

氢电能量转化用高性能无机非金属材料

孟子寒¹, 熊一飞^{1,2}, 陈原新^{1,2}, 吴明娟^{1,2}, 唐浩林^{1,2}

(1. 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心(佛山仙湖实验室), 广东 佛山, 528200;

2. 武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 随着国民经济的高速发展及能源消费的快速提升, 能源匮乏和环境污染问题日益严重, 人们越来越渴望使用环境友好而又可再生的能源。氢能是一种来源丰富、绿色低碳、应用广泛的二次能源, 可作为电能、热能的有益补充, 形成多元互补融合的现代能源供应体系。但中国氢能技术起步较晚, 氢电能量转化中的电解水制氢和氢燃料电池部分关键材料长期依赖进口, 亟需完成国产化替代。无机非金属材料具有高化学/电化学稳定性、高强度、耐高温等特性。本文综述了其在氢电能量转化器件中催化剂及载体、离子交换膜、扩散层、双极板等领域的研究进展及亮点, 指出了氢电能量转化材料发展中存在的问题, 并对未来研究方向做出了展望。

关键词: 氢电能量转化; 电解水制氢; 燃料电池

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2334-15

网络出版时间: 2023-06-14



High-Performance Inorganic Nonmetallic Materials for Hydrogen-Electric Energy Conversion

MENG Zihan¹, XIONG Yifei^{1,2}, CHEN Yuanxin^{1,2}, WU Mingjuan^{1,2}, TANG Haolin^{1,2}

(1. Foshan Xianhu Laboratory of the Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Foshan 528200,

Guangdong, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Some environment-friendly and renewable energies are used since the existing problems for energy shortage and environmental pollution are needed to be solved. Hydrogen energy is one of widely used secondary energies with a rich source and low carbon emission, which can be used as a complement to electric/thermal energy, forming a modern energy supply system with a diversified complementary integration. However, hydrogen technology started late in China, and some key materials of water electrolyzers and fuel cells in the hydrogen-electricity energy conversion devices are imported, which is urgent to complete the domestic substitution. Inorganic nonmetallic materials feature a high chemical/electrochemical stability, high strength, and high-temperature resistance. This review represented research progress and highlights in catalysts/supports, ion exchange membranes, carbon-based diffusion layers, graphite bipolar plates, and hydrogen-electricity energy conversion devices. In addition, some problems in the development of novel materials for hydrogen/electric energy conversion were also given, and the future research directions were prospected.

Keywords: hydrogen-electricity energy conversion; water electrolysis; fuel cells

全球对“未来能源”的探索在 20 世纪 70 年代石油危机后进入了“快车道”。截至 2021 年年底,

包括中国、美国、日本在内的 136 个国家及地区做出碳中和承诺, 占全球经济总量的比重超 90%、二

收稿日期: 2023-03-01。 修订日期: 2023-04-11。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51976143); 广东省重点领域研发计划(2020B0909040001); 广东省基础与应用基础研究基金(2020B1515120042 和 2022A1515140152)。

第一作者: 孟子寒(1992—), 男, 博士。

通信作者: 唐浩林(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-01. Revised date: 2023-04-11.

First author: MENG Zihan (1992—), male, Ph.D.

E-mail: mengzihan@xhlab.cn

Correspondent author: TANG Haolin (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: thln@whut.edu.cn

氧化碳排放超 88%、人口超 85%。氢具有热值高、制备方法丰富、利用形式多样、响应速度快等特点,成为国际社会公认的“未来能源”之一。将氢作为可再生清洁能源的载体,在不依赖化石能源的前提下,通过氢能技术实现可持续的供应循环,是从化石能源向可再生能源转变的重要选择。为推动氢能产业发展,占全球经济总量 75% 的国家均已推出氢能发展政策。

在氢能产业上游的制氢端,中国 2021 年氢气产量高达 3 470 万吨,已成为世界上最大的制氢国,但主要使用化石能源制氢,采用近零碳排放的电解水制氢比例低于世界平均水平^[1]。在氢能产业下游氢能应用端,氢燃料电池具有能量转换效率高、环境友好、系统反应快、可低温启动等优点,是将氢能可控地转换为电能的重要方式,已逐渐在交通工具动力来源、固定电站电源等领域崭露头角^[2-3]。中国氢燃料电池汽车保有量超 10 000 辆,并在 2022 年北京冬奥会成功实现全球最大规模的一次氢燃料电池汽车示范。

中国可再生能源技术可开发量已达到国内能源需求总量的数倍,但可再生能源具有季节性、波动性、随机性,对高比例可再生能源电力系统的调节能力提出了很大的挑战,由于电的瞬时性,消纳能力和弃风弃电问题可通过电-氢-电的氢储能形式解决^[4-5]。在用电低谷时将富余的可再生能源发电产生的电力通过电解水技术制成氢气储存或运输至高用电量地区,在用电高峰期通过燃料电池等发电方式利用,可实现跨季节、跨区域、大规模的电力保障。氢能和电能均属于二次能源,通过可再生能源发电-电解水制氢-氢燃料电池发电及供热可摆脱新能源对电网的独立依赖,是实现中国双碳达标的理想解决方案。氢电综合利用可促进清洁能源大规模发展,增加中国能源体系中可再生能源的比例,进一步保障国家能源安全。

中国的可再生能源装机量在全球排名第一,无论是在供给清洁低碳的氢能方面,还是在燃料电池大规模应用中,都具有非凡的市场潜力^[6]。鉴于氢能的特点和对经济社会发展的重要意义,中国将氢能发展上升至国家能源战略的高度来部署。在 2022 年国家发展改革委、国家能源局联合发布的《氢能产业发展中长期规划(2021—2035 年)》中明确氢能是未来国家能源体系的重要组成部分,支持可再生能源制氢、氢燃料电池等产业链关键环节的高质量发展与示范应用。但目前中国氢能发

展面临着关键材料“卡脖子”、可靠性和成本商业应用需求差距大等问题。如相比天然气制氢成本为 12.7 ¥/kg (天然气 2.5 ¥/m³),使用最成熟的碱性电解水每公斤氢气高达 47 ¥ (电价 0.65 ¥/kW·h),采用其它电解水制氢工艺的设备,其购置费用是碱性电解水的 5 倍,除了通过可再生能源发电技术(如海上风电)大幅减少电价成本,通过开发制氢技术中关键材料体系迭代,则是提高效率、降低成本的另一关键。再如中国电解水制氢及氢燃料电池中电解质薄膜、催化剂、扩散层等关键材料主要依赖进口产品,国内虽然初步具备关键材料批量制备能力,但核心性能指标与进口产品仍有一定差距。通过开发具有自主知识产权的电解水制氢、氢燃料电池用高性能无机非金属材料制备技术,将大幅提升中国氢能产业链安全和产业核心竞争力。

1 电解水制氢

目前,全球 95% 以上的氢气由化石燃料重整制得,在生产过程依旧存在 CO₂ 排放,约 4%~5% 的氢气由水电解制取。在技术层面,水电解制氢主要分为碱性水电解(AWE)、质子交换膜水电解(PEMWE)、固体氧化物水电解(SOEC)、阴离子交换膜水电解(AEMWE)^[7-8],4 种技术特征对比见表 1。根据制备过程中碳排放量的不同,可分为灰氢、蓝氢、绿氢,其中灰氢是利用煤气化或甲烷重整技术,蓝氢是在灰氢的基础上增加碳捕获、利用与封存技术(CCUS)以减少 95%~97% 的碳排放,但也需要额外的能耗导致系统制氢效率的降低。若电力是来源于可再生能源,则认为氢气生产过程没有 CO₂ 排放,生产的氢气为绿氢。氢能技术发展的初衷是降低化石能源使用量,生产过程无碳排放的绿氢是未来氢能产业供给的发展方向。电解水制氢技术作为最有前途的氢能获取方式,仍面临设备成本高、使用运维成本高、运行寿命低等问题,其材料体系的不断优化甚至出现颠覆性技术是其取代化石能源制氢的关键。

1.1 碱性电解水制氢

碱性电解水是当今成熟度最高、规模最大的电解水制氢技术,使用碱性电解液结合隔膜作为电解质,无特定纯化程序的水便可直接用于此过程,阴阳极均可使用非贵金属催化剂降低电池整体制造成本,单体电解堆装机量可达兆瓦级,目前中国已经有近 30 家碱性电解水企业掌握生产单槽制氢量超 1 000 N·m³/h 的设备成套技术。

表 1 4 种主流水电解技术特征对比
Table 1 Comparison of four main water electrolysis technologies

	AWE	PEMWE	SOEC	AEMWE
Diagram				
Diaphragm	Polyphenylene sulfide	Proton exchange membrane	Solid oxide	Anion exchange membrane
Electrolyte	5–7 mol/L KOH	Pure water	Water vapor	1 mol/L KOH/Pure water
Operating temperature/℃	70–90	65–85	750–950	65–85
Current density	0.3–0.8	1.5–3.0	1.0–2.5	1.0–3.0
System efficiency/%	60–75	70–90	85–95	70–90
Hydrogen purity in volume/%	99.3–99.9	≥99.999		≥99.99
Response time	Tens of seconds	Second level	Minute level	Second level
Anode catalyst	Nickel net	IrO ₂	Ni/YSZ	Nickel net
Cathode catalyst	Nickel net	Pt/C	Perovskite-type oxides	NiFe alloy
Technical maturity	Commercialization (9)	Preliminary commercialization (7)	Preliminary demonstration (5)	Laboratory stage (4)
Single-machine scale/(N·m ³ ·h ⁻¹)	About 2 000	About 250	About 40	About 0.5

隔膜作为碱性电解液的通道，同时抑制气体相互扩散，需具备一定的耐碱腐蚀能力、孔隙率和机械强度。起初，石棉作为隔膜被广泛应用于碱性水电解槽，但由于其在碱液中容易溶胀，高温耐碱腐蚀能力较差，影响气体纯度，且能引起人体癌变，逐渐被其他材料取代。多孔陶瓷因具有良好的物理化学稳定性引起了人们的关注，Divisek 等^[9]将镍粉均匀负载于镍网 2 侧并在空气氛围中高温热解将镍粉原位氧化，得到的氧化镍(NiO)基陶瓷隔膜具有良好的机械性能对产物气体具有良好的分离能力，但由于其是半导电的，寿命与商业需求有较大差距。高分子聚合物膜通常表现出较好的耐碱腐蚀性，但疏水特性使其很难直接应用于碱性电解水隔膜，以聚合物分子为骨架，无机材料为亲水填料的复合膜成为了研究热点。无机-有机复合隔膜中的无机相的作用主要是提高隔膜的亲水性，避免气泡在隔膜-电解液界面聚集，降低电阻，提高电解槽效率。Zou 等^[10]采用浸没沉淀相转化法，以聚砜和 ZrO₂ 为主要成分，聚乙烯吡咯烷酮作为添加剂制备复合隔膜。经过条件筛选，结果表明铸膜液以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂，聚砜和聚乙烯吡咯烷酮的质量分数均为 15%，干态下 ZrO₂ 的质量分数接近 60%，预蒸发时间和凝固浴温度分别为 15 s 和 15 ℃，湿态膜厚度为 0.515 mm 时，隔膜的亲水性、孔隙率、电导

率等主要指标均有良好的表现。Lee 等^[11]制备的 CeO₂/聚砜复合隔膜比商用的 Zirfon PERL 隔膜具有更优异的性能，在 30% (质量分数)氢氧化钾电解质中表现出 0.16 Ω·cm² 的低面电阻和 1.2×10⁻¹² mol cm⁻¹ s⁻¹ bar⁻¹ 的气体渗透性。电解槽在 80 ℃、30% KOH 溶液中电流密度 0.8 A/cm² 时的槽压仅为 1.84 V。虽然 ZrO₂ 和 CeO₂ 复合膜具有较好的亲水性，耐高温耐酸碱腐蚀能力，但随着时间的推移，复合膜中无机成分团聚或者出现有机无机复合相，会导致机械稳定性下降，研究人员需要改变无机相或使用掺杂型无机相进一步优化。

由于电极极化和 ohm 阻抗的影响，电解槽实际工作电压往往大于理想外加电压(1.23 V)，超出理论电压的部分称为过电位^[12]。通常需要在阴阳两极加入催化剂降低过电位，使得电极反应更容易进行，因此催化剂的性能是决定制氢能耗、效率的关键^[13]。目前商用的电极材料一般为镍基材料(镍网、镍毡、泡沫镍)，虽然电催化性能不是最高的，但镍基材料能够较好平衡成本和性能。但凭借网状镍基材料的结构优化很难大幅度地提高活性位点数量及其本征活性，因此未来我们需要在更微观的层次上开发新型低成本、高活性、高电化学活性面积的催化材料，实现原始镍基材料表面高效喷涂，减小电化学反应过电位。析氢反应是发生在电解槽阴极的

电化学反应, 涉及两电子转移, 吸附在催化剂表面的 H_{ads} 是唯一中间体, 由于对 H_{ads} 具有合适的吸附能, Pt、Pd 等贵金属表现出较强的析氢活性。但贵金属在地球储量有限、成本过高, 无法实现大规模工业化应用, 寻找低成本、高活性、长寿命的非贵金属催化剂对于碱性电解水的可持续发展至关重要。近年来, 钙钛矿型陶瓷氧化物因来源丰富、制备简单、结构可调, 其在碱性电解水中的催化应用受到了研究者的广泛关注。Xu 等^[14]通过热还原诱导相变技术将高结晶度 $BaMoO_4$ 转变成 $BaMoO_3$, 使碱性析氢性能有质的转变, 后者在 10 mA/cm^2 下的过电位为 336 mV , 比 $BaMoO_4$ 减少了 225 mV 。对 $BaMoO_3$ 陶瓷催化剂进行了 1 000 次电位加速循环, 性能衰减可忽略不计。性能的提升源于立方结构 $BaMoO_3$ 钙钛矿中相互连接的 MoO_6 八面体活性优于四方结

构 $BaMoO_4$ 白钨矿中不连接的 MoO_4 四面体, 前者提供了更低 Mo 氧化态, 更多的表面氧空位以及更高电导率(图 1)。Liu 等^[15]利用脉冲激光沉积技术在泡沫镍上制备了纳米级 $LaCoO_{3-\delta}$ 作为高效析氢催化剂, 经过 5 000 次线性扫描伏安循环后其在 10 mA/cm^2 下的过电位为 200 mV 。通过沉积 NiO 层并在 H_2 气氛中退火, 新合成的催化剂的催化性能和稳定性得到进一步提高, 过电位低至 180 mV 的同时在碱性介质中稳定性可达 50 h , 这是由于附加 NiO 和 H_2 退火可以诱导催化剂表面纳米颗粒重新分布, 避免活性面积减少; 析氧反应发生在电解槽阳极, 是更为复杂且缓慢的 4 电子转移过程, 贵金属 Ru 和 Ir 及其氧化物被广泛认为是最有效的析氧催化剂, 但 Ru 基催化剂的稳定性较差, Ir 基催化剂成本较高, 兼具活性和寿命的低成本新材料是析氧电极开发的

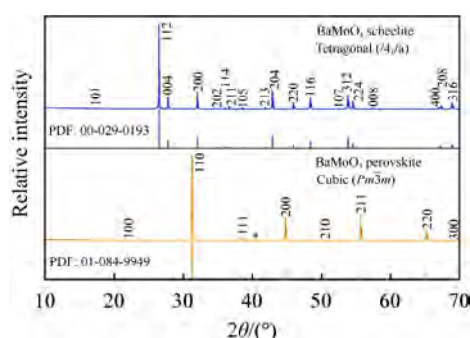
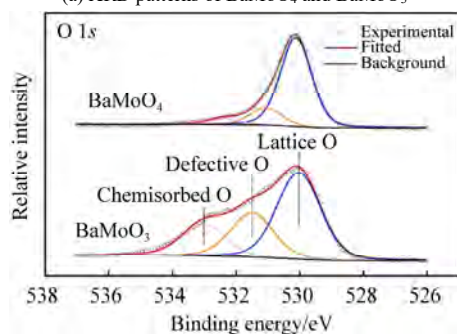
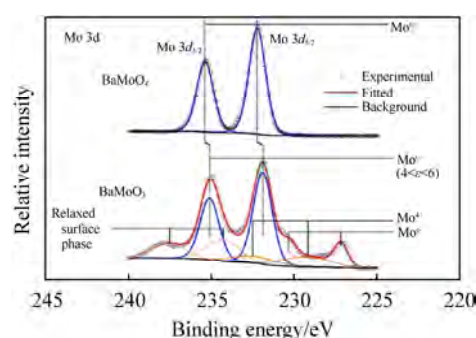
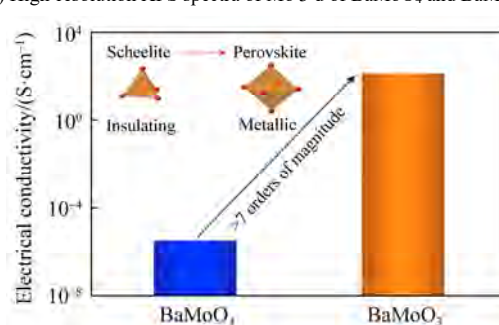
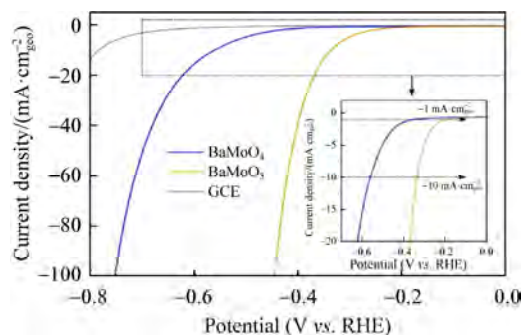
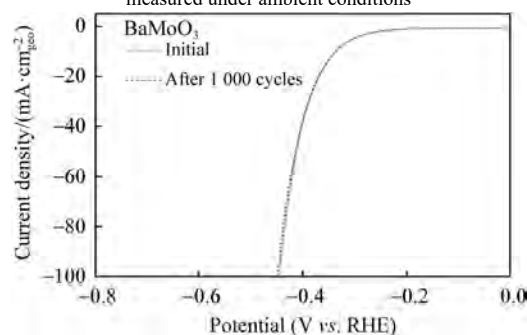
(a) XRD patterns of $BaMoO_4$ and $BaMoO_3$ (c) High-resolution XPS spectra of O 1s of $BaMoO_4$ and $BaMoO_3$ (b) High-resolution XPS spectra of Mo 3d of $BaMoO_4$ and $BaMoO_3$ (d) Electrical conductivity of $BaMoO_4$ and $BaMoO_3$ measured under ambient conditions(e) Linear scanning voltammetry (LSV) curves of $BaMoO_4$ and $BaMoO_3$ (f) LSV curves of $BaMoO_3$ before and after 1 000 CV cycles

图 1 $BaMoO_4$ 和 $BaMoO_3$ 的理化测试及 HER 性能寿命测试^[14]
Fig. 1 Physical/chemical tests and HER performance tests of $BaMoO_4$ and $BaMoO_3$ ^[14]

重要需求。Ji 等^[16]采用微波/超声辅助水热法合成了 Ce 掺杂的 LaCoO_3 钙钛矿陶瓷材料作为析氢、析氧双功能催化剂, 由于钙钛矿材料 A 位取代所产生的优良电导率和丰富的活性位点的协同作用, 其在 1 M NaOH 溶液中 10 mA/cm² 时对析氢/析氧的过电位分别为 305 mV 和 380 mV, Tafel 斜率分别为 144 mV/dec 和 80 mV/dec, 在碱性电解槽中表现出良好的应用前景。Omari 等^[17]利用溶胶-凝胶法对 A 位的阳离子缺位进行修饰, 制备了一系列新型催化剂 $\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$ 。XPS 结果证明了高氧化态的 $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ 存在以及 Fe 离子表面氧化态变化, 使 $\text{Nd}_{0.9}\text{FeO}_3$ 表现出最好的催化活性, 其在 1 M KOH 溶液中过电位低至 370 mV, Tafel 斜率为 79 mV/dec。在 10 mA/cm² 的计时电流法下活化后, 保持 24 h 过电位不提高。

碱性电解水是目前国际上生产绿氢的主要技术路线, 也是中国实现双碳达标的重要手段。未来通过开发新型无机非金属材料以减少隔膜、电极导致的极化损失, 是提高碱性电解水效率, 从而减少电解槽能耗、成本、体积的关键。

1.2 质子交换膜电解水制氢

质子交换膜水电解使用固态聚合物薄膜作为电解质, 不需要加入液态电解质, 只需要加入纯水作为反应物, 具有电流密度高、无腐蚀性电解液、结构简单紧凑、响应迅速等优点, 可适应可再生能源的波动性, 已在国内进行兆瓦级示范应用, 在未来水电解技术中占有相当重要的位置。

由于酸性介质中非贵金属催化剂活性较低, 质子交换膜电解槽大多使用贵金属催化剂, 使其制造成本显著高于碱水电解槽, 尤其是昂贵的阳极 Ir 基催化材料, Bernt 等^[18]研究指出, Ir 基催化剂的负载量必须降低至现有水平的 1/4 以下(0.05 mg/cm²) 才能实现大规模应用。目前, 研究人员已经着重针对面临强酸环境和极高氧化电位的阳极析氧催化材料进行改进, 与燃料电池减少 Pt 负载量的思路类似, 研究人员考虑使用合适载体以增加催化剂的电化学活性面积。但应用于燃料电池阴极的碳载体在高电压下易腐蚀, 开发兼具电导率、耐腐蚀、抗氧化的载体材料是实现 Ir 载量大幅下降的关键。 TiO_2 是早期使用的载体材料, 但其导电性一般, 仍需使用较多的 Ir 颗粒进行电荷的传递, 降低 Ir 催化剂的原子经济性。掺锑氧化锡(ATO)在 2014 年开始被视为一种很有潜力的导电陶瓷载体, 可以显著改善 Ir 的分散度, Oh 等^[19]通过优化制备方法, 在水相以及薄膜电极上的研究初步证实了该材料具备成为理

想阳极载体的可能。研究者对多达 13 种金属氧化物进行筛选与评估, 判断 ATO 是最突出的载体材料^[20]。针对析氧催化剂另一类研究是通过调控催化剂原子排列, 优化活性位点配位环境, 比较有代表性的是可以通过金属可控取代的钙钛矿型陶瓷材料。Liang 等^[21]的研究表明, 当 Ir 掺杂到 SrTiO_3 基体中时, 本身为惰性的 Ti 位点被激活, 电荷的重新分配增强了 O 在 Ti 位点上的吸附, 从而给予 Ti 位点与 Ir 相同甚至更强的反应活性。虽然 Ir-STiO 中的 Ir 含量比 IrO_2 少 57%, 但其活性是 IrO_2 的 10 倍以上, 在 10 mA/cm² 时的过电势为 247 mV (图 2)。Miao 等^[22]报道了一种四元钙钛矿氧化物 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, 在 10 mA/cm² 时过电势仅为 171 mV, 在持续工作 24 h 后无明显衰竭。DFT 计算表明, $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 中 Ru 4d 带中心相比 RuO_2 低, 有效优化了对含氧中间体的结合能, 从而提高了催化活性。此外, 较弱的 Ru-O 耦合也减少了电化学过程中晶格氧的参与, 使催化剂稳定性得到提升。

在 PEMWE 中, 质子交换膜的作用相当于 AWE 中的碱性液体电解质, 它可以选择性地允许质子穿过膜参与反应, 同时隔绝反应产生的氢气和氧气。全氟磺酸膜电子阻抗低、耐高电压, 具有优异的化学稳定性、力学性能、充分的吸水性和适度的膨胀性, 能够在 90 °C 表现出优异的质子传导性, 被认为最适合应用于 PEMWE。除了在保证机械性能和气体渗透率的前提下, 尽可能减小全氟磺酸膜厚以降低内阻外, 通过复合无机填料既可以增强膜内的保水能力、电导率和离子交换能力, 同时能保持良好的机械和热稳定性。与普通 Nafion 相比, 经硫化二氧化钛改性的复合 Nafion 膜基体中具有均匀分布的锐钛矿晶格^[23], 亲水性的提高增加了质子传导率, NMR 研究也证明了纳米填料对膜保水能力的积极作用, 电解槽在 2 V 和 100 °C 时表现出更高的电流密度(4 A/cm² vs. 3 A/cm²)。为减小气体渗透率保障运行安全, Kin 等^[24]通过简单的热压和蚀刻工艺制备了具有良好气体隔绝能力和力学稳定性的六方氮化硼(h-BN)/Nafion 复合膜, 气体渗透率降低了约 40%。具有不俗质子传导能力的单层 h-BN 也使复合膜的机械性能显著提高并最大程度降低复合膜整体电导率, 使得电解槽在 100 h 内表现出良好的电解性能和稳定性。

双极板和多孔扩散层是 PEMWE 的关键部件, 保证物质和电子的快速传输并为系统提供稳定的机械支撑。目前, 主要使用昂贵的钛基材料

作为阳极板(钛板)及扩散层(钛网/钛毡)以保障高电位的耐久性,使用低成本的石墨板和碳纸作为阴极板和扩散层。随着材料体系和工艺技术的进步,电解效率提升是必然趋势,当工作电压降低

到一定程度时对电压耐受程度稍低的高导电碳素双极板基材、碳素双极板涂层、碳素气液扩散层甚至碳基催化材料及载体将有希望在 PEMWE 的阳极侧中大规模使用。

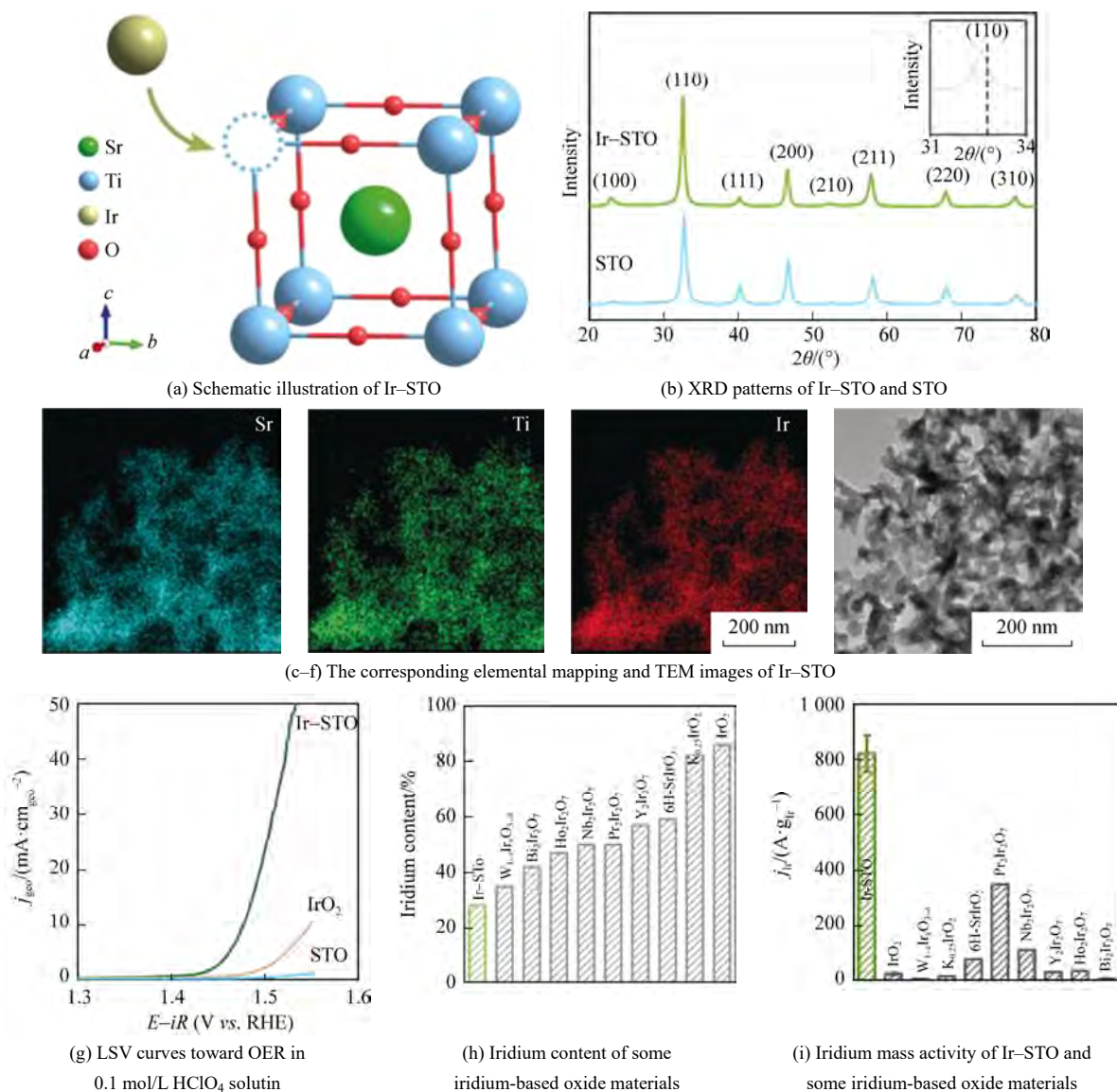


图 2 STO 和 Ir-STO 的理化测试及 OER 性能测试对比^[21]
Fig. 2 Physical/chemical tests and OER performance tests of STO and Ir-STO^[21]

1.3 固体氧化物电解水制氢

固体氧化物电解水使用固态陶瓷作为电解质,具有较高的热稳定性和化学稳定以满足 600–1 000 °C 的工作温度,一般使用非贵金属催化剂的电解效率即可超过 90%,是电解效率最高的一种。

固体氧化物电解质材料需要良好的氧离子电导及近乎电子绝缘特性,并且在高温还原气氛下稳定存在,具有较高的致密度和机械强度。目前,主流的电解质为 Y₂O₃ 稳定 ZrO₂(YSZ)材料,其中温(600~800 °C)工作条件下的电导率方面仍有较大提

升空间,在固体氧化物电解质膜领域研究较多的是 ZrO₂ 基电解质材料、CeO₂ 基电解质材料、Bi₂O₃ 基电解质材料和 LaGaO₃ 基电解质材料。对于 CeO₂ 基电解质,其中的 Ce⁴⁺ 易在 SOEC 的高电压条件下被还原为 Ce³⁺,降低膜的整体性能,ZrO₂ 基电解质具有最理想的综合特性,但其存在质子电导率随工作时间快速衰减、电子电导率随工作时间快速增加的问题,Kumar 等^[25]通过 Yb、Gd 等稀土元素对 Sc₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 进行掺杂,研究表明:在 1% (摩尔分数) Yb/Gd 共掺杂样品电导率提高,但在老化时会形

成少量低电导率的四方相, 当将掺杂水平增加到 2% 时四方相几乎没有形成, 表明了掺杂对提高电导率和稳定性的帮助。

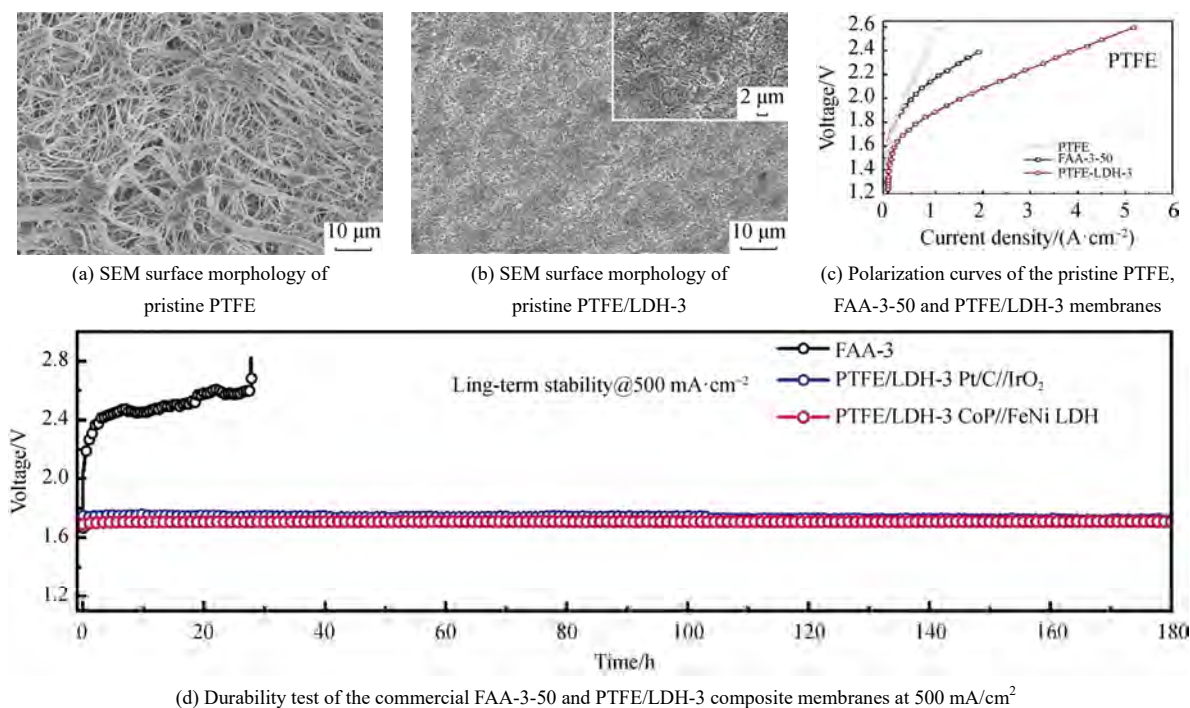
因固体氧化物电解槽工作温度高、反应动力学快, 可使用非贵金属催化材料降低成本, 但仍需开发面向低温的高活性催化材料。阴极侧电动力学速率相对阳极较快, 一般使用低成本 Ni 与 YSZ 复合形成的金属陶瓷阴极即可满足 SOEC 的应用需求。降低阳极极化损失, 尤其是面向中温工作时的阳极催化剂开发是 SOEC 面临的挑战。阳极催化材料以良好氧离子传导能力的钴基钙钛矿陶瓷材料为主, Kim 等^[26]使用火焰喷雾法实现了对 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的 B 位 Fe 部分取代, 研究表明, Fe 的掺杂使 Co 保持较低的氧化态, 避免合成过程形成其他氧化物相, 促进钙钛矿形成高活性氢氧化物层, 同时扩大了热力学亚稳区域范围, 提高了钙钛矿氧化物结构的稳定性, DFT 理论计算与 Fe 掺杂实验结果保持一致。Zhao 等^[27]通过简单的共浸渍方法构建了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (LSC/GDC) 异质界面 LSC/GDC 纳米颗粒的生长受到多相渗透界面的阻碍, 使催化剂的电化学活性面积得到有效保持, 良好的氧离子传输能力降低了电极和电解质的氧分压以避免电极分层问题, 其制氢电解槽的交换电流密度达到 557 mA/cm^2 , 远高于传统 LSM-YSZ 空气电极, 在 1 035 h 的稳定制氢测试和 100 次

SOEC/SOFC 循环测试中均表现出良好的耐久性。

1.4 阴离子交换膜电解水制氢

阴离子交换膜水电解几乎结合了碱性电解水和质子交换膜电解水的优点, 可适应波动性可再生能源并匹配非贵金属催化剂和非钛双极板的电解性能以满足低成本制氢的需求。该技术处于实验室向应用示范初期, 目前使用贵金属催化剂的电解性能已与质子交换膜电解水性能相当, 有望成为下一代电解制氢技术。

阴离子交换膜是电解槽快速响应的核心材料, 其对电解槽性能及寿命至关重要。相比于酸性电解质体系, OH^- 传导率较低, 特别是, 高分子膜的主链及阳离子基团在 AEMWE 工作时容易受 OH^- 攻击导致化学降解, 寿命很难超过 2 000 h, 亟待开发兼具高离子电导率和稳定性的电解质膜材料。Wan 等^[28]报道了 in 多孔聚四氟乙烯 (PTFE) 基膜孔隙中填充层状双氢氧化物 (LDH) 的复合膜连续化制备技术, 通过引入耐碱、高电导率的无机 LDH 层, 不仅显著提升了膜的润湿性, 还有效改善了膜与催化层之间较差的界面黏合强度。PTFE/LDH 复合膜在 60°C 的 1 mol/L KOH 溶液中面电导率保持 2 000 h 无明显变化。在组装的非贵金属电解槽中, 仅需 1.8 V 即可达到 1 A/cm^2 , 远高于德国 FAA-3-50 膜 (2.15 V), 并在 0.5 A/cm^2 条件下稳定工作 180 h 无衰减, 表现出良好的应用前景 (图 3)。



(d) Durability test of the commercial FAA-3-50 and PTFE/LDH-3 composite membranes at 500 mA/cm^2

图 3 PTFE/LDH 复合膜形貌及电解槽性能寿命测试^[28]

Fig. 3 Morphology and electrolyzer tests for PTFE/LDH composite membranes^[28]

AEMWE 使用弱碱液或纯水, 可使用非贵金属催化剂降低设备制造成本, 与碱性电解水类似, 开发高活性、长寿命催化剂尤其是动力学缓慢的阳极非贵金属催化剂是进一步提高效率降低成本的关键。Thangavel 等^[29]将 Ni_3N 纳米颗粒固定在电化学生建的含 V 无定形羟基氧化物表面, V 的多价性质提升了催化剂电子传导能力, 电化学生过程原位拉曼光谱测试表明由于 V 较强的得电子能力增强了 Fe^{3+} 在 NiFe 基催化剂中的稳定性, 形成的非晶-结晶界面能提供大量活性位点, 增加了催化剂的 OER 动力学速率。与非贵金属阴极催化剂($\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2@\text{Ni}$) 装配的阴离子交换膜纯水电解槽在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.8 V 槽压下的电流密度高达 587 mA/cm^2 , 接近 IrO_2 的 2 倍, 稳定性大于 500 h。Jiang 等^[30]合理设计并制备了形貌、层状结构、化学状态可控的 NiFe LDH, 其中 Ni_3Fe LDH 具有更高比例的 Fe^{3+} 、更多的不饱和氧配位和金属位点的有序原子结构, 原位拉曼光谱揭示了有序 Ni_3Fe LDHs 的活性中间体 $\text{Ni}(\text{Fe})\text{OOH}$ 在工作过程中的动态可逆相变, 使其在电解槽 2 V 下可实现 2.07 A/cm^2 的电流密度, 优于商业 IrO_2 , 在 1 A/cm^2 下能够稳定运行超 400 h。

2 氢燃料电池

2.1 质子交换膜燃料电池

质子交换膜燃料电池使用固态高分子聚合物薄膜作为电解质, 具有启动速度快、结构简单、功率密度高等特点, 被认为是电动汽车、潜艇、发电站、可移动电源及固定电源等的最佳替代品。随着其技术的不断突破, 伴随着成本的快速降低, 质子交换膜燃料电池产品正逐步进入公众的视野。

低温质子交换膜燃料电池是主流的质子交换膜燃料电池, 工作温度通常在 $70\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$, 是市面上主流的质子交换膜燃料电池, 其传导质子并阻隔阴阳两极反应物的质子交换膜采用全氟磺酸树脂型为主流的有机高分子材料, 近几年国内产品逐渐打破国外技术垄断, 正在针对规模化市场应用进行测试及优化; 而体积敏感应用场景使用的金属双极板一般采用不锈钢或钛及其合金基材辅以耐腐蚀涂层, 其涂层技术是未来金属双极板能否大规模应用的关键。除此之外, 低温质子交换膜燃料电池使用的催化剂载体、气体扩散层、石墨双极板等关键材料均主要使用无机非金属材料。

低温质子交换膜燃料电池催化剂具有使阴阳两极电化学反应加速进行的功能, 最初常用铂黑作为

催化剂, 但用量大, 成本高。碳材料具有良好的导电性与化学稳定性, 使用碳材料均匀负载铂活性颗粒将铂载量降低了 1 个数量级, 目前商用催化剂均为碳载体负载铂及其合金^[31]。研究不同功能组分及孔隙结构对催化剂活性及稳定性、催化层离聚物分布、贵金属中毒等因素是研究热点。Ott 等^[32]通过对商业碳载体使用 NH_3 热处理, 使得碳载体表面富含 NH_x 基团, 通过与带负电荷的离聚物侧链 ($-\text{SO}_3^-$) Coulomb 相互作用, 促进离聚物在碳载体上均匀覆盖。此外, NH_3 处理能同时带来更高的介孔比例, 使负载的铂颗粒大多位于介孔孔道内, 降低了离聚物对铂的毒化作用, 组装的燃料电池功率密度高达 1.39 W/cm^2 (图 4)。在燃料电池在实际运行过程中, 碳载体会因为较低的平衡电位发生缓慢腐蚀, 不仅会导致铂颗粒团聚或流失, 还会增加气体传输阻力, 使用耐电化学腐蚀的导电陶瓷作为载体负载铂组分, 通过与铂的相互作用使其锚定在金属氧化物载体上是一种提高催化剂寿命的技术手段。He 等^[33]通过适当的 Nb 掺杂大幅提高了气凝胶制备 TiO_2 陶瓷的电导率 (0.32 S/cm) 和比表面积 ($120\text{ m}^2/\text{g}$), XPS 测试验证了载体与 Pt 活性组分之间所存在的强相互作用, 降低了 Pt 4f 结合能 (625 meV), 不仅有利于提高电化学反应动力学速率, 还能减少 Pt 团聚的流失和团聚。加速测试表明使用导电陶瓷载体的催化剂电化学活性面积在 10 000 圈后损失 22%, 而使用碳载体的催化剂损失达 42.4%, 兼具良好活性和稳定性的优势在组装的燃料电池同样得到证明。未来进一步提升导电陶瓷的电导率和比表面积是新型高稳定性载体的研究重点。

低温质子交换膜燃料电池的气体扩散层一般由大孔碳基底(碳纸、碳纤维等)和微孔层(导电炭黑加疏水剂)复合而成, 起到水气传输及导电导热功能。主要使用的导电质轻廉价的无机非金属炭素材料具有天然适配性, 但对于其微观结构、厚度、导电性、亲/疏水性、渗透性等方面进行优化。如 Tang 等^[34]使用不同含量的成孔剂制备的梯度孔隙微孔层具有毛细管效应, 使水在梯度孔隙中更易流动, 在高电流密度工作时表现出良好的水管理能力。在气体扩散层方面, 国内技术力量相对其他关键材料较弱, 其市场主要被日本、德国等企业垄断, 亟需通过开发高性能低成本产品实现国产化替代。

低温质子交换膜燃料电池双极板的主要作用是均匀且独立分配反应气体、收集并传导电流、结构支撑等。石墨作为高稳定性、高电导率的无机非金

金属材料，是燃料电池长寿命双极板需求的首选，其制造工艺成熟、寿命远高于金属双极板，已广泛应用于燃料电池商用车、卡车、发电站等领域。近期，低成本石墨双极板大规模制造、可柔性赋型、降低厚度是石墨双极板大规模商用需要重点解决的问题。模压成型技术的批量加工周期较短，确定流道构型后使用模具压制将是未来批量制造的主流生产方式。常规石墨双极板的脆性限制其在某些场景的

应用，通过使用质轻的膨胀石墨模压而成、使用树脂填补孔隙以保证气密性的柔性石墨双极板是较为理想的燃料电池双极板材料。另外，在保证良好机械强度、气密性的前提下，尽可能减小石墨双极板厚度是减小内阻及成本、扩大应用场景的关键。目前，嘉裕碳素研制的石墨双极板迎来了新的突破，在保证性能的前提下将单组厚度降至 1.3 mm，提前实现了中国 2025 年单组石墨双极板厚度 1.5 mm 的

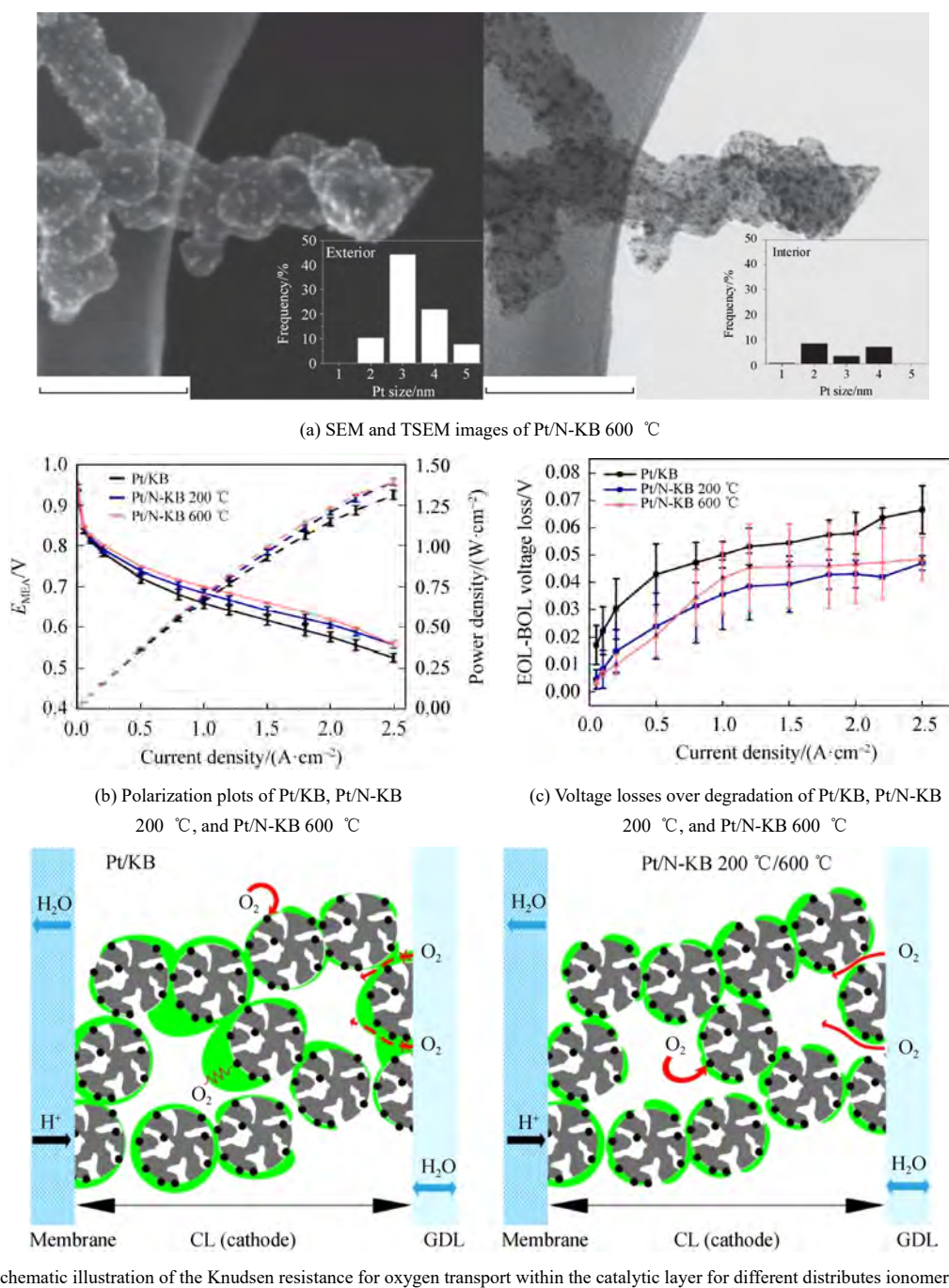


图 4 Pt/N-KB 600 °C 形貌、Pt/KB 和 Pt/N-KB 200/600 °C 电池性能寿命测试以及综合性能提升示意图^[32]

Fig. 4 Morphology of Pt/N-KB 600 °C, fuel cell tests for Pt/KB and Pt/N-KB 200/600 °C, and schematic diagram for superior performance^[32]

预期目标。此外,应用在金属双极板中的低成本碳基涂层也是研究的重点方向,Li 等^[35]通过调节溅射频率,在制备的高致密度非晶碳膜中实现了可控的石墨化过程,能进一步降低双极板腐蚀程度。

在正常情况下,低温质子交换膜燃料电池的阴极电压高于阳极电压,但在启停、快速变载、高功率运行、冷启动等工况下或杂质气体/水堵塞传质通道时会使得局部区域气体供应不足,无法通过电极电化学反应满足实际产电需求但又强制其对外输出电流,引起电池极性反转的现象,被称为“反极”^[36]。其中,阳极氢气供应不足引发的反极电压一般超过 1.1 V,反极现象将在极短时间内对电池材料造成严重不可逆的伤害,包括催化剂载体、气体扩散层、石墨双极板,严重影响电池的耐久性,甚至是引发安全事故。且燃料电池系统趋向于大功率化,反极事故的发生将更加频繁。因此,提高低温质子交换膜燃料电池中碳基无机非金属材料耐高电压能力是抵抗反极等特殊工况下性能衰减,从而延长电池寿命的关键。Knights 等^[37]使用高度石墨化的碳载体可将水电解平台时间从 10 min 延长到 50 min 以上。Ioroi 等^[38]则是直接用 Ti_4O_7 导电陶瓷负载 Pt 颗粒替换阳极 Pt/C 催化剂,显著提升抗反极能力并且反极后电池性能衰退较小。从材料学角度提高低温燃料电池抗反极能力将是未来燃料电池汽车寿命强化的重要手段。

高温质子交换膜燃料电池中工作温度一般在 140~240 °C,其对燃料杂质要求低,电极电化学反应速率快,向环境散热效率高。特别是,高温质子交换膜燃料电池工作温度跨过水的沸点,使内部的水以气态形式存在,将大幅简化水热管理难度。目前,高温质子交换膜燃料电池面临最大的问题是其质子交换膜,传统低温质子交换膜燃料电池使用的全氟磺酸膜需要较高的水含量来传递质子,但高温工作条件无法满足燃料电池的工作需求。磷酸掺杂聚苯并咪唑膜(PA/PBI)是主流的高温质子交换膜,但磷酸的流失会毒害 Pt 活性位点,使用无机非金属材料对碳载体进行功能化能改善磷酸的毒化效果。Huang 等^[39]通过 SiO_2 改性的碳纳米管作为载体负载 Pt 颗粒,利用磷酸根与 SiO_2 的强吸附特性,减弱其对 Pt 活性位点的吸附。且均匀分布在碳载体表面的 SiO_2 能有效避免磷酸聚集,形成了良好的磷酸质子传导通道,使得燃料电池在 160 °C 和 220 °C 的功率密度达到 765 mW/cm² 和 1 061 mW/cm²。近期研究发现,高温燃料电池可使用碳基载体负载非贵金属

位点作为阴极催化剂以降低成本。Cheng 等^[40]通过使用碳纳米管作为载体,利用氯化血红素为金属盐一步热解形成含 Fe 单原子(3.5%)的廉价催化剂,其在磷酸介质中的本征活性甚至高于 Pt/C,有潜力替代贵金属催化剂。

2.2 固体氧化物燃料电池

固体氧化物燃料电池使用致密的固态氧化物薄膜作为电解质,其工作温度在 400~1 000 °C,具有能量转化效率高、燃料选择灵活、无需使用贵金属催化剂、余热利用率高等特点,被认为在固定式发电领域有良好的应用前景,如工业用大型固定式发电站、小型家用热电联供系统、备用电源等场景。

固体氧化物燃料电池的电解质薄膜一般为固体离子导电陶瓷电解质,用来将阴阳两极分隔,把阴极产生的氧离子传导至阳极,形成导电通路,商业应用的主要是 YSZ 电解质膜材料,但其理想工作温度超过 850 °C,较高的温度限制了密封材料、结构件等的选型,开发新型陶瓷电解质以降低固体氧化物燃料电池的操作温度是其大规模应用的关键。目前广泛研究的电解质主要有 $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 萤石结构固体氧化物陶瓷材料和钙钛矿结构固体氧化物陶瓷材料。萤石结构氧化物中,传统的 ZrO_2 基材料期望通过掺杂使其在低温下也能有不俗的电导率,其中 Sc_2O_3 掺杂改良的稳定 ZrO_2 在 780 °C 的电导率接近 YSZ 在 1 000 °C 的电导率,且稳定性优于 YSZ^[41],但是其在长期在高温工作后立方相中的晶格氧离子会沿 z 轴发生一定扭曲,逐渐转变为介稳四方相或者是四方相,导致电导率衰减严重,且 Sc 在地壳中十分稀有,价格原因限制其大规模应用。由于 Ce^{4+} 的离子半径比 Zr^{4+} 大, CeO_2 基陶瓷电解质的电导率比 ZrO_2 更高,通过稀土元素的掺杂改变电荷分布能进一步提高 CeO_2 基陶瓷电解质在低温下的电导率,其中 Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 被认为是良好的掺杂剂^[42], $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 陶瓷电解质的离子电导率在 500 °C 的电导率能达到 0.01 S/cm 和 0.003 4 S/cm。近年来研究表明,部分共掺杂有利于提供额外的氧离子传输路径,进一步提高电导率。Singh 等^[43]利用甘氨酸自动燃烧工艺制备超细 $\text{Ce}_{0.8}\text{Ga}_{0.2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-x}$,在 700 °C 最优的样品电导率高达 0.020 3 S/cm。但是,当掺杂型电解质中的 Ce^{4+} 处于高温还原气氛中,易被还原为 Ce^{3+} 形成电子导体,导致电池短路。因此,面向未来更低操作温度的电解质,开发新型高电导率、高稳定性的氧离子/质子陶瓷电解质是必由之路。

固体氧化物燃料电池相对于其他类型的燃料电池的一个优势是可使用含碳燃料, 因此其阳极材料除了有良好的催化活性、电导率, 还需要与电解质陶瓷热膨胀系数匹配。更重要的是, 阳极材料需要避免对碳氢化合物的裂解导致的积碳, 这正是目前应用最广泛的 Ni 基阳极材料面临的问题^[44]。Cu 基阳极对 C—C 键形成的催化活性远弱于 Ni 基阳极, 前者更适合燃料含有碳氢化合物的应用场景, 但其对碳氢燃料氧化催化活性稍差, 尤其是当工作温度降到 800 °C 以下时, 电池效率很难满足要求。Park 等^[45]通过引入较高催化活性的 CeO₂ 陶瓷材料与 YSZ 复合, 在 700 °C 以正丁烷为燃料的功率密度为 0.12 W/cm² 且稳定运行 2 d 无积碳产生。此外, 钙钛矿结构氧化物陶瓷抗积碳能力出众, 也是 Ni 基阳极材料的潜在替代者之一, 研究集中在提高其催化活性方面。Li 等^[46]通过 DFT 理论计算表明, 基于 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} 钙钛矿陶瓷材料的 Ta 掺杂能够稳定晶格, 通过实验调整最优掺杂量, 制备的 La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.95}Ta_{0.05}O_{3-δ} 能够兼具良好的催化活性和稳定性, 在 800 °C 工作 50 h 后的性能达到 441.7 mW/cm², 是原始未掺杂材料的 1.36 倍, 新型高催化活性陶瓷材料在中低温固体氧化物燃料电池具有良好的应用前景。

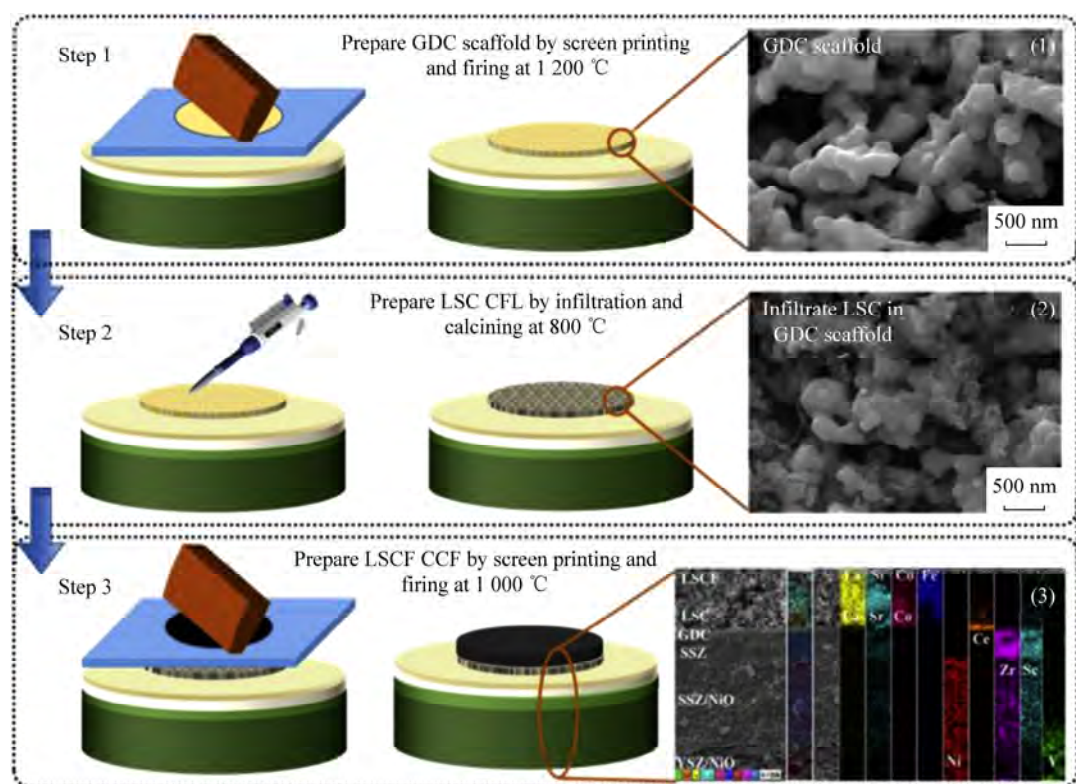
固体氧化物燃料电池阴极又称空气电极, 是空气中的氧气发生电化学还原反应的场所, 为降低生产成本, 使用不含贵金属且具有良好催化活性的钙钛矿陶瓷是一个理想解决方案。为适应低温工作条件, 研究人员开发多种高活性阴极氧还原催化材料, 锰氧化物是最早使用的高稳定性阴极材料, He 等^[47]设计并制备了 Pr/Nd 共掺杂的 Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sr_{0.5}MnO_{3-δ}, 第一性原理计算表明该材料有利于氧空位和质子缺陷的形成, 显著提升催化活性, 装配的固体氧化物燃料电池在 700 °C 的功率密度高达 1.266 W/cm², 可与许多高温固体氧化物燃料电池相媲美, 并能稳定运行超 200 h。钴酸盐材料是另一种常用的阴极催化层选择, Zheng 等^[48]使用浸渍法在商业阳极支撑型半电池上合理的设计并制备了 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ 阴极功能层, 弛豫时间分布结果表明理想的孔隙率、更大的三相边界、更短的电子传输距离是单电池 750 °C 功率密度 1.2 W/cm²、稳定运行 550 h 的主要原因(图 5)。未来, 面向中低温固体氧化物燃料电池对高活性长寿命纳米陶瓷材料开发及服役工况下的结构演变研究及应是热门方向。

2.3 阴离子交换膜燃料电池

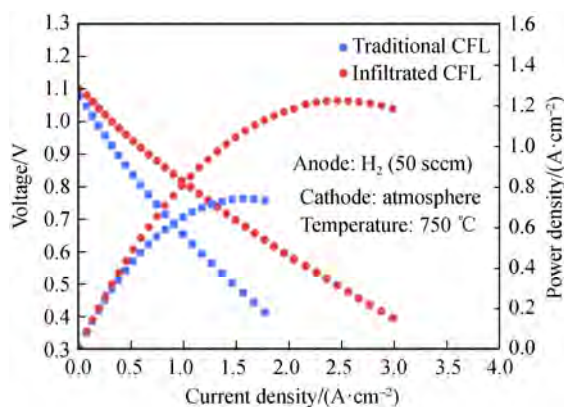
阴离子交换膜燃料电池采用碱性阴离子交换膜作为固体电解质, 性质上与质子交换膜相似, 不同之处在于其传导的离子是 OH⁻。相较于质子交换膜燃料电池, 它的碱性工作环境能够使用非贵金属催化剂, 可摆脱对 Pt 等贵金属的依赖。且燃料电池的渗透方向是从阳极到阴极, 而 OH⁻ 的传递方向是从阴极到阳极, 二者方向相反, 能有效减少燃料渗透率。阴离子交换膜燃料电池是燃料电池中的后起之秀, 被认为是最有前途的替代质子交换膜燃料电池的新型发电技术, 但其仍处于实验室阶段, 需重点突破长寿命、高性能新材料体系开发以满足商用需求。

阴离子交换膜燃料电池的碱性电解质环境使非贵金属氧还原/氢氧化化催化剂有实际应用的潜力, 部分氧还原催化剂在碱性条件下的本征活性可与贵金属催化剂相媲美^[49–50], 开发应用于实际电池工况下的高性能低成本氧还原催化剂是近期研究目标。Khan 等^[51]采用溶胶凝胶法在氨气气氛中热处理, 合成了氮掺杂的还原氧化石墨烯(rGO)纳米 MnO/CrN 复合材料, 多孔结构赋予该材料较高的比表面积, 结合均匀分布、尺寸为 4 nm 的纳米陶瓷活性位点, 该材料在旋转圆盘电极下的半波电位 0.89 V, 高于 20 wt% 商业 Pt/C(0.84 V), 装配的阴离子交换膜燃料电池功率密度达 309 mW/cm²。Wang 等^[52]报道了一种 Mn—Co 尖晶石阴极材料, 其在旋转圆盘电极下的性能稍弱于商业 Pt/C, 但阴离子交换膜燃料电池在 100 RH% 条件下的峰值功率密度达到 1.1 W/cm², 在 50 RH% 条件下达到 0.92 W/cm², 均优于 Pt/C, 是首次在电池中峰值功率密度优于商业贵金属催化剂的报道案例。针对这一发现, 相关表征及计算揭示水分子是氧还原的反应物但并非大量存在, Mn—Co 尖晶石中 Mn 位点优先活化 O₂, 而 Co 位点有利于 H₂O 活化, 二者协同促进了质子偶联的电子转移过程。使用不含金属的高稳定性碳素材料既能保证低成本, 又能避免金属在长期服役过程的失效及流失, 提升其催化活性是近期的研究重点。Lu 等^[53]使用天然埃洛石作为模板, 分别以葡萄糖、呋喃为碳源制备了 2 种无金属碳基催化材料, 其在 3 000 圈循环扫描后的性能保留率优于商业 Pt/C, 以呋喃为碳源制备阴极材料装配的单电池峰值功率为 703 mW/cm², 优于很多报道的金属基阴极材料。

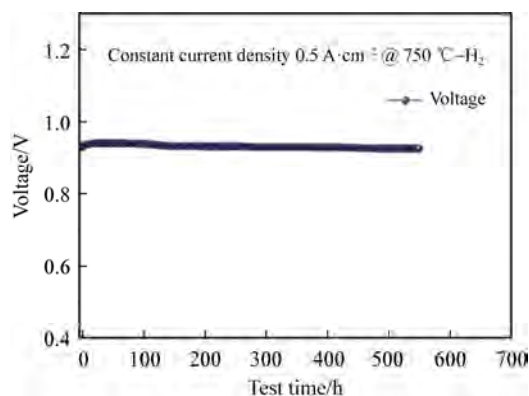
阴离子交换膜燃料电池的电解质是一种高分子聚合物膜, 含有碱性活性基团, 对阴离子有选择透



(a) Schematic illustration to fabricate a single cell with the infiltrated CFL



(b) Polarization plots of the infiltrated CFL and traditional CFL cells



(c) Durability of the infiltrated CFL cell

图 5 基于渗透电极的单电池制备示意图及电池性能表征^[48]Fig. 5 Schematic illustration to fabricate a single cell with the infiltrated CFL and cell performance test^[48]

过性,并具有将燃料分离的作用,但阴离子交换膜电导率相比质子交换膜低,且碱性工作条件下寿命与应用需求差距较大,亟需开发兼具高电导率、长寿命阴离子交换膜材料。Xie 等^[54]通过浸渍-水解法将无定形 TiO_2 引入到乙烯基苄基氯二乙烯基苯阴离子交换膜中,形成亲/疏水相分离微观结构,阴离子加偶按摩吸水率从 22.5%提升至 40.6%,电导率也从 35 mS/cm 提高到 43 mS/cm,使电池在非饱和加湿下的性能得到显著提高。Lu 等^[55]研究不同含量 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(0~2%)季铵化的聚芳醚酮有机-无机

杂化阴离子交换膜,SEM 电镜图表明杂化纳米复合膜无明显的纳米填料团聚,且膜致密、无缺陷结构。因为引入的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 会中的胺基/亚胺基与碱性季铵基团形成氢键相互作用,制备的 0.5%掺杂量的阴离子交换膜兼具较低的离子交换容量(1.31 mmol/g)和较高的离子电导率(34.5 mS/cm)。分子动力学模型计算表明, OH^- 更容易从季铵基团中解离,组装的电池在 80 °C 和 100%相对湿度下的功率密度是未改性膜的 1.5 倍。目前,耐碱寿命问题的制约阴离子交换膜发展的首要因素,水滑石作为一种碱性条件制

备的层状双金属氢氧化物无机材料,且自身具有阴离子传输能力。Chen 等^[56]通过硅烷偶联法在水滑石表面实现阳离子基团修饰聚苯醚,通过静电喷涂法制备了 3 层结构复合杂化膜,得益于层间和层外的离子传输能力,在 80 °C 的电导率提升达 0.113 S/cm,并在 80 °C 的 1 M 氢氧化钠溶液中耐碱稳定性测试 588 h 后,离子电导率仅下降 11.5%。组装的电池在电流密度为 0.209 A/cm² 时最大功率密度高达 0.391 W/cm²。通过开发高性能、长寿命阴离子交换膜材料可使其在频率较低的备用电源、便携式移动(应急)电源等领域迅速推广,充分发挥阴离子交换膜燃料电池的低成本、高功率密度的优点,并最大程度避免寿命短的缺点。

3 总结与展望

中国是世界最大的碳排放国,也是化石能源短缺、对外依存度较高的国家,亟需发展可再生的“低碳”甚至“零碳”能源体系。通过绿色氢能推动电能为主、多能互补的新型能源体系建设是中国实现双碳目标、保障国家安全的重要方式,未来面向可再生能源制绿氢及氢能高效发电技术将是重点攻关方向。在不产生额外碳排放的氢电能量转换过程中需要使用大量无机非金属材料,对能量转化效率起决定性作用,具有自主知识产权的高性能无机非金属材料是提高产业安全和竞争力的关键。本文对氢电能量转化技术的发展现状、高性能无机非金属材料研究进展进行了分析讨论,得出以下结论并做出展望:

1) 碱性电解水是目前最成熟、制氢成本最低的电解水技术,其隔膜、催化剂仍处于相对初级的水平,主要研究方向是通过开发下一代有机膜、高效非贵金属催化剂提高电流密度,实现效率提高、能耗降低、单位体积减小的目标。除此之外,适应波动工况的材料体系开发对匹配可再生能源至关重要。

2) 质子交换膜的使用使器件结构紧凑,但其长期受美国企业垄断,且酸性环境限制了催化剂的选择,导致使用经济性低。借助无机非金属材料开发低气体渗透、超薄、高电导率、长寿命质子交换膜,耐高电压、高扩散性、长寿命催化剂载体,高活性、低贵金属载量催化剂是近期的研究方向。此外,双极板及扩散层用碳素材料也是现阶段较为理想的改进基材,开发高性能中高温燃料电池质子交换膜以实现单向流是长远目标。

3) 固体氧化物燃料电池具有最高的电解水和发电效率,也是无机非金属材料应用最多的氢电能量转化器件,但其过高的温度限制了材料的选型和部分应用场景,开发低工作温度及可逆 SOFC/SOEC 的无机非金属材料提升是未来的重要方向。在实际应用方面,在中国北方等地可以充分利用余热实现高效热电联供系统的示范推广。

4) 阴离子交换膜是最理想、最有前景的电化学技术,研究人员已证明其初始性能可以达到较为理想的水平,且已有部分产业化应用,如德国 Enapter 公司开发出的阴离子交换膜水电解槽产品,但其仍处于发展初期。阴离子交换膜的寿命及电导率是需要解决的首要问题,开发相匹配的高性能非贵金属催化剂,可在使用频率低的应用场景优先示范。

参考文献:

- [1] 杨铮,田桂丽. 中国氢气市场分析及发展前景研判[J]. 化学工业, 2022, 40(4): 51–57.
YANG Zheng, TIAN Guili. Chem Ind(in Chinese), 2022, 40(4): 51–57.
- [2] AVID A, OCHOA J L, HUANG Y, et al. Revealing the role of ionic liquids in promoting fuel cell catalysts reactivity and durability[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 1–13.
- [3] KODAMA K, NAGAI T, KUWAKI A, et al. Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles[J]. Nat Nanotechnol, 2021, 16(2): 140–147.
- [4] KAI J, SAITO R, TERABARU K, et al. Effect of temperature on the performance of polymer electrolyte membrane water electrolysis: numerical analysis of electrolysis voltage considering gas/liquid two-phase flow[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(4): F246–F254.
- [5] 杨志宾,张盼盼,雷泽,等. 可逆固体氧化物电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 56–69.
YANG Zhibin, ZHANG Panpan, LEI Ze, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 56–69.
- [6] 张永生,董舵,肖逸,等. 中国能源生产、消费、储能现状及碳中和条件下变化趋势[J]. 科学通报, 2021, 66(34): 4466–4476.
ZHANG Yongsheng, DONG (Duo/Tuo), XIAO Yi, et al. Chin Sci Bull(in Chinese), 2021, 66(34): 4466–4476.
- [7] 陈彬,谢和平,刘涛,等. 碳中和背景下先进制氢原理与技术研究进展[J]. 工程科学与技术, 2022(1): 106–116.
CHEN B, XIE H P, LIU T, et al. Adv Eng Sci(in Chinese), 2022(1): 106–116.
- [8] ZHANG W Z, LIU M H, GU X, et al. Water electrolysis toward elevated temperature: Advances, challenges and frontiers[J]. Chem Rev, 2023, 123(11): 7119–7192.
- [9] DIVISEK J, MALINOWSKI P. ChemInform abstract: ceramic diaphragms on NiO-basis for advanced alkaline water electrolysis[J]. Chemischer Informationsdienst, 1986, 17(39): 915–920.

- [10] 邹炎. 碱性水电解用聚砒复合隔膜制备工艺[J]. 南昌大学学报(工科版), 2010, 32(3): 250–254.
ZOU Yan. J Nanchang Univ Eng Technol(in Chinese), 2010, 32(3): 250–254.
- [11] LEE J W, LEE C, LEE J H, et al. Cerium oxide-polysulfone composite separator for an advanced alkaline electrolyzer[J]. Polymers, 2020, 12(12): 2821.
- [12] LI Y G, WU Z S, LU P F, et al. High-valence nickel single-atom catalysts coordinated to oxygen sites for extraordinarily activating oxygen evolution reaction[J]. Adv Sci (Weinh), 2020, 7(5): 1903089.
- [13] CHEN Q M, GONG N, ZHU T R, et al. Surface phase engineering modulated iron-nickel nitrides/alloy nanospheres with tailored d-band center for efficient oxygen evolution reaction[J]. Small, 2022, 18(4): e2105696.
- [14] XU X M, PAN Y L, ZHONG Y J, et al. From scheelite BaMoO₄ to perovskite BaMoO₃: enhanced electrocatalysis toward the hydrogen evolution in alkaline media[J]. Compos B Eng, 2020, 198: 108214.
- [15] LIU D, CHEN M P, AN K Y, et al. *In situ* surface reconstruction on LaCoO_{3-δ} leads to enhanced hydrogen evolution reaction[J]. J Alloys Compd, 2022, 891: 161754.
- [16] JI D W, LIU C H, YAO Y H, et al. Cerium substitution in LaCoO₃ perovskite oxide as bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. Nanoscale, 2021, 13(22): 9952–9959.
- [17] OMARI E, OMARI M. Enhancing catalytic activity of NdFeO₃ perovskite by tuning A-site cation deficiency for oxygen evolution reaction[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(32): 14542–14551.
- [18] BERNT M, HARTIG-WEIB A, TOVINI M F, et al. Current challenges in catalyst development for PEM water electrolyzers[J]. Chemie Ingenieur Tech, 2020, 92(1–2): 31–39.
- [19] OH H S, NONG H N, REIER T, et al. Electrochemical catalyst–support effects and their stabilizing role for IrO_x nanoparticle catalysts during the oxygen evolution reaction[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(38): 12552–12563.
- [20] HAN B H, RISCH M, BELDEN S, et al. Screening oxide support materials for OER catalysts in acid[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(10): F813–F820.
- [21] LIANG X, SHI L, LIU Y P, et al. Activating inert, nonprecious perovskites with iridium dopants for efficient oxygen evolution reaction under acidic conditions[J]. Angewandte Chemie, 2019, 131(23): 7713–7717.
- [22] MIAO X B, ZHANG L F, WU L, et al. Quadruple perovskite ruthenate as a highly efficient catalyst for acidic water oxidation[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 3809.
- [23] SIRACUSANO S, BAGLIO V, NICOTERA I, et al. Sulfated titania as additive in Nafion membranes for water electrolysis applications[J]. Int J Hydrog Energy, 2017, 42(46): 27851–27858.
- [24] KIM T, SIHN Y, YOON I H, et al. Monolayer hexagonal boron nitride nanosheets as proton-conductive gas barriers for polymer electrolyte membrane water electrolysis[J]. ACS Appl Nano Mater, 2021, 4(9): 9104–9112.
- [25] SHYAM KUMAR C N, BAURI R, REDDY G S. Phase stability and conductivity of rare earth co-doped nanocrystalline zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. J Alloys Compd, 2020, 833: 155100.
- [26] KIM B J, FABBRI E, ABBOTT D F, et al. Functional role of Fe-doping in Co-based perovskite oxide catalysts for oxygen evolution reaction[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(13): 5231–5240.
- [27] ZHAO Z, TANG S, LIU Z B, et al. Efficient and stable heterostructured air electrode for solid oxide steam electrolysis[J]. Int J Hydrog Energy, 2023, 48(15): 5764–5773.
- [28] WAN L, XU Z A, WANG B G. Green preparation of highly alkali-resistant PTFE composite membranes for advanced alkaline water electrolysis[J]. Chem Eng J, 2021, 426: 131340.
- [29] THANGAVEL P, LEE H, KONG T H, et al. Immobilizing low-cost metal nitrides in electrochemically reconstructed platinum group metal (PGM)-free oxy-(hydroxides) surface for exceptional OER kinetics in anion exchange membrane water electrolysis[J]. Adv Energy Mater, 2023, 13(6): 2203401.
- [30] JIANG W L, FAID A Y, GOMES B F, et al. Composition-dependent morphology, structure, and catalytical performance of nickel–iron layered double hydroxide as highly-efficient and stable anode catalyst in anion exchange membrane water electrolysis[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(38): 2203520.
- [31] THOMPSON S T, PAPAGEORGIOPOULOS D. Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles[J]. Nat Catal, 2019, 2(7): 558–561.
- [32] OTT S, ORFANIDI A, SCHMIES H, et al. Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells[J]. Nat Mater, 2020, 19(1): 77–85.
- [33] HE C, SANKARASUBRAMANIAN S, MATANOVIC I, et al. Front cover: understanding the oxygen reduction reaction activity and oxidative stability of Pt supported on Nb-doped TiO₂ (ChemSusChem 15/2019)[J]. ChemSusChem, 2019, 12(15): 3405.
- [34] TANG H L, WANG S L, PAN M, et al. Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. J Power Sources, 2007, 166(1): 41–46.
- [35] LI X B, PENG L F, ZHANG D, et al. The frequency of pulsed DC sputtering power introducing the graphitization and the durability improvement of amorphous carbon films for metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. J Power Sources, 2020, 466: 228346.
- [36] CAI C, WAN Z H, RAO Y, et al. Water electrolysis plateau in voltage reversal process for proton exchange membrane fuel cells[J]. J Power Sources, 2020, 455: 227952.
- [37] KNIGHTS S D, COLBOW K M, ST-PIERRE J, et al. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC[J]. J Power Sources, 2004, 127(1–2): 127–134.
- [38] IOROI T, YASUDA K. Highly reversal-tolerant anodes using Ti₄O₇-supported platinum with a very small amount of water-splitting catalyst[J]. J Power Sources, 2020, 450: 227656.
- [39] HUANG G, LI Y Y, DU S Q, et al. Silica-facilitated proton transfer for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells[J]. Sci China Chem, 2021, 64(12): 2203–2211.
- [40] CHENG Y, ZHANG J Y, WU X, et al. A template-free method to synthesis high density iron single atoms anchored on carbon nanotubes

- for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2021, 80: 105534.
- [41] YAMAMOTO O, ARATI Y, TAKEDA Y, et al. Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia[J]. *Solid State Ion*, 1995, 79: 137–142.
- [42] SANDHYA K, CHITRA PRIYA N S, RAJENDRAN D N. Enhancement of electrical properties $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{O}_{2-\delta}$ by Sr^{2+} doping[J]. *Appl Phys A*, 2020, 126(8): 613.
- [43] SINGH M, SINGH A K. Studies on structural, morphological, and electrical properties of Ga^{3+} and Cu^{2+} co-doped ceria ceramics as solid electrolyte for IT-SOFCs[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(44): 24014–24025.
- [44] WANG J C, ZHAO K, ZHAO J S, et al. A NiMo-YSZ catalyst support layer for regenerable solid oxide fuel cells running on isooctane[J]. *Appl Energy*, 2022, 326: 119907.
- [45] PARK S, VOHS J M, GORTE R J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell[J]. *Nature*, 2000, 404(6775): 265–267.
- [46] LI J W, FU Z M, WEI B, et al. Tailoring tantalum doping into a perovskite ferrite to obtain a highly active and stable anode for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(36): 18778–18791.
- [47] HE S C, YIN Y R, BI L, et al. A new $\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(8): 11872–11878.
- [48] ZHENG Z W, JING J M, LEI Z, et al. Performance and DRT analysis of infiltrated functional cathode based on the anode supported SOFCs with long-term stability[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(41): 18139–18147.
- [49] ZHU W K, PEI Y B, DOUGLIN J C, et al. Multi-scale study on bifunctional Co/Fe–N–C cathode catalyst layers with high active site density for the oxygen reduction reaction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 299: 120656.
- [50] ZHANG X L, HU S J, WANG Y H, et al. Plasma-assisted synthesis of metal nitrides for an efficient platinum-group-metal-free anion-exchange-membrane fuel cell[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(1): 107–115.
- [51] KHAN K, TAREEN A K, ASLAM M, et al. Novel two-dimensional carbon-chromium nitride-based composite as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Front Chem*, 2019, 7: 738.
- [52] WANG Y, YANG Y, JIA S F, et al. Synergistic Mn-Co catalyst outperforms Pt on high-rate oxygen reduction for alkaline polymer electrolyte fuel cells[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1506.
- [53] LU Y X, WANG L Q, PREUB K, et al. Halloysite-derived nitrogen doped carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2017, 372: 82–90.
- [54] XIE F, GAO X Q, HAO J K, et al. Preparation and properties of amorphous TiO_2 modified anion exchange membrane by impregnation-hydrolysis method[J]. *React Funct Polym*, 2019, 144: 104348.
- [55] LU Y, PAN X T, LI N, et al. Improved performance of quaternized poly(arylene ether ketone)s/graphitic carbon nitride nanosheets composite anion exchange membrane for fuel cell applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 503: 144071.
- [56] CHEN N J, LONG C, LI Y X, et al. Three-decker strategy based on multifunctional layered double hydroxide to realize high-performance hydroxide exchange membranes for fuel cell applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(21): 18246–18256.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



孟子寒，博士，佛山仙湖实验室燃料电池关键材料研究室主任，主要从事氢电能源转化关键材料应用基础研究，以第一作者在 *Appl. Catal. B* 等高水平 SCI 期刊发表论文 8 篇，申请国家发明专利 30 余项，主持广东省基础与应用基础研究项目 1 项，企业横向项目 1 项。



唐浩林，博士，武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室学科首席教授，博士生导师，佛山仙湖实验室副主任，国家万人计划科技创新领军人才。主要从事氢能及燃料电池关键材料与器件应用基础研究，在 *Adv. Mater.* 等高水平 SCI 期刊发表论文 200 余篇，他引 10 000+次，入选能源领域全球前 2% 顶尖科学家，材料科学与工程领域 Elsevier 中国高被引学者。