

碱性水电解槽关键材料研究进展

刁书楷¹, 赵 雄², 郁章涛³, 陈明轩³, 刘 影¹, 李森林¹, 杨天让¹, 刘建国¹

(1. 华北电力大学能源电力创新研究院, 新型储能技术北京实验室, 北京 102206;

2. 中国长江三峡集团有限公司科学技术研究院, 北京 101100; 3. 三峡科技有限责任公司, 北京 101100)

摘 要: 绿氢需求的快速增长对制氢电解槽提出了低成本、高电密以及适应低/变负载运行和快速/频繁启停的要求。碱性水电解制氢是当前低成本电解制氢的首选方法, 但其电流密度低且设备庞大, 难以适应可再生能源的电力波动性。碱性水电解的进一步发展面临着关键材料性能提升、电解槽优化设计和运行调控等方面的技术挑战。本文在介绍碱性水电解基本原理的基础上, 梳理了限制碱性电解槽电流密度和负载运行范围的关键材料的研究进展。针对电解槽运行控制, 阐述了反向电流对电极材料的影响与缓解策略, 最后展望了碱性水电解制氢技术发展前景与挑战。

关键词: 碱性水电解制氢; 电极; 复合隔膜

中图分类号: TQ426; TQ116.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1841-20

网络出版时间: 2024-05-09



近年来全球能源需求爆发式的增长使得化石燃料大量消耗并造成了严重的环境污染和温室效应。随着“碳达峰、碳中和”目标的提出, 以风电、光伏为主的可再生能源已成为中国新增发电装机的主体, 其保障能源供应和推动清洁低碳转型的作用越来越突出。可再生能源的间歇性和波动性大大增加了电网供需平衡的难度, 大规模可再生能源的消纳成为难题。氢能作为一种零碳的能源载体, 不仅具有非常高的能量密度($140 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$), 还可以实现大规模长时储能, 是能源绿色低碳转型的重要载体。预计到 2060 年, 氢气在化工、交通、冶金和建筑等领域的需求超过 $1 \times 10^8 \text{ t}$, 氢能占终端能源消费的比重约为 20%, 其中利用可再生能源电解水制取获得的绿氢在全部氢能供给中的占比超过 80%^[1-2]。

目前主要的电解水制氢技术有碱性水电解(AWE)、质子交换膜水电解(PEMWE)、固体氧化物电解池(SOEC)以及阴离子交换膜水电解(AEMWE), 其基本原理如图 1 所示。中国碱性水电解设备在单槽大型化和低设备成本方面优势明显,

因此碱性水电解是大型制氢项目的首选技术路线。碱性水电解研究起步较早, 从 1927 年挪威推出碱水制氢装置算起已有近百年, 中国自主研发碱性电解槽也有近 50 年的时间^[3-7]。国内外的碱性水电解技术路线在材料选择、工作参数等方面有明显区别。国内碱性水电解制氢设备的工作温度为 $70 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$, 工作压力为 $1 \sim 3 \text{ MPa}$, 采用 30%(质量分数)的 KOH 水溶液作为电解液, 以聚苯硫醚(PPS)编织布作为隔膜、镍网/雷尼镍作为电极, 代表性企业包括中船 718 所(派瑞氢能)、苏州竞立、天津大陆、隆基氢能、三一氢能和阳光电源。国外则以氯碱电解槽转化而来的常压碱性电解槽路线为主, 且大多使用含有贵金属催化剂的电极以及更薄、亲水性更强的有机/无机复合隔膜, 例如 Thyssenkrupp、NEL Hydrogen 等。国内的高压-PPS 编织布隔膜-非贵金属电极的技术成熟。近年来, 国内单体碱性水电解设备规模化进展迅速, 设备成本优势明显^[4, 8]。图 2 梳理了近几十年来碱性水电解单槽规模和单位功率成本的发展。

收稿日期: 2023-12-24。 修订日期: 2024-01-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52202234); 北京市科协青年人才托举工程项目(BYESS2023073); 多场景规模化电解水制氢关键技术研究及应用示范项目资助(合同号: CTGTIC2023-LQ-04)。

第一作者: 刁书楷(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 杨天让(1990—), 男, 博士, 副教授;

刘建国(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-24. Revised date: 2024-01-14.

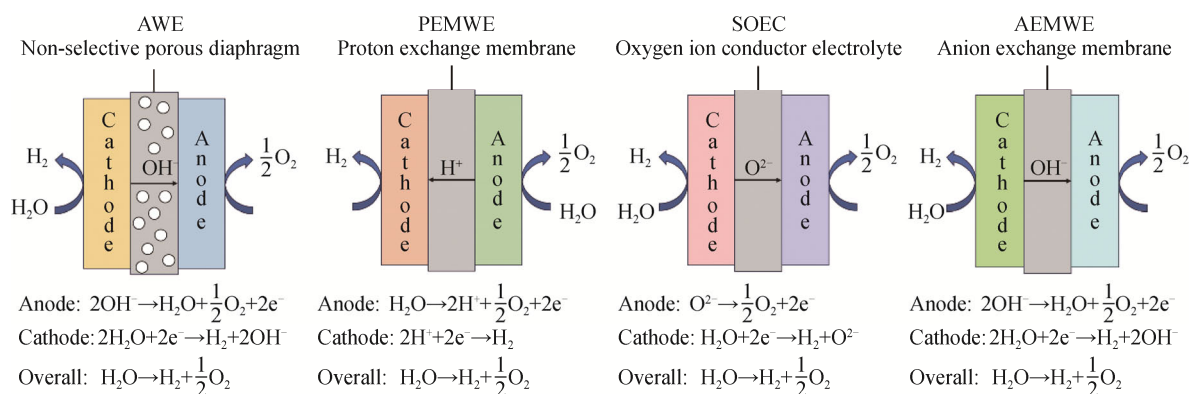
First author: Diao Shukai (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: shukaidiao@outlook.com

Corresponding author: Yang Tianrang (1990—), male, Ph.D., Associate Professor;

Liu Jianguo (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: tianrangyang@ncepu.edu.cn; jianguoliu@ncepu.edu.cn



AWE: Alkaline water electrolysis; PEMWE: Proton exchange membrane water electrolysis; SOEC: Solid oxide electrolysis cell; AEMWE: Anion exchange membrane water electrolysis.

图 1 电解制氢技术基本原理示意图

Fig. 1 Basic principles of hydrogen production technology through water electrolysis

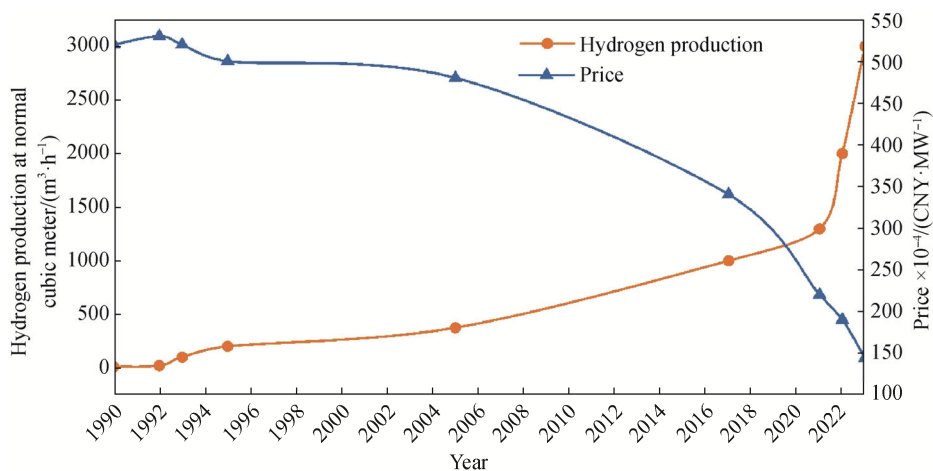


图 2 碱性水电解单槽规模和单位功率成本随时间变化曲线

Fig. 2 Time-dependent curves of alkaline water electrolyzer capacity and unit power cost

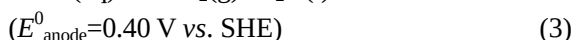
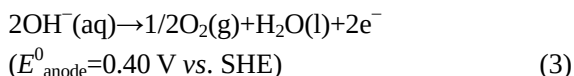
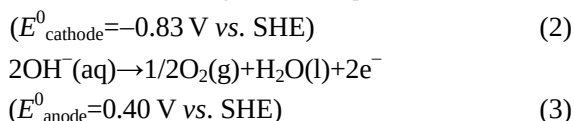
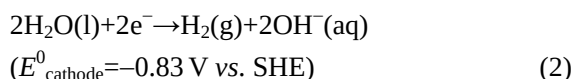
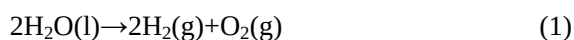
碱性水电解制氢技术历经 200 多年的发展，关键材料、设备及系统等均不断更新进步，常规碱性水电解都是依靠稳定的电力输入稳态运行。随着“双碳”目标的提出，可再生波动能源电解水制绿氢成为新的发展形势，对碱性水电解制氢技术提出了更高的动态运行需求，即碱性水电解设备运行过程中需要频繁的启停和低/变负载运行以耦合波动电力输入。受限于电流密度低、设备庞大、动态运行能力差等问题，碱性水电解槽难以适应新形势下波动电源高效制绿氢的技术需求^[4, 8]。一方面，关键材料性能限制使得碱性水电解存在电流密度低的问题：对于电极材料，相比于铂、氧化铱等贵金属催化剂，非贵金属电极材料的本征催化活性较低，使得电解水反应动力学受到影响；对于隔膜材料，PPS 隔膜厚度一般大于 0.8 mm，氢氧根离子的传导阻力较大。另一方面，碱性水电解槽的动态运行特性则受到材料、反向电流以及设备体积较大等多因素共同

限制：PPS 隔膜的隔气性较差，在低负载时气体互串导致的杂质气体浓度增加，存在安全隐患；碱性电解槽在停机时存在反向电流的问题，对电极材料造成严重的腐蚀，频繁启停工况下的寿命尚未得到验证；大标方碱性电解槽体积较大且电流密度低，电解质溶液升温降温缓慢，使其启停时间较长^[9–11]。针对上述问题，本文首先介绍了碱性水电解制氢电极反应原理进展，然后从电极材料、隔膜材料以及反向电流动态运行优化方面综述了最新研究进展，总结了碱性水电解制氢技术的关键问题并展望了未来的发展方向。

1 碱性水电解制氢电极反应机理进展

1.1 基本原理

水通过电化学分解成氢气和氧气的反应可以用总反应式(1)表示，碱性环境中可以分解为式(2)阴极析氢(HER)和式(3)阳极析氧(OER) 2 个半反应：



其中: SHE 为标准氢电极; 水的理论分解电压(E_{cell}^0)为阳极电势(E_{anode}^0)与阴极电势(E_{cathode}^0)的差值, 即 $E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{anode}}^0 - E_{\text{cathode}}^0 = 1.23 \text{ V}$ (图 3a)。根据能斯特方程, 电解液 pH 变化虽然会影响阴极和阳极的电极电位, 但 1.23 V 的理论分解电压保持不变^[11, 13]。

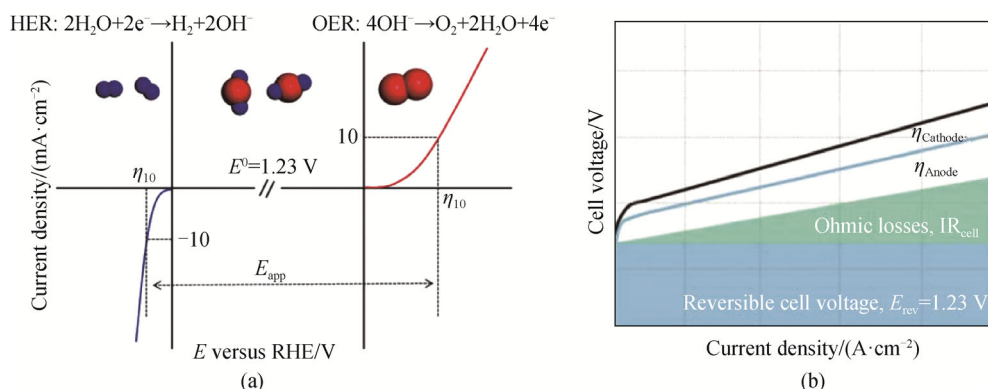


图 3 (a) HER 和 OER 极化曲线(η_{10} 表示达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度所需的过电势)^[10]; (b) 碱性水电解典型 I - V 曲线及过电势构成^[12]

Fig. 3 (a) HER and OER polarization curves (η_{10} represents the overpotential required to reach a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[10]; (b) Typical I - V curve and overpotential composition of alkaline water electrolysis^[12]

在实际的电解水过程中, 由于电极活化、离子扩散、电池内阻等影响, 需要施加高于理论分解电压的电解电压才能使电解反应连续发生^[14]。实际施加的电池电压中超过理论分解电压的部分被称为过电势, 如式(4):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{rev}} + \eta_{\text{anode}} + \eta_{\text{cathode}} + I \times R_{\text{cell}} \quad (4)$$

式中: η_{anode} 、 η_{cathode} 、 I 和 R_{cell} 分别是阳极过电势、阴极过电势、电流和电池总电阻。如图 3a 和图 3b 所示, 阳极过电势往往大于阴极过电势^[12, 15]。

1.2 HER 析氢反应

碱性水电解由 OER 反应和 HER 反应 2 个半反

应构成, 与酸性环境相比, 碱性条件下的析氢过程是多步骤反应构成的双电子转移反应, 使其反应动力学变得复杂且缓慢^[16]。电解质溶液的 pH 值会对 HER 反应动力学产生影响, 由于酸性环境和碱性环境电解液中的氢离子的浓度差异, 如图 4a 所示, 酸性介质中质子(H^+ 或 H_3O^+)直接参与反应与电子结合变为氢中间体(H^*)。而如图 4b 所示, 碱性介质中需要额外的水解离步骤来产生后续析氢过程需要的氢离子, 使得大多数催化剂在碱性条件下的 HER 活性比在酸性条件下低 2~3 个数量级^[17-18]。碱性 HER 过程一般用下列步骤描述:

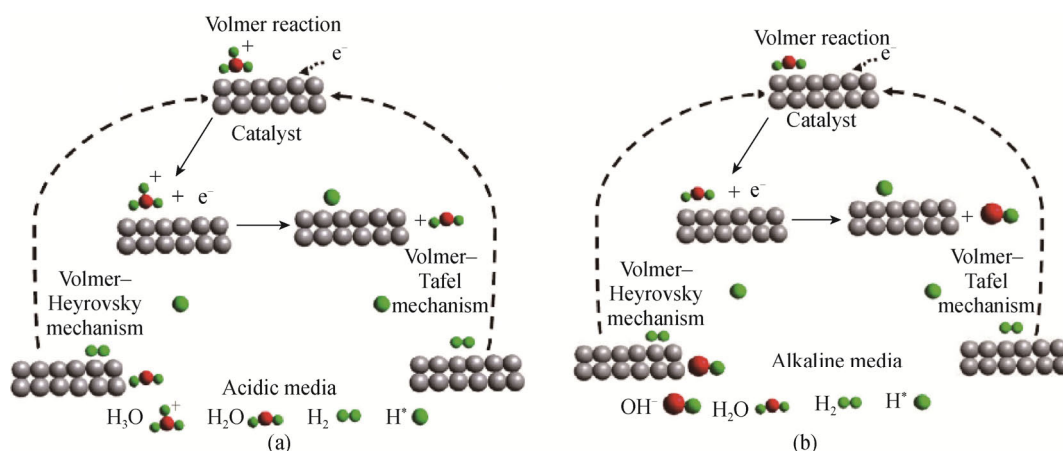
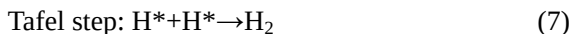
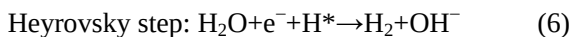
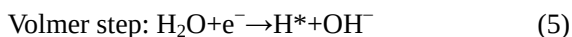


图 4 HER 反应机制: (a)酸性环境; (b)碱性环境^[20]

Fig. 4 HER reaction mechanism: (a) acidic environment; (b) alkaline environment^[20]



式中： $*$ 表示催化剂的活性吸附位点， H^* 表示吸附在活性位点上的氢中间体即 H_{ad} ^[17, 19]。Volmer 步骤和 Heyrovsky 步骤被认为是需要克服较高能垒的水解离过程，且 Volmer 步骤是 HER 过程中的必要过程，即 HER 过程可以通过 Volmer–Heyrovsky 机制或 Volmer–Tafel 机制来进行^[9]。

碱性 HER 第二步反应按照 Heyrovsky 步骤还是 Tafel 步骤进行主要取决于催化过程的功函数、态密度和催化位点的晶体结构等因素。一般来说，Tafel 步骤具有更快的反应速率，即 Volmer–Tafel 机制的 HER 反应效率更高^[21]。碱性 HER 过程的具体机制可以通过 Tafel 斜率来识别^[22]。当 Tafel 斜率处于较高值(大于 $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)或较低值(小于 $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)时，表明碱性 HER 反应速率控制步骤为 Volmer 过程或 Tafel 过程，此时碱性 HER 反应机制为 Volmer–Tafel 机制；当 Tafel 斜率在处于中间值时($40 \sim 120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)，碱性 HER 反应速率控制步骤为

Heyrovsky 过程，此时碱性 HER 反应机制为 Volmer–Heyrovsky 机制^[9, 17, 23–24]。

由于较高的水解离能垒，碱性条件下的 HER 过程的本征活性不仅取决于电催化剂的氢吸附能力，还受到由水解离过程衍生而来的 3 个主要因素的协同平衡控制，即水的吸附能力、水的解离能力和氢氧根离子的解吸能力^[17, 25]。因此，碱性条件下高效的 HER 催化剂应具有较低的水离解势垒和适当的 H^* 吸附能^[10]。

1.3 OER 析氧反应

相比于 HER 析氢反应，OER 析氧反应的反应机理和途径更为复杂且缓慢，因此阳极过电势一般大于阴极过电势。OER 具有 2 种不同的反应机制：1) 图 5a 所示的金属作为氧化还原中心的吸附氧析出机制(AEM)；2) 图 5b 所示的晶格氧作为氧化还原中心的晶格氧氧化机制(LOM)。当 OER 反应遵循 AEM 机制时，氧–氧成键非常难；当 OER 反应遵循 LOM 机制时，去质子化过程很缓慢，这两者直接制约着 OER 催化剂进一步的发展^[10, 26–27]。

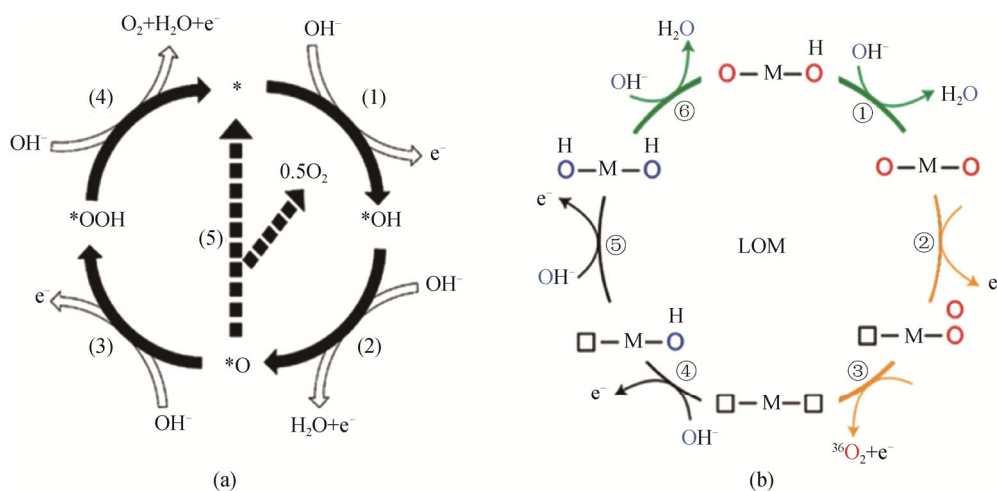
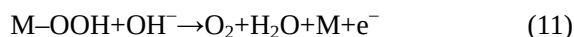
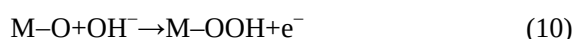
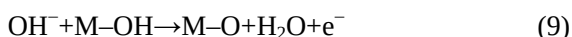


图 5 碱性环境中 OER 反应机制：(a)AEM 机制；(b) ^{18}O 同位素标记的 $^{36}\text{O}_2$ 生成 LOM 机制^[10]

Fig. 5 OER reaction mechanism in alkaline environment: (a) AEM mechanism; (b) LOM mechanism of $^{36}\text{O}_2$ generation from ^{18}O isotope^[10]

AEM 机制涉及 4 个连续的质子–电子转移步骤，且 AEM 机制认为催化剂表面结构是稳态的，活性位点仅为单金属位点，其活性仅受到羟基中间体(OH^*)和羟基氧中间体(OOH^*)的 Gibbs 自由能之间比例关系的热力学限制，理论上 AEM 机制下的 OER 反应最小过电势为 0.37 V。因此，AEM 机制下 OER 反应可以用式(8)~式(11)进行表示^[26, 28]：



式中： M 表示金属活性位点， $\text{M}-\text{OH}$ 表示金属活性位点与氢氧根离子结合形成的金属–羟基中间体， $\text{M}-\text{O}$ 表示金属–氧中间体， $\text{M}-\text{OOH}$ 表示金属–羟基氧化物中间体。

原位实验的结果显示：许多先进催化剂的 OER 起始电位远低于 AEM 机制的理论最低过电势，表明催化剂表面在反应过程中会发生动态演变、结构

重组等变化,使得 AEM 机制不适用于解释催化剂在 OER 过程中的动力学演变^[26, 29]。而在 LOM 机制下晶格氧以自身为媒介复合形成氧气分子,避免了 OH* 和 OOH* 相关中间体的吸附对催化剂活性提升的限制,从而降低反应势垒^[26, 29-31]。

OER 反应机理取决于金属-氧键的共价性即金属氧化物的能带结构。当金属 3d 能带与氧 2p 能带波段中心之间的差值为正时,金属原子将作为吸附位点和氧化还原中心,即 OER 遵循 AEM 机制。当氧 2p 能带上移至 Fermi 能级附近时,金属-氧键的共价性增强,电子会从氧 2p 能带转移到金属 3d 能带,大量配体空穴的形成使得晶格氧不稳定, OER 遵循 LOM 机制,促进氧气的释放。因此,LOM 往往适用于各种高共价氧化物、氢氧化物和羟基氧化物电催化剂^[26, 31-32]。

2 碱性水电解关键部件研究进展

2.1 电极材料

碱性水电解电极材料主要分为贵金属、过渡金属和非金属 3 类,其中:贵金属催化剂在 OER 和 HER 中均具有优异的催化活性,但由于储量及价格因素限制了其大规模工业化应用,一般通过改变其组成或结构、增强本征催化活性的方式降低贵金属载量^[33];非金属碳材料催化剂成本低且性能稳定,但其应用仍受限于自身较低的本征催化活性,一般通过高温处理掺杂氮、磷或硫等非金属元素进行改性^[34];过渡金属基催化剂(镍、铁、钴和钼等及其化合物)具有成本低、制备方法简单且结构组成多样等优势,被认为是代替贵金属催化剂的理想材料,主要有过渡金属单质、硫化物、磷化物、氧化物、氢氧化物和氮化物等,一般通过电子环境调控、纳米结构优化和多组分协同效应等策略进行改性从而提升其本征催化活性^[21, 34-37]。本文主要梳理过渡金属催化剂的实验室研究进展以及工业电极技术进展。

2.1.1 OER 催化剂 1) 过渡金属羟基氧化物催化剂,过渡金属羟基氧化物一般由过渡金属单质催化剂在 OER 过程中电氧化导致表面重构而形成,即过渡金属氧化物/氢氧化物应在催化剂表面原位生成,从而作为 OER 反应产生氧气的真正催化活性物质^[28]。Chen 等^[38]报道了一种通过预催化剂的深度重构而原位生成的 Ni-CoOOH 纳米片状 OER 催化剂,通过浸泡、水解蚀刻和室温浸渍三步法(图 6a)得到镍钴基混合预催化剂(NiCo-H/NF),在 OER 过程中经过深度重构形成了垂直且互连的 Ni-CoOOH

纳米片结构,独特的纳米片阵列结构使电极表现出超亲水性和超疏气性,该催化剂具有出色的 OER 电催化性能,在 276 mV 的超低过电势下达到 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度。

2) 过渡金属硫化物催化剂,过渡金属硫化物因其独特的晶格结构和良好的电子传输性能而表现出良好的 OER 性能,但仍存在活性位点少、导电性差、稳定性差等缺陷,一般通过表面修饰、成分调控、相或结构控制设计等方式形成单金属硫化物、双金属硫化物、多金属硫化物、掺杂和异质结构等过渡金属硫化物 OER 催化剂^[39]。Sun 等^[40]将具有丰富 Zn 缺陷的 ZnS 纳米球锚定到 NiCo_2S_4 纳米片表面,构建了如图 6b 所示的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{ZnS}$ 异质结构 OER 催化剂,通过将异质界面和金属缺陷集成到一个催化剂中调整其局部电子结构以增强电催化活性。有缺陷的 ZnS 纳米球的锚定抑制了 NiCo_2S_4 纳米片在循环过程中的体积膨胀,确保了复合材料的结构稳定性。所制备的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{ZnS}$ 异质结构杂化物表现出出色的 OER 性能,具有 $140 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的超低过电位。

3) 过渡金属钒酸盐催化剂,过渡金属钒酸盐通过高价态金属钒来调节过渡金属氧化物和羟基氧化物的电子结构,为 OER 中间体提供接近最佳吸附能的活性位点。过渡金属氧化物和氢氧化物中 V 位点的掺杂可以使 OER 中间体具有接近最佳的结合能,并且与裸金属位点相比呈现出更低的过电势^[41]。Shao 等^[42]合成了如图 6c 所示的不同结晶度的 NiFe 钒酸盐、 NiCo 钒酸盐和 CoFe 钒酸盐催化剂,结晶度可以通过改变起始盐的反应浓度从 0.1 mol/L 到 2.0 mol/L 来调节,其中具有中等结晶度(晶体和非晶混合结构)的 $\text{NiFe-VO}_x-0.5$ 催化剂不仅具有由小纳米片组成的纳米颗粒结构,也具有最高的氧空位含量。该催化剂在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下也呈现出 267 mV 的最低 OER 过电势。OER 之后 $\text{NiFe-VO}_x-0.5$ 纳米粒子形成了片状结构显示出清晰的表面重建,同时 Fe、Ni 含量没有明显变化,而 V 的含量下降很多, O 含量大幅增加,这归因于 OER 反应过程中高活性 NiFe 氢氧化物的表面形成。

4) 过渡金属高熵合金催化剂,多种过渡金属与非金属元素结合能够形成高熵非晶合金材料,非金属元素在高熵合金中的引入不仅可以使其变成具有大量不饱和配位原子和缺陷的非晶合金材料,还可以优化金属的电子结构,促进电催化性能^[43]。Wang 等^[44]通过简单化学还原法制备了 FeCoMoPB 过渡

金属基非晶高熵纳米材料(图 6d), 具有非晶纳米片结构的 Mo5 样品在 10 、 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下分别表现出 239 、 281 mV 和 331 mV 的 OER 过电势。过渡金属 Mo 在 $4d$ 轨道上填充有 5 个电子, 在 $5s$ 轨道上填充有 1 个电子, Mo 的引入能够有效调节电子结构, 通过密度泛函理论计算得出 Mo 原子周围的电子离域行为能够促进相邻活性位点周围区域的电子重新分布, 具有富集电荷密

度的优化活性位点对改善 OER 过程中的速率决定步骤做出了重要贡献。

5) 过渡金属碳酸盐氢氧化物催化剂, 过渡金属碳酸盐氢氧化物是一种层状氢氧化物盐, 由带正电的阳离子和层间区域的插入阴离子组成, 过渡金属离子与碳酸根离子中的 2 个氧原子和 4 个氢氧根离子配位, 形成具有 $(4+2)$ 配位的扭曲八面体, 具有典型的层状结构, 不仅有助于电极和电解质之间的

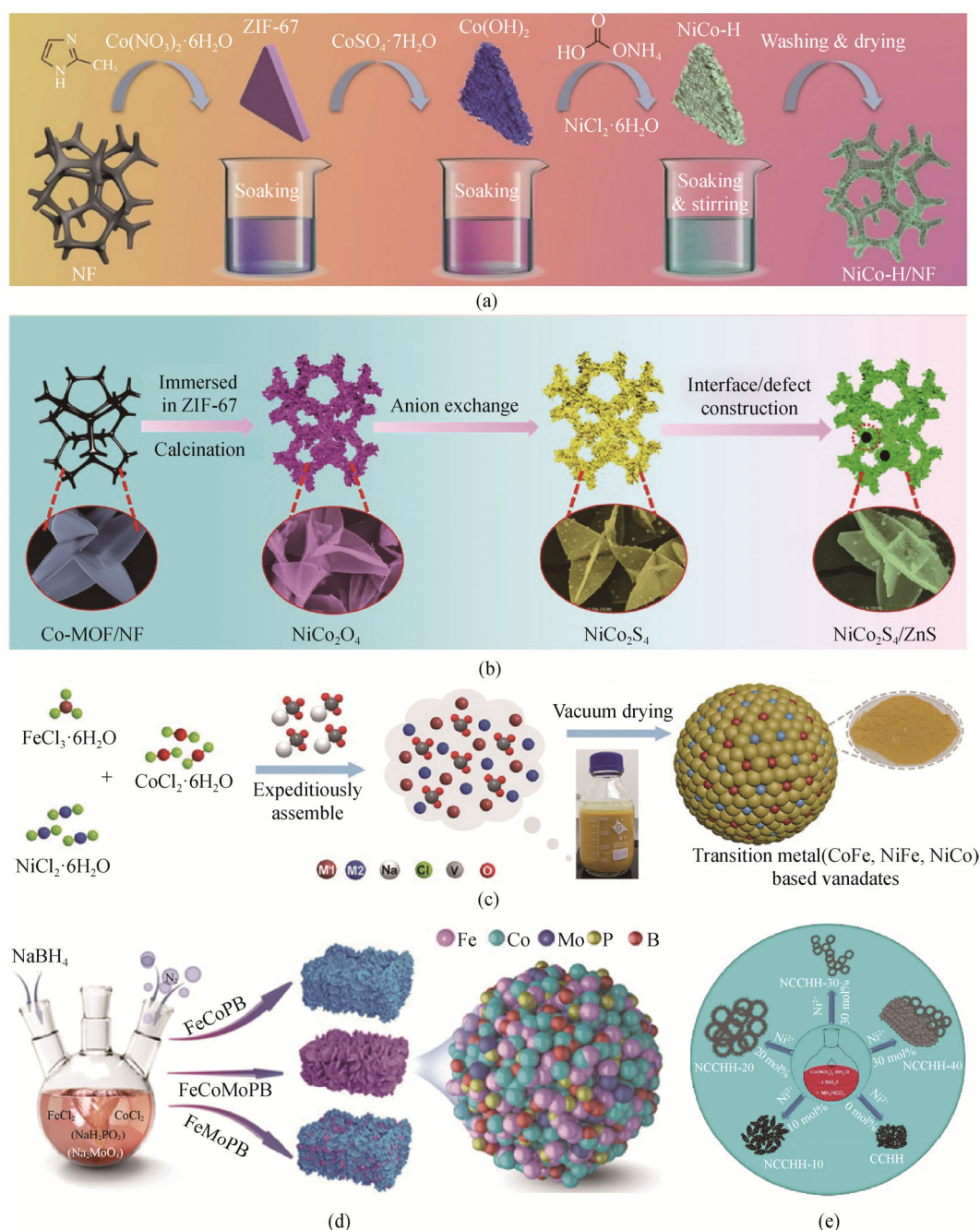


图 6 (a)NiCo-H/NF 预催化剂合成过程^[38]; (b)NiCo₂S₄/ZnS 催化剂合成过程^[40]; (c)过渡金属合金钒酸盐催化剂合成过程^[42]; (d)FeCoMoPB 非晶合金催化剂的合成过程示意图^[44]; (e)不同 Ni 取代量的 NCCHH 催化剂合成过程^[46]

Fig. 6 (a) NiCo-H/NF precatalyst synthesis process^[38]; (b) NiCo₂S₄/ZnS catalyst synthesis process^[40]; (c) Synthesis process of transition metal alloy vanadate catalyst^[42]; (d) Synthesis process of FeCoMoPB amorphous alloy catalyst^[44]; (e) Synthesis of NCCHH catalysts with different Ni substitutions^[46]

传质和离子迁移, 而且提供了大的表面积, 可以产生充足的 OER 活性位点^[45]。Karmakar 等^[46]报道了一种通过无模板一步回流法制备镍取代碳酸钴氢氧化物水合物(NCCHH)的纳米结构 OER 催化剂(图 6e), 且当 Ni 取代量为 30%(摩尔分数)时, 得到的 NCCHH-30 催化剂出现了互连的中空环型分层形态的纳米结构使得更多的活性位点与电解质接触, 实现 $141 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的超低 OER 过电势。

2.1.2 HER 催化剂 1) 过渡金属单质催化剂, 过渡金属单质(例如纯镍网、泡沫镍等)一般具有低成本、高稳定性、制备工艺简单且便于大规模工业化应用的优势, 但过渡金属单质本征催化活性较低, 可以通过纳米结构修饰等方法增大其电化学活性比表面积。Ma 等^[47]通过电蚀刻多晶镍获得了具有 3D 有序表面结构的实用镍网电极, 通过阳极蚀刻镍网表面的镍原子可以沿晶面方向有序剥离, 形成有序的表面结构(图 7a), 加速了电解过程中气泡的脱离和电解液的传质, 并减少了大部分由气泡引起的极化损失。蚀刻镍网电极在电化学测试中表现出较低的 HER 过电势, 仅在 0.413 mV 过电势下达到 $400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度, 且经过 600 次启停循环测试后依旧保持高 HER 催化活性。

2) 过渡金属磷化物催化剂, 过渡金属磷化物因其在 HER 过程中具有类似氢化酶的催化机制而引起了广泛关注。一般来说, 氢与 TMPs 的结合强烈, 因此在 TMPs 中掺杂杂原子已被广泛采用作为调节电子结构、优化氢吸附强度并最终提高其内在 HER 活性的有效方法, 同时也可以通过结构调控来提高 TMPs 的 HER 催化活性。Xu 等^[48]报道了一种在碳布上制备的超细 CoMnP 和 N、P 共掺杂非晶碳自支撑 CoMnP-NPC/CC 催化剂(图 7b), 通过空间受限生长策略将金属-配体原位转化为活性相-碳框架互连结构, 小于 5 nm 尺寸的 CoMnP 晶体完全被 N、P 共掺杂非晶碳纳米域包围使得活性位点完全暴露, 而 Mn 的掺杂以及 CoMnP 与碳之间的强耦合效应触发催化位点电子结构的调控, 同时与碳的空间限制杂化提高了电导率和稳定性。该 HER 催化剂在碱性电解质中具有优异的催化活性和稳定性, 只需要 42 mV 和 114 mV 的过电势即可分别提供 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。

3) 过渡金属氮化物催化剂, 过渡金属氮化物是具有面心立方、密排六方和简单立方排列的具有间隙的化合物, 同时表现出共价化合物、离子化合物和过渡金属的性质, 其中氮原子嵌入金属原子之间

间隙的位置, 具有独特的电子结构、高稳定性、高催化活性、更高的耐腐蚀机械强度和改进的表面形态^[49]。Wu 等^[50]制备了由非晶 MoN 纳米棒基质上的致密结晶 Ni 和 MoN 纳米颗粒组成的新型 Ni-MoN 析氢催化剂, 通过水浴反应获得纳米棒结构的 $\text{NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体(图 7c), 随后氢还原转化为具有高表面粗糙度的分级纳米棒-纳米颗粒结构的 Ni-MoN, 其大表面积和多维边界/缺陷可以暴露丰富的活性位点, 介孔结构(孔径约 6.5 nm)和亲水表面有利于电解质的快速扩散和气泡的快速释放。该催化剂可以在 61 mV 和 136 mV 的超低过电势下, 可在 1 mol/L 的 KOH 溶液中分别达到 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的大电流密度。

4) 过渡金属硫化物催化剂, 过渡金属硫化物在碱性介质中具有优异的 HER 催化活性, 但金属硫化物的电子电导率较低且耐用性较差, 需要通过掺杂、混合、异质结构和界面工程等方式进行改善^[51]。He 等^[52]通过水热合成在泡沫镍上合成了氢氧化镍纳米片阵列, 然后在 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 上进行气相氟化反应, 掺氟后通过水热硫化得到 $\text{F-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ (图 7d), 该催化剂可以在 38 mV 的过电位下达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度。氟和硫之间的电负性差异较大, 在过渡金属硫化物中引入氟能够增强过渡金属阳离子和阴离子之间的电子相互作用, 调节 Ni_3S_2 的电子结构使得 d 带电子上移, 有利于优化氢的吸附能, 加速催化剂表面水分子的解离。

5) 过渡金属氧化物催化剂, 过渡金属氧化物最显著的特性是其组成和结构的多样性以及动态重新排列晶体结构和电子数量的能力, 但由于其导电性弱、氢吸附位点不足且活性较低使其在 HER 反应中作用有限, 一般通过调控纳米结构、氧空位掺杂和金属单质协同作用等方式进行改善。Jin 等^[53]报道了一种利用硫与反尖晶石 NiFe_2O_4 的氧空位结合而成的催化剂 S-NiFe₂O₄, S 的引入使得晶体结构模型中具有高电活性表面, 位点到位点电子转移的能垒降低, 促进了硫-氢中间体(S-H*)中间体的形成, 且 H₂O 吸附能呈现下降趋势, 从而加速 HER 反应过程, S-NiFe₂O₄ 催化剂在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下 HER 过电势仅为 61 mV 。

2.1.3 双功能催化剂 Pang 等^[54]在泡沫镍表面通过水热和电沉积法制备了非晶态钴磷硫化物掺杂的铁钴碳酸盐氢氧化物($\text{Co-S-P/Fe}_1\text{Co}_1\text{COH/NF}$)双功能催化剂(图 8a), Co-S-P 的添加可以有效调节催化剂的电化学活性面积和催化动力学, 带负电的

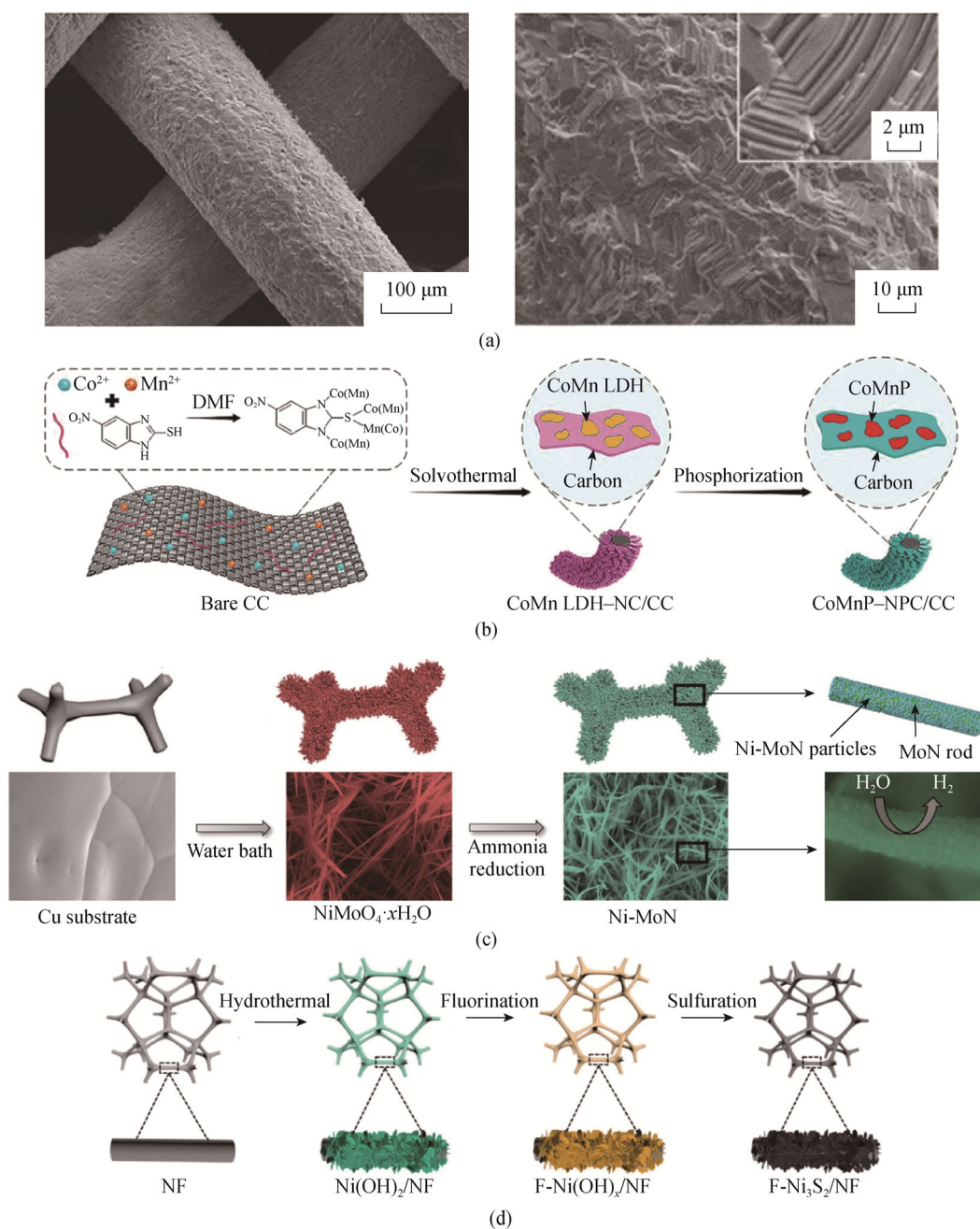


图 7 (a)电蚀刻 30 分钟镍网表面 SEM 照片^[47]; (b)CoMnP-NPC/CC 催化剂制备过程示意图^[48]; (c)Ni-MoN 催化剂制备过程示意图^[50]; (d)F-Ni₃S₂/NF 催化剂制备过程示意图^[52]

Fig. 7 (a) SEM photograph of the surface of the nickel mesh after electro-etching for 30 minutes^[47]; (b) Preparation process of CoMnP-NPC/CC catalyst^[48]; (c) Preparation process of Ni-MoN catalyst^[50]; (d) Preparation process of F-Ni₃S₂/NF catalyst^[52]

P 原子可以捕获质子并充当氢气离解的位点，与适当的底物铁钴碳酸盐氢氧化物偶联可以提高电导率。该催化剂 HER 过电势为 $73 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，OER 过电势为 $160 \text{ mV}@50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，单电池测试中仅需 1.5 V 的电池电压即可实现 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。

Liu 等^[55]报道了一种泡沫镍支撑的双金属磷化

物($\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{P}$)双功能催化剂(图 8b)，Ni 和 Co 之间的协同作用使得活性位点周围的电子重新分布，从而优化反应中间体在活性位点上的吸附/解吸动力学，其中使用 0.005 mol/L 的 CoCl_2 溶液进行处理得到的 0.005-NiCoP@NF 催化剂表现出优异的活性，在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 HER 过电势为 166 mV、OER 过电势为 332 mV，单电池电压为 $1.86 \text{ V}@100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

在碱性条件下不断活化的过程中 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{P}$ 重建转化为用于 HER 的氢氧化物和用于 OER 的羟基氧化物, 使得催化剂表面形成具有重组电子结构的新异质结构, 以维持水电解的低电压和优异的稳定性。

Zhu 等^[56]报道了一种磷取代的硒化钴双功能催化剂, 由图 8c 可见, 通过在氢氧化钴碳酸盐水合物前体上联合硒化和磷化在碳布基材上合成了 P-Substituted CoSe_2 垂直排列的纳米线结构。对于硒

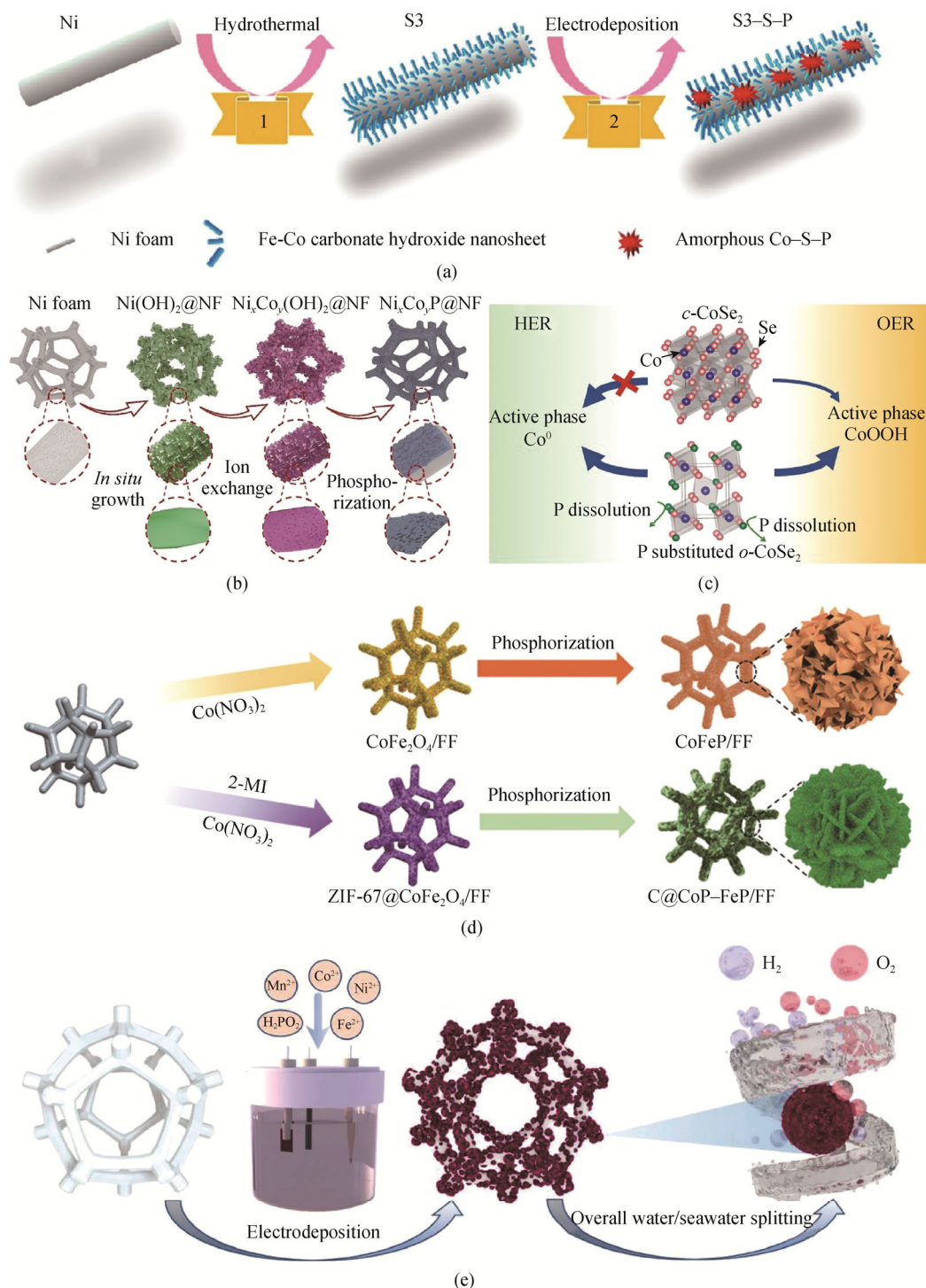


图 8 (a)Co-S-P/ $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{COH}/\text{NF}$ 双功能催化剂合成步骤^[54]; (b) NiCoP/NF 催化剂合成步骤^[55]; (c)P-Substituted CoSe_2 催化剂活性位点重建过程^[56]; (d) $\text{C@CoP-FeP}/\text{FF}$ 催化剂合成步骤^[57]; (e)CNFMPO 催化剂合成步骤^[58]

Fig. 8 (a) $\text{Co-S-P}/\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{COH}/\text{NF}$ bifunctional catalyst synthesis steps^[54]; (b) NiCoP/NF catalyst synthesis steps^[55]; (c) P-Substituted CoSe_2 catalyst active site reconstruction process^[56]; (d) $\text{C@CoP-FeP}/\text{FF}$ catalyst synthesis steps^[57]; (e) CNFMPO catalyst synthesis steps^[58]

化钴来说,稳定的立方结构和硒的存在可能会阻碍其向活性物质的转变,但磷化处理引起形态变化使纳米线具有粗糙表面的特征即更多空位和缺陷,并极大地促进硒化钴稳定结构转变为真正的活性物质,例如用于 HER 的金属钴和用于 OER 的羟基氧化钴。CoSe_{1.26}P_{1.42} 样品表现出最佳的 HER 和 OER 活性,仅需 92 mV 和 255 mV 过电势,即可实现 10 mA·cm⁻² 的电流密度。

Li 等^[57]通过 ZIF-67 在泡沫铁上的液相反应构建了与泡沫铁上的超薄碳层耦合的自支撑异质双金属磷化物电极 C@CoP-FeP/FF 作为双功能碱性水电解与碱性海水电解催化剂(图 8d)。双金属磷化物形成的异质结构可以促进电子转移并优化活性位点的价电子态而形成协同效应,将双金属磷化物与碳材料结合可以形成具有优异孔隙率和保护层电催化剂。导电碳层的多孔结构不仅提供了高比表面积以暴露更多的活性位点,而且还可以保护内部成分不被碱性海水腐蚀溶解。具有多孔结构的自支撑 C@CoP-FeP/FF 电极可以在碱性海水中,在 100 mA·cm⁻² 下分别表现出 154 mV (HER)和 297 mV (OER)的过电势,在 1.73 V 的低电压下提供 100 mA·cm⁻² 整体碱性水电解电流密度。

Zhang 等^[58]通过电沉积法合成 Co/Ni/Fe/Mn 基非晶高熵磷氧化物自支撑电极(CNFMPO, 图 8e),在碱性水电解中表现出优异的双功能电催化性能,其 HER 和 OER 过电势分别低至 43 mV@10 mA·cm⁻² 和 252 mV@10 mA·cm⁻²,在 1.54 V 的低电压下实现单槽 10 mA·cm⁻² 的电流密度。在工作过程中,催化剂表面重建为活性金属氢氧化物/羟基氢氧化物、亚磷酸盐和磷酸盐实现表面重构,且得益于其独特的非晶结构、多组分协同效应以及有利的电子结构调制,使得 CNFMPO 催化剂具有优异的双功能活性、强耐腐蚀性、长期稳定性和碱性海水电解中的高氯抑制性。

上述电极以及其它电极的电化学性能、长期稳定性对比如表 1 所列。实验室最新研究的催化性能往往远好于普通工业电极,但少有能在稳定性测试中达到超过 100 h 稳定性的新材料。受限于复杂且难以规模化的工艺流程、新材料的高昂研发和生产成本、待验证的长期稳定性及可靠性等因素,新材料的工业化进程依然面临着挑战和阻碍。

2.1.4 主流商用电极研究 目前国内大型碱性电解槽使用的电极大多为采用热喷涂工艺制备的雷尼镍电极,一般以镍网为基底喷涂非贵金属高活性催

化剂,经过喷涂催化剂处理的电极在一定的小室电压下能够展现出较高电流密度,例如保时来新材料科技(苏州)有限公司的新型非贵金属微纳结构商用碱性水电解电极 BSL-SEVEN(图 9a),使用 0.1 标方碱性电解槽进行测试,BSL-SEVEN 电极能够在 10 000 A·m⁻²@1.90 V 下稳定运行 3 000 h;使用 10 标方电解槽进行测试,BSL-SEVEN 电极在小室电压 1.81~1.84 V 时达到 10 762.6 A·m⁻² 电密;三电极测试在 5 000 A·m⁻² 电密下,HER 过电势为 175 mV;在 10 000 A·m⁻² 电密下,HER 过电势为 256 mV (图 9b)^[72]。

采用电沉积和(热)化学沉积技术也可获得性能大幅提升的工业电极产品。上海莒纳新材料科技有限公司的 JA 系列电极,电流密度最高可达 11 900 A·m⁻²,制氢效率提升至 3 倍,直流能耗低至每标方氢气 3.65~4.78 kWh,在 10 mA·cm⁻² 电密下析氢过电势小于 90 mV、析氢过电势小于 250 mV,其具有三维多孔、有序化纳米(核壳)复合结构设计,在保证高性能的同时能够实现 1.9 m×1.9 m 大尺寸催化电极的量产^[73]。

国外电极制备公司则采用含贵金属电极作为催化剂。意大利公司 De Nora 使用混合(贵)金属氧化物涂层,通过热解沉积等方式将催化剂与基底材料结合,最高能够达到 12 000 A·m⁻² 的电流密度^[74]。De Nora 和 Thyssenkrupp 公司紧密合作,已经基于复合隔膜和镍基电极进行了吉瓦级别的碱性电解电站建设,由 De Nora 提供的电极能够在 2 V@900 mA·cm⁻²@80 °C 条件下长期运行,电极性能衰减率仅为 0.5%每年^[75]。

2.2 隔膜材料

对于高效可靠的碱性水电解系统,除了高活性的催化剂之外,起到分割阴阳两极、避免氢氧混合以及传递氢氧根离子的隔膜同样至关重要。理想的隔膜材料应具备良好的离子导电性、低电阻率、高隔气性、较薄的厚度、高机械强度以及在高温高浓度碱性电解质中的长期耐久性。碱性水电解发展至今经历了石棉隔膜、PPS 隔膜以及复合隔膜 3 代。石棉隔膜为传统碱性电解槽隔膜,具有强度高、耐腐蚀耐高温且亲水性好等优势,但由于存在毒性目前已被淘汰。PPS 隔膜有着耐热性能优异、机械强度高、电性能优良的特点,但由于亲水性差、厚度大(大于 500 μm)和通孔尺寸大等原因,通常表现出较高的离子电阻和透气性,导致能耗高,氢氧易互串,一般可通过表面改性等方法提高其亲水性^[76]。

表 1 碱性水电解过渡金属基电催化剂

Table 1 Transition metal-based electrocatalysts for alkaline water electrolysis

Reaction	Electrocatalysts	OER η_{10}/mV	HER η_{10}/mV	Stability	References
OER	NiFe LDH@NF	351 (η_{500})			[59]
	NiMoN/NiFe LDH	236 (η_{500})		250 h@1 000 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[59]
	NiFeB hydroxide	252 (η_{100})		130 h@500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[60]
	FeCo/CeO _{2-x} N _x	284 (η_{500})		1 000 h@1 900 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[61]
	Se-(NiCo)S _y /(OH) _x	155		73 h@20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[62]
	Ni-CoOOH	276 (η_{20})		50 h@100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[38]
	NCCHH-30	141		12 h@20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[46]
	FeCoMoPB	239		48 h@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[44]
	NiCo ₂ S ₄ /ZnS	140		2 000 CV cycles	[40]
	NiFe-VO _x -0.5	267		12 h@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[42]
HER	Nickel mesh		210		[35]
	MoNi HM		72	10 h@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[63]
	MoNi ₄ /MoO ₂ @Ni		15	10 h@200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[64]
	Ni(OH) ₂ @Ni-N/Ni-C/NF		60	100 h@500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[65]
	Ni(Cu)VO _x		21	100 h@100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[66]
	3D ordered Ni mesh		413 (η_{400})	600 cycles@400 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 80 °C, w(KOH)=30%	[47]
	CoMnP-NPC/CC		42	30 h@25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[48]
	Ni-MoN		61 (η_{100})	200 h@500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[50]
	F-Ni ₃ S ₂ /NF		38	15 h@-200 mV overpotential	[52]
	S-NiFe ₂ O ₄		61	60 h@1 000 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[53]
Bifunctional catalyst	NiMoO _x /NiMoS	186	38	OER: 50 h@500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ HER: 60 h@1 000 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[67]
	Ni-Fe-MoN NT	228	55	OER: 25 h@244 mV overpotential HER: 1 000 CV cycles	[68]
	FeCoNi-HNTA	184	58	OER: 80 h@200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ HER: 80 h@200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[69]
	S-Fe-Ni	200	25	OER: 50 h@100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ HER: 50 h@20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[70]
	Fe ₂ O ₃ /CuO (MH-TMO)	220	70	OER: 100 h@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ HER: 100 h@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[71]
	Co-S-P/Fe ₁ Co ₁ COH/NF	160 (η_{50})	73	24 h@38 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for overall water splitting at 1.7 V	[54]
	0.005-NiCoP@NF	332 (η_{100})	166 (η_{100})	OER: 100 h@100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ HER: 100 h@100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[55]
	CoSe _{1.26} P _{1.42}	255	92	OER: 15 h@255 mV overpotential HER: 15 h@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[56]
	C@CoP-FeP/FF	297 (η_{100})	154 (η_{100})	OER: 100 h@100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ HER: 100 h@100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[57]
	CNFMPO	252	43	OER: 30 h@50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ HER: 30 h@50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[58]

Note: η_{10} represents the overpotential at a current density of 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; Electrochemical performance of the electrocatalysts listed in the table were all conducted in 1 mol/L KOH electrolyte; w is mass fraction.

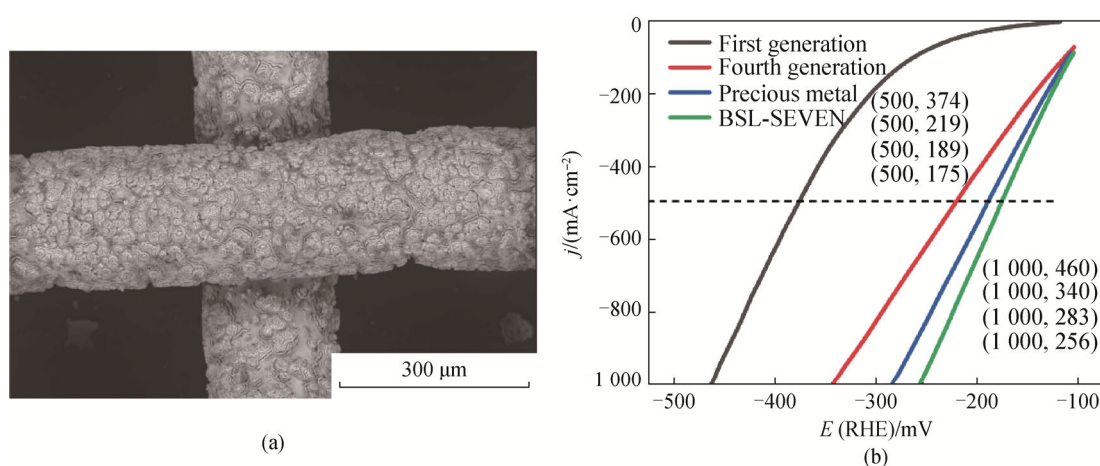


图9 (a)保时捷新型电极 BSL-SEVEN 表面形貌 SEM 扫描电镜图; (b)保时捷新型电极 BSL-SEVEN 与保时捷雷尼镍电极和贵金属电极的 HER 过电势性能对比^[72]

Fig. 9 (a) SEM image of the surface morphology of BSL-SEVEN electrode; (b) Comparison of HER overpotential performance between BSL-SEVEN, Raney nickel electrode and noble metal electrode^[72]

但是即使在表面耦合有机亲水基团进行亲水性改进, PPS 隔膜离子电阻高、厚度较大且隔气性差等问题较难完全解决。无机材料填充, 例如二氧化锆 ZrO_2 , 可以提高隔膜亲水性^[77-78]。因此, 在 PPS 织物表面涂覆无机功能涂层形成类似三明治结构的有机-无机复合隔膜成为目前隔膜研究的主要方向。复合隔膜表面的无机功能涂层具有均匀的微孔结构, 不仅大幅提高了亲水性及隔气性, 而且降低了离子电阻以及隔膜厚度^[77-78]。

2.2.1 实验室隔膜研究进展 Liao 等^[79]制备一种多孔骨架支撑复合隔膜(SSCM), 如图 10a 所示, 通过聚砜(PSU)和氧化锆纳米颗粒 ZrO_2 形成涂层浆料, 以聚丙烯(PP)为支撑网进行流延成型并蒸发相转化制备而成。PSU 不仅具有良好的成膜能力, 而且相变后具有丰富的多孔结构, 使得复合膜具有较低的面电阻; ZrO_2 纳米粒子的加入可以增强复合膜的亲水性; 嵌入的 PP 支撑网可以大大提高复合膜的力学性能。SSCM 同时具有超高的泡点压力(2.7 MPa)、超低的面电阻($0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$)、良好的亲水性(接触角 54°)和优异的力学性能(拉伸应力 14 MPa)。装配 SSCM 隔膜的碱性电解槽可以实现 $1.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ @ 2 V 的电流密度, 且可以在 80°C 、质量分数为 30% 的 KOH 溶液中工作超过 1 600 h。生产的氢气纯度高达 99.996%, 氧气纯度高达 99.97%。

Ali 等^[80]报道了一种通过相转化工艺合成的氧化锆增韧氧化铝(ZTA)基多孔复合隔膜, 使用 Al_2O_3 与 ZrO_2 质量比为 7:3 的 ZTA 与 PSU 混合作为涂覆材料、PPS 网作为支撑材料, 浇筑干燥之后通过凝固浴提取出性能最好的成品隔膜($\text{Z}_{30}\text{TA}_{70}$)。 $\text{Z}_{30}\text{TA}_{70}$ 复

合隔膜厚度为 $430 \mu\text{m}$, 欧姆电阻低至 $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 氢气渗透率低至 $10.7 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 优于商业最先进的 Zirfon 复合隔膜。在 2.1 V 电压下, 以雷尼镍为阴极、Ni-Fe LDH 为阳极的 $\text{Z}_{30}\text{TA}_{70}$ 隔膜能够达到 $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度。

Yuan 等^[81]制备了二乙醇胺(DEA)功能化的氧化锆隔膜(图 10b), 将 DEA 与水合硝酸锆在乙醇中混合进行一锅反应得到 DEA-ZrO_2 , 将处理后的 DEA-ZrO_2 与 PSU 混合制成均匀的浆料并通过浇筑及相转化的方式制备成隔膜, 厚度约为 $(450 \pm 20) \mu\text{m}$, 分布有不规则且致密的海绵状小孔, 孔隙率 32.8%。胺的引入增强了隔膜的亲水性, 水接触角低至 44.37° (商业 Zirfon 为 83°); 胺的引入也加速了氢氧根离子的转移, DEA 含有 1 个 NH 基团, 由于电荷吸引与 OH^- 形成氢键, 氢键充当 OH^- 在隔膜中转递的桥梁; 胺的引入还加强了表面有机性, 使得相分离过程更温和, 氧化锆颗粒在聚合物基体中分布均匀且堆积更紧密, 使得隔膜内部形成致密的孔隙网络, 有助于隔膜的坚固性和耐久性。

Li 等^[82]报道了一种通过非溶剂诱导相分离提出了具有特定海绵状孔的高亲水性聚苯并咪唑-氧化锆复合多孔复合隔膜, 使用相对亲水的聚苯并咪唑代替 Zirfon 隔膜中的疏水性聚合物, 高亲水性增强了界面相互作用, 能够防止无机填料溢出。所制备的 Z60 隔膜面积表现出较高的吸水率(62.2%)和 KOH 溶液吸收率(23.5%)、较低的面电阻($0.162 \Omega \cdot \text{cm}^2$)、较高的泡点压力(0.448 MPa)和较低的氢渗透性($2.63 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)。此外, Z60 隔膜在

$0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的电压为 2.007 V , 用于使用泡沫镍催化剂的碱性电解系统的 Z60 隔膜保持了 400 h 的优异长期稳定, 电压波动仅为 $55 \mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

Kim 等^[83]报道了一种通过在 Zirfon 隔膜表面超声喷涂一层交联聚乙烯醇(cPVA)薄皮层的改性方法, 通过超声波喷涂在 Zirfon 表面形成厚度从亚微米到几微米的 PVA, 然后表面上的 PVA 通过与汽化的戊二醛交联剂反应而交联(图 10c)。由于超薄表面涂层的引入, 隔膜大直径孔比例减少、泡点压力增加 (0.271 MPa) 且氢渗透率降低 ($1.12 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), 而面电阻没有显著增加 ($0.267 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。使用 cPVAZ-30 组装的电解池在在

2.0 V 和 2.6 V 下分别实现了 $861 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1890 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度。上述复合隔膜的表征参数、长期稳定性对比如表 2 所列。

2.2.2 主流商用隔膜研究进展 PPS 隔膜的成本优势以及长期耐用性使得目前国内工业化商用碱性电解槽基本全部选用 PPS 隔膜, 大部分隔膜制造商均对 PPS 进行了简单的改性以达到相对更好的气密性和更低的面电阻。国外的碱性水电解设备一般选用性能较好的复合隔膜, 最著名的产品为 Agfa 的 Zirfon 系列产品, 该产品也成为了所有复合隔膜研究所对标的基准, 国内企业例如碳能科技等公司也在大力研发独创的复合隔膜。

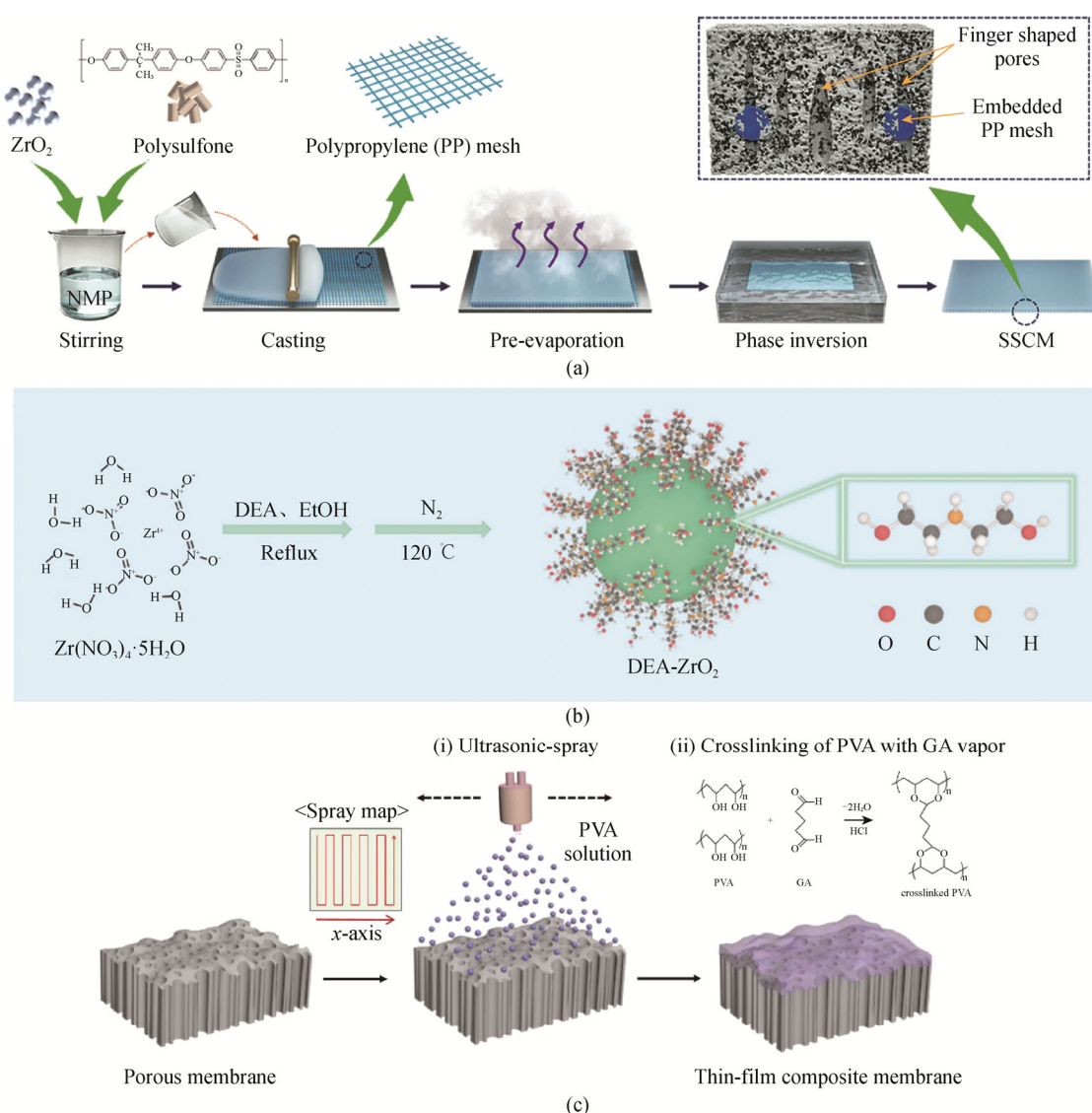


图 10 (a)多孔骨架支撑的有机/无机复合膜的制备流程图^[79]; (b)烷醇胺官能化 ZrO_2 的制备流程图^[81]; (c)超声喷涂 PVA 薄层并与基底隔膜交联的工艺流程图^[83]

Fig. 10 (a) Preparation of organic/inorganic composite membrane supported by porous skeleton^[79]; (b) Preparation of alkanolamine functionalized ZrO_2 ^[81]; (c) Process of ultrasound spraying of PVA thin layer and cross-linking with base separator^[83]

表 2 碱性水电解复合隔膜

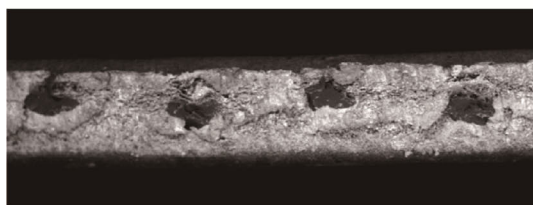
Table 2 Composite separators for alkaline water electrolysis

Composite separator	Thickness/ μm	Area resistance/ $\Omega\cdot\text{cm}^2$	Bubble pressure/ MPa	Contact angle/ $(^\circ)$	Stability	Reference
SSCM-8	400	0.150	2.700	54.00	1 600 h@80 $^\circ\text{C}$, w(KOH)=30%	[79]
Z ₃₀ TA ₇₀	430	0.150			4 weeks@100 $^\circ\text{C}$, w(KOH)=35%	[80]
DEA-ZrO ₂	450	0.120	0.300	44.37	150 h@500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[81]
NPBI/ZrO ₂ (Z60)	400	0.162	0.498	53.00	400 h@500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[82]
cPVAZ-30		0.267	0.271	51.00	150 h@1.8 V	[83]

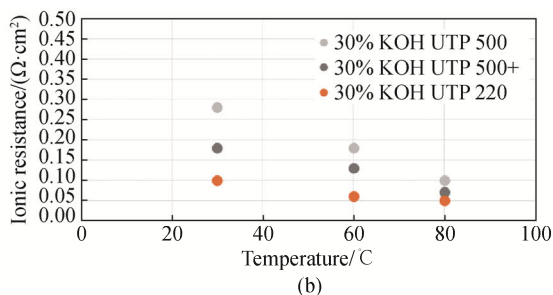
天津市凯瑞新材料科技有限公司研发了多种类型 PPS 隔膜可用于电解水制氢，其 SC-L 系列隔膜厚度为 0.7~0.8 mm，气密性可达 350 mm 水柱，泡点压力为 1.7~1.9 MPa；SC-H 系列隔膜的厚度为 0.80~0.95 mm，气密性可达 400 mm 水柱，泡点压力为 1.8~1.9 MPa。2 个系列隔膜的面电阻均在 0.20~0.35 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，孔隙率均为 35%~45%，且均可在 100 $^\circ\text{C}$ 以内使用。日本 Toray 公司研发的东丽三代 PPS 隔膜不仅耐高低温变化，并具有良好的耐腐蚀性和拉伸性能，厚度为 0.85 mm，气密性可达 500 mm 水柱，最高使用温度可达 110 $^\circ\text{C}$ ，同时在温度小于 60 $^\circ\text{C}$ 时，面电阻小于 0.25 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ [84]。苏州月莫研发的碱性水电

解制氢设备用 PPS 隔膜最大尺寸可达 2 m×2 m，厚度为 (0.85±0.10) mm，气密性可达 500 mm 水柱，最高使用温度可达 110 $^\circ\text{C}$ ，面电阻小于 0.25 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (60 $^\circ\text{C}$)。

复合隔膜以 Agfa 的 Zirfon 产品为例，Zirfon UTP 220 隔膜的厚度约 220 μm (图 11a)，孔隙率约 60%，最高工作温度为 100 $^\circ\text{C}$ ，泡点压力为 (0.2±0.1) MPa，气体渗透率仅为 (4.0±1.5) $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，Zirfon 系列产品隔膜厚度不断减小，其离子电阻也随之下降 (图 11b) [85]。国内企业碳能科技生产的复合隔膜隔气性较好，氢气纯度可以达到 99.9%，泡点压力 ≥ 0.1 MPa，面电阻 $\leq 0.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，隔膜厚度在 500~700 μm 之间，具有良好应用前景 [86]。



(a)



(b)

图 11 (a) Zirfon UTP 500 隔膜截面 SEM 扫描电镜图像 [87]；(b) Zirfon 系列产品的离子电导率随温度的升高而降低 [85]
Fig. 11 (a) SEM image of Zirfon UTP 500 separator cross-section [87]；(b) The ionic conductivity of Zirfon series products decreases with increasing temperature [85]

3 碱性水电解反向电流研究进展

停机过程中产生的反向电流会对阴极金属电极材料产生影响甚至会将其直接氧化，对阴极电极造成不可逆的破坏 [88–89]。中国石化新疆库车绿氢示范项目是中国首次规模化利用光伏发电直接制绿氢的项目，利用中国西北地区丰富的太阳能资源发电直接制绿氢，电解水制氢能力为 1 年 20 000 t [90]；由中国三峡新能源(集团)股份有限公司投资建设的内蒙古鄂尔多斯市准格尔旗纳日松光伏制氢产业示范项目安装了 15 套 1 000 Nm^3/h 的碱水制氢装备，年发

电量约为 $7.4\times 10^8 \text{ kW}\cdot\text{h}$ ，其中 80% 用于氢气生产项目，每年可产生约 10 000 t 氢气和 80 000 t 氧气 [91]。大型碱性绿氢项目所用大标方工业碱性电解设备由于体积较大往往面临严重的停机反向电流冲击造成的电极材料腐蚀问题，因此面对高动态响应特性的发展新需求，本文梳理了反向电流的形成原因、影响机理以及缓解策略。

3.1 形成原因与影响因素

在电解过程中，阳极和阴极从平衡状态被极化分别发生 OER 和 HER 反应，当切断电源之后，阳极电解液存在 ($\text{OH}^-/\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$) 电对、阴极电解液存在

($\text{H}_2 + \text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$) 电对, 通过阴阳极之间联通的循环碱液形成离子通路, 同时通过连接 2 个单元槽的金属双极板两侧阴阳极之间的电势差形成电子通路, 使得每个双极板两侧的阳极和阴极构成一个如图 12a 所示的闭合电路。该闭合电路构成原电池进行放电, 从而形成反向电流, 直到电动势差值降为零。由于氧气比氢气的溶解度高, 且原电池放电时, 消耗的氧气和氢气的摩尔比为 1:2, 因此在阴极电解液中溶解的氢气不足以完成上述原电池反应, 而双极板两侧剩余的电势差以及阳极剩余的氧气就会造成阴极自身的金属单质被反向电流氧化^[92-93]。

电解槽的阳极端单元槽与镜像位置阴极端单元槽形成反向电流回路, 多个单元槽的反向电流在

电解槽中部叠加, 如图 12b 所示, 形成上凸型曲线反向电流分布模式, 即中间部分单元槽反向电流最大^[94]。因此, 由于目前碱性电解槽往往通过尺寸放大以及增加小室数量以追求更高的产氢量, 不断增加的小室数使得反向电流对中间小室电极的影响急剧增大。

相比于国外常用的常压电解槽, 国内的高压电解槽的反向电流的影响会更加明显。根据 Henry 定律 $P=Kc$, 式中 P 为气体平衡分压, K 为亨利系数, c 为由于氢气的亨利系数比氧气的高, 因此当压力增大时, 氧气溶解度的涨幅比氢气高, 使得更多氧气被溶解, 阴极的氢气更加不足, 造成更多的阴极金属被氧化破坏^[95]。

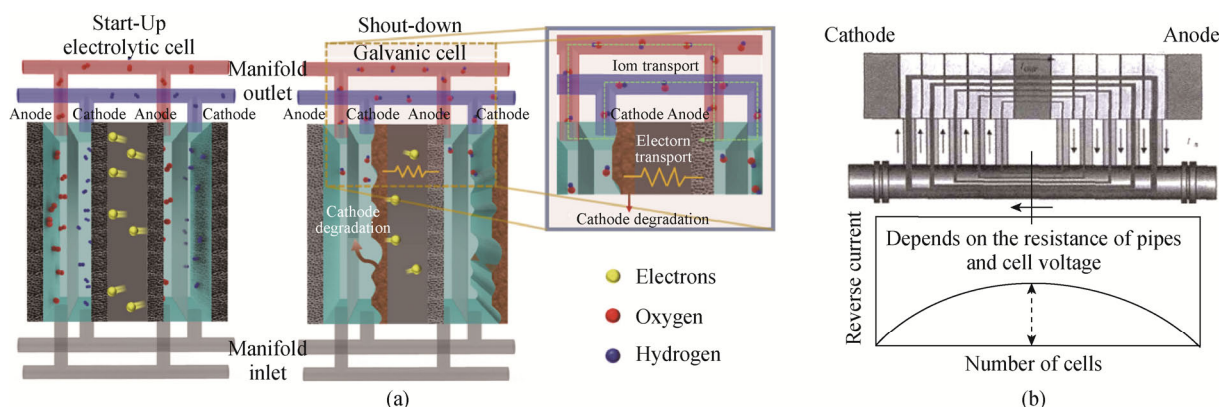


图 12 (a)反向电流形成机理示意图^[96]; (b)反向电流在电解槽中的凸型分布示意图^[94]

Fig. 12 (a) Schematic diagram of reverse current formation mechanism^[96]; (b) Distribution of reverse current in the electrolyzer^[94]

3.2 研究进展与缓解策略

目前, 关于电解槽反向电流的解决方案早期集中在常压氯碱电解领域, 在碱性水电解领域关于反向电流的研究较少, 需要借鉴零间隙离子膜氯碱电解槽的反向电流解决方案。例如, 添加能够在停机时施加适当正向电流以抵消反向电流的极化重整器, 或在碱性水电解设备停机之后立刻使用新鲜碱液置换槽内含气碱液或直接停止碱液循环以切断离子通路等, 但此类方法在工业中尚未有实践验证, 仍处于实验室研究阶段。

Holmin 等^[97]针对氧化钨涂层的电极在反向电流作用下的失活机理进行了研究, 所使用的阴极电极上的氧化钨涂层在进行 HER 反应的时候会转变为活性羟基氧化钨, 而羟基氧化钨在反向电流的作用下继续被氧化形成正六价甚至更高价态的氧化物溶解到电解质中从而被腐蚀消耗。一旦 HER 过程中形成的羟基氧化钨全被消耗之后腐蚀过程就会停止只留下剩余的氧化钨涂层, 造成了阴极电极材料的

损耗。

Uchino 等^[98-99]使用由 2 个单槽组成的碱性电解槽进行实验, 研究了反向电流与电解槽操作条件的关系, 得出了反向电流量与停机之前的负载电流成正比的结论; 还研究了溶解的气体对反向电流的贡献, 通过停机后用新鲜电解液替换含有溶解气体的碱液使得反向电流降低了 10%~20%, 得出氢气和氧气在一定程度上起到了反向电流推动力的作用但主要驱动力依然是镍基电极活性材料的结论。

Haleem 等^[100]通过 4 个单槽构成的碱性电解槽进行了实验并与 COMSOL 软件模拟仿真结果进行了对比, 讨论了温度、电解液中的溶解气体、电解液离子电导率、工作时的电流密度等工作参数以及电极材料对反向电流现象的影响, 得出了高工作温度增加了反向电流、停机的同时停止碱液循环可以降低离子电导率从而降低反向电流、通过氮气吹扫发现溶解气体对反向电流没有影响、工作时电流密度与反向电流大小也无关的结论。Haleem 关于电解

液中的溶解气体对于反向电流无影响的结论与理论上反向电流的形成机理相悖,可能由于实验过程中溶解气体相对较少且碱液循环流速较快,仍需要大量实验进行验证。

Kim 等^[96]提出通过牺牲金属保护镍电极的抗反向电流方法,并选择了电化学溶解速率小、在碱性介质中稳定且成本低廉的铅作为牺牲材料添加到阴极电极中,并通过实验验证具有牺牲金属阴极保护系统的碱性电解槽在重复启停 20 h 的实验中保持稳定性能,几乎没有电流损失,而传统碱性电解槽在相同测试条件下受到停机反向电流的影响性能下降了 13.82%。

4 下一代碱性水电解技术展望

目前碱性水电解制氢技术成熟度高、方案简单且成本低,已经大规模应用于中国三北以及其他地区的大型电解制氢项目。未来无论是新型电力系统建设迫切需要的大规模风光消纳能力,还是化工、交通等领域的低成本绿氢供给需求,都需要电解槽能够适应风光等波动性电源。然而,当前产业技术主要以单槽产氢量为追求目标进行大同小异的改进,能够改善电流密度低和动态性能差等问题的技术进步则相对有限。绿电制绿氢的新需求对碱性水电解技术的关键材料和装备技术都提出了更高的要求。下一代碱性水电解制氢技术应当具有高电流密度/低能耗、宽/变负载运行以及快速启停能力,从而适应可再生能源波动制氢场景。碱性水电解电极催化剂在实验室的性能远超工业水平,但往往制备方法复杂、材料成本较高,高性能电极催化剂的研究需兼顾工业化应用需求。单纯有机纤维编织隔膜孔道结构差,离子电阻高、厚度较大且隔气性差的问题较难完全解决。有机-无机复合隔膜已成为研究和未来工业应用的主要方向,但长期寿命仍需进一步验证。此外,变负载、启停等波动工况对于电极催化剂溶解、脱落以及隔膜机械损伤等影响的研究仍严重不足。在材料层面之外,还需针对动态性能差进行系统运行控制与优化研究,例如限制碱性水电解设备启停频率的反向电流缓解调控策略等。

参考文献:

- [1] Du Z M, Zheng J Y, Dai J F, et al. Thoughts and suggestions on the construction of my country's green hydrogen supply system[J]. Chinese Engineering Science, 2022, 24(06):64–71.
- [2] Xu C B, Liu J G. Application value, challenges and prospects of hydrogen energy storage in my country's new power system[J].

- Chinese Engineering Science, 2022, 24(03):89–99.
- [3] Yu H M, Yi B L. Electrolysis hydrogen production and hydrogen energy storage[J]. Chinese Engineering Science, 2018, 20(03):58–65.
- [4] Chen B, Xie H P, Liu T, et al. Research progress on advanced hydrogen production principles and technologies in the context of carbon neutrality[J]. Engineering Science and Technology, 2022, 54(1): 106–116.
- [5] DAVID M, OCAMPO-MARTÍNEZ C, SÁNCHEZ-PEÑA R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review[J]. J Energy Storage, 2019, 23: 392–403.
- [6] SHIVA KUMAR S, HIMABINDU V. Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review[J]. Mater Sci Energy Technol, 2019, 2(3): 442–454.
- [7] KIM J, JUN A, GWON O, et al. Hybrid-solid oxide electrolysis cell: A new strategy for efficient hydrogen production[J]. Nano Energy, 2018, 44: 121–126.
- [8] XIE W F, SHAO M F. Alkaline water electrolysis for efficient hydrogen production[J]. Journal of Electrochemistry, 2022, 28(10):22014008.
- [9] XU H G, ZHANG X Y, DING Y L, et al. Rational design of hydrogen evolution reaction electrocatalysts for commercial alkaline water electrolysis[J]. Small Struct, 2023, 4(8): 2200404.
- [10] YU Z Y, DUAN Y, FENG X Y, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: Past, recent progress, and future prospects[J]. Adv Mater, 2021, 33(31): e2007100.
- [11] ZHOU B H, GAO R J, ZOU J J, et al. Surface design strategy of catalysts for water electrolysis[J]. Small, 2022, 18(27): 2202336.
- [12] WAN L, XU Z A, XU Q, et al. Key components and design strategy of the membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis[J]. Energy Environ Sci, 2023, 16(4): 1384–1430.
- [13] ROGER I, SHIPMAN M A, SYMES M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting[J]. Nat Rev Chem, 2017, 1: 3.
- [14] HOU J G, WU Y Z, ZHANG B, et al. Nanoarray architectures: Rational design of nanoarray architectures for electrocatalytic water splitting[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(20): 1970132.
- [15] WANG N, SONG S, WU W, et al. Bridging laboratory electrocatalysts with industrially relevant alkaline water electrolyzers[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(16): 2303451.
- [16] DONG Z H, JIANG Z, TANG T, et al. Rational design of integrated electrodes for advancing high-rate alkaline electrolytic hydrogen production[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(24): 12764–12787.
- [17] XU Q C, ZHANG J H, ZHANG H X, et al. Atomic heterointerface engineering overcomes the activity limitation of electrocatalysts and promises highly-efficient alkaline water splitting[J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(10): 5228–5259.
- [18] WANG L, ZHU Y H, ZENG Z H, et al. Platinum-nickel hydroxide nanocomposites for electrocatalytic reduction of water[J]. Nano Energy, 2017, 31: 456–461.
- [19] LAO M M, LI P, JIANG Y Z, et al. From fundamentals and theories to heterostructured electrocatalyst design: An in-depth understanding of alkaline hydrogen evolution reaction[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107231.
- [20] ANWAR S, KHAN F, ZHANG Y H, et al. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46: 32284–32317.
- [21] Meng F, Zhang H L, Ji S S, et al. Development status and technology

- optimization strategies of high-efficiency electrolysis of water for hydrogen production [J]. *Journal of Natural Sciences of Heilongjiang University*, 2021, 38(6):702–713.
- [22] GUO Y N, PARK T, YI J W, et al. Nanoarchitectonics for transition-metal-sulfide-based electrocatalysts for water splitting[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(17): e1807134.
- [23] LUO Y T, ZHANG Z Y, CHHOWALLA M, et al. Recent advances in design of electrocatalysts for high-current-density water splitting[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(16): e2108133.
- [24] MORALES-GUIO C G, STERN L A, HU X L. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(18): 6555–6569.
- [25] HU C, SONG E H, WANG M Y, et al. Partial-single-atom, partial-nanoparticle composites enhance water dissociation for hydrogen evolution[J]. *Adv Sci*, 2020, 8(2): 2001881.
- [26] XU S, WU Q, LU B A, et al. Recent advances and future prospects on industrial catalysts for green hydrogen production in alkaline media[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, 39(2): 2209001.
- [27] WANG X P, XI S B, HUANG P R, et al. Pivotal role of reversible NiO₆ geometric conversion in oxygen evolution[J]. *Nature*, 2022, 611(7937): 702–708.
- [28] ZHANG Y Y, FU Q, SONG B, et al. Regulation strategy of transition metal oxide-based electrocatalysts for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Acc Mater Res*, 2022, 3(10): 1088–1100.
- [29] ZHAO Z, SUN J P, LI X, et al. Joule heating synthesis of NiFe alloy/MoO₂ and *in situ* transformed (Ni, Fe)OOH/MoO₂ heterostructure as effective complementary electrocatalysts for overall splitting in alkaline seawater[J]. *Appl Catal B Environ*, 2024, 340: 123277.
- [30] EUM D, KIM B, SONG J H, et al. Coupling structural evolution and oxygen-redox electrochemistry in layered transition metal oxides[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(6): 664–672.
- [31] GRIMAUD A, DIAZ-MORALES O, HAN B H, et al. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution[J]. *Nat Chem*, 2017, 9(5): 457–465.
- [32] SUN H M, YAN Z H, LIU F M, et al. Self-supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(3): e1806326.
- [33] LIANG C W, ZOU P C, NAIRAN A, et al. Exceptional performance of hierarchical Ni–Fe oxyhydroxide@NiFe alloy nanowire array electrocatalysts for large current density water splitting[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(1): 86–95.
- [34] XIE X H, DU L, YAN L T, et al. Oxygen evolution reaction in alkaline environment: Material challenges and solutions[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(21): 2110036.
- [35] ZHANG J Y, DANG J, ZHU X H, et al. Ultra-low Pt-loaded catalyst based on nickel mesh for boosting alkaline water electrolysis[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 325: 122296.
- [36] LI J J, JING Z Y, BAI H T, et al. Optimizing hydrogen production by alkaline water decomposition with transition metal-based electrocatalysts[J]. *Environ Chem Lett*, 2023, 21(5): 2583–2617.
- [37] BOPPELLA R, TAN J, YUN J, et al. Anion-mediated transition metal electrocatalysts for efficient water electrolysis: Recent advances and future perspectives[J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 427: 213552.
- [38] CHEN M P, LIU D, FENG J X, et al. *In-situ* generation of Ni-CoOOH through deep reconstruction for durable alkaline water electrolysis[J]. *Chem Eng J*, 2022, 443(6321): 136432.
- [39] HE R Z, HUANG X Y, FENG L G. Recent progress in transition-metal sulfide catalyst regulation for improved oxygen evolution reaction[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(13): 6675–6694.
- [40] SUN J, XUE H, GUO N K, et al. Synergetic metal defect and surface chemical reconstruction into NiCo₂S₄/ZnS heterojunction to achieve outstanding oxygen evolution performance[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(35): 19435–19441.
- [41] JIANG J, SUN F F, ZHOU S, et al. Atomic-level insight into super-efficient electrocatalytic oxygen evolution on iron and vanadium Co-doped nickel (oxy)hydroxide[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 2885.
- [42] SHAO W J, XIAO M J, YANG C D, et al. Assembling and regulating of transition metal-based heterophase vanadates as efficient oxygen evolution catalysts[J]. *Small*, 2022, 18(7): e2105763.
- [43] NGUYEN T X, LIAO Y C, LIN C C, et al. Advanced high entropy perovskite oxide electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(27): 2101632.
- [44] WANG Q Q, JIA Z, LI J Q, et al. Attractive electron delocalization behavior of FeCoMoPB amorphous nanoplates for highly efficient alkaline water oxidation[J]. *Small*, 2022, 18(46): e2204135.
- [45] GUO B R, DING Y N, HUO H H, et al. Recent advances of transition metal basic salts for electrocatalytic oxygen evolution reaction and overall water electrolysis[J]. *Nanomicro Lett*, 2023, 15(1): 57.
- [46] KARMAKAR A, SRIVASTAVA S K. Hierarchically hollow interconnected rings of nickel substituted cobalt carbonate hydroxide hydrate as promising oxygen evolution electrocatalyst[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(53): 22430–22441.
- [47] MA J G, YANG M Y, ZHAO G L, et al. Ni electrodes with 3D-ordered surface structures for boosting bubble releasing toward high current density alkaline water splitting[J]. *Ultrason Sonochem*, 2023, 96: 106398.
- [48] XU Y C, WEI S T, GAN L F, et al. Amorphous carbon interconnected ultrafine CoMnP with enhanced Co electron delocalization yields Pt-like activity for alkaline water electrolysis[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(21): 2112623.
- [49] LIN L W, PIAO S Q, CHOI Y, et al. Nanostructured transition metal nitrides as emerging electrocatalysts for water electrolysis: Status and challenges[J]. *EnergyChem*, 2022, 4(2): 100072.
- [50] WU L B, ZHANG F H, SONG S W, et al. Efficient alkaline water/seawater hydrogen evolution by a nanorod-nanoparticle-structured Ni-MoN catalyst with fast water-dissociation kinetics[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(21): e2201774.
- [51] WU X Y, HAN X P, MA X Y, et al. Morphology-controllable synthesis of Zn-co-mixed sulfide nanostructures on carbon fiber paper toward efficient rechargeable zinc-air batteries and water electrolysis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(14): 12574–12583.
- [52] HE W J, HAN L L, HAO Q Y, et al. Fluorine-anion-modulated electron structure of nickel sulfide nanosheet arrays for alkaline hydrogen evolution[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(12): 2905–2912.
- [53] JIN J, YIN J, LIU H B, et al. Atomic sulfur filling oxygen vacancies optimizes H absorption and boosts the hydrogen evolution reaction in alkaline media[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(25): 14117–14123.
- [54] PANG L Q, MA Q, ZHU C D. Multifunctional amorphous co phosphosulfide-coated Fe-co carbonate hydroxide for highly efficient overall water splitting[J]. *J Electron Mater*, 2023, 52(3): 1808–1818.
- [55] LIU H B, LI J C, ZHANG Y Q, et al. Boosted water electrolysis capability of Ni_xCo_yP via charge redistribution and surface activation[J]. *Chem Eng J*, 2023, 473: 145397.

- [56] ZHU Y P, CHEN H C, HSU C S, et al. Operando unraveling of the structural and chemical stability of P-substituted CoSe₂ electrocatalysts toward hydrogen and oxygen evolution reactions in alkaline electrolyte[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(4): 987–994.
- [57] LI J W, HU Y Z, HUANG X, et al. Bimetallic phosphide heterostructure coupled with ultrathin carbon layer boosting overall alkaline water and seawater splitting[J]. *Small*, 2023, 19(20): e2206533.
- [58] ZHANG H M, ZUO L H, GAO Y H, et al. Amorphous high-entropy phosphoxides for efficient overall alkaline water/seawater splitting[J]. *J Mater Sci Technol*, 2024, 173: 1–10.
- [59] ZHAI P L, WANG C, ZHAO Y Y, et al. Regulating electronic states of nitride/hydroxide to accelerate kinetics for oxygen evolution at large current density[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1873.
- [60] BAI Y K, WU Y, ZHOU X C, et al. Promoting nickel oxidation state transitions in single-layer NiFeB hydroxide nanosheets for efficient oxygen evolution[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 6094.
- [61] ZENG S P, SHI H, DAI T Y, et al. Lamella-heterostructured nanoporous bimetallic iron-cobalt alloy/oxyhydroxide and cerium oxynitride electrodes as stable catalysts for oxygen evolution[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1811.
- [62] HU C L, ZHANG L, ZHAO Z J, et al. Synergism of geometric construction and electronic regulation: 3D Se-(NiCo)S_x(OH)_x nanosheets for highly efficient overall water splitting[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(12): e1705538.
- [63] YANG L J, ZENG L L, LIU H, et al. Hierarchical microsphere of MoNi porous nanosheets as electrocatalyst and cocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 249: 98–105.
- [64] ZHANG J, WANG T, LIU P, et al. Efficient hydrogen production on MoNi₄ electrocatalysts with fast water dissociation kinetics[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15437.
- [65] DASTAFKAN K, SHEN X J, HOCKING R K, et al. Monometallic interphasic synergy via nano-hetero-interfacing for hydrogen evolution in alkaline electrolytes[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 547.
- [66] LI Y B, TAN X, HOCKING R K, et al. Implanting Ni–O–VO_x sites into Cu-doped Ni for low-overpotential alkaline hydrogen evolution[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2720.
- [67] ZHAI P L, ZHANG Y X, WU Y Z, et al. Engineering active sites on hierarchical transition bimetal oxides/sulfides heterostructure array enabling robust overall water splitting[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 5462.
- [68] ZHU C L, YIN Z X, LAI W H, et al. Fe–Ni–Mo nitride porous nanotubes for full water splitting and Zn-air batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(36): 1802327.
- [69] LI H Y, CHEN S M, ZHANG Y, et al. Systematic design of superaerophobic nanotube-array electrode comprised of transition-metal sulfides for overall water splitting[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 2452.
- [70] ZANG Z H, GUO Q J, LI X, et al. Construction of a S and Fe co-regulated metal Ni electrocatalyst for efficient alkaline overall water splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(9): 4661–4671.
- [71] HU F, YU D S, YE M, et al. Lattice-matching formed mesoporous transition metal oxide heterostructures advance water splitting by active Fe–O–Cu bridges[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(19): 2200067.
- [72] Baoshilai New Material Technology (Suzhou) Co., Ltd. Baoshilai has officially entered the era of non-precious metal 10,000 A electrical encryption. [EB/OL]. http://www.cnbaoshilai.com/newsshow_7.html.
- [73] Shanghai Juna New Material Technology Co., Ltd. JA series next generation alkali electrode [EB/OL]. <http://www.jnh2.cn/chanpin.html>.
- [74] De Nore China. Alkaline Water Electrolysis. [EB/OL]. https://china.denora.com/zh_CN/products/applications/energy-storage/alkaline-water-electrolysis.html.
- [75] JOVIĆ V D, LAČNJEVAC U, JOVIĆ B M, et al. Service life test of non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 63: 124–130.
- [76] LIU L P, WANG J Y, REN Z B, et al. Ultrathin reinforced composite separator for alkaline water electrolysis: Comprehensive performance evaluation[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(62): 23885–23893.
- [77] IN LEE H, DUNG D T, KIM J, et al. The synthesis of a Zirfon-type porous separator with reduced gas crossover for alkaline electrolyzer[J]. *Int J Energy Res*, 2020, 44(3): 1875–1885.
- [78] AILI D, KRAGLUND M R, TAVACOLI J, et al. Polysulfone-polyvinylpyrrolidone blend membranes as electrolytes in alkaline water electrolysis[J]. *J Membr Sci*, 2020, 598: 117674.
- [79] LIAO Y W, DENG G X, WU H Y, et al. A porous skeleton-supported organic/inorganic composite membrane for high-efficiency alkaline water electrolysis[J]. *Adv Funct Materials*, 2024, 34(3): 2309871.
- [80] ALI M F, LEE H I, BERNÄCKER C I, et al. Zirconia toughened alumina-based separator membrane for advanced alkaline water electrolyzer[J]. *Polymers*, 2022, 14(6): 1173.
- [81] YUAN X M, YAN T, LIU Z K, et al. Highly efficient alkaline water electrolysis using alkanolamine-functionalized zirconia-blended separators[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2023, 11(10): 4269–4278.
- [82] LI H J, HU X, GENG K, et al. Highly hydrophilic polybenzimidazole/Zirconia composite separator with reduced gas crossover for alkaline water electrolysis[J]. *J Membr Sci*, 2023, 683: 121844.
- [83] KIM S, HAN J H, YUK J, et al. Highly selective porous separator with thin skin layer for alkaline water electrolysis[J]. *J Power Sources*, 2022, 524: 231059.
- [84] TORAY China Torelina PPS film [EB/OL]. <https://www.films.toray/cn/products/torelina/>.
- [85] AGFA. Technical Data Sheet ZIRFON UTP 220 Separator membrane for alkaline electrolysis[EB/OL]. <https://www.agfa.com/specialty-products/solutions/membranes/separator-membranes-for-alkaline-electrolysis/>.
- [86] Carbon Energy Technology Co., Ltd. Alkaline electrolyzed water composite separator [EB/OL]. <http://www.carbonenergy.com.cn/a/jishuyuyanfa/>.
- [87] RODRÍGUEZ J, PALMAS S, SÁNCHEZ-MOLINA M, et al. Simple and precise approach for determination of ohmic contribution of diaphragms in alkaline water electrolysis[J]. *Membranes*, 2019, 9(10): 129.
- [88] BRAUNS J, TUREK T. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review[J]. *Processes*, 2020, 8(2): 248.
- [89] URSÚA A, BARRIOS E L, PASCUAL J, et al. Integration of commercial alkaline water electrolyzers with renewable energies: Limitations and improvements[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(30): 12852–12861.
- [90] Xinhuanet. China's first 10,000-ton green hydrogen demonstration project was selected as a 2023 “Dual Carbon” innovative technology research and development case [EB/OL]. <http://www.xinhuanet.com/>

- energy/20231208/6b0600baea294c9c96e4d800148b9d15/c.html.
- [91] Qianzhan. The first in China! The 10,000-ton new energy hydrogen production project successfully produced hydrogen [EB/OL]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1770117966557946532&wfr=spider&for=pc>.
- [92] XIA Y, CHENG H, HE H, et al. Efficiency and consistency enhancement for alkaline electrolyzers driven by renewable energy sources[J]. *Communications Engineering*, 2023, 2(1):22.
- [93] HALEEM A A, NAGASAWA K, KURODA Y, et al. A new accelerated durability test protocol for water oxidation electrocatalysts of renewable energy powered alkaline water electrolyzers[J]. *Electrochemistry*, 2021, 89(2):186–191.
- [94] Zhang S S, Ding S R. Ion membrane electrolysis reverse current and its elimination [J]. *Chlor-Alkali Industry*, 2015, 51(03):11–19.
- [95] SANDER R. Compilation of Henry's law constants (version 5.0.0) for water as solvent[J]. *Atmos Chem Phys*, 2023, 23(19): 10901–12440.
- [96] KIM Y, JUNG S M, KIM K S, et al. Cathodic protection system against a reverse-current after shut-down in zero-gap alkaline water electrolysis[J]. *JACS Au*, 2022, 2(11): 2491–2500.
- [97] HOLMIN S, NÄSLUND L Å, INGASON Á S, et al. Corrosion of ruthenium dioxide based cathodes in alkaline medium caused by reverse currents[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 146: 30–36.
- [98] UCHINO Y, KOBAYASHI T, HASEGAWA S, et al. Relationship between the redox reactions on a bipolar plate and reverse current after alkaline water electrolysis[J]. *Electrocatalysis*, 2018, 9(1): 67–74.
- [99] UCHINO Y, KOBAYASHI T, HASEGAWA S, et al. Dependence of the reverse current on the surface of electrode placed on a bipolar plate in an alkaline water electrolyzer[J]. *Electrochemistry*, 2018, 86(3): 138–144.
- [100] ABDEL HALEEM A, HUYAN J L, NAGASAWA K, et al. Effects of operation and shutdown parameters and electrode materials on the reverse current phenomenon in alkaline water analyzers[J]. *J Power Sources*, 2022, 535: 231454.

Key Materials Used in Alkaline Water Electrolyzers—A Short Review

DIAO Shukai¹, ZHAO Xiong², YU Zhangtao³, CHEN Mingxuan³, LIU Ying¹, LI Senlin¹, YANG Tianrang¹, LIU Jianguo¹

(1. Beijing Laboratory of New Energy Storage Technology, Institute of Energy Power Innovation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. Science and Technology Research Institute, China Three Gorges Corporation, Beijing 101100, China,

3. Three Gorges Technology Co., Ltd., Beijing 101100, China)

Extended Abstract

With the rapid development of modern society and escalating energy demands, the widespread use of traditional non-renewable fossil fuels has exacerbated environmental pollution and the greenhouse effect worldwide. The ‘carbon peak, carbon neutral’ goal propels wind power and photovoltaic-based renewable clean energy for power generation capacity in China. However, the intermittent and variable nature of renewable energy, along with a limited grid load regulation capacity, hinders the large-scale conversion or storage of intermittent power. Hydrogen serves as a sustainable fuel option due to its impressive high-energy potential at 140 MJ/kg and its capability for extensive, long-term storage, positioning it as a crucial element in transitioning towards a world underpinned by green, low-carbon energy sources. Generating green hydrogen through the electrolysis of water, powered by the variable outputs of renewable energy sources, becomes the most viable strategy for producing green hydrogen, while also leveraging the surplus energy from these renewables. At present, the widely adopted technique for hydrogen generation through water electrolysis is alkaline water electrolysis (AWE) with significant advantages of large single-unit size and low equipment cost, thus being a preferred technology route for large-scale hydrogen production.

However, alkaline water electrolyzer is difficult to use for the new situation of fluctuating power supply to produce green hydrogen efficiently due to the problems of low current density, massive equipment, and poor dynamic operation capability. Alkaline water electrolysis has a problem of low current density. For electrode materials, the lower intrinsic catalytic activity of non-precious metal electrode materials makes the kinetics of the electrolytic water reaction, compared with precious metal catalysts such as platinum and iridium oxide. For the diaphragm materials, the typical thickness of PPS diaphragms offers a significant resistance to the movement of hydroxide ions and potential risks for gas crossover. Also, frequent stops and starts can induce reverse current, resulting in corroded electrodes and reduced lifespan.

To confront these challenges, this review mainly summarized the research progress on transition metal catalysts and the development of industrial electrode technology. Alkaline water electrolysis electrode materials are mainly classified into three categories, *i.e.*, precious metals, transition metals, and nonmetals. Among these, transition metal-based catalysts (*i.e.*, Ni, Fe, Co, and Mo, and their compounds) have the advantages of low cost, simple preparation, and various structural compositions. They are considered as ideal materials to replace precious metal catalysts. The main types of these catalysts include single transition metals, sulfides, phosphides, and nitrides. They are often modified *via* electronic environment regulation, nanostructure optimization, and multi-component synergistic effects to enhance their intrinsic catalytic activity.

For an efficient and reliable alkaline water electrolysis system, a high-performance diaphragm is also essential. The diaphragm separates the cathode and anode, prevents the mixing of hydrogen and oxygen, and transfers hydroxide ions. This review also

represented the research progress on a new generation of composite diaphragms, and discussed the modifying industrial PPS diaphragms. Simple organic fiber diaphragms have a poor pore structure and a high ionic resistance, and their thickness and gas barrier properties are difficult to fully address. Applying an inorganic functional coating to the surface of PPS fabric to create an organic-inorganic composite diaphragm becomes the main aspect of diaphragm research. The inorganic functional coating on the surface of the composite diaphragm improves hydrophilicity and gas barrier properties and reduces the thickness and ionic resistance of the diaphragm.

Alkaline electrolyzer downtime can produce a reverse current due to the potential difference between the conductive metal bipolar plate formed by the electronic pathway and the ionic pathway constituted by the alkaline circulation. This can cause a significant corrosion to the cathode material in the large volume intermediate compartment of the alkaline electrolyzer and creates a potential safety issue. Therefore, some studies addressing the mechanisms of reverse current formation and mitigation strategies are crucial for alkaline water electrolyzers for frequent shutdown and startup.

Summary and prospects Alkaline water electrolysis is a highly mature, simple, and low-cost hydrogen production technology that is widely applied to a large-scale hydrogen production in China. In the future, the construction of new power systems will urgently need a large-scale wind power consumption capacity as well as a low-cost, green hydrogen supply in chemical and transportation industries. This requires electrolysis cells capable of adapting to fluctuating power sources, *i.e.*, wind power. However, the existing industrial technology mainly focuses on a single-tank hydrogen production for incremental improvements. Limited progress is made to address some issues like a low current density and a poor dynamic performance. The emerging demand for green electricity to produce green hydrogen leads to higher requirements for the key materials and equipment technology of alkaline water electrolysis. The next generation of this technology can feature a high current density and a low energy consumption, operate across a wide and variable load, and have rapid start/stop capabilities to accommodate the fluctuating hydrogen production scenarios of renewable energy. The lab-research of AWE electrode catalysts should consider the needs of industrial applications. Simple organic fiber diaphragms have a poor pore structure and a high ionic resistance. Hence, thick membranes (typically >0.8 mm) are required to meet the gas barrier properties. Organic-inorganic composite diaphragms are promising for future industrial applications, although their long-term durability still requires a further verification. Moreover, there is a significant lack of research on the effect of fluctuating working conditions (*i.e.*, variable loads and start-stop cycles) on the dissolution of electrode catalysts, detachment, and mechanical damage to the diaphragm. Beyond materials, further studies on system operation control and optimization are needed to improve dynamic performance (*i.e.*, strategies to mitigate reverse current that limits the start-stop frequency of alkaline water electrolyzers).

Keywords alkaline water electrolysis; electrode; composite diaphragm