**※2022年度广西自然科学奖公示材料**

1. **成果名称：高效钴基制氢催化剂的构建及催化机理研究**（自治区科技成果登记号：2022F012J003149）
2. **拟提名者：**广西壮族自治区教育厅
3. **成果简介**

煤炭、石油和天然气等化石燃料的大量使用，造成了严重的能源危机和严峻的环境问题（如温室效应、全球变暖等）。我国在《能源技术革命创新行动计划（2016—2030年）》中提到，我国目前的能源发展策略主要围绕环境质量改善目标提供清洁能源技术支撑，我国正在建设“蓝天常在，青山常在，绿水常在”的美丽中国，这就要求通过能源技术创新，大幅度减少能源生产过程中的污染排放，提供更清洁的能源产品。据彭博社NEF测算，随着技术规模的扩大和分配效率的提高，2050年之前，世界大部分地区可再生氢的生产成本可降至0.70~1.60美元/公斤，使其在价格上可以与中国、印度、德国和斯堪的纳维亚半岛的天然气价格相竞争。更为乐观的，国际氢能委员会（Hydrogen Council）提出，到2030年，氢气对终端用户的成本下降将达到60%，在个别应用领域，该技术将成为传统燃料的替代品。

目前，常见的清洁能源主要是来自于大自然的水能、风能和太阳能等，然而由于这些能源存在间歇性、能量密度较低、受到地域和气候条件限制等问题，促使人们亟需开发清洁、可持续且高效的能源。氢气（H2）作为一种能量密度高且清洁无污染的能量载体，不仅来源广泛，而且燃烧产物只有水，因此被认为是传统化石燃料最具有潜力的替代品。氢气的来源主要有两种：一种是通过化石燃料或天然气制备；另一种是通过可再生能源制备。在氢气制备方面，中国是世界上最大的制氢国，但我国的主要氢气为通过化石燃料和天然气所制备，可再生能源制氢规模很小。2019年中国的绿氢产量仅为50万吨，但中科院院士欧阳明高认为，**可再生制氢是坚持绿色低碳发展道路的必然选择**。氢能源目前还不能大规模使用，主要是因为成本高昂和储存高风险的问题还没有得到有效解决。

申请人团队主要围绕两个方面开展工作：（1）发展催化活性高、循环使用好的低载量贵金属Co基异质复合催化剂，通过催化水解储氢材料（NaBH4，储氢10.6%，可再生使用，再生产率≥90%）制氢。该种方法可以有效降低氢气在运输、使用中的压力技术风险；同时相对于传统的高载量贵金属催化剂，显著提升了制氢速率，大幅降低了制氢成本，并阐明了制氢的催化机理。（2）发展了系列自支撑非贵金属Co/Fe-基磷化物阴极催化剂和Co-基氧化物阳极催化剂，通过电催化水分解的方法制氢。相对于传统的Pt基阴极催化剂和RuO2/IrO2阳极催化剂，申请人团队发展的催化剂制备方法简单、催化活性高，稳定性好，且在大电流密度下呈现出良好的工业化应用前景，并结合多种表征技术和理论研究，阐明了催化机理。

（一）**发展了系列具有高催化性能和循环稳定性的低载量贵金属水解析氢催化剂并阐释了催化机理。**催化NaBH4水解制氢在移动设备、应急设备抢修、边远地区能源等方面具有很好的补充作用。在催化NaBH4水解制氢方面，催化活性低、循环稳定性差、催化机理不明确是该研究领域的难点。基于以上问题，申请人开发了系列催化剂，包括：褶皱状的N2P-CoP阵列催化剂（*Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *265*, 118584）、Pd纳米簇修饰部分热解的ZIF-67（*Renew. Energy* **2019**, *136*, 1064）、RuP3-CoP纳米片（*J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 8865，**封面论文**）、Ru修饰P空穴增强的CoP（*J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *591*, 221）、均相分散的PdO-Co3O4（*Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16923，**以Hot Paper的形式发表**）等。通过这些工作的开展，有力的解决了催化NaBH4水解制氢领域中催化性能不高和催化机理不明确的问题。为该领域快速的发展奠定了坚实的基础，走在了该领域的前列，获得了国内外同行的高度认和可广泛关注。

（二）**发现了系列具有高催化活性和稳定性的非贵金属电化学水分解阴极和阳极催化剂，并进行了模拟工业化应用全水分解性能评估。**电解水制氢在工业化制氢中占比大约8%左右，每年逐渐提升。电解水制氢可以高效的把风电、水电、太阳能能等不易存储的能源转化为氢能而储存起来，有助于优化国家能源布局，保证能源的充分供应。电解水制氢的关键问题包括（1）高效阴/阳极催化剂的开发，（2）突出的全水分解效能。

**在阴极催化剂方面：**申请人团队开发了系列高性能的自支撑磷化物阵列催化剂，在保证催化剂具有稳定微观结构的同时，也能充分暴露更多活性位点，为高效催化剂开发提供了保证，且优于大部分已报道的催化剂。开发的催化剂包括：褶皱状的N2P-CoP阵列催化剂（*Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *265*, 118584）、CoP阵列HER催化剂（*Nano Energy*,**2015**, *15*, 634）、褶皱状FeP纳米晶HER催化剂（*Nanoscale*,**2015**, *7*, 10974）等10余类；

**在阳极催化剂方面：**申请人团队开发了系列基于电子/界面作用增强的磷化物纳米片、氧化物阵列、氮化物阵列等催化剂，探究催化剂的不同特性与催化性能间的关系，阐释催化机理，并结合理论计算分析机理的合理性。构建的催化剂包括：Co3O4纳米片阵列（*Nano Energy*,**2016**, *25*, 42）、MOF衍生的NiCoPO/NC异质纳米片OER催化剂（*Nano Energy,* **2020***, 69,* 104453）等10余类。

**在全水分解方面**：模拟工业化应用，是催化剂由理论走向商业化的必经阶段，也是电解水制氢领域中的研究难点。基于此，申请人团队系统的开展了全水分解研究，并对所开发的系列催化剂进行了商业化制氢价格评估。如：针状的P掺杂MoS2/CoP双功能全水分解催化剂（*ChemSusChem* **2021**, *14*, 1565）、电子转移增强的CrP-Re2P阵列双功能催化剂（*Electrochimica Acta* **2022**, 139598）、海胆状Ni–Fe羟基氧化物双功能催化剂（*Int. J. Hydrogen Energy* **2020,** *45*, 22427）等10余类。研究发现通过全水分解制备的氢气大约是0.32 $/kg，显示较大的商业应用潜力。同时，该研究为构筑新型高效全水分解电催化剂提供了新思路，获得国内外同行高度关注和认可。

(三) 立足广西自然资源特色，以绿色氢能源的发展为研究主题，通过化学和电化学的方法来实现高效的氢能源催化剂的制备，通过探究催化剂的结构与性能间的关系，探究其催化机理，同时结合模拟商业化应用装置，评估催化剂工业化应用前景（*Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *265*, 118584；*J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 8865）。相对于国际上同类型的其它工作，大部分催化剂制备繁琐费时，催化活性和稳定性不足，催化机理不明确等。而该系列工作发展的大部分催化剂合成方法简易可控，具有自支撑结构，微观结构稳定，可以暴露更多的活性位点，能加速电解质/溶质的传输，从而获得更高的催化活性和稳定性。该研究成果不仅实现了同一个催化剂在催化水解制氢和电催化制氢中的互通性，也阐明了影响催化性能变化的主要因素。该研究为更深入的设计和构建高性能的催化/电催化制氢催化剂提供了开阔的研究思路，也为相关催化机理的阐释提供了坚实的理论基础。

1. **代表性论文（专著）目录（不超过8篇）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 排序 | 类型 | 论文专著名称 | 年卷页（版号） | 发表日期 | 作者 | 署名单位 | 刊名 | 通讯作者 | 他引次数 | 检索数据库 | 广西单位是否署名 | 附件编号 |
| 1 | 论文 | Rugae-like Ni2P-CoP nanoarrays as a bi-functional catalyst for hydrogen generation: NaBH4 hydrolysis and water reduction | 2020, 265, 118584. | 2019.12.30 | 郭静雅、王本志、杨丹丹、万梓霞、闫普选、田建袅、Tayirjan Taylor Isimjan、杨秀林 | 广西师范大学、沙特阿拉伯基础工业公司 | Applied Catalysis B: Environmental | 杨秀林、Tayirjan Taylor Isimjan | 54 | Science Citation Index Expanded | 是 | 1 |
| 2 | 论文 | Hierarchically structured rugae-like RuP3-CoP arrays as robust catalysts synergistically promoting hydrogen generation | 2019, 7 (15), 8865-8872. | 2019.1.14 | 郭静雅、吴崇备、张继芳、闫普选、田建袅、沈星灿、Tayirjan Taylor Isimjan、杨秀林 | 广西师范大学、沙特阿拉伯基础工业公司 | Journal of  Materials Chemistry A | 杨秀林、Tayirjan Taylor Isimjan | 34 | Science Citation Index Expanded | 是 | 2 |
| 3 | 论文 | Palladium nanoclusters decorated partially decomposed porous ZIF-67 polyhedron with ultrahigh catalytic activity and stability on hydrogen generation | 2019, 136, 1064-1070. | 2018.9.20 | 吴崇备、郭静雅、张继芳、闫普选、赵彦春、田建袅、沈星灿、Tayirjan Taylor Isimjan、杨秀林 | 广西师范大学、沙特阿拉伯基础工业公司 | Renewable Energy | 杨秀林、Tayirjan Taylor Isimjan | 36 | Science Citation Index Expanded | 是 | 3 |
| 4 | 论文 | Ceria-Induced Strategy To Tailor Pt Atomic Clusters on Cobalt-Nickel Oxide and the Synergetic Effect for Superior Hydrogen Generation | 2018, 6 (6), 7451–7457. | 2018.4.29 | 吴崇备、张继芳、郭静雅、孙林欣、明君、 董海林、赵彦春、田建袅、杨秀林 | 广西师范大学、中国科学院长春应化研究所 | ACS Sustainable Chemistry & Engineering | 杨秀林、赵彦春、明君 | 28 | Science Citation Index Expanded | 是 | 4 |
| 5 | 论文 | Tailoring the nanostructure and electronic configuration of metal phosphides for efficient electrocatalytic oxygen evolution reactions | 2020, 69, 104453. | 2019.12.27 | 王长水、陈伟宾、苑丁、 钱尚书、蔡丹丹、蒋卷涛、张山青 | 广西师范大学、澳大利亚格里菲斯大学 | Nano Energy | 蔡丹丹、张山青 | 86 | Science Citation Index Expanded | 是 | 5 |
| 6 | 论文 | CoP nanosheet assembly grown on carbon cloth: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen generation | 2015, 15 (0), 634-641. | 2015.5.21 | 杨秀林、卢昂又、朱艺涵、Mohamed Nejib Hedhili、敏世雄、黄国伟、李连忠 | 沙特阿卜杜拉国王科技大学 | Nano Energy | 李连忠 | 288 | Science Citation Index Expanded | 否 | 6 |
| 7 | 论文 | Highly acid-durable carbon coated Co3O4 nanoarrays as efficient oxygen evolution electrocatalysts | 2016, 25, 42-50. | 2016.4.19 | 杨秀林、李河南、卢昂又、敏世雄、Zacharie Idriss、Mohamed Nejib Hedhili、黄国伟、Hicham Idriss、李连忠 | 沙特阿卜杜拉国王科技大学、沙特阿拉伯基础工业公司 | Nano Energy | 李连忠 | 124 | Science Citation Index Expanded | 否 | 7 |
| 8 | 论文 | Rugae-like FeP nanocrystal assembly on a carbon cloth: an exceptionally efficient and stable cathode for hydrogen evolution | 2015, 7 (25), 10974-10981. | 2015.5.22 | 杨秀林、卢昂又、朱艺涵、敏世雄、Mohamed Nejib Hedhili、韩宇、 黄国伟、李连忠 | 沙特阿卜杜拉国王科技大学 | Nanoscale | 李连忠 | 104 | Science Citation Index Expanded | 否 | 8 |
| 合计 | | | | | | | | | 754 | / | / | / |

**五、 候选人姓名**

**杨秀林、田建袅、蔡丹丹、李连忠、郭静雅、吴崇备**

**六、候选单位名称**

**广西师范大学**