

DOI:10.3969/j.issn.2097-0706.2022.05.007

碱性电解水制氢隔膜和阳极材料性能研究

Research on the performance of membranes and anode materials in alkaline water electrolysis

郭雅婷, 邓甜音, 刘艳莹, 何广利*

GUO Yating, DENG Tianyin, LIU Yanying, HE Guangli*

(北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211)

(Beijing Institute of Low-Carbon Clean Energy, Beijing 102211, China)

摘要: 电解水制氢可将大规模可再生能源转化为绿氢, 广泛用作各式各样的低碳终端能源, 如燃料、化工能源和运输等, 对碳减排具有重要意义。碱性电解水制氢作为一种最有潜力、大规模化应用的技术, 在电解水行业中占据主导地位。基于降低电解制氢过电位的目的, 开展了隔膜和阳极电极材料的性能研究。结果表明, 高分子复合隔膜 Zirfon 比聚醚硫醚无纺布具有更低的膜电阻, 可将电解水过电位降低 0.3 V 以上, 主要因为 Zirfon 隔膜具有更低的膜电阻和更高的亲水性, 而隔膜的亲水性会影响电极活性位点的利用率, 且亲水性越高, 电堆的活化阻抗越低。通过比较镍网和泡沫镍的性能, 发现镍网用作阳极电极时的电阻低于泡沫镍, 具有更低的电解水过电位。可为电解槽关键部件隔膜和电极的优化提供一定参考, 利于电解成本的降低。

关键词: 碱性电解水制氢; 隔膜; 电极; 过电位; 可再生能源; 碳减排; 电解槽; 绿氢

中图分类号: TK 01

文献标志码: A

文章编号: 2097-0706(2022)05-0064-05

Abstract: Since water electrolysis for hydrogen production can transform large-scale renewable energy into green hydrogen, it is widely used in low-carbon terminal energy applications, such as fuel, chemical and transportation industry. This technique plays an important role in carbon emission reduction. Alkaline water electrolysis for hydrogen production has attracted much attention as one of the most promising large-scale hydrogen production technologies. In order to lower the overpotential in water electrolysis for hydrogen production, the properties of membranes and anode materials were studied. The results show that the membrane resistance of polymer composite membrane Zirfon is lower than that of polyether sulfide non-woven fabric by 0.3 V. Zirfon membrane has lower membrane resistance and higher hydrophilicity. Hydrophilicity of membranes can affect the utilization rate of the active site on electrode, and a higher hydrophilicity leads to a lower activation impedance of electrode. While choosing the material for anode, nickel mesh shows a lower overpotential in water electrolysis than nickel foam, due to its lower pure resistance. This study can provide reference for the optimization of membranes, electrodes and other key components of electrolytic cells, which will be conducive to the cost reduction of water electrolysis.

Keywords: alkaline water electrolysis for hydrogen production; membrane; electrode; overpotential; renewable energy; carbon emission reduction; electrolyzer; green hydrogen

0 引言

氢能具有零污染、高热值、可存储和应用广等优点, 电解水技术可利用可再生能源和波动盈余电力制取氢气, 被认为是最理想和环保的制氢方式, 因此发展可再生能源电解水制氢对能源安全和二氧化碳的减排具有重要意义^[1-4]。然而, 目前全球仅

有 4% 的氢气来自电解水, 主要缘于电解水制氢成本较高, 其中电耗和电解槽成本是制约其大规模应用的瓶颈^[5-6]。在“双碳”目标的推动下, 可再生能源发电技术的发展必将促使电价进一步下降, 成为电解水制氢产业发展的强大催化剂。碱性电解水制氢技术因成本低、寿命长和材料来源丰富等优点及适用于大规模制氢而备受关注^[7-8]。然而, 在大规模制氢应用场景下, 仍需进一步提高碱性电解水技术的电流密度和能量效率, 以提高其设备和电耗成本, 而隔膜和电极材料作为关键部件在其中扮演不

收稿日期: 2021-12-10; 修回日期: 2022-03-02

基金项目: 国家能源投资集团有限责任公司项目 (GJNY-21-81)

容忽视的作用^[6-7]。

碱性电解水所用隔膜的性能对电解槽的电耗和所产氢气的纯度有较大影响^[5,9]。碱性电解水制氢在早期所用的隔膜为石棉,由于存在健康问题,逐渐被聚苯硫醚(PPS)无纺布替代,但 PPS 无纺布的隔气效果仍需进一步提高,以提高氢气的纯度^[7,10]。近年来人们研究了多种材料,以期获得电阻较低且亲水性和隔气能力较好的隔膜。研究较多的是有机高分子聚合物及其复合膜,如聚砜类隔膜、聚醚类隔膜、聚四氟乙烯隔膜、PPS 隔膜等^[5,7,11]。

电极是电催化反应发生的场所,是电解槽的核心部件,其性能直接影响电解水的过电位,也是制约碱水电解制氢在高电流密度下运行的关键因素之一,而阳极作为电解反应的决速步骤,其电极的析氧活性对整个电解反应尤为重要^[8-9,12]。传统碱性电解槽采用镍网为阳极电极,是因为镍网具有适宜的电解活性、良好的耐腐蚀性以及较低的成本^[6,13]。为了进一步提高阳极的性能,高活性和较大面积的电极材料成为重要的研究方向之一,例如,泡沫镍、镍基合金、氧化物、尖晶石、钙钛矿型氧化物等被广泛研究^[12-15]。本文通过研究隔膜和阳极电极 2 个关键材料对电解性能的影响,揭示隔膜厚度和亲水性的重要性,获得电阻对镍网和泡沫镍作为阳极材料的性能影响,以期为碱性电解水关键材料的开发和优化提供参考。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用电解液采用分析纯 KOH(上海晶纯生化科技股份有限公司)和超纯水(18.2 mΩ)配置而成;阴极电极为雷尼镍网(0.50 mm,苏州竞立制氢设备有限公司);阳极电极为镍网(0.50 mm,苏州竞立制氢设备有限公司)和不同厚度的泡沫镍(辉瑞丝网制造厂);隔膜材料有 PPS 无纺布(日本东丽)和高分子复合膜(Agfa, Zirfon 膜)。

1.2 试验方法

1.2.1 膜电阻测试

通过电化学工作站(普林斯顿,型号 P4000A)测试交流阻抗(EIS)获得膜电阻。EIS 测试在有机玻璃电导池中进行,电导池以石墨板为电极,电极间距为 1.90 cm。以质量分数为 30% 的 KOH 溶液为电解液在室温条件下进行测试。所有隔膜在测试之前预先用质量分数为 30% 的 KOH 浸泡 1 h。设置扰动电压 10 mV,频率范围 0.1~20 000.0 Hz,取高频率对应的电阻值为膜电阻^[11],每个隔膜样品平行测试 3 次。

1.2.2 单电池电解

隔膜和电极的性能测试在单电解池中进行,其有效反应面积为 25 cm²。单电解池主要由聚四氟材质的端板、不锈钢双极板、阴阳电极、隔膜和聚四氟垫片组成^[1]。质量分数为 30% 的 KOH 电解液在恒温水浴槽中预热后通过蠕动泵通入单电解池,直流电源(IT6502D 80 V/60 A/800 W)提供 10 A 电流进行恒流电解,电解过程中单电解池内温度稳定后为 80 °C。采用电阻仪(北京新华嘉仪科技有限公司)监测恒流电解过程中单电解池的电阻。

1.2.3 单电解池阻抗测试

在单电解池恒流电解测试电压稳定后,对单电解池进行 EIS 测试。设置扰动电流 1.0 A,测试频率范围 0.1~10 000.0 Hz。通过对阻抗谱的拟合得到工况下电池的阻抗 R_s 和电荷转移阻抗 R_{ct} ^[16]。

1.3 结构表征

隔膜和阳极材料的扫描电子显微镜(SEM)图谱在场发射扫描电镜设备(Zeiss-Ultra-Plus, Zeiss, 德国)上进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同隔膜的表征分析

隔膜在电解槽中起到隔开阴阳极板防止短路和隔绝氢气氧气混合的作用,其厚度、亲水性、孔隙率和孔径等与电解性能密切相关,同时对氢气的纯度也存在重要影响^[9-10]。

不同隔膜的厚度、孔隙率、透气性和膜电阻对比见表 1。由表 1 可知,Zirfon500⁺, Zirfon500 和 PPS 无纺布的厚度分别约为 500, 500 和 720 μm, Zirfon500⁺ 和 Zirfon500 的孔隙率分别为 60% 和 55%, 2 种 Zirfon 膜的透气性相当。

表 1 不同隔膜的特征参数^[9,11]

Table 1 Characteristic parameters of different membranes^[9,11]

隔膜	厚度/μm	孔隙率/%	透气性(500 kPa)/ [L·(min·cm ²) ⁻¹]	隔膜电阻/ mΩ
Zirfon500 ⁺	500±50	60±5	3.2±1.0	72
Zirfon500	500±50	55±5	3.2±1.0	283
PPS 无纺布	720±10	—	—	571

进一步表征隔膜的表面形貌,如图 1 所示。Zirfon 隔膜由网状聚苯硫醚织物组成,表面涂有聚砜和有助于提高隔膜亲水性的无机氧化物 ZrO₂^[11],且 SEM 结果显示 Zirfon 表面具有几十到几百 nm 的不规则孔结构。PPS 无纺布由微米级的纤维纺织而成,具有微米级缝隙,明显大于 Zirfon 膜。可见,Zirfon500⁺ 和 Zirfon500 具有厚度更薄、亲水性更高和孔径较小的优点。

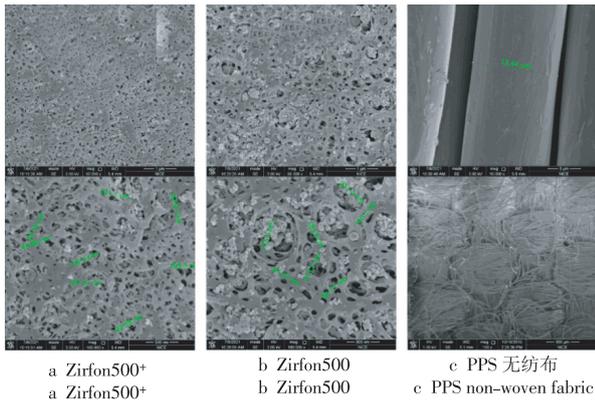


图 1 不同隔膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM maps of different membranes

膜电阻测试结果显示,Zirfon500⁺具有最低的膜电阻(72 mΩ),Zirfon500次之(283 mΩ),PPS 无纺布的膜电阻最大(571 mΩ)。Zirfon500⁺和 Zirfon500 的膜电阻分别是 PPS 无纺布的 12.6% 和 49.6%,这与 Zirfon500⁺和 Zirfon500 隔膜厚度更薄且负载的无机氧化物 ZrO₂改善了亲水性有关。

2.2 不同隔膜的电解水性能

2.2.1 恒电流电解

将 3 种隔膜用于碱性水电解,测试结果如图 2 所示。在相同测试条件下,当电流密度为 0.4 A/cm² 时,单电解池的电压分别为 PPS 无纺布 2.32 V,Zirfon500 1.98 V,Zirfon500⁺ 1.94 V。测得不同隔膜的单电解池在以上运行条件下的电阻分别为 15.92,9.06,8.28 mΩ,发现电解电压大小与电阻具有一致的规律。

进一步考察不同隔膜单电池的交流阻抗,大小顺序为 PPS 无纺布>Zirfon500>Zirfon500⁺,与电阻的结果互相验证。不同隔膜单电解池在电解过程中的电阻或阻抗与膜电阻密切相关。同时,活化阻抗的大小顺序为 PPS 无纺布>Zirfon500≈Zirfon500⁺,活化阻抗与电解过程中氧化还原反应的电荷转移相关,说明 Zirfon 膜相比 PPS 无纺布具有更高的电荷转移效率^[16]。

3 种隔膜的电解池采用相同的电极材料,但活化阻抗却不同,可能由于 PPS 隔膜亲水性比 Zirfon 膜差,导致气泡不易脱附,从而占据了电极的反应位点,导致电极的实际反应面积减小^[17-19]。

Zirfon500 和 Zirfon500⁺为隔膜的单电解池过电位,相比 PPS 无纺布隔膜分别降低了 14.7% 和 16.4%。结合前面对隔膜结构和特性的表征分析可知,过电位的降低主要因隔膜厚度的减小和亲水性的提高。

此外,在测试过程中发现,孔径较大的 PPS 无纺布为隔膜时阴阳极间碱液偏移显著,而 Zirfon 为隔

膜时碱液无明显偏移,说明 Zirfon 为隔膜可减少阴阳极间串气,将利于提高气体纯度和安全性。不同隔膜电解池的电解水电压(0.4 A/cm²)如图 2 所示。不同隔膜电解池的 Nyquist 图(0.4 A/cm²)如图 3 所示。

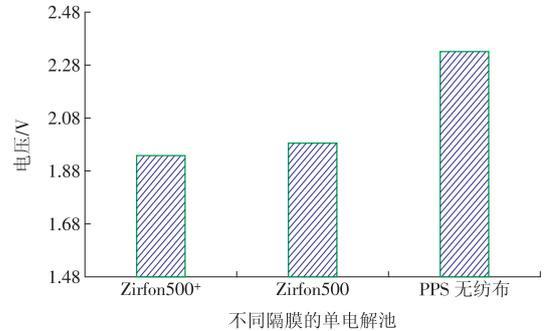


图 2 不同隔膜的单电解池的电解水电压(0.4 A/cm²)

Fig. 2 Water electrolysis voltage of the electrolysis cell with different membrane (0.4 A/cm²)

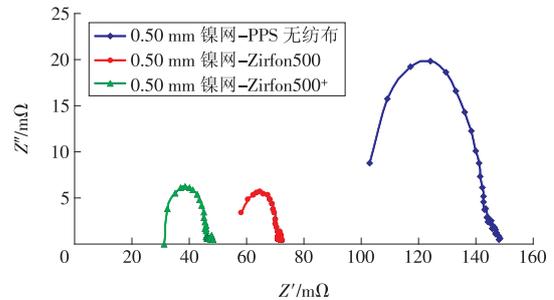


图 3 不同隔膜电解池的 Nyquist 图(0.4 A/cm²)

Fig. 3 Nyquist diagram of electrolysis cell with different membrane (0.4 A/cm²)

2.2.2 不同隔膜的极化曲线

不同隔膜的电解池在不同电流密度下的电解电压如图 4 所示。

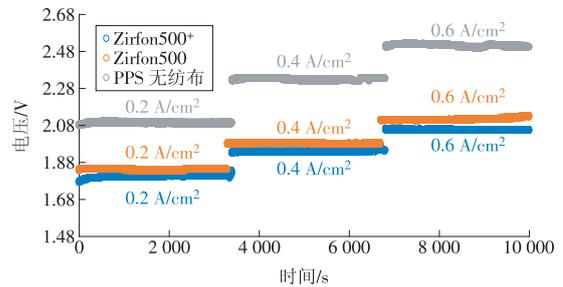


图 4 不同电流密度下电解池的电压

Fig. 4 Voltage of the electrolysis cell at different current density

当电流密度为 0.2 A/cm² 时,PPS 无纺布、Zirfon500 和 Zirfon500⁺隔膜电解池的电解电压达到稳定后分别为 2.09,1.84,1.80 V。当电流密度增加到 0.4 A/cm² 时,PPS 无纺布、Zirfon500 和 Zirfon500⁺隔膜电解池的电解电压相比电流密度为 0.2 A/cm² 时增加了 140 mV,而 PPS 无纺布为隔膜的电解池电压增加了 230 mV。进一步增加电流密度

至 0.6 A/cm^2 ,发现 Zirfon500 和 Zirfon500⁺为隔膜的电解池电压相比电流密度是 0.4 A/cm^2 时增加了 120 mV,增加幅度小于 PPS 无纺布的 180 mV。整体而言,随着电流密度的增加,Zirfon500 和 Zirfon500⁺隔膜的过电位基本呈现线性增加趋势,而 PPS 无纺布则在高电流密度下过电位增加幅度较大,可能与其表面亲水性较差,从而导致气泡不能及时脱附有

关^[15]。因此,碱性电解水隔膜的亲水性对提高电流密度和电解能效有重要影响。

2.3 不同阳极材料的电解水性能

对泡沫镍和镍网的形貌进行表征,不同电流密度下电解池的电压(0.4 A/cm^2)如图 5 所示。泡沫镍为交错层叠的孔状结构,具有较小的孔道,而镍网为交替编织结构,网格大小约为 $250 \mu\text{m}$ 。

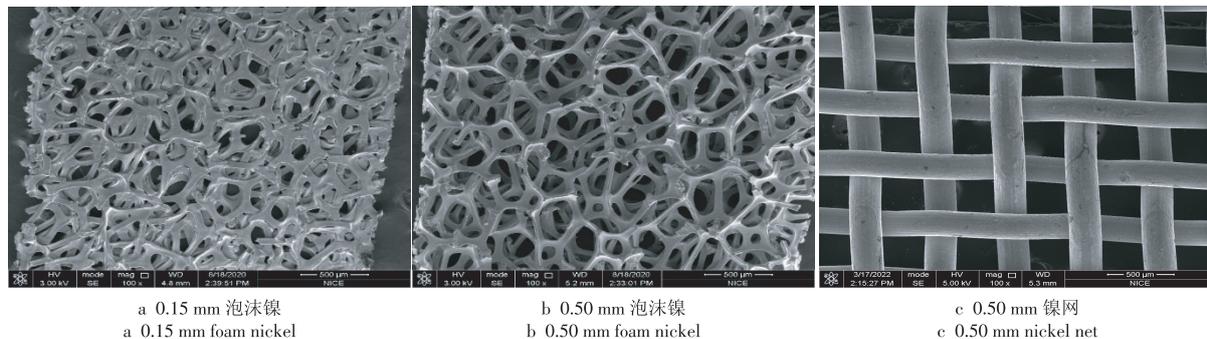


图 5 泡沫镍和镍网的 SEM 图

Fig. 5 SEM maps of foam nickel and nickel mesh

将不同厚度的泡沫镍为阳极电极,以 Zirfon500⁺为隔膜,与镍网作为阳极的碱水电解制氢进行了对比,其性能如图 6 所示。发现对于同样厚度 0.50 mm 阳极的电解池,镍网为阳极时,电压为 1.94 V,低于泡沫镍的 1.95 V;镍网为阳极时,电阻为 $8.28 \text{ m}\Omega$,低于泡沫镍的 $11.63 \text{ m}\Omega$,推测是因为泡沫镍的小孔道结构决定了其为电极时所产气的气泡较小,且在电解电压较大的情况下,气泡脱附的临界直径更大,使得气泡在电极界面停留时间较长,致使电阻增大^[2]。另外,泡沫镍的厚度越大电解电压越低,当泡沫镍厚度从 0.50 mm 减小到 0.15 mm 时,电解电压从 1.95 V 增加为 1.97 V,电阻从 $11.63 \text{ m}\Omega$ 增加为 $14.97 \text{ m}\Omega$,结合其形貌结构分析可知原因为越厚的泡沫镍孔道越大,且其提供的电极表面积越大。

3 结论

本文结合不同隔膜的结构和特性,研究了不同隔膜对电解水性能的影响,发现高分子复合隔膜因具有较低的膜电阻和较好的亲水性,可获得相比于高分子无纺布较低的电解水过电位。

此外,通过考察不同阳极电极材料对电解性能的影响,发现相比泡沫镍,镍网为电极可实现较低电解过电位,与其电阻较小有关。在碱性电解水中,隔膜和电极是影响过电位的关键材料,优化隔膜和电极材料对降低电解水的过电位具有重要意义。

参考文献:

[1] PHILLIPS R, EDWARDS A, ROME B, et al. Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 23986-23994.
 [2] SUGAWARA Y, KAMATA K, ISHIKAWA A, et al. Efficient oxygen evolution electrocatalysis on CaFe_2O_4 and its reaction mechanism [J]. Applied Energy Materials, 2021, 4: 3057-3066.
 [3] 喻小宝,郑丹丹,杨康,等.“双碳”目标下能源电力行业的机遇与挑战[J].华电技术,2021,43(6):21-32.
 YU Xiaobao, ZHENG Dandan, YANG Kang, et al. Opportunities and challenges faced by energy and power industry with the goal of carbon neutrality and carbon peak [J]. Huadian Technology, 2021, 43(6): 21-32.

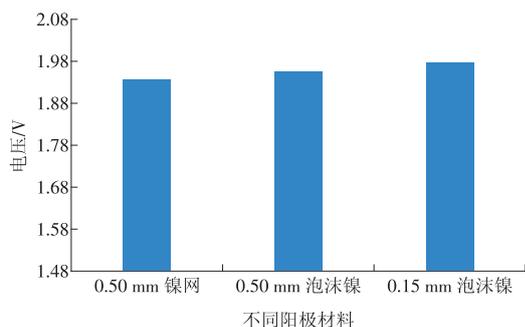


图 6 不同阳极材料电解池的电解水电压 (0.4 A/cm^2)
 Fig. 6 Water electrolysis voltage of the electrolytic cell with different anode material (0.4 A/cm^2)

- [4] 马天增, 付铭凯, 任婷, 等. 基于金属氧化物的两步法太阳能热化学循环制燃料研究现状与展望[J]. 华电技术, 2021, 43(11): 110-127.
MA Tianzeng, FU Mingkai, REN Ting, et al. A review and prospects of two-step solar thermochemical cycle to produce solar fuels based on metal oxides[J]. Huadian Technology, 2021, 43(11): 110-127.
- [5] DAVID M, OCAMPO-MARTÍNEZ C, SÁNCHEZ-PEÑA R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review [J]. Journal of Energy Storage, 2019, 23: 392-403.
- [6] 杨阳, 张胜中, 王红涛. 碱性电解水制氢关键材料研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41(5): 78-82, 87.
YANG Yang, ZHANG Shengzhong, WANG Hongtao. Research progress on key materials for alkaline water electrolysis to hydrogen [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(5): 78-82, 87.
- [7] 郭育菁. 一种碱水制氢电解槽结构设计及性能优化[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [8] SCHALENBACH M, TJARKS G, CARMO M, et al. Acidic or alkaline? Towards a new perspective on the efficiency of water electrolysis [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(11): 3197-3208.
- [9] GROOT M T, VREMAN A W. Ohmic resistance in zero gap alkaline electrolysis with a Zirfon diaphragm [J]. Electrochimica Acta, 2021, 369. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137684.
- [10] 杨雄. 用于电解水无醚碱性聚合物膜制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [11] Agfa. Technical data sheet Zirfon PERL UTP 500[Z]. 2020.
- [12] 王璐, 牟佳琪, 侯建平, 等. 电解水制氢的电极选择问题研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(S1): 512-515.
- [13] PLETCHER D, LI X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(23): 15089-15104.
- [14] 左姗, 邹震, 陈少娜. 泡沫镍析氢电极应用进展[J]. 山东化工, 2019, 48(3): 29-30.
ZUO Shan, ZOU Zhen, CHEN Shaona. Application progress of foam nickel hydrogen evolution electrode [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(3): 29-30.
- [15] LV S, SUO H, WANG J M, et al. Facile synthesis of nanostructured Ni (OH)₂ on nickel foam and its electrochemical property [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 396: 292-298.
- [16] FORTIN P, KHOZA T, CAO X Z, et al. High-performance alkaline water electrolysis using Aemion™ anion exchange membranes [J]. Journal of Power Sources, 2020, 451. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227814.
- [17] DARBAND G B, ALIOFKHAZRAEI M, ROUHAGHDAM A S. Three - dimensional porous Ni-CNT composite nanocones as high performance electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 829: 194-207.
- [18] BODNER M, HOFER A, HACKER V. H₂ generation from alkaline electrolyzer [J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 2015, 4(4): 365-381.
- [19] ZHANG D K, ZENG K. Evaluating the behavior of electrolytic gas bubbles and their effect on the cell voltage in alkaline water electrolysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 13825-13832.

(本文责编: 张帆)

作者简介:

郭雅婷(1994), 女, 工程师, 工学硕士, 从事氢能与水处理技术方面的研究, 1956476171@qq.com;

何广利(1978), 男, 高级工程师, 工学博士, 从事氢能与燃料电池方面的研究, guangli.he@chnenergy.com.cn。

*为通信作者。