

电池电极反应的新应用:分步法电解制氢气

马元元, 郭昭薇, 王永刚*, 夏永姚

(复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 上海 200438)

摘要: 可再生能源与电解水制氢技术的结合是实现可持续制氢的最佳途径。然而, 传统电解水技术中解决氢-氧同时、同步、同地产生的问题必须依赖于膜分离技术, 大幅限制了氢-氧分离和氢气异地运输的灵活性, 并阻碍了可再生能源(如风能、太阳能)与电解水技术的直接结合。针对上述问题, 作者课题组在近期提出了基于电池电极反应的分步法电解水制氢技术, 即通过电池电极的可逆电化学反应将现有电解水过程拆分为制氢和制氧分立步骤, 实现在无膜条件下氢气和氧气的分时、分地交替制备, 提升了电解水制氢的灵活性, 促进了可再生能源向氢能的直接转化。本文将介绍这一新技术的研究进展, 并分析这一技术的优点和面临的挑战。

关键词: 电池电极; 电解水制氢; 分步法; 可再生能源

中图分类号: O646

文献标识码: A

氢是一种理想的能源载体, 具有来源丰富、绿色清洁、可再生等特点, 被视为最有希望代替传统化石燃料的新能源之一^[1-4], 许多国家都在积极推进基于氢-氧燃料电池为动力的电动汽车。然而, 氢的绿色制备、储存和运输始终是世界性的难题, 大大制约了氢经济的实际发展。目前, 世界上有 90% 的氢能来自于化石燃料的裂解^[5]。然而, 这类裂解反应在消耗大量能源的同时, 还会导致大量的 CO₂ 排放。在这种情况下, 电解水制氢技术被寄予厚望。采用可再生能源, 如太阳能、风能等, 来电解水制氢则被认为是最有效、最可靠的制氢方法之一^[6-9]。

传统的电解水制氢的工作原理是基于阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER), 离子交换膜(或多孔膜)则需要用来分隔两极, 避免氢/氧混合。电解水制氢的速率和能耗受 HER、OER 的动力学过程、过电势和膜阻的限制, 表现出高能耗的缺点, 限制了其规模化应用。因此, 诸多国内外研究机构开展了高效析氢、析氧催化电极的研究, 并通过高效催化剂的设计合成, 有效改善了 HER 和 OER 的动力学过程, 降低了相应的过电势^[10-17]。然而, 即便如此, 采用可再生能源电解水制氢(即实现可再生能源向氢能的转化) 仍旧面临着巨大的挑战。首先, 常规电解水制氢过程涉及 H₂ 和 O₂ 的同时同步

产生, 通常必须采用离子交换膜分隔 H₂ 和 O₂^[18]。第二, 离子交换膜价格昂贵, 增加了电解制氢的成本, 同时, 膜的使用增加了体系内阻, 提升了能耗。第三, 传统电解水需要非常稳定的功率输入, 以确保 H₂ 和 O₂ 产率达到平衡, 降低膜两侧的压力差。众所周知, OER 较 HER 表现出较慢的动力学过程^[19-20], 随着输入功率的变化, OER 和 HER 的响应速率不同, 会造成膜两侧瞬间压差增加, 导致膜的破损和气体混合的危险。因此, 具有间歇性和不稳定性特点的可再生能源(如风能、太阳能)很难直接用于现有的电解水技术。第四, 由于 H₂、O₂ 和电解水催化剂的共同存在会产生活性氧(ROS), 它对离子交换膜(或质子交换膜)有降解作用, 降低了膜的使用寿命^[18,20-22]。

针对上述挑战, 作者提出了基于电池电极的分步法电解水制氢技术, 其主要目的是实现 H₂ 和 O₂ 的分时、分地电解制备, 实现无膜化电解制氢气, 提升电解制氢的灵活性, 使可再生能源能够直接用于电解制氢。

1 基于电池电极分步法电解制氢的基本原理

如图 1A 所示, 传统的电解水主要涉及同时发生的阳极析氧反应(OER)和阴极析氢反应(HER),

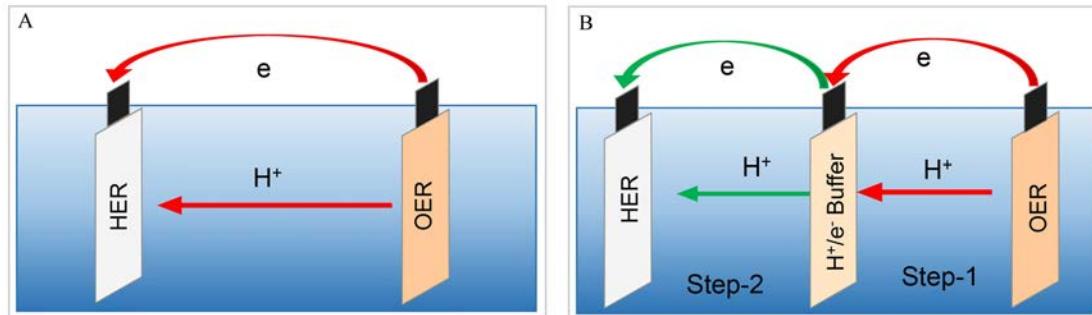


图1 传统电解水工作原理示意图(A)和基于电池电极分步法电解水工作原理示意图(B)

Fig. 1 Schematic illustrations for the operation mechanism of the conventional water electrolysis (A) and the decoupled water electrolysis based on battery electrode (B)

电子和离子则分别通过外电路和电解液在两极间转移。换言之，电子和离子在两极间的转移是维系 OER 和 HER 在电解池中同时发生的纽带。基于上述原理，如果能够为电子和离子在两极间的转移提供一个有效的缓存电极，OER 和 HER 则可实现分步进行。传统二次电池电极的可逆充放电过程就是一种有效的电子和离子缓存过程。这里，作者以二次电池常用的嵌入化合物电极为例说明这一点。在电化学氧化过程(即充电过程)中，电极中的嵌入化合物释放出电子，同时脱出相应的正电荷(如 H⁺、Li⁺ 或 Na⁺ 等)以维持嵌入化合物自身的电中性。在相应的电化学还原过程(即放电过程)中，电极中的嵌入化合物则需要得到电子，并同时嵌入正电荷(如 H⁺、Li⁺ 或 Na⁺ 等)，以维持自身的电中性。近半个世纪以来，上述可逆的电子-离子储存和释放过程主要被用于构筑二次电池体系，如现有的锂离子电池和镍氢电池均基于上述电极反应机理。因此，采用上述电池电极作为电子-离子的缓存体，可以将现有电解水过程拆分为制氢和制氧两个分离的步骤。如图 1B 所示，阳极 OER 过程所释放出的电子和相应的离子，可以通过电池电极的阴极还原得以储存，从而避免了 HER 的发生(Step-1)。随后，电池电极通过阳极氧化释放出电子和相应离子，用于 HER 在阴极的发生(Step-2)。换言之，伴随着电池电极的可逆氧化还原过程，OER 和 HER 可以循环交替发生，避免氢氧同时产生所造成的气体混合问题。此外，可以通过电池电极的转移，实现氢和氧在不同地点的制备。

2 基于不同电池电极反应的分步法电解制氢技术

依照图 1B 所示的基本工作原理，作者近期开

展了基于不同电池电极反应的分步法电极制氢研究。具体内容介绍如下：

2.1 基于氢氧化镍电极的分步法碱性电解水制备氢气

氢氧化镍由于具有良好的循环可逆性及高理论容量已被广泛地应用到碱性可充电电池体系中，如镍氢电池(Ni-H₂)、镍铬电池(Ni-Cd)、镍锌电池(Ni-Zn)、镍铁电池(Ni-Fe)等。如方程式(1)、(2)所示，氢氧化镍电极的基本反应原理涉及 Ni(OH)₂ 和 NiOOH 在碱性电解液中的可逆转换，并伴随着电子和质子的得失。

其充电过程中，质子(H⁺)从 Ni(OH)₂ 晶体结构中脱出并失去电子，形成 NiOOH(方程式(1))，放电过程中，质子嵌入到 NiOOH 晶体结构中并得到电子，形成 Ni(OH)₂(方程式(2))。



上述可逆过程可以被理解为质子-电子的缓存过程。此外，经典的伏安法研究表明氢氧化镍电极在碱性电解液中的氧化还原电位介于 OER 和 HER 电位之间(图 2)。因此，氢氧化镍电极可以被用于拆分碱性电解水过程。

2016 年，本课题组首次采用商业化的 Ni(OH)₂ 电池电极作为固体氧化还原电对(即固体的电子-离子缓存体)，将碱性电解水拆分为制氢和制氧两个分离的步骤，提出了无膜碱性电解制氢技术^[21]。如图 3 所示，其制 H₂ 步骤(即 Step-1)涉及 H₂O 的阴极还原制 H₂(HER: H₂O + e → 1/2H₂ + OH⁻) 和 Ni(OH)₂ 电极的阳极氧化(Ni(OH)₂ + OH⁻ → NiOOH + H₂O + e⁻)。随后的制 O₂ 步骤(Step2)则基于 NiOOH 的阴极还原(NiOOH + e + H₂O → Ni(OH)₂ + OH⁻) 和 OH⁻ 的阳

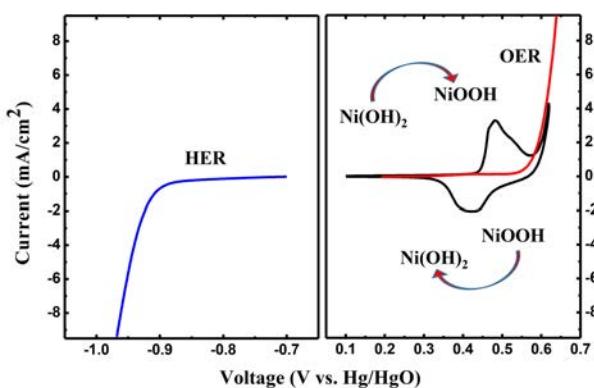


图 2 氢氧化镍电极在扫速为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的析氢(HER)循环伏安曲线(左图)和商业化电极(铂包覆钛网;二氧化钌包覆钛网)在扫速为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时析氧(OER)线性扫描伏安曲线(右图)^[23]

Fig. 2 The cyclic voltammogram (CV) curve (left) of the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode at a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for HER and the linear sweep voltammetric (LSV) data (right) of the commercial electrodes (Pt-coated Ti-mesh, RuO_2 -coated Ti-mesh) at a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for OER^[23]

极氧化产 O_2 ($\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{e}$). 上述两个步骤可以交替进行，避免了氢和氧的同时同步制备。

为实现图 3 的设计，作者构建了一个新型的碱性电解槽，在该电解槽中商业化的氢氧化镍电极($2.5 \times 4 \text{ cm}^2$)作为一个氧化还原电对置于析氢电极(即商业化的铂包覆钛网电极; $2.5 \times 4 \text{ cm}^2$)和

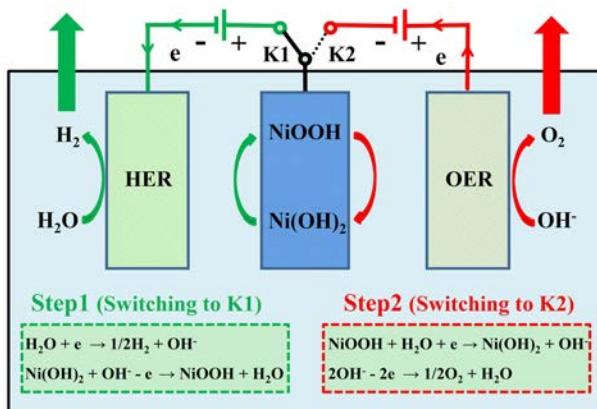


图 3 基于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的碱性分步法电解制氢原理图^[23]

Fig. 3 Schematic illustration of the decoupled hydrogen production in alkaline water electrolysis using $\text{Ni}(\text{OH})_2$ as a redox mediator^[23]

析氧电极(即商业化的二氧化钌包覆钛网电极; $2.5 \times 4 \text{ cm}^2$)之间，通过采用计时电位法对该电解池电解的电化学性能进行了研究。如图 4A 所示，在 200 mA 的电流下，步骤-1(即制 H_2 步骤)的电解电压为

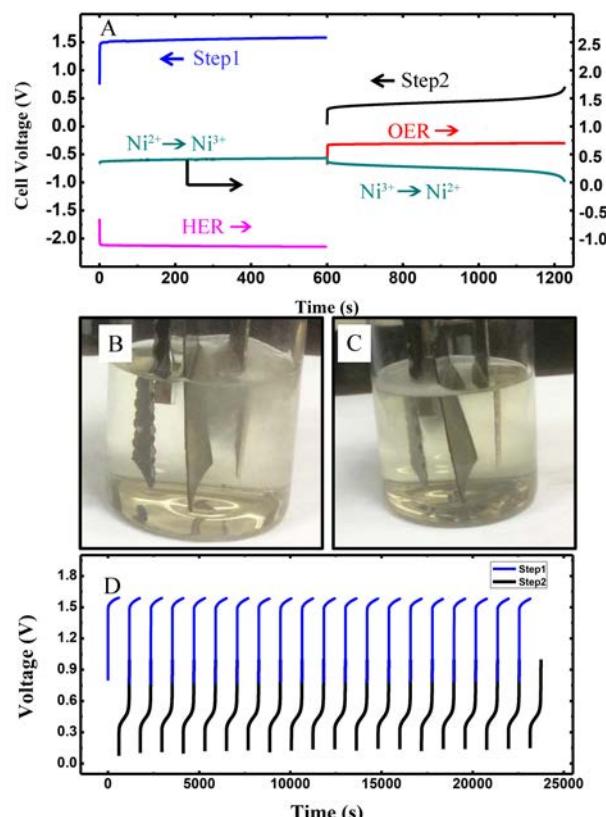


图 4 碱性分步电解水的性能图。(A)在 200 mA 电流下，步骤-1(蓝色)和步骤-2(黑色)的计时电流曲线，以及氢氧化镍电极(绿色)、HER 电极(粉色)和 OER 电极(红色)的计时电流曲线。(B, C)分别是步骤-1 和步骤-2 在电解产氢和产氧时的照片。(D)步骤-1 和步骤-2 在 200 mA 电流下的循环稳定性测试(步长 600 s)^[23]

Fig. 4 Performances of the two-step alkaline water electrolysis. (A) Chronopotentiometric curves (cell voltage versus time) of the cell at a constantly applied current of 200 mA , where the voltages for H_2 production (Step 1) and O_2 production (Step 2) are labelled by the blue and black lines, respectively. Chronopotentiometric data (potential versus time) of the HER electrode (pink line), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode (green line) and OER electrode (red line) are provided. (B, C) Photographs of the H_2/O_2 generation in Steps 1 and 2. (D) Chronopotentiometric curves (cell voltage versus time) of the H_2/O_2 generation cycle with an applied current of 200 mA and a step time of 600 s ^[23]

1.6 V(即阳极 Ni(OH)_2 的氧化电位(0.5 V vs. Hg/HgO)与阴极水的还原电位(-1.1 V vs. Hg/HgO)的差, 步骤-2(即制 O_2 步骤)的电解电压为 0.4 V(即阳极水的氧化电位(0.7 V vs. Hg/HgO)与阴极 NiOOH 的还原电位(0.3 V vs. Hg/HgO)的差). 在步骤-2 中, 电解电压在电解结束时急剧增加, 表明所有的 NiOOH 都被还原成了 Ni(OH)_2 . 图 4B 和 4C 分别给出了步骤-1 电解制氢和步骤-2 电解制氧时的照片, 进一步证明了这两个过程是分离的. 作为商业化的电极, Ni(OH)_2 具有良好的可逆性和充放稳定性, 这对于分步电解制 H_2 和制 O_2 的循环是非常重要的. 为了证明这一点, 作者在 200 mA 的电流下对体系的循环稳定性进行了研究. 如图 4D 所示, 该分步法碱性电解制氢体系在经过 100 周的连续

循环后, 制 H_2 和制 O_2 过程仍十分稳定.

为确定分步法电解制备的 H_2/O_2 的纯度, 在 200 mA 的电解电流下, 采用原位电化学差分质谱(DEMS)对制备的气体进行了检测. 如图 5A 所示, 原位差分电化学质谱分析表明, 在无膜条件下电解产氢步骤中没有氧气的生成, 产氧步骤中没有氢气的生成. 图 5B 是相应的步骤-1 和步骤-2 的计时电流曲线. 此外, 作者还采用排水法对特定时间下制备的氢气和氧气进行了量化测试. 如图 5C 和 5D, 步骤-1 在 1000 mA 的电流下电解 100 s 得到的氢气的量约 12 mL, 与理论产氢量(12.67 mL)接近, 其制氢过程的法拉第效率为 94.7%(未考虑 H_2 在电解液中的溶解). 在同样的条件下对步骤-2 的产氧量进行了测试, 得到 6 mL 的 O_2 . 因此, 分步电

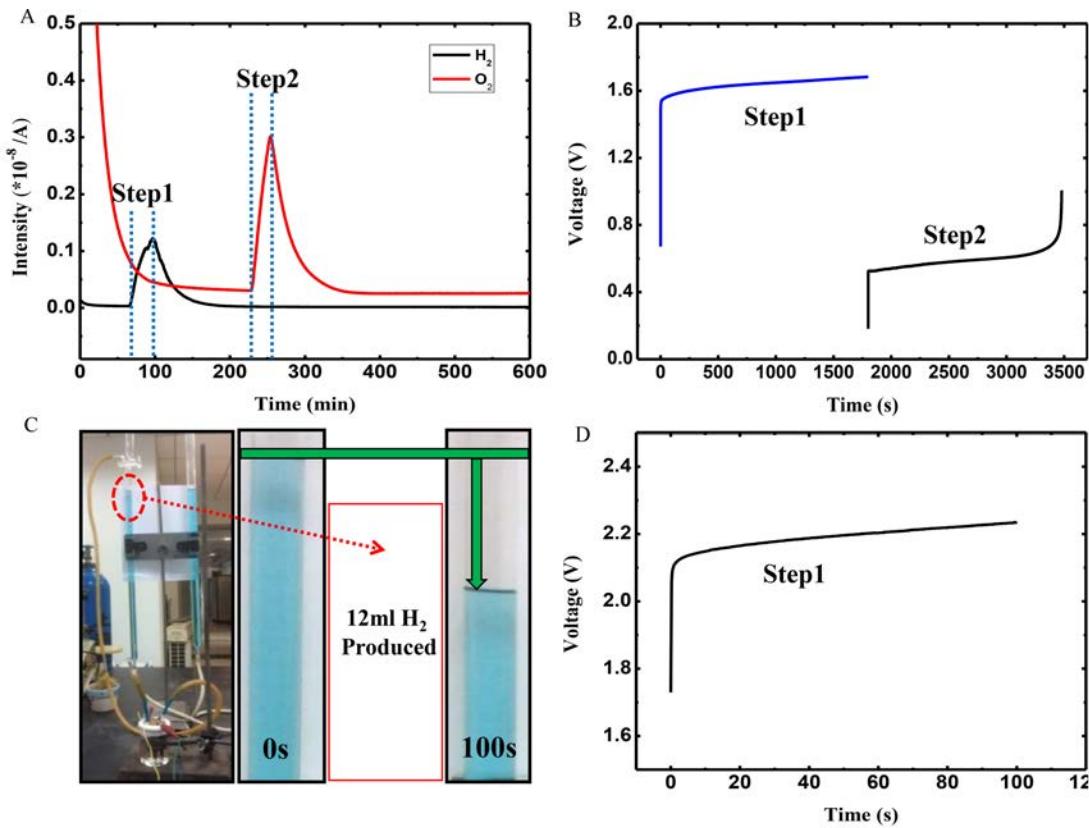


图 5 (A) 碱性分步电解水在 200 mA 电流下的原位电化学差分质谱(DEMS)测试数据. (B)DEMS 测试时对应的步骤-1 和步骤-2 的计时电流曲线. (C)采用排水法测量产氢步骤在 1000 mA 电流下电解 100 s 得到的氢气量. (D)排水法测试时对应的步骤-1 的计时电流曲线^[23]

Fig. 5 (A) *In situ* differential electrochemical mass spectrometric (DEMS) curves of the H_2 evolution (black line) and O_2 evolution (red line) in the total water electrolysis process at a constantly applied current of 200 mA. (B) The chronopotentiometric curve (cell voltage versus time) of the electrolytic cell corresponds to the *in situ* DEMS test with two steps. (C) A typical apparatus configuration to determine the evolution of the H_2 volumes measured with an applied current of 1000 mA for 100 s. (D) The chronopotentiometric curve (cell voltage versus time) of the electrolytic cell corresponds to the H_2 -production volume test with an applied current of 1000 mA for 100 s^[23]

解制备的 H₂ 和 O₂ 比例是 2:1, 与实际相符.

除此之外, 氢氧化镍电极在不同地点的转移也可以实现制氢和制氧的异地实施, 促进氢气的转移. 例如, 以色列理工学院的 Avner Rothschild 及其研究小组随后进一步研究了光伏电池和上述分步法碱性电解制氢技术的联用^[24]. 其研究结果表明, 通过氢氧化镍电极的转移有望实现氢氧的异地制备, 即在一个地点通过太阳能制氧, 并把相应的氢氧化镍电极转移至需要加氢的地点, 通过电解来集中制备氢气(图 6). 这一研究结果表明, 分步法电解制备氢气有望提升氢气集中制备的灵活性. 更为重要的是, 上述分步法电解制备过程, 不涉及氢氧的混合问题, 间歇且不稳定的可再生能源(风能、太阳能等)可以被直接用于电解过程. 可以根据可再生能源的变化, 有选择地进行制氢和制氧过程, 在增加电解灵活性的同时, 提升可再生能源的利用率.

除上述氢氧分时分地制备, 还可以将分步法中的制氢步骤和别的化学反应结合. 作者将制氢步骤产生的 NiOOH 电极和金属锌电极结合, 构成了一个 Zn-NiOOH 电池^[23]. 该电池可以通过放电释放稳定的电能, 且放电产生的 Ni(OH)₂ 可以被进一步用于制氢. 这提供了一种新型的制氢能量转化模式, 避免了氧气的制备, 在一定程度上节约能耗. 例如, 可以通过白天的太阳能制备氢气, 夜间通过 NiOOH-Zn 放电去驱动用电器. 近期, 作者

课题组在以上工作的基础上, 通过采用 Ni(OH)₂ 作为氧化还原电对, 将碱性电解水的制 H₂ 步骤与液体燃料的氧化结合, 得到了一个混合能量存储/转化体系^[25]. 其能通过制氢步骤生成 NiOOH 电极, 而随后的 NiOOH-液态燃料电池能够通过放电释放有效的电能, 并再度生成 Ni(OH)₂ 电极用于制氢.

2.2 基于聚合物电池电极的分步法酸性电解水制备氢气

在上述分步法碱性电解水的研究基础上, 作者又进一步开展了分步法酸性电解水制氢技术的研究. 在这部分研究中, 采用聚三苯胺(PTPAn)电极作为氧化还原电对, 成功实现了酸性介质中的氢氧分步制备. 近年来, 由于结构多样、资源丰富、环境友好等优点, 有机物电极材料得到了广泛关注, 其基本反应原理是离子在有机物框架中的吸脱附反应, 并伴随着电子得失^[26-28]. 近期, 作者课题组研究了基于聚三苯胺正极的新型水系电池体系, 并证实该电极材料在酸性溶液中具有很好的稳定性^[28]. 如图 7A 所示, 在电化学氧化过程(即充电过程)中, 聚三苯胺中的三苯胺单元失去电子, 发生氧化反应生成自由基($\cdot\text{N}^+$), 并吸附电解液中的阴离子(如 SO₄²⁻); 电化学还原过程(即放电过程), 聚合物得到电子被还原, 阴离子则从聚合物上脱附. 经典电化学研究表明, 聚三苯胺的电极过程具有高度的可逆性和快速的动力学过程, 且其电极电位恰好位于析氢和析氧电位之间(图 7B).

基于上述分析, 作者采用聚三苯胺电极作为氧化还原电对, 实现了酸性条件下的分步法电解制氢^[29]. 如图 8 所示, 其制 H₂ 步骤(即步骤 -1)涉及 H⁺ 的阴极还原制 H₂(HER: $x\text{H}^+ + xe \rightarrow 0.5x\text{H}_2$) 和聚三苯胺电极的阳极氧化(PTPAn + M^{x+} → PTPAn^{x+} || M^{x+} + e). 随后的制 O₂ 步骤(即步骤 -2)则基于聚三苯胺的阴极还原(PTPAn^{x+} || M^{x+} + e → PTPAn + M^{x+}) 和 H₂O 的阳极氧化产氧($0.5x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.25x\text{O}_2 + x\text{H}^+ + xe$). 上述两个步骤可以交替进行, 实现了酸性无膜电解制氢技术. 此外, 作者还将该分步法电解制氢技术与光伏发电系统(PV)联用, 构建了 PV-电解水装置, 它可以直接将水和太阳能转化成氢气和氧气, 而不需要膜. 如图 9A 所示, 当光伏电池与 HER 电极和聚三苯胺电极连接时(即步骤 -1), 在 HER 电极上有明显的氢气气泡生成, 与此同时, 聚三苯胺电极则被氧化成 PTPAn^{x+} || M^{x+}, 没有氧气的



图 6 Avner Rothschild 小组提出的光伏制氧和异地集中制氢的概念示意图^[24]

Fig. 6 Conceptual illustration of a solar hydrogen refuelling station with distributed solar cells producing O₂ and a centralized H₂ generator (proposed by Avner Rothschild' group)^[24]

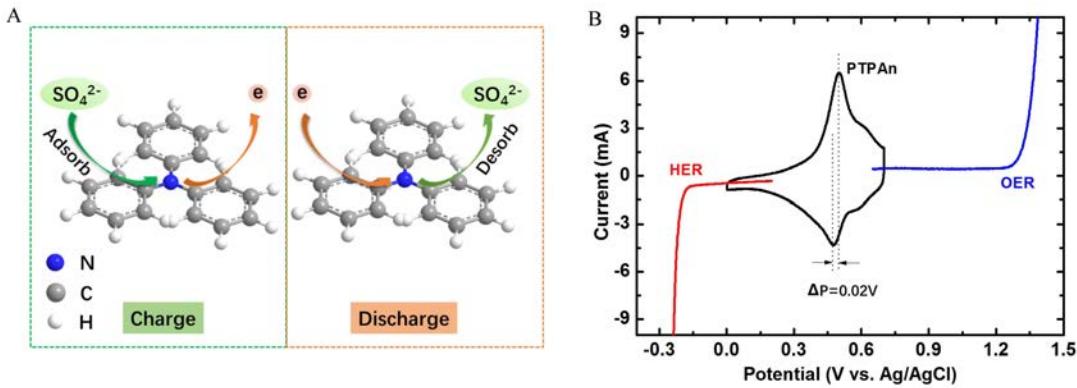


图 7 A. 聚三苯胺在酸性电解液中的反应机理图; B. 聚三苯胺电极在扫速为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线和商业化电极在扫速为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (铂包覆钛网, 二氧化钌包覆钛网)时的析氢和析氧线性扫描伏安曲线^[29]

Fig. 7 A. Schematic illustrations of the charge/discharge process of polytriphenylamine (PTPAn); B. CV curve of the PTPAn electrode at a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and the linear sweep voltammetric (LSV) data of the commercial electrodes (Pt-coated Ti-mesh, RuO₂-coated Ti-mesh) at a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for HER and OER^[29]

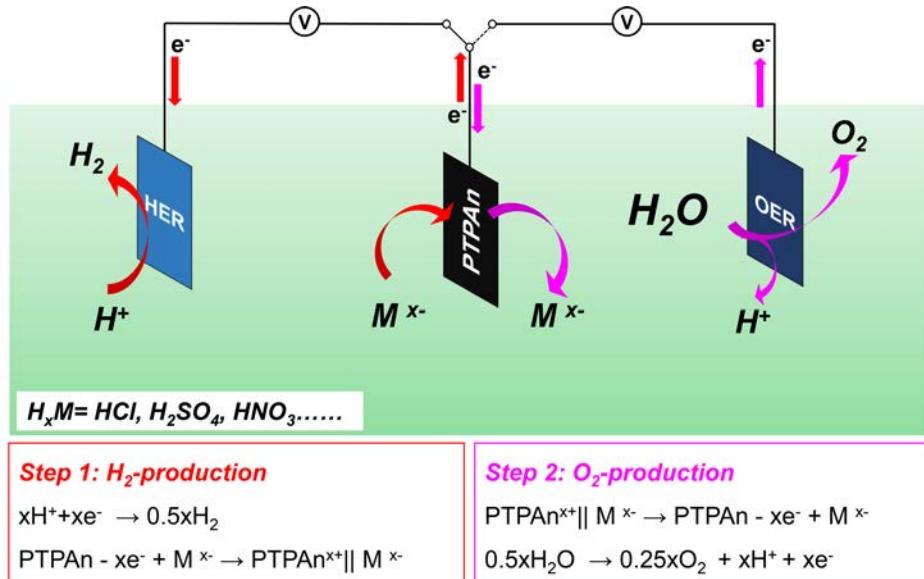


图 8 基于聚三苯胺电极的酸性分步法电解制氢原理图^[29]

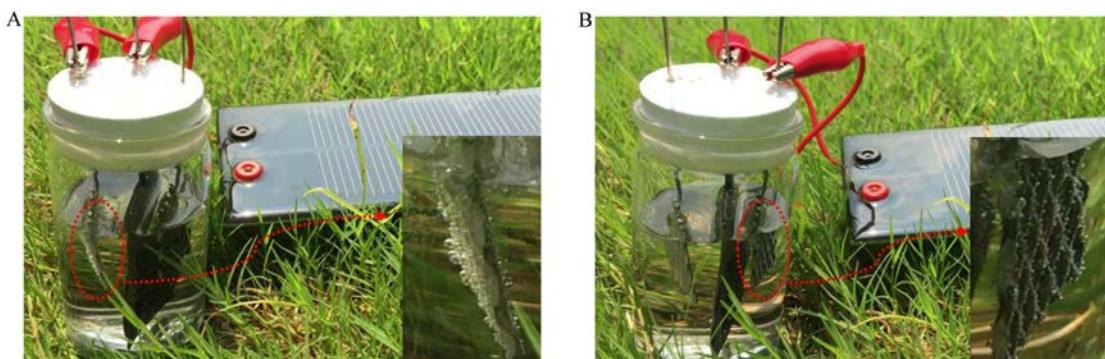
Fig. 8 A schematic illustration of the decoupled hydrogen production in acidic water electrolysis using PTPAn as a redox mediator^[29]

生成。随后,如图 9B 所示,当光伏电池与 OER 电极和氧化的聚三苯胺电极连接时(即步骤-2),仅在 OER 电极上生成了氧气,而没有氢气的生成。进一步研究结果表明,该装置太阳能转化为氢能的效率为 5.5%。应该指出的是,它的这一转化效率与光伏组件的短路电流密度(J_s)有关。也就是说,可以通过选择具有更高短路电流密度的光伏板来提高体系的转化效率。这一研究结果表明,酸性分步法电解制氢技术成功地将太阳能转化成了氢能,实现

了太阳能向氢能的灵活转化。

2.3 基于钠离子嵌入化合物电极的分步法氯碱工艺电解制氢

除了上述电解水制氢技术,目前的氯碱工艺也是一种成熟的电解制氢技术。更为重要的是氯碱工艺在化学工业中起着主导和不可替代的作用,其所制得的产品(即 $\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{NaOH}$)在所有工业化学工艺中的使用率超过 50%^[30-31]。传统的氯碱工艺是电解盐水(NaCl)的过程,如方程式(3)、(4)所

图 9 在自然光下的 PV-电解水(A)制氢和(B)制氧照片^[29]Fig. 9 Photographs showing (A) HER and (B) OER of the PV-water electrolysis under natural sunshine^[29]

示, 其电解过程由同时发生的阴极析氢反应和阳极析氯反应组成, 电子则经外电路由阳极流向阴极, 同时阳极区的钠离子(Na^+)通过电解质扩散至阴极区并形成 NaOH 。为避免氢气和氯气的混合, 简化 NaOH 的浓缩和提纯, 传统的氯碱工艺必须采用膜(如石棉毡或阳离子交换膜等)来分隔阴阳极反应, 这一点和传统的电解水工艺类似。



受上述分步法电解水制氢研究的启发, 作者认为也可以采用合适的电池电极作为氧化还原对, 将现有的氯碱工艺拆分为制氢(伴随 NaOH 的生成)和制氯两个分立的步骤。如上所述, 氯碱工艺主要涉及同时发生的阴极析氢反应和阳极析氯反应, 并伴随着电子和钠离子在两极间的转移。因此, 需要有能可逆存储钠离子和电子的电极充当氯碱反应的电子-离子缓存电极。目前正在广泛被研究的钠离子电池电极则为作者提供了灵感。与锂离子电池类似, 钠离子电池的电极也主要集中于嵌入化合物。在电极电化学氧化过程(即充电过程)中, 电极活性物质释放电子被氧化, 同时晶体结构中的钠离子脱出, 实现电中性。电极的电化学还原过程(即放电过程), 活性物质得到电子被还原, 同时钠离子嵌入到活性物质的晶体结构中, 实现电中性。换言之, 基于嵌入化合物的钠离子电池电极可以被用作氯碱工艺的电子-离子缓存电极。

近期, 作者课题组研究了基于锰酸钠($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$)正极的水系钠离子电池体系, 并证明该电极在盐水溶液中有很好的循环稳定性^[32]。此外, 经典电化学测试表明该电极材料的氧化还原电位位于析氢(HER)和析氯(CER)起始电位之间

(图 10)。因此, 将锰酸钠电极用作氧化还原对, 成功将传统的氯碱工艺拆分为制氢(及 NaOH)和制氯两个分立步骤。如图 11 所示, 该电解过程包括在 NaOH 溶液中 H_2 (及 NaOH)的制备过程(步骤-1)及在饱和 NaCl 溶液中 Cl_2 的制备过程(步骤-2)。步骤-1 涉及阳极 Na^+ 从 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 电极中的脱出反应($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Na}_{0.44-x}\text{MnO}_2 + x\text{Na}^+ + xe$)及 H_2O 在阴极还原生成 H_2 和 OH^- ($2\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)。

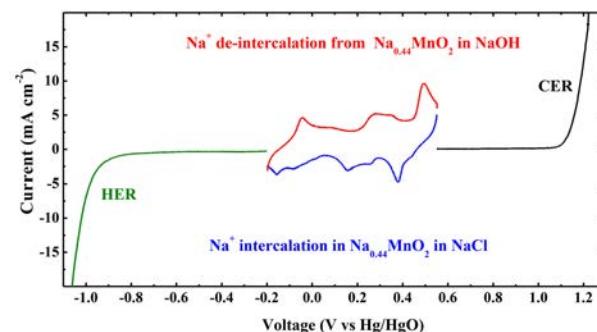


图 10 锰酸钠电极在 1 mol \cdot L⁻¹ NaOH 溶液(红色)和饱和 NaCl 溶液(蓝色)中的线性扫描伏安曲线, 扫速为 2 mV \cdot s⁻¹。铂包覆钛网电极在 1 mol \cdot L⁻¹ NaOH 溶液中的析氢(HER)线性扫描伏安曲线, 二氧化钌包覆钛网在饱和 NaCl 溶液中的析氯(CER)线性扫描伏安曲线, 扫速为 2 mV \cdot s⁻¹^[32]

Fig. 10 Linear sweep voltammetric (LSV) data of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in 1 mol L⁻¹ NaOH (red line) and saturate NaCl solution (blue line) at a scan rate of 2 mV \cdot s⁻¹. LSV data of the commercial Pt-coated Ti-mesh electrode for HER at a sweep rate of 2 mV \cdot s⁻¹ in 1 mol \cdot L⁻¹ NaOH solution (green line) and commercial RuO₂/IrO₂-coated Ti-mesh electrode at a sweep rate of 2 mV \cdot s⁻¹ for CER in saturated NaCl solution (black line) are also included^[32]

随后, $\text{Na}_{0.44-x}\text{MnO}_2$ 电极用饱和食盐水清洗后用于 Cl_2 的制备(步骤-2). 步骤-2包括阳极 Cl_2 的析出反应($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$)及阴极 $\text{Na}_{0.44-x}\text{MnO}_2$ 电极中 Na^+ 的嵌入反应($\text{Na}_{0.44-x}\text{MnO}_2 + x\text{Na}^+ + xe^- \rightarrow \text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$). 步骤-1和步骤-2可以通过 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{Na}_{0.44-x}\text{MnO}_2$ 电极在两电解池之间移动实现循环, 实现了无膜条件下的氢气和氯气的电解制备.

根据图11所示, 步骤-1(H_2/NaOH 的制备过程)和步骤-2(Cl_2 的制备过程)分别在两个独立的电解池中进行, 电解液分别为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液和饱和 NaCl 溶液. 为验证其可行性, 作者采用商业化的铂包覆钛网作为析氢电极($2.5 \times 4\text{ cm}^2$), 商业化的二氧化钌包覆钛网作为析氯电极($2.5 \times 4\text{ cm}^2$)及 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 电极($2.5 \times 4\text{ cm}^2$)作为氧化还原电对, 构建了分步氯碱工艺, 通过采用计时电位法分别对步骤-1和步骤-2的电解过程进行了研究. 如图12A所示, 在 100 mA 的电流下, 步骤-1的平均电解电压为 1.3 V , 等于阳极 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的氧化电位(0.3 V vs. Hg/HgO)与阴极水的还原电位(-1.0 V vs. Hg/HgO)的差; 步骤-2的平均电解电压为 1.07 V , 等于阳极氯离子的氧化电位 1.24 V vs. Hg/HgO 与阴极 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的还原电位(0.17 V vs. Hg/HgO)的差. 图12B和C分别给出了步骤-1电解制氢和步骤-2电解制氯时的照片, 进一步展示了解耦的两个电解过程. 同样的, 作者还在更高的电流(如 200 、 500 和 1000 mA)下对分步法氯碱电解过程进行了研究, 证明了该电解方法的灵活性^[32].

作为钠离子电池的典型电极材料, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 在水系钠离子电池中具有高效率和长寿命的特点.

因此, 随后在 100 mA 的电流下, 研究了该体系产 H_2/NaOH 和产 Cl_2 的循环稳定性. 如图13所示, 在经过50周的连续循环后, 制 H_2/NaOH 和制 Cl_2 过程仍十分稳定. 基于该电解体系的特性, 在实际应用中还要考虑 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 电极在高浓度 NaOH 溶液中的电化学性能及稳定性. 通过在 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中的测试表明, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 电极在高浓度的碱性电解液中仍然表现出较好的电化学性能及稳定性.

通过以上分析测试发现, 这种新型的分步氯碱工艺具有环境友好、清洁高效的特点, 并且 H_2 (及 NaOH)和 Cl_2 的制备过程是独立进行的, 避免了膜的使用. 该方法从根本上解决了气体在制备过程中混合的问题, 简化了后续气体的处理过程, 增加了操作的灵活性.

3 总结与展望

基于电池电极反应的分步法电解制 H_2 是作者课题组近期开展的一个新研究方向, 其核心研究内容是利用二次电池电极高度可逆的充放过程, 实现离子和电子的缓存, 将电解水过程分解为制 H_2 和制 O_2 两个步骤, 实现无膜化电解制氢. 这一新技术的优势包含以下几个方面: 第一, 避免离子交换膜的使用, 在无膜的条件下实现高纯 H_2 的制备, 克服了 H_2/O_2 混合气的问题, 简化了后续气体的处理过程, 有望降低电解成本. 第二, 产 H_2 和产 O_2 过程采用不同的电解电压分步进行, 提升了电解过程的灵活性, 有望促进可再生能源的有效利用. 如上所述, 白天可以利用太阳能制 H_2 , 晚上利用风能或过剩的电力制 O_2 . 第三, 可以灵活地将制

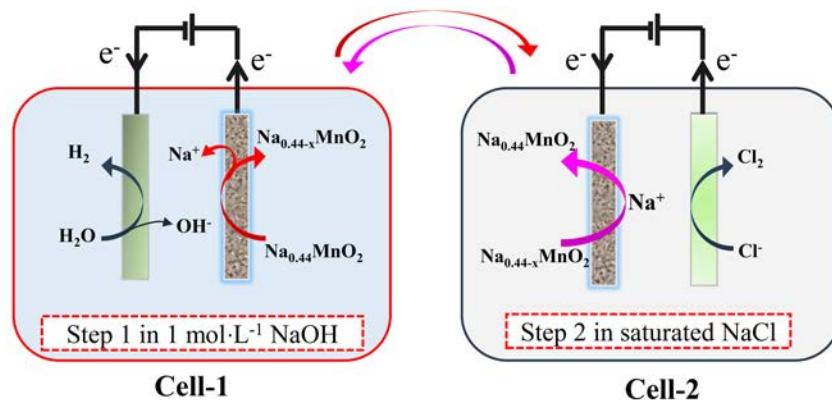


图11 基于锰酸钠电极的分步法氯碱工艺电解制氢原理图^[32]

Fig. 11 Schematic illustration of the decoupled chlor-alkali electrolysis for hydrogen production using $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrode as a redox mediator^[32]

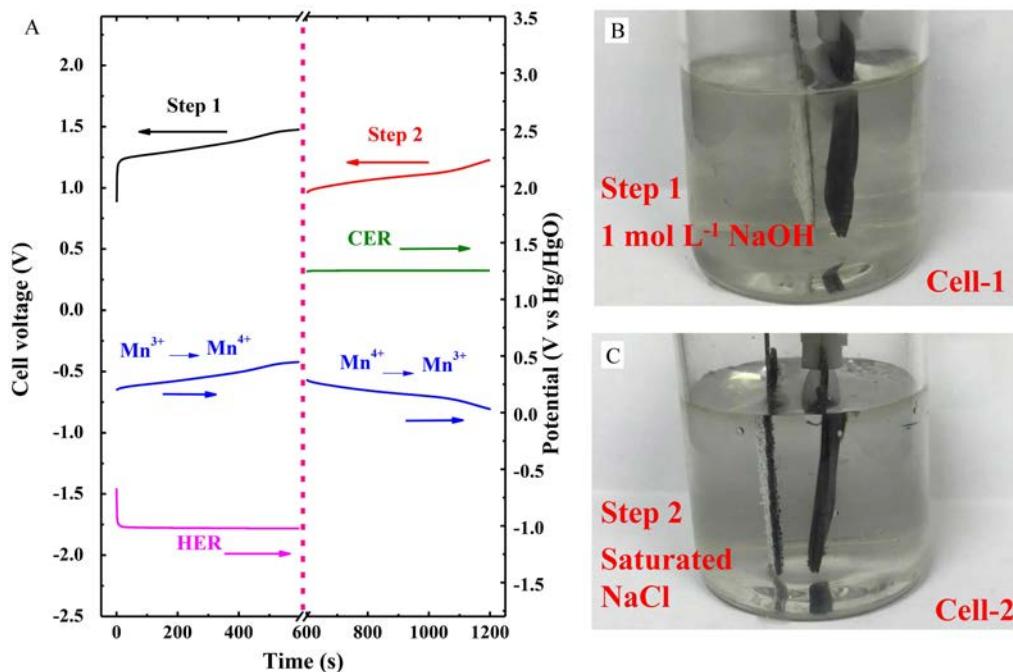


图 12 两步法氯碱电解的电化学性能图.(A)在 100 mA 电流下步骤-1(电解池-1 中制 H_2 和 NaOH)和步骤-2(电解池-2 中制氯)的计时电流曲线, 以及 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 电极(绿色)、HER 电极(粉色)和 CER 电极(红色)的计时电流曲线.(B, C)分别是步骤-1 和步骤-2 电解产 H_2 和产 Cl_2 时的照片^[32]

Fig. 12 Electrochemical profiles of two-step chlor-alkali electrolysis. (A) Chronopotentiometric curves (cell voltage vs. time) in Step 1 ($\text{NaOH} + \text{H}_2$ production in Cell 1) and Step 2 (Cl_2 production in Cell 2) at a constantly applied current of 100 mA. Chronopotentiometric data (potential vs. time) of the HER electrode (pink line), CER electrode (green line) and $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrode (blue line) are shown in Fig. 12A. (B, C) Photographs of the H_2/Cl_2 generation in Steps 1 and 2^[32]

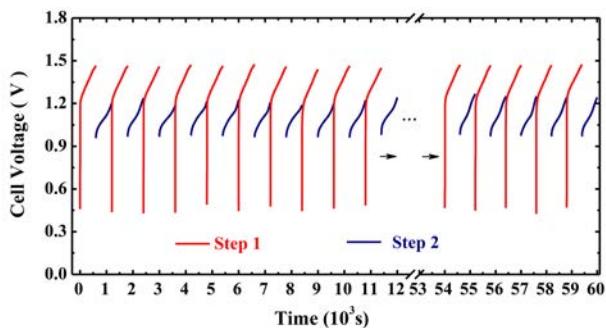


图 13 两步法氯碱电解在 100 mA 的电流下电解的循环稳定性(步长 600 s)^[32]

Fig. 13 Cycle profile of two-step chlor-alkali electrolysis with an applied current of 100 mA and a step time of 600 s^[32]

H_2 步骤和别的电化学反应耦合, 避免析 O_2 反应, 在一定程度上降低能耗. 例如, 可以和镍基电池、燃料电池等结合, 实现能源的最优分配和利用. 第四, 通过固体电池电极在不同地点的移动, 可以实现 H_2 和 O_2 异地集中制备, 有望缓解 H_2 的运输问

题.

另一方面, 值得注意的是, 上述分步法制氢是在近两年才被提出的, 相关研究尚不成熟, 其亟待解决的问题包括: 1) 能用于分步法电解的氧化还原电对(即电池电极)十分有限, 为满足不同条件下的分步法电解, 需要进一步设计和开发更多有效的氧化还原电对; 2) 电池电极的动力学过程和 HER/OER 的动力学过程的差异和匹配性、及其对电解速度和效率的作用机制尚需进一步解析, 并寻求相应的解决方案; 3) 较 HER 和 OER 而言, 电池电极的容量仍比较有限, 设计开发具有超高容量和适中电位的电极材料是未来必要的研究内容; 4) 电池电极的可逆性和循环稳定性对分步电解稳定性的影响机制需要进一步阐明, 并寻求相应的解决方案.

综上所述, 分步法电解制氢属于二次电池和传统电解反应的交叉新领域, 具有一定的潜在优势, 也面临着诸多挑战, 作者由衷期待更多的学术同行开展这一方面的研究.

参考文献(References):

- [1] Chandross E A. Shining a light on solar water splitting[J]. *Science*, 2014, 344(6183): 469.
- [2] Yan D F, Dou S, Li T, et al. Electropolymerized supermolecule derived N, P co-doped carbon nanofiber networks as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2016, 4(36): 13726-13730.
- [3] Schröder M, Kailasam K, Borgmeyer J, et al. Hydrogen evolution reaction in a large-scale reactor using a carbon nitride photocatalyst under natural sunlight irradiation[J]. *Energy Technology*, 2015, 3(10): 1014-1017.
- [4] Tang C, Cheng N Y, Pu Z H, et al. NiSe nanowire film supported on nickel foam: an efficient and stable 3D bi-functional electrode for full water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(32): 9351-9355.
- [5] Reece S Y, Hamel J A, Sung K, et al. Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts[J]. *Science*, 2011, 334(6056): 645-648.
- [6] Barbir F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources[J]. *Solar Energy*, 2004, 78 (5): 661-669.
- [7] Gandia L M, Oroz R, Ursua A, et al. Renewable hydrogen production: Performance of an alkaline water electrolyzer working under emulated wind conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(3): 1699-1706.
- [8] Pinhassi R I, Kallmann D, Saper G, et al. Hybrid bio-photo-electro-chemical cells for solar water splitting[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12552.
- [9] Rothschild A, Dotan H. Beating the efficiency of photovoltaics-powered electrolysis with tandem cell photoelectrolysis[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(1): 45-51.
- [10] Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, et al. Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring $\text{Li}^+ \cdot \text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{Pt}$ interfaces[J]. *Science*, 2011, 334 (6060): 1256-1260.
- [11] Voiry D, Yamaguchi H, Li J W, et al. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS_2 nanosheets for hydrogen evolution[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 850-855.
- [12] Wang Y Y, Zhang Y Q, Liu Z J, et al. Layered double hydroxide nanosheets with multiple vacancies obtained by dry exfoliation as highly efficient oxygen evolution electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5867-5871.
- [13] Li F L, Shao Q, Huang X Q, et al. Nanoscale trimetallic metal-organic frameworks enable efficient oxygen evolution electrocatalysis[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(7): 1888-1892.
- [14] Xu W W, Lu Z Y, Wan P B, et al. High-performance water electrolysis system with double nanostructured super-aerophobic electrodes[J]. *Small*, 2016, 12(18): 2492-2498.
- [15] Kanan M W, Nocera D G. *In situ* formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co^{2+} [J]. *Science*, 2008, 321(5892): 1072-1075.
- [16] Yang T L(杨太来), Dong W Y(董文燕), Yang H M(杨慧敏), et al. Preparation and properties of binary oxides $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(2): 187-192.
- [17] Wu Z X(吴则星), Wang J(王杰), Guo J P(郭军坡), et al. Recent progresses in molybdenum-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2016, 22(2): 192-204.
- [18] Berger A, Segalman R A, Newman J. Material requirements for membrane separators in a water-splitting photoelectrochemical cell[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1468-1476.
- [19] Chen P, Xu K, Fang Z W, et al. Metallic Co_4N porous nanowire arrays activated by surface oxidation as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(49): 14710-14714.
- [20] Xu L, Jiang Q Q, Xiao Z H, et al. Plasma-engraved Co_3O_4 nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(17): 5277-5281.
- [21] You B, Liu X, Jiang N, et al. General strategy for decoupled hydrogen production from water splitting by integrating oxidative biomass valorization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138, 41: 13639-13646.
- [22] Rausch B, Symes M D, Chisholm G, et al. Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting[J]. *Science*, 2014, 345 (6202): 1326-1330.
- [23] Chen L, Dong X L, Wang Y G, et al. Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11741.
- [24] Landman A, Dotan H, Shter G E, et al. Photoelectrochemical water splitting in separate oxygen and hydrogen cells[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(6): 645-651.
- [25] Ma Y Y, Dong X L, Wang R H, et al. Combining water reduction and liquid fuel oxidization by nickel hydroxide for flexible hydrogen production[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 11: 260-266.
- [26] Muensch S, Wild A, Friebel C, et al. Polymer-based organic

- batteries[J]. Chemical Reviews, 2016, 116: 9438-9484.
- [27] Liang Y L, Jing Y, Gheytani S, et al. Universal quinone electrodes for long cycle life aqueous rechargeable batteries[J]. Nature Materials, 2017, 16(8): 841-848.
- [28] Dong X L, Yu H C, Ma Y Y, et al. All-organic rechargeable battery with reversibility supported by “water-in-salt” electrolyte[J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23 (11): 2560-2565.
- [29] Ma Y Y, Dong X L, Wang Y G, et al. Decoupling hydrogen and oxygen production in acidic water electrolysis using a polytriphenylamine-based battery electrode [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(11): 2904-2908.
- [30] Lakshmanan S, Murugesan T. The chlor-alkali process: Work in progress[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2013, 16(2): 225-234.
- [31] Fauvarque J. The chlorine industry[J]. Pure and Applied Chemistry, 1996, 68(9): 1713-1720.
- [32] Hou M Y, Chen L, Guo Z W, et al. A clean and membrane-free chlor-alkali process with decoupled Cl₂ and H₂/NaOH production[J]. Nature Communications, 2018, 9: 438.

The New Application of Battery-Electrode Reaction: Decoupled Hydrogen Production in Water Electrolysis

MA Yuan-yuan, GUO Zhao-wei, WANG Yong-gang*, XIA Yong-yao

(Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, iChEM (Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials), Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Hydrogen has been considered as a promising alternative to unsustainable fossil fuels because of its high calorific value, clean and abundant resources. Water electrolysis combined with renewable energy is regarded as the best way for hydrogen production, which will become the foundation of future hydrogen economy. For the past few years, many efforts have been employed to develop the cheap and high-performance catalyst for hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction. However, the coupled hydrogen and oxygen evolution and the use of the expensive membrane have greatly restricted the flexibility of the conventional water electrolysis, and hindered the utilization of renewable energy. Recently, our group has introduced the battery-electrode as a solid-state redox mediator to separate the hydrogen and oxygen productions during water electrolysis in space and time, providing a flexible and membrane-free architecture for water splitting. This decoupled architecture also facilitates the conversion of renewable energy to hydrogen. This review highlights the research progresses, and analyzes the advantages and challenges to this new architecture.

Key words: battery-electrode; water electrolysis; decoupled; renewable energy