

SPE 电解水制氧(氢)技术的研究

李 军,张香圃,蒋亚雄,吴文宏,刘晓峰
(第七一八研究所,河北 邯郸 056027)

摘 要: 阐述了 SPE 电解水制氧(氢)技术的发展历程和基本原理,重点描述了该技术主要部件——膜—电极组件和集电器的工作原理及制备途径;同时论述了与碱水电解相比,该技术的优缺点和技术难点。

关键词: 固体聚合物电解质;SPE 电解槽;膜—电极组件;集电器

中图分类号: O646;O647 **文献标识码:** A

Research on oxygen(hydrogen) production technology by SPE water electrolysis

LI Jun, ZHANG Xiang - pu, JIANG Ya - xiong, WU Wen - hong, LIU Xiao - feng
(The 718 Research Institute, Handan 056027, China)

Abstract: The development process and work principle of SPE water electrolysis technology are introduced in this paper. In this technology, the work principle and the methods of preparation of the main components, membrane - electrode assembly and current collector, are mainly described. At the same time, the advantage and disadvantage and difficult points of the technology are discussed, compared with the alkaline water electrolysis.

Key words: solid polymer electrolyte; SPE water electrolyzer; membrane - electrode - assembly; current collector

1 SPE 电解水制氧(氢)技术的发展历程

固体聚合物电解质电解水制氧(氢)技术,简称为 SPE[®] 电解水制氧(氢)技术,其中 SPE[®] 是美国联合技术公司汉米尔顿标准局的一个注册商标,全文为“Solid Polymer Electrolyte”。另外,也有文献称其为质子交换膜电解水制氧(氢)技术,即 PEM 电解水制氧(氢)技术,或离子交换膜电解水制氧(氢)技术。本文以下简称为 SPE 电解水制氧(氢)技术。

SPE 电解水制氧(氢)技术是美国通用电气公司于 20 世纪 50 年代后期发展起来,以空间应用为目的的。20 世纪 60 年代初,首次成功地应用于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氧方面,用于向宇宙飞船或核潜艇提供氧气,或在实验室作为氢气发生器。目前,具有活化面积 0.093 m² 的 SPE 电解槽已研制成功。现正在研制活化面积 0.23 m²,产氢量约为 55 m³/h(标准状况)的电解槽。

与此同时,参照美国发展 SPE 电解水制氧(氢)技术的经验,英国、法国、瑞士、日本等国也相继开发自己的 SPE 电解水制氧(氢)装置。其中,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、无须压差操作和建筑材料选用广泛等优点。1983 年研制出产氢能力为 14 m³/h(标准状况)样机,完成了 5000h 的寿命试验。1987 年,这种低压 SPE 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。日本政府启动了“WE - NET”计划用于发展此项新技术,由富士电子协作研究与发展有限公司(Fuji Electric Corporate Research and Development Laboratory, Ltd.)开发了用于高性能 SPE 电解水制氧(氢)装置的技术,其基础技术从 1994 年就已经开始发展了。1996 年,他们研制了一台电极面积为 0.05 m² 的试验 SPE 电解槽(电流密度为 1A/cm⁻²·h,小室电压为 1.53V)。近期他们又开发了电极面积为 0.25 m² 的 SPE 电解槽。

收稿日期:2003 - 12 - 20

目前,随着杜邦公司 Nafion® 膜的改进和道氏化学公司 DOW 膜的研制成功, SPE 电解水制氧(氢)技术在军事、太空和工业应用上已经有了较大的发展。

2 SPE 电解水制氧(氢)技术的原理及主要部件的制备

SPE 电解水制氧(氢)技术是将原有的碱水电解中的液体电解质(碱液)由质子交换膜这种固体聚合物电解质所取代,电催化剂颗粒直接附于膜上,形成 SPE 膜—电极组件。由于无溶液电压降和质子膜的选择性分离作用,使 SPE 电解水制氧(氢)技术融反应与分离为一体,具有很高的能量效率。SPE 电解水制氧(氢)技术的核心是 SPE 电解槽,它由膜—电极组件、集电器、框架和密封垫等组成,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 SPE 膜—电极组件的工作原理

膜—电极组件就是在 SPE 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,它具有隔膜和电极的双重作用。

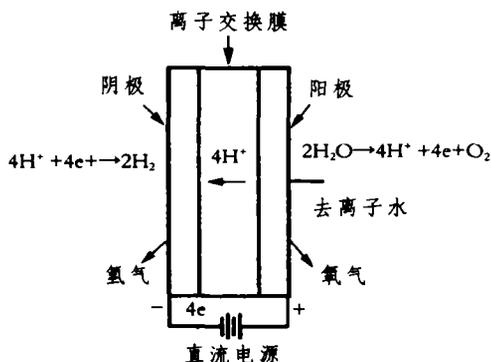


图 1 SPE 电解水反应

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。在电场作用下,在阳极形成的 H^+ 穿过膜至阴极界面,由于质子处于水合状态($H^+ \cdot XH_2O$),在质子迁移时,通过电渗作用必然要将水带至阴极。穿过膜的质子数越多(电流越大),则随同质子从阳极迁至阴极的水越多。电子通过外电路传递到阴极,在阴极,氢离子和电子重新结合形成氢气。

在这里,膜是一种非透气性膜—质子交换膜。它既是电解质,又是隔离物,对质子导通,对电子绝缘。其具体要求如下:

(1) 有较高的质子导通性;

(2) 有较高的抗拉强度和好的粘弹性,能耐受膜两侧近 $6 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压差,与催化剂有较好的结合能力;

(3) 有较高的水合能力,以避免局部干涸缺水;

(4) 膜材料分子量充分大,材料的互聚和交联程度高,以减弱高聚物在电解条件下的降解,有长的使用寿命;

(5) 气体(尤其是 H_2 和 O_2)在膜中的渗透性尽可能小。

目前,能作为 SPE 电解水制氧(氢)技术中使用的膜主要有杜邦公司的 Nafion® 膜、美国道氏化学公司 DOW 膜以及 Achai 化学公司、CEC 公司、日本氯气工程公司、加拿大 Ballard Adraned 材料公司等膜产品,其中大部分为全氟磺酸膜。全氟磺酸膜从微观上可分为两部分:一部分是离子基团群,含有大量的磺酸基团($-SO_3H$);另一部分是憎水骨架,与聚四氟乙烯类似,具有好的化学稳定性和热稳定性。氢离子的导通是因为磺酸基团可传递水合氢离子($H^+ \cdot XH_2O$),这些水合氢离子从一个磺酸基传递到下一个磺酸基,从而穿过膜片,但磺酸基保持不变,膜片是唯一的电解质,不产生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,所以称之为固体聚合物电解质。

2.2 SPE 膜—电极组件制备技术现状

由于含有磺酸基团,膜的表面具有强酸性。对于电解水制氧而言,在酸性环境中达到析氧电位时,能形成氧化物保护层的阳极电催化剂,目前主要是铂系金属的二元或三元合金及其氧化物、过渡金属等,其它金属或其氧化物将会溶解而被腐蚀。析氢反应的电催化剂研究表明,原子氢在特定电极金属表面的吸附能与析氢反应的交换电流密度有关。在 VIII 族金属中,铂和铁对原子氢显示出很大的吸附能,因此,铂系金属和铁系金属可作为析氢催化剂,但因铁、钴、镍在酸性介质中要发生腐蚀,所以,目前铂也是析氢反应的最佳催化剂。

将电催化剂嵌入到膜中形成 SPE 膜电极组件的方法很多,目前主要有以下 4 种:

(1) 热喷涂或机械施压法 此法是将催化剂颗粒、粘合剂和载体等按一定比例混合后,与膜在一定压力和温度下压成一体。这是美国通用电气公司多年来所采用的技术。该技术目前很成熟,可大批量商业化生产,但此法的缺点是所需设备复杂,催化剂的颗粒难以达到微细,以及粘合剂和载体能使催化剂催

化活性降低,为了达到足够的催化活性,催化剂的担载量较高。

(2) 电化学沉积法 此法是采用零极距电解槽,使催化剂电还原沉积在膜表面,其特点是能使多种催化剂沉积于膜上,但所需设备材质昂贵,结构较复杂。

(3) 化学沉积法 此法是日本人首先采用的,它是在 SPE 膜的一面接触欲沉积的催化剂盐溶液,另一面接触还原剂,还原剂通过膜扩散过来,将催化剂离子还原沉积。在制备过程中,催化剂溶液和还原剂溶液不断循环,使金属沉积层均匀。这种方法的特点是所需设备简单、无粘合剂等不利影响,金属颗粒附着能力强,较热喷涂或机械施压法和电化学沉积法有明显优势,应用广泛。其缺点是催化剂颗粒主要位于膜的外表面,较粗大,大多数催化剂颗粒未能与膜有效接触,所需催化剂担载量相对较高。

(4) 浸渍—还原法 此法是美国 Fedkiw 等人在化学沉积法基础上改进的,简称 I-R 法。它是将膜先浸渍在催化剂溶液中一定时间,然后移去催化剂溶液,加入还原剂溶液进行还原。此法可将催化剂颗粒还原在膜的内表面,有利于减少催化剂的用量,降低制作成本、优化电解性能。

总之,上述方法各有利弊,但是不论采用何种方法,催化物质都不是仅仅简单的与膜表面结合,而是起着导通电流及催化活性的双重作用,应综合考虑其实用性和可用性。

2.3 集电器制备技术现状

由于在 SPE 电解水制氧(氢)装置中添加的电解液为去离子水,其导电性很低,因而,向 SPE 膜电极组件上输送电流的任务是依靠与其紧密接触的集电器来完成。集电器把电流均匀地引入到膜—电极组件上,与 SPE 膜充分电接触,水的电化学反应在其接触面上进行;同时,集电器还应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,把电流从一个小室传导到下一个小室。

集电器的材质、结构都对 SPE 电解池的性能有重要影响。集电器的材质不但必须是电的良导体,而且要有耐腐蚀、不易钝化等特性。集电器在使用上分为阴极集电器和阳极集电器,因阳极上产生氧气,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;而阴极上产生氢气,易造成金属的氢脆,所以也要考虑所用阴极材料的性质。目前,国外研究较多的是石墨、钛或不锈钢等材料,并考虑在其表面上

添加防钝化涂层或铂系金属及其氧化物等有利于提高电解性能的物质。

对集电器的结构要求是多孔而有弹性,并能承受一定压力,紧贴在 SPE 膜电极组件的两侧,要求水、气在其中畅通无阻,并要求水在其中成湍流状态,以利减少浓差极化、气泡效应和死角等。集电器有多种形式:金属拉伸网、穿孔金属板、烧结金属多孔材料、格栅及带沟槽的金属基片等。

集电器的好坏对 SPE 电解池也有很大影响,好的集电器不仅要导电性良好、不损伤膜等,而且要能及时补充消耗的水和排出产生的气体,不形成局部过热点。

3 SPE 电解水制氧(氢)技术的优缺点

3.1 SPE 电解水制氧(氢)技术的主要优点

SPE 电解水制氧与传统的碱性电解水制氧相比的主要优点是:

(1) 在给定电流密度下效率高、能耗小。

(2) 具有高的电流密度。据文献报道,高的电流密度可达 $3A/cm^2$,小室电压为 2.0V。而一般电流密度为 $1A/cm^2$,小室电压为 1.8~2.0V,比目前国内的碱性电解槽(一般电流密度为 $0.2A/cm^2$,小室电压为 2.0V 左右)高 5 倍。因而在相同产气量下,制氢装置体积小、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,英国皇家海军使用的 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,所以安全性好、气体纯度高,经过简单分离后,可直接应用。

(5) 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。

(6) 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。总之,SPE 电解水制氢

(下转第 37 页)

一旦该项技术的研究工作取得实质性突破,其在军事领域的应用前景将非常广阔。必须紧密跟踪该项技术的发展情况,加大对该项技术的研究力度,使得光纤传感器技术能尽早在海军武器装备得以应用。

在今后的工作中,应在现有研究工作的基础上朝多样化、实用化研究和系统化应用研究方向发展。

首先是继续深入传感器理论和相应光学器件的研究,发展更符合潜艇大气环境条件的各种新型光纤传感器,解决实用化问题,尽快实现多组分检测。

其次是从单一传感器的研究发展到传感器监测系统的研究,并与微电子技术相结合形成光纤检测/遥测系统,实现分布式测量。进而将传感器与计算机和控制装置、净化设备组合构成环境大气检测系统,可以同时检测多种气体,实现实时数据处理和净化装置的自动控制,从而大大提高潜艇大气的质量,确保指战员具有旺盛的战斗能力。

(上接第 23 页) 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、寿命长等优点。

3.2 SPE 电解水制氧(氢)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,SPE 膜只有少数几家国外大公司能生产。从 20 世纪 80 年代末,我国上海有机化学所、海军工程大学等单位也进行了开发研究,但至今尚未达到工程化实用阶段。

(2) 由于目前普遍采用铂系金属及其氧化物作为电极活性物质,膜—电极组件及集电器的制作成本较高。

(3) 所添加的催化物质(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,导致失活。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。在装置中添加在线去离子器等二次净化水设备,可解决此问题。

总之,SPE 电解槽造价高是制约其在工业化大规模应用的主要原因。目前,国外研究正朝着采用低贵金属担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。

4 结 语

纵观潜艇用大气环境气体检测仪器设备的发展历史,从 20 世纪 50 年代的热导、热磁、红外组合式分析仪到 60 年代的色谱仪,从 70 年代的质谱仪到 90 年代的气体敏感式仪器,随着传感技术的发展,装艇设备技术水平得到不断的提升,预计在不久的将来,随着光纤传感技术的日益成熟,应用这一原理研制而成的气体检测仪器将会成为新一代装备海军的设备。

参考文献:

- [1] Tabacco M B and quan zhou. SEA trans , 1991, V. 100n, SECTIL, Pt. 1, 735.
- [2] 张志鹏, Gambling W A. 光纤传感器原理[M]. 北京:中国计量出版社, 1991.

作者简介: 赵振彬(1968-),男,工程师,1992年毕业于华东船舶工业学院动力工程系。现从事潜艇人-机-环境系统分析仪器研究工作。

在核电、水电、风力及地热发电大规模发展的今天,随着 SPE 电解水制氧(氢)技术的大力发展,人们正考虑利用该技术在用电低谷时电解水储存氢能,在供电高峰时以 SPE 氢—氧燃料电池向外供电,使之成为能量储存—转换装置。总之,SPE 电解水制氧(氢)技术不仅为宇航、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。

参考文献:

- [1] 电子部第十设计研究院. 氢气生产与纯化[M]. 哈尔滨:黑龙江科技出版社, 1983.
- [2] Int Hydrogen J. Energy 1984, 9(4): 269 - 275.
- [3] Chemistry J. Industry 16 (1984) P61 - 68.
- [4] Hydrogen Energy Progress, Vol. vii. 1988, p367 - 388.
- [5] Millet P, Pineri M, Durand R, Applied J. Electrochemistry 19 (1989) p162 - 166.
- [6] 舰船防化, 1992, 2.
- [7] power J sources, 47(1994) 369 - 375.
- [8] Yamaguchi M, Horiguchi M, Nakanori T. Proceedings of the 13rd World Hydrogen Energy Conference. Beijing, China (2000): 274 - 281.

作者简介: 李军(1971-),男,工程师,1995年毕业于重庆大学化工学院应用化学专业。从事电解水制氧新技术的研发工作。发表论文 1 篇。