



高速率AEM电解水自支撑NiFe基气体扩散电极

张登辉¹, 王浩宇², 赵文馨¹, 王虎啸¹, 王轲¹, 张振院³, 寇天一^{1*}

1. 山东大学机电与信息工程学院, 威海 264209

2. 山东大学空间科学与物理学院, 威海 264209

3. 山东大学澳国立联合学院, 威海 264209

* 联系人, E-mail: tkou@sdu.edu.cn

2024-04-13 收稿, 2024-06-05 修回, 2024-06-19 接受, 2024-06-26 网络版发表

国家自然科学基金(52301208)、山东省优秀青年基金(海外)(2023HWYQ-019)和江苏省自然科学基金(BK20230259)资助

摘要 阴离子交换膜(anion exchange membrane, AEM)电解水是一种新兴的低温电解水技术, 其可兼容非贵金属催化剂且能在低温条件下快速响应, 成为启动慢且效率低的传统碱性电解水替代技术路线。然而, 由于阳极反应的析氧、传质动力学迟滞, AEM电解水在高速率(电流密度 $>400 \text{ mA cm}^{-2}$)条件下的性能仍然受限。开发高性能析氧气体扩散电极是实现高速率AEM电解水的关键。通过将高本征活性NiFe基析氧催化剂锚定在气体扩散层, 形成一种快速传荷传质的自支撑气体扩散电极, 展现了突出的高速率析氧活性, 近两年在AEM电解水领域受到极大关注。鉴于该方向的重要性和快速发展的趋势, 本文重点围绕面向高速率AEM电解水的自支撑结构NiFe基气体扩散电极展开讨论, 首先简要介绍了AEM电解水面临的关键挑战及评估指标, 其次分类重点评述了通过磁控溅射、阴极电沉积、腐蚀工程、水热等策略实现NiFe基气体扩散电极的代表性研究进展, 辩证分析了不同制备策略的优势, 对其制备路线-电极结构及性能关联展开了讨论。最后, 探讨了自支撑NiFe基析氧气体扩散电极在开发与工况表征过程中面临的关键挑战, 以期为高速率AEM电解水自支撑析氧气体扩散电极的开发提供参考。

关键词 AEM电解水, 高速率, 析氧反应, 自支撑, NiFe基催化剂

氢能是一种可再生的清洁能源, 其质量能量密度高达 140 MJ kg^{-1} ^[1]。对氢能的开发利用助于推动我国实现碳达峰、碳中和(“双碳”)的目标^[2]。然而, 传统的蒸汽甲烷重整和煤炭气化制氢^[3]过度依赖化石燃料, 不可避免地导致高碳排放, 进而违背“双碳”战略意图^[4]。相比之下, 由可再生电力驱动的低温电解水($<100^\circ\text{C}$)是一种零碳排放的制氢路线: 通过给电解槽施加一定的电压使水分子发生分解, 分别在阳极发生析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)生成氧气, 在阴极发生析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)产生氢气^[5,6]。目前, 碱性电解水和质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)电解水是工业化程度最高的两类低温电解

水技术。随着对电解制氢技术的愈加重视, 在过去几年两者的市场份额不断增加^[7]。作为一种成熟的电解制氢方法, 碱性电解水发展至今已有一个多世纪的历史^[8]。因其容许低成本过渡金属作为催化电极, 在电解槽经济性方面存在优势^[8,9]。然而, 碱性电解水的电流密度大多限制在 $300\sim400 \text{ mA cm}^{-2}$ ^[10], 对应制氢能量效率仅为 $50\%\sim70\%$ (基于低热值)。此外, 碱性电解水的启动时间从几分钟到几小时不等, 为匹配间歇性可再生电力造成困难^[11,12]。PEM电解水采用膜电极组件(membrane electrode assembly, MEA)的方式, 在质子交换膜的两侧分别负载HER催化剂和OER贵金属催化剂, 即便电流密度高达 $1\sim3 \text{ A cm}^{-2}$, 其能量效率仍可维持在约

引用格式: 张登辉, 王浩宇, 赵文馨, 等. 高速率AEM电解水自支撑NiFe基气体扩散电极. 科学通报, 2025, 70: 164–178

Zhang D H, Wang H Y, Zhao W X, et al. Self-standing NiFe based gas diffusion electrodes toward high-rate AEM water electrolysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 164–178, doi: 10.1360/TB-2024-0397

60%^[13,14]。同时, MEA的设计显著缩短电解槽的启动时间, 实现了PEM电解水对可再生电力的迅速响应^[15]。但PEM电解水的酸性条件使催化剂只能局限于贵金属材料, 加上昂贵的质子交换膜, 大幅增加了电解槽成本^[16]。

AEM电解水^[17]是一种新兴的基于MEA设计的低温电解水技术: 在阴极侧通过HER将水分子转化为H₂和OH⁻, 后者经AEM输送到阳极完成OER。AEM电解水具备了兼容廉价过渡金属基催化剂和MEA模块的特点, 因此耦合了碱性电解水的经济性和PEM电解水快速启动的双重优势^[18]。尽管如此, AEM电解水在高速率(电流密度>400 mA cm⁻²)条件下的性能仍然有限^[19], 而代表4电子转移步骤的析氧催化动力学迟滞被认为是掣肘性能的重要因素之一。鉴于AEM电解水的重要应用前景, 适用于高速率析氧的催化剂研发设计已成为该领域的热点。

1 高速率AEM电解水析氧研究概况

1.1 高速率AEM电解水析氧催化的挑战

在OER的基元反应步骤中, 涉及许多含氧中间体(*OH、*O、*OOH)的吸附和转化, 与HER相比, 存在尤为明显的吸附能线性关系限制, 具有显著的上坡自由能, 造成了反应迟滞的问题, 是限制AEM电解水析氧性能的因素之一。除此之外, 在大电流条件下, 析氧催化须有足量的有效反应位点, 以满足高反应速率条件下中间体快速吸附与转化的需求。然而, 高速率析氧过程中产生宏量气泡, 而气泡在脱附过程中产生的应力, 对具有微纳结构的析氧催化剂常常产生破坏作用, 造成催化结构的解离, 大量气泡在逸出电极过程中易于重新覆盖位点, 减少有效反应位点数量。因此, 高速率AEM电解水条件下析氧电极一方面需要具有优异的本征活性, 提供多样化的吸附位点, 以满足不同中间体的吸附, 降低上坡反应自由能, 缓解基元反应动力学的迟滞; 另一方面, 也需要多孔结构和微纳催化表面, 分别提供较高的电化学反应活性面积(electrochemical surface area, ECSA)来保障充分的位点, 以及气泡快速脱离逸出, 从而减少对电极表面结构的破坏和促进电解液的传质过程^[20]。

1.2 高速率AEM电解水析氧性能的关键评估指标

目前对于高速率AEM电解水的析氧催化剂, 其关键评估指标包括以下几个方面: (1) 几何电流密度。即

指的是单位面积的析氧电流。其在MEA条件下具有实际应用的意义, 几何电流密度越高, 则该电极在单位面积下对应的析氧反应速率就越高。(2) ECSA归一化的电流密度。与几何电流密度不同的是, ECSA归一化的电流密度是指单位ECSA上对应的析氧电流, 该指标不具有实际应用意义, 但它反映了催化剂的本征活性, 即单个活性位点的催化能力。(3) 过电位。过电位指实际析氧电位与理论热力学析氧电位的差值。由于反应体系存在基元反应活化能、电极电阻、溶液电阻以及气泡覆盖等, 实际析氧电位不可避免地高于理论值。过电位越高意味着电能向化学能转化的效率低, 一部分电能以其他形式的能量损失。在实现高电流密度的基础上, 也需要尽可能降低过电位, 以提高能量效率。(4) AEM电解水体系内阻。与三电极体系不同的是, AEM电解水体系内阻构成因素较多, 不仅包括电极欧姆电阻、电荷转移电阻、气泡附着引起的离子传导阻抗等, 也因使用AEM和极板, 分别引入了膜的离子电阻和极板欧姆电阻。此外, 在膜与催化电极(例如析氧层)之间、极板与催化电极气体扩散层之间, 也存在一定的接触电阻, 对体系内阻直接产生影响。因此发展高速率AEM电解水, 需要综合考虑器件内阻构成, 促进电子、离子传导, 降低体系内阻水平, 以提高电解效率。(5) 高温大电流密度下的稳定性。在工业AEM电解水过程中, 为了提高离子传导, 降低电解过电位, 通常会在高于室温条件下对电解体系进行电化学表征, 以改善电解性能。然而, 在温度较高的大电流密度条件下, 析氧电极表面乃至整个体相有可能加速发生氧化、刻蚀、相变等重构现象, 造成活性位点的演变和失活。另外, 高温的环境, 对AEM、离聚物的工况稳定性带来了一定的挑战, 间接为衡量析氧催化电极在AEM电解条件下的稳定性造成阻碍。高速率条件下, 大量气泡产生的应力冲击也可能导致析氧催化层活性材料的脱落, 最终致使MEA性能失效。因此高温大电流密度条件下的稳定性, 是一项评估面向工业高速率AEM电解水析氧催化电极应用潜力的重要指标。

1.3 适用于高速率AEM电解水析氧的自支撑NiFe基气体扩散电极

氧化铈等商用贵金属氧化物常用来作为催化剂析氧性能评估的基准, 但其较高的成本成为宏量应用的限制因素。为降低成本, 多种类别的非贵金属催化剂被开发出来用于AEM电解水, 在相同过电位下的电流密

度已经超越了氧化铱等贵金属基准催化剂^[21,22]。其中, NiFe基催化剂, 在AEM电解水析氧过程展现了突出的活性, 被认为是最有希望代替贵金属的析氧催化剂。许多研究小组发现, NiFe基催化剂比单元的Fe或Ni催化剂具有更高的活性, 并将活性的提高归因于多个方面, 如低自旋 d^6 Ni与高自旋 d^4 Fe在含氧中间体的形成、氧分子成键过程的协同效应^[23], Ni和Fe之间的电子相互作用优化了M–OH键的强度^[24,25], 以及增强导电性等^[26–28]。由于其低廉的成本和优异的性能, 各种NiFe基析氧催化剂, 比如NiFe层状双金属氢氧化物(NiFe LDH)^[29–32]、NiFe氢氧化物(NiFeOOH)^[33,34]、NiFe氧化物(NiFeO_x)^[35,36]、NiFe合金^[37]等, 被合成并应用于高速率AEM电解水析氧催化。

催化电极的构筑可以通过催化剂涂覆膜(catalyst coated membrane, CCM)或者催化剂涂覆基底(catalyst coated substrate, CCS)两类方法来实现。前者通常将催化剂浆料涂覆在AEM上, 实现催化剂层与AEM的紧密结合, 促进电解过程中的离子输运, 是减小AEM电解水器件内阻的方法之一。后者则能以喷涂、生长方式将催化剂层包覆在导电气体扩散层上。与CCM方法相比, 基于生长的CCS方法是一种实现自支撑电极的策略。具体来说, 它通常是将具有微纳结构的催化剂以原位或沉积的形式生长在基底表面, 形成催化层与导电基底的一体化结构, 使得电子在两者间高速传导; 也可在选择多孔导电基底的基础上, 满足高速率AEM电解水析氧的多重要求, 包括提供高ECSA负载活性位点, 用作与催化表面进行高速电子传导的介质、气泡脱出的气体扩散层。此外, 相对于CCM方法中粉末催化剂需应用离聚物作为黏结剂, CCS方法所实现的自支撑电极无需离聚物等黏结剂来保证电极的结构完整性, 在碱性AEM电解水过程中可以提供更加充分的活性位点, 具有较高的抗气泡冲击的能力。因此, 通过CCS方法, 将NiFe基催化剂的高本征活性与导电气体扩散层的宏量生长位点、传质通道相耦合, 并在一体化结构中实现电子高速输运, 对于构建高速率NiFe气体扩散电极具有重要意义。事实上, 当前报道的高速率NiFe基析氧电极相关重要进展, 主要建立在基于原位生长的CCS制备策略。考虑到自支撑NiFe基气体扩散电极在高速率AEM电解水析氧中所展现的巨大应用潜力和引发的广泛关注, 本文将重点围绕近期报道的高速率AEM电解水自支撑NiFe基气体扩散电极, 着重评述、讨论制备策略, 分析其结构及性能, 期望对高速率

AEM电解水自支撑析氧催化电极的设计与应用提供一定的参考。

2 自支撑NiFe基气体扩散电极的制备策略及构效分析

自支撑NiFe基电极多以物理、化学沉积或原位生长的形式, 将NiFe活性材料负载在导电多孔气体扩散层上。当前的代表性进展中, 物理沉积法多见于磁控溅射, 化学沉积包含了阴极电沉积技术, 基底表面的原位生长则可通过水热法、腐蚀工程实现。除了制备原理的差异, 不同的合成路线, 在实现自支撑NiFe基气体扩散电极的微纳活性结构、高速率析氧性能上也展现了不同的优势。

2.1 磁控溅射

磁控溅射是一种使用等离子体辅助的薄膜沉积技术, 一方面它可以在低温下以相对较高的速率精确沉积薄膜, 对薄膜厚度和形态有效调控^[38]。另一方面, 磁控溅射靶材可选范围广, 可以实现不同组元的组合, 能够控制薄膜的组成。因此, 近年来, 以磁控溅射手段制备适用于碱性电解水析氧催化剂的报道层出不穷^[37,39–44]。除此之外, 通过磁控溅射, 将活性材料沉积至气体扩散层, 可以成为一种CCS方法, 实现面向AEM电解水的析氧气体扩散电极。

例如, Yubero团队^[42]采用斜角磁控溅射的方式, 以Ni和轴向包裹的Fe条带作为靶材, 进行共溅射, 沉积到碳气体扩散层上, 并通过调整Fe条带的数量获取一系列不同Ni/Fe比例的气体扩散电极。由于采取斜角磁控溅射, 其获得的薄膜呈现为高孔隙率纳米柱形貌。纳米柱间空隙一方面益于增加薄膜的电化学活性面积, 另一方面其开放结构也为电解质扩散和气泡脱出提供了通道。该气体扩散电极在Ni/Fe原子比为10.1时, 具有最优的OER活性。在电流密度为10 mA cm⁻²时的过电位为307 mV。通过将NiFe基薄膜和Ni分别作为析氧、析氢电极, 以碳纸为气体扩散层, 夹持在Fumasep FAA-3-50阴离子交换膜构成MEA。在40°C, 循环有1.0 mol L⁻¹ KOH电解液下, 2 V电压可以输出400 mA cm⁻²的电流密度。而在接近50 h的稳定性测试中, 该条件下的电解电压呈现0.3% V h⁻¹的增速。在长效测试过程中, 析氧碳基气体扩散层在碱性环境、氧化性电位下易于出现结构损坏, 氧化性基团也常常降低碳的导电性, 进而引起MEA整体性能的衰退, 间接导致NiFe基催化层难以

发挥自身的活性。为此, Yubero课题组^[37]通过采用同种斜角磁控溅射策略, 将NiFe双金属进一步沉积到较为惰性的不锈钢网基底, 显著增强了气体扩散层的化学结构稳定性, 在长达7 d的测试中, MEA在 1.0 mol L^{-1} KOH, 40°C 条件下, 400 mA cm^{-2} 对应的电压衰退减小于 $0.052\% \text{ V h}^{-1}$, 维持了NiFe活性的稳定发挥。

除了NiFe双组元催化剂, 合理引入第三组元以调控NiFe基材料的电子结构, 增强其析氧催化本征活性, 也被认为是行之有效的策略^[45-47]。例如, 密度泛函理论(density functional theory, DFT)证实^[48], 元素V可以减小NiFe LDH的禁带宽度, 增加其导电率。这对于提升MEA测试过程中, 尤其是高速率条件下的电解效率非常重要。除此之外, V元素亦可调控OER基元反应过程中的速控步, 尤其是显著降低 $\ast\text{OH}$ 转为 $\ast\text{O}$ 步骤所需自由能, 从而增强了催化剂的本征析氧活性。得益于V的调控优势, 基于NiFeV三组元的催化剂也被应用于AEM电解水析氧端^[43,49]。通过采用一种基于NiFeV氧化物的靶材, Kuo等人^[43]使用磁控溅射的方法, 在 200°C , 50 W 条件下以泡沫镍为气体扩散层, 溅射30 min制备了NiFeV氧化物非晶态薄膜。相较于斜角磁控溅射, 该方法获得的薄膜虽然较为致密, 但V的掺杂同时额外引入了氧空位, 大幅增加了电化学活性位点的数量, 其电化学活性面积相对于NiFe两组元增加了近8倍。进一步电化学表征证实, 当NiFeV原子比为1:1:0.7时(即NiFeV-0.7), 样品在阴离子交换膜析氧过程的活性最佳, 在 1000 mA cm^{-2} 电流密度下过电位为410 mV。而同样过电位下, NiFe的电流密度仅为 185 mA cm^{-2} 。他们将NiFeV-0.7同时作为AEM电解池的阳极和阴极, 在 25°C 时, 分别以1.95和2.0 V的电压实现了500和 1000 mA cm^{-2} 的高电流密度, 且以 1000 mA cm^{-2} 的电流密度保持了100 h的稳定电解。在 60°C 的较高温度下, 尽管电解水反应得到了促进, 仅需1.84 V的电压即可获得 1000 mA cm^{-2} 的电流密度, 其在50 h的恒电流稳定性测试中, 出现了较为明显的电压增加趋势。然而, 原文未针对该衰减现象进行进一步研究。

尽管上述报道证实了磁控溅射在AEM电解水析氧组元选择、比例设计方面有很大的灵活性, 其所溅射形成的合金组分往往在析氧过程发生较大幅度的重构, 导致测试后的组元比例, 乃至形貌发生显著变化^[42,43]。在前述Yubero等人^[42]的研究中发现, 随着析氧反应的进行, Ni/Fe合金的金属价态逐渐减少, 且表面Ni的占比逐渐增加。该重构行为由合金的初始成分和析氧测

试条件(pH以及电位)共同决定, 因此, 在以磁控溅射手段实现的阴离子交换膜合金析氧催化剂方面, 构效分析需要更加深入地结合组元重构来进行。

2.2 阴极电沉积

电沉积是一种通过对研究电极施加一定电位, 在电场作用下将前驱体金属离子或基团沉积在研究电极表面的过程。依据研究电极表面反应的性质, 电沉积可以分为阳极和阴极电沉积。后者通常指对研究电极施加一定的还原电位, 使电解质中的金属阳离子吸附在阴极并还原为金属、合金或无机化合物的过程。由于阴极电沉积的简便易操作, 通过改变电沉积的条件(电位、电流、电解质和添加剂等)即可制备不同组成和性质的材料^[50]。除此之外, 合理调控电沉积参数, 能够实现纳米级的沉积层微观结构, 以此可为多相催化反应提供丰富的位点^[51], 也因而被应用于电解水领域^[50-53]。而通过选取合适的多孔导电气体扩散层作为阴极基底, 则能通过该手段制备各种结构复杂的自支撑气体扩散电极, 因此是一种应用潜力巨大的AEM电解水析氧电极的普适制备方法^[33]。

Cho等人^[33]采用阴极电沉积技术, 以Pt作为阳极, 分别用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为Ni和Fe的前驱体, 并加入硼酸作为稳定剂, 在Ti网、泡沫镍(nickel foam, NF), 以及不锈钢网等多种气体扩散层上沉积了NiFeOOH, 应用于阴离子交换膜析氧。如图1(a)所示, 电沉积技术制备的催化剂与气体扩散层紧密结合, 可以实现高效的电子传导, 且沉积层以及气体扩散层均具有多孔结构, 构成了传质和气泡脱出的通道。在场发射扫描电子显微镜(field emission-scanning electron microscope, FE-SEM)下可以观察到, 粉末催化剂经过喷涂法制备成的电极, 其表面颗粒紧凑, 相对致密(图1(b)), 而在多孔气体扩散层上以电沉积法实现的电极, 保证了催化剂紧密负载在三维多孔导电基底的一体化结构(图1(c)和(d))。在三电极体系中, 沉积在Ti网上的NiFeOOH在 50 mA cm^{-2} 时的过电位为308 mV。由于沉积策略实现了催化剂层和气体扩散层的一体化结构, 避免了离聚物的使用, 因而暴露了更多的活性位点, 如图1(e)所示, 电沉积一体化电极在相同催化剂负载量条件下, 优于基于喷涂法制备的 IrO_2 和NiFe基粉末电极活性。由NiFeOOH/不锈钢网阳极、Fumatech的FAA-3-50 AEM, 以及Pt/C构成的MEA, 在 70°C 下 1.0 mol L^{-1} KOH电解液中展现了可观的性能, 仅在1.9 V电压下便

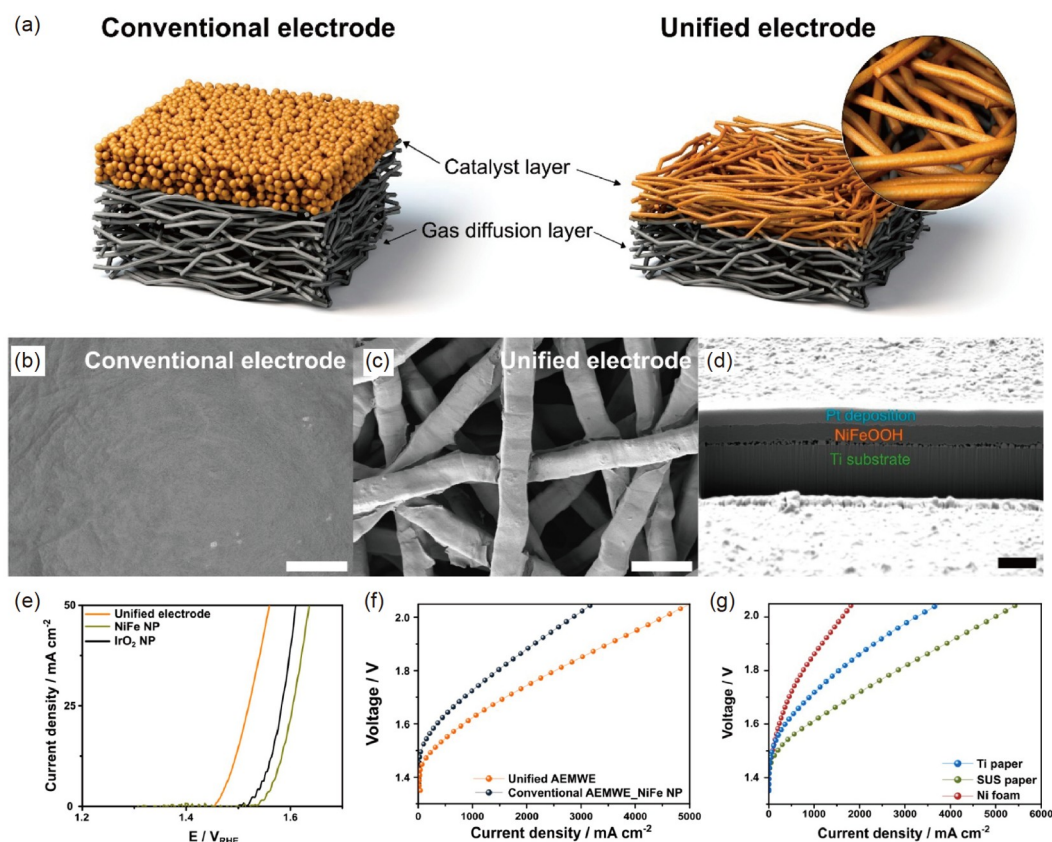


图1 (网络版彩色)常规喷涂及电沉积法制备的自支撑电极结构及性能^[33]. (a) 常规喷涂电极与电沉积电极结构示意图; (b) 常规喷涂电极的FE-SEM图; (c) 电沉积一体化电极的FE-SEM图; (d) 聚焦离子束切割后的电沉积一体化电极的横断面FE-SEM图; (e) 电沉积电极和两种负载在Ti纸上的常规电极(NiFe NP和IrO₂ NP)极化曲线; (f) 以电沉积电极和常规喷涂法NiFe基催化剂为阳极的AEM电解水性能曲线对比; (g) 在不同基底(Ti纸、不锈钢纸、NF)上制备的电沉积电极作为阳极的AEM电解水极化曲线. Copyright © 2021, American Chemical Society

Figure 1 (Color online) The structure and performances of the conventional and unified electrode^[33]. (a) Schematic diagram of conventional and electrodeposited electrode; FE-SEM images of a conventional electrode (b), the electrodeposited electrode (c) and the cross-section of the electrodeposited electrode (d) after focused ion beam cutting; (e) polarization curves of electrodeposited and two conventional electrodes (NiFe NP and IrO₂ NP) on Ti paper; (f) the polarization plots of AEM water electrolysis employing the NiFe based electrodeposited and conventional electrodes supported on stainless steel substrate; (g) AEM water electrolysis performances with electrodeposited NiFe catalysts on Ti paper, stainless steel paper and NF. Copyright © 2021, American Chemical Society

可输出3600 mA cm⁻²的电流密度, 性能不仅显著超过采用IrO₂粉末催化剂的MEA(图1(f)), 也优于使用NiFeOOH/Ti网, NiFeOOH/NF阳极的MEA(图1(g)). 除此之外, 在3000 mA cm⁻²的高电流密度下, 使用该一体化电极的MEA在3.3 h测试时间中, 电压增加速率为6.7 mV h⁻¹, 而基于喷涂法的MEA则有36.0 mV h⁻¹的电压增加速率. 通过对比电解测试后的电解液, 他们发现基于喷涂法MEA测试组, 有明显的颗粒沉降物. 该沉降是由于催化剂从基底的脱落造成的. 而电沉积一体化电极对应的MEA测试组, 则没有发现相似的催化颗粒沉降, 间接证实了其稳定性是源自电沉积法带来的气体扩散层-催化层间牢固的黏结力. 尽管Ti网、NF以

及不锈钢网均具有多孔结构, 是常见的气体扩散层. 然而其各自负载NiFeOOH作为析氧电极, 在器件水平下却贡献了不同的性能. 他们认为气体扩散电极与AEM不同的接触面积, 以及表面半导体氧化层(例如金属Ti的氧化物), 造成了欧姆电阻的差异, 因而引起了全电解水性能的不同. 需要引起注意的是, 该电沉积过程中, 该团队使用的阳极为金属Pt, 其在酸性介质氧化状态下容易释放离子并沉积到阴极^[54]. 从图1(d)的截面形貌图可以看出, NiFeOOH表面出现了Pt的沉积层, 极有可能是在制备过程引入. Pt层的出现, 对NiFeOOH本征活性影响非常大, 不利于对NiFeOOH电极性能的客观分析. 相反, 如果采用Fe作为阳极, 则可在避免Pt的沉

积干扰的前提下, 充分提供Fe源, 亦能显著降低电沉积所需的电压^[34]。另一方面, 电沉积体系所采用的电解质性质, 诸如离子的选择等, 也会对沉积物的微观结构带来影响^[55-57], 因而选用合适的电解质将为催化层带来有利的结构和位点。对此, Zhang等人^[34]在阴极电沉积策略中, 针对阳极端和电解液做了进一步改善。采用牺牲Fe阳极的方法, 向含有Ni盐的乙烷共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)中引入Fe离子, 在泡沫铜上进行了恒流电沉积, 获得了一系列具有准非晶态NiFe合金、FeOOH及表面Ni(OH)₂混合结构的催化层。OER驱动的原位重构、氧化, 对Ni和Fe等位点具有电化学刻蚀作用, 可引入阳离子、氧空位^[58]。结合针对OER测试后的样品表征, 该团队发现, 相对于在DES中混入NiCl₂·6H₂O, 通过以Ni(NO₃)₂·6H₂O作为镍源而获得的NiFe催化剂, 更易在OER中表面重构为含有Ni阳离子及氧在内混合空位的Ni(Fe)OOH, 证实了电解质体系选择对活性组分微观结构的影响。DFT计算表明, 同时含有Ni空位和氧空位的Ni(Fe)OOH活性相, 可以实现多空位的协同效应, 优化含氧中间体在Ni位点上的吸附, 从而提高催化本征活性。以该多种混合空位的镍铁催化剂为阳极的AEM电解水测试中, 在60°C、5.0 mol L⁻¹ KOH的条件下, 可以1.73 V的电压稳定输出1000 mA cm⁻²至少200 h, 显示出该策略实现的活性结构在工业电流密度下具有优异的稳定性。

与磁控溅射类似, 阴极电沉积过程中也可以实现多组元共沉积, 因而成为了电催化剂组分调控的有效策略。而与磁控溅射所不同的是, 电沉积作为一种在液相电化学条件下实现催化层的方法, 在制备多组元成分时, 需要额外考虑电解质的性质(诸如溶解度、离子的电沉积电位、pH稳定性等)以及电化学条件(沉积电流、电位、时间和温度)等因素。Loh等人^[50]以一系列金属硫酸盐溶液为电解质, 在不锈钢微电极上通过调控阴极电沉积的电解质及电化学条件, 实现了多种二元、三元NiFe基催化剂。其中, 相较于NiFe二元组分, 以及Ni-Fe-Mo和Ni-Fe-Cr三组元, 所获得的Ni-Fe-Co在100 mA cm⁻²具有最低的过电位(265 mV), 证实第三组元的合理选择可有效促进NiFe催化性能的提升。事实上, Co的调控作用已有所报道, 其可在较低过电位下促进NiOOH活性物种的出现, 亦能调节Fe位点对*OH以及*OOH的成键强度^[59]。他们通过调整电沉积电流密度、时间、pH、温度等来影响形核速率、析氢产气等进一步调控Ni-Fe-Co三元催化剂催化剂形貌尺寸, 沉

积质量, 进而调控析氧性能。结果表明, 在295 K、pH为3.9的电沉积溶液中, 以300 mA cm⁻²的电流密度阴极沉积240 s, 得到的Ni-Fe-Co具有最高的催化活性。在333 K的1 mol L⁻¹ NaOH中, 输出500 mA cm⁻²的析氧电流密度仅需要过电位262 mV。

综上, 尽管采用阴极电化学沉积在气体扩散电极表面实现NiFe基析氧层, 是一项相对简易且有效的策略。然而, 通过上述文献讨论亦可发现, 实现最优的析氧性能组分, 需要充分结合不同气体扩散层的结构差异性, 以及电解质性质、电化学沉积条件的控制。这些选择因素在电极/AEM接触电阻、沉积层形貌、尺寸、沉积质量等方面具有重要影响, 也不可避免地对最终的电解制氢性能带来显著的差异。

2.3 腐蚀工程

腐蚀通常指材料和环境介质之间发生的氧化还原反应, 一般会导致材料结构的损坏或功能性失效, 降低耐久性^[60]。但有研究表明^[61,62], 腐蚀也可以成为一种原位生成纳米结构的工程手段。适当的腐蚀可暴露金属表面的缺陷, 增加活性位点的数量, 进而提高催化性能^[40]。与其他传统的催化剂合成方法相比, 腐蚀不需要复杂的合成过程, 因此是制备高速率析氧电极的常用手段。

与Ni²⁺/Ni相比, Fe³⁺/Fe²⁺具有更高的标准还原电位, 因而Fe³⁺容易对Ni金属产生氧化腐蚀生成Ni²⁺^[35]。该腐蚀过程所产生的Fe³⁺、Fe²⁺以及Ni²⁺可通过一种类似羟联作用而形成NiFe基氧化物。Lee等人^[35]以Fe(NO₃)₃作为Fe³⁺源, 在NF上腐蚀形成具有尺寸小于5 nm的Ni_{0.75}Fe_{2.25}O₄颗粒, 应用于AEM电解水析氧。在Ni_{0.75}Fe_{2.25}O₄中, 随着Fe取代部分Ni, 八面体位置上Fe的e_g占有率降低到接近最佳值, 从而提高了OER的本征活性。此外, Ni_{0.75}Fe_{2.25}O₄纳米颗粒均匀地包覆在NF衬底上, 形成了粗糙的催化表面, 增大了电极的ECSA。该纳米颗粒同时具有丰富的多晶边界, 有利于富集更多的活性位点, 为高速率析氧提供了可观的本征及非本征活性。在三电极体系测试中, Ni_{0.75}Fe_{2.25}O₄在10 mA cm⁻²时的过电位仅为192 mV, 远小于同电流密度下水热法制备的NiFe₂O₄(265 mV)和商用IrO₂(274 mV)催化剂。使用该电极组成的Ni_{0.75}Fe_{2.25}O₄||Pt/C AEM电解槽(Sustainion X37-50 Grade T作为AEM), 在42~45°C、1.0 mol L⁻¹ KOH电解液, 仅需1.9 V电压即可输出2.0 A cm⁻²的电流密度, 明显优于该电压下IrO₂||Pt/C

组合的 1.18 A cm^{-2} 。该AEM电解槽在 0.5 A cm^{-2} 恒电流密度下进行了21 h稳定性测试。虽然其能量效率保持在75%以上,实现了高达 14.2 mL min^{-1} 的产氢率,该测试过程中的电解电压呈现明显的上升趋势,从起始测试时间点的1.6 V增至21 h测试终点的1.8 V,电压增加率达到了 9.5 mV h^{-1} 。尽管此研究未揭示该衰减现象,42~45°C的测试温度对X37-50 Grade T膜难以造成功能性破坏。因此其电解电压的显著增加,极有可能源于电极催化层的失效。

除了 Fe^{3+} ,其余高价金属离子诸如 V^{3+} 等,也具有对NF氧化腐蚀的作用^[63,64]。而通过混合金属离子腐蚀剂,则有望在NiFe双组元基础上引入第三组元,形成前文提到的NiFeV三元高本征活性析氧催化剂。Choi、Han和合作者^[49]将NF浸泡在一种 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 VCl_3 的混合腐蚀溶液中,利用腐蚀氧化还原生成的 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 V^{3+} ,形成了NiFeV LDH纳米片,如图2(a)所示。该腐蚀工程实现了NiFeV LDH纳米片在NF上的均匀生长(图2(b))。从图2(c)的高分辨透射电子显微镜(high resolution-transmission electron microscope, HR-TEM)图像可以看出,纳米片存在结晶、无定形混合区域,该区域常为活性中心的富集区域^[65]。NiFeV LDH在半池测试中,于321 mV的过电位下获得了 300 mA cm^{-2} 的几何电流

密度,性能远高于NiFeOOH和 IrO_2 。在相同的过电位下,NiFeV LDH也比对照样品NiFeOOH显示出更高的ECSA归一化电流密度,这意味着V的添加增强了其本征活性。根据DFT计算,添加V能够降低基元反应,特别是形成*OH中间体的速控步能垒。他们进一步将NiFeV LDH阳极、Sustainion X37-50 T AEM,和涂有Pt/C的碳布组成MEA,并在50°C、循环有 1 mol L^{-1} KOH的AEM电解池中进行全电解水测试。1.8 V电压下,NiFeV LDH||Pt/C组成的电解池实现了 2108 mA cm^{-2} 的超高电流密度,明显优于商用 IrO_2 ||Pt/C电解池在相同电压下的 1206 mA cm^{-2} (图2(d))。此外,在 500 mA cm^{-2} 恒电流密度稳定性测试中,NiFeV LDH||Pt/C电解池在100 h时间里测试电压一直低于1.74 V,能量效率高于78%,并实现了高达 14.2 mL min^{-1} 的产氢率。NiFeV LDH电极的纳米片表面形貌和结构,在测试后得以保持,证实了其具有结构、催化稳定性。高速率性能的实现,不仅是由于NiFeV LDH自身高本征活性,还离不开其结构的物理特性。与 IrO_2 相比,NiFeV LDH纳米片粗糙的表面能够减少与气泡的接触面积,增加了材料的亲水性,促进气泡快速释放,保障了高速率析氧下的传质。该研究进一步证实(图2(e)),当AEM电解水的电流密度从200增长到 1400 mA cm^{-2} 时,NiFeV LDH||Pt/C电解池的传

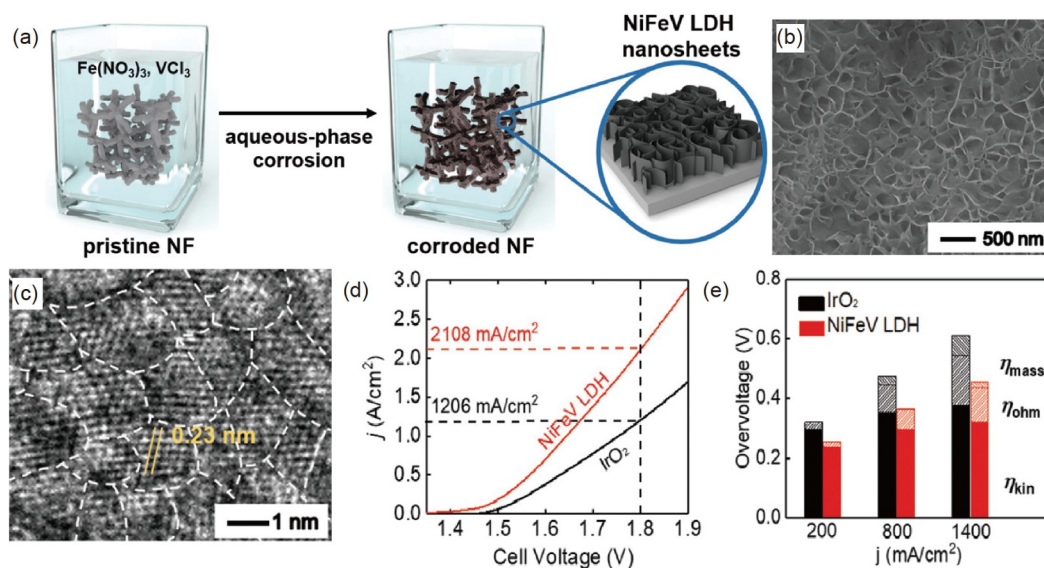


图 2 (网络版彩色)NiFeV LDH的制备、结构表征及性能^[49]。(a) NiFeV LDH在NF上的腐蚀工程制备示意图;(b) NF上NiFeV LDH纳米片的SEM图像;(c) NiFeV LDH纳米片的HR-TEM图像;(d) NiFeV LDH||Pt/C和 IrO_2 ||Pt/C在50°C、 1 mol L^{-1} KOH中的AEM电解水极化曲线;(e) 不同过电位贡献柱状图。Copyright © 2021, Wiley-VCH

Figure 2 (Color online) The schematic illustration of the synthesis of NiFeV LDH, structural characterizations and performances^[49]. (a) The schematic diagram of the preparation of NiFeV LDH on NF through corrosion engineering; (b) SEM image of NiFeV LDH nanosheets on NF; (c) HR-TEM image of the NiFeV LDH nanosheet; (d) AEM water electrolysis polarization curves of NiFeV LDH||Pt/C and IrO_2 ||Pt/C in 1 mol L^{-1} KOH at 50°C; (e) The contribution of various overpotentials. Copyright © 2021, Wiley-VCH

质过电位 η_{mass} 占总过电位 η_{total} 的3.8%, 而 $\text{IrO}_2\|\text{Pt}/\text{C}$ 电解池则显著提高至12.5%。

将去除表面氧化层后的NF置于在95°C的 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 混合水溶液中, 通过 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 的共腐蚀可以生成一种NiFeCo LDH^[64]。与前文提到的Ni-FeV类似, Fe^{3+} 、 Co^{2+} 以及新生成的 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 形成氢氧化物络合物, 作为三元LDH纳米片生长的单体。在傅里叶变换红外光谱中的1334 cm^{-1} 处出现了一个强吸收峰, 对应于 NO_3^- 的拉伸振动, 表明 NO_3^- 从 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中释放出来, 并作为反阴离子嵌入LDH结构中。与NiFe LDH相比, 掺入 Co^{2+} 后, OER活性位点由被Ni包围的O位点转变到Co附近。同时, 速度决定步骤转为生成*O中间体的过程, 与NiFe LDH生成*OOH的速度决定步骤相比具有更低的能垒。在三电极测试中, NiFeCo LDH在电流密度为10 mA cm^{-2} 时的过电位仅为170 mV。通过对比ECSA归一化的电流密度后, NiFeCo LDH表现出高于NiFe LDH的本征活性。以NiFeCo LDH为阳极的AEM电解池, 在53~55°C、1 mol L^{-1} KOH条件下, 施加1.72 V的电压即可达到500 mA cm^{-2} 的电流密度。

上述气体扩散电极在高速率下优异的催化性能, 证实了腐蚀工程在气体扩散层基底引入丰富析氧活性位点的可行性。然而, 由于基底往往需要直接参与腐蚀过程的氧化还原反应, 也不可避免地限制了基底或腐蚀液的选择范围。具体来说, 腐蚀的基底需要具有较低的氧化还原电位, 以便于腐蚀液离子的氧化。而对于其他常用于AEM电解水析氧的气体扩散层基底, 诸如碳纸、钛纤维纸等, 因其相对惰性的化学性质, 较难通过腐蚀法获得高活性析氧催化剂。此外, 不同于阴极电沉积法中可控的阳离子浓度, 气体扩散层基底在参与腐蚀过程中所释放的离子浓度存在不确定性, 因此对精细调控腐蚀结构的组元比例带来一定程度的挑战。

2.4 水热法

水热法通常以水相溶液为反应体系, 通过加热获得一个相对高温和高蒸汽压的反应环境, 结晶析出产物而进行无机合成或材料处理^[66]。通过引入气体扩散层作为基底材料, 水热法可直接在其表面原位生长微纳结构NiFe催化剂^[29,30,36,67]。亦可结合热处理、固相反应、电化学处理等多种策略混合的思路, 让水热产物作为前驱体经过多步骤转换, 获得一批自支撑的NiFe基析氧电极。在实现更为复杂的异质结构、多元掺杂等方面, 展现了更为突出的优势, 极大拓宽了NiFe基催

化剂的相、组分和微观结构的可设计空间^[68~72]。

通过结合水热、固相反应以及电化学处理等多个步骤, 一种负载在NF上的MoFeNi纳米颗粒析氧催化剂被合成出来^[72]。在该多步反应中, NF首先于含有硝酸镍和钼酸钠的体系中经过水热合成生长出 NiMoO_4 纳米球, 后者在高温条件下以固相硼化反应转为NiMoB。最后, NiMoB置于含有 Fe^{3+} 的KOH电解液中, 随着循环伏安处理过程, 以硼酸根离子的形式和 Fe^{3+} 发生交换, 从而获得一种自支撑的MoFeNi析氧催化剂。该催化剂由NiFe合金、Fe的羟基氧化物以及氢氧化镍混合相组成, 而Mo则以 Mo^{6+} 高价态原子掺杂形式存在于该混合相中。有报道显示^[73,74], 高价金属掺杂可以调控邻近金属位点的表面电子组态, 优化OER中间体的吸附, 从而降低热力学势垒并加速析氧反应。高价Mo掺杂后, Ni和Fe的电子结构发生变化, 特别是对邻近Fe位点的电子密度降低产生了影响, 有效地调节金属位点的电子结构, 同时引起了MoFeNi的d能带中心的上移, 增强了对*OH和*O含氧中间体的吸附, 实现了OER过程中能垒的降低。该催化剂在288 mV过电位下可输出500 mA cm^{-2} 的电流密度。在25°C条件下进行以MoFeNi为阳极, 20wt% Pt/C为阴极, Fumasep FAA-3-50为AEM, 进行的全电解水测试, 该电解池可以在2.2 V电压下保持500 mA cm^{-2} 电流密度运行至少40000 s。

相对于氧化物中的O, S具有较小的电负性, 对NiFe金属氧化物通过掺入S的方式, 可对相邻金属位点电子密度进行调控, 从而成为间接优化OER析氧中间体吸附能的手段。而通过水热反应, 在水相体系中引入S源, 则可以实现NiFeS三元组分。Dong研究组^[68]以硫脲作为S源, 醋酸镍和泡沫铁(iron foam, IF)气体扩散层分别作为Ni、Fe源, 采用水热法在120°C条件下于IF上原位生长了S掺杂的NiFe氧化物($\text{S-NiFe}_2\text{O}_4/\text{IF}$)。与无S源水热体系制备的对照组 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{IF}$ 相比, 硫脲的使用同时起到了结构导向剂的作用, 所获取的S- NiFe_2O_4 呈现纳米锥阵列形貌而覆盖在IF表面, 因此相对于颗粒状 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{IF}$ 具有更大的电化学活性面积。纳米锥阵列间隙也为气泡脱出和传质提供了快速通道。DFT进一步研究证实, S的引入引起了周围原子的电子结构变化, 特别是位于阴离子四面体中心的Ni, 其作为电子受体易于接受S的电子, 增加了 t_2 电子填充度, 缓解了 NiFe_2O_4 中Ni位点上对 OH^- 的强吸附。而相对于Fe位点, S- NiFe_2O_4 中的Ni对析氧中间体具有更为适中的吸附

能, 可将 $\ast\text{O}$ 至 $\ast\text{OOH}$ 速控步的自由能垒降至0.25 eV. 表明S-NiFe₂O₄中的Ni位点为OER过程的高本征活性位点. 该催化剂位点的高本征活性, 配合其锥形阵列结构提供的快速传质脱泡能力, 实现了该气体扩散电极的高速率析氧活性. 在1 mol L⁻¹ KOH中以310 mV的过电位可获得500 mA cm⁻²的电流密度, 并能在该电流密度下稳定析氧至少100 h. 值得注意的是, OER稳定性测试后, 催化剂表面发生了明显的重构, 具体表现为Ni-S键的消失, 以及氧空位浓度的增加等. 在这些较为复杂的重构条件下, 催化剂析氧活性实现了一种衰减和提升的平衡, 以至于在稳定性测试中没有表现出性能衰减. 此外, 将S-NiFe₂O₄/IF作为阳极催化剂集成到循环以1 mol L⁻¹ KOH的AEM电解槽中, 在施加1.79 V电压时即得到1.0 A cm⁻²的电流密度, 并能在1 A cm⁻²条件下稳定运行至少12 h. Zou等人^[71]通过水热与电化学置换两步反应将NiFe LDH与过渡金属硫化物复合, 在镍铁泡沫(iron nickel foam, INF)上制备了一种自支撑NiFe LDH-MoS_x/INF集成电极. 具体而言, INF在充当Mo和S源的四硫钼酸铵溶液中进行水热反应, 在表面上硫化生长出一种NiFeS_x和MoS_x混合的纳米片(NiFeS_x-MoS_x/INF), 随后在50°C的Ni(NO₃)₂溶液中进行电取代反应得到NiFe LDH与MoS_x的异质结构. 该异质结构事实上拥有Ni₃S₂、MoS₂以及NiFe LDH等混合相. 尺寸均匀的超薄纳米片均匀地分散在INF基底上, 形成了明显的分层结构. MoS_x引起的强电子相互作用和电子转移增加了Ni和Fe的氧化态, 而高价Ni和Fe常常是析氧活性位点^[75,76], 从而有助于提高OER本征活性. 其在1 mol L⁻¹ KOH条件下的半池测试中, 电流密度为400 mA cm⁻²时, 过电位为290 mV. 在同样浓度KOH环境下, 以NiFeS_x-MoS_x/INF、20wt%Pt/C/INF分别为析氧、析氢气体扩散电极的MEA, 在AEM全电解水测试中, 分别施加1.67和1.95 V的电压, 可获得400和1000 mA cm⁻²的电流密度. 需要指出的是, 以上以水热反应为基础的多步策略合成的硫掺杂或硫化物体系, 在析氧测试过程中常因氧化刻蚀而发生表面重构, 导致硫组元的溶解, 该过程也常常对与其成键的金属组元配位环境产生影响, 进而改变催化剂表面微观结构, 使其本征活性发生演变.

与以碱性溶液为电解质的AEM电解水相比, 纯水AEM电解水在运行和维护成本上有明显的优势^[30]. 然而, 在纯水或低浓度碱溶液供给情况下, 由于电解质中极低的OH⁻浓度, 在电解过程中OH⁻传递至三维结构自

支撑NiFe催化剂表面, 需要克服较大的离子阻抗. 因此, 通常需要在催化剂表面引入离聚物来增强离子的传导. 而离聚物本身不具备电子传导能力, 过多载量情况下又将引起位点覆盖, 反而增加了电解池的内阻. 对此, Wang小组^[30]通过水热法, 以Ni和Fe的硝酸盐为前驱体, 在NF气体扩散层上原位制备了均匀分布的FeNi LDH纳米片, 并利用超声喷涂技术将三维超薄聚(*N*-甲基-哌啶-对三联苯)(QAPPT)离子聚合物分散到该自支撑FeNi LDH电极表面(图3(a)). 通过改变离聚物的质量百分比, 进而调变OER的三相反应界面. 实验证实, 在0wt%~40wt%的离聚物质量百分比范围内, 20wt%的QAPPT可在保障有效OH⁻传递前提下, 具有合适的导电子能力. 观察对比图3(b~f)的SEM图像, 负载20wt% QAPPT的FeNi LDH的纳米片形态较为清晰. 尽管在1.0 mol L⁻¹ KOH中进行半池测试时, 含离聚物的FeNi LDH/NF因具有较高的电极电阻和界面电荷转移电阻, 导致不佳的析氧性能, 但在纯水AEM电解水测试中, 由该组喷涂20wt% QAPPT的FeNi LDH/NF作为阳极、QAPPT膜和Pt/C阴极组成的MEA, 展现了更为优异的AEM电解水活性, 在1.8 V电压下的电流密度达到了1200 mA cm⁻²(图3(g)), 并能在60°C的纯水条件下于1000 mA cm⁻²的电流密度运行180 h, 电压增加速率仅为1.3 mV h⁻¹. 虽然催化剂结构在稳定性测试前后无明显变化, 但QAPPT膜和离聚物均出现不同程度的降解. 与半池测试不同, 使用无离聚物NiFe LDH/NF的MEA在相同条件下的电流密度仅为100 mA cm⁻². 如图3(h)和(i)所示, 当离聚物含量为20wt%时, 表现出最小的电荷转移电阻和最低的Tafel斜率, 然而, 过多的离聚物反而会降低ECSA, 阻碍电解过程中的水传递和气体逸出, 导致AEM电解水性能下降.

以水热法或结合后续多步处理的方式, 在实现相结构、组分多元化新型NiFe基催化剂方面, 展现了一定的优势. 然而, 当前报道的该类策略尚未比前述方法获得的NiFe基催化剂展现更高的析氧活性, 其催化剂表面往往存在复杂的相组成和表面物种, 对应的相界面、表面物种与基底等均可能存在电子相互作用, 因而也对揭示真正的活性中心带来较大的挑战.

3 总结与展望

当前, NiFe基析氧催化剂仍是应用于AEM电解水阳极的热点材料, 其协同催化及独特可调的电子结构(如*d*带中心和态密度)为优化关键中间体的吸附, 提升

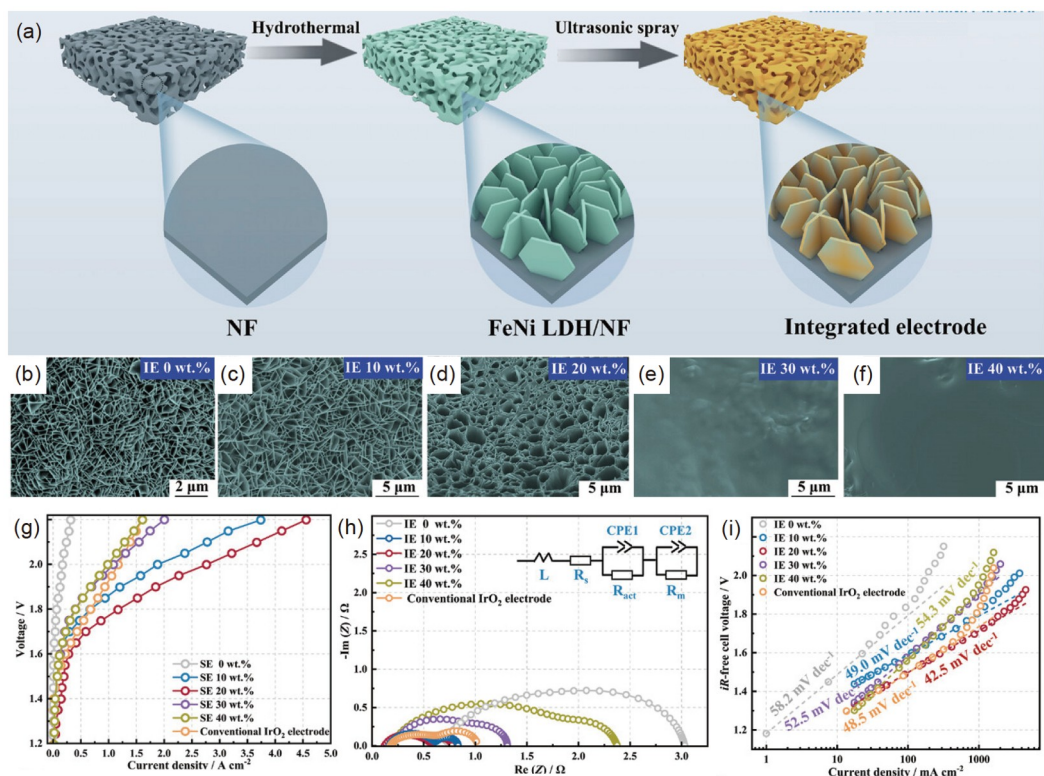


图 3 (网络版彩色) FeNi LDH制备、离聚物超声喷涂, 形貌及性能分析^[30]. (a) 自支撑电极的制备示意图; (b)~(f) 不同含量离聚物的扫描电子显微镜图像: (b) IE 0wt.%, (c) IE 10wt.%, (d) IE 20wt.%, (e) IE 30wt.%, (f) IE 40wt.%; (g) 不同离子含量离聚物的纯水AEMWE的极化曲线; (h) 不同离子含量离聚物的纯水AEMWE在1.7 V电压时获得的Nyquist图; (i) Tafel图. Copyright © 2022, Wiley-VCH

Figure 3 (Color online) The preparation and ultrasonic spray of ionomer diagrams of the FeNi LDH and associated morphology, and performances of the AEM water electrolyzer incorporating FeNi LDH integrated anodes^[30]. (a) Schematic diagram of the preparation of the integrated electrode and ultrasonic spray of ionomers; (b)~(f) SEM images of FeNi LDH nanosheets with ionomers of different contents: (b) IE 0wt.%, (c) IE 10wt.%, (d) IE 20wt.%, (e) IE 30wt.%, (f) IE 40wt.%; (g) polarization curves of pure water fed AEM water electrolysis employing FeNi LDH with different contents of ionomers; (h) associated Nyquist plots obtained at 1.7 V; (i) Tafel plots. Copyright © 2022, Wiley-VCH

材料本征活性带来广阔空间. 通过原位生长、沉积等方式锚定在多孔气体扩散层基底, 实现一种自支撑结构, 成为了一种促进传荷质, 提高非本征活性的重要手段. 本文以面向高速率AEM电解水自支撑NiFe基气体扩散电极为主线展开讨论, 重点评述了近期通过磁控溅射、腐蚀工程、阴极电沉积、水热法等策略实现该类电极的研究进展, 讨论分析了其制备路线, 电极结构与性能的关联. 上述各策略在构建自支撑NiFe气体扩散电极展现了不同的优势. 例如, 磁控溅射、阴极电沉积和水热法对气体扩散层基底的选择限制较小, 可在不同种类的气体扩散层上沉积或生长NiFe基催化剂. 相比而言, 腐蚀工程虽然可以实现微纳结构的原位生长并引入缺陷活性位点, 其制备过程需要考虑腐蚀液阳离子和基底材料的电位差, 以驱动氧化还原腐蚀反应的进行, 因此一定程度上限制了基底材料的选择范

围. 另一方面, 相较于磁控溅射法, 通过腐蚀工程、阴极电沉积和水热法, 均能在调控腐蚀液、电解液、沉积电位/电流、水热条件等基础上, 实现具有高ECSA的微纳、多级结构, 保障足量的活性位点. 此外, 上述各策略在催化剂与气体扩散层间黏结力水平方面也有所不同, 通常认为在基底上原位生长(腐蚀工程、水热法)出催化结构具有比沉积策略(磁控溅射、阴极电沉积)展现更优的结构稳定性, 这对实现宏量气泡产生的高速率AEM电解水长效析氧至关重要.

近两年, 自支撑NiFe基气体扩散电极在高速率AEM电解水领域取得了快速的进展. 然而, 当前对催化剂的表征更多停留在预催化剂(fresh catalyst)阶段. 而对于高速率析氧这类苛刻的强氧化性反应, 前述策略制备的自支撑NiFe基催化剂往往发生难以避免的表面氧化、刻蚀重构乃至体相层面的结构转变. 发展原

位观测手段探究催化过程中结构与位点的演变,是建立制备路线-性能关联最直接的方法,然而高速率条件下气泡的宏量产生,也为原位谱学表征带来很大的挑战。此外, NiFe基催化剂在析氧氧化过程中的重构,也可能导致位点的失活和离子传输通道的阻断,对催化稳定性产生负面影响。例如, 催化剂氧化重构导致可溶性Fe物种的浸出, 容易以沉积的形式覆盖至催化位点, 堵塞OH⁻的输运通道, 或改变原有高活性位点的结构, 降低催化剂本征活性, 同时, 浸出的Fe再沉积至AEM表面, 也易于导致其对OH⁻电导率的降低^[32,77]。因此, Fe浸出导致NiFe基催化剂性能衰减是一项亟待解决的问题, 对Fe浸出的机制研究则是针对性设计高稳定性NiFe基催化剂的重要基础。

另一方面, 自支撑NiFe基催化剂在半池测试条件下的优异析氧性能, 能否在AEM电解水的条件下完全发挥出来, 还是一个有待深入研究的问题。前者在三电极体系测试过程中, 常常辅以搅拌促进传质, 且催化过

电位经过补偿, 而转移至MEA, 适用于AEM电解水析氧的电极, 面临高速率析氧不可忽视的传质问题, 其未经补偿的电位将影响实际加载的电压水平。同时, 不同文献报道的自支撑NiFe基气体扩散电极, 在进行AEM电解水测试过程中, 采用了不尽相同的条件, 诸如碱性介质的浓度、电解液循环流动速率、测试温度、膜的类别等, 也为评估对比器件水平下的高速率电解水性能带来了困难。此外, 迄今为止, AEM电解水析氧催化剂的研究主要集中在碱性介质。虽然碱性介质可以改善离子导电性, 促进OH⁻进入析氧活性位点^[78], 然而, 使用KOH等碱性介质除了增加成本, 还会带来一些额外的问题。例如, 当KOH与空气中的CO₂接触时, 往往会形成碳酸氢盐或碳酸盐, 这些物质可能会在GDL上积聚, 堵塞其多孔结构, 最终阻碍高速率AEM电解水的传质^[79]。因此, 开发适用于纯水或超低碱浓度介质的AEM电解水析氧催化剂也应成为该领域的重点研究方向之一。

参考文献

- Chi J, Yu H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chin J Catal*, 2018, 39: 390–394
- He Y L, Li Y S. Frontiers and challenges in hydrogen energy (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2113–2114 [何雅玲, 李印实. 氢能技术科技前沿与挑战. 科学通报, 2022, 67: 2113–2114]
- Wu L, Ning M, Xing X, et al. Boosting oxygen evolution reaction of (Fe,Ni)OOH via defect engineering for anion exchange membrane water electrolysis under industrial conditions. *Adv Mater*, 2023, 35: 2306097
- Yuan Y, Lei A. Is electrosynthesis always green and advantageous compared to traditional methods? *Nat Commun*, 2020, 11: 802
- Chen L, Dong X, Wang Y, et al. Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide. *Nat Commun*, 2016, 7: 11741
- Liu Y, Liu Y, Yu Y, et al. Facile route to achieve MoSe₂-Ni₃Se₂ on nickel foam as efficient dual functional electrocatalysts for overall water splitting. *Front Energy*, 2022, 16: 483–491
- Tong W, Forster M, Dionigi F, et al. Electrolysis of low-grade and saline surface water. *Nat Energy*, 2020, 5: 367–377
- Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci*, 2010, 36: 307–326
- Guillet N, Millet P. *Alkaline Water Electrolysis*. New York: Wiley, 2015
- Xu Q, Zhang L, Zhang J, et al. Anion exchange membrane water electrolyzer: Electrode design, lab-scaled testing system and performance evaluation. *EnergyChem*, 2022, 4: 100087
- Buttler A, Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 82: 2440–2454
- Sun Z, Wang G, Koh S W, et al. Solar-driven alkaline water electrolysis with multifunctional catalysts. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2002138
- Wu Q, Wang Y, Zhang K, et al. Advances and status of anode catalysts for proton exchange membrane water electrolysis technology. *Mater Chem Front*, 2023, 7: 1025–1045
- Li D, Park E J, Zhu W, et al. Highly quaternized polystyrene ionomers for high performance anion exchange membrane water electrolyzers. *Nat Energy*, 2020, 5: 378–385
- Papakonstantinou G, Algara-Siller G, Teschner D, et al. Degradation study of a proton exchange membrane water electrolyzer under dynamic operation conditions. *Appl Energy*, 2020, 280: 115911
- Kim H, Hwang E, Park H, et al. Non-precious metal electrocatalysts for hydrogen production in proton exchange membrane water electrolyzer. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 206: 608–616

- 17 Xiao L, Zhang S, Pan J, et al. First implementation of alkaline polymer electrolyte water electrolysis working only with pure water. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7869–7871
- 18 Park J E, Bae H E, Karuppanan M, et al. Effect of catalyst layer designs for high-performance and durable anion-exchange membrane water electrolysis. *J Industrial Eng Chem*, 2022, 109: 453–460
- 19 Raja Sulaiman R R, Wong W Y, Loh K S. Recent developments on transition metal-based electrocatalysts for application in anion exchange membrane water electrolysis. *Intl J Energy Res*, 2022, 46: 2241–2276
- 20 Kou T, Wang S, Li Y. Perspective on high-rate alkaline water splitting. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 224–234
- 21 Sankar S, Roby S, Kuroki H, et al. High-performing anion exchange membrane water electrolysis using self-supported metal phosphide anode catalysts and an ether-free aromatic polyelectrolyte. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 854–865
- 22 Kang S, Ham K, Lee J. Moderate oxophilic CoFe in carbon nanofiber for the oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolysis. *Electrochim Acta*, 2020, 353: 136521
- 23 Xiao H, Shin H, Goddard Iii W A. Synergy between Fe and Ni in the optimal performance of (Ni,Fe)OOH catalysts for the oxygen evolution reaction. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 5872–5877
- 24 Morales-Guio C G, Liardet L, Hu X. Oxidatively electrodeposited thin-film transition metal (oxy)hydroxides as oxygen evolution catalysts. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8946–8957
- 25 Chen J Y C, Dang L, Liang H, et al. Operando analysis of NiFe and Fe oxyhydroxide electrocatalysts for water oxidation: Detection of Fe⁴⁺ by Mössbauer spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15090–15093
- 26 Sun H, Yan Z, Liu F, et al. Self-supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution. *Adv Mater*, 2020, 32: 1806326
- 27 Kim J S, Kim B, Kim H, et al. Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702774
- 28 Burke M S, Enman L J, Batchellor A S, et al. Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (oxy)hydroxides: Activity trends and design principles. *Chem Mater*, 2015, 27: 7549–7558
- 29 Gu Y, Park D H, Kim M H, et al. NiFe layered double hydroxides synthesized based on solvent properties as anode catalysts for enhanced oxygen evolution reaction. *Chem Eng J*, 2024, 480: 147789
- 30 Wan L, Liu J, Xu Z, et al. Construction of integrated electrodes with transport highways for pure-water-fed anion exchange membrane water electrolysis. *Small*, 2022, 18: 2200380
- 31 Jiang W, Faid A Y, Gomes B F, et al. Composition-dependent morphology, structure, and catalytical performance of nickel–iron layered double hydroxide as highly-efficient and stable anode catalyst in anion exchange membrane water electrolysis. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2203520
- 32 Galkina I, Faid A Y, Jiang W, et al. Stability of Ni–Fe-layered double hydroxide under long-term operation in AEM water electrolysis. *Small*, 2024, 20: 2311047
- 33 Park J E, Park S B, Kim M J, et al. Three-dimensional unified electrode design using a NiFeOOH catalyst for superior performance and durable anion-exchange membrane water electrolyzers. *ACS Catal*, 2022, 12: 135–145
- 34 Wei Z, Guo M, Zhang Q. Scalable electrodeposition of NiFe-based electrocatalysts with self-evolving multi-vacancies for high-performance industrial water electrolysis. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 322: 122101
- 35 Lee J, Jung H, Park Y S, et al. Corrosion-engineered bimetallic oxide electrode as anode for high-efficiency anion exchange membrane water electrolyzer. *Chem Eng J*, 2021, 420: 127670
- 36 Martinez-Lazaro A, Capri A, Gatto I, et al. NiFe₂O₄ hierarchical nanoparticles as electrocatalyst for anion exchange membrane water electrolysis. *J Power Sources*, 2023, 556: 232417
- 37 López-Fernández E, Gómez-Sacedón C, Gil-Rostra J, et al. Optimization of anion exchange membrane water electrolyzers using ionomer-free electrodes. *Renew Energy*, 2022, 197: 1183–1191
- 38 Liang J, Liu Q, Li T, et al. Magnetron sputtering enabled sustainable synthesis of nanomaterials for energy electrocatalysis. *Green Chem*, 2021, 23: 2834–2867
- 39 Heath M M, Potgieter M, Seland F, et al. Enhancing the oxygen evolution reaction activity of sputtered Ni, NiO, and NiNiO thin films by incorporating Fe. *ChemElectroChem*, 2024, 11: e202300485
- 40 Yang P, Jiang Z, Shi Y, et al. Enhancement of oxygen evolution reaction performance of FeCoNiCrMn high entropy alloy thin film electrodes through in-situ reconstruction. *J Alloys Compd*, 2023, 947: 169699
- 41 Zhang Q, Wei Z D, Liu C, et al. Copper-doped cobalt oxide electrodes for oxygen evolution reaction prepared by magnetron sputtering. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 822–830
- 42 López-Fernández E, Gómez-Sacedón C, Gil-Rostra J, et al. Ionomer-free nickel-iron bimetallic electrodes for efficient anion exchange membrane water electrolysis. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133774

- 43 Ha Q N, Yeh C H, Gultom N S, et al. Industrial-scale efficient alkaline water electrolysis achieved with sputtered NiFeV-oxide thin film electrodes for green hydrogen production. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 460–474
- 44 Lang Z, Song G L, Liao X, et al. Conversion of magnetron-sputtered sacrificial intermediate layer into a stable FeCo-LDH catalyst for oxygen evolution reaction. *Nano Res*, 2024, 17: 4307–4313
- 45 Dinh K N, Zheng P, Dai Z, et al. Ultrathin porous NiFeV ternary layer hydroxide nanosheets as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Small*, 2018, 14: 1703257
- 46 Yu J, Cheng G, Luo W. Ternary nickel–iron sulfide microflowers as a robust electrocatalyst for bifunctional water splitting. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 15838–15844
- 47 Zhu X, Tang C, Wang H F, et al. Monolithic-structured ternary hydroxides as freestanding bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7245–7250
- 48 Li P, Duan X, Kuang Y, et al. Tuning electronic structure of NiFe layered double hydroxides with vanadium doping toward high efficient electrocatalytic water oxidation. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703341
- 49 Lee J, Jung H, Park Y S, et al. High-efficiency anion-exchange membrane water electrolyzer enabled by ternary layered double hydroxide anode. *Small*, 2021, 17: 2100639
- 50 Loh A, Li X, Taiwo O O, et al. Development of Ni–Fe based ternary metal hydroxides as highly efficient oxygen evolution catalysts in AEM water electrolysis for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 24232–24247
- 51 Chandra Sekhar S, Ramulu B, Han M H, et al. Expeditious electrodeposition of bimetallic hydroxide/oxide as pre-catalysts for water electrolyzer applications and unveiling its phase change by operando Raman spectroscopy. *Appl Surf Sci*, 2024, 655: 159537
- 52 Hyun Oh J, Ho Han G, Kim J, et al. Self-supported electrodes to enhance mass transfer for high-performance anion exchange membrane water electrolyzer. *Chem Eng J*, 2023, 460: 141727
- 53 Wan L, Xu Z, Wang P, et al. Dual regulation both intrinsic activity and mass transport for self-supported electrodes using in anion exchange membrane water electrolysis. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133942
- 54 Rao C, Trivedi D. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coord Chem Rev*, 2005, 249: 613–631
- 55 Görlin M, Chernev P, Ferreira de Araújo J, et al. Oxygen evolution reaction dynamics, faradaic charge efficiency, and the active metal redox states of Ni–Fe oxide water splitting electrocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5603–5614
- 56 Guo M, Wei Z, Zhang Q. Electrochemical construction of S-doped MnO/Mn integrated film on carbon paper in a choline chloride based deep eutectic solvent for enhanced electrochemical water oxidation. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 6029–6043
- 57 Yan Z, Sun H, Chen X, et al. Anion insertion enhanced electrodeposition of robust metal hydroxide/oxide electrodes for oxygen evolution. *Nat Commun*, 2018, 9: 2373
- 58 Gao M Y, Sun C B, Lei H, et al. Nitrate-induced and *in situ* electrochemical activation synthesis of oxygen deficiencies-rich nickel/nickel (oxy) hydroxide hybrid films for enhanced electrocatalytic water splitting. *Nanoscale*, 2018, 10: 17546–17551
- 59 Bates M K, Jia Q, Doan H, et al. Charge-transfer effects in Ni–Fe and Ni–Fe–Co mixed-metal oxides for the alkaline oxygen evolution reaction. *ACS Catal*, 2016, 6: 155–161
- 60 Xiong Y, Wiley B, Chen J, et al. Corrosion-based synthesis of single-crystal Pd nanoboxes and nanocages and their surface plasmon properties. *Angew Chem*, 2005, 117: 8127–8131
- 61 Liu Y, Liang X, Gu L, et al. Corrosion engineering towards efficient oxygen evolution electrodes with stable catalytic activity for over 6000 hours. *Nat Commun*, 2018, 9: 2609
- 62 Ma Y, Wang K, Liu D, et al. Surface dual-oxidation induced metallic copper doping into NiFe electrodes for electrocatalytic water oxidation. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 22889–22897
- 63 Lee J, Lim G H, Lim B. Nanostructuring of metal surfaces by corrosion for efficient water splitting. *Chem Phys Lett*, 2016, 644: 51–55
- 64 Lee J, Jung H, Park Y S, et al. Chemical transformation approach for high-performance ternary NiFeCo metal compound-based water splitting electrodes. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 294: 120246
- 65 Xu J, Kong X. Amorphous/crystalline heterophase ruthenium nanosheets for pH-universal hydrogen evolution. *Small Methods*, 2022, 6: 2101432
- 66 Meng L Y, Wang B, Ma M G, et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Mater Today Chem*, 2016, 1-2: 63–83
- 67 Wang X, Jiang Z, Ma Y, et al. Ni/Fe based electrocatalyst for highly-efficient anion exchange membrane water electrolysis. *J Power Sources*, 2024, 591: 233819
- 68 Liu H J, Luan R N, Li L Y, et al. Sulphur-dopant induced breaking of the scaling relation on low-valence Ni sites in nickel ferrite nanocones for water oxidation with industrial-level current density. *Chem Eng J*, 2023, 461: 141714
- 69 Peng W, Li Y, Yuan B, et al. A dealloyed bulk FeNi pattern with exposed highly active facets for cost-effective oxygen evolution. *Appl Catal B-*

- [Environ](#), 2023, 323: 122171
- 70 Liu X, Zhao X, Cao S, et al. Local hydroxyl enhancement design of NiFe sulfide electrocatalyst toward efficient oxygen evolution reaction. [Appl Catal B-Environ](#), 2023, 331: 122715
- 71 Zhang H, Shen G, Liu X, et al. Self-supporting NiFe LDH-MoS integrated electrode for highly efficient water splitting at the industrial electrolysis conditions. [Chin J Catal](#), 2021, 42: 1732–1741
- 72 Liu B, Wang F G, Li W J, et al. FeNi (oxy)hydroxides embedded with high-valence Mo atoms: A efficient and robust water oxidation electrocatalyst. [J Colloid Interface Sci](#), 2024, 661: 700–708
- 73 Jin Y, Huang S, Yue X, et al. Mo- and Fe-modified Ni(OH)₂/NiOOH nanosheets as highly active and stable electrocatalysts for oxygen evolution reaction. [ACS Catal](#), 2018, 8: 2359–2363
- 74 Zhang B, Wang L, Cao Z, et al. High-valence metals improve oxygen evolution reaction performance by modulating 3d metal oxidation cycle energetics. [Nat Catal](#), 2020, 3: 985–992
- 75 Chen G, Zhu Y, Chen H M, et al. An amorphous nickel–iron-based electrocatalyst with unusual local structures for ultrafast oxygen evolution reaction. [Adv Mater](#), 2019, 31: 1900883
- 76 Wang Y, Qiao M, Li Y, et al. Tuning surface electronic configuration of NiFe LDHs nanosheets by introducing cation vacancies (Fe or Ni) as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. [Small](#), 2018, 14: 1800136
- 77 Krivina R A, Lindquist G A, Beaudoin S R, et al. Anode catalysts in anion-exchange-membrane electrolysis without supporting electrolyte: Conductivity, dynamics, and ionomer degradation. [Adv Mater](#), 2022, 34: 2203033
- 78 Liu J, Kang Z, Li D, et al. Elucidating the role of hydroxide electrolyte on anion-exchange-membrane water electrolyzer performance. [J Electrochem Soc](#), 2021, 168: 054522
- 79 Hassan N U, Zheng Y, Kohl P A, et al. KOH vs deionized water operation in anion exchange membrane electrolyzers. [J Electrochem Soc](#), 2022, 169: 044526

Summary for “高速率AEM电解水自支撑NiFe基气体扩散电极”

Self-standing NiFe based gas diffusion electrodes toward high-rate AEM water electrolysis

Denghui Zhang¹, Haoyu Wang², Wenxin Zhao¹, Huxiao Wang¹, Ke Wang¹, Zhenyuan Zhang³ & Tianyi Kou^{1*}¹ School of Mechanical, Electrical and Information Engineering, Shandong University, Weihai 264209, China² School of Space Science and Physics, Shandong University, Weihai 264209, China³ SDU-ANU Joint Science College, Shandong University, Weihai 264209, China* Corresponding author, E-mail: tkou@sdu.edu.cn

China's ambitious carbon peak and carbon neutrality strategic goals have largely pushed the advances of renewable energy technology. Hydrogen gas is a well-known clean fuel and feedstock in chemical industries, and has gained increased attention in establishing the renewable energy ecosystem. About 90% of the hydrogen gas in China, however, is generated through fossil fuels dependent strategies such as steam reforming. These conventional petrochemical routes contribute to a high carbon footprint and represent unsustainable hydrogen production methods. Low temperature water electrolysis driven by renewable electricity is an alternative way to produce hydrogen and the only byproduct is oxygen, making itself sustainable and carbon footprint free. The commercialized low temperature water electrolysis techniques include alkaline water electrolysis and proton exchange membrane (PEM) water electrolysis. Alkaline water electrolysis (AWE) is a mature electrolysis technology and allows for the non-noble metal-based catalysts. However, its voltage efficiency is insufficient when electrolysis current goes up beyond 400 mA cm^{-2} . In addition, the long start-up time of AWE cannot match with the intermittent renewable energy. PEM water electrolysis incorporates the design of membrane electrode assembly (MEA) and its voltage efficiency is significantly higher than that of AWE at high-rate conditions (current density above 400 mA cm^{-2}), whereas the noble metal catalysts and PEM highly increase the costs of the electrolyzers.

Anion exchange membrane (AEM) water electrolysis is a newly developed hydrogen generation technique, and it implements MEA design as well as non-noble metal-based catalysts in alkaline or neutral electrolytes. It thus shows unique advantages in both fast start-up and low costs. Nonetheless, the voltage efficiency of AEM water electrolysis is still not competing with PEM water electrolysis at high-rate conditions, and the sluggish kinetics and mass transfer of oxygen evolution reaction (OER) are critical limiting factors. To address the limitations, it is reasonable to both increase the intrinsic activity of the OER catalysts and enhance the mass transfer/bubble escape for improved performances under high-rate electrolysis. NiFe based electrocatalysts have exhibited appealing intrinsic activity due to the synergistic effects between Ni and Fe in optimizing the oxygen intermediates adsorption and bond formation of oxygen molecules. Anchoring intrinsically active NiFe OER catalysts on electrically conductive porous gas diffusion layer to form self-standing gas diffusion electrodes (GDEs) is one effective method to handle the challenges of high-rate OER for AEM water electrolysis, and has attracted much attention in this fast developed field over the past few years.

In light of the importance of self-standing NiFe based GDEs and rapid development of AEM water electrolysis, we in this work review the representing major advances of this type of GDEs in recent years. The general background of OER for high-rate AEM water electrolysis including its challenges, activity and stability indicators and NiFe self-standing GDEs is briefly introduced. Following this section, we pay particular attention to different strategies in preparing the NiFe self-standing GDEs for high-rate OER toward AEM water electrolysis such as magnetron sputtering, cathodic electrodeposition, corrosion engineering and hydrothermal method reported so far. These technique routes are compared regarding their unique advantages and the associated NiFe self-standing GDEs prepared by these methods are analyzed regarding the microstructure and activity. Last but not least, we further outline the critical challenges and perspective in the development and operando characterizations of the NiFe self-standing GDEs for high-rate alkaline and pure-water fed AEM water electrolysis. With the review and discussions in this article, we hope it can serve as helpful references for our research community in developing self-standing GDEs for high-rate AEM water electrolysis.

AEM water electrolysis, high-rate, oxygen evolution reaction, self-standing, NiFe based catalystdoi: [10.1360/TB-2024-0397](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0397)