

特约专稿

海水电解中催化剂抗氯离子腐蚀性能研究进展

邓恺元^{1,2a}, 刘柯^{2a,3}, 雷蕾^{2b}, 黎挺挺^{*1}, 汪德高^{*2c,3}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

a. 浙江省数据驱动高安全能源材料及应用重点实验室 宁波市特种能源材料与化学重点实验室 先进核能材料实验室,

b. 浙江省生物基高分子材料重点实验室 高分子与复合材料实验室, c. 前沿交叉科学研究中心, 浙江 宁波 315201;

3. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 101408)

摘要:海水电解在不加剧淡水资源压力的前提下为大规模绿色制氢提供了一条低成本的清洁能源转换途径。但海水中高浓度氯离子 (~0.5 mol/L) 引发的阳极腐蚀、析氯竞争及催化剂失活等问题, 大幅降低电解效率、缩短设备寿命, 严重制约其工业化应用。现有文献多聚焦催化剂分类或单一抗腐蚀策略的探讨, 缺乏对氯离子侵蚀动态机制的系统解析, 且忽视催化剂设计与电解体系的全链条适配性。系统阐述了海水电解核心科学矛盾及热力学竞争本质, 重点分析了氯离子腐蚀与钙镁离子沉积两大挑战, 深入揭示了氯离子对活性位点的毒化作用、晶格结构的破坏及金属腐蚀溶出 3 种侵蚀路径。基于氯离子腐蚀的干预机制及作用靶点, 创新性地提出抗腐蚀催化剂设计范式划分为主动调控、被动防御及全体系适配 3 大类别, 结合原位表征与理论计算阐明其抗腐蚀机理。最后, 比较了模拟海水与真实海水体系性能差异, 展望催化剂发展方向, 为其定向设计及其工业化应用提供理论基础与技术支持。

关键词:海水电解; 电催化剂; 氯离子腐蚀; 动态吸附调控; 表面屏蔽

中图分类号: O64 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2026)05-0001-12

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2026.0046

Progress in Chloride Corrosion Resistance of Catalysts for Seawater Electrolysis DENG Kai-yuan^{1,2a}, LIU Ke^{2a,3}, LEI Lei^{2b}, LI Ting-ting^{*1}, WANG De-gao^{*2c,3} (1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2a. Laboratory of Advanced Nuclear Materials, Ningbo Key Laboratory of Special Energy Materials and Chemistry, Zhejiang Key Laboratory of Data-Driven High-Safety Energy Materials and Applications, 2b. Laboratory of Polymers and Composites, Key Laboratory of Biobased Polymeric Materials of Zhejiang Province, 2c. Advanced Interdisciplinary Sciences Research (AIR) Center, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences (CAS), Ningbo 315201, China; 3. College of Materials Science and Opto-electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: Seawater electrolysis is a cost-effective and environmentally sustainable approach for large-scale green hydrogen production that reduces reliance on freshwater resources. However, challenges such as anode corrosion, competitive chlorine evolution, and catalyst deactivation—primarily caused by the high chloride ion concentration (~0.5 mol/L) in seawater—substantially reduce electrolysis efficiency, shorten equipment lifetime, and limit industrial deployment. Existing studies have predominantly focused on classifying catalyst types or exploring isolated anticorrosion strategies, with limited comprehensive analysis of the dynamic mechanisms underlying chloride ion-induced degradation and insufficient attention to the integrative compatibility between catalyst design and the overall electrolysis system. This review examined the fundamental scientific challenges and thermodynamic competition in seawater electrolysis, with particular emphasis on the dual challenges of chloride ion corrosion and calcium-magnesium ion deposition. It further delineated three principal chloride ion-induced degradation pathways: active-site poisoning, lattice structure disruption, and metal corrosion coupled with dissolution. Based on the mechanisms and targets of chloride ion corrosion, an innovative anticorrosion catalyst design framework was proposed, including three categories:

收稿日期: 2026-02-28; 修回日期: 2026-03-24; 接受日期: 2026-03-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(22106166); 中国博士后科学基金项目(2022M723253)。

作者简介: 邓恺元(2002-), 女, 湖南衡阳人, 硕士生, 主要研究方向为纳米功能材料在电解海水中的应用。

通讯作者: 黎挺挺, E-mail: litingting@nbu.edu.cn; 汪德高, E-mail: wangdegao@nimte.ac.cn。

active regulation, passive defense, and holistic system adaptation. The anticorrosion mechanisms were systematically elucidated by integrating in situ characterization techniques with theoretical modeling. Finally, this review compared the performance of simulated and real seawater systems, outlines future directions for catalyst development, and provides a theoretical foundation and technical guidance for the targeted design and industrial application of seawater electrolysis catalysts.

Key words: seawater electrolysis; electrocatalyst; chloride ion corrosion; dynamic adsorption regulation; surface shielding

在全球能源结构转型的背景下,氢能作为一种零碳能源载体,其规模化制备是实现“双碳”目标的重要支撑。海水作为地球上储量最丰富的水资源(约占全球总水量的 96% 以上)^[1],具有获取成本低、分布广的独特优势。相对于传统电解淡水制氢,海水电解制氢能够实现制氢过程的全生命周期零碳排放,为规模化绿氢生产提供了理想的解决方案,具有重要的科学研究价值和工程应用前景^[2]。利用海上风电、光伏等可再生能源驱动海水电解,可构建能源、水资源和氢能的闭环系统,尤其适合沿海及与远洋区域的能源供应需求。海水电解体系涉及阴极析氢反应(HER)、阳极析氧反应(OER)与氯离子氧化反应(CIOR)三者之间的复杂竞争关系,其标准电极电势(vs. RHE)分别为 0、1.23 和 1.36 V^[3]。尽管 CIOR 的热力学电势较高,但在高浓度 Cl⁻ 环境中,其动力学电势较低,导致阳极优先发生 Cl⁻ 氧化反应(图 1a),生成有毒 Cl₂ 或者 ClO⁻,并引发催化剂腐蚀^[4,5]。

氯离子对催化剂的危害主要表现为以下三方面:①活性位点毒化:Cl⁻ 与 OER/HER 中间产物竞争吸附活性位点,例如,在 NiFeOOH 表面,Cl⁻ 的吸附能(-0.52 eV)显著低于 OH⁻(-0.24 eV),导致活性中心被占据^[6];②晶格结构破坏:Cl⁻ 半径与 OH⁻ 相近,可渗透进入层状材料晶格引发结构坍塌,如 α-Co(OH)₂ 因具有 0.8 nm 的较大晶格间距,导致 Cl⁻ 插入取代 OH⁻^[7];③金属腐蚀溶出:在高电位下,Cl⁻ 加速了金属活性组分的溶出,例如,未添加六氟磷酸根离子的 NiFe LDH/NF 在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L NaCl 中运行 120 h 后 Fe 溶出量达 1.5 μg/mL^[8]。此外,海水中 Ca²⁺、Mg²⁺ 在碱性环境下形成的氢氧化物沉淀,会覆盖催化剂的活性位点,导致性能的进一步衰减。

现有综述多采用“催化剂类型(贵金属/非贵金属)-反应类型(OER/HER)-性能对比”的传统框架,例如, Xin 等^[9]系统总结了镍基阳极与过渡金属基阴极的性能,但未涉及腐蚀机制的动态演化;Zhang 等^[10]聚焦于 OER 催化剂的选择性调

控,却忽视了 HER 催化剂的抗氯设计与全体系适配性。本综述系统阐述了海水电解的基础理论与氯离子侵蚀的关键机理,明确指出海水电解催化剂在实际应用中面临的氯离子腐蚀和钙镁离子沉积两大挑战,回顾了催化剂的设计原则与反应机制,重点总结了主流材料设计策略与方法学创新,分析了模拟海水与真实海水体系的性能差异及测试标准,强调评价体系的规范化与科学性,并展望了未来催化剂的发展方向。创新点在于通过结合原位表征与理论计算,动态揭示了氯离子在催化剂表界面的吸附与腐蚀过程,明确其时间和空间特征;构建了包含主动调控、被动防御及全体系适配的三维设计框架,整合电子结构调控和界面工程等策略,提高催化剂的抗腐蚀能力和电催化活性;强化了实验室条件与真实海水环境下的性能对比,纳入浮式电解等中试规模验证,推动催化剂从基础研究向工业应用的转化。

1 电解海水的基础理论与氯离子侵蚀机制

1.1 海水电解的热力学与动力学竞争

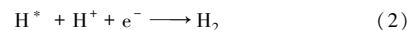
海水电解体系中,阴极 HER 与阳极 OER/CIOR 的热力学竞争决定了反应选择性,而动力学差异进一步放大了这一竞争效应。HER 作为双电子转移反应,在海水中遵循 Volmer-Heyrovsky 机制或者 Volmer-Tafel 机制(式(1)~(6)),其速率由氢吸附自由能(ΔG^{*})调控,理想值接近 0 eV^[11,12]。

酸性条件 HER:

Volmer 反应:



Heyrovsky 反应:

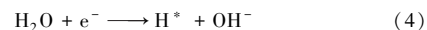


Tafel 反应:

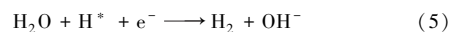


碱性条件 HER:

Volmer 反应:



Heyrovsky 反应:

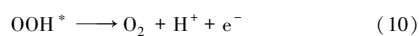
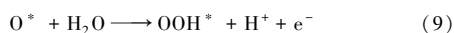
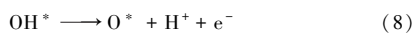
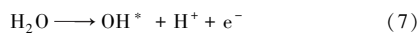


Tafel 反应:

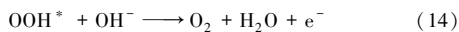
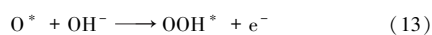
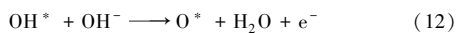
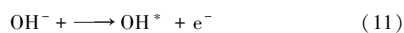


而阳极发生的 OER 与 ClOR 存在激烈竞争。二者的竞争本质是动力学和热力学共同作用的结果,直接影响催化剂的稳定性和电解效率。从动力学角度看,OER 是一个涉及 4 电子转移的反应,过程包括 O^* 、 OH^* 、 OOH^* 等中间产物的生成与转化(式(7)~(14))^[13],反应动力学较为缓慢;而 ClOR 是一个双电子转移反应,动力学更为优越,在高浓度 Cl^- 条件下更易优先发生(式(15)、式(16))^[4]。动力学竞争体现在催化剂对中间体(O^* 、 OOH^* 、 H^* 、 Cl^*)的吸附-脱附。 Cl^- 可通过强配位或静电作用迅速占据活性位点,阻碍 OER 中间体的吸附及转化动力学。从热力学角度分析,低 pH 条件下,阳极 OER 的标准电极电势为 1.23 V(vs.RHE),而 ClOR 的标准电极电势为 1.36 V(vs.RHE);在碱性环境(pH>7.5)中,两者的电位差约为 480 mV。具体而言,酸性条件下,ClOR 发生 $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ ($E^0 = 1.36$ V),OER 发生 $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ ($E^0 = 1.23$ V),OER 在热力学上更具可行性。但从动力学角度,ClOR 仅涉及 2 个电子转移,反应速率更快,因此对于许多金属氧化物催化剂而言,氯析出成为酸性条件下的主要阳极反应。在碱性条件下,ClOR 发生 $Cl^- + 2OH^- \rightarrow ClO^- + 2H_2O + 2e^-$ ($E^0 = 1.71$ V),OER 发生 $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$ ($E^0 = 1.23$ V)。尽管 ClOR 的动力学速率仍优于 OER,但在热力学上 OER 更为有利。

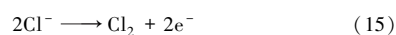
酸性条件 OER:



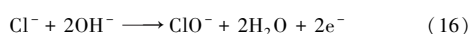
碱性条件 OER:



酸性条件 ClOR:



碱性条件 ClOR:



1.2 氯离子的动态侵蚀机制

氯离子对催化剂的侵蚀是一个动态过程,可分为活性位点毒化、晶格结构破坏与金属腐蚀溶出 3 个阶段,原位表征技术为解析这一过程提供了关键证据。

1.2.1 活性位点毒化

Cl^- 依靠静电引力或配位作用优先吸附于催化剂表面活性位点,形成稳定的金属—Cl 配位结构,直接阻断 OER/HER 中间产物的吸附(图 1b)^[5]。Yin 等^[14]对 NiFe LDH 进行密度泛函理论(DFT)计算发现, Cl^- (-2.20 eV)相比 OH^- (-0.84 eV)对氧空位的吸附明显更强(图 1c),会优先吸附到氧空位上,引发金属—Cl 配位并加速氧空位的形成,形成腐蚀循环。原位拉曼研究表明,OER 过程中 NiFe LDH 观察到 M—Cl 振动模式,引入 VO_4^{3-} 后未观察到该模式,说明层间 VO_4^{3-} 以强烈的静电排斥从根源上抑制了 Cl^- 的侵入。原位红外 O—H 的强度增强表明 VO_4^{3-} 通过形成稳固的氢键网络显著增强了对关键反应中间体 OH^- 的亲合力。该催化剂在 MEA 电解槽中可稳定运行 2500 h,且在 1000 mA/cm² 的电流密度下持续工作 3500 h。

Li 等^[6]基于密度泛函理论(DFT)计算证实, Cl^- 在 NiFe LDH 的 Ni 活性位点上的吸附能 (-0.52 eV)显著低于 OH^- (-0.24 eV),使其成为优先吸附物种。在引入 $(W_2O_7)^{2-}$ 后,提高了 Ni 和 Fe 的价态,从而表现出对 OH^- 的优先选择性。飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)^[8]可直观呈现 Cl^- 的表面分布。对 NiFe LDH/PF₆⁻ 催化剂的 TOF-SIMS 表征显示,电极表面 PF₆⁻ 和 OH^- 富集, Cl^- 被有效排除,证实了单阴离子的斥氯效应(图 1d 和 1e)。此外,对 Ir/CoFe-LDH 的研究进一步证实, Cl^-/OH^- 比为 1:2 时 OER 性能最佳,过高或过低都会导致活性下降^[15]。

1.2.2 晶格结构破坏

对于层状或多孔结构催化剂,除表面活性位点的吸附竞争外, Cl^- 还可借助层间间隙与孔道渗透进入晶格内部,经离子交换替换催化剂阴离子组分,或者诱导活性相发生不可逆的结构重构,加剧催化剂的腐蚀失活^[16-18]。

Shen 等^[19]利用原位拉曼光谱揭示了 Cl^- 插层对 CoFe-NO₃⁻ 结构重构的影响,当电位增加到 1.27 V 时,CoFe-LDH 和 MOOH 的特征峰几乎消失,在 1.32 V 时出现 Ni—OH 的峰并随着电位增加而强度增加。这归因于 CoFe-NO₃⁻ 的强 Cl^- 吸附,导致 Cl^- 富集,从而引发氯腐蚀过程。而 CoFe- Cl^- 的原位拉曼结果显示层间 Cl^- 有效地延缓了活性物质的氯化物腐蚀过程。Zheng 等^[7]的

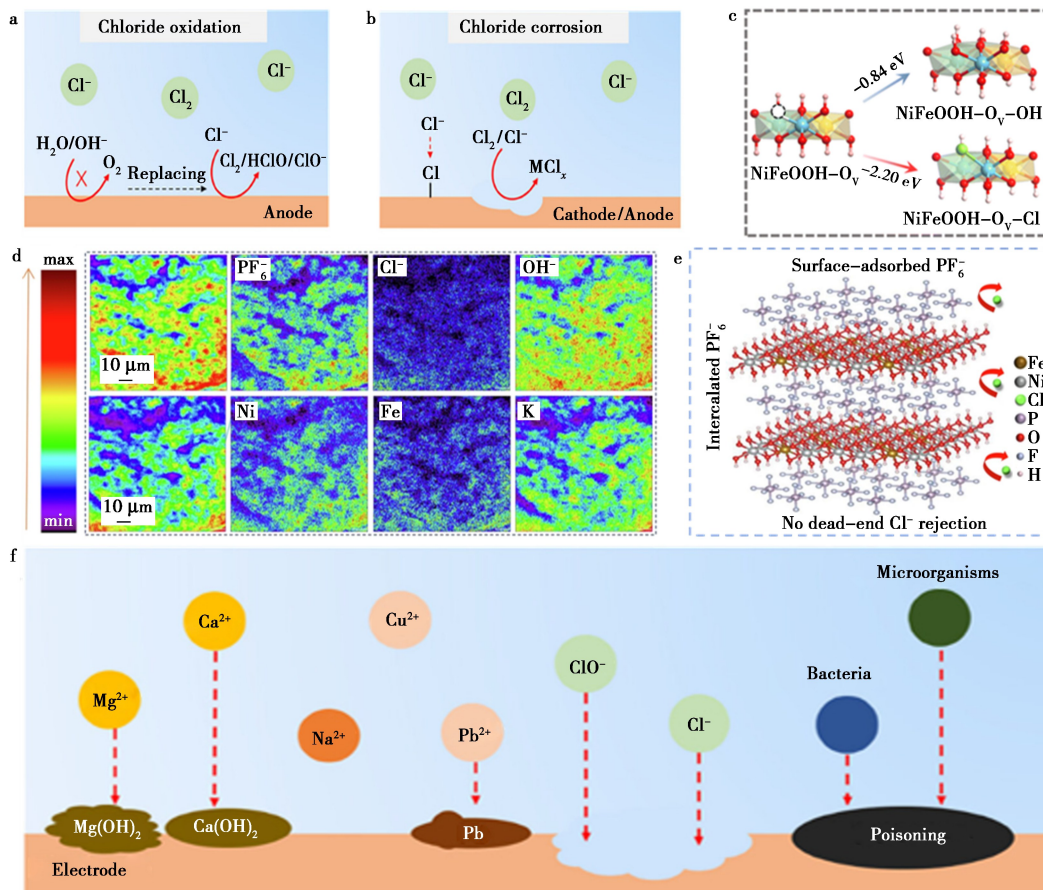
研究表明 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 因具有 ~ 0.8 nm 的较大晶格间距,允许 Cl^- 自发插入并取代部分 OH^- ,形成 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$ 结构,氯的饱和状态可起到结构缓冲的作用,其持续的浸出与补偿能避免氯离子腐蚀。南京大学 Li 等^[20]设计了含 CO_3^{2-} 的 CoFe-LDHs 防止 Cl^- 插层导致结构坍塌和失活。高负电荷密度的 CO_3^{2-} 使 CoFe- C_i 纳米片层间具有良好的排 Cl^- 性能。CoFe- C_i @GQDs 电催化剂在 1.25 A/cm² 的电流密度下电解海水制氢稳定运行 2800 h,OER 选择性接近 100%。

1.2.3 金属腐蚀溶出

在阳极高电位下 (>1.5 V vs. RHE), Cl^- 可被氧化为 ClO^- 等活性物种,加速催化剂的化学腐蚀;同时, Cl^- 的强配位能力促进金属活性组分溶出。

He 等^[8]发现 120 h 恒电流测试后, NiFe

LDH/NF 在无 PF_6^- 的海水中 Fe 的析出量为 1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,含 PF_6^- 的海水中 Fe 的析出量为 0.291 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。这一现象源于 PF_6^- 能够嵌入 LDH 的层间并吸附在电极表面,从而阻挡 Cl^- 并防止 Fe 析出。Wang 等^[21]将 MXene(Ti_3C_2) 与 NiFe 硫化物 ($(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}_2$) 结合, $(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}_2@ \text{Ti}_3\text{C}_2$ 的原位 X 射线光电子能谱 (in-situ XPS) 与 NiFeOOH @ Ti_3C_2 的光谱相似,证实了由 Ti_3C_2 诱导产生的高金属价态 NiFeOOH 物种是析氧反应 (OER) 的实际活性物种。为了进一步揭示增强活性和稳定性的原因,监测了 OER 后的溶解金属含量,引入 Ti_3C_2 后, Ni 有轻微溶解,铁的溶解被显著抑制,这可归因于 Ti_3C_2 与 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}_2$ 之间形成的 Ti—O—Fe 键的强拉力作用,该键能有效稳定 Fe 离子。Zhou 等^[22]制备了 FeMo-NiP_x,原位拉曼光谱显示开路电压下出现 MoO_4^{2-} 信号,并随着电压增



氯离子氧化(a)和氯离子腐蚀(b)示意图^[5];c. Cl^- 和 OH^- 在 NiFeOOH 的 O_v 吸附能比较^[14];
d. PF_6^- 插层的 NiFe LDH/NF 在 120 h 测试后的 PF_6^- 、 Cl^- 、 OH^- 、Ni、Fe 和 K 的 TOF-SIMS mapping^[8];
e. PF_6^- 嵌入及表面吸附机制用于抗 Cl^- 示意图^[8];f.海水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 沉淀示意图^[5]

图 1 海水中 Cl^- 腐蚀机制示意图

Fig.1 Schematic diagram of Cl^- corrosion mechanism in seawater

加 MoO_4^{2-} 峰减弱至消失,表明钼被氧化为 MoO_4^{2-} 并持续浸出。随时间变化的 XPS 表明, $\text{FeMo-NiP}_x/\text{NF}$ 中 MoO_4^{2-} 可以重新吸附在活性催化剂的表面,调控电子分布,同时调节镍和铁的 d 带中心,从而增强含氧中间体的吸附,提高 OER 的动力学。

1.3 钙镁沉积的协同劣化效应

除了海水中 Cl^- 引起的腐蚀外,碱性条件下的 HER 会生成 OH^- ,随着电解电流的增加,阴极表面的 pH 值会急剧升高,可能导致海水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,从而与 Cl^- 产生协同劣化效应(图 1f)^[5]。这些沉淀不仅物理覆盖活性位点,还会加剧 Cl^- 的局部富集,形成“腐蚀-沉积”的正反馈循环^[23]。

Guo 等^[24] 的研究表明,当未修饰的 CoO_x 催化剂在 HER 中电流密度超过 $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,溶液 pH 值升高至 9.5 并伴随大量沉淀物的生成。而 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$ 催化剂通过构建局部碱性微环境,使 OH^- 与路易斯酸位点强烈结合,显著减少了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 OH^- 的捕获,2 h 内几乎无沉淀物形成。Fu 等^[25] 构建了间隙硼掺杂钨(B-Os)催化剂,稳定性测试表明,未掺杂 B 的催化剂在海水经历 HER 20 h 后性能急剧下降。对稳定性测试后的电极进行 XPS 和 EDS 表征发现,Os 表面富集了大量 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。而 B-Os 催化剂的活性无明显衰减。旋转圆盘电极测试显示,其局部 pH 随电流密度增加而降低,表面未富集 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。这归因于间隙硼会引发钨位点的电子富集,并形成负电荷中心,抑制氯离子的腐蚀,同时促进水合氢离子的吸附,在天然海水中创造出局部酸性微环境,中和 OH^- ,有效避免了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的沉积。

2 海水电解催化剂设计与反应机制

针对氯离子对活性位点的毒化、晶格结构的破坏以及金属的溶出等多重侵蚀路径,研究者已发展出多维度的抗腐蚀设计策略。现有综述多按材料类别或反应类型进行归纳,缺乏基于腐蚀干预机制的结构化框架。为系统梳理不同策略之间的内在逻辑关系,从氯离子腐蚀的干预机制及其作用对象出发,构建了“主动调控—被动防御—全体系适配”的分层设计框架。

2.1 主动调控靶向干预 Cl^- 吸附动力学

主动调控型设计以催化剂活性位点为核心作

用对象,通过修饰催化剂的电子结构或构建动态吸附平衡,从源头削弱 Cl^- 的吸附能力与腐蚀活性,实现“以攻为守”的抗腐蚀效果。

2.1.1 电子结构调制

借助掺杂、界面工程,以及空位引入等手段调节活性金属位点的电子密度,可改变催化剂对 Cl^- 与反应中间产物的吸附能差异,提升催化选择性与抗腐蚀性。

掺杂主要通过调控电子结构从而调节催化剂的 d 带中心位置和优化中间体吸附能实现对 Cl^- 吸附的抑制和催化性能的提升。Song 等^[26] 采用 P 与 Ru 双掺杂策略调控 Fe_3O_4 的局部原子环境,制备的 $\text{Ru}/\text{P-Fe}_3\text{O}_4@ \text{IF}$ 催化剂中,钌/磷双掺杂使 $\text{Ru}/\text{P-Fe}_3\text{O}_4@ \text{IF}$ 的 d 带中心向费米能级靠近(图 2a),相对于 Fe_3O_4 , Cl^- 吸附能从 -0.25 降至 -1.38 eV ,同时优化 ΔG^* 至 -0.31 eV 。该催化剂在 $1 \text{ mol}/\text{L KOH}$ +海水中表现出优异 HER 性能, $1000 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下过电位仅 144 mV , $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下稳定运行 100 h 以上。Xu 等^[27] 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,促进 HER 动力学,降低水解的能垒。该催化剂在 $1000 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时过电位仅为 192 mV 。Ou 等^[28] 以镍钼泡沫(NMF)为反应基底,通过一步水热工艺制备 Mo 掺杂 Ni_3S_2 柱状阵列($\text{Mo-Ni}_3\text{S}_2/\text{NMF}$),暴露出丰富的活性位点改善表面电子构型,增强与 $^* \text{OH}$ (* 表示活性位点)的结合,但与 $^* \text{Cl}$ 的结合减弱。浙江大学 Wang 等^[29] 的研究表明将 V 掺入镍铁氢氧化物,可以有效地富集 OH^- ,同时抑制 Cl^- 的吸附,DFT 计算表明 NiFeV 催化剂 Cl^* 的吸附能为 2.04 eV ,高于 RuO_2 (0.04 eV)。V 掺入使 NiFeV/NF 在过电位为 472 mV 达到 $1.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的电流,是 NiFe/NF 的 1.7 倍。该工作直接证明了掺杂调控电子结构以抑制 Cl^- 吸附的有效性。

构建异质结界面是调节催化剂电子结构和表面吸附能力的有效策略。不同材料之间形成的界面协同作用,可以优化活性位点局部环境,降低其对氯离子的亲和性。中国海洋大学 Hou 等^[30] 的研究表明无定形的 WO_3 复合 CoP 纳米片(图 2b)可以有效调控活性位点的电子结构,W—O—Co 键的硬酸 W 位点倾向于吸附硬碱 OH^- ,抑制软碱 Cl^- 。DFT 计算表明相对于 CoP , $\text{WO}_3\text{-CoP}$ 表现出更高的 Cl^- 吸附能和更低的 OH^- 吸附能,使得该

催化剂在碱性海水阴离子交换膜 (AEM) 电解槽中稳定 250 h。海南大学 Tian 等^[31]设计了 $\text{Ni}_3\text{Se}_2@ \text{MoO}_3/\text{CF}$ 电极,该双功能电催化剂作为阳极和阴极时,仅需 1.84 V 即可输出 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,性能显著优于商业 $\text{Pt}/\text{C} \parallel \text{RuO}_2$ 体系 (2.05 V)。这归因于二维 Ni_3Se_2 支撑的 MoO_3 异质结提供了丰富的活性位点,两种复合材料之间的协同效应进一步增强了电荷转移,从而实现了高催化活性。Wang 等^[21]构建 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2@ \text{Ti}_3\text{C}_2$ 催化剂, Ti_3C_2 与 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$ 形成的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Fe}$ 键可高效锚定 Fe 位点、抑制金属溶出,提高催化剂的稳定性,同时 MXene 表面的负电荷官能团增强了抗 Cl^- 腐蚀能力。

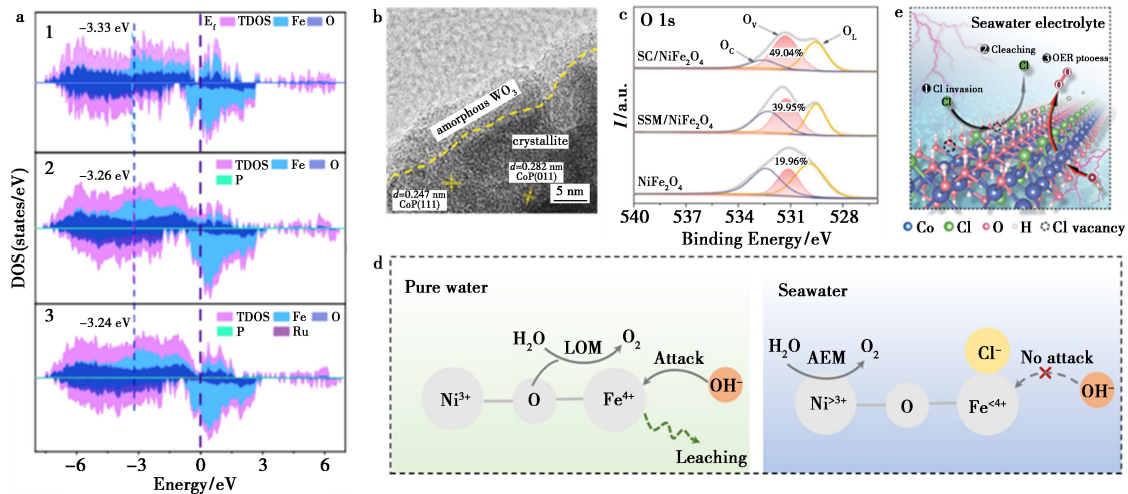
通过缺陷工程引入阴离子空位 (如氧空位) 或阳离子空位,可精准调控催化剂的电子结构、表面电子云分布及活性位点特性,同时优化反应中间体吸附强度、提升本征催化活性。此外,空位的存在还能优化电荷传输效率,进一步改善催化体系的稳定性。Liu 等^[32]通过在 NiFe_2O_4 引入氧空位 (图 2c),增强了 Cl^- 吸附,形成 $\text{Cl}^- \text{O}_v\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 。DFT 计算表明,OH 在 $\text{O}_v\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 上的吸附能 (-3.56 eV) 低于其在 NiFe_2O_4 上的吸附能 (-2.38 eV),表明氧空位有利于增强 OH^- 的吸附;Cl 在 $\text{O}_v\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 表面的吸附能 (-3.36 eV) 低于 NiFe_2O_4 表面的吸附能 (-2.38 eV),导致 Cl 更容易占据 $\text{O}_v\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ 上的氧空位,形成 $\text{Cl}^- \text{O}_v\text{-NiFe}_2\text{O}_4$,稳定尖晶石结构并防止铁活性位点的浸出。该催化剂作为双功能电极在碱性海水中保持 250 h 稳定性,优于商业 $\text{Pt}/\text{C}-\text{RuO}_2$ (13 h)。青岛科技大学 Chi 等^[33]设计了一种富含氧空位的镍基催化剂 ($\text{V}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Fe}$)。结合理论计算和实验表征证实,氧空位能够调控局部电荷分布,降低 NiOOH 的形成电势,并加速催化剂的表面重构,促进高价位 Ni^{4+} 的形成。 Ni^{4+} 作为硬路易斯酸,对 OH^- 表现出强选择性吸附,有效避免了 Cl^- 的竞争和腐蚀,从而在碱性海水作为 AEM 电解槽阳极实现了 $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 下超 200 h 的稳定运行。

2.1.2 动态吸附调控

利用 Cl^- 与特定金属位点的可逆配位作用,构建动态吸附平衡,是近年来出现的一种创新性策略。该策略的核心在于,不是将 Cl^- 视为必须完全阻挡的“敌人”,而是通过设计特殊的活性位点,使其与 Cl^- 发生可控、可逆的相互作用^[34,35]。

这既能避免 Cl^- 对核心活性位点造成永久毒化,又能借助动态配位结构调节催化剂的电子态,部分体系下还可进一步提升本征催化活性,实现对氯离子的“变害为利”。Duan 等^[15]开发的 Ir/CoFe-LDH 催化剂是这一策略的典范。研究者将原子级分散的 Ir 位点锚定在 CoFe-LDH 载体上。在电解过程中, Ir 位点优先与溶液中的 Cl^- 形成动态配位结构。原位表征和密度泛函理论 (DFT) 计算证实, Ir/CoFe-LDH 在海水中 OER 性能的提升源于 Ir 上 Cl 和 OH 配位状态的动态调节。这一动态过程的关键在于, Ir 位点充当了“诱饵”或“缓冲层”,有效阻止了 Cl^- 直接吸附并毒化 Co 或 Fe 这些主要的 OER 活性中心。该催化剂在模拟工业条件的 $6 \text{ mol}/\text{L NaOH}+2.8 \text{ mol}/\text{L NaCl}$ 电解液中,在 $400\sim 800 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的高电流密度下稳定运行超过 1000 h, OER 选择性超过 99%,且 ICP-MS 测得 Ir 的溶出量极低,仅为 $9.558 \mu\text{g}/\text{L}$ 。这种动态配位机制突破了“ Cl^- 必为毒物”的传统认知,为催化剂设计提供了新视角。

Liu 等^[36]的研究发现 Cl^- 对 NiFe LDH 的碱性海水 OER 具有促进作用。 Cl^- 特异性吸附于 Fe 位点,抑制 Fe 浸出并稳定晶格氧,同时提升 Ni 价态,促使 OER 机制 (图 2d) 从晶格氧机制 (LOM) 转为吸附质演化机制 (AEM)。基于该催化剂的商用碱性电解槽 (电极面积 120 cm^2),电解海水时电耗降低 20.7%,在 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下稳定运行 100 h,实现了高效稳定的直接碱性海水电解。Zhuang 等^[35]提出结构缓冲工程策略,设计 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 催化剂用于海水分解。其晶格 Cl^- 作为结构缓冲剂,通过持续浸出为海水 Cl^- 入侵预留空位,避免催化剂失活 (图 2e)。该催化剂 OER 选择性达 99.6%,60000 秒内保持 99.9% 初始电流密度,在 1.63 V (vs. RHE) 下电流密度达 $330.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$,是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 45.9 倍,为海水电解催化剂的稳定性设计提供了新方向。Liu 等^[37]报道了一种非晶态光耦合电催化剂 $\text{Cl-Co}/\text{CoO}_x\text{-p@GF}$,用于碱性海水电解。催化剂整合晶格氯与非晶结构,晶格氯作为结构缓冲剂,通过浸出与海水 Cl^- 入侵的平衡,抑制催化剂失活,还能终止表面重构并形成稳定层。卟啉的光敏性与缺陷-氯协同作用提升活性,可见光辅助下, $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下过电位为 385 mV, OER 选择性 98%,稳定运行超 100 h,为高效稳定海水电解提供新方案。动态吸附调控策略打破了传统“完全排斥 Cl^- ”的设计思



a. Ru/P-Fe₃O₄@IF(1), P-Fe₃O₄@IF(2) 和 Fe₃O₄@IF(3) 对 HERA 的态密度图^[26]; b. WO₃/CoP 的 HRTEM 图^[30]; c. O 1s 的 XPS 谱图^[32]; d. 碱性纯水和碱性海水 OER 机理示意图^[36]; e. 晶格 Cl⁻ 保护催化剂免受 Cl⁻ 腐蚀和失活的机理模型^[35]

图 2 防 Cl⁻ 腐蚀的调控手段

Fig.2 Measures for preventing corrosion by Cl⁻

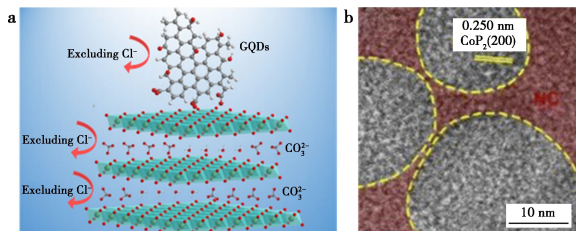
维定式,通过精准的活性位点设计,将 Cl⁻ 的负面影响转化为可控甚至有益的因素。

2.2 被动防御构建多层次抗腐蚀屏障

被动防御型设计不改变活性位点的本征电子性质与催化特性,而是通过层间工程或表面修饰构建物理或化学屏障,阻断 Cl⁻ 的吸附与渗透路径,实现“以守为固”的保护效果,是当前抗氯催化剂设计的主流方向。

2.2.1 层间工程

层状双氢氧化物(LDHs)等层状材料的层间离子具有可交换性,插入尺寸匹配、结合力强的阴离子可形成“离子屏障”,抑制 Cl⁻ 的层间渗透。Fan 等^[20]利用 CO₃²⁻ 的三角平面构型与 LDHs 层间形成强静电相互作用抑制 CoFe-C_i 催化剂结构坍塌,同时在其表面锚定带负电荷的石墨烯量子点(GQDs)阻止 Cl⁻ 在 CoFe-C_i 纳米片表面吸附,



a. CoFe-C_i@GQDs 海水环境中抗氯离子腐蚀性能示意图^[20]; b. NC@CoOH/CoP₂/NF 的 HR-TEM 图^[38]

图 3 层间工程和表面屏蔽抗 Cl⁻ 腐蚀示意图

Fig.3 Schematic diagram of interlayer engineering and surface shielding against Cl⁻ corrosion

形成“层间阻断-表面排斥”双重防御(图 3a)。使得 Co 和 Fe 位点 OER 决速步 $\Delta G(1.80$ 和 $2.14 \text{ eV}) < \text{ClOR 决速步 } \Delta G(3.02$ 和 $2.94 \text{ eV})$ 。TOF-SIMS 显示,该 CoFe-C_i@GQDs 催化 Cl⁻ 的深度分布低于 CoFe-C_i 和 CoFe-N_i,在 $\sim 1.25 \text{ A/cm}^2$ 下稳定运行 2800 h, OER 选择性接近 100%。基于该催化剂的光伏电解装置,太阳能到氢能转换效率达 18.1%。

He 等^[8]的研究中提出单阴离子工程策略,在电解质中添加 PF₆⁻,电场驱动下 PF₆⁻ 同时插入 NiFe LDH 层间并吸附于表面。嵌入 PF₆⁻ 后晶格间距从 0.774 扩大至 0.784 nm,暴露更多活性位点,同时表面 PF₆⁻ 形成致密排 Cl⁻ 层。该催化剂在 1 mol/L KOH+海水(取自青岛市)中,1 A/cm² 下稳定运行 5000 h,2 A/cm² 下稳定 2300 h,稳定性较无添加剂体系提升 40 倍以上。恒电位分子动力学(CPMD)模拟证实,3 个 PF₆⁻ 分子可将 Cl⁻ 排离电极表面约 2 Å。该策略同样适用于 CoFe LDH,使其在 2 A/cm² 下稳定运行超过 1200 h,成为目前报道最稳定的 CoFe 基海水氧化阳极之一。

青岛能源所 Liang 等^[39]通过二价阴离子插层策略,合成 Fe(OH)₃-Ni(SO₄)_{0.3}(OH)_{1.4}-Ni(OH)₂,理论模拟证实,插层的二价阴离子(SO₄²⁻ 和 CO₃²⁻)能够减弱氯在催化剂表面的吸附强度(-0.526 eV),优于 Ni(OH)₂ 和 Ni(-3.034 和 -0.795 eV),该电极在 80°C 的 6 mol/L KOH+

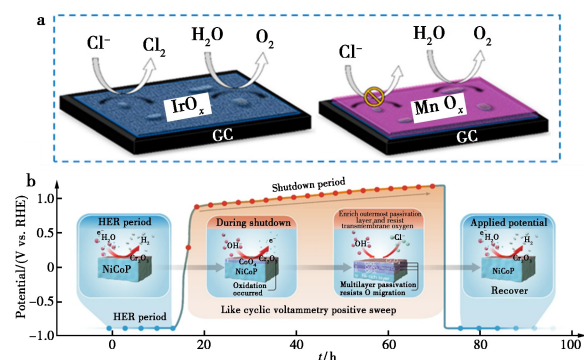
海水两电极体系保持 250 h 稳定性。

2.2.2 表面屏蔽

在表面构建致密的屏蔽层,依靠空间位阻或静电排斥阻止 Cl^- 接近活性位点,是另一种有效的被动防御策略。屏蔽层可分为导电型(如碳基材料)与绝缘型(如氧化物),前者需兼顾导电性与抗腐蚀性,后者需控制厚度以减少传质阻力^[40-42]。

碳层可以作为保护层,保护内部催化剂免受腐蚀,并提高材料的导电性。Wang 等^[38]合成了氮掺杂碳(NC)层包裹的 $\text{Co}(\text{OH})\text{F}/\text{CoP}_2$ 催化剂(图 3b),形成的导电纳米层可以保护内部催化剂防止溶解。同时,纳米层与分散的金属磷化物之间的电子转移有效地调整了活性中心周围的电子结构,提高催化剂的 HER 活性。该催化剂在碱性海水中 $1000 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度时,过电位仅为 237 mV。金属也可作为导电屏蔽层。

绝缘型屏蔽层虽导电性较差,但化学稳定性优异。Vos 等^[43]设计了 MnO_x 隔离层,并将其沉积在 IrO_x 上,CIOR 的选择性从 86%降低至 7%,研究表明 MnO_x 沉积物本身不具备催化活性,而是充当了抗氯屏障并且允许 H_2O 和 O_2 的传输(图 4a)。Sha 等^[44]首次揭示间歇性海水电解中阴极的氧化与卤离子腐蚀问题,创新设计 $\text{NiCoP}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 阴极催化剂。其原位形成的磷酸盐钝化层可保护金属活性位点、排斥卤离子,且能动态恢复。该催化剂在 $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 碱性海水中实现 10000 h 稳定运行,电压衰减率仅 $0.5\%/ \text{kh}$,高电流密度下亦表现优异,为可再生能源驱动的海水电解提供新路径(图 4b)。



a. MnO_x 层耐氯腐蚀的示意图^[43];

b. 间歇电解过程中钝化膜的形成与恢复过程^[44]

图 4 氧化物屏蔽层示意图

Fig.4 Schematic diagram of the oxide shielding layer

2.3 协同电解质与器件

协同电解质与器件设计突破了催化剂本体设

计的局限,以整个电解体系为作用对象,通过调控电解介质的微环境或优化器件结构,实现催化剂、电解质与器件的协同抗腐蚀,这是电解海水迈向工业化的关键方向。

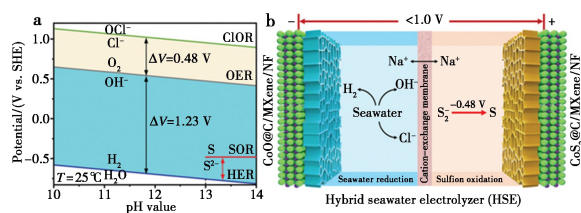
2.3.1 介质微环境调控

基于电解质添加剂或催化剂自身特性构建局部微环境,可同时抑制 Cl^- 腐蚀与钙镁离子沉积。青岛科技大学 Wang 等^[25]的 B-Os 催化剂在碱性海水中可构建局部酸性微环境:富电子 Os 位点促进 H_3O^+ 富集,电流密度增到 $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$, pH 降低 0.7 个单位。同时抑制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,增强 OH^- 对 Cl^- 的竞争吸附。该催化剂与 RuO_2 阳极组装的 AEM 电解槽,在 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 下仅需 1.73 V 电压,稳定运行 400 h,制氢成本低至 0.808 美元/GGE,低于美国能源部 2.0 美元/GGE 的目标。 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CoO}_x$ 催化剂^[24]通过类似机制,在阴极表面形成局部碱性环境,促进 HER 的同时消耗质子, pH 值随着电压从 0.10 V vs. RHE 到 -0.10 V vs. RHE 升高 5.3 个单位。该体系析氢效率高达 93%,在海水 pH 8.5 时, $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度 2 h 内几乎无沉淀物形成。阿德莱德大学 Qiao 等^[23]报道了 Pt/WO_2 催化剂, WO_2 原位形成 H_xWO_y 储存 H_3O^+ ,在 Pt 表面富集形成类局部酸性环境并抑制沉淀。在天然海水中, Pt/WO_2 的局部保持 pH 9.5 以下,而 Pt/C 的局部升至 pH 12 并伴随沉淀形成。同时随着 Pt/WO_2 中 Pt 含量的增加,催化剂表面的局部 pH 值下降,电流密度提高,表明催化剂表面较低的局部 pH 值有利于 HER。该催化剂在天然海水电解中,于 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度稳定运行 500 h 以上。

2.3.2 阳极氧化反应替代策略

为从根本上规避海水电解体系中氯离子氧化反应(CIOR)及其诱发的催化剂腐蚀与性能衰减问题,研究人员提出替代阳极氧化反应策略——选取热力学优先级更高(氧化电位更低)的反应替代传统析氧反应(OER),在降低电解能耗的同时,从源头阻断析氯反应的发生路径^[45-47],并有助于从工业废水中去除某些有害化学物质(如尿素、硫离子和胂),且无需额外成本。尿素氧化反应的阳极平衡电位(约 0.37 V vs. RHE)显著低于析氧反应(1.23 V vs. RHE)与析氯反应(1.36 V vs. RHE),可在避免高电位触发析氯反应的同时,降低电解体系的整体能耗^[48-50]。Guo 等^[51]报道了一种 $\text{Ru}/\text{P}-\text{NiMoO}_4@ \text{NF}$ 催化剂,耦合尿素氧化

反应(UOR)替代析氧反应,避免海水电解中氯析出,实现无氯节能制氢,同时降解尿素。该催化剂具有优异双功能活性,阴极 HER 在 3000 mA/cm^2 电流密度下仅需 0.23 V ,阳极 UOR 仅需 1.46 V 可达到 1000 mA/cm^2 电流密度,两电极体系驱动 500 mA/cm^2 电流密度仅需 1.73 V ,稳定运行 145 h 。DFT 证实双掺杂可调制 d 带中心,增强反应物吸附,为海水电解与尿素净化耦合提供新策略。硫离子(S^{2-})的阳极氧化反应具有极低的热力学电位,其氧化产物为可溶性多硫化物(如 S_2^{2-} 、 S_n^{2-} 等),可完全规避氯离子参与电极反应,从根本上解决氯腐蚀问题^[52]。Zhang 等^[52]提出耦合硫离子氧化(SOR)与海水电解的节能制氢新策略。以低电位 SOR 替代析氧反应,槽压低至 0.97 V ,节能 60% ,规避氯化学引发的阳极腐蚀(图 5)。Xiao 等^[53]针对 Co_3S_4 参与的硫离子氧化反应,提出 S^{2-} 逐步氧化成短链多硫化物后继续氧化成 S_8 的反应机制,搭建的全新混合海水电解装置可同时用于阳极的硫离子氧化和阴极的海水还原,实现低能耗制氢及高效处理含硫污水。



a. 碱性条件下 SOR、HER、OER 和 ClOR 的 Pourbaix 图;
b. 将海水还原与 SOR 耦合,在 1.0 V 以下电池电压下制氢的示意图

图 5 阳极氧化反应替代示意图^[52]

Fig.5 Schematic diagram of anodic displacement reaction^[52]

除尿素与硫离子外,醇类(如甲醇、乙二醇)、胺类等小分子化合物的阳极氧化反应因其低过电位特性,被视为替代析氧反应的潜在选择^[54]。这类反应通常能在析氯反应触发电位之前达到较高电流密度,通过优先占据阳极活性位点并发生氧化反应,从动力学层面抑制氯离子的吸附与氧化,从而避免其对催化剂的腐蚀作用。甲醇(CH_3OH)作为最简单的醇类,价格低廉、来源广泛且氧化电位较低($\sim 0.103 \text{ V vs. RHE}$),因此甲醇氧化反应(MOR)被认为是替代析氧反应(OER)制氢的理想选择^[54,55]。Xiang 等^[56]设计了一种 $\text{Co}(\text{OH})_2 @ \text{HOS}/\text{CP}$ 双功能催化剂,利用甲醇氧化反应替代析氧反应,集成的双电极电

槽在 1.497 V 电压下可输出 10 mA/cm^2 的电流密度,阳极和阴极反应的法拉第效率均达到 100% ,且连续运行 20 h 无明显衰减。

上述案例表明,无论是电子结构调控、屏蔽层设计,还是阳极反应替代,其核心均在于实现对 Cl^- 吸附行为的“智能化”管理。未来,借助更先进的原位表征技术和理论模拟,深入理解不同金属与 Cl^- 之间的动态配位化学,将有助于设计出更多高效且稳定的动态响应型催化剂。

3 模拟与真实海水体系的性能差异分析及测试标准

实验室研究多采用模拟海水,而工业化应用则需面对真实海水的复杂成分,二者组分的差异导致催化剂性能评价存在显著偏差。明确这些差异并建立标准化测试体系,是推动催化剂从实验室走向工业化的关键。

3.1 两种体系的组分与工况差异

模拟海水通常采用 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液,或添加少量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的混合溶液,组分单一且稳定;而真实海水则含有多种离子、有机物及微生物,且其成分随海域和水深变化。例如,大西洋海水盐度较高,太平洋海水盐度较低^[57],这些差异均会影响催化剂的性能。

工况差异同样显著。实验室测试多采用恒电流或恒电位模式,温度和压力保持恒定;而在真实海洋环境中,温度波动、波浪冲击(渤海波高为 $0.2 \sim 0.4 \text{ m}$)及生物附着等因素,均会加剧催化剂性能的衰减。Xie 等^[58]的研究表明,在不同海浪波形(恒流、乱流等)、波高和波宽条件下,相变迁移过程中的传质效果存在显著差异,一定程度的海浪冲击有助于防止界面浓度极化。

3.2 性能评价的偏差来源与实例分析

催化剂在两种体系中的性能差异主要源于 Cl^- 浓度波动、钙镁沉积、有机物毒化及微生物腐蚀 4 个方面。其中, Cl^- 浓度的波动是导致性能差异的主要因素。天然海水中的 Cl^- 浓度随潮汐和盐度动态变化,加剧活性位点的竞争性毒化作用。不溶性钙镁沉淀物的形成同样阻碍了海水电解过程。当局部 pH 值升高时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可能在电极表面沉积,导致催化剂中毒并堵塞电极表面。此外,真实海水中存在的天然有机物以及微生物污染也可能限制催化剂的长期稳定性。

Guo 等^[24]对比了 CoO_x 与 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$ 在模拟

海水与天然海水中的性能: CoO_x 在天然海水中使用 50 h 后电流密度几乎降至零,而在碱化海水中使用 100 h 后活性损失约 47%; $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$ 在天然海水中的性能优于 CoO_x 在碱化海水中的性能,在 1.9 V 下稳定运行超过 200 h,证实了真实海水组分对催化剂性能的显著影响。Xie 等^[58]的浮式平台在实验室模拟海洋环境下实现了超过 500 h 的稳定运行,而在真实海洋环境中,面对 3~8 级海风和 0.3~0.9 m 浪高的条件下,连续稳定运行 10 d,验证了工况差异对系统稳定性的影响。

3.3 标准化测试体系的构建建议

目前电解海水研究中所采用的模拟体系差异较大,涵盖从单一 NaCl 溶液到复杂人工海水配方不等,但缺乏系统化的分级评价框架,导致不同研究之间的数据可比性有限。为建立由简至繁、可控递进的评价路径,基于真实海水中主要失活因素的复杂度递进的原则,提出“分级模拟海水体系”的构建思路。具体包括基础级(0.5 mol/L NaCl+1 mol/L KOH)模拟核心离子,进阶级(添加 50 mmol/L Mg^{2+} +10 mmol/L Ca^{2+})模拟沉淀效应,及高级(添加 1 mg/L 腐殖酸+ 10^7 cells/mL 微生物)模拟真实海水的复杂性。

搭建动态工况测试平台,集成温度控制系统(0~30 陆 $^{\circ}\text{C}$)、波浪模拟装置(流速 0~2 m/s)及电流波动模块(变异系数 0~35%),以复现海洋工况。Xie 等^[58]已构建了类似平台,成功模拟了不同海浪条件下的电解过程。

建立全生命周期表征体系,采用“非原位+原位”相结合的表征方案,非原位表征(如 ICP-MS、XPS)用于监测金属溶出与结构变化;原位表征(如原位拉曼、TOF-SIMS、原位红外)则用于追踪反应过程中 Cl^- 的吸附与沉淀形成。He 等^[8]通过原位拉曼光谱和 X 射线吸收谱,系统揭示了 PF_6^- 在电解过程中的动态行为,为表征方案提供了重要参考。中国科学院 Lu 等^[59]已基于此思路构建了测试平台,其开发的催化剂在模拟海水及真实海水以 400 mA/cm² 电流密度下测试约 150 h,为工业化筛选提供了可靠依据。

4 结论与展望

综上所述,电解海水制氢技术的核心瓶颈在于 Cl^- 引发的催化剂腐蚀与失活问题。系统阐述了 Cl^- 对活性位点的毒化、晶格结构的破坏以及金属腐蚀溶出的三重动态侵蚀机制,创新性地提

出了“主动调控-被动防御-全体系适配”的催化剂设计策略。主动调控通过电子结构调节与动态吸附平衡优化吸附选择性;被动防御借助层间工程与表面屏蔽构建抗腐蚀屏障;全体系适配则通过介质调控与阳极反应替换实现多维度协同。尽管电解海水催化剂的设计与抗腐蚀机制研究已取得显著进展,但要实现工业化突破,仍需在以下 4 个方面开展深入研究。

(1) 未来的催化剂需具备“感知-响应-修复”的动态特性。通过引入 pH 敏感聚合物等智能响应单元,能够实时感知 Cl^- 浓度及局部 pH 变化,进而触发 PF_6^- 等斥氯物种的可控释放;同时,利用催化剂的原位重构特性,在反应过程中自发修复被 Cl^- 侵蚀的活性位点。

(2) 在设计动态自修复催化剂的基础上,构建从原子级到器件级的多尺度抗腐蚀体系,与动态催化剂形成协同防护效应。在原子尺度,依托掺杂调控电子结构,增强活性位点的抗腐蚀能力;在纳米尺度,利用层间工程与表面屏蔽构筑物理与化学双重防护,减少 Cl^- 与活性位点的接触;在宏观尺度,结合电解质调控与器件优化,进一步强化整体抗腐蚀性能。发展核壳结构催化剂,结合 PF_6^- 等电解质及波浪补偿器件,有望实现从活性位点到器件的全维度长效保护,进一步放大动态催化剂的抗腐蚀效果。

(3) 发展高时空分辨的原位表征技术与高通量计算方法,为催化剂设计及多尺度抗腐蚀体系构建提供高效研发路径。利用原位冷冻电镜追踪 Cl^- 的晶格渗透过程,借助原位同步辐射 X 射线吸收光谱(in-situ XAS)监测活性位点的动态演化,精准捕捉腐蚀机制与修复过程;结合机器学习与 DFT 计算,建立“结构-电子性质-抗腐蚀性能”的定量关系模型,实现催化剂的高通量筛选与定向设计。该方法可将催化剂开发周期从两年缩短至 3 个月,大幅提升研发效率,为前述两大方向的落地提供坚实的技术支撑。

(4) 开发低能耗预处理技术是提升海水电解整体效率和选择性的关键,更是衔接三者、保障催化剂长期稳定运行的重要基础,从源头为催化剂“减负”。海水中原有的重金属、有机污染物、悬浮颗粒等杂质,会毒化催化剂活性位点、堵塞反应通道,加剧 Cl^- 的腐蚀作用,直接影响动态自修复催化剂的性能发挥及多尺度抗腐蚀体系的防护效果。在去除有害杂质的同时保留离子导电性,

从源头降低催化剂的腐蚀损耗,为海水电解工业化落地奠定基础。采用电容去离子(CDI)技术能够高效去除重金属和有机污染物,减少杂质对催化剂活性位点的毒化;借助膜预处理技术可有效去除海水中的悬浮颗粒、细菌和微生物,避免其堵塞催化剂活性位点并加剧腐蚀。预处理与电解的集成能够有效净化反应环境,从源头降低催化剂的腐蚀损耗,与前三者形成“预处理保催化、催化促高效、表征助优化”的良性循环,实现外部净化反应环境与内部优化催化剂性能的协同提升。

综上所述,低能耗预处理技术为催化剂的设计与保护提供了清洁且稳定的反应环境,动态自修复催化剂与多尺度抗腐蚀体系的构建是实现核心抗腐蚀性能的关键,原位表征技术与高通量计算方法的应用则加速了技术的迭代升级。4个方向的协同推进,方能有效促进海水电解催化剂的长期稳定性及其工业化应用的实现。

参考文献:

- [1] Kang X, Yang F N, Zhang Z Y, Liu H M, Ge S Y, Hu S Q, Li S H, Luo Y T, Yu Q M, Liu Z B, Wang Q, Ren W C, Sun C H, Cheng H M, Liu B L. *Nat. Commun.*, 2023, **14**(1): 3607.
- [2] Yu L, Ning M H, Wang Y, Yuan C Q, Ren Z F. *Nat. Rev. Mater.*, 2025, **10**(11): 857-873.
- [3] He W J, Li X X, Tang C, Zhou S J, Lu X Y, Li W H, Li X, Zeng X Y, Dong P, Zhang Y J, Zhang Q. *ACS Nano*, 2023, **17**(22): 22227-22239.
- [4] Zhang H M, Zuo L H, Li J K, Zhang S F, Guo J X, Li X P, Liu G, Wang P, Sun J F. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2024, **187**: 123-140.
- [5] Wu Z J, Li J H, Ying J, Janiak C. *Small*, 2025, **21**(31): 2504302.
- [6] Li M Z, Niu H J, Li Y L, Liu J W, Yang X Y, Lv Y Z, Chen K P, Zhou W. *Appl. Catal. B Environ.*, 2023, **330**: 122612.
- [7] Zheng W, Zheng X R, Lu Q, Cao Y H, Wang Y, Fu H P, Zhang J F, Deng Y D, Hu W B. *Rare Met.*, 2024, **43**(7): 3074-3083.
- [8] He X, Yao Y C, Zhang L M, Wang H F, Tang H, Jiang W L, Ren Y C, Nan J, Luo Y S, Wu T W, Luo F M, Tang B, Sun X P. *Nat. Commun.*, 2025, **16**(1): 4998.
- [9] Xin Y M, Hua Q Q, Li C J, Zhu H D, Gao L G, Ren X F, Yang P X, Liu A M. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**(35): 23147-23178.
- [10] Zhang B, Xiao R, Liu L, Liu X, Deng Y, Lv Q, Wu Z, Du Y, Li Y, Xiao Z, Wang L. *Chin. J. Catal.*, 2025, **70**: 388-398.
- [11] Wu X H, Zhou S, Wang Z Y, Liu J S, Pei W, Yang P J, Zhao J J, Qiu J S. *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**(34): 1901333.
- [12] Su H L, Liao W, Mo S X, Wang H J, Cao Y H, Yu H, Wang H F. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, **36**(14): e18373.
- [13] Li Z S, Li B L, Yu M, Yu C L, Shen P K. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2022, **47**(63): 26956-26977.
- [14] Yin S X, Zhai Z X, Guan F Y, Ning Z H, Sun Z L, Wu J, Jiang W J, Luo L, Yin S B. *Chem. Sci.*, 2026, **17**(1): 214-224.
- [15] Duan X X, Sha Q H, Li P S, Li T S, Yang G T, Liu W, Yu E D, Zhou D J, Fang J J, Chen W X, Chen Y Z, Zheng L R, Liao J W, Wang Z Y, Li Y P, Yang H B, Zhang G X, Zhuang Z B, Hung S F, Jing C F, Luo J, Bai L, Dong J C, Xiao H, Liu W, Kuang Y, Liu B, Sun X M. *Nat. Commun.*, 2024, **15**(1): 1973.
- [16] Yu Y, Zhou W, Zhou X H, Yuan J S, Zhang X W, Wang L J, Li J Y, Meng X X, Sun F, Gao J H, Zhao G B. *ACS Catal.*, 2024, **14**(24): 18322-18332.
- [17] Fajardie F, Tempere O, Manoli J M, Djega-mriadassou G, Blanchard G. *Faraday Trans.*, 1998, **94**(24): 3727-3735.
- [18] Xiao M J, Wu Q B, Ku R Q, Zhou L J, Long C, Liang J W, Mavrič A, Li L, Zhu J, Valant M, Li J, Zeng Z H, Cui C H. *Nat. Commun.*, 2023, **14**(1): 5356.
- [19] Shen X R, Liu W C, Liu M Z, Jin H B, Su Y F, Li N, Li J B, Xiong Z Y, Feng C H, Kang J X, Guo L. *J. Energy Chem.*, 2025, **108**: 567-576.
- [20] Fan R L, Liu C H, Li Z H, Huang H T, Feng J Y, Li Z S, Zou Z G. *Nat. Sustain.*, 2024, **7**(2): 158-167.
- [21] Wang J Q, Liu Y, Yang G C, Jiao Y Q, Dong Y M, Tian C G, Yan H J, Fu H G. *Nat. Commun.*, 2025, **16**(1): 1319.
- [22] Zhou J S, Liu L H, Ren H X, Li L M, Song W, Li N, Shi X X, Kou C D, Sun Y T, Han M, Wang H B, Han J R, Liu K N, Momo C D, Liu Y Y, Feng D H, Zhu W J, Chen S H, Jiang H, Liu Y C, Liang H Y. *Inorg. Chem. Front.*, 2024, **11**(2): 498-507.
- [23] Bao D Y, Huang L S, Gao Y J, Davey K, Zheng Y, Qiao S Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**(50): 34711-34719.
- [24] Guo J X, Zheng Y, Hu Z P, Zheng C Y, Mao J, Du K, Jaroniec M, Qiao S Z, Ling T. *Nat. Energy*, 2023, **8**(3): 264-272.
- [25] Fu X W, Li H D, Zong Y X, Xiao W P, Wang J S, Li H, Ma T Y, Wu Z X, Wang L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,

- 64(40)** : e202512710.
- [26] Song L, Guo L L, Mao J Y, Li Z P, Zhu J W, Lai J P, Chi J Q, Wang L. *ACS Catal.*, 2024, **14(9)** : 6981-6991.
- [27] Xu W C, Fan G L, Zhu S L, Liang Y Q, Cui Z D, Li Z Y, Jiang H, Wu S L, Cheng F Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(48)** : 2107333.
- [28] Ou W J, Zhang W B, Qin H R, Zhou W J, Tang Y, Gao Q S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, **655** : 852-862.
- [29] Qi M H, Qin M K, Wang H, Lin B B, Chen J D, Shi X Y, Du X, Mao S J, Zhao J P, Zhang H, Xi L L, Wang Y. *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, 2024, **356** : 124259.
- [30] Yan D, Cheng X T, Dong X X, Wang H, Chang X C, Xia C H, Jin Y C, Hou C C. *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, 2026, **384** : 126203.
- [31] Feng S Y, Gu C S, Yu Y H, Rao P, Deng P L, Li J, Kang Z Y, Tian X L, Wu Z F. *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11(22)** : 11740-11747.
- [32] Liu T, Zhao S Y, Zhong H X, Wang J, Guan D Q, Yu J, Yu N, Wang Y, Ni M. *Nano Mater. Sci.*, 2025, doi: 10.1016/j.nanoms.2025.07.005.
- [33] Mao H M, Liu X B, Cui T, Tang J H, Su Z, Chi J Q, Chai Y M, Wu Z X, Wang L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, **64(41)** : e202511867.
- [34] Jiang H L, He Q, Li X Y, Su X Z, Zhang Y K, Chen S M, Zhang S, Zhang G Z, Jiang J, Luo Y, Ajayan P M, Song L. *Adv. Mater.*, 2019, **31(8)** : 1805127.
- [35] Zhuang L Z, Li J K, Wang K Y, Li Z H, Zhu M H, Xu Z. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32(25)** : 2201127.
- [36] Liu H, Shen W, Jin H Y, Xu J, Xi P X, Dong J C, Zheng Y, Qiao S Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62(46)** : e202311674.
- [37] Liu K, Ye J T, Lei L, Deng K Y, Bo T, Han X, Guo X H, Guo X, Huang L F, Wang D G. *Nano Energy*, 2025, **142** : 111221.
- [38] Wang Y X, Fan C, Wang K, Wang Y Q. *Dalton Trans.*, 2024, **53(37)** : 15509-15516.
- [39] Lu J J, Liu Y, Liang H P. *Sci. China Chem.*, 2024, **67(2)** : 687-695.
- [40] Deng P J, Xue R R, Lu J J, Tsiakaras P. *Adv. Energy Mater.*, 2025, **15(14)** : 2405749.
- [41] Vos J G, Bhardwaj A A, Jeremiasse A W, Esposito D V, Koper M T M. *J. Phys. Chem. C*, 2022, **126(48)** : 20314-20325.
- [42] Esposito D V. *ACS Catalysis*, 2018, **8(1)** : 457-465.
- [43] Vos J G, Wezendonk T A, Jeremiasse A W, Koper M T M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140(32)** : 10270-10281.
- [44] Sha Q H, Wang S Y, Yan L, Feng Y S, Zhang Z, Li S H, Guo X L, Li T S, Li H, Zhuang Z B, Zhou D J, Liu B, Sun X M. *Nature*, 2025, **639(8054)** : 360-367.
- [45] Liu T, Lan C, Tang M, Li M X, Xu Y T, Yang H R, Deng Q Y, Jiang W C, Zhao Z Y, Wu Y F, Xie H P. *Nat. Commun.*, 2024, **15(1)** : 8874.
- [46] Yu Z P, D'olimpio G, Huang H L, Kuo C N, Lue C S, Nicotra G, Lin F, Boukhvalov D W, Politano A, Liu L F. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34(39)** : 2403099.
- [47] Zhang J Y, Zeng Y, Xiao T Y, Tian S, Jiang J. *Inorg. Chem.*, 2024, **63(38)** : 17662-17671.
- [48] Jiang H, Sun M Z, Wu S L, Huang B L, Lee C S, Zhang W J. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(43)** : 2104951.
- [49] Zhu D D, Zhang H Y, Miao J H, Hu F X, Wang L, Tang Y J, Qiao M, Guo C X. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10(7)** : 3296-3313.
- [50] Xu Q L, Yu T Q, Chen J L, Qian G F, Song H N, Luo L, Chen Y L, Liu T Y, Wang Y Z, Yin S B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13(14)** : 16355-16363.
- [51] Guo L L, Chi J Q, Zhu J W, Cui T, Lai J P, Wang L. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2023, **320** : 121977.
- [52] Zhang L Y, Wang Z Y, Qiu J S. *Adv. Mater.*, 2022, **34(16)** : 2109321.
- [53] Xiao Z H, Lu C, Wang J, Qian Y Y, Wang B W, Zhang Q, Tang A D, Yang H M. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33(7)** : 2212183.
- [54] Wang T Z, Cao X J, Jiao L F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61(51)** : e202213328.
- [55] Hao J, Liu J W, Wu D, Chen M X, Liang Y, Wang Q, Wang L, Fu X Z, Luo J L. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **281** : 119510.
- [56] Xiang K, Wu D, Deng X H, Li M, Chen S Y, Hao P P, Guo X F, Luo J L, Fu X Z. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30(10)** : 1909610.
- [57] Cheng L J, Trenberth K E, Gruber N, Abraham J P, Fasullo J T, Li G C, Mann M E, Zhao X M, Zhu J. *J. Clim.*, 2020, **33(23)** : 10357-10381.
- [58] Liu T, Zhao Z Y, Tang W B, Chen Y, Lan C, Zhu L Y, Jiang W C, Wu Y F, Wang Y P, Yang Z Z, Yang D S, Wang Q J, Luo L B, Liu T S, Xie H P. *Nat. Commun.*, 2024, **15(1)** : 5305.
- [59] Zhang S X, Wang Y N, Li S Y, Wang Z F, Chen H C, Yi L, Chen X, Yang Q H, Xu W W, Wang A Y, Lu Z Y. *Nat. Commun.*, 2023, **14(1)** : 4822.