

# 中国制氢技术的发展现状

曹军文 张文强 李一枫 赵晨欢 郑云 于波\*

(清华大学核能与新能源技术研究院 北京 100084)

**摘要** 氢能是一种高效清洁的二次能源,在实现“碳中和”目标中起重要作用。随着制氢规模不断扩大、制氢成本不断降低,氢能将有望与电能共同成为二次能源主体,通过氢电互补推动我国能源结构转型、降低碳排放、保障我国能源安全。目前,我国已成为世界第一大产氢国,主要有三类工业制氢路线:化石燃料重整制氢、工业副产氢和清洁能源电解水制氢。依托清洁能源发展起来的其他制氢新技术,如太阳能光解水制氢、生物质制氢、核能制氢等也受到广泛研究和关注。此外,制氢系统组成复杂,建模和优化难度高,人工智能在制氢系统的预测、评估和优化方面表现出独特的优势,受到国际学者的关注。本文结合最新研究进展,对上述制氢路线的发展情况进行了综述,并通过技术成熟度、经济性和环保性比较,结合国情对我国未来氢气供应结构做出展望。同时,本文综述了人工智能在制氢系统中的最新应用进展,以期为我国制氢工艺发展提供新思路。

**关键词** 制氢 化石能源重整 工业副产氢 电解水 其他制氢新技术 人工智能

中图分类号: TQ116. 2; TK91 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2021)12-2215-30

## Current Status of Hydrogen Production in China

Junwen Cao, Wenqiang Zhang, Yifeng Li, Chenhuan Zhao, Yun Zheng, Bo Yu\*

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** Hydrogen energy is an efficient and clean secondary energy that plays an irreplaceable role in realizing "carbon neutral". With the continuous expansion of hydrogen production scale and the reduction in hydrogen production cost, hydrogen energy will become a competitive alternative energy, which can further promote the transformation of China's energy structure, reduce carbon emissions, and improve China's energy security and resilience. China is the world's largest producer of hydrogen, and there are three main industrial hydrogen production routes in China: fossil fuel reforming, industrial by-product hydrogen and the electrolysis of water. Other new hydrogen production technologies, such as hydrogen production from solar photolysis, hydrogen production from biomass, hydrogen production from thermochemical circulation, etc., have attracted extensive attention and investigations. In addition, hydrogen production system is complex, which is difficult for modeling and optimization. Accordingly, artificial intelligence (AI) shows unique advantages in the prediction, evaluation and optimization for hydrogen production system, which is promising and attractive. Based on the recent progress, this article summarizes several critical hydrogen production technologies into four main categories, and

收稿: 2020 年 11 月 23 日, 收修改稿: 2021 年 3 月 22 日, 网络出版: 2021 年 7 月 29 日

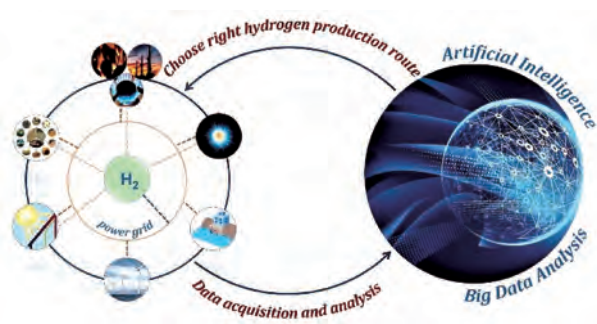
国家自然科学基金项目(No.91645126 和 21273128)、清华大学自主科研计划(No.2018Z05JZY010)和清华-MIT-剑桥低碳能源大学联盟种子基金项目(No.2011LC004)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No.91645126 and 21273128), the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program (No.2018Z05JZY010), and the Tsinghua-MIT-Cambridge Low Carbon Energy University Alliance Seed Fund Program (No.2011LC004).

\* Corresponding author e-mail: cassy\_yu@tsinghua.edu.cn

further proposes some perspectives for the future development of hydrogen supply structure in China. Finally, this article also reviews the latest application of artificial intelligence in hydrogen production system to provide new insights for the development of hydrogen production technology in China.

**Key words** hydrogen production; fossil fuel reforming; industrial by-product hydrogen; electrolysis of water; hydrogen production from other new technologies; artificial intelligence



Hydrogen energy plays an irreplaceable role in realizing "carbon neutral". Several critical hydrogen production technologies and the meaning of AI for hydrogen development are reviewed

## Contents

- 1 Introduction
- 2 Hydrogen production from conventional fossil fuel reforming
  - 2.1 Hydrogen production from coal
  - 2.2 Hydrogen production from natural gas
- 3 Industrial by-product hydrogen
  - 3.1 Pressure swing adsorption
  - 3.2 Low temperature separation
  - 3.3 Membrane separation
  - 3.4 Metal hydride separation
- 4 Hydrogen production from water electrolysis of clean energy
  - 4.1 AEC
  - 4.2 PEMEC
  - 4.3 SOEC
- 5 Hydrogen production from other new technologies
  - 5.1 Hydrogen production from solar photolysis of water
  - 5.2 Hydrogen production from biomass fermentation
  - 5.3 Hydrogen production from thermochemical conversion of biomass
  - 5.4 Hydrogen production from thermochemical cycle
- 6 Comparison of different hydrogen production methods
- 7 Application of artificial intelligence in hydrogen

production system

## 8 Conclusion and outlook

## 1 引言

作为全球最大的能源消费国,我国石油、天然气等优质能源短缺,对外依存度高,严重威胁我国能源安全。2018年,我国原油进口量为4.6亿吨,对外依存度高达71%;天然气进口量为1200亿立方米,对外依存度高达43%<sup>[1]</sup>;煤炭资源丰富,探明储量世界排名第2位,但发展粗放,污染较大,不利于未来的可持续发展。面对日益严峻的碳排放问题,我国于2020年提出“碳达峰”、“碳中和”的目标<sup>[2]</sup>。氢能是一种零碳排、应用形式多样的清洁能源,是实现能源体系低碳化转变的理想储能介质,可加速电力、工业、交通、建筑等领域的深度脱碳。氢能的开发和利用是推动我国能源结构转型,保障国家能源安全,实现“碳达峰”、“碳中和”目标的重要途径<sup>[3, 4]</sup>。为推进我国氢能产业高质量发展,2020年7月中石化邀请专家举办了“氢能发展战略研讨会”。中国工程院院士干勇在会上指出,近几年我国氢能产业发展迅速,基本完成了氢能全产业链的布局,形成了京津冀、华东、华南、华中、华北、东北六大氢能产业集群<sup>[5]</sup>。目前,我国在氢能的制取、储运、加注、利用等环节与国外的技术差距正在日益缩小,在部分领域已经实现超越。特别是在清洁化煤制氢、副产氢提纯、碱性电解池电解制氢、固态储氢等细分领域,我国已达到国际领先水平,并已初步形成了从上游制氢到下游用氢的完整技术链条(如图1),氢能在我国能源体系中占比逐年攀升<sup>[6]</sup>。

大规模用氢首先要解决大规模制氢问题。我国目前已成为世界第一大氢气生产国,工业制氢产能初步评估超过2000万吨<sup>[6]</sup>。氢气制备途径多样(如图1),我国的主要制氢路线分为四类<sup>[7, 8]</sup>:(1)基于煤、天然气等化石燃料的重整制氢;(2)以焦炉煤气、氯碱尾气、丙烷脱氢等为代表的工业副产氢;(3)基于新型清洁能源的电解水制氢;(4)基于清洁能源的太阳能光解水制氢、生物质制氢、热化学循环制氢等制氢新技术。

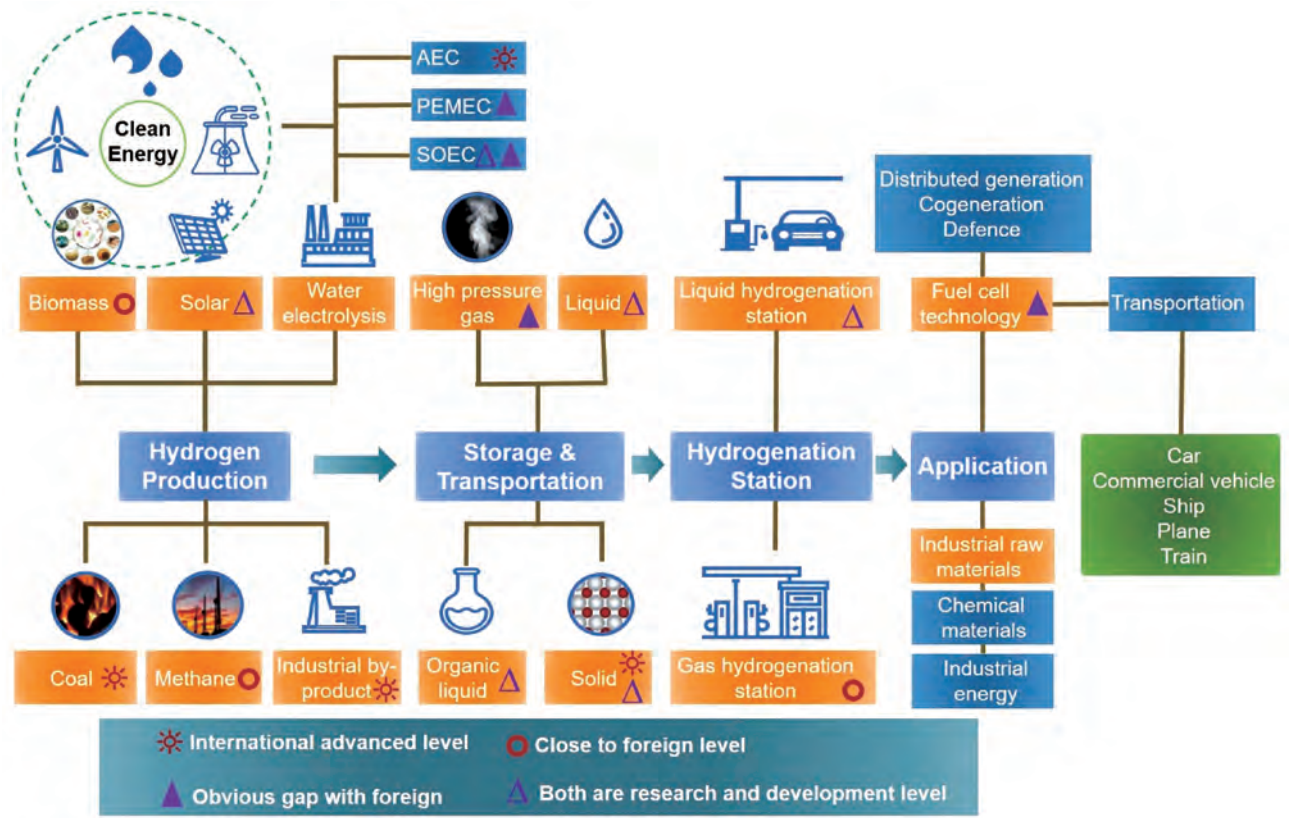


图 1 国内外氢能产业链对比  
Fig.1 Comparison of hydrogen energy industry chain at home and abroad

西安交大郭烈锦院士认为,我国以煤为主的能源资源秉赋短期内难以改善,基于近中远期结合的、现实的能源优化发展战略必然是变革煤炭利用形式,实现煤炭利用低碳化,同时大力发展可再生能源,改善能源消费结构,推动发展氢电互换互补的二次能源主体,最终实现从一次能源到终端用能的完全洁净、低碳、高效、安全的能源体系发展目标<sup>[9]</sup>。中国矿业大学彭苏萍院士认为化石燃料重整制氢+CCS(碳捕捉和封存)技术是实现清洁煤制氢的有效方式<sup>[10]</sup>。化石能源重整制氢规模最大,成本最低,但是碳排放严重,若将其与 CCS 技术结合可实现化石能源清洁化制氢,但是成本会大幅增加<sup>[6]</sup>。中科院大连化物所衣宝廉院士认为,工业副产氢和电解水制氢是两种清洁制氢的有效方式,并指出电解水制氢能解决可再生能源波动性问题,随着可再生能源在能源体系中的占比不断增大,电解水制氢将会进入发展高潮<sup>[11]</sup>。我国工业副产氢年产量巨大,且目前资源利用率较低。数据显示,我国氯碱企业每年副产氢气放空率高达 30%,其中 2017 年有 25 万吨工业副产氢被放空。如果能实现工业副产氢的充

分回收、提纯和利用,其将有望成为我国近几十年氢气的主要来源途径之一<sup>[12]</sup>。

从可持续发展的角度来看,可再生能源作为主要一次能源供体已成为能源结构转型的必然趋势。依托以大规模电解水制氢进行可再生能源储存和转换是实现可再生能源高效利用和能源系统“碳中和”的理想模式。清华大学欧阳明高院士认为可再生能源制氢是理想的燃料电池汽车的燃气来源,并提出了“集中式风电与光伏+氢能+燃料电池车+物联网+区块链”的智慧能源生态发展的白银组合<sup>[13]</sup>。Mogensen 等计算说明了以电解技术实现欧洲交通系统深度脱碳的基本要求:要实现全欧洲卡车、轮船、飞机等重型交通工具的完全深度脱碳,需要 1600 GW 的电解装置和 7500 TW·h 的化学储能介质<sup>[4]</sup>。然而,目前可再生能源电解水技术还存在诸多问题,难以在短期内实现。从长远来看,可再生能源电解水制氢是实现以氢能为媒介的能源转型的关键,也是未来大规模制氢的主要途径。太阳能光解水、生物质发酵/热化学转化、热化学循环等其他清洁能源制氢新技术可作为有效补充。



目前制氢技术的相关综述主要集中于一种或有限几种制氢方式的相关介绍。为了进一步对比和评价现有的制氢技术路线发展情况,本文总结了四大类 10 余种氢气制备方法,结合国内外制氢技术的最新科研报道和研究报告,全面综述了制氢技术的最新研究进展和商业化现状。在此基础上,通过技术成熟度、环保性和经济性三个角度的对比分析,分近期( ~2025 年)、中期( ~2030 年)和远期(2050 年以后)三个阶段,讨论了我国未来制氢技术的路线选择。此外,考虑到人工智能在制氢系统的预测、评估和优化中所具有的良好应用潜力以及国内相关研究相对缺失的现状,本文综述了国际上人工智能技术在制氢系统中应用的研究进展,以期为我国未来制氢技术的研究和发展提供新思路。

## 2 传统化石燃料重整制氢

包括煤、石油、天然气在内的化石燃料是当今世界的主要能源载体。化石燃料的传统使用方法带来了严重的环境污染问题。发展更加清洁的化石燃料利用形式是当下能源体系发展的迫切需求。化石燃料重整制氢是实现化石燃料清洁和高效利用的重要途径,也是当今世界发展最为成熟的一类制氢技术。

### 2.1 煤制氢

我国资源禀赋的特点是富煤贫油少气。虽然我国能源结构中清洁能源占比逐年攀升,但目前煤炭占能源总比例仍高达 70% 以上。面对日益严峻的环境问题,大力推进煤的清洁利用技术是我国能源产业的重要发展方向。

煤制氢技术是煤清洁利用的重要途径之一<sup>[14]</sup>,主要包括煤气化、煤焦化和煤的超临界水气化三种工艺。前两种工艺发展时间较久,工艺成熟,目前已

实现大规模工业化,其中煤焦化的主产物为焦炭,氢气来自于副产的焦炉煤气提纯,因此将其归于工业副产氢部分;煤的超临界水气化是新型煤制气工艺,国内目前已完成中试。

#### 2.1.1 煤气化制氢

煤气化是指在高温常压或高温高压下,煤与水蒸气或氧气(空气)反应转化为以氢气和 CO 为主的合成气,再将 CO 经水气变换反应得到氢气和 CO<sub>2</sub> 的过程,主要反应如表 1 所示。

煤气化制氢流程如图 2 所示<sup>[15]</sup>,煤气化后的合成气经净化脱硫、水气变换、变压吸附(PSA)提纯后制得纯度为 99.9% 的高纯氢。PSA 是煤气化技术制氢中最重要的一环,保证最终产物氢的纯度。

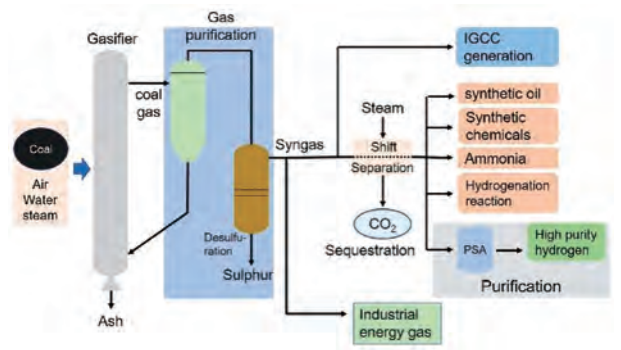


图 2 煤气化制氢流程图<sup>[15]</sup>

Fig. 2 The process of coal gasification to produce hydrogen<sup>[15]</sup>

气化炉是煤气化的关键装置,主流气化炉分为固定床、流化床和气流床三种类型<sup>[16, 17]</sup>。固定床以德国鲁奇公司的鲁奇炉(Lurgi)和改进鲁奇炉(第四代鲁奇炉,BGL)为主,二者的主要区别是 BGL 的排渣系统由固态排渣改进为液态排渣<sup>[18, 19]</sup>。流化床主要有德国温克勒炉(Winkler)、美国 U-GAS 炉以及

表 1 煤气化的主要反应

Table 1 The main reaction of coal gasification to produce hydrogen

Reaction type	Reaction equation	Reaction heat $\Delta H_{298\text{ K}}$ , kJ·kg <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	equilibrium constant	
			800 °C	1300 °C
heterogeneous reaction				
combustion	C+O <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub>	-406 430	1. 8×10 <sup>17</sup>	1. 5×10 <sup>13</sup>
partial combustion	2C+O <sub>2</sub> =CO	-246 372	1. 4×10 <sup>17</sup>	4. 56×10 <sup>15</sup>
Carbon reacts with water vapor	C+H <sub>2</sub> O=CO+H <sub>2</sub>	+118 577	0. 807	1. 01×10 <sup>2</sup>
Boudouard reaction	C+CO <sub>2</sub> =2CO	+160 896	0. 775	3. 04×10 <sup>2</sup>
hydrogenation reaction	C+2H <sub>2</sub> =CH <sub>4</sub>	-83 800	0. 466	1. 08×10 <sup>-2</sup>
homogeneous reaction				
Hydrogen combustion reaction	2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =2H <sub>2</sub> O	-482 185	2. 2×10 <sup>17</sup>	4. 4×10 <sup>11</sup>
CO combustion reaction	2CO+O <sub>2</sub> =2CO <sub>2</sub>	-567 326	2. 4×10 <sup>15</sup>	4. 9×10 <sup>10</sup>
water-gas reaction	CO+H <sub>2</sub> O=CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	-42 361	1. 04	0. 333
Methanation reaction	CO +3H <sub>2</sub> =CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	-206 664	0. 577	1. 77×10 <sup>-4</sup>

中科院煤化所研发的灰熔聚气化 (ICC) 工艺<sup>[17]</sup>。流化床气化炉使用的煤料是碎煤,粒度小,比表面积大,气化剂与煤料接触更充分,大大提升了气化炉的生产能力,比同直径固定床气化炉生产能力大将近 6 倍,但是流化床的容量小,且飞灰中未燃尽的煤含量高。相比于前两种气化炉,气流床的煤种适应性更强,气化指标更加优异,是煤气化发展的重要方向<sup>[20]</sup>。按照进料方式的不同,气流床分为干粉气化和水煤浆气化两种工艺,干粉气化法的气化炉包括 K-T 炉、prenflo 炉、shell 炉和 GSP 炉等,水煤浆气化法的气化炉包括 Texaco 炉、E-gas 炉和清华炉等<sup>[20~24]</sup>,表 2 中列出了几种代表性气流床的气化方式和优缺点等信息。

我国目前煤气化炉的主流发展方向是水煤浆进料式气流床。清华炉是我国自主研发的水煤浆进料气流床,第二代清华炉首次将水冷壁技术用于水煤浆进料式的气流床,提高了气流床的使用寿命。第三代清华炉首次将水煤浆、水冷壁、辐射式蒸汽发生器进行组合,并一次点火、投料、并气成功,成功实现工业化,开创了新型煤气化技术改造的先河<sup>[26]</sup>。

煤气化制氢是目前成本最低的制氢技术,成本低于 10 元/kg<sup>[15]</sup>,但除了考虑经济成本外,也要考虑氢源的环境效益<sup>[27]</sup>。煤气化过程中,每生产 1 kg 氢气,会排放 22 kg 二氧化碳<sup>[28]</sup>。二氧化碳封存 (CCS) 技术是解决大量二氧化碳排放的有效途径,若采用“煤气化+CCS”技术收集并封存产的 CO<sub>2</sub>,制氢总体成本可能有较大上涨,最高能达到 ~16 元/kg<sup>[6]</sup>。随着 CO<sub>2</sub> 捕集技术的不断成熟,清

表 2 四种常见气化炉的基本信息

Table 2 Basic information of four common gasifiers

	Shell gasifier <sup>[21]</sup>	GSP gasifier <sup>[22]</sup>	Texaco gasifier <sup>[25]</sup>	Tsinghua gasifier <sup>[24]</sup>
Gasification form	Dry powder gasification	Dry powder gasification	Coal water slurry gasification	Coal water slurry gasification
Gasification conditions	High temperature and pressure	High temperature and pressure	High temperature and pressure	High temperature and pressure
Advantages	High suitability of coal; High gas production efficiency; Small oxygen production equipment; High power generation efficiency; Good environmental performance	Long life; Less investment in syngas reprocessing; Low investment; Gases are suitable for the manufacture of synthetic ammonia	Low methane content; High suitability of coal; Small operation risk; All sewage can be used to make coal water slurry; Simple structure, low operating cost; Simple ash removal system	High safety of ignition system; Obvious investment advantages; Wide adaptability of coal ; High gasification efficiency; Low operating cost; Water saving, environmentally friendly
Disadvantages	Large investment in equipment; Complex structure of gasifier and waste boiler	Low single furnace production capacity; The long-term operation effect is poor	High oxygen consumption; Narrow adaptability of raw materials; Refractory material has short life	-

洁煤气化制氢成本有望降低<sup>[6]</sup>。

2. 1. 2 煤超临界水气化制氢

1978 年,MIT 的 Modell 首次提出了使用煤在超临界水中反应生成高热值气体的概念。直到 21 世纪初人们才意识到煤超临界水气化制氢是另一种有前途的煤制氢方法<sup>[29]</sup>。超临界水气化过程是在水的临界点以上(温度大于 647 K,压力大于 22 MPa)进行煤的气化,主要包括造气、水气变换、甲烷化三个变换过程。超临界水 (SCW) 扩散系数较高,约是常温常压下水的 100 倍,传质性能好,且与非极性气体和烃类物质完全互溶,几乎不溶解无机盐。该过程可以有效、清洁地将煤转换为 H<sub>2</sub> 和纯二氧化碳,相较于其他煤制氢过程具有以下优势<sup>[30, 31]</sup>:(1) 造气反应、水气变换在同一反应器内进行,超临界水及煤炭中的氢全部转化为氢气,氢气的收率高;(2) 气化过程中,煤炭在超临界水中反应,煤炭中的 S 和 N 以无机盐的形式沉淀,不会向空气中排放 SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、PM 2.5 等污染物;(3) 煤超临界水气化可提供 20 MPa 以上的高压氢气,用作合成氨、加氢反应等的原料时可省去加压步骤;(4) 超临界水的能量容易回收,可利用其透平发电;(5) 对不同种类的煤适应性强;(6) 合成气为氢气与二氧化碳,二者溶解度差异大,可采用吸收的方法分离。

煤超临界水气化过程多采用 KOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaO 等碱性催化剂促进水气变换反应发生<sup>[32]</sup>,以提高氢气收率,也有部分学者采用负载型金属催化剂,例如 Ni/CNT、Ni/AC、Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等<sup>[33]</sup>。目前,已有报道的反应装置包括间歇式高压

表 3 几种典型天然气制氢反应器的主要特点对比<sup>[37]</sup>

	Fixed bed	Fluidized bed	Membrane reactor	Plasma reactor	Solar reactor	Microchannel reactor
Reactor structure	Relatively simple	Simple	Complicated	Complicated	Very complicated	Very complicated
Operation difficulty	Simple	Relatively simple	Complicated	Simple	Very complicated	Very complicated
Advantage	Easy operation; Low processing cost	Uniform distribution of temperature and concentration	Catalytic reaction and separation coupling; High conversion rate; High purity hydrogen	Strong adaptability of raw materials; good processing flexibility	Pollution-free	Large specific surface area, short transfer distance and low transfer resistance
Disadvantage	Fly temperature; Channel flow	Serious backmixing	Metal film is limited by high temperature durability; Non-metallic films are limited by selectivity	Poor selectivity; High energy consumption	Low energy utilization efficiency; High fluctuation due to weather influence	High number magnification cost; Poor uniformity of fluid distribution in parallel operation

釜、管道流动式反应器以及流化床反应器<sup>[31]</sup>。超临界水气化技术可用于透平发电,进而大大降低氢气的生产成本。我国西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室郭烈锦等历经二十多年的科研攻关,成功研发了“超临界水蒸煤技术”<sup>[34]</sup>。他们成功完成了煤处理量为 1 t/h 的中试项目,在 700 ℃ 以上,国内各种煤型的气化率均可达到 100%<sup>[35]</sup>;通过技术经济分析,当煤处理量达 83.3 t/h 时,氢气价格可低至 0.7 元/Nm<sup>3</sup>(1 kg H<sub>2</sub> 约为 11.24 Nm<sup>3</sup>)<sup>[36]</sup>。

煤气化制氢目前成本最低,但存在大量碳排放,严重污染环境。若耦合 CCS 技术捕集 CO<sub>2</sub> 实现清洁化制氢,成本会上升 2 倍左右。超临界水气化制氢技术环保性好,成本与煤气化制氢相当。该技术在 我国已进入示范工程阶段。考虑到我国现有资源禀赋特点以及可再生能源发展现状,煤制氢依然是我国近些年的主要氢气来源。随着 CCS 和超临界水气化技术不断成熟,“煤气化+CCS”和“超临界水煤气化制氢”有望为我国提供成本较低、环保性较好的氢源。

## 2.2 天然气制氢

天然气的主要成分是甲烷,含氢比高,是一种优质的制氢原料,美国等西方国家天然气资源丰富,成本较低,天然气制氢是目前西方国家普遍看好的制氢路线。尽管从全国范围来看,我国天然气储量较少,但如四川等省份也存在天然气资源过剩的情况<sup>[5]</sup>,这些地区具有发展天然气制氢的优势。目前,天然气制氢已经成为我国第二大氢气来源。此外,在世界范围内,有 50% 以上的有机碳以天然气水合物(可燃冰)的形式储存在海底,我国的南海、东海海域可燃冰储量丰富,仅南海的天然气水合物

储量就相当于 70 亿吨石油当量,可为我国未来发展天然气制氢提供原料<sup>[37]</sup>。

制氢反应器是天然气制氢的关键装置,如表 3 所示,不仅包括传统的固定床和流化床反应器,还有近几年来发展较快的膜反应器、微通道反应器以及等离子体反应器等<sup>[37]</sup>。天然气制氢工艺多样,包括甲烷蒸气重整(SMR)<sup>[38]</sup>、甲烷部分氧化(POM)<sup>[39]</sup>、甲烷自热重整(ARM)<sup>[40]</sup>、甲烷干重整(MDR)<sup>[41~43]</sup>和甲烷裂解<sup>[44, 45]</sup>等。目前,SMR 技术已经发展近百年,存在技术优势和成本优势,是目前天然气制氢的主导技术。

### 2.2.1 SMR 的基本原理

甲烷水蒸气重整过程中,甲烷和水蒸气在高温环境中与催化剂作用,转变为合成气(CO+H<sub>2</sub>)。为了提高氢气收率,可通过水气变换反应,使合成气中的 CO 与水进一步反应生成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。该过程涉及的主要化学反应是<sup>[46]</sup>:(1) 蒸气重整反应;(2) 水气变换反应;(3) 总反应。

温度、压力、水碳比和空速等工艺条件对 SMR 过程影响显著:蒸气重整和制氢总反应均是强吸热反应,温度达到 800 ℃ 以上时,才能使反应顺利进行,考虑到反应器寿命等因素,温度一般控制在 800 ~ 900 ℃,供热成本占比很高(占总成本的 50% 以上)<sup>[47]</sup>;SMR 总反应是增分子反应,从热力学角度分析,低压下有利于增大甲烷的转化率,但从工程角度分析,高压有利于热量传输,且后序工艺所需压力较高,综合考虑,压力一般控制在 3 MPa 左右;高水碳比对甲烷转化有明显的促进作用,但也会增加工业生产成本,为平衡二者的关系,水碳比一般控制在 3.0 ~ 4.0 之间;增大空速有利于传热,可提高生产



效率,但是空速过大会使床层压降过大,动力损失严重,一般将甲烷的气时空速(GHSV)控制在 1000 ~ 2000 h<sup>-1</sup>[48]。最终制得的合成气为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的混合物,工业上常采用变压吸附的方法实现二者的分离。

2.2.2 SMR 的催化剂

除上述主要反应外,SMR 过程中也伴随着许多副反应,产生积碳,影响催化剂活性[46]。因此,开发活性高、抗积碳能力强的催化剂是 SMR 工艺中的重难点工作。

在 SMR 反应过程中,催化剂起着活化 CH<sub>4</sub> 分子、降低反应活化能、抑制积碳等作用。SMR 的催化剂由活性催化组分和非活性载体组成。其中,催化剂的活性组分既可以是 Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 等贵金属,也可以是 Fe、Co、Ni 等非贵金属,这些金属在不同条件下的催化活性顺序如表 4 所示。

由表 4 可知,贵金属催化剂的活性总体高于非贵金属元素,非贵金属元素中又以镍基催化剂活性最高。贵金属成本高,难以实现产业化应用。相比而言,成本较低、活性适中的镍基催化剂成为了大规模工业应用的首选。目前,许多研究致力于对 Ni 基催化剂进行修饰改性,以进一步提升其催化活性与

运行稳定性。Sebai 等[44] 制备了 NiO 负载量为 5 wt%的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型催化剂,并探究了配体中脂肪结构大小对其性能的影响,结果表明大脂肪结构能促进 NiO 粒度分散,使 NiO 形成平均粒度为 9~15 nm 的高分散状纳米颗粒,显著提升催化活性,700 °C 时,CH<sub>4</sub> 转化率高达 99%,比传统 Ni/Al 催化剂提高约 25%,H<sub>2</sub> 收率约为 80%,比传统 Ni/Al 催化剂提高约 10%。

催化剂中的非活性载体部分起着物理支撑和分散活性组分的作用,有时也会通过与活性组分之间的相互作用来影响催化活性。由于 SMR 一般为高温过程,载体材料需具备较好的热稳定性,常用载体有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CaO<sub>2</sub>、MgO 等[38]。有大量研究致力于对催化剂载体进行改性,以提高催化剂的催化效率、选择性和抗积碳能力等[46]。Wei 等[49]研究了将 NiO 负载于新型载体 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>2</sub>-Sil-1 上制备而成的新型镍基催化剂的活性及稳定性,并探究了不同 Ce/Zr 比对其活性及稳定性的影响。结果表明,当 Ce/Zr 比为 1 时,催化剂性能最好,甲烷转化率高达 99.5%;且在连续工作 16 h 后,甲烷转化率依然高达 97.8%,表现出良好的稳定性。

表 4 不同条件下通过实验或理论计算得到的催化剂活性顺序

Table 4 The sequence of catalyst activity obtained by experimental or theoretical calculation under different conditions

Catalytic activity	Carrier (Theoretical calculation)	External environment	ref
Rh, Ru > Ni, Pd, Pt > Re > Ni <sub>0.7</sub> Cu <sub>1.3</sub> > Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or MgO	500 °C, 1 bar	Rostrup-Nielsen[50]
Rh-Ru > Ni > Ir > Pd ~ Pt >> Co ~ Fe	-	350 ~ 600 °C, 1 bar	Kikuchi et al.[51]
Ru, Rh > Ir > Ni > Pt, Pd	MgO	550 °C, 1 bar	Rostrup-Nielsen et al.[52]
Ru > Rh > Ir > Pt > Pd	MgO	600 ~ 900 °C, 1 bar	Qin et al.[53]
Pt > Ir > Rh > Ru, Ni	ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600 °C	Wei and Iglesia[54~58]
Ru ~ Rh > Ni ~ Ir ~ Pt ~ Pd	ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	500 °C, 1 bar	Jones et al.[59]
Ru > Rh > Ni > Ir > Pt ~ Pd	Theoretical calculation	500 °C, 1 bar	Jones et al.[59]
Rh > Pt > Ni	Theoretical calculation	600 °C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> -0.25 bar, P <sub>H<sub>2</sub></sub> -0.4 bar, P <sub>CO</sub> -0.2 bar, P <sub>CH<sub>4</sub></sub> -0.2 bar	German et al.[43]
Pt > Ni > Rh	Theoretical calculation	600 °C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> -0.25 bar, P <sub>H<sub>2</sub></sub> -0.4 bar, P <sub>CO</sub> -0.2 bar, P <sub>CH<sub>4</sub></sub> -1.5 bar	German et al.[43]

我国的 SMR 工艺技术成熟,国内有多家大中型企业都有相关设备运行,技术设备方面存在优势[60]。然而,我国整体天然气资源匮乏,SMR 制氢成本相对较高,不具有成本优势。在我国天然气资源比较丰富的地区(四川等地)可以依托技术优势,开展低成本的 SMR 制氢。

3 工业副产氢

工业副产氢是我国又一大主要氢气来源途径。炼焦企业、钢铁企业和氯碱工业每年会副产数百万吨的氢气。我国是全球最大的焦炭生产国,每生产一吨焦炭的同时可产生 350 ~ 450 m<sup>3</sup> 焦炉煤气,焦

炉煤气中氢气含量约占 54% ~ 59%; 氯碱工业每生产 1 t 烧碱大约能副产 0.025 t 氢气, 2010 年至 2017 年, 我国焦炭企业和氯碱工业的副产氢产量及二者总量的历年变化情况如图 3 所示<sup>[61]</sup>。

由图 3 可知, 我国焦炉煤气副产氢量常年保持在 700 万吨以上; 氯碱工业副产氢自 2014 年起基本维持在 70 ~ 80 万吨之间; 自 2012 年起, 我国副产氢产量保持在 800 万吨以上。此外, 甲醇、合成氨及丙烷脱氢 (HPD) 项目的合成气中均含有 60% ~ 95% 的氢气, 甲醇每年的弛放气达上百亿立方, 含氢量高达数十亿立方米, 合成氨工业的年产量为 1.5 亿吨, 每吨氨产生弛放气 150 ~ 250 m<sup>3</sup><sup>[6]</sup>, 每年可回收的氢气总量约为 100 万吨, 已建和在建的 17 个 HPD 项目的副产氢量约为 37 万吨/年。我国工业副产氢的年产量合计约保持在 900 ~ 1000 万吨之间<sup>[6]</sup>。

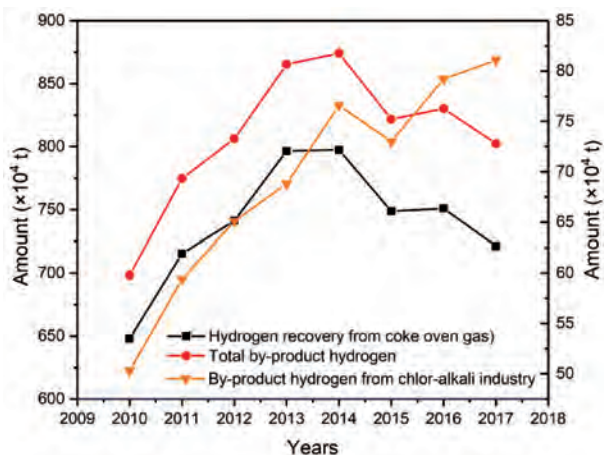


图 3 我国焦炭企业和氯碱工业历年副产氢量及其总量<sup>[61]</sup>

Fig.3 The number of the by-product hydrogen from coke enterprises and chlor-alkali industry in China<sup>[61]</sup>

工业副产氢虽然数量巨大, 但是其中带有大量杂质气体, 如 CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 等 (如表 5)<sup>[62-65]</sup>。工业、交通等领域对氢气纯度要求较高, 如石油化工领域要求氢气纯度大于 99.9%, 电子工业领域要求氢气纯度大于 99.999%, 质子交换膜燃料电池要求氢气中 CO 含量低于 100 ppm<sup>[62]</sup>。因此, 对副产氢进行分离提纯是实现其规模化利用的必要途径。合成氨弛放气和氯碱工业尾气组成简单, 提纯过程比较容易, 合成氨弛放气只需脱除甲烷, 氯碱工业尾气只需脱出氯气, 无需进行脱氮处理即可用于氢燃料电池车。相比之下, 焦炉煤气组成最为复杂, 提纯过程更加繁琐<sup>[11]</sup>。氢气的主要提纯方法包括变压吸

附法 (PSA)、低温分离法、膜分离法和金属氢化物分离法<sup>[62]</sup>。

### 3.1 变压吸附法

变压吸附法 (PSA) 是利用固体吸附剂对不同气体的选择性吸附以及气体在吸附剂上的吸附量随压力变化而变化的特性, 通过周期性地改变吸附床层的压力, 调控不同组分在吸附剂上的吸附量, 来实现氢气分离的方法, 是目前工业中采用最多、技术较为成熟的一种氢气分离方法。PSA 技术要求处理的原料气是富氢气体, 氢的体积含量至少要高于 20%<sup>[63]</sup>。

变压吸附工艺通常包括四个步骤: 高压吸附、低压解吸、减压冲洗和升压复原。最简单的装置由两塔组成, 一塔吸附, 另一塔完成其余 3 个过程。增加塔数提高均压次数, 可以提升氢气回收率, 目前已开发出 4 塔工艺<sup>[64]</sup>。

吸附剂的选取是决定气体分离成功与否的关键因素, 一般要求吸附剂具有较大的吸附容量和优异的选择吸附性。工业上的变压吸附分离氢的吸附剂一般是具有较大比表面积和足够的强度与耐磨性的固体颗粒。常用的吸附剂有氧化铝、活性炭、沸石分子筛、活性碳纤维和硅胶等。氧化铝、沸石分子筛和二氧化硅是亲水性吸附剂, 常用于吸水干燥; 活性炭和碳纤维等为疏水性吸附剂, 常用于吸附弱极性或非极性有机分子<sup>[66]</sup>。此外, 硅胶还可吸附 CO<sub>2</sub> 等极性分子; 沸石分子筛拥有规则孔道结构, 对分子结构拥有极强的选择性, 可通过孔道设计, 对分子做出特异性选择吸附。对活性炭进行结构改性是提高活性炭吸附性能的有效方式, 如在活性炭表面引入羧基、金属离子等可提升活性炭对 CO<sub>2</sub> 等极性分子的吸附能力<sup>[66]</sup>。Shamsudin 等<sup>[67]</sup> 在活性炭中引入了铈离子, 并以 SMR 制备的合成气为气源进行了 PSA 测试, 结果表明, 改性后的活性炭对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能远强于对 H<sub>2</sub> 的吸附性能, 吸附时间为 5 min 时, 回收的 H<sub>2</sub> 纯度接近 100%, 回收率为 88.43%。

对于组成复杂的原料气, 常常使用多种吸附剂组合的方式对复杂气体行分段分离<sup>[68]</sup>。分离中, 常针对特定组分和特定环境研制特定吸附材料, 如大庆石化炼油厂针对特定原料气的分离, 为提高产氢率, 对其制氢装置进行改造, 并采用了强度高、吸附量大、堆密度高的 HX5A-10 H 和 HXNA-CO/10 新型吸附剂进行组合装填, 显著提高了氢气纯度和产氢率, 出口氢气纯度达 99.9%, 产率达 90% 以上<sup>[62]</sup>。

变压吸附法具有低能耗、产品纯度高、可灵活调节、工艺流程简单、可实现多种气体的分离、自动化



程度高、操作简单、吸附剂使用周期长、装置可靠性高等优点,但其最大的缺点是产品回收率低,一般只有 75%左右。为提高氢气回收率,对 PSA 工艺进行改进,开发出了真空变压吸附(VPSA),其主要改进是采用抽真空的方式进行吸附剂再生,使强吸附性杂质在负压下强行解吸下来,吸附剂再生效果好,产品收率高。但缺点是此工艺需要增加真空泵,能耗较大,且维修成本较高,当原料气压力低、回收率要求高时才会采用 VPSA 工艺。

3.2 低温分离法

低温分离(深冷分离)法可分为低温冷凝法和低温吸附法。其中,低温冷凝法是利用合成气不同组分挥发度的相对差异,通过气体膨胀制冷、精馏等操作实现氢气提浓的深冷分离方法。氢气的临界温度为 20 K,受其临界温度的影响,当原料气中氢气含量较高时,混合物的临界温度过低,液化难度增大。一般只有氢气体积分数为 30% ~ 80%,CH<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 体积分数为 40%左右的混合气才适用于低温

冷凝法分离,提浓后的氢气体积分数为 90% ~ 95%,收率最高可达 98%<sup>[63]</sup>。深冷分离需要较多的压缩机、低温设备,设备投资及维护费用较高,生产使用受限,常用于原料气中氢气体积适宜、C<sub>3</sub> ~ C<sub>5</sub> 含量较高、杂质含量低的催化裂解气、加氢裂化气、焦化气等气体的氢气提纯<sup>[63]</sup>。

低温吸附法是在低温条件下(通常是在液氮的温度下),利用吸附剂对氢气源中低沸点气体杂质组分的选择性吸附作用制取纯度可达到 6 N (99.9999%)以上的超高纯氢气的方法<sup>[63]</sup>。吸附剂一般选用活性炭、硅胶和分子筛,吸附剂吸附饱和后,经升温、减压脱附或解析操作,可使吸附剂再生。该法对原料气的要求较高,原料气中氢含量一般要求大于 95%,且需精脱 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>O 等杂质,因此,通常与其他分离法联合使用,制备超高纯氢气<sup>[69]</sup>。此工艺的优点是产品纯度高,但设备投资大、能耗较高、操作较为复杂,不适用于大规模生产。

表 5 不同副产氢源的组成成分<sup>[62-65]</sup>

Table 5 The composition of different by-product hydrogen sources<sup>[62-65]</sup>

	Volume fraction (%)								P (MPa)
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	
Coke oven gas	55 ~ 60	23 ~ 27	6 ~ 9	-	2 ~ 5	0.5 ~ 3.0	-	-	~0.03
Methanol exhaust	50 ~ 60	20 ~ 25	5 ~ 10	10 ~ 15	-	-	-	-	5 ~ 7
Synthetic ammonia tail gas	50 ~ 60	15 ~ 20	-	-	15 ~ 20	-	-	-	10 ~ 30
Exhaust gas from chlor-alkali industrial (after alkali washing)	~98	<2 ppm	29 ppm	700 ppm	195 ppm	-	1.34	10~20 ppm	0.1~0.6

3.3 膜分离法

气体膜分离技术具有经济、便捷、高效、洁净的特点,被认为是继深冷分离和 PSA 之后的最具发展前景的第三代新型气体分离技术<sup>[64]</sup>。20 世纪 60 年代,美国杜邦公司首次开创了聚酯中空纤维膜进行氢气和氦气的分离研究;1990 年,我国中科院大连化学物理研究所成功研制了聚砜复合中空纤维膜,该膜可用于氢含量只有 40% ~ 60%的催化裂化干气中的氢气回收,回收率可达 85%以上<sup>[62, 70, 71]</sup>。

气体膜分离技术过程如图 4a 所示,利用膜对不同组分的气体选择渗透性和扩散性能不同而实现气体分离和纯化的技术,其传质推动力为膜两侧的分压差,分离过程中无相变,能耗较低,分离过程容易实现,若气体本身存在压力,则分离过程的经济性将更加明显。膜分离机理分为两种:(1)微孔扩散机理和(2)溶解-扩散机理。微孔扩散机理主要针对于多孔薄膜,如图 4b<sup>[72]</sup>所示。它的分离原理是不化学进展, 2021, 33(12): 2215~2244

同分子动力学直径的分子在微孔中的扩散速率不同。通过控制薄膜孔径可以提高薄膜的选择性。溶解-扩散机理<sup>[73]</sup>主要适用于致密非多孔膜的气体分离,原理如图 4c 所示,气体分子在压力作用下首先于高压侧与膜接触,然后经过吸附、溶解、扩散、脱溶和逸出等步骤实现对特定气体的分离。按照膜材料的不同,可分为有机膜和无机膜。

常应用于气体分离的有机膜包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚砜(PSF)、醋酸纤维素(CA)、聚酰亚胺(PI)、聚苯醚(PEO)、聚碳酸酯(PC)、聚四氟乙烯(PTFE)等。有机膜对氢、氧、氮、甲烷和二氧化碳等气体具有良好的化学稳定性,但当原料气中的硫化氢、氨和烃类物质浓度较高时,需进行预处理。聚合物膜在气体分离时受到 Robeson 上限的限制,即存在渗透性和选择性间的矛盾;渗透性高,则选择性低,反之,则选择性高<sup>[74, 75]</sup>。新结构引入<sup>[75]</sup>、表面改性<sup>[75]</sup>、共混改性<sup>[75]</sup>、混合基质改性<sup>[76, 77]</sup>等是制

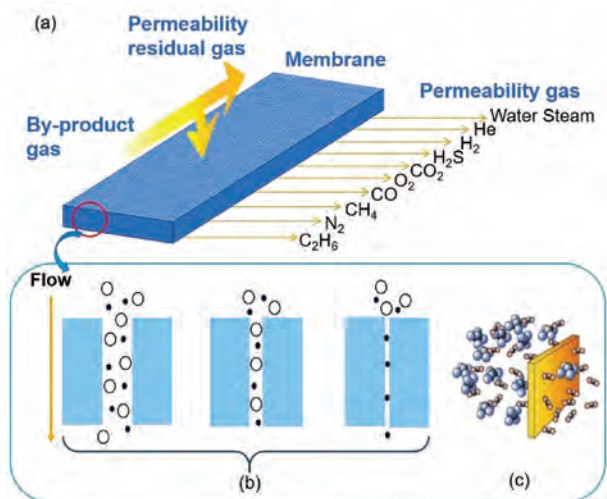


图4 气体膜分离过程及机理:(a)扩散过程;(b)微孔扩散机理;(c)溶解-扩散机理

Fig.4 Gas film separation process and mechanism: (a) diffusion process; (b) microporous diffusion mechanism; (c) solution-diffusion mechanism

备分离效果优异的有机膜的有效手段。

无机膜材料的化学稳定性和热稳定性较好,能够在高温、强酸等苛刻环境下工作,且有些无机膜用于气体分离时,可大幅度超过 Robeson 上限,是一类极具潜力的膜分离材料。常见的用于氢气分离的无机膜有二氧化硅膜<sup>[78]</sup>、沸石膜<sup>[64]</sup>和金属膜<sup>[79]</sup>。其中金属膜有较高的渗透率和扩散系数、良好的热稳定性和力学性能,非常适用于高纯氢气的制备。氢气分离金属膜一般指的是钯膜或钯合金膜。金属钯对氢分子有着较高的表观渗透系数和极强的解离催化作用,钯膜分离法可制备纯度为 99.999% 的氢气。然而,纯钯膜在氢分离中经过多次冷热循环后,容易发生起皱扭曲和开裂,出现氢脆现象,严重影响工业使用寿命。为进一步提高氢透过率和机械强度,降低成本,钯合金膜受到大量关注和研究,目前已制备了众多性能优异的钯合金膜,性能较好的合金膜有 Pd-Ag、Pd-Cu、Pd-Y 等合金膜<sup>[79]</sup>。制备负载型金属钯膜或合金钯膜是提高机械强度和氢渗透率、降低成本的有效方式<sup>[80]</sup>,目前可用作负载型钯复合膜基体的多孔材料主要有氧化铝、多孔陶瓷、多孔玻璃和多孔不锈钢等<sup>[81, 82]</sup>。

钯合金膜法纯化氢气的优点显著,如纯化效率高、产物纯度高、氢气回收率极高(可达 99%),钯合金膜抗杂质气体的毒化能力强,能适用于多种原料气的氢气纯化<sup>[83]</sup>。但是,采用钯合金膜纯化氢气的缺点也很明显,如钯膜的透氢速度不高,导致产量很

小,且钯金属膜极为昂贵,生产成本低,无法实现大规模工业化应用。最新研究表明,液态金属膜分离氢气和其他气体时比钯更有效,如液态镓高温下的氢气透过率高于钯,且价格比钯低廉,有望成为替代钯的新一代金属分离膜材料<sup>[84, 85]</sup>。

### 3.4 金属氢化物分离法

金属氢化物分离法是利用储氢材料与氢发生氢化反应储氢,对氢具有高度选择性。当氢气与储氢材料接触时,只有氢气能与其发生氢化反应,其他杂质气体不会与其发生反应。储氢材料降温升压时吸收氢气、升温减压时释放氢的性质,有助于其在氢气纯化方面的应用<sup>[62]</sup>。氢气吸附时,氢分子在合金催化下解离为氢原子,并向金属内部扩散,最终固定在金属晶格中。储氢合金受热时,氢气从金属晶格里排出,氢气纯度可高达 99.9999%<sup>[62]</sup>,因此,金属氢化物法通常被用于氢气的储存和净化领域。储氢材料主要有稀土系、镁系、Zr 系和 Ti 系储氢合金,如 LaNi<sub>5</sub>、Mg<sub>2</sub>Ni、ZrMnFe、TiVMn 等<sup>[86]</sup>。

金属氢化物分离法具有产出氢纯度高、操作简单、能耗低和材料价格低廉等特点,是最适用于获得高纯氢的技术之一。但缺点也比较明显:氢气回收过程中,材料易与杂质气体发生反应,引起纯化材料中毒而丧失活性,降低纯化效率;氢气释放时存在氢滞留现象;氢处理量相对更小,更适用于实验室等小规模产氢<sup>[62, 87]</sup>。

上述四类氢气纯化方法中,PSA、低温分离和膜分离三种方法能用于大规模工业副产氢的提纯,金属氢化物分离法生产能力低、工业化应用有限。三种主要大规模工业副产氢纯化方式的技术经济特点如表 6 所示<sup>[63, 87]</sup>,三种方法各有优势和局限。

PSA 是目前工业应用最广泛的氢气回收方式,在焦炉煤气、煤制氢合成气、SMR 合成气等的提纯中应用广泛。2008 年,神华鄂尔多斯建成 28 万 Nm<sup>3</sup>/h 特大型 PSA 制氢装置<sup>[88]</sup>。2017 年,国家拟在建的十五个炼化一体化项目中,大部分采用了煤气化制氢技术,且均拥有数万至数十万 Nm<sup>3</sup>/h 的 PSA 制氢能力<sup>[89]</sup>。神化集团正在开发产氢规模最大可达 50 万 Nm<sup>3</sup>/h 的 PSA 装置,操作压力为 5.0 MPa 的制氢装置已经正常运行,6.0 MPa 的制氢装置正在建设<sup>[90]</sup>。

深冷分离法发展时间最早,早在 1823 年就有在液氯、液氨、液态二氧化碳等气体冷却方面的应用<sup>[91]</sup>。国内近些年主要利用深冷分离法分离氢气和 CO,上海吴泾化工总厂引进的英国 BP 公司年产

10 万吨醋酸项目配套的 5.5 万吨/年的 CO 分离装置、中国石化扬子石油化工有限公司中英合资 50 万吨/年的扬子 BP 醋酸项目均采用深冷分离装置分离 CO<sup>[91]</sup>。

膜分离技术中, Pd-Ag 合金是目前唯一商业化的金属膜。20 世纪 60 年代初, Johnson 开发出了 Pd-Ag( Pd 77 wt%, Ag 23 wt%) 合金膜管作为高纯氢独立生产单元成功实现中试, 最高产氢量达 56 Nm<sup>3</sup>/h, 杂质含量小于 0.1 ppm<sup>[92, 93]</sup>。钯合金材料全为贵金属, 成本高昂, 限制了其大规模应用。工业上从炼厂气中回收和提纯氢气的膜几乎全为有机膜, 1979 年, Monsanto 公司推出的“Prism”聚砜中空纤维膜成功实现了膜分离在炼厂气中回收氢的商业化应用<sup>[94]</sup>; 20 世纪 80 年代, Air Product 公司开发的醋酸纤维 Separex 膜分离器在美国和日本等地投入使用, 并于 1988 年在英国

Fawlay 炼厂建立了一套处理能力为 64 900 Nm<sup>3</sup>/h 的分离装置<sup>[94]</sup>; 日本 Ube 工业公司开发出的聚酰亚胺膜分离器的处理能力为 12 000 Nm<sup>3</sup>/h, 氢气回收率为 80%, 纯度为 97%<sup>[94]</sup>。我国最初的氢气提纯膜分离器主要依靠进口, 1985 年, 中科院大连化学物理研究所首次成功研制了聚砜中空纤维 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离器, 并在中石化镇海炼化成功实现工业化应用, 填补了国内相关的技术空白<sup>[94]</sup>。长庆石化公司于 2010 年投产了采用美国 Prism 膜的氢气分离装置, 处理量为 ~7000 m<sup>3</sup>/h, 氢气回收率大于 80%, 该装置至今运行稳定。

原料气组成不同, 对分离要求也不同, 仅一种分离方式可能难以达到分离目标, 将不同的分离方式进行组合, 发挥各自优势分离氢气是降低成本且满足分离要求的有效方式, 膜分离+PSA、深冷分离+PSA 和变温吸附+PSA 是常见的组合形式。

表 6 不同工业氢气分离方式的不同指标对比<sup>[63, 87]</sup>

Table 6 Comparison of different indicators of different hydrogen separation methods<sup>[63, 87]</sup>

	Cryogenic separation	Organic membrane separation	PSA
Scale (Standard conditions) (m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	5000 ~ 100 000	100 ~ 64 900	10 000 ~ 500 000
Operating pressure( MPa)	1.0 ~ 8.0	10.0 ~ 15.0	0.5 ~ 6.0
Feed pressure( MPa)	1.0	0.2 ~ 0.5	1.0
Minimum hydrogen content of raw gas( %)	30	30	50
Preprocessing requirement	Removing H <sub>2</sub> O、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S	Removing H <sub>2</sub> S	No requirement
Purified hydrogen volume fraction( %)	90 ~ 95	80 ~ 99	> 99.99
Hydrogen recovery( %)	98	95	85
Relative investment expense( thousand)	20 ~ 30	10	10 ~ 30
Elasticity of operation( %)	30 ~ 50	30 ~ 100	30 ~ 100
Expansion difficulties	Very difficult	Very simple	Simple

4 清洁能源电解水制氢

为解决环境污染和能源枯竭等问题, 大力发展可再生能源和核能等清洁能源已成为世界能源体系发展的主要趋势。我国可再生能源资源的年可获量超过 1870 亿吨油当量, 然而目前可再生能源的利用率较低, 未来发展潜能十分巨大<sup>[95]</sup>。可再生能源制氢有望成为未来我国氢气生产的重要来源途径, 其中太阳能和生物质能既能发电, 又可直接制氢; 其他可再生能源则不能直接制氢, 只能先发电, 再利用电网无法消纳的电能制氢<sup>[96, 97]</sup>。

核能是清洁一次能源, 目前在我国发展态势良好, 特别是清华大学核研院自主研发的具有第四代核能系统特征的高温气冷堆<sup>[98]</sup>, 大大推动了我国核能产业的发展。在积极发展核电的同时, 也可利用核电或核热制氢, 以拓展核能应用场景和提高核能

经济性。以水为原料、全部或部分利用核热的热化学循环和高温蒸气电解制氢是核能制氢的重要发展方向。与传统方法相比, 核能制氢具有效率高、规模大和无温室气体排放等优点。

电解水制氢发展历史较长, 已逐步实现工业化, 制氢规模约占全国氢气总产量的 3%<sup>[6]</sup>。电解水制氢可以利用核电, 也可有效地消纳风电、光伏发电、水电等可再生能源电力, 可满足未来含高比例可再生能源电力系统的大规模储能需求。此外, 电解池堆可实现模块化灵活设计, 既可以集中制氢、区域供氢, 又可在单个加氢站建设小型电解水制氢装置, 实现不同能源网络的智慧互联。电解水制氢为电能的大规模、长时间储存和远距离运输提供了新可能, 为解决“三弃”(弃光、弃水、弃风)问题提供了新思路, 为电网“削峰填谷”提供了新途径。电解水的核心设备为电解池<sup>[99]</sup>, 目前常见的电解池有碱性电解池

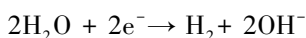


(AEC)<sup>[100, 101]</sup>、质子交换膜电解池(PEMEC)<sup>[102]</sup>和固体氧化物电解池(SOEC)<sup>[103]</sup>。

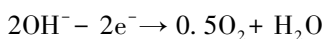
#### 4.1 碱性电解池

碱性电解池(AEC)是目前发展最成熟的电解池,早在20世纪中期就已实现了工业化。AEC电解水制氢的基本原理如图5所示,在电流作用下,水通过电化学反应分解为氢气和氧气,并在电解池的阴极和阳极析出,水是弱电解质,为增强其导电能力,通常在水中加入NaOH、KOH等碱类物质形成碱性电解质,以石棉等作为隔膜<sup>[104]</sup>。电极反应如下:

阴极



阳极



总反应

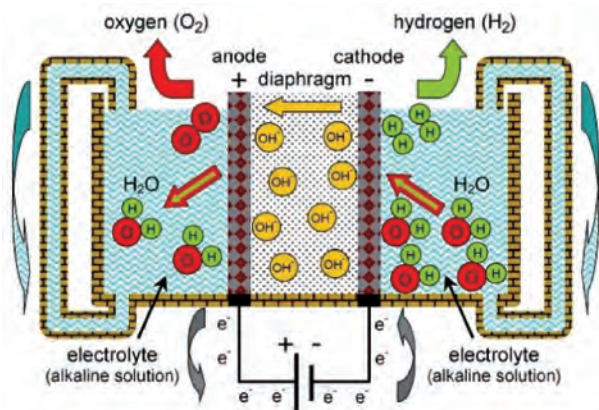
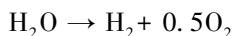


图5 AEC 电解原理<sup>[104]</sup>

Fig.5 AEC electrolysis principle<sup>[104]</sup>. Copyright 2012, IEEE

电解水的可逆电势计算式如下<sup>[99]</sup>:

$$E_0 = E_{0,\text{O}_2} - E_{0,\text{H}_2}$$

$$\Delta G = nFE_0$$

其中  $E_0$  为标准状况下电解池的平衡电位,  $E_{0,\text{O}_2}$ 、 $E_{0,\text{H}_2}$  分别为标准状况下氧电极和氢电极的可电极电势,  $\Delta G$  为 Gibbs 自由能,  $n$  为反应中电子转移的摩尔数,  $F$  为法拉第常数。25℃时,  $E_0 = 1.23\text{ V}$ ,  $\Delta G = 237.2\text{ kJ/mol}$ <sup>[99]</sup>。实际电解时,电路中存在欧姆阻抗和极化阻抗,引起电解电压的增大,实际电解电压表达式为<sup>[99]</sup>:

$$E = E_{0,\text{O}_2} - E_{0,\text{H}_2} + \eta + iR_{\text{cell}}$$

$\eta$  为极化现象引起的超电势,  $i$  为电路的电流,  $R_{\text{cell}}$  为电路中的欧姆电阻。实际工业电解水时,在电流密度为  $1000 \sim 300\text{ mA/cm}^2$  下,  $E$  通常为  $1.8 \sim$

$2.0\text{ V}$ <sup>[105]</sup>。图6给出了温度与电解电压的关系,平衡电压线和热中性电压线将电势-温度平面分为了三部分<sup>[99]</sup>,平衡电压线表示电解的理论最小电压 ( $E_{0,\text{O}_2} - E_{0,\text{H}_2}$ ),热中性电压线表示无外界能量输入情况下,电解的实际最小电压。平衡电压以下,电解无法进行;平衡电压和热中性电压之间,需外界供热才能进行电解;热中性电压以上电解时,向外界放热。

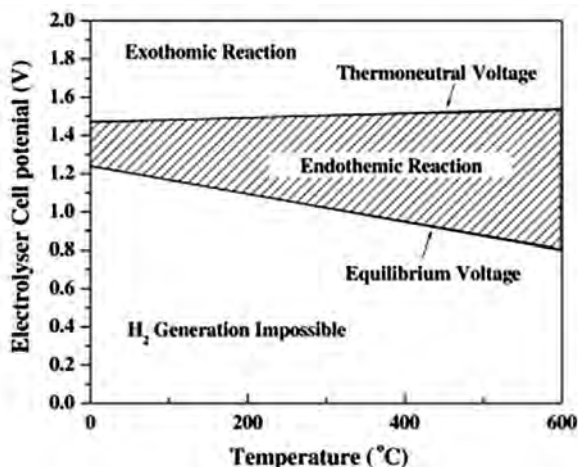


图6 电解温度与电解电压的关系<sup>[99]</sup>

Fig.6 The relationship between electrolytic temperature and electrolytic voltage<sup>[99]</sup>. Copyright 2009, Elsevier

电解效率可对电解池的能量利用效率做出评估。表7总结了不同标准下的电解效率的表达式和含义<sup>[99]</sup>。提升电解效率的途径主要有两种:(1)从热力学的角度,减少电解水所需的电能(减小过电位),即升高温度或增大压力;(2)通过使系统欧姆阻抗最小化减小电解中的能量损失。

除电解效率外,电解速率是描述电解池性能的另一重要参数。电解反应的速率可表示为:

$$r = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF}$$

其中,  $n$  为电极反应中的电子消耗计量数,  $A$  为发生电极反应的表面积,  $j$  为电流密度。氢电极的超电势  $\eta$  和电流密度  $j$  的关系可用 Tafel 关系式描述:

$$\eta = a + b \times \lg j$$

$a$ 、 $b$  为经验常数,  $a$  与电极材料、电极表面状态、溶液浓度和温度有关,  $b$  称为 Tafel 斜率,表示超电势对电流的敏感程度。  $b$  和  $j$  是描述动力学的主要参数,常被用来反映不同电极的动力学性能。

##### 4.1.1 关键电极材料

大多数过渡金属和贵金属均可作为 AEC 的电极材料,贵金属成本较高,成本和反应活性适中的 Ni、Co、Cu、Fe 等金属受到的关注最多。工

表 7 不同电解效率的计算形式及含义<sup>[99]</sup>

Table 7 Calculation forms and meanings of different expressions of electrolytic efficiency<sup>[99]</sup>

	Calculate formula	Explain	Supplement
Electrolytic efficiency	$\eta_V = \frac{E_{O_2} - E_{H_2}}{E} \times 100\%$	The ratio of effective voltage of electrolysis to total voltage	The electrolytic efficiency described by balancing electromotive force and electrolytic voltage is a common way to measure the electrolytic efficiency of hydrogen production system
Faraday efficiency	$\eta_{\Delta G} = \frac{\Delta G}{\Delta G + Losses} = \frac{E_{\Delta G}}{E}$	The ratio of the theoretical energy of electrolytic water to the actual input energy	$\eta_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{1.23\text{ V}}{E}$
Thermal efficiency	$\eta_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{\Delta G + Losses} = \frac{E_{\Delta H}}{E}$	The proportion of the actual electrolytic energy that is input to maintain heat balance	$\eta_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{1.48\text{ V}}{E}$ , 1.48 is the electrolytic voltage when thermoneutral, and the thermal efficiency is 100% when $E$ is equal to 1.48. The thermal efficiency can be higher than 100% when external heating is provided
Hydrogen production efficiency	$\eta_{H_2} = \frac{283.8\text{ (kJ)}}{Uit}$	The ratio of the energy generated by 1g of hydrogen to the total energy input	The calorific value of hydrogen is 283.8kJ/g, $U$ is the electrolytic voltage, $i$ is the current, and $t$ is the time required to produce 1g hydrogen
Net efficiency	$\eta_{\text{loss}} = 1 - \frac{E_{\text{loss}}}{E_{\text{input}}}$	1 minus the energy lost as a percentage of the total energy	$E_{\text{loss}} = \eta + iR_{\text{cell}}$

业上采用的电极材料为 Ni-Co 等合金材料,电极材料对电解性能影响很大,大量学者在电极材料改性方面做了充分研究。图 7a、b 展示了不同氢电极材料超电势随电流密度变化关系,具有大内比表面积的多孔 Ra-Ni 电极活性最高;相比于纯 Ni,Ni-Co-Cu 合金能有效提高电极活性。且随着温度升高,电极超电势下降明显<sup>[106]</sup>。表 8 总结了多种 Ni 合金电极在电流密度为 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电解参数,对比可知,Ni 合金的电解性能明显优于纯金属 Ni,但是其性能与 Ra-Ni 有较大差距,这是由于 Ra-Ni 的多孔结构为氢吸附提供了大量活性位点,大大提高了产氢速率。

氧电极在电解反应中的不可逆性是导致电解池效率下降的主要原因。研究表明,电极的多孔或光滑结构对氧电极性能无明显影响,主要原因是氧电极产生的气泡较大,使孔道结构堵塞,内部孔道无法得到充分利用<sup>[106]</sup>。图 7c、d 展示了不同氧电极超电势随电流密度的变化关系,SS316L 和 NiFe(OH)<sub>2</sub> 表现出良好电解活性,均优于纯金属 Ni。上述结果

表 8 电流密度为 100 mA/m<sup>2</sup> 的不同氢电极材料电解参数

Table 8 Electrolytic parameters of different hydrogen electrode materials with current density of 100 mA/m<sup>2</sup>

	$T(^{\circ}\text{C})$	Concentration of KOH	Overpotential(mV)	Preparation methods	ref
NiCu	Room temperature	6 M	-370	Electrodeposition	Sang et al. <sup>[107]</sup>
Dense NiCu	35	6 M	-500	Arc fusion	Yu et al. <sup>[108]</sup>
Sintered Porous Ni-Cu	35	6 M	-400	Powder metallurgy	Yu et al. <sup>[108]</sup>
Metallurgical NiCu	25	6 M (NaOH)	-300	Powder metallurgy	Wang et al. <sup>[109]</sup>
Smooth NiCo	25	6 M	-380	Electrodeposition	Fan et al. <sup>[110]</sup>
NiCo	25	6 M	-430	Electrodeposition	Hong et al. <sup>[111]</sup>
Ra-Ni from Al	22	6 M	-115	Pressing sintering	Brennecke et al. <sup>[112]</sup>

表明 Ni-Fe、Ni-Co 等合金材料可有效改善氧电极活性<sup>[106]</sup>。

4.1.2 电解池结构设计

除电极材料外,电解池的电极配置也是影响电解性能的重要因素。电池配置分为单极配置和多极配置,单极配置为多个单电池的并联,多级配置为多个单电池的串联。单极配置结构简单,易于制造和维护,但是电路中欧姆损失较大;多级配置电路中欧姆损失大大减小,但为防止电池之间的电解质和气体泄漏,在设计 and 制造时要求精度更高。另外一个重要的设计问题是设计电极和隔板之间的间隙越小,由电解质和产生的气泡引起的欧姆电池电阻越低,欧姆损失越小。目前所研究的“零间隙系统”的目的就是减少或者消除关键电极区域的气泡。不过,这种设计的缺点是会增加产生火花的可能性,并且制造成本更高。对于单极配置,一般工业电解电压为 2.2 V,多级配置电压一般为  $2.2 \times (n-1)$  V ( $n$  为电极数),电流密度为 0.4 A/cm<sup>2</sup> 左右<sup>[106]</sup>。

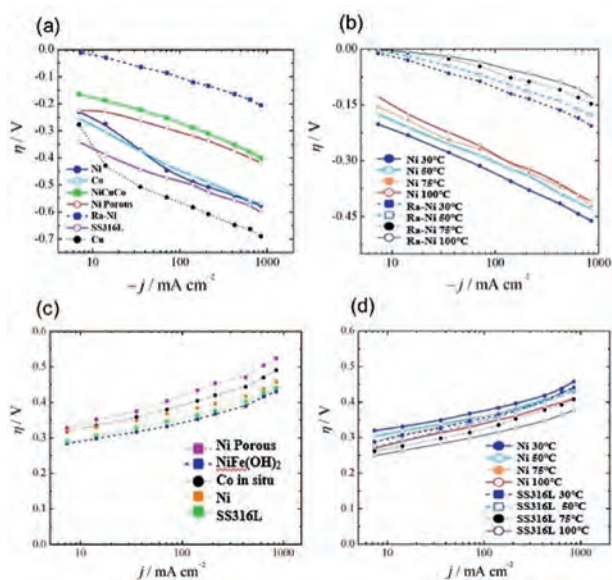


图7 不同氢电极和氧电极材料超电势随电流密度变化的关系曲线。(a), (b)氢电极;(c), (d)氧电极;(a), (c)  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; SS316L; 不锈钢 ( $\text{Cr}_{17}\text{Ni}_{12}\text{Mo}_2$ ) 圆盘电极; Ra-Ni; 兰尼镍 (Raney Ni, 具有高内表面积的多孔镍); 电解质溶液:  $\text{KOH}$ ,  $6\text{ mol/L}$  [106]

**Fig.7** Relationship curve of superpotential with current density of different hydrogen electrode & oxygen electrode materials. (a), (b): Hydrogen electrode; (c), (d): oxygen electrode; (a), (c):  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; SS316L; Stainless steel ( $\text{Cr}_{17}\text{Ni}_{12}\text{Mo}_2$ ) disk electrode; Ra-Ni; Raney Ni (Raney Ni, porous nickel with high internal surface area); Electrolyte solution:  $\text{KOH}$ ,  $6\text{ mol/L}$  [106]

#### 4.1.3 AEC 堆的发展现状

AEC 的优势在于其技术成熟、耐用且成本较低。目前, AEC 在我国已经实现工业化, 我国的 AEC 装置的安装量约为  $1500\sim 2000$  套, 制氢总量约  $8\times 10^4\text{ t/年}$  [113]。国内单台 AEC 装置最大制氢能力可达  $1000\text{ Nm}^3/\text{h}$  [6]。国内 AEC 研究的代表单位有天津市大陆制氢设备有限公司、苏州竞立制氢设备有限公司、中科院大连物理化学研究所、中船重工 718 所等。718 所建成了国内最大的制氢设备生产基地, 并研制出可使碱性电解槽的电流密度达到  $6000\text{ A/m}^2$  以上的新型电极和新型隔膜, 使电解功效比传统 AEC 提高  $2\sim 3$  倍 [114]; 2018 年, 苏州竞立研制出单台产氢量  $1000\text{ Nm}^3/\text{h}$  的水电解制氢设备 [115]; 2019 年, 中科院大连化物所研制出目前规模水电解水制氢效率最高的新一代 AEC 催化剂, 并在苏州竞立中试示范项目中实现稳定运行, 同时, 该催化剂将装配于苏州竞立生产的  $1000\text{ Nm}^3/\text{h}$  水电解制氢设备, 并应用于国内首个液态太阳燃料合成示

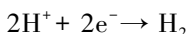
范项目, 预期可将大规模工业电解水制氢设备能耗降低  $15\%$  以上 [116]。

然而, AEC 的电解质为强碱, 如果生产中发生泄漏或后处理不当容易造成环境污染, 石棉隔膜有致癌风险, 同时, 其制备的产品需进行脱碱等处理, 存在环境污染和设备体积庞大等缺点。另外, 碱性电解池无法快速进行关闭或开启, 制氢的速度无法得到较好的控制, 因此, 必须时刻保持电解池的阳极和阴极两侧的压力平衡, 防止氢氧气体穿过多孔石棉膜混合而引发安全事故。这也使得 AEC 不易与具有快速波动特性的可再生能源配合使用。

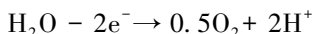
#### 4.2 质子交换膜电解池

质子交换膜电解池 (PEMEC) 兴起于 20 世纪 60 年代, 目前处于市场化早期, 其主要部件包括具有质子交换能力的聚合物薄膜和分别与电解质薄膜两侧紧密连接的阴阳极催化层。PEMEC 的工作原理如图 8 所示, 水在阳极催化分解为氧气和  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+$  穿过电解质隔膜到达阴极, 并在阴极得电子生成氢气 [117], 电极反应如下。

阴极



阳极



总反应

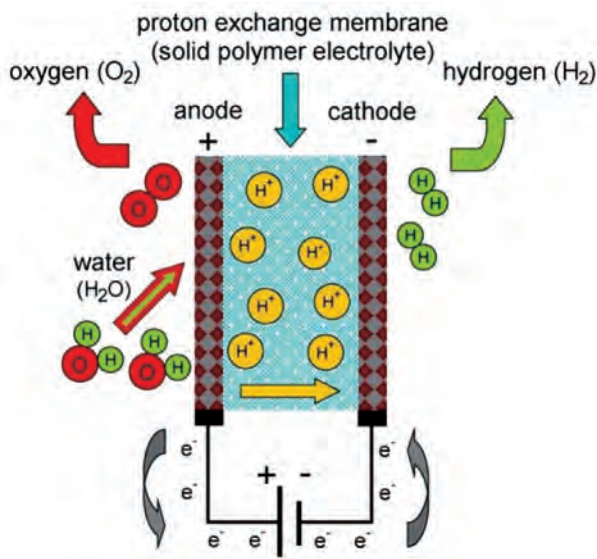
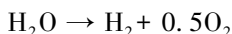


图8 PEMEC 的电解原理 [104]

**Fig.8** Electrolysis principle of PEMEC [104]. Copyright 2012, IEEE

##### 4.2.1 关键电极材料

PEMEC 电极的催化活性基本依赖于贵金属或贵



金属氧化物。Miles 等<sup>[118]</sup>探究了 80 ℃、0.1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的多种金属的氢电极和氧电极催化活性。结果表明,对于氢电极,其活性顺序为:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Re} > \text{Os} > \text{Ru} > \text{Ni}$ ; 对于氧电极,其活性顺序为:  $\text{Ir} \approx \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Nb}$ 。目前,常用的氢电极材料为 Pt 基催化剂,常用的氧电极催化剂为 Ir 或 Ru 基催化剂<sup>[119]</sup>。催化活性较高的电极材料均为贵金属,成本较高,因此,如何在降低催化剂负载的情况下不显著影响催化活性受到广泛关注。研究表明,在电流密度为 1 A/cm<sup>2</sup> 下,PEMEC 的氢电极表现出良好的动力学特性,极化损失主要来自氧电极<sup>[120]</sup>。近些年氢、氧电极催化剂负载量的变化也表明了这一点<sup>[119]</sup>: 氢电极的负载量已从 5 mg/cm<sup>2</sup> 下降至 0.5 mg/cm<sup>2</sup>; 氧电极的负载量基本保持在 ~0.2 mg/cm<sup>2</sup>, 下降并不明显。

利用 Ta、Ni、Co 等非贵金属元素掺杂,降低贵金属含量,降低成本的同时维持催化活性是目前氧电极研究的重要方向。Marshall 等<sup>[120]</sup>以先水解后干燥的方法制备了一系列 Ta 掺杂的不同组成的  $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$  氧化物粉末,并以其为阳极进行了水电解测试,结果表明,在合成的 16 种氧化物中,有 7 种氧化物达到如下条件: 当温度 80 ℃、电解电流密度为 1 A/cm<sup>2</sup> 时,电解电压低于 1.6 V。Alia 等<sup>[121]</sup>以电流置换法制备 Ni、Co 掺杂的 Ir-Ni 和 Ir-Co 纳米线,并与商用 Ir 和  $\text{IrO}_2$  进行了氧电极催化活性比较,结果表明,商用 Ir 和  $\text{IrO}_2$  纳米颗粒催化活性基本一致,酸浸后的 Ir-Ni (9.3)90.5 和 Ir-Co (4.2)93.6 纳米线的活性在动力学区域比商用纳米颗粒高 4 ~ 5 倍。

采用新型制备工艺实现催化剂的纳米化,提高催化活性是氧电极发展的另一个重要方向。衣宝廉等<sup>[122]</sup>用热分解法制备了一种多孔纳米金/ $\text{IrO}_2$  复合超薄薄膜氧电极,其中 Au 和  $\text{IrO}_2$  的负载量分别低至 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 和 0.086 mg/cm<sup>2</sup>, 同时保证了良好的电解性能,当温度 80 ℃、电解电流密度为 2 A/cm<sup>2</sup> 时,电解电压低至 1.728 V。

#### 4.2.2 电解池关键结构

质子交换膜和双极板是构成 PEMEC 的关键结构。PEMEC 用质子交换膜代替传统的强碱性电解质溶液进行质子传导,并且通过致密隔膜隔绝了两种气体接触的可能性,避免了 AEC 在环境 and 安全方面存在隐患,同时也提高了电解池的运行压力(可高达 85 bar)<sup>[99]</sup>; 但是,聚合物隔膜也限制了 PEMEC 的操作温度,温度一般低于 80 ℃。此外,

PEMEC 采用零间隙结构,使电解池结构更加紧凑、精简,降低了电解池的欧姆电阻,使电解池整体性能大大提升,其运行电流密度可高达 AEC 的 4 倍以上 (1.6 A/m<sup>2</sup>), 且制得的产物纯度可高达 99.99%<sup>[99, 104]</sup>。由于 PEMEC 系统无需进行脱碱处理,压力调控范围也更大。PEMEC 的另一大优势是其质子通过聚合物薄膜传输,对功率的波动响应速度快,这使得 PEMEC 与波动性大的可再生能源耦合制氢成为可能。

目前常用的商用化质子交换膜主要是杜邦公司开发的以全氟化聚合物为主链、以磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )为侧链的 Nafion 系列膜。 $-\text{SO}_3\text{H}$  可很容易分解为  $-\text{SO}_3^-$  和  $\text{H}^+$ , 后者和水分子结合生成  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 在电场作用下穿过聚合物薄膜,在阴极被还原为氢原子并结合生成氢气,促进了质子传输,提升了 PEMEC 的电解性能。以此为基础,其他公司开发出了几种比较成功的膜材料,如美国 Dow 公司研发的 Dow 膜、日本 Asahi Chemical 公司的 Aciplex 膜、Asahi Glass 公司的 Flemion 膜等<sup>[123]</sup>。改变全氟磺酸膜支链长度可调控膜的磺酸根含量,进而可以调节膜性能<sup>[123, 124]</sup>。Dow 膜的支链相对较短,具有较高的磺酸根含量,因此,这种膜的相对分子质量更低,电导率更高。但是,Dow 膜比具有较长侧链的 Nafion 膜更难合成,成本更高。

全氟磺酸膜虽然性能优异,但成本较高。近年来许多研究表明其他聚合物薄膜也可作为 PEMEC 的质子交换膜,如聚苯并咪唑 (SPBI)、聚醚砜 (PES)、聚醚酮 (PEEK) 和磺化聚苯基喹喔啉 (SPPQ) 等<sup>[123, 125, 126]</sup>。

目前,国内的质子交换膜主要依靠进口,成本较高,限制了 PEMEC 的商业化推广。山东东岳集团正在建设年产能 150 万 m<sup>2</sup> 的全氟磺酸质子交换膜生产线。该生产线投产以后将为我国提供低成本的、可满足中低端生产需求的质子交换膜<sup>[5]</sup>。

双极板起到阻隔两极气体,收集、传导电流的作用。双极板材料对耐腐蚀性和导电性的要求较高,特别是在 PEMEC 的氧电极一侧,强酸性环境对双极板的耐腐蚀性能提出了极高的要求<sup>[127, 128]</sup>。目前,常用的双极板材料为钛合金,且钛板表面必须经过改性才能满足 PEMEC 的使用要求<sup>[127]</sup>。钛本身是成本很高的贵金属材料,表面改性后成本进一步增加。双极板极高的成本成为限制 PEMEC 量产的另一重要因素。

开发高性能、低成本的新型膜材料和双极板材

料或通过改进现有材料的制备方法降低成本是推进我国 PEMEC 大规模商业化的必要条件。

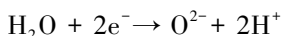
#### 4.2.3 PEMEC 堆的发展现状

目前,PEMEC 已实现小规模工业应用,最大产氢量约为  $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ,耗电量为  $174 \text{ kW}^{[104]}$ 。国外 PEMEC 技术成熟,美国 ProtonOnsite 公司是世界上 PEMEC 制氢的首要氢气供应商,为全球 72 个国家提供 2000 多套 PEMEC 装置,其开发的 HOGENC-C 系列 PEMEC 单台产氢量为  $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ,主要用于加氢站;HOGEN-H 系列可与  $65 \text{ kW}$  风力发电机耦合使用,产氢量为  $12 \text{ kg}/\text{天}$ ;2015 年推出世界首套兆瓦级 PEMEC,产氢量可达  $400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ,有望满足未来大规模储能需求<sup>[113]</sup>。2012 年,德国 Power to Gas 项目采用剩余电力制氢,并于 2013 年将其注入天然气管道,提高了电能的利用率,减少了峰谷电浪费<sup>[113]</sup>;位于德国 Mainz 的基于  $6 \text{ MW}$  PEMEC 电堆和  $8 \text{ MW}$  风电场的 Energiepark 项目每小时氢气产量可达  $1000 \text{ Nm}^3$ <sup>[129]</sup>。2014 年,加拿大多伦多地区部署总容量  $2 \text{ MW}$  的 PEMEC 制氢装置,实现了以氢储能<sup>[113]</sup>。国内 PEMEC 处于从科研走向工业化的过渡阶段,主要研发单位有中船重工 718 所、中国航天 507 所、淳华氢能、中科院大连化物所<sup>[130]</sup>等。目前市场上销售的 PEMEC 产品主要是国外产品的代理,产氢量为  $0.3 \sim 2.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 。2008 年,大连化物所开发出产氢气量为  $8 \text{ Nm}^3/\text{h}$  的电解池堆及系统,输出压力为  $4.0 \text{ MPa}$ 、纯度为  $99.99\%$ <sup>[113]</sup>。2010 年,大连化物所开发出的 PEMEC 制氢机能耗指标优于国际同类产品<sup>[113]</sup>。2015 年,河北沽源开始建设  $10 \text{ MW}$  级利用风电制氢的示范项目,采用德国先进制氢技术和设备,该项目将实现将风电就地转化为氢气,探索风电本地消纳的新途径<sup>[131]</sup>。

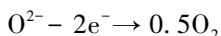
#### 4.3 固体氧化物电解池

固体氧化物电解池(SOEC)的发展起始于 20 世纪 70 年代,主要用于高温电解水蒸气制氢(HTSE),与其他两种电解池相比技术成熟度最低,目前尚未实现工业化应用,但因其电解效率大等优点,近些年得到了快速发展。SOEC 的工作原理如 9 所示<sup>[104]</sup>,高温下( $800 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ),水蒸气从阴极进入,在阴极电解,生成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}^{2-}$ , $\text{O}^{2-}$  通过电解质层到达阳极,在阳极失电子生成  $\text{O}_2$ 。电极反应如下:

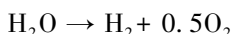
阴极



阳极



总反应



SOEC 的基本组成如图 9 所示,中间是致密的电解质层,主要作用是隔开氧气和氢气,并传导阳离子和质子,因此一般要求电解质结构致密且拥有较高的离子传导和可忽略的质子传导<sup>[132]</sup>。两侧分别是多孔氢电极和氧电极,多孔结构有利于氢气和氧气传输。

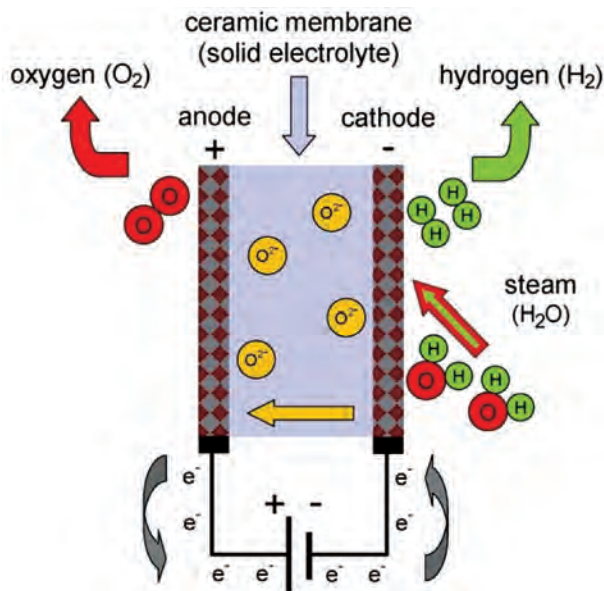


图 9 SOEC 的组成和基本原理<sup>[104]</sup>

Fig. 9 Composition and basic principles of SOEC<sup>[104]</sup>. Copyright 2012, IEEE

HTSE 是在高温下进行,所以制氢能源包括电能和热能两部分,可表示为<sup>[133]</sup>:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$\Delta H = \Delta H_{298\text{K}} + \int_{298\text{K}}^T C_p dT$$

$$\Delta S = \Delta S_{298\text{K}} + \int_{298\text{K}}^T \frac{C_p}{T} dT$$

$\Delta H$  为反应焓变,代表电解所需的总能量, $\Delta G$  为反应的 Gibbs 自由能变,对应电解所需电能, $\Delta S$  为反应熵变, $T\Delta S$  对应高温热能, $E$  为不同温度下水的理论分解电压, $C_p$  为不同气体的总等压摩尔热容。根据以上公式,可计算不同温度下各部分能量大小,结果如图 10 所示<sup>[134]</sup>。由图 10 可知,电解所需电能  $\Delta G$  随着温度升高而降低,水的理论分解电压也随之降低,热能所占比例增大。从热力学的角度分析,高温可提高制氢效率并降低能量损失。此外,SOEC



的电解质材料为氧离子导体,其离子电导率随温度升高而增大,进一步降低了电解的欧姆损失。目前实验室中 SOEC 的电解效率可接近 100%<sup>[134]</sup>。从动力学角度看,高的操作温度可以提升电极反应速率,降低电极反应过电位,从而可实现低电压下的大电流制氢,提升制氢产量。

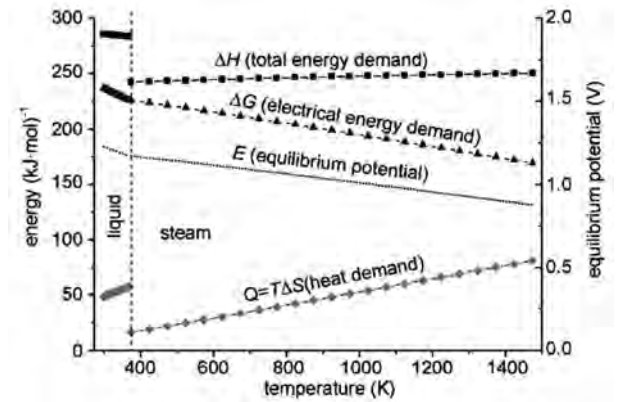


图 10 SOEC 中各部分能量随温度的变化关系<sup>[134]</sup>  
Fig. 10 The relationship of energy in SOEC with temperature<sup>[134]</sup>. Copyright 2009, Journal of Tsinghua University (Science and Technology)

4.3.1 关键材料

SOEC 的关键材料包括电解质、氧电极和氢电极。SOEC 的工作温度高,因此关键材料在高温下的结构稳定性和化学稳定性对 SOEC 性能影响很大。

电解质是 SOEC 的重要组成部分,其性质不仅直接影响电解池的性能,还决定与之相匹配的电极材料和制备技术的选择。除了前文提到的传导离子、阻隔气体的作用外,SOEC 电解质材料还需要在室温、工作温度、制作温度等不同范围内具有良好的机械性能,以及与阴、阳极材料之间良好的兼容性。目前,电解质材料主要分为 ZrO<sub>2</sub> 基、CeO<sub>2</sub> 基、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基和 ABO<sub>3</sub> 类钙钛矿四类,不同电解质的电导率与温度的关系如图 11 所示<sup>[135]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 是固体氧化物电解池中研究最多的电解质材料。YSZ (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的 ZrO<sub>2</sub>) 体系中,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量为 8 mol% (8YSZ) 时,YSZ 表现出最大的离子电导率,且化学性能稳定<sup>[136]</sup>。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是目前开发的氧离子电导率最高的固体电解质材料,825 °C 时电导率达 1 S·cm<sup>-1</sup>,但其低温时会发生相转变,容易导致材料断裂和性能恶化,且低氧分压下易被还原为金属 Bi<sup>[137]</sup>。

电解质的电阻率比阴、阳极材料高几个数量级,是电解池欧姆阻抗的主要来源。电解质的薄膜化制

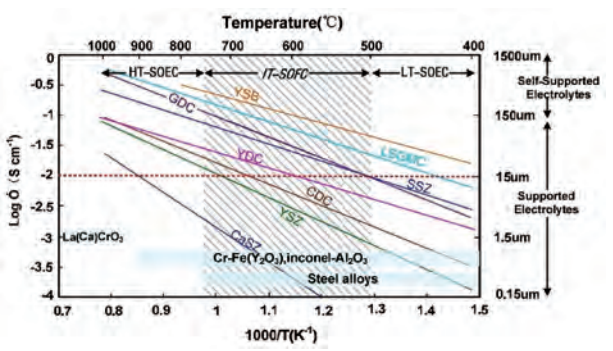


图 11 不同电解质材料的电导率<sup>[135]</sup>  
Fig.11 Conductivity of different electrolyte materials<sup>[135]</sup>. Copyright 2008, Royal Society of Chemistry

备是降低其欧姆阻抗、提高电解池性能的重要研究方向。东北大学梁明德<sup>[132]</sup>采用丝网印刷法实现了 YSZ 电解质的薄膜化制备,通过控制印刷次数可以将电解质厚度控制在 10 μm 以下,最薄可至 4 μm,此时仍然可以保持良好的电解性能。利用等离子体喷涂工艺也可实现电解质的减薄。Marr 等<sup>[138]</sup>利用溶液前驱体等离子喷涂技术制备了~35 μm 厚的 YSZ 电解质,并测试了其全电池性能,开路电压可达到~1 V。

氧电极的主要作用是提供 O<sub>2</sub> 生成场所和扩散通道,因此要求氧电极具备较高的电子电导率 and 多孔结构,且在高温下对氧析出反应有较高的催化活性。LSM (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub>) 是早期广泛应用的良好氧电极材料,但它是纯电子导体,较低的离子电导率使其应用受到限制。混合离子电子导体 (MIEC) 是当今应用最广泛、研究最深入的氧电极材料,根据晶体结构可分为三类 (如图 12<sup>[139]</sup>): 钙钛矿型氧化物 (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>)、类钙钛矿氧化物 (RP 型氧化物, La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>、Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>) 和 双钙钛矿结构 (PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>、GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>)。

Suntivich 等<sup>[140]</sup>用分子轨道理论研究了钙钛矿

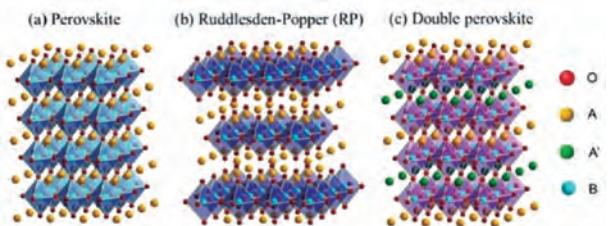


图 12 SOEC 的钙钛矿型氧电极材料晶体结构<sup>[139]</sup>  
Fig.12 The crystal structure of perovskite type oxygen electrode material for SOEC<sup>[139]</sup>. Copyright 2019, Royal Society of Chemistry



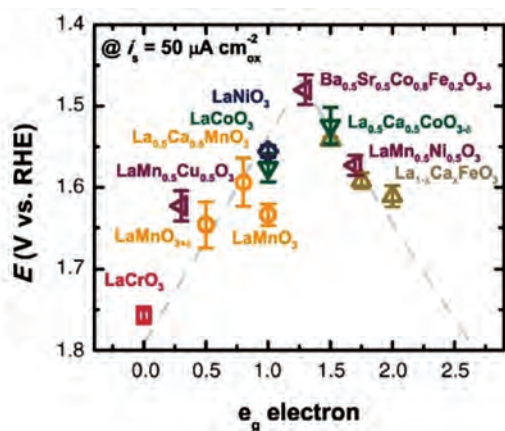


图 13 钙钛矿的 OER 比活性随 B 位阴离子表面的  $e_g$  轨道填充变化关系<sup>[140]</sup>

**Fig.13** The OER's specific activity of perovskite varies with the filling of  $e_g$  orbital on the surface of B anion<sup>[140]</sup>.

Copyright 2011, AAAS

氧电极的析氧反应(OER)的催化活性规律,结果表明,钙钛矿的 OER 比活性随 B 位阴离子表面的  $e_g$  轨道填充变化关系呈火山型分布(如图 13),其中  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) 的  $e_g$  为 1.3,表现出了极高的催化活性,比贵金属氧化物  $\text{IrO}_2$  高出一个数量级。

RP 型氧化物具有高的氧离子传导性,受到了关注和研究。Tsvetkov 等<sup>[141]</sup>制备了  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  氧电极,并发现通过应变诱导氧电极形成氧缺陷,从而可以提高氧还原反应(ORR)活性。双钙钛矿也是近些年研究较多的氧电极材料。Zhu 等<sup>[142]</sup>以  $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (PBSCF) 为模型材料,通过 Ar 和  $\text{H}_2$  等离子体处理,在材料中产生不同浓度的氧空位。电化学试验表明,随着氧空位的增加, PBSCF 的 OER 活性显著提高,在  $35 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下,产生氧空位的 PBSCF 粉末的过电位比商业化  $\text{IrO}_2$  催化剂低 90 mV,表明其具有大电流密度下的高 OER 反应活性。

氧电极材料的纳米化或制备成纳米复合结构是提高 SOEC 性能极限的重要方法。日本国家先进工业科学技术研究院报道了利用喷雾热解法制造了新型纳米薄膜复合氧电极,其制备的 SOEC 电流密度在  $750^\circ\text{C}$  下达到  $3.13 \text{ A}/\text{cm}^2$ ,在  $800^\circ\text{C}$  时达到  $4.08 \text{ A}/\text{cm}^2$ ,对应的氢气产率分别为  $1.31$  和  $1.71 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[143]</sup>,表现出良好的大电流运行稳定性。Chen 等<sup>[144]</sup>首先在 LSCF 表面负载了一层  $\text{PrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (PNM) 薄膜,然后采用原位脱溶技术制备出  $\text{PrO}_x$  纳米颗粒,氧电极极化阻抗低至

$\sim 0.022 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,仅为纯 LSCF 电极的 1/6。

氢电极的主要作用是水蒸气提供分解反应场所及电子传导和氢气扩散通道,需具备良好的电子电导率和电催化活性,同时有充分的孔隙以确保水蒸气和氢气顺利进出。Ni 催化活性较高,价格低廉,将 Ni 弥散在 YSZ 中制备的多孔金属陶瓷基电极 Ni-YSZ 是 SOEC 最常用的氢电极材料<sup>[145]</sup>。与 SOFC 相比,SOEC 模式下氢电极的水蒸气含量更高,且水蒸气的迁移能力比氢弱,这对电极的孔道结构和稳定性提出了更高要求。丹麦 Riso 实验室研究发现,SOEC 在最初运行的几百个小时会出现短期“钝化现象”<sup>[134]</sup>。深入研究表明,电池性能衰减主要来源于氢电极,电解池材料中的 S、C、Si 等微量杂质可以在 Ni 颗粒表面、Ni/YSZ 界面和电池/电解质三相界面(TPB)处生成钝化层<sup>[146]</sup>,使电极活性区域减小,性能下降。通过提高氢电极原料纯度可有效抑制钝化现象发生。此外,采用浸渗、脱溶等手段可以实现 Ni 活性组分的纳米化,增大氢电极反应活性面积,提高氢电极活性和稳定性<sup>[4]</sup>。Neagu 等<sup>[147]</sup>在  $930^\circ\text{C}$  的 5%  $\text{H}_2$ /95% Ar 还原性气氛下,还原  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$  电极材料 20 h 制备了具有原位脱出的 Ni 纳米粒子氢电极,并将其在  $800^\circ\text{C}$  的 20%  $\text{CH}_4$ /80%  $\text{H}_2$  中高温处理 4 h,检测结果表明,在粒径为 25~60 nm 的 Ni 颗粒上几乎没有积碳,表现出良好的耐焦化性能。

#### 4.3.2 电解池结构优化设计

传统 SOEC 长期运行过程中,氧电极和电解质界面处容易发生脱层,氧电极活性下降,造成 SOEC 性能急剧衰减。这主要由两方面原因造成:一方面是由于氧气在氧电极-电解质界面产生,在大电流长期运行下,界面处容易形成局部氧分压过高,破坏界面结构;另一方面是由于氧电极与电解质材料热膨胀系数在高温下不匹配,长时间运行中易脱层。

通过制备工艺优化实现电解质/氧电极的结构一体化是解决其界面脱层的有效方式。Wu 等<sup>[148]</sup>通过冷冻干燥法制备了电解质/氧电极一体化的具有微通道结构的 YSZ 支撑体骨架,并采用浸渗法将氧电极活性材料 LSC 负载在微孔道内壁,制备出高催化活性的复合氧电极。这种新型 LSC-YSZ 复合电极在  $800^\circ\text{C}$  时极化阻抗为  $0.0094 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,施加  $2 \text{ A}/\text{cm}^2$  的大电流进行电解测试 6 h,极化阻抗基本不变,验证了新型氧电极良好的稳定性。在电解质/氧电极界面处增加接触层是另一种解决脱层问题的重要手段。Kim 等<sup>[149]</sup>在氧电极和电解质之间增加

了一层  $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.43}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$  作为接触层,SOEC 在 800 ℃ 运行 100 h 后欧姆阻抗仅增加了  $\sim 0.02\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,相比于无接触层的 SOEC,其性能衰减速率明显降低。

4.3.3 SOEC 堆发展现状

通常认为 SOEC 依然处在实验室研发阶段,但从技术层面来看,已有实现工业化的潜力。从电解池单体层面来看,电解水的初始性能在过去 15 年内提升了约 2.5 倍,面比电阻 (ASR) 从  $0.71\ \Omega/\text{cm}^2$  降低至  $0.27\ \Omega/\text{cm}^2$ ;耐久性也得到了极大提升,衰减率从 40%/1000 h 降至 0.4%/1000 h (图 14b)。从电解池堆层面来看,SOEC 的长周期测试不断增多 (图 14c),衰减率已降低至 1%/1000 h 以下 (图 14d);稳定性也得到了验证,陶瓷基支撑的 SOEC 可经受 150 次冷/热循环,金属基 SOEC 冷/热循环测试可超过 2500 次<sup>[4]</sup>。国外主要研究单位包括日本原子能研究所、三菱重工、东芝、京瓷;美国 Idaho 国家实验室、Bloom Energy 公司;丹麦托普索燃料电池公司;韩国能源研究所等。美国 Idaho 实验室近些年在 SOEC 电堆和制氢系统方面取得诸多进展,2004 年首次报道了单电池制氢结果<sup>[150]</sup>,2006 年制备出了产氢速率  $> 90\ \text{L/h}$  的电堆<sup>[151]</sup>,2012 年建成了 15 kW 高温电解制氢系统<sup>[152]</sup>,2018 年开始建设 25 kW 电堆和 250 kW 高温电解制氢测试系统<sup>[153]</sup>。2017 年,德国 Julich 基于  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) 两种空气电极和  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) 两种氧电极构建了两个含四个单电池的电堆,并在 800 ℃、 $-0.5\ \text{A}/\text{cm}^2$  的电解条件下进行了 1000 h 的电解测试,分析了电堆的电化学性能和长期运行性能衰减的原因<sup>[154]</sup>。国内中科院上海硅酸盐研究所<sup>[155]</sup>、中国科技大学<sup>[156]</sup>、中国矿业大学<sup>[157]</sup>、南京工业大学<sup>[158]</sup>、华南理工大学<sup>[159]</sup>和清华大学<sup>[160]</sup>等单位在 SOEC 的研究方面取得诸多进展。清华大学核能与新能源技术研究院在 SOEC 氧电极新型纳微结构设计<sup>[148, 159]</sup>、材料表面活性位点精准调控<sup>[161]</sup>、高效能源材料设计制备<sup>[162]</sup>等关键材料研发方面取得一系列进展;自主研发了 SOEC 电堆 (如图 15),并在制氢系统上成功进行两次连续运行实验,制氢运行 100 h,产氢速率为  $105\ \text{L/h}$ ,单片电解电压小于  $1.3\ \text{V}$ <sup>[62]</sup>;解决了高温制氢系统的水蒸气稳定供应、精准控制、线路诊断等难题<sup>[163]</sup>。国内 SOEC 发展逐步进入示范工程阶段。

目前,人们认为 SOEC 面临的两个最大问题分别是陶瓷基的 SOEC 不适合在高压下运行和 SOEC

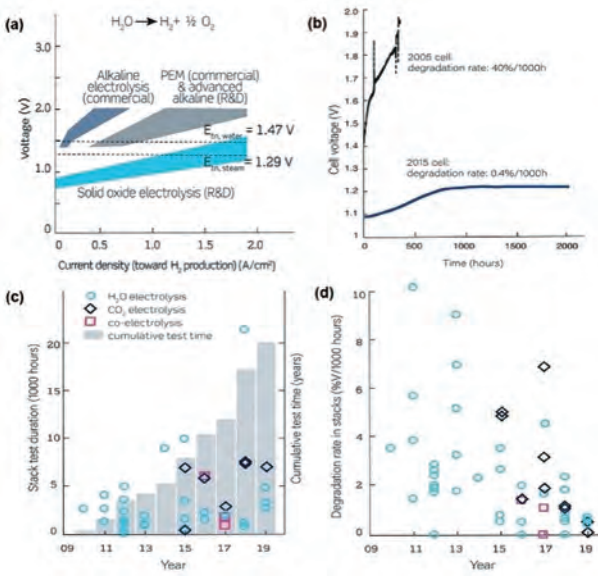


图 14 近 15 年 SOEC 和 SOEC 堆的技术进展: (a) 不同电解池初始性能比较; (b) SOEC 单体衰减性能的提升; (c) SOEC 堆测试时长进展; (d) SOEC 堆衰减性能的提升<sup>[4]</sup>

Fig.14 Technical progress of SOEC and SOEC stack in recent 15 years: ( a ) Comparison of several typical hydroelectrolysis technologies; ( b ) SOEC monomer attenuation performance improvement; ( c ) SOEC stack duration tests progress; ( d ) the corresponding degradation of SOEC stack<sup>[4]</sup>. Copyright 2020, AAAS

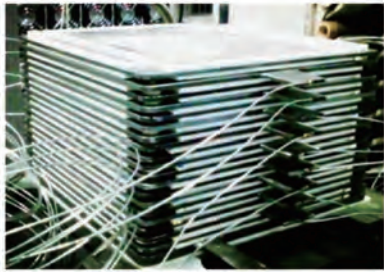


图 15 清华大学核研院自主研发设计的 SOEC 电堆  
Fig.15 SOEC stack developed and designed by INET, Tsinghua University

不适合在动态电力输出下工作。然而,研究结果表明 SOEC 堆的最大工作压力可高达 25 bar<sup>[4]</sup>。动态电力输出下的工作状态研究表明,SOEC 可在几毫秒内从 0 负载上升至 80% 的负载而不会损害电池性能<sup>[164]</sup>;另一项研究表明,SOEC 在每 5 min 改变一次电流大小的环境下工作 1200 h,性能不会发生明显衰减<sup>[165]</sup>。基于电解池单体与电堆方面的进展,Mogensen 等认为 SOEC 技术已基本成熟,SOEC 堆的规模化应用已经不存在技术上的根本性障碍,而



与之相匹配的系统组件(压缩机、加热器等)的不可靠性是造成 SOEC 系统意外停车的主要原因<sup>[4]</sup>。

电解效率和产氢速率是衡量一个电解装置性能优劣的重要参数,在较低的电位下达到较高的电解电流密度则证明电解装置的电解性能较好。图 14a 给出了 AEC、PEMEC 和 SOEC 电解过程中电流密度随电解电位变化的关系曲线<sup>[166]</sup>。由图 14a 可知, AEC 在高电解电位( $>1.5\text{ V}$ )下的电流密度依然很低( $<0.5\text{ A/cm}^2$ ),表明其电解效率和产氢速率都较低<sup>[167]</sup>;PEMEC 在较高电位( $>1.5\text{ V}$ )下可以获得较大的电流密度,最高可达到  $2\text{ A/cm}^2$ ,产氢速率较大,但其电解电位较大,表明电解装置总阻抗较高,电能利用效率有待提高<sup>[168]</sup>;SOEC 兼具产氢速率大和电解效率高两大优势,在电解电压低于  $1.5\text{ V}$  的条件下,电流密度最高即可达到  $2\text{ A/cm}^2$ <sup>[169]</sup>。同一电解电压下,电流密度越大,产氢量越大,生产相同产量的氢气所需的电解设备数量越少,固定投资成本越低(假定不同电解设备的单价基本相同);同一电解电流下,电压越小,用电量越少,设备运行成本越低。SOEC 在降低投资成本和运行成本方面具有潜在优势。

未来能源体系中可再生能源的比例将会不断增大,电解储能和能量转化技术的作用会愈发重要。PEMEC 和 SOEC 是两类看好的电解储能和转化技术。PEMEC 尽管已进入工业化阶段,但目前成本依然较高,贵金属催化剂成本高是制约其成本降低的关键。开发高活性的低贵金属负载型催化剂是推动 PEMEC 扩大生产规模、降低成本的重要发展方向。SOEC 具有工业化的潜力,其主要障碍是在成本上不占优势,随着技术进一步成熟、产业规模不断扩大,成本进一步降低,SOEC 有望成为未来大规模电解水制氢的重要方式。

## 5 其他制氢新技术

清洁能源制氢方式多样,除电解水之外,太阳能光解水制氢、生物质发酵制氢、生物质热化学转化制氢和核能热化学循环制氢等依托清洁能源发展起来的其他制氢新技术也受到了广泛关注和研究,为提高清洁能源的利用效率提供了更多选择。

### 5.1 太阳能光解制氢

自 1972 年,日本科学家 Fujishima 和 Honda 首次报道利用 n 型  $\text{TiO}_2$  单晶电极实现了光解水制氢以来<sup>[170]</sup>,半导体催化实现直接光解水制氢的技术引起广泛研究。

光解水制氢实际上是利用半导体的光电转换效应,原理如图 16 所示<sup>[171]</sup>,光解过程可分为三步:(1)半导体在光照条件下受到激发。半导体吸收能量等于或大于自身带隙的光子,价带中电子受到激发后跃迁到导带,导带中出现自由电子,价带中则留下空穴,成对出现的电子-空穴对被称为光生载流子;(2)光生载流子的复合与迁移。由于热振动及其他原因,大部分光生电子会重新跃迁回价带,电子-空穴对被重新复合掉,剩余的少部分光生载流子迁移至半导体表面;(3)表面反应。到达表面的载流子仍有一部分会在表面发生复合,剩余部分被半导体表面吸附的水分子捕获,从而引发水分子的分解。

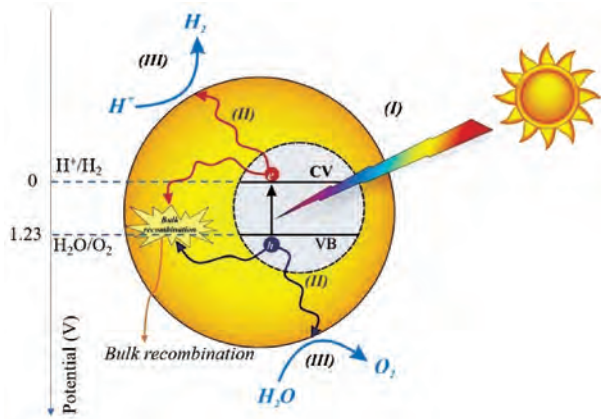


图 16 太阳能光解水制氢<sup>[171]</sup>

Fig.16 Solar photolysis of water to produce hydrogen<sup>[171]</sup>.

Copyright 2019, Elsevier

所有半导体都能完成上述(1)、(2)步骤,但是只有部分半导体可完成步骤(3),这主要取决于电子/空穴的还原/氧化能力能否满足水分解的要求。水在标准状况下的理论分解电压为  $1.23\text{ V}$ ,由于过电势的影响,半导体带隙需大于水的理论分解电压;并且导带底的位置要高于(负于)氢的电极电势,价带顶的位置要低于(正于)氧的电极电势<sup>[172]</sup>。图 17 列举了部分半导体的能带结构,并与氢、氧电极电势进行对比,发现只有部分半导体满足水分解条件<sup>[172]</sup>。

$\text{TiO}_2$  是良好的光催化材料,但其禁带宽度大( $3.2\text{ eV}$ ),只能吸收太阳光的紫外部分,对太阳光的利用效率低,为提高太阳光利用效率,一方面可对现有材料进行修饰改性,使吸收带红移至可见光区;另一方面可以开发在可见光区有响应的新材料。Khan 等<sup>[173]</sup>通过天然气火焰热解 Ti 金属制备了化学改性的 n 型  $\text{TiO}_2$ ,改性材料中的部分晶格氧原子



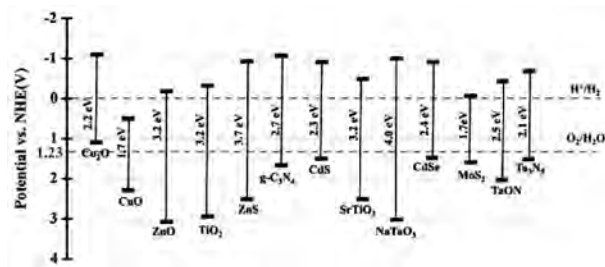


图 17 部分半导体的能带带隙<sup>[172]</sup>  
Fig. 17 The band gap of several semiconductors<sup>[172]</sup>.  
Copyright 2020, Elsevier

被碳原子取代,降低了 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度,使最大光转换效率从 1% 提高至 8.35%。此外,金属氧化物 (ZnO 等<sup>[174]</sup>)、金属硫化物 (CdS 等<sup>[175]</sup>)、金属配合物等材料 (Ru[byp]<sub>3</sub><sup>3+</sup> 等<sup>[176]</sup>)、钛酸盐 (PbTiO<sub>3</sub><sup>[177]</sup>) 都表现出良好的可见光区光响应性,受到较多关注。阴离子掺杂 (S、N、P、Br 等) 可以有效降低过电位,提高光生载流子的分离和转移,是提高催化剂活性的重要手段<sup>[172]</sup>。

电子-空穴复合严重是光转换效率低的又一大影响因素。为降低电子-空穴的复合,科学家将植物光合作用的 Z 反应机理引入光催化分解制氢体系,构建了具有异质结构的 Z 型光催化剂<sup>[179]</sup>。异质结构的组分不同,所带电势也不同,某些组分间对可见光的利用表现出良好的协同作用,可以提高光生载流子的分离和传输<sup>[172]</sup>。Z 型催化剂的组成原理如图 18 所示<sup>[178]</sup>,整个催化体系像英文字母“Z”,由一种 p 型半导体和一种 n 型半导体组成,且 n 型半导体 (正极催化剂) 的导带底大于或等于 p 型半导体 (负极催化剂) 的价带顶,两种半导体均可吸收太阳光,并将各自的电子由价带激发到导带,两种催化剂之间由合适的电子传输机制连接,实现电子在两种催化剂之间的传输<sup>[180]</sup>。这种方式可以有效提高太阳光的利用效率,并在一种催化剂中产生还原能力较强的电子,另一催化剂中产生氧化能力较强的空穴。

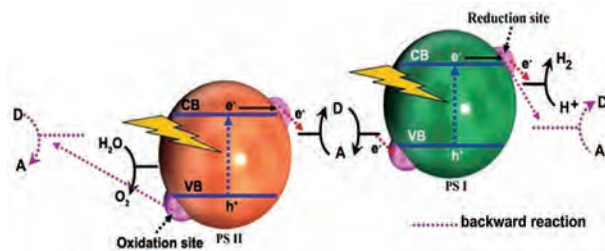


图 18 Z 型半导体催化剂<sup>[178]</sup>  
Fig. 18 Z-type semiconductor catalyst<sup>[178]</sup>

Yang 等<sup>[181]</sup> 利用石墨烯能够透过质子而隔绝所有气体和液体的特点,设计了一种由改性石墨烯和二维碳氮材料构成的石墨烯-碳氮化合物-石墨烯“三明治”结构,该结构可实现氢气的制备和储存一体化。这一体系可同时吸收紫外光和可见光,光利用效率较高。在太阳光照射下,体系产生激子,激子迅速分离产生高能电子和空穴,并分别迁移至碳氮化合物层和石墨烯层。吸附在石墨烯外表面的水分子在空穴作用下裂解生成氢质子,同时产生氧气,氢质子穿过石墨烯层进入碳氮化合物层,并与电子结合生成氢气。由于石墨烯的特性,内部产生的氢气无法扩散到外部,而外部的氧气和水也无法扩散到内部,从而实现了氢气的安全储存。

一般认为,太阳能光解制氢技术的光转率达到 10% 以上时才有工业应用价值<sup>[182]</sup>,目前的太阳能光解制氢体系尚难以达到这一要求。

5.2 生物质发酵制氢

生物质发酵制氢是通过产氢细菌等微生物,将储存在自然界有机物中的能量转化为氢能,生物制氢是微生物自身新陈代谢的结果<sup>[183, 184]</sup>。根据微生物、含氢底物和产氢机理的不同,可将该制氢方法分为三类<sup>[185]</sup>: (1) 光解水产氢。绿藻和蓝藻等细菌在光照、厌氧条件下分解水,产生氢气; (2) 光发酵制氢。光合细菌在光照、厌氧条件下分解有机物产生氢气; (3) 暗发酵制氢。厌氧发酵细菌在黑暗、厌氧条件下分解有机物产生氢气。

相比于其他两种方法,暗发酵具有明显优势。暗发酵不需要光照,而且厌氧发酵细菌能将几乎所有有机物分解为小分子有机酸,同时产生氢气。但由于在无外界能量输入的情况下,反应只能朝自由能降低的方向进行,除甲酸外,其他有机酸很难被厌氧菌继续分解,因而暗发酵的产氢率较低<sup>[186]</sup>。而光合细菌可以利用太阳能将各种小分子有机酸分解成为氢气和 CO<sub>2</sub>,但却不能直接利用淀粉、纤维素等复杂有机物<sup>[186]</sup>。因此,暗发酵和光发酵耦合的联合制氢方式可有机结合两种方式的优点,有效提高产氢效率,相比于暗发酵,光、暗发酵结合的方式可以使产氢量提高两倍<sup>[186]</sup>。

微生物电解池 (MEC) 是一种新型生物制氢技术,此技术可以利用废水中的有机物制氢。MEC 以质子交换膜为电解质隔膜,阳极含有致电菌,致电菌分解水中的有机物,同时释放电子; MEC 阴极保持厌氧环境,氢质子在阴极与电子结合生成氢气<sup>[186]</sup>。如果在阴极采用可进行发酵制氢的菌种 (如螺旋

藻),则在 MEC 的阴阳极均可以产生氢气,此时的制氢装置称为电化学光生物反应器(EPBR)。EPBR 的阴阳极均能产生氢气,阳极由微生物发酵产生(生物氢),阴极则由质子和电子结合产生(电化学氢),其制氢效率高于传统的 MEC,是一种更加高效的制氢方式<sup>[187]</sup>。

我国生物发酵制氢技术处于国际发展前列。哈尔滨工业大学任南琪等开发的混合菌种连续流制氢技术处于国际领先水平,此技术的制氢产率可达到  $1.93 \text{ mol H}_2/\text{mol 葡萄糖}$ <sup>[188]</sup>。以此技术为依托,生物发酵制氢生产示范工程于 2002 年开工建设,并于 2005 年完成一期工程建设,年产氢量为  $12 \times 10^4 \text{ Nm}^3$ 。该项目与清华大学燃料电池开发组成功进行了联动研究,为分布式能源的应用奠定了基础。然而,目前国内比较缺乏对生物制氢新技术,如 MEC 和 EPBR 等相关的研究。未来我国生物制氢技术发展一方面需继续探索培养制氢率高的新型菌种,提高生物质产氢能力,同时适当投入精力补足前沿领域技术空白,避免发生“卡脖子”问题。另一方面,依托现有成熟技术,进行工业化和商业化推广,为生物质的规模化应用做准备。

### 5.3 生物质热化学转化制氢

生物质热化学转化工艺分为蒸汽气化制氢、超临界水气化制氢和快速热解制氢,具备大规模应用前景的工艺只有蒸汽气化制氢工艺<sup>[189]</sup>。

生物质蒸汽气化制氢是以生物质为原料,以氧气(空气)、水蒸气或氢气等作为气化剂,在高温条件下通过热化学反应将生物质中可以燃烧的部分转化为氢气等可燃气。制氢过程在生物质气化炉中发生,热化学反应主要包括生物质的热分解反应,生物质碳与氧的氧化反应,碳与二氧化碳、水等的还原反应。气化产生的气体主要有效成分有  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  等,分离提纯后可得到氢气。

生物质蒸汽气化制氢工艺技术较为成熟,但原料收集难度大,其中物流成本占生物质能产品生产成本的 50% ~ 70%<sup>[190]</sup>,在经济成本上不占优势。随着未来技术进步,生物质收集、存储和运输效率有望提高,成本有望下降,生物质热化学转化制氢有大规模发展的可能。

### 5.4 热化学循环制氢

热化学循环制氢是核能制氢技术的一种。第四代核能系统具有自身安全性、经济性和可持续性的特点,出口温度最高可达  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,可作为 SMR、高温电解和热化学循环等制氢工艺的高效热源<sup>[191]</sup>。我

国第四代核能特性的高温气冷堆(HTGR)发展位居世界先进水平,为我国热化学循环制氢的发展奠定了坚实基础。

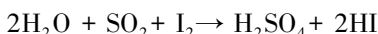
水的直接热分解温度高达  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  以上<sup>[191]</sup>,普通条件下难以达到。然而,如果考虑通过热化学循环过程,利用两个或两个以上热驱动化学反应组成一个闭合循环,进而实现水在较低温度下的分解,所需热源温度可降低至  $800 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。热化学循环的热效率和卡诺循环相似,高温可提高转换效率。

20 世纪 70 年代,意大利 Ispra 联合研究中心就开展了热化学循环制氢的研究,并由 Marchetti 和 Beni 提出了基于 Ca、Br、Hg 元素的 Mark1 循环<sup>[191]</sup>。随后又出现了碘硫循环、杂化硫循环、溴硫混合循环、金属氧化物循环等多种工艺。

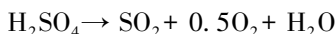
1998 年,美国启动了核能制氢计划,并对所有已发表的热化学循环工艺进行了评估和筛选,评估结果认为,美国通用原子能公司(GA)发明的碘硫(IS)循环和日本东京大学发明的 UT-3 循环流程最优,并选定 I-S 循环进行研发<sup>[191]</sup>。此后,日本、法国和中国等都选择 I-S 循环工艺进行研究。

碘硫循环工艺分为三步反应<sup>[192]</sup>:

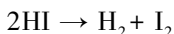
#### ① Bunsen 反应



#### ② 硫酸分解反应



#### ③ 氢碘酸分解反应



硫酸分解的反应在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  以上进行,是强吸热反应,所需高温可由 HTGR 提供。整个过程为闭路循环,原料只有水,其他物料循环使用,可连续操作,预期效率可达  $\sim 38\%$ <sup>[191]</sup>。

从 20 世纪 70 年代起,碘硫循环制氢受到了美国、日本、法国、欧盟、韩国、加拿大、中国等国家和地区的广泛重视。日本于 2004 年成功建成了产氢规模为  $50 \text{ L/h}$  的循环台架,成功进行了闭路循环;美国 GA 公司、桑迪亚国家实验室和法国原子能委员会合作,在 2009 年建成 I-S 循环小型台架,并进行了实验;韩国建成了产氢速率为  $50 \text{ L/h}$  的回路,目前正在进行闭合循环实验;我国的清华大学核研院对 I-S 循环的化学反应和分离过程进行了系统研究,开发了可在高温、强腐蚀环境下使用的高性能硫酸和氢碘酸分解催化剂,在  $100 \text{ h}$  的寿命测试实验中性能无明显衰减,建成了产氢能力为  $100 \text{ L/h}$  的实验室循环台架,成功实现了在产氢率  $60 \text{ L/h}$  下,



60 h 的连续稳定运行,证明了 I-S 循环制氢的技术可靠性<sup>[62, 193, 194]</sup>。

清洁能源在一次能源中占比会越来越高。为解决可再生能源随机性和时空差异性问题,利用电解水制氢系统实现储能和调峰是必然选择,大规模电解制氢技术在未来将有广阔的发展前景。随着第四代 HTGR 的发展,SOEC 高温电解制氢和 I-S 循环制氢工艺将具备较大的发展潜能。然而,从目前的产业发展现状和经济性等角度分析,AEC 电解制氢依然是新能源制氢的主流方式。

## 6 不同制氢方式比较

表 9 从制氢成本、环境效益和技术成熟度等角度比较了 14 种制氢方式。从技术成熟度来看,煤气化制氢、SMR、工业副产氢和 AEC 是发展最成熟的制氢工艺,早已实现规模化商业应用。清洁能源电解水制氢和其他制氢新技术是面对未来以可再生能源为主的清洁能源体系而发展的新型清洁制氢方式,技术成熟度较低。

从成本来看,技术较为成熟的工艺中传统化石能源制氢路线具有明显优势,煤气化制氢的成本最低,最低为 6 元/kg,煤气化+CCS、SMR、工业副产氢等技术成本均低于 20 元/kg。AEC 电解水制氢成本最高,电网电价 0.6 元/kWh 时,成本约为 45 元/kg。新兴技术中,煤超临界水气化制氢成本较低,郭烈锦等的多年研究成果表明该技术的制氢成本约为~8 元/kg。可再生能源电解水制氢技术成本整体较高,主要受到电价和电解池成本的影响,弃电制氢的成本可降低至~10 元/kg。据计算,加注氢气的价格降低至 40 元/kg 以下时,其成本与汽油成本相当,氢燃料汽车在燃料价格方面将不再处于劣势,又由于制氢成本约占加注氢气总成本的 30%~50%,因此,制氢成本至少低于 20 元/kg 才能满足氢燃料电池车大规模发展的需求<sup>[195]</sup>。目前,传统化石燃料制氢和工业副产氢基本能满足要求。可再生能源弃电制氢在经济性方面占据优势,然而目前电解池技术成熟度较低,无法实现大规模电解供氢。

从环境效益来看,煤气化制氢的 CO<sub>2</sub> 排放最大,可高达 25 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>,对环境危害最严重。煤气化结合 CCS 技术可将碳排放降低至 2~7 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>,是解决煤制氢碳排放问题的一种有效途径。煤超临界水气化技术以无机盐的形式实现了 CO<sub>2</sub> 等气体的回收,做到了温室气体的近零排放,且该技术已经进入中试阶段,是十分符合我国资源禀

赋现状的技术发展方向。SMR 技术碳排放同样相对较高(8~16 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>)。工业副产氢是对工业弛放气的回收利用,本质上不存在碳排放问题。AEC 电解制氢本身不存在碳排放问题,然而我国的电网电力主要是火电,发电造成的碳排放较高,使得电解制氢的整体碳排高达~45 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>。清洁能源电解水和其他新型制氢工艺在降低碳排放方面具有明显优势。

据预测<sup>[6]</sup>,2050 年,我国的氢气需求量将接近 6000 万吨,氢能在能源体系中占比将增至 10%,其中接近一半将用于交通领域。综合成本、技术成熟度、碳排放等因素,我国未来氢气制备路线和氢能发展途径可分为近期(~2025 年)、中期(~2030 年)和远期(2050 年以后)三个阶段。

近期是我国氢能产业发展的起步阶段,氢燃料电池车行业处于从示范阶段向初步商业化发展的过渡阶段,氢作为汽车燃料的需求较少,大部分氢气主要作为石油炼制、合成氨、合成甲醇等化学工业的原料使用。这一阶段制氢路线主要是煤制氢,为化工行业提供充足原料,工业副产氢和小规模电解水制氢可满足车用燃料需求。氢能产业发展方面,主要是以氢源富足(化石燃料、工业副产气或可再生能源丰富)或燃料电池技术发展迅速的省份为中心,探索氢能发展的形式,形成省内氢能自产自消的格局。

中期是我国氢能产业发展的过渡阶段,2030 年我国的氢能需求量将达到 3500 万吨,在能源体系中的占比将达到 5%,2035 年我国的氢燃料电池车数量将达到 130 万辆,交通领域对氢能的需求显著增大。随着 CCS 成本降低、煤超临界水气化工艺实现产业化,清洁化煤制氢将会取代传统煤制氢工艺。我国工业副产氢数量大,但目前利用率低,预计 2022 年中国放空工业副产氢为 13.5 万吨,假定一辆燃料电池车每天跑 100 km,耗氢量为 1~1.25 kg/100 km,则可供 33 万辆燃料电池车使用<sup>[196]</sup>。副产氢的充分利用可为我国中期氢能产业发展提供大量优质氢气。可再生能源电解水制氢成本达到商业化要求,逐渐成为有效的氢源供体。三条低碳化制氢路线共同成为氢气的主要供体。氢能产业的发展也将以从初期的核心省份向周围省份扩张,构建多省份协同发展的产业链形式,如广东省的“一环三线”氢能发展规划中的粤西线就是利用云南充足的水资源发展可再生能源电解水制备氢气,并通过远距离运输为广东省提供氢源<sup>[5]</sup>。这种跨省



表 9 主要制氢工艺的基本信息比较

Table 9 Basic information of major hydrogen production process

Hydrogen production process		Raw material	Technology maturity		Energy conversion efficiency (%)	Cost (/Yuan·kg <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> emission (kg CO <sub>2</sub> /kg H <sub>2</sub> )
Fossil fuel reforming	Coal gasification	Coal	Mature		~47 <sup>[62]</sup>	6~10 <sup>[10]</sup>	11~25 <sup>[10]</sup>
	Coal gasification +CCS	Coal	Completing scale test	pilot	—	12~16 <sup>[10]</sup>	2~7 <sup>[10]</sup>
	Coal supercritical water gasification	Coal, water	Completing scale test	pilot	~60 <sup>a [31]</sup>	~8 <sup>[36]</sup>	~0 <sup>[10]</sup>
	SMR	methane	Mature		—	9~18 <sup>[10]</sup>	8~16 <sup>[10]</sup>
Industrial by-product of hydrogen		Industrial exhaust	Mature		—	10~16 <sup>[10]</sup>	—
Electrolysis of water	Grid electricity/AEC	Water	Mature		~25 <sup>[133]</sup>	30~40 <sup>[10]</sup>	~45 <sup>[10]</sup>
	Renewable energy sources electrolyze water	AEC Water	Mature		~25 <sup>[133]</sup>	18~23 <sup>[10]</sup>	1~3 <sup>[10]</sup>
		PEMEC Water	Relatively mature, Early industrialization		~35 <sup>[133]</sup>	≤62 <sup>[191]</sup>	1~3 <sup>[10]</sup>
		SOEC Water	demonstration works		52 ~ 59 <sup>[133]</sup>	—	1~3 <sup>[10]</sup>
	Abandoned electric from Renewable energy sources electrolyzes water	Water	Demonstration stage		—	~10 <sup>[10]</sup>	1~3 <sup>[10]</sup>
Other new technologies for hydrogen production	Solar energy photolysis water	Water	Laboratory stage		<10 <sup>[182]</sup>	—	~0 <sup>[10]</sup>
	Biomass fermentation	Biomass	Demonstration stage		10~40 <sup>[188] b</sup>	—	~0 <sup>[10]</sup>
	Biomass gasification	Biomass	Mature		35~50 <sup>[197]</sup>	~16 <sup>[191]</sup>	0.4~5.6 <sup>[198]</sup>
	Thermochemical cycle	Water	Laboratory stage		~38 <sup>[198]</sup>	~18 <sup>[191]</sup>	0.3~0.86 <sup>[198]</sup>

a: Coal-electricity conversion efficiency of coal supercritical water gasification thermal cycle power generation system  
b: The efficiency of hydrogen production from biomass fermentation is usually expressed by hydrogen production rate, The hydrogen production rate of previous studies is 1 ~ 3.9 mol H<sub>2</sub>/(mol glucose)<sup>[188]</sup>, According to the formula:

$$\text{Energy conversion efficiency} = \frac{\text{Hydrogen production rate} \times Q_{\text{calorific value of hydrogen}}}{Q_{\text{calorific value of glucose}}}$$

The data in the table can be estimated.

协同发展形式,一方面可以同时促进两地氢能产业的发展,另一方面也可以积累氢气的远距离输运经验。

2050 年之后,我国氢能产业得到充分发展,一次能源结构将以化石能源为主转型为以可再生能源为主,可再生能源电解水制氢成为主要制氢路线,太阳光解制氢和生物质制氢、核能制氢等有望成为有效的氢气补充手段。氢能产业将会在全国范围完成布局,成为能源体系中不可或缺的一部分。

化石能源制氢是我国氢能产业发展初期的现实资源选择,其高碳排的缺点不符合未来“碳中和”发展理念。化石能源的清洁化制氢工艺可实现高碳能源低碳化利用,在一定程度上缓解碳排放问题,是我国推进能源体系由高碳排到零碳排发展的重要过渡形式。清洁能源电解水和其他清洁能源制氢工艺可提高清洁能源利用率,提升其在能源系统中的总占

比,推进能源系统完成低碳化转型,是实现“碳达峰”、“碳中和”目标的必然选择。

7 人工智能在制氢系统中的应用

如前文所述,制氢途径多样,且各种制氢技术差异巨大,能量来源也不尽相同。如何因地制宜,选择合适的制氢路径是未来氢能发展的一个重要研究课题<sup>[199]</sup>。在不断推进制氢工艺“硬件”体系发展的同时,对制氢体系的预测、评估和优化等“软件”体系的发展也十分重要。我国可再生能源丰富,可再生能源制氢有望成为未来的主流制氢路线。然而,我国地域广阔,各地生态环境差异大,同一制氢方法在不同环境下,技术实现路径也可能存在巨大差异,增加了我国不同地域间制氢系统构建的复杂性。同时,完整的制氢系统本身十分复杂,如图 19 所示,以风电制氢系统为例,整个体系既包含电解制氢装置

本身,还包含前端能量供应系统和终端氢气应用系统。相应地,制氢过程中涉及的参数众多,如前端供能系统的输出电压,电解槽的压力、液位、温度,末端氢气的产量、纯度,氧气纯度等均需合理控制<sup>[200]</sup>,且其中诸多参数相互关联影响,进一步增加了制氢系统参数的控制难度。在特定环境下评估某一方法的可行性和适用性的问题可以利用传统的数学建模的方法解决。然而,对于制氢系统这类复杂的体系,数学模型的建立必然需要复杂的数学方程、边界条件和合理假设才能实现,工作量十分巨大,且不同环境下的微小差异,就可能使模型发生复杂变化,这使得制氢系统的预测、评估和优化十分困难。

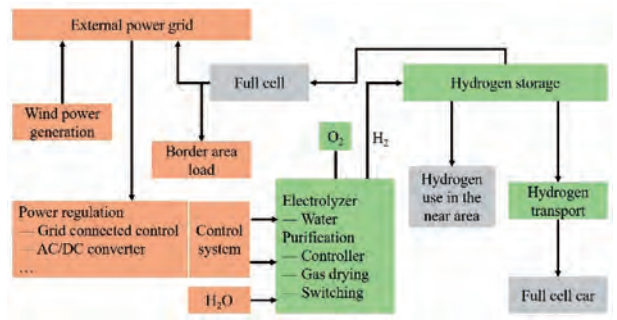


图 19 风力制氢系统的基本结构<sup>[200]</sup>

Fig.19 Basic structure of wind power hydrogen production system<sup>[200]</sup>。Copyright 2019, SAGE

人工智能和机器学习技术的快速发展,为解决这一问题提供了新方案。人工智能的重要实现形式——计算智能对解决这类问题具有明显优势。计算智能的最大特点是不需要建立问题本身的精确数学或逻辑模型,而是对嵌入输入目标的大量数据集具有出色的学习能力,能够通过对大量数据的学习和识别分析隐藏在数据中的复杂行为,从而对目标变量进行建模<sup>[201, 202]</sup>。目前,计算智能的建模算法已经发展出了多种形式,在制氢中常用到的方法有人工神经网络(ANN)、模糊德尔菲法(F-D)、模糊层次分析法(FAHP)、多层感知法(MLP)、自适应神经模糊推理系统(ANFIS)、遗传算法(GA)等<sup>[202]</sup>。Chang 等<sup>[199]</sup>结合台湾能源资源实际情况,利用 F-D 法对 SMR、CCS+SMR、常规电网电解水制氢、光伏发电电解水制氢、风力电解水制氢、生物质气化制氢和生物质发酵制氢从技术、环保性、经济性、社会性四个方面的 14 个指标进行了评估分析,结果表明,光伏发电电解水和风力电解水是适合台湾未来发展的两种制氢技术。Yilmaz<sup>[203]</sup>采用遗传算法对地热能碱性电解水制氢系统进行了热经济优化和经济性分

析。结果表明,该系统中电解装置、涡轮机和热交换器是主要的成本来源,可以通过减少设备数量降低制氢成本。开发基于计算智能的能够精确模拟和预测多种制氢途径的多元智能系统、设计精确且强大的无监督自主学习制氢数据的智能平台是未来人工智能在制氢技术上应用的重要发展方向<sup>[202]</sup>。

我国能源结构的丰富性、制氢途径的多样性以及制氢系统的复杂性都使得制氢途径的选择及优化十分困难。国外一些研究表明计算智能在制氢系统的产物预测、路径选择与评估、性能优化等方面表现出独特的优势。随着 5G 技术的突破和商业化的快速发展,人工智能的响应速度将会更快、应用模式更加智能,在氢能系统方面的应用必将更有前景。然而,我国目前利用计算智能进行制氢系统研究的报道还十分有限。我国氢能产业正步入发展的关键时期,完整的产业链正在形成。此时,对制氢系统,甚至氢能产业链的评估和优化显得十分重要。在发展制氢技术的同时,认识到人工智能在制氢技术应用中的重要意义,投入相应研究,补足短板,软件和硬件共同发展,才能更好地推动我国氢能产业的发展。

8 结论及展望

我国以煤为主的能源禀赋短期内不会改变,为实现 2030 年“碳达峰”目标,煤的清洁化利用是未来发展的必然途径,煤超临界水气化工工艺和煤制氢+CCS 技术是未来煤清洁利用的重要发展方向,二者有望为我国近中期氢能产业提供充足的低碳氢源。我国工业副产氢数量庞大,且利用率不足,有望为我国近中期提供较为清洁的氢源。由于我国天然气资源匮乏,全国范围内大规模天然气制氢不具备优势,部分天然气资源丰富的地区在近中期实现小规模、区域性 SMR+CCS 清洁化制氢的可能性较大。此外,甲烷裂解制氢是一种受关注较多的零碳排天然气制氢工艺,开发低成本、高活性、长寿命催化剂是加快该技术产业化、助推“碳中和”的关键。

长期来看,我国一次能源供体转变为以可再生能源为主的清洁能源是实现“碳中和”目标的必然要求。规模化可再生能源电解水制氢储能是解决可再生能源“三弃”问题,推进“碳中和”的重要途径。PEMEC 启动快、波动响应性快,SOEC 能量转换率高、在小规模分布式储能和大规模集中式储能方面优势明显,二者是与可再生能源发电系统耦合制氢的理想电解池。

为实现大规模、低成本、高环保的制氢目标,必

须在 PEMEC 和 SOEC 领域取得技术突破。对于 PEMEC 而言,降低催化剂负载量或开发性能良好的非贵金属催化剂、加大电池材料研发力度、尽快实现关键部件国产化,是降低其成本、实现大规模制氢应用的有效途径;对于 SOEC 而言,通过改进材料组成和制备工艺,开发电解性能优异、高温稳定性好的电解池,增长使用寿命,同时,针对 SOEC 电堆开发具有良好稳定性的其他关键设备(如压缩机、加热器等)也是实现其与发电系统耦合并长周期运行的关键。

此外,其他制氢新技术,如太阳能光解水制氢、I-S 循环制氢、生物质制氢为清洁能源制氢提供多元化选择。在新技术、新方向中的研发投入可为我国制氢方式做技术储备,提高我国的路线选择自由度和容错率。

加大制氢工艺“硬件”技术突破的同时,还应关注与之相配套的,对制氢系统进行预测、评估和优化的“软件”体系的发展,认识到“5G”快速发展下人工智能在制氢系统发展中的重要意义,开发适应我国国情的制氢系统人工智能算法,为我国氢能事业发展注入新力量。

### 参考文献

- [1] Zhiyan consulting. China's Energy Consumption in the First Three Quarters of 2019, Energy Imports, Energy Market Performance and China's Total Energy Consumption Forecast Analysis in 2019(智研咨询. 2019 年前三季度中国能源消费情况、能源进口情况、能源市场表现情况及 2019 年中国能源消费总量预测分析). (2019.11.19). [2020.11.17]. <http://www.chyxx.com/industry/201911/807023.html>
- [2] Cao J W, Qin X F, Geng G, Zhang W Q, Yu B. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, **2021**, 37(6):1461. (曹军文, 覃祥富, 耿嘎, 张文强, 于波. 石油学报(石油加工), **2021**, 37(6):1461.)
- [3] Gernaat D E H J, Boer H S, Daioglou V, Yalaw S G, Müller C, Vuuren D P. *Nat. Clim. Change*, **2021**, 11(2): 119.
- [4] Hauch A, Küngas R, Blennow P, Hansen A B, Hansen J B, Mathiesen B V, Mogensen M B. *Science*, **2020**, 370(6513): eaba6118. DOI:10.1126/science.aba6118
- [5] Gan Y. Views on the Development of Hydrogen Energy in China. (干勇.中国氢能发展的几点思考)(2020.07.30). [2020.11.17]. <https://mp.weixin.qq.com/s/KY4pu19I0bWPBushgYryYQ>
- [6] Qing N L M. White Paper on Hydrogen Energy and Fuel cell Industry in China.(氢能联盟.中国氢能源及燃料电池产业白皮书)(2019.06.29). [2020.11.27]. <http://www.h2cn.org/Uploads/File/2019/07/25/u5d396adeac15e.pdf>
- [7] Li Y H, Chen J, Liu C S, Yang Y, Li F H, Gong Y L, Liu M H. *Plat. Finish.*, **2019**, 41(10): 22. (李永恒, 陈洁, 刘城市, 杨云, 李非晖, 巩运兰, 刘美华. 电镀与精饰, **2019**, 41(10): 22.)
- [8] Huang G S, Li J S, Wei S X, Yang Y X, Zhou X Y. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2019**, 38(12): 5217. (黄格省, 李锦山, 魏寿祥, 杨延翔, 周笑洋. 化工进展, **2019**, 38(12): 5217.)
- [9] Guo L J. Leading the Revolution of Energy Technology and Industrial Transformation with "Orderly Transformation of Energy". *Sci. Technol. Rev.*(郭烈锦.以“能源有序转化”引领能源技术革命和产业变革.科技导报.)(2020.07.03). [2020.11.17]. <http://master.infosws.cn/20200703/37141.html>
- [10] Peng S P. Hydrogen Energy and Fuel Cell Development Strategy in China.(彭苏萍.中国氢能源与燃料电池发展战略研究.)(2020.07.30). [2020.11.17]. <https://mp.weixin.qq.com/s/qt616kWWbPvrZmfJICAlag>
- [11] Yi B L. Meet the High Tide of Hydrogen Storage of Water Electrolysis. (衣宝廉.迎接电解水制氢储能的高潮.)(2020.07.30). [2020.11.17]. <https://mp.weixin.qq.com/s/rcSublWHZGlbMF30EjvHcA>
- [12] Qi T Z X. China's Chlor-Alkali Industry Released 250,000 Tons of By-product Hydrogen in 2017, and It is Suggested to Make Full Use of it.(气体咨询.中国氯碱工业 2017 年放空 25 万吨副产氢,建议充分利用.)(2018.07.13). [2020.11.17]. [http://www.sohu.com/a/241049294\\_780457](http://www.sohu.com/a/241049294_780457).
- [13] Ouyang M G. Hydrogen Strategy for Automotive Applications Should Focus on Green Hydrogen.(欧阳明高.面向汽车应用的氢能战略应聚焦绿氢.)(2020.07.30). [2020.11.17]. [https://mp.weixin.qq.com/s/YgimoStP4\\_YEDW80GMrqOQ](https://mp.weixin.qq.com/s/YgimoStP4_YEDW80GMrqOQ)
- [14] Qiao C Z, Xiao Y H, Yuan K, Wang F. *J. Fo Chem. Ind. Eng.*, **2004**, 55(S1): 34. (乔春珍, 肖云汉, 原鲲, 王峰. 化工学报, **2004**, 55(S1): 34.)
- [15] Yang X Y, Chen G, Yin H L, Xu J, Zhang S J. *Coal Chemical Industry*, **2017**, 45(06):40. (杨小彦, 陈刚, 殷海龙, 徐婕, 张生军. 煤化工, **2017**, 45(06):40)
- [16] Bell D. A. Brian F. *Coal Gasification and Its Applications*. Beijing: Science Press, **2011**. (Bell D. A. Brian F. 煤气化及其应用. 北京:科学出版社, **2011**.)
- [17] Wu G G. *Coal gasification Technology*. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, **2013**. (吴国光. 煤炭气化工艺学. 徐州: 中国矿业大学出版社, **2013**.)
- [18] Sharman R B, Lacey J A, Scott J E. *Coal. Technol.* (Houston), **1981**, 4.
- [19] Qian X G. *Gas & Heat*, **1992**, (02):18. (钱笑公. 煤气与热力, **1992**, (02):18.)
- [20] Chu X L, Miao Y, Fu Y L, Zhang Y B, Miao Y W. *Technology & Development of Chemical Industry*, **2013**, 42(12):31. (褚晓亮, 苗阳, 付玉玲, 张玉斌, 苗雨旺. 化工技术与开发, **2013**, 42(12):31.)
- [21] Ma J, Sun Z P. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, **2008**, (03): 54. (马军, 孙志萍. 化学工业与工程技术, **2008**, (03):54.)
- [22] Yang Y, Wei L, Luo C T. *Clean Coal Technol.*, **2013**, 19(01): 72. (杨英, 魏骅, 罗春桃. 洁净煤技术, **2013**, 19(01):72.)
- [23] Chen Y, Ren Z Y. *Nitrogenous Fertilizer Progress*, **2007**, (04): 1. (陈英, 任照元. 中氮肥, **2007**, (04):1.)
- [24] Zhang J T, Cui B, Ding F X. *China Petrochem.*, **2017**, (10):



92. (张景涛, 崔滨, 丁法效. 中国石油石化, **2017**, (10): 92.).
- [25] Shi J G, An X X, Wang S. *Sino Glob. Energy*, **2020**, 25(3): 21.(史俊高, 安晓熙, 王帅. 中外能源, **2020**, 25(3): 21.).
- [26] Stiegel G J, Ramezan M. *Int. J. Coal Geol.*, **2006**, 65(3/4): 173.
- [27] Economic Daily Multimedia Digital Newspaper). (经济日报多媒体数字报刊) (2014.04.28). [2020.11.17]. [http://paper.ce.cn/jjrb/html/2014-04/28/content\\_277668.htm](http://paper.ce.cn/jjrb/html/2014-04/28/content_277668.htm).
- [28] Xie J D, Li W H, Chen Y F. *Clean Coal Technol.*, **2007**, (02): 77.(谢继东, 李文华, 陈亚飞. 洁净煤技术, **2007**, (02): 77.).
- [29] Zhang Z, Hu R S, Wu J, Su H Q. *Coal Chem. Ind.*, **2011**, 39(4): 13.(张喆, 胡瑞生, 武君, 苏海全. 煤化工, **2011**, 39(4): 13.).
- [30] Jin H, Lu Y J, Liao B, Guo L J, Zhang X M. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2010**, 35(13): 7151.
- [31] Guo L J, Jin H. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38(29): 12953.
- [32] Ge Z W, Jin H, Guo L J. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2014**, 39(34): 19583.
- [33] Wang Y Z, Zhu Y T, Liu Z, Wang L B, Xu D H, Fang C Q, Wang S Z. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44(7): 3470.
- [34] Jin H, Lu Y J, Zhao L, Guo L J. *China Basic Science*, **2018**, 20(04): 4.(金辉, 吕友军, 赵亮, 郭烈锦. 中国基础科学, **2018**, 20(04): 4.).
- [35] Guo L J, Zhao L, Lu Y J, Jin H. *J. Eng. Therm.*, **2017**, 38(03): 678.(郭烈锦, 赵亮, 吕友军, 金辉. 工程热物理学报, **2017**, 38(03): 678).
- [36] Polaris Hydrogen Net. Supercritical Water Steam Coal: Prevent Coal Burning Pollution from the Source. (北极星氢能网. 超临界水蒸煤: 从源头杜绝烧煤污染.) (2019.10.15). [2020.11.17]. <http://news.bjx.com.cn/html/20191015/1013229.shtml>.
- [37] Maag G, Zanganeh G, Steinfeld A. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2009**, 34(18): 7676.
- [38] Chen X. Master's Dissertation of Dalian University of Technology), **2014**. (陈曦. 大连理工大学硕士毕业论文. **2014**.).
- [39] Liander H. *Trans. Faraday Soc.*, **1929**, 25: 462.
- [40] Nikolaidis P, Poulikkas A. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 67: 597.
- [41] Zhao J, Zhou W, Wang J H, Ma J X. *Natural Gas Chemical Industry*, **2011**, 36(06): 53.(赵健, 周伟, 汪吉辉, 马建新. 天然气化工, **2011**, 36(06): 53.).
- [42] Bradford M, Vannice M A. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **1998**, 215(1): U481.
- [43] German E D, Sheintuch M. *Surf. Sci.*, **2017**, 656: 126.
- [44] Sebai I, Boulahaouache A, Trari M, Salhi N. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44(20): 9949.
- [45] Ashik U P M, Wan Daud W M A, Hayashi J I. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 76: 743.
- [46] Jia X R. *Henan Chem. Ind.*, **2010**, 27(15): 17.(贾秀荣. 河南化工, **2010**, 27(15): 17.).
- [47] Chen S H, Zhang K, Chang L P, Wang H. *Nat. Gas Chem. Ind.*, **2019**, 44(2): 122.(陈思哈, 张珂, 常丽萍, 王辉. 天然气化工, **2019**, 44(2): 122.).
- [48] Li P J, Cao J, Wang Y H, Xu H, Zhong J, Liu B. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2015**, 34(6): 1588.(李培俊, 曹军, 王元华, 徐宏, 钟杰, 刘波. 化工进展, **2015**, 34(6): 1588.).
- [49] Rostrup. J R. *J. Catal.*, **1973**, 31(2): 173.
- [50] Kikuchi E, Tanaka S, Yamazaki Y, Morita Y. *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **1974**, 16(2): 95.
- [51] Rostrupnielsen J R, Hansen J H B. *J. Catal.*, **1993**, 144(1): 38.
- [52] Qin D, Lapszewicz J. *Catal. Today*, **1994**, 21(2/3): 551.
- [53] Wei J M, Iglesia E. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(13): 4094.
- [54] Wei J M, Iglesia E. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(22): 7253.
- [55] Wei J M, Iglesia E. *J. Catal.*, **2004**, 225(1): 116.
- [56] Wei J M, Iglesia E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6(13): 3754.
- [57] Wei J M, Iglesia E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43(28): 3685.
- [58] Jones G, Jakobsen J G, Shim S S, Kleis J, Andersson M P, Rossmeisl J, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Helveg S, Hinnemann B, Rostrup-Nielsen J R, Chorkendorff I, Sehested J, Norskov J K. *J. Catal.*, **2008**, 259(1): 147.
- [59] Wei N, Zhang J, Zhong H X, Pan L W, Wang Z Y, Wang J, Zhou Y. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2019**, 19(11): 7416.
- [60] Zhu W G, Wu J D. *City Stories*, **2018**, (7): 1.(朱文革, 吴建栋, 名城绘. **2018**, (7): 1.).
- [61] Xu R H. *Energy Conserv.*, **2019**, 38(2): 110.(徐如辉. 节能, **2019**, 38(2): 110.).
- [62] Mao Z Q, Mao Z M, Yu H. *Process and Technology of Hydrogen Production*. Beijing: Chemical Industry Press, **2018**. (毛宗强, 毛志明, 余皓. 制氢工艺与技术, 北京: 化学工业出版社, **2018**.).
- [63] Mao Z Q. *Hydrogen Production and Thermochemical Utilization*. Beijing: Chemical Industry Press, **2015**. (毛宗强. 氢气生产及热化学利用. 北京: 化学工业出版社, **2015**.).
- [64] Li X G. *Hydrogen and Hydrogen Energy*. Beijing: Machinery Industry Press, **2012**. (李星国. 氢与氢能. 北京: 机械工业出版社, **2012**.).
- [65] Kong X Z. *Liaoning Chemical Industry*, **1993**, (05): 26.(孔祥芝. 辽宁化工, **1993**, (05): 26.).
- [66] Tagliabue M, Farrusseng D, Valencia S, Aguado S, Ravon U, Rizzo C, Corma A, de Mirodatos C. *Chem. Eng. J.*, **2009**, 155(3): 553.
- [67] Shamsudin I K, Abdullah A, Idris I, Gobi S, Othman M R. *Fuel*, **2019**, 253: 722.
- [68] Wei X Q, Chen J. *Low Temperature and Specialty*, **2002**, (03): 1.(魏玺群, 陈健. 低温与特气, **2002**, (03): 1.).
- [69] Qin Z H. *Low Temperature and Specialty*, **2005**, 23(2): 34.(覃中华. 低温与特气, **2005**, 23(2): 34.).
- [70] Sun H J, Liang G L. *Low Temp. Specialty Gases*, **1998**, 16(1): 30.(孙酣经, 梁国仑. 低温与特气, **1998**, 16(1): 30.).
- [71] Liu J, Shen G H, Xie K N, Jing D, Zhai M M, Jiang M G, Luo E P. *Medical Gasses Engineering*, **2018**, 3(1): 33.(刘娟, 申广浩, 谢康宁, 景达, 翟明明, 姜茂刚, 罗二平. 医用气体工

- 程, **2018**, 3(1):33. ).
- [72] Yuan X X. Master's Dissertation of Tianjin University of Technology, **2019**. (袁晓旭. 天津理工大学硕士论文, **2019**)
- [73] Ghosal K, Freeman B D. *Polym. Adv. Technol.*, **1994**, 5 (11): 673.
- [74] Robeson L M. *J. Membr. Sci.*, **1991**, 62(2): 165.
- [75] Robeson L M. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 320(1/2): 390.
- [76] Ahmadiadegan H, Esmailzadeh S. *Polym. Eng. Sci.*, **2019**, 59 (S1): E237. DOI:10.1002/pen.24928
- [77] Sánchez-Laínez J, Paseta L, Navarro M, Zornoza B, Téllez C, Coronas J. *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, 5(19): 1800647.
- [78] Inde H, Kanezashi M, Nagasawa H, Nakaya T, Tsuru T. *ACS Omega*, **2018**, 3(6): 6369.
- [79] Yun S, Oyama S T. *J. Membrane Sci.*, **2011**, 375(1/2):28.
- [80] Edlund D J. US5393325-A. **1995**.
- [81] He D, Li S, Liu X P, Zhang C, Yu Q H, Lei Y, Wang S M, Jiang L J. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38(22): 9343.
- [82] Itoh N, Suga E T, Sato T. *Sep. Purif. Technol.*, **2014**, 121: 46.
- [83] Buxbaum R E, Marker T L. *J. Membr. Sci.*, **1993**, 85(1): 29.
- [84] Yen P S, Deveau N D, Datta R. *AIChE J.*, **2017**, 63 (5): 1483.
- [85] Deveau N D, Yen P S, Datta R. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2018**, 43(41): 19075.
- [86] Baker J D, Meikrantz D H, Pawelko R J, Anderl R A, Tuggle D G. *Fusion Technol.*, **1995**, 27(2T): 8.
- [87] Li P P, Zhai Y P, Wang X P, Chen F. *Nat. Gas Chem. Ind.*, **2020**, 45(3): 115. (李佩佩, 翟燕萍, 王先鹏, 陈锋. 天然气化工, **2020**, 45(3): 115.)
- [88] China Chemical Industry News. Haohua Technology Won the Bidding for the Large-scale PSA Hydrogen Production Project). (中国化工报. 昊华科技中标大型 PSA 制氢项目) (2019.07.10). [2020.11.17]. <http://chuneng.bjx.com.cn/news/20190703/990134.shtml>.
- [89] China Coal Resources Network. China Plans to Build 15 Integrated Refining and Chemical Projects(中国煤炭资源网. 中国拟在建十五个炼化一体化项目). (2017.10.16). [2020.11.17]. <http://field.10jqka.com.cn/20171016/c600813390.shtml>
- [90] Guan F Y, Wang J, Wu Y, Zhang J, Chen J. *Nat. Gas Chem. Ind.*, **2017**, 42(6): 129. (管英富, 王键, 伍毅, 陈健. 天然气化工, **2017**, 42(6): 129.)
- [91] Liu S J, Liu H A, Liu C Y. China International Hydrogen Energy Conference & Annual meeting of Hydrogen Professional Committee of China Industrial Gas Industry Association, Beijing, **2011**. 57. (刘胜君, 刘华安, 刘春渝. 中国国际氢能大会暨中国工业气体工业协会氢气专业委员会年会, 北京. **2011**. 57.)
- [92] Li X. Doctoral Dissertation of Nanjing University of Technology), **2006**. (李雪. 南京工业大学博士论文, **2006**.)
- [93] Zhao Z, Hu S L, Ye Y M. *Nuclear Science and Technology*, **2017**, 5:124. (赵展, 胡石林, 叶一鸣. 核科学与技术, **2017**, 5:124.)
- [94] Dong Z F. Annual meeting of China Industrial Gas Industry Association in 2000, China Industrial Gas Industry Association, **2000**, 123. (董子丰. 中国工业气体工业协会 2000 年年会, 中国工业气体工业协会, **2000**, 123.)
- [95] Fang Y, Zhang W Y, Cao J W, Zhu W L. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, **2018**, (4):34. (方圆, 张万益, 曹佳文, 朱龙伟. 矿产保护与利用, **2018**, (4):34.)
- [96] Hosseini S E, Wahid M A. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 57: 850.
- [97] Bicakova O, Straka P. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, 37 (16): 11563.
- [98] Xie F, Peng W, Cao J, Feng X, Wei L, Tong J, Li F, Sun K. *Radiocarbon*, **2019**, 61(3): 867.
- [99] Zeng K, Zhang D. *Prog. Energy. Combust.*, **2011**, 37(5):631.
- [100] Kreuter W, Hofmann H. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, 23 (8):661.
- [101] Mazloomi K, Sulaiman N B, Moayedi H. *Int. J. Electrochem. Sc.*, **2012**, 7(4):3314.
- [102] Chatterjee S, Peng X, Intikhab S, Zeng G S, Kariuki N N, Myers D J, Danilovic N, Snyder J. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(34): 2101438.
- [103] Pandiyan A, Uthayakumar A, Subrayan R, Cha S W, Krishna Moorthy S B. *Nanomater. Energy*, **2019**, 8(1): 2.
- [104] Ursua A, Gandia L M, Sanchis P. *Proc. IEEE*, **2012**, 100 (2): 410.
- [105] Berg H. *Bioelectrochemistry Bioenerg.*, **1993**, 32(2): 200.
- [106] Colli A N, Girault H H, Battistel A. *Materials*, **2019**, 12: 1336.
- [107] Ahn S H, Park H Y, Choi I, Yoo S J, Hwang S J, Kim H J, Cho E A, Yoon C W, Park H, Son H. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38(31):13493.
- [108] Yu L P, Lei T, Nan B, Jiang Y, He Y H, Liu C T. *Energy*, **2016**, 97: 498.
- [109] Wang K C, Xia M, Xiao T, Lei T, Yan W S. *Mater. Chem. Phys.*, **2017**, 186: 61.
- [110] Fan C L, Piron D L, Meilleur M, Marin L P. *Can. J. Chem. Eng.*, **1993**, 71(4): 570.
- [111] Hong S H, Ahn S H, Choi I, Pyo S G, Kim H J, Jang J H, Kim S K. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 307: 146.
- [112] Brennecke P W, Ewe H H. *Energy Convers. Manag.*, **1991**, 31 (6): 585.
- [113] Ju D L D. Current Status of Electrolytic Hydrogen Production and Hydrogen Energy Storage in China. (钜大锂电. 国内电解制氢与氢储能发展现状) (2020.02.21). [2020.11.17]. <http://www.juda.cn/news/122635.html>.
- [114] Polaris Hydrogen Net. Bottleneck of Renewable Energy Hydrogen Production and Countermeasures. (北极星氢能网. 可再生能源制氢瓶颈和对策) (2020.01.20). [2020.11.17]. <http://chuneng.bjx.com.cn/news/20200120/1037999.shtml>.
- [115] Gaogong Lithium Electricity. What are the Highlights of Suzhou Jingli 1000m<sup>3</sup>/h Hydrolysis Hydrogen Production Equipment. (高工锂电网. 苏州竞立 1000m<sup>3</sup>/h 水电解制氢设备亮点在哪?) (2018.11.09). [2020.11.17]. <https://www.gg-lb.com/asdisp-65b095fb-35146.html>.
- [116] China Science Daily. A new generation of electrolytic water catalyst was developed by Dalian Institute of Chemical Engineering, CAS(中国科学报. 中科院大连化物所开发出新一代电解水催化剂). (2019.09.03). [2020.11.17]. <http://>

- www.cas.cn/cm/201909/t20190903\_4712592.shtml.
- [117] Schmidt O, Gambhir A, Staffell I, Hawkes A, Nelson J, Few S. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42(52): 30470.
- [118] Miles M H, Thomason M A. *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123(10): 1459.
- [119] Carmo M, Fritz D L, Mergel J, Stolten D. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38(12): 4901.
- [120] Marshall A T, Sunde S, Tsyppkin M, Tunold R. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2007**, 32(13): 2320.
- [121] Alia S M, Shulda S, Ngo C, Pylypenko S, Pivovar B S. *ACS Catal.*, **2018**, 8(3): 2111.
- [122] Zeng Y C, Guo X Q, Shao Z G, Yu H M, Song W, Wang Z Q, Zhang H J, Yi B L. *J. Power Sources*, **2017**, 342: 947.
- [123] Li D, Song T, Kang J, Liu Y. *Chinese Journal of Power Sources*, **2016**, 40: 2084.
- [124] Rikukawa M, Sanui K. *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25(10): 1463.
- [125] Chen J, Yu J, Zhang M. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2017**, 36: 3743.
- [126] Hazarika M, Jana T. *Eur. Polym. J.*, **2013**, 49(6): 1564.
- [127] Zhang P C, Hao C M, Han Y T, Du F M, Wang H Y, Wang X Y, Sun J C. *Surf. Coat. Technol.*, **2020**, 397: 126064.
- [128] Wilberforce T, El Hassan Z, Ogungbemi E, Ijaodola O, Khatib F N, Durrant A, Thompson J, Baroutaji A, Olabi A G. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, 111: 236.
- [129] Kopp M, Coleman D, Stiller C, Scheffer K, Aichinger J, Scheppat B. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42(19): 13311.
- [130] Cong Y Y, Yi B L, Song Y J. *Nano Energy*, **2018**, 44: 288.
- [131] China National Chemical Industry Journal. Hebei Guyuan Wind Power Hydrogen Production Comprehensive Utilization Demonstration Project started construction. (中国化工报. 河北沽源风电制氢综合利用示范项目开建)(2015.04.15). [2020. 11. 17]. <http://news.bjx.com.cn/html/20150415/608499.shtml>.
- [132] Liang M D. Doctoral Dissertation of Northeastern University), **2009**. (梁明德. 东北大学博士论文, **2009**.)
- [133] Liu M Y, Yu B, Xu J M. *J. Tsinghua Univ. Sci. Technol.*, **2009**, 49(6): 868 (in Chinese). 刘明义, 于波, 徐景明. 清华大学学报(自然科学版), **2009**, 49(6): 868.
- [134] Zhang W Q, Yu B, Chen J, Xu J M. *Prog. Chem.*, **2008**, (05): 778. (张文强, 于波, 陈靖, 徐景明. 化学进展, **2008**, (05): 778.)
- [135] Brett D J L, Atkinson A, Brandon N P, Skinner S J. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37(8): 1568.
- [136] Han M F, Peng S P. *Materials and preparation of solid oxide fuel cell*. Beijing: Science Press, **2004**. (韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池材料及制备, 北京: 科学出版社, **2004**.)
- [137] Liu X L, Ma J F, Liu W H, Xu G, Li H J, Yang L L. *Bull. The Chinese Ceram. Soc.*, **2001**, 20(1): 24. (刘旭俐, 马峻峰, 刘文化, 徐刚, 李海舰, 杨琳琳. 硅酸盐通报, **2001**, 20(1): 24.)
- [138] Marr M, Kuhn J, Metcalfe C, Harris J, Kesler O. *J. Power Sources*, **2014**, 245: 398.
- [139] Zheng Y, Wang J C, Yu B, Zhang W Q, Chen J, Qiao J L, Zhang J J. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(5): 1427.
- [140] Suntivich J, May K J, Gasteiger H A, Goodenough J B, Shao-Horn Y. *Science*, **2011**, 334(6061): 1383.
- [141] Tsvetkov N, Lu Q Y, Chen Y, Yildiz B. *ACS Nano*, **2015**, 9(2): 1613.
- [142] Zhu Y M, Zhong X, Jin S G, Chen H J, He Z Y, Liu Q Y, Chen Y. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(21): 10957.
- [143] Shimada H, Yamaguchi T, Kishimoto H, Sumi H, Yamaguchi Y, Nomura K, Fujishiro Y. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1): 1.
- [144] Chen Y, Chen Y, Ding D, Ding Y, Choi Y, Zhang L, Yoo S, Chen D C, de Glee B, Xu H, Lu Q Y, Zhao B T, Vardar G, Wang J Y, Bluhm H, Crumlin E J, Yang C H, Liu J, Yildiz B, Liu M L. *Energy Environ. Sci.*, **2017**, 10(4): 964.
- [145] Kim S D, Moon H, Hyun S H, Moon J, Kim J, Lee H W. *Solid State Ion.*, **2006**, 177(9/10): 931.
- [146] Høgh J. Doctoral Dissertation of the Technical University of Denmark, **2005**.
- [147] Neagu D, Oh T S, Miller D N, Ménard H, Bukhari S M, Gamble S R, Gorte R J, Vohs J M, Irvine J T S. *Nat. Commun.*, **2015**, 6(1): 1.
- [148] Wu T, Zhang W Q, Li Y F, Zheng Y, Yu B, Chen J, Sun X M. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(33): 1802203.
- [149] Kim S J, Kim K J, Choi G M. *J. Power Sources*, **2015**, 284: 617.
- [150] Ren Y Y, Ma J T, Zan Q F, Lin X P, Zhang Y, Deng C S. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2011**, 39(7): 1067. (任耀宇, 马景陶, 胥青峰, 林旭平, 张勇, 邓长生. 硅酸盐学报, **2011**, 39(7): 1067.)
- [151] O'Brien J E, Stoots C M, Herring J S, Hartvigsen J. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **2006**, 3(2): 213.
- [152] Zhang X Y, O'Brien J E, Tao G, Zhou C, Housley G K. *J. Power Sources*, **2015**, 297: 90.
- [153] Brien J O, Boardman R. High Temperature Electrolysis Test Stand. Idaho National Laboratory, (2018.06.14). [2020. 11. 17]. [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review18/tv040\\_boardman\\_2018\\_o.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review18/tv040_boardman_2018_o.pdf)
- [154] Yan Y, Fang Q, Blum L, Lehnert W. *Electrochimica Acta*, **2017**, 258: 1254.
- [155] Lin J, Miao G S, Xia C R, Chen C S, Wang S R, Zhan Z L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2017**, 100(8): 3794.
- [156] Wan Y H, Xing Y L, Xu Z Q, Xue S S, Zhang S W, Xia C R. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, 269: 118809.
- [157] Yang Y, Li S, Yang Z, Chen Y, Zhang P, Wang Y, Chen F, Peng S. *J. Appl. Catal. B-Environ.*, **2020**, 167: 0845038.
- [158] Zhang Z B, Zhu Y L, Zhong Y J, Zhou W, Shao Z P. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7(17): 1700242.
- [159] Li F, Li Y F, Chen H J, Li H, Zheng Y, Zhang Y P, Yu B, Wang X W, Liu J, Yang C H, Chen Y, Liu M L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(43): 36926.
- [160] Zhao C H, Li Y F, Zhang W Q, Zheng Y, Lou X M, Yu B, Chen J, Chen Y, Liu M L, Wang J C. *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13(1): 53.
- [161] Li Y F, Zhang W Q, Zheng Y, Chen J, Yu B, Chen Y, Liu M L. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(20): 6345.



- [162] Zheng Y, Li Y F, Wu T, Zhao C H, Zhang W Q, Zhu J X, Li Z P, Chen J, Wang J C, Yu B, Zhang J J. *Nano Energy*, **2019**, 62: 521.
- [163] Zhang W Q, Yu B. *Journal of Electrochemistry*, **2020**, 26(02): 212. (张文强, 于波. 电化学, **2020**, 26(02):212.).
- [164] Posdziech O, Schwarze K, Brabandt J. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44(35): 19089.
- [165] Mogensen M B, Chen M, Frandsen H L, Graves C, Hansen J B, Hansen K V, Hauch A, Jacobsen T, Jensen S H, Skaftø T L, Sun X. *Clean Energy*, **2019**, 3(3): 175.
- [166] Agency I E. Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells, **2015**, [2020. 11. 17]. <http://environmentportal.in/files/file/TechnologyRoadmapHydrogenandFuelCells.pdf>.
- [167] Dotan H, Landman A, Sheehan S W, Malviya K D, Shter G E, Grave D A, Arzi Z, Yehudai N, Halabi M, Gal N, Hadari N, Cohen C, Rothschild A, Grader G S. *Nat. Energy*, **2019**, 4(9): 786.
- [168] Khatib F N, Wilberforce T, Ijaodola O, Ogungbemi E, El-Hassan Z, Durrant A, Thompson J, Olabi A G. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, 111: 1.
- [169] Wu W, Ding H P, Zhang Y Y, Ding Y, Katiyar P, Majumdar P K, He T, Ding D. *Adv. Sci.*, **2018**, 5(11): 1870070.
- [170] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, 238(5358): 37.
- [171] Kumaravel V, Mathew S, Bartlett J, Pillai S C. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 244: 1021.
- [172] Kahng S, Yoo H, Kim J H. *Adv. Powder Technol.*, **2020**, 31(1): 11.
- [173] Khan S, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*, **2002**, 297(5590):2243.
- [174] Razavi-Khosroshahi H, Edalati K, Wu J, Nakashima Y, Arita M, Ikoma Y, Sadakiyo M, Inagaki Y, Staykov A, Yamauchi M, Horita Z, Fujii M. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(38): 20298.
- [175] Yuan Y J, Chen D Q, Yu Z T, Zou Z G. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(25): 11606.
- [176] Meyer T J. *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22(5): 163.
- [177] Li R G, Zhao Y, Li C. *Faraday Discuss.*, **2017**, 198: 463.
- [178] Li H J, Tu W G, Zhou Y, Zou Z G. *Adv. Sci.*, **2016**, 3(11): 1500389.
- [179] Hill R, Bendall F. *Nature*, **1960**, 186(4719): 136.
- [180] Wang Z, Li C, Domen K. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(7): 2109.
- [181] Yang L, Li X Y, Zhang G Z, Cui P, Wang X J, Jiang X, Zhao J, Luo Y, Jiang J. *Nat. Commun.*, **2017**, 8(1): 1.
- [182] Xie Y P, Wang G S, Zhang E L, Zhang X. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 33(2): 177. (谢英鹏, 王国胜, 张恩磊, 张翔. 无机化学学报, **2017**, 33(2): 177.).
- [183] Balat H, Kurtay E. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2010**, 35(14): 7416.
- [184] Ni M, Leung D Y C, Leung M K H, Sumathy K. *Fuel Process. Technol.*, **2006**, 87(5): 461.
- [185] Soares J F, Confortin T C, Todero I, Mayer F D, Mazutti M A. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2020**, 117: 109484.
- [186] Mona S, Kumar S S, Kumar V, Parveen K, Saini N, Deepak B, Pugazhendhi A. *Sci. Total. Environ.*, **2020**, 728: 138481.
- [187] Hasnaoui S, Pauss A, Abdi N, Grib H, Mameri N. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45(11): 6231.
- [188] Ren N Q. Principle and Technology of biological hydrogen production by fermentation, Science Press. Beijing: Science Press, **2017**. (任南琪. 发酵法生物制氢原理与技术. 北京: 科学出版社, **2017**.).
- [189] Cao L C, Yu I K M, Xiong X N, Tsang D C W, Zhang S C, Clark J H, Hu C W, Ng Y H, Shang J, Ok Y S. *Environ. Res.*, **2020**, 186: 109547.
- [190] Zhang H L, Liu L, Gao J, Wang X. *Gas Heat*, **2019**, 39(10): 24. (张海梁, 刘璐, 高峻, 王逊. 煤气与热力, **2019**, 39(10): 24.).
- [191] El-Emam R S, Özcan H. *J. Clean. Prod.*, **2019**, 220: 593.
- [192] Dehghani S, Sayyaadi H. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38(22): 9074.
- [193] Ping Z, Laijun W, Songzhe C, Jingming X. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, 81:1802.
- [194] Zhou C, Chen S, Wang L, Zhang P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57: 7717.
- [195] Shan T W, Song P F, Li Y W, Hou J G, Wang X L, Zhang D. *Nat. Gas Chem. Ind.*, **2020**, 45(1): 85. (单彤文, 宋鹏飞, 李又武, 侯建国, 王秀林, 张丹. 天然气化工, **2020**, 45(1): 85.).
- [196] Yahua consulting. China Hydrogen Energy Industry Chain Annual Report 2019.(亚化咨询. 中国氢能产业链年度报告 2019) (2019. 06. 21). [2020. 11. 17]. [https://m.sohu.com/a/322089657\\_747560](https://m.sohu.com/a/322089657_747560).
- [197] Dawood F, Anda M, Shafiullah G M. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45(7): 3847.
- [198] Xie X S, Yang W J, Shi W, Zhang S S, Wang Z H, Zhou J H. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2018**, 37(6): 2147. (谢欣烁, 杨卫娟, 施伟, 张圣胜, 王智化, 周俊虎. 化工进展, **2018**, 37(6): 2147.).
- [199] Chang P L, Hsu C W, Chang P C. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, 36(21): 14172.
- [200] Li Z, Guo P, Han R H, Sun H X. *Energy Explor. Exploitation*, **2019**, 37(1): 5.
- [201] Guo P, Wang K, Luo A L, Xue M. *Journal of Software*, **2015**, 26(11):3010. (郭平, 王可, 罗阿理, 薛明志. 软件学报, **2015**, 26(11):3010.).
- [202] Ardabili S F, Najafi B, Shamshirband S, Bidgoli B M, Deo R C, Chau K. *Eng. Appl. Comp. Fluid.*, **2018**, 12(1):438.
- [203] Yilmaz C. *Geothermics*, **2017**, 65: 32.