

# 水电解制氢技术现状与展望

白佳凯\* 李朋喜 乔东伟

(中国船舶集团有限公司第七一八研究所 河北 邯郸 056000)

**摘要:** 水电解制氢是制备绿色氢的一种方法,综述了碱性水电解、质子交换膜水电解和固体氧化物水电解 3 种主要的水电解制氢方法,评估了它们的特点及优缺点,并对水电解制氢技术的发展做出了展望。

**关键词:** 水电解制氢; 碱性水电解; 质子交换膜水电解; 固体氧化物水电解

中图分类号: TQ116.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023) S1-0063-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.013

## Current situation and prospect on hydrogen production by water electrolysis

BAI Jia-kai\*, LI Peng-xi, QIAO Dong-wei

(The 718th Research Institute of China State Shipbuilding Corporation Limited, Handan 056000, China)

**Abstract:** Green hydrogen is one of the most promising clean and sustainable energy carriers. Hydrogen production by water electrolysis is a method to produce green hydrogen. In this paper, three water electrolysis methods for hydrogen production are reviewed, including alkaline, proton exchange membrane and solid oxides. Their characteristics, advantages and disadvantages are evaluated, and the development of hydrogen production by water electrolysis is prospected.

**Key words:** hydrogen production by water electrolysis; alkaline water electrolysis; water electrolysis by proton exchange membrane; water electrolysis by solid oxides

当下,人类生活水平普遍提高导致能源消耗显著增加,其中大部分的能源消耗来自化石燃料。化石燃料的大规模使用会导致温室气体的持续排放,如二氧化碳、甲烷、一氧化二氮等,造成环境污染和气候变化。氢能具有低碳、清洁、可再生等优点,是应对环境污染和气候变化的重要能源载体之一<sup>[1]</sup>。目前氢气是生产氨、甲醇、石油产品、各种聚合物和许多其他化合物及材料的必要化学试剂。生产氢气的方法有很多,如甲烷蒸汽重整、石脑油重整、煤气化和生物质发酵制氢等,但这些方法使用的原料均为不可再生的化石燃料,生产出的氢气纯度较低,并且会释放有害的温室气体<sup>[2]</sup>。为扭转全球变暖的趋势,世界经济发展迫切需要脱碳,在这种大环境下发展可再生能源变得至关重要<sup>[3-4]</sup>。绿色氢是具有前途的清洁和可持续能源载体,生产过程中没有碳排放。水电解制氢是生产绿氢的一种方法,只产生氢气和氧气,不产生温室气体,是环境友好型制氢方法<sup>[5]</sup>。随着氢能概念的兴起以及基于可再生能源的发电厂的大规模实施,人们对水电解制氢技术的兴趣越来越浓厚。本文重点分析碱性、质子交换膜(PEM)、固体氧化物 3 种不同水电解制氢技术的原

理、特点及优缺点,并对水电解制氢未来的发展进行了展望。

## 1 水电解制氢原理简述

水电解制氢技术历史悠久,可以追溯到 19 世纪。将直流电源连接到两个电极上,置于电解液中,水分子在电极上发生电化学反应,在阴极产生氢气,阳极产生氧气。在溶液中加入电解质(如酸、碱、盐)或使用电催化剂,会加快电解反应速度,进而提高电解效率。由于能耗成本较高,目前水电解制氢在市场上仍然缺乏竞争力。为了提高整体效率,许多研究人员一直在寻求开发低成本的电催化剂及低能耗的替代品。

## 2 水电解制氢技术

根据操作条件、使用的电解质以及隔膜材料的不同,可以将水电解分为 3 种类型:碱性水电解、PEM 水电解、固体氧化物水电解。

### 2.1 碱性水电解

碱性水电解制氢最早由 Troostwijk 和 Diemann 在 1789 年提出<sup>[6]</sup>,是一项较为成熟的技术,目前高

收稿日期: 2023-02-09; 修回日期: 2023-05-04

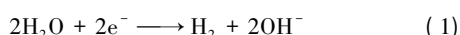
基金项目: SOEC 制氢技术研究( KJ( Z) 2021YFE0191200)

作者简介: 白佳凯( 1991-),男,硕士,助理工程师,研究方向为水电解制氢,通讯联系人,2512705283@qq.com。

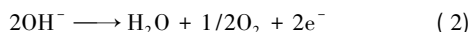
达兆瓦电力规模的水电解装置已经商业化。碱性水电解通常在低温下运行,约 30~80℃。碱性电解槽的特征是两个电极在碱性电解质溶液中工作,通常是 25%~30% (质量分数) KOH 溶液。隔膜是碱性电解电池的关键部件之一,早期的隔膜通常采用多孔石棉隔膜,但这种隔膜有毒并且可以渗透到溶解的气体和气泡中,已被禁止使用。目前各种替代隔膜材料已经被开发出来,如无机离子交换膜、具有氢氧离子导电性的聚合物膜等。在电解槽中,两电极被隔膜隔开,从而避免产生的气体混合,而氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )可以通过隔膜从一个电极传输到另一个电极。

电解过程开始于阴极发生的还原反应,两分子的碱性水溶液分子被还原为一分子的氢分子,并产生两个氢氧根离子。产生的氢以气态形式从阴极表面溢出,氢氧根离子在施加的电势影响下通过多孔隔膜转移到阳极发生氧化反应生成氧气。阴阳两极半反应如下:

阴极:



阳极:

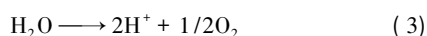


碱性水电解的优点主要是成本较低、耐用性较高、运行稳定等,缺点是电流密度有限、工作压力低、腐蚀环境、能源效率低、产生的氢气纯度较质子交换膜水电解及固体氧化物水电解低。

## 2.2 PEM 水电解

为克服碱性水电解的缺点,Grubb 最早在 20 世纪 50 年代提出了 PEM 水电解的想法,通用电气公司在 1966 年开发了 PEM 水电解技术<sup>[7-8]</sup>。PEM 通常由一层薄的全氟磺酸质子导电聚合物膜制成,是电解反应的核心组件<sup>[9]</sup>,在电解过程中质子可以通过移动至阴极发生还原反应生成氢气。PEM 具有许多重要特征,如透气性低、质子导电性高、厚度小,并且能在高压和环境温度下工作。PEM 水电解阴阳两极的半反应如下:

阳极:



阴极:



PEM 水电解槽的优点是具有紧凑的设计、较小地占用空间、高电流密度、快速响应等<sup>[10]</sup>,能够产生高纯度的氢气,通常高达 99.995%,因此它被认为

是将可再生能源转化为高纯氢的有力方法之一。在工业应用上,PEM 水电解制氢技术更有吸引力,如海上风力发电厂、不依赖电网/电网辅助太阳能制氢等。

PEM 水电解使用的电催化剂通常是贵金属,如铂或钯作为阴极,氧化铱或氧化钌作为阳极,成本较碱性水电解更高。因此,PEM 水电解发展的主要挑战是在保持高效率的同时降低生产成本。目前大量研究致力于解决电解槽的相对尺寸、操作间歇、输出压力、产氧和水消耗等问题。随着 PEM 水电解装置规模的增加以及研发力度的加大,氢气的生产成本将有望降低。

研究人员提出了大量不同的方法来提高 PEM 水电解的效率,并逐渐向可持续商业市场发展。Barbir<sup>[11]</sup>将 PEM 水电解作为一种可再生能源制氢的可行替代方法,讨论了 PEM 水电解几种可能的应用场景,包括不依赖电网的制氢、需要电网辅助的制氢,以及将水电解产生的氢气储存起来并在需要时通过燃料电池转换回电能的集成系统。通过研究 PEM 电解槽的具体问题深入研究其应用范畴,结果表明,PEM 水电解是一种与可再生能源相结合的生产氢气的可行替代方案。PEM 电解槽比传统的碱性电解槽更简单,能够在高达 20 MPa 的压力下产生氢气和氧气,并且几乎没有额外的电力消耗,非常适用于需要存储的制氢应用。另外,这种方法还能以非常高的纯度和效率生产氢气,生成速率在 70%~90%。Atlam 等<sup>[12]</sup>从其他角度研究了该问题,为 PEM 水电解制氢开发了一个等效电路模型,成功地建立了稳态条件下单个 PEM 电解槽的输入电流与电压的特性模型,并且根据法拉第定律考虑了有用功率的转换和损耗。所建立的模型与实验结果非常接近,利用所建立的模型和简化的等效电路可以估计产氢率和电解效率。根据模型观察到产氢率与输入电流成正比,电解效率与输入电压成反比,电解效率最高达 68%。

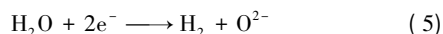
另外,目前正在开发一种新的技术来解决 PEM 水电解成本较高的问题,即阴离子交换膜(AEM)水电解。AEM 由具有阴离子导电性的聚合物制成,用以取代石棉隔膜。AEM 水电解将碱性水电解的低成本与 PEM 水电解的高效率结合起来,有助于提高整体电解效率,是未来水电解发展的一大方向。

## 2.3 固体氧化物水电解

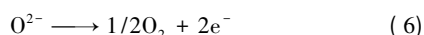
Dönitz 等<sup>[13]</sup>在 20 世纪 80 年代开发了固体氧化

物水电解,该方法能高效生产纯氢,因此引起了广泛关注。与碱性水电解和 PEM 水电解截然不同,固体氧化物水电解使用的是水蒸汽。固体氧化物水电解在高温高压下进行,温度通常在 700~950℃,使用  $O^{2-}$  作为离子剂,这主要来自于阴极材料钕稳定的氧化锆。反应时水蒸气在阴极得电子生成  $H_2$  和  $O^{2-}$ ,  $O^{2-}$  在阳极失去电子生成  $O_2$ , 半反应如下:

阴极:



阳极:



质子陶瓷导电材料在工作温度下具有更高的热力学效率和更优越的离子导电性,目前已被用来研究取代固体氧化物燃料电池上的常规离子剂。质子陶瓷电解槽可以直接从蒸汽中输送纯的干氢,这样就减少了下游过程,即进一步的气体分离和压缩,从而节约了成本。然而,这种技术的发展经历了一些与有限电效率有关的限制,主要是由于电极动力学差以及电子泄漏。

固体氧化物水电解优点较多,如效率高、压力低、电耗低、离子导电性高、不需要贵金属催化剂、结构紧凑等,也存在一些缺点限制了固体氧化物水电解的发展,如技术相对不成熟、高成本、缺乏稳定性、需要超高的操作温度等。固体氧化物水电解不适合与间歇性电源耦合,而更适合与核或联合循环发电厂耦合。

### 3 总结与展望

绿色零碳氢能是未来能源发展的重要方向,可再生制氢技术的发展是人类迈向真正可持续发展的重要一步。尽管可再生制氢技术近期取得了一些进展,增加了其作为大规模能源生产方法的可行性,但仍需要开发更高效的方法,使其在经济上与当前的化石燃料制氢方法相竞争。未来的水电解制氢技术

研究尤其应解决一些问题,如某些稀有材料的成本、电解发生环境的酸性和腐蚀性、所需的高操作温度和压力、提高组件的耐用性和增加电池面积,从而提高电流密度和氢气生产效率。

### 参考文献

- [1] 尹玉国, 逢锦鑫, 黄登高, 等. 大型水电解制氢技术现状及发展[J]. 广东化工, 2022, 49(11): 97-98, 57.
- [2] 韩利, 李琦, 冷国云, 等. 氢能储存技术最新进展[J]. 化工进展, 2022, 41(S1): 108-117.
- [3] 迟军, 俞红梅. 基于可再生能源的水电解制氢技术[J]. 催化学报, 2018, 39(3): 390-394.
- [4] 孟翔宇, 陈铭韵, 顾阿伦, 等. “双碳”目标下中国氢能发展战略[J]. 天然气工业, 2022, 42(4): 156-179.
- [5] 徐瑶, 谭粤, 夏莉, 等. 水电解制氢技术的现状与展望[J]. 应用化工, 2022, 51(1): 185-189, 193.
- [6] Trasatti S. Water electrolysis: Who first[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 476(1): 90-91.
- [7] Grubb W T. Batteries with solid ion exchange electrolytes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1959, 106: 275.
- [8] Khan M A, Zhao H B, Zou W W, et al. Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2018, 1(4): 483-530.
- [9] 米万良, 荣峻峰. 质子交换膜(PEM)水电解制氢技术进展及应用前景[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(10): 78-87.
- [10] 宋洁, 邓占锋, 徐桂芝, 等. 煤炭制氢替代技术——质子交换膜水电解制氢技术及其衰减机理[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(6): 136-144.
- [11] Barbir F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources[J]. Solar Energy, 2005, 78(5): 661-669.
- [12] Atlam O, Kolhe M. Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser[J]. Energy Conversion and Management, 2011, 52(8/9): 2952-2957.
- [13] Dönitz W, Erdle E. High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1985, 10(5): 291-295. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>