

综述

## 中国海水直接制氢商业化前景与展望

杨阳<sup>1</sup>, 宋兆阳<sup>1</sup>, 张胜中<sup>1</sup>, 王红涛<sup>1</sup>, 梁峰<sup>2</sup>, 李雷<sup>3</sup>

[1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045; 2. 中石化青岛炼化有限责任公司, 山东 青岛 266000; 3. 中石化中原石油化工有限公司, 河南 濮阳 457000]

**摘要:** 海水中含有的杂质离子会对制氢过程产生严重的影响, 与常规电解水制氢相比, 海水直接电解制氢工况会对关键材料和设备提出更高的要求。目前, 海水直接电解制氢不仅存在较多的技术壁垒, 而且在工程化或大型化方面也面临较多的问题与挑战, 整体制氢成本也很难占据优势, 以上问题均在一定程度上限制其商业化的发展。该文概述了海水直接电解制氢技术的主要反应机理及技术难点, 介绍了海水直接电解制氢的研究进展, 重点综述了针对阴离子腐蚀、阳离子沉积、杂质离子副反应的解决措施与技术突破, 主要包括阴阳极电极材料开发、电解液调控、反应替代与系统集成优化; 最后, 对中国海水直接电解制氢商业化存在的问题进行了深入剖析, 并对其商业化前景以及拓展方向进行了展望。

**关键词:** 海水直接电解制氢; 商业化; 杂质离子; 腐蚀; 沉积; 电极材料; 电解液; 系统集成  
**中图分类号:** TK91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0732-11

## Commercial prospect of direct seawater electrolysis for hydrogen production in China

YANG Yang<sup>1</sup>, SONG Zhaoyang<sup>1</sup>, ZHANG Shengzhong<sup>1</sup>,  
WANG Hongtao<sup>1</sup>, LIANG Feng<sup>2</sup>, LI Lei<sup>3</sup>

(1. SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, Liaoning, China; 2. SINOPEC Qingdao Refining & Chemical Co., Ltd., Qingdao 266000, Shandong, China; 3. SINOPEC Zhongyuan Petrochemical Co., Ltd., Puyang 457000, Henan, China)

**Abstract:** Compared with the conventional hydrogen production from water electrolysis, the direct seawater electrolysis for hydrogen production has higher requirements on key materials and key equipment due to the fact that the impurity ions contained in seawater will seriously affect the hydrogen production process. At present, hydrogen production by direct seawater electrolysis faces many technical barriers, and many problems as well as challenges in engineering or large-scale, while the cost in the whole system is difficult to occupy an advantage, which limits its commercial development to a certain extent. Herein, the main reaction mechanism and technical difficulties of direct seawater electrolysis hydrogen production technology were summarized. The research progress on hydrogen production from direct seawater electrolysis was then introduced, while the solutions and technical breakthroughs, such as anode/cathode electrodes, electrolyte regulation, reaction substitution and system integration optimization, for anionic corrosion, cationic deposition and impurity ion side reactions were reviewed. Finally, the problems in the commercialization of hydrogen production by seawater direct electrolysis in China were deeply analyzed, and its commercialization prospect and development direction were discussed.

**Key words:** direct seawater electrolysis; commercialization; impurity ions; corrosion; deposition; electrode materials; electrolytes; system integration

随着氢能相关政策的陆续颁布, 氢能产业发展 逐渐驶入快车道。目前, 常规电解水制氢分为碱性

收稿日期: 2024-03-11; 定用日期: 2024-05-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240205

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目 (122097)

作者简介: 杨阳 (1991—), 女, 助理研究员, E-mail: yangyangsky1991@163.com。

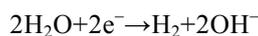
电解水制氢、质子交换膜电解水制氢 (PEM 制氢)、固体聚合物阴离子交换膜电解水制氢 (AEM 制氢) 及固体氧化物电解水制氢 (SOEC 制氢) [1-9], 以上技术均以纯水为水源, 对水质要求较高。而电解水制氢是连续的过程, 需要消耗大量的淡水和电能, 并且全球淡水资源紧缺、海水资源丰富, 因而如何利用丰富的海水资源制取 H<sub>2</sub> 至关重要 [10-13]。近年来, 海上风电发展迅速, 装机容量持续增长。据中国可再生能源学会风能专业委员会 (CWEA) 发布的数据, 2022 年中国海上风电装机容量新增 5.16 GW, 约占全球的 54%。海上风电快速发展的同时存在大规模并网消纳难、深远海电力输送成本高等问题 [14-16], 而采用海上风电与海水直接电解制氢技术耦合路线, 是解决该问题的有效措施。但海水中含有大量的杂质离子, 会对电解过程产生不利影响。其中, Cl<sup>-</sup> 含量最高, 会腐蚀电极材料, 同时发生竞争性析出, 影响析氧反应的发生; 而钙镁等阳离子质量分数约为 0.17%, 在阴极及隔离膜处可能发生沉积结垢, 从而影响电解质传质效率 [13, 17-19]。因此, 国内外知名研究机构针对这些问题也提出了相应的解决方案, 例如: 英国 ERM 公司 10 MW 风-氢 Dolphyn 项目、荷兰海王星能源公司全球首个海上绿氢试点项目 PosHYdon、法国氢技术公司 Lhyfe 的 Sealhyfe 海上制氢平台项目等规模化示范应用项目, 均是采用淡化后的海水为制氢原料, 本质上是将 2 个成熟的技术进行耦合, 技术成熟易实现, 但成本降低空间有限。此外, 国内外很多研究机构将研究重点集中于 Cl<sup>-</sup> 腐蚀问题, 致力于开发耐腐蚀且高性能的析氧电极, 但目前大多处于实验室研发阶段, 距离海水直接电解制氢的商业化仍有很大的差距。直至 2023 年, 谢和平院士团队提出了海水无淡化电解制氢技术 [20], 同年海水直接电解制氢技术入选 2022 年度中国科学十大进展之一, 标志着中国在海水直接电解制氢技术研究方面取得了重大突破。

总之, 海水直接电解制氢技术优势明显, 其商业化可拓宽电解水制氢的原料来源, 降低其对水质的要求, 为未来电解水制氢大规模应用及成本进一步降低奠定基础, 但也存在杂质组分复杂、腐蚀严重及效率低等问题, 商业化壁垒较高。本文基于海水电解制氢技术机理、海水直接电解制氢的研究进展, 论述中国海水直接电解制氢技术商业化发展的难点与前景。

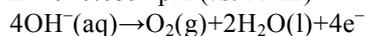
## 1 海水电解制氢技术机理

由于海水中杂质离子较多, 除了目标析氢反应和析氧反应外, 还同时存在 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及其他金属离

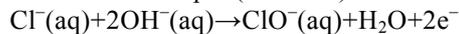
子的副反应析出问题, 碱性工况下, 主要离子的反应式及其反应电位如下所示:



$$E^0 = 0 - 0.059 \times \text{pH} \text{ (vs. NHE)}$$



$$E^0 = 1.23 - 0.059 \times \text{pH} \text{ (vs. NHE)}$$



$$E^0 = 1.72 - 0.059 \times \text{pH} \text{ (vs. NHE)}$$

从上述反应式可以看出, 析氯反应和析氧反应在碱性条件下虽然属于竞争反应, 但在强碱性环境下存在较大的平衡电位差。因此, 可利用这一特点抑制 Cl<sup>-</sup> 的影响。

目前, 海水电解制氢技术主要分为 2 种 [21]: 一是海水淡化与碱水制氢/PEM 制氢耦合; 二是直接以海水为电解液进行电解制氢。目前, 较大规模示范装置均采用第一种技术路线, 如大连普兰店 60 MW 海水制氢产业一体化示范项目是采用海水淡化与碱水制氢相耦合。海水淡化与碱水制氢均具有较高的技术成熟度, 且易实现工业化应用, 但并未有过多的原始创新, 且成本下降空间有限, 整体电解效率也有待提高; 邓德会等 [22] 提出海水制氢联产淡水, 将制氢装置与海水低温淡化技术进行耦合, 省去了电解余热移除所耗费的公用工程与设备, 提高了电能的利用效率, 搭建的 25 kW 海水制氢联产淡水装置以海水为原料, 实现高效制氢联产淡水, 产生的淡水在满足自身电解需求的基础上, 可联产淡水 6 t/a, 为电解水制氢余热充分利用提供新的解决思路。该技术将 2 种技术特点进行有效结合, 整体利用率较高, 但本质上也是将海水进行一定程度的淡化后再进行制氢。直接海水电解制氢技术分为以膜系统为核心的海水无淡化电解制氢技术和以耐腐蚀材料为核心的技术方案。其中, 以膜系统为核心的技术方案是 XIE 等 [23] 提出的海水无淡化电解制氢技术, 通过特殊膜材料与碱水制氢电解槽的耦合匹配, 利用浓度驱动原理将海水中杂质离子与制氢电解槽循环液进行有效隔离, 以此实现海水稳定制氢过程。该技术的核心是膜材料的开发, 本质上无需对电解槽内部进行过多改进; 以耐腐蚀材料为核心的技术方案则是通过匹配耐腐蚀、高活性的电极、极板材料来实现电解制氢过程, 由于电解槽内部结构的特殊性, 该技术路线难度较大, 目前多集中于实验室电极材料的研发, 在工业应用方面仍存在较多壁垒 [24-25]。

此外, 还可将海水制氢与其他技术耦合, 实现制氢与其他产品的高效联产。如孙晓明等 [26] 提出电解海水三联产的技术路线, 通过在海水中加入高浓度的 NaOH, 不仅可抑制 Cl<sup>-</sup> 的析出, 提高电解效率, 还会提高 Na<sup>+</sup> 浓度, 由于电解反应的持续发生导致溶液中 Cl<sup>-</sup> 和 Na<sup>+</sup> 浓度持续升高, 而 Na<sup>+</sup> 产生的同离

子效应会降低 NaCl 的溶解度,抑制 Cl<sup>-</sup>浓度的持续升高,进而实现 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 NaCl 的三联产。欧阳振宇等<sup>[27]</sup>提出海水电解制氢耦合 CO<sub>2</sub> 捕集思路,该技术路线中阳极电解槽内通淡水,阴极电解槽、介质槽和储氢离子槽中通海水,电解反应发生时,阳极电解槽生成 O<sub>2</sub>,槽内淡水随着反应的发生变成酸性溶液,而阴极电解槽内生成 H<sub>2</sub>的同时槽内海水变为碱性溶液,待阴极电解槽中 pH>10 后,停止电解反应。该技术路线根据海水中不同电解质组成的特点,在阴阳离子膜的合理布局下产生酸、碱两部分溶液,充分利用了电解过程中溶液变化存在的潜能,但属于间歇性反应,在电解槽长周期寿命及操作细节上仍存在诸多问题。

## 2 海水直接电解制氢研究进展

### 2.1 以膜为核心的海水直接电解制氢

李珂等<sup>[28]</sup>提出的海水无淡化原位直接电解制氢技术是利用压力差使海水自蒸发形成水蒸气通过疏水多孔膜扩散至电解质侧吸收并重新液化,从而使海水原位形成纯水提供制氢。2023 年 6 月,该项目团队与中国东方电气集团联合开展了全球首次海上风电无淡化海水原位直接电解制氢技术海上中试,在福建兴化湾海上风电场一次开车成功。该项目采用 3 台 0.4 Nm<sup>3</sup>/h (在 0 °C、1 个标准大气压下每小时处理的气体体积,下同) 样机并联,总处理量可达 1.3 Nm<sup>3</sup>/h,对加快推动海水直接电解制氢产业化进程具有重要意义。

### 2.2 以耐腐蚀材料为核心的海水直接电解制氢

以耐腐蚀性材料为核心的制氢体系是通过关键核心材料表面功能性催化层的开发,实现对不同阴离子及阳离子等杂质离子的抑制,同时可通过电解液的调控,进一步抑制副反应的发生,提高反应活性和稳定性。

#### 2.2.1 阴离子腐蚀

海水杂质中 Cl<sup>-</sup>占比最高,且影响最大,质量分数约为 1.9%<sup>[29]</sup>,不仅会腐蚀电极、极板材料,还会在阳极发生竞争性析出,严重影响制氢效率。图 1 为不同 pH 电解质溶液的泡佩克斯图及阳极析氧反应和析氯反应电位差随着 pH 的变化曲线。从图 1 可以看出,随着 pH 的逐渐升高,析氧反应和析氯反应的电位差逐渐增至约 0.48 V,达到恒定值,说明碱性环境可抑制析氯反应的发生,同时提高析氧反应的选择性是可行的<sup>[30]</sup>。

Cl<sup>-</sup>的抑制也可以通过阳极催化剂的设计来实现,如可通过表面阴离子层修饰、改善析氧催化活性、采用热力学更有利的阳极反应替代析氧反应等方面来实现。

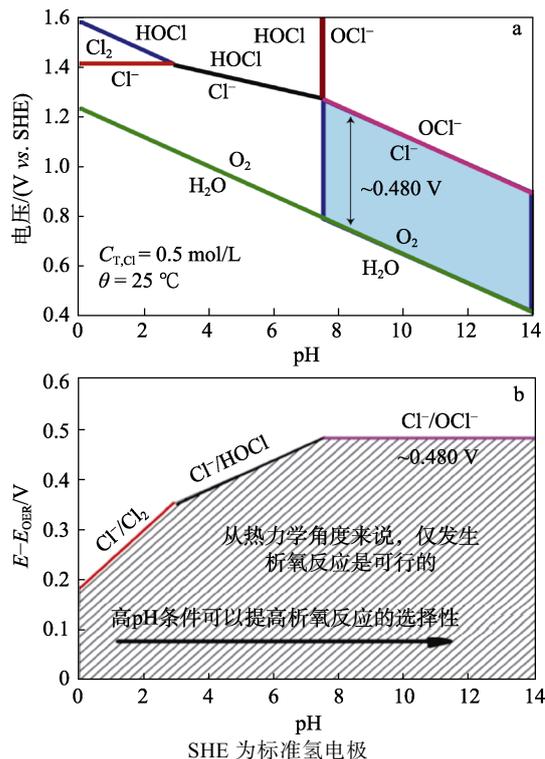


图 1 不同 pH 电解质溶液的泡佩克斯图 (a); 析氧反应和析氯反应电位差 ( $E-E_{OER}$ ) 随着 pH 的变化曲线 (b)<sup>[30]</sup>

Fig. 1 Pourbaix diagram of electrolyte solutions with different pH (a); Curve of potential difference ( $E-E_{OER}$ ) between oxygen evolution reaction and chlorine evolution reaction with pH change (b)<sup>[30]</sup>

催化剂表面构建聚阴离子保护层已证实可有效抑制 Cl<sup>-</sup>的影响。例如: KUANG 等<sup>[31]</sup>联合开发了 NiFe/NiS<sub>x</sub>-Ni 多层阳极材料,由于碱性溶液中的硫化镍和碳酸根离子发生的阳极氧化导致带负电的多阴离子层积聚在阳极表面,可对海水中的 Cl<sup>-</sup>起到一定的排斥作用,因此具有耐腐蚀性能。若在碱性海水工况下匹配性能优越的 Ni-NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析氢阴极,电解槽可在 400 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下稳定运行 1000 h。此外,该项目组搭建了商业硅太阳能电池驱动的海水电解装置,电极面积为 1 cm<sup>2</sup>,在 2.75 V 电压下测试了 20 h,电流密度约为 876 mA/cm<sup>2</sup>。尽管该实验设备规模较小,但其很好地将发电和制氢进行了融合,也促进了海水直接电解制氢技术的发展。LI 等<sup>[12]</sup>开发了多层析氧电极 (MOEE),以满足碱性海水工况下的多重需求,并成功制备了表面氧化 NiFeB<sub>x</sub> 合金层-NiFeB<sub>x</sub> 合金中间层-NiFe 合金基底的多层电极材料 XPS 结果证明, Ni 和 Fe 是以氧化态形式存在于最外层,外层硼是以偏硼酸盐形式存在于氧化 NiFeB<sub>x</sub> 合金层的外表面,这些存在有利于催化活性相  $\gamma$ -(Ni,Fe)OOH 的生成与稳定存在。LOOMBA 等<sup>[32]</sup>开发了氮掺杂 NiMo<sub>3</sub>P 超薄多孔纳米片催化剂 (N-NiMo<sub>3</sub>P),金属-氮键中高电负性的 N

可通过其吸电子能力提高活性位点的稳定性, 使金属离子获得更高的价态, 进而促进电子转移并优化调节催化剂电子密度, 同时也可降低杂质离子/分子到催化剂表面的扩散速率, 减少了反应物与电解质中杂质的接触。FTIR 和 XPS 结果表明, 在催化剂表面形成了磷酸盐、硝酸盐和氢氧根离子的聚阴离子保护层, 其存在可有效排斥  $\text{Cl}^-$ , 提高阴离子的选择性, 进而保护催化剂免受  $\text{Cl}^-$  的侵蚀。ZHUANG 等<sup>[33]</sup>将晶格  $\text{Cl}^-$  引入到金属氧化物中, 利用其在析氧反应中连续的浸出能力来抵消海水中  $\text{Cl}^-$  带来的负面影响, 通过晶格  $\text{Cl}^-$  的浸出和电解质中  $\text{Cl}^-$  侵入的平衡, 避免晶格畸变和催化剂失活, 进而使催化剂可在海水工况中长期稳定运行。其中, 将  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  作为阳极催化剂, 分别在 1 mol/L KOH+0.6 mol/L NaCl 和 1 mol/L KOH 的 2 种工况下进行了析氧性能测试, 发现无氯工况下的析氧反应会有连续晶格  $\text{Cl}^-$  的浸出, 与不含氯插层的  $\text{Co}_2(\text{OH})_3$  催化剂对比实验发现, 2 种催化剂在阳极氧化反应过程中均经历了表面重组过程, 但  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  在运行 60000 s 后仍能保持 99.9% 的初始电流密度, 而  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的电流密度则在 7000 s 后就衰减了 52.7%, 这是由于  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  中的晶格  $\text{Cl}^-$  可作为海水电解过程中的结构缓冲剂来避免反应过程导致的剧烈结构破坏和催化剂失活。以上催化剂设计基本都适用于碱性体系, 而碱性环境可有效地促进析氧反应, 并抑制析氯副反应的发生, 而中性或弱碱性环境由于电导率较低, 所需实际分解电压较高, 会降低电解效率。针对这一问题, GUO 等<sup>[34]</sup>根据硬软酸碱理论, 在过渡金属氧化物催化剂表面引入路易斯酸, 实现了水的动态分解及氢氧根离子的捕获, 人为地创造碱化微环境, 而原位产生的局部碱度可实现  $\text{OH}^-$  的优先富集, 在促进析氧反应的同时避免  $\text{Cl}^-$  带来的不利影响, 同时  $\text{OH}^-$  与路易斯酸层之间的强结合也可缓解沉淀的生成, 降低海水中钙、镁离子对  $\text{OH}^-$  的吸附, 有效缓解电极表面沉积现象的发生。图 2 为对抗  $\text{Cl}^-$  所需的  $\text{OH}^-$  理论估算计算值与旋转圆盘电极 (RRDE) 实际测量得到的表面  $\text{OH}^-$  浓度对比图, 从图 2 可以看出,  $\text{CoO}_x$  表面产生的  $\text{OH}^-$  浓度低于所需的理论计算值, 而表面引入路易斯酸层 (即  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$  催化剂) 后, 表面产生  $\text{OH}^-$  浓度远高于所需的理论计算值, 这也进一步证明了路易斯酸层原位产生了足够可抑制  $\text{Cl}^-$  迁移的  $\text{OH}^-$ 。阴离子层的引入或局部碱度的形成可有效排斥  $\text{Cl}^-$ , 解决海水工况下的腐蚀问题, 但目前更多的研究集中在小规模电极材料的开发, 且制备过程大多比较复杂、成本较高, 因此仍需进一步优化研究, 逐步攻克工程化应用方面的问题。

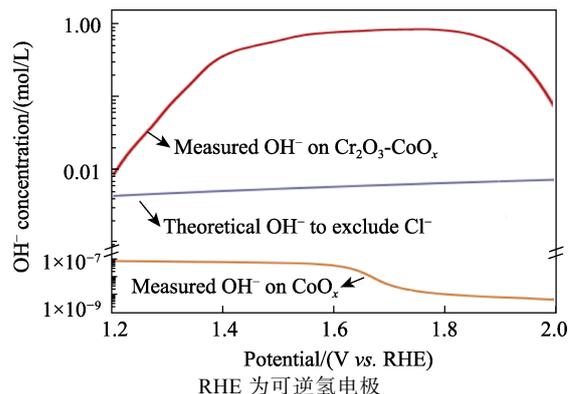
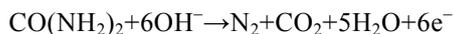


图 2 对抗  $\text{Cl}^-$  所需的过量  $\text{OH}^-$  浓度的理论计算值与旋转圆盘电极实际测量的表面  $\text{OH}^-$  浓度<sup>[34]</sup>

Fig. 2 Measured  $\text{OH}^-$  concentration and theoretical concentration of excess  $\text{OH}^-$  required to resist  $\text{Cl}^-$ <sup>[34]</sup>

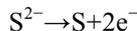
从热力学角度来看, 采用其他电氧化反应替代析氧反应, 可有效避免析氯反应的发生, 并有助于去除工业废水中的某些有害化学物质, 如尿素、硫化物和胂, 实现能源的高效利用。尿素、硫化物和胂氧化反应的反应式及平衡电位如下所示。

尿素氧化反应 (UOR):



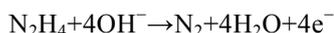
$$E^0 = 0.37 \text{ V (vs. RHE)}$$

硫化物氧化反应 (SOR):



$$E^0 = -0.48 \text{ V (vs. RHE)}$$

胂氧化反应 (HzOR):



$$E^0 = -0.33 \text{ V (vs. RHE)}$$

可以看出, 这 3 种反应的平衡电位均小于析氧反应。因此, 在某些特定情况下可通过替代阳极的析氧反应来规避  $\text{Cl}^-$  的影响<sup>[30,33-35]</sup>。

YU 等<sup>[36]</sup>制备了 Fe/Co 共掺杂的  $\text{Ni}_2\text{P}@\text{MIL-FeCoNi}$  异质结结构, 该催化剂在 1.0 mol/L KOH+0.5 mol/L  $\text{N}_2\text{H}_4$  海水中, HzOR 仅需 42 mV 的超低电位即可达到 1000  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度, 在 1 mol/L KOH 碱性海水中, HER 反应仅需约 310 mV 的过电位即可达到 1000  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度, 说明其在碱性海水工况下具有较好的析氢活性和胂氧化性能。在双电极体系中, HzOR 反应需 0.4 V 的超低电压即可实现 1000  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的高电流密度, 并且可在 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下稳定运行 >1000 h, 该路线是可行的, 并有很大的节能潜力。经分析, 该催化剂的优异性能主要得益于异质结结构之间的协同效应, FeCo- $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MIL-FeCoNi}$  表面和 Co 之间的协同作用可优化 HzOR 反应中析氢端吸附自由能和吸附  $\text{N}_2\text{H}_4$  的脱氢动力学。GUO 等<sup>[37]</sup>将海水电解制氢与热力学有利的尿素氧化反应耦合来实现无氯制氢过

程。通过在泡沫镍 (NF) 上原位生长 Ru、P 双元素掺杂的  $\text{NiMoO}_4$  多通道纳米棒 ( $\text{Ru/P-NiMoO}_4\text{@NF}$ )，该双功能催化剂仅需 0.23 V 即可达到 HER 反应所需的  $3000 \text{ mA/cm}^2$  电流密度，1.46 V 即可达到 UOR 反应所需的  $1000 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度。在双电极体系中，尿素分解的全反应仅需 1.73 V 即可达到  $500 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度，并且可以在  $100 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下稳定运行 145 h，其优异性能一方面得益于双元素的掺杂可以优化调节催化剂  $d$  带中心，进而增强对反应物和中间体的吸附作用；另一方面则得益于尿素氧化反应相较于析氧反应具有更好的热力学倾向，因此也为海水直接电解制氢的发展提供了新思路。ZHANG 等<sup>[38]</sup>提出将硫化物氧化反应与海水制氢相耦合以实现海水无氯的产氢过程，该过程仅需 0.97 V 的电压即可达到  $300 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度，低于电解水制氢的理论分解电压，并可将电耗降至  $2.32 \text{ kW}\cdot\text{h/Nm}^3 \text{ H}_2$ ，这是因为，该反应所需等效能量输入更低，同时反应电压的降低也可有效避免氯的影响；此外，该路线还可将水体中的  $\text{S}^{2-}$  污染物快速降解为附加值更高的硫系物，在保护生态环境的同时进一步降低制氢成本。综上可知，替换阳极反应确实可降低反应电压，为海水制氢的低成本化、高效化生产指明方向，但该路线涉及到的电解质、膜材料及其他配件比传统碱水复杂，因此成本和工业化的可行性仍需进一步验证。

在电解液中添加某些特定物质也可改善  $\text{Cl}^-$  的负面影响。LI 等<sup>[39]</sup>提出了同离子效应降低电解液中饱和  $\text{Cl}^-$  浓度的理念 (图 3)，通过提高电解液中  $\text{NaOH}$  的浓度发现，6 mol/L 的  $\text{NaOH}$  会使  $\text{NaCl}$  在电解液中的溶解度减半，这是由于， $\text{NaOH}$  浓度的提高导致了电解液中  $\text{Na}^+$  的增加，电解水反应的持续发生也引起了  $\text{Cl}^-$  浓度升高，而  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  浓度的同时升高导致了更多的  $\text{Cl}^-$  以  $\text{NaCl}$  的形式析出，进而提高了海水电解制氢的稳定性。该团队也以三元  $\text{NiCoFe}$  磷化物为双功能阴阳极，在模拟海水及无钙、镁的海水体系中进行了测试，结果发现，其在 2 种工况下的电压差别不大 (电流密度均为  $200 \text{ mA/cm}^2$ )，并均可稳定运行 100 h，这进一步证明，同离子效应确实可提高电解过程中  $\text{Cl}^-$  波动带来的不利影响。MA 等<sup>[40]</sup>以泡沫镍 (NF) 为阳极，分别在不同浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液中进行测试，结果发现，NF 电极在不含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的电解液中仅能工作 50 min，而添加 0.125、0.250 及 0.50 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，则分别稳定运行约 80、12 和 130 min，表明  $\text{SO}_4^{2-}$  可有效抑制电极材料的腐蚀，明显提高镍电极在碱性海水工况下的稳定性，这是因为，当电解液中仅由  $\text{NaOH}$  和  $\text{NaCl}$  组成时， $\text{OH}^-$  和  $\text{Cl}^-$  会吸附在阳极表

面，吸附的  $\text{Cl}^-$  会按照金属氢氧化氯的形成机制逐步腐蚀镍基底，并伴随着  $\text{Ni}^{2+}$  的溶解而腐蚀电极基底。当电解质中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  后， $\text{SO}_4^{2-}$  会优先吸附在电极表面，并部分取代  $\text{Cl}^-$ ，吸附在电极表面的  $\text{SO}_4^{2-}$  通过静电作用会对电解液中的  $\text{Cl}^-$  起到排斥作用，进而解决了氯腐蚀问题。此外，该团队将镍铁层状氢氧化物 ( $\text{NiFe LDH}$ ) 分别在不添加和添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的模拟海水与真实海水中进行了测试，结果发现，添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  后电极稳定运行时间约为无添加的 3 倍，该结果也进一步证明， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对海水电解工况稳定运行的促进作用。PAL 等<sup>[41]</sup>探究了  $\text{CO}_3^{2-}$  对海水制氢过程的影响。在  $300 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下分别在 1 mol/L  $\text{KOH}$ +海水和 1 mol/L  $\text{KOH}$ +海水+0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中进行了稳定性测试，结果表明，未添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的电极在运行 70 h 左右发生了断裂，而添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的电极可稳定运行 500 h，这是因为，碳酸盐作为无机缓蚀剂可通过建立阴离子屏蔽层抑制  $\text{Cl}^-$  在阳极表面的吸附，进而起到保护阳极的作用。通过对反应后电解液的碘量测试发现，在未添加碳酸盐的情况下溶液中有  $\text{ClO}^-$  的生成，而在包含碳酸盐添加剂的电解液中未形成  $\text{ClO}^-$ ；进一步对稳定性测试后的电解液分析，结果发现，未加添加剂的电解液仅经历 72 h 就产生较多的次氯酸盐或其他氧化物，导致电极腐蚀，而包含添加剂的电解液即使经过 500 h 的长周期测试，仅有少量的氧化物生成，该结果也进一步证明了添加剂对  $\text{Cl}^-$  腐蚀和副反应的抑制作用。

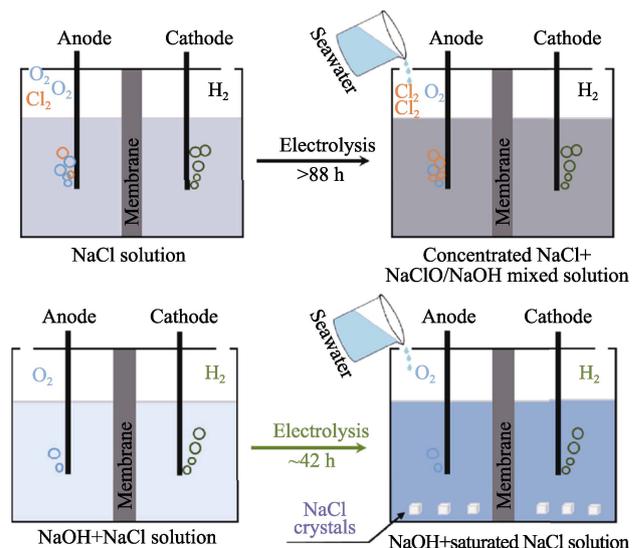


图 3 同离子效应示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of common-ion effect in highly sustained seawater electrolysis<sup>[39]</sup>

YU 等<sup>[42]</sup>以镍铁水滑石 ( $\text{NiFe LDH}$ ) 为催化剂，从机理上探究了阴离子添加剂对碱性海水工况下析

氧反应的影响, 结果发现,  $\text{PO}_4^{3-}$  的加入可明显提高析氧反应的稳定性和法拉第效率。原位光谱和有限元分析揭示了表面阴离子通过离子扩散和  $\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_4^{2-}$  跃迁对局部环境的影响。测试 NiFe LDH 电极在不同添加剂 ( $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{VO}_4$ ) 中模拟海水工况下的稳定性, 并对 20 h 稳定性前后的过电位变化进行分析, 结果发现, 阴离子的影响趋势与图 4a 基本一致。这是由于,  $\text{PO}_4^{3-}$  具有较高的电化学稳定性和静电电位, 可通过氢键与水分子相互作用, 使吸附的  $\text{PO}_4^{3-}$  与表面水形成柔软的“半透层”, 进而实现对  $\text{Cl}^-$  的排斥, 同时不会明显阻碍  $\text{OH}^-$  的扩散 (图 4b)。为了进一步验证阴离子调控机制在海水工况下的适用性, 通过电沉积在镍基底上制备了  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 并分别在模拟海水和 0.5 mol/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +碱性模拟海水工况下进行稳定性测试, 结果发现, 3 种电极的活性和稳定性均明显提升, 进一步证明了阴离子调控的可行性。

综上, 阴离子添加剂可在一定程度上抑制电解过程中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的腐蚀以及竞争性析出, 但某些添加剂的加入同时会造成电解液的电导率发生变化, 能否大规模应用仍需进一步验证。

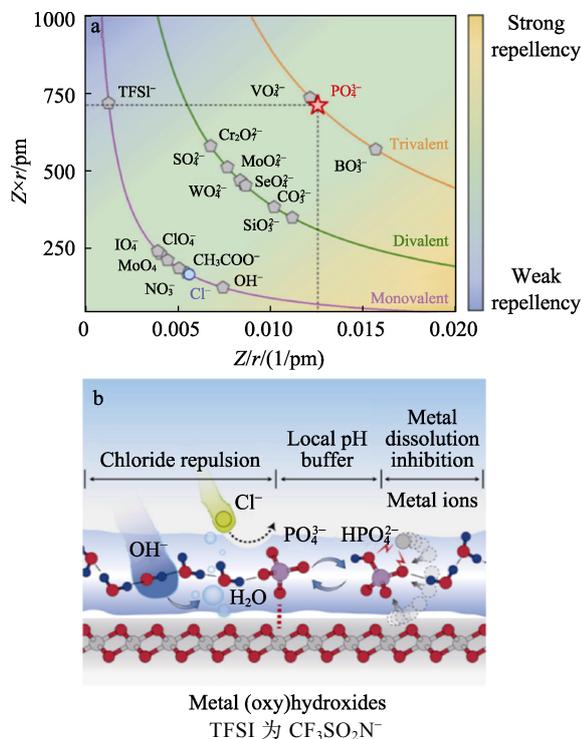


图 4  $\text{Cl}^-$  与其他常见阴离子的斥力与离子电位 ( $Z/r$ ) 和  $Z \times r$  的火山图 (a); 表面吸附  $\text{PO}_4^{3-}$  的抗腐蚀机制示意图 (b) [42]

Fig. 4 Volcano plots of repellency between common anions and  $\text{Cl}^-$  as a function of ionic potential ( $Z/r$ ) and  $Z \times r$  (a); Illustration of anti-corrosion mechanism of surface adsorbed  $\text{PO}_4^{3-}$  (b) [42]

### 2.2.2 阳离子沉积

海水中含有的较多阳离子也会对制氢过程产生一定的影响, 如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子在碱性溶液中易形成氢氧化物不溶物附着在电极或隔膜表面, 严重时会引起槽体堵塞。其他如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等金属离子在一定电压下也会沉积在阴极催化剂表面, 对催化剂的稳定性造成一定的影响 [41]。

目前, 解决手段主要有 3 种: (1) 进电解槽前采取相应措施去除海水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 如在配制电解液阶段利用强碱性环境下钙、镁易沉淀的特性去除大部分  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 或者利用过滤膜、树脂等外部手段去除阳离子。该法简单、较易实现, 但存在处理成本和精度无法兼顾的问题; (2) 电解槽内采用阴离子交换膜或者质子交换膜, 利用膜对离子的选择性透过, 将杂质离子隔离在阳极侧。图 5a 为 PEM 电解槽中质子交换膜的作用机制, 其中质子交换膜仅能传输  $\text{H}^+$ , 不能传输如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  等离子, 因此可以在保证基础性能的前提下抑制杂质离子的传输, 进而解决杂质离子在阴极的沉积问题 [43]。

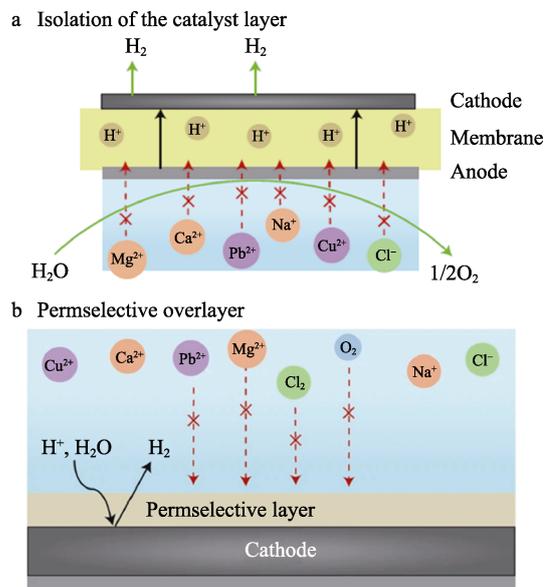


图 5 特殊膜对电极的保护示意图 (a); 催化剂表面构建选择渗透层抑制杂质离子的示意图 (b) [43]

Fig. 5 Schematic diagram of protection on electrodes by special membranes (a); Permselective layer to avoid unwanted species (b) [43]

但该方法也存在很多问题, 电解液中的杂质离子会随着时间的增加而不断浓缩, 待离子浓度累积至一定浓度后, 会影响整个电解液的电导率, 进而影响电解效率。因此, 仍需进一步解决耦合方案, 才能彻底解决此问题; (3) 通过在催化剂表面构建选择性渗透层来阻断杂质离子与催化活性中心的接触, 进而

避免副反应的发生(如图 5b 所示)。目前,采用电极表面构建选择性渗透保护层的方式抑制阳离子的影响是 3 种手段中最常见的。选择渗透保护层又可通过界面调控、杂原子的掺杂、缺陷位的构建以及几何调控等方式来实现。

界面调控可将多个活性位点集成于 1 个电催化剂中,通过使中间体各个活性位点的吸附自由能达到最优状态,进而提高电催化剂的性能。ZHAO 等<sup>[44]</sup>将界面电子调控与海水制氢相结合,制备了具有异质结构的 Co<sub>2</sub>P-MoNiP/NF 纳米海胆催化剂,该催化剂在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的过电势分别为 1.51 V (1 mol/L KOH)、1.57 V (1 mol/L KOH+0.5 mol/L NaCl) 和 1.58 V (1 mol/L KOH+海水),并可稳定运行 200 h。密度泛函理论(DFT)计算,结果表明,Co<sub>2</sub>P-MoNiP 异质结结构可有效促进吸附氢(H\*)的吸附,提高 HER 反应动力学,同时构建的 Co<sub>2</sub>P-MoNiP 非均相界面会促进电荷密度的再分配,优化 H\* 中间体,降低氢吸附自由能垒的同时促进了 H<sub>2</sub> 的解吸,进而实现析氢活性的提升。LYU 等<sup>[45]</sup>开发了具有核-壳结构的 FeP@CoP 催化剂,基于催化剂表面的界面调控作用, NiFeLDH@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NF||FeP@CoP/NF 双电极电解槽分别仅需 1.50 和 1.70 V 的电压即可达到 10 和 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度。XPS 结果证明,FeP 和 CoP 晶格间的界面相互作用会引起界面区域电子结构的调节与优化,促进析氢反应的发生。DFT 计算结果表明,与 CoP (0.26 eV) 和 FeP (-0.18 eV) 相比,FeP@CoP 具有最佳的 H\* 吸附能 (0.06 eV),进一步证明了 Fe 和 Co 原子间界面相互作用对析氢反应的促进作用。

杂原子掺杂是提高金属基催化剂导电性、优化电子结构重要方法,掺杂引起的微机械扰动会导致结构电荷密度发生变化,同时也会优化反应的自由能,进而提升反应效率。XU 等<sup>[46]</sup>通过电化学脱合金法制备了碳掺杂的纳米孔磷化钴(C-Co<sub>2</sub>P)析氢催化剂,该催化剂达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度仅需 30 mV 的过电位,在含有 NaCl、MgCl<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 混合氯化物的人工碱性海水电解质工况下可实现大电流密度下优异的活性和稳定性。结果证明,C 掺杂引起了轻微的晶格畸变,使 Co 周围电子减少并增强电子转移过程,这是由于 C 的电负性比 P 强,且离子半径更小。DFT 计算结果表明,Co 活性位点中少量电子转移并与 H\* 相互作用,导致 H\* 中间体的吸附作用减弱,而 C-Co<sub>2</sub>P 中 Co—H 键长的增大也说明,C 成功掺杂后导致 Co 与 H 之间的结合作用变弱,这也进一步证明,C 的成功掺杂可优化 Co 的电子结构,从而促进 H<sub>2</sub>O 的解离和 H<sub>2</sub> 的生成,达到提升析氢活性的目的。ZHAO 等<sup>[47]</sup>通过硼和钒

双掺杂制备了磷化镍电极(B、V-Ni<sub>2</sub>P),结果表明,V 的掺杂促进了水的解离,B 和 V 共掺杂的协同作用可促进 H\* 中间体的解吸过程,该催化剂仅需 148 mV 的过电位即可达到 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度,并且在碱性海水工况下可稳定运行。DFT 结果表明,B 掺杂后使催化剂的水解离能垒从未掺杂 Ni<sub>2</sub>P 的 1.32 eV 降至 1.11 eV,V 掺杂后催化剂的水解离能垒降至 0.43 eV,而 B 和 V 共掺杂后可将催化剂的水解离能垒降至 0.36 eV。对于吸附在催化剂上的 H\* 中间体自由能( $\Delta G_{H^*}$ )来说,Ni<sub>2</sub>P 催化剂的  $\Delta G_{H^*}$  为 -0.35 eV,单掺杂的 B-Ni<sub>2</sub>P 和 V-Ni<sub>2</sub>P 催化剂的  $\Delta G_{H^*}$  分别为 -0.35 和 -0.26 eV,而 B、V-Ni<sub>2</sub>P 电极的  $\Delta G_{H^*}$  可降至 -0.21 eV,这是由于 B 和 V 双重掺杂后,d 带中心偏离费米能级,H\* 吸附和催化剂表面之间的相互作用减弱,而  $\Delta G_{H^*}$  的减小说明 B、V 双掺杂有利于 H\* 的吸附/解吸过程,表明杂原子掺杂可有效提高催化剂的析氢性能。

缺陷的构建可通过改变催化活性位点的电子结构并优化反应自由能来实现。阳离子缺陷通常是由金属离子的溶解或其他金属的侵蚀引起,可改变催化剂的空间和原子分布,进而提升催化性能。WU 等<sup>[48]</sup>在 NiFe NF 基底上原位刻蚀生长了含阳离子缺陷的 NiFe LDH,同时在表面负载了微量 Pt 原子,多孔纳米结构的叶片形貌、缺陷位的存在以及与 Pt 之间的相互作用,使制备的催化剂在碱性海水工况下具有优异的催化性能,仅需 17 和 40 mV 的过电位即可达到 10 和 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度。电子顺磁共振对比结果也证明,碱性刻蚀后 Al 的入侵形成了大量缺陷位,电化学结果也表明,缺陷空位对析氢催化活性的促进作用;阴离子缺陷可通过将态密度移动至接近费米能级来激活相邻的金属原子以促进电子转移,进而提高析氢活性,同时,空位上的电子也可被激发到导带中,这也在导带中引入了有利于氢吸附的新空隙<sup>[49]</sup>。SUN 等<sup>[50]</sup>制备了含 O 缺陷的 Pt<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂,由于界面处 Pt—O—Ni 键的强金属-基底的相互作用、Pt—O 缺陷位点之间的协同作用,该催化剂仅需 19 mV 的过电位即可达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度,将其用于阴离子交换膜海水电解槽中,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 下的槽压仅为 1.46 V,同时,在 200 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下生产 1 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> 的能耗为 3.8 kW·h,明显低于 NF 对比样品(4.3 kW·h)。DFT 结果表明,金属和基底间的强相互作用还可调节界面和缺陷位处 Ni(OH)<sub>2</sub> 周围的局部电荷密度和电子结构,Pt—O 缺陷位点之间的协同作用也可平衡 H\* 的吸附和解吸过程,此外,O 缺陷位的构建也可以实现对 H<sub>2</sub>O 的高效吸附,并改善氢从 Ni(OH)<sub>2</sub> 到 Pt 的溢出过程,进而提高析氢活性。

海水工况下的复杂液体环境和电极表面杂质会影响催化剂活性位点的有效暴露,可通过催化剂形貌的调节与控制实现较大的比表面积,并暴露更多的活性位点,有效提高其在海水中的电催化性能<sup>[51]</sup>。SUN等<sup>[52]</sup>提出了纳米级岛屿约束策略,通过原位离子交换诱导无定形异质结构的重塑来构建具有高活性和稳定性的海水电催化剂,该催化剂具有3D PdCo-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>空心纳米笼-纳米簇结构、高稳定性的无定形异质界面及快速电荷/传质能力,展现出优异的析氢活性,达到10 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度仅需98 mV的过电位。值得注意的是,该催化剂通过形貌调控可构建PdCo纳米簇与Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>纳米簇相结合的纳米级岛屿状排列,“岛屿-海水协同”可将PdCo纳米团簇负载并均匀分散在Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>纳米岛屿上,且PdCo金属活性位点可在还原环境中具有“移动但不聚集”的特点,进而增强PdCo原子的催化性能。该形貌催化剂存在明显的原子缺陷和晶格畸变,晶格畸变可降低反应能垒、增加活性边缘位点,进而提升其电催化性能;Pd和Co团簇共存于异质结处,高度离散的团簇产生了丰富的晶界和异质界面,诱导产生强大的界面电子转移特性,促进电解质离子的浸入,为析氢反应提供额外的无定形界面活性位点,因此展现出优异的电催化性能。LYU等<sup>[53]</sup>制备了3D多孔羽毛状NiCoP催化剂(PF-NiCoP/NF),该结构边缘的多孔结构不仅能暴露更多的活性位点,还保证了反应物快速供应,进而缩短了离子的扩散距离。3D羽毛状NiCoP垂直生长在NF表面,形成了大量具有多孔结构的纳米阵列,羽毛状NiCoP纳米阵列表面存在很多静脉结构,它们之间相互交织形成网络,使催化剂形成具有较大比表面积和活性位点的独特结构,进而实现了离子的快速传输,减少了催化剂与电解质之间的阻抗,展现出优异的析氢性能,仅需287 mV的过电位即可达到10 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度。

### 3 商业化面临的主要问题及措施

#### 3.1 面临的问题

鉴于海水电解制氢特点,现有适用于常规电解水的电极以及极板等关键材料无法直接应用于海水直接电解制氢装备中,需开展针对性的研发。同时,全国各区域内海水组成的差异性会导致电解槽适用性的变化,这也是阻碍其商业化进程的重要原因之一。此外,海水直接电解制氢技术的商业化发展,不仅局限于技术壁垒,更受限于大规模产业化所带来的诸多问题,如电价过高导致成本增加、绿电稳定供应与制氢装置的无法高效耦合匹配、关键配件生产过程冗杂、产业链不完备及部分原材料供给依

靠进口等。

#### 3.1.1 电解水制氢市场占有率低

国内电解水制氢市场占有率低,是导致海水直接电解制氢技术商业化迫切性不足的主要原因之一。目前,国内电解水制氢约仅占整个制氢市场的1%,一是因为电解水制氢整体成本偏高,平均成本>32元/kg,与其他制氢方式相比不占优势<sup>[54-56]</sup>;二是应用场景受限,如下游市场面临与燃油车、电动车等新能源汽车的直接竞争,由于氢能源汽车经济效益不占优势,导致下游市场需求小,严重限制了包括海水直接电解在内的电解水制氢技术的发展。

#### 3.1.2 电能的成本较高、可再生能源电力供应不稳定

电解槽的制氢成本主要包括固定成本和可变成本。固定成本指的是设备折旧、人工等费用,可变成本指的是电耗以及水耗等。其中,电解水制氢70%的成本是电价,因而“绿氢”的竞争力主要取决于电价的高低,而目前由于电解水制氢装置多与并网电力相结合,所以整体成本偏高<sup>[57-58]</sup>。为进一步降低电耗成本,未来需考虑将电解水制氢槽与可再生能源发电耦合联用,但可再生能源发电具有随机性、波动性以及间歇性等问题,会导致制氢系统工况变化复杂,需提高制氢装置与波动电源之间的匹配性、兼容性以满足制氢装置频繁启动的特性,同时对设备安全稳定运行提出了新的挑战,这也间接阻碍了海水直接电解制氢技术的发展<sup>[59-60]</sup>。

#### 3.1.3 技术和产品可行性有待提升

目前,海水直接电解制氢技术仍处于小型示范阶段,产品商业化仍存在很多问题。针对海水中杂质的腐蚀、结垢、效率低等问题,国内外多家研究机构均提出有效的解决措施,如海水原位无淡化电解制氢技术<sup>[23]</sup>、同离子效应解决Cl<sup>-</sup>问题<sup>[39]</sup>、NaCl副产析出技术路线<sup>[26]</sup>等。但在工业化放大阶段仍面临着诸多问题亟待解决,例如:Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等杂质离子在制氢过程的不断累积会对电解槽的稳定运行提出更高要求,关键材料、关键设备、耦合工艺之间的匹配在放大阶段面临着诸多工程问题——不同场景(包括但不限于海水的取用地、深度、季节等的区别)的阈值判断、制氢过程同步副产盐类的处理以及综合成本等问题,这些都需要进行更深入的考察与实践。此外,目前还缺少海水直接电解制氢技术的准确技术经济评估分析,无法确定其具体的运行成本,这也将是未来海水直接电解制氢能否顺利商业化的重要判据之一。

#### 3.1.4 关键组件生产制造产业链不完备

海水直接电解水制氢电解槽的各部件生产工序过程复杂,需多工种、多厂家紧密配合。以极板的加工过程为例<sup>[61-63]</sup>,极框流道的雕刻需加工机床,乳突

板的成型需要液压机床,整体的制造涉及到焊接与镀层处理工种。而目前国内电解槽厂制造家虽然较多,但多数都不具备全流程自动化生产的能力,需要多厂家、多工种之间的相互配合,缺乏成熟的规模化全产业链生产线,阻碍了海水直接电解制氢技术的商业化进程。

### 3.1.5 海水直接电解制氢技术及安全相关标准与规范不完善

相比常规电解水制氢,海水直接电解制氢对原料水质的包容性更高<sup>[64-66]</sup>,但也需明确制氢装置能承受的不同杂质离子的最高阈值,使海水直接电解制氢行业规范化发展。另外,若海水直接电解制氢技术仅以海水为水源,只能调动沿海地区企业的积极性,存在应用场景受限的问题,未来可考虑拓展技术的应用场景。同时,尚无相关安全标准与规范,如海水中 Cl<sup>-</sup>会加速金属的腐蚀,对设备及管线的寿命和安全存在一定的风险等,在设备安全方面需明确制氢装置中对 Cl<sup>-</sup>的承受上限<sup>[67-68]</sup>。

### 3.2 解决措施

(1) 加大政策支持与补贴力度。氢能源汽车的广泛应用必将带动电解槽装机量大规模增长,海水直接电解制氢技术的商业化也将迎来新的发展机遇。建议加大对产业上中下游相关企业的扶持力度,鼓励加油站向综合能源服务站转型;鼓励谷电制氢,降低 H<sub>2</sub> 的生产成本;加大对氢能源汽车的补贴力度,降低大型氢能源汽车甚至小型汽车的使用成本。

(2) 打造稳定的绿电供应平台。加大绿电稳定供应的研究力度,通过技术研发解决卡脖子问题并降低安全风险;在沿海地区建立海陆电网互联机制,依靠风电、水电、光电等多能互补,保证制氢端的稳定供电;将绿电稳定供应与储能相结合,实现制氢装置的稳定供电,并降低电力并网费用。

(3) 加速海水直接电解制氢技术的研发与示范。目前,已有多家研究机构着手布局海水直接电解制氢技术,例如:中国石化依托“揭榜挂帅”等项目,开展海水直接电解制氢关键技术研究,在电极、极板、电解槽组装、运行工艺方面已有充分布局。建议以国有大型能源企业研发机构为主体,依托重点实验室、重大科技项目、重大科技专项等形式给予政策及资金支持,打造应用示范案例,加快技术的商业化推广。

(4) 打造整套关键组件全流程生产线。鼓励地方培育具有电解槽关键组件生产能力的厂家规范化、规模化以及集中化,提升装置的生产、制造水平,降低生产、运输以及运营成本,打造区域性的全流程生产线。

(5) 拓展海水电解制氢应用场景。一是建立不

同区域海水品质数据库,形成区域性定制化的海水电解制氢技术库,提高技术应用的灵活性;二是完善杂质阈值,形成低品质水源电解制氢技术,拓展应用场景,调动内陆地区与相关化工行业的积极性。

## 4 结束语与展望

海水直接电解制氢技术优势明显,由于采用非贵金属催化剂及成本较低的关键材料,能耗接近于碱水制氢,且省去了海水淡化、纯化的过程,因此未来整体制氢成本有望进一步降低,同时该技术的开发可解决传统电解水制氢消耗大量纯水且淡水资源紧缺的问题,为沿海地区制氢基地的发展提供有力的技术支撑。但海水中杂质离子较多,技术壁垒较高,为海水直接电解制氢的商业化应用带来一定的难度。今后的研究重点应关注以下 3 个方面:

(1) 海水中杂质较多,目前针对单一离子的研究较多,缺少海水中全杂质离子影响机制及长周期大规模运行的数据,且全国各区域内海水组成的差异性也会导致电解槽适用性的变化,未来应针对不同杂质离子或不同海域,形成包含关键材料、设备、工艺以及相关标准的数据库。

(2) 海水直接电解制氢技术的商业化发展需要面临大规模产业化所带来的诸多问题,如电价过高导致成本增加、绿电稳定供应与制氢装置的无法高效耦合匹配、关键配件生产过程冗杂且产业链不完备以及部分原材料供给依靠进口等,因此未来需要更多的政策支持与企业的参与,加大对该技术的研发投入。可通过储能或其他电力稳控技术的有效结合,为电解槽提供稳定绿电供应;打造区域性整套关键组件全流程生产链等。

(3) 海水直接电解制氢技术的原料不应局限于海水,由于其对水源的包容性更高,该技术的开发可拓宽电解水制氢原料的来源与品质,未来可基于此形成低品质水源电解制氢技术,进一步拓展技术的应用场景,同时也可作为电解水制氢行业未来的降本增效提供新的解决思路。

### 参考文献:

- [1] NEJADIAN M M, AHMADI P, HOUSHFAR E. Comparative optimization study of three novel integrated hydrogen production systems with SOEC, PEM, and alkaline electrolyzer[J]. *Fuel*, 2023, 336: 126835.
- [2] SUBRAMANI K, BLANCA C, GERT J K, *et al.* Prospective LCA of alkaline and PEM electrolyser systems[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 55: 26-41.
- [3] HU K W, FANG J K, AI X M, *et al.* Comparative study of alkaline water electrolysis, proton exchange membrane water electrolysis and solid oxide electrolysis through multiphysics modeling[J]. *Applied Energy*, 2022, 312(15): 118788.

- [4] REKSTEN A H, THOMASSEN M S, MOLLER-HOLST S, *et al.* Projecting the future cost of PEM and alkaline water electrolyzers; A capex model including electrolyser plant size and technology development[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(90): 38106-38113.
- [5] AGHAKHANI A, HAQUE N, SACCANI C, *et al.* Direct carbon footprint of hydrogen generation *via* PEM and alkaline electrolyzers using various electrical energy sources and considering cell characteristics[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(77): 30170-30190.
- [6] AMIKAM G, NATIV P, GENDEL Y, *et al.* Chlorine-free alkaline seawater electrolysis for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(13): 6504-6514.
- [7] GE S Q (葛书强), BAI J (白洁), DING Y C (丁永春), *et al.* Development status and prospect of hydrogen production technology by renewable energy and its main equipment[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology (太原理工大学学报)*, 2024, 55(5): 759-787.
- [8] YU H M (俞红梅), SHAO Z G (邵志刚), HOU M (侯明), *et al.* Hydrogen production by water electrolysis: Progress and suggestions[J]. *Strategic Study of CAE (中国工程科学)*, 2021, 23(2): 146-152.
- [9] WANG R X (王瑞雪), WU J Z (吴家哲), ZHENG W Y (郑文钰), *et al.* Electrolyte regulation in water electrolysis for hydrogen production[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(10): 1964-1975.
- [10] CHAUHAN D, AHN Y H. Alkaline electrolysis of wastewater and low-quality water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 397: 136613.
- [11] KOPONEN J, RUUSKANEN V, HEHEMANN M, *et al.* Effect of power quality on the design of proton exchange membrane water electrolysis systems[J]. *Applied Energy*, 2020, 279: 115791.
- [12] LI J H, LIU Y P, CHEN H, *et al.* Design of a multilayered oxygen-evolution electrode with high catalytic activity and corrosion resistance for saline water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(27): 2101820.
- [13] CHANG J F, WANG G Z, YANG Z Z, *et al.* Dual-doping and synergism toward high-performance seawater electrolysis[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(33): e2101425.
- [14] LIU H L (刘红丽), ZHANG L W (张立伟), LI J (李佳), *et al.* Research and application of new energy absorption capacity and absorption space method of Shanxi power grid based on large-scale new energy grid[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology (太原理工大学学报)*, 2024, 55(1): 120-126.
- [15] XUE S (薛松), TU J M (屠俊明), YANG S (杨素), *et al.* Demand side resources promoting large-scale intermittent renewable energy integration mode in China[J]. *Journal of Technical Economics & Management (技术经济与管理研究)*, 2015, 7(5): 82-86.
- [16] NI Y Q (倪耀琪), ZHU H K (朱恒恺). Opportunities, difficulty and path choice for hydrogen energy development under "carbon dioxide emission peaking and carbon neutrality" goal[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2023, 44(2): 1-13.
- [17] SONG H J, YOON H, JU B, *et al.* Electrocatalytic selective oxygen evolution of carbon-coated  $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$  nanoparticles for alkaline seawater electrolysis[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(1): 702-709.
- [18] CUI B H, HU Z, LIU C, *et al.* Heterogeneous lamellar-edged Fe-Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanoarray for efficient and stable seawater oxidation[J]. *Nano Research*, 2021, 14(4): 1149-1155.
- [19] DRESSP 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.
- [20] WANG C X (王春晓). Top ten scientific advances in China on 2022[J]. *International Talent (国际人才交流)*, 2023, 4: 48-50.
- [21] FARRÀS P, STRASSER P, COWAN A J. Water electrolysis: Direct from the sea or not to be?[J]. *Joule*, 2021, 5(8): 1921-1923.
- [22] DENG D H (邓德会), ZHU P X (朱培鑫), LIU Y T (刘艳廷), *et al.* The invention relates to a coupling seawater desalination system and method for producing hydrogen by electrolyzing water: CN202310226916.8[P]. 2023-03-09.
- [23] XIE H P, ZHAO Z Y, LIU T, *et al.* A membrane-based seawater electrolyser for hydrogen generation[J]. *Nature*, 2022, 612(7941): 673-678.
- [24] ZHAO Y Q, JIN B, ZHENG Y, *et al.* Charge state manipulation of cobalt selenide catalyst for overall seawater electrolysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(29): 1801926.
- [25] ZHAO Y Q, JIN B, VASILEFF A, *et al.* Interfacial nickel nitride/sulfide as a bifunctional electrode for highly efficient overall water/seawater electrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8117-8121.
- [26] SUN X M (孙晓明), WANG S Y (王士元), LI P S (李鹏松), *et al.* Device and method for seawater electrolysis trigeneration and application of device: CN110592608A[P]. 2019-10-11.
- [27] OUYANG Z Y (欧阳振宇), WANG Y X (王永兴), ZHOU A N (周安娜), *et al.* The invention relates to a method and a device for producing hydrogen by electrolyzing seawater and capturing carbon dioxide: CN202210020160.7[P]. 2022-01-10.
- [28] LI K (李珂), GAO L (高凌). The world's first direct seawater electrolysis for hydrogen production driven by offshore wind power successfully tested in Fujian[J]. *The World of Inverters (变频器世界)*, 2023, 26(6): 56.
- [29] HAUSMANN J N, SCHLOGL R, MENEZES P W, *et al.* Is direct seawater splitting economically meaningful?[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(7): 3679-3685.
- [30] DIONIGI F, REIER T, PAWOLEK Z, *et al.* Design criteria, operating conditions, and nickel-iron hydroxide catalyst materials for selective seawater electrolysis[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(9): 962-972.
- [31] KUANG Y, KENNEY M J, MENG Y T, *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.
- [32] LOOMBA S, KHAN M W, HARIS M, *et al.* Nitrogen-doped porous nickel molybdenum phosphide sheets for efficient seawater splitting[J]. *Small*, 2023, 19(18): 2207310.
- [33] ZHUANG L Z, LI J K, WANG K Y, *et al.* Structural buffer engineering on metal oxide for long-term stable seawater splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(25): 2201127.
- [34] GUO J X, ZHENG Y, HU Z P, *et al.* Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst[J]. *Nature Energy*, 2023, 8(3): 264-272.
- [35] YU Q, CHI J Q, LIU G S, *et al.* Dual-strategy of hetero-engineering and cation doping to boost energy-saving hydrogen production *via* hydrazine-assisted seawater electrolysis[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(6): 1539-1549.
- [36] YU H M, WAN J, GOODSITE M, *et al.* Advancing direct seawater electrocatalysis for green and affordable hydrogen[J]. *One Earth*, 2023, 6(3): 267-277.
- [37] GUO L L, CHI J Q, ZHU J W. Dual-doping NiMoO<sub>4</sub> with multi-channel structure enable urea-assisted energy-saving H<sub>2</sub> production at large current density in alkaline seawater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 320: 121977.
- [38] ZHANG L Y, WANG Z Y, QIU J S. Energy-saving hydrogen production by seawater electrolysis coupling sulfion degradation[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): e2109321.
- [39] LI P S, WANG S Y, SAMO I A, *et al.* Common-ion effect triggered highly sustained seawater electrolysis with additional NaCl production[J]. *Research*, 2020, 2020: 2872141.

- [40] MA T F, XU W W, LI B R, *et al.* The critical role of additive sulfate for stable alkaline seawater oxidation on nickel-based electrodes[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(42): 22922-22926.
- [41] PAL S, SHIMIZU K, KHATUN S, *et al.* Electrolyte engineering for effective seawater splitting based on manganese iron chromium layered triple hydroxides as novel bifunctional electrocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(23): 12151-12163.
- [42] YU M, LI J H, LIU F M, *et al.* Anionic formulation of electrolyte additive towards stable electrocatalytic oxygen evolution in seawater splitting[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 72: 361-369.
- [43] TONG W M, FORSTER M, DIONIGI F, *et al.* Electrolysis of low-grade and saline surface water[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(5): 367-377.
- [44] ZHAO Y F, ZHANG H, CHEN J, *et al.* Interfacial electronic engineering of heterostructured Co<sub>2</sub>P-MoNiP/NF nano-sea-urchin catalysts for efficient and stable hydrogen evolution *via* water/seawater splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147092.
- [45] LYU C J, CHENG J R, WU K L, *et al.* Interfacial electronic structure modulation of CoP nanowires with FeP nanosheets for enhanced hydrogen evolution under alkaline water/seawater electrolytes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121799.
- [46] XU W C, FAN G L, ZHU S L, *et al.* Electronic structure modulation of nanoporous cobalt phosphide by carbon doping for alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(48): 202107333.
- [47] ZHAO T W, WANG S H, CHEN J, *et al.* Cooperative boron and vanadium doping of nickel phosphides for hydrogen evolution in alkaline and anion exchange membrane water/seawater electrolyzers[J]. *Small*, 2023, 19(27): e2208076.
- [48] WU Z X, CHEN Z, XU K H, *et al.* Cationic defects coupled with trace Pt under the assistance of corrosive engineering for efficient hydrogen electrocatalysis with large current density[J]. *Renewable Energy*, 2023, 210: 196-202.
- [49] DUAN J J, CHEN S, ORTÍZ-LEDÓN C A, *et al.* Phosphorus vacancies that boost electrocatalytic hydrogen evolution by two orders of magnitude[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(21): 8258-8263.
- [50] SUN J P, ZHANG Z S, MENG X C. Low-Pt supported on MOF-derived Ni(OH)<sub>2</sub> with highly-efficiently electrocatalytic seawater splitting at high current density[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 331: 122703.
- [51] 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.
- [52] SUN P L, ZHENG X, CHEN A R, *et al.* Constructing amorphous-crystalline interfacial bifunctional site island-sea synergy by morphology engineering boosts alkaline seawater hydrogen evolution[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(24): e202309927.
- [53] LYU Q L, HAN J X, TAN X L, *et al.* Feather-like NiCoP holey nanoarrays for efficient and stable seawater splitting[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(5): 3910-3917.
- [54] DING N (丁宁), CHEN Q H (陈千惠), LIU D H (刘丹禾), *et al.* Technical economic prospect on hydrogen production and storage strategy: A critical analysis[J]. *Clean Coal Technology (洁净煤技术)*, 2023, 29(10): 126-144.
- [55] ZHANG C Y (张春雁), DOU Z L (窦真兰), WANG J (王俊), *et al.* Development route of hydrogen production by water electrolysis, hydrogen storage and hydrogen supply in power system[J]. *Power Generation Technology (发电技术)*, 2023, 44(3): 305-317.
- [56] DENG T Y (邓甜音), HE G L (何广利), MIU P (缪平). Cost analysis of hydrogen production from water electrolysis in different application scenarios[J]. *Energy Chemical Industry (能源化工)*, 2020, 41(6): 1-5.
- [57] ZHANG X (张轩), WANG K (王凯), FAN X Y (樊昕晔), *et al.* Cost analysis on hydrogen production *via* water electrolysis[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2021, 41(12): 7-11.
- [58] WANG H X (王涵啸), LI F C (厉富超), WANG L (王磊), *et al.* Development of hydrogen energy in new power system[J]. *Energy and Energy Conservation (能源与节能)*, 2022, 6: 36-39.
- [59] DING L W (丁历威), PENG X D (彭笑东), HOU J B (侯继彪), *et al.* Hydrogen production by proton exchange membrane water electrolysis in the presence of wind-solar fluctuating power supply: Development and application[J]. *Strategic Study of CAE (中国工程科学)*, 2023, 25(6): 237-247.
- [60] GUO B W (郭博文), LUO D (罗聃), ZHOU H J (周红军). Recent advances in renewable energy electrolysis hydrogen production technology and related electrocatalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(6): 2933-2951.
- [61] ZHAO D X (赵德祥), DING J M (丁九明), WANG A D (王安德), *et al.* Double electrode board for filter-press type water electrolytic cell: CN97207307.8[P]. 1998-11-18.
- [62] LIAO D X (廖多香), MIAO X (苗玄), ZHANG K (张珂). Electrolytic cell pole plate and electrolytic cell: CN202321686881.8[P]. 2023-06-29.
- [63] YAN Z H (晏子涵), WANG J W (汪家慰), YE Z X (叶志烜), *et al.* Pole frame, pole plate and electrolytic bath: CN202320846135[P]. 2024-01-26.
- [64] GAO Y, XUE Y R, HE F, *et al.* Controlled growth of a high selectivity interface for seawater electrolysis[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(36): e2206946119.
- [65] ZHENG W R, LEE L Y S, WONG K Y. Improving the performance stability of direct seawater electrolysis: From catalyst design to electrode engineering[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(36): 15177-15187.
- [66] SU J (苏建), SONG H (宋华). Research progress on OER catalyst with special structure and high stability for seawater electrolysis[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(4): 697-705, 716.
- [67] AHMAD S, MALIK A U. Corrosion behaviour of some stainless steels in chlorinated gulf seawater[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31(9): 1009-1016.
- [68] WALLEN B, HENRIKSON S. Effect of chlorination on stainless steels in seawater[J]. *Materials and Corrosion*, 1989, 40(10): 602-615.