
新技术拓宽“海洋绿能”综合利用视野

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16783.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

新技术拓宽“海洋绿能”综合利用视野。近日，天津大学教授朱胜利团队和南开大学教授程方益团队合作，发表在《先进功能材料》上的论文，提出一种高活性、低成本，在工业级电流密度下依然具有良好催化稳定性的催化剂——碳掺杂纳米孔磷化钴(C-Co₂P)，为海水电解大规模制氢提供了新视角。

随着海水电解制氢研究的不断深入，一定会实现氢能、风能、光能、潮汐能等海洋‘绿色能源’的综合利用，促进可再生能源产业不断发展。朱胜利对《中国科学报》说。

海水制氢技术待提高

日前，国务院印发的《2030年前碳达峰行动方案》提出，要集中力量开展低成本可再生能源制氢等技术创新加快氢能技术研发和示范应用，探索在工业、交通运输、建筑等领域规模化应用。

业界普遍认为，加快氢能经济体系建设，是实现2030年碳达峰、2060年碳中和的重要保证。

氢气能量密度高、能量转换效率优异且没有污染，是一种零碳排放的新能源，被认为是应对环境和能源问题的理想燃料。程方益告诉《中国科学报》，通过与清洁电能耦合，电解水制氢能够实现零碳排放的制氢目标，是非常具有发展前景的清洁能源制备技术。

当前，全球90%以上的氢气都由碳基能源制取（煤制氢、天然气制氢）。在不久前举行的2021全球绿色发展高峰论坛上，中国工程院院士、深圳大学深地科学与绿色研究能源研究院院长谢和平指出，如果把原料和碳汇考虑进去，水制氢是未来制氢的一个方向，但全球淡水资源短缺，因此，海水原位无淡化直接电解制氢技术在理论、技术以及战略上均具有重要意义。

海水电解与淡水电解的原理基本相同，但由于海水成分复杂，相比淡水具有较强的腐蚀性。更重要的是，由于海水中氯离子浓度较高，在电解水的过程中会发生氯离子氧化反应，生成次氯酸根等腐蚀性强的物质，会加速电解水器件的腐蚀。朱胜利说。

虽然碱性条件下能够抑制氯的氧化反应，但在工业化大电流密度的生产条件下，氯的氧化反应依然无法避免。相对于淡水电解，海水电解对电解水器件中的催化剂和膜材料等各个部件的耐蚀性要求较高。

朱胜利认为，一方面，开发高选择性的电解水催化剂，降低氯氧化反应的发生是碱性海水电解的重要研究方向。另一方面，碱性条件下电解水催化剂的催化活性，依然具有很大的提升空间，尤

其对于析氢催化剂而言，在碱性条件下氢气的氢源来源于水的裂解，相比酸性条件下需要克服更高的反应能垒。贵金属材料的电解水催化活性较高，但其高昂的价格会增加电解水器件的成本，限制其大规模应用。

因此开发新型高活性、高选择性、高稳定性的非贵金属电解水催化剂是碱性海水电解的迫切需求。程方益说。

纳米孔磷化钴体现优势

碱性条件下，海水电解为大规模可持续的高纯度氢气生产，提供了一种有吸引力的选择。该论文第一作者徐文策告诉《中国科学报》，然而，缺乏活性强的电催化剂严重阻碍了该技术的工业化应用。

徐文策解释说，磷化钴在碱性电解水中已被证实为是一类有效的析氢催化剂。

有报道证明磷化物中具有较高电负性的磷原子具有促进水裂解的效果。徐文策说，因此我们想到如果在磷化钴中掺杂适量电负性更高的碳原子可能能够进一步提升磷化钴的析氢催化活性。

但问题随之而来：虽然磷化钴的制备方法很多，但非金属元素掺杂的方法相对较少，如何将碳原子掺杂金磷化钴内是催化剂制备的一个难点。

通常而言，非金属元素掺杂的制备方法分为两种，一种是外来元素掺杂（现今最常用的制备方法），另一种是前驱体混合一步法制备。但两种方法均有缺陷，外来元素掺杂法生产过程中容易产生有害尾气，而一步制备法通常需要使用不同的物质作为非金属源，不同的非金属源反应速率又不同，为获得理想的成分配比，就需要对反应温度等参数进行精确调控，从而增加制备难度及成本。

经历无数次理论推演和实验后，我们想到通过合金熔炼法，将碳原子直接掺杂到钴磷前驱体合金中，从而避免有害气体的产生，并能克服非金属源反应速率不同的限制，直接生成碳掺杂的磷化钴与金属钴的两相前驱体合金。朱胜利说，然后再进行脱合金反应，将多余的钴去除，从而获得比表面积大、碳掺杂量可调的纳米多孔碳掺杂磷化钴催化剂。

在含有氯化钠、氯化镁和氯化钙混合氯化物的人工碱性海水电解液中，有令人印象深刻的催化活性和大电流密度下的稳定性。徐文策说，实验分析和密度泛函理论计算表明，具有较强电负性和较小原子半径的C原子可以调整Co₂P的电子结构，解决Co活性位上对氢吸附过强的问题，从而促进其析氢动力学。此外，C掺杂通过形成C-Had中间体引入了两步氢传递途径，从而降低了水的解离能垒。

寻求工业化应用

碱性水电解和基于质子交换膜技术的酸性水电解都会在一定程度上加速催化电极和生产设备的腐蚀，降低其使用寿命。为满足工业化生产的需要，阴极不仅要有优异的催化析氢性能，还必须能在高电流密度下长时间稳定工作，因此，开发一种高催化活性、高稳定性和低成本的催化析氢电极具有重要的理论意义和实用价值。

实验结果表明，该团队制备的催化剂具有较高的电催化析氢催化活性，在模拟海水的条件下，能

够在较小的析氢过电位时，获得较大的产氢电流，表现出良好的大电流密度稳定性，比商用的铂基贵金属（Pt/C）催化剂具有更高的催化活性。

贵金属在电解海水过程中易发生溶解、重构等问题，由于磷化物本身化学性质比较稳定，我们的催化剂对次氯酸根等物质的耐蚀性较强，在工业级电流密度下依然稳定。程方益补充说，此外，我们使用的是价格较低的钴基催化剂材料，相比铂基贵金属催化剂，其制备成本更低，因此具有良好的工业化前景。

这项作为磷化物的非金属掺杂提供了一种新的制备方法，同时阐述了碳原子掺杂对析氢反应的促进机理，能够为碱性海水电解催化剂的设计提供新思路。朱胜利说，目前这种催化剂还处于实验室开发阶段，后续我们会将这种催化剂与电解水器件进行适配，寻求工业化应用。（来源：中国科学报张双虎）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/adfm.202107333>

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。

作者：朱胜利等 来源：《先进功能材料》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发