电解水制氢的多物理场建模与监控技术综述

胡可歲,李浩,王创,黄丹极,钟治垚,艾小猛,方家琨 (华中科技大学电气与电子工程学院,湖北武汉 430074)

摘要:电解水制氢设备中存在电流、温度、流速等多个物理量以能量和物质双重耦合的形式分布于电解槽内, 其高效运行离不开对内部多物理场的精确解析与协调控制。对电解水制氢设备中多物理场建模与调控技术 进行了系统性综述,系统揭示了电解水制氢设备内传热、传质、气液两相流等多物理过程的耦合机理,并依次 综述了各物理场的现有建模技术、研究瓶颈及发展趋势;同时,给电解槽施加磁场和光场可有效监测或调控 其内部的多物理过程,分别介绍了外加光场的流场监测原理以及外加磁场的调控技术。最后,总结了电解水 制氢设备内场建模与外场调控研究的关键技术与发展方向,以期为电解水制氢设备的多物理场研究的发展 提供指导。

 关键词:电解水制氢;多物理场;传热;传质;气液两相流;光场监测;磁场调控

 中图分类号:TQ116.2*1
 文献标志码:A

DOI:10.16081/j.epae.202310026

0 引言

氢能是未来重要的二次能源,在炼油、化工合成、冶钢等领域发挥着重要作用^[1]。全球每年的氢气需求超过9.4×10⁷t,而其中99%以上来自化石燃料制氢或工业副产氢,这些断裂C-H键制备氢气的技术将产生大量碳排放^[2]。在"双碳"目标的驱动下,绿氢的制取将成为氢能源产业链中的重要环节,其主要通过断裂O-H键获取氢气,因而能够实现零碳排放^[34]。电解水制氢技术是获取绿色氢能的主要方式之一^[5]。在未来综合能源系统中,电解水制氢技术不仅能够促进可再生能源消纳,更能充当电-气-热网耦合的能量路由器,成为能源系统中的重要元件^[67]。

自19世纪电解水现象被科学家发现以来,电解 水制氢技术已经经历了百余年的发展。在数百年的 发展过程中,涌现出数类不同的电解水制氢技术。 目前,技术就绪度较高的电解水制氢技术有3种:碱 性电解水制氢(alkaline water electrolysis,AWE)、质 子交换膜电解水制氢(proton exchange membrane water electrolysis,PEME)、高温固体氧化物电解制 氢(solid oxide electrolysis,SOE)^[8]。AWE是目前最 成熟的技术,其相对较低的建设成本使其得以在工 业制氢中规模化应用^[9]。PEME近年来快速发展,由 于其采用了高传导率的高分子聚合物隔膜和贵金属 基的催化材料,使得PEME的制氢效率与电流密度 相较于AWE大幅提升,但同时也增加了PEME的建

收稿日期:2023-07-05;修回日期:2023-10-13 在线出版日期:2023-11-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52177089) Project supported by the National Natural Science Foundation of China(52177089) 设成本^[10]。SOE目前仍然处于示范应用阶段,其极高的工作温度(700~1000℃)使得制氢效率相较于AWE和PEME有了进一步的提升。然而,高温带来的材料寿命衰减也成为SOE工业应用的主要难题^[11]。

对于采用不同技术路线的电解水制氢技术,设 备内部都存在多种能量形式的相互耦合与转换,因 而电-氢能量转换效率都受到多物理过程的影响。 文献[12]对比了3种电解水设备中的电化学反应、 传热、传质与流场耦合规律,并通过参数分析揭示了 多物理参数对各类电解水制氢设备效率的影响机 理:文献[13]对比了各电解水制氢技术路线的装配 结构与运行原理差异,并总结了工业级电解水制氢 设备内部的物质和能量耦合流动规律;文献[14]提 出了基于多物理场协调的SOE最大功率点跟踪模 型,重点分析了温度与水蒸气含量对SOE设备性能 的影响;文献[15]采用机器学习优化了光伏制氢系 统中的温度、流量等多物理参数,进而优化系统的能 量转换效率。而对于电解水制氢设备的多物理场模 型,目前少有文献对其进行统一梳理和系统综述。 文献[16]综述了电解槽中流场与电化学场耦合的建 模研究,重点关注低温电解水制氢设备中的气液两 相流对电化学过程的影响;文献[17]通过对比电解 槽与燃料电池的技术异同,重点介绍了PEME电化 学过程的建模,以及温度对电化学参数的影响规律; 文献[18]面向 PEME 控制建模,综述了 PEME 中电 化学过程及传热、传质过程的耦合关系及建模方法。

但上述文献大多仅针对电解水制氢中的部分物 理场,且对外场调控等新技术鲜有涉及。对多物理 场耦合框架的深入剖析,不仅可以揭示影响电解水 制氢设备高效运行的关键物理参数,更是提供了电 解水制氢设备应用从化工行业到能源行业的桥梁, 为电解水制氢设备在电力系统中的高效运行与控制 研究提供了理论基础。为此,本文综述了电解水制 氢研究领域的多物理场建模与调控技术,分为内场 协调和外场增强两部分。首先,通过电解水制氢设 备的运行原理介绍设备内部多物理场耦合机理及其 对设备性能的影响;然后,针对电解水制氢内部电化 学、传热、传质与气液两相流4种物理过程,依次综 述了现有研究中的主要建模方法和发展趋势;最后, 从内外场相互作用原理出发,分别介绍了基于光场 监测和磁场增强的电解水制氢设备外场调控机理及 其研究现状,并展望了电解水制氢外场调控的未来 发展方向。

1 多物理场耦合的电解水制氢设备

尽管各类电解水制氢技术的原理不同,但其系统主要结构和组成部件是相似的。电解槽作为发生电化学反应的核心部件,其正常的工作需要保证适当的反应温度、充足的电解液供给以及氢氧气的分类收集。因此,电解水制氢装置包含热交换器、循环泵、气液分离器等辅助装置。在电解水制氢装置运行时,电解液在循环泵的驱动下在水路中循环,首先进入电解槽发生电化学反应,和电化学反应产生的氢气与氧气一同流出。随后,阴阳两极的气液混合物分别经气液分离器排出产生的气体,电解液则汇聚后进入热交换器维持温度稳定,并进入下一轮循环^[13]。工业级电解水制氢设备结构如图1所示。







由上述介绍可知,电解水制氢设备中存在多种 能量形式的相互耦合,其中热能、机械能、电能相互 影响,并在电解槽中转换为氢能。因此,电解水制氢 设备的运行性能与制氢效率都受到装置内部多物理 场的影响。电解水制氢设备中的多物理场耦合关系 如图2所示。对于电化学过程而言,电极催化性能 受到温度的显著影响,由于高温能够降低电化学反 应的活化能,因而在相同电压下,电解电流密度将随 着温度的升高而提升。此外,对于低温电解水技术, 气泡覆盖导致的电极有效面积降低是影响电化学反 应性能的另一重要因素;对于高温电解水技术,水蒸 气、氢气、氧气等物质的浓度决定了电极电势,进而 对电化学过程产生显著影响^[19]。另一方面,电流密 度场又决定着温度、物质与气泡的生成速率。因此, 电化学过程与其他3个物理场均存在双向耦合。除 此之外,流速还决定了物质与热量的对流强度,因而 流场还与浓度和温度场间存在耦合关系^[12]。



图 2 电解水制氢设备中的多物理场耦合框架 Fig.2 Framework of coupled multiphysics fields in power-to-hydrogen device

利用外加物理场对内场的监测与调控是电解水 制氢设备多物理场研究的重要部分,如图2所示。 其中,采用光场对电解槽内部的气液两相流进行观 测以实现仿真验证、利用外加磁场的方法引发宏观 与微观的磁对流以加速气泡脱附等,都是目前电解 水制氢领域的研究热点。围绕电解水制氢设备中的 多物理场耦合框架,下面将依次介绍电解水制氢内 场建模方法与外场调控机理,相关综述文献如附录 A表A1所示。

2 内场建模方法

2.1 电解槽内场分布

本节以碱性电解槽为例,首先介绍电解槽内部 的多物理场分布,如图3所示。在外加电压的作用 下,流道内的电解液中的氢氧根离子在电极表面发 生电化学反应,在阴阳两极分别生成氢气与氧气。 同时,阴阳两极间建立电解电流密度场。沿着流道 的方向,电解液中的离子浓度降低,同时电极表面的 气泡浓度增加,从而阻碍了电解液与电极的接触,因 此电解电流密度沿着流场的方向逐渐降低。下面将 依次介绍电解槽内部的各物理场建模方法。

2.2 电化学模型

对于不同技术路线的电解水制氢设备,其电化 学原理是统一的。下面对电解水制氢设备电化学模 型进行综述。

2.2.1 稳态模型

电化学模型描述电解槽的外加电压与电极电流 密度的关系,反映了电化学反应中存在的多种电化 学现象。基于电化学原理,可将电解槽的电压U。描 述为各电压之和,即:

$$U_{c} = U_{r} + U_{a,a} + U_{a,c} + U_{o}$$
(1)



式中: U_r 为可逆电压; $U_{a,a}$ 为阳极极化过电压; $U_{a,c}$ 为 阴极极化过电压; U_a 为欧姆过电压。

可逆电压*U*,指的是发生电化学反应所需的最小 电压,该电压随温度和压强的变化而变化,由能斯特 方程决定:

$$U_{\rm r} = U_{\rm r}^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\rm H_2} \sqrt{p_{\rm O_2}}}{\alpha_{\rm H,0}}$$
(2)

式中: U_r^0 为标准可逆电压;R为气体普适常数;T为 温度;F为法拉第常数; p_{H_2} 和 p_{O_2} 分别为氢气和氧气 的压强; α_{H_0} 为催化剂水活度。

在高温电解水中,水蒸气与氢气、氧气的混合物 分别在阴极和阳极催化层内流动,由式(2)可知,各 气体的物质的量浓度(以下简称"浓度")将显著影响 电极平衡电势。因此,在高温电解水中,对传质过程 的研究十分重要^[20]。而在低温电解水制氢设备中, 由于水以液态形式存在,在催化层完全浸润的假设 下,可认为可逆电压近似等于标准可逆电压。在 298 K下,标准可逆电压值为1.229 V。标准可逆电 压是温度的函数,随温度升高而降低,通常利用经验 公式对其进行建模,即^{[21-22}]:

$$U_r^0(T) = 1.229 - 8.5 \times 10^{-4}(T - 298)$$
(3)

阴阳两极的极化过电压是造成电能损耗的重要因素之一,反映了电极活化所需要的能量。极化过电压与电流密度的关系由巴特勒-伏尔摩(Butler-Volmer, B-V)公式决定:

$$i = i_{0,x} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F U_{a,x}}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) z F U_{a,x}}{RT}\right] \right\} \quad (4)$$

式中:i为电流密度;i₀为交换电流密度;下标 x=a,c

分别代表阳极、阴极;α为电荷传递系数;z为电荷传 递数。

其中,交换电流密度反映了电极活化能力,升高 温度会降低反应的活化能,从而使电极活化能力增 强,该现象由阿伦尼乌斯公式描述^[23]:

$$i_0 = i_{0,r} \exp\left[-\frac{E_e}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \tag{5}$$

式中:*i*_{0,r}为参考温度*T*_r下的交换电流密度;*E*_e为活化能。式(5)是温度场影响电化学过程的主要机理。

在大电流密度下,B-V公式可简化为Tafel公式:

$$U_{a,x} = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i}{i_{0,x}} \tag{6}$$

在 B-V 公式的基础上,若假定电荷均匀传输的 前提下,电荷传递系数 α 为 0.5,则电极极化过电压 可由 B-V 方程显式地表达为^[24]:

$$U_{a,x} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,x}}\right) \tag{7}$$

可见,极化过电压与电流密度呈现双曲正弦函数关系。在低温电解槽中,气泡覆盖效应导致有效反应面积降低,计及气液两相流场耦合的B-V方程改写为^[25]:

$$U_{a,x} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left[\frac{i}{2i_{0,x} (1 - \phi_x)} \right]$$
(8)

式中: *\phi* * 为阴极或阳极催化层表面的气泡体积分数, 即气泡覆盖率。由式(8)可知,催化层表面的气泡覆 盖率越高,在相同电流密度下的极化过电压就越大, 电能损耗也越高。因此,低温电解槽中的气液两相 流建模及流道优化设计对电解水制氢效率有重要作 用。现有文献中对极化过电压的建模总结如表1 所示。

表1 极化过电压建模总结

Table 1 Summary of modeling of

activation overvoltage

文献	电解水制氢技术路线	极化过电压建模公式
[14]	SOE	式(7)
[20]	PEME	式(6)
[22]	AWE	式(7)
[23]	PEME	式(6)
[24]	PEME	式(7)
[25]	AWE	式(8)
[26]	PEME	式(7)

欧姆过电压反映了电解槽等效电阻导致的电能 损耗,对于工业级紧凑装配的电解槽,其欧姆损耗主 要来源于隔膜,由欧姆定律描述为:

$$U_{o} = \frac{i}{\sigma_{m}}$$
(9)

式中:*σ*_m为隔膜电导率。

对于不同的电解水技术路线,隔膜的导电机理

和电导率均存在差异。对于PEME,其采用高分子 聚合物质子交换膜,电导率取决于膜质子传导率,而 AWE隔膜导电机理为浸润KOH溶液导电,其电导 率除与温度有关外,还取决于KOH溶液的浓度。对 于PEME质子交换膜,常采用的电导率 σ_{PEM} 估算公 式为^[24,26]:

$$\sigma_{\rm PEM} = 0.005\ 139\lambda - 0.032\ 6 \times \left[1\ 268 \times \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] (10)$$

式中: λ 为质子交换膜含水量。

对于AWE电解水,其电导率 σ_{AWE} 通常采用如下 经验公式^[27]:

 $\sigma_{\rm AWE} = -2.04m - 0.002\ 8m^2 + 0.005\ 332mT +$

207.2*mT*⁻¹+0.001 043*m*³ (11) 式中:*m*为KOH溶液质量分数。

由式(11)可以得到,当KOH溶液质量分数为 30%时电导率最大,此时电解槽的欧姆过电压低。 因而工业级碱性电解槽中,通常选用30%KOH溶液 作为电解液。

2.2.2 动态模型

在电力系统的研究中,通常关注电气一次设备的动态响应能力。尽管目前的电解水制氢设备大多 采用稳定的直流电进行电解,但其启动及停机过程 的电化学暂态过程依然对设备性能及寿命有显著影 响。现有的电化学暂态模型研究中,启停过程的电 化学过程建模通常建立为电阻与电容串并联的一阶 电路模型^[28-29]。其中电容用于模拟电极与电解液表 面之间存在的电势差,又称"双电层效应"。当电解 槽运行时,二者之间的电势差随运行电压的增加而 增加,这个过程正是由 B-V 公式描述的电极极化过 程。在启动时,外加电源为电容充电,从而出现电流 的阶跃响应特性;而停机时,电容则通过水路进行放 电。该过程不仅使电解槽的暂态响应变慢,还会导 致反向电流等有害现象^[28]。

与基于电化学原理建立的稳态模型相比,基于 电路分析的动态模型是经验性的。受电极极化非线 性的影响,电路参数往往与电解槽的运行工作点相 关。因此,该模型中的电路参数,尤其是电容数值的 确定通常基于实验数据拟合得到,而无法从物理原 理计算得到,这也是目前基于电路分析的动态模型 存在的缺陷之一。由于缺少基于物理原理的电化学 动态建模,目前对于电解水制氢设备的电化学暂态 机理还有待进一步的研究。

2.3 传热模型

无论是对于高温电解槽还是低温电解槽,温度 对电解水制氢过程都具有显著影响,不仅体现在对 催化材料活化程度的影响(式(5)),还体现在对设备 中其他物理场的参数,如电解液粘度、气体密度等的 影响。传热模型用于分析电解槽中热传导、热对流 等物理过程对温度场的影响。

2.3.1 集总参数建模

电解水制氢设备的传热模型通常采用集总参数 建模,即假定电解槽为等温的。

$$C_{\rm p} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = Q_{\rm e} - Q_{\rm a} - Q_{\rm c} \tag{12}$$

式中:C_p为电解槽恒压摩尔热容;Q_e为电化学热功 率;Q_a为与环境的自然对流换热功率;Q_e为热交换器 散热功率。

电化学热是电解槽中的主要热源,基于电化学 原理的电化学热功率计算公式为^[30-32]:

$$Q_{\rm e} = nI \left(U_{\rm c} - U_{\rm t} \right) \tag{13}$$

式中:n为电解电堆串联的槽数;I为电流;U,为热中 性电压。热中性电压的定义为:当电解槽工作在该 电压时,电化学过程刚好能够维持温度平衡,从热力 学的角度,此时电化学产热量刚好与电化学吸热量 相等。研究表明,热中性电压几乎不随温度和压强 变化,通常为1.48 V。

自然对流换热是散热的主要方式之一,换热功 率通常估算为^[33]:

$$Q_{a} = hA(T - T_{a}) \tag{14}$$

式中:h为自然换热系数;A为电解槽换热面积;T_a为 环境温度。式(14)表明:换热功率与环境的自然散 热速率与环境温差成正比。自然换热系数不仅与换 热材料有关,还与换热面的空间位置相关^[34]。因此, 文献中的换热系数通常为基于实验测量得到^[33-34]。

当大型电解槽运行在足够大的功率时,仅靠自然散热无法维持温度稳定,因此热交换器将额外进行制冷。热交换器的散热功率通常基于对数平均温差(logarithmic mean temperature difference,LMTD)^[35] 计算,即:

$$Q_{c} = hA_{c} \frac{\Delta T_{1} - \Delta T_{2}}{\ln\left(\Delta T_{1} / \Delta T_{2}\right)}$$
(15)

式中: A_a 为热交换器散热面积; ΔT_1 与 ΔT_2 分别为热 交换器入口与出口处电解液温度与冷媒之间的 温差。

集总参数的传热模型通常用于设备层面的温度 分析,忽略设备内部温度场的分布差异,而重点关注 设备与外界的能量交换。因此,集总参数传热建模 广泛应用于电解水制氢设备能量管理、效率分析、温 度控制等研究领域^[31-32,36]。

2.3.2 电解槽内的温度场建模

在对电解槽内部结构的研究中通常需要分析电 解槽内部的温度场分布规律,从而预测材料坏点、估 算寿命或优化槽内结构。对温度场的建模通常基于 如下偏微分方程形式的能量守恒方程:

$$\rho C_{\rm p} \frac{\partial T}{\partial t} = Q_{\rm e} - \nabla (-h \nabla T) - \rho C_{\rm p} V \nabla T \qquad (16)$$

式中:p为流体密度;V为流速。式(16)包含4项,从 左到右依次为:温度积累项、电化学热源项、热传导 散热项、热对流散热项。通过对比集中参数模型式 (12)与分布参数模型式(16),可以看出分布参数模 型增加了对流传热项,该项反映了局部流场带来的 加速散热,在宏观上则体现为式(12)中的热交换器 散热功率。

由于存在空间微分算子,分布参数的传热模型 求解结果很大程度上取决于几何拓扑与边界条件。 对于电解水制氢设备中复杂的几何结构,在适定的 边界条件下,式(16)通常由数值计算软件进行求解, 从而得到电解槽内部的温度场分布^[33]。温度场建模 总结如表2所示。

表2 温度场建模总结

Table 2 Summary of thermal model

文献	电解水制氢 技术路线	传热模型类别	研究内容
[14]	SOE	集总参数建模	温控设计
[15]	PEME	集总参数建模	温控设计
[30]	AWE	集总参数建模	温度参数分析
[31]	PEME	分布参数建模	温度场分析
[32]	AWE	集总参数建模	温控设计
[33]	PEME	分布参数建模	流场设计
[36]	PEME	集总参数建模	温控设计

2.4 传质模型

传质模型在高温电解槽(SOE)与低温电解槽 (AWE、PEME)中存在显著差异。电解槽传质过程 的研究分为两大类:一类是低温电解槽中的跨膜传 质,另一类是高温电解槽中多孔介质内的传质。前 者通过跨膜传质揭示氢气渗透规律,后者通过浓度 场对高温电解槽的电解性能产生影响。

2.4.1 低温电解水制氢跨膜传质

低温电解槽中的气体跨膜运输现象是限制电解 槽低载运行范围的主要因素之一。由于隔膜选择性 是非理想的,运行过程中会出现阴极氢气跨膜运输 至阳极的现象。若阳极渗透氢气的浓度超过额定 值,则将引发安全隐患^[37]。对AWE与PEME中的气 体跨膜运输进行建模能够用于分析氢气渗透规律, 从而确定电解槽工作点范围。

由于隔膜的选择性,一般认为只有溶解于液相 中的气体组分能够通过跨膜扩散,扩散通量由菲克 定律描述,即:

$$N_{\rm H_2} = -D_{\rm e} \nabla c_{\rm H_2} \tag{17}$$

式中: N_{H_2} 为氢跨膜扩散通量; D_e 为有效扩散系数; c_{H_2} 为溶解氢组分的浓度^[38]。

由于隔膜为多孔介质,气体在多孔介质中的扩 散受到介质孔隙率与渗透率的影响,有效扩散系数 与自由扩散系数的关系为:

$$D_{e} = \frac{\varepsilon_{p}}{\tau_{p}} D_{0}$$
(18)

式中: ε_p 为多孔介质孔隙率; τ_p 为多孔介质渗透率; D_0 为氢组分的自由扩散系数。

氢组分在水中的浓度由亨利定律决定,描述为 气体在水中的溶解浓度与气体分压成正比。考虑水 蒸气在气相组分中的饱和蒸汽压,亨利定律可表 示为:

$$c_{\rm H_2} = S_{\rm H_2} \left(p - p_{\rm H_2O} \right) \tag{19}$$

式中: S_{H_2} 为氢气在水中的溶解度; p为阴极压力; $p_{H,0}$ 为水蒸气的饱和蒸汽压。

由式(17)—(19)即可得到氢气的跨膜运输量, 进而确定电解水制氢设备的工作范围^[39-40]。

2.4.2 高温电解水制氢流道传质

不同于低温电解槽中存在的气液两相流,SOE 工作在700~1000 ℃ 的高温,此时水以气态形式输 入电解槽发生电化学反应,同时在多孔电极层存在 水蒸气与氢气、氧气的混合流动。该过程通常由传 质模型描述。

不同于低温电解槽中液态水含量远大于其他组分,高温电解槽中水蒸气与氢气、氧气的浓度是相当的,此时无法再使用菲克定律描述各物质的传递。 在高温电解槽中,通常采用麦克斯韦-斯蒂芬(Maxwell-Stefan,M-S)扩散定律来描述二元气体组分在多 孔介质中的传递^[41-42],即:

$$-c\nabla x_{k} = \frac{1}{D_{e,k-j}} \Big(x_{j} N_{k} - x_{k} N_{j} \Big)$$
(20)

式中:c为物质总浓度; x_k 和 x_j 分别为物质k和物质j的质量分数; $D_{e,k-j}$ 为物质k与物质j的扩散系数; N_k 和 N_j 分别为物质k和物质j的局部传质通量。由于式(20)中存在空间导数,因此其求解依然通常采用数值计算,且取决于边界条件。

在多孔电极表面,存在着水蒸气的消耗与氢气、 氧气的生成,物质消耗和生成速率与电化学反应速 率成正比,由法拉第定律描述为:

$$N_k = \frac{i}{zF} \tag{21}$$

式(21)不仅用于高温电解槽传质模型与电化学 模型的耦合,还将用于低温电解槽中气液两相流模 型与电化学过程的耦合,如图2所示。电解槽传质 建模总结如表3所示。

2.5 气液两相流模型

气液两相流是低温电解槽(AWE、PEME)中影 响制氢效率的关键物理过程之一。纳维-斯托克斯 (Navier-Stokes,N-S)方程是描述流体流动规律的重 要物理方程,但N-S方程没有解析解,且电解槽内用 以解析流场的N-S方程涉及气、液两相流体,故通常 采用3种建模方法,分别为双欧拉模型、混合物模型

表3 传质建模总结 Table 3 Summary of mass transfer model

Table 5	Summary of mass	transfer model
文献	电解水制氢技术路线	传质模型
[12]	AWE / PEME	菲克定律
[37]	PEME	菲克定律
[38]	PEME	菲克定律
[39]	PEME	菲克定律
[40]	PEME	菲克定律
[41]	SOE	M-S扩散定律
[42]	SOE	M-S扩散定律

与欧拉-拉格朗日模型。另一方面,设备与系统层级的研究对模型数学性质有较高的需求,因而也出现 了简化的气液两相流模型,以面向系统层级的研究。 气液两相流中的主要参数如附录B表B1所示。

2.5.1 双欧拉模型

双欧拉模型的控制方程见附录B式(B1)。双欧 拉模型采用均匀混合假设,在流动空间中分别建立 液相与气相的N-S方程,并在动量方程中加入摩擦 拖曳力(简称为曳力)模型反映相间的动量传递,对 于双欧拉模型而言,相间动量传递机理对模型精度 有显著影响。一般地,气相与液相之间的曳力是主 要的相间动量传递方式。除此之外,不同文献也对 相间动量传递机理做了进一步的补充,如文献[43] 考虑了曳力、浮力和气相扩散力,而文献[44]考虑了 曳力与湍动力。

尽管双欧拉模型因采用了2套N-S方程而具有 最高的物理精度,但目前尚无统一的曳力模型。同 时,双欧拉模型的求解面临着较大的难题。由于电 解槽中的流道多为狭长结构,而液相流场的壁边界 是气相流场的通量边界,因而在壁边界层附近,难以 画出兼顾气、液流场的网格,这使得双欧拉模型的收 敛性较差。

2.5.2 混合物模型

混合物模型的控制方程见附录B式(B2)、(B3)。 混合物模型将双欧拉模型进行简化,只建立1套N-S 方程,通过平均思想将气液混合物视为一相,该相的 参数由气液参数平均值确定。作为简化的双欧拉模 型,混合物模型依然面临边界层网格的问题,但由于 只求解1套N-S方程,其收敛性较双欧拉模型有所 提升^[45]。

2.5.3 欧拉-拉格朗日模型

欧拉-拉格朗日模型的控制方程见附录B式 (B4)。欧拉-拉格朗日模型将气相与液相的流动置 于不同的参考系中分别建模,将液相视为连续相,其 流动采用单相N-S方程建模;将气相视为没有体积 的离散质点,采用牛顿第二定律确定气相质点的流 速与分布规律。该方法将气相视为质点,从而解决 了双欧拉模型中边界层网格难以划分的难题。然 而,该方法对气泡成核点的确定往往是经验性的,这 使得求解结果大幅依赖于对网格的剖分[46]。

2.5.4 面向设备与系统的简化模型

上述3种气液两相流模型都具有高度非线性的特征,难以获得解析解,因而求解都依赖于计算流体力学(computational fluid dynamics,CFD)方法,如有限元法或有限体积法。这种计算以占用大量内存和求解时间为代价换得全流道中流场的高精度解。在系统层面的研究中,通常需要模型有较好的数学性质以完成系统联合仿真与优化。因此,需要推导不依赖CFD方法的气液两相流简化模型。

文献[47]基于平行壁间的稳定流动的解析解出 发,通过引入气泡层的概念,将二维全域的气泡体积 分数求解降维至气泡层内的一维求解,再联合连续 性方程即可得到求解气泡覆盖率的线性气液两相流 模型。

$$\begin{cases} v_{\rm b} = \frac{4v}{X^2} \Delta x \left(X - \Delta x \right) \\ \rho_{\rm g} \left(\frac{\partial \phi_{\rm g}}{\partial t} + \frac{\partial (\phi_{\rm g} v_{\rm b})}{\partial y} \right) = Q_{\rm g} \end{cases}$$
(22)

式中:v为流速大小; ρ_{g} 为气相密度; ϕ_{g} 为气相体积分数; Q_{g} 为气相生成速率;y为距离入口的高度; v_{b} 为气 泡层内的气液两相流速; Δx 为气泡层厚度;X为流道 宽度。在该模型中,气泡层厚度的选取对求解结果 有显著影响。通过灵敏度分析选取合适的气泡层厚 度后,该模型以小幅牺牲物理精度的代价,大幅提升 了数学性质。该模型摆脱了对CFD方法的依赖,能 用于与电力系统的联合仿真。

2.6 总结与展望

工业级电解槽内部多物理场相互耦合,共同影 响电化学运行参数,进而决定着电解水制氢设备的 效率与性能。对于电化学模型本身而言,尽管稳态 模型已经有了成熟的研究,电化学暂态过程的建模 与分析依然停留在基于参数拟合的电路建模,对电 解水制氢设备暂态过程机理的揭示还有待深入研 究;传热暂态是电解槽冷启动性能的决定因素,传热 过程的建模从热物理底层出发,在集总参数建模与 温度场分析这2个研究领域都有了成熟的发展,其 中最重要的环节为系统自然换热系数的测定;传质 模型在低温、高温电解这2个研究领域出现了明显 差异,这主要是由不同电解技术本身的多物理关系 决定的,低温电解中跨膜传质是影响电化学的主要 因素,而高温电解中混合气体的多孔传质对电化学 过程有重要影响;气液两相流作为低温电解槽中影 响电化学过程最为显著的物理过程之一,目前仍然 存在微观机理不明、参数难以测定、难以实验验证等 困难,主流模型也存在着依赖CFD方法的问题,难 以应用于系统层面的研究,有关气液两相流的建模 仍然亟待进一步的研究。

3 外场监测与调控机理

电解槽内部存在电化学过程、传质、传热与气液 两相流相互耦合,共同对电解水制氢效率产生影响。 针对对电解水制氢效率影响最为显著的气液两相 流,采用外加光场对电解槽内部的流场进行监测,不 仅能够解决紧凑结构下流场难以观测的问题,还能 指导工业级电解水制氢设备的流场设计,从而提高 电解水制氢效率。此外,最近的研究表明:在特定方 向施加磁场不仅能够调控电解槽内部的气液两相 流,改善气泡的堆积现象,还会促进铁磁性催化材料 的催化性能,从而提升电解水制氢效率。下面将介 绍外加光场监测与磁场调控的机理和研究现状。

3.1 光场监测

3.1.1 工业级电解槽中流场的原位观测

气液两相流场对低温电解槽的性能有显著影 响,为实现电解水制氢装置中流场的监测,往往需要 采用外加光场的方式。对于工业级紧凑结构的电解 槽中的狭长流道而言,通常在电极板上开小块透明 小窗进行监测,如图4所示。透明小窗通常采用聚 碳酸脂板、硼硅酸盐玻璃等透明导电材料。测量系 统电激光源、高速摄像机和上位机组成。在上位机 的控制下,激光源以一定的频率发射激光,照射电解 槽内的流场。在同步脉冲信号的控制下,高速摄像 机同时记录流场内气泡的分布,并将拍摄图像上传 至上位机,从而实现对工业级电解槽内流场的实时 监测^[48]。



图4 光场监测原理示意图

Fig.4 Schematic diagram of optical imaging

在获得一系列成像图像后,通过测速技术对其中的气泡进行测速。现有2种两相流测速技术:粒子追踪测速(particle tracking velocimetry, PTV)与粒子图像测速(particle image velocimetry, PIV)^[49]。PTV采用拉格朗日测量方法,跟踪单个气泡的运动轨迹并进行测速,即:

$$v = \lim_{dt \to 0} \frac{\sqrt{(dx)^2 + (dy)^2}}{dt}$$
(23)

式中:dx和dy分别为相邻图像间气泡在x方向和y 方向的位移;dt为相邻图像的时间间隔。当气泡含 量过高时,很难清晰地识别每个气泡在图像中的位置。因此,PTV通常应用于低电流密度、低含气率的电解槽中^[50]。

PIV 是一种欧拉测量方法,往往采用相关性分析计算相邻图像间的气泡相关性,该方法主要基于数字快速傅里叶变换,在含气率较高的场景下依然可以获得高分辨率的速度场^[51]。目前有关电解槽内流场监测的文献采用的方法如表4所示。

表4 电解槽两相流光场监测方法总结

 Table 4
 Summary of velocimetry of diphasic

 flow in electrolytic cell

10W	ın	electrolytic	c ce

测速方法	成像方法	文献
PIV	光学成像	[46]
PTV	光学成像	[52]
PIV	光学成像	[53]
—	光学成像	[54]
_	中子成像	[55]

3.1.2 基于微流控平台的流场监测与优化

由前述介绍可知:在紧凑结构的工业级电解槽 上进行原位观测不仅需要大量附加设备,还需要对 电解槽的电极板进行改造。此外,由于工业电解槽 的结构加工与装配工艺复杂,在工业级电解槽上进 行流场优化设计往往会导致时间与金钱成本增加。 为此,基于微流控平台的电解槽流场监测与设计得 到广泛关注^[56]。该平台基于流体力学相似原理,将 工业级电解槽的几何尺寸等比例缩小至厘米级的微 流控芯片上,通过在该平台上测试流场的无量纲数 (如雷诺数、马赫数等),即可推断在相同无量纲数条 件下实际电解槽中的流场特性^[57-58]。

微流控平台的流场监测系统由外加光源、高速 摄像机、上位机、物镜与目镜组成^[38]。由于实验室中 微流芯片的尺寸通常在厘米级,因此需要额外加入 一组光学放大镜进行微流观测。由于微流控芯片采 用全透明材料制造,因而可以实现全方位、多角度观 测流道内的气液两相流。可见,基于微流控平台的 电解槽流场研究不仅使流场监测变得更加灵活,还 极大降低了流场优化设计的时间与金钱成本。在微 流控平台上,文献[59]对比了不同的流道对电解槽 气液两相流场分布的影响,并通过观测不同雷诺数 下的流场特性指导工业级电解槽内运行参数的优 化。微流控技术为电解水制氢设备的物理场观测提 供了一种高效且经济的解决方案,有望成为电解槽 流场研究领域的一项关键技术。

3.2 磁场调控

近年来,外加磁场调控以提高电解水制氢效率 的研究受到越来越多的关注,是一种新型外场调控 技术。外加磁场不仅能够通过影响催化材料结构而 直接影响电化学反应,还能引发磁流体效应,加速气 泡脱附以减少气泡覆盖效应造成的效率下降。 3.2.1 磁场对催化材料的影响

催化材料的性能是决定电解水制氢效率的重要因素之一。材料科学研究领域的成果表明,通过外加磁场,可以控制催化材料中间体的自旋状态,从而提高电解水制氢效率。其中,发生于阳极的析氧反应(oxygen evolution reaction,OER)是制约电解效率提升的主要因素。为此,文献[60]提出将铁磁性催化材料应用于碱性电解槽的阳极催化层以提升制氢效率,在恒定磁场下,铁磁性催化材料如CoFe₂O₄等可以通过自旋极化,与吸附氧发生快速的自选电子交换,从而促进OER过程。实验结果表明,外加磁场的调控作用能够使电极过电势降低20%以上,从而大幅提升电解水制氢效率。

然而,铁磁性催化材料的规模化制备面临着的 重大难题主要在于需要高密度的原位活性点^[60]。为 此,文献[61]提出了一种可宏量制备的Ni / MoS₂铁 磁性催化材料。通过在纯水和海水2种电解环境下 的实验测试表明:在0.5 T的外加磁场强度下,该催 化材料能够带来近3倍的电流密度提升。

面向磁场增强的新型电解水制氢催化材料正成 为材料领域的研究热点,研制高催化活性、高电化学 稳定性、高电导率、可宏量制备的OER催化剂,是材 料领域亟待突破的核心难题,也是实现电解水制氢 效率跨越性提升的关键技术。

3.2.2 磁场引发的微观磁对流

通过外加磁场产生的洛伦兹力增强电解液的局部流动,这种微观对流现象有助于电极表面气泡的 脱附。在垂直于电极板的方向上施加磁场,与电场 线平行。在没有气泡覆盖的区域,电场线平行于磁 感线,因而没有洛伦兹力。然而在气泡覆盖区域,由 于氢气泡的绝缘特性,电场线在局部会发生畸变。 根据左手定则,此时局部会产生角向洛伦兹力,这将 导致环绕气泡的局部流动,又称为微观磁对流^[62]。

在微观磁对流的影响下,气泡顶端与底端将产 生局部压强差。在这种局部压强差的影响下,气泡 会受到垂直于并远离电极表面的"吸力"作用,加速 气泡的脱附,进而增加电极表面的有效反应面积,提 高电解水制氢的效率^[62]。

3.2.3 磁场加速电解液宏观流动

若将外加磁场的方向改为垂直于电场线,则将 产生宏观的洛伦兹力。此时,洛伦兹力方向与电解 液宏观流动方向一致,从而加速电解液的流动,并促 进电极表面的气泡脱附,从而降低气泡覆盖效应造 成的影响。

文献[63]基于光场监测方法测量了外加磁场对 电极表面流场的加速作用。由于气泡的存在,在电 极表面的低密度气液混合物在磁场中会具有更高的 速度。在大电流密度下,外加磁场能更显著地提升 电解槽性能,主要有2个原因:一是大电流密度下电 极表面的气泡体积分数增大使气液混合物的密度进 一步降低,从而导致局部气泡脱附速率增加;二是在 大电流密度下产生的大型气泡不稳定流动会引发局 部湍流,加速电极表面的传质过程,从而提升电化学 效率。

文献[64]在PEME实验平台上测试了这种外加 磁场调控技术的有效性。相比于不加磁场的运行工 况,外加0.5T的磁场使电解槽的电流密度提升了 33%。此外,由于降低了阳极侧OER催化剂与生成 氧气的接触时间,外加磁场调控的方法还有望延长 PEME的使用寿命,带来显著的经济效益。

3.3 总结与展望

外场监控是电解水制氢多物理场领域正在快速 发展的研究之一。对于低温电解槽中对电化学过程 有显著影响的气液两相流场,通过激光成像与测速 技术进行监测,能够从实验的角度对气液两相流模 型进行校验,从而克服流场建模难以实验验证的难 题。外加磁场调控是一项新兴技术,在特定的方向 上施加磁场,不仅对催化材料性能具有增强作用,更 能从宏微观角度改善电解槽内部的气液两相流场, 减少气泡效应带来的电解水制氢效率降低等问题。 磁控电解水技术有望成为高效电解水制氢技术研究 领域的关键环节。

4 结论

本文对电解水制氢设备多物理场建模与调控技术的研究现状进行了综述,基于电解槽内部的多物 理过程,首先介绍了电解水制氢设备的多物理场耦 合框架。在设备内部,传热、传质以及气液两相流过 程相互耦合,共同对电化学过程产生影响:

1)温度场通过影响电极催化材料活性而影响电 解水制氢效率;

2)气液两相流场带来的气泡覆盖效应将导致电 极有效面积降低,从而使电化学效率下降,这是低温 电解槽中影响制氢效率的主要物理过程;

3)对于传质过程,低温电解槽中的跨膜传质是 决定电解槽运行参数的主要因素之一,而高温电解 槽中混合气体的多孔传质通过能斯特方程与电极电 势耦合,对高温电解水制氢的速率与能量转换效率 产生显著影响。

通过对电解水制氢内部电化学模型、传热模型、 传质模型、气液两相流模型及外场调控技术的综述, 可以得出以下结论。

1)目前传热、传质以及电化学稳态建模都从物 理底层出发有了成熟的研究,而电化学暂态建模面 临机理不明的难题,通常为经验公式建模,从物理化 学底层出发的理论模型目前仍然缺失。

2)气液两相流作为低温电解槽中影响电化学过 程最为显著的物理过程之一,目前仍然存在微观机 理不明、参数难以测定、难以实验验证等困难,主流 模型也存在着依赖CFD方法的问题,难以应用于系 统层面的研究,有关气液两相流的建模仍然亟待进 一步的研究。

3)针对低温电解槽中的气液两相流,采用激光 成像与测速技术进行监测,不仅为目前气液两相流 模型难以实验验证的难题提供了一种解决思路,还 能够从实验层面促进气液两相流建模的发展;目前, 电解槽的流场监测系统仍需面向高适应性、高灵活 性与高精度与进一步发展。

4)外加磁场对电化学与气液两相流2个物理场 的调控,不仅对催化材料性能具有增强作用,还能从 宏微观角度改善电解槽内部的气液两相流场,减少 气泡效应带来的电解水制氢效率降低等问题。进一 步挖掘外加磁场对材料、流场及其他物理场的相互 作用机理成为提升电解水制氢效率的关键科学问题 之一。

5)目前,电解槽外场调控的研究仍然停留在实 验室阶段,不仅需要加强与电解槽内场建模研究的 耦合,还需面向工业级电解水制氢系统的应用,亟待 更加深入的研究。

综上所述,本文对电解水制氢设备内场建模与 外场监控机理进行了系统性梳理,以期促进电解水 制氢设备多物理场研究领域的快速发展。

附录见本刊网络版(http://www.epae.cn)。

参考文献:

- [1] 左冠林,郭红霞,林文智,等.考虑低碳制氢的微电网优化配置 [J].电力自动化设备,2023,43(2):9-18.
 - ZUO Guanlin, GUO Hongxia, LIN Wenzhi, et al. Optimal configuration of microgrid considering low-carbon hydrogen production[J]. Electric Power Automation Equipment, 2023, 43(2): 9-18.
- [2] 云点道林. 2023 中国氢能源产业-氢制备深度研究报告[R]. 北京:云道资本,2023.
- [3] 李天格,胡志坚,陈志,等. 计及电-气-热-氢需求响应的综合能源系统多时间尺度低碳运行优化策略[J]. 电力自动化设备,2023,43(1):16-24.
 LI Tiange,HU Zhijian,CHEN Zhi,et al. Multi-time scale low-

carbon operation optimization strategy of integrated energy system considering electricity-gas-heat-hydrogen demand response[J]. Electric Power Automation Equipment, 2023, 43(1): 16-24.

[4] 韩子娇,李正文,张文达,等. 计及光伏出力不确定性的氢能综合能源系统经济运行策略[J]. 电力自动化设备,2021,41 (10):99-106.

HAN Zijiao, LI Zhengwen, ZHANG Wenda, et al. Economic operation strategy of hydrogen integrated energy system considering uncertainty of photovoltaic output power[J]. Electric Power Automation Equipment, 2021, 41(10):99-106. [5]陈锦鹏,胡志坚,陈颖光,等.考虑阶梯式碳交易机制与电制氢的综合能源系统热电优化[J].电力自动化设备,2021,41(9): 48-55.

CHEN Jinpeng, HU Zhijian, CHEN Yingguang, et al. Thermoelectric optimization of integrated energy system considering ladder-type carbon trading mechanism and electric hydrogen production[J]. Electric Power Automation Equipment, 2021, 41 (9):48-55.

- [6] 尹文良,刘琳,张存山,等. 含制氢储能的混合传动风电系统建模与运行特性分析[J]. 电力自动化设备,2020,40(10):64-70.
 YIN Wenliang,LIU Lin,ZHANG Cunshan, et al. Modeling and operation performance analysis of hybrid drive wind power generation system with hydrogen energy storage [J]. Electric Power Automation Equipment,2020,40(10):64-70.
- [7] 蔡钦钦,肖宇,朱永强. 计及电转氢和燃料电池的电热微网日前经济协调调度模型[J]. 电力自动化设备,2021,41(10):107-112,161.

CAI Qinqin, XIAO Yu, ZHU Yongqiang. Day-ahead economic coordination dispatch model of electricity-heat microgrid considering P2H and fuel cells [J]. Electric Power Automation Equipment, 2021, 41(10):107-112, 161.

- [8] BUTTLER A, SPLIETHOFF H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: a review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 82(2):2440-2454.
- [9] DAVID M,OCAMPO-MARTÍNEZ C,SÁNCHEZ-PEÑA R. Advances in alkaline water electrolyzers: a review[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 23(12): 392-403.
- [10] KUMAR S S, HIMABINDU V. Hydrogen production by PEM water electrolysis-a review [J]. Materials Science for Energy Technologies, 2019, 2(3):442-454.
- [11] ZHANG W,YU B. Development status and prospects of hydrogen production by high temperature solid oxide electrolysis
 [J]. Journal of Electrochemistry, 2020, 26(2):212-229.
- [12] HU K, FANG J, AI X, et al. Comparative study of alkaline water electrolysis, proton exchange membrane water electrolysis and solid oxide electrolysis through multiphysics modeling [J]. Applied Energy, 2022, 312(2):118788.
- [13] ZHONG Z, FANG J, HU K, et al. Power-to-hydrogen by electrolysis in carbon neutrality: technology overview and future development[J]. CSEE Journal of Power and Energy Systems, 2023,9(4):1266-1283.
- [14] XING X, LIN J, SONG Y, et al. Intermodule management within a large-capacity high-temperature power-to-hydrogen plant[J]. IEEE Transactions on Energy Conversion, 2020, 35 (3):1432-1442.
- [15] SALARI A, SHAKIBI H, HABIBI A, et al. Optimization of a solar-based PEM methanol/water electrolyzer using machine learning and animal-inspired algorithms[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 283:116876.
- [16] HREIZ R, ABDELOUAHED L, FUNFSCHILLING D, et al. Electrogenerated bubbles induced convection in narrow vertical cells: a review [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 100:268-281.
- [17] FALCÃO D S, PINTO A M F R. A review on PEM electrolyzer modelling:guidelines for beginners[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261:121184.
- [18] MAJUMDAR A, HAAS M. Control and control-oriented modeling of PEM water electrolyzers: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(79): 30621-30641.
- [19] XING X, LIN J, SONG Y, et al. Maximum production point tracking of a high-temperature power-to-gas system; a dynamic-

model-based study[J]. IEEE Transactions on Sustainable Energy, 2020, 11(1); 361-370.

- [20] DONG X,WU J,XU Z,et al. Optimal coordination of hydrogenbased integrated energy systems with combination of hydrogen and water storage[J]. Applied Energy, 2021, 308(12):118274.
- [21] 郭小强,魏玉鹏,万燕鸣,等.新能源制氢电力电子变换器综述
 [J].电力系统自动化,2021,45(20):185-199.
 GUO Xiaoqiang, WEI Yupeng, WAN Yanming, et al. Review on power electronic converters for producing hydrogen from renewable energy sources [J]. Automation of Electric Power Systems,2021,45(20):185-199.
- [22] JANG D, CHO H S, KANG S. Numerical modeling and analysis of the effect of pressure on the performance of an alkaline water electrolysis system [J]. Applied Energy, 2021, 287(1):116554.
- [23] GARCÍA-VALVERDE R, ESPINOSA N. Simple PEM water electrolyser model and experimental validation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2):1927-1938.
- [24] MA Z, WITTEMAN L, WRUBEL J, et al. A comprehensive modeling method for proton exchange membrane electrolyzer development [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021,46(34):17627-17643.
- [25] HUANG D, XIONG B, FANG J, et al. A multiphysics model of the compactly-assembled industrial alkaline water electrolysis cell[J]. Applied Energy, 2022, 314(3):118987.
- [26] KIM H, PARK M. One-dimensional dynamic modeling of a high-pressure water electrolysis system for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(6): 2596-2609.
- [27] SEE D M, WHITE R E. Temperature and concentration dependence of the specific conductivity of concentrated solutions of potassium hydroxide[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1997, 42(6): 1266-1268.
- [28] KIM Y, JUNG S, KIM K, 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.
- [29] HALEEM A, HUYAN J, NAGASAWA K, et al. Effects of operation and shutdown parameters and electrode materials on the reverse current phenomenon in alkaline water analyzers[J]. Journal of Power Sources, 2022, 535(4):231454.
- [30] ADIBI T SOJOUDI A, SAHA S. Modeling of thermal performance of a commercial alkaline electrolyzer supplied with various electrical currents [J]. International Journal of Thermofluids, 2022, 13: 100126.
- [31] LU X, DU B, ZHOU S, et al. Optimization of power allocation for wind-hydrogen system multi-stack PEM water electrolyzer considering degradation conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(15):5850-5872.
- [32] QI R, LI J, LIN J, et al. Thermal modeling and controller design of an alkaline electrolysis system under dynamic operating conditions[J]. Applied Energy, 2023, 332(12):120551.
- [33] TOGHYANI S, AFSHARI E, BANIASADI E, et al. Thermal and electrochemical analyses of a polymer electrolyte membrane electrolyzer [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(95):40172-40183.
- [34] BOCK R, KAROLIUSSEN H, SELAND F, et al. Measuring the thermal conductivity of membrane and porous transport layer in proton and anion exchange membrane water electrolyzers for temperature distribution modeling [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(2):1236-1254.
- [35] IKHTIAR U, HAIRUDDIN A, ASARRY A, et al. Numerical investigation of lamella heat exchanger for engine intake

charge air cooling utilizing refrigerant as coolant medium[J]. Alexandria Engineering Journal,2023(65):661-673.

- [36] KELLER R, RAULS E, HEHEMANN M, et al. An adaptive model-based feedforward temperature control of a 100 kW PEM electrolyzer [J]. Control Engineering Practice, 2021, 120 (9):104992.
- [37] GRIGORIEV S,POREMBSKIY V,KOROBTESEV S,et al. Highpressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36 (3):2721-2728.
- [38] SCHALENBACH M, CARMO M, FRITZ D, et al. Pressurized PEM water electrolysis: efficiency and gas crossover[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38 (35): 14921-14933.
- [39] TRINKE P, BENSMANN B, HANKE R, et al. Current density effect on hydrogen permeation in PEM water electrolyzers [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21):14355-14366.
- [40] TRINKE P, HAUG P, BRAUS 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.
- [41] CELIK A N. Three-dimensional multiphysics model of a planar solid oxide fuel cell using computational fluid dynamics approach [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(42): 19730-19748.
- [42] ZHANG Q, CHANG Z, FU M, et al. Thermal and electrochemical performance analysis of an integrated solar SOEC reactor for hydrogen production[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 229(4):120603.
- [43] BIDEAU D L, MANDIN P, BENBOUZID M, et al. Eulerian two-fluid model of alkaline water electrolysis for hydrogen production[J]. Energies, 202013(13):1-14.
- [44] ZARGHAMI A, DEEN N, VREMAN A. CFD modeling of multiphase flow in an alkaline water electrolyzer [J]. Chemical Engineering Science, 2020, 227:115926.
- [45] DAHLKILD A A. Modelling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2001, 428:249-272.
- [46] HREIZ R, ABDELOUAHED L, FUNFSCHILLING D, et al. Electrogenerated bubbles induced convection in narrow vertical cells; PIV measurements and Euler-Lagrange CFD simulation[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 134:138-152.
- [47] HU K, FANG J, AI X, et al. Grid-oriented multiphysics model of power-to-hydrogen electrolyzers [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 270(9):116264.
- [48] LI Y, KANG Z, MO J, et al. In-situ investigation of bubble dynamics and two-phase flow in proton exchange membrane electrolyzer cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(24):11223-11233.
- [49] 王海霞.基于 PIV / PTV 技术的水平小管径油水两相流流速测 量方法研究[D].大庆:东北石油大学,2020.
 WANG Haixia. Study on velocity measurement method of oilwater two-phase flow in small horizontal pipe based on PIT / PTV technology[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2020.
- [50] FU S, BIWOLE P H, MAT M. Numerical and experimental comparison of 3D particle tracking velocimetry (PTV) and particle image velocimetry (PIV) accuracy for indoor airflow study[J]. Building and Environment, 2016, 100:40-49.
- [51] LAINE Q, RANDRIAMANANTENA T, LAMADIE F, et al. Experimental study of velocity and turbulence fields in a

square mixer-settler tank:comparison of shake the box PTV and 2D2C PIV[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 275: 118636.

- [52] GARCIA-NAVARRO J, SCHULZE M, FRIEDRICH K. Detecting and modeling oxygen bubble evolution and detachment in proton exchange membrane water electrolyzers [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44 (50) : 27190-27203.
- [53] SHIGEMASA K, ATIENZA A, INOUE K, et al. Visualization of dragged water and generated hydrogen bubbles in a direct toluene electro-hydrogenation electrolyzer[J]. Journal of Power Sources, 2022, 554(11), 232304.
- [54] XIN S, LIJUN X, DI Z, et al. Electrochemical performance study of proton exchange membrane electrolyzer considering the effect of bubble coverage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023:27079-27094.
- [55] SELAMET O F, PASAOGULLARI U, SPERNJAK D, et al. Twophase flow in a proton exchange membrane electrolyzer visualized in situ by simultaneous neutron radiography and optical imaging[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14): 5823-5835.
- [56] IBRAHIM O A, NAVARRO M, SADEGHI P, et al. Microfluidics for electrochemical energy conversion [J]. Chemical Review, 2022, 122(7):7236-7226.
- [57] DUAN X, XU B, ZHENG X, et al. 3-D visualization of magnetic field using in-line holographic microscopy for micromagnetofluidic applications[J]. IEEE Sensors Journal, 2022, 22 (13):12700-12707.
- [58] TU X, WANG J, YANG Y, el al. Chemical reaction monitoring using tunable optofluidic Y-branch waveguides developed with counter-flow[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2022, 26

(4):1-7.

- [59] DE S B,CUNNINGHAN J,KHARE N,et al. Hydrogen generation and utilization in a two-phase flow membraneless microfluidic electrolyzer-fuel cell tandem operation for micropower application[J]. Applied Energy, 2022, 305(1):117945.
- [60] REN X, WU T, SUN Y, et al. Spin-polarized oxygen evolution reaction under magnetic field [J]. Nature Communications, 2021,12(1):1-12.
- [61] SUN T, TAMG Z, ZANG W, et al. Ferromagnetic single-atom spin catalyst for boosting water splitting [J]. Nature Nanotechnology, 2023, 18:763-771.
- [62] LIU H, PAN L, HUANG H, et al. Hydrogen bubble growth at micro-electrode under magnetic field [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 754:22-29.
- [63] BACZYZMALSKI D, WEIER T, KAHLER C, et al. Near-wall measurements of the bubble-and Lorentz-force-driven convection at gas-evolving electrodes[J]. Experiments in Fluids, 2015,56(8):1-13.
- [64] KAYA M F, DEMIR N, DEMIR N, et al. Improving PEM water electrolyser's performance by magnetic field application [J]. Applied Energy, 2020, 264(2):114721.

作者简介:

胡可崴(1998—),男,博士研究生,主要研究方向为电制氢多物理场建模与综合能源系统优化运行(E-mail: hukewei@hust.edu.cn);

方家琨(1985—),男,教授,博士研究生导师,通信作者, 主要研究方向为氢能、储能技术的系统应用及综合能源系统 优化建模(**E-mail**:jfa@hust.edu.cn)。

(编辑 李莉)

Review on multiphysics modeling and regulation of power-to-hydrogen electrolyzer

HU Kewei, LI Hao, WANG Chuang, HUANG Danji, ZHONG Zhiyao, AI Xiaomeng, FANG Jiakun (School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China) **Abstract**: There are many physical quantities such as current, temperature and flow rate in the power-tohydrogen device distributed in the electrolytic cell in the form of dual coupling of energy and matter, and the efficient operation of the equipment is inseparable from the precise analysis and coordinated control of the internal multiphysics fields. The multiphysics modeling and regulation of power-to-hydrogen device are reviewed. The coupling mechanism of multiphysics processes, such as heat transfer, mass transfer and diphasic flow, is revealed. The modeling strategies, the research bottlenecks and the development trends of each physical field are reviewed respectively. At the same time, applying magnetic field and light field to the electrolytic cell can effectively monitor or regulate the internal multiphysics processes. The flow field monitoring principle of external light field and the control technology of external magnetic field are introduced respectively. Finally, the key technologies and development directions of the research on internal field modeling and external field regulation of power-to-hydrogen device are summarized, in order to provide guidance for the development of multiphysics field research of power-to-hydrogen device.

Key words: power-to-hydrogen; multiphysics; heat transfer; mass transfer; diphasic flow; optical monitoring; magnetic control

附录 A

表 A1 电解水制氢多物理场建模与调控文献综述

Table A1 Review on multiphysics modeling and coordination of power-to-hydrogen electrolyzers

- >, ±b	文恭 由制复技子政化 ——		内场建模		从忆达拉	孤穷中穷	
	电耐氢仅不始线	电化学	传热	传质	流场	外场监控	· 师 几 內 谷
[12]	AWE/PEME/SOE	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	/	提出三种电解槽的统一多物理场模型
[13]	AWE/PEME/SOE	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	/	介绍工业级电解槽中的能量流动及系统应用
[14,19]	SOE	\checkmark	\checkmark	\checkmark		/	提出 SOE 最大功率点跟踪及控制算法
[15]	PEME	\checkmark	\checkmark			/	基于机器学习优化光伏制氢系统的运行参数
[16,46]	AWE/PEME	\checkmark			\checkmark	PIV 测速	使用 PIV 测速验证气液两相流模型
[1]	PEME	\checkmark	\checkmark			/	优化 PEME 系统的运行参数以实现最大效率
[22]	AWE	\checkmark	\checkmark	\checkmark		/	基于多物理场建模分析压强对电解槽的影响
[23]	PEME	\checkmark	\checkmark	\checkmark		/	基于实验验证 PEME 多物理场模型
[25]	AWE	\checkmark			\checkmark	/	提出考虑旁路电阻效应的 AWE 模型并实验验证
[26]	PEME	\checkmark	\checkmark	\checkmark		/	提出一维 PEME 多物理场动态模型
[28-29]	AWE	\checkmark				/	基于实验提出 AWE 关断时的反向电流现象
[30]	AWE	\checkmark	\checkmark		\checkmark	/	分析温度波动对 AWE 外特性的影响
[31]	PEME	\checkmark	\checkmark	\checkmark		/	考虑设备退化的风电制氢系统优化运行
[32]	AWE	\checkmark	\checkmark			/	设计 AWE 系统动态温控系统
[33]	PEME	\checkmark	\checkmark		\checkmark	/	对比不同流道拓扑下 PEME 中的物理场分布差异
[34]	PEME	\checkmark	\checkmark	\checkmark		/	设计 kW级 PEME 系统动态温控系统
[37-38]	PEME			\checkmark		/	基于仿真与实验分析压强对氢气跨膜的影响
[39-40]	AWE/PEME	\checkmark		\checkmark		/	对比分析 AWE 与 PEME 中的跨膜运输机理
[42]	SOE	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	/	分析了光伏 SOE 系统中多物理场分布
[43-44]	AWE	\checkmark			\checkmark	/	基于双欧拉模型分析电解槽气液两相流动规律
[45]	AWE	\checkmark			\checkmark	/	基于混合物模型分析电解槽气液两相流动规律
[46]	AWE	\checkmark			\checkmark	/	基于欧拉-拉格朗日模型分析电极表面气泡分布
[47]	AWE/PEME	\checkmark			\checkmark	/	提出面向系统应用的线性电解槽气液两相流模型
[48,52]	PEME				\checkmark	PTV 测速	基于实验观测验证 PEME 中的气泡覆盖效应
[53]	PEME			\checkmark	\checkmark	PIV 测速	观测甲基催化剂表面的气液两相覆盖效应
[54]	PEME				\checkmark	光场监测	观测 PEME 流道内的气泡分布并验证所提模型
[55]	PEME					中子成像	观测不同温度与流速下流道内的气液两相流
[57-59]	PEME/AWE					微流控	基于微流控的流场观测与设计
[60]	AWE					磁场调控	实验验证磁场对铁磁性催化材料的增强作用
[62]	AWE/PEME					磁场调控	基于有限元仿真提出微观磁对流加速气泡脱附
[63-64]	AWE/PEME					PTV 测速/ 磁场调控	通过仿真与实验测速验证磁场加速电极表面的气液两相流

附录 B

气液两相流中的主要参数如表 B1 所示。

	表I	31 气液两相流主要参	数
	Table B1	Main parameters for dipl	nasic flow
符号	解释	下标	解释
ρ	物质密	度 1	液相
ϕ	体积分	数 g	气相
V	流速	m	混合物
τ	粘度		

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi_{1} \rho_{1}}{\partial t} + \nabla (\phi_{1} \rho_{1} V_{1}) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} (\phi_{1} \rho_{1} V_{1}) + \nabla (\phi_{1} \rho_{1} V_{1} V_{1}) = -\phi_{1} \nabla p + \nabla (\phi_{1} \tau) + F \\ \frac{\partial \phi_{g} \rho_{g}}{\partial t} + \nabla (\phi_{g} \rho_{g} V_{g}) = N_{g} \end{cases}$$

$$(B1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi_{g} \rho_{g} V_{g}) + \nabla (\phi_{g} \rho_{g} V_{g} V_{g}) = -\phi_{g} \nabla p + \nabla (\phi_{g} \tau) + F \\ \phi_{g} + \phi_{1} = 1 \end{cases}$$

双欧拉模型的基本结构表示为:

式中:F为相间作用力,此作用力反映了气液两相间的动量传递。

$$\begin{cases} \nabla \boldsymbol{V}_{\rm m} = 0 \\ \nabla (\phi_{\rm g} \boldsymbol{V}_{\rm g}) = 0 \\ \rho_{\rm m} \boldsymbol{q} \nabla (\boldsymbol{q}) = -\nabla p + (\rho_{\rm m} - \rho_{\rm l}) \boldsymbol{g} + \nabla (\phi_{\rm l} \tau) \end{cases}$$
(B2)

混合物模型控制方程为:

$$\rho_{\rm m}\boldsymbol{q} = \rho_{\rm g}\phi_{\rm g}V_{\rm g} + \rho_{\rm l}\phi_{\rm l}V_{\rm l} \tag{B3}$$

式中: q为质量平均流速,定义见式 (B3)。

欧拉-拉格朗日模型的基本结构可表示为:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_{1}}{\partial t} + \nabla \left(\rho_{1} \boldsymbol{V}_{1} \right) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_{1} \boldsymbol{V}_{1} \right) + \nabla \left(\rho_{1} \boldsymbol{V}_{1} \right) = -\nabla p + \rho_{1} \boldsymbol{g} + \nabla \left(\tau \right) \\ \rho_{g} \frac{d \boldsymbol{V}_{1}}{d t} = F \left(\boldsymbol{V}_{1} - \boldsymbol{V}_{g} \right) + \boldsymbol{g} \left(\rho_{g} - \rho_{1} \right) \end{cases}$$
(B4)