第 51 卷 第 5 期：2137-2148 高电压技术 Vol.51, No.5: 2137-2148
2025 年 5 月 31 日 High Voltage Engineering May 31, 2025
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20240896

碱性水电解槽电极与隔膜性能及能耗分析

赵 雄[1]，陈明轩[2]，张宝平[2]，朱小毅[1]，杨天让[3]，刘建国[3]
（1. 中国长江三峡集团有限公司科学技术研究院，北京 101199；2. 三峡科技有限责任公司，北京 101199；
3. 华北电力大学能源电力创新研究院新型储能技术北京实验室，北京 102206）

摘 要：随着全球对清洁能源和可持续发展的需求日益增长，碱性水电解作为生产绿氢的关键技术，已成为国内氢能产业的核心技术之一。该研究通过筛选和优化市场上常见的电极和隔膜材料，明确了当前商用电极和隔膜材料的性能现状，并进一步研究了各部件对电解能耗的影响。研究结果表明，掺杂过渡金属元素的电极材料能够显著提升电解效率，表现出优异的电催化性能，掺杂钼元素的阴极材料在 1.8 V@80 ℃ 条件下可达到 425 mA/cm^2 的电流密度；而具有低面电阻和高浸润性的复合隔膜材料则在全电池性能方面表现出色。对于含有过渡金属元素的电极材料，随着电流密度的增加，传质过电势逐渐成为限制性能的主要因素。该研究为下一代高效碱性水电解槽的开发提供了设计依据，有助于进一步提升电解效率和降低能耗，推动碱性水电解制氢技术的持续进步。
关键词：制氢；碱性水电解；电极；隔膜；能耗；性能

The Performance and Energy Consumption Analysis of Electrodes and Diaphragms in Alkaline Water Electrolysis

ZHAO Xiong[1], CHEN Mingxuan[2], ZHANG Baoping[2], ZHU Xiaoyi[1], YANG Tianrang[3], LIU Jianguo[3]
(1. Science and Technology Research Institute, China Three Gorges Corporation, Beijing 101199, China; 2. Three Gorges Technology Co., Ltd., Beijing 101199, China; 3. Beijing Laboratory of New Energy Storage Technology, Institute of Energy Power Innovation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: As global demands for clean energy and sustainable development continue to grow, alkaline water electrolysis has emerged as a key technology for the production of green hydrogen, becoming a core technology in the domestic hydrogen energy industry. This study aims to screen and optimize commonly used electrode and membrane materials in the market, clarifies the current performance status of commercial electrode and membrane materials, and further investigates the impact of various components on electrolysis energy consumption. The results show that electrode materials doped with transition metal elements can significantly enhance electrolysis efficiency, demonstrating excellent electrocatalytic performance. Single cells with cathode materials doped with Mo elements can achieve a current density of 425 mA/cm^2 at 1.8 V@80 ℃. Additionally, composite membrane materials with low surface resistance and high wettability exhibit outstanding overall cell performance. For electrode materials containing transition metal elements, the mass transfer overpotential gradually becomes the main limiting factor as current density increases. This study provides a design basis for the development of the next generation of high-efficiency alkaline water electrolyzers, contributing to further improvements in electrolysis efficiency and reductions in energy consumption, thereby promoting the continuous advancement of alkaline water electrolysis hydrogen production technology.
Key words: hydrogen production; alkaline water electrolysis; electrode; diaphragm; energy consumption; performance

0 引言

近几十年来，化石燃料的大量消耗造成了环境污染。同时，全球能源行业正经历着以低碳化、低污染为方向的第三次能源变革。因此，推动可再生能源的发展已转变为全球各国能源战略发展的关键方向[1]。氢能是指将氢气作为能源储存和利用的一种新能源技术。氢气本身是一种清洁、环保的能源，氢气可以被用于燃料电池、热能系统、工业加热、航空航天等多种应用场景。氢能在低碳能源转型中

基金资助项目：三峡科技有限责任公司科技项目(多场景规模化电解水制氢关键技术研究及应用示范项目)(CTGTC/2023-LQ-04)。
Project supported by Science and Technology Project of Three Gorges Technology Co., Ltd. (Key Technology Research and Application Demonstration Project for Multi-scenario Large-scale Hydrogen Production Through Water Electrolysis) (CTGTC/2023-LQ-04).

可以帮助可再生能源大规模消纳，实现电网大规模调峰和跨季节、跨地域储能，加速推进工业、建筑、交通等领域的低碳化。因此，开发高效、低成本的制氢技术变得越来越重要[2-3]。通过水电解制氢是实现大规模、长寿命、低成本绿氢制取的主流技术[4-5]。截至 2024 年 3 月，国内在建及规划的电解水制氢项目规模合计超过 20 GW，在建绿氢项目制氢规模合计超过 2.8 GW。其中，碱性制氢设备市场份额占国内电解水制氢项目的 95%以上。相对其他水电解制氢技术，碱性水电解(alkaline water electrolysis，AWE)制氢优势明显：(1)使用廉价非贵金属作为催化剂，并表现出长期稳定性和高电解效率[6]；(2)相比其他电解技术的酸性或者高温环境，在碱性和低温条件下可以最大限度地减少腐蚀和老化的问题[7-8]；(3)技术成熟、成本低[9]。然而，碱性水电解槽在实际应用中面临着一系列挑战，这些挑战主要表现为：(1)碱性电解槽的电极和隔膜两种关键材料直接影响电解性能和制氢能耗，目前市面上商用电极和隔膜材料的组分、性能等参数相差较大，对能耗的影响尚无量化分析；(2)碱性电解槽运行时存在电流密度低的问题，使得大标方的电解槽体积较大[10]；(3)电解槽的稳定与安全运行问题日益突出，当电解槽与风、光发电耦合应用时，由于风能和太阳能的间歇性和波动性，输送到电解槽的功率非恒定且波动范围较大，会引起系统频繁启停和负荷变动等问题，而频繁启停工况下的寿命尚未得到验证。同时在停机时存在反向电流的问题，对电极材料造成严重的腐蚀。这一方面会缩短设备使用寿命，另一方面会降低设备工作效率，减少产氢量，严重制约可再生能源大规模发电的发展[11]。以上挑战导致碱性水电解槽难以适应新形势下利用波动性较大的可再生能源(如风能和太阳能)进行绿氢制取的需求[12]。

在碱性水电解槽中，电极上发生电化学反应生成氢气与氧气；而隔膜作为分隔阴阳极的物理屏障，在允许氢氧根离子(OH^-)通过来维持电解反应发生的同时避免了阴阳极产生的氢气与氧气的混合，确保了电解槽的安全性与气体纯度。电极与隔膜作为电解槽的关键核心部件，二者均对电解槽的性能与能耗具有较大影响。高性能的电极材料通过其卓越的催化活性可以有效降低电解过程中的过电位，提高电解槽运行电流密度从而降低制氢能耗。高性能的隔膜材料具有较低的面电阻和适宜的厚度，同时能够保持较好的机械性能和隔气性，这样可以有效降低电解过程中的欧姆电阻和离子转移电阻，从而降低制氢能耗。

高性能的电极材料可以有效降低电解槽的小室电压，从而提高电解效率、降低电耗。雷尼镍作为一种重要的催化剂，在碱性水电解过程中发挥着关键作用。但由于其本征催化活性问题，在实际应用过程中通常需要较高的电解电压才能达到性能要求，从而导致了较高的能耗。随着商业应用日益广泛，雷尼镍催化剂的性能也在持续优化和改进。一方面，通过调整镍铝合金比例和热喷涂工艺，制备的具有更高活性和稳定性的雷尼镍催化剂可以有效降低电解过程中的过电位，从而减少能耗。另一方面，通过引入过渡金属元素，如铁(Fe)、钴(Co)、钼(Mo)等，进一步提高雷尼镍的催化性能，从而提高电流密度，降低电解电压达到降低能耗的目的。

对于隔膜材料，碱性水电解发展至今经历了石棉隔膜、聚苯硫醚(polyphenylene sulfide，PPS)隔膜以及复合隔膜三代。石棉隔膜作为传统碱性电解槽隔膜，具有强度高、耐腐蚀耐高温且亲水性好等优势，但由于毒性较大目前已被淘汰[13]。PPS 隔膜因其机械强度高、耐碱性能优良的特点，是目前商用的主流隔膜。但由于亲水性差、厚度大、孔道结构差等原因，导致其具有较高的离子电阻和较差的隔气性。一方面，亲水性较差会导致系统内阻较大，进而增加系统能耗；另一方面，还引起了在低负载运行时氢气在氧气中超标的安全风险[14]。为了使其能够隔绝气体，一般的 PPS 隔膜编织厚度都在 0.8 mm 以上，尽管两侧的电极在零间隙电解槽中尽可能的紧贴隔膜两侧，但较大的隔膜厚度不仅增大了电解槽的欧姆电阻还大幅增加了离子传输阻力，造成能耗升高影响电解效率。机械性能强度根据编织及后处理方式不同，断裂强度大致在 22 MPa 至 45 MPa 之间。且由于不同厂家给出的技术参数不一致，许多例如断裂强度等影响机械强度的关键指标缺失。目前，装配 PPS 隔膜的碱性电解槽电解效率约为 65%~75%。单纯有机纤维编织 PPS 隔膜孔道结构差、离子电阻高、厚度较大且隔气性差的问题较难完全解决。在 PPS 织物表面涂覆无机功能涂层，形成类似三明治结构的有机−无机复合隔膜成为目前隔膜研究的主要方向之一。复合隔膜表面的无机功能涂层具有均匀的微孔结构，大幅提高了泡点压力和隔气性能，同时涂层中的氧化物增加了隔膜的亲水性能，有效降低了离子电阻[15]。当前，复合隔

膜的长期稳定性尚未获得工业电解槽的验证。

本文通过深入分析和比较几种在商业上广泛使用的电极，对其形态和电化学性能进行了详细的表征，探索电极材料中催化剂的成分与其性能之间的关系。此外，通过比较不同隔膜材料的面电阻以及其他重要的物理性能，本研究筛选了更加适合碱性水电解应用的隔膜材料。通过对全电池在不同工作条件下过电势的组成及其比例进行深入分析，本文进一步为商业级电解水设备的部件选型和能耗优化提供了实验依据。本研究有助于理解电极和隔膜材料如何影响碱性水电解的效率和稳定性，也为未来的技术改进提供了重要的参考。

1　实验部分

1.1　实验材料与试剂

实验所用电解液为质量分数30%质量分数的氢氧化钾(30% KOH)溶液(溶质为 KOH，优级纯；溶剂为超纯水)。

3 种商业阴极材料分别命名为 C-1、C-2、C-3，均为以 46 目镍网为基底，采用热喷涂技术制备催化层。两种商业阳极材料命名为 A-1(46 目纯镍网)、A-2(以 46 目镍网为基底，催化剂层热喷涂于镍网上)。6 种隔膜分别命名为 P-1(国产 PPS 隔膜)、P-2(国产 PPS 隔膜)、P-3(进口 PPS 隔膜)、CM-1(国产复合隔膜)、CM-2(进口复合隔膜)、CM-3(国产复合隔膜，具有竖直指状孔结构)。

1.2　材料预处理

将被测商业电极使用裁刀裁成 10 mm×10 mm 与 24 mm×24 mm 的方型，并使用手动分体式压片机(YLJ-40T-SJ40T)进行压平处理后，分别用于三电极与全电池测试。

将隔膜材料使用裁刀裁成 37 mm×37 mm 的方型后浸入 30% KOH 电解液中浸泡 2 h 后用于全电池性能测试。

1.3　材料表征

采用扫描电镜(Quattro-S)对电极材料及隔膜的微观形貌进行表征，并使用附带的能谱仪对电极材料表面催化剂层的元素进行分析。

1.4　电化学性能测试

1.4.1　三电极测试

本实验使用电化学工作站(CHI660E)进行电三电极体系测试，电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液，被测商业电极作为工作电极(10 mm×10 mm)，铂网和镍网(10 mm×10 mm)分别作为析氧反应(oxygen evolution reaction，OER)和析氢反应(hydrogen evolution reaction，HER)性能测试时的对电极，汞/氧化汞(Hg/HgO)为参比电极，其中工作电极浸入电解液的面积为 1 cm^2。采用水浴加热的方式对体系进行恒温 30 ℃保温，测试时使用磁力搅拌对体系进行搅拌。线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry，LSV)测试电压范围相对于可逆氢电极(reversible hydrogen electrode，RHE)来说，HER 为 −0.926~−1.526 V，OER 为 0.3~1.274 V，扫描速度为 10 mV/s。

1.4.2　全电池测试

全电池测试使用实验室自制碱性水电解测试系统，测试时 30% KOH 溶液在体系中循环，通过温控系统控制电池温度为 80 ℃。电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy，EIS)测试频率为 100 kHz~1 Hz，偏置电压为 10 mV，谱图以复数形式表示，包括实部和虚部两个分量，实部表示电阻性损耗(Z')，虚部表示电容性或电感性反应($-Z''$)。

1.5　隔膜老化试验

将上述 6 种隔膜材料裁成 10 cm×15 cm 的长方形后浸入 30% KOH 溶液中，容器封口密闭，置于 80 ℃的烘箱中，100 天后取出测试其物理性质与老化前进行对比分析。

1.6　隔膜性质测试

1.6.1　力学性能测试

使用电子万能试验机(SANS-UTM5305H)测试隔膜的弹性模量及断裂强度。

1.6.2　隔膜面电阻测试

使用 H 型电解池与电化学工作站(Energylab XM)对不同隔膜进行 EIS 测试从而获得面电阻。测试温度为 25 ℃，设置振幅为 10 mV，频率范围为 100 kHz~1 Hz。每个样品平行测试 3 次，取平均值。面电阻计算式如下：

$$R = (R_A - R_0)S \tag{1}$$

式中：R_A 为被测体系总阻值，Ω；R_0 为无隔膜时体系电阻值，Ω；S 为 H 型电解池中连通部分面积，cm^2。

1.6.3　隔膜泡点压力测试

使用毛细管孔径分析仪(CFP-1500AE)对隔膜材料的泡点压力、孔径等进行测试。测试温度为 25 ℃，浸润液为无水乙醇。

1.6.4　吸碱/水率

使用以下式对隔膜的吸碱/水率进行计算：

$$W_{\text{water}}=\frac{m-m_{\text{dry}}}{m}\times 100\% \tag{2}$$

$$W_{\text{KOH}}=\frac{m_{\text{dry}}-m_{\text{dedoped}}}{m}\times 100\% \tag{3}$$

式中：W_{water} 为隔膜的吸水率；W_{KOH} 为隔膜的吸碱率；m 为用滤纸将表面液体完全除去后隔膜的质量，g；m_{dry} 表示在 120 ℃下干燥 12 h 后隔膜的质量，g；m_{dedoped} 表示用去离子水洗至中性去除 KOH，再在 120 ℃下干燥 12 h 后隔膜的质量，g。

1.6.5 接触角

使用接触角测量仪(OCA20-Dataphysics)测试隔膜的接触角。

2 结果与分析

2.1 阴极电极材料

2.1.1 形貌表征

如图 1 所示，通过扫描电镜图(scanning electron microscope，SEM)及能量色散 X 射线光谱(energy-dispersive X-ray spectroscopy，EDS)显示的微观形貌及元素分布可以观察到，3 种阴极电极材料均以编织镍网为基底材料，通过在镍网一侧喷涂或沉积一层催化剂从而提高催化活性(图 1(a)—(h))。而 EDS 元素分布图中 3 种材料有明显不同。C-1 为纯镍催化剂，C-2 为镍铝合金，而 C-3 材料中除常见镍(Ni)和铝(Al)外，额外掺杂钼元素(图 1(i))。

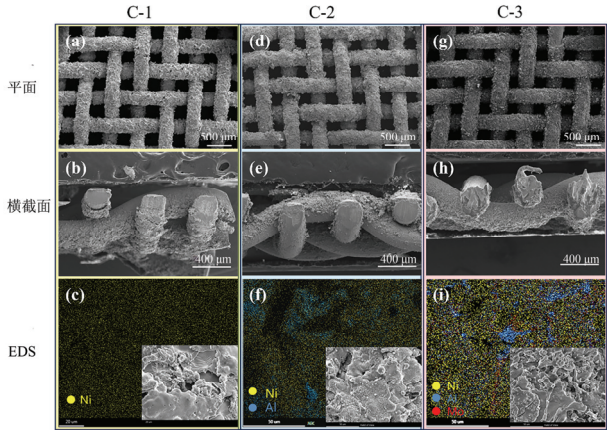


图 1 3 种阴极材料平面及横截面扫面电子显微镜及能量色散 X 射线光谱

Fig.1 SEM images and energy dispersive X-ray spectroscopy of the plane and cross-section of the three cathode materials

2.1.2 电化学性能分析

3 种阴极材料的三电极测试结果如图 2 所示。由图 2(a)LSV 曲线可知添加过渡金属钼元素的 C-3 阴极材料 HER 的性能最好，在 100 mA/cm^2 的电流密度下过电势仅为 340 mV，同时具有更小的塔菲尔斜率及更大的电化学活性面积(图 2(b)—(c))。

镍网基底与热喷涂的钼形成的镍钼合金通过利用金属间的协同作用而表现出增强的反应催化活性[15]，同时，通过掺杂可以改变表面状态，降低 ΔG 值，促进初始 H*(*表示催化剂的活性吸附位点，H*表示吸附在活性位点上的氢中间体)的吸附[16]，从而增强 HER 活性[17]。为了进一步验证三电极测试的结果，使用同种阳极材料、同种隔膜与 3 种阴极材料分别组装单电池。结果如图 2(d)，从电流-电压(I-V)曲线中可以看到，使用 C-3 阴极组装的全电池拥有最优的性能，在 1.8 V 电压下可达到 425 mA/cm^2 的电流密度，优于其他两种电极，与三电极测试结果一致，同时也可进一步说明在电极材料中掺杂钼元素可明显提高阴极析氢性能[15]。

2.2 阳极电极材料

2.2.1 形貌表征

两种阳极电极材料的形貌表征与元素分布结果如图 3 所示。A-1 阳极为纯镍网，表面光滑(图 3(a)—(b))，丝径约为 0.25 mm，厚度约为 0.5 mm，而 A-2 阳极则以镍网为基底单面喷涂催化剂，除常见的镍铝元素外还含有铁元素(表 1)。

2.2.2 电化学性能分析

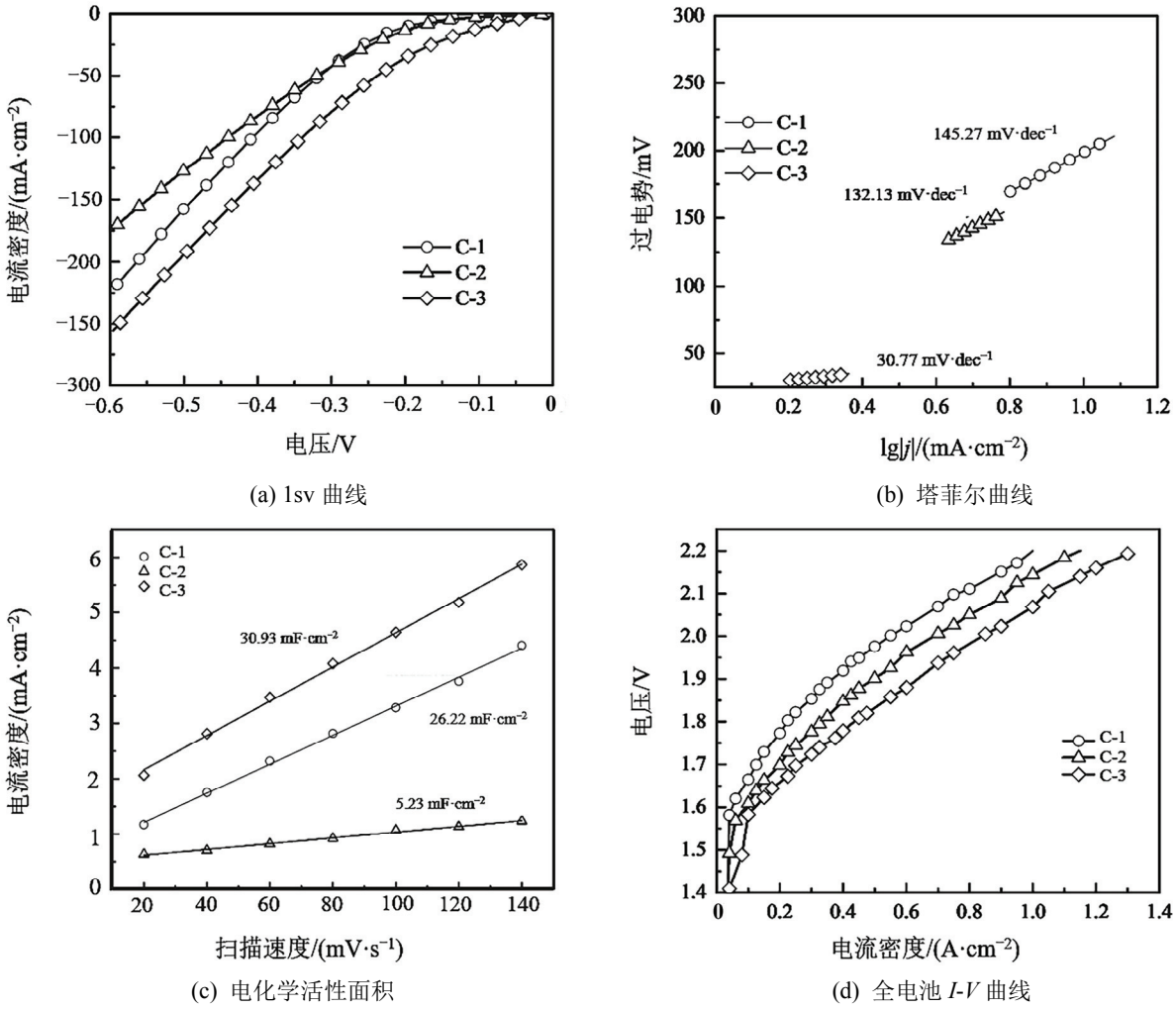
同样地，通过三电极测试(图 4(a)—(c))以及全电池测试(图 4(d))评估两种电极的 OER 催化性能。图 4(a)中 LSV 曲线说明在催化剂中添加铁元素的 A-2 阳极的 OER 催化性能更好，在 400 mA/cm^2 的电流密度下过电势为 930 mV。

塔菲尔(Tafel)斜率是分析催化剂反应动力学的重要参数。其经验表达式为：

$$\eta=a+b\lg|j| \tag{4}$$

式中：η 为过电势；j 为电流密度；a、b 为塔菲尔常数。Tafel 斜率的单位一般是 mV·dec^{-1}，表示的是电流变化 10 倍，过电位需要的变化量[18]。因此，Tafel 斜率越小，表明相同电流密度增大所需要的 η 值越小，反应动力学越快。

图 4(b)显示 A-2 阳极具有较大的塔菲尔斜率，可能由于铁元素及其氧化物的引入改变了碱性环境中的 OER 反应机制，由以单金属为反应活性位点的吸附物演化机制(adsorbate evolution mechanism，AEM)变为以晶格氧作为氧化还原中心的晶格氧机制(lattice oxygen mechanism，LOM)，使其塔菲尔斜



(a) 1sv 曲线　(b) 塔菲尔曲线

(c) 电化学活性面积　(d) 全电池 *I-V* 曲线

图 2　3 种阴极电极的电化学数据

Fig.2　Electrochemical data of three cathode electrodes

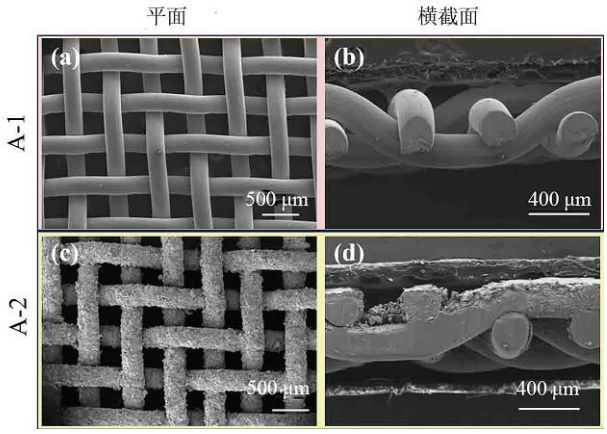


图 3　两种阳极材料的扫描电镜图

Fig.3　SEM images of two anode materials

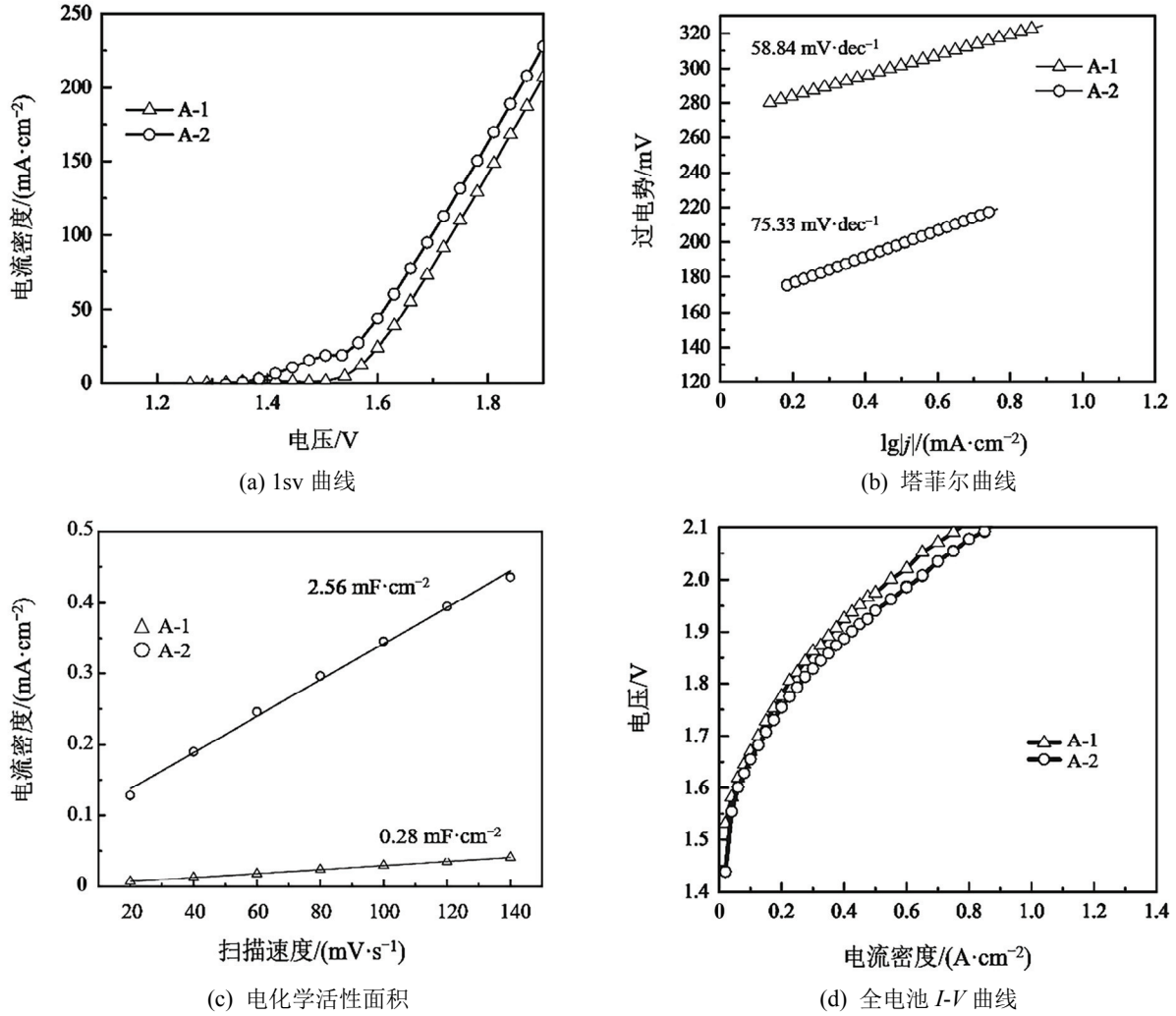
率较大的同时具有相对较好的催化性能[19]，这也可以通过如图 4(c)所示的 A-2 阳极具有较大的电化学活性面积结果进行佐证。

为了进一步验证三电极测试的结果，使用同一种阴极及同一种隔膜组装单电池来评估电极性能。从图 4(d)的 *I-V* 曲线中可以看出，使用 A-2 作为阳极催化剂组装的单电池具有相对较好的电催化性能，在 1.8 V 的电压下可以达到 250 mA/cm² 的电流密度，稍优于 A-1 阳极(225 mA/cm²@1.8 V)，同时也可以说明在催化剂中掺杂铁元素有助于 OER 催化性能的提高。对于 OER 催化性能来讲，起催化作用的一般为过渡金属羟基氧化物，其一般由过渡金属单质(例如铁)催化剂在 OER 过程中电氧化导致表面重构而形成，即过渡金属氧化物/氢氧化物应在

表 1　两种阳极材料的元素构成及占比

Table 1　The composition and proportion of the elements for the selected two anode materials

阳极	Ni/%	Al/%	Fe/%
A-1	100	—	—
A-2	72.4	8.9	18.7



(a) 1sv 曲线 (b) 塔菲尔曲线

(c) 电化学活性面积 (d) 全电池 *I-V* 曲线

图 4 两种阳极电极的电化学数据

Fig.4 Electrochemical data of two anode electrodes

催化剂表面原位生成，从而作为 OER 反应产生氧气的真正催化活性物质[20]。

2.3 隔膜材料

2.3.1 形貌及物理性能表征

如图 5 所示为 3 种不同的 PPS 隔膜的扫描电镜图像。3 种 PPS 隔膜均为粗细均匀(约 10 μm)的聚苯硫醚纤维细丝编织而成的织物形貌，厚度均为 1 mm 左右(图 5(e)、(f)、(i))，而 P-3 隔膜所使用的织物丝径较其他两种更细(约 11 μm，P-1 与 P-2 丝径约 14 μm)，孔径更小，这意味着 P-3 隔膜的隔气性较其他两种更好，从而可进一步避免气体互串。

如图 6 所示为 3 种不同的复合隔膜的扫描电镜图像。3 种复合隔膜表面光滑，从截面图中可明显观察到中间有机支撑层结构以及两侧覆盖的无机材料微孔结构。不同的是，CM-3 复合隔膜的无机涂层中存在其他两种复合隔膜均没有的明显的竖直指状孔(图 6(i))。这些孔道结构不仅可以改善隔膜的亲水性，降低面电阻，同时还有助于气体逸出，防止气泡在膈膜表面积聚，从而保证电解的连续稳定性。

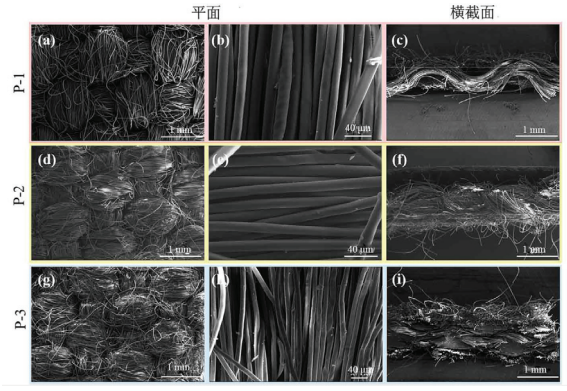


图 5 3 种 PPS 隔膜扫描电镜图

Fig.5 SEM images of three PPS separators

同时，对 6 种隔膜的物理性质进行对比，如材

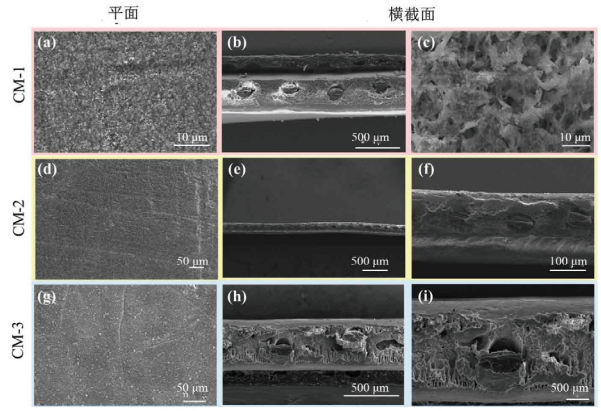


图 6　3 种复合隔膜扫描电镜图

Fig.6　SEM images of three composite membrane

料力学性能、隔气性和亲水性等，测试结果如表 2 所示。

其中，弹性模量与断裂强度与材料力学性能相关。CM-3 复合隔膜具有最大的弹性模量。弹性模量越大，表示材料在受到相同应力时发生的弹性形变越小，材料的高弹性模量确保了结构的稳定性和刚度，从而可以有效防止电解液的渗漏和电解过程中的形变。泡点压力是指利用气液排驱(泡压法)获得的第一个气泡产生时所对应的压力，即最大孔径处对应的压力，它反映了膜材料对气体的阻隔能力与渗透性能。通常来说，最大孔径越大，对应的泡点压力越小，从表中可以看出，PPS 隔膜的泡点压力均小于复合隔膜，说明 PPS 隔膜的孔径均大于复合隔膜，同时隔气性也略差于复合隔膜。接触角的大小可以反映隔膜对碱液的浸润性。复合隔膜的接触角均小于 PPS 隔膜，即复合隔膜对碱液的浸润性更好，这就意味着，复合隔膜能够快速被碱液润湿，确保离子在电池内部的快速迁移[21-22]，从而提高工作效率和性能；同时还可以改善电解槽的安全性能，减少因电解液分布不均或隔膜润湿不良而导致的电池内部短路或热失控等安全风险。

为了研究隔膜在高温下的稳定性，对 6 种隔膜进行了老化试验。实验条件如 1.5 节所述。试验结果如表 3 所示。

经过对上表中老化数据的分析，可以观察到一系列明显的规律。隔膜在老化后厚度变薄，这种损失可能是由于高温加速材料表面氧化[23]。这种氧化反应不仅改变了材料的表面性质，还对其力学性能和化学稳定性产生了影响。在老化过程中，部分隔膜材料的弹性模量有所增加，这可能是由于在高温

表 2　不同隔膜的物理性质对比

Table 2　Comparison of physical properties of different separators

测试项目	测试结果					
	P-1	P-2	P-3	CM-1	CM-2	CM-3
厚度/mm	1.01	0.82	0.9	0.5	0.3	0.5
弹性模量/MPa	123.41	100.17	193.2	213.18	85.16	345.28
断裂强度/MPa	47.22	34.57	22.17	28.78	20.82	25.35
最小孔径/μm	3.52	9.21	6.32	—	0.086	0.033
最小孔径处压力/bar	0.18	0.069	0.1	—	7.35	19.09
平均孔径压力/bar	0.086	0.051	0.087	5.28	5.23	18.37
平均孔径/μm	7.43	12.4	7.34	0.12	0.12	0.035
泡点孔径/μm	19.6	27.36	11.6	0.12	0.31	0.04
泡点压力/bar	0.032	0.023	0.055	5.27	2.04	15.75
吸水率/%	23.75	20.79	23.29	0.29	24.68	17.2
吸碱率/%	8.6	9.2	20.1	10.8	9.5	12.7
接触角(30%KOH)/(°)	143	148.5	136.4	81.1	74.5	86.2
面电阻/(Ω·cm^2)	0.28	0.61	0.23	0.29	0.24	0.45

表 3　老化后不同隔膜的物理性质对比

Table 3　Comparison of physical properties of different separators after aging

测试项目	测试结果					
	P-1	P-2	P-3	CM-1	CM-2	CM-3
厚度/mm	1	0.8	0.85	0.5	0.3	0.47
弹性模量/MPa	196.9	80.48	169.21	69.75	145.06	154.17
断裂强度/MPa	46.05	11.63	45.5	17.14	16.19	14.02
最小孔径/μm	7.62	5.29	6.65	0.11	0.14	0.0367
最小孔径处压力/bar	0.084	0.12	0.096	5.6	4.5	12.78
平均孔径压力/bar	0.067	0.079	0.091	—	2.55	11.65
平均孔径/μm	9.53	8.12	6.99	0.32	0.25	0.055
泡点孔径/μm	379.98	66.08	8.16	0.14	0.39	0.041
泡点压力/bar	0.001 7	0.009 7	0.078	4.5	1.59	11.47
吸水率/%	25.38	24.97	29.34	21.77	23.36	15.24
吸碱率(30%KOH)/%	17.63	17.63	20.59	16.02	17.45	13.01
接触角(30%KO H)/(°)	144.5	136.7	133.7	61.6	85.7	90.4
面电阻/(Ω·cm^2)	0.32	0.59	0.35	0.37	0.25	0.7

环境下，材料的分子链发生了交联反应，导致材料的刚度增强，进而表现为弹性模量的上升。

根据图 7 所示的红外光谱结果，可以观察到 PPS 隔膜在老化后的变化。在老化后的 PPS 隔膜中，出现了两个新的特征峰，分别位于 1 329 cm^{-1} 与 1 169 cm^{-1} 处。这些特征峰的出现可以归因于氧化过程中引入的磺酰基(—SO_2)的伸缩振动[24]。同时，图 7(b)展示了复合隔膜在老化前后的红外光谱变化情况。在老化后的复合隔膜中，1 669 cm^{-1} 处的特征峰显著增强。这一增强的特征峰与羰基(—C═O)

的伸缩振动有关，表明老化过程产生了更多的不饱和化合物，可能是由于高温和强碱环境下发生了氧化或分解反应。

与此同时，部分材料的断裂强度有所下降，这可能是由于材料内部微裂纹的增加所致[25]。多数隔膜的吸水率和吸碱率在老化后有所增加。这可能是由于孔隙结构的变大和连通性的增强，使得水分和碱性物质更容易渗透到隔膜内部。同时，这也可能与材料表面性质的改变有关，例如表面变得更加亲水，从而增强了与水分和 KOH 的相互作用。老化后的隔膜泡点压力普遍降低，这反映了孔隙连通性的增加。泡点压力的降低意味着在较低的压力下，气体就能够通过隔膜的孔隙，这与孔隙结构的改变和连通性的增强有关。此外，老化后的隔膜在孔径特性上也发生了显著变化。最小孔径的增大表明隔膜的孔隙结构在老化过程中发生了扩张，这可能与材料的热膨胀和氧化反应有关[26]。同时，最小孔径处压力在老化后呈现降低趋势，这进一步验证了孔隙变大及压力降低的结果。在电学性能方面，老化后的隔膜面电阻普遍略有增大。这可能是由于材料表面氧化导致的导电性能下降，使得电阻值上升。

综合以上结果，隔膜的厚度及孔径大小会影响离子扩散速度，从而影响电解效率，较薄的隔膜有助于缩短离子扩散路径，降低电阻，从而提升电解效率；其次，亲水性太差会导致全电池内阻较大，进而导致能耗增加；此外，在全电池运行过程中内部会产生各种压力及相互作用，这些作用可能会使隔膜变形或破损导致电池性能下降甚至失效，因此，较高的机械强度可保证电池的长期稳定运行，提高电池寿命，从而降低成本。

2.3.2 电化学性能分析

为了评估隔膜在全电池中的表现，使用六种不同的隔膜与同种电极材料分别组装单电池。如图 8(a)所示，发现使用 CM-2 隔膜组装的全电池在性能上显著优于其他隔膜。这一优势并非偶然，而是源于 CM-2 隔膜本身的物理性质。首先，CM-2 隔膜的厚度最薄、孔径较大(平均孔径约 120 nm，如表 1 所示)，且面电阻最小，室温下仅为 0.24 Ω·cm^2，这意味着在电解过程中，离子迁移所遇到的阻力更小，从而提高电导率[27]。其次，CM-2 隔膜对碱液的浸润性极佳[8]，这不仅能够确保隔膜在长时间运行过程中保持稳定的性能，还能够促进氢氧根离子的快速迁移，进一步提升了电解效率。而在 PPS 隔膜的对比中，P-3 隔膜的性能明显优于其他两种 PPS 隔膜。具体来说，P-3 隔膜的丝径更细，孔径更小，这更有利于离子的传输[9,28]，同时可以减少气体渗透，从而减少氧气扩散到阴极室并提高电解槽的效率[29-30]。此外，P-3 隔膜还具有在 PPS 隔膜中最小的面电阻(0.23 Ω·cm^2)。

同时，利用组装的全电池测得不同电压下的电阻(图 8(b)—(d))。用 CM-2 隔膜组装的单电池在不同电压下的欧姆电阻都最小，这一发现不仅证实了 CM-2 隔膜在降低电解槽内电阻方面的卓越性能，也进一步验证了其在确保氢氧根离子快速迁移方面的优势[31-32]。

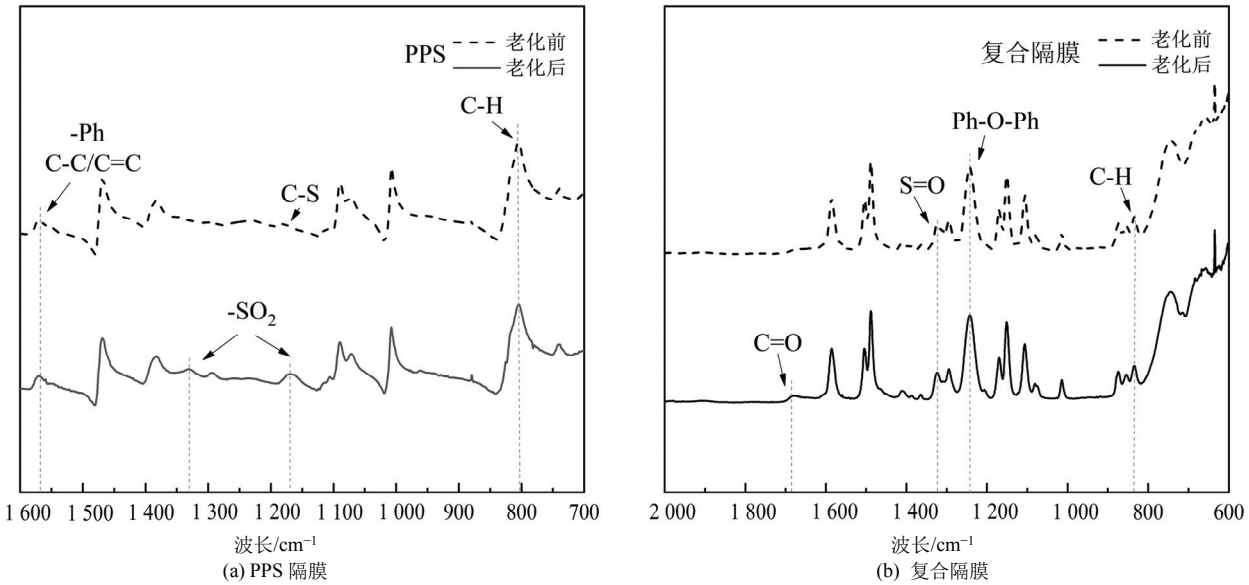
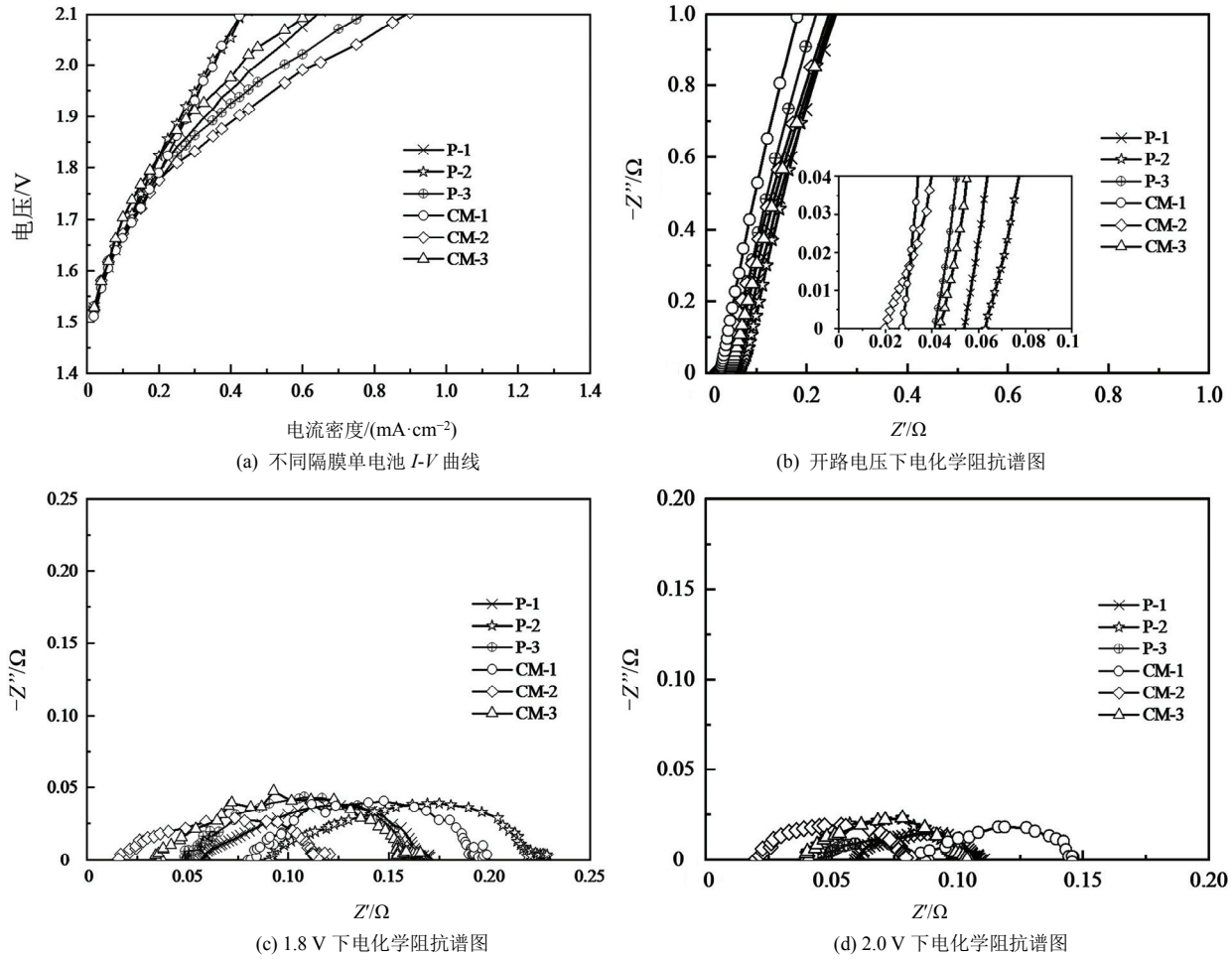


图 7 隔膜老化前后红外光谱图比较

Fig.7 Comparison of FTIR spectra of separators before and after aging



(a) 不同隔膜单电池 *I-V* 曲线　(b) 开路电压下电化学阻抗谱图

(c) 1.8 V 下电化学阻抗谱图　(d) 2.0 V 下电化学阻抗谱图

图 8　不同隔膜在全电池中的电化学性能

Fig.8　Electrochemical performance of different separators in full cell

2.4　电阻贡献分析

为了分析全电池的能耗，可通过分析不同电极材料各部分过电势的贡献[33-34]。通过 EIS 测试得到的奈奎斯特(Nyquist)图能够真实准确的反应碱性水电解系统的阻抗值[8,35]，当单电池处于系统正常运行的温度压力条件但没有施加外接电源时所测得的开路阻抗即为电解槽自身的内电阻 R_{ohm}，由此得到电解槽正常运行时的欧姆过电势可以用式(5)表示：

$$\eta_{\mathrm{ohm}} = iR_{\mathrm{ohm}} \tag{5}$$

式中：η_{ohm} 为欧姆过电势；i 为电解槽工作电流。

通过如式(6)所示的塔菲尔方程能够表示碱性水电解槽的动力学过电势：

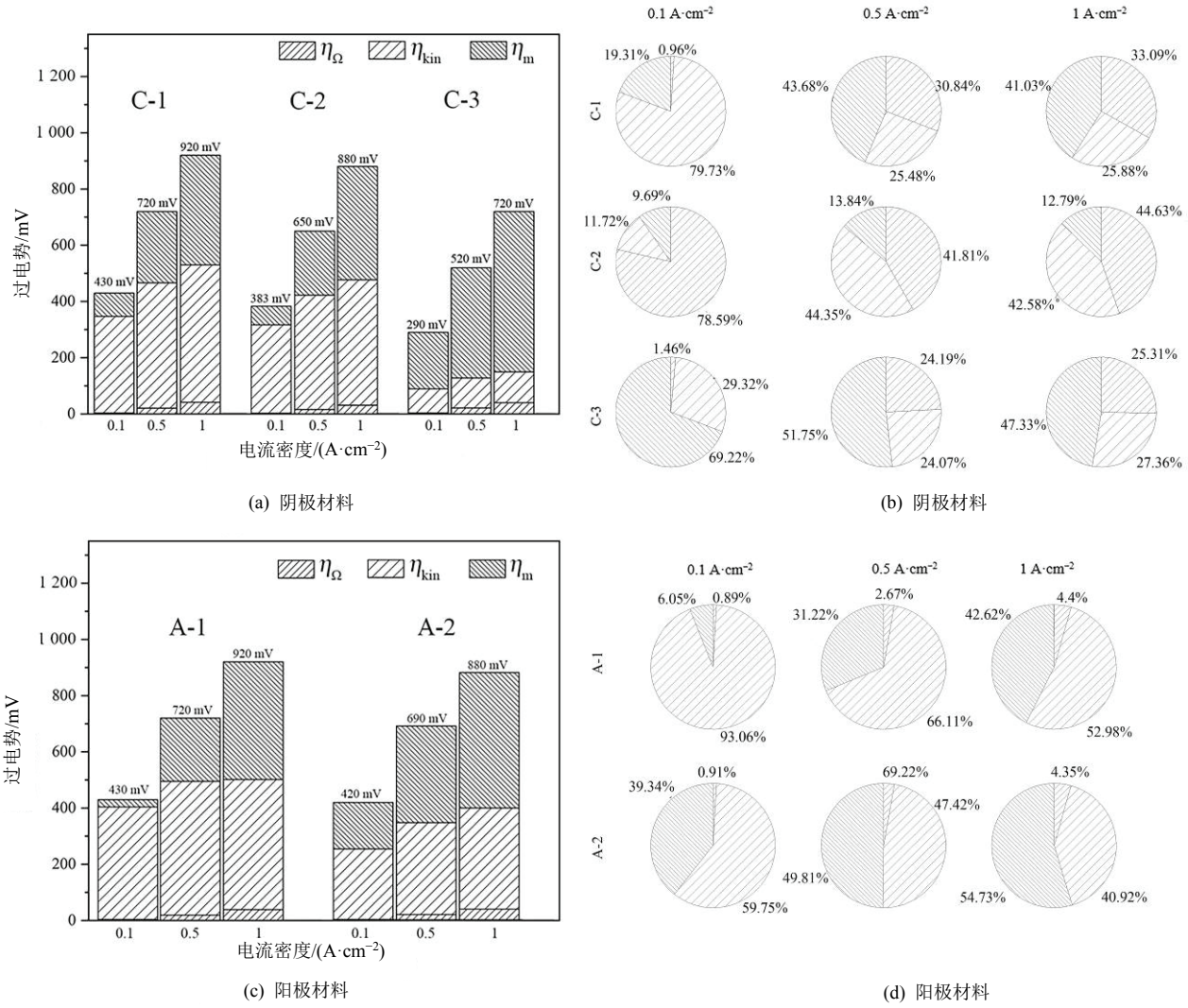
$$\eta_{\mathrm{kin}} = b\lg\left(\frac{i}{i_0}\right) \tag{6}$$

式中：η_{kin} 为动力学过电势；b 为塔菲尔斜率；i 为电解槽工作电流密度；i_0 为交换电流密度(exchange current density)。

通过总过电势与欧姆过电势和动力学过电势的差值即可得到传质过电势。

据此，分别选取了 0.1 A/cm^2、0.5 A/cm^2 以及 1 A/cm^2 电流密度下的过电势进行占比分析。根据式(5)及式(6)计算后得到欧姆过电势、动力学过电势以及传质过电势在电池整体过电势中的占比，如图 9 所示。

对于无过渡金属元素掺杂的雷尼镍阴极电极材料，在小电流密度下(0.5 A/cm^2)，动力学过电势占比最大(C-1 中占比为 79.73%，C-2 中为 81.97%)，成为影响性能的主要限制因素，这与材料本身催化活性有关。随着电流密度增大，碱性水电解设备的电解效率变高，反应过程中，电极表面的气泡不断积聚、长大。浮力和剪切力超过电极表面的附着力时，气泡从电极表面分离。气泡从电极表面的分离受到电极粗糙度、接触角和电极表面附近电解液速度的影响。气泡会阻碍电解液中反应离子的传输，



(a) 阴极材料 (b) 阴极材料

(c) 阳极材料 (d) 阳极材料

图 9 不同过电势在全电池中的占比

Fig.9 Different overpotentials in the full cell

增加离子传输路径的长度，进一步导致整体的电阻增加[36-37]，因此传质过电势占比增大(C-1 中传质过电势占比从 19.31%增加到 42.35%，C-2 从 17.22%增加到 45.78%)，同时动力学过电势数值增大但占比降低(如图 9(b)中 C-1 与 C-2)。但对于催化剂中掺杂过渡金属钼元素的 C-3 材料来说，其本身催化活性较高，因此在不同电流密度下，传质过电势始终为其性能限制因素。对于阳极材料来说，电势占比随电流密度增加的趋势与阴极材料相同。对于纯镍网 A-1 材料，动力学过电势始终占比最大，而对于掺杂有铁元素的 A-2 材料在电流密度大于 0.5 A/cm^2 时，传质过电势成为主要限制因素。这说明在着重发展高性能催化电极的同时，需要考虑高电流密度下带来的传质和内阻影响增大的问题，使高性能电极更好的发挥催化活性。

3 结论

本文通过对几种目前商业常用的电极和隔膜材料的物理性质及电化学性能进行深入对比研究，并对全电池的电阻贡献进行分析，得出以下结论：

1）掺杂钼元素的阴极材料 C-3 在 HER 反应中表现出更低的过电势(在 100 mA/cm^2 的电流密度下过电势为 340 mV)和更高的电化学活性面积，而掺杂铁元素的阳极材料 A-2 在 OER 反应中也表现出较好的催化性能(在 100 mA/cm^2 的电流密度下过电势为 460 mV)。然而，这些材料的长期运行稳定性仍需进一步验证。

2）国产 PPS 隔膜在孔径结构、泡点压力和亲水性能等方面优于进口 PPS 隔膜，且达到了与进口产品相当的面电阻。相比之下，进口 PPS 隔膜虽然

采用了较细的纤维编织，但其机械性能明显不如国产 PPS 隔膜。复合隔膜材料(如 CM-2)由于其优良的孔道结构和碱液浸润性能，在全电池性能测试中表现出色。复合隔膜在电解过程中表现出更低的面电阻(0.24 $\Omega\cdot cm^2$)和更高的电解效率，优于传统的 PPS 隔膜。

3）高温老化试验表明，隔膜在老化后厚度变薄、孔径增大、吸水率和吸碱率增加。复合隔膜在老化后的表现依然优于 PPS 隔膜，但其机械强度以及在工业应用中的长期稳定性仍需进一步研究。

通过优化电极和隔膜材料，可以显著提升电解效率和降低能耗，推动碱性水电解制氢技术的持续进步，有助于实现绿色氢能的大规模应用。这不仅对环境保护和能源转型具有重要意义，也为未来的可再生能源利用提供了坚实的技术支持。下一代碱性水电解制氢技术应致力于实现高电流密度、低能耗运行，同时具备广泛的负载适应性和快速响应能力，以灵活应对可再生能源的波动制氢需求。针对下一代碱性水电解技术关键电极和隔膜研究提出以下建议：

1）兼顾电极材料的性能优化与长期稳定性。在电极材料中掺杂过渡金属元素(如钼、铁等)可显著提升其催化性能。掺杂过渡金属元素的电极材料在高电流密度下，传质过电势逐渐超过动力学过电势，成为主要限制因素。这表明在开发高性能电极时，需要综合考虑传质和内阻对电解效率的影响。未来需进一步开展新组分电极的长期稳定性测试，以推动新材料的商业化应用。

2）进一步关注复合隔膜的长期稳定性。编织 PPS 隔膜面电阻高、厚度大且隔气性差的问题较难完全解决，因此需要继续探索更优的隔膜材料和结构设计。复合隔膜是目前研究的主要方向，但其工业应用中的长期稳定性仍需关注。在强碱性环境和高温条件下，聚砜材料可能会发生缓慢的降解，导致机械强度下降。氧化锆颗粒的脱落问题，不仅会降低隔膜的离子传导效率，还可能堵塞电极孔隙和流道等，影响电解槽的安全性和性能稳定性。

参考文献　References

[1] 袁铁江，曹继雷. 计及风电-负荷不确定性的风氢低碳能源系统容量优化配置[J]. 高电压技术，2022，48(6)：2037-2044.
YUAN Tiejiang, CAO Jilei. Capacity optimization allocation of wind hydrogen low-carbon energy system considering wind power-load uncertainty[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(6): 2037-2044.

[2] SHIN H, JANG D, LEE S, et al. Techno-economic evaluation of green hydrogen production with low-temperature water electrolysis technologies directly coupled with renewable power sources[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 286: 117083.

[3] CHATENET M, POLLET B G, DEKEL D R, et al. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(11): 4583-4762.

[4] LIU H B, LI J C, ZHANG Y Q, et al. Boosted water electrolysis capability of Ni_xCo_yP via charge redistribution and surface activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145397.

[5] LI J Y, HU J, ZHANG M K, et al. A fundamental viewpoint on the hydrogen spillover phenomenon of electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3502.

[6] 李建林，梁忠豪，赵文鼎，等. 混合电解槽制氢系统选型及评估方法[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2653-2662.
LI Jianlin, LIANG Zhonghao, ZHAO Wending, et al. Selection and evaluation method of hydrogen production system in hybrid electrolytic cell[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2653-2662.

[7] VINCENT I, BESSARABOV D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81: 1690-1704.

[8] WAN L, XU Z A, XU Q, et al. Key components and design strategy of the membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(4): 1384-1430.

[9] DAVID M, OCAMPO-MARTíNEZ C, SÁNCHEZ-PEÑA R. Advances in alkaline water electrolyzers: a review[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 23: 392-403.

[10] 王润东，黎静华，韦善阳. 基于多物理场耦合模型的碱性水电解槽工作特性[J]. 高电压技术，2024，50(7)：3209-3220.
WANG Rundong, LI Jinghua, WEI Shanyang. Operating characteristics of alkaline water electrolyzer based on multi-physical field coupled modeling[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(7): 3209-3220.

[11] 江　悦，沈小军. 碱性电解槽制氢设备数字孪生体构建及应用[J]. 高电压技术，2022，48(5)：1673-1683.
JIANG Yue, SHEN Xiaojun. Construction and application of digital twin in hydrogen production system of alkaline water electrolyzer[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 1673-1683.

[12] YANG Y, TONG L G, YIN S W, et al. Status and challenges of applications and industry chain technologies of hydrogen in the context of carbon neutrality[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 376: 134347.

[13] 刘艳莹，尚蕴山，程小波，等. 碱性电解水用隔膜材料的优选研究[J]. 低碳化学与化工，2024，49(3)：111-117.
LIU Yanying, SHANG Yunshan, CHENG Xiaobo, et al. Study on optimum selection of diaphragm materials for alkaline electyolytic water[J]. Low-carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(3): 111-117.

[14] 侯朋飞，康　鹏，白建明. 碱性水电解隔膜材料最新进展[J]. 现代化工，2023，43(3)：62-66.
HOU Pengfei, KANG Peng, BAI Jianming. Advances in diaphragm materials for alkaline water electrolysis[J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(3): 62-66.

[15] HENKENSMEIER D, CHO W C, JANNASCH P, et al. Separators and membranes for advanced alkaline water electrolysis[J]. Chemical Reviews, 2024, 124(10): 6393-6443.

[16] 周　力，汤艳峰. 钼基催化剂的控制合成及电解水性能研究[J]. 分析化学进展，2022，12(3)：240-253.

ZHOU Li, TANG Yanfeng. Controlled synthesis of molybdenum based catalyst and its performance in electrolysis of water[J]. Advances in Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 240-253.

[17] LIU B, LI H, CAO B, et al. Few layered N, P dual-doped carbon-encapsulated ultrafine MoP nanocrystal/MoP cluster hybrids on carbon cloth: an ultrahigh active and durable 3D self-supported integrated electrode for hydrogen evolution reaction in a wide pH range[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(30): 1801527.

[18] HU C C, WENG C Y. Hydrogen evolving activity on nickel–molybdenum deposits using experimental strategies[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(4): 499-506.

[19] YU Z Y, DUAN Y, FENG X Y, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: past, recent progress, and future prospects[J]. Advanced Materials, 2021, 33(31): 2007100.

[20] 徐斯然，吴 奇，卢帮安，等. “绿氢”工业化碱性催化剂研究现状及未来展望[J]. 物理化学学报，2023，39(2)：2209001.
XU Siran, WU Qi, LU Bang'an, et al. Recent advances and future prospects on industrial catalysts for green hydrogen production in alkaline media[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2023, 39(2): 2209001.

[21] ALI M F, CHO H S, BERNÄCKER C I, et al. A study on the effect of TiO_2 nanoparticle size on the performance of composite separators in alkaline water electrolysis[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 678: 121671.

[22] 孙召琴，穆居易，许根养，等. 应用于储能电池的高安全无机隔膜技术[J]. 高电压技术，2019，45(增刊 1)：60-66.
SUN Zhaoqin, MU Juyi, XU Genyang, et al. The safety inorganic membrane technology applied to high energy storage battery[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(Supplement1): 60-66.

[23] ZHENG X X, BÖTTGER A J, JANSEN K M B, et al. Aging of polyphenylene sulfide-glass composite and polysulfone in highly oxidative and strong alkaline environments[J]. Frontiers in Materials, 2020, 7: 610440.

[24] ZHANG M L, GAO Y, ZHANG Y X, et al. Preparation and properties of polyphenylene sulfide/oxidized-polyphenylene sulfide composite membranes[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 160: 104842.

[25] YU J C, CHEN K, LI X Y, et al. Performance and structure changes of the aromatic *co*-polysulfonamide fibers during thermal-oxidative aging process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(41): 44078.

[26] SHEN J X, LIU J, LI H D, et al. Molecular dynamics simulations of the structural, mechanical and visco-elastic properties of polymer nanocomposites filled with grafted nanoparticles[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(11): 7196-7207.

[27] CARMO M, FRITZ D L, MERGEL J, et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(12): 4901-4934.

[28] VERMEIREN P, MOREELS J P, CLAES A, et al. Electrode diaphragm electrode assembly for alkaline water electrolysers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(23): 9305-9315.

[29] 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.

[30] 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): F3197.

[31] VERMEIREN P H, LEYSEN R, BECKERS H, et al. The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon® separators[J]. Journal of Porous Materials, 2008, 15(3): 259-264.

[32] VERMEIREN P, ADRIANSENS W, MOREELS J P, et al. Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H_2 batteries[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(5): 321-324.

[33] TAO L, LV F, WANG D W, et al. Mass-efficient catalyst layer of hierarchical sub-nanosheets on nanowire for practical proton exchange membrane electrolyzer[J]. Joule, 2024, 8(2): 450-460.

[34] KIM P J, LEE J K, LEE C H, et al. Tailoring catalyst layer interface with titanium mesh porous transport layers[J]. Electrochimica Acta, 2021, 373: 137879.

[35] WAN L, PANG M B, LE J F, et al. Oriented intergrowth of the catalyst layer in membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 7956.

[36] DING S L, GUO B, HU S, et al. Analysis of the effect of characteristic parameters and operating conditions on exergy efficiency of alkaline water electrolyzer[J]. Journal of Power Sources, 2022, 537: 231532.

[37] HENAO C, AGBOSSOU K, HAMMOUDI M, et al. Simulation tool based on a physics model and an electrical analogy for an alkaline electrolyser[J]. Journal of Power Sources, 2014, 250: 58-67.



赵 雄
1988—，男，博士，高工
研究方向为水利水电与绿氢
E-mail: zhao_xiong@ctg.com.cn

ZHAO Xiong
Ph.D.
Senior engineer



张宝平（通信作者）
1984—，男，博士，高工
研究方向为特高压直流输电、电动汽车充换电、可再生能源制氢
E-mail: zhang_baoping@ctg.com.cn

ZHANG Baoping
Ph.D.
Senior engineer
Corresponding author

收稿日期 2024-06-04 修回日期 2024-08-29 编辑 陈 蔓