科学通报 2025 年 第 70 卷 第 18 期: 2933 ~ 2946
绿氢助力碳中和专题 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

电解海水制氢的挑战、策略与未来

范容莉[1,2], 赵敏跃[1,2], 邹志刚[1,2], 李朝升[1,2*]

1. 南京大学现代工程与应用科学学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093;
2. 南京大学, 江苏省纳米技术重点实验室, 南京 210093
* 联系人, E-mail: zsli@nju.edu.cn

2024-05-08 收稿, 2024-06-19 修回, 2024-07-24 接受, 2024-07-26 网络版发表
国家自然科学基金(22025202)和江苏省前沿引领专项基金(BK20232021)资助

摘要 大规模利用可再生能源电解水制备“绿氢”是实现“双碳”目标, 乃至构建可持续社会的重要保障. 使用海水等低品质水作为原料进行电解制备绿氢引起了广泛的研究兴趣. 但海水成分复杂, 对电解系统的耐久性造成了严重挑战, 阻碍了该技术的实际应用, 甚至引发了对其经济可行性的担忧与争论. 本文概述了电解海水的催化机理, 总结了目前电解海水的主要挑战, 重点回顾了目前析氧反应和阳极替代反应电催化剂及器件设计的最新进展, 最后对电解海水制氢的未来发展前景与趋势进行了预测和展望.

关键词 电催化, 海水分解, 析氧反应, 阳极替代反应, 电解槽设计

目前, 由于化石燃料的过度使用造成了严峻的生态环境问题与能源危机, 大规模储存和利用可再生能源成为了实现社会可持续发展的必由之路[1,2]. 氢气作为一种零碳、高能量密度(284 kJ mol^{-1})和应用场景广泛(发电、交通运输、合成燃料、冶金等)的能源载体[3], 将在未来的能源结构中占据重要地位. 将具有波动和间歇特性的可再生能源通过电解水技术转化为氢能, 是实现可持续、大规模储能并解决可再生能源并网稳定性问题的理想方案之一[4]. 然而, 目前水分解制氢的电解槽均需使用高纯水才能实现长期稳定, 十分有限且分布不均的淡水资源在电解水技术中的大量使用将有可能进一步加剧局部地区的供需水矛盾, 尤其是在淡水供应不足的炎热干旱地区[5,6]. 相比之下, 海水占全球水总储量的96.5%, 几乎是取之不尽、用之不竭的资源, 利用沿海太阳能或海上风能驱动海水制氢, 将为绿氢的制取提供更加可持续和灵活的解决方案[7].

目前利用海水制氢主要有三种途径(图1). 途径1是直接海水分解(direct seawater splitting, DSS), 指使用添加剂或不含添加剂(碱、缓冲液等)的未净化海水直接用于制氢, 不需要海水淡化模块而获得更紧凑的设计并降低了相应的设备成本和所需空间. 这项技术在沿海干旱地区, 即淡水资源有限, 但太阳能、风能、地热等可再生电力和海水却很充足的地区, 具有巨大的商业应用潜力[7,8]. 虽然DSS优势明显, 但是海水成分复杂, 引发了包括催化选择性(氯氧化竞争反应)、催化剂和电解槽的腐蚀、阴极碱土金属沉淀在内的诸多问题, 对催化剂、膜和电解槽设备及其维护构成了巨大挑战. 尽管科学家在开发该技术方面投入了大量资源和努力, 但直接海水分解仍处于起步阶段, 距离商业化还很遥远[9]. 途径2是一个两步工艺, 先通过反渗透装置对海水进行预处理, 随后将纯化后的水电解制氢. Haussmann等人[9,10]认为, 净化海水的资本和运营成本相比于电解纯水制氢的成本微乎其微, 在现有的海水淡化厂已经存在的情况下, 以目前的技术直接海水电解缺

引用格式: 范容莉, 赵敏跃, 邹志刚, 等. 电解海水制氢的挑战、策略与未来. 科学通报, 2025, 70: 2933–2946
Fan R L, Zhao M Y, Zou Z G, et al. Hydrogen production from seawater electrolysis: Challenges, strategies and future (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2933–2946, doi: 10.1360/TB-2024-0500

© 2024《中国科学》杂志社

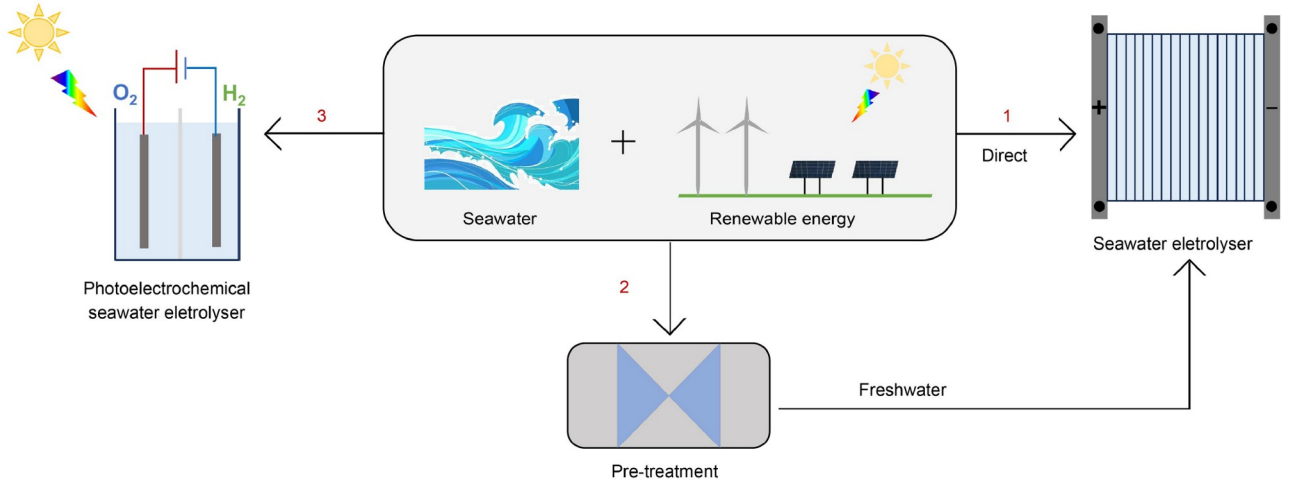


图 1 利用海水和可再生电力制氢的三种途径. 途径1: 直接海水电解制氢. 途径2: 两步法, 对海水进行预处理后再电解制氢. 途径3: 光电催化分解海水制氢

Figure 1 Three ways to make hydrogen from seawater and renewable electricity. Pathway 1: Direct seawater electrolysis for hydrogen production. Pathway 2: Two-step process, pre-treatment of seawater and then electrolyzed for hydrogen production. Pathway 3: Photocatalytic decomposition of seawater for hydrogen production

乏经济意义. Farràs等人[11,12]持有不同观点: 开发适用于海水等低品质水电解的催化剂, 一方面能够降低对杂质处理技术、水质纯度的要求, 另一方面可以组建相较于大型海水淡化装置更小的海上风力发电制氢的集成系统, 有助于构建分布式的氢能体系. 途径3是光电催化分解海水制氢, 光电极在太阳光激发下产生光生电子和空穴, 并分别到达阳极和阴极表面发生水的氧化和还原反应, 实现氢气的制取, 该技术也是未来清洁能源发展的一个重要的研究方向, 但是目前还处于基础研究阶段[13,14]. 虽然目前关于不同路线的经济性和实际应用前景仍处于争论当中, 特别是DSS与两步工艺, 但不同技术路线的经济成本优劣将随着技术的不断突破而发生变化. 因此, 总结目前的技术进展对于进一步推动海水电解的深入研究和实际应用显得尤为重要.

目前传统的电解槽, 如质子交换膜电解槽、碱性电解槽、阴离子交换膜电解槽、高温电解槽等, 通常采用高纯度淡水进料. 与高纯水的电解不同, 天然海水中含有丰富的离子和微生物, 可能会引起隔膜堵塞、副反应竞争、催化剂失活等问题. 因此, 海水电解的催化剂和电解槽的设计策略需要与纯水电解的设计策略区分开来, 这更为复杂、更具挑战性. 到目前为止, 为了实现高效、稳定的海水分解, 已经研究了许多不同设计原理的析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)电催化剂, 如过渡金属基氢氧化物、金属磷化物、金属氮化物等. 本文从海水电解的原理和面临的挑战入手, 着重介绍了海水电解阳极析氧电催化剂和电解槽设计的最新研究进展. 最后, 对海水分解的工业应用面临的挑战和前景进行了展望.

1 电解海水基本原理

当避免氯离子氧化时, 电解海水制氢本质上是水分解(图2(a)), 总反应如式(1)所示, 包括阳极析氧反应和阴极析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)两个半反应. 根据反应介质的类型不同, 其反应式可由式(2)~(5)描述.

总反应式:

$$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g)+O_2(g) \quad (1)$$

酸性溶液:

$$HER: 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \quad (2)$$

$$OER: 2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2(g) + 4e^- \quad (3)$$

碱性或中性溶液:

$$HER: 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^- \quad (4)$$

$$OER: 4OH^- \rightarrow O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \quad (5)$$

从热力学角度考虑, 水分解需要1.23 V的电压驱动, 但是由于反应活化能、电子转移速率、离子在溶

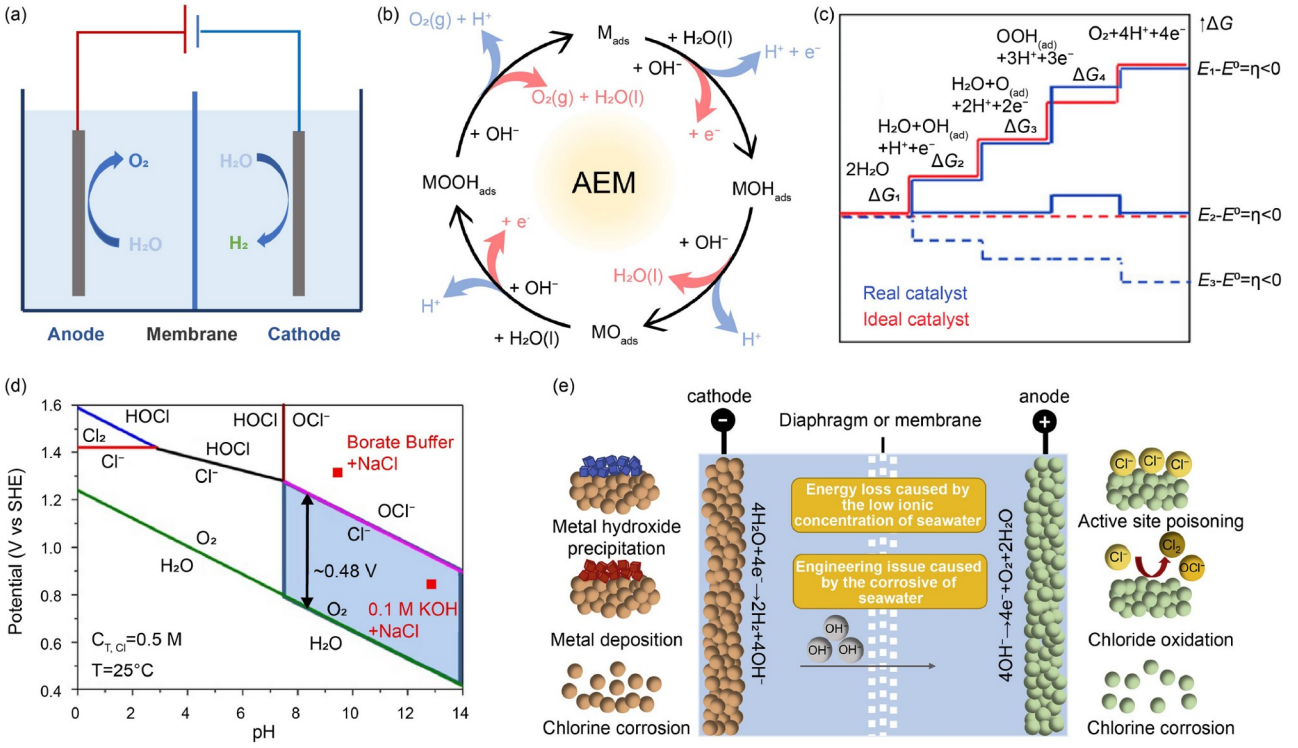


图 2 (海)水分解原理及挑战. (a) 电催化水分解示意图. (b) 析氧反应(OER)在电极表面的吸附演化机制(AEM). (c) OER反应物及中间物种的吉布斯自由能与反应坐标的关系图[17]. (d) 模拟海水模型的Pourbaix图[18]. (e) 目前海水电解阳极和阴极的挑战[19]

Figure 2 Principles and challenges for (sea)water splitting. (a) Schematic illustration of electrocatalytic water splitting. (b) The adsorbate evolution mechanism (AEM) of the oxygen evolution reaction (OER) on an electrode surface. (c) Plot of Gibbs free energy of reactive species and intermediates (horizontal lines) of OER versus the reaction coordinate[17]. (d) Pourbaix diagram for artificial seawater model[18]. (e) Current challenges of the anode and cathode for seawater electrolysis[19]

液中的扩散速率等因素的影响，导致该反应在实际应用中往往需要较大的过电位η来实现水分解.

1.1 阴极析氢反应

析氢反应是一种典型的双电子转移反应，其反应机制依赖于溶液的pH，因而在不同pH的介质中表现出了不同的反应速率. 一般来说，中性或碱性电解质中的HER涉及三个步骤(式(6)~(8)):

$$\text{Volmer step: } H_2O+e^-+*\rightarrow H^*+OH^- \quad (6)$$

$$\text{Heyrovsky step: } H^*+H_2O+e^-\rightarrow H_2+OH^-+* \quad (7)$$

$$\text{Tafel step: } 2H^*\rightarrow H_2 \quad (8)$$

首先，H_2O接受电子形成H*和OH^-(Volmer步骤). 之后，一种路径是由H*与另一个水分子和一个电子结合产生H_2，这个过程被称为Heyrovsky步骤，另一种路径则为与酸性介质相同的Tafel步骤. 从这些基本步骤可以明显看出，由于H*是由H_2O而不是H_3O^+供给，需要额外的能量用于水解离以促进H*的形成，H*的获取比在酸性介质中更具挑战性. 因此，中性或者碱性介质中HER动力学要缓慢得多. 由于中性及碱性介质中HER的机理比酸性介质中更复杂，在碱性条件下评估HER时应考虑更多的指标，包括HBE、羟基吸附能、水解离动力学和表面双电层结构等.

1.2 阳极析氧反应

与HER相比，阳极OER是一个反应机理更为复杂的四电子转移过程. 自20世纪以来，人们提出了多种反应机制，如吸附演化机制(adsorbate evolution mechanism，AEM)、晶格氧介导机制(lattice-oxygen-mediated mechanism，LOM)和氧化路径机制(oxide path mechanism，OPM)等. 其中，AEM机制是最具代表性的水氧化路径(图2(b)). 在该机制中，H_2O首先吸附在催化剂的活性位点(*)上，随后引发一系列过程，包括质子耦合电子转移过程、H_2O的亲核进攻，最终产生并释放O_2. 碱性

或中性条件下的AEM反应路径由式(9)~(13)给出.

碱性或中性溶液:

$$*+OH^- \rightarrow HO*+e^- \quad (9)$$

$$HO*+OH^- \rightarrow O*+H_2O(l)+e^- \quad (10)$$

$$O*+OH^- \rightarrow HOO*+e^- \quad (11)$$

$$HOO*+OH^- \rightarrow OO*+H_2O(l)+e^- \quad (12)$$

$$OO* \rightarrow O_2(g) \quad (13)$$

从反应路径中可以看出, 由于多种中间体的存在, 很难完全理解反应决速步骤和明确OER的动力学描述符[15~17]. DFT方法作为一种有效的工具可以用于描述催化OER的活性趋势以及预测新型高效催化材料. 如图2(c)所示, 每个基本步骤的吉布斯自由能变(ΔG)由两个含氧中间物种吸附能的差值决定, 其中ΔG最大的基本步骤被定义为速率决定步骤, 即该步骤对总体OER过电位的贡献最大.

1.3 阳极氯离子氧化反应

当海水作为电解原料时, 除了会发生HER和OER外, 海水中的其他离子也会参与反应. 尤其是海水中存在约0.5 mol L^{-1}的Cl^-, Cl^-氧化反应(ClOR)通常在阳极和OER竞争, 在不同的pH条件下反应不同(式(14), (15)):

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2(g)+2e^- \quad (14)$$

$$Cl^-+OH^- \rightarrow ClO^-+H_2O(l)+2e^- \quad (15)$$

如1.2节所说, OER是一个复杂的过程, 涉及四个电子的转移, 而ClOR是一个双电子反应, 可能只涉及单一中间物种. 从动力学角度来看, ClOR比OER更容易发生.

Dionigi等人[18]总结了在室温条件下, 含氯物种总浓度固定为0.5 mol L^{-1}的水溶液中OER与ClOR热力学反应电位随pH的变化关系图(Pourbaix图). 如图2(d)所示, 当pH < 3时, ClOR电位仅比OER电位高180 mV, 所以ClOR是许多氧化物催化剂在酸性介质中的主要阳极反应. 随着pH的增大, 两者的电位差逐渐增大. 特别当pH > 7.5时, OER与ClOR的电位差最大, 为480 mV, 更有利于OER的发生. 所以海水电解通常使用添加剂或缓冲液来控制pH在碱性或中性范围内, 如1 mol L^{-1} KOH(pH 13.8), 0.1 mol L^{-1}硼酸盐(pH 9.2), 碳酸盐(pH 8.6)和0.1 mol L^{-1}磷酸盐(pH 7)的溶液被广泛采用. 除了调节电解液的pH, 在工作电流密度下, OER电催化剂应该表现出小于480 mV的动力学过电位, 从而避免可能与ClOR竞争, 确保OER选择性.

2 海水直接电解的挑战

2.1 阳极竞争反应

海水直接电解面临诸多挑战, 主要源于海水的复杂成分[7](图2(e)). 其中, 最丰富的离子是Na^+和Cl^-. 正如1.3节所述, ClOR与OER所需的反应电位相近, 因此会在阳极处引发不必要的竞争性电化学反应, 从而降低产氧法拉第效率. 此外, 基于反应介质的pH, ClOR会生成多种具有毒性、对环境造成污染且具有腐蚀性的产物, 如Cl_2、HClO或ClO^-, 这严重危害催化剂、膜和电解槽部件的寿命, 并进一步增加操作风险. 除含量最多的Cl^-外, 海水中还具有一定浓度的SO_4^{2-}、HCO_3^-和Br^-. 据研究, 其中的含氧阴离子(SO_4^{2-}和HCO_3^-)的存在有利于排斥Cl^-以保护催化剂, 但Br^-行为与Cl^-相似. 预计酸性介质中, 会形成Br_2; 在中性和碱性介质中, 形成BrO^-或HBrO[20], 同样不利于电解槽寿命和操作安全.

2.2 卤素离子的腐蚀作用

海水中高浓度的Cl^-不仅可以引发副反应降低OER选择性, 还会直接腐蚀催化剂及电解槽组件, 严重制约了该技术的发展. 具体而言, 当对阳极催化剂施加阳极电位时, 海水中的Cl^-可吸附在催化剂的金属活性位点上, 形成中间物种(式(16)). 这些中间物种进一步被Cl^-配位形成MCl_x^-化合物(式(17))并溶解流失, 最终溶解的MCl_x^-化合物转化为氢氧化物沉淀(式(18)), 导致催化耐久性差[21].

$$M+Cl^- \rightarrow MCl_{ads}+e^- \quad (16)$$

$$MCl_{ads}+Cl^- \rightarrow MCl_x^- \quad (17)$$

$$MX_n+nOH^- \rightarrow M(OH)_n+nCl^- \quad (18)$$

马秀良课题组[22]研究发现, Cl^-可以沿金属钝化膜中纳米晶和非晶之间的晶界传输至钝化膜与金属之间的界面, 进而引发基体一侧的晶格膨胀并引入了拉应力, 最终使得钝化膜发生破裂, 发生局部腐蚀. 除Cl^-外, 虽然Br^-在海水中的浓度相对较低, 但电解槽的长时间运行及海水的不断补充仍将使其富集, 也将增大催化剂和电解槽组件的腐蚀风险. 陆之毅课题组[23]的相关研究表明, 不同于Cl^-倾向于引发镍基底的局部

腐蚀, Br^-倾向于引发大面积腐蚀, 形成浅而宽的凹坑.

2.3 原位沉淀堵塞活性位点

由于海水的复杂成分及HER反应过程中局部pH的剧烈变化, 抗沉淀能力成为了阴极催化剂所面临的关键挑战. 尽管海水中的碳酸盐可以起到缓冲作用, 但在阴极和阳极表面的局部缓冲作用不足以防止pH波动, 随着电解过程的进行, 阴极表面碱性逐渐增强. 海水中Mg^{2+}含量约为0.05475 mol $kg_{H_2O}^{-1}$, 而Ca^{2+}含量约为0.01065 mol $kg_{H_2O}^{-1}$. 从两种氢氧根溶解度积的给定值可以看出(式(19), (20)), $Mg(OH)_2$的溶解度较低, 所以在电解天然海水时, $Mg(OH)_2$将作为主要沉淀物[24]堵塞活性位点.

$$Mg^{2+}+2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2, K_{sp}=1.2\times10^{-11} \quad (19)$$

$$Ca^{2+}+2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2, K_{sp}=5.5\times10^{-6} \quad (20)$$

2.4 生物污染问题

海水中含有大量微生物, 它们可能导致电解设备中的电极失活、膜污染和生物结垢问题. 一些典型参数, 如总溶解固体(TDS)、总有机碳(TOC)、生物需氧量(BOD)和总细菌细胞数[25], 反映了海水中的有机质含量. 然而, 由于海水电解的研究尚处于早期阶段, 大多数研究人员尚未对这些参数对海水直接电解的影响进行深入分析.

3 海水分解阳极电催化剂的设计策略

3.1 阳极OER电催化剂设计策略

3.1.1 开发高活性OER电催化剂

根据Pourbaix图, 在碱性环境中电解海水可以在热力学上最大化OER与ClOR的平衡电位之差(480 mV). 因此, 开发高性能OER电催化剂在低于1.71 V达到工业水平的电流密度, 就可避免ClOR并实现高选择性、高稳定性产氧. 目前, 包括金属氢氧化物[31~33]、氮化物[34]、磷化物[30,35]、硫化物[36]在实验室规模的电解平台上展示了良好的活性和长期稳定性. 李玉良课题组[26]利用石墨炔(GDY)可以在任何底物上生长, 具有电荷输运能力强、活性位点多、固有活性高、吸附/解吸能力佳等优点, 在RhO_x纳米晶体上原位生长GDY, 构建了GDY/RhO_x/GDY的异质结构(图3(a)). 这种结构中的sp杂化碳~氧化钌(sp-C~O-Rh)具有供体和受体结构(图3(b)), 在海水分解中的催化活性明显提高了几个数量级. 李朝升课题组[37,38]在含氟氧化锡上实现了晶格错配的α-Fe_2O_3及其他氧化物(包括尖晶石Co_3O_4、萤石CeO_2、钙钛矿$BiFeO_3$和卤化物钙钛矿$Cs_2AgBiBr_6$)的取向生长, 强调了共格界面和择优取向的重要性和优势, 利用取向生长减少内阻, 在未来电催化剂的生长中也可以采用这个策略.

构建丰富的活性位点也是提升催化剂活性的常用策略, 同时还可以减轻微生物、不溶性沉淀和复杂离子环境对催化剂活性位点的影响. 典型的方法是制备具有大表面积的电催化剂, 暴露足够的活性位点, 增强电解质扩散[39]. 任志锋课题组[29]通过一步法在室温下在泡沫镍上快速生长多孔S掺杂的Ni/Fe(氧)氢氧化物催化剂(S-(Ni,Fe)OOH)(图3(g)). 这种超快方法生长的S-(Ni,Fe)OOH具有多层孔隙度和良好的亲水性, 在碱性海水中表现出优异的OER性能, 提供了一种经济有效的表面工程方法, 将商业泡沫镍转化为强大的海水电解OER催化剂.

缺陷工程可以调控催化剂中缺陷的浓度和性质, 一方面调控催化剂的电子结构, 优化反应能垒, 另一方面则提供更多配位不饱和的活性位点, 提高催化活性, 因此也是优化催化剂性能的常用策略. 王磊课题组[30]选择Ni_2P作为模型催化剂, 并通过引入Fe原子和P空位来操纵Ni_2P中的电子重分布(图3(h)~(j)), 加速表面重构过程, 有利于稳定活性位点的生成, 从而促进OER.

3.1.2 设计与构建排斥Cl^-的保护层

在不影响催化剂活性的前提下, 在催化剂表面建立保护层用于防止活性位点或衬底材料被Cl^-腐蚀被证明是提升析氧选择性、增强催化剂寿命的有效策略[40~42]. 常用的保护层构建方法包括覆盖耐腐蚀涂层[43,44]、调节局部微环境[45]、建立负电荷排斥层[46,47]等. 自1980年首次报道MnO_2在海水中具有99%的高OER选择性以来[48], 它已被广泛研究作为抵挡Cl^-的保护层. 但是MnO_2在阻挡Cl^-扩散的同时, 也会阻碍电解质的扩散, 从而导致活性降低[44]. 李朝升课题组[28]通过构建基于CoFe的层状双氢氧化物以确保高OER活性, 利用层间CO_3^{2-}阴离子与主体层之间建立强烈的静电相互作用, 层间间距变窄, 层间廊道具有排斥Cl^-的特性; 并在催化剂表面锚定带有许多负电基团的石墨烯量子点(GQDs), 以实现表面活性位点对Cl^-的库仑排斥, 阻止了氯离子的不利吸附. 从层间和表面两个方面

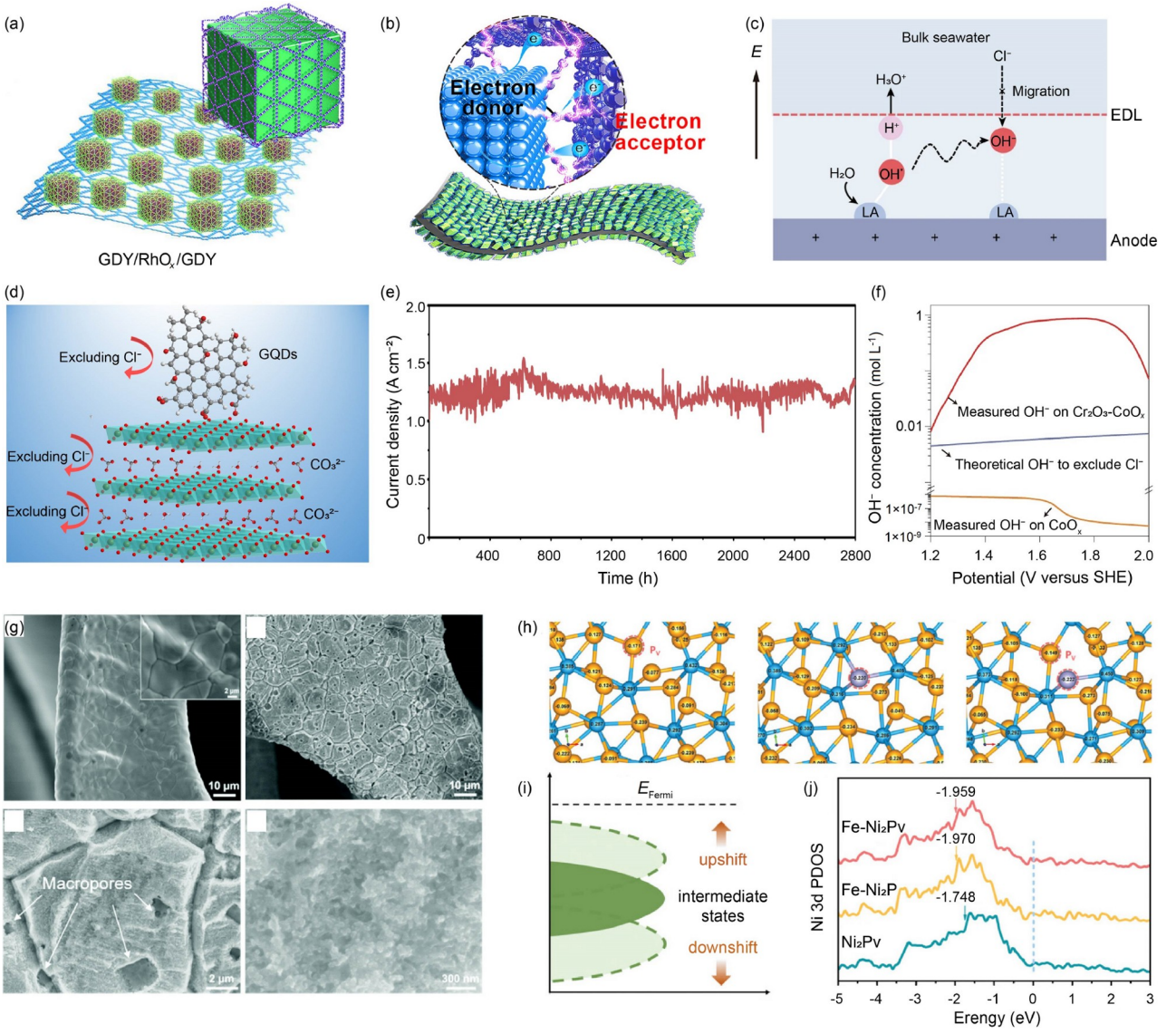


图 3 海水分解阳极电催化剂. (a, b) GDY/RhO$_x$/GDY电极的模型[26]. (c) Lewis酸修饰阳极促进局部碱性微环境生成示意图[27]. (d) CoFe-C$_i$@GQDs/NF抵抗海水中Cl$^-$腐蚀示意图[28]. (e) 碱性模拟海水中CoFe-C$_i$@GQDs/NF在2.0 V下(可逆氢电极) 2800 h的稳定性测试[28]. (f) 测定的OH$^-$浓度和抵抗Cl$^-$所需的过量OH$^-$的理论浓度[27]. (g) 不同放大倍数下泡沫镍和S-(Ni,Fe)OOH的SEM图像[29]. (h) Ni$_2$P$_v$, Fe-Ni$_2$P和Fe-Ni$_2$P$_v$的Bader电荷数[30]. (i) Fe掺杂和P空位调节中间物种结合强度[30]. (j) 计算Ni$_2$P$_v$, Fe-Ni$_2$P和Fe-Ni$_2$P$_v$的Ni 3d的PDOS[30]

Figure 3 Anode electrocatalyst for seawater splitting. (a, b) Models of GDY/RhOx/GDY electrode[26]. (c) Schematic diagram of local alkaline microenvironment generation on Lewis acid-modified anode[27]. (d) Schematic illustration of CoFe-C$_i$@GQDs/NF against Cl$^-$ corrosion in seawater[28]. (e) Stability test for 2800 h of CoFe-C$_i$@GQDs/NF at 2.0 V versus RHE (reversible hydrogen electrode) in alkaline simulated seawater[28]. (f) Measured OH$^-$ concentration and theoretical concentration of excess OH$^-$ required to resist Cl$^-$[27]. (g) SEM images of Ni foam and S-(Ni,Fe)OOH at different magnifications[29]. (h) The Bader charge numbers of atoms in Ni$_2$P$_v$, Fe-Ni$_2$P, and Fe-Ni$_2$P$_v$[30]. (i) Fe dopant and P vacancy in tuning the intermediate energy for enhanced catalytic activity[30]. (j) Calculated PDOS of Ni 3d of Ni$_2$P$_v$, Fe-Ni$_2$P, and Fe-Ni$_2$P$_v$[30]

着手, 提高电催化剂抵抗氯离子腐蚀的能力(图3(d)). 所制得的CoFe-C$_i$@GQD(C$_i$代表插层碳酸根离子)OER电催化剂在~1.25 A cm^{-2}的大电流密度下于碱性模拟海水中实现了超过2800 h的持续电解(图3(e)).

凌涛课题组[27]通过在过渡金属氧化物催化剂上引入路易斯酸层(例如Cr_2O_3)来分解水分子, 并捕获催化剂周围大量原位生成的羟基阴离子(OH$^-$)(图3(c)). 由于这种原位生成的局部碱度的存在, OH$^-$的优先富集有效地抑制了催化剂表面的氯化学反应, 以“抵抗”Cl$^-$进入催化剂表面(图3(f)). 并且OH$^-$与Lewis酸层

之间的强结合也显著减少海水中Mg^{2+}和Ca^{2+}阳离子对OH^-的捕获, 从而减轻了沉淀的形成问题.

3.2 阳极耦合无氯反应催化剂

电解质替代策略是将阳极侧的电解质溶液替换, 利用氧化电位更低的小分子氧化反应来避免ClOR, 从而达到节能和制氢的双重效果. 水合肼[49~53]、尿素[54]、硫[55]、甘油[56]和醇[57~59]是具有比OER更大的热力学势的有机小分子. 因此, 在海水电解中替代阳极OER反应, 既可以降低能耗, 又可以避免Cl^-带来的负面影响. 此外, 将这些替代反应与污染物降解和低价值化学品的转化结合起来可以提供额外的环境和经济效益. 然而, 这种方法对膜电极提出了更高的要求, 特别是在离子渗透性、化学惰性和寿命方面.

硫离子氧化反应(SOR, $S^{2-} - 2e^- = S$, −0.48 V versus RHE)具有相当低的氧化电位, 且涉及电子较少, 动力学更快[61,62]. 与ClOR相比, SOR的氧化电位可以显著降低1.3~1.4 V(图4(a)). 它在避免海水电解中有害氯化学成分的同时, 大大降低了能源成本. 另一方面, H_2S或S^{2-}是工业废气和污水中常见的污染物[63], 这些有毒物质的产生将严重危害人类健康和环境. 电解是一种可行的处理方案, 可以在不使用额外氧化剂或复杂分离手段的情况下将这些有毒物质快速降解为高价值产物. 因此, 将SOR与海水电解相结合, 可能会实现具有额外经济和环境效益的制氢. 丁轶课题组[64]将CoO/MXene和CoS_2/MXene电催化剂电极分别用于HER和SOR的混合海水电解槽中, 报道了通过无氯海水分解偶联硫离子氧化的节能制氢. 这种不对称混合型海水电解槽将电池电压降低了约1.2 V(图4(b)), 并且实现了S^{2-}的快速降解(图4(c)).

肼氧化反应(HzOR, $N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-$, −0.33 V versus RHE)可以在比OER电位低得多的电压下氧化, 并且产物排放零污染[65,66], 同样具有很大的潜力. 肼作为脱氧剂广泛应用于电厂给水、高能燃料和工业原料中, 这种剧毒物质的制造、利用和处置可能严重危害人类健康和生态系统[67]. 因此, HzOR整合到海水电解中, 不仅在环境可持续性方面带来巨大好处, 还可以提高制氢的成本效益. 邱介山课题组[53]提出通过海水分解耦合肼降解策略实现节能无氯的海水电解高效制氢. 该化学反应通过HER消耗阴极上的海水生成H_2; 而释放的OH^-交叉到阳极侧, 将肼降解为无害的N_2和低盐度的水(图4(f)). 在碱性和中性条件下, 耦合的电解槽(NiCo@C/MXene/CF分别用作阴极和阳极)仅需要0.31(图4(d))和1.05 V(图4(e))的超低电压, 就能实现500 mA cm^{-2}的高电流密度.

ClOR本身也可以产生有价值的工业化学品, 如氯气(Cl_2)和活性氯(HClO或ClO^-), 其中活性氯(AC)是市场上用于污水和压载水处理的最可靠的消毒剂之一[68,69]. 由于海水约占地球上总水量的96.5%, 其固有盐度为3.5 wt%, 使其成为AC直接电合成的理想氯化物电解质来源[70,71]. 张礼知课题组[60]证明了原子分散Fe取代掺杂的Ti_4O_7阳极在海水中的高效AC电合成(图4(i)). 随着海水中施加的电极电位的上升, Fe-Ti_4O_7阳极的电流密度的上升更为陡峭(图4(g)); 在电流密度为10 mA cm^{-2}时, Fe-Ti_4O_7阳极的ClOR选择性为75%(图4(h)). 取代掺杂的Fe增强了晶格氧的亲电性, 使得催化剂在相对于OER显著降低的动力学过电位下进行位点选择性氯化物活化.

4 海水分解电解槽的设计策略

对于海水电解的实际应用, 除了开发高稳定性的催化剂外, 电解槽的设计也是提高海水电解体系稳定性的重要方面之一. 目前主导商业市场的两种经过验证的低温(<100℃)电解技术是碱性电解槽(AWE)和质子交换膜电解槽(PEMWE). 其他新兴技术包括低温阴离子交换膜电解槽(AEMWE), 以及高温电解, 如质子导电陶瓷电解(约150~400℃)和固体氧化物电解(约500~800℃). 这4种结构如图5(a)所示[12].

利用PEMWE海水制氢存在一定的挑战, 由于PEMWE中阳极发生的反应是水分子失去电子生成氧气和质子(H^+), 其反应环境呈强酸性, 从Pourbaix图(图2(d))来看, 偏酸环境下Cl^-氧化和水氧化之间的电势差更小, 对阳极催化剂设计更具挑战性. 而且PEMWE对进水的纯度要求较高, 直接使用海水会导致膜的快速污染和失活. 若要将PEMWE用于海水制氢, 需要采取有效措施应对海水的腐蚀性和污染性, 如开发耐盐型质子交换膜、优化阳极防腐涂层、设计高效的海水预处理系统等. 这些都会增加技术难度和经济成本, 削弱PEMWE在海水制氢领域的竞争力. 而AEMWE中OH^-传输速率相较于质子交换膜中的H^+更慢, 且海水直接供给阴极容易导致碱土金属沉淀, 堵塞活性位点及流场, 也在海水制氢中也具有一定的局限性. 但是相较于PEMWE, AEMWE使用的阴离子交换膜通常更经济, 具有较好的耐腐蚀性. AEMWE能在较低的温度下

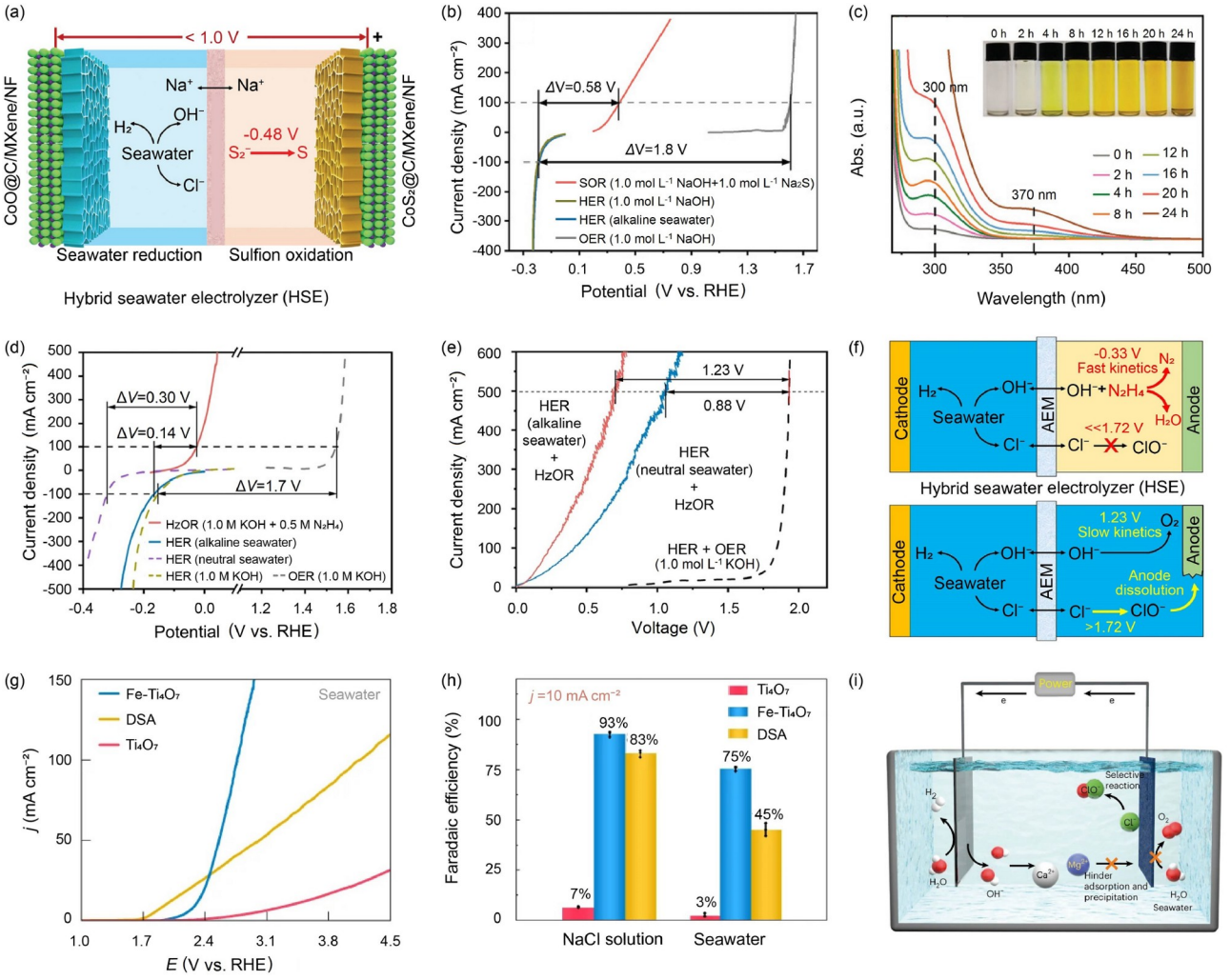


图 4 阳极耦合无氯反应催化剂. (a) 钴基电催化剂在低于1.0 V的电池电压下, 海水制氢与硫离子氧化反应(sulfion oxidation reaction, SOR)耦合制氢示意图[55]. (b) 不同电解质下CoO@C/MXene/NF的HER与CoS_2@C/MXene/NF的SOR或OER之间的电压差(ΔV)[55]. (c) 阳极电解液在100 mA cm^{-2}下稀释250倍的紫外可见光谱, 插图显示了相应的光学图像[55]. (d) 不同电解质下NiCo@C/MXene/CF的HER与肼氧化反应(hydrazine oxidation reaction, HzOR)或OER之间的电压差(ΔV)[53]. (e) 以中性或碱性海水为阴极电解液时, 不对称混合型海水电解槽(hybrid seawater electrolyzer, HSE)的线性扫描伏安(linear sweep voltammetry, LSV)曲线[53]. (f) HSE在节能和无氯制氢方面优于碱性海水电解槽(alkaline seawater electrolyzer, ASE)的优点[53]. (g) 无缓冲海水中Ti_4O_7和Fe-Ti_4O_7阳极的LSV曲线[60]. (h) Ti_4O_7、Fe-Ti_4O_7和尺寸稳定的涂层钛阳极(dimensionally stable anode, DSA)的法拉第效率[60]. (i) Fe-Ti_4O_7阳极介导的海水电解示意图[60]

Figure 4 Anode-coupled chlorine-free reaction catalysts. (a) Schematic illustration of hydrogen production at cell voltages below 1.0 V by coupling seawater reduction with SOR on Co-based electrocatalysts[55]. (b) The voltage differences (ΔV) between HER on CoO@C/MXene/NF and SOR or OER on CoS_2@C/MXene/NF in different electrolytes[55]. (c) The UV-vis spectra of the anolyte diluted 250 times at 100 mA cm^{-2}[55]. The inset shows the corresponding optical images of the anolyte. (d) The voltage differences (ΔV) between HER and HzOR or OER on NiCo@C/MXene/CF in different electrolytes[53]. (e) The LSV curves of HSE using neutral or alkaline seawater as the catholyte, compared with ASE[53]. (f) The merits of HSE over ASE for energy-saving and chlorine-free hydrogen production[53]. (g) LSV polarization curves of Ti_4O_7 and Fe-Ti_4O_7 anodes in unbuffered seawater[60]. (h) Faradaic efficiency of the Ti_4O_7, Fe-Ti_4O_7 anodes, and DSA[60]. (i) Schematic illustration of seawater electrolysis mediated by the Fe-Ti_4O_7 anode[60]

高效运行, 既可以降低能源消耗, 提高能源利用效率, 又能减缓海水中盐分和杂质在电解槽中的沉积和腐蚀. 而且由于OER与Cl^-氧化的电位差在碱性条件下达到最大值480 mV, 这使得它可以使用与碱性电解相同的催化剂, 而无需使用贵金属催化剂, 从而降低成本, 并且有利于析氧选择性. AEMWE和碱性电解槽天然具有较好的耐盐性和抗污染能力, 更适合于海水制氢环境. 未来在海水制氢领域,可能会优先考虑使用这些电解技术.

谢和平团队[71]报道了一种尺寸灵活且可扩展的直

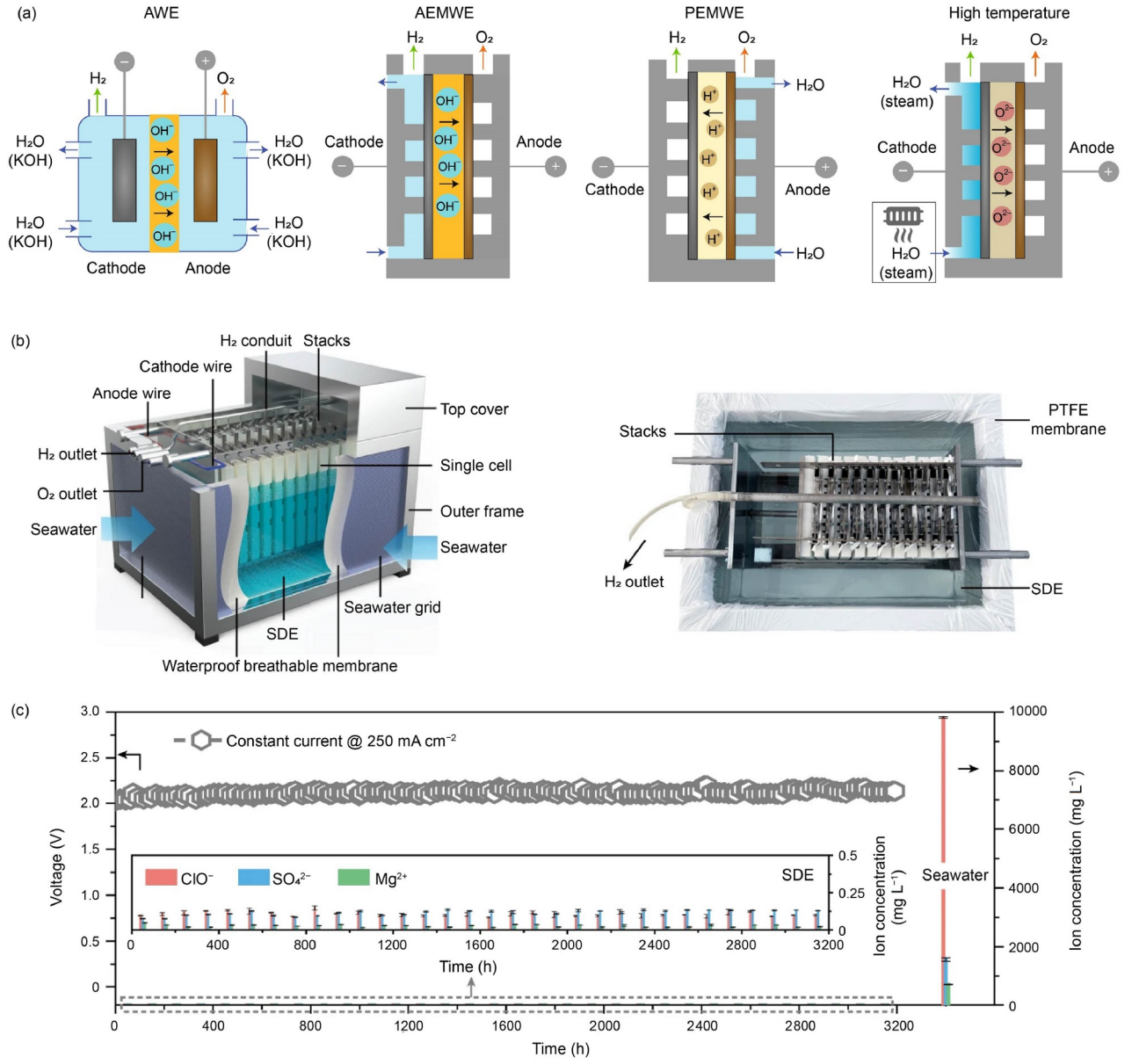


图 5 电解(海)水制氢装置. (a) 电解水的四种主要电解槽配置[12]. (b) 放大的海水电解系统(seawater electrolysis system, SES)的示意图[71]. (c) 在250 mA cm^{-2}的恒定电流密度下对放大的SES进行电解耐久性测试[71]

Figure 5 (Sea)water electrolyzers for hydrogen production. (a) Four leading configurations for water electrolysis[12]. (b) Schematic of the scaled-up SES[71]. (c) Electrolysis durability test for the scaled-up SES at a constant current density of 250 mA cm^{-2}[71]

接海水电解槽(图5(b)). 他们采用浓KOH(30 wt%)作为自湿润电解质(SDE), 并利用疏水多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜作为气体通路界面. 海水蒸发产生的水蒸气在压力梯度作用下通过透气膜扩散到SDE侧, 被吸收液化. PTFE膜的多孔结构在海水电解过程中起着至关重要的作用, 它为定向水蒸气输送提供了微米尺度的气体扩散路径, 同时完全阻止了液体的渗透. 低表面能的氟化结构形成超疏水隔离域, 有效抑制Cl^-、Mg^{2+}、Ca^{2+}等离子的迁移. 电解过程在两侧保持压力差, 其中用水量等于迁移体积, 从而在PTFE膜上建立新的热力学平衡, 为电解提供所需的淡水. 在室温下, 实验室规模的SES在2.3 V电压下, 在400 mA cm^{-2}的电流密度下运行>72 h, 而规模放大的SES在250 mA cm^{-2}的电流密度下稳定运行> 3200 h(图5(c)), 氢气产出量为

386 L h^{-1}. 这种新的膜基电解槽用于海水制氢, 具有高效率、低能耗和高稳定性[72,73].

5 总结与展望

本文从电解海水的应用优势和原理入手, 总结了目前海水分解所面临的一些挑战, 包括阳极竞争反应、卤素离子的腐蚀作用、原位沉淀堵塞活性位点、生物污染问题等. 并对海水电解高选择性、高稳定性的OER电催化剂的设计策略进行了介绍, 包括优化OER反应能垒、创造更多活性位点、缺陷工程及设计与构建排斥Cl^-的保护层等. 文中还介绍了有前途的海水分解电解槽的设计策略.

尽管在高选择性和高稳定性的海水电解方面取得了重大进展, 但直接海水电解的实施仍处于早期阶段, 充满了挑战. 实现可持续的、大规模的电解海水制绿氢以满足工业应用的需求还有很长的路要走. 在未来的研究中应考虑以下几个方面:

(1) 对于拥有充足的光伏和风力发电潜力的世界沿海干旱地区(如中东、南非、美洲西海岸、澳大利亚)来说, 可再生电力具有显著的价格优势[7]. 国际可再生能源署(IRENA)数据显示, 2020年全球海上风能的平准化度电成本(LCOE)加权平均值降至0.084美元/kW时, 预计到2040年, LCOE将达到0.053美元/kW时[74]. 在此基础上, 如建立大型反渗透工厂用于海水淡化, 一方面, 需要考虑大型反渗透工厂带来的额外的建设及维护成本; 另一方面, 大型反渗透工厂的供水量远大于电解槽用水量, 即供需水不平衡. 相比之下, 利用海上风电的分布式直接海水电解具有更显著的成本优势和灵活性. 但考虑到目前阶段直接海水电解对电解装置寿命的巨大挑战, 可考虑将反渗透膜、离子选择性膜、相变驱动的海水淡化等海水净化技术与传统电解槽相结合. 通过将海水淡化装置与电解槽集成, 既能够保证电解槽寿命, 也能简化工艺流程, 减小占地面积, 保证电解系统的灵活性.

(2) 作为电解槽重要组件的隔膜可以保证气体纯度并避免氢氧混合引发的安全问题, 但目前已有的各种隔膜无法胜任海水复杂成分带来的严峻挑战. 采用碱性电解水的多孔隔膜时, 常面临气体交叉和杂质引起的膜堵塞问题; 使用质子交换膜虽然可以提高电解效率, 但Na^+与H^+的竞争迁移导致的阴阳极pH变化, 以及Cl^-及其氧化产物引发的膜降解问题均不利于电解系统寿命; 阴离子交换膜则由于其碱性的工作环境, 有利于析氧选择性, 但OH^-传输速率相较于质子交换膜中的H^+更慢, 且海水直接供给阴极容易导致碱土金属沉淀, 堵塞活性位点及流场; 双极膜集合了质子交换膜和阴离子交换膜的优势, 似乎是电解海水的最优解, 但其目前的稳定性距离实际应用仍存在较大差距. 因此, 膜技术的创新对于电解海水具有重要价值.

(3) 利用光伏/风力等可再生能源海水制氢与储能系统搭配. 通过液体燃料(如液氨、液化天然气、甲醇等)储氢, 建立液体燃料的运输网络, 采用分布式供氢或点供, 解决氢能社会的氢能源供应体系[74].

综上所述, 尽管已开发的海水电解系统远未达到工业水平, 但相信在可预见的未来, 通过系统的深入研究和创制高效稳定的催化剂、高电导高稳定性的膜, 以及不断优化一体化的海水电解槽系统, 海水电解必将取得巨大的突破. 海水(可扩展至地下水等低品质水)电解技术的广泛应用, 必将助力可持续社会的建成, 也将极大缓解全球(尤其是沿海、沙漠和干旱等地区)面临的水资源短缺和水质问题.

参考文献

1 Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 103: 15729–15735
2 Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. Science, 2017, 355: eaad4998
3 Wei C, Rao R R, Peng J, et al. Recommended practices and benchmark activity for hydrogen and oxygen electrocatalysis in water splitting and fuel cells. Adv Mater, 2019, 31: 1806296
4 Gray H B. Powering the planet with solar fuel. Nat Chem, 2009, 1: 7
5 Zhao H, Yuan Z. Progress and perspectives for solar-driven water electrolysis to produce green hydrogen. Adv Energy Mater, 2023, 13: 2300254
6 Razmjooei F, Morawietz T, Taghizadeh E, et al. Increasing the performance of an anion-exchange membrane electrolyzer operating in pure water with a nickel-based microporous layer. Joule, 2021, 5: 1776–1799
7 Dresp S, Dionigi F, Klingenhof M, et al. Direct electrolytic splitting of seawater: Opportunities and challenges. ACS Energy Lett, 2019, 4: 933–942
8 Goosen M, Mahmoudi H, Ghaffour N. Water desalination using geothermal energy. Energies, 2010, 3: 1423–1442

9 Khan M A, Al-Attas T, Roy S, et al. Seawater electrolysis for hydrogen production: A solution looking for a problem? Energy Environ Sci, 2021, 14: 4831–4839
10 Hausmann J N, Schlögl R, Menezes P W, et al. Is direct seawater splitting economically meaningful? Energy Environ Sci, 2021, 14: 3679–3685
11 Farràs P, Strasser P, Cowan A J. Water electrolysis: Direct from the sea or not to be? Joule, 2021, 5: 1921–1923
12 Tong W, Forster M, Dionigi F, et al. Electrolysis of low-grade and saline surface water. Nat Energy, 2020, 5: 367–377
13 Luo W, Yang Z, Li Z, et al. Solar hydrogen generation from seawater with a modified $BiVO_4$ photoanode. Energy Environ Sci, 2011, 4: 4046–4051
14 Li Z, Luo W, Zhang M, et al. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. Energy Environ Sci, 2013, 6: 347–370
15 Rossmeisl J, Logadottir A, Nørskov J K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. Chem Phys, 2005, 319: 178–184
16 Rossmeisl J, Qu Z W, Zhu H, et al. Electrolysis of water on oxide surfaces. J Electroanal Chem, 2007, 607: 83–89
17 Dau H, Limberg C, Reier T, et al. The mechanism of water oxidation: From electrolysis via homogeneous to biological catalysis. ChemCatChem, 2010, 2: 724–761
18 Dionigi F, Reier T, Pawolek Z, et al. Design criteria, operating conditions, and nickel–iron hydroxide catalyst materials for selective seawater electrolysis. ChemSusChem, 2016, 9: 962–972
19 Yu H, Wan J, Goodsite M, et al. Advancing direct seawater electrocatalysis for green and affordable hydrogen. One Earth, 2023, 6: 267–277
20 Keane T P, Nocera D G. Selective production of oxygen from seawater by oxidic metallate catalysts. ACS Omega, 2019, 4: 12860–12864
21 Sun J P, Zhao Z, Li J, et al. Recent advances in electrocatalytic seawater splitting. Rare Met, 2023, 42: 751–768
22 Zhang B, Wang J, Wu B, et al. Unmasking chloride attack on the passive film of metals. Nat Commun, 2018, 9: 2559
23 Zhang S, Wang Y, Li S, et al. Concerning the stability of seawater electrolysis: A corrosion mechanism study of halide on Ni-based anode. Nat Commun, 2023, 14: 4822
24 Abdelaal H, Hussein I. Parametric study for saline water electrolysis: Part III—Precipitate formation and recovery of magnesium salts. Int J Hydrogen Energy, 1993, 18: 553–556
25 Maril M, Delplancke J L, Cisternas N, et al. Critical aspects in the development of anodes for use in seawater electrolysis. Int J Hydrogen Energy, 2022, 47: 3532–3549
26 Gao Y, Xue Y, He F, et al. Controlled growth of a high selectivity interface for seawater electrolysis. Proc Natl Acad Sci USA, 2022, 119: e2206946119
27 Guo J, Zheng Y, Hu Z, et al. Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst. Nat Energy, 2023, 8: 264–272
28 Fan R, Liu C, Li Z, et al. Ultrastable electrocatalytic seawater splitting at ampere-level current density. Nat Sustain, 2024, 7: 158–167
29 Yu L, Wu L, McElhenny B, et al. Ultrafast room-temperature synthesis of porous S-doped Ni/Fe (oxy)hydroxide electrodes for oxygen evolution catalysis in seawater splitting. Energy Environ Sci, 2020, 13: 3439–3446
30 Liu X, Yu Q, Qu X, et al. Manipulating electron redistribution in Ni_2P for enhanced alkaline seawater electrolysis. Adv Mater, 2024, 36: 2307395
31 Chen Y, Liu Y, Zhai W, et al. Metastabilizing the ruthenium clusters by interfacial oxygen vacancies for boosted water splitting electrocatalysis. Adv Energy Mater, 2024, 14: 2400059
32 You H, Wu D, Si D, et al. Monolayer NiIr-layered double hydroxide as a long-lived efficient oxygen evolution catalyst for seawater splitting. J Am Chem Soc, 2022, 144: 9254–9263
33 Duan X, Sha Q, Li P, et al. Dynamic chloride ion adsorption on single iridium atom boosts seawater oxidation catalysis. Nat Commun, 2024, 15: 1973
34 Wang X, Zhou X, Li C, et al. Asymmetric Co-N_3P_1 trifunctional catalyst with tailored electronic structures enabling boosted activities and corrosion resistance in an uninterrupted seawater splitting system. Adv Mater, 2022, 34: 2204021
35 Chang J, Wang G, Yang Z, et al. Dual-doping and synergism toward high-performance seawater electrolysis. Adv Mater, 2021, 33: 2101425
36 Huang C, Zhou Q, Duan D, et al. The rapid self-reconstruction of Fe-modified Ni hydroxysulfide for efficient and stable large-current-density water/seawater oxidation. Energy Environ Sci, 2022, 15: 4647–4658
37 Huang H, Wang J, Liu Y, et al. Stacking textured films on lattice-mismatched transparent conducting oxides via matched Voronoi cell of oxygen sublattice. Nat Mater, 2024, 23: 383–390
38 Feng J Y, Li Z S. Sublattice matching enables texturing of dissimilar materials. Nat Mater, 2024, 23: 314–315
39 Yu L, Xiao J, Huang C, et al. High-performance seawater oxidation by a homogeneous multimetallic layered double hydroxide electrocatalyst. Proc Natl Acad Sci USA, 2022, 119: e2202382119
40 Huang C, Zhou Q, Yu L, et al. Functional bimetal Co-modification for boosting large-current-density seawater electrolysis by inhibiting adsorption of chloride ions. Adv Energy Mater, 2023, 13: 2301475

41 Li J, Liu Y, Chen H, et al. Design of a multilayered oxygen-evolution electrode with high catalytic activity and corrosion resistance for saline water splitting. Adv Funct Mater, 2021, 31: 2101820

42 Li Z, Yao Y, Sun S, et al. Carbon oxyanion self-transformation on NiFe oxalates enables long-term ampere-level current density seawater oxidation. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202316522

43 Kang X, Yang F, Zhang Z, et al. A corrosion-resistant RuMoNi catalyst for efficient and long-lasting seawater oxidation and anion exchange membrane electrolyzer. Nat Commun, 2023, 14: 3607

44 Vos J G, Wezendonk T A, Jeremiasse A W, et al. MnO_x/IrO_x as selective oxygen evolution electrocatalyst in acidic chloride solution. J Am Chem Soc, 2018, 140: 10270–10281

45 Xu W, Wang Z, Liu P, et al. Ag nanoparticle-induced surface chloride immobilization strategy enables stable seawater electrolysis. Adv Mater, 2024, 36: 2306062

46 Kuang Y, Kenney M J, Meng Y, et al. Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels. Proc Natl Acad Sci USA, 2019, 116: 6624–6629

47 Fan R, Li Z. Durable electrocatalysts for seawater splitting at the ampere level. Nat Sustain, 2024, 7: 106−107

48 Bennett J. Electrodes for generation of hydrogen and oxygen from seawater. Int J Hydrogen Energy, 1980, 5: 401–408

49 Xu X, Chen H C, Li L, et al. Leveraging metal nodes in metal–organic frameworks for advanced anodic hydrazine oxidation assisted seawater splitting. ACS Nano, 2023, 17: 10906–10917

50 Deng K, Mao Q, Wang W, et al. Defect-rich low-crystalline Rh metallene for efficient chlorine-free H_2 production by hydrazine-assisted seawater splitting. Appl Catal B-Environ, 2022, 310: 121338

51 Zhang S, Wei X, Dai S, et al. Efficient hydrazine electro-oxidation achieved by tailored electron injection into Fe (III) sites activating dehydrogenation. Adv Funct Mater, 2024, 34: 2311370

52 Chi J, Guo L, Mao J, et al. Modulation of electron structure and dehydrogenation kinetics of nickel phosphide for hydrazine-assisted self-powered hydrogen production in seawater. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2300625

53 Sun F, Qin J, Wang Z, et al. Energy-saving hydrogen production by chlorine-free hybrid seawater splitting coupling hydrazine degradation. Nat Commun, 2021, 12: 4182

54 Yu Z, Li Y, Martin-Diaconescu V, et al. Highly efficient and stable saline water electrolysis enabled by self-supported nickel-iron phosphosulfide nanotubes with heterointerfaces and under-coordinated metal active sites. Adv Funct Mater, 2022, 32: 2206138

55 Zhang L, Wang Z, Qiu J. Energy-saving hydrogen production by seawater electrolysis coupling sulfion degradation. Adv Mater, 2022, 34: 2109321

56 Verma S, Lu S, Kenis P J A. Co-electrolysis of CO_2 and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoeconomics due to low electricity consumption. Nat Energy, 2019, 4: 466–474

57 Li Y, Wei X, Han S, et al. MnO_2 electrocatalysts coordinating alcohol oxidation for ultra-durable hydrogen and chemical productions in acidic solutions. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 21464–21472

58 Hausmann J N, Menezes P V, Vijaykumar G, et al. In-liquid plasma modified nickel foam: NiOOH/NiFeOOH active site multiplication for electrocatalytic alcohol, aldehyde, and water oxidation. Adv Energy Mater, 2022, 12: 2202098

59 Barman K, Askarova G, Jia R, et al. Efficient voltage-driven oxidation of water and alcohols by an organic molecular catalyst directly attached to a carbon electrode. J Am Chem Soc, 2023, 145: 5786–5794

60 Zhao S, Li H, Dai J, et al. Selective electrosynthesis of chlorine disinfectants from seawater. Nat Sustain, 2024, 7: 148–157

61 Yi L, Ji Y, Shao P, et al. Scalable synthesis of tungsten disulfide nanosheets for alkali-acid electrocatalytic sulfion recycling and H_2 generation. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 21550–21557

62 Zhang S, Zhou Q, Shen Z, et al. Sulfophobic and vacancy design enables self-cleaning electrodes for efficient desulfurization and concurrent hydrogen evolution with low energy consumption. Adv Funct Mater, 2021, 31: 2101922

63 Lewan M D. Sulphur-radical control on petroleum formation rates. Nature, 1998, 391: 164–166

64 Liu X, He J, Zhao S, et al. Self-powered H_2 production with bifunctional hydrazine as sole consumable. Nat Commun, 2018, 9: 4365

65 Liu Y, Zhang J, Li Y, et al. Manipulating dehydrogenation kinetics through dual-doping Co_3N electrode enables highly efficient hydrazine oxidation assisting self-powered H_2 production. Nat Commun, 2020, 11: 1853

66 Tang C, Zhang R, Lu W, et al. Energy-saving electrolytic hydrogen generation: Ni_2P nanoarray as a high-performance non-noble-metal electrocatalyst. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 842–846

67 Wang Y, Liu Y, Wiley D, et al. Recent advances in electrocatalytic chloride oxidation for chlorine gas production. J Mater Chem A, 2021, 9: 18974–18993

68 Lim T, Jung G Y, Kim J H, et al. Atomically dispersed Pt–N_4 sites as efficient and selective electrocatalysts for the chlorine evolution reaction. Nat Commun, 2020, 11: 412

69 Ha H, Jin K, Park S, et al. Highly selective active chlorine generation electrocatalyzed by Co_3O_4 nanoparticles: Mechanistic investigation through

in situ electrokinetic and spectroscopic analyses. J Phys Chem Lett, 2019, 10: 1226–1233
70 Chen S, Zheng Y, Wang S, et al. Ti/RuO_2–Sb_2O_5–SnO_2 electrodes for chlorine evolution from seawater. Chem Eng J, 2011, 172: 47–51
71 Xie H, Zhao Z, Liu T, et al. A membrane-based seawater electrolyser for hydrogen generation. Nature, 2022, 612: 673–678
72 Zheng Y, Qiao S Z. Direct seawater splitting to hydrogen by a membrane electrolyzer. Joule, 2023, 7: 20–22
73 Franco B A, Baptista P, Neto R C, et al. Assessment of offloading pathways for wind-powered offshore hydrogen production: Energy and economic analysis. Appl Energy, 2021, 286: 116553
74 Li Y L, Liu W. Green hydrogen ammonia synthesis in China under double carbon target: Research on development basis and route (in Chinese). Energy Storage Sci Technol, 2022, 11: 2891–2899 [李育磊, 刘玮. “双碳”目标下中国绿氢合成氨发展基础与路线. 储能科学与技术, 2022, 11: 2891–2899]

Summary for “电解海水制氢的挑战、策略与未来”

Hydrogen production from seawater electrolysis: Challenges, strategies and future

Rongli Fan[1,2], Minyue Zhao[1,2], Zhigang Zou[1,2] & Zhaosheng Li[1,2*]

[1] *Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, National Laboratory of Solid State Microstructures, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China;*
[2] *Jiangsu Key Laboratory of Nano Technology, Nanjing University, Nanjing 210093, China*
* Corresponding author, E-mail: zsli@nju.edu.cn

As the world grapples with the intertwined challenges of climate change and energy scarcity, the quest for sustainable energy solutions has never been more critical. The large-scale generation of green hydrogen through the electrolysis of water using renewable energy sources is emerging as a pivotal strategy in our global transition to a low-carbon future. Green hydrogen, derived from the electrolysis of water powered by renewable energy such as wind, solar, and geothermal sources, represents a paradigm shift in clean energy production due to its minimal greenhouse gas emissions. The allure of green hydrogen lies in its potential to decarbonize a variety of sectors, including transportation, industry, and power generation, which are currently heavily reliant on fossil fuels. However, the journey towards the widespread adoption of green hydrogen is not without obstacles. The shortage of fresh water may become a bottleneck for large-scale industrial hydrogen production. Due to the abundant seawater resources, the use of low-grade water sources such as seawater for electrolysis is a promising path. However, it also faces a complex set of challenges. The complex matrix of seawater, which is rich in salts, minerals, and microorganisms, introduces a myriad of issues that can impede the efficiency and longevity of electrolytic systems. The propensity for chlorine ions to be oxidized into Cl_2 or ClO^- during electrolysis not only competes with oxygen production but also poses a risk of corrosion to the equipment. Furthermore, the presence of suspended particles and microorganisms in seawater can lead to the clogging of electrolytic cells, which in turn affects the overall efficiency of the electrolysis process. These factors have raised legitimate concerns about the durability of electrocatalysts and the robustness of electrolytic systems, casting a shadow on the practicality and economic viability of large-scale seawater electrolysis for hydrogen production. Despite these hurdles, the scientific community is actively engaged in innovative research and development to address these challenges. Technological advancements in electrocatalyst design have led to the creation of materials that can withstand the harsh conditions of seawater electrolysis, offering improved stability and longevity. Moreover, the engineering of electrolyzers has also undergone significant progress, with novel designs aimed at mitigating issues such as fouling and corrosion. This review paper delves into the intricacies of seawater electrolysis, examining the underlying principles and the multifaceted challenges that accompany this process. It provides a comprehensive overview of the current state of research, highlighting breakthroughs in the development of electrocatalysts tailored for the oxygen evolution reaction at the anode. These catalysts are crucial for enhancing the kinetics of the reaction, thereby reducing the energy input required for electrolysis and improving the overall efficiency of hydrogen production. In addition to electrocatalyst advancements, the paper also explores the latest trends in electrolyzer design, which are pivotal for the practical implementation of seawater electrolysis technology. Innovations in materials, membrane technology and electrolyzer structures are discussed, emphasizing how these contribute to the enhanced performance and economic competitiveness of electrolysis systems. As the discourse progresses, the paper shifts its focus to the future landscape of seawater electrolysis for hydrogen production. The journey towards a sustainable energy future, underpinned by the large-scale production of green hydrogen, is both challenging and promising.

electrocatalysis, seawater splitting, oxygen evolution reaction, anode substitution reaction, electrolyser design

doi: 10.1360/TB-2024-0500