

# 浅谈 SPE 电解水制氢(氧)技术

李 军 蒋亚雄

(中船重工集团公司七一八研究所)

**文 摘** 本文阐述了以固体聚合物电解质为基础的一种新型的电解水制氢技术的原理及发展现状、应用情况和优缺点,以及描述了该技术主要部件膜电极组件、集电器的工作原理及制备途径。

**关键词** 固体聚合物电解质(SPE) 膜—电极组件 集电器

## 1、介绍

SPE 电解水制氢(氧)技术,其全称为固体聚合物电解质电解水制氢(氧)技术,其中 SPE(r)是美国联合技术公司汉米尔顿标准部 (Hamilton Standard Division, United Technologies Corporation)的一个注册商标,全文为“Solid Polymer Electrolyte”,即固体聚合物电解质。它是美国通用电气公司于 20 世纪 50 年代后期开始发展起来的,60 年代初首次成功的应用于双子座(Gemmi)宇宙飞船的燃料电池上。70 年代初,开始将其应用于电解水制氢(氧)方面,目前为世界各国制氢行业所关注。

## 2、原理及其主要部件

固体聚合物电解质电解水制氢(氧)技术的核心是固体聚合物电解质电解槽,它是由膜—电极组件、集电器、框架和密封垫等组成的。其中,膜—电极组件和集电器是电解槽的核心部件,决定着电解槽的使用性能。

### 2.1. 膜—电极组件

膜—电极组件就是在固体聚合物电解质膜两侧嵌入活性电极(催化物质),使二者成为一个整体,水的电化学反应就在其中进行,其相当于隔膜和电极的作用。

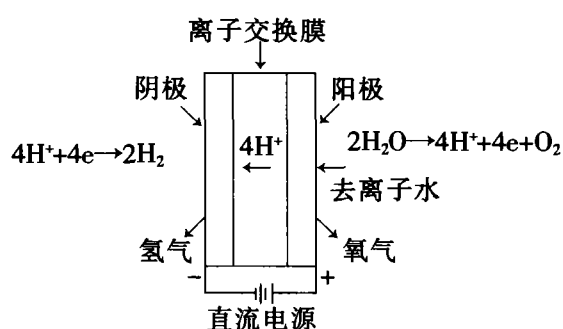


图 1 SPE 电解反应

图 1 显示了 SPE 电解水反应的情况。去离子水被供到膜—电极组件上,在阳极侧反应析出氧气、氢离子和电子。电子通过外电路传递到阴极,氢离子以水合的形式( $H^+ \cdot XH_2O$ )通过膜到阴极。在阴极,氢离子和电子重新结合形成氢气,同时,部分水也带到了阴极。

在这里,膜是一种质子交换膜,其全称为全氟磺酸质子交换膜,是一种坚韧、柔软的全氟化磺酸基聚合物薄片,对氢离子有高的导通性。氢离子的导通是因为磺酸基可传递水合氢离子( $H^+ \cdot XH_2O$ )。这些水合氢离子从一个磺酸基传递到下一个磺酸基,从而通过聚合物薄片,磺酸基保持不变,聚合物薄片是唯一的电解质,没有游离的酸或碱性液体,用于电解槽中的唯一液体是去离子水,所以称之为

固体电解质。

由于含有磺酸基,膜的接触面呈中强酸性,所以,膜两边的催化物质一般为铂系金属及其氧化物。阴极侧和阳极侧的可相同也可不同,它要求对氢气的析出过电位和对氧气的析出过电位尽可能低,与膜的结合尽可能牢固。催化物质嵌入到膜中的方法很多,有热压法、刷涂法、化学还原法和电化学还原法等,是研究此项技术的关键。这些方法各有利弊,如化学还原法所需设备简单,催化剂附着牢固、均匀,但不易控制沉积量;刷涂法所需设备较简单,较易实现,且容易控制沉积量,但催化剂附着不牢固,制备不好易脱落;热压法所需设备复杂,实际操作有难度,但催化剂附着牢固,不易脱落,且容易控制沉积量,可规模化生产,目前,美、英两国及日本的 WE—NET 计划均采用此方法。

但是不论采用何种方法,催化物质都不是简单的与膜表面结合,而是有部分渗透到膜的内部,并与膜外部的催化物质形成连接,起着导通电流及催化活性的双重作用。

## 2.2. 集电器

集电器也是电解槽的核心部件,它的主要作用就是要使去离子水与固体聚合物电解质膜(SPE 膜)充分电接触,把电流均匀地引入到膜—电极组件上。水的电化学反应就在其接触面上进行。同时,集电器还要具有良好的气液透过性和不损伤 SPE 膜表面形状的特性,保证去离子水在整个活化电极区域内均匀分布,并作为电解槽的主要结构元件,设有出口和圆形的密封,把电流从一个小室传导到下一个小室。

目前,对集电器的研究主要集中在基体材料和所加的催化组分这两大类型上。集电器从基体材料上讲主要分为网状、多孔或烧结体等碳、钛或不锈钢等材料;从催化组分上讲也主要为铂系金属及其氧化物。目前,国外研究较多的主要为在多孔和烧结体等金属基体材料上添加铂系金属或其氧化物。

集电器在使用上分为阴极集电器和阳极集电器,因为阳极上产氧气,对金属有强烈的氧化作用,所以要考虑所用阳极材料的抗氧化性;而阴极上产氢气,易造成金属的氢脆,所以也要考虑所用阴极材料的性质。

## 3、国内外发展现状

由于 SPE 电解水制氢(氧)技术在电解水制氢(氧)中显示出了独特的优越性,尤其是在军事、空间站等方面,世界各国对它倍加关注。

### 3.1. 美国

美国宇航局在 70 年代开始研究将其用于载人宇宙飞船再生式生命维持系统中的氧气发生器。1975 年美国海军与通用电气公司签订合同,为海军的核潜艇研制新的电解水供氧装置,并于 1978 年制造出 1:1 的样机,该装置小室有效活化面积为  $0.0213\text{m}^2$ ,电流密度可达  $1.6\text{A}/\text{cm}^2$ 。1980 年进行了实艇试验评价。与此同时,美国能源部也于 1975 年与通用电气公司订立合同,研究将 SPE 电解水用于大规模工业制氢,并制订了庞大的发展规划。目前,具有活化面积  $0.093\text{m}^2$  的电解槽已研制成功。现今正在研制活化面积  $0.23\text{m}^2$  的电解槽,  $200\text{kW}$ ,产氢量约为  $55\text{m}^3/\text{h}$ (标况)。

美国联合技术公司汉米尔顿标准部于 20 世纪 80 年代中期得到了这项技术。到了 20 世纪 90 年代,汉米尔顿标准部为提高电解槽技术水平,进一步进行开发和研究,并将该技术与潜艇其它生命维持系统结合起来(如,二氧化碳清除),在同一台电解槽中即可制出供呼吸用的氧气,又可清除艇内的二氧化碳,这种经过升级换代的 SPE 电解槽被称为联合生命维持系

统(简称“SAILS”)。

### 3.2. 英国

与此同时,根据美国发展 SPE 电解水技术的经验,英国国防部于 1975 年 2 月委托英国约翰布朗造船公司(CJB)开发研制自己的 SPE 电解水装置。与美国的 SPE 电解水装置不同,英国采用了低压方案。之所以采用低压方案是因为低压操作具有控制简单、启动方便,无须压差操作,建造材料选用广泛等优点。1983 年研制出产氢能力为  $14\text{m}^3/\text{h}$ (标况)样机,完成了 5000 小时的寿命试验。在 1987 年,这种低压固体聚合物电解质电解水供氧装置系统已首批装艇使用。到目前为止,已供应海军 30 多套。

### 3.3. 法国

法国在 20 世纪 80 年代初期也开始了相关 SPE 电解水技术的基本研究。在 Grenoble,有三个实验室联合起来进行 SPE 电解水技术研究,并称之为“2000 年电解发展规划”,该发展规划的目标是要研制一台中等规模的固体聚合物电解质电解水装置。

### 3.4. 日本

在 1981 年,日本建造了具有 10 个小室的试验电解装置,主要用来验证实验室的试验结果。后来又启动了“Sunlight”计划和“WE—NET”计划用于发展此项新技术,开发新能源。尤其在“WE—NET”计划中,由富士电子协作研究与发展有限公司(Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd.)开发了用于高性能固体聚合物电解质电解水装置的技术,其基础技术自从 1994 年就已经开始发展了。在 1996 年,他们研制了一台电极面积为  $0.05\text{m}^2$  的高性能试验固体聚合物电解质电解槽,指标为:在环境压力下,温度  $80^\circ\text{C}$ ,电流密度为  $1\text{A}/\text{cm}^2$  时的小室电压为  $1.53\text{V}$ ,电流效率为 99.2%,能效为 95.8%。目前,基于这项技术,他们又开发了电极面积为  $0.25\text{m}^2$  的电解槽。这个电解槽在环境压力下,温度  $80^\circ\text{C}$ ,电流密度  $1\text{A}/\text{cm}^2$  时的小室电压为  $1.54\text{V}$ ,电流效率为 99.4%,能效为 95.5%。

### 3.5. 中国

目前,SPE 电解水制氧技术在我国处于刚起步阶段。中船重工集团公司七一八研究所自 1994 年以来,一直比较关注 SPE 电解水制氧技术的发展。1999 年所里进行了立项,在利用国外进口装置做实验平台的基础上进行了探索性研究。在 2001 年,膜—电极组件的制备技术研究申报了中船重工集团公司第七研究院青年基金项目,同年,SPE 电解水制氧技术研究成为国家某重点预研项目。到目前为止,在膜—电极组件和集电器的研究方面已接近世界先进水平。该项目技术发展令人鼓舞。

## 4、该技术的优缺点

### 4.1. SPE 电解水技术的主要优点

SPE 电解水制氢与传统的碱性电解水制氢相比的主要优点是:

- (1) 在给定电流密度下效率高(可达 90%),因而能耗小、成本低。
- (2) 具有高的电流密度。有国外报道,电流密度可达  $3\text{A}/\text{cm}^2$ ,小室电压为  $2.0\text{V}$ 。一般电流密度为  $1\text{A}/\text{cm}^2$ ,小室电压为  $1.9\text{—}2.0\text{V}$ ,比目前国内的碱性电解槽(一般电流密度为  $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ ,小室电压为  $1.9\text{—}2.0\text{V}$ )高 5 倍。因而在相同产气量下,体积小、重量轻。
- (3) 由于电解质是链式聚合物、性能稳定,无腐蚀性液体存在,因而安全可靠、维修量小、使用寿命长。据报道,英皇家海军用的 SPE 电解槽已累计运行了 150,000h。也有报道称 SPE 电解槽的使用寿命在 20 年以上。

(4) 电解质为非透气性隔膜,能承受较大的压差,从而简化了压差控制,启动和停机迅速。众所周知,由于石棉布为透气性隔膜,碱性电解槽有非常严格的压差控制系统,以保证操作安全。而 SPE 电解槽由于采用固体聚合物电解质,只对氢离子有单向导通作用,从根本上避免了氢氧通过隔膜混合,安全性好、气体纯度高(氢气纯度 $\geq 99.998\%$ ,氧气纯度 $\geq 99.99\%$ )。电解质薄、缩小了电极间隔,不仅降低了电压和减少了电阻,而且使装置结构紧凑。通常用的膜厚度在 0.05–0.25mm 之间,即使添加了催化物质,其厚度也小于 1.0mm。

(5) 去离子水既是反应剂又是冷却剂,省去了冷却系统,减少了装置的体积和重量。

(6) 由于没有游离碱液体存在,减少了对设备的腐蚀,产气纯度高,不含碱雾,经过简单分离后,可直接应用。

总之,SPE 电解水制氢与传统的碱性电解水制氢相比具有效率高、能耗低、电解质稳定、安全可靠以及装置体积小、重量轻、寿命长( $\geq 20$ 年)等优点。

#### 4.2. SPE 电解水技术的主要缺点

SPE 电解水技术的主要缺点为:

(1) 膜的价格昂贵。目前,固体聚合物电解质膜只有少数几家国外大公司能生产(如道氏公司、杜邦公司及日本的旭硝子、旭化成公司)。在 20 世纪 80 年代末,我国上海有机所、海军工程大学等单位曾进行了开发研究,但至今未能达到实用阶段。

(2) 膜—电极组件及集电器的制作成本高。

(3) 膜—电极组件及集电器上的催化物质(铂系金属)的毒化敏感性高,易被其它一些金属离子(如从钢管中溶解下来的铜、铅、镍等离子)毒化,降低活性。考虑到这些离子对 SPE 槽性能的影响,因此必须仔细检测供给水的纯度,以避免由于催化剂失活而造成的小室电压的大幅升高。可在装置中添加在线去离子器等二次净化水设备。

总之,SPE 电解槽造价高是制约其在工业化大规模应用的关键因素。目前国外研究也正朝着采用低贵金属负载量或非贵金属作为催化剂的方向发展,以求降低成本,达到工业上大规模应用的目的。

#### 5、结束语

SPE 电解水技术的发展不仅为宇航、军事等专用方面提供了一代新的电解水制氧系统,而且为使电解水制氢成为一种“干净”的有竞争能力的新能源展示出了广阔的发展前景。为此,我们应加大开发此项技术的力度,缩小与国外的差距,尽早研制出自己的 SPE 电解水制氢(氧)装置,为国家作出贡献。

#### 参考文献:

1. J.B.Laskinetal,Int.J.Hydrogen Energy Vol.3,p311–320,1978.
2. Int.J.Hydrogen Energy Vol.9,No.4,p269–275 1984.
3. Hydrogen Energy Progress,vol.11.1988,p367–388
4. J.power sources,47(1994)369–375
5. 舰船防化,1992,2
6. 氢气生产与纯化,电子部第十设计研究院,黑龙江科技出版社,1983
7. M.Yamaguchi,M.Horiguchi and T.Nakanori,'Proceedings of the 13nd World Hydrogen Energy Conference',Beijing,China(2000)p274–281
8. P.Millet,M.Pineri and R.DurandJ.Applied Electrochemistry 19(1989)p162–166
9. J.power sources,47(1994)p369–375
10. J.Chemistry and Industry,16(1984)P61–68