

DOI:10.11784/tdxbz202402006

直接电解海水制氢技术的挑战与进展

苏荣欣^{1,2}, 李昊轩¹, 王晶辉¹, 崔美², 黄仁亮¹

(1. 天津大学海洋科学与技术学院, 天津 300072; 2. 天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要: 在“双碳”背景下, 采用水电解技术制备绿色可持续的氢能源来替代化石能源逐渐成为研究热点。目前, 成熟的电解制氢技术均以纯水为原料。但是, 由于淡水资源危机的加剧, 直接电解海水制氢成为很有前景的替代方案。然而, 由于海水自身的特性, 如低电导率及复杂的盐分组成, 导致了电极腐蚀、催化剂中毒、活性位点阻塞等问题, 大大增加了直接电解海水制氢的难度。因此, 本文针对直接电解海水制氢技术面临的挑战进行了深入探讨, 并系统梳理了近期报道中提出的解决策略与工作进展。首先, 阐述了通过掺杂改性、缺陷构造以及界面工程等手段优化电催化剂性能的方法, 旨在提升催化剂的活性和选择性, 使其在低电导率的环境中仍能高效催化析氢和析氧反应。其次, 讨论了在电极表面构建耐腐蚀层或离子阻挡层的技术, 以有效抵御海水中的腐蚀性离子对电极材料的侵蚀, 以延长其使用寿命。此外, 还介绍了通过设计特定的电极结构, 创造出有利于电化学反应局部环境的方案, 促进离子传输并抑制竞争反应的发生。这些工作揭示了通过合理设计电催化剂、优化电极结构和构建有效的防护层, 有望克服海水特性所带来的催化障碍, 推动直接电解海水制氢技术向商业化迈进。本文最后对该领域的发展前景进行了分析和展望, 以期直接电解海水制氢催化剂的设计提供参考, 为全球能源转型和“双碳”目标的达成提供有力支撑。

关键词: 天然海水电解; 析氢反应; 析氧反应; 电催化剂

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0493-2137(2025)02-0111-11

Challenges and Recent Advances in Hydrogen Production Through Direct Seawater Electrolysis

Su Rongxin^{1,2}, Li Haoxuan¹, Wang Jinghui¹, Cui Mei², Huang Renliang¹

(1. School of Marine Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: To achieve “carbon peak” and “carbon neutrality” targets, the sustainable production of hydrogen through water electrolysis to replace fossil fuel utilization has gradually become a research hotspot. Currently, mature electrolytic hydrogen-production technologies use pure water as the raw material. With the increasing freshwater crisis, direct electrolytic hydrogen production using seawater, which is abundant on Earth, has become a promising alternative. However, the low conductivity of seawater and complex composition lead to electrode corrosion, poisoning, and active-site blockage, which greatly increase the difficulty of the direct electrolysis of seawater for hydrogen production. Therefore, focusing on the challenges of direct seawater electrolysis, this article summarizes recently reported solutions and advancements. First, methods to optimize the performance of electrocatalysts through doping, defect construction, and interface engineering are described, aiming to enhance the activity and selectivity of electrocatalysts so that they can catalyze hydrogen and oxygen evolution reactions efficiently in low-conductivity environments. Next, techniques for fabricating corrosion-resistant or ion-blocking layers on electrode surfaces are

收稿日期: 2024-02-04; 修回日期: 2024-04-25.

作者简介: 苏荣欣 (1980—), 男, 博士, 教授, surx@tju.edu.cn.

通信作者: 黄仁亮, tjuhrl@tju.edu.cn.

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (22JCQNJC01160); 国家自然科学基金资助项目 (52273272).

Supported by the Natural Science Foundation of Tianjin, China (No. 22JCQNJC01160), the National Natural Science Foundation of China (No. 52273272).

discussed to achieve high erosion resistance against corrosive ions in seawater to prolong the service life of the electrodes. In addition, schemes to establish a favorable local environment for electrochemical reactions by designing specific electrode structures to facilitate ion transport and inhibit competitive reactions are presented. Results reveal that the rational designing of electrocatalysts, optimization of electrode structures, and construction of effective protective layers are expected to overcome challenges posed by seawater characteristics and promote the commercialization of direct electrolytic hydrogen production using seawater. Finally, development prospects are analyzed and highlighted, offering a reference basis for catalyst design in seawater electrolysis, which will provide strong support for global energy transition and achievement of “carbon peak” and “carbon neutrality” targets.

Keywords: natural seawater electrolysis; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction; electrocatalyst

近年来,对化石燃料的依赖加剧了空气污染和全球变暖,化石能源危机也使全球经济受到制约和影响,因此,开发一种清洁、可再生的化石燃料替代品并逐步减少使用化石燃料是一个至关重要的问题^[1]. 电解水反应可以产生绿色可持续的氢能源,是最具吸引力的新能源技术之一^[2-3]. 过去,无论是已商业化的电解水制氢技术,还是大部分处于实验阶段的水电解制氢研究,都是以淡水为原料. 考虑到淡水的稀缺,若全球需氢量剧增,利用丰富的海水资源作为原料电解制氢将成为研究重点^[4-5].

然而,与成熟的碱性电解技术和新兴的质子交换膜电解技术相比,海水直接电解面临多种挑战而发展缓慢. 例如,海水的电导率较低,腐蚀性较高,海水中的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在阴极附近产生沉淀阻隔催化剂活性位点, Cl^- 在阳极发生析氯反应降低析氧反应的选择性^[1,6]. 为此,大多数研究选择对天然海水进行预处理,包括加入缓冲溶液或氢氧化钾来提高催化活性并抑制竞争反应. 但是随着反应的进行要频繁定时添加盐和碱,这无疑增加了额外成本^[7-8],而且腐蚀性的电解液也会降低电极和反应设备的耐久性^[9].

因此,研究者们针对天然海水直接电解工艺的关键问题,设计了一系列解决方案. 例如,深圳大学谢和平团队^[10]以分子扩散、界面相平衡等物理力学与电化学相结合的全新思路,建立了相变迁移驱动的海水无淡化原位直接电解制氢全新原理与技术,入选了“2022 年度中国科学十大进展”. 同时,国内外研究者围绕如何提高催化剂的本征活性和选择性开展了工作. 例如,在催化剂活性中心外部包裹耐腐蚀外壳^[11],通过表面工程阻止电解液中的离子进入催化剂的活性中心^[12],创造局部有利环境等^[6]. 由于中性海水直接电解不仅需要催化剂在真实海水的复杂离子环境中具备耐受性,还需要提升其本征活性,所以研究较少,多数综述类文献也主要阐述和分析碱性海水的相关研究工作,没有将天然海水作为电解质的研究单独列出. 因此,本文聚焦于未经处理的天然海水

直接电解制氢催化剂相关研究,结合理论机制和挑战对近期工作进展进行总结和分析(图 1),以期海水直接电解制氢技术的应用与发展提供新的研究思路.

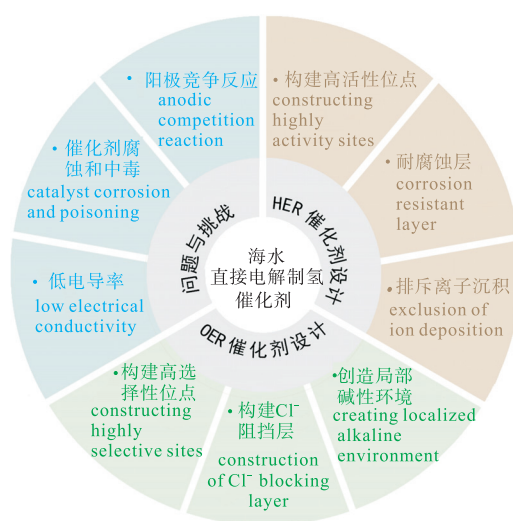
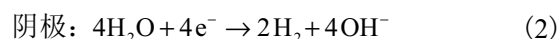


图 1 设计海水直接电解反应催化剂的挑战与进展
Fig.1 Brief description of catalyst design as well as challenges and advancements in direct seawater electrolysis

1 海水直接电解制氢原理

海水电解反应与纯水电解的原理基本相同,包括阴极析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)和阳极析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)^[13]. 由于天然海水呈弱碱性(pH 值约为 8)^[11],因此其电解路径遵循中性或碱性条件下的电子转移机制,如式(1)、(2)所示^[14], OH^- 离子通常是碱性介质中的主要反应物.



在碱性介质中,析氢反应涉及水分子的解离,在动力学上析氢反应比析氧反应过程更缓慢^[15]. 理论上同时驱动析氧反应和析氢反应的最小电压为

1.23 V, 但是, 在实际电解过程中需要额外的电压去激活和跨越原始反应能垒, 即过电位 (η), 因此, 尽可能地降低水电解的过电位从而减少反应能耗是发展电解制氢的关键, 催化剂可以有效降低过电位, 提高反应速率^[16].

2 海水直接电解制氢的挑战

与纯水不同, 天然海水成分复杂, 在制取氢气时会发生竞争反应, 出现催化剂腐蚀、活性位点堵塞等问题^[17]. 此外, 相比于应用广泛的酸性和碱性电解液, 海水的 pH 值接近中性, 缺少导电离子来加速电解反应进程. 综上所述, 海水直接电解催化剂的性能受到活性位点数量、固有电导率和反应能垒的显著影响^[18], 这对阴极和阳极催化剂的设计提出了更高的要求.

2.1 阳极竞争反应

电解海水时, 海水中的氯离子在阳极上发生析氯反应 (CER). 与具有复杂四电子过程的析氧反应相比, 析氯反应仅涉及两电子转移和一个催化中间体, 因此析氯反应会严重降低析氧反应的选择性^[19]. 析氯反应受 pH 值、电压和氯离子浓度等因素影响, 如图 2 (Pourbaix 图) 所示, 析氯反应与析氧反应的电位差随 pH 值的降低而减小. 在酸性条件下, 阳极会产生氯气和次氯酸, 严重腐蚀催化剂和电极材料, 反应如式 (3)、(4) 所示^[20]:

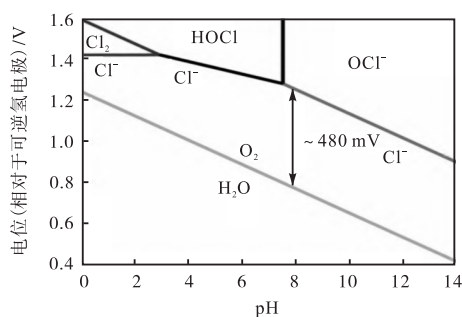


图 2 人工海水模型的 Pourbaix 图^[21]

Fig.2 Pourbaix diagram for an artificial seawater model^[21]

虽然海水呈弱碱性, 但是在反应过程中阳极附近的 pH 值会显著降低, 而海水中的碳酸盐缓冲体系不足以缓冲这种剧烈的 pH 变化^[4]. 所以电解天然海水对析氧反应催化剂的活性和稳定性提出了更高的要求. 值得注意的是, 当 $\text{pH} \geq 7.5$ 时, 析氯反应与析氧反应的电位差将达到最大值 (480 mV), 表明析氧反

应选择性在碱性条件下更高^[22]. 因此, 大多数研究以碱性海水 (KOH + 海水) 为电解质来避免析氯反应, 但是 KOH 的加入会提升运行成本, 降低电极和电解槽的使用寿命^[8].

2.2 催化剂腐蚀和中毒

海水中高浓度的氯离子会直接腐蚀催化剂, 同时析氯反应生成的氯气和次氯酸也会对催化剂造成腐蚀^[23], 即使通过控制反应条件减少氯气和次氯酸的产生, 电解质中痕量的次氯酸根离子也会降低催化剂的长期稳定性^[5].

此外, 海水中存在的阳离子 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等) 也会直接对催化剂产生影响, 有研究表明, 这些金属阳离子在反应过程中会与催化剂的晶格氧发生相互作用, 甚至在一定条件下会取代电催化剂上的部分阳离子导致催化剂中毒, 从而影响催化剂的稳定性^[24]. 同时在电解过程中由于阴极附近的 pH 值升高, 会导致这些阳离子以氢氧化物的形式沉积在阴极上, 阻塞催化剂活性位点导致催化性能降低^[25].

2.3 低电导率

天然海水中的 H^+ 或 OH^- 浓度远远低于酸性或碱性电解质中的浓度, 所以 HER 和 OER 反应均需要额外的能量进行水吸附和解离过程来产生活性中间体. 因此, 天然海水 HER 和 OER 的过电势通常较高, 需要催化剂达到更高的催化活性才能满足工业电解需求^[14].

3 海水直接电解制氢的研究进展

3.1 阴极析氢催化剂

铂 (Pt) 族金属具有优异的催化活性和极小的 H^+ 吸附吉布斯自由能 (ΔG_{H^*}), 被认为是最高效的析氢反应催化剂^[26]. 然而, 贵金属 Pt 的高成本和低稳定性限制了其在海水电解中的广泛应用. 因此, 采用成本低廉的过渡金属或其他非金属元素, 通过一系列制备手段提高其活性和稳定性逐渐成为了重点研究方向. 表 1 总结了近期天然海水电解析氢反应催化剂的相关工作.

3.1.1 构建高活性位点

由于天然海水电导率较低, 析氢反应动力学缓慢, 亟需开发具有高催化活性的析氢反应催化剂. 目前, 科研人员开发出掺杂改性、缺陷构建、表面工程等方法, 通过形成异质结构、提升表面积、增加协同效应来提高催化剂活性. Maleki 等^[27]使用循环伏安电沉积技术在 NiSe 中掺杂 P, 使催化剂拥有极低的氢吸附自由能, 通过调谐电子结构富集催化活性位

表 1 天然海水析氢反应催化剂电催化性能的近期研究概要

Tab.1 Summary of recent studies on the electrocatalytic performance of hydrogen evolution reaction catalysts in natural seawater

催化剂	制备方法	η_{10}/mV	稳定性/h	稳定性测试电流密度/ (mA/cm^2)	参考文献
NP-MoS ₂ /CC	氨离子引导-氮化-磷化	345.4	8	-10	[28]
P-doped NiSe	电沉积法	296	100	-100	[27]
CoNiP/Co _x P	电沉积-磷化	290	500	-10	[29]
2.4% Pt@mh-3D MXene	化学转化	280	250	-10	[30]
NPNS	简单氮处理法	144	10	-100	[31]
NiCoN[Ni _x P]NiCoN	磷化-氮化	165	24	10	[11]
Pta-COP MNSs	磷化-原位生长	~ 300	24	电压 = -0.5(V vs RHE)*	[32]
Co _{0.31} Mo _{1.69} C/MXene/NC	热解法	312	225	-40	[33]
NiRuIr-G	湿化学合成法	~ 200	—	—	[34]
Fe-Co ₂ P	湿化学合成法	489	100/48	-40/-200	[35]
N-Co-S/G	湿化学合成-热解	~ 450	15	-20	[36]
0.5Rh-GS1000	湿式浸渍法	320	10	-10	[37]
La _{0.17} Mo _{0.83} P/PC/MXene	蚀刻-磷化	158	400	-100	[38]
VS ₂ @V ₂ C	水热法	444 (η_{20})	200	-150	[39]
Ti@Ni(OH) ₂ -NiMoS	水热法	371	12	-10	[40]
NiMo@C ₃ N ₅	水热法	486	10	-10	[41]
Ni/V ₂ O ₃ -4	水热法	221	—	—	[42]
NF@Mo-Ni _{0.85} Se	水热法	~ 370	12	-10	[43]
MoS ₂ QD-aerogel-100	水热法	~ 350	—	—	[44]
NiCoP/NF	水热-磷化	287	20	-10	[45]
Co-FePO/OH	水热-磷化	~ 250	10	-10	[46]
Mn-Ni-S/NF-3	水热-硫化	301	20	-15	[47]
C-MoCSx@MoS ₂	水热-热解-蚀刻	312	—	—	[12]
Ni _{2.4} Co _{1.6} N/NC	一步热处理	256	2	-200	[48]

注: *处为固定电流下测电压曲线.

点. 结合实验数据和理论计算证明 P 掺杂可以同时提高电催化活性和稳定性. Yang 等^[43]发现 Mo 掺杂可以加速催化剂内的电子传输, 并使 NF@Ni_{0.85}Se 中 Ni 的 d 带中心下移, 有效降低了 H^{*}的吸附能, 加速氢的解吸过程. 此外, Lin 等^[35]研究发现通过调整 Fe 的掺杂量, 制备具有不同晶相和形貌的磷化钴, 而且 Fe 的掺杂使磷化钴产生了晶格畸变和特殊的配位环境从而提高了磷化钴的本征催化活性. Zeng 等^[47]采用锰-金属-杂原子掺杂策略(图 3(b)), 通过 Mn 原子掺杂使 NiS₂ 产生晶格畸变和晶格缺陷, 从而暴露更多的活性位点, 同时优化 Ni 的电子结构位点, 从而达到最低的氢吸附自由能.

通过构建异质结构形成界面间的协同效应也能提高析氢反应活性. Yang 等^[40]构建晶态与非晶态的异质结构, 晶态 Ni(OH)₂ 加速了水解离的动力学, 而无定形的 NiMoS 提供了丰富的活性位点, 提高了电子转移速率, 两者的协同效应促进了催化剂的析氢活性. Liu 等^[29]在泡沫镍上通过电沉积和磷化的方法制备了具有多相异质结构的 CoNiP/Co_xP. 如图 3(a) 所示, 该异质界面处产生的强电子相互作用直接促进了

水的解离和氢的解吸. Liu 等^[37]通过硫酸与鸟嘌呤混合发生的热解反应, 在碳载体上原位形成超薄介孔石墨烯纳米片, 均匀分散地负载 Rh 纳米颗粒(图 3(d)). X 射线光电子能谱数据表明, N/S 共掺杂的碳纳米片可以进一步增强 Rh 纳米颗粒与碳载体之间的相互作用, 使电子偏移到 Rh 与碳的界面处, 形成的富电子区域是析氢反应活性位点, 在 Rh 负载量较低的前提下, 提高催化活性. 3D 多孔结构也能增加活性位点数量并提升催化剂的电催化性能, Chen 等^[44]构建了一种易于制备、高效、低成本、长期稳定且适用于海水的 3D MoS₂ 量子点气凝胶, 该催化剂通过提供导电路径来增强析氢反应过程中的电子传输, 从而提高催化活性.

此外, 研究人员还不断探索其他提高催化剂活性的方法. 例如, Zhang 等^[46]对电极表面进行原位重构, 制备了超薄的亲氧性氢氧化物层, 显著提高了双金属磷酸盐亲核位点的析氢反应催化活性; Xiu 等^[30]将 MXene 与超细 Pt 结合, 构建多功能催化界面. 这种亲水且带负电的界面增强了 H⁺/H₂O 的吸附活化. 如图 3(c) 所示, Ye 等^[32]研究发现, 将单原子 Pt

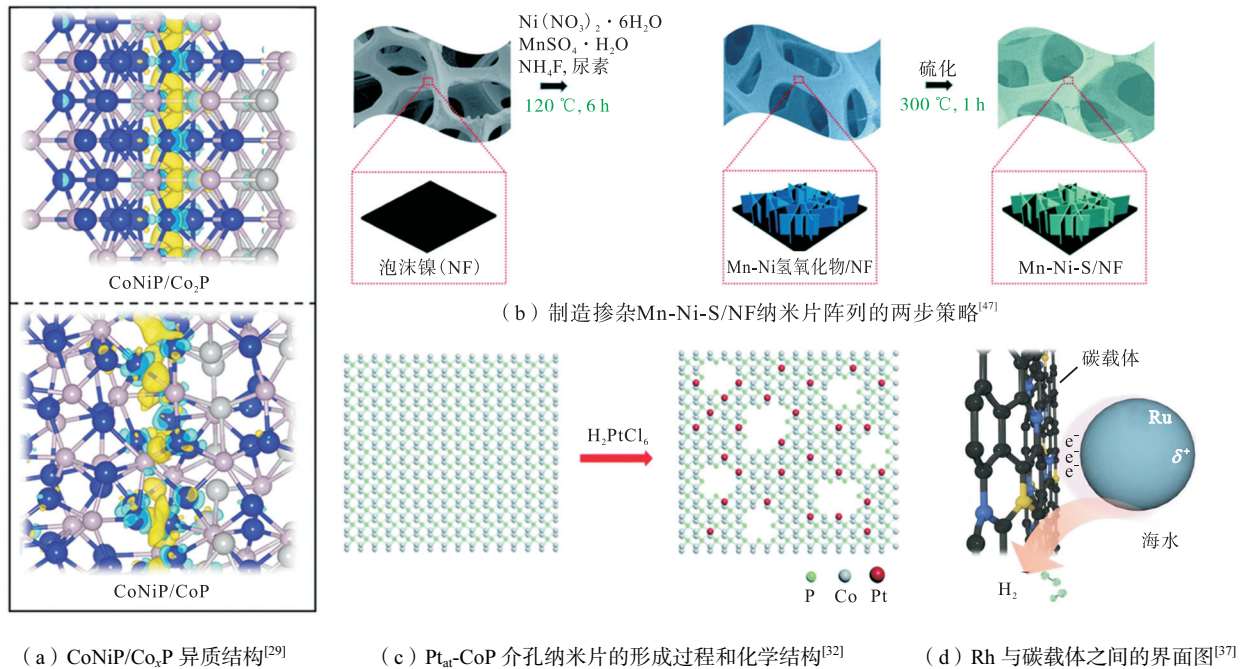


图 3 析氢反应活性位点的结构与制备策略

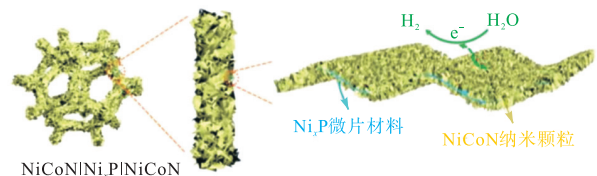
Fig.3 Structure and preparation strategy of the active site for the hydrogen evolution reaction

固定在 CoP 介孔纳米片晶格中可以充分分散 Co 和 Pt, 该催化剂不仅实现了 Pt 的超低负载, 还降低了析氢反应的动力学势垒。

3.1.1.2 耐腐蚀层

由于海水中存在的各种溶解离子、细菌和微生物, 导致催化剂在反应过程中普遍存在易腐蚀和离子中毒等问题, 降低了催化剂在海水电解过程中的耐久性^[49], 因此在设计高活性催化剂的同时, 保证其高稳定性是海水电解催化剂的另一个研究重点. Zhang 等^[48]将超分子液体前体一步热解, 在碳布上原位生长 Ni_xCo_{4-x}N 超薄纳米片阵列, 其独特结构提高了电子传输效率并能有效防止催化剂在催化过程中的团聚和腐蚀. 研究证实, 富氮电催化剂对侵蚀性离子表现出了高耐腐蚀性. Yu 等^[11]还进一步选择加入磷化物, 通过用氯化镍钴纳米颗粒修饰磷化镍微片阵列产生分层三明治状催化剂(图 4), 由于金属磷化物在海水中具有良好的热力学稳定性, 因此选择将泡沫镍直接磷化, 构建具有良好耐腐蚀性的 Ni_xP 微片阵列作为稳定的骨架, 两面修饰嵌入耐腐蚀的 NiCoN 纳米粒子, 显著提升了其在水中的稳定性. 此外, Sarno 等^[34]选择具有优异抗腐蚀性能的金属 Ir, 合成了基于 Ni、Ru、Ir 和石墨烯的纳米结构催化剂. 该催化剂利用多金属的协同效应使 Ir 表面产生了富电子环境, 既提高了催化活性, 又减缓了 Cl⁻离子腐蚀. 而且与 Ir 相比, 其他金属更容易与 Cl⁻反应, 发生竞争溶解使活性中心 Ir 免遭腐蚀。

设计核壳异质结构同样能保护催化剂免受腐蚀. Bu 等^[41]合理设计 1D NiMo 核和 2D C₃N₅ 壳的独特异质结构, 其中碳基壳可以有效保护催化剂免受海水中溶解离子的干扰, 并且核壳异质结构在海水中也表现出优异的电解水制氢活性。

图 4 三明治状 NiCoN|Ni_xP|NiCoN 催化剂结构^[11]Fig.4 Sandwich structure of NiCoN|Ni_xP|NiCoN^[11]

3.1.1.3 排斥离子沉积

提升海水析氢反应催化活性和稳定性的第 3 个研究重点是如何减弱氢氧化镁和氢氧化钙沉淀对催化剂活性中心的影响. 虽然有研究表明在电解反应初期, 催化剂表面产生的氢氧化镁和氢氧化钙沉淀会随着电极表面气泡的产生而脱落. 即使在反应后期, 阴极虽然被完全阻塞却依然能够观测到 H₂ 产生^[50], 但活性位点的阻塞仍会降低催化剂的活性和稳定性. Li 等^[12]设计了碳支撑的碳化钼/硫化物异质结构, 外部覆盖富含缺陷的 MoS₂ 纳米膜, 实验研究和理论计算表明富含缺陷的 MoS₂ 膜具有多峰空位结构, 在高速率传输水分子的同时表现出很强的排斥盐沉积能力. 如图 5 所示, 在海水渗透的过程中, 层状

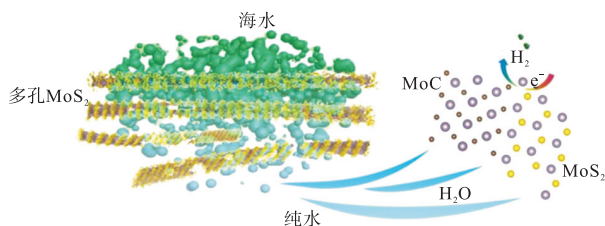


图 5 C-MoCS_x@MoS₂ 海水裂解示意^[12]

Fig.5 Schematics showing the use of C-MoCS_x@MoS₂ for seawater splitting^[12]

MoS₂ 膜可以排斥超过 88% 的金属离子^[51]并允许电解液渗透到内部的 C-MoCS_x 中,不但加速了水分解反应,同时保护反应中心在海水分解过程中免受金属

离子沉积的影响.同时,C-MoCS_x 中丰富的 C-Mo-S 位点和 MoS₂ 壳的缺陷结构也提升了 C-MoCS_x@MoS₂ 在中性介质中的析氢反应催化活性.

3.2 阳极析氧催化剂

在设计应用于电解天然海水的析氧反应催化剂时,由于无法通过调节电解液的碱度来降低阳极普遍存在的析氯反应,所以析氧反应电催化剂仍面临较大挑战.其中,大多数研究通过掺杂 S 元素来减小海水中 Cl⁻离子的干扰.此外,Co、Ni 等过渡金属基催化剂在电解天然海水中表现出较高的析氧反应活性.表 2 总结了近期以天然海水为电解质的析氧反应催化剂.

表 2 天然海水中析氧反应催化剂电催化性能的近期研究概要

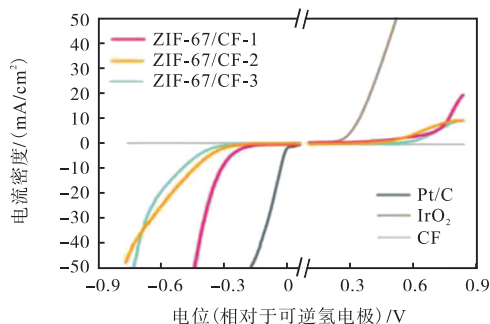
Tab.2 Summary of recent studies on the electrocatalytic performance of oxygen evolution reaction catalysts in natural seawater

催化剂	制备方法	η_{10}/mV	法拉第效率/%	稳定性/h	稳定性测试结果	参考文献
Fe, P-NiSe ₂ NFs	电沉积-化学气相沉积	~ 1 800 (η_{100})	92	200	最大电流密度 = 800 mA/cm ²	[52]
NiS ₂ P _x surface	电镀法	460	100	90	最大电流密度 = 10 mA/cm ²	[53]
Cr ₂ O ₃ -CoO _x	气相阳离子交换-热解	420 (η_{100})	~ 98	225	电压 = 1.8 (V vs RHE)	[6]
316 SS	市售成品	1 000	—	7	最大电流密度 = 10 mA/cm ²	[54]
(FeCoNi) OH-S/NF	水热法	450	—	—	—	[55]
NiCo-DEA	水热法	100	—	40	电压 = 1.5 (V vs RHE)	[56]
ZIF-67/CF-1	水热-高温退火	~ 670	100	1.4	最大电流密度 = 10 mA/cm ²	[57]
PMA@ZIF67-C-AT	碳化-酸处理	450 (η_1)	—	2.8	最大电流密度 = 10 mA/cm ²	[58]
PtPd-Ti	循环伏安法	870 (η_{100})	—	12	电压 = 2.0 (V vs RHE)	[59]
NiNS	一步煅烧法	120	—	—	—	[60]
Co-Se1	一步煅烧法	450	—	—	—	[2]

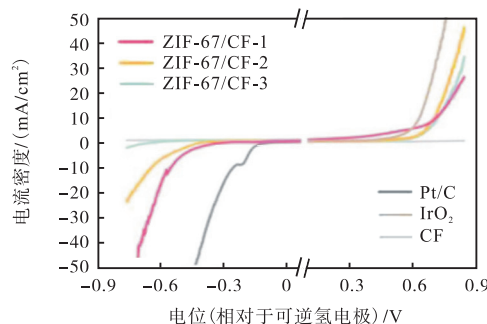
3.2.1 构建高选择性位点

催化析氧反应与析氯反应的活性位点结构相似,因此开发具有高选择性的析氧反应催化剂至关重要^[4]. Chang 等^[52]在硒化镍中掺入 Fe 和 P 调控 Fe, P-NiSe₂ NFs 的电子结构和表面组成.理论计算表明 Fe 是析氢反应的活性位点,并提高了 Ni 位点的析氧反应活性.此外,研究人员通过对复合前驱体进行退火,制备了分级碳基催化剂 ZIF-67/CF-1,电化学表征发现,在析氧反应过程中,ZIF-67/CF-1 在磷酸盐缓冲液(PBS)(图 6(a))和海水(图 6(b))中的过电势相

近,而IrO₂在海水中的过电势比在 PBS 中高 300 mV.由此可知,ZIF67/CF-1 的碳纤维基材、多价钴和氮掺杂有效阻止了 ZIF 粒子的聚集,为析氧反应提供了大量的活性位点和电子转移通道,加快了反应速率.因此 ZIF-67/CF-1 具有优异的析氧反应选择性和良好的催化活性^[57]. Zhao 等^[60]通过一步煅烧泡沫镍和硫脲制备了 Ni₃N-Ni₃S₂,其异质结是电化学活性位点,有利于水分子的解离吸附,显著提高了电催化性能. Zhao 等^[2]通过控制 Co 与 Se 的质量比,一步煅烧 Se 粉和 Co 箔,合成了具有 CoSe 和 Co₉Se₈ 相的 3D



(a) 在 1 mol/L PBS 电解液中



(b) 在海水中

图 6 ZIF-67/CF-1 在 PBS 和海水中的析氧反应的线性扫描伏安曲线^[57]

Fig.6 LSV curves of ZIF-67/CF-1 for oxygen evolution reaction in PBS and seawater^[57]

硒化钴电极. 机理研究表明, Co 在析氧反应中被氧化, 高价态的 Co 有助于吸附 OH^- , 提升了析氧反应催化性能^[61].

3.2.2 构建 Cl⁻ 阻挡层

针对海水中的 Cl^- , 研究人员采用表/界面工程技术提高催化剂对 Cl^- 的抗腐蚀能力, 在电极表面覆盖耐氯层, 限制 Cl^- 向催化剂扩散抑制析氯反应. Gao 等^[62] 基于泡沫镍制备尖刺状的 $\text{Ni}/\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 异质结构(图 7), 略显负电性的 Ni^0 原子是更好的氢吸附位点, 略显正电性的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 可以接受 OH^- , 促进水分子解离, 提高析氧反应速率. XPS 和拉曼光谱证实析氧反应后电极表面存在多原子硫酸盐钝化层, 能够阻挡 Cl^- 并保护电极免遭海水腐蚀. 多项研究表明, 多原子硫酸根离子对 Cl^- 具有排斥作用, 从而提高催化剂在海水析氧反应中的耐腐蚀性^[63].

Bahuguna 等^[53] 发现耐氯覆盖层会降低催化剂的活性面积, 导致电催化性能下降, 因此他们开发出无需形成耐氯覆盖层且具有高活性面积的“疏氯”电催化剂 NiS_2pS_x . 其中紧密排列的 S 原子间隙较小能够阻挡 Cl^- 而不会影响 H_2O 分子到达活性中心 Ni. 而且, 电化学反应过程中原位生成的链状多硫化物可以通过静电排斥作用进一步增强催化剂的疏氯性. 此外, NiS_2pS_x 的纳米多级结构可以显著增大电化学活性面积和表面粗糙度, 在提升催化活性的同时, 提高了氧气气泡的脱除速率^[64].

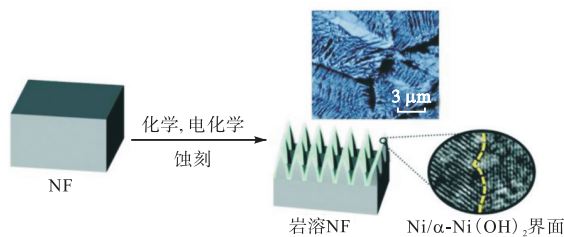


图 7 尖刺状 $\text{Ni}/\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 异质结构^[62]

Fig.7 Illustration of the karst NF with the $\text{Ni}/\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ interface^[62]

3.2.3 创造局部碱性环境

Guo 等^[6] 在 CoO_x 催化剂表面引入路易斯酸层 Cr_2O_3 (LA) 来分解水分子并捕获生成的 OH^- , 提升催化剂与电解液界面处的碱性. 这种方法不仅弥补了天然海水与碱性海水电解之间的活性差异, 提高了天然海水析氧反应催化活性. 而且 OH^- 和路易斯酸层的结合减少了氢氧化物沉淀, 提升了催化稳定性. 如图 8 所示, Cr_2O_3 表面的水解离能垒较低, 产生大量的吸附中间体 (OH^*), 并在双电子层中解吸形成 OH^- . 其中大部分的 OH^- 发生析氧反应, 而过量的 OH^- 与阳

极表面的正电荷聚集成稳定的双电子层. 少量解吸的 OH^- 被海水中大量的缓冲离子中和, 避免碱性快速上升. 水解离产生的吸附氢 (H^*) 从 Cr_2O_3 表面解吸, 被氧化为 H^+ , 并与双电子层附近的水分子结合为 H_3O^+ , 在外部电场的驱动下快速移出双电子层.

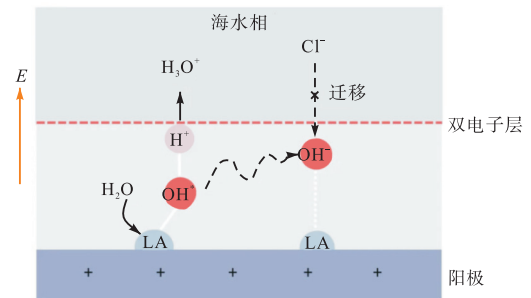


图 8 路易斯酸改性阳极产生局部碱性微环境的示意^[6]

Fig.8 Schematic of local alkaline microenvironment generation on a Lewis acid-modified anode^[6]

4 结论

海水直接电解制氢为水电解制氢技术提供了新的思路, 其优势在于降低了海水电解的成本、简化了生产装置和工艺流程. 面临的主要挑战是催化剂的催化活性、选择性、稳定性等关键性能受限于海水的低电导率、析氯反应和腐蚀作用. 针对这些挑战, 本文总结了近期海水直接电解析氢反应和析氧反应催化剂的研究成果. 目前大多数工作仍将研究重点聚焦于增加催化剂的活性位点、增大活性面积、促进协同效应等传统方法, 而围绕提高析氧反应催化剂的选择性、构建耐腐蚀层或离子阻挡层、创造局部有利的反应环境等思路的研究较少. 考虑到抗干扰层对催化剂活性的负面影响, 开发具有耐氯抗腐蚀特性的催化剂, 并提高其在海水中的电催化活性和高电流密度下的稳定性, 将成为未来的研究重点. 从目前的研究进展来看, 海水直接电解制氢工艺仍有许多关键问题亟待解决. 结合相关工作, 海水直接制氢技术可从以下几方面进行改进.

(1) 海水直接电解催化剂的性能缺乏统一的评估标准. 应用较广泛的测试方法是考察催化剂在 10 mA/cm^2 电流密度下的过电势; 此外, 目前还鲜有工业级大电流密度下的催化剂稳定性评估研究.

(2) 海水中的不同离子对海水电解析氢反应与析氧反应的具体作用机制尚不明确, 仍存在较大争议. 一般认为天然海水中的阴阳离子会降低催化剂的催化活性和稳定性. 但有研究表明, 催化剂吸附海水中的少量离子有助于产生更多的活性位点, 促进电

子转移,提高催化活性^[65],其中具体的反应机理有待进一步研究。

(3) 纯水电解催化剂的研究相对成熟,其中一些创新性的设计思路和制备方法可能有助于解决海水电解领域的关键问题。将目前已知的高性能材料与其他领域的新型材料相结合,进一步提升催化活性和稳定性。例如,利用液态金属的低熔点和可吞噬、腐蚀金属的能力,可以实现在温和的工作温度下合成和研究金属合金催化剂,从而避免了高能耗要求、昂贵的设备和热损失^[66-67],其中,镓安全无毒、高电导率和可溶解金属的特性使其逐渐应用于电催化领域^[68-70],但还未出现在 HER、OER 的研究工作中。

参考文献:

- [1] Dresch S, Dionigi F, Klingenhof M, et al. Direct electrolytic splitting of seawater: Opportunities and challenges[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(4): 933-942.
- [2] Zhao Y Q, Jin B, Zheng Y, et al. Charge state manipulation of cobalt selenide catalyst for overall seawater electrolysis[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(29): 1801926.
- [3] Chong L N, Gao G, Wen J G, et al. La- and Mn-doped cobalt spinel oxygen evolution catalyst for proton exchange membrane electrolysis[J]. Science, 2023, 380(6645): 609-616.
- [4] Tong W M, Forster M, Dionigi F, et al. Electrolysis of low-grade and saline surface water[J]. Nature Energy, 2020, 5(5): 367-377.
- [5] Yu Z Y, Duan Y, Feng X Y, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: Past, recent progress, and future prospects[J]. Advanced Materials, 2021, 33(31): 2007100.
- [6] Guo J X, Zheng Y, Hu Z P, et al. Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst[J]. Nature Energy, 2023, 8: 264-272.
- [7] Liang J, Li Z X, He X, et al. Electrocatalytic seawater splitting: Nice designs, advanced strategies, challenges and perspectives[J]. Materials Today, 2023, 69: 193-235.
- [8] Jin H Y, Xu J, Liu H, et al. Emerging materials and technologies for electrocatalytic seawater splitting[J]. Science Advances, 2023, 9(42): 7755.
- [9] Peng J, Dong W F, Wang Z, et al. Recent advances in 2D transition metal compounds for electrocatalytic full water splitting in neutral media[J]. Materials Today Advances, 2020, 8: 100081.
- [10] Xie H P, Zhao Z Y, Liu T, et al. A membrane-based seawater electrolyser for hydrogen generation[J]. Nature, 2022, 612(7941): 673-678.
- [11] Yu L, Wu L B, Song S W, et al. Hydrogen generation from seawater electrolysis over a sandwich-like Ni-CoN|Ni_xP|NiCoN microsheet array catalyst[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(8): 2681-2689.
- [12] Li Y, Zuo S W, Li Q H, et al. Hierarchical C-MoCS_x@MoS₂ nanoreactor as a chainmail catalyst for seawater splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 318: 121832.
- [13] Wang C, Shang H Y, Jin L J, et al. Advances in hydrogen production from electrocatalytic seawater splitting[J]. Nanoscale, 2021, 13(17): 7897-7912.
- [14] Liu J Y, Duan S, Shi H, et al. Rationally designing efficient electrocatalysts for direct seawater splitting: Challenges, achievements, and promises[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(45): 202210753.
- [15] Hou J G, Wu Y Z, Zhang B, et al. Rational design of nanoarray architectures for electrocatalytic water splitting[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(20): 1808367.
- [16] 万晶晶, 张 军, 王友转, 等. 海水制氢技术发展现状与展望[J]. 世界科技研究与发展, 2021, 44(2): 172-184.
Wan Jingjing, Zhang Jun, Wang Youzhan, et al. Development status and prospect of hydrogen generation from seawater[J]. World Sci-Tech R&D, 2021, 44(2): 172-184(in Chinese).
- [17] 王秀林, 戴若云, 张雨晴, 等. 海水直接电解制氢研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(11): 56-60.
Wang Xiulin, Dai Ruoyun, Zhang Yuqing, et al. Research progress on hydrogen production by direct electrolysis of seawater[J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(11): 56-60(in Chinese).
- [18] Liu Y W, Xiao C, Huang P C, et al. Regulating the charge and spin ordering of two-dimensional ultrathin solids for electrocatalytic water splitting[J]. Chem, 2018, 4(6): 1263-1283.
- [19] Vos J G, Wezendonk T A, Jeremiasse A W, et al. MnO_x/IrO_x as selective oxygen evolution electrocatalyst in acidic chloride solution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(32): 10270-10281.
- [20] Sun J P, Zhao Z, Li J, et al. Recent advances in electrocatalytic seawater splitting[J]. Rare Metals, 2022, 42(3): 751-768.

- [21] 贺腾腾, 刘乾锋, 王红涛, 等. 直接电解海水制氢面临的挑战与解决策略[J]. 可再生能源, 2023, 41(8): 1008-1014.
He Tengting, Liu Qianfeng, Wang Hongtao, et al. Challenges and solutions of directly seawater electrolysis—For hydrogen generation[J]. Renewable Energy Resources, 2023, 41(8): 1008-1014 (in Chinese).
- [22] Dionigi F, Reier T, Pawolek Z, et al. Design criteria, operating conditions, and nickel-iron hydroxide catalyst materials for selective seawater electrolysis[J]. ChemSusChem, 2016, 9(9): 962-972.
- [23] Hegner F S, Garcés-Pineda F A, González-Cobos J, et al. Understanding the catalytic selectivity of cobalt hexacyanoferrate toward oxygen evolution in seawater electrolysis[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(21): 13140-13148.
- [24] Yang C, Rousse G, Louise S K, et al. Cation insertion to break the activity/stability relationship for highly active oxygen evolution reaction catalyst[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1378.
- [25] Lu X Y, Pan J, Lovell E, et al. A sea-change: Manganese doped nickel/nickel oxide electrocatalysts for hydrogen generation from seawater[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(7): 1898-1910.
- [26] Zhang H, Liu Y Y, Wu H J, et al. Open hollow Co-Pt clusters embedded in carbon nanoflake arrays for highly efficient alkaline water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(41): 20214-20223.
- [27] Maleki M, Sabour R A, Barati D G, et al. Binder-free P-doped Ni-Se nanostructure electrode toward highly active and stable hydrogen production in wide pH range and seawater[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 916: 116379.
- [28] Sun K A, Zeng L Y, Liu S H, et al. Design of basal plane active MoS₂ through one-step nitrogen and phosphorus co-doping as an efficient pH-universal electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Nano Energy, 2019, 58: 862-869.
- [29] Liu D, Ai H Q, Chen M P, et al. Multi-phase heterostructure of CoNiP/Co_xP for enhanced hydrogen evolution under alkaline and seawater conditions by promoting H₂O dissociation[J]. Small, 2021, 17(17): 2007557.
- [30] Xiu L Y, Pei W, Zhou S, et al. Multilevel hollow MXene tailored low-Pt catalyst for efficient hydrogen evolution in full-pH range and seawater[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(47): 1910028.
- [31] Huang Y C, Hu L, Liu R, et al. Nitrogen treatment generates tunable nanohybridization of Ni₃P₄ nanosheets with nickel hydr(oxy)oxides for efficient hydrogen production in alkaline, seawater and acidic media[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 251: 181-194.
- [32] Ye S H, Xiong W, Liao P, et al. Removing the barrier to water dissociation on single-atom Pt sites decorated with a CoP mesoporous nanosheet array to achieve improved hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(22): 11246-11254.
- [33] Wu X H, Zhou S, Wang Z Y, et al. Engineering multifunctional collaborative catalytic interface enabling efficient hydrogen evolution in all pH range and seawater[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(34): 1901333.
- [34] Sarno M, Ponticorvo E, Scarpa D. Active and stable graphene supporting trimetallic alloy-based electrocatalyst for hydrogen evolution by seawater splitting[J]. Electrochemistry Communications, 2020, 111: 106647.
- [35] Lin Y, Sun K A, Chen X M, et al. High-precision regulation synthesis of Fe-doped Co₂P nanorod bundles as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution in all-pH range and seawater[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 55: 92-101.
- [36] Sabhapathy P, Shown I, Sabbah A, et al. Electronic structure modulation of isolated Co-N₄ electrocatalyst by sulfur for improved pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. Nano Energy, 2021, 80: 105544.
- [37] Liu Y C, Hu X, Huang B B, et al. Surface engineering of Rh catalysts with N/S-codoped carbon nanosheets toward high-performance hydrogen evolution from seawater[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(23): 18835-18843.
- [38] Wu X H, Qiu J S, Wang Z Y. Rare-earth doping transitional metal phosphide for efficient hydrogen evolution in natural seawater[J]. Small Structures, 2022, 4(3): 2200268.
- [39] Wang Z G, Xu W Q, Yu K, et al. 2D heterogeneous vanadium compound interfacial modulation enhanced synergistic catalytic hydrogen evolution for full pH range seawater splitting[J]. Nanoscale, 2020, 12(10): 6176-6187.
- [40] Yang C M, Zhou L H, Yan T, et al. Synergistic mechanism of Ni(OH)₂/NiMoS heterostructure electrocatalyst with crystalline/amorphous interfaces for efficient hydrogen evolution over all pH ranges[J]. Journal

- of Colloid and Interface Science, 2022, 606: 1004-1013.
- [41] Bu X M, Liang X Y, Bu Y, et al. NiMo@C₃N₅ heterostructures with multiple electronic transmission channels for highly efficient hydrogen evolution from alkaline electrolytes and seawater[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135379.
- [42] Liu G B, Lü H H, Quan Q H, et al. Self-powered electrolysis systems for sustainable hydrogen generation from natural seawater via a Ni/V₂O₃ Schottky electrode [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138079.
- [43] Yang C M, Wang C T, Zhou L H, et al. Refining d-band center in Ni_{0.85}Se by Mo doping: A strategy for boosting hydrogen generation via coupling electrocatalytic oxidation 5-hydroxymethylfurfural[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130125.
- [44] Chen I P, Hsiao C H, Huang J Y, et al. Highly efficient hydrogen evolution from seawater by biofunctionalized exfoliated MoS₂ quantum dot aerogel electrocatalysts that is superior to Pt[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(15): 14159-14165.
- [45] Lü Q L, Han J X, Tan X L, et al. Featherlike NiCoP holey nanoarrays for efficient and stable seawater splitting [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(5): 3910-3917.
- [46] Zhang Q R, Zhe Ru Z L, Daiyan R, et al. Surface reconstruction enabled efficient hydrogen generation on a cobalt-iron phosphate electrocatalyst in neutral water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(45): 53798-53809.
- [47] Zeng L Y, Liu Z, Sun K A, et al. Multiple modulations of pyrite nickel sulfides via metal heteroatom doping engineering for boosting alkaline and neutral hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(44): 25628-25640.
- [48] Zhang D L, Zhou Y H, Liu D Z, et al. In-situ synthesis of Ni_xCo_{4-x}N/N-doped carbon ultrathin nanosheet arrays by supramolecular pyrolysis for boosting electrocatalytic hydrogen evolution in universal pH range water and natural seawater[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 629: 873-881.
- [49] Wu L B, Yu L, McElhenny B, et al. Rational design of core-shell-structured CoP_x@FeOOH for efficient seawater electrolysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 294: 120256.
- [50] Wang X H, Ling Y, Wu B, et al. Doping modification, defects construction, and surface engineering: Design of cost-effective high-performance electrocatalysts and their application in alkaline seawater splitting[J]. Nano Energy, 2021, 87: 106160.
- [51] Heiranian M, Farimani A B, Aluru N R. Water desalination with a single-layer MoS₂ nanopore[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8616.
- [52] Chang J F, Wang G Z, Yang Z Z, et al. Dual-doping and synergism toward high-performance seawater electrolysis[J]. Advanced Materials, 2021, 33(33): 2101425.
- [53] Bahuguna G, Filanovsky B, Patolsky F. Pioneering practical direct sea water splitting via an intrinsically-selective chlorine-phobic nickel polysulphide nanostructured electrocatalyst for pure oxygen evolution[J]. Nano Energy, 2023, 111: 108439.
- [54] Lyu X, Bai Y C, Li J L, et al. Investigation of oxygen evolution reaction with 316 and 304 stainless-steel mesh electrodes in natural seawater electrolysis[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109667.
- [55] Yang Y, Lin M H, Wu Y, et al. Rational design of bifunctional hydroxide/sulfide heterostructured catalyst for efficient electrochemical seawater splitting[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2023, 647: 510-518.
- [56] Zheng J J. Pt-free NiCo electrocatalysts for oxygen evolution by seawater splitting[J]. Electrochimica Acta, 2017, 247: 381-391.
- [57] Chen Y, Zhao X J, Zhang Q J, et al. Carbon fiber supported Co/Co₃O₄-embedded N-doped carbon microparticles for efficient overall seawater splitting and oxygen reduction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(10): 3759-3767.
- [58] Zhao X J, Zhang Q J, Huang X Y, et al. Polyoxometalate@ZIF-67 derived carbon-based catalyst for efficient electrochemical overall seawater splitting and oxygen reduction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(4): 2178-2186.
- [59] Zheng J J. Binary platinum alloy electrodes for hydrogen and oxygen evolutions by seawater splitting[J]. Applied Surface Science, 2017, 413: 72-82.
- [60] Zhao Y Q, Jin B, Vasileff A, et al. Interfacial nickel nitride/sulfide as a bifunctional electrode for highly efficient overall water/seawater electrolysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(14): 8117-8121.
- [61] Trotochaud L, Young S L, Ranney J K, et al. Nickel-

- iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(18): 6744-6753.
- [62] Gao X Q, Chen Y D, Sun T, et al. Karst landform-featured monolithic electrode for water electrolysis in neutral media[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 174-182.
- [63] Kuang Y, Kenney M J, Meng Y, et al. Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(14): 6624-6629.
- [64] Guo M R, Qayum A, Dong S, et al. *In situ* conversion of metal (Ni, Co or Fe) foams into metal sulfide (Ni_3S_2 , Co_9S_8 or FeS) foams with surface grown N-doped carbon nanotube arrays as efficient superaerophobic electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(18): 9239-9247.
- [65] Cheng F, Feng X, Chen X, et al. Synergistic action of Co-Fe layered double hydroxide electrocatalyst and multiple ions of sea salt for efficient seawater oxidation at near-neutral pH[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 251: 336-343.
- [66] Zavabeti A, Ou J Z, Carey B J, et al. A liquid metal reaction environment for the room-temperature synthesis of atomically thin metal oxides[J]. *Science*, 2017, 358(6361): 332-335.
- [67] Tang S Y, Mitchell D R G, Zhao Q, et al. Phase separation in liquid metal nanoparticles[J]. *Matter*, 2019, 1(1): 192-204.
- [68] Tang J M, Christofferson A J, Sun J, et al. Dynamic configurations of metallic atoms in the liquid state for selective propylene synthesis[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 19(3): 306-310.
- [69] Liu H F, Xia J, Zhang N, et al. Solid-liquid phase transition induced electrocatalytic switching from hydrogen evolution to highly selective CO_2 reduction[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(3): 202-211.
- [70] Rahim M A, Tang J B, Christofferson A J, et al. Low-temperature liquid platinum catalyst[J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14(8): 935-941.

(责任编辑: 田 军)