文章编号:1674-2869(2024)03-0244-06

NiMn MOF尿素氧化辅助电解海水的研究

刘 畅,徐和平,王永靖,李梦圆,项 坤*,江吉周,王海涛,邹 菁*
武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:为解决海水电解过程中氯离子对电极的腐蚀与析氯竞争反应的问题,通过水热法和退火处理在泡沫镍上制得一种耐腐蚀的NiMn MOF-300/NF来作为尿素氧化的电催化剂,并利用氧化电位更低的尿素氧化反应来代替阳极氧化反应,可有效抑制析氯反应并显著降低海水电解能耗。该催化剂在200 mA/cm^{2}的电流密度下所需电位仅为1.37 V,比单纯电解海水的过电位低340 mV,在50 mA/cm^{2}的电流密度下可连续反应48 h而催化性能无明显衰减,展现出优良的电催化活性与稳定性。该方法为海水电解的大规模实际应用提供了新的思路。

关键词:电解海水;尿素氧化反应;水热法;稳定性
中图分类号:O646 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202403006

Seawater electrolysis assisted by NiMn MOF-mediated urea oxidation

LIU Chang, *XU Heping*, *WANG Yongjing*, *LI Mengyuan*, *XIANG Kun**,
JIANG Jizhou, *WANG Haitao*, *ZOU jing**
School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To address the issues of electrode corrosion caused by chloride ions and chlorine evolution reaction during seawater electrolysis, a corrosion-resistant NiMn MOF-300/NF on nickel foam was created through hydrothermal and annealing processes. This material was used as an electrocatalyst for urea oxidation, which has a lower oxidation potential compared to anodic oxidation. By utilizing urea oxidation, the chlorine evolution reaction was effectively suppressed, leading to a significant reduction in energy consumption during seawater electrolysis. The catalyst exhibits a voltage requirement of only 1.37 V at a current density of 200 mA/cm^2, which is 340 mV lower than the overpotential observed in seawater electrolysis alone. Furthermore, the catalyst demonstrates exceptional electrocatalytic activity and stability, as it can sustain the reaction continuously for 48 hours at a current density of 50 mA/cm^2 without any noticeable decrease in performance. This approach provides new insights for the practical implementation of large-scale seawater electrolysis.

Keywords: electrolysis of seawater; urea oxidation reaction; hydrothermal method; stability

氢能作为一种洁净高效且可再生的新型能源,在实现碳中和目标进程中扮演着不可或缺的关键角色。电解水制氢由于条件温和,氢气纯度高,被视为一种绿色安全的制氢方式[1]。但考虑到淡水资源的有限性和制氢的高耗水量,需要寻求替代品。天然海水储量丰富,有望推动电解水制氢工业的发展[2-3]。然而,海水中含有多种可溶性离子(如Cl^-、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、K^+、Br^-等)。其中

收稿日期:2024-03-07
基金项目:国家重点研发计划(2022YFC3902703);国家自然科学基金(21902108);武汉工程大学科研启动基金(K202253);武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(CX2022462)
作者简介:刘 畅,硕士研究生。Email:1260125465@qq.com
***通信作者**:项 坤,博士,副教授。Email:xiangkun@wit.edu.cn;邹 菁,博士,教授。Email:625017630@qq.com
引文格式:刘畅,徐和平,王永靖,等. NiMn MOF尿素氧化辅助电解海水的研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(3):244-249.

Cl^-在电解过程会导致氯气析出反应（chlorine evolution reaction，CER），该反应会严重降低海水电解的催化效率[4-5]。此外，Cl^-还会与催化剂材料表面的金属离子发生反应，形成可溶性化合物，导致催化剂的腐蚀[6-7]。但在碱性条件下，CER相比析氧反应（oxygen evolution reaction，OER）的电位高480 mV，故目前海水电解多在碱性条件下运行来减缓电极的腐蚀[8-9]。本文利用氧化电位更低的尿素氧化反应（urea oxidation reaction，UOR）代替传统海水电解中的OER，使得电解海水时在低电位下获得更高的电流密度，有效解决海水电解中高电位下CER的竞争导致电解效率过低的问题[10-11]。金属有机框架（metal-organic framework，MOF）是由金属离子与有机配体组装而成的多孔材料，其结构多样性为其在电催化领域中提供了丰富的配位环境，并赋予活性中心出色的性能，使其在电催化过程中展现出卓越的催化效果和良好的稳定性[12]。因此本文通过理性设计与优化，采用水热结合退火的方法成功合成了NiMn MOF-300/NF催化剂。在系统的电化学测试中，该催化剂表现出高活性与出色的耐腐蚀性。在100和200 mA/cm^{2}的电流密度下，其所需电位仅为1.34和1.37 V，与单纯电解海水相比分别降低310和340 mV。值得一提的是，在50 mA/cm^{2}的电流密度下，该催化剂可以连续工作48 h而性能无明显衰减。这些优异的性能充分证明了NiMn MOF-300/NF在海水电解领域具有巨大潜力，为高效稳定的海水电解技术在实际应用中的发展提供了新的思路与方向。

1　实验部分

1.1　化学试剂与材料

四水合氯化锰（$MnCl_2·4H_2O$）、六水合氯化镍（$NiCl_2·6H_2O$）、对苯二甲酸（$C_8H_6O_4$）、*N*，*N*-二甲基甲酰胺（DMF，C_3H_7NO）、尿素（$CO(NH_2)_2$）、氢氧化钾（KOH）、乙醇（C_2H_5OH）、丙酮（CH_3COCH_3）、氯化钠（NaCl）：分析纯，（国药集团化学试剂有限公司）；泡沫镍（Ni）：质量分数≥98%，（天津艾维信化工科技有限公司）；去离子水（H_2O）：>18.2 MΩ·cm^{-1}，采用武汉品冠超纯水仪自制。

1.2　仪器与表征

场发射扫描电子显微镜（field emission scanning electron microscope，FESEM）（Gemini SEM 300，德国Carl Zeiss公司），透射电子显微镜（transmission electron microscope，TEM）（JEM 2100，日本JEOL公司），X射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD）（AXS D8 ADVANCE，德国Bruker公司），傅里叶变换红外光谱仪（fourier transform infrared spectrometer，FT-IR）（NICOLE6700，美国Thermo Fisher公司），全自动比表面积及孔径分析仪（Brunauer-Emmett-Teller，BET）（美国Micromeritics公司，ASAP 2020 HD88），电化学工作站（CHI 760E，上海辰华仪器有限公司）。

1.3　NiMn MOF-300/NF工作电极的制备

裁取若干片1 cm×2 cm×1.5 mm的泡沫镍（NF），分别用丙酮和3 mol/L的盐酸在超声辅助下对其进行清洗，除去表面的有机污染物和氧化层，再用去离子水冲洗3次，将洗净的NF于60 ℃真空干燥后备用。取1.2 mmol对苯二甲酸溶解于DMF（30 mL）、乙醇（2.5 mL）和水（2.5 mL）的混合溶液中，再向其中加入1 mmol $NiCl_2·6H_2O$以及0.2 mmol $MnCl_2·4H_2O$，在超声下进行搅拌溶解，直至形成浅绿色透明溶液。将备好的NF转移至100 mL高压反应釜内胆内，将上述溶液缓慢倒入内胆中，套上不锈钢外套后放入鼓风干燥箱，在125 ℃下持续反应10 h，待反应釜自然降温后将样品从中取出。为去除样品表面附着的松散颗粒，首先需将其置于去离子水中，并通过超声处理10 s，随后，采用去离子水与无水乙醇交替的方式，对样品进行3次洗涤，最后，将经过处理的样品放入真空干燥箱中，在40 ℃条件下真空干燥，所得的样品记为NiMn MOF/NF。作为对比，仅需将添加的$MnCl_2·4H_2O$更换为$NiCl_2·6H_2O$，就可在相同条件下制备出Ni MOF/NF。将得到的NiMn MOF/NF放入管式炉中，在氮气氛围下以5 ℃/min的升温速率加热至300 ℃，在300 ℃下退火2 h，所得到的样品记为NiMn MOF-300/NF。

1.4　电化学性能测试

本文中所有的电化学测试均在三电极体系中进行，利用制备好的电极材料作为工作电极，铂片作为对电极，Hg/HgO作为参比电极，电解液为1 mol/L KOH+0.5 mol/L $CO(NH_2)_2$+0.5 mol/L NaCl的混合溶液，利用辰华电化学工作站对样品的OER、UOR性能、电化学阻抗、双电层电容和电化学稳定性等数据进行测试。所有样品测试前均通过循环伏安法（cyclic voltammetry，CV）以50 mV/s的扫速进行活化，当所得CV曲线不再发生明显变化时即认为活化完成，活化完成后再利用线性扫描伏安法（linear sweep voltammetry，LSV）对样品的UOR性能进行评估。样品的电化学活性比表

面积(electrochemically active specific surface area, ECSA)在非法拉第区间内通过CV以不同扫速进行CV测试,再根据所得数据进行拟合计算得出样品的ECSA。电化学阻抗谱(electroche-mical impedance spectroscopy,EIS)的测试电压均为开路电压。利用计时电压法(chronopotentiometry,CP)对样品的稳定性进行测试。除特殊说明外,本文所有电位均转换为可逆氢电极(reversible hydrogen electrode,RHE)电位并通过电化学阻抗所测得的溶液内阻进行电位补偿,公式为:$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.059 \cdot pH + 0.098 - 90\% \cdot (iR)$。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相、形貌与结构表征

首先通过XRD对合成的Ni MOF、NiMn MOF和NiMn MOF-300进行物相结构分析。如图1所示,NiMn MOF与NiMn MOF-300的XRD的区别并不明显,其中在2θ为8.7°、17.3°、30.3°的衍射峰与Ni MOF(CCDC No. 638866)的(200)、(400)和(202)晶面相对应,而位于14.2°衍射峰归属于Mn MOF[13],这也证明了NiMn MOF的成功合成。经过300 ℃高温煅烧处理,样品的衍射峰强度得到了显著提升,而峰位置并未发生明显变化。这表明经过退火处理后,NiMn MOF-300的结晶度相比NiMn MOF得到明显增强。

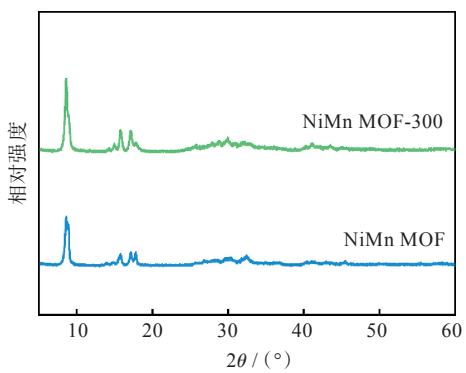

图1 NiMn MOF和NiMn MOF-300的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of NiMn MOF and NiMn MOF-300

通过SEM对样品的形貌进行了表征,从图2(a)中可以看到,NiMn MOF的形貌为大小相近,垂直堆叠在NF骨架上的纳米片状,图2(b)展示了NiMn MOF-300的形貌结构,经过300 ℃的退火处理,样品的片层出现了部分断裂,同时堆叠密度显著增加,形成了类似银杏叶的形貌。此外,通过对比图2(c–d)中退火前后的TEM图像,也可以进一步验证这一观察结果。经过退火处理后,MOF之间的间隔明显缩小,同时与NF的结合强度也得到了显著增强。这一改进不仅优化了材料的性能,更提升了其电化学稳定性,为实际应用提供了更为可靠的基础。

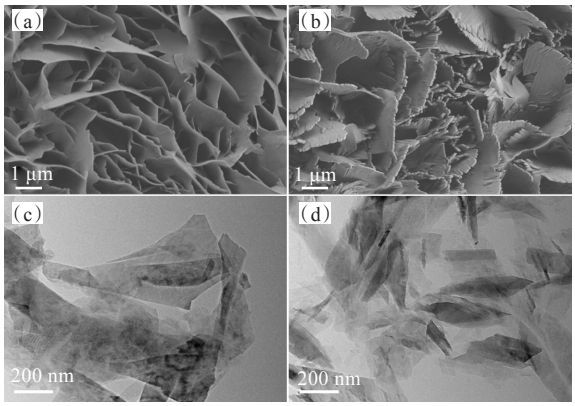

图2 SEM图:(a)NiMn MOF/NF,(b)NiMn MOF/NF,TEM图:(c)NiMn MOF,(d)NiMn MOF-300

Fig. 2 SEM images of (a)NiMn MOF/NF, (b)NiMn MOF-300/NF; TEM images of (c)NiMn MOF, (d)NiMn MOF-300

对退火前后的样品进行了比表面积和孔径分析测试,如图3(a)所示的结果中可以看到,退火后的NiMn MOF-300的比表面积为35.1 m^2/g,相比于NiMn MOF的42.4 m^2/g略有下降,另外从图3(b)中的孔径分布情况可以发现,NiMn MOF具有相对NiMn MOF-300更为发达的介孔结构。上述变化说明部分的MOF材料在退火的过程中发生了片层断裂和孔道塌陷,导致比表面积减小。这也说明NiMn MOF-300/NF性能上的提升与比表面积的相关性不强,而退火后材料暴露出的更多的缺陷,为UOR提供了更多的有效催化活性位点,使其UOR性能相比退火前得到进一步提升。

2.2 样品的电化学性能分析

为了评估样品的电化学性能,对其进行LSV测试,为了解NF基底对UOR的影响,在对比样品中加入未生长MOF的裸NF,从图4(a)中可知裸NF的UOR性能一般,可忽略NF基底对样品催化性能的影响。在10 mA/cm^2的电流密度下Ni MOF/NF的起始电位为1.36 V,该电位下对应着Ni^{2+}到Ni^{3+}的氧化过程,新生成的Ni^{3+}则对尿素进行氧化,使得反应得以持续进行[14-16]。结合图4(b)的塔菲尔斜率可以看出,NiMn MOF-300/NF具最低塔菲尔斜率,仅为46.3 mV/dec,远低于Ni MOF/NF(61.7 mV/dec)和NiMn MOF/NF(60.5 mV/dec)说明其在动力学上具有十分明显的优势。

Mn元素引入后有效地降低了UOR的起始电位,其中NiMn MOF/NF的起始电位仅为1.31 V,

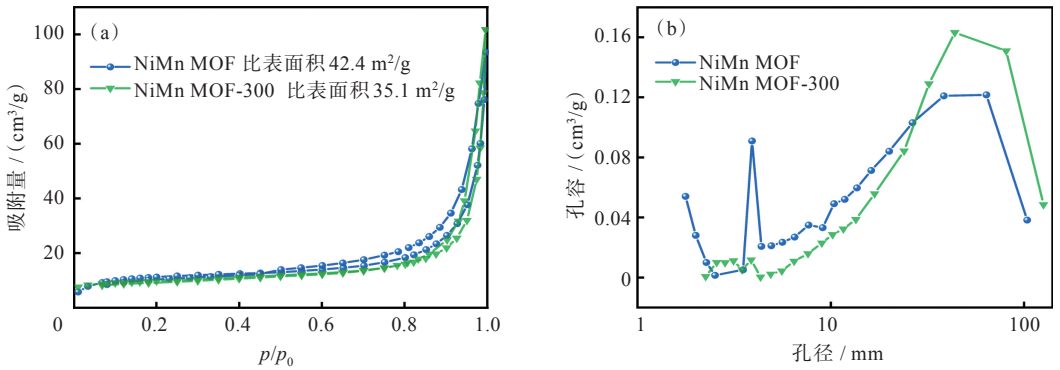

图3　(a)NiMn MOF与NiMn MOF-300的氮气吸脱附曲线；(b)NiMn MOF与NiMn MOF-300的孔径分布图

Fig. 3　(a)Nitrogen adsorption and desorption curves of NiMn MOF and NiMn MOF-300;
(b)Pore size distribution of NiMn MOF and NiMn MOF-300

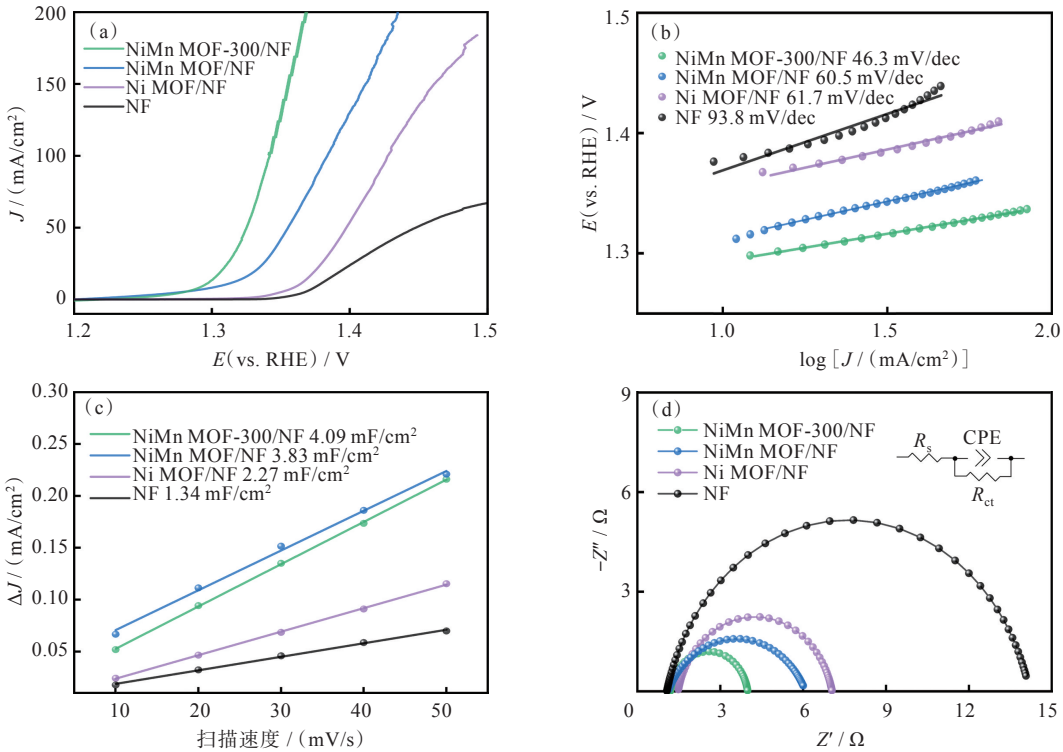

图4　不同样品的(a)LSV极化曲线，(b)ECSA，(c)塔菲尔斜率，(d)EIS曲线

Fig. 4　(a)LSV polarization curves, (b)ECSA, (c)Tafel slope, and(d)EIS plots of different samples

NiMn MOF-300/NF则进一步下降至1.29 V。且NiMn MOF-300/NF在1.37 V时就能获得200 mA/cm² 的高电流密度，是同电位下Ni MOF/NF的15倍，NiMn MOF/NF的2.76倍。这一显著的提升来自阳极氧化过程中所生成的高价态Mn对Ni原子的电子牵引作用，使得Ni^{2+}在更低的电位下被氧化，使得UOR性能有显著提升[17]。另外在经过退火处理后的样品表面的MOF与NF结合得更为紧密，从图4(c)中可以发现，经过退火处理后的样品具有更大的ECSA，达到4.09 mF/cm²，略高于退火前的3.83 mF/cm²，这表明退火处理使得NiMn MOF/NF上暴露出更多电化学活性位点。图4(d)为不同样品的EIS图谱，谱图中曲线半圆的直径与电荷转移电阻R_{ct}的大小相对应，直径越小对应的R_{ct}就越小。从图中可以发现NiMn MOF-300/NF具有最低的R_{ct}，仅为2.83 Ω，低于NiMnMOF/NF(4.98 Ω)以及Ni MOF/NF(5.58 Ω)，R_{ct}的降低可以归因于退火后生长在NF表面的MOF与NF之间的结合变得更为紧密，使得电子在电解液和电极表面处的传输效率得到改善与提高。图5为不同样品在非法拉第区间的以不同扫速获得的CV曲线，通过对CV曲线的分析得到NiMn MOF-300/NF具有最大的ECSA。

从图6(a)中可以发现，与单纯电解海水时阳

极发生的OER相比，NiMn MOF-300/NF在尿素氧化辅助海水电解中具有十分明显的优势，在添加尿素的情况下达到100 mA/cm^{2}和200 mA/cm^{2}的高电流密度下所需电压相比不加尿素时分别下降了310和340 mV，展现出UOR优异的热力学优势，可以有效减缓原本会在海水电解中高电位运行时发生的CER过程，提高海水电解的效率，减缓电极腐蚀并达到更高效节能的目的。

除了优异的电催化性能外，催化剂的电化学稳定性也是衡量其是否能够真正进行大规模实际应用的关键。对此，本文在50 mA/cm^{2}的恒电流密度下利用CP对NiMn MOF/NF和NiMn MOF-300/NF在模拟海水中的UOR电化学稳定性进行了测试。

从图6(b)的测试结果中可发现，在模拟海水的UOR电解过程中，NiMn MOF-300/NF展现出了卓越的稳定性优势。相较之下，NiMn MOF/NF的电位则出现显著上升。出现这一现象的原因是NiMn MOF/NF较低的结晶度以及其表面MOF纳米片的间隔较大，这种结构特点使得其NF基底更容易与模拟海水直接接触，模拟海水中的Cl^-对NiMn MOF/NF中的NF具有较强的腐蚀作用，使得其UOR性能出现明显下降。而通过煅烧退火之后的NiMn MOF-300/NF中的MOF纳米片层堆

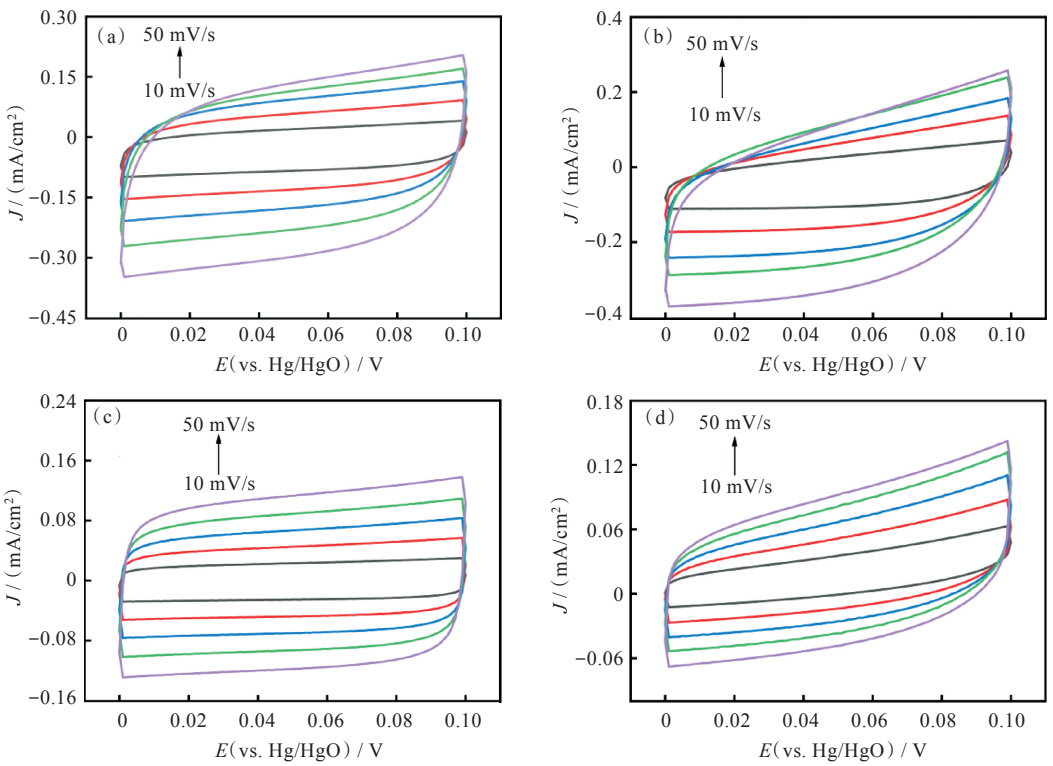

图5 (a)NiMn MOF-300/NF，(b)NiMn MOF/NF，(c)Ni MOF/NF和(d)NF在不同扫描速率下的CV曲线

Fig. 5 CV curves of(a)NiMn MOF-300/NF，(b)NiMn MOF/NF，(c)Ni MOF/NF and(d)NF at different scan rates

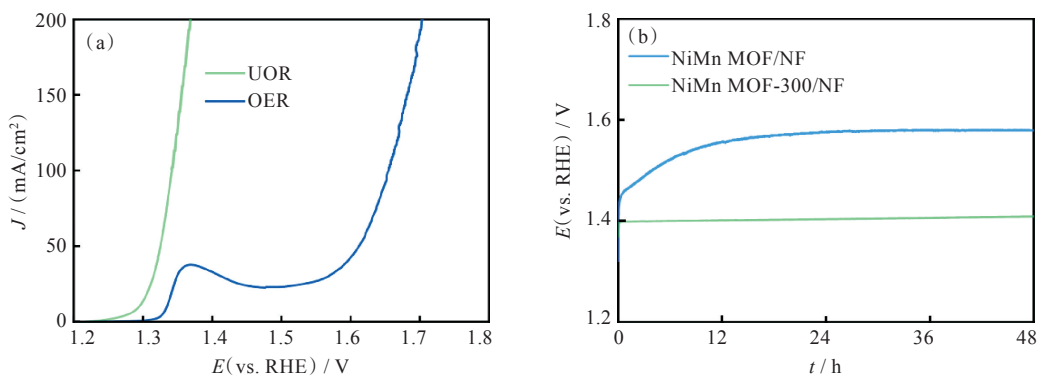

图6 (a)NiMn MOF-300/NF在模拟海水中的LSV曲线；(b)NiMn MOF/NF和NiMn MOF-300/NF的稳定性曲线

Fig. 6 (a)LSV curves of NiMn MOF-300/NF in simulated seawater；

(b)stability curves of NiMn MOF/NF and NiMn MOF-300/NF

叠得更为紧密，且与NF的结合能力得到提升，使得其抵抗Cl^-侵蚀的能力有了显著增强，在连续48 h的电解后，操作电压仅从最初始的1.34 V上升至1.38 V，进一步证明了退火处理对材料表面MOF形貌的改变以及和NF的紧密结合对材料稳定性提升有十分明显的作用，这一发现也为耐腐蚀海水电解催化剂的制备提供了新的思路。

3　结　论

综上所述，通过水热法和煅烧退火处理得到的NiMn MOF-300/NF在模拟海水中展现出良好的UOR催化性能，在200 mA/cm^{2}的电流密度下所需操作电压仅为1.37 V，比单纯海水电解时降低了340 mV。使其在50 mA/cm^{2}的电流密度下进行持续UOR电解48 h，电位仅升高2.96%。NiMn MOF-300/NF在模拟海水中优异的UOR催化性能和良好的稳定性为未来海水电解的实际应用提供了新的思路和可能。

参考文献

[1] 王东，杨圣雄，肖健，等. 用于电解水制氢的MXene基电催化剂的研究进展[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(4)：364−377.

[2] WANG Z K，WANG C，YE L，et al. MnO*x* film-coated NiFe-LDH nanosheets on Ni foam as selective oxygen evolution electrocatalysts for alkaline seawater oxidation[J]. Inorganic Chemistry，2022，61(38)：15256−15265.

[3] ZHOU Q，LIAO L L，ZHOU H Q，et al. Innovative strategies in design of transition metal-based catalysts for large-current-density alkaline water/seawater electrolysis[J]. Materials Today Physics，2022，26：100727.

[4] 关亚峰，朱胜利，李朝阳，等. 耐蚀镍基催化剂的制备及电解海水性能的研究[J]. 功能材料，2023，54(9)：9001−9006，9021.

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

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

[7] 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]. Advanced Energy Materials，2018，8(22)：1800338.

[8] KUANG Y，KENNEY M J，MENG Y，et al. Solar-driven，highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences，2019，116(14)：6624−6629.

[9] LU X Y，PAN J，LOVELL E，et al. A sea-change：manganese doped nickel/nickel oxide electrocatalysts for hydrogen generation from seawater[J]. Energy & Environmental Science，2018，11(7)：1898−1910.

[10] XIE L S，LIU Q，LUO Y，et al. Bimetallic NiCoP nanosheets array for high-performance urea electro-oxidation and less energy-intensive electrolytic hydrogen production[J]. ChemistrySelect，2017，2(31)：10285−10289.

[11] 王鹭，田彦妮，张珂，等. 基于原位技术的尿素电氧化催化机理研究进展[J]. 化学工程，2024，52(1)：70−75.

[12] ZHANG W D，HU Q T，WANG L L，et al. In-situ generated Ni-MOF/LDH heterostructures with abundant phase interfaces for enhanced oxygen evolution reaction [J]. Applied Catalysis B：Environmental，2021，286：119906.

[13] YADAV S，SHARMA S，DUTTA S，et al. Harnessing the untapped catalytic potential of a $CoFe_2O_4$/Mn-BDC hybrid MOF composite for obtaining a multitude of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole scaffolds[J]. Inorganic Chemistry，2020，59(12)：8334−8344.

[14] ZHENG Z C，WU D，CHEN L，et al. Collaborative optimization of thermodynamic and kinetic for Ni-based hydroxides in electrocatalytic urea oxidation reaction[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2024，340：123214.

[15] YUAN W Z，JIANG T F，FANG X Q，et al. Interface engineering of S-doped Co_2P@ Ni_2P core-shell heterostructures for efficient and energy-saving water splitting[J]. Chemical Engineering Journal，2022，439：135743.

[16] HOSSEINI M，SHAHRABI T，DARBAND G B，et al. Durable pulse-electrodeposited Ni-Fe-S nanosheets supported on a Ni-s three dimensional pattern as robust bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and urea oxidation reactions[J]. Langmuir，2024，40(4)：2028−2038.

[17] SONG Y J，JI Z J，ZHAO S H，et al. Reaction site exchange in hierarchical bimetallic Mn/Ni catalysts triggered by the electron pump effect to boost urea electrocatalytic oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A，2022，10(19)：10417−10426.

本文编辑：张　瑞