2025 年

3月

电解海水制氢电极研究进展

王泓乾¹,陈少杰¹,刘 威²,但昭旺³,周道金²,孙晓明²

(1.北京化工大学化学工程学院,北京 100029; 2.北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京,100029; 3.深圳氢致能源有限公司,深圳 518000)

摘 要:氢能以其高能量密度、可再生性和环境友好性,被视为未来能源体系的重要组成部分。电解水 制氢技术作为氢气生产的一种主要途径,其核心在于通过电化学过程将水分解为氢气和氧气。相较于 传统的化石燃料重整方法,电解水制氢具有无碳排放、产出氢气纯度高等优势。但当前发展较为成熟 的几种电解路径均高度依赖超纯水,导致制氢成本高昂,且在规模化生产后无疑会挤占稀缺的淡水资 源。近年来逐步得到发展的海水电解制氢路线是一种以海水为原料,无需反渗透、多次过滤等操作,直 接电解海水产氢的技术手段,有望解决传统电解路线在海水电解中所面临的挑战。然而,海水中的氯离 子会加速电极材料的腐蚀,同时还会引起氯气析出反应与氧气析出反应的竞争,这种竞争在增加能耗 的同时,产生的氯气也有可能造成安全隐患,危害人身财产安全。因此,电极材料应具备高催化活性、 高选择性、高稳定性以及良好的耐腐蚀性。近年来,科研人员围绕这些方面进行了深入的探索,对实际 海水电解过程中性能优异的电极材料进行了深入探究。文章从基础理论出发,探讨电解海水制氢的科 学原理,评述不同电极材料的优势与局限,全面梳理和分析电解海水制氢中电极材料的最新研究进展, 包括电极材料的设计合成、作用机制、性能评估以及面临的挑战并展望电极材料未来的发展方向。通 过对现有文献的综合分析,旨在为研究人员和决策者提供一个全面的技术评估和决策参考。 关键词:氢能;海水电解;电极材料;电催化剂;抗腐蚀

中图分类号: TQ116.2⁺1 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)03-0041-13

Recent development on electrodes for seawater electrolysis

WANG Hongqian¹, CHEN Shaojie¹, LIU Wei², DAN Zhaowang³, ZHOU Daojin², SUN Xiaoming²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Shenzhen Hingear Energy Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: Hydrogen energy, known for its high energy density, renewability and environmental friendliness, is considered an important part of the future energy system. Among the various hydrogen production technologies, water electrolysis stands out by utilizing electrochemical processes to split water into hydrogen and oxygen. Compared with traditional fossil fuel-based methods, water electrolysis achieves zero carbon emissions and yields hydrogen in exceptional purity. Nevertheless, most established electrolytic techniques depend heavily on ultrapure water, driving up production costs and posing risks to already limited freshwater resources in large-scale applications. Seawater electrolysis, a technique that directly uses seawater without requiring reverse osmosis or extensive filtration, has emerged as a promising alternative to overcome these limitations. However, the process faces significant challenges, such as electrode corrosion caused by chloride ions and the competing evolution of chlorine and oxygen. Therefore, electrode materials must exhibit superior catalytic activity, selectivity, stability, and corrosion resistance. In recent years, researchers have focused on these aspects, offering detailed insights into the performance of electrode materials in the seawater electrolysis applications. This review provides a comprehensive overview of recent advancements in electrode materials for seawater electrolysis, including their design, mechanisms, performance, and challenges.

收稿日期: 2024-12-29;策划编辑: 白娅娜;责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.BB24122901

基金项目:国家重点研发计划资助项目 (2023YFB4005100); 崂山实验室自立科技创新资助项目 (LSKJ202205700); 深圳市科技

计划资助项目 (RCJC20231211090051085、KJZD20230923115759014); 中国科协青年人才托举工程资助项目

(2022QNRC001)

作者简介: 王 沿 乾(2005—), 男, 北京人, 本科在读。E-mail: 3106759041@qq.com

通讯作者:孙晓明(1976—), 男, 山东青岛人,教授, 博士生导师, 博士。E-mail: sunxm@mail.buct.edu.cn

引用格式:王泓乾,陈少杰,刘威,等.电解海水制氢电极研究进展 [J].洁净煤技术,2025,31(3):41-53.

WANG Hongqian, CHEN Shaojie, LIU Wei, et al. Recent development on electrodes for seawater electrolysis[J].Clean Coal Technology, 2025, 31(3): 41–53.



Starting from the basic theories, the review discusses the scientific principles of seawater electrolysis, evaluates the advantages and limitations of different electrode materials, and forecasts their future development directions. Through a comprehensive analysis of the existing literature, this review aims to serve as a valuable resource for researchers and policymakers seeking an informed technical perspective and strategic guidance.

Key words: hydrogen energy; seawater electrolysis; electrode materials; electrocatalysts; corrosion resistance

0 引 言

在能源短缺的大背景下,用于氢气生产的电催 化水分解技术和电催化水分解过程中性能优异的电 极材料引起了越来越多的关注^[1]。氢气作为一种清 洁、高效的能源载体,燃烧后仅生成水,不会排放 二氧化碳等温室气体^[2],被广泛认为是未来能源体 系的核心组成部分,有望替代传统化石燃料在交 通、工业、发电等多个领域的应用。现今氢气制备 的方法主要包括蒸汽-甲烷重整、煤气化和水电解^[3]。 其中前两者是当前运用最广泛的制氢方式^[4-5],但在 该反应过程存在高能耗、二氧化碳排放量高等问题。

由可再生的"绿电"电解水制备得到的氢气被称作"绿氢"。水电解作为生产绿氢的关键方法, 有助于全球能源结构的深度转型,实现碳中和目标^[6-11]。随着全球淡水资源的日益短缺,在未来数年 里电解淡水制氢的原料成本将越来越高^[12]。在众多 的电解水制氢技术中,针对海洋可再生资源开发的 海水电解制氢被认为是一种理想的生产绿氢的途 径^[13]。因此,近几年来,海水电解的研究出现了爆 炸性增长^[14-16]。

与淡水相比,地球表面约 71% 被海洋覆盖,丰 富的海水(占总水量的 96.5%)几乎可以视作地球 上清洁和取之不尽、用之不竭的资源^[17-18]。同时海 水电导率比淡水高出 10 倍以上^[19],海水中蕴含着丰 富的化学资源,如钠、镁、氯等元素,这些是化学 工业的基础原料及重要产品,这也使得电解海水在 资源利用方面具有得天独厚的优势^[20-22]。

近年来为了推动电解海水技术的商业化应用, 各国科研人员在电极材料研发等方面开展了大量深 入且系统的研究工作。未来,具有低过电位、高催 化活性和高稳定性的新型电极材料的开发将在降低 反应过电位,提高能量转化效率,促进电解海水技 术在未来能源领域的广泛应用与可持续发展,为全 球能源转型与环境保护贡献力量等方面扮演重要角 色^[23-25]。

1 电解海水原理与挑战

1.1 电解海水反应机理

碱性电解海水制氢与电解水制氢所包含 2 个半

反应相同,分别为阴极上的析氢反应 (HER) 和阳极 上的析氧反应 (OER)^[26-27]。HER 是一种快速的双电 子反应过程,这使得阴极催化剂往往都能表现出优 异的催化性能。

而阳极由于质子耦合多电子转移步骤导致其动 力学迟缓,制约着整个电解水的反应效率。目前电 解水催化剂的研究主要集中在阳极催化剂上,优秀 的阳极催化剂往往能使反应的效率大幅上升。然 而,一般用于电解纯水的阳极催化剂往往在电解海 水时效率偏低。原因是在海水中有多重因素制约着 电解水反应的进行。海水中的大量活性离子对电解 水过程起着阻碍作用^[28],其中最主要的制约因素是 氯氧化反应与 OER 的竞争^[29-30]。

如图1所示,氯离子在阳极发生的反应与 pH 有关^[31-33]。在碱性条件下海水中的氯离子将在阳 极氧化反应生成次氯酸盐(ClOR),在酸性条件下 氯离子会在阳极上发生氯析出反应(CIER)。氯离 子会与水竞争阳极上的活性位点,从而使 OER 反应 效率降低。从热力学角度而言, ClER 的 E^0 =+1.36 vs. SHE, 电极电位低, 不随 pH 而变化。而 ClOR 的电 极电位是 E^0 =+1.71 V-0.059 pH, 电极电位较高, 且 会随 pH 而发生变化。对于 OER 反应来说, 电极电 位为 E⁰=+1.23V-0.059 pH。由此可得知随着 pH 上 升, OER 电极电位将会降低。在 pH 低于 3.5 时, OER 的电位与氯离子主要发生的 CIER 反应相接 近,电位差较低从而导致反应效率较低。在 pH 高 于 7.5 时, OER 反应的电位较酸性时降低, 而此时 氯离子主要发生 ClOR,反应的电位较高。与 OER 反应的电位差达到最大 490 mV, 远大于酸性 时的电位差。因此在碱性电解池中 OER 反应的能耗 较小且选择性较高。所以一般电解海水的研究都在 碱性条件下进行。

 $HER(E^0 = 0 V - 0.059 pH)$:

$$\mathbf{H}^{+} + 2\mathbf{e}^{-} \to \mathbf{H}_{2} (\mathfrak{K} \mathfrak{K})$$
 (1)

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (中性或碱性) (2)

 $OER(E^0 = +1.23 V - 0.059 pH)$:

 $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+ (酸性)$ (3)

40H
$$-4e \rightarrow 2H_2O + O_2$$
(中性蚊碱性) (4)

 $CIER(E^0 = +1.71 V - 0.059 pH):$

42



图 1 25 ℃ 下, Cl⁻在人工海水 (0.5 mol/L NaCl 电解质)中的 Pourbaix 图^[31]

Fig. 1 Pourbaix diagram of Cl $^-$ in artificial seawater (0.5 mol/L NaCl electrolyte) at 25 $^{\circ}\mathrm{C}^{[31]}$

Cl⁻+2OH⁻-2e-→ClO⁻+H₂O(碱性) (5) 然而即使是在碱性条件下,从反应动力学角度 而言 OER反应也不占优势。虽然从理论角度 OER 的电极电位要远低于 ClOR。但是 ClOR 是双电子反 应,碱性 OER 则涉及复杂的四电子转移过程。这往 往使实际应用中 OER 的反应电位要高于 ClOR^[34], 从而使阳极氧化反应的选择性降低。

1.2 电极腐蚀机理

海水中的氯离子不仅能够从动力学上限制 OER反应,还具有强腐蚀性。尤其对于过渡金属基 底(如:泡沫镍、泡沫镍铁等)的腐蚀尤为强烈, 这一过程所涉及的化学反应如下所示^[35]:

$$\mathbf{M} + \mathbf{Cl}^{-} \rightarrow \mathbf{MCl}_{ads} + \mathbf{e}^{-} \tag{6}$$

 $\mathrm{MCl}_{\mathrm{ads}} + \mathrm{Cl}^{-} \to \mathrm{MCl}_{\mathrm{x}}^{-}$ (7)

$$\mathrm{MCl}_{\mathrm{x}}^{-} + \mathrm{OH}^{-} \rightarrow \mathrm{M}(\mathrm{OH})_{\mathrm{x}} + \mathrm{Cl}^{-}$$
 (8)

首先,由于电极极化,氯离子会向阳极移动并 吸附在阳极表面(式(6)),并最终与氯离子发生 反应生成可溶于水的氯化物(式(7)—式(8)), 因此引起电极溶解腐蚀。部分溶解在海水中的过渡 金属氯化物可以与电解液中的OH⁻反应,形成 Ni(OH)₂等沉淀物附着在电极表面,造成催化剂相 分离,最终造成催化剂性能的衰减。如图 2 所示, 电极在腐蚀后会出现坑洼、裂纹、剥落等现象,会 导致减小电极的有效活性面积,降低催化效率,还 可能导致局部电流密度增大,进一步加速腐蚀。严 重影响电极的催化活性和稳定性^[36]。

为了避免上述现象的发生,现今电解海水的 OER 催化剂往往不仅需要有较高的 OER 选择性, 还需有较强的抗腐蚀性,这无疑是电解海水领域重 大的挑战。

2 阳极催化剂研究进展

目前,针对氯离子对阳极的腐蚀和 ClOR 与



(a) 在海水环境下电解前后电极材料对比



(c)在海水环境下电解后 电极材料的扫描电镜图

图 2

Fig. 2 (a) Comparison of electrode materials before and after electrolysis in seawater environment. SEM image of electrode materials (b) before and (c) after electrolysis in seawater environment

OER 反应竞争的问题,早期研究者提供了2种思路:一种是先将海水淡化、纯化、去离子后进行常规电解。但该方法由于成本过高,涉及设备占地面积大,无法广泛应用^[37-38];另外一种方法是找到能够抗腐蚀且具有高选择性的催化剂,基于天然海水进行电解。该方法可以大幅降低成本和工艺的复杂程度^[39],因此现今研究大多采用第2种方法。

近年来,针对能够抗腐蚀且具有较高选择性的 阳极材料主要围绕以下3种思路:第1种思路是在 催化剂表面制作一种保护层,同时通过合理设计催 化剂的表面结构和组成, 调整活性位点和控制晶体 表面形态,可以用来排斥氯离子,保护催化剂的核 心反应部分; 第2种思路是通过构建纳米级结构设 计增强催化活性表面积和电化学活性位点密度来提 高 OER 的活性; 第 3 种思路是通过表面涂层、表面 改性或表面预处理后的各种表面技术进行复合处 理,优化催化剂的形貌、结构和晶格应力等。第 1种思路主要目的在于保护电极排斥氯离子,第2、 3种思路主要是为了提高 OER 反应的活性。现今的 大部分阳极催化剂都会综合这3点进行改良,来优 化催化剂的结构和特性,从而生产出具有高催化效率 的催化剂。近年来过渡金属氮化物^[40]、磷化物^[41-42]、 硫化物^[43-44]、Mn 基氧化物^[45-46]、LDH^[47]、钴磷酸 盐^[48]、过渡金属合金^[49]、氢氧化物^[50]、氰基金属 盐^[51]、硒化物^[52]和铱有机金属基材料^[53]等催化剂均 展现出了较强的 OER 反应活性和抗腐蚀性。下面将 会介绍一些近年来性能较为优异的阳极催化剂。并 对催化剂进行分类。

2.1 氯离子排斥催化剂

本文中氯离子排斥型催化剂主要指通过表面改 性构建卤离子排斥层,并通过排斥氯离子提升 OER反应的选择性。

NiFe/NiS_x-Ni 阳极材料是由镍基底上的硫化物 层和镍-铁氢氧化物电催化剂层组成,这种结构在海 水电解中展现出优异的催化活性和耐腐蚀性^{54]}。如 图 3 所示, KUANG 等^{54]} 通过设计 Ni 泡沫与元素 硫在甲苯中的溶剂热反应的方法,将 Ni 泡沫的表 面转化为 NiS_x后形成 NiS_x层,并与 Ni(NO₃)₂和 Fe(NO₃)₃ (Ni: Fe = 3 : 1) 溶液中还原硝酸盐而电沉 积得到的 NiFe 层组合,使 NiFe 氢氧化物层压板在 NiS_x表面上外延生长,从而在 NiS_x层顶部形成均匀 的垂直生长 LDH 涂层,而这种层级结构可以在模 拟海水的 1 M KOH + 0.5 M NaCl 溶液的阳极形成富 含聚阴离子(硫酸盐和碳酸盐)的钝化层,增强了 阳离子选择性并提供了氯离子的排斥和阻断,从而 抑制了腐蚀。



图 3 双层 NiFe/NiS_x-Ni 泡沫 (Ni₃)阳极的制备与结构^[54] Fig. 3 Preparation and structure of bilayer NiFe/NiSx-Ni foam (Ni₃) anode^[54]

结果显示,与原始电沉积 NiFe 催化剂和 NiFe-LDH 相比,NiFe/NiS_x-Ni 阳极在模拟碱性海水电解 液中的起始过电位降低了 30 mV,在约 1.44 V 的电 位下,Ni₃ 阳极的氧化峰显著增加。上述结果表明 NiFe/NiS_x-Ni 阳极 的 OER 活性增强,在过电位 η =510 mV 下,NiFe/NiS_x-Ni 阳极达到了 400 mA/cm² 的高电流密度。在 400、800 和 1 000 mA/cm²电流密 度下,电解槽在 1 M KOH+0.5 M NaCl 中的电解显 示超过 500 h 无明显性能衰减。在室温和工业条件 下(6 M KOH 电解质,80 °C)测试电解槽的稳定 性,显示出极高的耐用性,稳定性试验长达 1 000 h 后,未观察到明显的活性损失。

LIU 等^[55] 提出用铁氰化钴/磷化钴(CoFePBA/ Co₂P)Cap/Pin 作为电极材料。在电解的过程中, 该电极材料可提供PO₄³⁻/Fe(CN)₆³⁻离子层,引发协 同静电和空间排斥效应。通常,对 CI⁻的静电排斥 力与离子电荷局部化的程度有关,而离子电荷局部 化的程度与电荷数直接相关,与半径成反比。表面 覆盖度由离子半径决定,较大的离子静电排斥力较差、电极表面覆盖率较高。较小的离子静电排斥力较强、电极覆盖率较低。因此只采用单一的阴离子不能达到最理想的 Cl⁻排斥效果。所以 Co₂P(由较小半径的PO₄⁻⁻保护)和 CoFePBA(由较大半径的Fe(CN)₆³⁻保护)都不能为促进饱和盐水中的 OER 催化提供坚固的催化剂表面。如图 4 所示,CoFePBA/Co₂P 帽/针电极,能够产生PO₄³⁻/Fe(CN)₆³⁻融合层。PO₄³⁻离子的半径较小,具有强静电排斥力的优点。而Fe(CN)₆³⁻离子半径大,具有高电极覆盖率。PO₄³⁻和Fe(CN)₆³⁻的强弱可以补充它们的局限性,协同排斥 Cl⁻,因此,CoFePBA/Co₂P 电极在饱和盐水中长期工作而不腐蚀,可以创造更为优异的Cl⁻排斥性能,最终表现出更强的抗腐蚀性。



图 4 CoFePBA/Co₂P 电极的合成和表征^[55] Fig. 4 Synthesis of CoFePBA/Co₂P electrode^[55]

经过研究人员测试,该电极在 20 wt.%NaOH+ 饱和 NaCl 的电解液和真实海水中,在安培级电流密 度(1~2 A/cm²,超过工业要求)下稳定工作1000h 以上。同时,CoFePBA/Co₂P电极能够在 200~ 2000 mA/cm²下在数百小时内氧化碱性饱和盐水以 产生氧气,仍不会发生腐蚀。上述测试可以证明, CoFePBA/Co₂P电极在长时间工作下的电化学性能 仍然符合要求。由此可以说明,该电极可以长时间 具有优异的抗腐蚀性能。表面作用型催化剂是指通 过多种表面技术的复合处理来改变催化剂的形状、 化学成分、结构和应力。这种策略不仅可以优化表 面的微观结构,还可以通过引入空位来创造额外的 活性位点来提高催化剂的性能。

在前文中介绍过,碱性海水有助于提高 OER 反应的选择性,因此大多数反应体系都是在碱性条件下进行的。然而,碱性条件下仍存在 CO₃²离子会导致电解系统不稳定和电解质电阻增加。近年来,

有部分研究者为了规避碱性环境下的问题将目光投向了中性环境。

如图 5 所示,LI 等^[56] 在磷酸盐缓冲液(pH = 8)中活化在磷化钴上生长的 Ni₃Fe-LDHs,开发了 pd-Ni₃Fe-LDHs@CoPx 阳极。该电极可以通过活化 过程产生的磷酸盐电子层,加强对于海水中的 OH⁻的吸附作用,并促进对于 CI⁻的排斥作用。电极 表面的磷酸盐是一种良好的质子受体,可以降低 OH⁻吸附能,提高催化剂的 OER 性能。同时,磷酸 盐在催化剂表面的存在会形成带负电的静电排斥 层。该电子层会大大降低氯离子在活性位点的吸附 能力和趋势,而 CIER 反应的决速步骤是氯离子在 催化剂表面的吸附。因此,CIER 的过电位也会增加。







经检测,这种材料在1M磷酸盐缓冲液+0.5M NaCl电解液中只需要370mV的过电位即可达到 10mA/cm²的电流密度,并且塔菲尔斜率低至 76mV/dec,表现出高OER性能。

2.2 氯离子固定型催化剂

氯离子固定型催化剂是指通过催化剂中特殊的 金属结构固定 Cl⁻,并利用催化剂表面的 Cl⁻配合物 屏蔽电解液中其余的氯离子、提升对 OER 反应中间 体的吸附能力,从而提升 OER 反应效率。

虽然以 NiFe/NiS_x-Ni 为代表的催化剂可以利用 阴离子层和 Cl之间产生静电排斥作用,产生十分 优异的效果,但是阳极的使用寿命仍然停留在 100~1000 h 以内^[57]。有研究人员提出了一种新的 解决思路,他们用一种固定化的策略排斥氯离子提高抗腐蚀性。他们将 Cl⁻用 Ag 固定在催化剂表面,利用形成可溶性氯化银(K_{sp}=1.8×10⁻¹⁰)固定游离的 Cl⁻,进而通过强烈的同离子排斥效应屏蔽电解液中其余的 Cl⁻。该种方法可以有效地排斥海水中的 Cl⁻,并将使用寿命提升至大于 2 500 h。XU 等^[57]人先在泡沫 Ni 上制备具有活性的 NiFe-LDH,随后通过电沉积法将 Ag 沉积在 NiFe-LDH上,将 Ag/NiFe-LDH 和 NiFe-LDH 阳极分别与铂对电极配对,在 400 mA/cm²下电解碱性盐水电解质和海水。

结果显示 Ag/NiFe-LDH 电极在持续工作 2 500 h 内没有明显的性能损失,而 NiFe-LDH 在相同的条 件下工作不到 250 h。对进行完耐久度测试的 NiFe-LDH/Ag 进行断层扫描发现,在碱性盐水电解液中 电解 500 h 后 NiFe-LDH/Ag 的泡沫 Ni 骨架结构保 持不变,电极表现出显著的压缩弹性。上述结果可 以说明 NiFe-LDH/Ag 的前所未有的稳定性主要是由 于电沉积 Ag 所致。此外,Ag/NiFe-LDH 在工业条 件下也表现出了极佳的稳定性。在室温和 60 ℃ 条 件下,电流密度为 400 mA/cm² 时表现出低电解电 位(1.95 V 和 1.88 V)。组装的电解槽在室温下以 400 mA/cm² 的浓度继续电解碱性海水 1 200 h,没有 明显的衰减。

同时,虽然上述氯离子排斥型催化剂可以表现 出较强的抗腐蚀性。但是,其阴离子层也会排斥 OER反应的中间产物,从而使 OER 活性降低^[58]。 除此之外,在高电极电势的情况下,由于电极强大 的吸附能力,氯离子排斥效果也在一定程度上有所 减弱。近年来,DUAN 等^[58]通过优化反应活性位点 有效规避了上述问题。他们将 Ir 沉积在钴铁双氢氧 化层上,通过 Ir 与海水中的 OH⁻和 Cl⁻配位,形成 五配位的 Ir-OH,Cl,并利用该种结构从反应动力学上 促进反应决速步骤反应*O/*OOH 的进行,从而提 高阳极反应速率。在配位过程中 Ni 和 Ir 的电子密 度得到了优化,OER 过程表现出更优越的活性位点。

经过实验研究,在海水中的氯离子浓度上升碱 性增强时,OER 反应的反应活性反倒会增加。为了 探索 Cl⁻如何提高 Ir/CoFe-LDH 的 OER 活性。研究 人员对 Ir/CoFe-LDH 电极进行了同步辐射和原位拉 曼光谱分析。其结果表明,通电时 Cl⁻会与 Ir 配 位,配位过的 Cl⁻是反应效率增加的关键。然而在 碱性高的海水中,OH⁻会与 Cl⁻竞争吸附。因此需要 高浓度的 NaCl 维持 Cl⁻的配位,使 Cl⁻与 Ir 的配 位始终处于动态平衡状态,从动力学角度促进 OER 反应。

有研究表明将 Ir 沉积到钴铁双羟基复合氢氧化

物(CoFe-LDH)上可以大幅度提升海水中OER反应活性。研究者测试了沉积 Ir/CoFe-LDH 的电化学性能,在饱和海水中10 mA/cm²的电流密度下,过电位为202 mV,比 NaOH 电解液中的过电位低34 mV(图 6a)。同时 Ir/CoFe-LDH 在工业相关电流密度下具有显著活性,氧气法拉第效率接近100%,持续超过1000 h。从稳定性角度而言,如图 6b 所示,它还能在真实的海水中稳定工作,达到10 mA/cm²,过电位为208 mV,在1 A/cm²的电流密度下稳定工作超过2000 h。同时,用循环伏安法评定该阳极的电化学性能可知,Ir/CoFe-LDH 只需要236 mV 的过电位即可达到10 mA/cm²的电流密度,分别比CoFe-LDH 和商用 IrO₂ 低 141 和 535 mV。





2.3 纳米结构阳极催化剂

46

本文中所讲述的纳米结构催化剂 3D 纳米结构 包括各种形式的纳米材料包括纳米颗粒、纳米线、 纳米管、纳米孔和纳米片。这些纳米结构可以以多 种方式组装和排列,形成复杂的形态和结构。通过 纳米结构的特性和催化剂本身的性质协同提高反应 的 OER 性能。

WU 等^[59] 通过将泡沫镍直接浸泡在盐酸和硝酸 铁溶液中,然后进行磷化反应,合成了非均相双金 属磷化物 Ni₂P-Fe₂P 微片。其非均相双金属磷化物 微片结构的亲水特性使其表现出高电子动力学、较 强的导电性、丰富的活性位点和快速的气泡释放能 力,促进了水电解的效率。经试验检测,为达到 100 mA/cm² 的电流密度,Ni₂P-Fe₂P/NF 电极分别需 要在 1 M KOH 和 1 M KOH 海水中提供 1.682 和 1.811 V 的电压。作为阳极时更是能在 305 mV 的电 压下达到 10 mA/cm² 的电流密度。

还有研究可以表明,F掺杂密集堆积的FeP和 具有P空位的CoP纳米片形成的F-FeCoPv@IF在海 水中具有出色的电化学性能^[60]。

如图 7, ZHU 等^[60] 通过快速熔融氟化铵和水合物硝酸钴,磷酸化等步骤制备形成了具有 F 掺杂密集 堆积的 FeP 和P 空位的 CoP 纳米片 (F-FeCoPv@IF)。通过观测微观结构可以发现,制备而成的碳纳米片 通过紧密堆积形成了碳纳米花。该种纳米结构不仅 可以为水电解提供巨大的表面积和丰富的活性位 点,还加快电解质的分散和气泡的释放。同时,电极中的 F 掺杂和 P 空位可以引起相邻原子电荷改变,从而赋予表面原子和分子的活性位点优化吸附。研究进一步表明,F 原子的吸电子特性使得其 附近存储大量电子,在 P 空位形成后,Co 位点不会 被更多的电子富集,这一特性有利于后续反应的发生。这使得 F-FeCoPv@IF 在碱性海水中具有优异的 双功能活性。从而使 FeCoP 可以作为碱性海水中 HER 和 OER 的出色双功能催化剂。



图 7 F-FeCoPv@IF 合成步骤的示意^[60] Fig. 7 Schematic exemplification of the synthesis procedure for F-FeCoPv@IF^[60]

用循环伏安法测量电流密度可知,F-FeCoPv@IF只需要76、280 mV的低过电位,即可分别实现HER和OER的100 mA/cm²的大电流密度。此外FeCoPv@IF催化剂在高电流密度下也具有优势,只需204、340 mV即可分别实现HER和OER的1000 mA/cm²的大电流密度。并且具有超过100h的出色长期耐久性和能够达到几乎100%的法拉第效率。

LI 等^[61] 构建了一种 NF/ (CoMo)_{0.85}Se@FeOOH 的纳米阳极材料。如图 8 所示其外层由非晶态 FeOOH 覆盖在晶体 Mo 掺杂的 Co_{0.85}Se 分层纳米片 上,并将此结构垂直排列在 3D 大孔导电 Ni 泡沫骨 架上。

该种材料在原子尺度上有高价 Mo 物种掺杂, 在纳米尺度上存在独特的晶体-非晶异质结构协同作 用,能够使其在海水中产生优异的 OER 性能。该结 构不仅可以通过调制电子结构和配位环境提供增强 的本征催化活性,还可以暴露出更高密度的催化位



图 8 NF/(CoMo)0.85Se@FeOOH 纳米片阵列的合成路线^[63] Fig. 8 Synthetic Route of the NF/(CoMo)0.85Se@FeOOH Nanosheet Array^[63]

点可用于催化。同时,具有良好导电性能的 NF/(CoMo)_{0.85}Se纳米阵列片可以作为优良的 3D导电支架对接OER活性高但导电性差的 FeOOH材料,使其导电效率显著提升。此外,这种 二维纳米片阵列构型与表面的无定形FeOOH涂层 相结合的结构,可以使电极具有突出的超亲水性和 超疏氧性的超浸润性能,有利于更好的电解质渗透 和气泡的迅速逸出,从而实现平稳的传质动力学。 在对氯离子的抵抗角度而言,该种材料中存在富含 多价阴离子的原位演化过渡金属氢氧化物层可以对 氯离子起到一定排斥作用,具有强大的抗腐蚀效果。

经循环伏安法检测可知,该种材料可以在碱性 天然海水电解质中实现 50、100、200 mA/cm² 的电 流密度需要 276、305、344 mV 的过电位。该电极 在 200 mA/cm² 的 OER 中表现出 100% 的法拉第效率。

2.4 羟基吸附增强催化剂

GUO 等^[62] 通过在过渡金属氧化物催化剂(如 CoO_x)上引入路易斯酸层(如 Cr₂O₃)实现高抗腐 蚀性。该方法可动态分解水分子并捕获羟基阴离 子,营造局部碱性环境。实验表明,Cr₂O₃-CoO_x在 天然海水中性能卓越,在 500 mA/cm²下稳定运行 超 100 h, 1.87 V 时电流密度达 1.0 A/cm²,与高纯 水的 PEM 电解槽性能相近。其抑制了氯化学腐蚀 和沉淀形成,有效提升电极反应动力学。

2.5 高熵合金催化剂

高熵材料(HEMs)是一种能含有五种或更多 等金属元素的纳米电催化剂。因其在热力学和动力 学稳定性、出色的耐腐蚀性以及前所未有的物理化 学特性使其在电解海水领域引起了极大的关注^[63]。 然而,现今大多数高熵合金材料在合成过程中往往 存在制备周期过长,条件苛刻等问题。同时,由于 HEMs 是独立粉末,需要黏合混合,然后喷涂到导 电基材上。该过程减少了活性部位的暴露,并阻碍 了质量和电荷转移,增加了电极重量和资本投资的 增加。针对以上问题,如图 9 所示 Xi 等通过直接 CO₂ 激光诱导金属前体在碳纸上快速原位合成 FeNiCoCrRu 高熵合金纳米颗粒(HEA NPs)^[64]。



图 9 使用 CO₂ 激光的 FeNiCoCrRu HEA NPs 的合成步骤^[64] Fig. 9 Schematic showing the synthesis steps of FeNiCoCrRu HEA NPs using a CO₂ laser^[64]

通过原位拉曼光谱研究表明,在HER中, Ni 位促进 H₂O 吸附和溶解,而 Ru 位同时促进 H*结合形成 H₂。在 OER中,Ni 位促进*OH 的去 质子化形成*O 中间体,从而加速 O₂ 的产生。而激 光产生的超高温、超快加热和淬火速率以及高熵设 计使 FeNiCoCrRu HEA NPs 中金属元素分布均匀, 无相分离。从而使其具有较大的电化学活性表面积 和优异的化学结构。在碱性淡水和海水电解质中均 表现出优异性能。

研究表明该电极在 HER 中电流密度为 600 mA /cm² 时过电位为 0.148 V,在 OER 中电流密 度为 300 mA /cm² 时的过电位为 0.353 V。同时,该 电极还能在 250 mA/cm² 的电流密度下长时间工作 3 000 h 以上。

2.6 阳极催化剂性能汇总

通常来说,我们采用相同电流下的过电位来衡 量电极性能的优劣。用恒电流下电极稳定工作维持 的时间来评价电极的稳定性。如表 1,我们对上述 阳极性能进行了汇总。高效的电催化剂应具有高本 征活性和长期稳定性,尤其是在海水中对 Cl 具有 高抵抗力,并且能够抑制与污染物相关的不良电化学 过程^[65]。相比之下 CoFePBA/Co₂P 电极,Ir/CoFeLDH 的电化学性能较好,Ir/CoFeLDH 电极,CoFePBA/Co₂ 电极,NF/(CoMo)_{0.85}Se@FeOOH 电极的稳定性较为 优异。由此可见像 CoFePBA/Co₂P 电极等具有协同 作用的阳极材料电化学性能和稳定性较高。

3 HER 催化剂研究发展

3.1 HER 反应总体概述

阴极的析氢反应(HER)是电解水制氢关键的

催化剂种类	10 mA/cm ² 时的过电位/mV	100 mA/cm ² 时的过电位/mV	稳定时间/h
NiFe/NiSx-Ni	无	无	1 000 (400 mA/cm ² 海水)
Ag/NiFe-LDH	无	无	2 500 (400 mA/cm ² 海水)
CoFePBA/Co ₂	257(1 M NaOH + 0.5 M NaCl)	297(1 M NaOH + 0.5 M NaCl)	1 000> (200 mA/cm ² 20 wt% NaOH + 饱和 NaCl)
FeNiCoCrRu HEA NPs	无	321 (海水)	3 000> (250 mA/cm ² 海水)
F-FeCoPv@IF	无	360 (海水)	无
NF/(CoMo)0.85Se@FeOOH	无	287(海水)	160> (300 mA/cm ² 海水)
Ir/CoFeLDH	208 (海水)	无	2000 (1 A/cm ² 海水)
Ni3Fe-LDHs@CoPx	370(1 M磷酸盐缓冲液+0.5 MNaCl)	无	350 (5 mA/cm ² 1M PB+0.5M NaCl)

表1 不同阳极催化剂性能比较

 Table 1
 Comparison of the performance of different anode catalysts

半反应之一,电解过程中合成方法的简单性、可扩 展性和通用性、独特的电极结构以及优异的催化性 能都会直接影响整个电解系统的能效^[66-67]。HER 是 一个涉及多个步骤的电化学反应过程,包括氢原子 在电极表面的吸附、还原和脱附。根据电极的性质 和反应介质(酸性或碱性),HER 遵循不同的反应 途径:在酸性介质中,HER 通常包括 Volmer 反应 ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$)、Heyrovsky反应($H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow$ H_2)和 Tafel反应($2H_{ads} \rightarrow H_2$)^[68];在碱性介质 中,Volmer 反应涉及 H_2O 和 e⁻生成 OH-和 H_{ads} 随 后可能通过 Heyrovsky 或 Tafel 反应生成 $H_2^{[69]}$ 。

贵金属催化剂因其高活性而被广泛研究,研究 人员不断研究其制备方法、反应条件,优化催化剂 的形貌和尺寸,但高昂的成本和稀缺性限制了其大 规模应用^[70]。因此,非贵金属催化剂,尤其是设计 制备低成本、高性能的过渡金属基催化剂,成为提高 制氢效率的主要策略^[71]。深圳清华大学研究院刘碧 录教授团队在 HER 领域取得了一系列重要进展,为 电解水制氢技术的发展提供了重要支撑。其团队开 发了一种高性能、耐腐蚀的,由钽硫化物(TaS₂) 垂直生长在钽基底上,通过强共价键结合形成了 一种没有范德华间隙的电解海水电解阴极催化 剂——Ta-TaS₂单体催化剂。这些特性使 Ta-TaS₂单 体催化剂具有机械强度和接近零电阻的电气界面, 从而使得这种催化剂在大电流密度下展现出优异的 稳定性和电荷转移性能^[72]。

阴极的析氢反应(HER)中另一个很关键的制

约因素是反应动力学问题,为配合阳极的析氧反应 (OER)等诸多条件,电解海水一般都是在碱性条 件下进行,并且碱性水电解制氢技术也是目前最成熟 的电解水制氢技术之一^[73]。但与酸性 HER 相比,在 碱性条件下,HER的水分子的解离中HO—H键的 断裂促进了阶跃所需的 H 的产生,从而引入额外的 能垒, 使得反应需要克服较高的能量障碍, 同时界 面水分子的取向会发生变化^[74]。在不同 pH 条件 下,水分子在电极界面的取向会发生变化^[75]。例 如,在 pH 低于 10 时,水分子倾向于以氧原子朝下 的构型存在; 而在 pH 高于 10 时, 水分子则转变为 氢原子朝下的构型。随着 pH 的增加,其结构从质 子受体转变为供体。界面水的反应性改变了其结 构,水解离的活化能也依次增加^[76]。同时,这种取 向的变化影响了水分子的 O-H 键的强度,而且随着 溶液 pH 的增加,催化剂表面第一层水的结构从质 子受体转变为质子给体,水在界面也可能发生重新 排列, 使 H 端指向发生变化, 这也直接影响了 HER 的动力学。

Ta-TaS₂二维材料的合成是通过强共价键使钽 硫化物垂直键合到相同金属钽的导电基底上(如 图 10 所示),组成的一种整体催化剂^[77]。这种催化 剂具有出色的析氢性能^[78-80]。

YU 等^[80]将 TaO_x转化为 TaS₂形成了 Ta-TaS₂ 二维结构,其中 TaS₂垂直生长在 Ta 基底上。由此 形成的 Ta-TaS₂催化剂中,强共价键将 TaS₂垂直生 长在 Ta 基底上,形成了没有范德华间隙的界面。



Fig. 10 Atomic structure of the Ta-TaS₂ MC^[77]

这种结构消除了传统催化剂中金属与载体之间的弱相互作用,如范德华力等,从而提供了更强的金属-载体相互作用。并且由于 Ta-TaS₂ 二维材料结构中 Ta 和 TaS₂ 之间的强共价键的结合,电子可以直接 从基底转移到催化剂活性位点,无需穿过范德华间 隙。这种直接的电子传输路径显著降低了电荷传输 阻力,提高了电子传输效率,使得 Ta-TaS₂ 材料的 电导率约为 3×10⁶ S/m,与金属和金属硫化物相当,远高于典型的催化剂或基底。这种高电导率意味着 在电催化过程中可以实现快速的电荷转移,从而提高了析氢反应的动力学。此外值得注意的是,Ta-TaS₂ 催化剂在大电流密度下展现出优异的机械稳定 性,这使得催化剂在长时间的电化学操作中保持结 构完整,减少了因催化剂剥离而导致的性能衰减。

实验结果也表明, Ta-TaS₂ 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解液中展现了卓越的析氢反应(HER)性 能, 仅需 398 mV 的过电位即可达到 2 000 mA/cm² 的电流密度, 远低于传统催化剂。在 1 000 mA/cm² 的大电流密度下, Ta-TaS₂ 催化剂能够稳定运行超 过 200 h 而无明显性能衰减, 证明了其卓越的长期 稳定性。实验中成功制备了大面积的 Ta-TaS₂ 催化 剂, 而由于钽和铌等金属比铂便宜 2~3 个数量级, 且储量比铂大 1~3 个数量级, Ta-TaS₂ 催化剂有望 在成本效益上超越现有的贵金属催化剂, 成为工业 电解水制氢的有力候选材料, 特别是在需要大电流 密度的应用中。

ZHOU 等^[81] 研究了一种负载在镍、铁、钴、磷 化物纳米片阵列(Pt/NiFeCo-P)上的 Pt 纳米簇电 催化剂。NiFeCo-P中的高价钴促进了水的解离,克 服了碱性电解液中水在 Pt 表面解离缓慢的局限性, 为开发可在海水中长期运行的高性能 HER 催化剂开 辟了一条新途径。

Pt/NiFeCo-P 在模拟碱性海水溶液中展现出极低的 HER 过电位(19.7 mV@10 mA/cm²)和很高的

质量活性(比 Pt/C 高出 20.8 倍)。在 1 A/cm² 的电 流密度下,催化剂能在碱性盐水电解质中稳定运 行,表现出高效的长期海水电解潜力。在 1 A/cm² 的电流密度下,Pt/NiFeCo-P 在碱性盐水电解质中 稳定运行超过 1 000 h,显示了其在碱性盐水电解质 中的卓越适应性。经过电解后,通过 SEM、HRTEM 和 EDS 确认催化剂保持了其纳米片形态,XPS 分析 显示表面化学状态稳定,证明了 Pt@NiFeCo-P 在电 解过程中结构的完整性。

LYU 等^[82] 通过连续的水热和磷化的方式构建了 泡沫镍(NF)负载的多孔羽状 NiCoP(PFNiCoP/NF) 纳米晶。该种结构的三维(3D)形态、多孔结构和 导电基底有利于增加比表面积、高效电子和传质以 及暴露更多活性位点,也有利于释放生成的H₂。经 过检测,PF-NiCoP/NF 在碱性介质(1 M KOH)和 真实海水中表现出高活性和长期耐久性,在46、 287 mV 的过电位下分别达到 10 mA/cm² 的电流密 度。此外,3D PFNiCoP/NF 在真实海水中的法拉第 效率高达 96.5%。在实际海水和碱性介质中表现出 优异的性能。

Mo₂N/Ni₃Mo₃N 电催化剂(记为 MN-NMN/NF) 是通过在镍泡沫(NF)上制备异质结构,合成 Mo-Ni 基复合前驱体,再调整钼源的比例并通过进一步 控制氨气(NH₃)气氛下的煅烧工艺得到一种新型 催化剂^[83]。

在煅烧过程中, Mo₂N 的形成是从富含氧化物 的环境中开始, 而 Ni₃Mo₃N 的形成则涉及到金属 Ni 与钼氧化物(MoO_x)的相互作用。这种不同的 形成机制导致了 Mo₂N 和 Ni₃Mo₃N 之间的异质界面 的形成。这种异质结构提供了更多的活性位点,并 且在异质结构中由于 Mo₂N 和 Ni₃Mo₃N 之间的能量 带对齐,使得电子从 Mo₂N 向 Ni₃Mo₃N 的转移更加 容易,这种电子转移促进了氢和氢氧根的吸附过 程,降低水分子吸附和解离的能量障碍,加速水分 子在催化剂表面的吸附和解离,提高了反应的动力学。

此外, Mo₂N-Ni₃Mo₃N 电催化剂中的界面电子 相互作用对提高其催化性能起着至关重要的作用。 在 Mo₂N 和 Ni₃Mo₃N 形成的界面处,由于 2 种材料 的电子亲和力不同,会发生电子密度的重新分布。 Mo₂N 和 Ni₃Mo₃N 之间的电子相互作用导致电子从 一个组分转移到另一个组分,从而改变了它们的电 子状态,而电子状态的改变伴随着电子密度的重分 布,这种重分布会使得界面处的能带结构会发生弯 曲,促进电子从催化剂传递到反应物,或者从反应 物传递到催化剂,从而降低反应的活化能,进一步 提高了析氢反应的速率。

第31卷

试验结果表明,优化的 MN-NMN09/NF 在碱性 海水电解液中展现出 9.37 mV@10 mA/cm² 的低过电 位和 123 mV@500 mA/cm² 的过电位,优于 Pt/C/NF。 并且 N-NMN09/NF 的 Tafel 斜率为 38 mV/dec,接 近 Pt/C/NF 的 37 mV /dec,表明其优异的 HER 动力 学。在长期稳定性测试中,MN-NMN09/NF在 500 mA/cm² 的高电流密度下能保持 120 h 的稳定 性。这种新型的 Mo₂N-Ni₃Mo₃N 异质结构电催化剂 在碱性海水中用于 HER 时,不仅展现出优异的活性 和快速的动力学,还具有良好的稳定性和耐腐蚀 性。相比传统的 Pt 基催化剂,它更加环境友好,有 助于减少对稀有和昂贵资源的依赖,提高了材料的 可持续性使其成为一种潜在的工业应用电催化剂, 为设计新型的非贵金属催化剂提供了新的思路。

4 结 论

1) 当今的 OER 催化剂可能不仅融合了一种提 升 OER 反应效率的策略。部分性能优异的会结合多 种材料,形成多组分复合催化剂。例如,Ni₃Fe-LDHs@CoPx 材料不仅通过磷酸盐电子层排斥 CI⁻离 子还通过其加强 OH⁻离子的固定,同时结合了氯离 子排斥方法和表面工程提高 OER 反应效率方法。同 时,应该使用先进的技术来表征结构演化过程,着 力研究高性能催化剂结构演变和 OER 机制,最大限 度地提高 OER 的选择性,未来催化剂发展应当结合 多种策略。

2) 当今的电解海水电极一般是在恒定电压下设计的。然而随着可再生能源(风能,光能)发电技术的发展,现今电解水技术也需要和可再生能源发的电对接。此类可再生能源发电通常表现出不稳定性。提供的电压也随时间波动较大,如何增强电极对波动电流的耐受性是一个有待解决的问题。在未来需要有更多研究者对于电极催化剂的抗波动性进行改良。

3)此外,目前研究人员对于电极的抗腐蚀性研究较多,对于电解槽槽体和隔膜与电极中起支撑作用的金属支撑架抗腐蚀性研究较少。然而在实际应用中电解槽的损毁往往不是电极,而是由于槽体和支撑性结构被腐蚀造成的。今后电解海水方面的研究应当把目光放到整个电解槽,将部分精力投入对支撑性结构抗腐蚀性的研究。

参考文献 (References):

[1] 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): e2007100.

- [2] LI D Y, LIAO L Y, ZHOU H Q, et al. Highly active non-noble electrocatalyst from Co₂P/Ni₂P nanohybrids for pH -universal hydrogen evolution reaction[J]. Materials Today Physics, 2021, 16: 100314.
- [3] SUN J Y, REN M, YU L, et al. Highly efficient hydrogen evolution from a mesoporous hybrid of nickel phosphide nanoparticles anchored on cobalt phosphosulfide/ phosphide nanosheet arrays[J]. Small, 2019, 15(6): 1804272.
- [4] WANG S Q, NABAVI S A, CLOUGH P T. A review on bi/polymetallic catalysts for steam methane reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(42): 15879-15893.
- [5] CHEN L N, QI Z Y, ZHANG S C, et al. Catalytic hydrogen production from methane: A review on recent progress and prospect[J]. Catalysts, 2020, 10(8): 858.
- [6] BENNETT J E. Electrodes for generation of hydrogen and oxygen from seawater[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1980, 5(4): 401-408.
- [7] DU F M, WARSINGER D M, URMI T I, et al. Sodium hydroxide production from seawater desalination brine: Process design and energy efficiency[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5949-5958.
- [8] KARLSSON R K B, CORNELL A. Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(5): 2982-3028.
- [9] BRITO J, RESTIVO J, SOUSA J P S, et al. Implementation of transition metal phosphides as Pt-free catalysts for PEM water electrolysis[J]. Energies, 2022, 15(5): 1821.
- [10] CHI J, YU H M. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(3): 390-394.
- [11] SANTOS D M F, SEQUEIRA C A C, FIGUEIREDO J L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis[J]. Química Nova, 2013, 36(8): 1176-1193.
- [12] 余蕊, 贾雯静, 王越千, 等. 水资源对我国绿氢产业的影响分析
 [J]. 南方能源建设, 2024, 11(2): 17-22.
 YU Rui, JIA Wenjing, WANG Yueqian, et al. Analysis of the impact of water resources on China's green hydrogen industry[J].
 Southern Energy Construction, 2024, 11(2): 17-22.
- [13] YANG L J, GUAN H Y, YUAN S, et al. Research progress of chlorine corrosion resistance in seawater electrolysis: Materials and technologies[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 503: 158458.
- [14] FENG Z, ZHANG M Y, GU C, et al. Seawater electrolysis: Challenges, recent advances, and future perspectives[J]. Advanced Sustainable Systems, 2025, 9(1): 2400689.
- [15] VÖRÖSMARTY C J, MCINTYRE P B, GESSNER M O, et al. Global threats to human water security and river biodiversity[J]. Nature, 2010, 467(7315): 555-561.
- [16] DRESP S, DIONIGI F, KLINGENHOF M, et al. Direct electrolytic splitting of seawater: Opportunities and challenges[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(4): 933-942.
- [17] LI Y, WANG H H, PRIEST C, et al. Advanced electrocatalysis for energy and environmental sustainability *via* water and nitrogen reactions[J]. Advanced Materials, 2021, 33(6): e2000381.

- [18] CHOI I, MESSINIS A M, ACKERMANN L. C7-indole amidations and alkenylations by ruthenium(II) catalysis[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2020, 59(30): 12534-12540.
- [19] SUBBARAMAN R, TRIPKOVIC D, STRMCNIK D, et al. Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt interfaces[J]. Science, 2011, 334(6060): 1256-1260.
- [20] ZHANG F H, YU L, WU L B, et al. Rational design of oxygen evolution reaction catalysts for seawater electrolysis[J]. Trends in Chemistry, 2021, 3(6): 485-498.
- [21] DU H X, WANG X L, SONG J N, et al. Key strategies for continuous seawater splitting for hydrogen production: From principles and catalyst materials to electrolyzer engineering[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(45): 2407586.
- [22] 周仲怀, 王建华, 于银亭, 等. 我国海水化学资源综合利用技术 研究与开发 [J]. 海洋科学, 1997, 21(2): 59-62.
 ZHOU Zhonghuai, WANG Jianhua, YU Yinting, et al. Research and development of comprehensive utilization technology of seawater chemical resources in China[J]. Marine Sciences, 1997, 21(2): 59-62.
- [23] 马晓锋,张舒涵,何勇,等. PEM 电解水制氢技术的研究现状与应用展望 [J]. 太阳能学报, 2022, 43(6): 420-427.
 MA Xiaofeng, ZHANG Shuhan, HE Yong, et al. Research status and application prospect of PEM electrolysis water technology for hydrogen production[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2022, 43(6): 420-427.
- [24] 汪永震, 王敏敏. 新型电极材料的研究进展 [J]. 分析化学进展, 2021, 11(3): 22-30.
 WANG Yongxia, WANG Minmin. Research progress on new electrode materials[J]. Advances in Analytical Chemistry, 2021,
- [25] 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(3): 22-30.

- [26] SYMES M D, CRONIN L. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electroncoupled-proton buffer[J]. Nature Chemistry, 2013, 5: 403-409.
- [27] FOURMOND V, JACQUES P A, FONTECAVE M, et al. H₂ evolution and molecular electrocatalysts: Determination of overpotentials and effect of homoconjugation[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(22): 10338-10347.
- [28] MARIL M, DELPLANCKE J L, CISTERNAS N, et al. Critical aspects in the development of anodes for use in seawater electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(6): 3532-3549.
- [29] KHAN M A, AL-ATTAS T, ROY S, et al. Seawater electrolysis for hydrogen production: A solution looking for a problem?[J].
 Energy & Environmental Science, 2021, 14(9): 4831-4839.
- [30] TRASATTI S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine[J]. Electrochimica Acta, 1984, 29(11): 1503-1512.
- [31] 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.

- [32] TONG W M, FORSTER M, DIONIGI F, et al. Electrolysis of lowgrade and saline surface water[J]. Nature Energy, 2020, 5: 367-377.
- [33] CHATENET M, POLLET B G, DEKEL D R, et al. Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(11): 4583-4762.
- [34] ZHOU Q, LIAO L L, ZHOU H Q, et al. Innovative strategies in design of transition metal-based catalysts for large-current-density alkaline water/seawater electrolysis[J]. Materials Today Physics, 2022, 26: 100727.
- [35] ZHENG J J. Pt-free NiCo electrocatalysts for oxygen evolution by seawater splitting[J]. Electrochimica Acta, 2017, 247: 381-391.
- [36] SUN J P, ZHAO Z, LI J, et al. Recent advances in transition metal selenides-based electrocatalysts: Rational design and applications in water splitting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 918: 165719.
- [37] ZHAO L, LI X, YU J Y, et al. Design strategy of corrosion-resistant electrodes for seawater electrolysis[J]. Materials, 2023, 16(7): 2709.
- [38] HAUSMANN J N, SCHLÖGL R, MENEZES P W, et al. Is direct seawater splitting economically meaningful?[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(7): 3679-3685.
- [39] WILLIAMS L O. Hydrogen Energy [M]. New York: Springer New York, 1975, 2: 424-427.
- [40] LIU Q, SUN S J, ZHANG L C, et al. N, O-doped carbon foam as metal-free electrocatalyst for efficient hydrogen production from seawater[J]. Nano Research, 2022, 15(10): 8922-8927.
- [41] YU L, WU L B, SONG S W, et al. Hydrogen generation from seawater electrolysis over a sandwich-like NiCoN| Ni_xP| NiCoN microsheet array catalyst[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(8): 2681-2689.
- [42] LUO X, JI P X, WANG P Y, et al. Spherical Ni₃S₂/Fe-NiP_x magic cube with ultrahigh water/seawater oxidation efficiency[J].
 Advanced Science, 2022, 9(7): 2104846.
- [43] HAQ T U, HAIK Y. S doped Cu₂O-CuO nanoneedles array: Free standing oxygen evolution electrode with high efficiency and corrosion resistance for seawater splitting[J]. Catalysis Today, 2022, 400: 14-25.
- [44] SONG S W, WANG Y H, TIAN X Q, et al. S-modified NiFe-phosphate hierarchical hollow microspheres for efficient industriallevel seawater electrolysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 633: 668-678.
- [45] MATSUI T, HABAZAKI H, KAWASHIMA A, et al. Anodically deposited manganese-molybdenum-tungsten oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(9): 993-1000.
- [46] LUX 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.
- [47] CHENG F F, FENG X L, 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]. Elec-

trochim Acta, 2017, 251: 336-343.

- [48] SURENDRANATH Y, DINCA M, NOCERA D G. Electrolytedependent electrosynthesis and activity of cobalt-based water oxidation catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(7): 2615-2620.
- [49] BIAN H W, QI P, XIE G W, et al. HEA-NiFeCuCoCe/NF through ultra-fast electrochemical self-reconstruction with high catalytic activity and corrosion resistance for seawater electrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477: 147286.
- [50] YU L, WU L B, 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.
- [51] HSU S H, MIAO J W, ZHANG L P, et al. An earth-abundant catalyst-based seawater photoelectrolysis system with 17.9% solar-to-hydrogen efficiency[J]. Advanced Materials, 2018, 30(18): e1707261.
- [52] KHATUN S, ROY P. Mott-Schottky heterojunction of Se/NiSe₂ as bifunctional electrocatalyst for energy efficient hydrogen production via urea assisted seawater electrolysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 630: 844-854.
- [53] ZHAI X J, YU Q P, LIU G S, et al. Hierarchical microsphere MOF arrays with ultralow Ir doping for efficient hydrogen evolution coupled with hydrazine oxidation in seawater[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(48): 27424-27433.
- [54] KUANG Y, KENNEY M J, MENG Y T, 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.
- [55] LIU W, YU J G, SENDEKU M G, et al. Ferricyanide armed anodes enable stable water oxidation in saturated saline water at 2 A/cm²[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2023, 62(40): e202309882.
- [56] LI T S, ZHAO X P, GETAYE SENDEKU M, et al. Phosphatedecorated Ni₃Fe-LDHs@CoPx nanoarray for near-neutral seawater splitting[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141413.
- [57] XU W W, WANG Z F, LIU P Y, et al. Ag Nanoparticle-induced surface chloride immobilization strategy enables stable seawater electrolysis[J]. Advanced Material, 2024, 36(2): 2306062.
- [58] DUAN X X, SHA Q H, LI P S, et al. Dynamic chloride ion adsorption on single iridium atom boosts seawater oxidation catalysis[J].
 Nature Communications, 2024, 15(1): 1973.
- [59] WU L B, YU L, ZHANG F H, et al. Heterogeneous bimetallic phosphide Ni₂P-Fe₂P as an efficient bifunctional catalyst for water/seawater splitting[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(1): 2006484.
- [60] ZHU J W, CHI J Q, CUI T, et al. F doping and P vacancy engineered FeCoP nanosheets for efficient and stable seawater electrolysis at large current density[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 328: 122487.
- [61] LI P, ZHAO S E, HUANG Y Q, et al. Multiscale structural engineering of a multilayered nanoarray electrode realizing boosted and sustained oxygen evolution catalysis in seawater electrolysis[J].

ACS Catalysis, 2023, 13(23): 15360-15374.

- [62] 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.
- [63] CHEN Y Y, DUVAL T, HUNG U D, et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys: A comparison with type-304 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2005, 47(9): 2257-2279.
- [64] XIE Y C, XU S C, MENG A C, et al. Laser-induced high-entropy alloys as long-duration bifunctional electrocatalysts for seawater splitting[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(22): 8670-8682.
- [65] SUN J P, ZHAO Z, LI J, et al. Recent advances in electrocatalytic seawater splitting[J]. Rare Metals, 2023, 42(3): 751-768.
- [66] GUO L X, JI L L, WANG J Y, et al. Walnut-like transition metal carbides with three-dimensional networks by a versatile electropolymerization-assisted method for efficient hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(43): 36824-36833.
- [67] CHENG Y, PANG K L, WU X, et al. *In situ* hydrothermal synthesis MoS₂/guar gum carbon nanoflowers as advanced electrocatalysts for electrocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 8688-8696.
- [68] LIU X Y, GUO Y M, NING F H, et al. Fundamental understanding of hydrogen evolution reaction on zinc anode surface: A firstprinciples study[J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1): 111.
- [69] ZHUANG L Z, LI S Y, LI J K, et al. Recent advances on hydrogen evolution and oxygen evolution catalysts for direct seawater splitting[J]. Coatings, 2022, 12(5): 659.
- [70] 代欣,任德志,郭律,等.贵金属催化剂低温催化氧化一氧化碳研究进展[J].功能材料,2024,55(1):1060-1067.
 DAI Xin, REN Dezhi, GUO Lyu, et al. The progress of noble metal catalysts for low-temperature catalytic oxidation of carbon monoxide[J]. Journal of Functional Materials, 2024, 55(1): 1060-1067.
- [71] XIONG L W, QIU Y F, PENG X, et al. Electronic structural engineering of transition metal-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Nano Energy, 2022, 104: 107882.
- [72] YU Q M, ZHANG Z Y, QIU S Y, et al. A Ta-TaS₂ monolith catalyst with robust and metallic interface for superior hydrogen evolution[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 6051.
- [73] 侯朋飞,单小勇,白建明.碱性水电解镍基析氧催化材料最新进展[J].工业催化,2024,32(4):18-29.
 HOU Pengfei, SHAN Xiaoyong, BAI Jianming. Recent developments on Ni-based oxygen evolution materials for alkaline water electrolysis[J]. Industrial Catalysis, 2024, 32(4): 18-29.
- [74] CHEN Xing, WANG Xiaoting, Revealing the role of interfacial water and key intermediates at ruthenium surfaces in the alkaline hydrogen evolution reaction[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 5289.
- ZHANG H M, LI J K. Strategies for overcoming seawater adverse effects on cathodic hydrogen evolution reaction electrocatalysts[J].
 Fuel, 2024, 367: 131505.

52

- SHEN L F, LU B G, LIY Y, et al. Interfacial water structure of Water as a new descriptor of hydrogen evolution reaction [J].
 Angewandte Chemie, 2020, 59(50): 22397 - 22402.
- [77] YU Q M, ZHANG Z Y, QIU S Y, et al. A Ta-TaS₂ monolith catalyst with robust and metallic interface for superior hydrogen evolution[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 6051.
- [78] 杨金龙. 二维金属性 TaS₂的大面积可控制备和超高电催化析氢效率 [J]. 物理化学学报, 2018, 34(5): 453-454.
 YANG Jinlong. Large-area synthesis of two-dimensional metallic TaS₂ and ultrahigh electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J].
 Acta Physico-Chimica Sinica, 2018, 34(5): 453-454.
- [79] YU Q M, LUO Y T, QIU S Y, et al. Tuning the hydrogen evolution performance of metallic 2D tantalum disulfide by interfacial engineering[J]. ACS Nano, 2019, 13(10): 11874-11881.
- [80] WANG R, WANG T Y, XU H B. Preparation and Electrocatalytic

Properties of Metal Oxide. coated titanium anodes used in lowtemperature seawater[J]. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2016, 37(4): 701-705.

- [81] ZHOU L, WAN T, ZHONG Y, et al. Ampere-level hydrogen generation via 1000 H stable seawater electrolysis catalyzed by Ptcluster-loaded NiFeCo phosphide[J]. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2024, 20(49): e2406076.
- [82] LV Q L, HAN J X, TAN X L, et al. Featherlike NiCoP holey nanoarrys for efficient and stable seawater splitting[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(5): 3910-3917.
- [83] ZHU Z X, LUO L, HE Y X, et al. High-performance alkaline freshwater and seawater hydrogen catalysis by sword-head structured Mo₂N-Ni₃Mo₃N tunable interstitial compound electrocatalysts[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 34(8): 2306061.