

文章编号:1673-9981(2019)04-0339-08

电解水制氢发展概况之一:碱式电解水^{*}

刘太楷,邓春明,张亚鹏

广东省新材料研究所,广东 广州 510650



摘 要:碱式电解水是目前最为成熟也是商业化程度最高的电解水制氢技术,仅使用 Ni 等丰度较高的过渡族金属元素就可实现高效制氢。为进一步提高碱式电解水制氢的效率及质量,从催化剂材料到系统构成分别对碱式电解水的研究现状进行讨论和分析。主要介绍了新型电极及部件材料的研发,如采用多种活性材料复合制成的新型电解电极,以及新型隔离膜的开发和应用。最后指出,通过与可再生能源结合,碱式电解水制氢用电成本可以大幅下降,有望使制氢成本低于 15 元/kg,可媲美煤制氢、天然气制氢等。

关键词:碱式电解水;制氢;电极材料;隔离膜;系统成本

中图分类号:TK91

文献标识码:A

为缓解全球气候变化,各国承诺大力发展清洁能源,包括风力发电、太阳能发电、潮汐能发电、生物质发电等,同时减少和限制传统化石能源的使用,积极寻找替代能源。氢作为自然界普遍存在的元素,是一种十分理想的二次能源载体,其使用过程中只排放水,不排放其他任何有害气体或固体颗粒。氢气既可以作为能源载体代替汽油柴油等直接作为燃料使用,又可以加注到天然气管道实现节能减排。此外,氢气也是现代化工冶金行业中比较重要的原材料,配合可再生能源发电,可实现大规模的储能,一方面缓解电网压力,另一方面可有效利用富余电力创造经济效益。面对这些潜在的大规模社会用氢需求,需要发展氢气的高效、绿色获取方式。然而,现在全球范围内,只有不到 5% 的氢气是通过可再生能源制备的,因此需继续发展高效可再生能源制氢技术。

电解水制氢被认为是最可行的制氢方式之一,因其仅消耗电能和水就能持续不断地制取高纯度的氢气,且其副产品氧气也具有一定的实用价值。

随着电价的上涨,电解水制得的氢气价格也一直上升,这极大地阻碍了该技术的推广和使用^[1]。近年来随着可再生能源的大力发展,使用可再生能源,如风电、光电、水电等电力提供电解所需电能,使制氢成本逐年在下降,且全过程无污染无温室气体排放,因此大力发展电解水制氢技术符合当今社会发展需求,各国政府纷纷出台相关政策大力发展电解水制氢^[2-7]。

1 碱式电解水原理及存在的问题

碱式电解水由于采用非贵金属催化剂,工作温度一般为 50~80 ℃,成本相对较低。自 1789 年被发现后,碱式电解水已经成为最成熟的制氢技术,其装机容量可达兆瓦级,是目前市面上使用最多分布最广的制氢技术^[8-9]。其主要部件为多孔的阴极和阳极以、中间的隔膜和碱性电解液(图 1)。

在外部电流作用下,水分子的氢氧键在阴极被

收稿日期:2019-08-05

^{*} 基金项目:广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项(2019GDASYL-0102007);广东省新材料研究所创新能力建设专项(2017GDASX-0111);广东省科技计划项目(2017A070701027);面向产业应用的现代材料表面工程技术创新平台建设专项(2018GDASX-0111);广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)创新能力建设项目(2014B070705007)。

作者简介:刘太楷(1984-),男,江西上饶人,高工,研究方向为碱式电解水制氢及固体氧化物燃料电池。

打断,得到 H^+ 和 OH^- ,而 H^+ 得到外部电子后生成 H 原子,进而产生 H_2 ;而 OH^- 离子则迁移至阳极区,每两个 OH^- 离子中有一个 O^{2+} 被外部电路夺走两个电子,生成氧原子和水分子.由于浓度梯度的存在, OH^- 离子的迁移需要额外的能量克服迁移阻力,且由于迁移程的限制,碱式电解水制氢工艺需要较高的过电位.另外,由于电解液电导率的限制,其工作电流密度相对较低.早期的碱式电解槽使用石棉隔膜,导致产气纯度不高,需要通入氮气以防止爆炸,且石棉具有致癌性,因此现在逐步被淘汰.近年来,已有新一代碱式电解水技术面世,该技术采用阴离子交换膜隔膜,提供 OH^- 交换通道的同时也能阻止气体互扩散,可大幅提高产气纯度和工作电流密度.

总体而言,碱式电解水只需使用镍基催化剂就可实现稳定的析氢析氧反应,其结构简单易实现,因此其成本十分低廉.而因为以下不足,该技术的使用受到较大的限制:(1)因反应动力学限制,在较低负载时($<40\%$)^[10],氧气产率很低,因此氢气分压会急剧上升,造成氢气氧气混合而带来爆炸危险;(2)由于电解液内阻较大,单位时间内传递的离子有限,导致其最大工作电流较小;(3)因液体电解液的存在,阴极阳极两侧的压力差会随着产气的增加而增加,在较高压力下,气体容易互扩散,导致产气纯度不高,需要特殊的压力平衡设计.

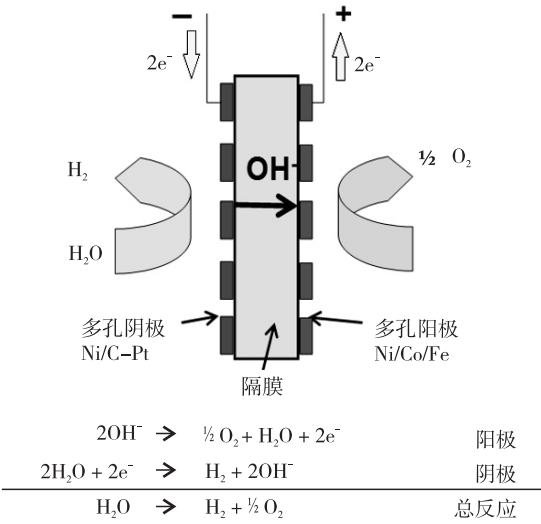


图 1 碱式电解水主要部件及原理
Fig. 1 The principle and key components of AWE cell

2 催化剂材料的选择

碱式电解水制氢最大的优势是成本低,可以实现大规模部署,这也决定了在进行催化剂选择时需要避开成本较高的催化剂材料,如贵金属 Pt 及 Pd 等.在进行催化剂选择时,需要考虑材料成本的同时考虑 HER/OER 的活性(图 2).

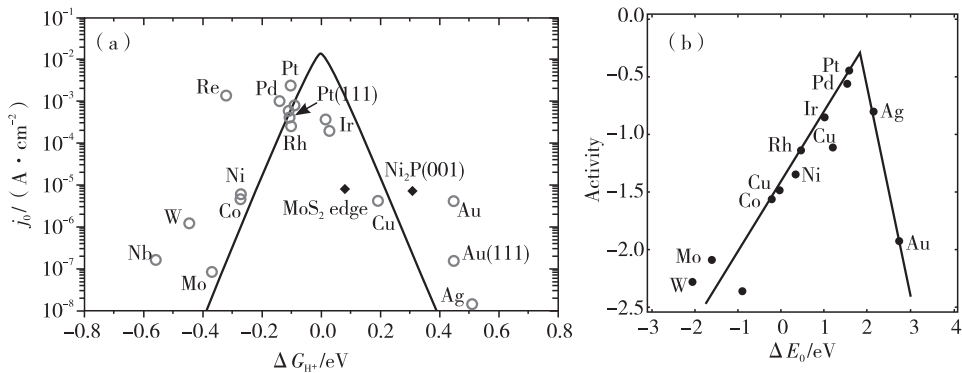


图 2 HER/OER 催化剂活性图
(a)HER 火山图;(b)OER 火山图
Fig. 2 The volcano plot of activity for HER and OER
(a) HER volcano, (b) OER volcano

图 2(a)为 HER 催化活性图,横坐标 G_{H^+} 为催化剂材料与 H^+ 的吸附能. G_{H^+} 为零值时表示催化剂表面对氢离子的吸附能力与脱附能力相当,此时

表现出最佳催化效果;为负值时,表示催化剂表面对氢离子的吸附能力大于脱附能力,则氢离子被吸附后不容易从催化剂表面脱离,而导致析氢反应被限

制; G_{H^+} 为正值时,催化剂表面对氢离子的吸附能力较小,导致参与析氢反应的氢离子数量不足,因此析氢反应也被抑制。从图 2(a)可见,Pt,Ir,Pd 和 Rh 表现出较为理想的催化效果,而 Ni,Co,Ni₂P,Cu 与 MoS₂ 则表现出稍差的催化能力。考虑到成本问题,Ni,Co 和 Cu 等则成为首选 HER 催化剂材料。

目前常用的 HER 催化剂为 Ni 基合金,如 Raney 镍(一种镍铝合金粉),但也有一些成功的非贵金属 HER 催化剂报道。如 Jiao 等人^[11]使用理论计算与实验结合的方法,系统地研究了杂原子掺杂石墨烯的 HER 的性能,从根本上解释了碳材料对于 HER 的活性来源,并归纳了一系列提高碳基非贵金属 HER 催化剂活性的方法。理论预测表明,通过对石墨烯进行特定的物理、化学方法处理,可以使其 HER 活性和贵金属媲美,Butler-Volmer 公式计算表明,石墨烯对于 HER 的性能还可以通过改变掺杂密度和表面积得到进一步的提高。

从图 2(b)OER 催化活性火山图可见,Pt,Pd,Ir 和 Rh 等贵金属仍然表现出较好的催化活性,而 Cu,Ag,Ni 和 Co 等也表现出一定的 OER 催化活性。然而由于 OER 反应区具有较强的氧化性,在空闲时催化材料容易被钝化而导致催化活性下降。为获得催化活性好、稳定性更好好的 OER 催化剂,近年来,越来越多的研究者将几种具有不同催化活性和特点的材料可以配合使用,如 Ni+Co+Mo 可形成三元合金相并表现出一定的催化活性和稳定性^[12],又如通过用 Fe 部分替代 CoMoO₄ 中的 Co,在保证催化活性的同时也可以极大地增加比表面积。但是仅仅使用金属催化剂不足以在较强的氧化环境下保持长期稳定性。由于某些特定的金属化合物在保持催化活性的同时也具有较强耐腐蚀能力,如磷化物、硫化物、氮化物等,从而在 HER 或 OER 催化方面具有较大的应用潜力,并已经有较多的研究报道。

Wang 等人^[13]通过采用煅烧及磷化方法,在氮磷双杂原子混配型铜基金属-有机框架材料上制备了一种新型的具有 HER/OER 双催化功能氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合材料。由于较大的比表面积和磷化亚铜颗粒的协同催化作用,该催化剂在酸性电解质溶液中表现出较好的 HER 催化能力,电流密度为 10 mA/cm 时,过电位为 89 mV,塔菲尔斜率为 76 mv/dec,而在碱性电解质溶液中也表现出了优越的 OER 催化能力,且均表现出很好的

稳定性。

Cheng 等人^[14]将 FeOOH 纳米颗粒与 Ni-Fe 层状双氢氧化物复合,由于强烈的界面相互作用和协同作用,所获得的复合物表现出优异的 OER 催化效果,其催化活性明显高于纯 FeOOH 和 Ni-Fe 层状双氢氧化物。研究还发现,该协同作用受 FeOOH 颗粒的纳米尺寸影响较大,FeOOH 颗粒越小,催化活性升高。且在经过较长时间的大电流工作过程后,该复合物中 FeOOH 纳米颗粒未出现明显长大现象。进一步揭示了该协同作用是由于 Fe—O 键的收缩引起两相界面处电子结构的微小变化,该微小变化正好可以改变 Ni 的电化学还原行为。

Wu 等人^[15]利用密度泛函理论计算初步揭示了 Ni₃N-NiMoN 复合催化剂具有优异的析氢电催化性能的原因,氢在 Ni₃N-NiMoN 异质结上的吸附自由能明显低于单独的 Ni₃N 和 NiMoN。此外,在 OER 过程中,NiMoN 的存在能很好地保护具有较高 OER 活性的 Ni₃N,从而使得催化剂表现出优异的 OER 性能以及良好的稳定性。Shen 等人^[16]成功应用客体化学和晶体工程理论提出了模块化合成策略,将桨轮型双核羧酸钴簇 Co₂(RCOO)₄ 中钴离子的特殊配位稳定在 MOF 中成功构筑了高催化活性、高稳定性的 OER 催化剂。

Lu 等人^[17]成功地把锰元素引入水滑石层板中,合成出同时含有镍、铁、锰的三元水滑石(NiFeMn-LDH),层板中的 Mn⁴⁺ 很好地调节了催化剂的电子结构并提高其导电性,因而具有更优异的 OER 催化活性。Wang 等人^[18]以具有大量氧空位的 MO₂(M=W,Mo)纳米棒为模板,利用溶剂热法在相对较低的温度下成功制备出一维多孔 MS₂/MO₂ 纳米棒,由于 MS₂ 纳米片松散地长在纳米棒表面,形成了大量的 HER 活性位,且纳米棒的一维多孔结构可以有效促进电荷和物质的传递,从而提高 HER 催化效果。同时,金属化的 MO₂ 可有效地降低该材料的阻抗,因此,MS₂/MO₂ 纳米棒展示出了优良的 HER 综合活性。

Sun 等人^[19]将 Ni₂P 纳米颗粒负载于金属-有机物骨架(MOF)衍生的 Co,N-共掺杂多孔碳多面体上,制备得到一种具有复合纳米结构的催化剂。CoN-PCP 的高度多孔性以及丰富的 N-掺杂缺陷位能够有效抑制 Ni₂P 纳米颗粒的长大和聚集,从而得到混匀分布的 Ni₂P 纳米晶(5~7 nm)。最终得的 Ni₂P/CoN-PCP 催化剂具有良好的导电性和非常大

的比表面积(712 m²/g),从而有利于活性位与电解介质的充分接触,而其丰富的孔道结构非常有利于传质和扩散,测试结果表明 Ni₂P/CoN-PCP 复合结构表现出卓越的 HER/OER 催化性能. Zhou 等人^[20]在 Ni₃N 颗粒表面包覆原子厚度的碳层,获得了电荷分布极化的碳表面,即在内外表面分布相反的等量电荷,而在其他地方没有电荷分布.在不考虑催化剂比表面效应的情况下,碳包覆后 Ni₃N 颗粒的 HER/OER 催化性能表现优于商业的 Pt 电极.此外,碳包覆还可以有效抑制 Ni₃N 与电解液的直接接触,可有效避免 Ni₃N 被氧化,从而提高催化剂的使用寿命和稳定性.

综上所述,HER/OER 催化剂具有优异的表现和稳定性,但由于制备工艺复杂性、时效性以及成本等因素导致短时间内无法实现批量化生产及应用,尤其是在进行大规模电解水应用时,催化剂材料的消耗将是巨量的.因此,目前工业上常用的催化剂还是以 Ni 及 Fe 等较为廉价且容易获取的过渡族元素为主.

3 电解系统构成及成本

3.1 电解液的选择

除了合适的催化剂外,电解液的选择和状态对电解性能也有较大的影响.碱式电解水制氢采用碱性液体电解质,如 KOH 和 NaOH.电解时,阴极与阳极被浸置在电解液中,电解液中 OH⁻ 作为载流子在阴极与阳极间进行电荷传递.因此 HER/OER 催化剂材料要具备非常好的耐强碱腐蚀能力,且在碱性条件下仍能展现较高的催化活性.图 3 为不同温度下碱性电解液电导率与电解液浓度的关系^[21-22].从图 3 可见,在相同的温度和浓度下,KOH 溶液的电导率要比 NaOH 溶液的电导率大,而随着温度的升高,电解液的电导率也大幅上升;且电解液的浓度不是越大越好,如在 60℃ 条件下,KOH 溶液质量分数为 30% 时表现出最高的电导率,进一步增加 KOH 质量分数时,其电导率反而下降,这是因为 KOH 过多时在水中无法完全电离,而未电离的 KOH 会增加离子迁移阻力而导致电导率下降;另外,如果 KOH 质量分数低于 30% 时,即使所有的 KOH 分子都完全电离,但是由于 KOH 总量不够,即参与电荷转移的离子数量不足,从而导致溶液的

电导率随着 KOH 质量分数的增加而上升.

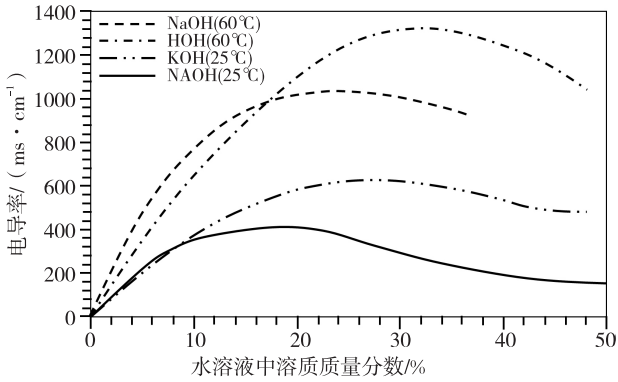


图 3 电解液浓度与温度的关系

Fig. 3 Conductivity plot of electrolyte versus the fraction of electrolytic solute in water at different temperature

由上可知,为保持较高的电解效率,通常采用的电解液为 30% 质量分数的 KOH 溶液,因此整个电解系统的内部管道、电解槽、泵等都需具备在较强碱液下保持长期稳定性.目前,电解系统部件基本都采用 304 不锈钢制成,如电解液循环管道、电解液循环泵、加热器、气液分离器、气体干燥器等(图 4).

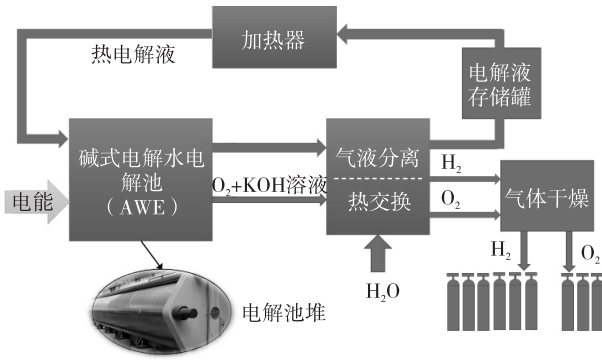


图 4 碱式电解水制氢系统示意图

Fig. 4 Schematic diagram of AWE system

3.2 隔离膜

为了防止产生的氢气和氧气互相扩散,在阴阳极间设有隔离膜,该隔离膜即要允许电解液通过又要抑制气体互扩散,因此需要具备一定的孔隙和厚度,且也要具备较强的耐碱液腐蚀能力.石棉(Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄)被最早用于碱式电解水隔离膜,但在较高的工作温度下,石棉耐强碱腐蚀性急剧下降,产气纯度 99.7%,且医学研究发现石棉能引发人体癌变,因此其使用逐渐被其他材料替代.之后,一系

列石棉的替代物被研究出来,如 NiO 网孔负载 ZrO_2 和 NiO 网孔负载 NiTiO_3 等,这类隔膜面阻极小,但大面积使用时其成本较高,故无法推广. 高分子聚合物(聚四氟乙烯、聚砜、聚亚苯基硫醚等)具有较强的耐强碱腐蚀性能,但同时也表现出较强的疏水性,表现出较高的面阻,不利于电荷传递,故无法单独用作隔膜. 但通过将高分子聚合物和特定无机类材料交联形成以聚合物为骨架,无机材料为亲水基团的复合隔膜,如聚四氟乙烯- K_2TiO_3 、聚砜- ZrO_2 等. 这类复合隔膜可在最高 150°C 下工作,其面阻小于 $0.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,可显著提高电解水性能^[23-24]. 如图 5 所示^[25]为以聚砜纤维骨架制成的隔离膜,其厚度为 $500\ \mu\text{m}$. 采用该隔离膜电解工作电流密度可达 $0.4\ \text{A}/\text{cm}^2$,且在 80°C 下长期稳定,但 99.9% 的气体纯度仍有待提高. 离子交换膜式隔离膜,可有效提高产气的纯度至 99.999%.

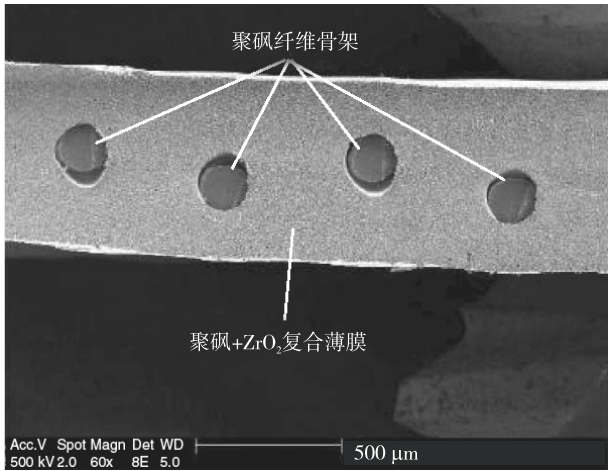


图 5 聚砜- ZrO_2 隔离膜截面

Fig. 5 Sectional structure of polysulfone- ZrO_2 membrane

离子交换膜是一种允许特定离子透过的薄膜,也可被用于电解水隔离膜. 由于碱式电解水中阴离子只有 OH^- ,选用只允许阴离子透过的薄膜作为隔离膜材料可有效提高产气纯度,即阴离子交换膜. 电解时,阴极产生的 OH^- 通过交换膜迁移到阳极区,离子交换膜的面阻和离子透过率直接影响电解性能,目前阴离子交换膜面阻约为 $2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,但也有报道交换膜面阻可降低到 $0.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ^[26],整体相比聚合物复合隔离膜其面阻仍明显较大. 目前,常用的离子交换膜有异相膜和匀相膜两种,其区别在于异相膜是通过粘合剂把离子交换树脂固定在一起,故存在树脂分布不均问题,而匀相膜通过均一反应

法直接将离子交换树脂与基膜交联形成活性官能团,膜内树脂分布均匀(图 6). 因此匀相膜面阻明显小于异相膜,其允许的最大工作电流密度也较高. 然而,离子交换膜有效成份为亲水的离子交换树脂,吸水和脱水容易导致膜开裂:浸湿后,水分子沿膜上微孔进入并与树脂接触,使树脂体积膨胀,但由于水份的存在,体积膨胀不产生应力;干燥时,膨胀的树脂由于丢失水分其体积将明显缩小,产生较大的内应力,导致膜开裂.

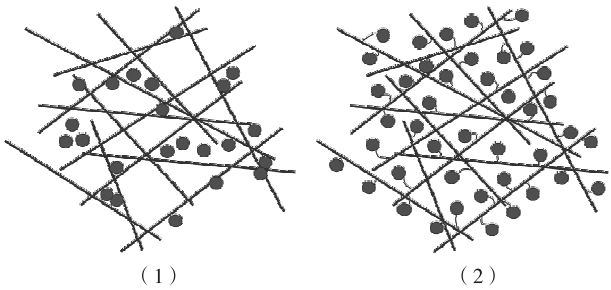


图 6 离子交换膜结构示意图

(1) 异相膜; (2) 匀相膜

Fig. 6 Sketch map of ion exchange membrane

(1) heterogeneous membrane; (2) homogeneous membrane

3.3 制氢成本及其构成

多个单电解池和双极板串在一起组装成电解槽或者电解堆,可以实现大规模电解水制氢. 为维持电解反应效率,电解液需要一定的温度,通常在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 之间,因此需要额外的加热器以维持电解液的温度. 碱式系统的工作温度在 100°C 以下,电解池可以直接与空气接触,因此其结构简单、成本低,且其规模也可根据需要灵活扩充,因此电解系统的成本主要取决于电解池堆的成本.

据报道,大型碱式电解水制氢系统投资成本约为 $1.2\ \text{M}\$/\text{MW}$,即每投建一兆瓦电解系统需要约八百万人民币,图 7 为碱式电解水系统及电解池堆成本构成^[27]. 从图 7 可见,成本约有 50% 直接来自电解池堆,15% 来自系统能耗,15% 来自气体的处理(干燥及纯化等)以及其他占 20%. 而电解池堆成本中有近 50% 是电极制备,通过采用低成本、易获取的催化剂及电极材料可大幅降低碱式电解水制氢成本. 电解获取的氢气成本由系统折旧、耗电、运维以及金融成本构成,其中用电成本占氢气价格的 70% 以上,系统折旧占比约为 15%,运维占比 5%,金融成本占比 10%. 由此可知,电解水制备的氢气价格

主要由用电价格决定。当前,每制备 1 kg 氢气,需要消耗约 50 度电,按照市电价格计算,用 1 kg 氢气电成本为 28 元,最终氢气价格为 40 元/kg。然而,通过与可再生能源发电结合,如风电、光电等,甚至利用弃电资源进行电解水制氢,氢气价格将低于 15 元/kg,与甲醇重整制氢 17 元/kg 和天然气制氢 14 元/kg 相比具有明显优势。

此外,随着氢燃料汽车的推广和普及,加氢站用氢需求将极为迫切,而常用加氢站加氢压力为 35 MPa 或 70 MPa,这要求将电解制取氢气加压到极高的压力,以实现现场快速加氢,因此,最终加氢价格应考虑氢气加压能耗。而将 1 kg 氢气从常压状态压缩到 35MPa 需耗电 4 kWh,如采用廉价电能,则加压成本仅为 1 元/kg。因此,电解水制氢大规模推广应用瓶颈在于廉价的电能供应。

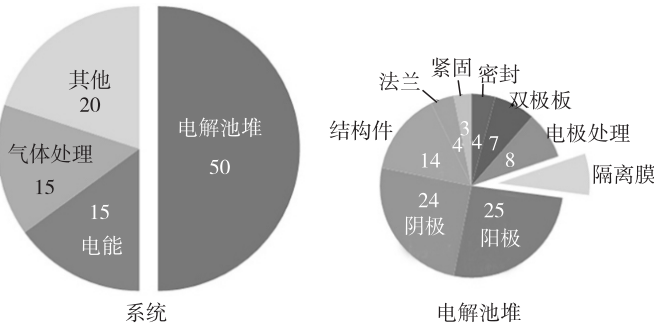


图 7 碱式电解水系统及电解池堆成本构成
Fig. 7 AWE system and the cost break-down

4 结 论

目前碱式电解水制氢工艺已经处于成熟阶段,其成本、技术等各方面均比较成熟,广泛应用于储能、冶金、食品、制药等行业。此外,因无需贵金属催化剂,且工作温度较低,碱式电解水制氢系统结构简单可靠、成本低、寿命长、稳定性好。但是,由于其采用具有较强腐蚀性的 KOH 电解液,故催化剂只能选用 Ni 基合金等少数具有较强耐热碱腐蚀的元素。虽有较多的复合催化剂研究报道,但由于制备工艺和成本等方面的限制而无法在短时间内进行应用和推广。另外,由于有 KOH 电解液的腐蚀性,隔离膜可选用材料并不多,传统的石棉隔离膜已经逐渐被新型的复合材料替代,先后出现了高分子复合膜和离子交换膜等隔离膜,电解产气纯度也逐步提升。总

体而言,电解系统成本主要来自电解槽,而电解槽制备成本则主要来自电解电极,采用廉价电极材料有利于制氢成本的降低。但电解水制氢大规模应用最大的瓶颈在于高能耗,所制备的氢气价格很大程度上取决于电价。因此,利用廉价的可再生能源发电资源是电解水制氢大规模应用的必要条件。

参考文献:

[1] NATERER G F, FOWLER M, COTTON J, et al. Synergistic roles of off-peak electrolysis and thermochemical production of hydrogen from nuclear energy in Canada [J]. Int. J. Hydrog. Energy, 33, 2008: 6849-6857.

[2] BÜNGER U, MICHALSKI J, CROTOGINO F, et al. Large-scale underground storage of hydrogen for the grid integration of renewable energy and other applications [J]. Compendium of Hydrogen Energy, 2016 (4): 133-163.

[3] PICKARD W F, SHEN Q A, HANSING N J. Parking the power: Strategies and physical limitations for bulk energy storage in supply-demand matching on a grid whose input power is provided by intermittent sources [J]. Renew Sustain Energy Rev, 2009(13): 1934-1945.

[4] GUITIERREZ-MARTIN F, GUERRERO-HERNANDEZ I. Balancing the grid loads by large scale integration of hydrogen technologies: The case of the Spanish power system [J]. Int J Hydrog Energy, 2011, 37: 1151-1161.

[5] DANESHI A, SADRMOMTAZI N, DANESHI H, et al. Wind power integrated with compressed air energy storage [D]. Malaysia: IEEE, 2011.

[6] BARTON J P, INFELD D G. Energy storage and its use with intermittent renewable energy [J]. IEEE Trans Energy Convers, 2004, 19: 441-448.

[7] SWIFT-HOOK D T, TER-GAZARIAN A G. The value of storage on power systems with intermittent energy sources [J]. Renew Energy, 1994(5): 1479-1482.

[8] TRASATTI S. Water electrolysis: who first [J]. J Electroana Chem, 1999, 476: 90-91.

[9] URSUA A, GANDÍA L M, SANCHIS P. Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends [J]. Proceedings of IEEE, 2012, 100(2): 410-426.

[10] SCHRÄDER V, EMONTS B, JANÄEN H, et al. Schulze, explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar [J]. Chem Eng

- Technol, 2010, 27: 847-851.
- [11] JIAO Y, ZHENG Y, DAVEY K, et al. Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene [J]. Nat Energy, 2016(1): 16130.
- [12] KUMAR M, AWASTHI R, SINHA A S K, et al. New ternary Fe, Co and Mo mixed oxide electrocatalysts for oxygen evolution [J]. Int J Hydrog Energy, 2011, 36: 8831-8838.
- [13] WANG R, DONG X Y, DU J, et al. MOF-derived bifunctional Cu_3P nanoparticles Coated by a N, P-codoped carbon shell for hydrogen evolution and oxygen reduction [J]. Adv Mater, 2017, 30: 1703711.
- [14] CHEN J, ZHENG F, ZHANG S J, et al. Interfacial Interaction between FeOOH and Ni-Fe LDH to modulate the local electronic structure for enhanced OER electrocatalysis [J]. ACS Catal, 2018(8): 11342-11351.
- [15] WU A, XIE Y, MA H, et al. Integrating the active OER and HER components as the heterostructures for the efficient overall water splitting [J]. Nano Energy, 2018, 44: 353-363.
- [16] SHEN J Q, LIAO P Q, ZHOU D D, et al. Modular and stepwise synthesis of a hybrid metal-organic framework for efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. J Am Chem Soc, 2017, 139: 1778-1781.
- [17] LU Z, QIAN L, TIAN Y, et al. Ternary NiFeMn layered double hydroxides as highly-efficient oxygen evolution catalysts [J]. Chem Commun, 2016, 52: 908-911.
- [18] WANG J, WANG W, WANG Z, et al. Porous MS_2/MO_2 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) nanorods as efficient hydrogen evolution reaction catalysts [J]. ACS Catal, 2016(6): 6585-6590.
- [19] SUN T, ZHANG S, XU L, et al. An efficient multifunctional hybrid electrocatalyst: Ni_2P nanoparticles on MOF-derived Co, N-doped porous carbon polyhedron for oxygen reduction and water splitting [J]. Chemical Communications, 2018, 54: 12101-12104.
- [20] ZHOU M, WENG Q, POPOV Z I, et al. Construction of polarized carbon-nickel catalytic surfaces for potent, durable, and economic hydrogen evolution reactions [J]. ACS Nano, 2018(12): 4148-4155.
- [21] GILLIAM R J, GRAYDON J W, KIRK D W, et al. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures [J]. Int J Hydrog Energy, 2007, 32: 359-364.
- [22] SEE D M, WHITE R E. Temperature and concentration dependence of the specific conductivity of concentrated solutions of potassium hydroxide [J]. J Chem Eng Data, 1997, 42: 1266-1268.
- [23] VERMEIREN P, LEYSEN R, BECKERS H, et al. The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon separators [J]. J Porous Mater, 2008(15): 259-264.
- [24] VERMEIREN P, ADRIANSENS W, MOREELS J P, et al. Evaluation of the zirfon separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H_2 batteries [J]. Int J Hydrog Energy, 1998, 23: 321-324.
- [25] XU T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective [J]. J Membr Sci, 2005, 263: 1-29.
- [26] GODULA-JOPEK A. Hydrogen production by electrolysis [M]. Germany: Wiley-VCH, 2015.
- [27] KUCKSHINRICHS W, KETELAER T, KOJ J C. Economic analysis of improved alkaline water electrolysis [J]. Front Energy Res, 2017(5): 1-13.

Development of hydrogen generation via water electrolysis I: alkaline water electrolysis

LIU Taikai, DENG Chunming, ZHANG Yapeng

Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China

Abstract: Alkaline water electrolysis (AWE) is currently the most mature and commercialized technology for producing hydrogen from electrolyzed water. Highly efficient hydrogen production can be achieved using only transition metal elements with high abundance such as Ni. In order to further improve the efficiency and quality of hydrogen production from AWE, the state of art of AWE is discussed and analyzed from catalyst materials to system composition. The development of novel electrodes and component

materials is introduced, such as the novel electrolytic electrode made of multi active materials, the development and application of novel membrane serving as diaphragm. Finally, it is concluded that by taking advantage of renewable energy, the energy cost of hydrogen produced via AWE can be reduced largely and eventually to obtain hydrogen cost as low as 15CHY/kg, which is comparable to the cost of hydrogen from fossil resources, such as coal and nature gas.

Key words:alkaline water electrolysis; hydrogen generation; electrode material; diaphragm; system cost