

海水原位直接电解制氢，破解该领域半世纪难题！

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21094.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！

海水原位直接电解制氢，破解该领域半世纪难题！。2022年11月30日，深圳大学/四川大学谢和平院士团队在海水直接制氢领域取得重大原创突破，在Nature期刊上发表了一篇题为A membrane-based seawater electrolyzer for hydrogen generation的研究成果。

该研究首次从物理力学与电化学相结合的全新思路，建立了相变迁移驱动的海水无淡化原位直接电解制氢全新原理与技术，另辟蹊径，彻底隔绝海水离子实现了无淡化过程、无副反应、无额外能耗的海水原位直接电解高效制氢原理与技术重大原创突破（即把海水当纯净水用，在海水里直接原位电解制氢）。

谢和平院士为本文第一兼通讯作者，邵宗平教授为共同通讯作者。

■ 背景介绍

绿色零碳氢能是未来能源发展的重要方向，随着氢能爆发式增长，预计到2060年，我国氢气年需求量将达1.3亿吨，届时每年需要消耗约11.7亿吨电解用纯水。然而，淡水资源紧缺将严重制约绿氢技术的发展。海洋是地球上最大的氢矿，向大海要水是未来氢能发展的重要方向！但复杂的海水成分（约92种化学元素）导致海水制氢面临诸多难题与挑战。先淡化后制氢是当前最成熟的海水制氢技术路径，目前已在全球多国开展规模化示范工程项目。但该类技术严重依赖大规模淡化设备，工艺流程复杂且占用大量土地资源，进一步推高了制氢成本与工程建设难度。上世纪70年代初有科学家提出了海水可否直接电解制氢呢？这半个世纪以来，美国斯坦福大学、法国国家科学研究中心、澳大利亚阿德莱德大学、中国科学院膜材料科学等手段进行了大量探索研究，旨在破解海水直接电解制氢面临的析氯副反应、钙镁沉淀、催化剂失活等难题。然而，迄今为止，未有突破性的理论与原理彻底避免海水复杂组分对电解制氢的影响，可规模化的高效稳定海水直接电解制氢原理与技术仍是世界空白，已成为该领域的半世纪难题。

在这项工作中，谢和平院士提出了从物理力学与电化学相结合的全新思路破解海水直接电解制氢面临的难题与挑战，从而创造性地开创了海水无淡化原位直接电解制氢新原理与技术。通过将分子扩散、界面相平衡等物理力学过程与电化学反应巧妙结合，建立了相变迁移驱动的海水直接电解制氢理论模型，揭示了微米级气隙通路下界面压力差对海水自发相变传质的影响机制，形成了电化学反应协同海水迁移的动态自调节稳定电解制氢方法，破解了有害腐蚀性这一困扰海水电解制氢领域的半世纪难题。

■ 海水直接制氢全新原理构建

研究人员利用防水透气层在海水中构建了微米尺度的气相隔离域，同时依靠自增湿电解质与海水间天然存在的饱和蒸汽压差作为传质驱动力，实现了水分从海水侧气化、膜内扩散到电解质侧吸收液化的自发相变迁移过程。防水透气层的本征疏水作用将液态海水与其杂质组分完全隔离在外，仅允许海水以水分子形态扩散；海水的高饱和蒸汽压与高浓度电解质的低饱和蒸汽压间形成了推动力，促进水分子跨膜运输至电解质侧，并在电解质水合和吸收作用下液化；电解制氢同步消耗水分进一步维持了膜界面压力差，从而诱导水分持续从海水向电解质中补充。利用该全新原理开发的实验室规模海水直接制氢装置，在深圳湾海水中稳定运行72h以上，法拉第效率近乎100%，电解质中离子含量比海水中相应离子低四个数量，且其电解能耗与工业碱性电解水相当，验证了液-气-液相变迁移驱动的海水直接电解制氢原理可行性与优异性能。

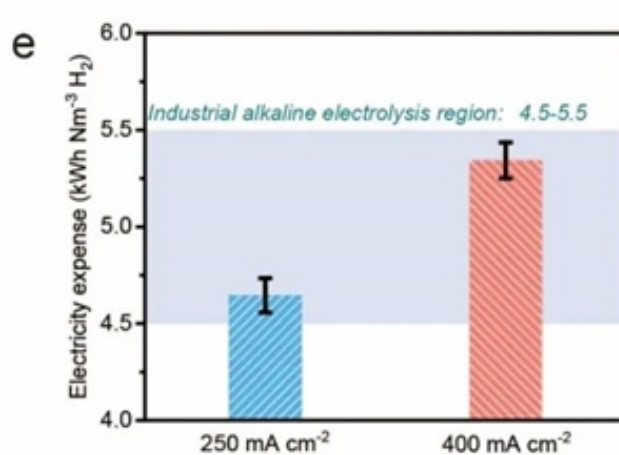
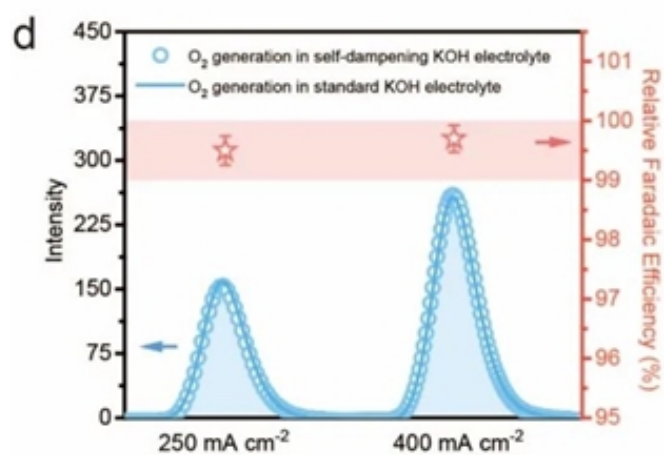
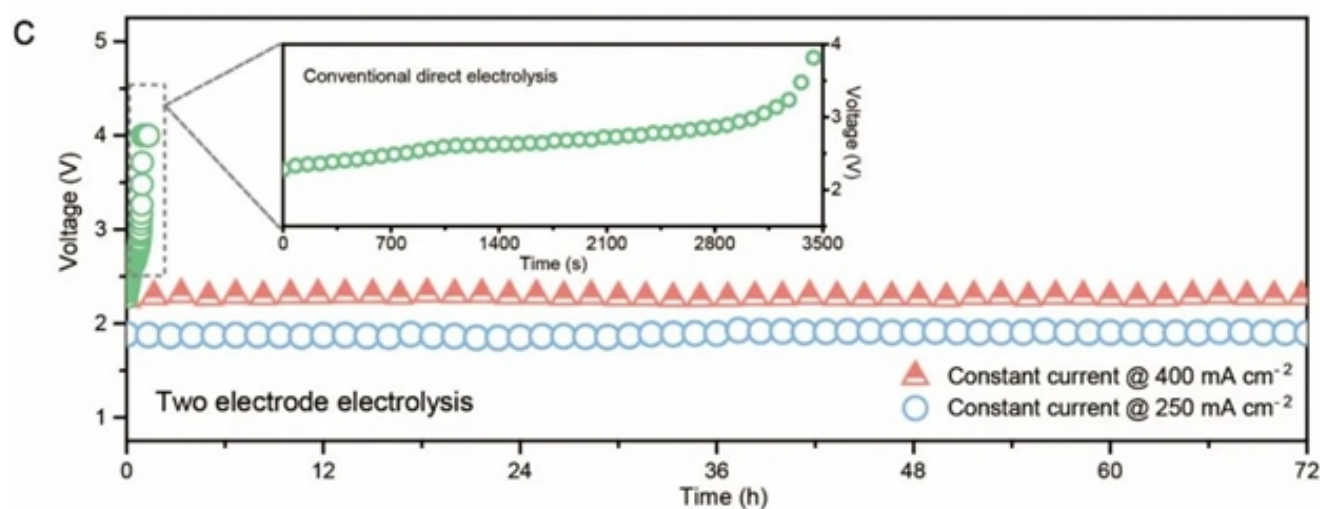
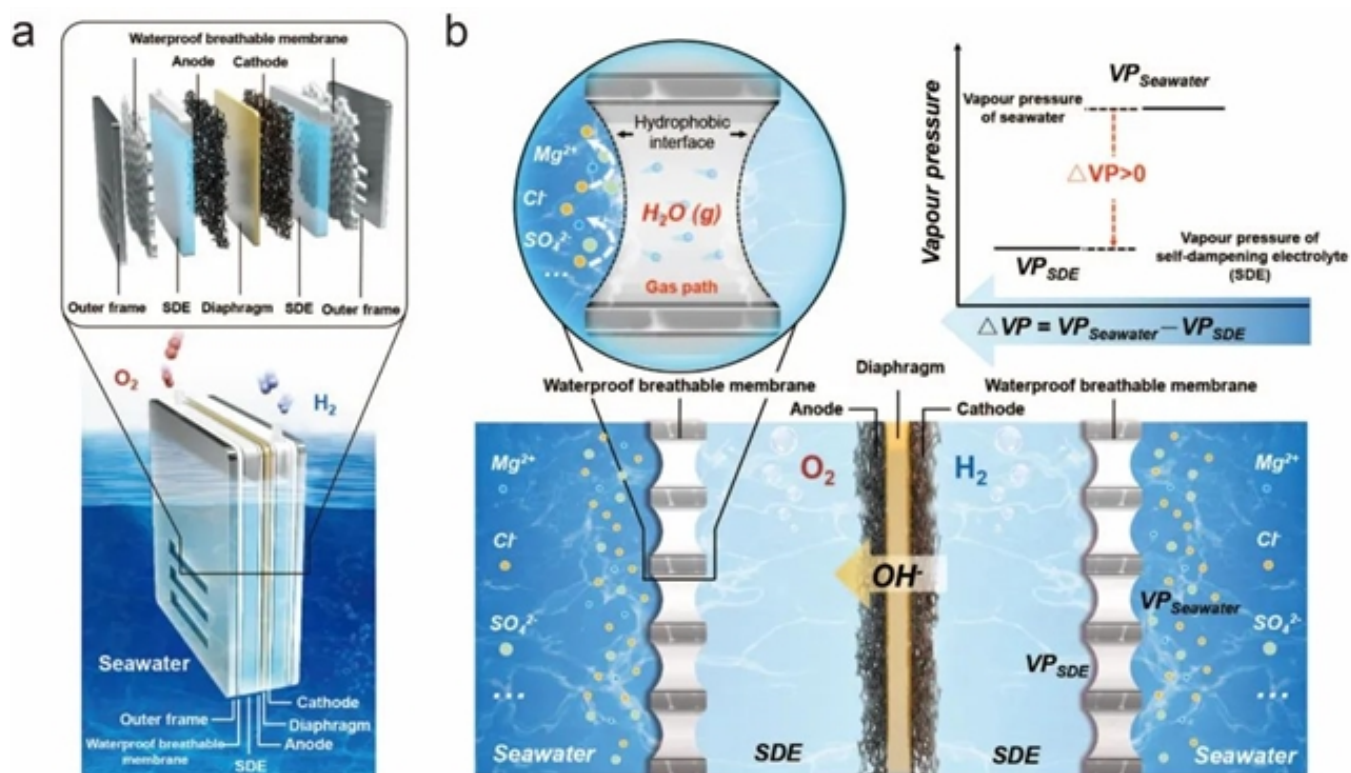


图1：海水无淡化原位直接电解制氢原理与优异性能

微米级气相隔离域的关键作用

低表面能、多孔的PTFE基防水透气层形成了超疏水隔离域界面，其离子阻隔效应展现了高度调性和性，不会受到时间变化和膜孔大小的显著影响。该隔离域形成的浸没式气相通道同时提供了高效的定向传质效率，相较于直接从海面以上长距离（厘米级以上）扩散获取水分，在微米级输运距离下水迁移速率提升了两个数量级。同时，研究结果表明水分子在气隙通道中的迁移速率可以进一步通过传质面积、膜孔尺寸、路径长度等因素进行灵活调节。此外，研究人员还对其防污性能进行了探究，SEM结果表明在15天真实海水环境下几乎无膜孔堵塞。

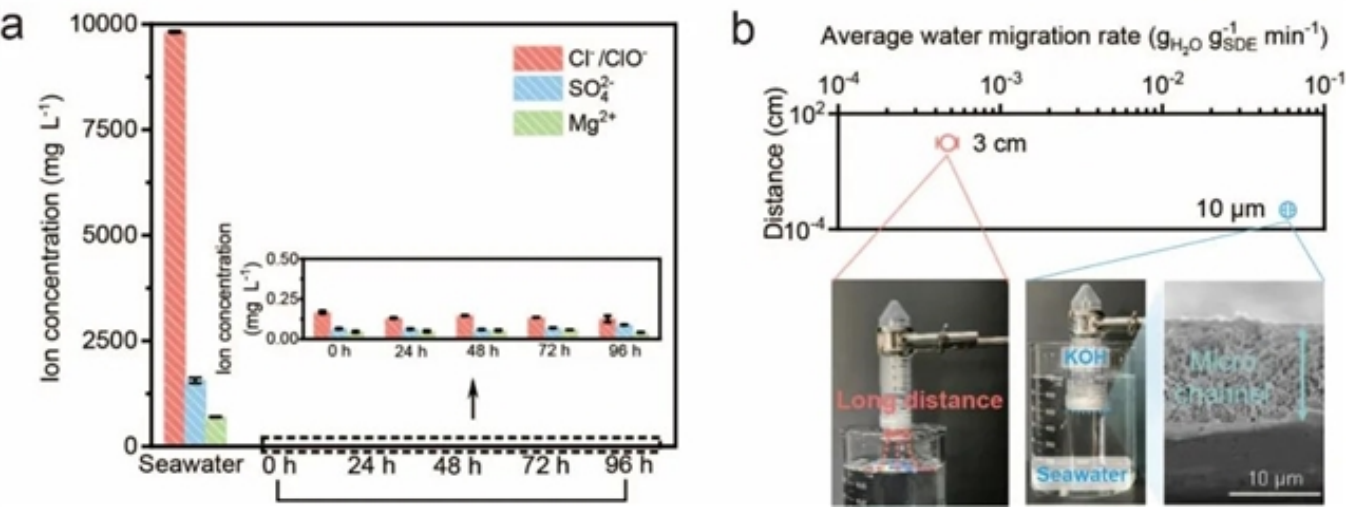


图2：微米级气相隔离域的离子阻隔效应与定向传输效果

自增湿电解质提供核心驱动力

具有低饱和蒸汽压、高离子电导率和宽电化学窗口的自增湿为水的自发迁移提供了连续驱动力，在相变迁移驱动海水直接制氢过程中扮演了重要角色。有趣的是，大量常见的电解质均具有上述特性，如KOH等。研究人员进一步揭示了水迁移动力学的作用机制及其对系统电化学特性的影响。当未加载电解过程时，KOH电解质浓度在90min内从100wt%降低至13.3wt%；这个过程中，由于电解质浓度降低带来的界面蒸气压差驱动力不断缩小，导致水迁移速率逐步降低。此外，随着电解质浓度降低，其电导率也会发生先增加后降低的显著变化，并在30wt%浓度处出现峰值。这为平衡电解性能与水迁移速率后的电解质浓度选择提供了有力依据。

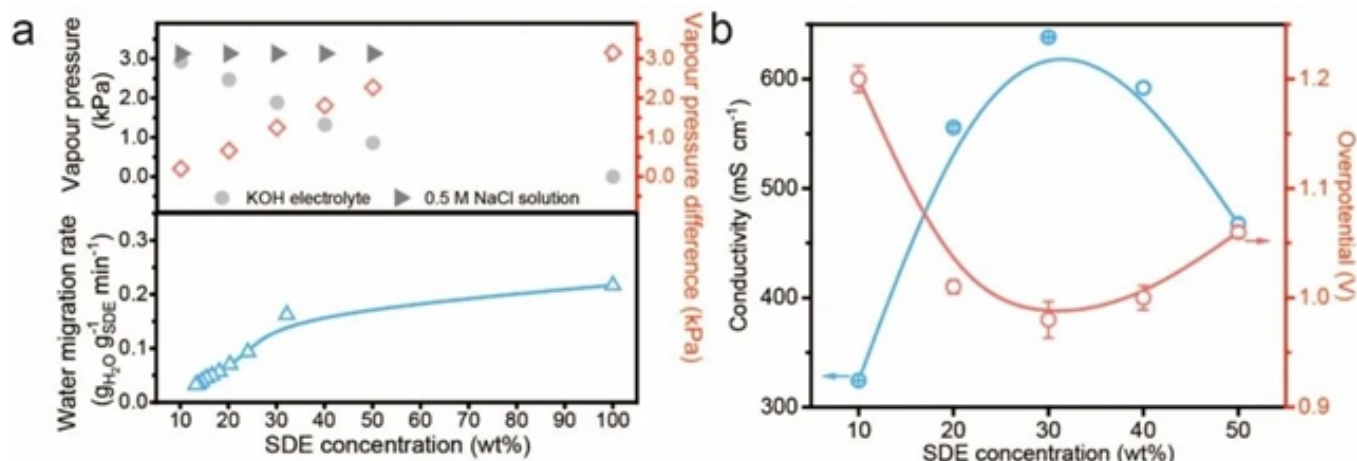


图3：自增湿电解质在水迁移速率与电解制氢性能间的平衡选择

■ 稳定高效的海水直接制氢机制探究

研究人员进一步通过达西定律和法拉第定律建立了相变迁移驱动的海水直接电解制氢理论模型，以揭示海水连续制氢的理论上限与平衡机制。模型分析表明，系统平衡主要受到电解质浓度引起的界面蒸气压差的影响；当水迁移速率与电解速率一致时，界面蒸气压差始终维持恒定，因此系统处于平衡状态。有趣的是，相变迁移驱动的海水制氢是一个自调节动态平衡体系：当初始电解速率大于水迁移速率时，电解质浓度会逐渐升高并引起界面蒸气压差增大，进而导致水迁移速率增加以匹配电解速率；当初始电解速率小于水迁移速率时，水迁移速率随界面蒸气压差降低以匹配低电解速率。研究人员进一步探究了水迁移速率满足的最大理论电解电流上限，结果表明1g KOH即可满足5.8 ~ 38.8 A的理论电流，极具潜力。

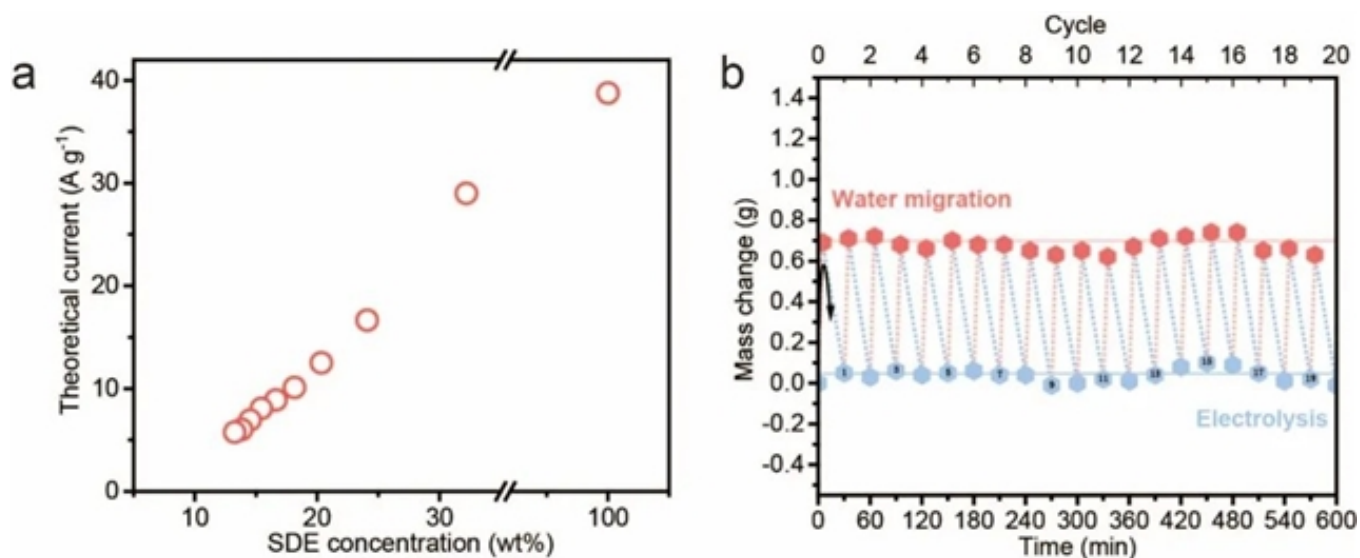


图4：连续高效制氢与自调节机制

■ 规模化、长期稳定的海水直接制氢

研究人员自主研制了386 Lh-1的海水直接制氢技术装备。装备结构紧凑（82 cm × 62 cm × 70.5 cm），由11组电解单元组成。该规模化装备在深圳湾海水中（无预处理），在250 mA

cm-2电流密度下稳定运行了长达3200h，电解能耗约5.0 kWh Nm⁻³ H₂。电解过程中，电解质内的杂质离子含量始终比海水相应离子低四个数量级，证明在长时间运行中几乎没有膜润湿和海水渗透现象。此外，SEM揭示了长时间运行下阳极催化剂的形貌特征，结果表明该策略提供的单一电解质环境使得催化剂几乎没有发生腐蚀。该系统由于其紧凑的结构设计、简易的系统工程和优异的电解性能，在未来生态浮岛的能源建设中具有巨大的优势。

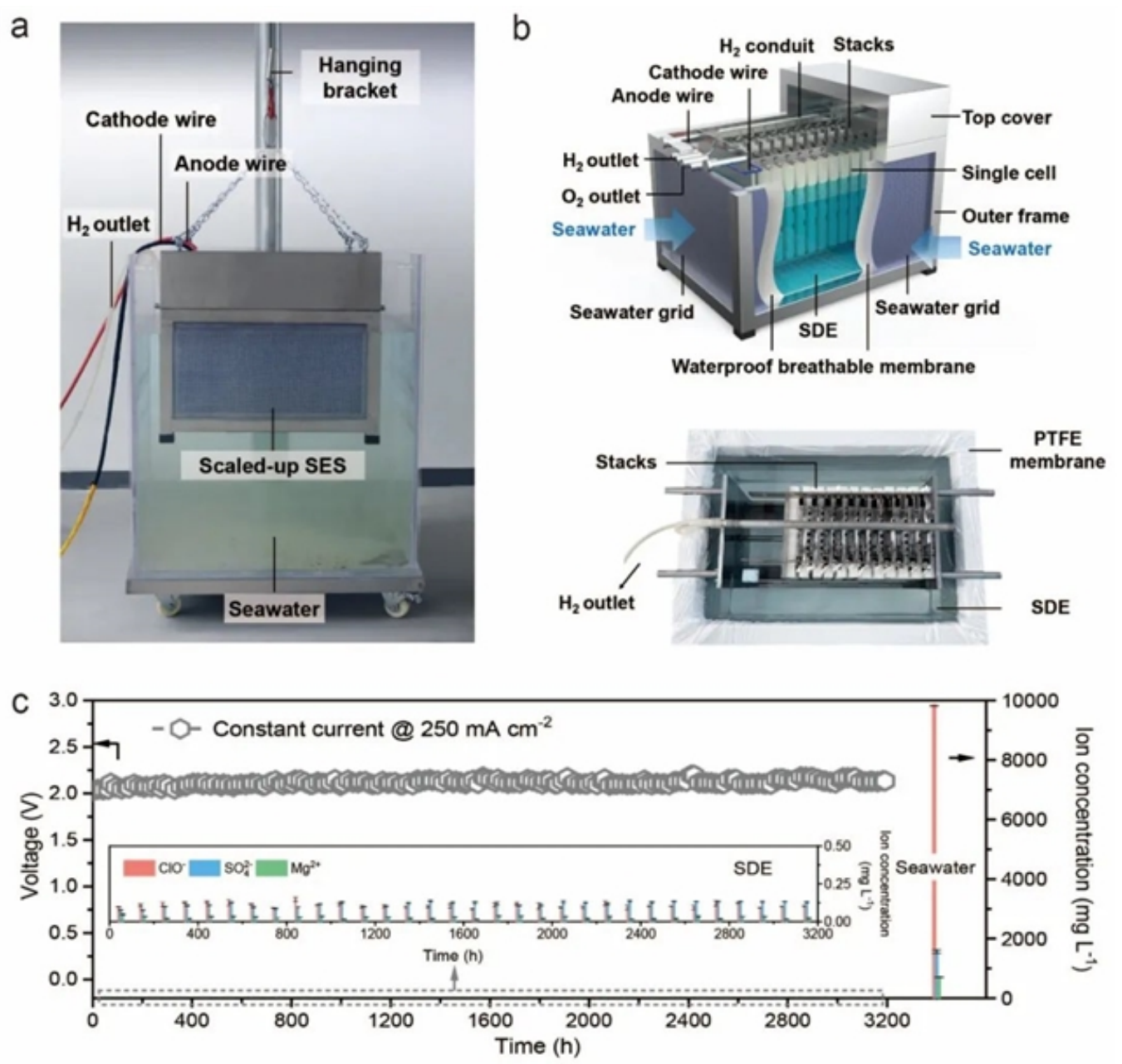


图5：规模化海水直接制氢技术装备与深圳湾海水中长时间稳定性

海水直接制氢新策略的多样性和扩展性

研究人员进一步开发了酸性和碱性固态凝胶电解质，以表明相变迁移策略适配不同电解质材料并有望伴随PEM和AEM电解制氢技术迭代发展。研究人员同时利用Mo-Ni₃S₂/NF阳极催化剂进行了

长效测试，表明碱性环境下高性能催化剂开发是系统优化的手段之一。此外，该原理技术同时可探索推广到多元化水资源（如河水、废水、盐湖等）直接原位制氢，为资源富集浓缩与能源生产提供多效利用新思路。

■ 总结与展望

海水无淡化原位直接电解制氢融汇多学科理论，是我国自主研发的原创性原理与技术突破，开辟了全球海水制氢的全新路径（已申请专利：CN2021110197054；CN114481164A；CN2022110704439；CN2022110748884；PCT/CN2022/128225）；该技术可集海上风电等可再生能源利用-海水资源利用-氢能生产为一体，可望形成无淡化、无额外催化剂工程、无海水输运、无污染处理的原位海水直接电解制氢全新模式，真正意义上将取之不尽的海水资源转化为海水能源！该技术未来可构建与海上可再生能源相结合的一体化原位海水制氢工厂，有望成为深远海可再生电力大规模开发的破局关键，加速推进形成多能互补的中国原创海洋绿氢全球新兴战略产业！（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05379-5>

作者：谢和平等 来源：《自然》

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