

电催化硫化氢制氢脱硫关键电极材料研究进展

黄峥越 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: 面向“双碳”目标, 电催化硫化氢裂解制氢技术因耦合析硫与析氢反应, 具有能耗低、环境友好及可回收硫资源等优势, 展现出良好应用前景。相较于析氧反应, 析硫反应在热力学与动力学上更具优势, 但其阳极易受硫沉积钝化, 制约了反应效率。为此, 开发高性能析硫反应催化剂成为研究重点。本文系统综述了析硫反应的电催化机理与催化剂设计策略的最新研究, 展望了未来发展趋势, 指出开发兼具高活性、高稳定性及抗硫钝化能力的电催化剂是实现其实际应用的关键。

关键词: 电催化制氢; 硫化氢; 析硫反应; 抗硫钝化

DOI: 10.64216/3080-1508.26.03.056

引言

硫化氢(H_2S)为有毒有害气体, 主要来源于工业过程与自然厌氧活动, 年产量达千万吨级。在“双碳”目标下, 天然气作为清洁能源, 其伴生的硫化氢会危害健康、腐蚀设备、影响安全, 因此需通过高效净化实现其无害化与资源化, 对保障天然气清洁利用、延长设备寿命及降低环境风险具有重要意义。

目前工业上处理硫化氢的主流克劳斯法存在能耗高、碳排放量大、未能回收氢资源等不足^[1]。其他传统方法如化学沉淀、氧化及生物处理等, 也存在能耗高、碳足迹大、氢气回收效率低及二次污染风险等问题。为此, 研究者提出了一种基于电催化的硫化氢处理新策略。该技术可将硫化氢同步转化为高附加值硫产品和氢气, 在实现高效净化的同时兼具低能耗制氢优势, 达成污染治理与资源化利用的双重目标^[2]。为实现该技术的高效运行, 开发高性能电催化剂以促进析硫反应至关重要。

尽管硫化物在电催化过程中活性较高, 但在硫化氢电解时阳极表面易因硫沉积而钝化, 严重影响反应的连续运行。由于单质硫在水介质中溶解度极低, 其易在阳极直接氧化并形成高电阻覆盖层, 导致催化活性不可逆下降。因此, 必须通过界面调控等手段抑制钝化, 开发具有抗硫钝化能力的电极材料是提升硫氧化过程稳定性的关键。

基于此, 本文系统综述了近年来析硫反应的电催化机理及催化剂设计策略的最新进展, 重点探讨了抗硫钝化电极材料在设计及开发中面临的关键挑战, 并总结了

通过界面工程、反应路径优化、电子结构调节与吸附自由能优化等改性策略提升催化剂稳定性与性能的研究成果。这些工作为推进电催化硫化氢制氢及脱硫技术的实际应用提供了重要的理论依据与技术方向。

1 硫化物氧化和硫驱动的性能降解机制

在电催化分解硫化氢中, 阴极发生析氢反应(HER), 包括氢中间体在活性位点吸附, 随后经复合或电催化脱附生成 H_2 。阳极在碱性条件下发生析硫反应(SOR), 即 $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 氧化为单质硫。

HER: 首先发生沃尔默反应, 即氢离子或者 H_2O 分子在电极的吸附活性位点上与 e^- 结合形成吸附氢原子; 然后通过 Heyrovsky 反应或者 Tafel 反应形成 H_2 析出。SOR: 在碱性条件下 $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 失去电子被氧化成硫。SOR 是一个涉及 16 电子转移的复杂过程, 其反应路径通常为顺序氧化: S^{2-} 首先被氧化生成短链聚硫化物中间体, 随后进一步氧化为最终产物 S_8 ^[3]。

生成的硫易在电极表面沉积, 覆盖活性位点并阻碍传质, 此硫钝化效应是限制析硫反应效率与稳定性的关键瓶颈。

2 直接电催化硫化氢电催化剂研究进展

2.1 SOR 催化剂抗钝化设计

硫中毒是制约 SOR 催化剂性能的关键挑战, 开发能抑制硫沉积的新型催化材料至关重要。由于硫物种独特的毒化机制, 其他体系的成熟催化剂往往难以适用, 因此需建立针对 SOR 的特有设计原则。其核心在于催

化剂需兼具良好的耐碱腐蚀性与稳定的抗硫钝化能力，以维持催化活性与长期稳定性。

根据当前的研究进展，本文特别探讨了以下策略，用以有效减轻 SOR 催化剂中的硫中毒现象：

- 1) 界面工程通过在材料表面或异质界面处进行主动设计与精准调控，调节催化剂对硫的亲合力，防止硫在催化剂表面的沉积，从而实现电催化剂的自清洁功能。
- 2) 催化促进选择性氧化过程，将 S_2^{2-}/HS^- 转化为高价硫化物，而非直接氧化成元素硫，以此减轻硫中毒。
- 3) 电子结构调节与吸附自由能等手段，确保活性位点与反应中间体之间的相互作用适中。

2.2 界面工程法

界面工程是提升电催化剂抗硫性的关键。疏硫界面构筑可通过调控表面组成与形貌，降低硫沉积，促进脱附，维持活性位点可及；铠甲保护策略则通过表面构建

稳定导电的保护层，选择性阻隔硫接触，防止失活，同时保障电子/离子传输。

Zhang^[4]等人报道了具有自清洁特性的二硫化镍电极。他们提出了一种硫排斥策略，通过理论计算与实验证明 NiS_2 表面对硫物种具有排斥作用，接触角达 108° ，可避免脱硫过程中的电压波动。在两电极体系中，该电极在 20 mA cm^{-2} 电流密度下的硫化氢分解电压仅为 0.65 V ，并稳定运行 100 小时。（图 1a-c）Zhang^[5]等构建了石墨烯包覆 CoNi 合金的铠甲型催化剂，应用于硫化氢电解体系。该核壳结构以外层石墨烯为保护层，有效隔离活性组分，防止腐蚀与硫钝化。理论计算表明，材料 C-S 键的能带中心下移，且 S_x^* 中间体生成能较低，说明 C-S 键增强促进了表面硫吸附与析硫活性。该催化剂在 500 小时运行保持结构稳定，展现出优异的抗钝化性能与电子传导能力。（图 1d-f）

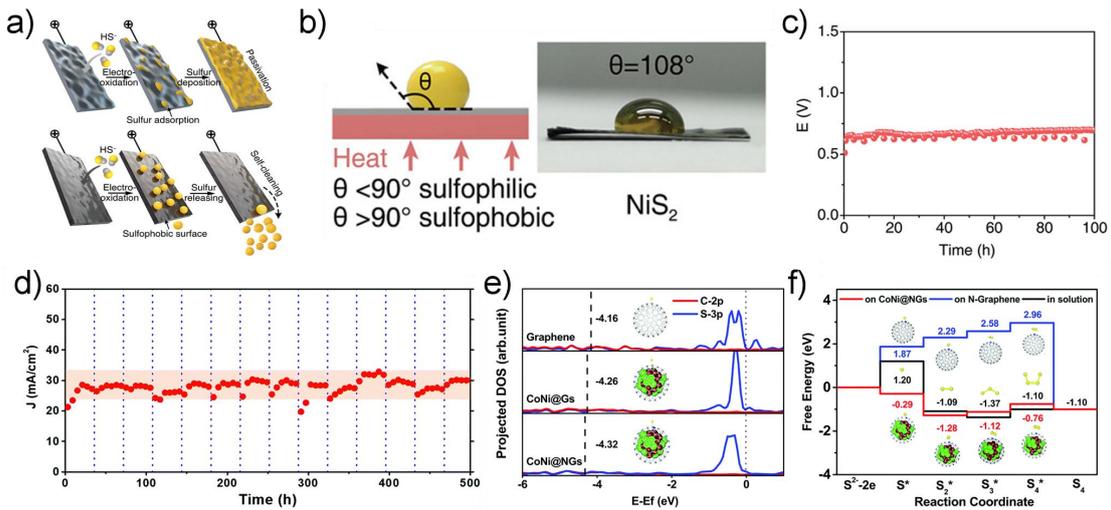


图 1 a) 疏硫 NiS_2 自清洁过程示意图；b) 疏硫 NiS_2 表面硫液滴接触角测试；c) 双功能催化剂电解槽在 20 mA cm^{-2} 下的计时电位曲线；d) $CoNi@NGs$ 在 30 mA cm^{-2} 下的 500 h 稳定性；e) S 吸附于石墨烯、 $CoNi@Gs$ 和 $CoNi@NGs$ 表面的 S 3p 与 C 2p 的投影态密度对比；f) N-石墨烯与 $CoNi@NGs$ 表面多硫化物形成的自由能图。

2.3 催化路径优化促进选择性氧化

催化路径优化通过调控反应路径与产物选择抑制硫钝化，其核心是将硫化氢选择性氧化为可溶性多硫/硫酸盐等高值产物，避免固态硫沉积。促进可溶性硫物种的溶解与传质，减少电极表面积硫，从而提升反应选择性及体系长期稳定性。

Zhou^[6]等人报道了 $NiSe$ 纳米线/NF 催化剂，其在硫化氧化反应中性能突出，仅需 0.49 V vs. RHE 即可达到

100 mA cm^{-2} ，稳定运行超过 500 h。原位光谱表明，反应中 S^{2-} 被选择性氧化为可溶性 $S_2O_3^{2-}$ 与 S_n^{2-} ，而非固态硫，从而避免了硫沉积与电极钝化（图 2a-d）。Nagaiiah^[7]等人提出“电化学-化学”串联策略，在亚硫酸盐介质中将硫化氢定向转化为硫代硫酸钠。基于 Cu_2O 催化剂，该体系在 10 mA cm^{-2} 下仅需 0.20 V vs. RHE ，并实现 91% 的硫代硫酸钠产率。原位光谱证实多硫化物中间体可与亚硫酸盐快速反应，有效抑制硫沉积（图 2e-h）。

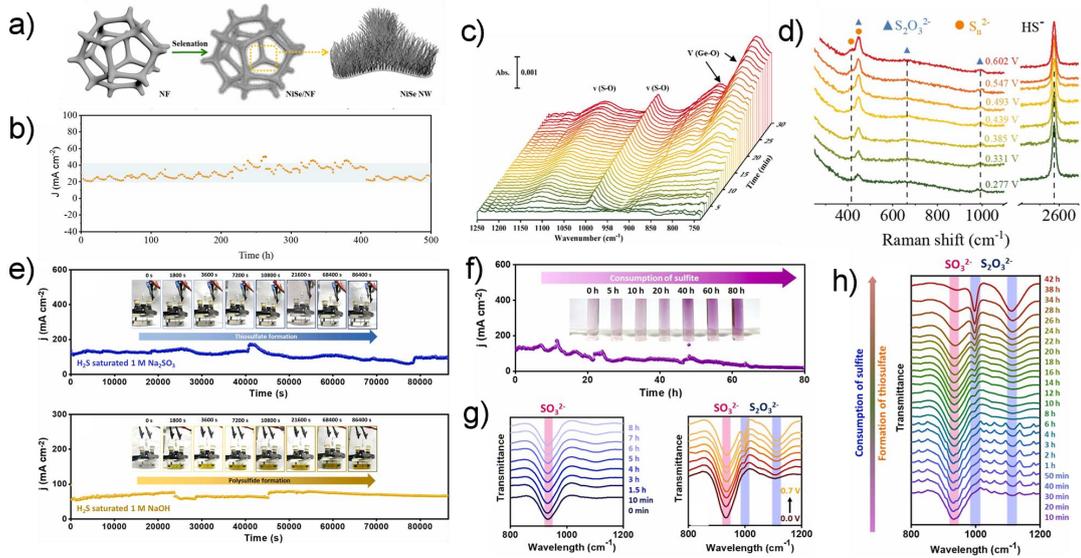


图 2 a) NiSe/NF 原位构筑过程; b) NiSe/NF 在 0.4 V 下的 500 h 耐久性; c) NiSe/NF 原位红外光谱; d) NiSe/NF 原位拉曼光谱; e) Cu₂O@NF 在饱和硫化氢的 1 M Na₂SO₃ 与 1 M NaOH 中的计时电流法对比; f) 不同时间下的计时电流曲线与对应照片; g) 在 1 M Na₂SO₃ 及饱和硫化氢条件下测得的电位依赖红外光谱; h) 计时电流法过程中电解质的原位红外光谱。

2.4 电子结构调节与吸附自由能优化

电子结构调节与吸附自由能优化是设计高效抗硫催化剂的核心策略。其关键在于优化催化剂对中间体的吸附强度，使其既能适度吸附反应物以促进电荷转移与 S-S 键形成，又能促使硫产物及时脱附，避免因过度吸附而转化为固态硫层导致钝化。

Liu 等人证明了自支撑 NiTe@NiMo/NF 电极经历动态重构过程，原位生成的 [MoO₄]²⁻ 基团能够调控并稳定催化活性的 NiTe/NiOOH，利用 [MoO₄]²⁻ 介导的 SOR 反

应中间体吸附能的优化，实现提升 SOR 活性与稳定性，在 0.55 V vs. RHE 下可提供 500 mA cm⁻² 的电流密度，并稳定运行 100 小时。（图 3a-c）Yang^[8] 等人展示了双官能团 Co₃S₄ 纳米线在构建混合海水电解槽中的应用。该电解槽结合了阳极硫离子氧化与阴极海水还原，在 100 mA cm⁻² 下实现了 1.185 kWh⁻³ H₂。DFT 计算揭示了性能提升的机制，在 S₈ 的解吸步骤中 Co₃S₄ 的 (311) 面几乎不需要额外的能垒，表明 Co₃S₄ 在抵抗硫钝化方面具有优势。（图 3d-f）

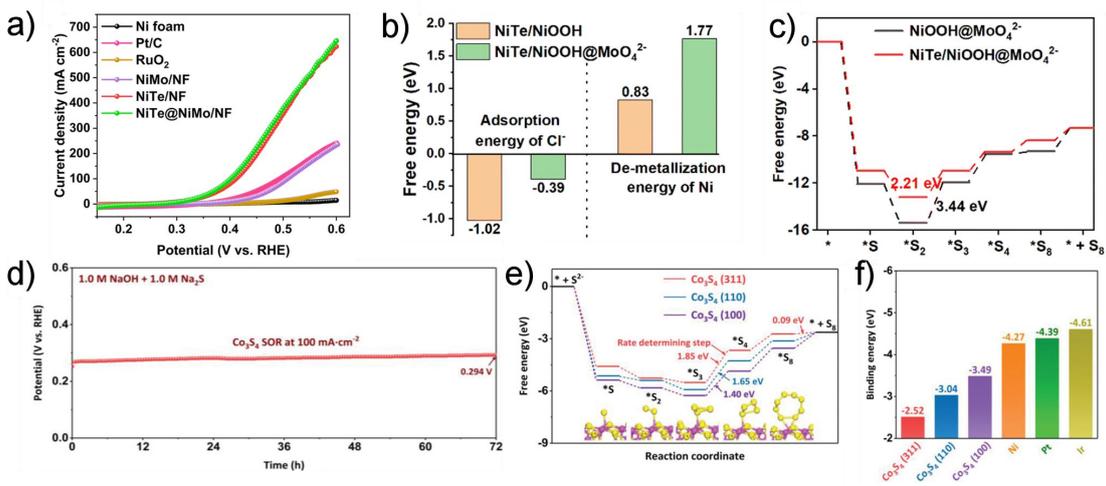


图 3 a) NiTe@NiMo/NF 的 SOR 极化曲线; b) 不同材料模型中 Cl 吸附能及 Ni 脱金属能; c) 不同材料表面吸附自由能图; d) Co₃S₄ 在 100 mA cm⁻² 下的 SOR 耐久性测试; e) Co₃S₄ 不同晶面吸附自由能图; f) S₈ 在不同材料及晶面上的结合能对比。

3 总结

本文针对电催化硫化氢制氢中的阳极硫钝化问题,总结了主流解决策略与研究进展。界面工程通过构建疏硫界面或核壳结构,物理隔绝硫沉积;催化路径优化旨在引导硫向可溶性物种转化,从源头避免电极钝化;电子结构调节通过掺杂、缺陷等手段调控吸附能,实现转化与脱附的平衡。目前仍面临疏硫界面长效稳定、高选择性路径普适性不足、调控机制不明确等挑战。未来需融合材料、表界面科学与原位表征技术,构建高活性、高选择性、抗钝化的催化体系,并优化电解工艺,推动高效稳定的硫化氢制氢技术发展,助力绿氢产业链构建。

参考文献

- [1]淡猛,蔡晴,向将来,等.用于光催化分解硫化氢制氢的金属硫化物[J].化学进展,2020,32(7):917-926.
- [2]段超,唐春,吴梦南,等.电催化分解硫化氢制氢脱硫研究进展[J].天然气化工(C1化学与化工),2021,46(S1):24-30.
- [3]易清风,陈启元,张平民.硫化钠溶液电化学分解制备硫磺和氢气的研究[J].环境科学学报,1998,18(5):539-544.
- [4]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 [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31, 2101922.

[5]Zhang M, Guan J, Tu Y, et al. Highly efficient H₂ production from H₂S via a robust graphene-encapsulated metal catalyst [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 119-126.

[6]Duan C, Tang C, Yu S, et al. Efficient electrocatalytic desulfuration and synchronous hydrogen evolution from H₂S via anti-sulfuretted NiSe nanowire array catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, 324, 122255.

[7]K. Garg, S. Kaur, A. Kumar, et al. Boosted hydrogen production via selective electrooxidation of H₂S to thiosulfate [J]. *Nano Energy*, 2025, 147, 111599.

[8]Xiao Z, Lu C, Wang J, et al. Bifunctional Co₃S₄ Nanowires for Robust Sulfion Oxidation and Hydrogen Generation with Low Power Consumption [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33, 2212183.