

Selection and performance evaluation of membrane materials in alkaline electrolysis water hydrogen production system

Yongdong Cao

National Energy Group Xinjiang Hami Energy and Chemical Co., Ltd., Hami, Xinjiang, 839000, China

Abstract

Alkaline water electrolysis for hydrogen production represents a crucial technological pathway for achieving large-scale green hydrogen manufacturing. As the core component of the system, membrane materials directly determine electrolysis efficiency, energy consumption, and equipment stability. This paper examines the critical performance requirements of membrane materials under alkaline electrolysis conditions, systematically analyzes the structural characteristics and application scenarios of common membrane materials (such as asbestos, polymer-based materials, and ceramic substrates), establishes a performance evaluation framework encompassing ionic conductivity, gas barrier properties, and chemical stability, and explores selection principles for different materials in practical applications. The study provides theoretical references for optimizing alkaline water electrolysis hydrogen production systems and advancing membrane material development.

Keywords

alkaline electrolysis water to produce hydrogen; membrane material; performance evaluation; material selection

碱性电解水制氢系统中隔膜材料的选择与性能评估

曹永栋

国家能源集团新疆哈密能源化工有限公司, 中国·新疆哈密 839000

摘要

碱性电解水制氢是实现绿氢规模化生产的重要技术路径, 隔膜材料作为系统核心组件, 其性能直接影响电解效率、能耗及设备稳定性。本文围绕碱性电解环境特点, 分析隔膜材料需满足的关键性能指标, 系统阐述常用隔膜材料(如石棉、高分子聚合物、陶瓷基材料等)的结构特性与适用场景, 从离子传导性、气体阻隔性、化学稳定性等维度建立性能评估体系, 探讨不同材料在实际应用中的选择原则, 为碱性电解水制氢系统的优化设计与隔膜材料的研发提供理论参考。

关键词

碱性电解水制氢; 隔膜材料; 性能评估; 材料选择

1 引言

碱性电解水制氢技术凭借低成本、高成熟度、可大规模生产等长处, 成为当前绿氢制备主流技术阵营中的一员, 此系统借助电解槽把水分解成氢气与氧气。当中隔膜材料位于阴阳两极之间, 主要效能是阻止两极所生气体混合, 消除爆炸危险, 且允许 OH^- 离子通过, 以维系电解反应持续开展下去。本文从材料特性与电解系统需求出发, 系统探讨隔膜材料的选择依据与性能评估框架。

2 碱性电解水制氢系统对隔膜材料的性能要求

2.1 离子传导性能

隔膜关键功能是容许 OH^- 离子在阴阳两极间开展迁移, 让电解液维持电中性态势, 离子传导能力一般用电导率衡

量, 在碱性情形里, 隔膜的电导率需实现 $0.01\text{-}0.1\text{S/cm}$, 离子传导受材料亲水性、孔隙结构及化学组成的关键影响: 亲水性基团如羟基、羧基可增进电解液在隔膜内部的浸润及扩散; 合理区间 (30-60%) 的孔隙率加上贯通的孔道结构, 可降低离子迁移阻力, 孔隙尺寸过大或许会引发气体渗透增强, 必须在离子传导的顺畅性与气体阻隔的有效性间求取平衡。

2.2 气体阻隔性能

电解阶段, 阴极产生氢气, 阳极产生氧气, 当两种气体借隔膜交叉渗透, 引起产物纯度方面的降低, 进而可能生成有爆炸隐患的混合气体 (氢气同氧气体积比 1 : 2 时呈现出最高的爆炸风险, 隔膜需体现出良好的气体阻隔功用, 往往要求氢气渗透率低于 $< 1 \times 10^{-8} \text{cm}^3$, 气体阻隔性与材料的致密度、结晶度及化学方面的稳定性相关联: 高结晶度下聚合物材料的分子紧密排布, 可切实抑制气体分子的扩散现象; 为减少气体渗透, 多孔材料需调整孔径分布。

【作者简介】曹永栋 (1996-), 男, 中国甘肃金昌人, 本科, 助理工程师, 从事碱性电解水制氢研究。

2.3 化学与热稳定性

碱性电解环境中，隔膜长时间暴露于高浓度碱液（ $\text{pH} > 14$ ）及高温（ $60\text{-}90^\circ\text{C}$ ）环境，需体现出出色的化学稳定属性，防止溶胀、降解出现而造成结构破坏，材料耐碱性的高低由化学结构把控：含醚键、酰胺键这类稳定基团的聚合物，像聚砜、聚醚砜，于碱性环境中水解难度大；诸如氧化铝、氧化锆之类的陶瓷材料，凭借其化学惰性，可承受起更高的温度以及碱的浓度，材料需呈现出一定的热稳定特质，玻璃化转变温度或者熔点需比工作温度高出 50°C 及以上，杜绝高温环境下结构出现变形。

2.4 机械与界面性能

电解槽里的隔膜，需承受一定量的装配压力（ $0.1\text{-}0.3\text{MPa}$ ），且面临气泡冲刷，须具备足以应对的机械强度，拉伸强度需大于 10MPa ，需满足断裂伸长率超 5% ，需把隔膜与电极的界面接触电阻减至最低，进而减小欧姆损耗量，此要求隔膜表面呈现出良好的润湿性，可跟电解液形成连贯的离子传导轨迹，隔膜厚度应维持在恰当水平，过厚的隔膜会拉长离子传导的距离，过薄可能引起机械强度以及气体阻隔性能的弱化。

3 常用隔膜材料的类型与特性

3.1 石棉类隔膜

作为早期碱性电解槽中大量使用的隔膜材料，其主体成分是硅酸盐类矿物，呈现天然纤维状结构，兼具优异耐碱属性，其孔隙率大致是 $40\text{-}50\%$ 左右，面对碱性电解液，可借助纤维间毛细管作用达到湿润状态，实现 OH^- 离子传导的达成。石棉材料存有明显弊端：或造成电极污染、电解液变浑浊；经长期使用，纤维结构易受碱液侵蚀，机械强度减退，对气体的阻隔性减退；尤为关键的是，石棉存在引发癌症的潜在性，与现代环保标准相悖，现今正逐步遭禁用^[1]。

3.2 高分子聚合物隔膜

3.2.1 聚砜（PSF）及聚醚砜（PES）相关隔膜

此类材料分子链存有砜基，呈现出高化学稳定性态势，在 80°C 、 $30\%\text{KOH}$ 溶液环境下可长久稳定运转，依靠相转化法制成的多孔膜，孔隙率可实现 $50\text{-}60\%$ 的数值，孔径的分布，集中于 $0.05\text{-}0.5\mu\text{m}$ 这个范畴，可实现离子传导的顺畅性，也能切实阻断气体，其拉伸强度大致是 $50\text{-}70\text{MPa}$ 左右，机械性能契合电解槽装配的要求，然而亲水性处于较差水平，可借助磺化、等离子体处理之类的表面改性途径来引入羟基，加大电解液的浸润力度。

3.2.2 聚四氟乙烯（PTFE）基隔膜

PTFE 呈现出极高水平的化学稳定性以及耐温性，在碱性氛围里几乎不存在降解情形，经拉伸以及复合工艺制备得到的 PTFE 多孔膜，耐碱性超越了 PSF，然而其自身亲水性欠佳至极，可把亲水性基团（像聚乙烯醇、磺化聚苯醚）进行复合以促进离子传导，PTFE 隔膜优势体现于抗氧化性能极佳，能在高电流密度（ $> 300\text{mA}/\text{cm}^2$ ）的电解系统里发挥作用，但成本处于较高水平，对大规模应用形成约束。

3.2.3 聚丙烯（PP）同聚乙烯（PE）做成的隔膜

此类材料花费成本少，采用熔融拉伸的方法可制备多孔结构，孔隙占比达 $30\text{-}40\%$ ，但在耐温方面表现不佳，若温度处于 80°C 以上，易出现热变形，若长期在浓碱中浸泡，或许会发生溶胀，引起尺寸稳定性逐渐下滑，主要适配中低温（ $< 60^\circ\text{C}$ ）、低电流密度条件下的小型电解系统。

3.3 陶瓷基隔膜

3.3.1 氧化铝（ Al_2O_3 ）隔膜

采用烧结法制备 Al_2O_3 多孔膜，此为氧化铝（ Al_2O_3 ）隔膜，可于 100°C 、 $30\%\text{KOH}$ 溶液当中稳定存续数千小时，其孔隙率约为 $30\%\text{-}40\%$ 范畴，孔径范围介于 0.1 至 $1\mu\text{m}$ ，离子传导主要凭借电解液在孔隙里的填充，电导率和聚合物隔膜的差异无几，但在机械强度上更胜一筹，缺点体现为脆性过高，装配过程中极易出现破裂损坏，可跟高分子材料复合以增强其韧性^[2]。

3.3.2 采用氧化锆（ ZrO_2 ）与钛酸钡（ BaTiO_3 ）的隔膜

氧化锆稳定性在碱性环境超越了氧化铝，且表现出一定水准的离子传导能力，适配 $100\text{-}150^\circ\text{C}$ 高温环境下的碱性电解系统，钛酸钡经掺杂改性这一处理后，可促成质子-电子混合传导的路径，提升离子迁移成效，但制备所需成本甚高，现阶段还在实验室研究阶段摸索。

3.4 复合隔膜

3.4.1 高分子-陶瓷复合

高分子-陶瓷复合，如 $\text{PES}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜，PES 作基体赋予机械韧性，均匀分散进膜里的 Al_2O_3 颗粒，强化了膜的耐碱性与气体阻隔性，经改性操作，电导率可达 $0.05\text{S}/\text{cm}$ 往上，在 80°C 碱性条件里，使用寿命比纯 PES 膜延长达 50% 。

3.4.2 有机-无机杂化

依靠溶胶-凝胶策略，在聚合物膜表面涂刷一层 SiO_2 或 TiO_2 薄膜，造就致密的气体阻挡层，保留基底多孔结构供离子进行传导，此类复合膜气体渗透率可降低到纯聚合物膜的十分之一，但需对涂层厚度加以控制， $< 10\mu\text{m}$ 为宜，防止离子传导阻力变得过大。

4 隔膜材料的性能评估体系

4.1 离子传导性能评估

离子传导特性是评判隔膜核心功能的关键要素，主要借助电导率测定与电解池性能的证实，采用交流阻抗法开展电导率测试，把隔膜样品放到工作电解液（如 $25\%\text{KOH}$ 溶液）里浸泡 24 小时后，夹在两电极的间隙，测定 25 至 80°C 区间内的阻抗谱，采用公式 $\sigma=L/(R \times S)$ 来算出电导率（ σ 作为电导率， L 意即膜的实际厚度， R 为隔膜的电阻值， S 意即电极面积，优质隔膜在 80°C 时，电导率要大于 $0.05\text{S}/\text{cm}$ 才行，且在温度不断升高时呈稳定递增走势。借助电解池极化曲线，把隔膜搭建为小型电解槽，对额定电流密度（若为 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ ）时的槽电压进行测试，经电流中断法把不同隔膜的欧姆压降分离出来对比，若隔膜的欧姆压降不超过 0.3V ，可视为离子传导性能突出^[3]。

4.2 气体阻隔性能评估

气体阻隔特性直接关乎系统安全性以及产物纯度，气体渗透率检测借助透气仪来测定氢气与氧气于隔膜内的渗透率，测试条件模拟电解环境，为80℃的25%KOH溶液体系，氢气渗透率要求小于 $5 \times 10^{-9} \text{cm}^3/$ ，氧气渗透率跟氢气渗透率之比需靠近理论电解产气的比例（偏差若过大，说明隔膜有选择性渗透的瑕疵）。开展气体纯度分析工作，把隔膜用到实际电解系统，经100小时连续运行后，采集阴极生成出来的氢气，采用气相色谱途径测定氧气含量，氧气的体积占比要 $< 0.5\%$ ，且阳极氧气中，氢气含量需控制在小于0.2%。

4.3 化学与热稳定性评估

稳定性在碱性高温环境，是隔膜长期运行支撑，开展耐碱性测试，把隔膜样品浸到80℃、30%KOH溶液之中，定期取出样品，测定质量损失的比例、厚度变化的比例及机械性能的衰减程度，1000小时时间节点后，质量损失率应处在 $< 5\%$ 范围，厚度改变率不超10%，拉伸强度留存状况要达到 $> 80\%$ 。热稳定性测试经热重分析（TGA）测定，隔膜在氮气氛围下的失重曲线，初始分解温度得超过200℃；采用动态力学分析（DMA）完成玻璃化转变温度（ T_g ）测定工作， T_g 要超出工作温度50℃及以上，保障在电解操作中结构不出现软化。

4.4 机械与界面性能评估

隔膜的装配适应性和电解效率受机械性能跟界面特性左右，按GB/T1040标准进行机械性能测试，对拉伸强度及断裂伸长率加以测定，拉伸强度得超过15MPa，需保证断裂伸长率 $> 10\%$ ，从而抵抗装配压力及气泡冲击；同时对耐折性加以测试，是反复把材料折叠180°到断裂的次数，若耐折测试的次数大于50次，证明柔韧性满足安装条件。当进行界面接触电阻测试，把隔膜夹于两片镍电极中间位置，测定电极跟隔膜界面之间的接触电阻，优质隔膜电极-隔膜界面接触电阻宜小于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，制止因接触未达良好状态引起额外能耗，依据尺寸稳定性测试，隔膜在电解液浸泡前后，长度及宽度的变化率需小于5%，尺寸稳定性不足可造成电解槽密封失去效用，引发电解液出现外渗现象^[4]。

5 隔膜材料的选择原则与优化方向

5.1 基于系统参数的选择原则

5.1.1 工作温度

针对60-80℃的中低温系统，可抉择PSF、PES等高分子隔膜，以低成本实现性能稳定；高温系统（ $> 80\text{℃}$ ），优先考量陶瓷基复合隔膜或者PTFE基隔膜，实现热稳定性方面的需求。

5.1.2 电流密度

低电流密度（ $< 200 \text{mA}/\text{cm}^2$ ）系统对离子传导性能方面要求不算高，可采用PP/PE等具备经济性的隔膜；高电流密度（ $> 300 \text{mA}/\text{cm}^2$ ）的系统，要采用电导率高、气体阻隔性良好的PSF/ Al_2O_3 复合隔膜，减轻欧姆损耗，降低气体混合的潜在风险。

5.1.3 碱液浓度

10-20%KOH浓度的低浓度碱液环境下，多数高分子隔膜皆可稳定运作；针对高浓度碱液（ $> 30\% \text{KOH}$ ），应挑选耐碱性卓越的PTFE、氧化铅基隔膜，防范材料陷入降解困境。

5.1.4 系统规模

小型离网制氢系统（产氢量 $< 10 \text{Nm}^3/\text{h}$ ），可把成本因素作为优先考虑项，采用改性PP、PE隔膜；大型工业化系统（产氢量 $> 100 \text{Nm}^3/\text{h}$ ）需实现长期的稳定状态，推荐采用PSF/陶瓷复合隔膜、PES隔膜这两类，即便最初的投入金额偏大，然而全生命周期的成本呈现更低态势。

5.2 性能优化方向

5.2.1 结构设计

采用调控孔径分布的方法（如梯度式孔结构，表面孔径规模小、内部孔径规模大，保障离子传导的同时强化气体阻隔能力；采用三维网络模样强化机械韧性，似静电纺丝制备的PES/ Al_2O_3 纳米纤维复合膜这般，既有着高孔隙率又有着高强度^[5]。

5.2.2 表面改性

借助等离子体接枝、原子层沉积等工艺，在隔膜表面添加具亲水性且耐碱特性的功能基团，拉动电解液浸润性及离子传导效率增长，同时减少气泡在膜表面的附着情形，实现界面电阻降低。

5.2.3 多功能集成

实施具备催化性能隔膜材料的开发项目，好比在膜表面负载镍基催化物质，增进电极反应速率，实现过电势的削减；又可复合有着抗氧化效果的涂层，增加高电流密度工况的使用期限。

6 结论

隔膜材料成为碱性电解水制氢系统的关键核心要素，系统效率、安全性和经济性，皆由其性能直接把控。性能评估得围绕像离子传导性、气体阻隔性、化学稳定性这类核心指标开展，把电解系统工作温度、电流密度等参数融入综合考量。未来隔膜材料发展应聚焦于结构的优化、表面的改性及多功能的集成，用材料创造途径再进一步降低电解能耗、增长使用年限，加快碱性电解水制氢技术的规模化普及。

参考文献

- [1] 俞江南,王雨依,付俊杰,等.电解水制氢技术及隔膜材料研究进展[J].当代化工研究,2023,(20):5-7.DOI:10.20087/j.cnki.1672-8114.2023.20.002.
- [2] 侯鹏飞,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(03):62-66.DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.013.
- [3] 杨成玉,马军,李广玉,等.大型碱性电解水制氢装备多对一的应用与实践[J].太阳能,2022,(05):103-114.DOI:10.19911/j.1003-0417.tyn20220228.04.
- [4] 郭雅婷,邓甜音,刘艳莹,等.碱性电解水制氢隔膜和阳极材料性能研究[J].综合智慧能源,2022,44(05):64-68.
- [5] 蔡昊源.电解水制氢方式的原理及研究进展[J].环境与发展,2020,32(05):119-121.DOI:10.16647/j.cnki.cn15-1369/X.2020.05.073.