第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250666

综 合 评 述

基于过渡金属的电解海水制氢催化剂研究进展

王红霞[1]，陈 艳[1]，韩 楠[1]，王安哲[1]，苏 猛[1]，李 佳[2]，杨天让[2]

(1. 北京电力设备总厂有限公司，北京 102401；2. 华北电力大学能源电力创新研究院，北京 102206)

摘 要：电解海水制氢技术以丰富的海水资源为原料生产绿氢，既能有效解决海上可再生能源的就地消纳问题，又可节约宝贵的淡水资源，是实现碳达峰、碳中和目标的重要技术途径。然而，海水中复杂的离子成分会引发阳极竞争反应、电极腐蚀失活以及活性位点堵塞等问题，严重制约了电解效率和电解槽使用寿命。因此，开发具有高催化活性、高选择性和高稳定性的过渡金属基电解海水催化剂成为该技术产业化应用的关键。本文首先阐述了电解海水的基本原理，深入分析了海水中杂质离子对催化剂性能的影响机制。随后系统总结了构建高性能电解海水催化剂的有效设计策略，包括提高催化活性、增强选择性和改善稳定性的方法；接着详细综述了 Ni、Co、Fe、Mo 等过渡金属基电解海水催化剂的最新研究成果，分析了不同催化剂的结构–性能关系，总结了用于电解海水的制氢装备。最后对该领域的发展现状进行了总结，并对未来研究方向进行了展望。

关键词：电解海水；过渡金属基催化剂；析氢反应；析氧反应

中图分类号：O6-1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0312–16

网络出版时间：2025–12–30

目前，石油、煤炭和天然气等不可再生的化石能源供应占全球能源的 80%以上，化石燃料的过度使用及其燃烧产生的大量二氧化碳造成了严重的环境污染。为了人类社会的可持续发展，清洁可再生能源的开发和利用势在必行。利用可再生能源(如太阳能、风能和潮汐能等)产生的电能进行水电解制备绿氢被认为是化工、运输、电子、航天等多个终端使用领域中最有前景的能源载体。由于可再生能源发电技术的革新和成本的降低，绿氢生产具有极大的经济性和可行性。目前，主流的商业电解槽通常需要超高纯度的水作为原料，以增加电解槽使用寿命。然而，工业发展、人口增长和水污染已经导致了全球水资源短缺，如果淡水也被大量用于电解，情况可能会变得更糟。因此，电解海水作为一种替代选择，展现了极大的发展前景。

中国海岸线长达 32 000 km，且海洋面积高达 4 930 000 km^2，有着丰富的取之不尽的海水资源。其次，由于波动性强、环境苛刻，海上的可再生能源，如风电等的利用效率、运输效率较低，而通过海上可再生能源进行电解海水制氢，不仅可以廉价高效地制取“绿氢”，也可促进海上可再生能源电能就地消纳。这样的条件使得电解海水制氢技术在规模化应用方面具有先天优势。电解海水制氢技术已发展出海水纯化后制氢和直接海水电解制氢 2 个方向。其中，海水纯化后制氢技术最为成熟，其利用反渗透膜提纯海水，再将提纯后的海水送入电解槽电解制取氢气。该技术对电解槽系统及其材料要求较低，但海水纯化工厂占地大，且海水纯化的能耗和成本较高，提高了制氢成本[1]。直接电解海水制氢技术无须先经过海水淡化工艺流程，可直接耦合海上风、光电力，有望实现可持续的低成本制氢。但目前直接海水电解制氢技术仍面临很多问题，比如海水中复杂的成分，会导致制取氢气时产生阳极副反应、电极腐蚀失活、离子沉淀物堵塞隔膜和活性位点等，严重影响电解效率及电解槽寿命[2]。这就对电解海水的催化剂与电极提出了较高的要求。开发适用于直接电解海水的高效率、低成本、高选择的催化剂材料是实现制海水制氢必须克服的挑战之一。

收稿日期：2025–09–08。　修订日期：2025–09–30。

基金项目：国家重点研发计划课题(2022YFB4002303)；内蒙古自治区科技“突围”项目资助(2024KJTW0013)。

第一作者：王红霞(1994—)，女，博士，工程师。

通信作者：陈 艳(1991—)，女，博士，高级工程师；
杨天让(1990—)，男，博士，副教授。

Received date: 2025–09–08.　**Revised date:** 2025–09–30.

First author: WANG Hongxia (1994–), female, Ph.D., Engineer.

E-mail: 651601929@qq.com

Correspondent author: CHEN Yan (1991–), female, Ph.D., Senior Engineer.
YANG Tianrang (1990–), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: ychen1991@163.com; tianrangyang@ncepu.edu.cn

Ir、Ru、Pt 等贵金属基催化剂具有最优异的电解水性能，但贵金属在地球上的丰度低、使用成本较高，限制了其大规模工业化应用。而储量丰富的过渡金属基材料由于价格低廉、性能优异，作为电解海水催化剂得到了广泛的研究[3–4]。因此，本文从直接海水电解催化剂的实际应用需求出发，全面梳理了过渡金属基催化剂的研究现状。通过分析海水电解的基本原理，揭示了海水中杂质离子对催化剂性能的多重影响机制。基于电解海水催化剂开发面临的核心技术难题，本文归纳了提升催化活性、增强反应选择性、改善长期稳定性的关键策略和设计思路。在此基础上，本文重点调研了 Ni、Co、Fe、Mo 等主要过渡金属基催化剂体系的技术发展脉络，对比分析了各类催化剂及制氢装置优势特点与应用局限性。最后结合当前技术发展趋势，指出了过渡金属基海水电解催化剂在材料设计优化、工程化应用以及产业化推广等方面仍需突破的关键科学与技术问题。

1　电解海水的基本原理及面临的挑战

海水的电解与纯水类似，其过程包括 2 个半反应，即阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)。但与电解纯水相比，电解海水的催化剂面临更多挑战。海水的成分非常复杂，并且因地区而异。经测量，海水中所有离子的含量平均为 3.5%(质量分数)，其中含量较高的离子包括 Cl^-、SO_4^{2-}、Br^-、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、K^+、HCO_3^-、CO_3^{2-} 等[5]，杂质离子具体浓度见表 1。除了上述离子，海水中还有众多的微生物、浮游生物，可能会到导致阴极和阳极副反应的发生、氯离子的腐蚀、微生物和金属离子的沉积和催化剂的中毒，降低电解水效率及设备寿命[6–7]。因此，电解海水对 HER 和 OER 催化剂的选择性和稳定性提出了更苛刻的要求。

表 1　20 ℃下海水中各离子的平均浓度[8]

Table 1　Mean concentration of ions in seawater at 20 ℃[8]

Ion	Amount of substance in per kilogram of water/mol	Mass in per kilogram of water/g
Cl^-	0.565 76	20.057 9
Na^+	0.486 16	11.176 8
SO_4^{2-}	0.029 27	2.811 7
Mg^{2+}	0.054 75	1.330 7
Ca^{2+}	0.010 65	0.426 8
K^+	0.010 58	0.431 7
HCO_3^-	0.001 83	0.111 7
CO_3^{2-}	0.000 27	0.016 2
Br^-	0.000 87	0.069 5
$B(OH)_3$	0.000 33	0.020 4
$B(OH)_4^-$	0.000 10	0.007 9
F^-	0.000 07	0.001 3
Sr^{2+}	0.000 09	0.007 9

1.1　阳极催化剂面临的挑战

阳极 OER 反应在不同电解液中的反应式及特定 pH 值下的标准电极电势(E_0)为

$$4OH^- \text{——} 2H_2O+O_2+4e^- \quad (E_0 = 0.40\ \text{V, pH} = 14) \quad (1)$$

$$2H_2O \text{——} 4H^+ + O_2 + 4e^- \quad (E_0 = 1.23\ \text{V, pH} = 0) \quad (2)$$

可见，OER 涉及四电子转移反应，动力学缓慢，且需要较高的过电势，是实际应用中制约电解水技术发展的瓶颈。

除较高的过电位外，阳极 OER 面临的最大挑战是海水中大量的 Cl^- 发生氧化反应与 OER 在阳极竞争[9]。Cl^- 氧化的产物会随着不同的温度、pH 值和电位而变化，根据 Pourbaix 图[10](图 1)，Cl^- 在不同的电解液中主要发生的反应如下：

在酸性条件下，Cl^- 的氧化反应(chlorine oxidation reaction，ClOR)及特定 pH 值下的标准电极电势为

$$2Cl^- \text{——} Cl_2 + 2e^- \quad (E_0 = 1.36\ \text{V, pH} = 0) \quad (3)$$

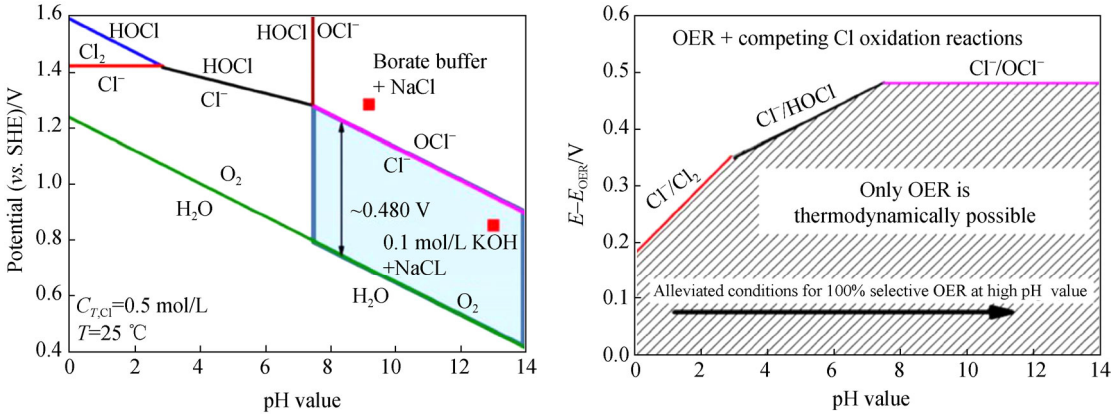
在碱性条件下，发生的 ClOR 及特定 pH 值下的标准电极电势为

$$Cl^- + 2OH^- \text{——} ClO^- + H_2O + 2e^- \quad (E_0 = 0.89\ \text{V, pH} = 14) \quad (4)$$

由图 1 可见，OER 与 ClOR 的标准电极电势差随 pH 值升高而增大，同时产物由 Cl_2/HClO 转变为 ClO^-，在酸性条件下，ClOR 与 OER 的标准电极电势差仅为 0.180~0.358 V，ClOR 对 OER 的竞争明显，并且 OER 是四电子反应，而 Cl^- 氧化反应是两电子反应，在动力学上具有优势。因此在酸性条件下催化剂很难在实现高电流密度的同时保持较高的 OER 选择性。而在碱性条件下，pH=7.5 时，ClOR 与 OER 的标准电极电势差达到最大值约 480 mV，该差值保持稳定直至 pH=14。这意味着碱性条件下更有利于 OER 过程，OER 电催化剂可在 0.48 V 的过电位窗口内不受 ClOR 干扰，高选择性析氧。但在实际制氢工作电压 1.8~2.0 V 条件下，即使是在碱性条件下，Cl^- 氧化反应也会与析氧反应竞争，降低电解的法拉第效率，同时生成高腐蚀性的 ClO^-，引发析氧电极催化剂性能的快速衰减。因此，为保证电解海水的阳极进行选择性析氧反应(抑制析氯反应)，需要提高 OER 催化剂的活性和选择性，扩大 OER 与 ClOR 之间的工作电位差距，避免海水电解

过程中腐蚀性和有毒次氯酸盐的生成。

其次，海水中的各种离子(如 Mg^{2+}、Ca^{2+})、细菌/微生物以及小颗粒会毒化催化剂，堵塞催化剂活性位点和隔膜，严重限制 H^+/OH^-在膜通道中的传输，并毒化隔膜或离子交换膜，导致离子传导速率降低，从而降低催化剂的活性和稳定性。



SHE is standard hydrogen electrode.

图 1　(a)不同 pH 值条件下电解含氯离子水(0.5 mol)析氧及析氯电化学 Pourbaix 图[10]；(b)OER 催化剂实现 100%析氧选择性的最大允许过电位(通过 Pourbaix 图计算得到)[10]

Fig. 1　Pourbaix diagrams for oxygen evolution reaction (OER) and chlorine oxidation reaction (ClOR) under varying pH conditions[10]; (b) Maximum allowed overpotential (from Pourbaix diagrams) of OER catalysts to achieve 100% selectivity toward OER[10]

1.2　阴极催化剂面临的挑战

阴极 HER 反应在不同电解液中的反应式为

$$2H_2O+2e^-\text{——}H_2+2OH^- \quad (E_0 = -0.83\ \text{V, pH} = 14) \quad (5)$$

$$2H^++2e^-\text{——}H_2 \quad (E_0 = 0\ \text{V, pH} = 0) \quad (6)$$

由于在中性或碱性条件下 HER 反应会生成 OH^-，随着电解电流的增加，阴极表面的 pH 值会急剧增加，可能导致海水中的 Mg^{2+}、Ca^{2+}形成 $Ca(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 并堵塞阴极的活性位点，从而降低电极的活性。此外，海水中细菌/微生物和小颗粒也可能腐蚀和毒害电极，严重影响电极在海水中的稳定性。

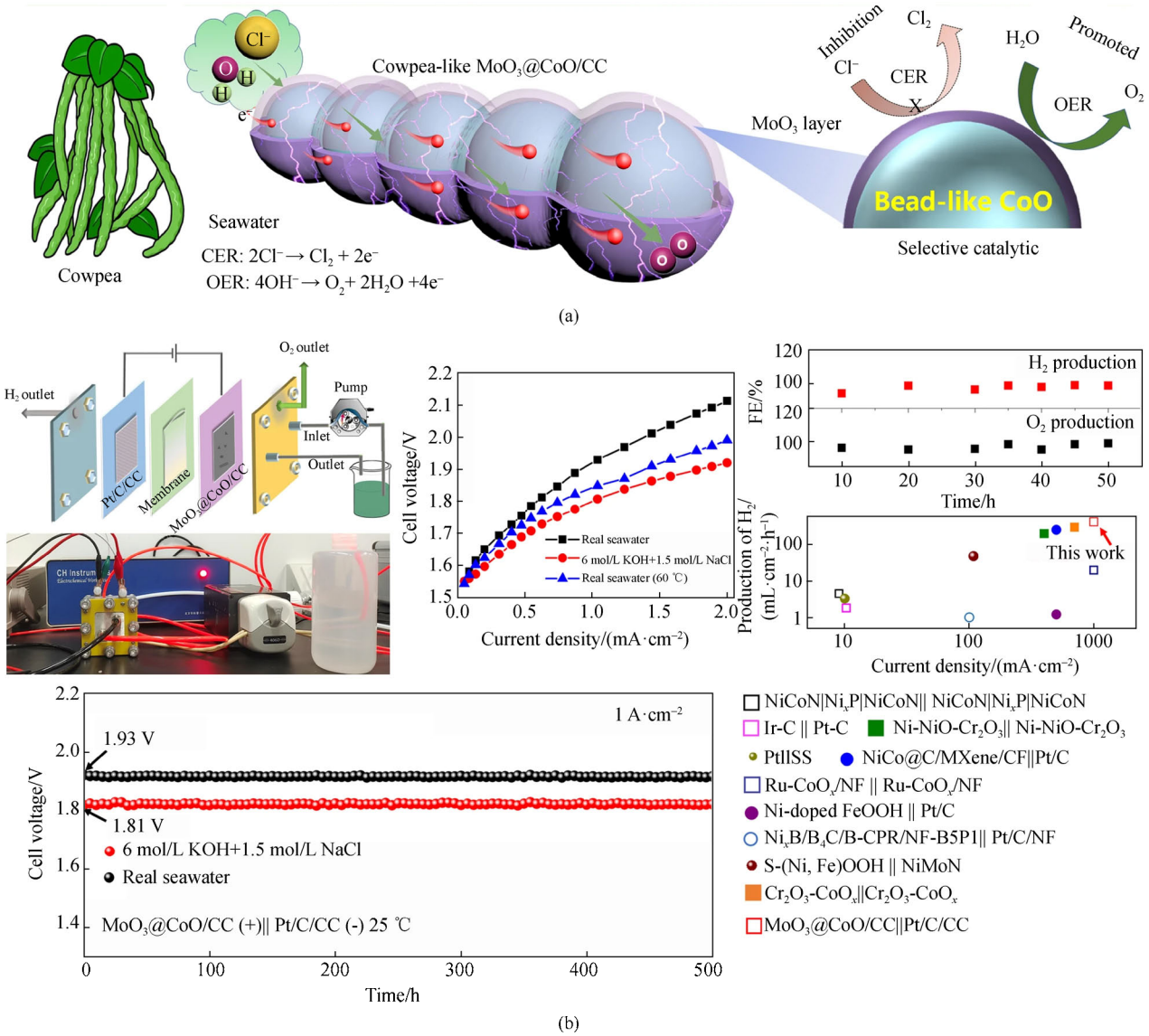
2　电解海水催化剂设计

2.1　OER 催化剂设计

2.1.1　优化催化剂的吸附行为　开发高活性的催化剂对提高制氢效率、减少副反应发生至关重要。特别是对于阳极催化剂，首要考虑的是对与氯有关的化学反应的抑制，而开发能够在较低过电位下实现高 OER 选择性及高活性的催化剂，是避免 Cl^-氧化反应的理想解决方案。OER 反应涉及 OH^*、O^*、OOH^*等含氧物种的形成和转化，因此，性能优异的 OER 催化剂应具备最优的中间物种吸附能，而对氯物种吸附较弱，以实现高 OER 选择性。通过元素掺杂、活性位点修饰、构建异质结等策略，可优化材料的表面结构和电子态，从而提升催化位点本征活性、优化催化剂对 OER 过程含氧中间物种的吸附。例如，Song 等[11]在 NiFe 合金催化剂中掺杂间隙磷原子，促进了大量高价态金属离子的生成。重构后的催化剂生成大量高价态过渡金属 Ni^{4+}，使其在海水电解液中达到 100 $mA\cdot cm^{-2}$ 电流密度仅需 214 mV 的低过电位，并且可以实现 100 h 长期稳定运行。理论计算表明，由于间隙掺杂的 P 原子具备吸电子能力，在 Fe 位点和活性 Ni 位点周围进行电荷再分配，促使高价态 Ni^{4+}的形成，同时优化 OER 中间体的自由能，使氯析出反应难以发生。

Yu 等[12]报道了一种 NiFe-CuCo 层状双氢氧化物(LDH)催化剂，通过引入镍和铁协同调控铜钴 LDH 的电子结构。在加入了 6 mol/L KOH 的海水电解液中，仅需 283 mV 的低过电位即可达到 500 $mA\cdot cm^{-2}$ 的电流密度，同时具有高选择性(500 $mA\cdot cm^{-2}$ 时氧气法拉第效率达 97.4%)。理论计算结果表明，NiFe-CuCo LDH 中钴位点与铜位点对氯离子的吸附自由能均显著增加，氯离子在 NiFe-CuCo LDH 表面的吸附过程更为困难，有效保护催化剂免受腐蚀性氯离子侵蚀，析氯反应进程也受到显著抑制。在另一个例子中，为了增强 NiFeOOH 的 OER 选择性，Jung 等[13]对 3d~5d 过渡金属的金属掺杂剂进行了计算筛选，确定了 Sc 掺杂可以显著降低 OER 的能垒，同时提高 ClOR 的能垒。

2.1.2　构建催化剂保护层　　设计金属氧化物阻挡层、阴离子排斥层防止氯离子吸附到催化剂表面，也是提高 OER 选择性并抑制氯离子对催化剂腐蚀的有效方法。例如，Zhou 等[14]制备了豆荚状 MoO_3@CoO/CC 催化剂(图 2)。通过 MoO_3 精确调节 CoO 的表面，可以大大优化过电位和界面活性，优化反应机理。更重要的是，作者通过理论计算发现，MoO_3@CoO/CC 和 Cl^-的形成能(–0.41 eV)远弱于 CoO/CC 和 Cl^-的形成能(–3.3 eV)，Cl^-在 MoO_3@CoO/CC 界面的迁移能垒更高，表明 Cl^-在 MoO_3@CoO/CC 表面更难吸附且更难迁移。$H_2O/OH^-/Cl^-$后催化剂界面处微分电荷的变化结果也表明 MoO_3@CoO/CC 对 Cl^-具有惰性。上述结果证明了 MoO_3 层可以防止 Cl^-到达催化活性界面，实现高 OER 选择性吸附。由 MoO_3@CoO/CC 和商业 Pt/C 组成的海水电解槽显示出卓越的制氢性能。达到 1 $A\cdot cm^{-2}$ 的电流只需要 1.93 V 的电压，并在此状态持续 500 h 无衰减，法拉第效率高于 95%，表现出高稳定性和选择性。



FE is Faradaic efficiency.

图 2　(a) MoO_3@CoO/CC 的类豆荚状结构示意图；(b) MoO_3@CoO/CC 与商业 Pt/C 组成的海水电解槽在 6 mol/L KOH + 1.5 mol/L NaCl 的模拟海水电解质及天然海水中测试电解水性能[14]

Fig. 2　(a) Schematic diagram of the cowpea-like structure of MoO_3@CoO/CC; (b) The water electrolysis performance of the seawater electrolyzer composed of MoO_3@CoO/CC and commercial Pt/C, which is tested in the simulated seawater electrolyte of 6 mol/L KOH + 1.5 mol/L NaCl and natural seawater[14]

催化剂表面原位或吸附生成的富阴离子表面已被证明能有效排斥 Cl^-离子。例如，Ma 等[15]研究了表面硫酸根添加剂在碱性海水电解中对镍基电极稳定性的关键作用，该工作提出电解液中的吸 SO_4^{2-} 吸

附在电极表面可以防止 Cl^-腐蚀。Li 等[16]发现由草酸镍铁电极自转变原位生成的 CO_3^{2-} 能在安培级电流密度下保护活性位点免于 Cl^-导致的衰减。类似 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-}，研究证实原位生成的 PO_4^{3-} [17–19]、NO_3^- [20]、MoO_4^{2-} [21–22]、SeO_x^- [23–24]和 BO_2^- [25–26]均可抑制 OER 过程中的 Cl^-腐蚀。例如，Liu 等[17]开发的 CoFe 普鲁士蓝类似物/Co_2P 阳极在 200~2000 mA·cm^{-2} 电流密度下催化碱性海水氧化超过 1000 h 无腐蚀，其表面由 Co_2P 和 CoFePBA 电极产生的 PO_4^{3-} 与 $Fe(CN)_6^{3-}$ 层通过静电协同作用排斥 Cl^-。

Kuang 等[27]团队通过电沉积方法在 NiS_x 上均匀且垂直地生长 NiFe 氢氧化物纳米片，构成了多层 NiFe/NiS_x 泡沫镍(NiFe/NiS_x-Ni)催化剂。通过底层硫化镍的阳极氧化及碱性溶液中碳酸根离子的作用，成功引入带负电的阴离子，这些阴离子能有效排斥海水中的氯离子，提高 OER 选择性。在含有 6 mol/L KOH 及 1.5 mol/L NaCl 的模拟海水电解液中，该催化剂在~0.3 V 的低过电位下，OER 电流密度可达 400 mA·cm^{-2}，且不会发生 ClOR。

2.1.3 碱性设计原理 虽然与 Cl^-有关的阳极反应具有更有利的反应动力学，但是析氧反应具有更低的热力学标准电极电势。因此，在一定的过电势范围内，可以保证析氧反应不受 Cl^-氧化反应的影响。这个电势范围在碱性条件下达到最大值，约为 480 mV，所以碱性条件对于海水直接电解来说是最适合的。碱性设计原理是指在碱性条件下，可以最大限度地提高阳极 OER 和 ClOR 的热力学电势差，从而使阳极反应具有较高的 OER 选择性[28]。因此，大部分电解海水催化剂的开发和设计都是基于应用碱性海水电解液，并且在碱性海水电解液中展现出了优异的 OER 活性和选择性。Du 等[29]研制出耐腐蚀的 NiFe 层状双氢氧化物电极(CAPist-S1)，在碱性天然海水(1 mol/L KOH + 海水)中，以 220 mV 的过电位实现了工业级电流密度 1.0 A·cm^{-2}，且在 1.0 A·cm^{-2} 下稳定运行超过 9000 h。

Shen 等[30]在泡沫镍基底上生长 CoFe-LDH 纳米片，然后引入 CO_3^{2-}和 MnO_2纳米粒子，得到了一种具有仿生“蛤盾”多级防御体系的新型 MCF-LDH 催化剂。在 1 mol/L KOH + 海水电解质中，MCF-LDH 在 500 mA·cm^{-2} 下的 OER 过电位仅 304 mV，优于 RuO_2。并且该催化剂在碱性海水电解质中表现出优异的长期稳定性，在 500 mA·cm^{-2} 和 1000 mA·cm^{-2} 高电流密度下持续运行 600 h 后仍分别保持 99.4%和 97.8%的初始活性。此外，Dionigi 等[10]合成的 NiFeLDH 催化剂，在碱性海水中对 OER 的法拉第效率接近 100%。

2.2 HER 催化剂设计

2.2.1 设计高活性的催化剂 碱性条件有利于提高阳极催化剂的选择性，减少副反应的发生，但阴极 HER 反应在碱性条件下动力学过程较慢，开发高活性的 HER 催化剂能够促进 HER 动力学过程，提高海水电解效率。Li 等[31]构建了氮掺杂碳(CN)壳封装的 NiCoS 异质结构(CN@NiCoS)电催化剂，在碱性纯水和海水介质中 10 mA·cm^{-2} 电流密度下的过电位仅为 4.6 mV 和 8.0 mV，并且可稳定工作 1000 h。

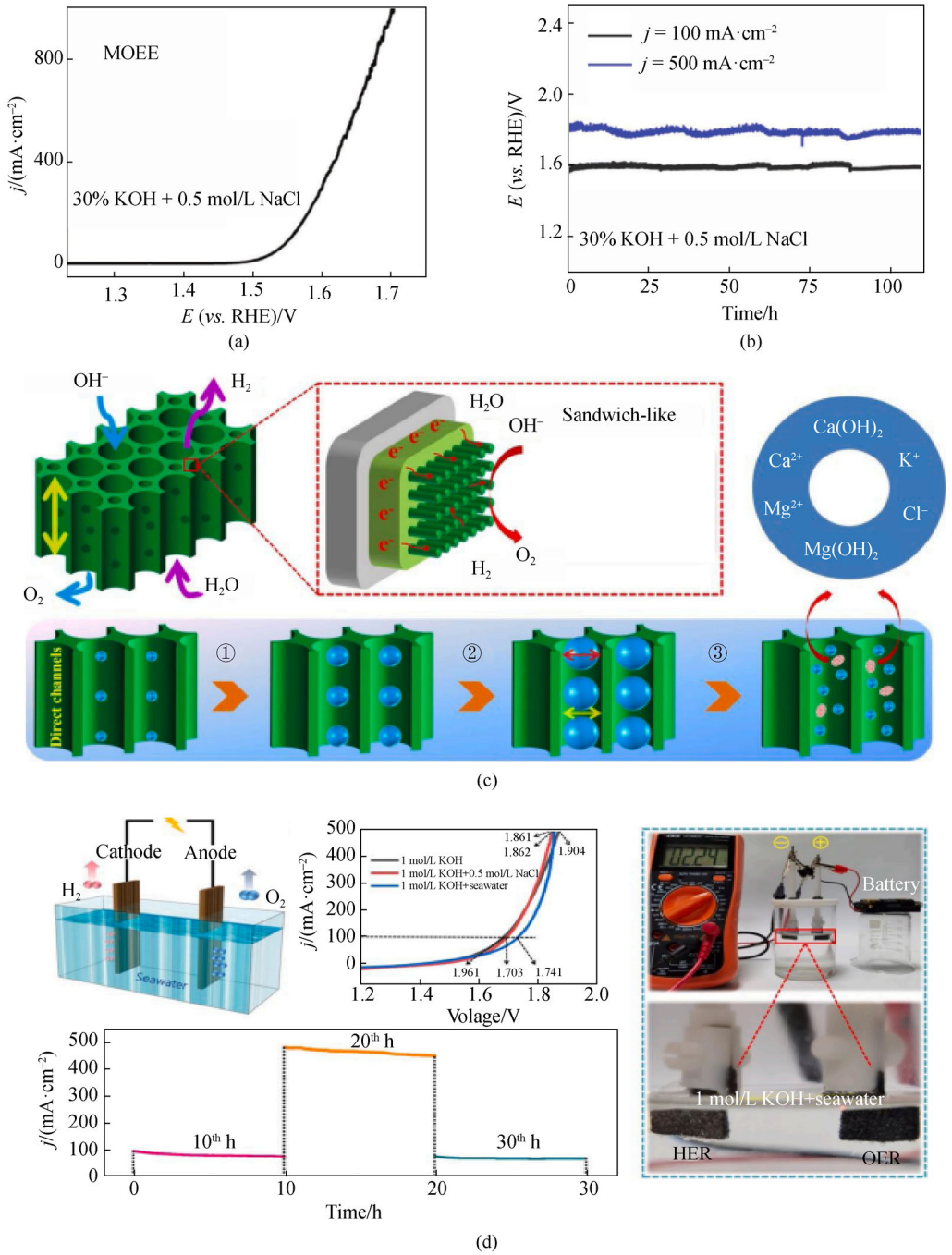
2.2.2 构建催化剂保护层 阴极 HER 过程不考虑杂质离子的竞争反应，但也面临着 Cl^-腐蚀、金属离子杂质(如 Mg^{2+}和 Ca^{2+})以氢氧化物或碳酸盐的形式沉积堵塞活性催化位点的问题。在催化剂表面设计金属氧化物、氢氧化物及阴离子阻挡层，可以有效解决上述问题。例如，Xu 等[32]设计的 Cu_2S@NiS@Ni/NiMo 电极在 1mol/L NaOH+海水电解液中展现出优异的 HER 活性(1000 mA·cm^{-2} 电流密度下过电位为 250 mV)和超长耐久性(500 mA·cm^{-2} 电流密度下稳定运行超过 2000 h)。其中，NiS 层作为硫源促进了富聚阴离子钝化层的形成，从而有效抵御 Cl^-的腐蚀。Sha 等[33]设计了一种 NiCoP-Cr_2O_3 催化剂。该催化剂表面形成了一层基于磷酸盐的钝化层，可有效保护催化剂免受停机和放电过程中金属位点的氧化以及卤化物离子的吸附。该催化剂在 HER 过程中能够恢复到初始状态，从而实现稳定的间歇性海水电解。在 0.5 A·cm^{-2} 的条件下，可稳定运行 10 000 h。此外，在泡沫镍基底上构筑的碳壳包覆氮化镍纳米片(Ni_3N@C/NF)被证明是一种高效耐用的海水电解催化剂[34]。碳壳的限域效应与金属氮化物(MNs)本征的抗腐蚀特性协同作用，可有效保护 Ni_3N 免受 Cl^-毒化和腐蚀。因此，Ni_3N@C/NF 在 100 mA·cm^{-2} 电流密度下仅需 142 mV 过电位，且在 1 mol/L KOH+海水中连续运行超过 100 h 仍保持优异稳定性。

3 过渡金属基电解海水催化剂研究进展

3.1 OER 催化剂

3.1.1 Ni 基催化剂 镍基催化剂由于其在碱性条件下的高活性，已经被广泛研究[19, 35–36]。例如，Li 等[26]通过高温煅烧及水热法合成了 $NiFeB_x$ 催化剂，

并在 30%(质量分数) KOH+0.5 mol/L NaCl 的模拟海水中测试了 $NiFeB_x$ 的 OER 性能，结果发现其在 400、470 mV 的过电位下分别可达到 500、1000 mA·cm^{-2} 的 OER 电流密度，并且在 500 mA·cm^{-2} 的电流密度下能稳定反应 100 h (图 3a 和图 3b)。Zhang 等[37]报道了 NiFeO-CeO/泡沫镍(NF)催化剂，由于高密度晶体和非晶态异质界面的协同效应，该催化剂展现出了优异的 OER 活性和选择性。在含有 1 mol/L KOH 的海水电解质中，NiFeO-CeO/泡沫镍催化剂达到 500 mA·cm^{-2} 和 1000 mA·cm^{-2} 的电流密度分别仅需



j is current density; MOEE is multi-layered oxygen-evolution electrode; RHE is reversible hydrogen electrode.

图 3　(a, b) $NiFeB_x$ 在 30%(质量分数) KOH 和 0.5 mol/L NaCl 电解质溶液中的 OER 性能测试；(c) 三明治状层状 S,P-(Ni, Mo, Fe)OOH/NiMoP/木质气凝胶在碱性海水中的氧/氢析出催化示意图；(d) S,P-(Ni, Mo, Fe)OOH/NiMoP/木质气凝胶全海水电解性能[26, 38]

Fig. 3　(a, b) OER performance tests of $NiFeB_x$ in an electrolyte solution of 30% (in mass fraction) KOH and 0.5 mol/L NaCl; (c) Schematic diagram of the oxygen/hydrogen evolution catalysis of the sandwich-like layered S,P-(Ni, Mo, Fe)OOH/NiMoP/wood aerogel in alkaline seawater; (d) The overall seawater electrolysis performance of S,P-(Ni, Mo, Fe)OOH/NiMoP/wood aerogel[26, 38]

338 mV 及 408 mV 的过电位，OER 选择性几乎可达 100%，并且在 1000 mA·cm^{-2} 的电流密度下可稳定反应 200 h。

Chen 等[38]通过电化学沉积及浸渍法制备了三明治结构的 S,P-(Ni, Mo, Fe)OOH/NiMoP/木质气凝胶催化剂，该催化剂具有开放和排列规则的微通道、大比表面积和良好的润湿能力，展现了优异的电解海水的 OER 和 HER 性能。如图 3c 所示，催化剂微孔道的空间限制效应有利于电解质渗透和气泡释放分裂产生爆裂力，从而使 $Ca(OH)_2$/$Mg(OH)_2$ 沉淀和有害离子远离活性位点。在碱性天然海水(1 mol/L KOH+海水)中，其在 297 mV 的低过电位下可达到 500 mA·cm^{-2} 的高 OER 电流密度，并作为双电极在 1.861 V 的电压下实现了 500 mA·cm^{-2} 的全海水电解性能(图 3d)。

在催化剂表面或其附近构建选择性渗透阻挡层是抑制 Cl^- 进入活性位点的直接方法，从而避免阳极氯氧化反应并提高电极稳定性。例如，Ren 等[39]设计制备了一种直接生长在泡沫镍骨架上的非晶态 NiFe 氢氧化物层包覆 Ni_3S_2 纳米锥体的核壳异质结构催化剂(NiS@LDH/NF)，这种异质结构催化剂可以协同调节电子结构和物质传输，从而在更大的电流密度下提高 OER 性能。其特征是 Ni_3S_2 核外的非晶态 NiFe 层状双氢氧化物，在高电流密度下具有较好的活性和耐久性。在加入了 1 mol/L KOH 的海水中，催化剂在 341 mV 的过电位下可达到 1000 mA·cm^{-2} 的电流密度，并在约 200 mA·cm^{-2} 下稳定超过 100 h。这种性能主要归因于催化剂表面原位重建的多原子硫酸盐层，在 OER 过程中，Ni_3S_2 被氧化和蚀刻，产生迁移到外壳的硫酸根离子，从而排斥氯离子并阻碍电极腐蚀。

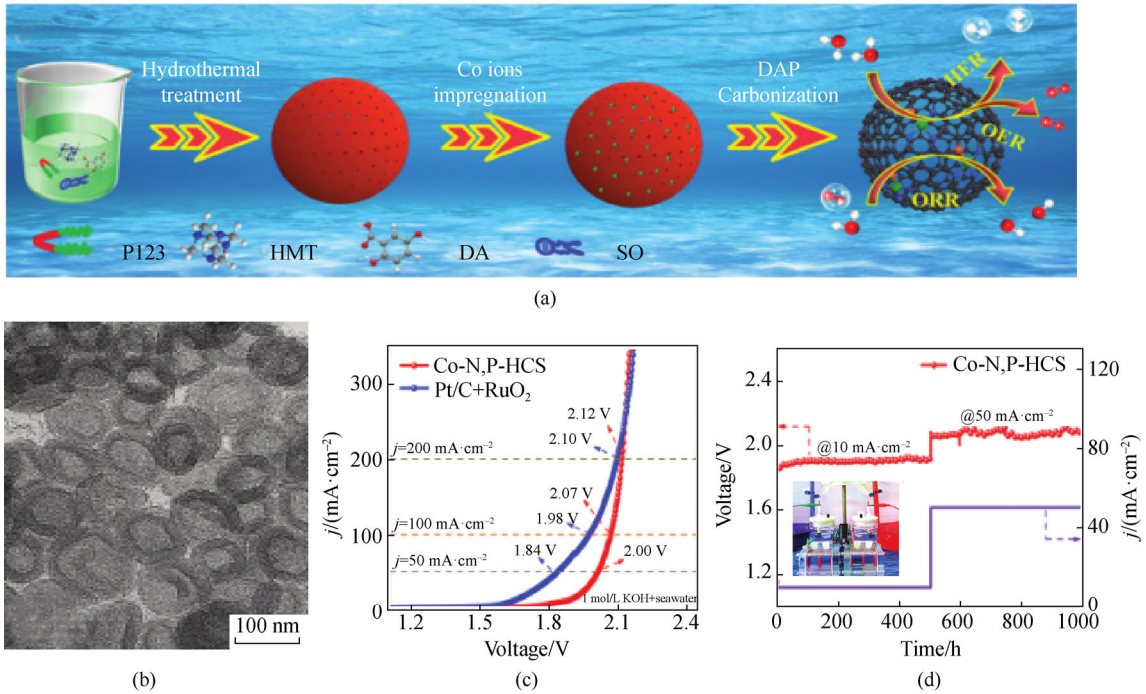
类似地，Yu 等[3]报道了一种三维核–壳 NiMoN@NiFeN 催化剂，在 1 mol/L KOH 及 0.5 mol/L NaCl 的模拟海水溶液中，NiMoN@NiFeN 在 347 mV 的过电位下电流密度可达 500 mA·cm^{-2}，性能优于 IrO_2。在碱性天然海水电解质(1 mol/L KOH+海水)中，该催化剂能在 390 mV 的小过电位下仍达到 100 mA·cm^{-2} 的电流密度，远低于 Cl^- 氧化为次氯酸盐所需的 480 mV 过电位。该催化剂的法拉第效率在电解海水时约为 97.8%，展现了对 OER 的高选择性。将 NiMoN@NiFeN 和 NiMoN 集成到碱性电解槽上用在天然海水中进行电解实验，电解槽在 500 mA·cm^{-2} 和 1000 mA·cm^{-2} 的大电流密度下的分解电压分别为 1.774 V 和 1.901 V，其性能超过了大多数的碱性淡水电解催化剂。并且在 100 mA·cm^{-2} 的电流密度下，NiMoN@NiFeN 反应 100 h 后，仍能保持优异的海水裂解性能。

此外，Abedi 等[40]也合成了一种壳核结构的 NiCoFe-LTH/W_2N-WC/CF 催化剂。在含有 1 mol/L KOH 的海水中，该催化剂在 1.752 V 的电压下能达到 100 mA·cm^{-2} 的电流密度，15 h 后，其析氧效率仍为 98%。

3.1.2 Co 基催化剂 Co 基材料在 OER 过程中也具有优异的电催化活性，得到了广泛的研究[41–42]。例如，Wang 等[43]制备了一种空心碳球负载 Co 单原子的 Co-N_3P_1 催化剂(图 4a 和图 4b)，该催化剂特定的电子结构使其具有较强的含氧物种吸附能力、较弱的 Cl^- 吸附能力，因此展现出了优异的催化活性、较高的 OER 选择性及耐 Cl^- 腐蚀性。如图 4c 和图 4d 所示，在加入了 1 mol/L KOH 的天然海水中，Co-N_3P_1 在 320 mV 的过电位下可达到 10 mA·cm^{-2} 的电流密度 ,并且将其作为阴极与阳极组装到全解海水制氢装置中，可以实现高达 1000 h 的超长时间稳定性。Zhang 等[44]以沸石咪唑酸骨架和碳纤维纸为前驱体，合成了钴基催化剂 Co/Co_3O_4@C。Co/Co_3O_4@C 在整个海水电解过程中提供了高效的 HER 和 OER 活性。

Guo 等[45]在氧化钴催化剂(Cr_2O_3-CoO_x)上引入了路易斯酸(LA)层，在不经过净化、脱盐处理和不添加强碱的条件下，构建局部碱性的反应微环境。部环境中积累的 OH^- 不仅参与并加速了 OER，还形成了稳定的双电层，抑制了 Cl^- 的迁移和沉淀物的形成。在天然海水电解槽中，这种 Cr_2O_3-CoO_x 电极在 60 ℃仅需 1.87 V 即可达到 1000 mA·cm^{-2}。

Ma 等[46]制备了低成本高活性的 $Fe_{2-2x}Co_{2x}P$/Ni_3N 催化剂，在海水电解中，其在 302 mV 的低过电位下有着 500 mA·cm^{-2} 的电流密度，这是碱性电解海水 OER 性能最好的非贵金属催化剂之一。Song 等[47]利用溶胶–凝胶法制备了一种用于碱性电解海水制氢的 OER 催化材料($Na_2Co_{1-x}Fe_xP_2O_7$/C)，将其负载在碳布上得到 NCFPO/C@CC 电极，此电极在 0.5 mol/L NaCl+ 0.1 mol/L KOH 电解液中达到 100 mA·cm^{-2} 电流密度下的 OER 过电位低于 480 mV。恒电流测试结果表明，该电极在 100 mA·cm^{-2} 的电流密度下稳定反应 100 h，且不会发生竞争反应。



P123 is non-ionic triblock copolymer $EO_{20}PO_70EO_{20}$; HMT ishexamethylenetetramine; DA is 2, 4-dihydroxybenzoic acid; SO is sodium oleate.

图 4　(a) Co-N_3P_1 合成示意图；(b) Co-N_3P_1 的 SEM 照片；(c)、(d) Co-N_3P_1 在含有 1 mol/L KOH 的天然海水中的电解水性能[43]

Fig. 4　(a) Schematic diagram of the synthesis of Co-N_3P_1; (b) SEM image of Co-N_3P_1; (c) and (d) The water electrolysis performance of Co-N_3P_1 in natural seawater with 1 mol/L KOH[43]

3.1.3　Fe 基催化剂　　Fe 基材料作为低廉高效的电解水催化剂也得到了广泛的关注。Huang 等[48]通过电沉积法在 $CaFeO_x$ 材料上生长 $FePO_4$ 制备了 $CaFeO_x$|$FePO_4$ 催化剂。海水中的 Mg^{2+}会显著降低 $CaFeO_x$ 的活性并减缓其活化过程，但通过 $FePO_4$ 对 $CaFeO_x$ 进行表面改性可以缓解这一问题。$CaFeO_x$ 表面的 $FePO_4$ 层可减弱氯离子氧化生成腐蚀性次氯酸盐的过程。因此，$CaFeO_x$|$FePO_4$ 可在磷酸盐缓冲(0.5 mol/L, pH=7)的海水溶液中以 10 mA·cm^{-2} 的电流密度稳定析氧超过 10 h。$CaFeO_x$|$FePO_4$ 达到 10 mA·cm^{-2} 所需的析氧过电位约为 710 mV。

Wu 等[19]将泡沫镍直接浸泡于盐酸和硝酸铁溶液并经磷化处理，成功合成出异质结构的 Ni_2P-Fe_2P 微米片。由于其高本征活性、丰富活性位点和优异传质效率，Ni_2P-Fe_2P 催化剂在全水解反应中表现出卓越的催化性能，在 261 mV 和 225 mV 过电位即达到 100 mA·cm^{-2} 的析氧和析氢电流密度。在 1 mol/L KOH+海水的电解液中达到 100 mA·cm^{-2} 和 500 mA·cm^{-2} 电流密度仅需 1.811 V 和 2.004 V 电压，并且在 100 mA·cm^{-2} 电流密度下稳定运行 48 h，展现出海水电解催化剂工程应用的巨大潜力。

3.1.4　其他过渡金属基催化剂　　除了 Ni、Co、Fe 基催化剂，很多研究者一直在积极探索 Cu、Mn、W 等非贵金属催化剂[49−50]。Haq 等[51]通过电化学氧化法合成了非晶硫掺杂 Cu_2O-CuO 纳米针催化剂，该催化剂被用于在碱性电解海水中，在 400 mV 的过电位下达到了 500 mA·cm^{-2} 的电流密度，并且在该电流密度连续工作 100 h 后表现出优异的稳定性，性能没有明显的衰减。

Izumiya 等[52]通过在 MnO_x 中电化学沉积 W 合成了(Mn-W)O_x 催化剂。与纯 MnO_2 相比，(Mn-W)O_x 中 Mn^{4+}和 W^{6+}离子之间的电子相互作用降低了 W^{6+} 的结合能，同时，W 原子的引入降低了(Mn-W)O_x 催化剂的晶格常数，增加了表面粗糙度，从而由于有效表面积的增加而提高了其 OER 催化活性。在 100 mA·cm^{-2} 下，(Mn-W)O_x 材料的过电位仅为 290 mV。

3.2　HER 催化剂

3.2.1　Ni/Co 基催化剂　　根据 Sabatier 原理，理想的 HER 催化剂对 H 应有合适的吸附能力，常用氢吸附吉布斯自由能(ΔG_H)来描述。金属催化剂与催化活性具有“火山型”关系[62]，贵金属 Pt 位于“火山”的顶部，其 ΔG_H 值接近于零，这是 Pt 基催化剂展现出最好的析氢活性的内在原因。除了 Pt 之外，过渡金属 Ni、Co、Mo 等也具有较为合适的 ΔG_H 值，展出了优异的 HER 活性，因而其作为替代 Pt 的阴极催化剂得到了广泛研究[63−65]。

Hemmatik 等[66]利用水热法合成了基于纳米棒阵列的分级 NiO 微球(NRAHM-NiO)催化剂。

NRAHM-NiO 具有丰富的活性位点、良好的电荷转移性、耐腐蚀性和亲水性表面，能够快速释放气泡，展现出了优异的 HER 催化活性(图 5a~图 5c)。如图 5d 所示，在模拟海水(1 mol/L KOH+0.5 mol/L NaCl)中，NRAHM-NiO 仅需 500 mV 的过电位即可达到 500 mA·cm^{-2} 的 HER 电流密度，并在该电流密度下稳定运行 100 h。该催化剂作为双功能催化剂在 2.01 V 的电压下能够达到 500 mA·cm^{-2} 的电流密度，优于 Pt/C||Pt/C 和 Pt/C||IrO_2 等贵金属系统。更重要的是，该装置在海水中也表现出良好的 OER 的活性(图 5e)，并且具有优异的析氧选择性，运行过程中不形成任何氯物种。

表 2 过渡金属直接电解海水 OER 催化剂

Table 2 OER catalysts for direct seawater electrolysis based on transition metals

Catalyst	Electrolyte	OER performance	Stability	Ref.
MnCo/NiSe/NF	1.0 mol/L KOH + seawater	460.2 mV@1000 mA·cm^{-2}	200 h@500 mA·cm^{-2}	[53]
NiCoHPi@Ni_3N/NF	1.0 mol/L KOH + 0.5 mol/L NaCl	365 mV@100 mA·cm^{-2}	120 h@200 mA·cm^{-2}	[54]
CoFe-Ni_2P/NF	6.0 mol/L KOH + seawater	304 mV@500 mA·cm^{-2}	600 h@500 mA·cm^{-2}	[55]
Fe_2P/Ni_3N/NF	1.0 mol/L KOH + seawater	340 mV@1000 mA·cm^{-2}	40 h@500 mA·cm^{-2}	[46]
NiFe-LDH/NF	1.0 mol/L NaOH + 0.5 mol/L NaCl	274 mV@100 mA·cm^{-2}	180 h@400 mA·cm^{-2}	[15]
NiMoN@NiFeN/NF	1.0 mol/L KOH + seawater	398 mV@1000 mA·cm^{-2}	100 h@500 mA·cm^{-2}	[3]
FeNiON/NFF	1.0 mol/L KOH + seawater	289 mV@1000 mA·cm^{-2}	40 h@500 mA·cm^{-2}	[56]
NiFeO-CeO_2/NF	1.0 mol/L KOH + seawater	408 mV@1000 mA·cm^{-2}	200 h@1000 mA·cm^{-2}	[37]
$NiFeCrMoO_xH_y$	1.0 mol/L KOH + 0.5 mol/L NaCl	283 mV@350 mA·cm^{-2}	35 h@50, 100, and 500 mA·cm^{-2}	[57]
Fe_2P/$Ni_{1.5}Co_{1.5}N$/N_2P	1.0 mol/L KOH + seawater	307 mV@500 mA·cm^{-2}	40 h@100 mA·cm^{-2}	[20]
Ni_3S_2@NiFe LDH/NF	1.0 mol/L KOH + seawater	340 mV@1000 mA·cm^{-2}	100 h@200 mA·cm^{-2}	[39]
$Co_2(OH)_3Cl$	1.0 mol/L KOH + 0.6 mol/L NaCl	400 mV@330 mA·cm^{-2}	60 000 s@130 mA·cm^{-2}	[58]
Ag/NiFe LDH	1.0 mol/L KOH + seawater	303 mV @1000 mA·cm^{-2}	1000 h@1000 mA·cm^{-2}	[59]
Fe(Cr)OOH/Fe_3O_4	1.0 mol/L KOH + seawater	241 mV@500 mA·cm^{-2}	100 h@400 mA·cm^{-2}	[60]
Ni_3N@C/NF	1.0 mol/L KOH + 0.5 mol/L NaCl	314 mV@100 mA·cm^{-2}	100 h@100 mA·cm^{-2}	[34]
Ni_3S_2/Co_3S_4	1.0 mol/L KOH + seawater	360 mV@100 mA·cm^{-2}	100 h@800 mA·cm^{-2}	[61]

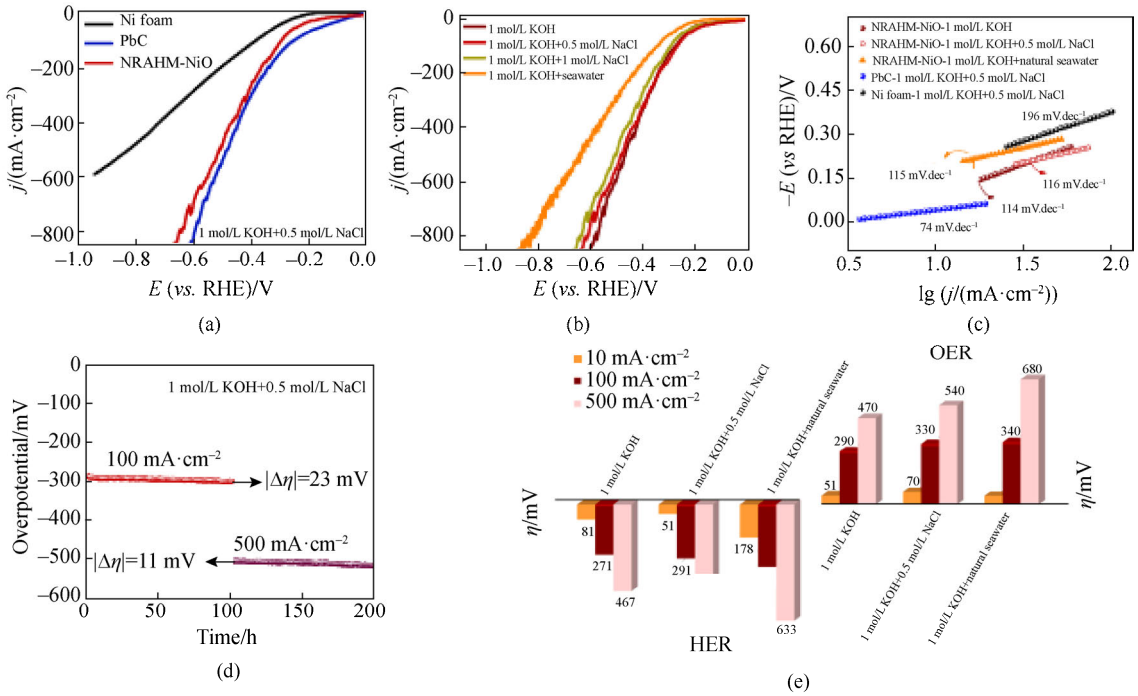


图 5 (a) NRAHM-NiO 在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L NaCl 电解液中的线性扫描伏安(LSV)曲线[无欧姆电位降(iR)补偿]；(b)NRAHM-NiO 在不同电解液中的 LSV 曲线(iR 补偿)；(c) 对应的 Tafel 曲线；(d) NRAHM-NiO 在 100 mA·cm^{-2} 和 500 mA·cm^{-2} 下中的计时电位曲线；(e) NRAHM-NiO 的 HER 和 OER 过电位值(η)[66]

Fig. 5 (a) HER linear sweep voltammetry (LSV) curves (without iR compensation) of the NRAHM-NiO in the mimic seawater electrolyte (1 mol/L KOH+0.5 mol/L NaCl); (b) HER LSV curves (with iR compensation) in four different electrolytes; (c) Corresponding Tafel plots; (d) Chronopotentiometric curves of the NRAHM-NiO electrocatalyst; (e) Overpotentials for the NRAHM-NiO electrocatalyst (η) for the OER and the HER[66]

Xu 等[67]制备了一种具有肖特基结特性的 Ni/V_2O_3 三维自支撑结构析氢电极，金属 Ni 和半导体 V_2O_3 形成的肖特基内建电场，有效促进了 HER 过程中的电荷转移；此外，Ni 和 V_2O_3 表面分别具有局部亲电和亲核特性，促进了中性海水环境下水的解离。结果表明，Ni/V_2O_3 在海水介质中表现出超过商业 Pt/C 催化剂的 HER 活性，在 1000 $mA·cm^{-2}$ 时过电位仅为 649 mV。

Xu 等[68]合成了碳掺杂的纳米多孔 Co_2P 催化剂，电负性强、原子半径小的 C 能够调整 Co_2P 的电子结构，加快 HER 动力学，降低水解的能垒。性能测试结果表明，C-Co_2P 在 192 mV 的过电位时可达到 1000 $mA·cm^{-2}$ 的电流密度。

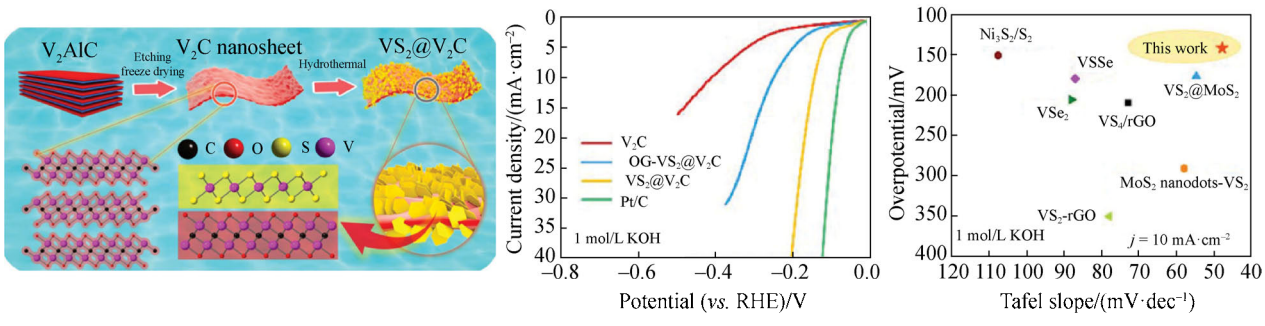
3.2.2　Mo 基催化剂　　密度泛函理论(DFT)计算表明，Mo 的 d 带结构可以通过 N、S、P 或 C 的杂化而加宽，从而获得与 Pt 相似的 d 带，并表现出优异的 HER 催化活性[4, 69–70]。例如 Chen 等[70]通过水热法合成了 MoS_2 催化剂。它在真实海水中的过电位约为 380 mV(10 $mA·cm^{-2}$)。相对于商业 Pt 电催化剂，该催化剂在 150 次电位循环中表现出更稳定的 HER 性能。Jin 等[4]合成了薄的 Mo_5N_6 纳米片，与纯钼相比，氮的富集使钼的 d 带中心位置更靠近铂，从而改善了钼的价态，优化了水的分解动力学。Mo_5N_6 在中性海水中的过电位在 10 $mA·cm^{-2}$ 时为 257 mV，且可以保持 100 h 以上的长期稳定。此外，S、P 和 N 等非金属元素还可以调节钼的电子结构，从而调节活性中间体与钼的结合强度，并增强 HER 活性[2]。

3.2.3　Fe 基催化剂　　成本低廉且易于获取的镍铁基析氧反应电催化剂，由于其在工业条件下的活性和稳定性限制，在实际工业应用中仍面临挑战。Wang 等[71]合成了一种三维结构的钴掺杂的 Fe_2P 催化剂(Co-Fe_2P)。所制备的 Co-Fe_2P 可作为析氧和析氢双功能电催化剂，在 1 mol/L KOH 溶液中达到 100 $mA·cm^{-2}$ 电流密度所需的 OER 和 HER 过电位分别为 274 mV 和 138 mV。在 0.5 mol/L NaCl+1.0 mol/L KOH 溶液模拟海水中，Co-Fe_2P 在 100 $mA·cm^{-2}$ 电流密度下过电位为 1.69 V，并在碱性和模拟碱性海水中均展现出 22 h 的优异电化学稳定性。

Yu 等[72]通过水热–热解–磷化法在泡沫镍上原位制备了封装于氮磷共掺杂层状碳中的 FeP/$FeNi_2P$ 催化剂(FeNiP-NPHC)。所制备的 FeNiP-NPHC 在 1.0 mol/L KOH+海水的电解液中表现出优异的 HER 性能，达到 100 $mA·cm^{-2}$ 电流密度的在过电位为 180 mV。理论计算结果表明，碳层、FeP 及 $FeNi_2P$ 三相异质结界面可有效调控 d 带中心与电子结构，从而优化电催化性能。

3.2.4　其他过渡金属基催化剂　　Dinh 等[73]报道了一种高度多孔的 CrO_x/Cu-Ni 纳米线催化剂，三维纳米线结构使材料表面暴露出更多的结合位点，这有利于 H*在催化剂上的吸附，同时，Ni 和 CrO_x 分别对 H 和 OH 具有强的结合能，并且它们的差值大，促进了水分子的解离。Cu 对 H 具有弱的结合能，有利于 H_2 的生成。在 pH 值为 7 的缓冲电解液中，当电流密度为 10 $mA·cm^{-2}$ 时，CrO_x/Cu-Ni 过电位仅为 48 mV。

Wang 等[74]通过水热法制备了 VS_2@V_2C 异质结催化剂(图 6a)，在 20 $mA·cm^{-2}$ 的电流密度下，VS_2@V_2C 在碱性海水中的析氢过电位为 164 mV，法拉第效率高达 99.2%，并且在 500 mV 的过电位下，能够在海水中稳定运行 200 h。DFT 计算表明 VS_2@V_2C 具有较高的载流子迁移率和较低的氢吸附自由能，垂直嵌入结构的 VS_2 纳米片可以避免在催化剂团聚和坍塌，VS_2 的边缘硫位点可以促进吸附氢原子的结合和氢分子的解吸，使其具有较好的析氢活性和稳定性。



(a)　(b)　(c)

图 6　(a) VS_2@V_2C 合成示意图；(b) VS_2@V_2C 在碱性海水中的 LSV 曲线；(c) VS_2 类催化剂性能比较[74]

Fig. 6　(a) Schematic illustration of the synthesis of VS_2@V_2C; (b) LSV curves of each catalyst; (c) Performance comparison of VS_2-based catalysts in recent years[74]

4 电解海水制氢装备

海水中的杂质离子不仅影响催化剂，还会导致电解槽零部件如极板、隔膜等腐蚀、钙镁离子沉积等问题，所以构建具有高活性、高选择性和高稳定性的海水电解槽，需要对海水电解质制备、催化剂合成、膜选择和制备、零部件选材和设计进行合理优化。因此，研发人员做了大量的工作改进传统的电解槽，并且开发了更适应海水电解的新型电解槽。

4.1 传统电解槽

传统电解槽包括碱性电解槽(ALK)、质子交换膜电解槽(PEM)、阴离子交换膜水电解槽(AEM)、固体氧化物电解槽(SOEC)等 4 类。这些电解槽用于电解海水各有优缺点。

4.1.1 碱性电解槽 碱性电解槽是目前技术最成熟的电解水制氢技术，自 20 世纪 50 年代起已实现商业化[75]。ALK 用于海水电解具备产业化优势，但其直接利用天然海水仍面临着巨大挑战。由于水的消耗和持续的海水添加，电解液中的杂质盐逐渐积累并趋于饱和[76]。在这种情况下，Cl^-引起的腐蚀会显著加速。此外，高盐度条件下的 NaCl 和钙镁离子的沉淀会导致结垢问题和运行故障。总体而言，这些因素对使用 ALK 进行海水电解的长期稳定性和经济可行性构成了严重威胁。解决这些问题需要创新的解决方案，例如深圳清华大学研究院邝允教授改进了碱性电解槽与制氢系统，开发了高活性的电解海水催化剂，并且利用电解槽余热蒸发海水制备电解液，显著降低了电解液中盐浓度。2024 年 12 月，邝允团队建成 200 标方电解海水制氢示范工程。

4.1.2 质子交换膜电解槽 与 ALK 相比，质子交换膜电解槽可以在更大的电流密度下运行，其酸性工作环境可防止阳极氢氧化物的形成[77]。通常，海水仅供给 PEM 的阳极，大大减少了阴极的沉淀。然而，由于 ClOR 的竞争作用，在海水电解过程中，在 PEM 中实现高 OER 选择性具有挑战性。此外，海水中的钠离子也会与质子竞争，降低电解效率。目前在电解海水实际工程项目中若使用 PEM 电解槽，需先将海水进行淡化。

4.1.3 阴离子交换膜水电解槽 阴离子交换膜水电解槽结合了 ALK 成本低和 PEM 运行电流密度高的优点，并且 AEM 使用碱性电解液可以增强 OER 活性和提高选择性[78]，具有较大的应用前景。但 AEM 膜电阻率易受氯离子影响，且电解液直接进入阴极，阴极催化剂表面会生成大量 OH^-，容易导致 Ca^{2+}、Mg^{2+}沉积，减少阴极催化剂的有效催化面积。若解决上述问题，AEM 将是非常合适的用于电解海水的制氢技术。

4.1.4 固体氧化物电解槽 固体氧化物电解槽用于海水电解的一个关键优势是它们能够利用气态水分子，这意味着当使用海水作为水源时，可以通过蒸发将水与盐和其他海水成分分离，这在理论上规避了 Cl^-带来的问题。然而，虽然蒸发可以有效去除大部分盐杂质，但海水挥发物中仍然含有微量的盐(约为 10^{-6} 级)，这些盐杂质随着气流进入 SOEC[79]。随着时间的推移，盐杂质会积聚，尤其是在入口等特定点，容易导致堵塞。目前 SOEC 技术尚不成熟，在工程项目中实际运用还需要进一步优化。

4.2 新型电解槽

4.2.1 不对称进料电解槽 不对称进料电解槽采用双电解质配置，其中天然海水作为阴极电解液循环，NaOH 溶液作为阳极电解液，可减少 ClOR 的发生[80]。此外，阴极处天然海水的持续循环有助于维持 pH 环境，最大限度地降低金属氢氧化物沉淀的风险。

4.2.2 自驱动原位水净化膜直接电解海水装置 2022 年，Xie 等[81]基于物理力学与电化学结合的相变迁移原理，颠覆性地研发了一种自驱动原位水净化膜直接电解海水装置。该装置应用疏水性多孔聚四氟乙烯(PTFE)基防水透气膜，膜一侧接触海水，其本征疏水作用将液态海水与其杂质组分完全隔离在外，仅允许海水以水分子形态扩散；膜的另一侧为高浓度的 KOH 电解质，海水的高饱和蒸汽压与高浓度电解质的低饱和蒸汽压间形成了推动力，促进水分子跨膜运输至电解质侧并液化。该装置实现了海水无淡化、无副反应、无腐蚀的直接电解海水制氢。基于上述制氢技术，谢和平院士团队还设计了全球首套与海上风电相结合的漂浮式海上制氢平台“东福一号”[82]，经受了大风、高海浪等真实海洋环境的考验后，该装置连续稳定运行了超过 240 h，验证了海水无淡化原位直接电解制氢原理与技术在真实海洋环境下的可行性和实用性。

4.2.3 双极性膜电解海水装置 在双极性膜电解海水装置中，水分子在双极性膜界面处解离生成 H^+和 OH^-，这些离子随后分别传输至阴极和阳极参与析氢反应和析氧反应。该装置的优势在于：阳极侧局部升高的pH值能有效抑制ClOR并减轻氯离子导

致的腐蚀，而阴极侧局部降低的 pH 值可防止钙镁离子沉淀。然而，目前海水中杂质对双极性膜的影响机制尚不明确，这些杂质可能导致膜性能持续衰减。解决这些难题需要进一步研究膜材料耐久性、杂质管控策略及系统长期稳定性评估。Ren 等[83]提出了一种基于双极性膜的零间隙电解槽，实现了无需电解质的直接海水电解制氢。该零间隙电解槽在 100 $mA·cm^{-2}$ 的电流密度下，能够在 120 h 的反应过程中保持接近 100%的法拉第效率，同时没有产生任何沉淀或氧氯化物。这表明该电解槽具有优异的稳定性和耐久性，具有实际应用的前景。

5　总结和展望

开发高催化活性、选择性和稳定性的电解海水催化剂是实现海水电解制氢技术产业化的核心挑战。基于此，本文系统梳理了过渡金属基催化剂在直接海水电解领域的最新研究进展。本文首先阐述了直接海水电解的基本原理和技术特点，深入分析了海水复杂离子环境对电极催化性能的多重影响机制。随后，针对海水电解催化剂面临的氯离子竞争、电极腐蚀和长期稳定性等关键技术挑战，总结了构建高性能催化剂的有效设计策略和材料优化方法。在此基础上，本文详细调研了 Ni、Co、Fe、Mo 等主要过渡金属基催化剂体系的技术发展现状，对比分析了不同催化剂的结构特征、性能优势和应用局限性，总结了应用于电解海水的传统制氢装置和新型制氢装置。

在催化剂方面，即使已经采用了多种策略设计出高选择性和耐久性的催化剂，腐蚀效应和竞争反应仍是高电流密度下海水电解面临的主要挑战。Dresp 等[84]报道指出，海水对电极的腐蚀效应，尤其是针对镍基材料的腐蚀，不仅限于 Cl^-，还包括 Br^-及其他离子。因此，在未来设计催化剂时，同样需要考虑其对 Br^-腐蚀及其它化学物质的防腐蚀能力。深入理解海水中可溶性离子及其他杂质引起的降解机理，对于最大化催化剂/电极活性、延长电解槽使用寿命以及降低运行成本至关重要。此外，海水电解制氢与可再生能源耦合应用过程中，风电、光伏等绿色电力的间歇性和波动性特征对催化剂提出了更为严苛的性能要求。频繁启停和变载运行导致催化剂表面反复经历氧化还原循环，加速活性位点重构与失活；电流密度剧烈波动引起局部电化学环境急剧变化，进一步恶化催化剂稳定性；间歇运行期间催化剂长时间暴露在腐蚀性海水环境中，面临化学腐蚀和活性组分流失的双重威胁。因此，开发适应宽工况范围、具备优异抗疲劳性能的新一代催化剂，以及设计快速响应、高循环稳定性的电极结构，已成为绿电耦合海水电解技术工程化的关键技术瓶颈。

除催化剂技术突破外，海水电解制氢装置的可靠性同样面临严峻挑战。可靠的海水电解槽依赖于耐腐蚀的电极材料、先进的膜技术、高效的气体分离策略。特别是对于膜，海水中多种离子的存在可能导致离子交换膜或分离膜的性能衰减甚至失效，而目前针对海水电解专用膜材料的研究相对滞后。深入理解膜材料在海水环境中的降解机理，开发具有优异抗污染、抗腐蚀性能的先进膜技术，是确保电解海水制氢装置长期稳定高效运行的重要前提。未来随着高性能催化剂、先进膜技术、智能电解装备等关键技术的持续突破与优化，海水电解制氢必将实现从实验室走向产业化的跨越式发展。更为重要的是，这些技术进步同样适用于地下水、工业废水、盐碱水等其他非常规水资源的电解利用，对构建多元化清洁制氢体系、缓解全球水资源危机具有重要的战略意义。从系统集成角度看，海水电解制氢技术与光伏/风电、燃料电池、绿氨/绿甲醇合成等技术的深度融合，为解决海岛、离岸平台等偏远地区的清洁能源供应和淡水资源短缺问题提供了创新解决方案。

参考文献:

[1] JIN H Y, XU J, LIU H, et al. Emerging materials and technologies for electrocatalytic seawater splitting[J]. Sci Adv, 2023, 9(42): eadi7755.

[2] LIU J Y, DUAN S, SHI H, et al. Rationally designing efficient electrocatalysts for direct seawater splitting: Challenges, achievements, and promises[J]. Angew Chem Int Ed, 2022, 61(45): e202210753.

[3] YU L, ZHU Q, SONG S W, et al. Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 5106.

[4] JIN H Y, LIU X, VASILEFF A, et al. Single-crystal nitrogen-rich two-dimensional Mo_5N_6 nanosheets for efficient and stable seawater splitting[J]. ACS Nano, 2018, 12(12): 12761–12769.

[5] YU J, LI B Q, ZHAO C X, et al. Seawater electrolyte-based metal–air batteries: From strategies to applications[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(10): 3253–3268.

[6] WANG H Y, WENG C C, REN J T, et al. An overview and recent advances in electrocatalysts for direct seawater splitting[J]. Front Chem Sci Eng, 2021, 15(6): 1408–1426.

[7] TAN H, YU Z P, ZHANG C Y, et al. Self-supported NiTe@NiMo electrodes enabling efficient sulfion oxidation reaction toward energy-saving and chlorine-free hybrid seawater electrolysis at high current densities[J]. Energy Environ Sci, 2025, 18(3): 1440–1451.

[8] DRESP S, DIONIGI F, KLINGENHOF M, et al. Direct electrolytic

splitting of seawater: Opportunities and challenges[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(4): 933–942.

[9] CHEN L, YU C, DONG J T, et al. Seawater electrolysis for fuels and chemicals production: Fundamentals, achievements, and perspectives[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53(14): 7455–7488.

[10] 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.

[11] SONG L M, ZHANG D, MIAO H F, et al. Interstitial atom-doped NiFe alloy as pre-catalysts boost direct seawater oxygen evolution[J]. Appl Catal B Environ, 2024, 342: 123376.

[12] YU L, XIAO J Y, HUANG C Q, et al. High-performance seawater oxidation by a homogeneous multimetallic layered double hydroxide electrocatalyst[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2022, 119(18): e2202382119.

[13] JUNG H, SONG J, LEE Y C, et al. Computational discovery of optimal dopants for nickel iron oxyhydroxide to enhance OER activity and saline water compatibility[J]. ACS Energy Lett, 2024, 9(5): 2162–2172.

[14] ZHOU L, GUO D Y, WU L H, et al. A restricted dynamic surface self-reconstruction toward high-performance of direct seawater oxidation[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 2481.

[15] MA T F, XU W W, LI B R, et al. The critical role of additive sulfate for stable alkaline seawater oxidation on nickel-based electrodes[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(42): 22740–22744.

[16] LI Z X, YAO Y C, SUN S J, et al. Carbon oxyanion self-transformation on NiFe oxalates enables long-term ampere-level current density seawater oxidation[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(1): e202316522.

[17] LIU W, YU J G, SENDEKU M G, et al. Ferricyanide armed anodes enable stable water oxidation in saturated saline water at 2 A/cm^2[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(40): e202309882.

[18] CHANG J F, WANG G Z, YANG Z Z, et al. Dual-doping and synergism toward high-performance seawater electrolysis[J]. Adv Mater, 2021, 33(33): 2101425.

[19] WU L B, YU L, ZHANG F H, et al. Heterogeneous bimetallic phosphide Ni_2P-Fe_2P as an efficient bifunctional catalyst for water/seawater splitting[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(1): 2006484.

[20] ZHANG F M, LIU Y L, YU F, et al. Engineering multilevel collaborative catalytic interfaces with multifunctional iron sites enabling high-performance real seawater splitting[J]. ACS Nano, 2023, 17(2): 1681–1692.

[21] SHAO L, HAN X D, SHI L, et al. *In situ* generation of molybdate-modulated nickel-iron oxide electrodes with high corrosion resistance for efficient seawater electrolysis[J]. Adv Energy Mater, 2024, 14(4): 2303261.

[22] 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 Catal, 2023, 13(23): 15360–15374.

[23] HUNG W H, XUE B Y, LIN T M, et al. A highly active selenized nickel–iron electrode with layered double hydroxide for electrocatalytic water splitting in saline electrolyte[J]. Mater Today Energy, 2021, 19: 100575.

[24] GONG Y M, ZHAO H B, SUN Y, et al. Partially selenized FeCo layered double hydroxide as bifunctional electrocatalyst for efficient and stable alkaline (sea)water splitting[J]. J Colloid Interface Sci, 2023, 650: 636–647.

[25] LIU Q H, ZHAO H, JIANG M, et al. Boron enhances oxygen evolution reaction activity over Ni foam-supported iron boride nanowires[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(27): 13638–13645.

[26] LI J H, LIU Y P, CHEN H, et al. Design of a multilayered oxygen-evolution electrode with high catalytic activity and corrosion resistance for saline water splitting[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(27): 2101820.

[27] KUANG Y, KENNEY M J, MENG Y T, et al. Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2019, 116(14): 6624–6629.

[28] LIU X B, CHI J Q, MAO H M, et al. Principles of designing electrocatalyst to boost reactivity for seawater splitting[J]. Adv Energy Mater, 2023, 13(31): 2301438.

[29] DU J, LI Z H, WANG L Q, et al. Anion exchange membrane seawater electrolysis at 1.0 A·cm^{-2} with an anode catalyst stable for 9000 H[J]. Adv Sci, 2025, 12(22): e2416661.

[30] SHEN J K, YAN S, MI H Y, et al. Biomimetic non-coplanar multilayer defense architecture achieves high current density chloride-resistant seawater oxidation[J]. Adv Energy Mater, 2025, 15(44): e03465.

[31] LI M, LI H, FAN H F, et al. Engineering interfacial sulfur migration in transition-metal sulfide enables low overpotential for durable hydrogen evolution in seawater[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 6154.

[32] XU W W, MA T F, CHEN H C, et al. Scalable fabrication of Cu_2S@NiS@Ni/NiMo hybrid cathode for high-performance seawater electrolysis[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(37): 2302263.

[33] SHA Q H, WANG S Y, YAN L, et al. 10, 000-h-stable intermittent alkaline seawater electrolysis[J]. Nature, 2025, 639(8054): 360–367.

[34] WANG B R, LU M J, CHEN D, et al. Ni_xFe_yN@C microsheet arrays on Ni foam as an efficient and durable electrocatalyst for electrolytic splitting of alkaline seawater[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(23): 13562–13569.

[35] 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]. J Mater Chem A, 2019, 7(14): 8117–8121.

[36] 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 Environ Sci, 2020, 13(10): 3439–3446.

[37] ZHANG H, BI Z H, SUN P L, et al. Dense crystalline/amorphous phosphides/oxides interfacial sites for enhanced industrial-level large current density seawater oxidation[J]. ACS Nano, 2023, 17(16): 16008–16019.

[38] CHEN H J, ZOU Y H, LI J, et al. Wood aerogel-derived sandwich-like layered nanoelectrodes for alkaline overall seawater electrosplitting[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 293: 120215.

[39] REN J T, CHEN L, TIAN W W, et al. Rational synthesis of core-shell-structured nickel sulfide-based nanostructures for efficient seawater electrolysis[J]. Small, 2023, 19(27): 2300194.

[40] ABEDI M, REZAEE S, SHAHROKHIAN S. Designing core-shell heterostructure arrays based on snowflake NiCoFe-LTH shelled over W_2N-WC nanowires as an advanced bi-functional electrocatalyst for boosting alkaline water/seawater electrolysis[J]. J Colloid Interface Sci, 2024, 666: 307–321.

[41] WU L B, YU L, MCELHENNY B, et al. Rational design of core-shell-structured CoP_x@FeOOH for efficient seawater electrolysis[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 294: 120256.

[42] 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]. Electrochim Acta, 2017, 251: 336–343.

[43] WANG X K, ZHOU X K, LI C, et al. Asymmetric Co–N_3P_1 trifunctional catalyst with tailored electronic structures enabling boosted activities and corrosion resistance in an uninterrupted seawater splitting system[J]. Adv Mater, 2022, 34(34): 2204021.

[44] ZHANG Q J, ZHAO X J, MIAO X J, et al. ZIF-L-Co@carbon fiber paper composite derived Co/Co_3O_4@C electrocatalyst for ORR in alkali/acidic media and overall seawater splitting[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, 45(58): 33028–33036.

[45] GUO J X, ZHENG Y, HU Z P, et al. Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst[J]. Nat Energy, 2023, 8(3): 264–272.

[46] MA W Q, LI D Y, LIAO L L, et al. High-performance bifunctional porous iron-rich phosphide/nickel nitride heterostructures for alkaline seawater splitting[J]. Small, 2023, 19(19): 2207082.

[47] SONG H J, YOON H, JU B, et al. Electrocatalytic selective oxygen evolution of carbon-coated $Na_2Co_{1-x}Fe_xP_2O_7$ nanoparticles for alkaline seawater electrolysis[J]. ACS Catal, 2020, 10(1): 702–709.

[48] HUANG W H, LIN C Y. Iron phosphate modified calcium iron oxide as an efficient and robust catalyst in electrocatalyzing oxygen evolution from seawater[J]. Faraday Discuss, 2019, 215: 205–215.

[49] LEI Z W, WANG T Y, ZHAO B T, et al. Recent progress in electrocatalysts for acidic water oxidation[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(23): 2000478.

[50] EL-MONEIM A A. Mn–Mo–W-oxide anodes for oxygen evolution during seawater electrolysis for hydrogen production: Effect of repeated anodic deposition[J]. Int J Hydrog Energy, 2011, 36(21): 13398–13406.

[51] HAQ T U, HAIK Y. S doped Cu_2O-CuO nanoneedles array: Free standing oxygen evolution electrode with high efficiency and corrosion resistance for seawater splitting[J]. Catal Today, 2022, 400–401: 14–25.

[52] IZUMIYA K, AKIYAMA E, HABAZAKI H, et al. Anodically deposited manganese oxide and manganese–tungsten oxide electrodes for oxygen evolution from seawater[J]. Electrochim Acta, 1998, 43(21–22): 3303–3312.

[53] ANDAVEH R, SABOUR ROUHAGHDAM A, AI J P, et al. Boosting the electrocatalytic activity of NiSe by introducing MnCo as an efficient heterostructured electrocatalyst for large-current-density alkaline seawater splitting[J]. Appl Catal B Environ, 2023, 325: 122355.

[54] SUN H, SUN J K, SONG Y Y, et al. Nickel–cobalt hydrogen phosphate on nickel nitride supported on nickel foam for alkaline seawater electrolysis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(19): 22061–22070.

[55] HUANG C Q, ZHOU Q C, YU L, et al. Functional bimetal co-modification for boosting large-current-density seawater electrolysis by inhibiting adsorption of chloride ions[J]. Adv Energy Mater, 2023, 13(32): 2301475.

[56] WANG Y, YU W L, ZHOU B W, et al. Corrosive engineering assisted *in situ* construction of an Fe–Ni-based compound for industrial overall water-splitting under large-current density in alkaline freshwater and seawater media[J]. J Mater Chem A, 2023, 11(4): 1886–1893.

[57] PAN S J, LI R J, WANG J, et al. Floating seawater splitting device based on NiFeCrMo metal hydroxide electrocatalyst and perovskite/silicon tandem solar cells[J]. ACS Nano, 2023, 17(5): 4539–4550.

[58] ZHUANG L Z, LI J K, WANG K Y, et al. Structural buffer engineering on metal oxide for long-term stable seawater splitting[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(25): 2201127.

[59] LIU S J, REN S J, GAO R T, et al. Atomically embedded Ag on transition metal hydroxides triggers the lattice oxygen towards sustained seawater electrolysis[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107212.

[60] LI L, ZHANG G W, WANG B, et al. Constructing the Fe/Cr double (oxy)hydroxides on Fe_3O_4 for boosting the electrochemical oxygen evolution in alkaline seawater and domestic sewage[J]. Appl Catal B Environ, 2022, 302: 120847.

[61] WANG C Z, ZHU M Z, CAO Z Y, et al. Heterogeneous bimetallic sulfides based seawater electrolysis towards stable industrial-level large current density[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 291: 120071.

[62] JARAMILLO T F, JØRGENSEN K P, BONDE J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts[J]. Science, 2007, 317(5834): 100–102.

[63] LIU J Y, LIU X, SHI H, et al. Breaking the scaling relations of oxygen evolution reaction on amorphous NiFeP nanostructures with enhanced activity for overall seawater splitting[J]. Appl Catal B Environ, 2022, 302: 120862.

[64] ZHAO Y Y, TANG Q W, HE B L, et al. Carbide decorated carbon nanotube electrocatalyst for high-efficiency hydrogen evolution from seawater[J]. RSC Adv, 2016, 6(96): 93267–93274.

[65] LIANG L H, JIN H H, ZHOU H, et al. Cobalt single atom site isolated Pt nanoparticles for efficient ORR and HER in acid media[J]. Nano Energy, 2021, 88: 106221.

[66] HEMMATI K, KUMAR A, JADHAV A R, et al. Nanorod array-based hierarchical NiO microspheres as a bifunctional electrocatalyst for a selective and corrosion-resistance seawater photo/electrolysis system[J]. ACS Catal, 2023, 13(8): 5516–5528.

[67] XU Y S, LV H H, LU H S, et al. Mg/seawater batteries driven self-powered direct seawater electrolysis systems for hydrogen production[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107295.

[68] XU W C, FAN G L, ZHU S L, et al. Electronic structure modulation of nanoporous cobalt phosphide by carbon doping for alkaline hydrogen evolution reaction[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(48): 2107333.

[69] LIU T T, LIU H, WU X J, et al. Molybdenum carbide/phosphide hybrid nanoparticles embedded P, N Co-doped carbon nanofibers for highly efficient hydrogen production in acidic, alkaline solution and seawater[J]. Electrochim Acta, 2018, 281: 710–716.

[70] CHEN I P, HSIAO C H, HUANG J Y, et al. Highly efficient hydrogen evolution from seawater by biofunctionalized exfoliated MoS_2 quantum dot aerogel electrocatalysts that is superior to Pt[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(15): 14159–14165.

[71] WANG S H, YANG P, SUN X F, et al. Synthesis of 3D heterostructure Co-doped Fe_2P electrocatalyst for overall seawater electrolysis[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 297: 120386.

[72] YU Q P, LIU X B, LIU G S, et al. Constructing three-phase heterojunction with 1D/3D hierarchical structure as efficient trifunctional electrocatalyst in alkaline seawater[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(46): 2205767.

[73] DINH C T, JAIN A, DE ARQUER F P G, et al. Multi-site electrocatalysts for hydrogen evolution in neutral media by destabilization of water molecules[J]. Nat Energy, 2019, 4(2): 107–114.

[74] 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.

[75] WANG J, GAO Y, KONG H, et al. Non-precious-metal catalysts for

alkaline water electrolysis: operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(24): 9154–9196.

[76] 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.

[77] LIU R T, XU Z L, LI F M, et al. Recent advances in proton exchange membrane water electrolysis[J]. Chem Soc Rev, 2023, 52(16): 5652–5683.

[78] DRESP S, NGO THANH T, KLINGENHOF M, et al. Efficient direct seawater electrolysers using selective alkaline NiFe-LDH as OER catalyst in asymmetric electrolyte feeds[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(6): 1725–1729.

[79] LIU Z, HAN B B, LU Z Y, et al. Efficiency and stability of hydrogen production from seawater using solid oxide electrolysis cells[J]. Appl Energy, 2021, 300: 117439.

[80] LIU Y, WANG Y, FORNASIERO P, et al. Long-term durability of seawater electrolysis for hydrogen: From catalysts to systems[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(47): e202412087.

[81] 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.

[82] LIU T, ZHAO Z Y, TANG W B, et al. *In-situ* direct seawater electrolysis using floating platform in ocean with uncontrollable wave motion[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 5305.

[83] REN Y W, FAN F Y, ZHANG S, et al. A zero-gap electrolyzer enables supporting electrolyte-free seawater splitting for energy-saving hydrogen production[J]. Angew Chem, 2025, 137(13): e202422840.

[84] DRESP S, DIONIGI F, LOOS S, et al. Direct electrolytic splitting of seawater: Activity, selectivity, degradation, and recovery studied from the molecular catalyst structure to the electrolyzer cell level[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(22): 1800338.

Research Progress on Transition Metal Based Catalysts for Hydrogen Production from Seawater

WANG Hongxia[1], *CHEN Yan*[1], *HAN Nan*[1], *WANG Anzhe*[1], *SU Meng*[1], *LI Jia*[2], *YANG Tianrang*[2]

(1. Beijing Power Equipment Group Co. Ltd., Beijing 102401, China; 2. Institute of Energy Power Innovation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Extended Abstract

Currently, fossil energy accounts for more than 80% of the global energy supply, and its excessive use has led to serious environmental pollution and carbon emission problems. Developing green hydrogen as a clean energy carrier is crucial for achieving carbon neutrality. Using electricity from renewable energy sources to electrolyze water for hydrogen production is an ideal approach. However, traditional electrolysis relies on high-purity fresh water, which exacerbates water shortages. China is rich in marine resources, and the coupling of renewable energy sources such as offshore wind power with seawater electrolysis can efficiently and locally absorb fluctuating electrical energy, having both economic and environmental advantages. Nevertheless, the complex components in seawater severely limit the electrolysis efficiency and the lifespan of the electrolyzer. The catalyst is the core challenge for technological breakthroughs. Transition metal-based materials have become the focus of research due to their abundant reserves, low cost, and corrosion resistance. Therefore, this review elaborately discusses the research progress of transition metal catalysts for seawater electrolysis.

Firstly, this review discusses the principles and challenges of direct seawater electrolysis. Seawater electrolysis is similar to pure water electrolysis, involving two half-reactions, namely the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode and the oxygen evolution reaction (OER) at the anode. However, compared with pure water electrolysis, the catalysts for seawater electrolysis face more challenges. The composition of seawater is very complex and varies by region. It has been measured that the total concentration of all ions in seawater is, on average, 3.5%(in mass fraction), among which the ions with relatively high contents include Cl^-, Br^-, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, *etc*. In addition to the above ions, there are also numerous microorganisms and plankton in seawater, which may lead to side reactions at the cathode and anode, corrosion by chloride ions, deposition of microorganisms and metal ions, and poisoning of the catalyst, reducing the efficiency of water electrolysis and the lifespan of the equipment.

In response to the above challenges, this review summarizes the strategies for the development of seawater electrolysis catalysts. For OER catalysts, the primary consideration is the suppression of chlorine-related chemical reactions. Developing catalysts that can achieve high OER selectivity and high activity at a lower overpotential and designing catalysts for reactions under alkaline conditions are ideal solutions to avoid the oxidation reaction of Cl^-. Secondly, anode catalysts need to have good corrosion resistance, and resistance to Cl^- corrosion can be achieved by designing a Cl^- barrier layer. For HER catalysts, developing highly active HER catalysts can promote the HER kinetic process and improve the efficiency of seawater electrolysis. At the same time, the cathode also faces the problems of Cl^- corrosion and the deposition of metal ion impurities (such as Mg^{2+} and Ca^{2+}) that can block the active catalytic sites. Designing metal oxide, hydroxide, and anion barrier layers on the surface of the catalyst can effectively solve the above problems.

In recent years, in order to reduce the overpotential of the electrolysis process and improve the electrolysis efficiency, selectivity, and the lifespan of the catalyst, researchers have made great efforts in the field of developing seawater electrolysis catalysts and

designed various catalysts, including noble metal electrode materials such as Ir and Pt, as well as non-noble metal electrode materials such as Ni and Co. Noble metal catalysts have excellent performance but have low reserves and high costs, making large-scale application difficult. Transition metal-based materials have become a research hotspot due to their abundant reserves, low cost, and corrosion resistance. This review elaborately discusses the research progress of transition metal catalysts for seawater electrolysis, such as those based on Ni, Co, Mo, Mn, and Cr. This article also compares and analyzes various hydrogen production equipment used for electrolyzing seawater.

Conclusion and Outlook Although researchers have made significant progress in the development of catalysts for direct seawater electrolysis, there are still many challenges to be overcome for their practical application. Whether for direct or indirect seawater electrolysis, developing electrocatalysts with high activity, high selectivity, and long-term stability at industrially relevant current densities is a prerequisite. However, even though various strategies have been adopted to design anode catalysts with high selectivity and durability, the corrosion effect and competitive reactions remain the main challenges for seawater electrolysis at high current densities. In the future, when designing catalysts, it is crucial to have an in-depth understanding of the degradation mechanisms caused by soluble ions and other impurities in seawater, which is essential for maximizing the activity of the catalyst/electrode, extending the lifespan of the electrolyzer, and reducing the operating cost. Secondly, the composition of real seawater is complex and varies globally, which has a significant impact on the efficiency and lifespan of seawater electrolyzers. Despite a great deal of effort, there is currently no breakthrough strategy that can completely avoid the influence of complex components on direct seawater electrolysis. It is urgent to study the specific impacts of ions and impurities on these membrane materials and their degradation mechanisms during the seawater electrolysis process. In addition, combining technologies such as photovoltaic/wind power generation, seawater electrolyzers, fuel cells, ammonia synthesis, and methanol synthesis is of great significance for solving the energy and freshwater supply problems in offshore and remote areas.

Keywords seawater electrolysis; transition metal based catalysts; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction