

综述文章

# 制氢技术简述

## 张亿军<sup>1</sup>,肖依蔓<sup>1</sup>,Siddig Abuelgasim<sup>2,3</sup>,刘晨龙<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>资源环境学院,成都信息工程大学,成都市 610225,四川省,中国 <sup>2</sup>能源与动力工程学院,南京理工大学,南京市 210091,江苏省,中国 <sup>2</sup>机械工程系,卡萨拉大学,卡萨拉,苏丹 **\*通讯作者:**刘晨龙,liucl@cuit.edu.cn

#### 引用格式

张亿军,肖依蔓,Abuelgasim S,刘 晨龙.制氢技术简述.清洁能源科学 与技术.2024;2(1):145. https://doi.org/10.18686/cncest.v2i1.1

45

Zhang Y, Xiao Y, Abuelgasim S, Liu C. A brief review of hydrogen production technologies (Chinese). Journal of Clean Energy Science and Technology. 2024; 2(1): 145. https://doi.org/10.18686/cncest.v2i1.1 45

#### 文章信息

收稿日期:	2024-01-24
录用日期:	2024-03-06
发表日期:	2024-03-19

#### 版权信息



版权 © 2024 作者。 《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本作品采用知识共享署名 (CC BY) 许可协议进行许可。 https://creativecommons.org/licenses/ by/4.0/

English edition of this article is available online at https://cae.usppl.com/index.php/cest/article/view/11 7 **摘要:**由于使用化石燃料产生了一系列问题,因此有必要开发和优化替代能源技术。 尽管氢是一种理想的能源形式,但其主要来源仍然是通过传统方法获得的化石燃料。 因此,人们对多种制氢资源和技术进行了研究,为清洁有效地制氢提供了可行性。本 文对制氢技术进行了小型综述,包括可再生能源、化学循环、水电解、光催化和等离 子体。

关键词:氢能源;新能源利用;制氢技术;再生能源

## 1.引言

随着世界经济和人类生活的发展,对能源的需求不断增加。化石燃料仍然 是主要能源,但其使用会导致大量 CO<sub>2</sub>排放 [1–3]。CO<sub>2</sub>的大量释放增加了地球 表面对太阳和长波辐射的吸收,加剧了温室效应,造成冷热带不均匀,严重威 胁农业生产和生态系统 [4–6]。

目前,48%的氢能来自天然气,30%来自石油产品,18%来自煤炭。鉴于 与化石燃料燃烧相关的环境问题,获得替代能源和高效生产技术迫在眉睫。氢 能因其高能源效率、环境友好、易于运输和多功能性而被认为是一种理想的能 源 [7–9]。氢能的发展不仅有助于解决能源危机、减少温室气体排放,而且有 助于促进经济可持续发展、实现全球减排目标、应对气候变化 [10]。

由于这些特点,氢能被广泛应用于各种应用,包括电力行业的发电和燃料 电池、电力行业的车辆和航空航天、以及化学和食品加工行业 [11–13]。氢是 通过这些资源的重整或热裂解获得的,但化石资源是不可再生的。此外,该过 程还会产生 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等污染物,影响环境和人类健康。

目前,清洁能源制氢的研究大多集中在利用可再生能源(如太阳能、风能、地热能、潮汐能和核能)电解水制氢,这些方法可使在制氢的过程中不排放温室气体,并且减少对环境的影响,从而实现低碳生产[14-18]。

然而,在优化设备成本和制氢效率方面仍需展开进一步的研究。因此,本 综述介绍了最先进的清洁制氢技术:可再生资源、化学循环、水电解、光催化 和等离子体。

## 2. 可再生能源制氢

可再生能源是指能够不断再生、可持续利用的资源。环境安全,资源分布 广泛,适合就地开发利用。可再生能源主要包括太阳能、风能、水能、生物质 能、地热能和海洋能。可再生能源与传统化石能源相比具有以下优势:

- 取之不尽,用之不竭,在自然界中可以循环利用。与化石能源相比,可再 生能源储量更大,能够满足人类长期需求。
- 2) 不产生有害物质和废气,对环境影响较小。
- 可再生能源的利用可以大大减少对传统能源的依赖,促进社会可持续发展, 促进能源均衡分配。
   因此,氢的生产正逐渐从化石燃料向可再生能源发展 [19]。
   与化石能源相比,可再生能源制氢具有以下优势:
- 可再生资源的存在丰富且多样。生物质热转化制氢被认为是一种有效的转 化方法。该技术由于设备操作简单、环境污染极小,越来越受到人们的关 注。
- 2) 生物质可以通过光合作用固定空气中的 CO<sub>2</sub>,将其转化为储存的能量,并 在利用该能量时释放 CO<sub>2</sub>。因此,它可以中和使用生物质时的 CO<sub>2</sub>排放。 目前生物质热转化制氢主要有两种方法:气化和生物质热解重整。

## 2.1. 生物质气化

生物质气化制氢是指通过气化剂(空气、蒸汽或氧气)将烃类有机物转化 为氢气的过程。如图1所示,生物质进入反应器,首先进行干燥(约 200℃),然后进行热解(200-500℃)。产生的热解气体与气化剂反应,生 物质热解产生的焦炭与气化剂(500-800℃)进一步发生氧化还原反应,最终 产生富氢气体。根据生物质的流动,反应器分为固定床反应器和流化床反应 器。



每种类型的反应器都有其优点和缺点。例如,固定床是一种间歇式反应 器,设备简单,操作方便。但其反应效率较低,不利于大规模应用。相反,流 化床反应器反应效率高,设备成本高。然而,生物质气化过程不可避免地会产 生生物质焦油。生物质焦油是一种高粘度、腐蚀性液体,极易堵塞、腐蚀管 道,影响运行和设备,存在安全隐患[20,21]。而且,焦油的存在增加了后续产 品气分离、纯化和精制的操作成本。另一方面,由于生物质的能量密度较低, 气化效率受到限制。

#### 2.2. 生物质热解重整

与直接生物质气化制氢相比,生物质热解是生物质在无氧环境下热分解产 生热解气和热解油的过程。由于热解反应温度较低,产生的生物质焦油是含有 C<sub>6</sub><sup>+</sup>物质的混合物,需要较高的反应温度进行气化转化。通过重整,焦油中的 高碳物质转化为低碳物质,在水蒸气的作用下转化为氢气 [22],如**图 2** 所示。 由于焦油能量密度高,便于运输且对环境影响较小,相比生物质直接制氢具有 更高的应用价值和转化效率。因此,人们正在广泛研究生物质焦油产氢的影响 因素和反应机制。



图 2. 生物质焦油重整制氢流程。

Figure 2. Hydrogen production process of biomass tar reforming.

生物质焦油是一种复杂的混合物,由大约 300 种分水相和油相存在的成分 组成。油相是指能溶解在油相中的生物质焦油,如苯、甲苯、萘、酯、呋喃和 其他芳香族化合物。水相是指能溶于水相的生物质焦油,如醛、酸、酮、醚 等。为了研究生物质焦油重整制氢的反应机理和潜在影响因素 [23-25],选择 了焦油的模型化合物。

甲苯代表油相,约占油相的 22% [26],因此甲苯常被用作焦油的模型化合 物。Trinh 等 [27]通过 DFT 模拟理论计算了甲苯在镍基催化剂(111)晶面上的 分解步骤。结果表明,分解反应的第一步是-CH3基团中C-H键的断裂。它所需 的活化能和反应能分别为 72 kJ/mol 和-13 kJ/mol。造成这一结果的原因是甲苯 中的苯环不参与烷基 C-H 键的脱氢反应, 而最后步骤 1 的结果是甲苯中的-CH3 脱氢成为-CH2基团。然后,从步骤 2 到步骤 3 的过程中,-CH2基团进一步脱 氢,最终成为C。步骤4涉及甲苯环上相邻或远端C-H键的解离。从步骤5开 始,通过分解芳香族的 C-C 键,形成更多更短的碳氢链,使甲苯中的苯环得以 打开。同时,在甲苯的蒸汽转化过程中,还需要考虑蒸汽在打开甲苯环中的作 用。Mukai 等 [28]通过原位傅立叶变换红外光谱(in-situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in-situ FTIRS) 对使用 Ni-基 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3</sub>钙钛矿催化剂 的甲苯催化蒸汽转化反应进行了机理研究。现场红外结果表明,水蒸气在 1250-1750 cm<sup>-1</sup>之间的影响很小,同时,甲苯反应的中间产物也会在该波段产 生。为了识别生成的中间产物,在镍基催化剂表面引入了苯、正庚烷、乙烯和 苯甲醛等探针分子。最终确定,在蒸汽存在的情况下,甲苯分解成 C2-型分 子,从而在Ni-基Lag.7Srg3AlO3钙钛矿催化剂表面形成反应中间产物。

与油相相比,水相重整制氢更有价值。这是因为水相含碳较少,利用价值 较低。乙酸是水相的代表,不仅因为其含量高(约 30%)[29]。它的闪点高, 便于运输和储存,是一种安全的氢储存载体。此外,与其它水相相比,乙酸具 有较高的氢含量(1 摩尔乙酸可产生 4 摩尔氢气)。因此,乙酸是重整制氢的 最佳选择之一。乙酸的重整反应是一个复杂的过程,不仅要经历水蒸气重整, 而且乙酸还可以发生热解、脱水、聚合等反应,形成具有C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>等碳链的 有机物[30]。发生的反应如式(1–16)所示。

乙酸蒸汽重整反应:

 $CH_3COOH+2H_2O \leftrightarrow 4H_2+2CO_2, \Delta H=131.4(kJ/mol)$ (1)水蒸气转变反应:  $CO+H_2O \leftrightarrow H_2+CO_2, \Delta H=-41.1(kJ/mol)$ (2)甲烷化反应:  $CO+3H_2 \leftrightarrow CH_4+H_2O, \Delta H=-206.1$ (kJ/mol) (3)  $CO_2+3H_2 \leftrightarrow CH_4+H_2O, \Delta H=-165.1(kJ/mol)$ (4)  $2\text{CO}+2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4+\text{CO}_2, \Delta \text{H}=-247.3(\text{kJ/mol})$ (5) 乙酸热分解反应: CH<sub>3</sub>COOH  $\leftrightarrow$  2H<sub>2</sub>+2CO,  $\Delta$ H=213.7(kJ/mol) (6)  $CH_3COOH \leftrightarrow C_2H_4, C_2H_6, C_3H_4, coke..., \Delta H>0(kJ/mol)$ (7) $CH_3COOH \leftrightarrow CH_4 + CO_2, \Delta H = 13.3 (kJ/mol)$ (8) 乙酸脱羧反应:

 $2CH_{3}COOH \leftrightarrow (CH_{3})_{2}CO + H_{2}O + CO_{2}, \Delta H = 16.7(kJ/mol)$ (9)

酮-乙酸反应:

 $CH_{3}COOH \leftrightarrow CH_{2}CO+H_{2}O, \Delta H=144.4(kJ/mol)$ (10)

 $2CH_2CO \leftrightarrow C_2H_4 + 2CO, \Delta H = -76.9(kJ/mol)$ (11)

 $2CH_2CO \leftrightarrow C_3H_4 + CO_2, \Delta H = -110.7(kJ/mol)$ (12)

积碳形成反应:

 $CO_2+2H_2 \leftrightarrow 2H_2O+C, \Delta H=-90.1 (kJ/mol)$  (13)

 $CO+H_2 \leftrightarrow H_2O+C, \Delta H=-131.3(kJ/mol)$  (14)

 $CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C, \Delta H = 74.8 (kJ/mol)$  (15)

逆 Boudouard 反应:

$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C, \Delta H = -90.1 (kJ/mol)$$
 (16)

Hoang 等 [31]研究了采用 Ni-基催化剂的乙酸水蒸气重整反应途径,认为乙酸的解离主要分为两条途径:

$$CH_3COOH \to CH_3COO^* + H^*$$
(17)

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3CO^* + OH$$
 (18)

两种不同的反应路径导致乙酸重整反应的中间产物不同,从而影响乙酸的转化率。同时,Wang 等 [32]利用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)模拟并计算了醋酸在镍基催化剂(111)晶面上的解离势垒。结果表明,乙酸解离成 CH<sub>3</sub>COO\*所需的能量势垒为 0.47 eV,而解离成 CH<sub>3</sub>CO\*所需的能量势垒为 1.06 eV。这表明醋酸更有可能解离成 CH<sub>3</sub>COO\*。此外, CH<sub>3</sub>COO\*失去一个 O\*形成 CH<sub>3</sub>CO\*,以及 CH<sub>3</sub>COO\*失去 COO\*形成 CH<sub>3</sub>\*所需的能垒分别为 1.15 eV 和 1.96 eV。因此,CH<sub>3</sub>CO\*最有可能是中间产物。

生物质热解制氢工艺目前面临的主要挑战是生物质的高效利用。目前,这 些方法在生产不同的高价值产品时效率不高。因此,应考虑采用新的加热技术 来提高能源效率和质量。此外,生物质热解决方案系统的集成和优化应考虑多 种因素,如能源效率、环境污染和二氧化碳减排以及经济效益。

#### 2.3. 化学链制氢

化学链生物质气化制氢是一种新颖的制氢方法。这一概念源于 Lewis 等 [33]于 1949年提出的化学链燃烧。在化学链燃烧过程中,如图 3 所示,主要有 两个反应器,即燃料反应器和氧载体再生器 [34]。在燃料反应器中,发生还原 反应(式(19))。碳氢化合物燃料与氧载体释放的氧气发生燃烧,生成 CO<sub>2</sub>、 H<sub>2</sub>O 和还原氧载体。这一过程也是 CO<sub>2</sub>捕获过程,有利于减少 CO<sub>2</sub>排放。

(2n+m)MyOx+CnH2m→(2n+m)MyOx-1+mH2O+nCO2 (19)
 在氧载体再氧化过程中,还原氧载体在空气环境中煅烧,重新获得氧载
 体,如式(20)所述。由于氧载体的再生过程需要较高的煅烧温度,因此在从燃烧炉出来的循环过程中,氧载体会将部分热量带入氧载体再生成器。在这样的循环过程中,热量得到了有效利用,产生的CO2也被捕获。

$$1/2M_vO_{x-1}+1/2O_2 \rightarrow M_vO_x \tag{20}$$



图 3. 生物质化学循环燃烧过程。

Figure 3. The process of biomass chemical looping combustion.

这种方法可以应用于通过生物质气化制氢,用气化代替燃烧过程。主要区 别在于,目标不是产生热量,而是生产氢气。不过,与化学链燃烧类似,产生 的气体是在系统内部分离的,这意味着不需要昂贵和能源密集型的气体分离过 程。这使得化学链气化成为从生物质中生产氢气的一种高效且具有成本效益的 潜在工艺。

事实上,如图4所示,在化学链气化过程中,氧载体(MeOx)的晶格氧会氧化燃料反应器中的生物质。氧载体失去晶格氧,转化为缺氧氧载体(MeOy),同时产生纯CO2。



图 4. 生物质化学循环气化过程。 Figure 4. The process of biomass chemical looping gasification.

在蒸气气化反应器中, MeOy氧载体与蒸汽反应产生 H<sub>2</sub>。同时, MeOy氧载体被部分氧化, 形成亚晶格态氧载体(MeO<sub>y+δ</sub>)。未经处理的水可通过冷凝获得纯净的 H<sub>2</sub>, 而无需复杂的净化系统。最后,将 MeO<sub>y+δ</sub>氧载体引入空气反应器,以补充晶格氧并恢复原始氧载体状态(MeO<sub>x</sub>),进行下一循环。这种气化方法减少了传统气化剂(如空气)中 N<sub>2</sub>对富氢气体的稀释,使 CO<sub>2</sub>更容易富集,提高了氢气的质量。它还具有以下优点:

- 由于生物质的氧化和还原分为两个独立的步骤,实现了反应能量的级联应 用,大大降低了燃料反应的热量消耗。
- 氧化步骤通过氧气载体完成,避免了生物质与空气的直接接触,从而减少 了氮氧化物等杂质的形成。
- 3) 氧载体中晶格氧的氧化效率高于气化剂,提高了生物质的利用效率。氧载 体在这一过程中起着至关重要的作用。目前关于氧载体的研究主要集中在 单金属氧化物和多金属氧化物氧载体上。

但随着温度的升高和长期循环,氧载体的性能会受到烧结的影响,降低制 氢效率 [35]。因此,未来化学循环制氢的研究方向应是探索大量性能好、来源 便宜的氧载体,如改性钢铁工业废渣和矿山废料中的一些有用物质,以获得最 佳的氧载体。下面简要介绍常见的氧载体。

a. 单金属氧载体

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是单金属氧化物的代表。从吉布斯自由能变化的角度看,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体与燃料反应,并与蒸汽发生还原反应制氢,实现了能量转化。从制氢转化的角度来看,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体适合用于制氢,因为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有各种价态,如 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO 和 Fe。在蒸汽存在的情况下,FeO 和 Fe 具有极高的制氢能力[36]。同时,由于成本低廉、易于获得,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被广泛使用。

Kobayashi 等 [37]研究了生物质热解中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体的氧化特性和热解性 能。研究表明,生成气体的体积和成分随氧化铁相的不同而变化。其中, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化能力最强,而 FeO 对生物质的焦油裂解能力较强。同时,碳在铁 基氧载体上的沉积顺序为 FeO > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。然而,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体无法满足长 期循环测试的要求,因为它会因烧结而失去活性。增加 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体无法满足长 期循环测试的要求,因为它会因烧结而失去活性。增加 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积有利 于提高抗烧结性、增加晶格氧传递、分散活性成分等。Chang 等 [38]研究了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体的分层孔结构对生物质化学链制氢性能的影响。结果表明,以环 氧丙烷为添加剂制备的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体的制氢效率相对较高,达到 343 mL H<sub>2</sub>/g。制备的具有分层孔隙结构的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体可以产生更多的活性位 点,延长反应物与氧载体的接触时间,从而提高制氢活性。此外,SiO<sub>2</sub>、 TiO<sub>2</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等也被研究用作 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的支持物 [39,40]。

b. 多金属氧载体

虽然支持物可以提高单一金属氧化物的稳定性和反应活性,但在某些情况 下,支持物会与活性相发生反应,从而降低氧气传输能力。研究表明,双金属 或多价金属氧化物可以提高载体的携氧能力,尤其是当它们形成某些结构(如 尖晶石或钙钛矿结构)时。

7

尖晶石结构为 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。在这种结构中,O<sup>2-</sup>形成立方紧密堆积结构,形成 四面体和八面体两种空隙。A 和 B 金属离子填充了这些空隙。如图 5 所示,一 个阳离子占据了四面体尖晶石的 A 位,而另一个阳离子占据了八面体尖晶石的 B 位 [41]。尖晶石结构可由两种或多种元素组成,并可产生氧空位。这些空位 在氧载体的晶格氧转移和电子传导中起着至关重要的作用。同时,它们还是水 -气转换反应的催化剂,能加速氢的生成。由于其优点,CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是 目前研究最多的尖晶石。



图 5. 尖晶石结构图 [41]。 Figure 5. Structure diagram of spinel [41].

对于 CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>氧载体,Hu 等 [42]通过调整 Ca:Fe 的比例合成了 CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>两种类型的氧载体。结果表明,Ca:Fe 比例为 1:1 时形成的 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>氧 载体具有更高的制氢率,这归功于其氧化还原性能。然而,经过三个循环后, 生物质中的 Si 破坏了 Fe-Ca 金属结构,形成了 CaSiO<sub>3</sub>和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,导致化学循环 中的氢气产量下降。Liu 等 [43]研究了 CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与生物质焦油的固-固反应以及 蒸汽与氧载体的气-固反应。他们发现固-固反应的主要成分是 CO 和 CO<sub>2</sub>,随 着反应温度的升高,CO转变为 CO<sub>2</sub>。然而,氢气的产生主要源于气固反应。

对于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石, Huang 等 [44]研究了 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在化学链蒸汽重整过程 中的氧化还原能力。结果表明,在还原气氛中还原后,Fe 和 Ni 之间的协同效 应表现出很强的制氢能力。然而,热力学限制导致还原态氧载体在蒸汽气氛中 只能部分恢复晶格氧,形成 Ni、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>(2+x)</sub>O<sub>4</sub>的三元混合物相。为了 提高 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的稳定性,Gao 等 [45]在 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>氧载体中掺入 Ce,以提高制氢 效率和反应稳定性。结果表明,当 Ce 的添加量为 6%时,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>氧载体的产 氢率最高,这是因为掺杂 Ce 可以提高氧的释放能力和氧载体的稳定性。

## 3. 其他制氢方法

## 3.1. 水电解制氢

电解水制氢的基本原理是,在直流电的作用下,水分子通过电化学过程分 离成氢气和氧气,分别在阴极和阳极析出。根据技术和结构原理的不同,可分 为碱水电解法(alkali, ALK)、质子交换膜纯水电解法(proton exchange membrane, PEM)、阴离子交换膜水电解法(anion exchange membrane, AEM)、固体氧化物水电解法(solid oxide hydro-electrolysis, SOEC)等。前 三种反应温度约为 70–90 ℃, SOEC 需要在 700–800 ℃的高温下进行反应。

其中,ALK和PEM电解制氢已实现商业化,而AEM和SOEC仍处于实验 室研究阶段。上述四种电解水制氢技术路线如图6所示。





Figure 6. Four principles of hydrogen production by electrolytic water.

## 3.1.1. 碱性电解法(alkaline electrolysis, ALK)

碱性电解法是应用最广泛的电解制氢方法之一。碱性电解法的原理是通过 电解碱性溶液中的水分子来制氢,这种转换主要包括两个电极反应。

阴极:

阳极:

$$2H_2O+2e \rightarrow H_2+2OH^-$$
(21)

 $2OH^{-}-2e \rightarrow 0.5O_2+H_2O$  (22) 碱性电解法电位高,能析出高浓度的碱金属阳离子。因此,在生产高浓

度、高纯度产品时,碱性电解法具有显著优势。此外,碱性电解法还适用于处 理各种复杂的原材料,如有机物、无机物和生物质。

贵金属钌(Ru)作为析氢反应的电催化剂表现出令人印象深刻的结果。然 而其高昂的成本是其广泛应用的主要障碍之一。因此,人们一直在进行研究以 降低其成本。例如,Wang等 [46]将二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)掺入Ru中并观察其对析 氢反应的影响。他们的研究表明,TiO<sub>2</sub>和Ru之间的协同相互作用大大加速了 中间体氢的水解,并随后通过电化学析氢反应产生H<sub>2</sub>。

同样, Guo等[47]通过与氧化钴(CoO)杂化,增强了 Ru的电催化性能。 与最先进的铂/碳(Pt/C)催化剂相比,这种 Ru/CoO 杂化物的催化效果显示出 相似的活性。这种增强归因于 Ru 纳米颗粒与载体之间的强相互作用,确保了 所制备的 Ru/CoO 杂化催化剂的长期稳定性。除了这些贵金属外, 镍(Ni)和 钴(Co)等非贵金属也得到了探索。

电催化剂的位置表面自重构对于高效催化氢反应和有机化合物的氧化反应 起着至关重要的作用。Li 等 [48]开发了一种具有核@壳结构的金属 Ni@O 富 Ni 层(Ni@O-Ni)预电催化剂。结果表明,该结构具有独特的自适应能力来重建 依赖功率水平,从而产生催化反应的实际活性位置。重构的 Ni@Ni/NiO<sub>x</sub> 在阴 极激活过程中表现出优异的 HER 活性。

Li 等 [49]通过两步水热法成功开发了 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 异质界面纳米管(Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> HNTs/Ni)。结果发现,它们的催化性能明显优于泡沫镍上的单相 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 纳米管和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 纳米片。这可能是由于 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 纳米管和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 纳米片之间形成了 富含缺陷的异质界面,以及 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>之间 Co 2p 和 Ni 2p 能级的结合能发 生显著变化,从而产生了增强催化活性的协同作用 HER 和 OER。

然而,ALK 电解池面临着氢气纯度低、欧姆损耗高以及高 PH 电解液动力 学慢的问题。过渡金属对电催化剂的改性可以在一定程度上缓解这些问题。

#### 3.1.2. 质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)

质子交换膜纯水电解是在酸性溶液中进行电解,其电解效率比较高,但会产生大量氯气等副产物。酸电解法则主要适用于高纯度、高浓度产品的生产。 在某些情况下,酸电解法甚至可以获得接近理论最大电流密度。酸性电解具有 高反应速率和易于控制的离子迁移率,可以最大限度地提高电流效率 [50]。 Fukazawa 等 [51]开发了一种使用 PEM 反应器的电催化不对称氢化反应。结果 表明,温和条件下电流效率良好。

#### 3.1.3. 阴离子交换膜(anion exchange membrane, AEM)

阴离子交换膜电解池的主要结构包括阴离子交换膜和两个过渡金属催化电极 [52]。通常,蒸馏水或低浓度碱性溶液被用作电解质。阴离子交换膜在 AEM 电解水系统中的作用是将 OH<sup>-</sup>从阴极传导到阳极,同时防止气体和电子 在电极之间直接转移 [53]。AEM 电解技术结合了 ALK 电解水和 PEM 电解技术 的优点,可在碱性介质中使用非贵金属催化剂,如 Ni、Co 和 Fe。此外,它不 需要浓碱性液体作为电解质,从而避免了产品气体的污染 [54–56]。

然而,由于阴离子膜的成本问题,这种方法在中国尚未大规模应用 [57]。 Jiang 等 [58]合成了聚联苯烯(polybiphenyl alkylene, PBPA)阴离子交换膜, 并将其用于高效耐用阴离子交换膜的水电解。研究结果表明,聚合物成分和电 解质的选择对基于 PBPA 的阴离子交换膜水电解(anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE)系统的性能和耐久性有显著影响,凸显了基于 PBPA 的 AEM 在实现工业规模制氢方面的潜力。

#### 3.1.4. 高温固体氧化物电解(solid oxide electrolytic, SOEC)

固体氧化物电解池通常由四层组成,包括氢电极、电解质、氧电极以及氧 电极和电解质之间的中间层。阴极上的水被还原成H<sub>2</sub>和O<sup>2−</sup>。O<sup>2−</sup>通过电解质, 最终在阳极氧化生成O<sub>2</sub>。SOEC在700–800 ℃下工作,可显著降低将水分离成 氢所需的功率,从而降低制氢成本[59]。 尽管目前对 SOEC 的研究取得了很大进展,但仍存在一些局限性。由于工作环境温度高、湿度大,对材料和设备的要求极高。与 ALK、PEM 和 AEM 相比,其寿命较短,运行和维护成本较高。由于上述因素的影响,SOES 的制氢 技术仍处于实验室研究阶段 [60]。

与传统的化石燃料制氢相比,各种电解水制氢技术的优势在于对环境影响 小,基本不产生污染物,又能保持较高的制氢效率。但主要挑战在于氢气纯度 和成本。Liu等[61]在研究中指出,PEMWE制氢的成本是蒸汽甲烷重整制氢成 本的三倍。虽然到 2030 年,PEMWE 制氢的成本有望从\$4-8 kg<sup>-1</sup> 降至\$2.5-4 kg<sup>-1</sup>,但仍无法与化石燃料制氢竞争。

表1列出了各种制氢技术的优缺点及其出现时间[62]。

#### 表1.不同电解水制氢的优缺点比较。

Table 1. Comparison of advantages and disadvantages of hydrogen production from different electrolytic water.

Electrolysis technique	ALK	РЕМ	AEM	SOEC
Electrode/catalyst	Nickel, cobalt, manganese	Platinum, iridium, titanium, gold	Nickel, cobalt, iron	Perovskite and other ceramic metals
Hydrogen purity	≥99.8%	≥99.99%	≥99.99%	≥99.99%
Electrolysis efficiency	60%-75%	70%-90%	60%-75%	85%-100%
Emergence time	In the 1950s	In the 1950s	In the 1960s	In the 1970s
Advantages	Mature technology	Safe and pollution-free, high flexibility, mature technology	Good adaptability, safe and pollution-free	Safe and pollution-free, high efficiency
Disadvantages	Long response time, high cost	Membrane core technology needs to be improved, high cost	Exchange membrane technology needs to be broken through	High working temperature, Immature technology

电解水制氢目前存在的问题主要是能耗高、成本高。为了提高电解效率, 降低能耗和成本,未来的研究方向可能包括开发电解水制氢的新技术,优化反 应机理和电极材料。

#### 3.2. 等离子体制氢

等离子体是一种集合体,在极端温度或强磁场条件下会电离形成电子、负离子、正离子、原子和自由基。等离子体一词最早是由 Tonks 和 Langmuir [63] 于 1929 年提出的。近来,等离子体利用其固有特性,被用于将生物质焦油、苯和甲苯等碳氢化合物转化为氢气。在 Liu 等的研究中 [64],他们在不同温度下制备了 LaNiO<sub>3</sub> 催化剂,用于等离子体增强的甲苯蒸汽转化。他们的研究结果表明,在 600 ℃下生产的催化剂对 CO 的选择性最高,而对 CH<sub>4</sub>的选择性最低。相反,在 800 ℃下合成的催化剂则具有更强的抗积碳能力。这些结果与传统的热催化结果不同,可能是等离子体产生的电场造成的。

Chung 等 [65]提出了一种利用等离子体从液态苯中制氢的方法。该方法使 用钙钛矿作为催化剂,从液态反应物中释放出液态等离子体,使液态苯裂解产 生氢气。该反应的唯一气态产物是 H<sub>2</sub>,不产生 CO<sub>2</sub>,是一种绿色制氢技术。 然而,等离子体制氢面临的挑战是等离子体的生产、控制难度大,技术复 杂度高。

因此,未来的研究方向可能包括深入研究等离子体的产生、控制机制、优 化反应条件和设备以帮助降低技术的复杂性和成本,以及提高制氢效率。

## 3.3. 光催化制氢

从本质上讲,光催化是指半导体材料吸收光能,导致电子(e<sup>-</sup>)从价带激 发到导带,同时在价带内留下空穴(h<sup>+</sup>)的现象。由于光激发的电子和空穴分 别具有很强的还原和氧化能力,它们可以分别与吸附在催化剂表面的物质发生 氧化还原反应。目前,利用太阳能将水直接光催化分解成氢气被视为一种清 洁、可持续的方法,未来前景广阔。

半导体:

Photocatalyst+2hv  $\rightarrow 2e^{-}+2h^{+}$  (23)

在解决方案中:

 $H_2 O \to OH^- + H^+ \tag{24}$ 

氧化还原反应:

 $2e^{-}+2H^{+}\rightarrow H_{2}$ (25)

$$2h^+ + OH \rightarrow H^+ + 0.5O_2 \tag{26}$$

整体反应:

 $H_2O+Photocatalyst+2hv \rightarrow H_2+0.5O_2$  (27)

最近,人们对光催化材料产生了浓厚的兴趣。Alharthi 等 [66]发表了他们 对 Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/rGO 复合材料光催化制氢的研究。他们的研究结果表明, Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/rGO 复合材料显示出卓越的循环稳定性,并将复合材料光催化活性的 增强归功于其成分之间的协同作用。

Zhang 等 [67]采用了一种简单的光辐射辅助热激发方法。结果表明,以 P25 为模型化合物,光催化分解水的制氢能力显著提高。

He 等 [68]通过 DFT 模拟,选择了 Ni 掺杂的 Zn<sub>0.2</sub>Cd<sub>0.8</sub>S 量子点与 TiO<sub>2</sub> 微观 混合,形成阶梯型异质结。他们的研究结果表明,调节高活性 S 位点的 Ni 混 合结构可以提高 H<sub>2</sub>的产生,氢气的输出量也得到了显著提高。

Li 等 [69]在带隙断裂异质结 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/非晶态碳纳米颗粒/GdCrO<sub>3</sub>中诱导了联 结效应,从而促进了载流体在带隙界面上的迁移和分离。结果表明,它产生的 氢气是普通 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GdCrO<sub>3</sub>催化剂的7倍。

Li等[70]通过在界面或表面定位断隙异质结,进行了DFT计算支持的表征 实验。结果表明,富含缺陷的断隙异质结具有更高的载流子分离度、光收集能 力和良好的表面反应。结果还证明,它可用作太阳能转换的集成异质结光催化 剂。

光催化剂制氢存在的问题主要是光转化效率低和氢纯度低。未来的研究方 向可能包括成本更高的合成光催化剂,以提高光转化效率和氢气纯度。

## 4. 制氢技术对比

通过总结上述制氢方法,我们编制了**表 2**,其中包含各种制氢方法的优缺 点及其开发时间[71–76]。

#### 表 2. 制氢方法的优缺点比较。

Table 2. Comparison of advantages and disadvantages of hydrogen production methods.

Hydrogen production process	Emergence time	Advantage	Disadvantages
Biomass gasification	In the 2006s	Reliable quality and efficiency	High temperature (500–800 °C), effects of by-products
Biomass tar reforming	In the 2000s	High hydrogen conversion efficiency	High cost, lack of new skills
Chemical-looping hydrogen generation	In the 1983s	No expensive and energy-intensive gas separation processes	Performance of oxygen carriers affected by number of cycles and temperature
Water electrolysis for hydrogen production	In the 1950s	H <sub>2</sub> is produced twice the amount of O <sub>2</sub> (by- product), high hydrogen purity	High cost, insufficient facilities to conduct process
Plasma hydrogen production	In the 2000s	Plasma reactors can be turned off at any time with no repercussions	High cost, operational risk
Photocatalytic hydrogen generation	In the 1972s	Clean and sustainable reaction process	High cost of photocatalysts, low efficiency of large-size photocatalysts

## 5. 总结与展望

鉴于化石燃料的开采产生了无数问题,寻找可行的能源替代品或改进方法 已迫在眉睫。虽然氢能是一种理想的候选能源,但它目前主要来自化石燃料。 最近,可再生能源、化学反应、水电解、光催化和等离子体技术等各种制氢技 术的进步,以及能源来源的多样化,为未来潜在的清洁能源生产奠定了基础。

- 可再生能源的大规模应用有限,原因在于其固有的间歇性和不稳定性。如何储存和运输产生的氢气也是需要解决的问题之一。由于氢气易燃易爆, 储运困难,需要开发更加安全可靠的储运技术。
- 2) 就化学循环、电催化、光催化和等离子体等技术而言,与材料和生产成本 有关的障碍仍有待克服。今后的研究重点应放在降低能耗、提高制氢效 率、降低设备成本、提高光催化剂的光学稳定性和量子效率等方面。加强 多种制氢技术的集成和优化,提高整体效率,减少能源消耗,应重点关注 多样化、集成化、高效化和环保化的发展战略,以满足日益增长的市场需 求,应对环境挑战。
- 这些技术的开发和应用还需要进一步的深入研究和实践验证。只有通过深入的理论研究和实验验证,才能更好地了解各种制氢技术的性能和机理, 为其未来的应用和发展提供有力支撑。

**致谢**:本项目得到了四川省大学生创新创业训练计划项目(编号: S202310621121)的资助。

**利益冲突**:我们声明,我们与其他人或组织不存在可能影响此文的财务和个人关系。在任何产品、服务和/或公司中,不存在任何性质或种类的专业或其他影响"制氢技术简述"的个人利益。

## 参考文献

- Cui P, Yao D, Ma Z, et al. Life cycle water footprint comparison of biomass-to-hydrogen and coal-to-hydrogen processes. Science of The Total Environment. 2021; 773: 145056. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145056
- Liu W, Liu C, Gogoi P, et al. Overview of Biomass Conversion to Electricity and Hydrogen and Recent Developments in Low-Temperature Electrochemical Approaches. Engineering. 2020; 6(12): 1351-1363. doi: 10.1016/j.eng.2020.02.021
- Ahmadi MH, Jashnani H, Chau KW, et al. Carbon dioxide emissions prediction of five Middle Eastern countries using artificial neural networks. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2019; 45(3): 9513-9525. doi: 10.1080/15567036.2019.1679914
- 4. Davis SJ, Lewis NS, Shaner M, et al. Net-zero emissions energy systems. Science. 2018; 360(6396). doi: 10.1126/science.aas9793
- 5. Boyd PG, Chidambaram A, García-Díez E, et al. Data-driven design of metal–organic frameworks for wet flue gas CO<sub>2</sub> capture. Nature. 2019; 576(7786): 253-256. doi: 10.1038/s41586-019-1798-7
- Kumar R, Ahmadi MH, Rajak DK, et al. A study on CO<sub>2</sub> absorption using hybrid solvents in packed columns. International Journal of Low-Carbon Technologies. Published online October 14, 2019. doi: 10.1093/ijlct/ctz051
- 7. Roh HS. Nanocatalysts for Hydrogen Production. Catalysts. 2021; 11(2): 288. doi: 10.3390/catal11020288
- Xu X, Zhou Q, Yu D. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology. International Journal of Hydrogen Energy. 2022; 47(79): 33677-33698. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.261
- 9. Dawood F, Anda M, Shafiullah GM. Hydrogen production for energy: An overview. International Journal of Hydrogen Energy. 2020; 45(7): 3847-3869. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059
- Midilli A, Ay M, Dincer I, et al. On hydrogen and hydrogen energy strategies. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2005; 9(3): 255-271. doi: 10.1016/j.rser.2004.05.003
- Tadlock T, Rubio O, Ristanovic D. The Green Hydrogen Revolution Integrating Hydrogen Into Industrial Applications. 2022 IEEE IAS Petroleum and Chemical Industry Technical Conference (PCIC). Published online September 26, 2022. doi: 10.1109/pcic42668.2022.10181257
- 12. e Silva MPG da C, Miranda JC de C. Exergy efficiency of thermochemical syngas-to-ethanol production plants. SN Applied Sciences. 2021; 3(5). doi: 10.1007/s42452-021-04526-3
- 13. Gao Y, Jausseme C, Huang Z, et al. Hydrogen-Powered Aircraft: Hydrogen-electric hybrid propulsion for aviation. IEEE Electrification Magazine. 2022; 10(2): 17-26. doi: 10.1109/mele.2022.3165725
- 14. Huang J, Balcombe P, Feng Z. Technical and economic analysis of different colours of producing hydrogen in China. Fuel. 2023; 337: 127227. doi: 10.1016/j.fuel.2022.127227
- 15. Jang D, Kim K, Kim KH, et al. Techno-economic analysis and Monte Carlo simulation for green hydrogen production using offshore wind power plant. Energy Conversion and Management. 2022; 263: 115695. doi: 10.1016/j.enconman.2022.115695
- 16. Karayel GK, Javani N, Dincer I. Hydropower for green hydrogen production in Turkey. International Journal of Hydrogen Energy. 2023; 48(60): 22806-22817. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.084
- 17. Shiva Kumar S, Lim H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. Energy Reports. 2022; 8: 13793-13813. doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.127
- 18. Mazzeo D, Herdem MS, Matera N, et al. Green hydrogen production: Analysis for different single or combined large-scale photovoltaic and wind renewable systems. Renewable Energy. 2022; 200: 360-378. doi: 10.1016/j.renene.2022.09.057
- Li Z, Zhang W, Zhang R, et al. Development of renewable energy multi-energy complementary hydrogen energy system (A Case Study in China): A review. Energy Exploration & Exploitation. 2020; 38(6): 2099-2127. doi: 10.1177/0144598720953512
- 20. Song HG, Chun YN. Tar decomposition-reforming conversion on microwave-heating carbon receptor. Energy. 2020; 199: 117482. doi: 10.1016/j.energy.2020.117482

- 21. Li Q, Wang Q, Kayamori A, et al. Experimental study and modeling of heavy tar steam reforming. Fuel Processing Technology. 2018; 178: 180-188. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.05.020
- 22. Tan RS, Tuan Abdullah TA, Johari A, et al. Catalytic steam reforming of tar for enhancing hydrogen production from biomass gasification: a review. Frontiers in Energy. 2020; 14(3): 545-569. doi: 10.1007/s11708-020-0800-2
- 23. Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel. 2007; 86(12-13): 1781-1788. doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013
- Quan C, Gao N, Song Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2016; 121: 84-92. doi: 10.1016/j.jaap.2016.07.005
- 25. Yang J, Rizkiana J, Widayatno WB, et al. Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production. Energy Conversion and Management. 2016; 120: 422-429. doi: 10.1016/j.enconman.2016.05.008
- 26. Chen YH, Schmid M, Kertthong T, et al. Reforming of toluene as a tar model compound over straw char containing fly ash. Biomass and Bioenergy. 2020; 141: 105657. doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105657
- Trinh QT, Nguyen AV, Huynh DC, et al. Mechanistic insights into the catalytic elimination of tar and the promotional effect of boron on it: first-principles study using toluene as a model compound. Catalysis Science & Technology. 2016; 6(15): 5871-5883. doi: 10.1039/c6cy00358c
- Mukai D, Murai Y, Higo T, et al. In situ IR study for elucidating reaction mechanism of toluene steam reforming over Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> catalyst. Applied Catalysis A: General. 2013; 466: 190-197. doi: 10.1016/j.apcata.2013.06.052
- Xie W, Yang J, Wang Q, et al. Layered perovskite-like La<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4±δ</sub> derived catalysts for hydrogen production via autothermal reforming of acetic acid. Catalysis Science & Technology. 2018; 8(12): 3015-3024. doi: 10.1039/c8cy00116b
- 30. Goicoechea S, Ehrich H, Arias PL, et al. Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production. Journal of Power Sources. 2015; 279: 312-322. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.012
- 31. Hoang TMC, Geerdink B, Sturm JM, et al. Steam reforming of acetic acid A major component in the volatiles formed during gasification of humin. Applied Catalysis B: Environmental. 2015; 163: 74-82. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.07.046
- Wang S, Li X, Zhang F, et al. Bio-oil catalytic reforming without steam addition: Application to hydrogen production and studies on its mechanism. International Journal of Hydrogen Energy. 2013; 38(36): 16038-16047. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.032
- 33. Lewis WK, Gilliland ER, Reed WA. Reaction of Methane with Copper Oxide in a Fluidized Bed. Industrial & Engineering Chemistry. 1949; 41(6): 1227-1237. doi: 10.1021/ie50474a018
- 34. Güleç F, Okolie JA. Decarbonising bioenergy through biomass utilisation in chemical looping combustion and gasification: a review. Environmental Chemistry Letters. 2023; 22(1): 121-147. doi: 10.1007/s10311-023-01656-5
- 35. Das S, Biswas A, Tiwary CS, et al. Hydrogen production using chemical looping technology: A review with emphasis on H<sub>2</sub> yield of various oxygen carriers. International Journal of Hydrogen Energy. 2022; 47(66): 28322-28352. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.170
- Kang KS, Kim CH, Bae KK, et al. Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2010; 35(22): 12246-12254. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.043
- Kobayashi N, Itaya Y. Performance of iron oxide-based oxygen carrier in biomass pyrolysis. Journal of Chemical Engineering of Japan. 2018; 51(5): 469-475. doi: 10.1252/jcej.17we111
- 38. Chang Y, Li G, Ma S, et al. Effect of hierarchical pore structure of oxygen carrier on the performance of biomass chemical looping hydrogen generation. Energy. 2022; 254: 124301. doi: 10.1016/j.energy.2022.124301
- Zeng DW, Peng S, Chen C, et al. Nanostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material prepared by colloidal crystal templated sol–gel method for chemical looping with hydrogen storage. International Journal of Hydrogen Energy. 2016; 41(48): 22711-22721. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.180
- 40. Liu YC, Ku Y, Tseng YH, et al. Fabrication of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion and Hydrogen Generation. Aerosol and Air Quality Research. 2016; 16(8): 2023-2032. doi: 10.4209/aaqr.2015.10.0603
- 41. Shimokawa K, Atsumi T, Harada M, et al. Zinc-based spinel cathode materials for magnesium rechargeable batteries: toward the reversible spinel–rocksalt transition. Journal of Materials Chemistry A. 2019; 7(19): 12225-12235. doi: 10.1039/c9ta02281c

- 42. Hu Q, Shen Y, Chew JW, et al. Chemical looping gasification of biomass with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production. Chemical Engineering Journal. 2020; 379: 122346. doi: 10.1016/j.cej.2019.122346
- Liu C, Luo J, Dong H, et al. Hydrogen-rich syngas production form biomass char by chemical looping gasification with Fe/Ca-based oxygen carrier. Separation and Purification Technology. 2022; 300: 121912. doi: 10.1016/j.seppur.2022.121912
- Huang Z, Deng Z, Chen D, He F, Li H. Performance of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carrier in hydrogen production by chemical looping steam reforming. Modern Chemical Industry. 2018; 38(9): 90-95. doi: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2018.09.021
- 45. Gao J, Pu G, Wang P, et al. Study on the reaction performance of Ce-doped NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carriers in the process of chemical looping hydrogen production. International Journal of Energy Research. 2021; 46(3): 2810-2825. doi: 10.1002/er.7346
- 46. Wang Y, Zhu Q, Xie T, et al. Promoted Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Performance of Ru/C by Introducing TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. ChemElectroChem. 2020; 7(5): 1182-1186. doi: 10.1002/celc.201902170
- 47. Guo JX, Yan DY, Qiu KW, et al. High electrocatalytic hydrogen evolution activity on a coupled Ru and CoO hybrid electrocatalyst. Journal of Energy Chemistry. 2019; 37: 143-147. doi: 10.1016/j.jechem.2018.12.011
- Li R, Kuang P, Wageh S, et al. Potential-dependent reconstruction of Ni-based cuboid arrays for highly efficient hydrogen evolution coupled with electro-oxidation of organic compound. Chemical Engineering Journal. 2023; 453: 139797. doi: 10.1016/j.cej.2022.139797
- 49. Li J, Xu P, Zhou R, et al. Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>–Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> heterointerfaced nanotubes on Ni foam as highly efficient and flexible bifunctional electrodes for water splitting. Electrochimica Acta. 2019; 299: 152-162. doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.001
- 50. An L, Wei C, Lu M, et al. Recent Development of Oxygen Evolution Electrocatalysts in Acidic Environment. Advanced Materials. 2021; 33(20). doi: 10.1002/adma.202006328
- Fukazawa A, Tanaka K, Hashimoto Y, et al. Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of α,β-unsaturated acids in a PEM reactor with cinchona-modified palladium catalysts. Electrochemistry Communications. 2020; 115: 106734. doi: 10.1016/j.elecom.2020.106734
- 52. Vincent I, Bessarabov D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018; 81: 1690-1704. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.258
- 53. Li C, Baek JB. The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. Nano Energy. 2021; 87: 106162. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106162
- 54. Ham K, Hong S, Kang S, et al. Extensive Active-Site Formation in Trirutile CoSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> by Oxygen Vacancy for Oxygen Evolution Reaction in Anion Exchange Membrane Water Splitting. ACS Energy Letters. 2021; 6(2): 364-370. doi: 10.1021/acsenergylett.0c02359
- 55. Lim A, Kim HJ, Henkensmeier D, et al. A study on electrode fabrication and operation variables affecting the performance of anion exchange membrane water electrolysis. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019; 76: 410-418. doi: 10.1016/j.jiec.2019.04.007
- Varcoe JR, Atanassov P, Dekel DR, et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. Energy Environ Sci. 2014; 7(10): 3135-3191. doi: 10.1039/c4ee01303d
- 57. Mandal M. Recent Advancement on Anion Exchange Membranes for Fuel Cell and Water Electrolysis. ChemElectroChem. 2020; 8(1): 36-45. doi: 10.1002/celc.202001329
- 58. Jiang Z, Yi G, Yao X, et al. Durable and highly-efficient anion exchange membrane water electrolysis using poly(biphenyl alkylene) membrane. Chemical Engineering Journal. 2023; 467: 143442. doi: 10.1016/j.cej.2023.143442
- 59. Nechache A, Hody S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021; 149: 111322. doi: 10.1016/j.rser.2021.111322
- 60. Zheng Y, Chen Z, Zhang J. Solid Oxide Electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to Produce Hydrogen and Low-Carbon Fuels. Electrochemical Energy Reviews. 2021; 4(3): 508-517. doi: 10.1007/s41918-021-00097-4
- 61. Liu RT, Xu ZL, Li FM, et al. Recent advances in proton exchange membrane water electrolysis. Chemical Society Reviews. 2023; 52(16): 5652-5683. doi: 10.1039/d2cs00681b
- 62. Cao J, Zhang W, Li Y, et al. Current status of hydrogen production in China. Progress in Chemistry. 2021; 33(12): 2215-2244. doi: 10.7536/PC201128
- Tonks L, Langmuir I. A General Theory of the Plasma of an Arc. Physical Review. 1929; 34(6): 876-922. doi: 10.1103/physrev.34.876

- 64. Liu L, Zhang Z, Das S, et al. LaNiO<sub>3</sub> as a precursor of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for reverse water-gas shift in DBD plasma: Effect of calcination temperature. Energy Conversion and Management. 2020; 206: 112475. doi: 10.1016/j.enconman.2020.112475
- 65. Chung KH, Park YK, Kim SJ, et al. CO<sub>2</sub>-free hydrogen production by liquid-phase plasma cracking from benzene over perovskite catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. 2024; 52: 885-893. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.008
- Alharthi FA, Ababtain AS, Alanazi HS, et al. Synthesis of Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/rGO Nanocomposite for Photocatalytic Hydrogen Production. Inorganics. 2023; 11(3): 93. doi: 10.3390/inorganics11030093
- Zhang S, Liu D, Song L, et al. Significant improvement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic hydrogen generation by photothermic synergistic action and underlying mechanism. International Journal of Hydrogen Energy. 2023; 48(69): 26665-26675. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.279
- He B, Xiao P, Wan S, et al. Rapid charge transfer endowed by interfacial Ni-O bonding in s-scheme heterojunction for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> and imine production. Angewandte Chemie-International Edition. 2023; 62(50): e202313172. doi: 10.1002/anie.202313172
- Li J, Huang Z, Wang C, et al. Linkage effect in the bandgap-broken V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GdCrO<sub>3</sub> heterojunction by carbon allotropes for boosting photocatalytic H<sub>2</sub> production. Applied Catalysis B: Environmental. 2024; 340: 123181. doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123181
- 70. Li J, Wang X, Fang H, et al. Unraveling the role of surface and interfacial defects in hydrogen production to construct an allin-one broken-gap photocatalyst. Journal of Materials Chemistry A. 2023; 11(46): 25639-25649. doi: 10.1039/d3ta03079b
- 71. Chelvam K, Hanafiah MM, Woon KS, et al. A review on the environmental performance of various hydrogen production technologies: An approach towards hydrogen economy. Energy Reports. 2024; 11: 369-383. doi: 10.1016/j.egyr.2023.11.060
- 72. Das A, Peu SD. A Comprehensive Review on Recent Advancements in Thermochemical Processes for Clean Hydrogen Production to Decarbonize the Energy Sector. Sustainability. 2022; 14(18): 11206. doi: 10.3390/su141811206
- Demirbas A. Comparison of thermochemical conversion processes of biomass to hydrogen-rich gas mixtures. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2016; 38(20): 2971-2976. doi: 10.1080/15567036.2015.1122686
- 74. Preethi V, Kanmani S. Photocatalytic hydrogen production. Materials Science in Semiconductor Processing. 2013; 16(3): 561-575. doi: 10.1016/j.mssp.2013.02.001
- Wang L, Wang S, Zhou J, et al. A scientometric review: Biomass gasification study from 2006 to 2020. ACS Omega. 2022; 7(43): 38246-38253. doi: 10.1021/acsomega.2c05527
- 76. Yan L, He B, Pei X, et al. Design and comparisons of three biomass based hydrogen generation systems with chemical looping process. International Journal of Hydrogen Energy. 2014; 39(31): 17540-17553. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.115

## Review

# A brief review of hydrogen production technologies

## Yijun Zhang<sup>1</sup>, Yiman Xiao<sup>1</sup>, Siddig Abuelgasim<sup>2,3</sup>, Chenlong Liu<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, Sichuan Province, China
<sup>2</sup> School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu Province, China
<sup>3</sup> Department of Mechanical Engineering, University of Kassala, Kassala, Sudan

\* Corresponding author: Chenlong Liu, liucl@cuit.edu.cn

**Abstract:** As a result of the array of problems arising from the use of fossil fuels, it is necessary to develop and optimize alternative energy technologies. Despite hydrogen being an ideal form of energy, its primary source is still fossil fuels via conventional methods. Therefore, several hydrogen-production resources and techniques have been investigated, providing feasibility for clean and effective hydrogen production. This paper provided a mini-review of hydrogen production technologies, including renewable energy, chemical looping, water electrolysis, photocatalysis, and plasma.

Keywords: hydrogen energy; new energy utilization; hydrogen production technology; renewable energy