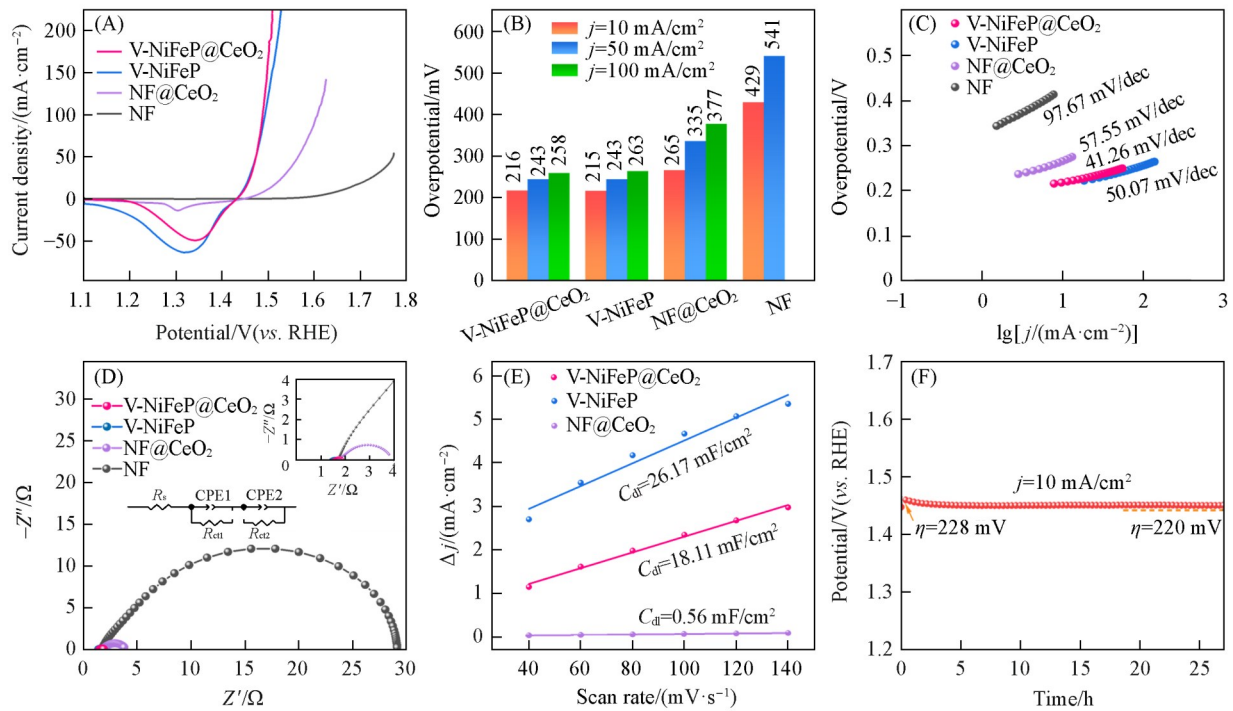


Fig. 6 LSV curves(A), overpotentials at different current densities(B), Tafel plots(C), EIS plots(D),  $C_{dl}$  curves fitted from CV curves at different scan rates(E) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> and comparison samples, and OER stability of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>(F) in 1 mol/L KOH

減, 具有出色的OER稳定性.

在碱性海水中测试不同样品的析氢性能(图7). 图7(A)为不同样品的LSV极化曲线. 可见, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>显示出了最优的HER活性, 在10和100 mA/cm<sup>2</sup>电流密度所需的过电位分别为66和

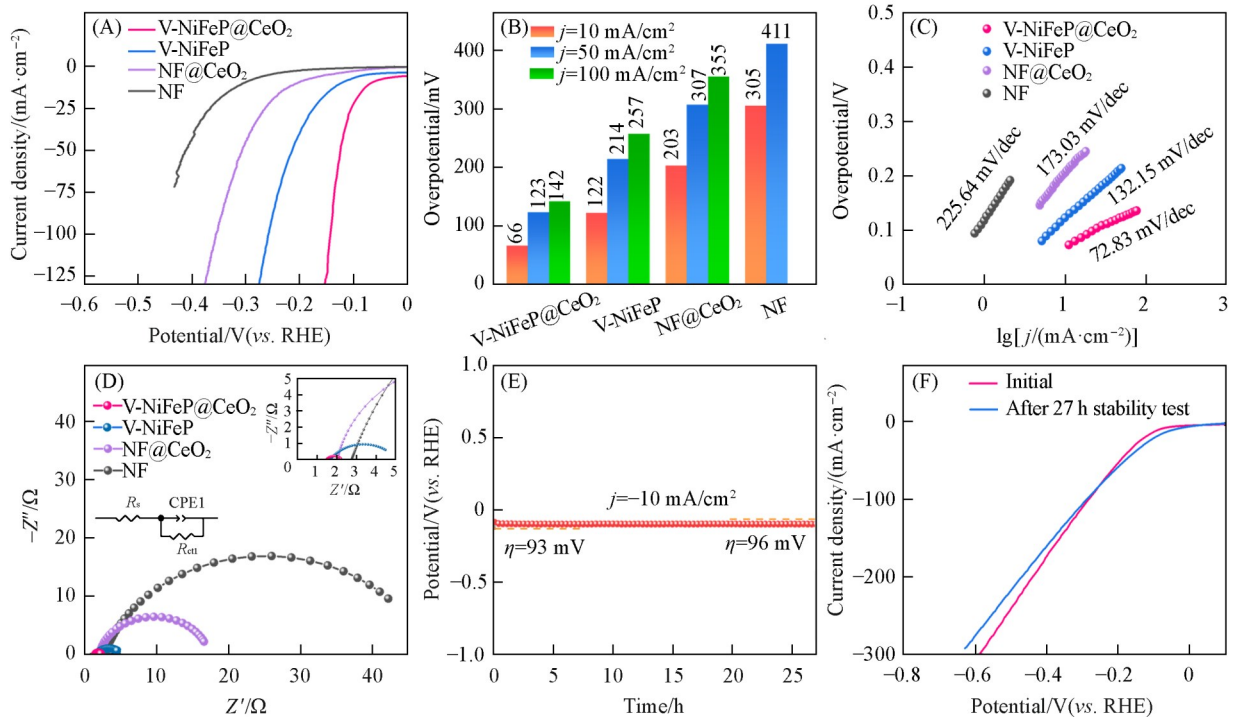


Fig. 7 LSV curves(A), overpotentials at different current densities(B), Tafel plots(C), EIS plots(D) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> and comparison samples, chronopotentiometry curve at 10 mA/cm<sup>2</sup>(E), and polarization curves before and after durability test(F) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> in alkaline seawater(1 mol/L KOH + seawater)

142 mV[图7(B)],这是因为氧空位改善了离子电导率和催化性能.由图7(C)可见,V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>具有最小的Tafel斜率,表明V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>形成了氧空位,该空位是促进反应物吸附和转化的活跃位点,从而改善了反应动力学.由图7(D)可以看出,V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>、V-NiFeP、NF@CeO<sub>2</sub>和NF的电荷转移电阻分别为0.82,3.40,15.24和44.87 Ω.V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的R<sub>ct</sub>低于其它催化剂,表明CeO<sub>2</sub>的引入加速了电荷转移,从而提升了电催化析氢性能.为了评估V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>催化剂的耐久性,在碱性海水溶液中对其进行了恒电流电解测试.由图7(E)可见,在10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下电解27 h后,V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的过电位稳定在93 mV左右.图7(F)中极化曲线在耐久性测试前后基本保持一致,表明V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>催化剂在复杂碱性海水电解环境中仍能维持稳定的耐久性,展现出优异的电化学性能.

为了比较催化剂在碱性海水中的OER性能,进行了电化学测试.由图8(A)可见,在100 mA/cm<sup>2</sup>大电流密度下,V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>电极的过电位为262 mV,小于480 mV,这表明该电极适用于在碱性海水中较高电流密度下的析氧反应.图8(B)中的过电位柱状图更加直观地比较了不同样品在不同电流密度下过电位.随着CeO<sub>2</sub>的引入,V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>比V-NiFeP电极在10和100 mA/cm<sup>2</sup>电流密度的过电位分别降低了6和17 mV,展现出了更具有竞争力的OER活性.由图8(C)可见,V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>电极具有最小的Tafel斜率,仅为41.86 mV/dec,这意味着其动力学过程最快.这是由于CeO<sub>2</sub>与金属磷化物耦合调整了电子结构,增加了活性位点的数量并加速了传质过程,进而增强了OER活性<sup>[31]</sup>.图8(D)为样品的电化学阻抗谱图.可见,电荷转移电阻从高到低分别为NF(R<sub>ct</sub>=64.63 Ω),NF@CeO<sub>2</sub>(R<sub>ct</sub>=2.61 Ω),V-NiFeP(R<sub>ct</sub>=0.53 Ω)和V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>(R<sub>ct</sub>=0.39 Ω).V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>具有更小的电荷转移电阻,表明其能暴露出更多的活性位点并促进电荷转移.由图8(E)可见,碱性海水中V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>的C<sub>dl</sub>为16.86 mF/cm<sup>2</sup>,与1 mol/L KOH电解液中的结果相比,双电层电容仅下降1.25 mF/cm<sup>2</sup>.而V-NiFeP催化剂的C<sub>dl</sub>为18.11 mF/cm<sup>2</sup>,比1 mol/L KOH电解液中的C<sub>dl</sub>(20.56 mF/cm<sup>2</sup>)大幅度下降了5.61 mF/cm<sup>2</sup>,这说明CeO<sub>2</sub>保护层有效地阻止了Cl<sup>-</sup>对活性位点的渗透和吸附,增加了活性位点与溶液介质之间的相互作用频率,从而有效提升了催化剂的催化活性.通过计时电位法测试了V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>在碱性海水中的

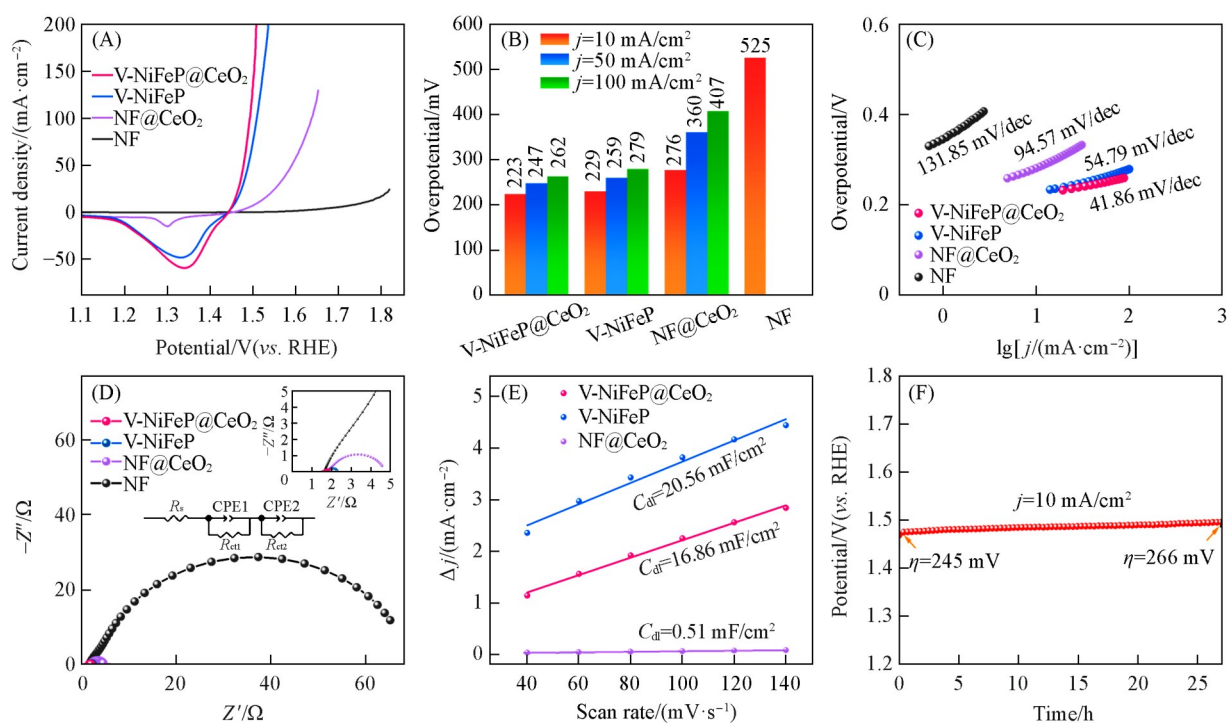
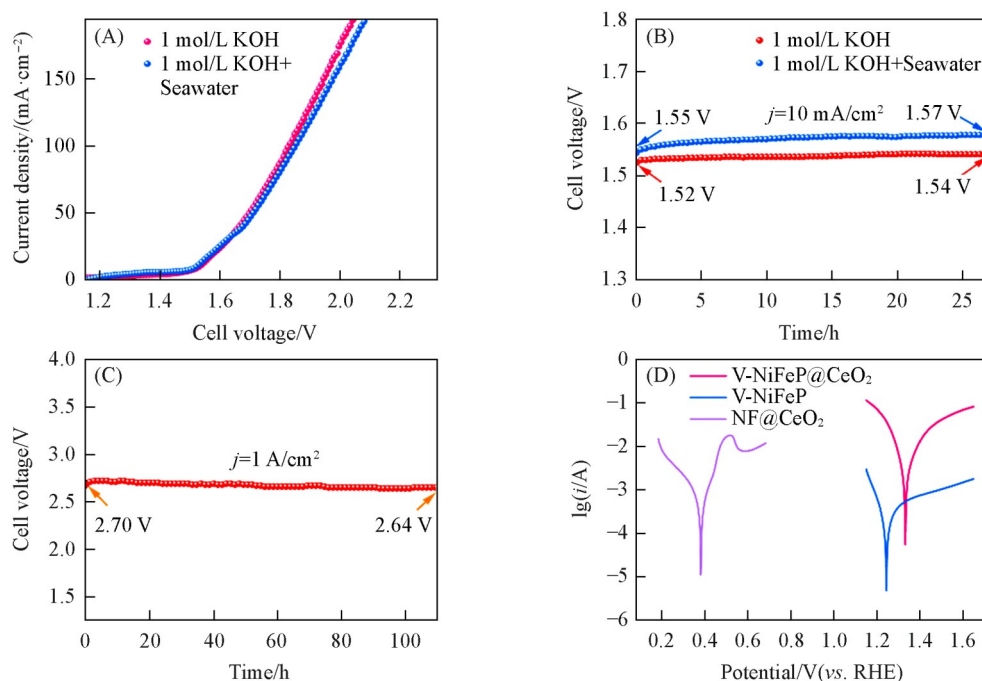


Fig. 8 LSV curves(A), overpotentials at different current densities(B), Tafel plots(C), EIS plots(D), C<sub>dl</sub> curves obtained by fitting CV curves at different scan rates(E) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> and control samples, and chronopotentiometry curve at 10 mA/cm<sup>2</sup> of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>(F) in alkaline seawater (1 mol/L KOH + seawater)

OER 稳定性, 经过 27 h 的耐久性测试, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 展现出了良好的稳定性[图 8(F)].

基于 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 催化剂优异的 HER 和 OER 催化活性, 使用 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 电催化剂作为阴极和阳极在 1 mol/L KOH 和碱性海水电解液中进行全水解测试. 由图 9(A) 可见, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>||V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 只需 1.53 和 1.52 V 的电压即可在 1 mol/L KOH 和碱性海水中达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 在碱性海水中获得 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度所需电池电压仅为 1.85 V, 与 1 mol/L KOH 中的 1.83 V 的电压相比变化不大, 这说明 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>||V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 电解池系统在碱性海水中依然能保持高效的双功能电催化活性. 由图 9(B) 可见, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub>||V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 系统在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下表现出优异的稳定性, 在 1 mol/L KOH+碱性海水中都可持续运行 27 h 性能无明显衰减. 为了考察系统在工业级电流密度下的运行稳定性, 在碱性海水中测试了 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 电解池在安培级电流密度下的运行稳定性. 如图 9(C) 所示, 由 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 组成的电解池系统在 1 A/cm<sup>2</sup> 的工业级电流密度下能够稳定运行超过 100 h, 槽电压未发生明显衰减, 展现出其在电解水应用中的卓越运行稳定性.



**Fig. 9** LSV curves for full water splitting(A) and chronopotentiometry curve at 10 mA/cm<sup>2</sup>(B) of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> in 1 mol/L KOH and 1 mol/L KOH + seawater, chronopotentiometry curve at 1 A/cm<sup>2</sup> of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> in 1 mol/L KOH + seawater(C), dynamic potential polarization curves of V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> and the reference samples in 1 mol/L KOH + seawater(D)

为进一步揭示该材料体系在碱性海水电解环境中的耐久性机制, 通过动态电位极化曲线(PDP)深入探究了 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 在碱性海水中的耐腐蚀性能[图 9(D)], 重点讨论了 CeO<sub>2</sub> 保护层对 Cl<sup>-</sup> 渗透和吸附催化剂活性位点的抑制作用. 腐蚀电位和腐蚀电流是影响电极实际腐蚀行为的重要参数, 通常, 腐蚀电位越高, 腐蚀倾向越小; 腐蚀电流越小, 腐蚀速率越慢. PDP 曲线显示, 与 V-NiFeP 和 NF@CeO<sub>2</sub> 催化剂相比, V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 表现出最高的腐蚀电位 [ $E_{\text{corr}}=1.33$  V (vs. RHE)]. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 在碱性海水中优异的耐腐蚀性得益于 CeO<sub>2</sub> 保护层的引入. CeO<sub>2</sub> 保护层不仅能稳定活性位点, 而且可以有效阻止 Cl<sup>-</sup> 的渗透, 减少了对内部催化剂的侵蚀. 基于上述原因, CeO<sub>2</sub> 保护层提升了催化剂在碱性海水中的耐腐蚀性能, 使催化剂在保持高催化活性的同时还能在长时间运行中保持稳定的催化效率.

### 3 结 论

采用一步水热法和电沉积法相结合制备了 V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 催化剂, 该催化剂在 1 mol/L KOH 中,

10 和 100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下所对应的 HER 过电位仅分别为 26 和 138 mV, OER 过电位分别为 216 和 258 mV, 全解水电压分别为 1.53 和 1.83 V; 在碱性海水溶液中, 10 和 100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度所对应的 HER 过电位分别为 66 和 142 mV, OER 过电位分别为 223 和 262 mV, 全解水电压分别为 1.52 和 1.85 V. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 表现出了优异的 HER 和 OER 性能, 可作为一种有效的双功能电催化剂. 催化剂中引入 CeO<sub>2</sub> 提供了大量氧空位, 加速了电子传输, 同时 CeO<sub>2</sub> 可有效排斥 Cl<sup>-</sup>, 从而抑制 CER 和电极腐蚀的发生. 纳米片的多孔结构促进了气泡的快速脱附, 有效避免了气泡对催化剂表面的冲刷, 这种结构特性显著提升了催化剂电解海水的结构稳定性. V-NiFeP@CeO<sub>2</sub> 作为一种兼具高 HER 和 OER 催化活性和耐腐蚀性能的双功能电催化剂, 有望应用于电解海水制氢系统.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Jiao Y. Q., Yan H. J., Tian C. G., Fu H. G., *Accounts Mater. Res.*, **2023**, 4(1), 42—56
- [ 2 ] Liu F., Shi C. X., Guo X. L., He Z. X., Pan L., Huang Z. F., Zhang X. W., Zou J. J., *Adv. Sci.*, **2022**, 9(18), 2200307
- [ 3 ] Ji X. H., Wang Z. M., Chen X. L., Yu R. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(5), 1377—1394(季小好, 王祖民, 陈晓煜, 于然波. 高等学校化学学报, **2021**, 42(5), 1377—1394)
- [ 4 ] Chen H. C., Liu P. Y., Li W. B., Xu W. W., Wen Y. J., Zhang S. X., Yi L., Dai Y. Q., Chen X., Dai S., Tian Z. Q., Chen L., Lu Z. Y., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(45), 2411302
- [ 5 ] Gao Z. X., Ma H. R., Wang Q., Li D. Q., Feng J. T., Duan X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(4), 590—610
- [ 6 ] Qureshi F., Yusuf M., Kamyab H., Vo D. V. N., Chellipan S., Joo S. W., Vasseghian Y., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2022**, 168, 112916
- [ 7 ] Li Y., Wei X. F., Chen L. S., Shi J. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(36), 19550—19571
- [ 8 ] Hu H. S., Wang X. L., Atfield J. P., Yang M. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 53(1), 163—203
- [ 9 ] Xie H. P., Zhao Z. Y., Liu T., Wu Y. F., Lan C., Jiang W. C., Zhu L. Y., Wang Y. P., Yang D. S., Shao Z. P., *Nature*, **2022**, 7(4), 765—781
- [ 10 ] Chen L., Yu C., Dong J. T., Han Y. N., Huang H. L., Li W. B., Zhang Y. F., Tan X. Y., Qiu J. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(14), 7455—7488
- [ 11 ] Xia T., Ren Q. H., Yang J. R., Li Z. H., Shao M. F., Duan X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(4), 577—589
- [ 12 ] Liu H. X., Zhou X., Ye C. M., Ye M. X., Shen J. F., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2024**, 343, 123560
- [ 13 ] Li X. P., Huang C., Han W. K., Ouyang T., Liu Z. Q., *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, 32(9), 2597—2616
- [ 14 ] Wang Z. M., Meng C., Yu R. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(11), 20220544(王祖民, 孟程, 于然波. 高等学校化学学报, **2022**, 43(11), 20220544)
- [ 15 ] Li L. G., Liu S. H., Zhan C. H., Wen Y., Sun Z. F., Han J. J., Chan T. S., Zhang Q. B., Hu Z. W., Huang X. Q., *Energ. Environ. Sci.*, **2023**, 16(1), 157—166
- [ 16 ] Chen H. Y., Gao R. T., Chen H. J., Yang Y., Wu L. M., Wang L., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(25), 2315674
- [ 17 ] Peng J., Dong W., Wang Z., Meng Y., Liu W., Song P., Liu Z., *Mater. Today Adv.*, **2020**, 8, 100081
- [ 18 ] Fan K., Sun Y. N., Xu P. C., Guo J., Li Z. H., Shao M. F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, 38(5), 1185—1196
- [ 19 ] Jin Z. Y., Li P. P., Xiao D., *Green Chem.*, **2016**, 18, 1459—1464
- [ 20 ] Feng C., Lv M. Y., Shao J. X., Wu H. Y., Zhou. W. L., Qi S., Deng C., Chai X. Y., Yang H. P., Hu Q., He C. X., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(42), 2305598
- [ 21 ] Li T. F., Yin J. W., Sun D. M., Zhang M. R., Pang H., Xu L., Zhang Y. W., Yang J., Tang Y. W., Xue J. M., *Small*, **2022**, 18, 2106592
- [ 22 ] Yan Z. H., Sun H. M., Chen X., Liu H. H., Zhao Y. R., Li H. X., Xie W., Cheng F. Y., Chen J., *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 2373
- [ 23 ] Sun H., Jin B. X., Cao S. Y., Zhang J. H., Li T. H., Liu X. J., Liu G. H., Li J. D., *Electroanal. Chem.*, **2023**, 943, 117591
- [ 24 ] Wu X. Y., Wang D., Ren Y. P., Zhang H. W., Yin S. Y., Yan M., Li Y. R., Wei S. Z., *Materials*, **2025**, 18(10), 2221
- [ 25 ] Hu Y. M., Liu W. J., Jiang K., Xu L., Guan M. L., Bao J., Ji H. B., Li H. M., *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7(22), 4461—4468
- [ 26 ] Sun H. M., Tian C. Y., Fan G. L., Qi J. N., Liu Z. T., Yan Z. H., Cheng F. Y., Chen J., Li C. P., Du M., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(32), 1910596
- [ 27 ] Wu Q., Gao Q. P., Sun L. M., Guo H. M., Tai X. S., Li D., Liu L., Ling C. Y., Sun X. P., *Chinese J. Catal.*, **2021**, 42(3), 482—489
- [ 28 ] Li L., Bai L. Q., She S. X., Chen G., Huang H. T., *Appl. Catal. B*, **2025**, 371, 125271
- [ 29 ] Liu K. Y., Jiang H. M., Zhu S. S., Feng Z., Lin J. J., *Chem. Eng. J.*, **2025**, 519, 165283
- [ 30 ] Wang Z. K., Wang L. Y., Chu L., Yang M., Wang G., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12, 11628—11637
- [ 31 ] Wu X., Wang D., Ren Y., Zhang H., Yin S., Yan M., Li Y., Wei S., *Materials*, **2025**, 18, 2221

(Ed.: Y, K, M)