质子交换膜（PEM）水电解制氢技术进展及应用前景

米万良，荣峻峰
（中国石化石油化工科学研究院，北京 100083）

摘　要：介绍了 PEM 水电解制氢的国内外应用与示范案例，结合未来可再生能源发电发展趋势，剖析了 PEM 水电解制氢在“双碳”目标下的应用方向和前景；同时，对 PEM 水电解制氢的阴阳极催化剂、质子交换膜、膜电极、集电器、双极板等关键材料和部件技术研究进展进行了综述，重点阐述了低 Ir 阳极催化剂、非 Ir 和低 Pt 阴极催化剂未来发展的几种技术路线，总结了 PEM 水电解制氢的主要问题和未来发展方向。

关键词：质子交换膜　水电解　绿氢　碳减排　碳中和　膜电极　双极板　集电器

氢能在能源供给侧和消费终端转型发展中可以发挥重要作用。在能源供给侧，氢能可以消纳可再生能源电力，实现能量在时间上的存储和空间上的转移。相对于其他储能方式，氢能具备规模优势；在能源消费终端，氢能可以实现零排放、零污染，减少碳排放。2020 年 9 月，在第七十五届联合国大会一般性辩论上，中国提出力争 2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和的目标。在实现目标的过程中，氢能的应用除了可以减少碳排放、助力碳达峰，还可以通过氢与二氧化碳反应制成有机化学品，实现碳中和。

现阶段，氢气主要用作工业原料，但在发电、供热、交通燃料等领域有巨大发展潜力。随着可再生能源发电比例和规模不断提升，间歇性电力“削峰填谷”的储能作用将得到广泛体现。目前，全世界的氢产量约为 70 Mt/a，主要消费方向以石油炼制、化工原料为主。氢气的主要用途和应用比例如表 1 所示。由表 1 可知，目前氢气以能源属性应用的比例不足 1%[1]。

表 1　氢气的主要用途及占比

应用领域	应用比例，%	具体用途
石油炼制	26	加氢裂化、加氢处理
化学工业	66	合成氨、甲醇、尼龙原料（己内酰胺、己二酸等）、聚氨酯原料、盐酸、H_2O_2 等
金属和玻璃	7	铁矿石直接还原、浮法玻璃生产、填充或密封气
其他领域	1	火箭燃料、燃料电池燃料、半导体工业（含光伏材料）、食品加工、发电机冷却

2019 年，中国产氢 33.42 Mt，而生产原料以化石能源为主。其中，以煤为原料制得氢气（煤制氢）的量最多，达 21.24 Mt，占比 60%以上，如图 1 所示。根据中国氢能联盟研究院发布的数据，当单位制氢的碳排放（CO_2）不高于 4.9 kg/kg 时，制备的氢气才是清洁的，如表 2 所示。煤制氢的碳排放强度接近风电、水电制氢的 20 倍，天然气制氢的碳排放强度也很高，两种方式制氢的碳排放均远超清洁制氢的碳排放标准；而以可再生资源发电，进行水电解制氢则能够满足清洁氢气的碳排放标准。需要强调的是，采用水电解制氢时，只有利用可再生能源电力制取的氢气才满足低碳排放的标准；而利用不可再生能源电力制取的氢气，从全生命周期来看，同样存在碳排放量大的问题。因此，水电解制氢是否属于清洁氢，要根据电网电力的种类来判断。

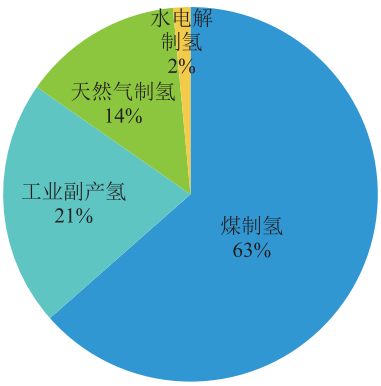


图 1　2019 年国内氢气来源构成情况

收稿日期：2021-06-25；**修改稿收到日期**：2021-07-05。

作者简介：米万良，博士，副教授，中国石化石油化工科学研究院专家，主要从事氢能与燃料电池技术、工业催化、纳米材料等研究工作。

通讯联系人：米万良，E-mail：wlmi@tju.edu.cn；miwanliang.ripp@sinopec.com。

基金项目：国家自然科学基金项目（U20B6002）。

表 2　不同制氢方式的碳排放及清洁氢气指标

项　目	煤制氢	天然气制氢	水电解制氢		清洁氢气指标		
			水电、风电	光伏电	低碳氢	清洁氢	可再生氢
制氢碳排放量/(kg·kg^{-1})	19	9.5	＜1	＜3	14.51	4.9	4.9

注：数据来自中国氢能联盟研究院

按照 2019 年全国的氢气产量和构成比例来计算，共产生约 0.4 Gt 的 CO_2 排放。现阶段，CO_2 捕集、封存技术(CCS)和 CO_2 捕集、利用、封存技术(CCUS)因成本过高，暂时不具备经济性。而为了实现“碳达峰”和“碳中和”目标，未来以化石能源制氢的方式势必要受到限制或部分被清洁制氢方式取代。随着可再生能源发电装机容量不断上升、比例不断增加、可再生能源电力价格不断下降；同时，结合碳税、碳交易等利好政策，水电解制氢的经济性将显著提高；而且，利用可再生能源电力的水电解制氢具备几乎碳零排放的优势，因此在各种制氢方式中，水电解制氢的占比将大幅提升，成为实现“双碳”目标的重要抓手。

表 3 列出了质子交换膜(PEM)水电解、碱性阴离子交换膜(AEM)水电解、碱性水电解(ALK)以及高温固体氧化物(SOEC)水电解等 4 种水电解制氢技术的性能对比。从表 3 可知：在各种水电解制氢技术中，AEM 技术成熟度低，目前还无法实现大规模应用，但是由于其不使用贵金属催化剂，同时兼具 PEM 和 ALK 制氢的优点，未来将会成为取代 PEM 制氢的替代技术；SOEC 制氢技术由于固体氧化物的寿命和制氢规模的限制，暂时未达到工业应用程度，但其制氢效率高，未来具有稳定连续大规模制氢的潜力；ALK 技术具备成本低、产氢规模大、技术成熟度高等优点，是目前应用最广的水电解制氢技术，但是存在负荷调节幅度小、启动响应慢、需要碱液处理过程等缺点，特别不适合可再生能源电力波动性的特点，只能从电网取电制氢。

表 3　不同水电解制氢技术的性能对比

项　目	PEM	AEM	ALK	SOEC
电解质	Nafion 膜、Dov 膜等	阴离子交换膜	以 KOH 溶液为主	钇稳定氧化锆等
电流密度/(A·cm^{-2})	1～6	0.3～0.8	0.2～0.5	0.3
工作温度/℃	60～90	60～90	70～80	600～1 000
氢气纯度(φ)，%	99.99	99.90	99.50～99.90	99.90
能耗/(kW·h·m^{-3})	3.6～4.4	4.8	4.5～5.5	2.23～2.27
电解效率，%	76～85	56～80	56～80	90～100
优点	体积小、负荷波动可调节幅度大、安全性高	兼具 PEM 的优点，不使用贵金属催化剂、启停快、本质安全、成本低	寿命长达 20 年、不使用贵金属催化剂	无需使用贵金属催化剂、效率高
缺点	价格高、单槽规模小	膜技术不成熟、规模小	碱腐蚀、响应慢、装置庞大	启停慢、衰减快
发展现状	商业化阶段	小功率商业化前期	成本最低、技术最成熟	研究发展中

与 ALK 技术对比，PEM 水电解制氢技术启停速度快、负荷波动范围广、产氢压力高，尤其适合利用可再生能源电力(尤其是离网电力)制氢，是实现大规模水电解制氢应用最有效的方式之一。此外，它还可以实现对风电、水电、光伏电等电力能源的调峰运行和对弃电资源的充分利用，因而成为大规模、高效储能的重要方式之一。

1　PEM 水电解制氢的应用现状

氢气比重小、扩散快，其导热系数是空气的 8.4 倍，因此常被用作发电机组的冷却剂，可以大幅降低风摩擦损耗，对于 1 GW 的发电机组，氢气纯度(φ)每提高 1%，可以节约 228 kW 的能源[2]。PEM 水电解制得的氢气纯度高，而且其制氢负荷可以实现在 0～1 之间智能连续自动化控制，因而 PEM 水电解制氢逐步取代了传统的碱水制氢和氢气瓶组等方式。目前，美国 35 家电厂、西班牙 6 家电厂、罗马尼亚 6 家电厂，以及卡塔尔多哈的 RasAbuFontas、埃及开罗的 ELKureimat 等电厂均使用了 PEM 水电解制氢技术。国内方面，华能

北京热电厂、浙江台州电厂、蒙能右中电厂、汇能长滩电厂等也相继应用 PEM 水电解制氢技术[3]。然而，电厂使用的 PEM 水电解制氢装置规模较小、生产的氢气量较少，一般仅为 10 m^3/h 左右，规模化带动市场发展的潜力较小。

由于氢气可以大规模长时间存储，相对于其他储能方式，在时间尺度和规模尺度上均有显著优势；结合可再生能源电力的波动性，可以充分发挥氢气的储能优点，并实现大规模低成本制氢。在国外，大规模可再生能源制氢技术不断被应用：2015 年 12 月德国在汉堡建立了 1.5 MW 可再生能源电力水电解制氢装置，所产氢气进入天然气管网供给居民使用；2016 年西门子公司建造了 6 MW 的 PEM 电解槽与风电联用电解制氢系统，氢气产量达 200 t/a，因风电价格低廉，该项目已于 2018 年实现盈利[4]；2017 年 3 月丹麦 Hobro 公司的 Hybalance 项目利用风电进行 1.2 MW 的 PEM 制氢，所产氢气用于加氢站；2019 年 ITM Power 公司与丹麦海上风电巨头 Ørsted 公司合作开发了一种低成本的模块化 5 MW 电解槽堆栈，所产氢气供给 Phillips 66 Limited 公司炼油厂，用于石油炼制；2020 年 12 月欧盟的 H_2 Future 项目利用电网调峰电力在奥地利林茨进行 6 MW 的 PEM 水电解制氢示范运营，所产氢气用于钢铁冶炼，助力钢铁行业的碳减排；2021 年 1 月法国液化空气公司在加拿大魁北克省坎库尔市利用水电完成迄今世界规模最大的 20 MW PEM 制氢项目，所产氢气用于工业生产，当采用低价电力或废弃风电、光电时，上述项目具备经济性。目前，我国大规模 PEM 水电解制氢技术的应用才刚刚起步，2019 年第一个兆瓦级氢能源储能电站落户安徽六安，是利用国家电网的低谷电建设的兆瓦级 PEM 水电解制氢储能热电联供工程。该项目是电网调峰的新模式，对氢能产业和能源互联网的发展均有重要意义。

2 PEM 水电解制氢技术

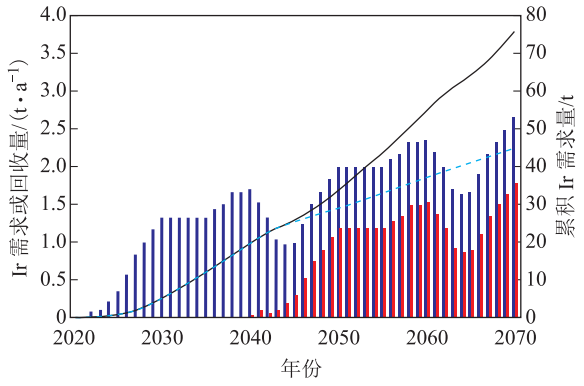
2.1 阳极催化剂材料

在 PEM 水电解过程中，电解槽阳极的析氧反应是该过程的速控步骤。阳极反应过电势与阴极反应过电势的大小，是水电解制氢效率高低的主要影响因素之一，通常阳极反应过电势远远高于阴极反应过电势。当电流密度为 10 mA/cm^2 时，不同催化材料的阳极过电势通常为 200～500 mV。在高电位、氧化、酸性环境下，PEM 电解槽对阳极催化剂材料的要求极为苛刻，能满足该要求的催化材料仅限于某些贵金属。通常，活性越高的金属，其在水电解过程中越容易溶解，稳定性越差。例如：从金属活性角度来讲，金属活性由高到低的顺序为 Os＞Ru＞Ir＞Pt＞Au；但从金属稳定性角度来讲，其稳定性由高到低的顺序为 Au＞Pt＞Ir＞Ru＞Os[5]。综合活性和稳定性等因素，目前工业上选用的 PEM 电解槽阳极催化剂以铱黑以及 IrO_2 等为主。

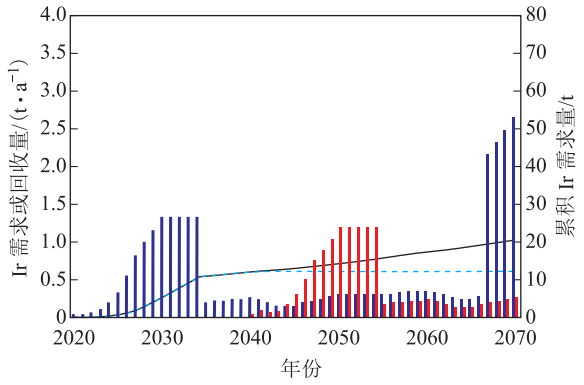
虽然 Ir 阳极催化剂成本在整个电解槽成本中占比不大，但若未来 PEM 水电解制氢技术大规模普及，其需求量会大幅度上升。目前，全世界 Ir 产量少于 9 t/a，因此在 PEM 水电解技术大规模应用后，阳极催化剂的成本占比会逐渐提升。Ir 资源储量能否支撑整个 PEM 水电解制氢技术的未来发展，成为业内普遍关注的焦点，国外机构对此进行了相关研究预测。按照目前用量水平来计算，膜电极上的 Ir 用量为 2 mg/cm^2，而膜电极典型运行参数为 4 W/cm^2，因而 1 GW 级 PEM 电解槽的 Ir 用量为 500 kg[6]。因此，单纯从规模和用量来看，Ir 资源储量难以维持行业的发展，必须对现有的 PEM 水电解技术进行完善和升级。一方面，可以通过提升催化剂、膜电极技术，以及电解槽整体技术，大幅度降低 Ir 的用量；另一方面，可以有效回收 Ir 资源，使其回收利用率达 90%以上[7]。

Christine 等[7]分别分析了保守情况和乐观情况下未来 50 年 PEM 水电解行业对 Ir 资源需求量的变化情况，如图 2 所示。由图 2 可知，保守情况下，即 PEM 电极的 Ir 负载量保持 0.33 g/kW 不降低，则 2045 年前 Ir 的累计需求增长率与 Ir 有效回收情况的累计需求增长率相同。这是由于，在未来前 20 年中因 Ir 使用寿命及装置未到报废时限等因素，PEM 水电解装置中 Ir 资源回收利用还没有得到有效实施，因此对新 Ir 资源需求总量增长较快，到 2045 年 Ir 的需求量达到约 1.5 t/a，小于 Ir 的产量（9 t/a），因而供给可以满足需求。在 2045—2070 年，新增 PEM 水电解装置装机容量不断加大，同时 Ir 资源的回收利用量也不断加大。由于 Ir 资源的回收利用，Ir 资源的累计需求增长率增长幅度不断减小，到 2070 年 Ir 的需求量为 2 t/a 左右，增幅不大。因此，按照目前 Ir 的年产量，未来 50 年 Ir 供给可以满足使用需求。

乐观情况下，参考燃料电池对 Pt/C 催化剂需求量的演进历程，假设到 2035 年技术进步使 PEM 电极的 Ir 负载量从 0.33 g/kW 降至 0.05 g/kW，基于 Ir 回收率的提高及电解槽中单位面积 Ir 用量的大幅下降，Ir 累计需求增长率很小，到 2070 年累计仅约 20 t 左右的总需求量，目前 Ir 供给完全可以满足使用需求。



(a) 保守预测(Ir负载量为 0.33 g/kW)



(b) 乐观预测(到 2035 年 Ir 负载量从 0.33 g/kW 降至 0.05 g/kW)

图 2　保守情况和乐观情况下未来 50 年 PEM 水电解行业对 Ir 的需求量预测

■—Ir 需求量；■—Ir 回收量；
——累积 Ir 需求量；- - -—包含回收 Ir 累积需求量

2.2　阳极催化剂的发展方向

除大幅降低阳极催化剂成本外，研制高活性、高稳定性的低 Ir、超低 Ir 催化剂，以及非 Ir 催化剂是 PEM 水电解制氢技术的关键，因而需要探索制备高性能、稳定可靠、低成本催化剂材料的方法，其研究方向主要有以下几个方面[8-16]。

2.2.1　掺杂型催化剂　目前，制备高性能、低成本催化剂材料常用的方法是将 Ir 与其他贵金属或非贵金属掺杂，形成二元或三元均相共熔体，降低电极的 Ir 用量、提升其分散度。例如：研究发现，将 RuO_2 与 IrO_2 混合，可以同时保持 RuO_2 的高活性和 IrO_2 的高稳定性，而且其催化析氧反应(OER)的活性比纯 IrO_2 更高；但是，此方法不能从根本上解决 RuO_2 稳定性不好的问题。为进一步降低电极的 Ir 用量并提升其活性，有学者在电极催化材料中添加惰性非贵金属氧化物，如 CeO_2，SnO_2，TiO_2，Nb_2O_5，TaO_2，Ta_2O_5 等及其混合物。非贵金属氧化物的添加比例最好限制在 50%～60%的范围内，若添加比例过大，会降低催化剂的活性；而且，掺杂元素与 Ir 或 Ru 元素需具有良好的匹配性，因此可选择的掺杂物种较少。

2.2.2　负载型催化剂　负载型催化剂可以避免掺杂型催化剂体相多种元素不匹配的问题，并实现催化活性中心的高度分散。但是，在 PEM 水电解阳极反应的苛刻条件下，载体必须具有较高的导电性(电导率大于 0.01 μS/cm)，卓越的耐氧、耐酸腐蚀能力和持久的寿命(几万小时以上)。此外，为高度分散贵金属粒子并保证水、气等物质能充分扩散，载体必须具有较大的比表面积和丰富可调的孔结构。目前，很难找到兼具高导电性和大比面积等优点的高性能载体材料，较常用的载体有 TiO_2、Nb 掺杂的 TiO_2、Sb 掺杂的 SnO_2、In 掺杂的 SnO_2 以及某些氮化物、硼化物等。碳材料兼具高导电性和大比面积等优点，但其不耐氧化且存在高电位腐蚀，限制了其在阳极催化剂上的应用。因此，合成新型耐腐蚀、高导电、大比表面积载体是未来的重要研究方向。

2.2.3　核壳型催化剂　掺杂型催化剂和负载型催化剂虽然可以在一定程度上降低 Ir 的用量，但在 PEM 水电解过程中，由于非 Ir 金属溶解或者载体导电性、耐腐蚀性下降，导致阳极催化剂的性能不断下降，因而限制了掺杂元素和载体的实际应用。到目前为止，Ir 依然是最佳的阳极催化剂活性组分。同时，电催化过程是一个表面反应过程，只有分布在催化剂表面的活性位点才能够参与反应[17]。因此，阳极催化剂可以充分利用核-壳结构形式，内核用非贵金属物质，外壳用 Ir 等贵金属物质，这样既增大外壳贵金属与反应物的接触几率，又减少 Ir 等贵金属的用量。核壳结构催化剂由两种或两种以上的物质组成，一般记作“核@壳”[18]。得益于核壳之间的表面应变效应和电子调节效应(核壳间电荷转移)，核壳结构催化剂具有独特的物理化学性质和协同作用，提高了其在 OER 过程中的稳定性和催化活性[19]。

2.3　阴极催化剂材料

在 PEM 水电解制氢过程中，阴极反应的条件

更加苛刻，因而电解槽对阴极催化剂材料的活性和稳定性要求更高，这有别于燃料电池用阴极催化剂。目前，电解槽阴极催化剂主要以 Pt/C 催化剂为主，其中 Pt 质量分数为 20%～60%，其用量较阳极催化剂低近一个数量级。尽管如此，当 PEM 水电解技术大规模普及后，Pt 的用量仍然会很大，因而发展低 Pt 含量阴极催化剂是降低成本的重要方向，发展单原子低 Pt 含量催化剂、Pt 合金催化剂及非 Pt 催化剂成为重要的研究方向。Miles 等[20]在 80 ℃下、0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中，采用三电极体系测试金属催化阴极反应的活性，发现催化活性由高到低的顺序为 Pd＞Pt＞Rh＞Ir＞Re＞Os＞Ru＞Ni。未来，提升廉价金属催化剂的稳定性和活性将会成为研究的重点。

2.4 质子交换膜

目前，质子交换膜主要以全氟磺酸膜为主，主要有杜邦公司的 Nafion 系列、旭硝子株式会社的 Flemion 系列、德国 Fumatech 公司的 Fumapem、德山化学公司的 Neosepta-F 系列以及旭化成株式会社的 Aciplex 等。这些质子交换膜的寿命普遍可以达到 10 000 h，质子电导率达 0.1 S/cm 以上。

考虑到质子交换膜的气体阻隔性、耐久性及安全因素等，目前行业内使用的质子交换膜多为厚膜（如 Nafion117、Nafion115 等），厚度通常在 100 μm 以上，因而导致电解槽内阻占比提高、水电解制氢能耗增加。因此，降低交换膜厚度是未来发展方向。但是，由于水电解制氢过程电解液存在压差，交换膜厚度降低后会造成交换膜气体阻隔性和机械强度下降，容易产生安全问题。此外，气体阻隔性下降还会使催化剂上产生过氧化氢及各种自由基（·H，·OH，·OOH 等），反过来攻击质子交换膜并使其劣质化。采用复合增强方式既可以保持质子交换膜的机械强度和气体阻隔性，又能降低其厚度，如复合膜 Nafion/Graphene/Nafion 可以将氢气的穿透率降低 88%[21]，Nafion XL 和 Gore-Select 复合膜均表现出了较好的性能，但目前还未商业化应用[22-23]。Giner 公司的 DSM 膜已在部分水电解领域得到应用[24]，但其市场占有率仍较低。

目前，PEM 水电解质子交换膜的材料价格较高，远远高于燃料电池用的质子交换膜价格，但是，质子交换膜材料由碳、氢、氟等元素组成，制造成本下降空间较大。

2.5 膜电极

膜电极（MEA）是电解槽中水电解制氢反应的心脏，由阴、阳极催化剂和质子交换膜构成。其制备过程为：将阴、阳极催化剂与浆料混合，分别涂布在质子交换膜的两侧，经过热处理等工序，制成膜电极。膜电极的性能除由阴、阳极催化剂的本征活性和质子交换膜的性能决定外，还受到浆料配方、涂布工艺、热处理工艺等影响。在浆料中增加离子聚合物（离聚物）的含量可以提高质子传导率，有利于质子从电极层传输到质子膜侧，降低催化电极的质子电导率；但离聚物也是电子的阻隔物，其含量增加会增大催化电极的电子电阻。因此，离聚物含量是平衡催化电极电子电导率与质子电导率的重要关键因素[25]。

目前，膜电极的制备方法主要有直接涂布、超声喷涂、转印法等。直接涂布可用刮刀涂布或狭缝挤压涂布，其自动化程度高、效率高、制备成本低、适合大规模生产，但催化剂负载量低、涂布模头易堵塞、投资成本高、不适用于厚层涂布。超声喷涂将配置好的浆料溶液直接喷涂到经过预处理的质子交换膜上，操作简单、工艺灵活、适合大负载量膜电极的制备，但是其只能单片喷涂，不适合规模化生产。转印法先将一定黏度的催化剂浆料涂布在基体上，再将其转印到未经处理的质子交换膜上，其效率高、适合大规模生产，但有时不能完全转印。

膜电极有序化能够增加电化学反应面积，大幅降低催化剂用量，是未来重要的发展方向。3M 公司研发了纳米结构薄膜（NSTF）电极[26]，阴阳两极分别采用 Ir、Pt 催化剂，负载量均为 0.25 mg/cm^2，大幅降低了 MEA 成本。Proton Onsite 公司采用直接喷雾原位沉积法，制备了非常薄的阴阳两极膜电极，大幅减少了催化剂的用量[27]。

若膜电极的催化剂层不均匀或催化剂层与质子交换膜的结合不够紧密，则会成为水电解过程中的安全隐患，并导致其性能衰减。这种情况尤其容易在大面积膜电极上出现。目前，国外制备膜电极的面积可以达 10 000 cm^2 以上，而我国制备膜电极的面积仅为 2 000～3 000 cm^2，因此制备大面积、均一化膜电极也是膜电极研发的重要方向。

PEM 电解槽的性能主要由膜电极的性能决定。表 4 为由不同催化剂和质子交换膜制备的膜电极性能。由表 4 可知，电流密度在 1 A/cm^2 时，不同单片膜的电极电压为 1.5～2 V。

表 4　PEM 水电解中不同催化剂制备的膜电极性能[28]

阳极催化剂	阴极催化剂	阳极金属负载量/(mg·cm^{-2})	阴极金属负载量/(mg·cm^{-2})	交换膜编号	温度/℃	电极电压(电流密度为 1 A/cm^2)/V
铱黑	40% Pt/GNF	2.0	0.8	Nafion-115	90	1.67
铱黑	40% Pt/XC-72	2.0	0.8	Nafion-115	90	1.70
铱黑	40% Pt/XC-72	2.4	0.7	Nafion-115	90	1.66
铱黑	40% Pt/XC-72	2.4	0.7	Nafion-115	90	1.70
铱黑	铂黑	2.0	0.8	Nafion-117	90	1.71
IrO_2	铂黑	2.0	2.5	Nafion-115	80	1.60
RuO_2	40% Pt/C	10.0	0.4	Nafion-115		1.88
RuO_2	30% Pt/C	3.0	0.5	Nafion-112	80	1.65
RuO_2	30% Pt/C	1.5	0.5	Nafion-1035	80	1.63
IrO_2	30% Pt/C	1.5	0.5	Nafion-1035	80	1.67
IrO_2	60% Pt/C	3.0	0.5	Nafion-115	80	1.58
IrO_2	30% Pt/C	2.5	0.5	Nafion-115	80	1.70
Ir-Black	Pt/CNT	2.4		Nafion-115	90	1.72
$Ru_{0.7}Ir_{0.3}O_2$	40% Pt/C	2.5	0.5	Nafion-117	80	1.70
IrO_2/SnO_2	40% Pt/C	1.5	0.5	Nafion-212	80	1.57
RuO_2/SnO_2	40% Pt/C	3.0	0.6	Nafion-115	80	1.72
RuO_2	40% Pt/C	3.0	0.6	Nafion-115	80	1.74
RuO_2	30%Pd/N-CNT	3.0	0.7	Nafion-115	80	1.84
RuO_2	30%Pd/P-CNPs	3.0	0.7	Nafion-115	80	2.00
RuO_2	30%Pd/PG	3.0	0.7	Nafion-115	80	1.95
RuO_2	30%Pd/PN-CNPs	3.0	0.7	Nafion-115	80	1.90
$Ru_{0.8}Pd_{0.2}O_2$	30% Pt/CB	3.0	0.7	Nafion-115	80	2.03
$Ir_{0.6}Ru_{0.4}O_2$	20% Pt/C	2.0	2.0	Nafion-115	80	1.56
RuO_2	46% Pt/C	1.0	0.2	Nafion-117	80	1.68
$Ru_{0.9}Ir_{0.1}O_2$	46% Pt/C	1.0	0.2	Nafion-117	80	1.75
$Ru_{0.7}Ir_{0.3}O_2$	46% Pt/C	1.6	0.2	Nafion-117	80	1.80
$Ru_{0.3}Ir_{0.7}O_2$	46% Pt/C	1.4	0.2	Nafion-117	80	1.74
IrO_2	46% Pt/C	1.2	0.2	Nafion-117	80	1.80

注：阴极催化剂 Pt/C 中 Pt 占比均为质量分数。

2.6　集电器和双极板

PEM 水电解槽的集电器和双极板主要由钛金属制成，其表面需进行贵金属涂层防护，以保证电解槽的寿命，因而集电器和双极板的制造成本占 PEM 电解槽总成本的 50%以上。

集电器是连接双极板和膜电极的桥梁。在阳极侧，水通过集电器进到膜电极表面进行分解反应，释放氧气分子、质子和电子。氧气通过集电器扩散回水相中，质子通过质子交换膜进入到阴极侧，电子通过集电器从外电路进入阴极与质子结合生成氢气。因此，集电器既要具有丰富的孔道，利于水和氧气的扩散传递，又要具有较好的导电性能，能将电子传导到阴极。电解过程中形成的酸性氢质子和氧原子等对集电器有一定的腐蚀性，因而集电器在高电位下必须具备耐氧腐蚀和酸腐蚀的特性。

图 3 为集电器孔道内气液两相流的不同流动模式[29]。由图 3 可知，在不同的电流密度下，集电

器孔道内的气液两相流会有不同的流动形式，某些流动形式有利于水的传输，某些流动形式有利于气体传输。研究表明[29]：集电器的孔道孔径大于 10 μm 时，降低孔道孔径可以提升水电解的性能；当孔隙率超过 0.5 后，孔隙率的变化对水电解的性能影响不大。集电器孔道结构设计的关键是如何保证气液逆流的同时满足不同电流密度下气液的高效输运要求，既能保证水及时到达阳极膜电极表面，又能保证生成的氧气被及时移除，保持系统动态平衡。否则，会形成气液扩散阻力，影响水电解过程。

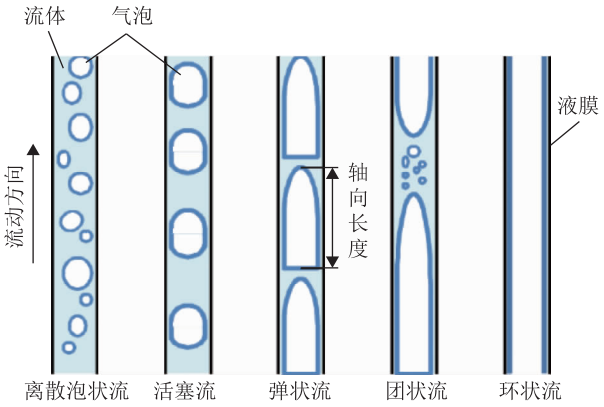


图 3 集电器孔道内气液两相流的流动模型[29]

典型集电器的性能参数如表 5 所示[30]。

表 5 典型集电器的性能参数[30]

项 目	数 据
集电器厚度/mm	0.8～2.0
电阻率/(mΩ·cm)	5～10
气体渗透率/m^2	(0.01～1)×10^{-11}
孔隙率	0.2～0.5
孔径/μm	5～30
粒径/μm	25～250

双极板是汇流气体分子、水分子以及电子的重要部件，由于其运行环境与集电器相似，因而也需要进行贵金属涂覆防腐处理。为了降低双极板的制造成本，通常以不锈钢为主体，外层进行 Nb(1 μm)/Ti(50 μm)复合涂层防护。与单一 Ti 涂层防护相比，Nb/Ti 复合涂层防护可将界面电阻降低一个数量级[31]。然而，在特定条件下，氢脆会导致复合涂层产生裂纹和缺陷，因此必须严防氢脆现象发生。此外，某些碳基化合物和氮化物涂层有望替代贵金属涂层[32-34]。Carmo 等[35]发现，相对于 Pt、Au 涂层，Ir 涂层会显著降低界面接触电阻(降低约 60 mΩ·cm^2)，因而 Ir 也是较常用的涂层材料。

2.7 PEM 电解槽制氢系统

PEM 电解槽制氢系统主要由膜电极、双极板、集电器以及密封件等部件组成，此外还包括电源、冷却、纯化等单元以及控制系统等。目前，全球投产 100 多个 PEM 水电解制氢项目，并且已经开展光电、风电、水电等可再生能源制氢的大规模应用。国外单槽电解槽的最大氢气产量达到 500～600 m^3/h，成熟制氢企业的制氢规模可达 1 000 m^3/h 以上；制氢系统单位制氢耗电量为 4.5 kW·h/m^3，比碱水电解制氢耗电量减少约 1 kW·h/m^3。国内单槽电解槽的氢气产量仅为 200 m^3/h 左右，在规模、能耗等方面与国外均有一定差距，而且利用可再生能源电力的 PEM 水电解制氢项目非常少，主要原因归结于 PEM 水电解制氢成本较传统碱水制氢高，投资大。

PEM 水电解制氢的单位成本主要由电费[制氢单位综合电耗为 5(kW·h)/m^3]、折旧费(根据开工时间不同，PEM 设备折旧费为 0.2～0.7 元/m^3)和运维费(约 0.1 元/m^3)构成。年运营时间分别为2 500 h 和 8 000 h 时，PEM 水电解制氢的成本和电价的关系如图 4 所示。

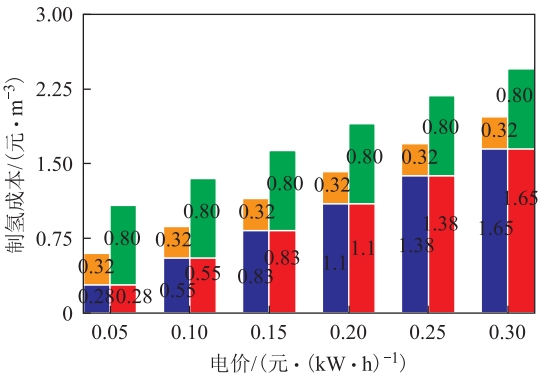


图 4 运营 2 500 h/a 和 8 000 h/a 时 PEM 水电解制氢系统成本与电价关系

■—折旧与运维(运营 2 500 h/a)；■—电费(运营 2 500 h/a)；■—折旧与运维(运营 8 000 h/a)；■—电费(运营 8 000 h/a)。

数据来自 Proton onsite

从图 4 可以看出：年运营时间越长，制氢的总成本越低，系统运行 2 500 h/a 时的制氢成本是运行 8 000 h/a 时的 1.2～1.8 倍；电价越低二者成本差距越大，电费成本远远大于运维和折旧成本，电价越高，电费占总成本的比例越高。当电价不低于 0.2 元/(kW·h)时，系统运行 8 000 h/a 情况

下，电价成本占总成本的 77%以上；当电价为 0.15 元/(kW·h)时，生产氢气的总成本约为 1.14 元/m^3，与天然气制氢成本相比具备一定的竞争力。此外，生产 1 kg 氢气会同时产生 8 kg 氧气，而且氧气纯度通常可以达到医用级，如果能充分利用，可以进一步降低氢气生产成本。

3　未来发展和应用展望

(1)PEM 水电解制氢技术应用的主要障碍在于成本过高，降低成本主要包括降低关键材料、关键部件、系统控制等方面成本。

材料方面主要包括阴极催化剂、阳极催化剂、质子交换膜、集电器、双极板等。从降低阴、阳极催化剂成本来看，现阶段主要是降低贵金属用量或者开发非贵金属材料。短期内，开发低 Ir 含量、超低 Ir 含量的阳极催化剂和超低 Pt 含量的阴极催化剂具有可行性，例如：中国石化新能源研究所米万良水电解制氢团队、贺利氏公司、吉林大学邹晓新团队等均研制出高活性和高稳定性的低 Ir 阳极催化剂，性能与商业 IrO_2 相当或更优。长期来看，开发非 Ir 催化剂，解决其活性稳定性问题，是研究的重点。阴极催化剂方面，开发单原子 Pt 系催化剂，解决其稳定性是重要的研究方向；而对非 Pt 催化剂，需重点研究其活性和稳定性。对于集电器、双极板等材料，重点研究方向在于非贵金属、耐腐蚀涂层研发，尤其是提升氮化物、硼化物、Nb 等涂层的稳定性。对于质子交换膜的研究，重点在于：制备增强复合薄膜，大幅降低膜厚，减少质子交换膜用量；开发有序化的质子交换膜，进而开发制备有序化膜电极；开发原位沉积的膜电极制备技术，大幅降低催化剂用量。

同时，可以通过改进上、下游配套衔接技术，提升 PEM 水电解制氢系统的整体经济性。例如：发展高压及超高压水电解制氢电解槽，分别开发中高压(21～42 MPa)、超高压(70～80 MPa)等不同级别制氢电解槽，满足氢气压缩、罐装运输、加氢站加氢要求，形成一体化制氢、储氢、加氢系统。

另外，可以通过发展大面积膜电极，提升单槽氢气产量，进行兆瓦级 PEM 电解槽的开发，以平衡企业控制成本；通过提升电流密度，提升电解槽的产氢能力，在催化剂用量不变的情况下，当电流密度提升 1 倍时，单位产氢成本降低 50%。

(2)随着可再生能源装机容量的不断提升，基于可再生能源制取绿氢，将成为碳减排和碳中和的重要途径，其应用领域主要包括天然气掺氢、与 CO_2 合成甲醇、钢铁冶炼、绿色炼化、绿色化工、交通能源等。

在国外，已将可再生能源电力制取的氢气掺入天然气管网中，且掺杂比例(φ)高达 20%。中国 2019 年天然气消费量为 3.067×10^{11} m^3，若按照 20%比例掺入氢气，则氢气消耗量将达 6.0×10^{10} m^3/a，可减少 CO_2 排放约 0.12 Gt，碳减排效果非常显著。

甲醇是重要的大宗化工原料。目前甲醇生产主要通过 CO 与氢气进行费-托合成反应，随着 CO_2 与氢气反应制甲醇技术的发展，有望代替传统甲醇合成路径，并实现碳中和，具有重要意义。

2019 年中国钢铁耗煤量约为 0.7 Gt，若其中 10%由氢气实现铁直接还原，将产生巨大氢气需求；按照每吨煤排放 CO_2 约 2.6 t 计算，则可以减排 CO_2 达 0.18 Gt。

中国石油化工股份有限公司每年产氢量约 3.5 Mt，主要用于石油炼制过程。如果用绿氢替代，每年可以减少 35 Mt 的 CO_2 排放。

合成氨及己内酰胺等化工过程，每年消耗大量由传统化石能源制备的氢气；若用绿氢替代，将成为碳达峰、碳中和的主要贡献者。

作为燃料电池汽车的燃料，氢气的能源属性逐渐显现。虽然目前中国燃料电池汽车保有量和用氢量都还很低，但是随着未来燃料电池汽车的增长，氢能需求将大幅上升。

参 考 文 献

[1] McWilliams A, Theglobal hydrogen economy: Technologies and opportunities through 2022[R]. BCC Research LLC, 2018:1-151

[2] 翟丽莉，郭俊文，史亚丽，等. 质子交换膜水电解制氢技术在电厂的应用[J]，热能动力工程，2019，34(2)：150-156

[3] 魏小强. 质子交换膜水电解制氢技术在电厂的应用探讨[J]. 电力系统，2020(16)：19-20

[4] 俞红梅，邵志刚，侯明，等. 水电解制氢技术研究进展与发展建议[J]. 中国工程科学，2021，23(2)：146-152

[5] Shirvanian P, van Berkel F. Novel components in proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers (PEMWE): Status, challenges and future needs. A mini review[J]. Electrochemistry Communications, 2020, 114: 1388-2481

[6] Vesborg P C K, Jaramillo T F. Addressing the terawatt challenge: Scalability in the supply of chemical elements for

renewable energy[J]. RSC Advances 2012,2(21):7933-7947

[7] Minke C,Suermann M,Bensmann B,et al. Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis? [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2021,46(46):23581-23590

[8] 孙岳涛,任航星,李黎明,等. PEM 水电解析氧催化剂研究进展[J]. 电镀与精饰,2020,42(8):28-33

[9] Pauli C P D,Trasatti S. Electrochemical surface characterization of IrO_2+SnO_2, mixed oxide electrocatalysts[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,1995,369(1/2):161-168

[10] Marshall A, Børresen B, Hagen G, et al. Preparation and characterisation of nanocrystalline $Ir_xSn_{1-x}O_2$, electro-catalytic powders[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94(2/3):226-232

[11] Kameyama K,Shohji S,Onoue S,et al. Preparation of ultrafine RuO_2-TiO_2 binary oxide particles by a sol-gel process[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(4): 1034-1037

[12] Terezo A J, Bisquert J, Pereira E C, et al. Separation of transport, charge storage and reaction processes of porous electrocatalytic IrO_2 and IrO_2/Nb_2O_5 electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,2001,508(1/2):59-69

[13] Murakami Y, Tsuchiya S, Yahikozawa K, et al. Preparation of ultrafine IrO_2-Ta_2O_5 binary oxide particles by a sol-gel process[J]. Electrochimica Acta,1994,39(5):651-654

[14] Takasu Y, Onoue S, Kameyama K, et al. Preparation of ultrafine RuO_2-IrO_2-TiO_2 oxide particles by a sol-gel process [J]. Electrochimica Acta,1994,39(13):1993-1997

[15] Ardizzone S, Bianchi C L, Cappelletti G, et al. Composite ternary SnO_2-IrO_2-Ta_2O_5 oxide electrocatalysts[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,2006,589(1):160-166

[16] Kadakia K, Datta M K, Velikokhatnyi O I, et al. Novel (Ir,Sn,Nb), anode electrocatalysts with reduced noblemetal content for PEM based water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2012,37(4):3001-3013

[17] 刘宾,廖世军,梁振兴. 核壳结构:燃料电池中实现低铂电催化剂的最佳途径[J]. 化学进展,2011,23(5):852-859

[18] 孙培川,魏清茂,张宇振,等. 核壳型铂基燃料电池催化剂制备方法与微结构控制综述[J]. 材料导报,2018,32(9):1427-1434,1468

[19] Feng Yonggang,Shao Qi,Huang Bolong,et al. Surface engineering at the interface of core/shell nanoparticles promotes hydrogen peroxide generation[J]. National Science Review, 2018, 5(6):895-906

[20] Miles M H,Thomason M A,Periodic variations of over voltages for water electrolysis in acid solutions from cyclic voltammetric studies[J]. Journal of the Electrochemical Society,1976,123(10):1459-1461

[21] Bukola S,Creager S E,Graphene-based proton transmission and hydrogen crossover mitigation in electrochemical hydrogen pump cells[J]. ECS Transactions,2019,92:439-444

[22] Siracusano S, Oldani C, Navarra M A, et al. Chemically stabilized extruded and recast short side chain Aquivion® proton exchange membranes for high current density operation in water electrolysis[J]. J Memb Sci, 2019, 578: 136-148

[23] Giancola S, Zatoń M. Reyes-Carmona I, et al. Composite short side chain PFSA membranes for PEM water electrolysis [J]. J Memb Sci,2019,570-571:69-76

[24] Giner Life Sciences Team. Dimensionally Stable Membrane [EB/OL]. https://www.ginerinc.com/dimensionallystable-membrane(accessed December 16,2019)

[25] Xu Wu,Scott K. The effects of ionomer content on PEM water electrolysis membrane electrode assembly performance [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 12029-12037

[26] Hamdan M. Giner PEM electrolysis R & D webinar[EB/OL]. [2011-05-23]. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/webinarslides052311_pemelectrolysis_hamdan.pdf

[27] Ayers K E, Renner J N, Danilovic N, et al. Pathways to ultralow platinum group metal catalyst loading in proton exchange membrane electrolyzers [J]. Catalysis Today, 2016,262:121-132

[28] Kumar S S, Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review [J]. Materials Science for Energy Technologies,2019,2:442-454

[29] Maeda H I T, Nakano A, Hwang C M, et al. Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 7418-7428

[30] Acar C, Dincer I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable methods [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014,39:1-12

[31] Lettenmeier P,Wang R,Abouatallah R,et al. Low-cost and durable bipolar plates for proton exchange membrane electrolyzers[J]. Scientific Reports,2017,7:1-12

[32] Wang Li,Dong Chaofang,Man Cheng,et al. Enhancing the corrosion resistance of selective laser melted 15-5PH martensite stainless steel via heat treatment [J]. Corros Sci, 2020, 166:108427

[33] Wlodarczyk R. Carbon-based materials for bipolar plates for low-temperatures PEM fuel cells—A review[J]. Funct Mater Lett,2019,12(2):1-9

[34] Stein T,Ein-Eli Y. Proton exchange membrane(PEM) fuel cell bipolar plates prepared from a physical vapor deposition (PVD) titanium nitride(TiN) coated AISI416 stainless-steel [J]. SN Appl Sci,2019,1(11):1420-1432

[35] Liu Chang, Carmo M, Bender G, et al. Performance enhancement of PEM electrolyzers through iridium-coated titanium porous transport layers[J]. Electrochem Commun, 2018,97:96-99

PROGRESS AND APPLICATION PROSPECTS OF PEM WATER ELECTROLYSIS TECHNOLOGY FOR HYDROGEN PRODUCTION

Mi Wanliang, Rong Junfeng

(*SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing*, *Beijing* 100083)

Abstract: The domestic and foreign application and demonstration cases of PEM(proton exchange membrane) water electrolysis for hydrogen production are introduced. Combining with the future development trend of renewable energy power generation, the application direction and prospect of PEM water electrolysis for hydrogen production under the goal of "double carbon" are analyzed. At the same time, the research progress of key materials and components such as anode catalyst, proton exchange membrane, membrane electrode, current collector and bipolar plate of PEM water electrolysis stack is reviewed. The future development routes of low iridium anode catalyst, non-iridium and low Pt cathode catalyst are described in detail. The main problems and the development direction of PEM water electrolysis for hydrogen production in the future are summarized.

Key Words: proton exchange membrane; water electrolysis; green hydrogen; carbon emission reduction; carbon neutrality; membrane electrode assemble; bipolarplate; current collector

简　讯

厦门大学开发非费-托途径合成气制低碳烯烃双功能催化剂

近日，厦门大学研究团队开发了一种双功能催化剂，用于非费-托途径合成气直接制低碳烯烃过程，该反应突破了传统费-托途径选择性低于 60% 的限制。此外，该双功能催化剂在合成气/CO_2 制芳烃、汽油、柴油等燃料化学品上也表现出优异的性能。相关研究成果发表于德国《应用化学》杂志。

由金属(氧化物)和沸石组成的双功能催化剂广泛应用于工业转化，如生物质转化、炼油和 CO/CO_2 加氢制碳氢化合物等。该催化剂实现的串联催化可整合不同反应，通过协同效应提高催化性能。但催化剂失活问题也是常见的现象，严重影响工业过程效率和经济性。据文献报道，双功能催化剂失活研究主要集中在金属(氧化物)烧结长大及分子筛积炭两方面，对其功能组分间的相互作用导致催化剂性能变化的研究较少。

该研究团队将 In_2O_3、ZnO、Cr_2O_3、ZrO_2 4 种具有代表性的氧化物与 H-ZSM-5 分子筛耦合，通过透射电子显微镜和一系列光谱表征手段，对工业条件下 CO_2 加氢前后双功能催化剂进行表征，揭示其与沸石酸度和催化剂失活的相关性。研究发现，双功能催化剂在催化 CO_2 加氢反应上很大程度受功能组分间相互作用影响，其程度取决于氧化物的类型。对于 In_2O_3/H-ZSM-5 或 ZnO/H-ZSM-5，反应过程中金属氧化物或其还原物质会迁移到沸石表面，甚至迁移到微孔通道中，这样会导致 Brönsted 酸性位被迁移物种中和，降低 C_{2+} 烃的生成。而 Cr_2O_3 和 ZrO_2 在反应中迁移能力较弱，Cr_2O_3/H-ZSM-5 和 ZrO_2/H-ZSM-5 催化剂对 C_{2+} 烃选择性高。

目前，双功能催化剂在 CO/CO_2 加氢制高值化学品过程中的失活主要归结于分子筛积炭及金属(氧化物)活性相烧结和重构。除此之外，双功能组分间的相互作用导致的元素迁移也可能导致催化剂活性改变，甚至失活。

双功能氧化物-沸石催化剂对 CO_2 加氢的催化行为受两种功能组分相互作用影响，其程度取决于氧化物类型。在苛刻反应条件下，氧化物组分或其还原物种可能迁移到沸石表面，甚至迁移到微孔通道中。该研究团队使用的氧化物功能组分是一元氧化物，而常用的二元或三元氧化物在分子筛上的迁移可能具有不同的行为。元素迁移的后果，尤其是 Brönsted 酸位的中和，往往是不可逆的。因此，可通过更换容易迁移的元素、功能位点间的空间分离或复合的方法固定活性元素来稳定双功能催化剂性能。

该研究揭示了双功能催化剂中被忽视的元素迁移及其对 CO/CO_2 加氢催化性能影响，有助于理解 C_1 化学的双功能氧化物沸石催化剂机理，并为具有最佳组成和空间结构的双功能催化剂的设计提供新思路。

[中国石化有机原料科技情报中心站供稿]