

电解水制氢技术:进展、挑战与未来展望

张正 宋凌珺

Hydrogen production by water electrolysis: Advances, challenges and future prospects

ZHANG Zheng, SONG Lingjun

引用本文:

张正, 宋凌珺. 电解水制氢技术: 进展、挑战与未来展望[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(2): 282-295. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2024.06.03.004

ZHANG Zheng, SONG Lingjun. Hydrogen production by water electrolysis: Advances, challenges and future prospects[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(2): 282–295. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.06.03.004

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2024.06.03.004

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电解水阳极析氧替代反应及高效催化剂研究进展

Recent advances in alternative oxidation reactions for water splitting and their efficient electrocatalysts 工程科学学报. 2024, 46(4): 744 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.07.04.003

电解水制氢技术及大电流析氧反应研究与展望

Research and perspectives on electrocatalytic water splitting and large current density oxygen evolution reaction 工程科学学报. 2023, 45(7): 1057 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.09.20.005

氧化物负载单原子电解水催化剂的载体效应

Support effects of oxide-supported single-atom water electrolysis catalysts 工程科学学报. 2024, 46(2): 255 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.07.13.003

质子交换膜电解制氢氢气渗透研究进展

Review of hydrogen permeation in PEM water electrolysis 工程科学学报. 2022, 44(7): 1274 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.08.02.003

催化材料服役行为的同步辐射原位X射线研究

Operando X-ray study of service behavior of catalytic materials based on synchrotron radiation 工程科学学报. 2021, 43(6): 721 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.11.03.004

高性能自支撑氧催化电极基底材料的研究进展

Substrate materials for high performance self-supporting oxygen catalytic electrodes 工程科学学报. 2023, 45(7): 1086 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.06.21.005 工程科学学报,第 47 卷,第 2 期: 282-295, 2025 年 2 月 Chinese Journal of Engineering, Vol. 47, No. 2: 282-295, February 2025 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2024.06.03.004; http://cje.ustb.edu.cn

电解水制氢技术:进展、挑战与未来展望

张 正, 宋凌珺[∞]

北京航空航天大学交通科学与工程学院,北京 102200 ⊠通信作者, E-mail: songlingjun@buaa.edu.cn

摘 要 实现全球碳中和是各国在 2050 年制定的重要目标之一,旨在减缓气候变化的不良影响.氢能作为一种极具潜力的清 洁能源,凭借其高能量密度、零碳排放、可再生性强等特性,被视为实现能源转型与应对气候变化的重要载体.为了实现这些 目标,利用电解水制取氢气已经成为解决全球碳中和问题的重要关键方案之一.本文综述了碱性电解水、质子交换膜电解 水、阴离子交换膜电解水和固体氧化物电解水制氢技术的最新进展,并对这四种电解水技术的工作原理、结构特点以及优缺 点进行了详尽比较.此外,总结了电解水制氢催化剂材料的研究进展,尤其是新型材料的开发与结构优化,旨在提升材料的催 化活性与稳定性.讨论了海水电解制氢和耦合制氢等新兴技术,强调通过电解质组成优化、高效双功能催化剂开发及利用小 分子氧化反应热力学优势,可有效提升电解水制氢效率和系统稳定性.最后,提出了电解水制氢技术的发展趋势与未来研究 方向,包括提升催化剂性能、降低电解过程能耗、开发新型电解设备等,旨在促进电解水制氢技术的进步,助力全球碳中和目 标的实现,并为未来的研究提供参考与指导.

关键词 碳中和;氢能;电解水制氢;催化剂;电极材料

分类号 TK91

Hydrogen production by water electrolysis: Advances, challenges and future prospects

ZHANG Zheng, SONG Lingjun[™]

School of Transportation Science and Engineering, Beihang University, Beijing 102200, China Corresponding author, E-mail: songlingjun@buaa.edu.cn

ABSTRACT Achieving global carbon neutrality is one of the key targets set by countries in 2050 to mitigate the adverse effects of climate change. As a clean energy with great potential, hydrogen energy is an important energy solution for this transition because of its high energy density, zero carbon emission, and strong renewability. Electrolytic water hydrogen production has emerged as a key solution for achieving global carbon neutrality goals. This paper investigates the progress and potential of various electrolysis methods, including alkaline water electrolysis, proton exchange membrane (PEM) electrolysis, anion exchange membrane (AEM) electrolysis, and solid oxide electrolyzer cell (SOEC) electrolysis, alongside emerging technologies such as seawater electrolysis and coupled hydrogen production. Alkaline electrolytic water hydrogen production technology occupies an important position in industrial applications owing to its high maturity, low cost and reliability, yet it faces challenges such as current density and gas cross-mixing. PEM technology, known for its high current density, gas purity, and compactness, is hindered by high costs and material corrosion. AEM technology offers cost benefits by avoiding precious metal catalysts and being compatible with low-concentration electrolytes; however, its development is still in the early stages. SOEC technology is promising for its high efficiency at high temperatures but is still in the experimental stage owing to issues such as catalyst deactivation and equipment lifespan. In addition, innovative methods such as seawater electrolysis and coupled hydrogen production path, although seawater treatment poses technical challenges.

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFE0100200)

Coupled hydrogen production, which links with other small molecule oxidation reactions, improves hydrogen production efficiency but requires further advancements in electrode material selection and reaction rate optimization. Moreover, research is focused on electrolyte additives, such as sulfates, carbonates, and other anionic inhibitors, to improve electrolysis efficiency and reduce corrosion. In catalyst development, new materials and structural improvements are under exploration for improving catalyst activity, stability, and cost-effectiveness. By optimizing system design and component synergy, electrolysis technology for hydrogen production is developing toward improved catalyst performance, reduced energy consumption, and efficient equipment. In particular, integrating electrolytic hydrogen production with renewable energy systems, such as solar and wind, offers an environment-friendly and economical hydrogen production model. In summary, this paper summarizes the current achievements and challenges in electrolysis technology for hydrogen production will significantly contribute to global carbon neutrality. Governments should implement more supporting policies to promote the commercial application and market growth of this technology, ensuring that it can play a more important role in the future energy transition.

KEY WORDS carbon neutral; hydrogen energy; hydrogen production by water electrolysis; catalyst; electrode material

随着全球气候的变化以及能源安全问题的加 剧,氢能作为高效且环保的能源载体备受瞩目.多 国政府积极出台政策支持氢能产业发展,其中美 国、德国和中国尤为突出.美国是最早将氢能定位 为构建未来能源社会的基本载体的国家之一.美 国早在 2001 年便提出氢能发展计划,旨在构建 "氢经济"模式;德国则在天然气管道中融合可再 生能源氢气,并投入巨资推动氢能技术创新;中国 则通过一系列政策规划,明确了氢能产业发展的 宏伟蓝图,旨在实现能源结构的绿色转型^[1].

电解水制氢作为清洁、可持续的氢气生产方 式,具有显著优势.其无污染、零排放的特点有助 于应对全球变暖,同时与多种可再生能源高度兼 容,能有效解决可再生能源发电的间歇性和不可 预测性问题.通过电解水制氢,多余的可再生能源 电力得以有效存储,增强了电力系统的灵活性与 效率,确保了电网的稳定运行.此外,高纯度氢气 可直接应用于燃料电池和高端化工领域,降低了 生产成本.

截至 2023 年,我国氢气产能结构中约 70% 依 旧依赖于化石能源制氢及工业副产氢,而电解水 制氢仅占 30%.依据中国氢能联盟的预测,未来我 国可再生能源制氢的比例将会逐年增加,预期到 2050 年,大约 70% 的氢气将通过可再生能源电解 水制备,而其余 30% 则由化石能源制取及其他制 氢技术提供^[2-4].随着可再生能源发电比例的提升, 电解水制氢技术将为实现大规模氢能生产提供关 键支撑,推动构建更加可持续和环境友好的能源 体系.

电解水制氢技术通过电能将水分解为氢气和 氧气,历经数十年的发展,电解水制氢技术现已涵 盖四种主要类型^[5-8]:碱性电解水(Alkaline water electrolysis, AWE)、质子交换膜电解水(Proton exchange membrane water electrolysis, PEM)、阴离 子交换膜电解水(Anion exchange membrane water electrolysis, AEM)以及固体氧化物电解水(Solid oxide electrolysis cell, SOEC).近年来,电解水制氢 领域取得显著进展,不仅在于传统电解技术,海水 电解制氢与耦合制氢等创新方法亦受瞩目.海水 电解制氢凭借其丰富资源潜力吸引关注,但海水 中的复杂成分处理成为技术瓶颈.耦合制氢则通 过与其他小分子氧化反应的结合,可以提升制氢 效率与速率,但工程上则需攻克电极材料选择及 反应速率优化等难题.

本文综述了电解水制氢的四大主流技术(碱 性、质子交换膜、阴离子交换膜、固体氧化物电解 水制氢)的工作原理、结构特征及其优缺点对比, 为技术选型提供了依据.同时,聚焦于电解水催化 剂的最新研发动态,特别是新型材料的开发与结 构创新,旨在提升催化效能,加速技术进步.此外, 本文还探讨了包括海水电解与耦合制氢在内的其 他制氢路径,展望了电解水制氢技术的未来发展 趋势与研究方向,强调了其在推动全球碳中和目 标实现中的关键作用.总体而言,本文的研究不仅 总结了当前成果,更为电解水制氢领域的深入探 索与未来发展提供了参考与指导.

1 电解水技术

电解水技术是利用电能将水分解成氢气(H₂)和氧气(O₂)的过程,电解水的基本反应如式(1) 所示.

$$2H_2O \xrightarrow{\mathbb{R}} 2H_2 \uparrow +O_2 \uparrow \qquad (1)$$

在标准条件下(101325 Pa, 25 ℃),水分解成氢 气和氧气的理论最小电压为1.23 V,理论电压受限 于阳极析氧反应的高标准还原电位.然而,实际操 作中由于多步电子转移过程的活化能需求,所需 电压远超此理论值.为加速反应,需施加额外过电 势,通常电池电压需达到 2~3 V 或更高,以克服电 解槽内电解质及电池组件的动力学和欧姆电阻^[9]. 电池的极化曲线图如图 1 所示,电池电压由可逆 过电压、欧姆过电压、活化过电压和浓差过电压 四部分组成^[10].



自18世纪以来,电解水制氢技术不断发展,基 于电解质、操作条件以及离子(OH-、H+、O²⁻), 发展了四种类型的技术,分别是碱性、质子交换 膜、阴离子交换膜和固体氧化物电解水技术.表1 详细列出了这四种技术的特点,并阐述了它们各 自的优势与不足[11-12].碱性电解水技术起步早,技 术成熟度较高,已实现商业化应用.然而,该技术 存在环境污染、设备腐蚀、制氢效率较低以及启 停响应缓慢等缺陷,限制了其在高波动性可再生 能源即时存储和高效转化的能力.相比之下,质子 交换膜电解水技术展现出了较高的电解效率,结 构紧凑且动态响应速度快,能够快速调整氢气产 量以应对电力系统需求的变化或能源波动.该技 术已初步实现商业化,但高昂的设备成本、贵金属 催化剂的使用以及质子交换膜等核心材料研究上 的不足,阻碍了商业化的应用.阴离子交换膜电解 水技术融合了碱液和质子交换膜电解水技术的优 点,成本较低且响应快,虽然该技术仍处于研发阶 段,但商业前景被看好.固体氧化物电解水技术属 于高温电解水制氢领域,表现出最高的电解效率. 但是催化材料的快速失活、设备寿命有限和成本 高等问题,使得这项技术仍停留在实验验证阶段.

工程科学学报,第47卷,第2期

2 碱性电解水制氢

碱性电解水制氢技术是一项成熟的工业制氢 技术,已经实现了兆瓦级别的商业应用^[13].该技术 于 1789年由 Troostwijk和 Diemann首先发现,经 过多次技术迭代更新,至 1939年,首个工业级大 规模碱性电解水装置投入运行,H2产能(标准状态)达10000 m³·h^{-1[14]}.二十世纪后,成功安装了超 过 400个工业碱性电解槽,并广泛应用于工业生 产中.然而,碱性电解水技术仍面临若干挑战,其 中最主要的是受限的电流密度(0.1~0.5A·cm⁻²), 这是由于氢氧根离子迁移速度较慢,以及使用了 具有腐蚀性的电解质(如 KOH).此外,由于现有的 隔膜无法完全阻止气体从一个半电池向另一个半 电池的渗透,导致碱性电解水过程中产生的氢气 纯度较低(约为 99.9%).

2.1 碱性电解水制氢的工作原理

碱性电解槽是电解水制氢的主要场所,核心 部件包括阴极电极(Cathode electrode)、阳极电极 (Anode electrode)、隔膜(Membrane, MEA)、流场 分离板(Flow field separation plate)、气体扩散层 (Gas diffusion layer, GDL)和双极板(Bipolar plate) 等,其主要结构和工作原理如图 2 所示^[11].槽内电 解液经隔膜分隔成阴极与阳极区域,隔膜允许 氢氧根离子和水分子通过,也能分离氢气和氧气, 以此确保产物纯净与安全.两个电极均浸在含有 20%~40%的NaOH或KOH的水溶液中.电化学水 分解由两个单独的半电池反应组成,分别为阴极 处的析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)和 阳极处的析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER), 如式(2)、(3)所示.

阴极: $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$ (2)

阳极:
$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$
 (3)

在两个电极之间接通直流电之后,电子从电 源的负极流到阴极,水与电子在阴极处反应生成 氢气和氢氧根离子.为了维持电荷平衡,氢氧根离 子穿过隔膜从阴极迁移至阳极,在阳极失去电子 生成氧气.释放出的电子随后返回到电源的正极, 形成闭合电路.

目前,一些碱性电解槽采用了微间隙或零间隙结构,目的是通过减少电极与隔膜之间的距离 来降低电阻,进而提高电流密度,增强整体的电解 效率和产氢速率.微间隙和零间隙结构如图 3(a) 和 (b)所示^[15],通过使电极与隔膜紧密接触,可以

	rable r companson of amer	ent nyurogen production teenne	Siogles by water electrolysis	
Parameter	AWE	PEM	AEM	SOEC
Pressure/Pa	$10^{5} - 3 \times 10^{6}$	$10^{5} - 3 \times 10^{6}$	$10^5 - 3.5 \times 10^6$	10 ⁵
Temperature/°C	60–80	50–90	50–90	600-1000
Current density/($A \cdot cm^{-2}$)	0.2–0.5	1.0-3.0	0.8–2.5	0.3–2.0
Voltage/V	1.4–3	1.4–2.5	1.4–2.0	1.0–1.5
Energy consumption rate (at standard conditions)/ $(kW \cdot h \cdot m^{-3})$	4.2–5.9	4.2-4.6	4.2-4.6	>3
Electrolytic efficiency	59%-70%	65%-82%	60%-75%	85%-100%
Hydrogen purity	99.5%-99.9998%	99.9%-99.9999%	99.9%-99.9999%	99.9%
$\operatorname{Cost}/(\$ \cdot kW^{-1})$	880–1650	1540–2550	Unmeasured	>2000
Service life/kh	60–120	60–100	10–30	8–20
Cathode catalyst	Ni	Pt/C	Ni	Ni/ Yttria-stabilized zirconia (YSZ)
Anode catalyst	Ni	IrO ₂	Ni or Ni Fe Co alloy	LSCF (La,Sr,Co,Fe), LMS (La,Sr,Mn)
Gas diffusion layer	Nickel net	Titanium mesh/Carbon cloth	Foam nickel/Carbon cloth	Nickel net /Foam
Bipolar plate	Stainless steel/Nickel-plated stainless steel	Platinum/Gold coated titanium or titanium	Stainless steel/Nickel-plated stainless steel	Cobalt-plated stainless steel
Cathode reaction formula	$4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 4\mathrm{e}^{-} \rightarrow 2\mathrm{H}_{2} + 4\mathrm{OH}^{-}$	$4\mathrm{H^{+}} + 4\mathrm{e^{-}} \rightarrow 2\mathrm{H_{2}}$	$4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 4\mathrm{e}^{-} \rightarrow 2\mathrm{H}_{2} + 4\mathrm{OH}^{-}$	$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 4\mathrm{e}^{-} \rightarrow 2\mathrm{H}_{2} + 2\mathrm{O}^{2-}$
Anode reaction formula	$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow 4\mathrm{H}^{+} + \mathrm{O}_{2} + 4\mathrm{e}^{-}$	$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$2\mathrm{O}^{2-} \rightarrow \mathrm{O}_2 + 4\mathrm{e}^-$
Total equation	$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\rightarrow2\mathrm{H}_{2}+\mathrm{O}_{2}$	$2 H_2 O \rightarrow 2 H_2 + O_2$	$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow 2\mathrm{H}_{2} + \mathrm{O}_{2}$	$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$
Electrolyte	KOH/NaOH (5 mol \cdot L ⁻¹)	Solid polymer electrolyte (SPE)	Divinylbenzene (DVB) polymer carrier with 1 mol·L ⁻¹ KOH/NaOH	Yttria-stabilized zirconia (YSZ)
Commercialization process	TRL-9 (commercialized)	TRL-7 (preliminary commercialization)	TRL-5 (development phase)	TRL-5 (development phase)
Advantage	Mature technology; industrial applications commercialized; no precious metals needed for electrocatalysts; relatively low cost; long-term stability	Commercial technology; operate at higher current density; high gas purity; compact system design; fast response speed	No precious metals needed for electrocatalysts; low concentration (1 mol·L ⁻¹ KOH) liquid electrolyte	High operating temperature; high efficiency
Disadvantage	Limited current density; gas crossing; high concentration (5 mol·L ⁻¹ KOH) liquid electrolyte; slow response	High component cost; precious metal electrocatalyst; acid electrolyte	Limited stability; membrane material technology development; equipment amplification to be verified	Limited stability; still under development

- ― 1	不同由解水制复技术对比[11-12
XX I	小时电肝小时纪汉小小儿

 Table 1
 Comparison of different hydrogen production technologies by water electrolysis^[11–12]

显著降低欧姆损耗^[15-16]. 根据电路连接方式的不同, 电解槽可以分为单极和双极两种结构. 单极结构如图 4(a) 所示, 这种结构的特点是电极呈平行排列, 具有结构简单、寿命长等优点. 但是, 单极结构要求每个电池单元之间相互独立, 并需要复杂的外部连接电路, 这不仅增加了材料成本, 还可能导致额外的功率损失. 双极结构如图 4(b) 所示, 每个电解槽的阳极和阴极依次串联, 与单极结构相比, 这种布局使电解槽结构更加紧凑和电解效率高的特点^[17]. 但是, 双极结构在设计和制造过程中

需要更高的精度,以避免电解质和气体的泄漏^[7]. 正因为如此,双极电解槽在设计和制造上更具挑 战性,但由于其在性能和效率上的优势,使得其相 较于单极电解槽在实际应用中更为普遍.

电解槽是整个 AWE 系统的核心,但只是其中的一部分.为了保证生产高纯度的氢气,还需要一些辅助部件.整个 AWE 系统如图 5 所示^[15].主要包括以下几个部分:①输入调节单元,即电解液、冷却水和去离子水,其用于调节电解液温度、流速和浓度;②产量调节单元,即气液分离系统(含气



Fig.2 Schematic of the working principle of alkaline water electrolysis^[11]





液分离器、洗涤器、冷却器、气水分离器等)和净 化系统(包括冷却器,冷凝器,干燥塔等),该单元 用于气体净化和收集储存;③电源单元,电流将直 接影响反应过程,特别是与可再生能源耦合后,通 过变压器和整流器来适应堆电流和电压特性,可 以提高电流的准确性和稳定性.

2.2 碱性电解水的研究进展

尽管碱性电解水技术仍有优化空间,例如提高电流密度和减少气体交叉混合.为克服这些挑战,需要开发新的电极材料和隔膜技术.在这方面,许多研究机构和组织正在积极进行研究,旨在提升碱性电解水制氢的效率并降低生产成本.通过材料科学的进步和技术创新,有望进一步增强碱性电解水制氢技术的竞争力,使其在未来的能源市场上扮演更重要的角色^[18].

Liu 等^[19] 研发的 MoS₂@Ni_{0.96}S异质结混合结构在 10 mA·cm⁻²电流密度下, HER 和 OER 的过电位分别为 104 mV 和 182 mV, 实现低至 1.86 V 的电池电压进行水分解, 且具有 15 h 的良好稳定性. Qazi 等^[20] 研发的纳米异质结构电催化剂 NiCo-NiCoO₂@Cu₂O@CF,在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液, 10 mA·cm⁻²的电流密度中, HER 和 OER 的过电位分别为 133 mV 和 327 mV, 塔菲尔斜率接近, 表明了良好的催化动力学, 电解水电池电压为 1.69 V, 并能在高电流密度下稳定工作. Xu 等^[21] 设计的 NiCoP 纳米片(NiCo_(nf)-P), 源自二维金属有





Fig.4 AWE electrolyzer structure^[17]: (a) monopolar electrolyzer; (b) bipolar electrolyzer



Fig.5 Schematic of the AWE system^[15]

机骨架化合物 (Metal organic framework, MOF)展示 了卓越的电催化活性,尤其在1 mol·L⁻¹ KOH电 解质溶液, 电流密度 100 mA·cm⁻²时, HER 和 OER 的过电位分别为 37 mV 和 1435 mV, 远低于市场 上的 Pt/C(43 mV) 和 IrO₂(1.504 V) 催化剂, 且塔 菲尔斜率更优. Jin 等^[22]合成了 Ni 掺杂碳负载的 Ni-Mo-O/Ni₄Mo纳米界面电催化剂(Ni-Mo-O/ Ni₄Mo@NC),在10 mA·cm⁻²的电流密度下,显著 降低了 HER 的过电位(在碱性条件下为 61 mV, 中 性条件下<60 mV), 优于未掺杂的 Ni-Mo-O, 表明 了增强的电催化活性和更优的塔菲尔斜率. Lv 等[23] 设计的Co₂P/N@Ti₃C₂T_x@NF多异质结构,表现出 了极低的 HER 过电位(15 mV)和优秀的塔菲尔斜 率(30 mV·dec⁻¹),在长周期稳定性测试中仅 20 mV 的过电位浮动,证明了其在碱性介质中作为 HER 催化剂的高效性和稳定性.

碱性电解水制氢电催化剂的未来发展方向将 集中在开发低成本的非贵金属催化剂,如过渡金 属(镍、钴、铁等)及其化合物;利用先进的材料科 学和纳米技术,设计具有高度可控结构的催化剂, 如单原子催化剂、二维材料、多孔材料、核壳结构 等,以提高催化效率和选择性,降低过电位,优化 电化学反应路径.研发在不同 pH 值、温度和压力 条件下都能高效工作的电催化剂,尤其是能在实 际工业操作条件中长期稳定使用的催化剂,减少 维护成本,延长电解槽运行周期.

3 质子交换膜电解水制氢

为了解决碱性电解水技术中存在的电流密度 低和碱液腐蚀问题,通用电气公司在1966年开发 并推出了质子交换膜电解槽.在此技术中,水在含 质子交换膜的电解池中电解,膜促进质子传导并 防止氢氧混合,提升氢气纯度.该技术核心部件为 阴极、阳极和质子膜,常用电极材料包括铂(Pt)、 钌(Ru)、铱(Ir)及其合金与碳材料,电解质为去离 子水. PEM 电解槽的操作温度通常在 50~80 ℃ 之 间,而最佳温度范围取决于所使用的特定催化剂 和膜材料[24-25] 生成气体的压力也会影响电解槽的 效率和性能,为了平衡效率与性能,PEM 电解槽通 常在10⁵~3×10⁶ Pa的压力下运行.电解时的电流 密度对电解槽的效率和耐久性有着重要影响. PEM 电解水技术能够在较低的温度(30~80℃)下 以较高的电流密度(1~2 A·cm⁻²)运行,并且能够 产生极高纯度(高达 99.999%)的氢气[26-27].这一特 点使得 PEM 电解槽成为一种高效且有前景的制 氢技术.

3.1 质子交换膜电解水制氢工作原理

PEM电解槽的主要部件分别是膜电极组件

(由质子交换膜和阳极电极材料、阴极电极材料组成)、气体扩散层、隔板(双极板)和端板^[28]. PEM 的阴极和阳极化学反应如式 (4)、(5) 所示:

阴极:
$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$$
 (4)

阳极:
$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$$
 (5)

在电解过程中,水在阳极室被氧化生成氧气和氢离子,氢离子与外部电路的电子在阴极室反应生成氢气.质子交换膜分隔阳极和阴极隔室并且防止阴阳两极气体交叉,从而使得阳极和阴极产生的气体能够被单独收集,保证了高纯度并防止了爆炸性气体混合物的形成^[29-31]. PEM 电解水制氢的主要结构和工作原理如图 6 所示^[11].

质子交换膜使用最广泛的膜是 Nafion 膜(型号包括 115、117 和 212).电极材料通常基于贵金 属电催化剂,阳极用于析氧反应的催化剂一般是 IrO₂,而阴极则常用碳载 Pt^[32].多孔钛或钛网和碳 布被用作阳极和阴极的气体扩散层.不同流场设 计的双极板由涂有铂或金的钛材料制成,用作隔 板和端板.在这些不同的流场设计中,直线平行流 场设计的隔板已经显示出更好的性能,尤其是在 PEM 电解槽中^[33],这些隔板的价格较为昂贵,约占 电池总成本的 48%^[18].

3.2 质子交换膜电解水的研究进展

为了进一步降低质子交换膜电解水制氢成本 至 2050 年目标(H₂成本低于 200 \$·kW⁻¹)^[18], 需应 对多项挑战:探索低成本效益的过渡金属替代铂 族金属、去除双极板昂贵涂层、采用经济材料重 设双极板,并减小膜厚以提升电池效率.

Xie 等^[34] 开发的1T-2HMoS₂NS/CFP集成电极, 在 PEM 电解中展现出了低至 192 mV 的过电位和 44 mV·dec⁻¹的塔菲尔斜率,表明了优异的 HER 性

能和较低的催化活性依赖性. Tajuddin 等^[35]提出 的 Ni 掺杂的石墨烯封装的 NiMo 阴极催化剂, 在 保持 2.2 V 的恒定槽电压下,进行了 100 h 的单槽 质子交换膜电解槽的稳定性试验,仍保持高度电 化学稳定性,证明了其在酸性环境中作为 HER 催 化剂的长效性能. Brito 等^[36]研究的 (FeP/CB) 催化 剂作为铂基催化剂的替代,能在10 mA·cm⁻²电流 密度下实现 252 mV 的过电位,接近铂催化剂的表 现,显示出过渡金属磷化物在 HER 中的潜力. Jiang 等^[37]设计了 Ir 膜修饰的WO_x纳米棒 (Ir@WO_xNRs) 作为 OER 电极, 表现出卓越的电化学性能和稳定 性. 在 2 V 电位下, 电流密度达到 2.2 A·cm⁻², 而在 0.5 mA·cm⁻²的恒定电流密度下进行了长达 1030 h 的稳定性测试,其可接受的降解率为49.7 μV·h⁻¹. Jiang 等^[38] 设计了非均相IrRu涂层的WO3纳米阵列 电极,研究了其在酸性条件下的 OER 活性和稳定 性. 在 10 mA·cm⁻²下的过电位为 245 mV, 相较于 商用IrO₂(290 mV)具有出色的电催化活性和稳定 性. Min 等^[39] 研发的 IrO_x/W - TiO₂电催化剂, 在 PEM 电解槽中展示了高于未掺杂 IrO2的质量活性, 且在贵金属负载小于 0.2 mg·cm⁻²时, 1.602 V 电压 下, 电流密度达到1A·cm⁻². 低贵金属负载条件 下也能达到可观的电流密度. Zhang 等^[40] 研发的 Ru@Ir-O核壳结构纳米催化剂,通过材料设计在 OER 中达到了低至 238 mV 的过电位和较高的质 量活性,相比商用IrO2有显著性能提升,体现了核 壳结构和应变效应在优化催化性能方面的优势.

PEM 电解水技术目前的研究焦点集中在非贵金属或贱金属基催化剂,如过渡金属氮化物、磷化物、硫化物及其复合材料,减少对昂贵的铂族金属依赖;利用先进的纳米技术和材料科学,设计具有



Fig.6 Schematic of the working principle of PEM water electrolysis^[11]

高度表面积、多孔结构、界面工程化的催化剂,如单 原子催化剂、二维材料、分级结构等,以优化催化 位点的暴露和反应路径,提高催化效率和选择性.

4 阴离子交换膜电解水制氢

相较于传统质子交换膜电解水技术, 阴离子 交换膜电解水技术采用阴离子交换膜分离产生的 氢气和氧气, 该技术具有成本更低、性能更高、电 解液 pH 值可调节、电解液浓度要求较低以及氢气 产率更高等优点. 然而, 该技术也面临着一些挑 战, 如膜的稳定性和在碱性条件下的电极腐蚀问 题. 因此, 研究人员正在不断努力改进阴离子交换 膜电解水技术, 以提高其性能和稳定性, 从而推动 其在氢能生产和其他领域的广泛应用.

4.1 阴离子交换膜电解水工作原理

阴离子交换膜电解槽组件主要包括膜、电极 材料、气体扩散层、双极板和端板. 阴离子交换膜 通常是季铵离子交换膜, 常用的阳极和阴极电极 材料是过渡金属基电催化剂, 通常是 Ni 和 Ni-Fe-Co 合金材料. 阳极和阴极气体扩散层使用泡沫镍 或多孔镍网和碳布. 双极板和端板的材料分别为 不锈钢和镀镍不锈钢隔板^[41]. 阴极和阳极的化学 反应如式 (6)、(7) 所示:

阴极:
$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$$
 (6)

阳极:
$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$
 (7)

在电解过程中,在阴极室内水被氧化产生氢 气和氢氧根离子,生成的氢氧根离子通过膜传输 到阳极室,氢氧根与电子在阳极室反应形成氧气^[42-43]. AEM电解槽中使用的碱性电解质为反应提供了必 要的氢氧根离子,阴离子交换膜选择性地允许氢 氧根离子通过,同时阻挡其他离子和气体,从而确保所产生的氢气具有高纯度.AEM电解水制氢基本原理如图 7 所示^[11].

4.2 阴离子交换膜电解水的研究进展

阴离子交换膜电解水技术当前面临两大核心挑战:一是系统稳定性需从当前的 35000 h 提升至 100000 h 以达成长期稳定运行目标;二是制氢成本 需 自 2020 年的 1279 \$.kW⁻¹降低至 2050 年目标 值 300 \$.kW^{-1[44]}.为了实现这些目标,需要克服现 有的技术障碍,促进 AEM 电解水技术的商业化进 程和市场应用.

Thangavel 等^[45] 通过共电沉积技术,在活性炭 纤维纸上整合了无定形 NiFeOOH, 形成了 3D 结构 的析氧电极,成功制备了3D-a-NiFeOOH/N-CFP 电极. 在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中, 10 mA·cm⁻²的电 流密度下, 仅有 170 mV 的低过电位和相对较小的 塔菲尔斜率 (3 mV·dec⁻¹),该电极展现出出色的稳 定性. Guo 等^[46] 采用电沉积技术在碳纸 (CP) 衬底 上制备了Cu-Co-P,在电流密度为10 mA·cm⁻² 时,其过电位为72mV,表现出较好的电催化活性. 进一步引入Cu对Co-的表面性能进行优化,增加 了Co-P的活性位点,优化后的Cu-Co-P1200/CP在 相同条件展现出极低的过电位和塔菲尔斜率,分 别为 59 mV·dec⁻¹和 38 mV·dec⁻¹. Jang 等^[47-48] 通过 调节 pH,采用共沉淀法成功合成了一种无贵金属 的纳米Cu₀5Co₂5O₂阳极电催化剂.在1mol·L⁻¹KOH 溶液中,10 mA·cm⁻²的电流密度下表现出 285 mV 的过电位,电化学性能明显得到改善. 该Cu₀ 5Co₂ 5O₂ 电催化剂作为阳极, 商用 Pt/C 作为阴极组成的 AEM 电解槽单电池,在1.8 V、45 ℃和1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中达到了 1.3 A·cm⁻²的电流密度. Chen 等^[49]



Fig.7 Schematic of the working principle of AEM water electrolysis^[11]

研发了 PFAP 阴离子交换材料,该材料具有高离子 电导率和较好的耐久性,适合用作膜电解质和粘 合剂.在1 mol·L⁻¹ KOH 电解质溶液中,使用铂族 金属催化剂在2V下表现出了7.68 A·cm⁻²的电池 性能.与之相比,不使用铂族金属材料的催化剂在 2.0 V下表现出1.62 A·cm⁻²的电流密度.此外,使用 铂族金属材料的电解槽在60 ℃下,在0.5 A·cm⁻² 的持续电流密度下展示出超过1000小时的耐久 性,且未有电压退化.

AEM电解水技术未来的来研究方向将聚焦于 探索和优化非贵金属元素(如过渡金属及其氧化 物、硫化物、磷化物)为基础的催化剂,减少对昂 贵的铂族金属依赖,降低成本,同时通过精细结构 调控和元素掺杂提高催化活性与稳定性;开发新 型纳米结构、多相催化剂、界面工程和载体材料, 如分级结构、单原子催化剂、二维材料和纳米笼 等,以增加活性位点,促进传质效率,提高催化效 率和降低过电位;研究适用于宽 pH 范围和极端条 件(高温、高压)的电催化剂,同时注重催化剂的长 期运行稳定性、耐腐蚀性以及在实际工况下的表 现,确保环境友好和经济可行性.

5 固体氧化物电解水制氢

固体氧化物电解技术自 20 世纪 70 年代起由 美国通用电气及布鲁克海文实验室率先研究,后 经德国 Dornier 公司进一步的改进^[24].该技术利用 高温(500~850℃)水蒸汽操作,显著降低了电解 水的能量消耗,提升了能量效率^[50],对降低氢气生 产成本至关重要^[51].该技术具有两大优势:一是其 高操作温度,这带来了更有利的热力学条件和反 应动力学,从而实现了更高的转化效率,而且该技 术不需要使用贵金属作为电催化剂;二是与下游 化学合成过程(如甲醇、二甲醚和氨的生产)进行 热集成便利^[52].尽管拥有诸多优点,但其长期运行 的稳定性问题限制了其实现商业化应用的步伐. 未来研究应聚焦于提升稳定性和耐久性,以促进 其工业广泛应用.

5.1 固体氧化物电解水工作原理

固体氧化物电解水通常在较高温度下操作, 消耗蒸汽形式的水产生氢气和氧气. 阴极和阳极 化学反应式如式 (8)、(9) 所示.

阳极:
$$O^{2-} \to 1/2O_2 + 2e^-$$
 (9)

电解过程中,在阴极侧水分子接受电子被还 原成氢气和氧离子,氢气从阴极表面释放.氧离子 通过离子交换膜到达阳极侧,在阳极侧被氧化产 生氧气和电子,氧气从阳极表面释放,电子通过外 部电路移动到阴极侧.固体氧化物电解水的基本 工作原理如图 8 所示^[11].

固体氧化物电解槽主要由三个部件组成:两 个多孔电极(阳极和阴极)以及能够传导氧离子的 致密陶瓷电解质.电解质材料通常采用固体氧化 物,例如阴极使用的氧化钇稳定的氧化锆和氧化 钪稳定的氧化锆(YSZ)等,阳极使用的LSCF(La, Sr, Co, Fe)和LMS(La,Sr,Mn),这些材料能够在高 温下导电,并且能够传输氧离子.最常用的电解质 是掺杂了 8%(摩尔百分比)氧化钇的氧化锆,这种 材料是在致密的氧化锆基陶瓷中形成稳定的立方 晶体结构.氧化钇稳定的氧化锆电解质因其在较 高温度(700~850℃)下表现出的稳定性和优异性 能而被广泛使用.



Fig.8 Schematic of the working principle of SOEC water electrolysis^[11]

5.2 固体氧化物电解水的研究进展

固体氧化物电解水技术正处于研发初期,备 受科研机构关注.该技术面临两大核心挑战:一是 长期运行稳定性不足,当前仅达 20000 h,而目标 是 100000 h;二是制氢成本高昂,2020 年制氢成本 约为 2000 \$·kW⁻¹,预计 2050 年降至 200 \$·kW^{-1[18]}. 为推进其商业化进程,亟需攻克上述挑战,包括增 强长期稳定性、扩大电解槽规模及有效降低成本.

Li 等^[53] 研发的Ni_{1-r}Cd_rO-SDC复合氧化物材 料,特别是R-Ni₀ 9Cd₀ 1O-SDC电极,因其电子 空位丰富,在电解水和氢电化学反应中显示出最 高催化活性. Kim 等^[54]提出的Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3- δ}(如 Ba_{0.97}Nd_{0.03}FeO_{3-δ})作为氧电极,具有高电子导电 性(电导率为 24.3 S·cm⁻²)、低热膨胀系数,以及 在对称电池中展现出低极化电阻和高电流密 度.此外,在钇稳定的氧化锆对称电池中,该材料 表现出最低的极化电阻,在800℃下能够实现 高达 2.05 A·cm⁻²的电流密度. Kim 等^[55]提出的 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}复合离子导电剂,该离子 导电剂实现了对氧和质子离子的双重传导.在 1.3 V 和 700 ℃ 条件下表现出最高的电流密度,达到 3.16 A·cm⁻², 并具备良好的电化学稳定性. Zhao 等^[56] 通过渗透法制备的LSM-YSZ-Ce0.9Co0.1O2-6氧 电极,该氧电极在1.3V电压下,电流密度达到了 1.26 A·cm⁻²,相较于空白LSM-YSZ电极提高了 3.3 倍.并且实现了更高的产氢率,为873 mL·cm⁻²·h⁻¹. Zheng 等^[57] 设计的锰掺杂的La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4+δ}(LSNM_x) 新型电极材料,在800℃下展现出较低的电阻,仅 为 0.488 Ω·cm², 在 500 mA·cm⁻²的电流密度下表 现出 1.4 V 的电位. 在 800 ℃ 条件下, 该电极连续 运行了145h,表现出卓越的电催化活性和稳定性. Vibhu 等^[58] 研发的层状钙钛矿基Ln₂NiO_{4+δ}(Ln=La, Pr, Nd)OER 电极, 通过钴掺杂 (如Pr₂Ni_{0.8}Co_{0.2}O_{4+δ}) 提高了电化学性能和稳定性,降低了降解率.该电 极在 900 ℃ 和 800 ℃ 下, 1.5 V 的电池电压下最大 电流密度为 3.0 A·cm⁻²和 1.9 A·cm⁻², 单电池中的 降解率较低,为22 mV·kh⁻¹. Kukk 等^[59]的长期稳 定性研究中, Pr0.6Sr0.4CoO3-6电催化剂在固体氧化 物电解电池 80 ℃下的长期稳定性中表现出了较 好的稳定性,前1000h的降解率为2.4%,后1000h 的降解率为1.1%,尽管存在杂质导致的降解,但整 体降解率控制得较好.

固体氧化物电解水技术处于开发阶段,同样 面临提高长期稳定性和降低制氢成本的挑战.研 究工作集中于开发新型固体氧化物材料,低成本、 非贵金属基催化剂,如过渡金属氧化物、复合氧化物和钙钛矿结构,以替代传统的贵金属催化剂;利用纳米技术、缺陷工程、异质结构和界面设计优化催化剂的表面特性,增加活性位点,改善电荷传递和电子转移效率;解决催化剂在高温、腐蚀环境下的长期稳定性问题,减少材料退化,通过稳定化处理和结构改性增强催化剂的耐久性.

6 海水电解制氢

在电解水制氢技术的多样性探索中,除上述 四种电解水制氢技术外,海水电解制氢作为一种 创新方法,凭借直接利用海洋资源拓宽氢能来源 的优势,展现了显著潜力.该技术虽面临高盐度与 腐蚀性挑战,但材料科学与电解槽设计的进步已 为其商业化应用奠定了坚实基础^[60].海水电解制 氢技术路径分直接与间接两类.间接法依托成熟 碱性电解与氯碱工业,经除盐后电解,虽已规模示 范并耦合可再生能源,但成本高、占地大、能耗高. 直接法省去淡化步骤,与海上风电、光电直接耦 合,潜力在于低成本与可持续.然而,直接法面临 海水成分复杂、析氯副反应、沉淀及催化剂失活 等挑战^[60].解决这些问题是推动海水电解制氢技 术走向实用化的关键所在.

在海水电解制氢过程中,主要有两个半反应: 阴极析氢反应(式(10)、(11))和阳极析氧反应(式 (12)、(13))^[61].在外加电源下,两个半反应发生,产 生氢气.但是,在复杂的海水电解中,还有析氯等 一系列竞争反应存在,根据电解液 pH的不同,反 应选择性地消耗H₂O、H⁺或OH⁻.

阴极:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(酸性)$$
 (10)

 $2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$ (中性或碱性) (11) 阳极:

 $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ (酸性) (12)

$$4OH^{-} \rightarrow 2H_2O + O_2 + 2e^{-}$$
(碱性) (13)

与纯水不同的是,海水中大量的离子,如Mg²⁺、 Na⁺、K⁺、Ca²⁺等,会影响电极反应进行,微生物、 颗粒悬浮物等杂质,会造成膜的堵塞、电极的腐 蚀、集流体的氧化等问题.氯离子是海水中含量最 高的阴离子,在电解条件下极易在阳极被氧化.在 酸性电解液中,氯离子直接氧化为氯气,而在碱性 电解液中,容易反应生成次氯酸盐,反应方程式分 别为式 (14)和式 (15)^[61]. 从热力学角度来看, OER 反应更有利; 从动力学角度看, CI⁻的氧化是二电 子过程,相较于 OER 反应的四电子过程更有利^[62]. 尽管动力学较快的 Cl⁻氧化反应利于促进电子转移、加快阴极产氢,但是产生的高腐蚀性的 Cl₂和 ClO⁻物质是相当危险的.

 $2\mathrm{Cl}^{-} \rightarrow \mathrm{Cl}_{2} + 2\mathrm{e}^{-}(\mathrm{pH0}) \tag{14}$

$$Cl^{-} + 2OH^{-} \rightarrow ClO^{-} + H_2O + 2e^{-}(pH14)$$
 (15)

海水中的缓冲物质较少,因此在电解制氢过 程中,电极附近的 pH 会发生明显的偏离. 阴极附 近的 pH 偏移将有利于海水中的 Mg²⁺、Na⁺、Ca²⁺ 等阳离子还原,或产生 Mg(OH)₂、Ca(OH)₂等难溶 物.这一系列沉淀物可能会覆盖催化剂的活性位 点、堵塞交换膜的通道,从而阻碍传质过程.除了 生成难溶沉淀外,阴极还可能发生其他竞争反应, 影响阴极制氢性能和系统稳定,如氧还原反应、氯 气导致的腐蚀反应、二氧化碳电还原反应等^[63].

除了电解过程中生成的物质会导致催化剂中 毒或失活外,海水中的杂质也会作用于催化剂的 活性位点,阻碍其与反应物的结合,甚至导致催化 剂分解;此外,催化剂和集流体等组件也会在海水 电解过程中受到冲击和腐蚀,从而增加电阻并污 染电解液^[64].大规模系统更面临悬浮颗粒团聚堵 塞电极、高电流下气泡膜阻碍接触等挑战,导致能 量损失.

海水电解技术为降低制氢成本带来新机遇, 然而面临阴阳极的竞争反应、催化剂中毒、交换 膜性能衰退等挑战且存在催化剂失活、脱落等共 性问题.海水直接电解的研究尚处于早期阶段,距 离实际应用还有许多亟待解决的技术瓶颈.未来 海水直接电解技术主要研究的方向为:①开发具 有抗腐蚀能力的高效催化剂;②研究能够用于海 水电解的交换膜,尤其是阴离子交换膜;③改进 电极结构、设计新型电解反应体系和电解槽装置, 以满足规模化制氢的要求;④考虑降低成本的措 施,以及海水直接制氢技术的应用场景和商业发 展模式.

7 耦合制氢

小分子氧化(如尿素氧化)与析氢反应耦合作 为一种创新制氢方法,通过直接利用氧化反应释 出的电子与质子驱动析氢反应,减少了电能向热 能的无效转化,显著降低了制氢能耗.由于小分子 氧化反应通常具有更低的热力学电位,可以辅助 析氢反应在更低的电压下进行,进而提高系统的 能量效率.此模式不仅高效产氢,还可以促进能源 梯级利用,为可持续能源体系构建新路径.通过优化电解系统设计,可以实现水电解产氢与小分子(甲醇、乙醇等)氧化,促进能量梯级利用与成本降低^[65].该领域的研究需要深入电化学反应机理,在催化剂与电解槽结构优化上取得突破.得益于催化与材料科学的进步,耦合制氢技术展现出广阔应用前景,成为电解水制氢领域的研究热点.

(1) 尿素氧化反应(Urea oxidation reaction, UOR) 与 HER 耦合.

Guo 等^[65]研发了 Ru 和 P 双掺杂的 NiMoO4多 通道纳米棒(Ru/P-NiMoO4@NF)催化剂,该催化 剂在碱性海水电解中展现出优异的 HER 和 UOR 活性.在尿素辅助下,实现了大电流密度下的无氯 气析出的氢气生产,并展示了较高的能量效率和 长时间稳定性.该催化剂在 0.23 V 电压下达到了 3000 mA·cm⁻²的 HER 电流密度,在 1.46 V 电压下 达到了 1000 mA·cm⁻²的 UOR 电流密度,并且在 145 h 内保持 100 mA·cm⁻²以上的电流密度.除了 UOR 外,甲醛、甲酸等小分子氧化反应因较高的 理论效率与较低的过电位,也展现出与 HER 耦合 制氢的潜力.然而,这些反应在实际应用中仍面临 诸多挑战,如反应速率低、电极材料易中毒等.

(2) 硫离子氧化反应(Sulfur ion oxidation reaction, SOR)耦合析氢反应.

硫离子(如硫化物、硫酸盐等)在工业生产中 常作为污染物存在,通过电化学氧化反应可将其 转化为无害的硫单质,同时与析氢反应耦合可实 现能源的高效利用. Zhang 等^[6]研究了在碱性条件 下,通过耦合海水还原与硫离子氧化反应进行节 能且无氯气生成的制氢方法.研究表明,该方法能 在超低电压(小于 1.0 V)条件下实现氢气的高效生 成,显著降低了电能消耗.同时,通过阳极硫离子 氧化替代传统海水电解中的氯气氧化,有效提升 了电解过程的可持续性和环境兼容性.

(3) 共离子效应在海水电解中的应用.

Li等^[67]探讨了共离子效应在海水电解中的应用,通过添加高浓度的 NaOH 来降低电解液中 NaCl 的溶解度,实现了在 NaCl 饱和电解液中的高效、耐久和持续的电解.该系统不仅产生了氢气和 氧气,还析出了晶体 NaCl,实现了三重产物.研究 采用了三元 Ni-Co-Fe 磷化物作为双功能阳极,在 共离子效应的帮助下,有效抑制了氯气析出和阳 极腐蚀,提高了电解效率.通过引入共离子效应,降低了电解质中 NaCl 的溶解度,从而实现了在 NaCl 饱和电解质中稳定进行的小分子氯离子氧化与析

氢反应的耦合,不仅提高了电解效率,还实现了氢 气、氧气和氯化钠的三重生产,为海水电解技术的 发展提供了新思路.

综上所述,小分子氧化反应与析氢反应耦合 制氢作为创新高效能源生产方式,通过优化电解 质组成、开发高效的双功能催化剂以及利用小分 子氧化反应的热力学优势,可以显著提升海水电 解效率与稳定性.未来研究应深入探究耦合机制, 开发经济且环保的耦合制氢技术,并集成至可再 生能源系统,促进绿色经济氢气生产.同时,电解 质设计优化以减少氯离子腐蚀、提升系统性能,也 是研究关键方向之一.

8 结论

本文探讨了电解水制氢技术的多种类型及其 研究进展,包括碱性电解水制氢、质子交换膜电解 水制氢、阴离子交换膜电解水制氢、固体氧化物 电解水制氢等主流技术,并介绍了其他制氢方法 如海水电解制氢和耦合制氢.通过对比不同技术 的优缺点,本文得出了电解水制氢领域目前所取 得的主要成就以及面临的挑战:

(1)碱性电解水制氢.碱性电解水制氢技术由 于其技术成熟度高、成本相对低廉以及长期运行 的可靠性,已在工业规模化应用中占据了重要位 置.近年来,通过技术创新,如采用微间隙或零间 隙结构,进一步提升了电解效率和产氢速度.但是 碱性电解水制氢仍然存在一些局限性,例如电流密 度不高、气体交叉混合以及需要使用高浓度的电 解液等,这些问题限制了其在更高效率上的突破.

(2) 质子交换膜电解水制氢. PEM 电解槽以其 高电流密度、高气体纯度和紧凑的系统设计成为 研究热点. 近年来, 非贵金属催化剂的开发使得成 本有所下降, 但 PEM 电解槽的高成本和酸性环境 下材料的腐蚀问题依然是制约其广泛应用的关键 因素. 因此, 进一步降低成本并提高材料耐腐蚀性 是未来研究的重点方向.

(3) 阴离子交换膜电解水制氢. 阴离子交换膜 电解水制氢技术由于无需使用贵金属催化剂且适 用于低浓度电解液,显示出成本效益上的优势. 但 是 AEM 技术的发展仍处于起步阶段, 膜材料的性 能提升和大型设备的实际应用还需进一步探索. 如果这些问题能够得到解决, AEM 技术有望成为 一种有竞争力的制氢解决方案.

(4)固体氧化物电解水制氢.固体氧化物电解 水制氢技术以其在高温下的高效性,特别适合于 与热电联产和可再生能源存储结合.尽管 SOEC 技术在理论上具备巨大的潜力,但在实际应用中,如何保证系统在长时间运行下的稳定性和耐用性仍然是一个亟待解决的问题.

(5) 海水电解制氢与耦合制氢. 海水电解制氢 和其他耦合制氢方法为实现可持续氢气生产开辟 了新的路径. 特别是通过引入阴离子抑制剂或者 利用小分子氧化反应, 不仅能有效抑制有害副产 品的生成, 还能提高电解效率和系统的稳定性. 这 些方法不仅有助于减少氯离子腐蚀, 还能提高整 个电解系统的性能, 为未来电解水制氢技术的发 展提供了新视角.

在催化剂材料的研究方面,学者们正致力于 通过新材料的研发与结构改进来提高催化剂的活 性、稳定性和降低成本.电解水制氢的未来发展趋 势将朝着提升催化剂性能、降低电解过程能耗、 研制新型高效电解设备的方向发展,以适应大规 模可再生能源并网及清洁能源储存的需求.通过 优化系统设计和提高各部件之间的协同作用,可 以实现更高的能量转换效率和更低的运行成本. 随着全球对碳中和目标的共识不断加强,电解水 制氢技术将迎来更广阔的发展空间.在全球碳中 和的大背景下,电解水制氢技术将在未来的能源 转型中扮演更加重要的角色.

参考文献

- da Silva G H R, Nascimento A, Baum C D, et al. Renewable energy potentials and roadmap in Brazil, Austria, and Germany. *Energies*, 2024, 17(6): 1482
- [2] Lèbre É, Stringer M, Svobodova K, et al. The social and environmental complexities of extracting energy transition metals. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4823
- [3] Herrington R. Mining our green future. *Nat Rev Mater*, 2021, 6(6): 456
- [4] Bamana G, Miller J D, Young S L, et al. Addressing the social life cycle inventory analysis data gap: Insights from a case study of cobalt mining in the Democratic Republic of the Congo. *One Earth*, 2021, 4(12): 1704
- [5] Schmidt O, Gambhir A, Staffell I, et al. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(52): 30470
- [6] Schalenbach M, Zeradjanin A R, Kasian O, et al. A perspective on low-temperature water electrolysis–challenges in alkaline and acidic technology. *Int J Electrochem Sci*, 2018, 13(2): 1173
- [7] Zeng K, Zhang D K. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci*, 2010, 36(3): 307
- [8] Carmo M, Fritz D L, Mergel J, et al. A comprehensive review on

PEM water electrolysis. Int J Hydrog Energy, 2013, 38(12): 4901

- [9] Shiva Kumar S, Himabindu V. Boron-Doped Carbon nanoparticles supported palladium as an efficient hydrogen evolution electrode in PEM water electrolysis. *Renew Energy*, 2020, 146: 2281
- [10] Song J, Gao J, Liang D X, et al. A review on modeling of hydrogen production system with proton exchange membrane electrolysis. *Electr Power Constr*, 2024, 45(2): 58 (宋洁, 郜捷, 梁丹曦, 等. 质子交换膜电解制氢系统建模研究综 述. 电力建设, 2024, 45(2): 58)
- [11] Shiva Kumar S, Lim H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Rep*, 2022, 8: 13793
- [12] Phillips R, Dunnill C. Zero gap alkaline electrolysis cell design for renewable energy storage as hydrogen gas. *RSC Adv*, 2016, 6(102): 100643
- [13] Kuckshinrichs W, Ketelaer T, Koj J C. Economic analysis of improved alkaline water electrolysis. *Front Energy Res*, 2017, 5: 1
- [14] Santos D M F, Sequeira C A C, Figueiredo J L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quím Nova*, 2013, 36(8): 1176
- [15] Hu S, Guo B, Ding S L, et al. A comprehensive review of alkaline water electrolysis mathematical modeling. *Appl Energy*, 2022, 327: 120099
- [16] Haverkort J W, Rajaei H. Voltage losses in zero-gap alkaline water electrolysis. *J Power Sources*, 2021, 497: 229864
- [17] Sánchez M, Amores E, Abad D, et al. Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(7): 3916
- [18] Zun M T, McLellan B C. Cost projection of global green hydrogen production scenarios. *Hydrogen*, 2023, 4(4): 932
- [19] Liu S H, Li B Y, Mohite S V, et al. Ultrathin MoS₂ nanosheets *in situ* grown on rich defective Ni_{0.96}S as heterojunction bifunctional electrocatalysts for alkaline water electrolysis. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(55): 29929
- [20] Qazi U Y, Javaid R, Zahid M, et al. Bimetallic NiCo-NiCoO₂ nano-heterostructures embedded on copper foam as a selfsupported bifunctional electrode for water oxidation and hydrogen production in alkaline media. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(36): 18936
- [21] Xu Z C, Yeh C L, Chen J L, et al. Metal–organic frameworkderived 2D NiCoP nanoflakes from layered double hydroxide nanosheets for efficient electrocatalytic water splitting at high current densities. ACS Sustainable Chem Eng, 2022, 10(35): 11577
- [22] Jin Z Q, Wang L, Chen T, et al. Transition metal/metal oxide interface (Ni–Mo–O/Ni₄Mo) stabilized on N-doped carbon paper for enhanced hydrogen evolution reaction in alkaline conditions. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(14): 5145
- [23] Lv Z P, Ma W S, Wang M, et al. Co-constructing interfaces of multiheterostructure on MXene $(Ti_3C_2T_x)$ -modified 3D self-supporting electrode for ultraefficient electrocatalytic HER in

alkaline media. Adv Funct Materials, 2021, 31(29): 2102576

- [24] Buttler A, Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling *via* power-togas and power-to-liquids: A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 82: 2440
- [25] Burton N A, Padilla R V, Rose A, et al. Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 135: 110255
- [26] Tomić A Z, Pivac I, Barbir F. A review of testing procedures for proton exchange membrane electrolyzer degradation. J Power Sources, 2023, 557: 232569
- [27] Yodwong B, Guilbert D, Phattanasak M, et al. Proton exchange membrane electrolyzer modeling for power electronics control: A short review. *C-J Carbon Res*, 2020, 6(2): 29
- [28] Shiva Kumar S, Ramakrishna S U B, Rama Devi B, et al. Phosphorus-doped carbon nanoparticles supported palladium electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction (HER) in PEM water electrolysis. *Ionics*, 2018, 24(10): 3113
- [29] Chen Y H, Liu C F, Xu J C, et al. Key components and design strategy for a proton exchange membrane water electrolyzer. *Small Struct*, 2023, 4(6): 2200130
- [30] Zhang K X, Liang X, Wang L N, et al. Status and perspectives of key materials for PEM electrolyzer. *Nano Res Energy*, 2022, 1: e9120032
- [31] Yodwong B, Guilbert D, Phattanasak M, et al. AC–DC converters for electrolyzer applications: State of the art and future challenges. *Electronics*, 2020, 9(6): 912
- [32] Ramakrishna S U B, Srinivasulu Reddy D, Shiva Kumar S, et al. Nitrogen doped CNTs supported Palladium electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyser. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(45): 20447
- [33] Yang G Q, Yu S L, Kang Z Y, et al. A novel PEMEC with 3D printed non-conductive bipolar plate for low-cost hydrogen production from water electrolysis. *Energy Convers Manag*, 2019, 182: 108
- [34] Xie Z Q, Yu S L, Ma X H, et al. MoS₂ nanosheet integrated electrodes with engineered 1T-2H phases and defects for efficient hydrogen production in practical PEM electrolysis. *Appl Catal B Environ*, 2022, 313: 121458
- [35] Tajuddin A A H, Elumalai G, Xi Z Y, et al. Corrosion-resistant non-noble metal electrodes for PEM-type water electrolyzer. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(78): 38603
- [36] Brito J, Restivo J, Sousa J P S, et al. Implementation of transition metal phosphides as Pt-free catalysts for PEM water electrolysis. *Energies*, 2022, 15(5): 1821
- [37] Jiang G, Yu H M, Li Y H, et al. Low-loading and highly stable membrane electrode based on an Ir@WO_xNR ordered array for PEM water electrolysis. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(13): 15073
- [38] Jiang G, Yu H M, Yao D W, et al. Boosting the oxygen evolution stability and activity of a heterogeneous IrRu bimetallic coating on

a WO₃ nano-array electrode for PEM water electrolysis. *J Mater Chem A*, 2022, 10(22): 11893

- [39] Min X P, Shi Y, Lu Z X, et al. High performance and costeffective supported IrO_x catalyst for proton exchange membrane water electrolysis. *Electrochim Acta*, 2021, 385: 138391
- [40] Zhang J H, Fu X B, Xia F J, et al. Core-shell nanostructured Ru@Ir-O electrocatalysts for superb oxygen evolution in acid. *Small*, 2022, 18(15): e2108031
- [41] Pushkareva I V, Pushkarev A S, Grigoriev S A, et al. Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(49): 26070
- [42] Lee J, Jung H, Park Y S, et al. High-efficiency anion-exchange membrane water electrolyzer enabled by ternary layered double hydroxide anode. *Small*, 2021, 17(28): e2100639
- [43] Lee S A, Kim J, Kwon K C, et al. Anion exchange membrane water electrolysis for sustainable large-scale hydrogen production. *Carbon Neutralization*, 2022, 1(1): 26
- [44] El-Shafie M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results Eng*, 2023, 20: 101426
- [45] Thangavel P, Kim G, Kim K S. Electrochemical integration of amorphous NiFe (oxy) hydroxides on surface-activated carbon fibers for high-efficiency oxygen evolution in alkaline anion exchange membrane water electrolysis. *J Mater Chem A*, 2021, 9(24): 14043
- [46] Guo W W, Kim J, Kim H, et al. Cu–Co–P electrodeposited on carbon paper as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolyzers. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(38): 19789
- [47] Jang I, Im K, Shin H, et al. Electron-deficient titanium single-atom electrocatalyst for stable and efficient hydrogen production. *Nano Energy*, 2020, 78: 105151
- [48] Jang M J, Yang J C, Lee J, et al. Superior performance and stability of anion exchange membrane water electrolysis: PHcontrolled copper cobalt oxide nanoparticles for the oxygen evolution reaction. *J Mater Chem A*, 2020, 8(8): 4290
- [49] Chen N J, Paek S Y, Lee J Y, et al. High-performance anion exchange membrane water electrolyzers with a current density of 7.68 A·cm⁻² and a durability of 1000 hours. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(12): 6338
- [50] Hauch A, Küngas R, Blennow P, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science*, 2020, 370(6513): eaba6118
- [51] Shen F Y, Wang R F, Tucker M C. Long term durability test and post mortem for metal-supported solid oxide electrolysis cells. J *Power Sources*, 2020, 474: 228618
- [52] Khan M A, Zhao H B, Zou W W, et al. Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis. *Electrochem Energy Rev*, 2018, 1(4): 483
- [53] Li P, Dong R, Yang P, et al. Performance enhanced of NiCe0.8Sm0. 2O1. 9 hydrogen electrode for reversible solid oxide cells with cadmium substitution. *J Electroanal Chem*, 2021, 882:

115018

- [54] Kim Y D, Yang J Y, Saqib M, et al. Cobalt-free perovskite $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ air electrode materials for reversible solid oxide cells. *Ceram Int*, 2021, 47(6): 7985
- [55] Kim J, Jun A, Gwon O, et al. Hybrid-solid oxide electrolysis cell: A new strategy for efficient hydrogen production. *Nano Energy*, 2018, 44: 121
- [56] Zhao Z, Wang X L, Tang S, et al. High-performance oxygen electrode Ce_{0.9}Co_{0.1}O_{2-δ}-LSM-YSZ for hydrogen production by solid oxide electrolysis cells. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(50): 25332
- [57] Zheng Y F, Jiang H G, Wang S, et al. Mn-doped Ruddlesden-Popper oxide $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4+\delta}$ as a novel air electrode material for solid oxide electrolysis cells. *Ceram Int*, 2021, 47(1): 1208
- [58] Vibhu V, Vinke I C, Eichel R A, et al. Cobalt substituted Pr_2Ni_{1-x} $Co_xO_{4+\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.2) oxygen electrodes: Impact on electrochemical performance and durability of solid oxide electrolysis cells. *J Power Sources*, 2021, 482: 228909
- [59] Kukk F, Möller P, Kanarbik R, et al. Study of long-term stability of Ni–Zr_{0.92}Y0.08O_{2- δ} | Zr_{0.92}Y0.08O_{2- δ} | Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} | Pr_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3- δ} at SOFC and SOEC mode. *Energies*, 2021, 14(4): 824
- [60] Lu W L, Zhang S, Wu L. Research progress of hydrogen production by seawater electrolysis. *Chin J Power Sources*, 2024, 48(5):818
 (路文龙,张帅,吴亮.海水电解制氢研究进展. 电源技术, 2024, 48(5):818)
- [61] Wang X L, Dai R Y, Zhang Y Q, et al. Research progress on hydrogen production by direct electrolysis of seawater. *Mod Chem Ind*, 2023, 43(11): 56
 (王秀林, 戴若云, 张雨晴, 等. 海水直接电解制氢研究进展. 现代化工, 2023, 43(11): 56)
- [62] Vos J G, Venugopal A, Smith W A, et al. Competition and selectivity during parallel evolution of bromine, chlorine and oxygen on IrO_x electrodes. *J Catal*, 2020, 389: 99
- [63] Cave E, Shi C, Kuhl K P, et al. Trends in the catalytic activity of hydrogen evolution during CO₂ electroreduction on transition metals. *ACS Catal*, 2018, 8(4): 3035
- [64] Rakousky C, Reimer U, Wippermann K, et al. Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power. *J Power Sources*, 2017, 342: 38
- [65] Guo L L, Chi J Q, Zhu J W, et al. Dual-doping NiMoO₄ with multi-channel structure enable urea-assisted energy-saving H₂ production at large current density in alkaline seawater. *Appl Catal B Environ*, 2023, 320: 121977
- [66] Zhang L Y, Wang Z Y, Qiu J S. Energy-saving hydrogen production by seawater electrolysis coupling sulfion degradation. *Adv Mater*, 2022, 34(16): 2109321
- [67] Li P S, Wang S Y, Samo I A, et al. Common-ion effect triggered highly sustained seawater electrolysis with additional NaCl production. *Research (Wash D C)*, 2020, 2020: 2872141