

碱性大电流电解水析氧催化剂的研究进展

郭彭辉, 周熠辉, 张 淋, 王艳青*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月1日; 录用日期: 2022年7月25日; 发布日期: 2022年8月4日

摘 要

电解水制氢是生产氢气的重要方法, 对未来能源的可持续发展至关重要。析氧反应的高势垒和反应过程中的多电子转移导致其动力学反应速率缓慢, 在阳极上负载析氧催化剂, 可以降低电解过程耗能, 提高制氢效率。近年来为降低工业制氢成本, 碱性大电流电解水析氧催化剂受到广泛的关注。本文首先介绍了电解水制氢的原理和析氧反应在碱性电解质下的反应机理。然后, 总结了近年来报道的碱性大电流电解水析氧催化剂的研究进展, 主要包括贵金属基析氧催化剂和非贵金属基析氧催化剂。最后对未来大电流析氧催化剂的发展方向做了展望。

关键词

析氧反应, 大电流催化剂, 贵金属, 非贵金属, 碱性电解水

Research Progress of Oxygen Evolution Catalyst for Alkaline Electrolysis of Water with High Current

Penghui Guo, Yihui Zhou, Lin Zhang, Yanqing Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 1st, 2022; accepted: Jul. 25th, 2022; published: Aug. 4th, 2022

Abstract

Hydrogen production by electrolysis of water is an important method to produce hydrogen, which is crucial to the sustainable development of energy in the future. The high potential barrier of oxygen evolution reaction and the multi-electron transfer in the reaction process lead to the slow ki-

*通讯作者。

netic reaction rate. Loading oxygen evolution catalyst on the anode can reduce the energy consumption in the electrolysis process and improve the hydrogen production efficiency. In recent years, in order to reduce the cost of industrial hydrogen production, alkaline high-current electrolyzed water oxygen evolution catalyst has been widely concerned. Firstly, this paper introduces the principle of hydrogen production by electrolysis of water and the reaction mechanism of oxygen evolution in alkali electrolyte. Then, the research progress of as-reported alkaline high-current electrolysis of water oxygen evolution catalysts in recent years is summarized, including noble metal-based oxygen evolution catalysts and non-noble metal-based oxygen evolution catalysts. Finally, the development direction of high current oxygen evolution catalyst in the future is prospected.

Keywords

Oxygen Evolution Reaction, High Current Catalyst, Precious Metals, Non-Precious Metals, Alkaline Electrolyzed Water

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

过去的几十年间,随着社会发展的加快,严峻的能源问题以及其引起的环境问题引起了各国的重视,太阳能、风能、水能等可再生的新能源的使用比例在快速上升。目前,全球能量来源依旧是以化石燃料为主,化石燃料在能源结构中占比均在 83.1%以上[1]。太阳能、风能、水能源等新能源受时间和空间的限制发展缓慢,假如将它们通过驱动水分解产生更易储存运输的氢能,可以很好的解决太阳能、风能等存在的间歇性、难储存的问题[2]。

氢能具有能量密度高、可再生且燃烧产物清洁的优点,被认为是未来最具潜力的替代能源[3]。目前,世界范围内每年生产的氢气中,96%的氢气都是由化石燃料制成的,这种制氢的方法会产生大量的 CO₂ 温室气体,污染环境[4] [5]。电水解制氢相比于化石能源制氢,原料水丰富且可再生,并且水分解过程中无有害气体生成、效率高、产物氢气纯度高,因此电解水制氢成为了新能源研究的热点。

电解水制氢工艺主要在碱性和酸性介质中进行。酸性溶液作为电解质具有更加优异的能量效率,制氢速率更高。然而,酸性介质会腐蚀电解池和电反应设备,在酸性环境的制氢成本更高。虽然贵金属基材料在酸性介质有较好的活性,但是大多数过渡金属催化剂在强酸环境中是不稳定的。相比之下,过渡金属材料在碱性电解槽中有较好的催化活性,并且在相应的商业化技术得到了很好的发展。因此,促进碱性电解槽的发展对大规模制氢起着至关重要的作用。图 1 是碱性电解水工艺示意图,整个水分解的反应可以分为两个半反应,即析氧反应(OER)和析氢反应(HER),分别发生在电解池的阳极和阴极[6]。析氢反应只需要转移两个电子-质子,析氧反应通过水的电化学氧化产生氧气,整个过程涉及四个质子和四个电子,通过多步质子耦合电子转移进行。析氧反应在动力学上很缓慢,不仅增加了电解水的能耗,更需要施加更大的电压驱动反应,降低了制氢的效率,大大限制了电解水在工业领域的应用[7]。所以,需要有效的电催化剂来加速反应,减少过电位,从而提高能量转换效率。

目前已经成功开发出许多优良的碱性电解水析氧催化剂,但是它们大多数只适用于小电流的环境,在工业生产所需要的大电流密度下,其催化性能往往呈现快速下降的趋势,仍然无法满足商业化的要求:

在 1.8~2.4 V 的电压下, 电流密度达到 200~400 mA/m²。所以, 开发出能在 500 mA/m² 以上的高电流密度下, 仍然能够保持稳定、高效的电催化剂, 对于提高大规模电解水工作的效率有着非常重要的意义。

电解水制氢在能量储存与能量转换中具有重要意义, 发展大电流析氧催化剂是提高工业制氢的重要方向。因此, 有必要总结近几年的大电流析氧催化剂的发展情况, 以推动该领域从实验基础研究走向工业应用。本文从电解水的原理出发, 简要介绍在碱性环境条件下析氧催化剂的催化机理。总结了碱性大电流析氧催化剂的分类, 并分别对近几年的贵金属基催化剂和非贵金属大电流析氧催化剂的研究情况做了分析和总结。最后, 对当前大电流析氧催化剂面临挑战做了简要分析, 并对未来的发展进行展望。

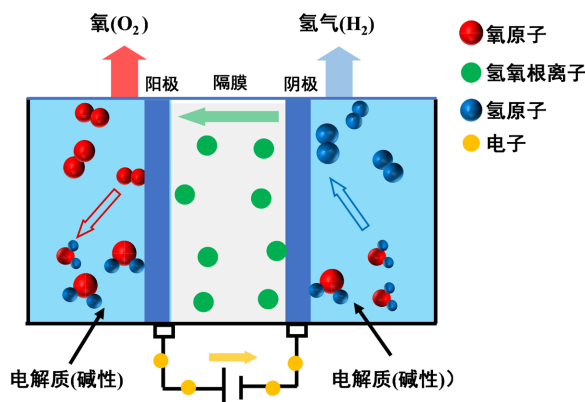


Figure 1. Schematic diagram of alkaline electrolyzed water process

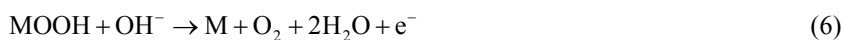
图 1. 碱性电解水工艺示意图

2. 析氧催化剂的催化机理

析氧催化剂主要是负载在阳极上, 在电解池工作过程中可以加快阳极 OER 的速率和降低驱动 OER 的能量。析氧催化剂的原理包括降低阳极反应的能垒, 促进中间产物的吸附, 提高电子传递的效率等。

电解池在工作时, 反应产生的氧气从阳极表面逸出。

工业生产中, 为了降低能耗, 通常以强酸或强碱溶液作为电解质。无论在何种介质中, 发生一次析氧反应都需要转移四个电子和四个质子。碱性电解质下, 催化位点可以两个吸附的 O 直接结合产生 O₂, 也可以在催化位点形成 OOH 中间体。在 OER 过程中存在多个中间体(如 O^{*}、OH^{*}和 OOH^{*}), 导致难以确定速率控制步骤[8]。



OER 在标准条件下, 即 25℃ 和标准大气压下, 析氧反应的热力学电位值都是 1.23 V。然而, 实际上电解池在工作过程中, 总是需要施加更大的电位才能驱动阳极的析氧反应。超出部分(称过电位或超电势,

η)主要是克服析氧反应固有的势垒以及溶液电阻(η_a 和 η_c)、接触电阻(η_{other})等其他电阻[9]。所以,要降低过电位,提高制氢效率,就是要降低 η_a 和 η_c 和 η_{other} 。其中,电阻可以通过设计电解池的结构来降低,而降低固有能垒的方法主要是负载高活性的析氧催化剂。所以需要开发出能够有效降低析氧反应能垒的阳极电催化剂。

3. 碱性大电流电解水析氧催化剂

大电流析氧催化剂通常可以分为贵金属基与非贵金属基(图2)。其中,虽然贵金属有多种,但其中作为析氧催化剂的主要是Ir基、Ru基和Pt基催化剂。而非贵金属基析氧催化剂分类方式一般是两种。按非贵金属的种类可以分为Co基、Ni基、Fe基、Mn基等析氧催化剂,按非金属元素的种类可以分为非贵金属氧化物、氢氧化物、硫化物、磷化物等析氧催化剂。

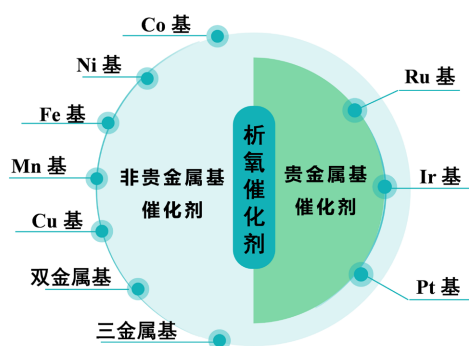


Figure 2. Classification diagram of high current oxygen evolution catalysis

图2. 大电流析氧催化剂分类示意图

贵金属的氧化物在作为析氧催化剂时,具有最好的催化活性。但是,贵金属在地壳中的含量少,价格昂贵,且在长时间的电解过程中缺乏稳定性等,阻碍了电解水制氢技术工业化的进程。贵金属在所有pH条件下都表现出很好的OER性能,而非贵金属析氧催化剂则在碱性条件下更有研究的价值,所以碱性电解水催化剂受到人们的瞩目。

3.1. 贵金属基催化剂

贵金属催化剂的高成本影响了其在电解水制氢领域的应用,但由于其优异的性能,仍然广泛应用于制备电解水的阳极催化剂。对于大电流的贵金属基电催化剂的研究主要是通过掺杂、负载等方法,降低贵金属的用量,提高其利用率,并提高催化剂在高电流密度下的活性和稳定性。

3.1.1. Ru基催化剂

金属Ru在研究中表现出较好的析氢性能,但在析氧反应的过程中稳定性差。因此很少将Ru金属单独作为析氧催化剂使用。而 RuO_2 则在驱动OER方面有独特的优势,在所有贵金属基析氧催化剂中,具有最高的OER活性。但是 RuO_2 无论在酸性还是碱性条件下, RuO_2 的稳定性都很差。尤其在高电流密度下, RuO_2 会很快进一步氧化而使催化活性快速下降,不适用于在工业的长期大电流条件下工作。

在过去的几年中,Ru单质、Ru与其他一种或多种金属组成的合金、Ru的氧化物及其化合物在大电流析氧催化剂领域得到了广泛的研究。目前 RuO_2 在大电流析氧催化剂方面的使用,主要是对 RuO_2 纳米颗粒的尺寸、纳米结构、结晶度、晶型等进行调控,并负载在其他析氧催化剂上,提高催化剂的OER性

能。Wu Dulan 等[10]以在将 Ru 加入到钴基氧化物中,构建了掺入 Ru 的无定形钴基氧化物(Ru-CoOx/NF),合成了一种 OER/HER 双功能的非晶态电催化剂。它在 1 M 的 KOH 碱性介质中,只需要 370 mV 和 252 mV 的过电位就可以进行驱动 OER 和 HER 达到 1000 mA/cm² 的电流密度。而且,在组装好电解槽后,该电解池只需 2.2 V 的超低电压,就可以达到 1000 mA/cm² 的电流密度。

3.1.2. Ir 基催化剂

虽然 IrO₂ 与 RuO₂ 相比稳定很多,但在长期大电流的刺激下,仍然存在组分与物质结构的变化,造成性能的衰减。Ir 基电催化剂在析氧反应过程中一开始的是 Ir(OH)₃,经过一步去质子化的过程后,变为 IrO(OH)₂,然后 IrO(OH)₃ 会进一步氧化为 IrO₃,此时 Ir 为正六价。在之后的反应中,IrO₃ 分为两个部分。一部分会还原成+3 价的 Ir 离子,这就回到了最初的状态,并且会释放出氧气;另一部分的 IrO₃ 会再次发生氧化,以 IrO₄⁻ 的形式存在于电解质中,导致催化剂脱落。这部分的反应是人们不期望发生的,因为这会降低催化剂的活性和稳定性。

Ir 基大电流析氧催化剂的研发思路和 Ru 基催化剂接近,研究者同样是针对单原子 Ir、Ir 的氧化物以及 Ir 各种结构的合金,包括纳米颗粒、纳米线、纳米棒等进行研究。或者是将 Ir 在其他材料(如非金属材料)上负载。Jiang Peng 等[11]采用 Ir 改性金属有机框架(MOFs)前驱体的策略,将 IrFe 纳米合金支撑在掺杂 N 元素的碳片上,通过 Fe 原子的加入,改变了催化剂的电子结构。IrFe/NC 催化剂只需 850 mV 的过电位就能提供 1000 mA/cm² 的电流密度,超过了最先进的商业贵金属催化剂 Pt/C。

3.1.3. Pt 基催化剂

Pt 基电催化剂在碱性条件下的能量转化效率较高,是优异的析氢反应(HER)和氧还原反应(ORR)催化剂。无论是在酸性还是碱性条件下,Pt 都被认为是最优异的析氢催化剂,暂时没有其他金属可以很好的代替 Pt 作为电解水的阴极材料。当 Pt 作为阳极时,发生的是氧还原反应。然而,Pt 的氧化物属于惰性物质,且 Pt 基析氧催化剂的活性较低,一般不单独作为析氧催化剂。

基于上述原因,研究者们通常将 ORR 活性 Pt 基材料与 OER 活性材料(如优异的 Ir 基、非贵金属基析氧催化剂等)结合,实现双功能电催化剂的构筑。双功能电催化剂对两个半反应都具有催化活性,可以简化设备的结构,降低生产成本,在工业生产的大电流大规模条件下,显得尤为重要。Wu Jin 等[12]用简单的自发氧化还原方法将 Pt 负载到 CoFe(II)LDH 催化剂上,利用催化剂的三维多孔结构和 Pt 纳米团簇与 Co、Fe 的协同作用,共同提高 Pt-CoFe(II)LDH 的催化活性和稳定性。在 1 M 的 KOH 电解液中,Pt-CoFe(II)LDH 在 500 mA/cm² 的高电流密度下可稳定催化 40 h 以上。

3.2. 非贵金属基催化剂

贵金属及其氧化物,因为实际电流密度下的 OER 超电势低,所以他们在酸性和碱性环境下都表现出很好的 OER 催化性能。但是由于他们储量少且成本高的特点,使得他们商业应用上受到限制。因此,若可以用储量丰富、成本较低且耐腐蚀的非贵金属来完全代替贵金属在这方面的应用,则能使电解水制氢展现出巨大的可能性。

近年来,非贵金属(如 Ni、Fe、Co 等)基化合物,在催化 OER 方面,表现出优异的性能,不断向贵金属催化剂靠近。然而,要获得能够组装成工业电解槽的 OER 或 HER 电催化剂,使其能够在高电流密度(≥ 500 mA/cm²)下稳定工作,仍然具有挑战性。因为,在高电流密度下,阳极上会形成大量的 O₂ 气泡。在这种情况下,气泡会在电催化剂和电解质界面上大量堆积,严重阻碍液体的传质过程,减缓了电子转移速率,也会减少催化剂上活性位点的暴露,最终导致催化剂活性和稳定性的下降。另外,在连续的大电流催化过程中,电极附近的离子和电子会大量消耗,若此时电子转移太慢导致反应的电子供应不足或

电极附近离子浓度太低, 会使电流密度下降[13]。因此, 除降低 OER 势垒以外, 大电流析氧催化剂的设计还必须考虑电导率和对催化剂表面进行调控。

3.2.1. Co 基催化剂

Co 元素是一种储量丰富的三维金属元素, 其氧化物、磷酸盐、硫酸盐等已被广泛用于大电流 OER 催化剂的制备, 表现出良好的活性与稳定性。磷酸盐暴露在空气中易氧化, 在实际应用的大电流情况下, 表面总是覆盖氧化物层。将非贵金属氧化物和磷化物组合形成的多组分催化剂可以改善这种情况, 并表现出更高的催化活性, 更加符合大电流的使用条件。Zhang Xiaoyan 等[14]设计了一种 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.66}\text{P}$ 纳米界面, 不仅增强了界面的催化活性, 而且降低了水氧化过程中每一步反应的能垒, 在大电流下, 表现出惊人的稳定性。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.66}\text{P}$ 催化剂在 800 mA/cm^2 的电流密度下, 过电位为 291 mV。并且, 在 240 mV 的过电位下, 进行了 150 h 的极化测试后, 其电流密度损失可以忽略不计, 晶体结构和形态保持良好, 已经超过了许多贵金属催化剂的性能

3.2.2. Ni 基催化剂

镍基催化剂是一种经济高效的水电解替代催化剂, 因其具有低成本、固有的催化活性和储量丰富, 被研究者认为是潜力 OER 催化剂。同时镍的高导电性、热稳定性和良好的电学性能使它成为一种很好的电催化剂材料。通常, Ni 在溶液以二价阳离子形式存在, 但它的化合价可以在 +1 到 +4 间变化, 使它可以实现多种电子跃迁。催化剂在电水解过程中的性能与其晶体结构、尺寸分布、化学组分、表面化学和电导率等有关, 所以提高镍基催化剂的电催化活性的关键是调整其化学环境、结构和形貌[15]。

目前开发的许多优异的大电流析氧催化剂很多都用到了镍元素, 包括使用泡沫镍基底或是负载镍元素等。尤其可以考虑将 Ni 和 Fe 结合制备催化剂, 这类催化剂比镍氧化物/氢氧化物具有更高的 OER 电催化活性, 其高电流密度下的应用受到广泛关注。Gao 等[16]用一步电化学沉积法, 在 Ni 丝复合电极上制备了 S 掺杂的非晶态 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{Fe}$ 复合电极, 具有出色的 OER 电催化活性。该电极达到 500 mA/cm^2 的大电流密度, 只需要提供 285 mV 的低过电位, 且在 500 mA/cm^2 电流中的催化性能可以稳定保持 20 h。Zhu Weijie 等[17]设计了 $\text{NiFe}/\text{NiFe-OH}$ 双金属合金和氢氧化物核壳层电催化剂。由 $\text{NiCo}/\text{NiCo-OH}$ 和 $\text{NiFe}/\text{NiFe-OH}$ 组装而成的电解槽在碱性条件下只需要 1.74 V 的电压就能实现 500 mA/cm^2 的水解电流, 且该电解槽可在 1000 mA/cm^2 下稳定催化 300 h 以上, 远远优于目前商用的 Pt/C 和 RuO_2 组成的电解槽。

3.2.3. Fe 基催化剂

与 Ni 基、Co 基电催化剂相比, Fe 基 OER 催化剂的研究相对较少, 一方面是由于还没有理论计算和实验结果可以明确 Fe 基电催化剂的催化机理, 另一方面 FeOOH 的活性与电导率也并不高[18]。Fe 及其化合物很少单独作为电解水的催化剂使用, 而是作为掺杂物加入到其他催化剂中。Fe 掺杂到 Ni 基、Co 基电催化剂中能有效的增强催化剂的导电性能、改变 Ni 和 Co(氧)氢氧化物的结构, 对增强 OER 催化剂有重要的作用[19]。各项研究表明, Fe 元素或多或少的掺入都可以有效提高催化剂的 OER 性能[20]。

Zhou Haiqing 等[21]报道了一种由 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2/\text{Ni}_2\text{P}$ 组成的镍泡沫电催化剂, 在过电位仅 265 mV 和 300 mV 时, 其电流密度分别为 500 mA/cm^2 和 1705 mA/cm^2 , 具有优异的耐久性, 可以用于大规模的商业化。Ren Jintao 等[22]在泡沫镍上合成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 然后将该电极置于含 Fe^{3+} 的溶液中, 得到具有特殊纳米结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Fe}/\text{NF}$ 电极。Fe 的掺入引起了部分电荷转移, 从而极大地改变了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电子结构, 促进了电极对 OER 和 HER 的电催化活性。该电极在 330mV 的过电位下, 电流密度为 1000 mA/cm^2 , 并且可以在 1100 mA/cm^2 的电流和 1 M 的 KOH 电解液中, 稳定工作至少 10 h。Ye Qinglan [23]用简单的水热法合成 NiFe 片阵列作为电催化剂。NiFeLDH 纳米阵列在 255mV 和 284 mV 的过电位下, 电流密度分

别为 500 mA/cm² 和 1000 mA/cm², 并且 1 M 的 KOH 电解液和 750 mA/cm² 的电流下能够稳定工作超过 40 h。

3.2.4. Mn 基催化剂

Mn 基电催化剂也是人们广泛研究的对象。构建纳米结构和提高亲水特性,可以加速气体的逸出和增加活性位点的数量,这在大电流密度条件下显得尤为重要。Tang 等[24]在泡沫镍上构建了形态、成分可控的碳酸钴锰(CoMnCH)纳米片阵列,且可作为双功能电催化剂。Mn 掺杂同时调节纳米片的形态和 Co 中心的电子结构,从而显著增加了催化剂电催化活性。CoMnCH/NF 电极也具有有利于传质过程的纳米结构,其在 1000 mA/cm² 电流密度下的过电位为 462 mV。Liu Hao 等[25]合成了一种柔性自支撑纳米多孔 NiMnFeMo 合金(np-NiMnFeMo),其在大电流密度下表现出优异的 HER 和 OER 性能,尤其是 HER 活性(达到 1000 mA/cm² 的电流密度时,HER 的过电位为 290 mV, OER 的过电位为 570 mV)。密度泛函理论计算表明, np-NiMnFeMo 如此优异的 HER 活性是由于固溶体元素的协同作用。在反应过程中, Ni 原子充当水的离解中心,而其它金属元素(Mn、Fe、Mo)起到了调节电子结构和促进氢的吸附的作用。Qin Chunlin 等[26]将 Ni、Mn、Ce 分别掺杂到 Co 基氧化物纳米阵列中,通过水热合成法在碳纤维纸(CFP)上生长 Co_xM_{1-x}O₄ (M = Ni、Fe、Ce)。结果表明, CoNiO-NWs/CFP 电极表现出最佳的 OER 性能,可以在 1000 mA/cm² 的大电流下持续工作约 130 h,而 Mn 和 Ce 的掺杂反而降低了原本 Co₃O₄ 纳米线的 OER 活性。他们的研究充分说明,在高电流密度下,纳米阵列电极的失活机制不同于传统的金属氧化物电极。

3.2.5. Cu 基催化剂

铜元素有丰富的价态, Cu²⁺ 可以氧化为 Cu³⁺ 和 Cu⁴⁺, 也可以还原为 Cu¹⁺ 和 Cu 单质,且在地球上储量充足,所以近年来, Cu 基材料在大电流析氧催化剂方面的应用也受到研究者大量的关注。各种非金属元素的掺入可以改变晶体结构和对原子的吸附能力,从而促进催化剂表面的反应,在大电流析氧催化剂的开发中有重要应用。如,硫的掺入可以促进对氧原子的吸附能力。Zhang Xian 等[27]通过简单的两步法,在负载了 CuNi 合金的泡沫镍(CuNi/NF)上原位生长 CuS-Ni₃S₂。通过该方法得到的阳极,只需在该电极上施加 444 mV 和 510 mV 的过电位就可以使电流密度达到 500 mA/cm² 和 1000 mA/cm²。

3.2.6. 双金属基催化剂

双金属基析氧催化剂一般由两种金属的化合物为主要组成,并通过掺杂其他元素、调控结构等手段进一步提高催化剂的性能。由于金属间的协同效应,双金属基催化剂一般具有优异的 OER 性能。双金属基催化剂通常选择两种非贵金属或者一种贵金属加一种非贵金属。大量研究表明, Fe 和 Ni 之间的耦合效应是最强的,在所有非贵金属基析氧催化剂中,镍铁基析氧催化剂(包括 NiFe 氧化物、氢氧化物、层状双金属氧化物以及 NiFe 合金等)表现出最佳的综合性能。即使是纯 Ni 或 Fe 基的电催化剂,其催化性能也明显低于镍铁基电催化剂。这是由于结构相似的 Ni、Fe 原子间存在相互作用,可以调剂活性位点附近的电子结构,并改善析氧反应的动力学过程。Liu Peng 等[28]借助 Ni_xFe_{1-x} 合金纳米锥阵列(存在 2 nm 左右的 NiO/NiFe(OH)₂ 表面层)来改善反应物的转运。利用优化后的合金制备的电极显示出优异的 OER 性能,只需施加 255 mV 的过电位就可以达到 500 mA/cm² 的大电流。

掺杂非金属元素的方法广泛被研究者用来提高催化剂性能,常见的掺杂元素有 P、S、N 等。另外,也有一些报道的析氧催化剂掺杂了 B、Se、Te 等非金属元素,并且表现出优异的催化性能。非金属元素通常具有丰富的价态,可以改变催化剂的电子排列结构和导电性,并影响催化剂的微观形貌和组成成分。在电解水过程中,阳极材料处于强氧化性的氛围中,非金属元素会被氧化为酸根离子,促进电荷的转移和反应中间产物的形成。Zou Xu 等[29]通过简单的两步法合成了 Ni-Fe-OH@Ni₃S₂/NF 电催化剂。它由非

晶镍铁双金属氢氧化物薄膜涂层和泡沫镍泡沫支撑的 Ni_3S_2 纳米片阵列组成, 在 1 M 和 30 wt% 的 KOH 溶液中都表现出非常优异的析氧催化性能。在 30 wt% 的 KOH 溶液中, $\text{Ni-Fe-OH@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 只需要 370 mV、469 mV 和 565 mV 的过电位就可以驱动电流密度分别达到 500 mA/cm^2 、 1000 mA/cm^2 和 1500 mA/cm^2 。Cheng Xiaodi [30] 将 Fe_2O_3 与通过热磷化反应生长 Ni 泡沫上, 制备一种新的三维三元杂化电催化 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}(\text{PO}_3)_2/\text{NF}$ 。由于 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}(\text{PO}_3)_2/\text{NF}$ 之间的协同效应和它们的强耦合效应, 3D $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}(\text{PO}_3)_2/\text{NF}$ 杂化物在碱性电解液中在超高电流密度下实现了优异的电催化 OER 性能。催化剂在 1.0 M KOH, 1.57 V 和 1.60 V 的极低电位达到 500 和 1000 mA/cm^2 的超高电流密度。

3.2.7. 三金属基催化剂

除表面工程外, 多金属的集成是改善催化剂性能的常用方法。引入多种金属可以调节催化剂的电子结构。Yan Gang 等[31]报道了一种尖晶石型三元多金属混合氧化物($\text{NiO-Fe}_3\text{O}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$), 由于在泡沫镍上生长, 它还具有多孔的层次结构。通过尖晶石型结构促进电子转移过程, 分级多孔结构促进传质过程, 再加上多金属的协同作用, 这种材料表现出令人讶异的电催化活性和长期使用的稳定性, 只需要 250 mV 的超小过电位就可以达到 1000 mA/cm^2 的大电流密度, 在 1500 mA/cm^2 的大电流下能够保持 100 h 以上。

4. 总结与展望

电解水制氢技术作为一种高效的获得清洁可再生氢能的手段, 被期望能改变目前利用天然气重整、煤气化或甲醇制氢等传统技术来获得氢能的现状。近几年研究者对电解水的基础理论和高效催化剂做了更深入的研究。综上所述, 贵金属材料是 OER 最有效的催化剂, 但稀缺性和高成本很难在工业上大规模使用。在碱性的生产环境中, 非金属析氧催化剂更具优势, 使用范围更加广泛。在提高 OER 催化活性方面, 主要围绕增加催化剂的固有活性点和增加暴露的活性点数量。催化剂的内在活性可以通过相位工程、缺陷工程和多金属工程来提高。而通过制备特殊结构, 如纳米结构、核壳结构, 以及在三维的基底上生长来处理催化剂可以暴露更多的活性位点, 提高制氢效率。近年来, OER 催化剂的研究和设计已经取得了很大的进展。但是大多数析氧催化剂仍然局限于 100 mA/cm^2 以下的低电流密度, 对于大电流析氧催化剂的研究还处在起步阶段。目前, 大电流析氧催化剂的研究中存在的问题与挑战主要是以下几个方面:

1) 在高电流密度的电解水过程中, 质量传递成为反应速率的决定步骤, 需要快速供应电解液和逸出气体。连续的大电流催化过程中, 电极附近的反应离子大量消耗, 此时电子转移太慢导致反应的电子供应不足, 使电流密度下降。另外高电流下阳极产生的大量气泡粘附在催化剂表面, 堵塞活性位点, 同样导致电流密度下降。在这些方面, 一些大电流电催化剂的传质性能没有得到充分的重视, 尤其是以粉末形式存在的催化剂。

2) 电解水的反应是涉及气相(反应产物)、液相(电解液)、固相(电极、催化剂等)三相的过程。超疏氧或超亲水三维多孔结构在促进气体的快速逸出方面很有前景, 但如何设计和调控阵列微观结构以获得优异的超疏氧/超亲水性能, 还有待进一步研究。

3) 要设计出最佳的组成与结构形貌的析氧催化剂, 必须更清楚的了解每种成分的作用与其原理, 明白整个催化过程中起决定作用的因素。而目前包括 Fe 在内, 一些元素掺杂的机理以及很多析氧催化剂在使用时的中间产物吸附机理还没有得到具体明确的解释。

4) 稳定性是限制碱性电解水工业化发展的关键因素。在长时间的大电流析氧反应过程中, 催化剂容易转化为其他的活性物质并溶解在电解质中, 逐渐从电极表面脱落, 或者由于气体不断快速逸出使阳极表面活性物质脱落, 造成性能的下降。而且在实际的工业生产中, 溶液的 pH、催化剂表面的氧化等可能并不能像在实验室中那样精确控制, 而使催化剂不能如预期的那样稳定。因此, 如何提高析氧催化剂在

大电流下的稳定性仍然需要不断的研究。所以, 优异的大电流析氧催化剂的开发对于电解水制氢技术在大规模工业产氢中的应用有重要的意义。

目前商用的贵金属基析氧催化剂由于昂贵的价格和工业电解条件下的不稳定性, 正在逐渐被一些优异非贵金属基析氧催化剂取代。非贵金属基析氧催化剂的研发思路已经从原先的金属领域, 到非金属领域, 甚至到了聚合物领域, 通过中间产物吸附效应、晶格氧介导效应、多金属的协同效应等, 已经有非贵金属基催化剂表现出比单金属铂族催化剂更优异的催化活性和稳定性。然而, 虽然目前在析氧催化剂的研究方面已经取得一定的进展, 新的优异催化剂的相关报道也不断出现, 但大电流析氧催化剂的研发还存在瓶颈, 距离真正实现工业化的使用还有较长的距离。当前对于大电流析氧催化剂的设计没有考虑固体电极和液体电解质之间的浸润性, 且催化剂的活性面积还有待提高。

针对这些方面和上述提到的大电流析氧催化剂研究中存在的问题, 未来对于大电流析氧催化剂的研究工作包括以下几个方向: 1) 利用惰性的聚合物基底, 改善目前析氧催化剂普遍存在的稳定性问题。另外, 聚合物基团的多样性可以赋予整个析氧阳极更加优异的性能, 比如, 亲水基团对实现阳极材料的超浸润性有重要作用。2) 增大催化活性面积, 不仅仅是从负载催化剂粒子的尺寸、均匀性方面, 还有通过3D打印等相关技术, 从基底载体到催化剂整体设计, 构筑整个阳极的结构。3) 模拟工业生产中的条件(如大电流、高温、高浓度电解液等), 组装电解池, 使析氧催化剂的性能测试结果更加接近实际应用中的表现。4) 结合理论计算和各种先进的表征手段, 分析各种组分、结构对催化剂的影响的机理, 进而归纳出对催化剂性能提高最有力的一些因素和条件, 为未来新型先进的析氧催化剂的制备和优化提供理论和实验依据。总而言之, 高效、稳定的大电流析氧催化剂的研发是实现电化学技术在能源领域取得突破的关键, 也将会在其他多个领域发挥重要作用。

参考文献

- [1] 李天太. “双碳目标”下传统化石能源与新能源发展趋势浅析[J]. 陕西教育(高教), 2022(3): 5-6.
- [2] 孟凡, 张惠铃, 姬姗姗, 李若鹏, 徐昊, 张锦秋, 等. 高效电解水制氢发展现状与技术优化策略[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2021, 38(6): 702-713.
- [3] Han, L., Dong, S. and Wang, E. (2016) Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction. *Advanced Materials*, **28**, 9266-9291. <https://doi.org/10.1002/adma.201602270>
- [4] 陈彬, 谢和平, 刘涛, 兰铖, 林魁武, 章远. 碳中和背景下先进制氢原理与技术研究进展[J]. 工程科学与技术, 2022, 54(1): 106-116.
- [5] 李子焯, 劳力云, 王谦. 制氢技术发展现状及新技术的应用进展[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 86-89+94.
- [6] 骆永伟, 朱亮, 王向飞, 唐兴昌, 赵小龙. 电解水制氢催化剂的研究与发展[J]. 金属功能材料, 2021, 28(3): 58-66.
- [7] 宋兆阳, 贾立明, 白红鑫, 徐会青, 刘全杰, 杨阳. 非贵金属电解水催化剂改性研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(7): 36-43.
- [8] Li, Y., Zhou, L. and Guo, S. (2021) Noble Metal-Free Electrocatalytic Materials for Water Splitting in Alkaline Electrolyte. *EnergyChem*, **3**, Article ID: 100053. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2021.100053>
- [9] Zeng, M. and Li, Y. (2015) Recent Advances in Heterogeneous Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 14942-14962. <https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
- [10] Wu, D., Chen, D., Zhu, J. and Mu, S. (2021) Ultralow Ru Incorporated Amorphous Cobalt-Based Oxides for High-Current-Density Overall Water Splitting in Alkaline and Seawater Media. *Small*, **17**, Article ID: 2102777. <https://doi.org/10.1002/smll.202102777>
- [11] Jiang, P., Huang, H., Diao, J., Gong, S., Chen, S., Lu, J., *et al.* (2019) Improving Electrocatalytic Activity of Iridium for Hydrogen Evolution at High Current Densities above 1000 mA·cm⁻². *Applied Catalysis B: Environmental*, **258**, Article ID: 117965. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117965>
- [12] Wu, J., Nie, Z., Xie, R., Hu, X., Yu, Y. and Yang, N. (2022) Self-Assembled Pt-CoFe Layered Double Hydroxides for Efficient Alkaline Water/Seawater Splitting by Spontaneous Redox Synthesis. *Journal of Power Sources*, **532**, Article ID: 231353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231353>

- [13] Wen, Q., Zhao, Y., Liu, Y., Li, H.Q. and Zhai, T.Y. (2022) Ultrahigh-Current-Density and Long-Term-Durability Electrocatalysts for Water Splitting. *Small*, **18**, Article ID: 2104513. <https://doi.org/10.1002/smll.202104513>
- [14] Zhang, X., Li, J., Yang, Y., Zhang, S., Zhu, H., Zhu, X., *et al.* (2018) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.66}\text{P}$ Interface Nanowire for Enhancing Water Oxidation Catalysis at High Current Density. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1803551. <https://doi.org/10.1002/adma.201803551>
- [15] Ming, G., Wang, D.Y., Chen C.C., Hwang, B.-J. and Dai, H. (2016) A Mini Review on Nickel-based Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Research*, **9**, 28-46. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0965-x>
- [16] Gao, M.Y., Zeng, J.R., Zhang, Q.B., Yang, C., Li, X.T., Hua, Y.X., *et al.* (2018) Scalable One-Step Electrochemical Deposition of Nanoporous Amorphous S-doped $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{Fe}$ Composite Films as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution with Ultrahigh Stability. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 1551-1560. <https://doi.org/10.1039/C7TA08474A>
- [17] Zhu, W., Chen, W., Yu, H., Zeng, Y., Ming, F., Liang, H., *et al.* (2020) NiCo/NiCo-OH and NiFe/NiFe-OH Core Shell Nanostructures for Water Splitting Electrocatalysis at Large Currents. *Applied Catalysis B: Environmental*, **278**, Article ID: 119326. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119326>
- [18] Feng, C., Faheem, M.B., Fu, J., Xiao, Y., Li, C. and Li, Y. (2020) Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: Progress and Perspectives. *ACS Catalysis*, **10**, 4019-4047. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05445>
- [19] Anantharaj, S., Kundu, S. and Noda, S. (2021) "The Fe Effect": A Review Unveiling the Critical Roles of Fe in Enhancing OER Activity of Ni and Co Based Catalysts. *Nano Energy*, **80**, Article ID: 105514. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105514>
- [20] Gong, M., Li, Y., Wang, H., Liang, Y., Wu, J.Z., Zhou, J., *et al.* (2013) An Advanced Ni-Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 8452-8455. <https://doi.org/10.1021/ja4027715>
- [21] Zhou, H., Yu, F., Sun, J., He, R., Chen, S., Chu, C.W., *et al.* (2017) Highly Active Catalyst Derived from a 3D Foam of $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2/\text{Ni}_2\text{P}$ for Extremely Efficient Water Oxidation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **114**, 5607-5611. <https://doi.org/10.1073/pnas.1701562114>
- [22] Ren, J.T., Yuan, G.G., Weng, C.C., Chen, L. and Yuan, Z.Y. (2018) Uniquely Integrated Fe-doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanosheets for Highly Efficient Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *Nanoscale*, **10**, 10620-10628. <https://doi.org/10.1039/C8NR01655K>
- [23] Ye, Q., Li, L., Li, H., Gu, X., Han, B., Xu, X., *et al.* (2022) Quasi-Parallel NiFe Layered Double Hydroxide Nanosheet Arrays for Large-Current-Density Oxygen Evolution Electrocatalysis. *ChemSusChem*, **15**, Article ID: e202101873. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101873>
- [24] Tang, T., Jiang, W.J., Niu, S., Liu, N., Luo, H., Chen, Y.Y., *et al.* (2017) Electronic and Morphological Dual Modulation of Cobalt Carbonate Hydroxides by Mn Doping Toward Highly Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 8320-8328. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03507>
- [25] Liu, H., Xi, C., Xin, J., Zhang, G., Zhang, S., Zhang, Z., *et al.* (2021) Free-Standing Nanoporous NiMnFeMo Alloy: An Efficient Non-Precious Metal Electrocatalyst for Water splitting. *Chemical Engineering Journal*, **404**, Article ID: 126530. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126530>
- [26] Qin, C., Ye, Z., Ma, G. and Li, D. (2018) Study on the Stability of $\text{Co}_x\text{M}_{3-x}\text{O}_4$ (M = Ni, Mn and Ce) Nanowire Array Electrodes for Electrochemical Oxygen Evolution at Large Current Densities. *Journal of the Electrochemical Society*, **165**, A3496-A3503. <https://doi.org/10.1149/2.1051814jes>
- [27] Zhang, N., Gao, Y., Mei, Y., Liu, J., Song, W. and Yu, Y. (2019) $\text{CuS-Ni}_3\text{S}_2$ Grown *in Situ* from Three-dimensional Porous Bimetallic Foam for Efficient Oxygen Evolution. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6**, 293-302. <https://doi.org/10.1039/C8QI01148F>
- [28] Liu, P., Chen, B., Liang, C., Yao, W., Cui, Y., Hu, S., *et al.* (2021) Tip-Enhanced Electric Field: A New Mechanism Promoting Mass Transfer in Oxygen Evolution Reactions. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2007377. <https://doi.org/10.1002/adma.202007377>
- [29] Zou, X., Liu, Y., Li, G.-D., Li, W., Li, H.-W., Wang, D., *et al.* (2017) Ultrafast Formation of Amorphous Bimetallic Hydroxide Films on 3D Conductive Sulfide Nanoarrays for Large-Current-Density Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1700404. <https://doi.org/10.1002/adma.201700404>
- [30] Cheng, X., Pan, Z., Lei, C., Jin, Y., Yang, B., Li, Z., *et al.* (2019) A Strongly Coupled 3D Ternary $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ Hybrid for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution at Ultra-High Current Densities. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 965-971. <https://doi.org/10.1039/C8TA11223A>
- [31] Yan, G., Li, G., Tan, H., Gu, Y. and Li, Y. (2020) Spinel-Type Ternary Multimetal Hybrid Oxides with Porous Hierarchical Structure Grown on Ni Foam as Large-Current-Density Water Oxidation Electrocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, **838**, Article ID: 155662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155662>