

电催化含硫废水制氢催化材料研究现状

付杰 唐春^(通讯作者)

西南石油大学新能源与材料学院, 四川成都, 610500;

摘要: 含硫废水是石油炼制、化工生产及皮革加工等行业排放的主要污染物之一, 其环境危害性大, 亟待开发高效治理技术。电催化技术可实现污染物高效去除与资源化回收, 在阳极将硫化物转化为高附加值硫产品, 同时阴极产氢。本文系统阐述了电催化含硫废水处理的基本原理, 并综述了近年来硫氧化反应电催化剂的研究进展, 重点涵盖了过渡金属硫化物/硒化物、其他高性能过渡金属化合物及贵金属基复合材料。

关键词: 绿氢; 资源回收; 电催化; 含硫废水

DOI: 10.64216/3080-1508.26.02.099

引言

随着全球能源结构的深度调整与可再生能源发电技术的飞速发展, 绿氢已成为未来能源体系的关键组成部分。绿氢的规模化制备技术正日益成为学术界的研究热点。同时, 我国含硫废水排放量急剧增加, 年排放量已逾6亿吨, 含硫废水中富含高浓度硫化物, 具有极强的毒性与腐蚀性, 对生态系统和人体健康构成严重威胁^[1]。

传统的含硫废水处理方法普遍存在能耗高、易产生二次污染及资源回收效率低等问题。相比之下, 新兴的电催化技术展现出了独特的优势, 它能够在将废水中硫化物转化为高值硫产品的同时, 于阴极析出高纯氢气。这种“变废为氢”的策略不仅弥补了传统方法在资源回收利用方面的不足, 也为绿氢的绿色生产开辟了新路径。

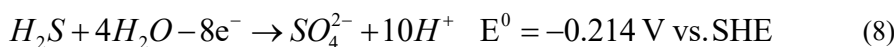
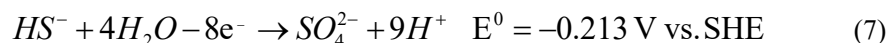
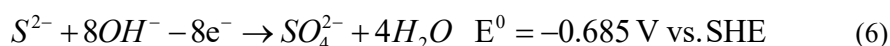
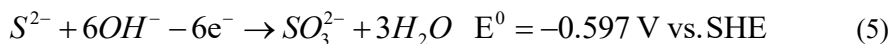
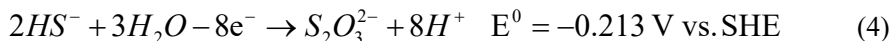
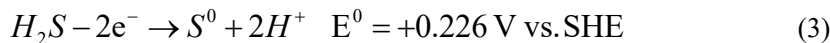
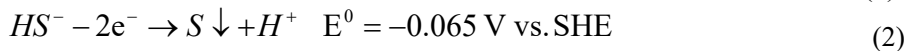
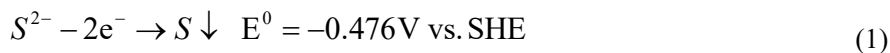
尽管前景广阔, 但电催化仍面临硫钝化问题, 在电解过程中, 单质硫容易在电极表面积累, 形成一层致密的钝化层, 覆盖活性位点, 导致催化活性衰减, 能耗增

加, 也缩短了电极的使用寿命。为攻克这些难题, 研究者们近年来致力于通过改性电极材料、优化界面结构等手段来提升系统的整体性能。

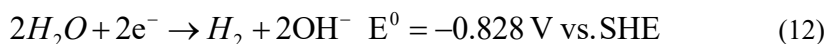
本文首先概述了硫氧化反应的基本机理, 旨在为深入理解其反应特性和理性设计高效催化剂奠定基础。随后梳理了近年来部分催化材料的研究进展, 包括过渡金属硫化物/硒化物、其他高性能过渡金属化合物及贵金属基复合材料, 强调了界面工程与结构设计在提升催化性能中的关键作用。这些研究作为推进电催化含硫废水资源化转换技术的实际应用提供了重要的理论依据和技术方向。

1 电催化含硫废水制氢原理

在直接电催化硫化物氧化反应中, 硫化物在电极表面被氧化为 S^0 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等。通过将阳极硫氧化与阴极析氢过程相耦合, 可实现硫资源回收的目标。阳极硫氧化反应可通过以下方程式描述^[2]:



析氢反应发生在阴极:



含硫废水电催化制氢相较于传统水电解具有显著的热力学和动力学优势。硫氧化涉及多电子、多步电化学反应过程,其反应路径高度依赖于硫的初始氧化态及环境条件。不同中间产物的吸附能、氧化电位和溶解度差异显著,导致反应动力学迟滞,并可能形成竞争性的副反应路径。硫氧化过程中生成的单质硫易沉积在催化剂表面,导致材料钝化。因此,开发高活性、高选择性和抗钝化的电催化剂,并深入解析反应机理以优化界面电子与质子转移,是当前研究的核心问题。

2 电催化处理含硫废水制氢催化材料研究进展

当前,用于电催化硫氧化的催化剂研究聚焦于高催化活性,与材料的表面结构、活性位点分布及电子结构密切相关。钼、铂等贵金属虽展现出高活性,但成本过高限制了其应用。镍、钴、铁等非贵金属通常以氧化物或硫化物的形式使用。研究者通过掺杂、构建异质结或引入缺陷等手段对这些材料进行改性,以提高其导电性并增加活性位点数量。过渡金属硫化物表面含有大量不饱和硫原子和金属活性位点,能够直接吸附并活化硫化物,从而促进电子转移。此外,催化材料本身含硫的特

性使其对反应过程中生成的多硫化物具有更强的耐受性,可有效防止活性位点中毒。下文将按化学组成分类,综述近期开发的电催化硫氧化材料,并阐述其在界面工程和结构设计方面的研究进展。

2.1 过渡金属硫化物催化材料

过渡金属硫化物独特的物理化学性质使其成为迄今为止应用最广泛的硫氧化反应催化剂。硫元素相对较低的电负性使其能够与不饱和过渡金属位点形成共价相互作用。在这类材料表面,硫化物的吸附能达到最优条件。此外,金属硫化物通常表现出更优异的导电性,并对硫化物电解质具有良好的亲和力。

Li 等人^[3]报道了针状 $n\text{-Co}_3\text{S}_4\text{@NF}$ 催化剂。尖端结构不仅提供了丰富的活性位点,增强了局部电场,最尖锐区域的电流密度显著提升,局部区域电场线分布更为密集。当电极电位从 400 mV 升至 1000 mV 时, $n\text{-Co}_3\text{S}_4\text{@NF}$ 电极表面的 S^{2-} 浓度约增加 1.9 倍(图 1a-d)。高熵材料的设计优化了电极界面与结构,从而提升了整体性能。

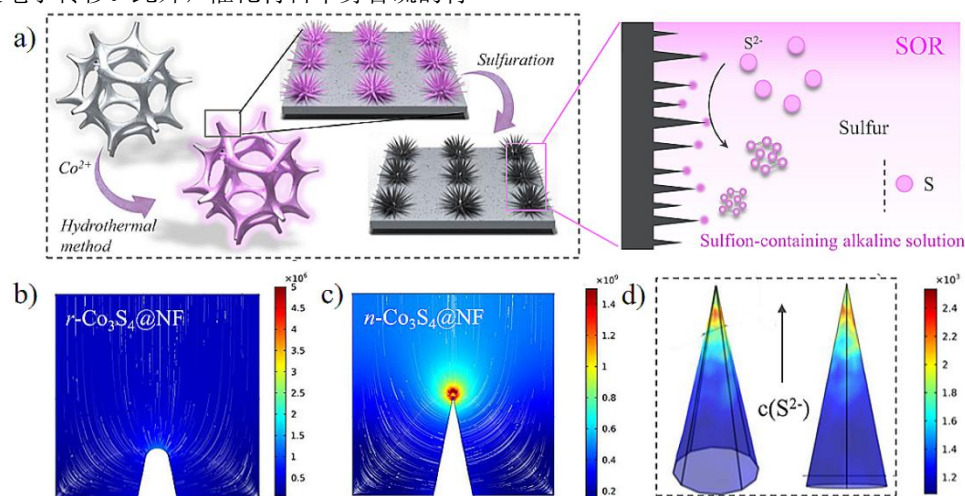


图 1 a) $n\text{-Co}_3\text{S}_4\text{@NF}$ 合成过程示意图及增强电场效应; b) $r\text{-Co}_3\text{S}_4\text{@NF}$ 的电场分布; c) $n\text{-Co}_3\text{S}_4\text{@NF}$ 的电场分布; d) $n\text{-Co}_3\text{S}_4\text{@NF}$ 表面 S^{2-} 吸附与尖端电流密度。

2.2 过渡金属硒化物催化材料

过渡金属硒化物具有成本低、储量丰富、性能可调等优势。由于硒原子与硫原子具有相似的电负性和离子半径,金属硒化物展现出与硫化物相似的结构特征。

段等人^[4]报道了 NiSe/NF 纳米线阵列催化剂,该催化剂在 500 小时连续运行期间保持结构稳定且未发生硫

化。 NiSe/NF 引导反应路径形成可溶性 S_n^{2-} 而非固态硫(图 2ab),有效解决了电极钝化难题。Pang 等人^[5]报道了肖特基异质结 $\text{MoSe}_2/\text{Ni}_x\text{Se}_y/\text{NF}$ 催化剂(图 2c)。异质结界面形成的内置电场有效促进电子转移并加速界面反应动力学,使其在含硫电解液中展现出卓越的硫氧化性能。该催化剂仅需 0.422 V vs. RHE 即可达到 50 mA cm^{-2} 的电流密度。

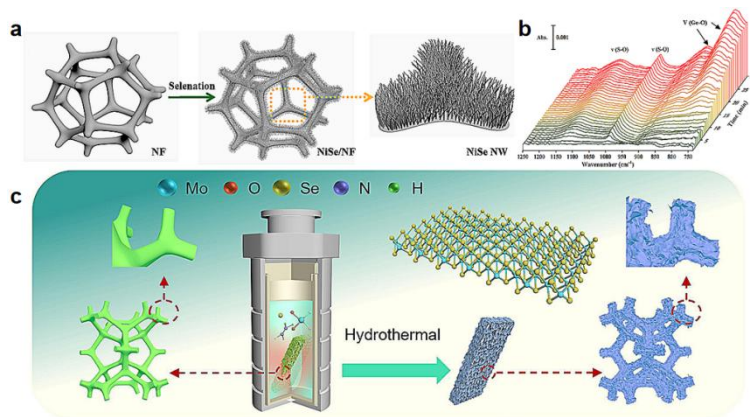


图 2 a) NiSe/NF 制备过程示意图; b) 在 1.0 M Na_2S 和 NaOH 溶液中, NiSe/NF 材料于 0.627 V 进行恒电流法测试时的原位 ATR-FTIR 光谱; c) $\text{MoSe}_2/\text{Ni}_x\text{Se}_y/\text{NF}$ 制备流程示意图。

2.3 其他高性能过渡金属化合物

尽管过渡金属硫化物和硒化物目前主导着该领域的研究,但研究人员一直在探索更广泛的材料类别,以克服其在导电性和固有活性方面的局限性。其他高性能过渡金属化合物(磷化物/氮化物/碲化物)也受到高度关注。

He 等人^[6]报道了 NiMoN 纳米棒阵列催化剂。X 射线吸收光谱与 X 射线光电子能谱分析揭示镍钼电子结

构发生显著改变,这种电子协同效应优化了催化剂对反应中间体的吸附能,同时降低了反应能垒。该材料在 0.33 和 0.43 V vs.RHE 的低电位下分别达到 100 mA cm^{-2} 和 500 mA cm^{-2} 的电流密度,并在 300 mA cm^{-2} 电流密度下连续运行 100 小时后仍保持稳定的活性(图 3ab)。Li 等人^[7]报道了钒掺杂磷化镍($\text{V-Ni}_2\text{P}$)纳米片催化剂(图 3c)。钒元素的掺入有效调控了 Ni_2P 的电子结构,优化了反应中间体的吸附能垒,在 10 mA cm^{-2} 电流密度下分别实现 0.093 和 0.313 V 的低过电位。

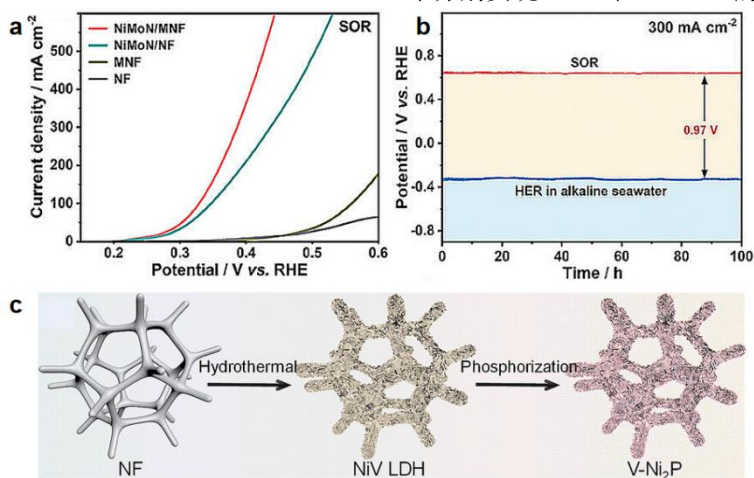


图 3 a) 不同催化材料的 SOR 性能曲线图; b) NiMoN/MNF 在 300 mA cm^{-2} 碱性海水中 SOR 及 NiMoN 在 HER 中的耐久性测试; c) $\text{V-Ni}_2\text{P}$ 制备示意图。

2.4 贵金属基复合材料

贵金属基复合材料是平衡催化性能与材料成本的重要策略。通过在过渡金属基底中掺入微量钨、铈等贵金属,降低了整体贵金属负载量,通过协同电子效应和界面效应显著提升了固有活性与稳定性。

Wu 等人^[8]开发了一种 NiO/RuO_2 p-n 异质结纳米泡沫电催化剂。在 p-n 结界面形成的内置电场有效调节了

电子结构,在 SOR 中 10 mA cm^{-2} 电流密度下仅表现出 0.535 V vs.RHE 的电位。异质结通过优化 H 和 S 中间体的吸附自由能并调节 d 带中心位置,显著增强了本征催化活性。

3 总结

基于含硫废水的电催化低能耗制氢技术实现了废水处理与清洁能源生产的有机融合,具有显著的环境效

益和能源价值。通过高效电催化材料的合理设计,可将含硫污染物有效氧化为高附加值化学品,同时产出氢气,实现污染治理与能源生产的协同效应。本研究综述了 SOR 电催化材料的最新进展,重点关注过渡金属硫化物、过渡金属硒化物、其他高性能过渡金属化合物及贵金属基复合材料。简要介绍了提升 SOR 催化剂性能的潜在策略,未来需要深化反应机理、动力学及中间体行为研究以指导材料优化,进一步探索催化剂结构与性能之间的构效关系,开发在复杂废水基质中兼具高活性、高选择性和长期稳定性的新型催化材料。

参考文献

- [1] Ahmad, F., S. Maitra, and N. Ahmad, Treatment of Sulfidic Wastewater Using Iron Salts. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2016. 42(4). 1455-1462.
- [2] Pikaar, I., et al., Electrochemical sulfide removal from synthetic and real domestic wastewater at high current densities. *Water Research*, 2011. 45(6). 2281-2289.
- [3] Li, T., et al., Energy-saving hydrogen production by seawater electrolysis coupling tip-enhanced electric field promoted electrocatalytic sulfion oxidation. *Nature Communications*, 2024. 15(1).
- [4] Duan, C. et al. Efficient electrocatalytic desulfuration and synchronous hydrogen evolution from H_2S via anti-sulfuretted NiSe nanowire array catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 324, 122255 (2023).
- [5] Pang, H., et al., Construction of $MoSe_2/Ni_xS_y/NF$ Schottky heterojunction as electrocatalyst for water splitting and electrochemical oxidation for sulfur recovery. *Fuel*, 2024. 374.
- [6] He, D., et al., Long-Lasting Hybrid Seawater Electrolysis Enabled by Anodic Mass Transport Intensification for Energy-Saving Hydrogen Production. *Advanced Functional Materials*, 2024. 34(44).
- [7] Li, R.-Q., et al., Vanadium-regulated nickel phosphide nanosheets for electrocatalytic sulfion upgrading and hydrogen production. *Chemical Science*, 2025. 16(2). 809-815.
- [8] Wu, H., et al., NiO/RuO_2 p-n Heterojunction Nanofoam as a High-Performance Electrocatalyst for Desulfurization and Concurrent Hydrogen Evolution. *Inorganic Chemistry*, 2024. 63(27). 12604-12614.