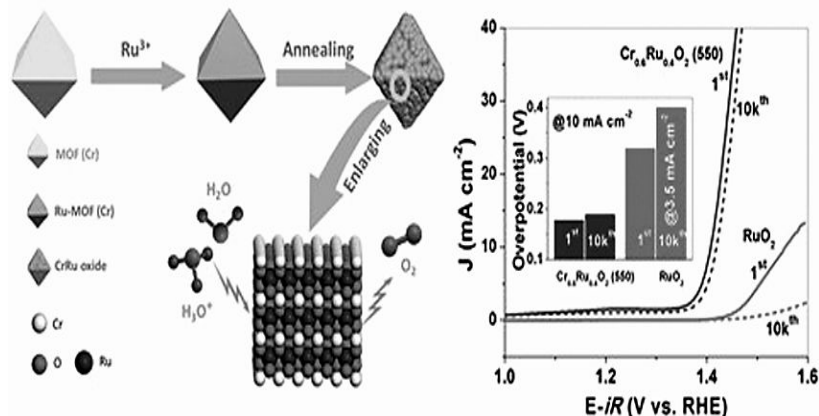


# 新型酸性析氧电催化剂 让电解水制氢变得更容易

■本报记者 张晶晶

2018年12月,国家发展改革委与国家能源局联合印发《清洁能源消纳行动计划(2018—2020年)》(以下简称《计划》)。《计划》指出,探索可再生能源富余电力转化为热能、冷能、氢能,实现可再生能源多途径就近高效利用。

而电解水制氢正是将富余电力转化为氢能的好途径。近期,中国科学院宁波材料技术与工程研究所所属新能源所研究员陈亮团队提供了一种高效的酸性析氧电催化剂,并提出了相应的机理解释,一定程度上推动了酸性电解水制氢的研究。相关研究发表在《自然—通讯》上。



CrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 固溶体材料的合成路线以及酸性析氧性能

电力转化为氢能。中国有世界上最大的风力发电、太阳能发电,然而太阳能、风能存在间歇性问题,受昼夜变化、气候因素限制。

“电的存储一直是个难题,所发出用不完的电要么输入到国家电网,要么进行能转换,否则只能浪费掉。因为太阳能,风能发出的电不稳定,直接输入到电网中会产生一系列问题。因此需要大力发展富余电力转化技术。”陈亮解释说。

## 新型高效酸性析氧电催化剂

根据电解质的不同,电解水制氢可分为碱性电催化制氢和酸性电催化制氢。陈亮解释说,电解水包括两个半反应——阴极上的析氢反应和阳极上的析氧反应。根据电解质的不同分为碱性电解水和酸性电解水。对于碱性电解水,难点是阴极上的析氢;而对于酸性电解水,难点是阳极上的析氧。

据介绍,目前业内对碱性电解水研究已经较为透彻,工业上也有一定的应用。但与碱性电解水相比,酸性电

解水更受青睐,其理由是“酸性电解水的反应速率快了2~3个数量级,副产物少,并且可以使用质子交换膜(proton exchange membrane, PEM),进而使得电解槽非常轻便”。

而限制酸性电解水发展的瓶颈正是阳极上的析氧反应,目前尚缺乏高效的酸性析氧电催化剂。而此次陈亮团队提供了一种新型酸性析氧电催化剂——CrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>固溶体材料,并提出了相应的机理解释。团队中的林启超博士基于Cr基金属有机框架材料,通过吸附RuCl<sub>3</sub>前驱体、退火等手段成功制备出新型CrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>固溶体材料。通过PXRD、XPS、TEM、EDS、FTIR、EIS、CV、LSV、Tafel等验证技术确定了CrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>固溶体的结构,并通过原子分辨球差电镜直接观察到Cr、Ru原子均匀分布于同一个纳米单晶中。

陈亮指出,该制备过程非常简单,其中最关键的是选择一种合适的、可以大量吸附RuCl<sub>3</sub>的Cr基金属有机框架材料。“金属有机框架材料至今已报道了数万种,Cr基的也有上千种,如果盲目筛选工作量非常大。得益

于将近十年关于金属有机框架材料研究积累,实现了快速切入。”

结果显示,CrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>固溶体材料用于酸性电催化制氢阳极上的析氧电催化剂,降低反应的过电势,即降低反应的能耗。该材料在10 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度下,其过电势仅为178 mV,并且经过10000次循环后,过电势仅升高了11 mV,远优于商业RuO<sub>2</sub>。通过同步辐射近边吸收测试发现Ru原子在晶体结构中由于4价Cr的强吸电子作用,价态略高于+4价,并且Ru-O的键长变短。

该团队的田子奇博士通过密度泛函模拟计算发现,正是由于晶格中+4价Cr的吸电子作用导致Ru的催化活性变高,降低了反应能垒。此外,值得注意的是,该固溶体材料中贵金属Ru的含量仅占40%,可显著降低催化剂的成本。

据介绍,RuO<sub>2</sub>和IrO<sub>2</sub>以及它们的衍生物是目前公认的具有酸性析氧电催化活性的催化剂。其中IrO<sub>2</sub>基材料的酸性析氧活性非常稳定,但是Ir的价格非常昂贵,目前的Ir金属的市场价约390元/克。相比之下,Ru金属是最便宜的铂族元素,价格约60元/克。虽然RuO<sub>2</sub>基材料的酸性析氧电催化活性较高,但是很不稳定。而此次报道的新型CrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>固溶体材料目前具有最高的酸性析氧电催化活性,并且在10 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度下可以稳定10小时,远优于商业RuO<sub>2</sub>。

陈亮给出了如下的数字:“新材料的分子式是Cr<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>,Cr的价格是0.4元/克,相比Ru的价格几乎可以忽略。因此简单地从元素成分上估算,其成本可以降低约60%。当然,前提是新材料大规模制备方法也得开发出来。”

## 氢能是最具前景的二次能源

全球氢工业发展迅猛,市场规模从

2011年的1870.82亿美元增长到2017年的2514.93亿美元,增速达34.4%。其中,美国是工业氢气最大的进口国,而荷兰则是工业氢气最大的出口国。

资料显示,2017年,全球主要人工制氢原料的96%以上都来源于传统化石资源的热化学重整,仅有4%左右来源于电解水。煤炭和天然气同样是我国人工制氢的主要原料,占比分别为62%和19%。《中国氢能产业基础设施发展蓝皮书(2018)》数据显示,2016年中国氢气产量约为2100万吨,其中煤制氢占比62%,为主要的氢气来源;天然气制氢其次,占比19%。

中国科学院院士、中国石油勘探开发研究院副院长邹才能分析说,煤气化制氢虽然同样会产生大量二氧化碳,但由于其原料丰富、价格低廉,故仍是规模化、低成本人工制氢的最佳途径;高炉烟道气、化工尾气等通过变压吸附(PSA)技术可实现低成本回收氢气;太阳能制氢技术(光催化、光热解)是未来理想的制氢技术,但受制于转换效率和成本等问题,预计2030年前难以实现规模化。

在所有的人工制氢途径中,电解水制氢将贯穿于氢能发展的全过程,是建设未来“氢能社会”工业氢气的主要来源之一。随着电解水制氢技术的不断发展和成本的逐渐降低,电解水制氢将能逐渐满足商业化的要求,实现分布式制氢。

陈亮表示,团队未来会继续优化CrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>固溶体材料的制备方法。目前金属有机框架材料还处在实验室阶段,并未实现商业化,团队将尝试采用其他可以直接商业获取且便宜的Cr基原料制备。此外,他们还将尝试采用相同的策略制备其他金红石型的固溶体材料,例如MnO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>固溶体,以期获得更高性能的酸性析氧电催化剂。

相关链接信息:  
DOI:10.1038/s41467-018-08144-3

## 电解水制氢实现富余电力转化

氢能和电能都是重要的二次能源,也是未来主要的绿色清洁能源。氢气无污染、零排放,在未来人类生活中扮演着极其重要的角色。

氢能具有远距离输送、大规模存储和氢-电互换的特性,目前主要的生产方式包括化石燃料制氢、电解水制氢、工业副产氢等。

中科院宁波材料技术与工程研究所研究员、论文通讯作者陈亮在采访中向《中国科学报》解释说:“目前,工业上主要采用化石燃料重整制氢,化石燃料可以是天然气、石油和煤。采用这种方法制备氢气所含的能量因为热损失会低于原始的化石燃料所含的能量。此外,采用这种方法制备氢气并不会降低二氧化碳的排放,因为重整制氢的过程所排放的二氧化碳与直接燃烧化石燃料所排放的二氧化碳是一样的。”

目前,实验室阶段正在研究的替代化石燃料重整制氢的方法有生物法制氢、电解水制氢、光化学制氢和光电催化制氢,其中电解水制氢技术在工业上已经有一定规模的应用。

电解水制氢的主要目的是将富余

# 固态电解质欲破金属锂电池之困

■本报记者 李惠钰

电子设备的智能化和电动汽车的续航不足给电池的能量密度提出了迫切要求。发展下一代高能密度、长寿命和高安全的电池系统已迫在眉睫。

目前,电极材料中的石墨负极已接近发挥出其理论容量,但仍无法满足高能密度电池的需求。金属锂负极的理论能量密度是石墨负极的10倍,是非常有前景的电极材料。因此,金属锂电极的安全利用成为下一代高能密度电池的必经之路,是解决新体系电池的“卡脖子”关键。

研究发现,固态电解质为金属锂电极的安全和高效运行提供了可能,固态电解质与金属锂的“联姻”也被认为是下一条高能密度金属锂电池的必经之路,是解决新体系电池的“卡脖子”关键。

近日,清华大学教授张强团队就金属锂电极和固态电解质匹配过程中存在的材料和界面化学问题进行了梳理,并在《化学》期刊发表综述论文。在本篇综述中,研究人员指出固态电解质和金属锂电极匹配时存在问题的同时,也对今后的固态金属锂电池的研究和发展方向进行了展望。

## 匹配仍存在诸多问题

张强团队指出,目前的金属锂电池主要存在枝晶生长、高金属锂反应活性、剧烈的体积膨胀等问题,这些问题会严重影响降低电池的安全性、能量密度和使用寿命,也是金属锂电池无法商业应用的关键。

相对于常规的液态电解质,固态电解质与金属锂的反应活性大大降低,而且固态电解质的高机械模量对于金属锂的枝晶生长也具有抑制作用。因此,固态电解质为金属锂电池的安全和高效运行提供了可能。

石油和化学工业规划院工程师田桂丽表示,固态电解质作为固态电池区别于传统液态电池的核心部件,是固态电池发展的技术重点。全固态锂电池的电

解质材料很大程度上决定了固态锂电池的各项性能参数,如功率密度、循环稳定性、安全性能、使用寿命等。

不过,张强团队指出,当固态电解质与金属锂匹配时,两者之间的界面并不是完全稳定,某些固态电解质在与熔融金属锂接触时,也会发生爆炸。

不仅如此,金属锂在和固态电解质接触后,由于界面接触差等问题,金属锂的枝晶生长并不能有效解决。这些问题使得目前的金属锂电池在和固态电解质匹配之后,室温循环性能很差,容量和电流远低于目前金属锂在液态电解质中的循环数据。

为了满足固态电解质的实用化要求,固态电解质一般是聚合物高分子和无机陶瓷的复合体系。张强认为,在这种复合固态电解质内部的离子传输通道如何的关键,是决定电解质离子导率的基本问题。而固态电解质与金属锂接触的界面,不仅会存在物理上的孔洞,也可能像硫化物固态电解质和氧化物正极那样存在一个空间电荷层,若存在将会对电池的性能产生重要影响。

## 构建高效固态金属锂电池

为了构建高效的固态金属锂电池,张强团队提出了复合固态电解质、界面修饰和混合导体金属锂网络等。复合固态电解质可提高电解质的机械性能、离子导率,改善与金属锂的接触界面。在界面修饰方面,研究人员提出了合金层界面、柔性高分子修饰层和液态电解质润湿层等。混合导体网络则是在金属锂电池内部,通过同时构建导电(导电骨架)和离子(复合固态电解质)的通道,实现金属锂的高效存储和沉积/脱出。

张强团队表示,为了获得长循环、高容量和高安全的金属锂电池,固态电解质和金属锂的界面处的扩散和反应行为、稳定界面构建、界面阻抗降低、与正极的兼容性、工作状态下电池的特征、高通量筛选、电池整体考虑等还需要进一步设计。通过化学、工程、能源材料、机械和电池管理等协同合作,固态金属锂电池的实际应用也会发生在不久的将来。

使用固态电解质和金属锂负极的固态金属锂电池有望进一步提高电池的能量密度,提供大幅度提高3C类电子产品和电动汽车续航里程的美好愿景。

田桂丽表示,固态锂电池安全性高、能量密度高,是新能源电池有希望的发展方向,发展前景广阔。固态电池发展的核心在于固态电解质等材料技术与电池技术的突破,合理的规划布局将有利于我国抓住固态电池迅猛发展的机遇,促使传统电池尤其是动力电池企业加速转型,在新能源汽车产业领域实现突破。

相关链接信息:  
DOI: 10.1016/j.chempr.2018.12.002

## 百叶窗

# 柔性热电发电机模块不浪费能源

近日,日本大阪大学研究小组开发设计一种低成本柔性热电发电机(FlexTEG)模块,它具有较高的机械可靠性,能够用于高效发电,解决能源浪费问题。

通过改变模块两侧顶部电极的方向,以及采用高密度封装半导体芯片,使得FlexTEG模块在任何单轴方向具有更大的灵活性。这将大幅提高弯曲热源余热回收效率,或者热电转换,增强了对废热的回收能力。这项研究报告发表在近期出版的《先进材料技术》杂志上。

据称,在不久的将来,我们的生活空间将被“智能社会5.0”的物联网技术覆盖,热生成系统是一种通过有效回收环境中排放废热能量进行永久发电的有效措施,可以保护全球环境和节约能源,该系统将应用于新一代物联网设备,并能获得人们的广泛关注。

热电转换技术直接将热能转化为电能,反之亦然。由于该技术可依据温差进行能量转换,即使温差很小,下一代热电转换技术将有助于能量采集,这一过程可以捕获少量能量,否则这些能量将损耗。

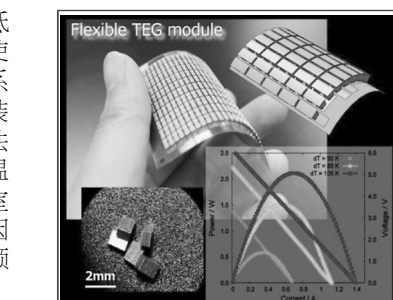
# 纳米催化剂使燃料电池更高效

根据发表在《应用催化杂志B:环境》上的一项研究,Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST)的研究人员已经开发出了可以降低清洁能源燃料电池总成本的纳米催化剂。聚合物电解质膜燃料电池就是将氢气与氧反应时产生的化学能转变为电能。虽然聚合物电解质膜燃料电池是一种自成一体、可移动的清洁能源——就像美国航天飞机上使用的碱性燃料电池——但它们目前依赖于昂贵的材料。此外,因为用于催化这些化学反应的物质会降解,这就引起了科学界对材料的可再生利用性和可行性的关注。

热转换是一种非常适合低温转换余热成为电能的技术,使用热电发电机模块开发发电系统。然而,由于热电发电模块封装技术在100°C~150°C环境下无法操作,因此热电发电技术在该温度范围内没有实际应用。此外,室温发电模块的生产成本很高,因此该技术的应用仅限于特定领域,例如空间环境应用。

通过在高封装密度柔性衬底上安装小型热电半导体芯片,研究人员使用电触点在芯片和柔性衬底之间形成稳定可靠的黏附,实现废热的高效回收(热电转换)。在传统非柔性热电转换模块中,由于两侧的顶部电极都垂直安装在其他顶部电极上,因此限制了模块的曲率。然而,在这个FlexTEG模块中,所有顶部电极都是并行集成,当单轴方向弯曲时提供灵活性。这将减少芯片的机械应力,提供FlexTEG模块的机械物理可靠性。

研究报告作者Tohru Sugahara说:“因为所有半导体封装材料的耐热性(上限150°C)和机械模块的灵活性,我们的FlexTEG模块将作为一个转换150°C或更低温度的余热热电发电机模



“通过改变模块两侧顶部电极的方向,以及采用高密度封装半导体芯片,使得FlexTEG模块在任何单轴方向具有更大的灵活性。”

块。它的安装技术是基于传统的半导体封装技术,因此热电转换模块的大规模生产和成本降低是可以预期的。”(杨艳)

相关链接信息:  
DOI:10.1002/admt.201800556

纳米棒中,使得催化剂促进发电的能力得到提高。

通过对两种重要的能量转换和储存化学反应——氧还原反应和析氧反应的研究,科学家发现,氮掺杂碳纳米棒催化剂上的二氧化钛负载钴/铂/碳纳米棒催化剂和铂/碳纳米棒催化剂具有更强的活性和耐久性。

研究人员认为,二氧化钛是最具应用前景的材料之一,与铂一起用于氮掺杂碳纳米棒,可以生产稳定的催化剂,从而增强聚合物电解质膜燃料电池的电化学稳定性。(刘建文)

相关链接信息:  
DOI:10.1016/j.jpcc.2017.08.063

## 能言快语

电动汽车是新一轮工业革命的象征性、引领性产品。它是智能交通、智慧城市的基本单元;是把绿色能源、智能电网、新一代移动通信、共享出行连接在一起的节点,从而推动能源革命、信息革命、交通革命和消费革命,较大程度上破解能源、环境、城市交通等痛点和难点问题,重塑未来愿景。

目前,电动汽车已经进入了产业化阶段。要评估这次汽车革命影响的深刻程度,就要跳出电动汽车的局限,放眼未来的能源、交通和城市;要充分获得汽车革命造福社会的效能,就要看未来的汽车、能源、交通、城市看作一个相互交融的整体来部署、规划和推进,才能取得更好的效果。

第一,汽车革命与能源革命协同,将大幅度改善能源结构。

我国石油消费连年增长,而自产原油连年下降。中石油研究院的一份报告发出预警,“2018年我国原油的对外依存度将突破70%,能源安全问题已经不容忽视”。现在我国每千人保有汽车大约160辆,未来较长一段时间仍处于增长期,如果仅仅依靠石油,能源安全将成为重大问题。实现个人出行机动化,现实的选择就是电动化。

与电动化并行的是可再生能源的迅速发展。电动汽车规模化发展需要强大的电力保障;而较大规模可再生能源则有赖于消纳和存储间歇性电能的储能能力。两者通过能源互联网的衔接将产生巨大的协同互补效应。

第二,电动化需要放在绿色化的基础之上。

电动汽车自身发展到一定程度,必须从制度上和技术上使电动化与新能源对接,并把电动化的全产业链放在绿色化的基础之上。可以预期到2025年前后,电动汽车的性价比将超过燃油车,太阳能和风能等发电成本低于化石能源,市场将以强大的力量驱动电动汽车发展和能源结构转型,以日益加快的步伐走向零排放公路交通。

第三,共享出行有望重构城市交通。

传统的以私家车为中心的城市交通体系已经成为大城市病的顽症。“电动车+互联网+自动驾驶”搭配为再造城市交通体系开拓了新的视野,展现了新的前景。多项研究报告表明,电动化、网联化、智能化的电动汽车将使共享出行的人均公里成本下降45%~82%。自动驾驶共享汽车可以自行移动到出行需求点,实现无缝接驳。人、车、道路设施实时共享交通信息,提高出行效率。

第四,跨界技术和造车新势力的加入增强了创新活力。

良好的机动功能只是电动汽车的1.0版本,充分释放未来汽车造福社会的潜能,还有赖于网联化、智能化和出行服务的创新。但要把电动汽车升级为“强大的移动智能平台”,成为电气化、电子化、网联化产品,对于传统车企是巨大的挑战。因为并不是各种硬件和软件堆砌到车体上就可以做到的。

我国年轻一代对信息化有很强烈的偏好和很高的要求,而我国电子信息和互联网企业有较强的意愿通过创新来满足这些需求,两者结合有可能形成我国车联网和智能化的特色和强项。互联网造车新势力正是看到了这一发展趋势和新的机会而勇敢闯了进来。这成了我国有别于其他汽车生产大国的一大特点,也是一大优势。他们的进入给汽车变革注入了新的基因,带来了新的理念、新的技术、新的商业模式。在跨界技术和造车新势力参与下重新定义未来的汽车,可以确保电动化的汽车把车联网、智能化的方向,很好地实现与未来的对接。

第五,协同发展需要加强顶层设计。到2030年,我国电动汽车产销将超过1500万辆,不同级别的自动驾驶基本普及,保有量将达到8000万辆。这个预测要变成现实,涉及能源结构调整、智能电网建设、交通基础设施升级、新一代移动通信支持、产业链的调整和改造、标准法规调整以及就业岗位转移等,这是一场波澜壮阔的工业革命,每一方面都是周期较长、牵动全社会的巨大系统工程。

这就需要政府未雨绸缪,做好顶层设计,从一开始就把汽车、能源、通信、交通、城市进行综合考虑,实现技术协同、规划协同、政策协同、法规协同,有序推进。其中打破壁垒、放开市场,加强跨学科、跨行业的协同创新至关重要。制定一个经科学论证的顶层设计和时间表,给市场和社会一个应有的预期,是推进汽车革命走向成功的牛鼻子。

我国几乎任何国家对这轮汽车革命都有更加热切的期待。这次汽车颠覆性变革的底层是可再生能源,是电动化、网联化、智能化、共享化的高度融合。而这几个方面恰恰都是我国近年来发展状况较好的新兴领域,有一定的比较优势。如果把握得好我国有可能成为赢家。

(作者系中国电动汽车百人会理事长,本报记者李惠钰根据其在2019中国电动汽车百人会论坛全球零排放与全面电动化大会上的发言整理)

# 电动汽车引领工业革命的新一轮变革

■陈清泰