

碱性水电解制氢系统氧中氢问题及控制策略研究进展

杨磊¹, 王睿¹, 董礼¹, 胡明磊^{2*}

(1. 中广核风电有限公司, 北京 100070; 2. 深圳清华大学研究院, 广东 深圳 518057)

摘要:介绍了碱性电解槽中氧中氢问题的产生机制,详细分析了氧中氢上升的关键影响因素,重点讨论了关键影响因素对氧中氢含量的敏感性大小,针对分析结果对氧中氢的控制方法进行了介绍。同时对氧中氢问题未来的研究方向进行了展望。

关键词:碱性电解水;氧中氢;控制策略;气体交叉;制氢

中图分类号:TQ151.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0089-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.017

Research progress on the hydrogen-in-oxygen issue and control strategies in alkaline water electrolysis hydrogen production systems

YANG Lei¹, WANG Rui¹, DONG Li¹, HU Ming-lei^{2*}

(1. China General Nuclear Wind Energy Co., Ltd., Beijing 100070, China;

2. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

Abstract: This paper introduces the formation mechanism of the hydrogen-in-oxygen issue in alkaline electrolyzers. It provides a detailed analysis of the key factors driving the increase in hydrogen content within the oxygen stream, with a focused discussion on the sensitivity of hydrogen levels to these variables. Corresponding control methods for mitigating this issue are presented based on the analysis. Furthermore, future research directions for addressing the hydrogen-in-oxygen problem are outlined.

Key words: alkaline water electrolysis; hydrogen in oxygen; control strategies; gas crossover; hydrogen production

在全球能源转型与应对气候变化的大背景下,氢能凭借高能量密度、燃烧产物零碳排放等优势,为实现深度脱碳目标、构建可持续能源体系的关键。电解水制氢技术因可直接耦合可再生能源发电,实现绿电向绿氢的高效转化,被视作未来大规模制氢的核心路径^[1]。

在当前主流的电解水制氢技术中,ALK 凭借技术成熟、设备成本低、可利用非贵金属催化剂、对原料水的水质要求低等显著优势,占据全球电解水制氢市场 80% 以上的份额,在大规模绿氢生产中发挥着主导作用^[2]。

然而,在碱性电解槽广泛应用的过程中,氧中氢问题成为制约其安全、稳定和高效运行的关键阻碍。氧中氢问题指的是在碱性电解过程中,阳极产生的氧气中混入氢气的现象,一旦混入氢气的体积占比突破氢气在氧气中的爆炸下限 4%,极易引发爆炸事故,严重威胁设备与人员安全^[3]。

对于氧中氢问题,传统研究的焦点是跨膜渗透,即溶解氢因浓度差通过隔膜渗透,过往研究多围绕隔膜孔隙率、厚度等参数进行优化^[4],或开发阴离

子交换膜等新型膜结构以降低氧中氢含量^[5],此外,电极和隔膜间距也会对氧中氢含量造成影响。相比之下,碱液循环对氧中氢的影响此前尚不明确,但近年研究发现其对氧中氢含量作用显著^[6]。另外,Hysa 等^[7]发现支路电流也会对氧中氢含量造成影响,尤其是在低负载时,支路电流的存在不仅会显著降低电流效率,也会导致氧中氢的上升。可以看出,以往的研究主要聚焦于单一机制对氧中氢含量的影响,而对其全面系统性的总结目前较少。

综上所述,本文将围绕上述氧中氢问题展开系统综述,对氧中氢的产生机制、影响因素及控制方法进行介绍,并针对主要影响因素进行敏感性分析,为氧中氢问题的控制策略提供指导,为电解槽技术的发展提供理论支撑。

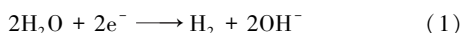
1 氧中氢的产生机制

在进行氧中氢的机制介绍之前,需要了解电解槽中氢气的 2 种主要存在形式。在电解水制氢的过程中,氢气由阴极发生的电化学反应产生。当直流电通过电解槽时,在阴极侧水分子发生还原反应生

收稿日期:2025-09-25;修回日期:2026-05-07

作者简介:杨磊(1987-),男,硕士,工程师,研究方向为电解水制氢技术及装备,379247828@qq.com;胡明磊(2000-),男,硕士,工程师,研究方向为电解水制氢技术及装备,通讯联系人,917345711@qq.com。

成氢气,反应式为:



新生成的氢气分子并不会全部形成气泡,而是溶解于碱性电解液中,以溶解氢的形式存在;但溶液对氢气的溶解量存在一定限度,与温度、压力等多种因素相关,当氢气浓度超过该条件下的溶解度时,溶液达到过饱和状态,溶液中的氢气便会开始析出,以气泡的形式存在。新生成的微小氢气气泡会经历成核、生长、合并和脱附 4 个阶段,脱附后在电解液中的气泡直径通常稳定在 20~50 μm ^[8]。而从隔膜孔径设计来看,无论是常用的 PPS 隔膜还是复合隔膜,平均孔径均小于上述气泡直径,PPS 纺织隔膜孔径通常为 5~20 μm ,复合隔膜的孔径更小,平均孔径多为 0.08~0.5 μm ^[9]。因此,除非隔膜本身发生破损,否则气态氢气很难直接跨越隔膜,电解槽氧中氢的上升主要是由于溶解氢而引起的。

氧中氢的产生并非单一过程,而是复杂的多种机理共同作用的结果,这些机理相互关联、相互影响,共同决定了最终的氧中氢水平。其产生的可能途径与机理分为以下方面。

1.1 碱液循环

碱液循环的主要形式分为混合循环和分离循环,混合循环指的是电解液从气液分离器出来后,进入电解槽之前共享一个管道,即从阴极产生的氢气侧和阳极产生的氧气侧的电解液混合后共同循环流动;分离循环则将经过气液分离后的阴阳极两侧碱液分别通过独立的管道及专用泵处理,避免阴阳极碱液直接混合。

在混合循环模式中,氢气在阴极产生时部分溶解于碱液中,经过气液分离器混合后再泵回到电解槽,造成溶解氢通过电解液流动被携带至阳极侧,阳极侧的过饱和溶解氢随后析出并混入氧气中,导致氧中氢上升。Trinke 等^[10]通过实验测得氧中氢数据结合法拉第效率推导氢渗透通量,得到不同机制对氧中氢影响的占比,认为在混合循环中的氧中氢主要受电解液循环混合的影响,占比达到 90%。

1.2 跨膜渗透

1.2.1 浓差跨膜

由于氢气在阴极侧产生,阳极侧产生氧气,阴极侧碱液中的溶解氢浓度远远大于阳极侧碱液中的溶解氢浓度,在浓度差的驱动力下,溶解的氢气分子通过扩散机制自发地从高浓度侧向低浓度侧迁移,使氢气跨过隔膜到阳极室,由于阳极室气相中氢气分压很低,溶解的氢气就会析出到气相中与氧气混合,

导致氧中氢的水平升高。Trinke 等^[10]对质子交换膜和碱性电解槽氧中氢实验数据的比较中指出,在氢气的跨膜渗透机制中,浓度梯度驱动的扩散是氧中氢含量的主要来源,传输速率与局部氢气分压差呈正相关,与隔膜厚度呈负相关。

1.2.2 压差跨膜

当阴极侧的压力高于阳极侧时,压力差会驱动溶解在碱液中的氢气通过隔膜多孔结构向阳极侧渗透,从而增加氧中氢杂质含量。这种跨膜方式主要通过対流的机制发生,即压力差推动含有溶解氢的电解液通过隔膜的孔隙流动至阳极侧,导致氢气被携带到氧气侧。

由于浓差扩散是跨膜渗透中导致氧中氢上升的主要因素,且在电解槽正常运行过程中,DCS 控制系统会确保系统运行压力稳定及隔膜两侧压差很小,但在某些特定的操作条件下,如与可再生能源发电耦合时,系统负荷会发生快速波动,隔膜两侧压差可能发生差异。Barros 等^[11]通过在隔膜两侧人为创造微小压差,量化压差跨膜对氧中氢含量的影响,结果表明,隔膜两侧 500 Pa 的微小压差导致氧中氢从 0.82% 升至 0.88%,上升幅度极小,说明氧中氢含量对压力差的变化是较不敏感的。

1.3 支路电解

工业级碱性电解槽中,为了实现紧凑的结构和高电流效率,通常采用双极性设计,其中多个单体电解池串联,导致多个单体电解池入口和出口处共用歧管。这种结构导致在为主电解反应提供必要的离子传导通路的同时,也在各个电解小室之间以及电解小室与歧管之间形成了一个并联的离子导电通道。因此,并非所有的电流都通过电解槽内的主回路参与预期的电化学反应,一部分电流通过电解液歧管、进出液流道等公共路径从一个电解小室到另一个或多个电解小室,这部分电流称为支路电流,也称漏电流或旁路电流。泄漏的电流会在电解槽的非预期区域(即电解液循环歧管内壁或流道口附近)引发电化学反应,即寄生电解。通过寄生电解产生的氢气和氧气会直接在电解液中混合。这些混合的气泡随着循环的碱液被输送至气液分离器,其中一部分氢气气泡会进入氧气分离器,导致氧中氢上升。

1.4 副反应产氢

在碱性电解槽运行过程中,除主反应外,还可能发生一系列副反应,增加氧中氢含量。当以海水为电解原料时,因海水含高浓度 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质

离子,易引发典型副反应,其中氯离子会与阳极发生的析氧反应产生竞争,而非目标产物氧气,氧气的减少会导致氧中氢含量上升,但变化很小。另外,海水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与电解液中 OH^- 结合,生成低溶解度的氢氧化物沉淀,堵塞隔膜孔隙,影响传质过程^[12]。但在正常的实际运行过程中,副反应产氢的优先级一般低于主反应,且目前催化剂的设计及反应条件也会大幅抑制副反应的动力学速率,因此由副反应导致的氧中氢上升远不如前 3 种途径的影响大,其主要对电极和隔膜寿命及电解效率影响较大。

综上所述,氧中氢产生的主要途径为碱液循环、跨膜渗透及支路电解。因此对于氧中氢含量的影响因素及控制策略也主要针对上述 3 个部分。

2 氧中氢含量的影响因素

2.1 材料相关因素

2.1.1 隔膜材料

隔膜参数主要影响跨膜渗透机制,在跨膜渗透中,浓差跨膜的氢气迁移量通常用菲克扩散定律描述,公式如下:

$$N_{\text{H}_2}^{\text{diff}} = D_{\text{H}_2} (\Delta c_{\text{H}_2} / d_{\text{sep}}) \quad (2)$$

式中, $N_{\text{H}_2}^{\text{diff}}$ 为由于浓差而产生的氢气跨膜扩散通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; D_{H_2} 为氢气在隔膜中的扩散系数,与隔膜孔隙率和孔隙曲折度有关, m^2/s ; Δc_{H_2} 为隔膜两侧氢气浓度梯度, mol/m^3 ; d_{sep} 为隔膜厚度, m 。

压差跨膜通常通过达西定律来描述,公式如下:

$$N_{\text{H}_2}^{\text{conv}} = (K_{\text{sep}} / \mu) (\Delta p / d_{\text{sep}}) c_{\text{H}_2} \quad (3)$$

式中, $N_{\text{H}_2}^{\text{conv}}$ 为由于压差而产生的氢气跨膜扩散通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; K_{sep} 为隔膜渗透率, m^2 ; μ 为碱液的动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; Δp 为隔膜阴阳两极压力差。

对于隔膜的孔隙率,高孔隙率虽然有利于离子传导和降低欧姆电阻,但会增加氢气的扩散系数及渗透系数,由菲克扩散定律及达西定律可以确定氢气的跨膜通量也会上升^[13]。降低孔隙率可显著减少氢气交叉,但是过低的孔隙率会增加隔膜电阻,影响整体电解效率,因此需要根据电解效率及氧中氢含量来平衡最佳孔隙率的取值范围^[14]。对于隔膜的厚度上升会延长氢气跨膜的路径,减少跨膜的速率,从菲克定律及达西定律也可以看出,跨膜的通量均与厚度呈反比。隔膜的曲折度、亲水性及机械稳定性也会影响氢气渗透。高曲折度的隔膜会增加跨膜路径的复杂性,降低有效扩散系数。亲水性强的隔膜可增强电解液浸润,但若亲水性过高,会增加液

体的通量并携带更多溶解氢跨膜^[15]。而机械稳定性差的隔膜易发生穿孔或破损,造成隔膜损坏,不仅溶解氢会跨膜,氢气气泡也会直接通过隔膜损坏处到达阳极室,导致直接气体交叉和爆炸风险^[16]。

2.1.2 电极结构

电极几何结构影响气泡的成核、生长、合并和脱附过程,从而影响溶解氢的局部浓度和浓差跨膜。网状电极的结构参数,如丝径、孔径和覆盖面积,对氢气的生成和运动过程有显著影响。Lee 等^[17]的研究表明,当孔径与线径比接近 1 时,编织网状电极的过电位最低,电流密度更加均匀,即析氢反应更均匀,减少局部溶解氢过饱和浓度,且有利于气泡快速释放,减少电极表面气泡停留时间,也能降低局部溶解氢浓度。此外,电极和隔膜间隙的设计也会影响氧中氢含量。Barros 等^[11]通过对 2 种 Zirfon 隔膜在不同膜极间隙配置下进行实验,表明零间隙设计会显著升高隔膜附近的过饱和度,导致溶解氢含量上升,并通过实验证明只需在阴极侧增加 $500 \mu\text{m}$ 的间隙既能显著降低溶解氢的过饱和水平,也不至于增加过多的欧姆电阻。

2.1.3 电解液性质

碱性电解槽通常采用质量分数 25% ~ 30% 的 KOH 作为电解液,在该浓度范围内能提供较高的离子电导率,同时也不至于造成电解液对设备的腐蚀。电解液浓度升高会导致氢气溶解度降低,在高浓度的 KOH 中,氢气的溶解度比纯水中低约 1 个数量级,溶解氢浓度减少,降低氧中氢^[10]。但过高的浓度也会导致离子的迁移阻力增大,电解液导电性降低,电压升高,能耗上升,同时还会增加泵功损耗^[18]。

2.2 操作条件相关因素

2.2.1 电流密度变化

在高电流密度下,氢气的产生速率显著增加,导致气泡快速成核并脱附,减少了局部溶解氢浓度在阴极侧的积累^[19]。相反,在低电流密度下,氢气和氧气产生速率均较低,而氢在碱液中的溶解度不变,通过浓度差跨膜的溶解氢的量变化不大,但氧气的产生减少,导致氧中氢含量上升。尤其当电解槽与可再生能源耦合时的供电波动性会导致这一影响更加显著。

2.2.2 温度与压力

随着温度升高,氢气在碱液中的溶解度通常会降低,但同时也会提高氢气的扩散系数,对浓差跨膜的影响是 2 方面的。此外,升高温度虽能提升电解效率,但需平衡气体交叉风险,因为温度还会降低电

解液黏度,进一步促进对流导致的压差跨膜^[20]。因此,温度对氧中氢的影响是复杂的,通过多个参数之间的耦合对氧中氢产生影响。压力方面,根据亨利定律,操作压力的升高会增加氢气的溶解度,从而提高阴极侧溶解氢浓度,促进浓差跨膜和碱液循环引入的氢气杂质质量,导致氧中氢水平上升。

2.2.3 电解液流量与循环方式

在混合循环下,电解液循环流速的提高会对氧中氢含量产生不利影响,气泡随碱性电解液流出电解槽后,在气液分离器中的滞留时间会相应缩短,部分气泡无法充分分离便会随碱液从分离器下出口进入碱液箱,进而引发氢气与氧气的混合。另外碱液流量增加导致混合进入阳极的溶解氢的流量增加,而氧气的生成速率不变,也会导致氧中氢含量上升。而采用分离循环能极大程度地减少由于碱液循环造成的氧中氢上升现象。

2.3 电解槽结构

电解槽的结构主要会对支路电流大小产生影响。首先,电解槽的规模,即串联的单体数量是决定性因素之一。串联的电解池越多,电解池的总电压就越高,驱动支路电流的电势差就越大,支路电流也更大。其次,电解槽电解液歧管的长度和截面积会直接影响歧管及流道内的电阻。由电阻的公式:

$$R = l / \sigma A \quad (4)$$

式中, R 为歧管的电阻, Ω ; l 为歧管或流道的长度, m ; σ 为电导率, S/m ; A 为面积, m^2 。

可以看出,设计更长、更窄的通道、可以有效增加离子电阻,从而抑制支路电流的形成。

3 影响因素敏感性分析

对氧中氢含量的影响因素开展敏感性分析能精准识别对氧中氢浓度波动影响最显著的关键因素,为制定针对性防控措施提供科学依据。本文中采用赵鹏飞等^[21]提出的氧中氢计算模型,对由 4 个导致氧中氢含量上升的主要途径进行计算分析。该计算模型分析了氧中氢产生的核心机制,并考虑了电解槽大型化以后的旁路电流等因素的影响。电解槽采用混合循环模式,电解槽模型及工艺工况与采用的基准工况参考该文献中工况 1,主要工况参数如表 1 所示。

表 1 基准工况的主要参数

碱液平均温度/ $^{\circ}C$	额定电流/ A	碱液质量分数/%	碱液流量/ $(m^3 \cdot h^{-1})$	分离压力/ MPa
77.5	6600	30	72.5	1.74

对基准工况下的氧中氢含量进行了计算,在电解槽满负载时,计算所得氧气中杂质气体氢气的总流量为 0.0392 mol/s ,系统产氧量为 5.699 mol/s ,氧中氢含量为 0.685% ,含量未超标。计算了该条件下 4 种途径引入的杂质氢的流量,结果如表 2 所示,可以看出,碱液混合循环是导致氧中氢上升的主要途径,占比高达 63.717% ,其次是浓差扩散导致的氧中氢上升,占比为 29.99% ,而支路电流和压差对流造成的杂质氢流量最小,分别是 3.894% 和 2.398% 。因此,碱液循环和浓差扩散是导致氧中氢上升的主要途径,对氧中氢含量的贡献总占比已超过 90% ,是氧中氢含量的重点优化目标。

表 2 基准工况下 4 种氧中氢来源占比

杂质氢气来源	碱液循环	浓差扩散	支路电流	压差对流
占比/%	63.717	29.99	3.894	2.398

针对电解槽工作压力、碱液循环流量、电解槽碱液平均温度、电解槽负载范围及碱液浓度 5 个主要参数进行敏感性分析,在基准工况情景的基础上,每个参数选取 2 个数值作为悲观情景和乐观情景,计算氧中氢含量的变化大小,具体情景的数值选取见表 3 所示。计算结果如图 1 所示,其中, a、b 2 个条形的交界处代表基准情景下的氧中氢含量,为 0.685% ,当参数发生变化时,所导致的氧中氢的变化量即为条形的长度,数值即为与基准情景氧中氢的差值,其中氧中氢降低用条形 a 表示,上升用条形 b 表示,左边括号中的 3 个数据分别代表该参数的乐观情景、基准情景及悲观情景。

表 3 敏感性分析 5 个主要参数在不同情景下的取值

	电解槽负载/%	碱液流量/ $(m^3 \cdot h^{-1})$	碱液质量分数/%	操作压力/ MPa	碱液平均温度/ $^{\circ}C$
悲观情景	50	101.5	25	2.3	92.5
乐观情景	120	43.5	35	1.2	62.5

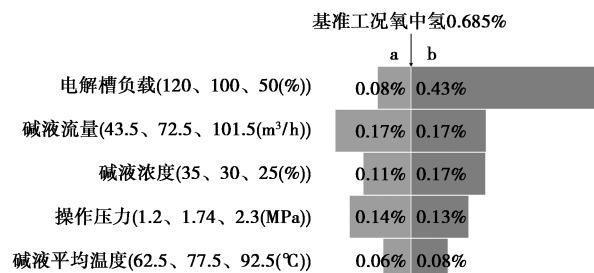


图 1 敏感性分析龙卷风图

从图 1 中可以看出,电解槽负载的降低对氧中

氢含量的影响最大,主要原因是随着负载从 100% 降低到 50%,电流密度降低,氧气中混入的氢气杂质流量从 0.039 2 mol/s 降低到 0.032 1 mol/s,但系统产生氧气的量由 5.698 mol/s 降低到 2.842 mol/s,降低幅度较氢气杂质流量更大,因此负载的变化对氧中氢的影响不是直接体现在混入氧气中的杂质氢的量上,而主要是通过影响产生氧气的量,进而影响氧中氢含量。但在实际情况中,由于与可再生能源发电相耦合,电解槽的负载无法人为设定,因此负载的调控较难实现。

除此之外,碱液对氧中氢含量的影响也很大,这是因为碱液的流量直接影响到由碱液混合循环引入的杂质氢的含量,而在上一节中,碱液混合循环在氧中氢的来源中是占比最大的部分。碱液的浓度和操作压力对氧中氢含量也有较大的影响,但其浓度变化也会影响电解液的传导性,对电解效率产生影响,因此电解液浓度的确定会优先考虑对导电性的影响,一般也不易调整。相比之下,碱液温度对氧中氢含量的影响较小。因此,碱液流量和操作压力是调控氧中氢含量的优先考虑对象。

4 氧中氢含量的控制策略

4.1 碱液循环方式

虽然采用分离循环相比混合循环可以降低氧中氢,但也存在相应的问题,不仅会增加泵的功耗,而且随着运行时间的延长,阴极电解质浓度会因为水的消耗而上升,而在阳极侧由于产生水而下降,导致阴阳两极室碱液浓度偏差逐渐增大,抑制电化学反应速率。Brauns 等^[22]通过实验与模拟对比了混合循环和分离循环模式的效果,并针对可再生能源供电导致的电流密度波动问题,提出基于电流密度均值的循环模式动态切换策略,实现氧中氢含量与阴阳两侧电解液浓度稳定的双重目标。梁峰^[23]提出了碱液循环的二次分离策略,在气体分离罐与循环泵之间增设常压脱气罐,混合后的碱液先进入常压罐,因氢分压远低于电解槽阳极侧,溶解的氢气会从碱液中逸出,以实现二次脱气,进而降低混合循环的氧中氢含量。

4.2 操作参数

由上一节的分析可知,调节操作压力及碱液循环流速是调节氧中氢含量简单有效的措施。在电解液流速方面,Brauns 等^[24]提出基于电流密度的碱液流速自适应调整策略,通过使碱液流速随电流密度线性变化,在不显著升高电池电势的前提下降低氧

中氢含量,但由于该策略需实时获取电流密度信号,对控制系统的响应速度有一定要求,工业应用中需匹配高精度传感器与控制器。而针对操作压力,David 等^[25]设计了一种多输入多输出(MIMO)的 PI 控制器,将控制氧中氢含量转化为可量化的系统状态控制目标,通过平衡膜两侧压力,削弱气体渗透的驱动力,而压力平衡可通过控制分离器液位差实现,并在降压和电流波动 2 种典型工况下验证控制器性能,均能实现操作压力下氧中氢含量<1%的核心目标。

4.3 材料与设备

目前电解槽主要采用复合隔膜或聚苯硫醚(polyphenylene sulfide, PPS)隔膜。PPS 隔膜亲水性较差,导致离子导电性差,内阻高,且孔径较大,容易导致氢氧互渗。而复合隔膜的制造成本较高,且技术成熟度有待提高。针对以上问题,研究者们在新型隔膜材料研发及隔膜表面改性方面进行了研究。Wang 等^[26]通过表面改性赋予 PPS 隔膜超亲水性与超疏气性,制备 SHL-PPS 隔膜,并通过自制碱性电解槽测试 SHL-PPS 与商用 C-PPS 的气体纯度,测得 SHL-PPS 产生的氧中氢含量仅约 0.51%。在新材料的研发上,二氧化钛作为隔膜材料的新方案,能够提升离子传导率及优化隔膜的微观结构。Seetharaman 等^[27]对新型聚乙烯醇(PVA)基复合隔膜通过无机填料掺杂质量分数 10% 二氧化钛降低 PVA 的结晶度,并通过实验验证了电解工艺参数对隔膜性能的影响,表明掺杂二氧化钛的 PVA 基复合隔膜具备低溶胀率、高尺寸稳定性、低成本的优势,持续阻隔氢氧交叉。电极在改善气体分离方面主要依赖结构优化,多采用纳米片、纳米管、泡沫状设计或梯度电极孔隙结构以增加比表面积,提升质量传输,提高电流密度,缩短电解时间,加速气泡形成与脱附,降低局部溶解氢过饱和浓度^[28]。

5 总结与展望

氧中氢并非单一过程导致,而是碱液循环、跨膜渗透及支路电解多机理协同作用的结果,敏感性分析显示,碱液循环不仅是氧中氢的主要来源,也是对其影响最大的因素,因此,针对碱液流量、循环方式及操作压力进行优化,是最简单有效降低氧中氢含量的措施。

未来在氧中氢控制方面应加强以下几个方向的研究:在机制与模型方面,需构建多物理场耦合模型,综合考虑离子传输、气液两相流、电化学反应及

材料老化等动态过程,量化不同因素对氧中氢的长期影响规律;在关键材料方面,隔膜材料向低电阻、高阻气性且长寿命方向发展,开发耐强碱、抗氧化的新型高分子基材,解决长期运行中的溶胀与老化问题。电极材料则聚焦于非贵金属催化剂的工业化应用,通过缺陷工程提升 HER 和 OER 的双催化活性,同时开发一体化多孔电极结构,强化气泡脱附效率,从源头减少溶解氢累积。

参考文献

- [1] 殷伊琳.我国氢能产业发展现状及展望[J].化学工业与工程,2021,38(4):78-83.
- [2] Götz M, Lefebvre J, Mörs F, *et al.* Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review[J]. Renewable Energy, 2016, 85: 1371-1390.
- [3] Schröder V, Emonts B, Janßen H, *et al.* Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar[J]. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 2004, 27(8): 847-851.
- [4] Wiedenmann D, Keller L, Holzer L, *et al.* Three-dimensional pore structure and ion conductivity of porous ceramic diaphragms[J]. AIChE Journal, 2013, 59(5): 1446-1457.
- [5] Kraglund M R, Aili D, Jankova K, *et al.* Zero-gap alkaline water electrolysis using ion-solvating polymer electrolyte membranes at reduced KOH concentrations[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(11): F3125-F3131.
- [6] Haug P. Experimental and theoretical investigation of gas purity in alkaline water electrolysis[M]. Munich: Verlag Dr Hut, 2019.
- [7] Hysa G, Anttilainen T, Ruuskanen V, *et al.* Modelling and study of shunt currents in an industrial alkaline water electrolyser with various number of cells in series[J]. IET Renewable Power Generation, 2025, 19(1): e70112.
- [8] Wu R, Hu Z, Zhang H, *et al.* Bubbles in porous electrodes for alkaline water electrolysis[J]. Langmuir, 2023, 40(1): 721-733.
- [9] Li W, Sun Z, Ye X, *et al.* Ultra-thin PPS mesh-based PSF-ZrO₂ composite diaphragm for efficient electrolysis of water for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 81: 918-926.
- [10] Trinke P, Haug P, Brauns J, *et al.* Hydrogen crossover in PEM and alkaline water electrolysis: Mechanisms, direct comparison and mitigation strategies[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(7): F502-F513.
- [11] Barros R L G, Kraakman J T, Sebregts C, *et al.* Impact of an electrode-diaphragm gap on diffusive hydrogen crossover in alkaline water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 49: 886-896.
- [12] 钟晓航, 许卫, 张文, 等. 碱性水电解制氢中铁杂质的影响研究进展[J]. 化工学报, 2025, 76(2): 519-531.
- [13] Oikonomidis S, Ramdin M, Moulton O A, *et al.* Transient modelling of a multi-cell alkaline electrolyzer for gas crossover and safe system operation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(88): 34210-34228.
- [14] Chatenet M, Pollet B G, Dekel D R, *et al.* Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(11): 4583-4762.
- [15] Demnitz M, van der Schaaf J, de Groot M T. Alkaline water electrolysis beyond 3 A/cm² using catalyst coated diaphragms[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2025, 172(1): 014504.
- [16] Serhiichuk D. Toward new polymer electrolyte membranes for advanced alkaline water electrolysis[D]. Kgs Lyngby: Technical University of Denmark, 2023.
- [17] Lee H I, Cho H S, Kim M, *et al.* The structural effect of electrode mesh on hydrogen evolution reaction performance for alkaline water electrolysis[J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 787787.
- [18] 李怡, 王纪元, 潘旭海, 等. 碱性电解水制氢安全研究进展[J]. 化工学报, 2025, 76(10): 4961-4975.
- [19] Vogt H, Kreysa G. Electrochemical reactors[J]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, 12: 221-246.
- [20] Ehlers J C, Feidenhansl A A, Therkildsen K T, *et al.* Affordable green hydrogen from alkaline water electrolysis: Key research needs from an industrial perspective[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(3): 1502-1509.
- [21] 赵鹏飞, 戚若玫, 郭新锋, 等. 千标方级碱性水电解制氢系统中氢杂质分析[J]. 化工学报, 2025, 76(4): 1765-1778.
- [22] Brauns J, Turek T. Model-based analysis and optimization of pressurized alkaline water electrolysis powered by renewable energy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170(6): 064510.
- [23] 梁峰. 降低可再生能源水电解制氢时氧中氢安全风险的措施[J]. 安全、健康和环境, 2024, 24(8): 11-16.
- [24] Brauns J, Turek T. Experimental evaluation of dynamic operating concepts for alkaline water electrolyzers powered by renewable energy[J]. Electrochimica Acta, 2022, 404: 139715.
- [25] David M, Bianchi F, Ocampo-Martinez C, *et al.* Model-based control design for H₂ purity regulation in high-pressure alkaline electrolyzers[J]. Journal of the Franklin Institute, 2021, 358(8): 4373-4392.
- [26] Wang Y, Huo X, Peng M, *et al.* Superhydrophilic polyphenylene sulfide membrane with enhanced ion transfer for alkaline water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 65: 872-880.
- [27] Seetharaman S, Ravichandran S, Davidson D J, *et al.* Polyvinyl alcohol based membrane as separator for alkaline water electrolyzer[J]. Separation Science and Technology, 2011, 46(10): 1563-1570.
- [28] Schneider L P C, Dhrioua M, Ullmer D, *et al.* Advancements in hydrogen production using alkaline electrolysis systems: A short review on experimental and simulation studies[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2024, 47: 101552. ■