

膜内掺 Pt 含量对质子交换膜电解水性能与氢渗透的影响

丁文杰, 张亮*, 李俊, 杨扬, 黄健, 付乾, 朱恂, 廖强

(低品位能源利用技术与系统教育部重点实验室(重庆大学), 重庆市 沙坪坝区 400030)

Effect of Pt Content in Membrane on Performance and Hydrogen Permeation of Proton Exchange Membrane Water Electrolysis

DING Wenjie, ZHANG Liang*, LI Jun, YANG Yang, HUANG Jian, FU Qian, ZHU Xun, LIAO Qiang

(Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems (Chongqing University),

Shapingba District, Chongqing 400030, China)

ABSTRACT: Aiming at the potential safety hazards of hydrogen permeation by proton exchange membrane water electrolysis, nano Pt particles are doped into the membrane by ultrasonic spraying and then Pt doped composite membrane is obtained by hot pressing to alleviate the hydrogen permeation phenomenon. Under the condition of keeping the total Pt content of membrane electrode unchanged, the effects of different Pt content in membrane on the performance and hydrogen permeation of proton exchange membrane water electrolysis are studied. The results show that nano Pt particles are successfully loaded into the membrane by ultrasonic spraying and hot pressing, thus effectively alleviating hydrogen permeation. With the increase of Pt content in the membrane, the hydrogen permeation flux decreases, but the electrolytic performance also decreases because of the gradually increasing ohmic loss. Considering the hydrogen permeation and electrolysis performance, the optimal Pt content in this paper is 0.01 mg/cm^2 ; at 0.1 A/cm^2 the hydrogen in oxygen content is only 0.82%. Compared with the membrane without Pt, the hydrogen permeation is reduced by 50.32%, and the electrolysis voltage is only increased by about 20 mV. During long-term operation, the electrolytic voltage and the hydrogen concentration in the oxygen are relatively stable and the hydrogen concentration in oxygen is below the lower limit of the explosion.

KEY WORDS: proton exchange membrane water electrolysis; composite membrane; Pt content in membrane; hydrogen permeation; electrolytic performance

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB4000102)。

National Key R&D Program of China (2021YFB4000102).

摘要: 针对质子交换膜电解水制氢中存在的氢渗透安全隐患, 该文通过超声喷涂将纳米 Pt 颗粒负载到膜上, 并经过热压制备掺 Pt 复合膜, 以缓解运行中的氢渗透。在保持膜电极总 Pt 含量不变的条件下, 研究膜内不同掺 Pt 含量对性能与氢渗透的影响。结果表明, 通过超声喷涂和热压成功将纳米 Pt 颗粒负载到膜中, 并有效缓解了氢渗透。随着膜内掺 Pt 含量的增加, 氢渗透通量降低, 同时由于阴极 Pt 含量降低、欧姆损失增大, 电解性能呈现逐渐降低的趋势。综合考虑氢渗透和电解性能, 最佳的掺 Pt 含量为 0.01 mg/cm^2 , 在 0.1 A/cm^2 时, 氧中氢含量仅为 0.82%, 与无 Pt 复合膜相比, 氢渗透降低了 50.32%, 而电解电压仅增加约 20 mV。长时间运行电解电压和氧中氢浓度相对较稳定, 氧中氢浓度低于氢气爆炸下限。

关键词: 质子交换膜电解水; 复合膜; 膜内 Pt 含量; 氢渗透; 电解性能

0 引言

氢能具有能量密度高, 无污染、储量丰富、应用广泛等优势, 在电力、热能、工业等领域将具有广泛的应用前景。其中, 氢气的制备作为氢能利用链的上游工艺, 对氢能的发展至关重要^[1-2]。质子交换膜电解水制氢(proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE)因其动态响应快、波动适应性好、氢气纯度高和工艺相对简单等优势, 在可再生能源利用与氢储能方面极具应用发展前景^[3-4]。然而, 在质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)电解槽运行过程中通常伴随着氢气与氧气的相互渗透^[5-7], 这一方面会加速膜电极的降解, 降低电解槽运行效率^[8], 同时也可能引起电解槽夹具的“氢

脆”^[9]。更重要的是, 氢气在阳极侧的富集会造极大的安全隐患, 尤其是在低电流密度运行条件下, 阳极侧氧气的相对浓度较低, 渗透的氢气可能会超过爆炸下限(lower explosive limited, LEL)^[10], 而在工业化运行中, 阴极的加压操作或更薄的质子交换膜会使得危险性进一步放大^[11-12]。

为此, 在缓解氢渗透方面开展了大量研究。Ito 等^[13]合成了 Pt 基新型复合催化剂并应用于电解槽的不同部件, 催化渗透的氢气与氧气重新结合生成水, 从而降低阳极处的氢气含量。Grigoriev 等^[7]在电解槽阳极出口处使用气体重组器, 催化燃烧出口处的氢气与氧气, 以降低出口氢气浓度, 但当运行过程中阳极氢气浓度过高时, 该方法的适用性需进一步提升。Grigoriev 等^[7]还将 Pt 和聚四氟乙烯的混合物分散在多孔传输层背面以催化氢气与氧气的反应。Schalenbach 等^[14]在膜中插入一个薄层当作第三电极, 将该电极与阴极连接并使用额外电源供电, 可以将渗透的氢在插层电极处被氧化为质子, 随后再回到阴极参与阴极反应。

此外, 在质子交换膜燃料电池中, 通过将 Pt 掺入膜内达到膜自湿润的方法已被成功应用, 并获得良好的电池性能^[15], 其工作原理是利用 Pt 将质子交换膜燃料电池运行过程中渗透的氢气与氧气在催化作用下形成水, 以保持干燥环境下质子交换膜的湿润性。Mu 等^[16]将带正电荷的聚二烯丙基甲基铵 Pt 纳米颗粒以自组装的方法掺到复合膜中以形成自增湿层, 且复合膜的质子导电性几乎无衰减。Lee 等^[17]制备了用于质子交换膜燃料电池的 Pt-ZrPO₄ 复合膜, 并研究了 Pt 在 Nafion 膜中的尺寸、分布和用量对膜性能的影响。

在 PEMWE 研究中, 研究者也成功采用不同方式将 Pt 掺入到膜中, 在一定程度上缓解了氢渗透, 其工作原理与上述相似: 利用 Pt 将 PEMWE 运行时渗透的氢气在催化作用下反应生成水, 保证阳极的低氢气浓度。C. Klose 等^[18]在商用单面催化剂负载膜中负载一层粒径约 50 nm 的 Pt 颗粒, 所制备的膜电极与没有夹层的相比, 阳极的氢气含量显著降低; Agate Martin 等^[19]研究发现, 不同 Pt 层位置对极化行为影响不大, 且认为靠近阳极侧的 Pt 层缓解氢渗透的能力更显著。Steffen Garbe 等^[20]通过离子还原的方法将 Pt 负载到膜中, 缓解了氢渗透现象, 且对电解性能没有显著的影响。然而, 上述研究未考虑膜内不同 Pt 含量对电解槽性能及氢渗透的影

响, 同时忽略了对 Pt 催化剂总量的控制, 此外, 针对采用复合膜电极的电解槽长时间运行稳定性也缺乏相关研究。

为此, 本文通过控制膜电极制备中 Pt 的总量, 将部分纳米 Pt 颗粒通过超声喷涂的方法负载到膜上, 再经过热压制备具有 Pt 夹层的复合膜。探究通过超声喷涂法负载 Pt 以缓解电解槽氢渗透的可行性, 研究膜内掺 Pt 含量对氢渗透和电解性能的影响规律, 并测试长时间运行电解槽电解性能及氢渗透特性。成功制备纳米 Pt 掺杂复合膜, 能有效缓解氢渗透且稳定性较好。

1 实验与方法

1.1 膜电极制备

将 Nafion NR212 膜(杜邦)通过以下 4 个步骤进行预处理: 1) 用 5% H₂O₂ 在 80 °C 条件下处理 1 h; 2) 用去离子水在 80 °C 下处理 30 min; 3) 用 5% H₂SO₄ 在 80 °C 条件下处理 1 h; 4) 用去离子水在 80 °C 条件下处理 30 min。

复合膜的制备过程如图 1 所示。首先, 在预处理后的膜上通过超声喷涂负载纳米 Pt 颗粒, 将铂黑: Nafion D2020 溶液(杜邦): 异丙醇按 0.002 55:1.43:10 的质量比混合。冰浴超声 20 min 后填充于商业超声喷涂机(SimCoat Coating system, Sono-Tek Corporation)的注射泵中, 通过调控在质子交换膜表面的喷涂遍数以获得 0.01、0.02、0.04 和 0.06 mg/cm² 的不同 Pt 负载量。

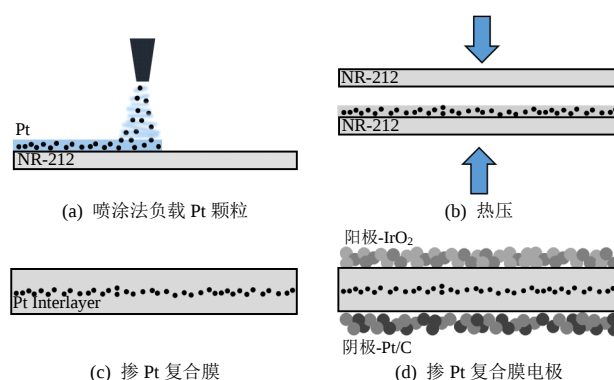


图 1 掺 Pt 膜电极制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the Pt doped membrane electrode assembly(MEA) preparation process

随后, 另取一张质子交换膜使用热压机在 155 °C、2.5 MPa 下热压 3 min, 获得不同 Pt 层载量的复合膜。同时, 取两张质子交换膜热压到一起作为对照组, 即膜内不含 Pt 颗粒的复合膜。

最后,在复合膜上采用超声喷涂法制备活性面积为 7.3 cm^2 的膜电极。Pt/C(Pt 质量分数 40%, 庄信万丰)用作阴极析氢催化剂, IrO_2 (99.9%, $\text{Ir} \geq 84.5\%$, 阿法埃莎)用作阳极析氧催化剂。通过将催化剂粉末、正丙醇、去离子水($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)和 Nafion D520 溶液(杜邦)混合,并在超声破碎仪中冰浴超声 20 min 获得催化剂浆料。催化剂浆料的配比如表 1 所示。使用超声喷涂以获得 2.0 mg/cm^2 的阳极催化剂负载量,膜电极中 Pt 含量控制为 0.2 mg/cm^2 , 即不掺 Pt 复合膜的阴极载量为 0.2 mg/cm^2 , 含有 0.01 mg/cm^2 的 Pt 层复合膜的阴极载量为 0.19 mg/cm^2 , 以此类推,将制备好的膜电极按掺 Pt 的含量分别命名为 Pt-free、Pt-0.01、Pt-0.02、Pt-0.04 和 Pt-0.06。

表 1 催化剂浆料配比
Table 1 Ratio of catalyst ink

位置	催化剂/mg	正丙醇/mL	高纯水/mL	Nafion/mg
阴极	17.5	3.4	4.6	70
阳极	44.8	9.1	4.7	149

1.2 物理形貌表征

使用液氮将样品脆断,通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, HITACHI TM-4 000)获得复合膜的断面特征,观察 Pt 层存在情况;为得到 Pt 在膜上的分布情况,在超声喷涂后不进行热压,通过环境扫描电子显微镜(environmental scanning electron microscope, ESEM, Thermo QuattroS)对样品进行形貌拍摄及扫描电镜能量色散 x 射线光谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)能谱 mapping 测试。

1.3 电化学表征

膜电极的电化学性能测试是在自行设计的电解槽夹具中进行,电解槽的端板由铝制备,流场板为活性面积为 7.3 cm^2 的蛇形流场,流道的宽度、深度和肋宽均为 1 mm 。选用钛纤维毡(厚度约为 $250\text{ }\mu\text{m}$, 孔隙率为 50%)分别作为阴、阳极的多孔传输层(porous transport layer, PTL),与 PTL 匹配的垫圈厚度为 $250\text{ }\mu\text{m}$,电解槽采用 4 个 M8 的螺栓进行预紧力的施加,安装扭矩为 4 Nm 。极化曲线的测试步长随着电流密度的增加而增加,电流密度在 $0\sim 0.04\text{ A/cm}^2$ 区间时,每隔 10 mA 测量一次,在 $0.04\sim 0.2\text{ A/cm}^2$ 区间时,步长为 20 mA ,在 $0.2\sim 1.6\text{ A/cm}^2$ 区间时,步长为 20 mA ,当大于 1.6 A/cm^2 时,步长为 200 mA ,每个点位维持 3 min ,并在最后几秒进行测试,以保证数据准确稳定。

1.4 氢气渗透测试方法

在阳极出口处收集产生的气体,干燥后使用 Agilent 8890 气相色谱仪获得阳极气体产物中氢气的含量 ϕ_{H_2} , 氢渗透通量 $N_{\text{H}_2}^{\text{cross}}$ 可通过式(1)计算:

$$N_{\text{H}_2}^{\text{cross}} = \frac{i}{4F} \frac{\phi_{\text{H}_2}}{1 - \phi_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

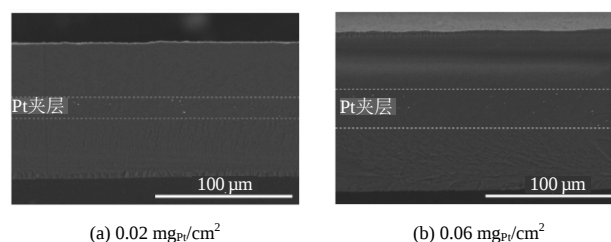
式中: i 为电流密度, A/m^2 ; F 为法拉第常数。

将阳极出口气体被视为理想气体,并忽略运行过程中的氧气渗透^[10]。在 0.1 到 2.0 A/cm^2 范围内选择 8 个不同电流密度进行氢气渗透测试。

2 结果与讨论

2.1 掺 Pt 复合膜表征

图 2 为掺 Pt 复合膜的断面图。如预期一样, Pt 夹层在复合膜的中间位置(图 2 中虚线间高亮点状物即为 Pt 颗粒),且复合膜与 Pt 夹层的厚度随着负载的增加而增加,如 Pt-0.02 的 Pt 层厚度约为 $16\text{ }\mu\text{m}$, 复合膜厚度约为 $120\text{ }\mu\text{m}$, 而 Pt-0.06 的 Pt 层厚度约为 $34\text{ }\mu\text{m}$, 复合膜厚度约为 $141\text{ }\mu\text{m}$ 。



(a) 0.02 mgPt/cm^2 (b) 0.06 mgPt/cm^2

图 2 复合膜截面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of membrane section

实验中通过超声分散和均匀喷涂以最大限度地保证 Pt 颗粒的分布均匀性。为了获得 Pt 元素分布情况,对膜 Pt 夹层进行了 SEM 与 EDS 测试,结果如图 3 所示。

图 3(a)中高亮点状物即为 Pt 颗粒,观察可知, Pt 颗粒未出现大面积聚集或缺陷现象。EDS 测试结果(见图 3(b)、3(c))表明,膜中的 F 元素均匀分布,而 Pt 元素分布也相对较为均匀,其中 F 元素来源于 Nafion。这说明通过本文的方法能够将 Pt 颗粒较为均匀地负载在膜内。未来可通过调控分散剂比例,优化超声喷涂参数方法进一步改善 Pt 颗粒分布均匀性。同时发现,复合膜中存在 Pt 颗粒直径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ (见图 3(a))的现象,与实际 Pt 颗粒有较大的差异($\sim 10\text{ nm}$),这是由于在喷涂过程中,纳米尺寸的 Pt 颗粒在分散液中的随机布朗运动碰撞导致的聚集,而形成团聚体^[21]。

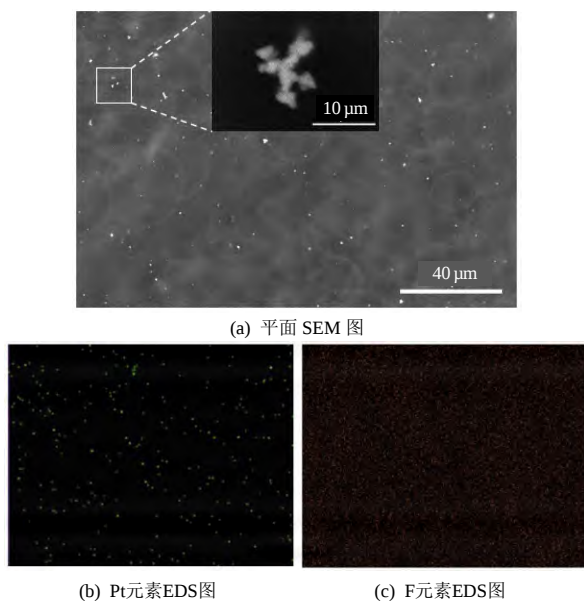


图 3 掺 Pt 复合膜平面微观形貌图

Fig. 3 Microscopic morphology of the surface of Pt doped composite membrane

2.2 掺 Pt 含量对膜厚度及电解槽高频内阻的影响

将膜电极装到电解槽中, 向阳极通入 4~6 h 的超纯水, 通水温度为 80℃, 流量为 80 mL/min, 保证膜电极完全水合, 采用高频电阻仪(1 kHz)对电解槽的高频内阻(high frequency resistance, RHF)进行测试, 测量得到的高频内阻值及厚度变化如图 4 所示。

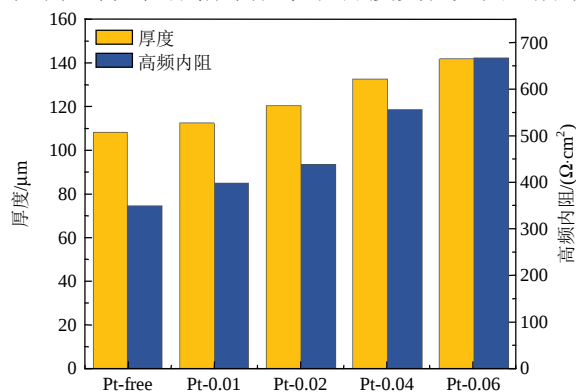


图 4 不同 Pt 含量的膜厚度与电解槽的高频内阻

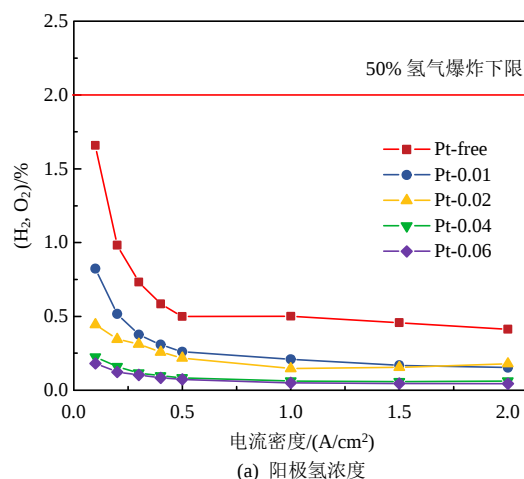
Fig. 4 Thickness and high frequency resistance of electrolytic Cells of composite membranes with different Pt content

随着掺 Pt 含量的提升, 复合膜的厚度与电解槽的高频内阻均增加。Pt-free 的厚度及高频内阻最小, 分别为~108 μm 与 350.4 m Ω·cm², 而厚度最大的 Pt-0.06(~141 μm)的高频内阻达到了 663.4 m Ω·cm²。高频内阻与厚度的增加成正相关, 可以归因于膜厚度的增加从而产生更长的质子传输路径。而厚度增加的原因是: 本文中掺 Pt 含量是通过改变浆料喷涂量实现的, 当负载 Pt 含量增加时, 喷涂浆料用量也

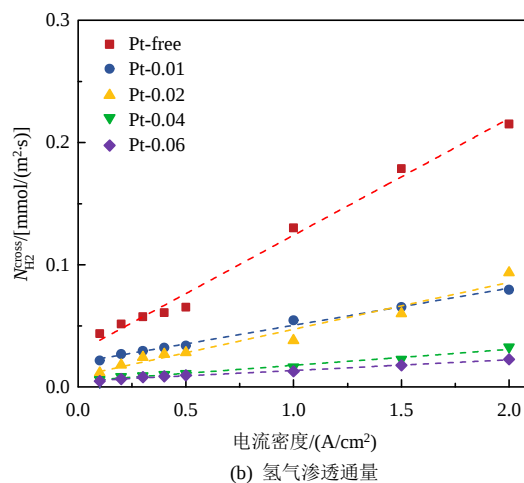
相应增加, 其挥发后残留的固体聚合物使复合膜的厚度增加^[22]。

2.3 掺 Pt 含量对氢渗透的影响

O₂ 中含有 2% 的 H₂(氢气爆炸下限的 50%)通常被视为 PEMWE 系统安全运行的技术安全极限, 因此, 阳极氧中氢浓度可用于判断复合膜电极的相关安全性。氢渗透测试在 8 个不同电流密度下进行。在低电流密度下, 由于产气量较低, 需运行较长时间, 为保证实验结果的准确性, 0.1~0.5 A/cm² 的电流密度下运行 3 h 后测量, 1~2 A/cm² 的电流密度下则运行 0.5 h 后测量。图 5 为常压下不同 Pt 含量膜电极运行时的氢渗透现象。结果表明, 所有复合膜的阳极氧中氢浓度均低于安全限值。随着电流密度增加, 氢气渗透量会增多, 但阳极氧中氢浓度会降低, 这是由于在低电流密度下, 阳极产生的氧气量较少, 渗透的氢气含量相对较高; 但随着电流密度增加, 阳极产氧量增加倍率大于氢气渗透增加倍率, 故阳极氧中氢含量降低^[10]。



(a) 阳极氢浓度



(b) 氢气渗透通量

图 5 不同电流密度下膜内掺 Pt 含量对氢渗透的影响

Fig. 5 Effect of Pt content in membrane on hydrogen permeation at different current densities

Pt-free 样品在 0.1 A/cm^2 的电流密度运行时氧中氢的含量高达 1.66%，预计更低的电流密度下会超过 50%LEL。而 Pt-0.01 在 0.1 A/cm^2 时氧中氢的含量为 0.82%，降低了 50.32%，有效缓解氢渗透，避免电解槽在低电流密度运行时的安全问题。随着膜内 Pt 含量的增加，氢渗透现象得到进一步缓解，Pt-0.02、Pt-0.04 和 Pt-0.06 在 0.1 A/cm^2 下氧中氢的含量分别为 0.44%、0.22%和 0.18%，相较于 Pt-free 分别降低了 73.20%、86.50%和 89.10%。然而，值得注意的是，随着膜内 Pt 含量由 0.04 增加至 0.06 mg/cm^2 时，对电解槽氢渗透的缓解没有进一步的改善，尤其是在较高的电流密度下，这是由于在大电流密度下，氢渗透量增大，而膜内的氧气含量不能满足催化反应所需的浓度，这一现象在其他文献中也有报道^[23-25]。可以发现当电流密度达到 2 A/cm^2 的时，Pt-0.02 的阳极氢浓度会高于 Pt-0.01，出现该现象的原因可能是：当电流密度增加后，膜电极的温度与局部压力的升高可能会造成氧中氢含量的升高^[26]；且氢渗透会受到温度、压力、膜水合程度等因素的影响^[27]，电解槽在运行过程中会出现的温度与压力波动的情况，可能会造成氢渗透测试时出现的极小的波动情况。

同时，对氢渗透通量进行了计算拟合，结果如图 5(b)所示。不同复合膜的氢渗透通量与氧中氢浓度变化趋势基本一致，Pt-free 的氢渗透通量在电流密度为 2.0 A/cm^2 时为 $0.22 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，随着膜内 Pt 含量的增加，氢渗透通量逐渐降低，当 Pt 含量到达 0.06 mg/cm^2 时，氢渗透通量仅为 $0.02 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，与无 Pt 样品相比，降低了 89.30%。

2.4 掺 Pt 含量对电解性能的影响

在常压条件下，阳极用 80 mL/min 的流速通入 80°C 去离子水直至膜电极充分水合，待电解槽稳定后，在电流密度 $0 \sim 2.5 \text{ A/cm}^2$ 的范围内对电解槽进行极化曲线测试，膜内掺 Pt 含量对电解性能的影响如图 6 所示。结果表明，膜中掺 Pt 含量的增加会导致电解的性能的降低。使用 Pt-free 膜电极的电解槽在 1.5 A/cm^2 时的电压为 1.83 V 。当膜内掺 Pt 量增加到 0.01 mg/cm^2 后，电解槽性能稍变差，电解电压(1.85 V)在 1.5 A/cm^2 时增加了 20 mV 左右。当进一步增加膜内掺 Pt 量到 0.02 mg/cm^2 后，电解电压提升了约 45 mV 。而膜内掺 Pt 量高于 0.02 mg/cm^2 后电解槽性能下降明显，Pt-0.04、Pt-0.06 在 1.5 A/cm^2 的电解电压比 Pt-free 分别增加了约 140

和 136 mV ，这与电解槽的高频内阻增加趋势相似。同时，由于对膜电极内 Pt 总量进行了控制，当膜内掺 Pt 量较低时(低于 0.02 mg/cm^2)，由于阴极 Pt 载量的降低导致电解性能下降的幅度较小。但膜内掺 Pt 量高于 0.02 mg/cm^2 后会给阴极性能和电解槽电解性能带来较大影响。可见，膜内掺 Pt 量对电解池性能和氢渗透有较大影响。

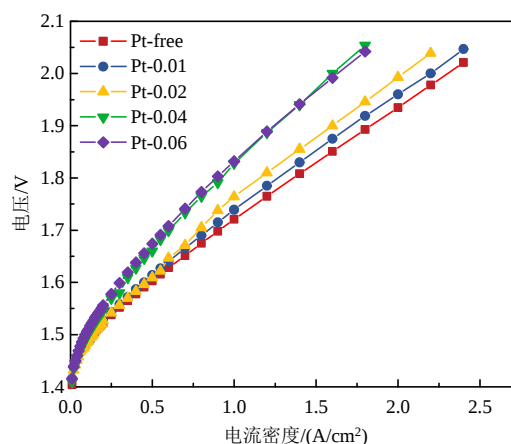


图6 膜内掺 Pt 含量对电解性能的影响

Fig. 6 Effect of Pt content in membrane on performance of electrolytic cell

综上所述，当膜内掺 Pt 含量较低时对电解槽性能影响较小，但氢渗透却可以得到明显缓解；而进一步提升膜内掺 Pt 含量，氢渗透缓解程度变化不大，但会影响电解槽性能，不利于未来面向实际应用。为了获得本文最佳的膜内 Pt 含量，综合评估电解槽性能和缓解氢渗透能力，对比了低掺杂量(0.01 和 0.02 mg/cm^2)的效果。与 Pt-0.02 相比，采用 Pt-0.01 膜电极的电解槽电解电压要低 25 mV 左右，而且氧中氢浓度在大于 0.5 A/cm^2 的电流密度下无显著差距，虽在极小电流下氧中氢浓度略微高于 Pt-0.02，但依旧处于一个相对安全的范围之内。因此，膜内较小的掺 Pt 含量可兼顾电解性能和安全运行的要求，本文最佳膜内掺 Pt 含量为 0.01 mg/cm^2 。

2.5 复合膜电极耐久性测试

为了面向实际应用，还需测试掺 Pt 复合膜的耐久性以及在长时间运行下缓解氢渗透能力的稳定性。考虑到电解槽在低电流密度运行下，氧中氢含量最高，故本文保持 Pt-0.01 在 0.1 A/cm^2 下运行 150 h ，并每隔 12 h 检测阳极氧中氢浓度，电解电压与氧中氢浓度变化曲线如图 7 所示。在实验开始时，Pt-0.01 在 0.1 A/cm^2 下阳极氧中氢含量为 0.81% ，在 150 h 的持续运行后氧中氢浓度为 1.14% ，氢气渗透量变大的原因可能为：Pt 在较长时间的运行下由于

团聚、氧化等原因导致活性降低、反应位点减少; 电解槽在较长的时间运行后会有膜变薄的情况出现^[28], 导致氢气的跨膜阻力降低。虽然阳极氧中氢浓度略有升高, 但在运行期间氧中氢浓度均低于 50%LEL, 能保证电解槽长时间的安全运行。对数据进行线性拟合后得到氧中氢浓度的增加速率, 为 $2.36 \times 10^{-3} \% / \text{h}$, 表现出较好的缓解氢渗透的能力和稳定性。同时, 对电解电压数据进行线性拟合后得到电压降解率为 $102 \mu\text{V} / \text{h}$, 与其他文献中稳定性测试的降解数值相当, 如 $164.1 \mu\text{V} / \text{h}$ ^[29], $96.7 \mu\text{V} / \text{h}$ ^[30] 等。可以发现, 在耐久性测试中, 电解电压出现不断起伏的现象, 而温度、压力对电解性能有不同程度的影响^[31-32], 而在长时间运行中, 可能存在温度、压力的波动, 以及设备等因素造成电解电压的起伏。此外, 在低电流密度运行时, 本文制备的复合膜表现出相较于其他文献更低的衰减率^[33], 进一步证明了复合膜可以保证长期稳定运行。

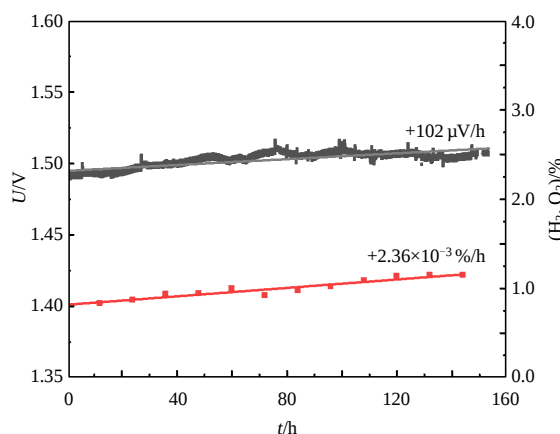


图 7 复合膜电极长时间运行下电解电压与阳极氧中氢浓度变化

Fig. 7 Electrolytic voltage and hydrogen concentration in oxygen of the electrolytic cell during long-term operation

3 结论

PEMWE 在可再生能源消纳方面应用前景广阔, 安全稳定运行是其应用中较为关键的一环, 而实际运行中会发生氢氧互渗的现象, 其带来的安全隐患需要高度重视。本文通过超声喷涂和热压制备掺杂纳米 Pt 颗粒的复合膜, 研究复合膜缓解氢渗透的可行性, 并探究膜内掺 Pt 含量对 PEMWE 性能及氢渗透的影响, 得到如下结论:

1) SEM 和 EDS 结果表明通过超声喷涂和热压的方法成功地获得具有 Pt 夹层的复合膜, 掺 Pt 颗粒虽然存在局部团聚现象, 但整体分布较为均匀。

2) 证实了通过膜内掺 Pt 可有效地缓解氢渗透,

但膜厚度增加导致了较高的高频电阻。

3) 随着膜内掺 Pt 含量的增加, 膜的厚度和高频电阻不断增加, 氢渗透通量逐渐降低, 但电解性能也会降低。

4) 综合考虑电解性能和氢渗透安全, 最佳膜内掺 Pt 含量为 $0.01 \text{ mg} / \text{cm}^2$, 在 $0.1 \text{ A} / \text{cm}^2$ 时氧中氢浓度 (0.82%) 降低了 50.32%, 这远低于氢气的爆炸下限。而且, 电解槽在长时间运行下电解性能和氢渗透也相对稳定, 阳极氧中氢浓度也维持在安全范围内。

参考文献

- [1] 张红, 袁铁江, 谭捷, 等. 面向统一能源系统的氢能规划框架[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(1): 83-93.
ZHANG Hong, YUAN Tiejiang, TAN Jie, et al. Hydrogen energy system planning framework for unified energy system[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(1): 83-93(in Chinese).
- [2] 邱玥, 周苏洋, 顾伟, 等. “碳达峰、碳中和”目标下混氢天然气技术应用前景分析[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(4): 1301-1320.
QIU Yue, ZHOU Suyang, GU Wei, et al. Application prospect analysis of hydrogen enriched compressed natural gas technologies under the target of carbon emission peak and carbon neutrality[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(4): 1301-1320(in Chinese).
- [3] CLARKE R E, GIDDEY S, BADWAL S P S. Stand-alone PEM water electrolysis system for fail safe operation with a renewable energy source [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(3): 928-935.
- [4] 曹蕃, 郭婷婷, 陈坤洋, 等. 风电耦合制氢技术进展与发展前景[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(6): 2187-2200.
CAO Fan, GUO Tingting, CHEN Kunyang, et al. Progress and development prospect of coupled wind and hydrogen systems[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(6): 2187-2200(in Chinese).
- [5] 叶青, 宋洁, 侯坤, 等. 质子交换膜电解制氢氢气渗透研究进展[J]. 工程科学学报, 2022, 44(7): 1274-1281.
YE Qing, SONG Jie, HOU Kun, et al. Review of hydrogen permeation in PEM water electrolysis [J]. Chinese Journal of Engineering, 2022, 44(7): 1274-1281(in Chinese).
- [6] SCHALENBACH M. Corrigendum to “pressurized PEM water electrolysis: efficiency and gas crossover” [Int J Hydrogen Energy 38(2013) 14921-14933][J].

- International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(1): 729-732.
- [7] GRIGORIEV S A, MILLET P, KOROBTSSEV S V, et al. Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(14): 5986-5991.
- [8] CHANDESIS M, MÉDEAU V, GUILLET N, et al. Membrane degradation in PEM water electrolyzer: numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(3): 1353-1366.
- [9] 张忠伟, 赵彦芬, 赖云亭, 等. 核电厂高强度螺栓的氢脆和应力腐蚀问题[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(9): 3259-3272.
- ZHANG Zhongwei, ZHAO Yanfen, LAI Yunting, et al. Problems of hydrogen embrittlement and stress corrosion of high strength bolts used in nuclear power plants[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(9): 3259-3272(in Chinese).
- [10] TRINKE P, BENSMANN B, HANKE-RAUSCHENBACH R. Current density effect on hydrogen permeation in PEM water electrolyzers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21): 14355-14366.
- [11] TRINKE P, BENSMANN B, REICHSTEIN S, et al. Hydrogen permeation in PEM electrolyzer cells operated at asymmetric pressure conditions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(11): F3164-F3170.
- [12] BESSARABOV D, KRUGER A, LUOPA S M, et al. Gas crossover mitigation in PEM water electrolysis: hydrogen cross-over benchmark study of 3M's Ir-NSTF based electrolysis catalyst-coated membranes [J]. ECS Transactions, 2016, 75(14): 1165-1173.
- [13] ITO H, MIYAZAKI N, ISHIDA M, et al. Cross-permeation and consumption of hydrogen during proton exchange membrane electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(45): 20439-20446.
- [14] SCHALENBACH M, STOLTEN D. High-pressure water electrolysis: electrochemical mitigation of product gas crossover[J]. Electrochimica Acta, 2015, 156: 321-327.
- [15] ZHANG Wenjing, LI M K S, YUE P L, et al. Exfoliated Pt-clay/Nafion nanocomposite membrane for self-humidifying polymer electrolyte fuel cells[J]. Langmuir, 2008, 24(6): 2663-2670.
- [16] MU Shichun, WANG Xiaoen, TANG Haolin, et al. A self-humidifying composite membrane with self-assembled Pt nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(10): A1868-A1872.
- [17] LEE H K, KIM J I, PARK J H, et al. A study on self-humidifying PEMFC using Pt-ZrP-Nafion composite membrane[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 761-768.
- [18] KLOSE C, TRINKE P, BÖHM T, et al. Membrane interlayer with Pt recombination particles for reduction of the anodic hydrogen content in PEM water electrolysis[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(16): F1271-F1277.
- [19] MARTIN A, ABBAS D, TRINKE P, et al. Communication—proving the importance of Pt-interlayer position in PEMWE membranes for the effective reduction of the anodic hydrogen content [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(9): 094509.
- [20] GARBE S, BABIC U, NILSSON E, et al. Communication—Pt-doped thin membranes for gas crossover suppression in polymer electrolyte water electrolysis[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(13): F873-F875.
- [21] 冯拉俊, 刘毅辉, 雷阿利. 纳米颗粒团聚的控制[J]. 微纳电子技术, 2003, 40(7-8): 536-539.
- FENG Lajun, LIU Yihui, LEI Ali. The controlling of nanoparticle agglomerates[J]. Micronanoelectronic Technology, 2003, 40(7-8): 536-539(in Chinese).
- [22] BERNT M, GASTEIGER H A. Influence of ionomer content in IrO₂/TiO₂ electrodes on PEM water electrolyzer performance[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(11): F3179-F3189.
- [23] TRINKE P, KEELEY G P, CARMO M, et al. Elucidating the effect of mass transport resistances on hydrogen crossover and cell performance in PEM water electrolyzers by varying the cathode ionomer content[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(8): F465-F471.
- [24] TRINKE P, HAUG P, BRAUNS 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.
- [25] MARTIN A, TRINKE P, STÄHLER M, et al. The effect of cell compression and cathode pressure on hydrogen crossover in PEM water electrolysis [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, 169(1): 014502.
- [26] MARTIN A, TRINKE P, BENSMANN B, et al. Hydrogen crossover in PEM water electrolysis at current densities up

- to 10 A cm⁻²[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, 169(9): 094507.
- [27] ITO H, MAEDA T, NAKANO A, et al. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(17): 10527-10540.
- [28] FRENSCH S H, FOU DA-ONANA F, SERRE G, et al. Influence of the operation mode on PEM water electrolysis degradation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(57): 29889-29898.
- [29] FRENSCH S H, OLESEN A C, ARAYA S S, et al. Model-supported analysis of degradation phenomena of a PEM water electrolysis cell under dynamic operation[J]. ECS Transactions, 2018, 85(11): 37-45.
- [30] WANG Sen, LV Hong, TANG Fumin, et al. Defect engineering assisted support effect: IrO₂/N defective g-C₃N₄ composite as highly efficient anode catalyst in PEM water electrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129455.
- [31] MAIER M, SMITH K, DODWELL J, et al. Mass transport in PEM water electrolyzers: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(1): 30-56.
- [32] DANG Jian, LI Yangyang, LIU Biao, et al. Design and economic analysis of high-pressure proton exchange membrane electrolysis for renewable energy storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(28): 10377-10393.
- [33] LI Na, ARAYA S S, KAER S K. Investigating low and high load cycling tests as accelerated stress tests for proton exchange membrane water electrolysis [J]. Electrochimica Acta, 2021, 370: 137748.



丁文杰

在线出版日期: 2023-10-23。

收稿日期: 2023-04-03。

作者简介:

丁文杰(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为电化学能源转化, ingwenjie1216@163.com;

*通信作者: 张亮(1984), 男, 博士, 教授, 研究方向为电化学能源转化, liangzhang@cqu.edu.cn。

(编辑 胡琳琳)

Effect of Pt Content in Membrane on Performance and Hydrogen Permeation of Proton Exchange Membrane Water Electrolysis

DING Wenjie, ZHANG Liang*, LI Jun, YANG Yang, HUANG Jian, FU Qian, ZHU Xun, LIAO Qian

(Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems(Chongqing University))

KEY WORDS: proton exchange membrane water electrolysis; composite membrane; Pt content in membrane; hydrogen permeation; electrolytic performance

Proton exchange membrane electrolysis (PEMWE) is a green and efficient method of hydrogen production, which has significant application and development potential in renewable energy use and hydrogen energy storage. During operation, however, it is accompanied with hydrogen permeation. The enrichment of hydrogen on the anode will accelerate the degradation of the membrane electrode assembly, impair the operational efficiency of the electrolytic cell, and cause significant safety risks.

This research uses ultrasonic spraying to load nano Pt particles on the membrane and prepare Pt doped composite membrane through hot pressing, to alleviate hydrogen permeation during operation. Fig. 1 depicts the preparation process.

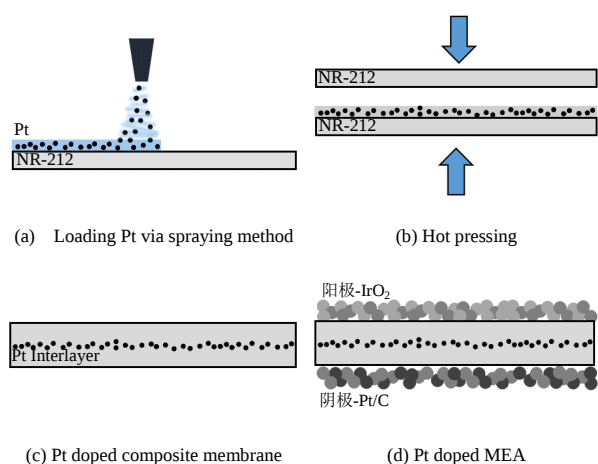


Fig. 1 Schematic diagram of the Pt doped membrane electrode assembly (MEA) preparation process

Under the condition that the total Pt content of membrane electrode remains constant, the effects of different Pt contents in membrane on the performance and hydrogen permeation of proton exchange membrane water electrolysis are investigated.

The findings show that composite membranes can significantly reduce hydrogen permeation, as shown in Fig. 2. Pt-free at 0.1 A/cm² the hydrogen content in oxygen is as high as 1.66%, while Pt-0.01 at 0.1 A/cm² the hydrogen content in oxygen is only 0.82%.

Compared with Pt-free, the hydrogen permeation decreased by 50.32%, effectively alleviating hydrogen permeation and avoiding safety issues during low current density operation of the electrolytic cell, and the electrolysis voltage only increased by about 20 mV.

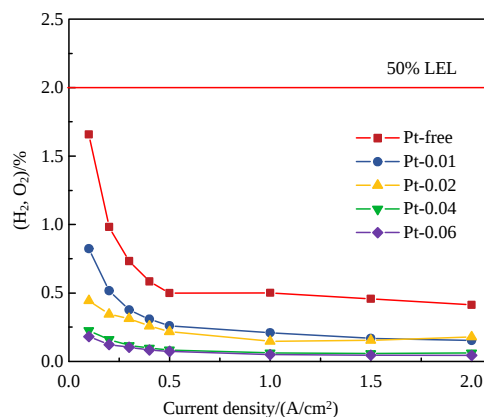


Fig. 2 Effect of Pt content in membrane on anodic hydrogen fraction of electrolytic cell at different current densities

The durability test results of Pt-0.01 for 150 hours are shown in Fig. 3. The increase rate of hydrogen concentration in oxygen is $2.36 \times 10^{-3} \%$ /h, demonstrating good ability and stability to alleviate hydrogen permeation. And the voltage degradation rate is $102 \mu\text{V}/\text{h}$, which is equivalent to the degradation values in other literature. The prepared composite membrane ensures long-term stable operation.

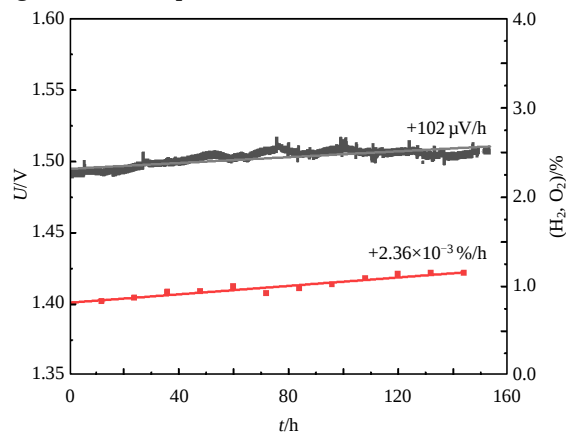


Fig. 3 Electrolytic voltage and hydrogen concentration in oxygen of the electrolytic cell during long-term operation