

阴离子交换膜电解水氢气渗透行为研究

兰新雨^{1,2}, 赵雨桐^{1,2}, 赵 云^{1*}, 黄日扬^{1,2}, 张翔宇^{1,2},
张 睿¹, 王 昕³, 俞红梅^{1*}, 邵志刚¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 101408;
3. 华电科工股份有限公司, 北京 100160)

摘要: 聚芳基阴离子交换膜因其优异的化学稳定性和机械强度近年来发展迅速,但其氢气渗透行为仍缺乏系统评估。本研究选取了三种不同结构的聚芳基阴离子交换膜,系统研究了其在恒流电解条件下的氢气渗透特性。结果表明,该类膜表现出良好的氢气阻隔性能:随着电流密度增加,氧中氢含量逐渐降低,全程低于氢气爆炸下限(4%),并在电流密度超过 0.3 A/cm² 时进一步降至 2% 以下。以聚芳基奎宁基膜为例,进一步探究了运行时间和温度的影响,在 60 °C、1 A/cm² 的电流密度下稳定运行 150 h,氧中氢含量在 1%~1.3% 范围内波动。在电流密度低于 1.5 A/cm² 时,较低温度抑制离子迁移与气体扩散,氧中氢含量随温度升高而上升;而在更高电流密度下,由于氢气在电解液中的溶解度随温度升高而下降,氧中氢含量反而随温度升高而降低。

关键词: 电解水制氢; 阴离子交换膜; 氢气渗透; 氧中氢; 聚芳基膜; N-甲基奎宁基

中图分类号: TQ116.2; TQ028.8 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2026)02-0153-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.016

在电解水制氢体系中,气体渗透是影响电解槽安全性、产物纯度和能量效率的关键问题之一,其中氢气跨膜渗透尤为关键。电解时,阴极生成的氢气与阳极产生的氧气可在膜内及电极-膜界面发生溶解、扩散与电拖曳迁移,导致气体跨膜混合^[1-2]。与氧气向阴极渗透相比,氢气向阳极渗透的风险更高:当阳极氧中氢的体积分数处于 4%~75% 的爆炸极限范围内,在高温、高压或局部电火花等条件下极易引发燃烧或爆炸,严重威胁系统安全。此外,氢气渗透还会降低产物气体纯度,并可能引发氢氧复合等

副反应,增加极化阻抗、降低法拉第效率,从而导致系统能耗上升。更重要的是,渗透的氢气可能在膜内或催化剂层孔隙中局部积聚,引起局部 pH 值波动、催化剂活性衰减及膜结构损伤,加速电解槽性能衰退与寿命缩短。因此,深入研究氢气跨膜传输机制及阳极侧的“氧中氢”含量,对提升水电解系统的安全性、稳定性与能效具有重要意义。

在传统碱性水电解(ALK)和质子交换膜水电解(PEMWE)体系中,气体渗透行为研究较多。ALK中的气体跨隔膜迁移主要受电解质中气体溶

收稿日期: 2025-12-25; 修改稿收到日期: 2026-03-08

基金项目: 中国科学院 A 类先导专项课题(XDA0400301); 辽宁省重大项目(2024JH1/11700015); 兴辽英才计划项目(XLYC2203150)

第一作者简介: 兰新雨(2002-),男,重庆永川人,硕士研究生,研究方向为低氢渗透阴离子交换膜。* 通讯作者,赵 云, E-mail: yunzhao@dicp.ac.cn; 俞红梅, E-mail: hmyu@dicp.ac.cn

引用本文: 兰新雨,赵雨桐,赵 云,等. 阴离子交换膜电解水氢气渗透行为研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 153-162.

Citation: Lan X Y, Zhao Y T, Zhao Y, et al. Hydrogen crossover behavior in anion exchange membrane water electrolysis [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 153-162.

解度、气泡脱附行为及隔膜孔隙率共同影响,研究普遍指出其在低电流密度下氢氧渗透风险更高^[3-6];而在 PEMWE 中,气体主要通过质子交换膜(如 Nafion®)的溶解-扩散机制传输,研究表明氢气渗透通量随电流密度升高而增大^[7-8],且受膜厚度与含水率影响显著^[9]。诸多文献报道,PEMWE 高压运行时氢气渗透问题尤为突出,需要依赖厚膜或氢氧复合策略控制阳极氢含量,以避免达到爆炸极限^[10-13]。

相比之下,阴离子交换膜水电解(AEMWE)体系因工作环境、传质路径、界面结构与 ALK 和 PEMWE 均存在显著差异,其气体渗透行为具有独特性。近年来已有研究者从膜材料特性、电极结构及操作参数等方面对 AEMWE 的氢渗透问题进行初步探索。Bessarabov 等^[14]在 A-201 膜上测试发现,在 60 °C、1 mol/L KOH 与 0.2 A/cm² 条件下,阳极氧中氢含量仅为 1.37%,远低于爆炸下限,且氢渗透通量随电流密度线性增加。Holdcroft 等^[15]研究发现,电极催化层结构会影响阳极氢含量:采用催化层涂覆基底结构(CCS)时,氢气主要在远离膜的多孔传输层中生成,可经气相连通孔道及时排出,从而降低膜/电极界面局部氢分压,显著减少阳极氧中氢;而催化层涂覆膜结构(CCM)使氢气紧贴膜表面生成,易在界面形成较高氢分压,增加氢气向阳极侧渗透的比例。Turek 等^[16]从装配压力与多孔层结构角度指出,在低接触压力下,AEMWE 的氢渗透随电流密度呈 S 形变化:低电流密度区迅速上升,0.25~1 A/cm² 区间出现平台,随后在高电流密度区缓慢增长。Schmid 等^[17]则从传输机制角度发现,AEM 中氢气跨膜传输以扩散为主,电渗作用仅占约 10%,且膜结构(曲折度、微通道形貌)对抑制渗透的影响大于溶胀厚度。总体来看,尽管已有研究关注 AEMWE 气体渗透行为,但其规律仍不如 ALK 和 PEMWE 清晰,尤其在膜化学结构与界面水运输耦合效应方面尚缺乏系统认识^[18]。

近年来,聚芳基型阴离子交换膜因其不含醚键的稳定主链、可调控的阳离子结构、优异的离子电导率及力学性能,成为 AEMWE 领域极具潜力的膜材料体系,已形成聚芳基哌啶型^[19]、聚芳基亚烷型^[20]、聚芳基奎宁型^[21]三大体系。尽管该类膜在电导率、耐碱性及耐久性方面优势明显,但其在水电解过程中的气体渗透特性仍缺乏系统研究。尤其是“氧中氢”含量作为评价电解槽安全性的核心指标,直接反映膜在高电流密度与不同工况下的气体阻隔能力,

是实现 AEMWE 安全规模化的关键参数。目前,针对不同聚芳基结构类型、含水状态和微观孔隙形貌对氢渗透行为的影响尚缺少系统比较,难以阐明膜结构与渗透性能之间的构效关系。

基于此,本研究选取三种代表性聚芳基阴离子交换膜,构建恒流电解条件下的气体渗透测试体系,系统评估其氧中氢含量与氢渗透通量,并结合极化曲线、电化学交流阻抗谱(EIS)和扫描电子显微镜(SEM)观测对渗透行为机制进行分析。在此基础上,筛选出综合性能最优的聚芳基奎宁型膜,系统考察其长期运行及不同温度下的氢气渗透行为,旨在为高安全、高效率 AEMWE 的材料设计与运行策略提供实验数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

材料:聚芳基亚烷型阴离子交换膜[KM-01,嘉膜科技(厦门)有限公司];聚芳基哌啶型阴离子交换膜(PiperION-A60,美国 Versogen 公司);聚芳基奎宁型阴离子交换膜(武汉立膜科技有限公司);碳纸(TGP-H-060,日本东丽公司);氢氧化钾(上海麦克林生化科技有限公司)。

仪器:气相色谱测试仪(GC 2014,日本岛津);电化学工作站(Gamry Interface 1000E, Gamry Interface 3000E,美国 Gamry 电化学有限公司);扫描电子显微镜(JSM-IT300LA,日本 JEOL 公司);万能试验机(WDW-10,长春科新实验仪器有限公司);直流电源(ITECH-6500,艾德克斯电子有限公司)。

1.2 测试与表征

1.2.1 膜的基本性能

表征膜的吸水率和溶胀性质,采用如下步骤:首先,将 OH⁻ 形式的膜在 80 °C 下真空干燥 24 h,记录质量(W_{dry} , g)、长度(L_{dry} , mm)、宽度(D_{dry} , mm)和厚度(H_{dry} , mm)。然后将膜在 30~80 °C 的超纯水中溶胀 24 h。之后,取下膜并迅速擦掉水分,记录质量(W_{wet} , g)、长度(L_{wet} , mm)、宽度(D_{wet} , mm)和厚度(H_{wet} , mm)。吸水率(WU, %)和溶胀率(SR, %)计算如式(1)、式(2)所示:

$$WU = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$SR = \frac{L_{\text{wet}} D_{\text{wet}} H_{\text{wet}} - L_{\text{dry}} D_{\text{dry}} H_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}} D_{\text{dry}} H_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

将面积 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的阴离子交换膜用刀模裁出面积 $10\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的样条若干张,泡进 50 mL 的 1 mol/L KOH 溶液中, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下交换三次,每次至少 4 h ,之后用超纯水水洗至 pH 中性,然后使用电化学工作站(Gamry Interface 1000E)采用四探针法测量膜的电导率,频率范围为 $100\text{ kHz} \sim 1\text{ Hz}$,幅值为 10 mV 。在自制的电导率测试夹具中, OH^- 形式的矩形膜样品用四根铂丝分别与工作电极、工作感应电极、参比电极和对电极连接。记录在超纯水中的样品在不同温度下($30 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$)的交流阻抗。

离子电导率(σ , mS/cm)由式(3)计算得出:

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (3)$$

式中: L 是电极之间的距离, cm ; A 是膜的横截面积, cm^2 ; R 表示膜的阻抗, $\text{k}\Omega$ 。

使用万能试验机测量膜的机械性能。膜样品以 2 mm/min 的速度拉伸,膜条宽度为 1 cm ,长度为 5 cm 。使用扫描电子显微镜对膜的表面形貌和厚度进行测量。

1.2.2 电解池的性能测试与气体渗透测试

实验测试的电解池的活性面积为 5 cm^2 ,测试裁取尺寸为 $2\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ 的阴离子交换膜作为样品,电解池阳极采用生长在镍毡上的 NiFe-LDH 电极,阴极通过 CCS 方法将 1 mg/cm^2 的 PtRu/C 催化剂喷涂在 $200\text{ }\mu\text{m}$ 带微孔层的东丽碳纸上,离聚物使用实验室自制的 2% (质量分数) 聚苯乙烯吡啶^[22]。电解池由自制夹具进行组装,采用阳极侧单向进料方式,电解液流速设定为 5 mL/min ,通过加热棒维持电解池所需工作温度。

AEMWE 的 $I-V$ 曲线采用直流电源(ITECH-6500)测试。首先以 0.1 A/cm^2 电流密度对电解池进行 30 min 活化,待电压稳定后,进行 $I-V$ 曲线扫描并记录其稳态电流与电压响应。

电化学阻抗谱(EIS)测试在 Gamry Interface 3000E 电化学工作站上进行,对电解池施加 2.5 A 的直流电流(对应电流密度为 0.5 A/cm^2 ,电极面积为 5 cm^2),并叠加 0.125 A 的交流扰动信号,频率范围设定为 $100\text{ kHz} \sim 1\text{ Hz}$ 。

AEMWE 中氢渗透采用气相色谱仪分析,在阳极出口处将产物气体和电解液分离并干燥,利用岛津 GC-2014 型气相色谱分析阳极产物中氢气的体积分数(ϕ_{H_2} , %),氢渗透通量 $[N_{\text{H}_2}^{\text{cross}}, \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ 可通过式(4)计算。

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

式中: i 为电流密度, A/cm^2 ; F 为法拉第常数, C/mol 。

将阳极出口气体视为理想气体,并忽略运行过程中的氧气渗透^[23]。氢渗透测试前,电解池在 0.1 A/cm^2 下稳定运行至少 12 h ,在 $0.1 \sim 6\text{ A/cm}^2$ 的测试范围内,每个电流密度测试前电解池均稳定运行不少于 1 h 。色谱测试数据波动在 $100\text{ }\mu\text{L/L}$ 范围内时,认为氢渗透过程稳定,记录测试的氧中氢数据。

2 结果与讨论

2.1 膜的基本性能

表 1 列出了三种聚芳基阴离子交换膜的物化性能参数,聚合物结构如图 1 所示。机械性能测试显示,聚芳基阴离子交换膜均具有较高的拉伸强度,良好的力学强度使膜能在电解槽运行过程中承受压力波动、张力和形变冲击,从而保持膜-电极界面与整体结构的稳定性;同时,良好的机械强度有助于提升膜对产物气体的阻隔能力,减少气体渗透,提高系统运行安全性。在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下,膜样品的吸水率和体积溶胀度均处于适宜范围,其中聚芳基亚烷膜(KM-01)的吸水率(108.67%)和体积溶胀度最大(98.11%)。适度的水化和溶胀有利于维持膜内离子通道的连续

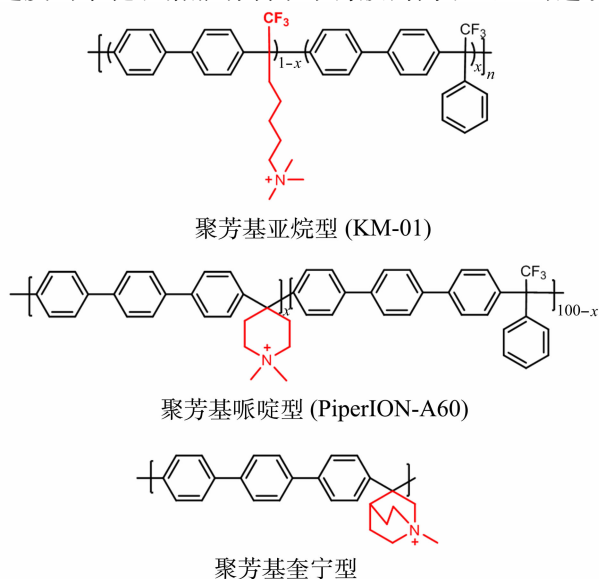


图 1 三种聚芳基阴离子交换膜聚合物结构

Fig. 1 Chemical structures of three polyarylene-based anion exchange membrane polymers

性,增强 OH⁻ 的传导能力,同时避免过度膨胀导致的机械性能下降及气体渗透系数增大。对吸水行为的合理控制能够保持膜的致密结构,提高对 H₂ 和

O₂ 的阻隔性能,从而抑制气体扩散与渗透,这对于实现电解水氢氧产物的有效分离、提高气体纯度并保障系统本质安全性具有重要意义。

表 1 聚芳基阴离子交换膜物化性能

Table 1 Physicochemical characteristics of polyarylene-based anion exchange membranes

阴离子交换膜	60 °C, OH ⁻ 形式			厚度/μm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
	吸水率/%	溶胀度/%	离子电导率/(mS · cm ⁻¹)			
聚芳基亚烷膜(KM-01)	108.67	98.11	111.10	50	46.00	15.51
聚芳基哌啉膜(PiperION-A60)	70.14	76.00	119.66	50	74.05	11.45
聚芳基奎宁膜	41.79	34.36	99.08	60	39.75	8.03

三种聚芳基阴离子交换膜的表面与横截面形貌如图 2 所示。表面形貌表征结果表明,所有膜样品表面均展现出光滑致密的微观形貌,无明显裂纹、微孔等缺陷;这一形貌特征能够有效抑制 H₂ 与 O₂ 的渗透,避免两种气体在膜两侧混合形成爆炸性混合

物,显著提升系统运行的安全性与可靠性。横截面表征结果显示,所有膜样品均呈现均匀的厚度分布,其中聚芳基奎宁膜的厚度约为 60 μm,其余两种膜的厚度约为 50 μm。均匀的膜厚能够减小厚度不均对离子传导阻力造成的影响。

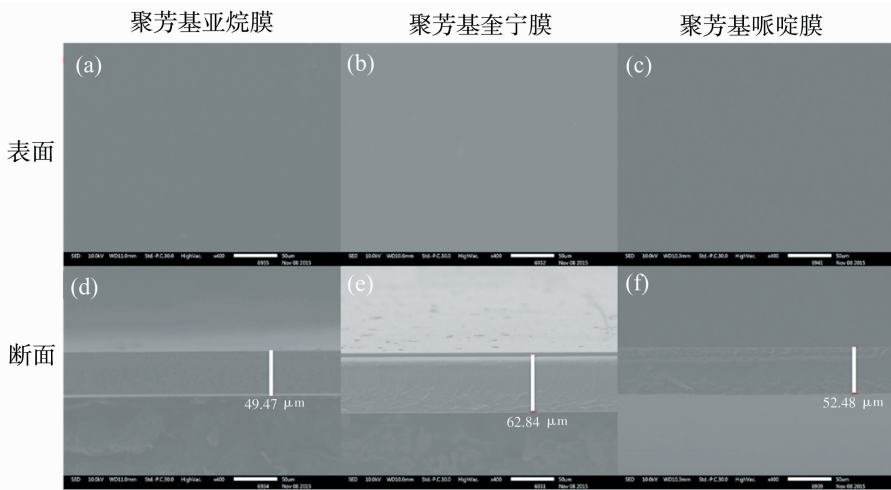


图 2 聚芳基阴离子交换膜 SEM 照片

Fig 2 SEM images of polyarylene-based anion exchange membranes

2.2 电流密度对气体渗透的影响

将三种聚芳基阴离子交换膜分别组装成电解池,在 60 °C、1 mol/L KOH 电解液体系(电解液流速 5 mL/min)下,测试了各电池的极化曲线和电化学交流阻抗谱(图 3)。结果显示,聚芳基亚烷膜对应的电解池表现出最优性能:在 2.0 V 时电流密度超过 4 A/cm²,2.2 V 时进一步提升至 6.0 A/cm² 以上。随后,对各电解池在 0.5 A/cm² 电流密度下开展电化学交流阻抗谱测试,发现三种商业膜的高频阻抗值较为接近,且均低于 0.1 Ω · cm²,其中聚芳基亚烷膜对应的电解池高频阻抗最低,该阻抗测试结果与极化曲线所反映的电解池性能趋势一致。

离子交换膜进行了原位氢气渗透测试(图 4)。结果表明,随着电流密度增加,阳极氧气生产速率加快,氧分压显著升高,从而稀释了阳极侧气体中的氢气比例,氧中氢含量相应下降。三种膜在低电流密度(≤1 A/cm²)下氧中氢含量随电流密度升高迅速下降,而在较高电流密度(>1 A/cm²)时下降速率减缓并逐渐趋于稳定。具体而言,在 0.1 A/cm² 时,三种商业膜的氧中氢含量均超过 2% 的安全阈值(工业上氧中氢含量取 2% 为安全阈值,基于氢氧混合物 4% 爆炸下限按 50% 安全系数设定,以覆盖工况波动、检测误差及泄漏风险,预留充足安全冗余),KM-01 膜在 0.3 A/cm² 时仍高于该阈值;当电流密度达到 0.5 A/cm² 时,三种膜的氧中氢含量均降

利用气相色谱仪在恒流条件下对三种聚芳基阴

至 2% 以下。上述结果表明,在实际电解槽运行中应避免过低电流密度,否则可能因氢氧渗透导致混合气体积累,增加燃烧或爆炸风险。此外,测试还显示,氧中氢含量与膜的吸水率和溶胀度密切相关:在相同电流密度下,吸水率和溶胀度较大的聚芳基亚烷膜表现出更高的氢渗透量,这可归因于水化后膜内部凝聚态结构的松弛,使有效孔隙率增大且曲折度降低,从而促进氢气从阴极侧向阳极侧的扩散。基于式(4)计算的氢气渗透通量进一步揭示了其随电流密度的变化规律:在低电流密度区域(≤ 1 A/

cm^2),随着电流密度上升,渗透通量因氢气生成速率提高,溶解氢过饱和度增大、渗透驱动力增强而上升^[7,24-25];在高电流密度条件下,阴极氢气生成速率显著提升,导致阴极侧局部氢气分压明显升高,从而显著增大了阴极与膜内部之间的氢气分压差,强化了以分压差为驱动力的氢气溶解-扩散过程。同时,电流密度升高会加剧电渗拖曳效应,改变膜内的含水状态及传输通道结构,进一步影响氢气在膜内的传输行为。上述因素协同作用,使氢气跨膜渗透通量在高电流密度区间快速上升。

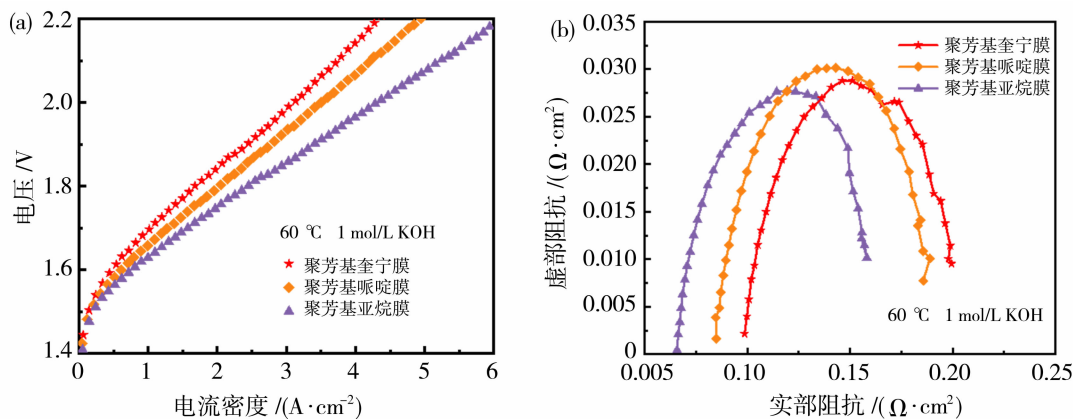


图 3 三种聚芳基阴离子交换膜氧中氢含量测试前的极化曲线(a)和电化学交流阻抗谱(b)

Fig. 3 Polarization curves (a) and electrochemical impedance spectra (EIS) (b) of three polyarylene-based anion exchange membranes before hydrogen crossover testing

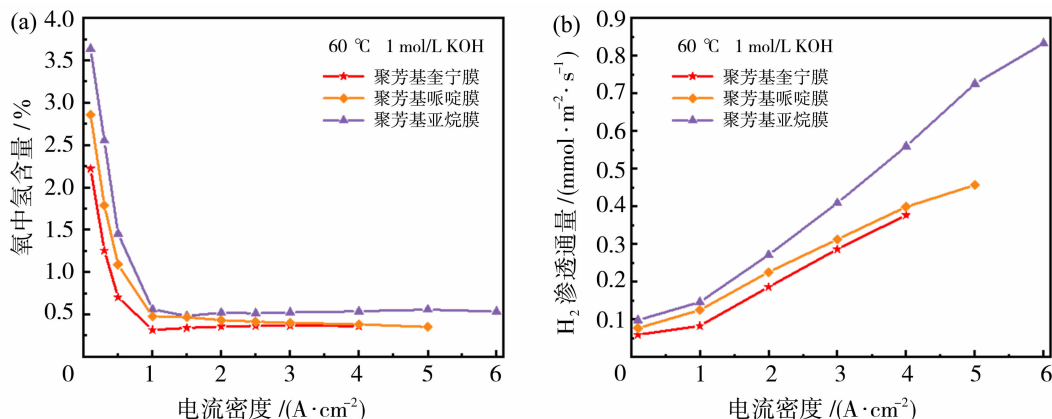


图 4 三种聚芳基阴离子交换膜的氧中氢含量(a)和氢气渗透通量(b)

Fig. 4 Hydrogen crossover in oxygen (a) and hydrogen permeability flux (b) of three polyarylene-based anion exchange membranes

在恒流条件下完成电解池氧中氢含量测试后,对三个电解池分别进行了极化曲线和电化学交流阻抗谱的复测(图 5)。结果显示,三种聚芳基膜组装的电解池性能和高频阻抗均保持稳定,随后拆解电解池,对膜样品进行扫描电子显微镜表征(图 6),膜

阳极侧出现因一体化电极结构造成的纤维压痕,阴极侧有少量催化剂颗粒附着在膜表面;所有膜样品完好,未观察到微孔、裂纹等结构性缺陷。上述结果表明,在氧中氢含量测试过程中,氢气从阴极向阳极的迁移路径通过膜体渗透实现,并未引发膜的结构

损伤;不同膜之间氧中氢含量的差异主要来源于其聚合物主链结构和水化后微观孔隙形貌的差别。此外,在 0.5 A/cm^2 的电流密度下,所有聚芳基阴离

子交换膜的氧中氢含量均显著低于 2%的安全阈值,说明聚芳基膜材料具备优异的气体阻隔特性,能够有效抑制氢气渗透并保障电解水系统的运行安全性。

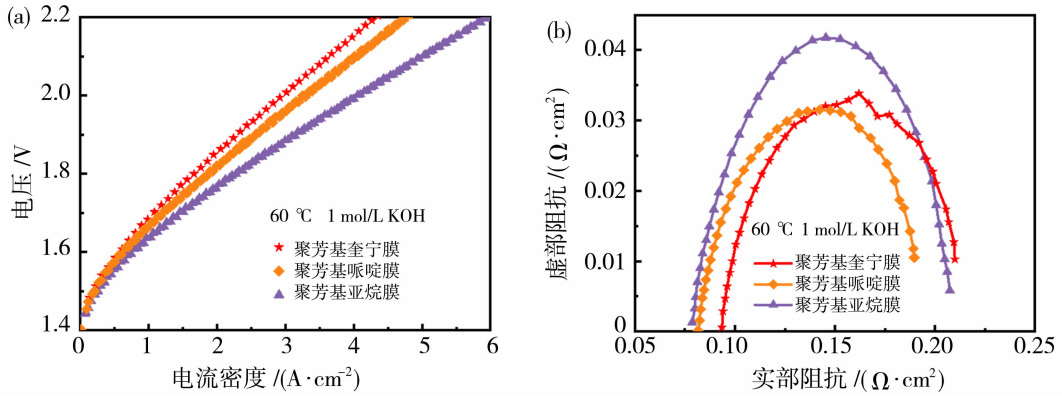


图 5 三种聚芳基阴离子交换膜氧中氢测试后的极化曲线(a)和电化学交流阻抗谱(b)

Fig. 5 Polarization curves (a) and electrochemical impedance spectra (EIS) (b) of three polyarylene-based anion exchange membranes after hydrogen crossover testing

聚芳基亚烷阴离子交换膜 聚芳基奎宁阴离子交换膜 聚芳基哌啶阴离子交换膜

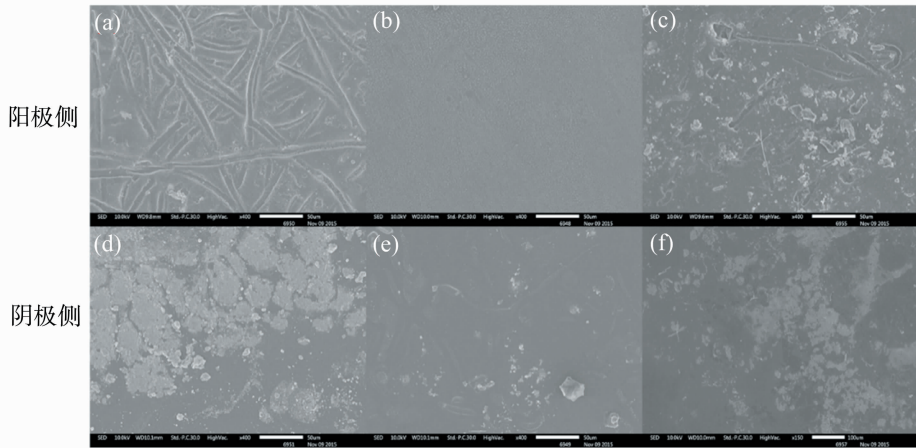


图 6 聚芳基阴离子交换膜氢气渗透测试后 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of polyarylene-based anion exchange membranes after hydrogen crossover testing

2.3 运行时间和启停工况对气体渗透的影响

以聚芳基奎宁膜为例,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 mol/L KOH 、电流密度 1 A/cm^2 、电解液流速 5 mL/min 条件下,研究了电解池在长期运行及启停工况下氧中氢含量的变化行为。如图 7 所示,在 150 h 长期稳定性测试过程中,电解池电压始终稳定在 $1.62 \sim 1.64 \text{ V}$ 区间,氧中氢含量全程低于 2%的安全阈值,展现出良好的运行稳定性。测试期间电解池共经历 7 次启停操作,氧中氢含量呈现先下降后缓慢上升的动态变化规律:第一次启动时,氧中氢含量由初始 1.42% 随时间下降至 1.00% ;第

二次启停后,氧中氢含量迅速降至 0.60% 并保持稳定;第三次启停后,氧中氢含量由 0.76% 逐步上升至 0.93% ;第四次启停后氧中氢含量持续上升并在 $1\% \sim 1.05\%$ 区间波动;第五次启停后氧中氢含量波动范围上升至 $1.05\% \sim 1.15\%$;第六次启停后氧中氢含量从 0.90% 上升并稳定在 1.13% ;第七次启停后氧中氢含量则在 $1.20\% \sim 1.29\%$ 区间波动。综合以上测试结果可得出,聚芳基阴离子交换膜电解池在长时间运行和启停工况下的氧中氢含量维持在安全范围内,满足电解池长期安全运行的要求。

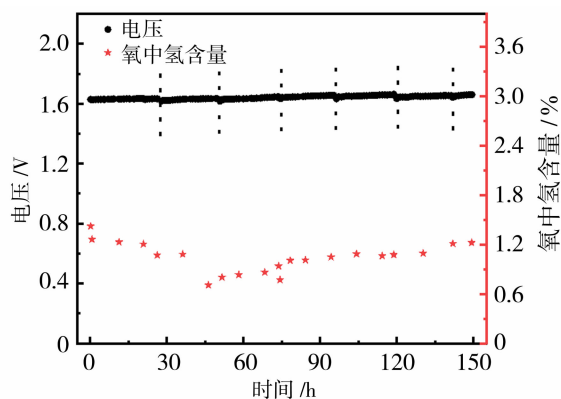


图 7 60 °C、1 mol/L KOH、电流密度 1 A/cm²、电解液流速 5 mL/min 条件下氧中氢含量随电解池运行时间的变化

Fig. 7 Hydrogen crossover in oxygen as a function of electrolysis time at 60 °C in 1 mol/L KOH at a current density of 1 A/cm² with an electrolyte flow rate of 5 mL/min

2.4 温度对气体渗透的影响

为了探究温度对聚芳基阴离子交换膜氢气渗透的影响,选取聚芳基奎宁膜组装电解池,在不拆卸电解池的前提下开展系统测试,分别考察了 30~60 °C (1 mol/L KOH) 温度区间恒流工况下的气体渗透行为。

测试了不同温度对恒流工况下电解池阳极氧中氢含量的影响,并在测试前对电解池进行极化曲线和电化学交流阻抗谱测试(图 8)。由极化曲线可知,随着温度升高,电解池性能逐步提升;不同温度下的阻抗也呈现相同趋势。阳极氢气渗透测试结果如图 9 所示,阳极氧中氢含量在各温度条件下均随电流密度增加逐步下降并趋于稳定,同时表现出明显的温度依赖性:电流密度低于 1.5 A/cm² 时,相同电流密度下氧中氢含量随温度升高而增加;而电流密度超过 1.5 A/cm² 时,相同电流密度下氧中氢含量随温度升高而降低。这一温度效应的阶段性来

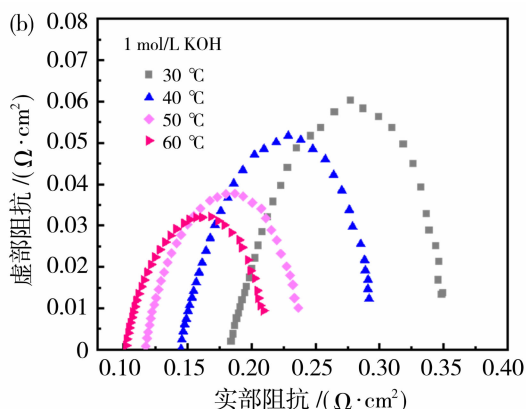
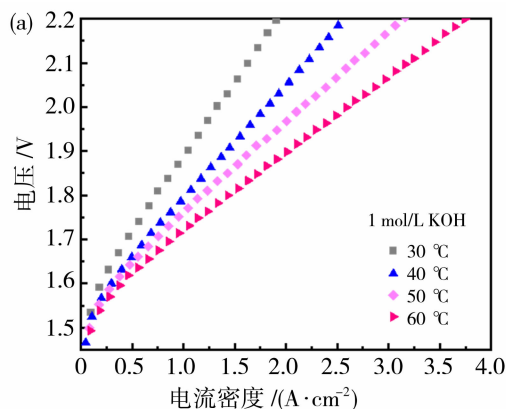


图 8 聚芳基奎宁阴离子交换膜在 30~60 °C 氧中氢含量测试前的极化曲线(a)和电化学交流阻抗谱(b)

Fig. 8 Polarization curves (a) and electrochemical impedance spectra (EIS) (b) of poly(arylene-quinuclidinium) anion exchange membrane at 30~60 °C before hydrogen crossover testing

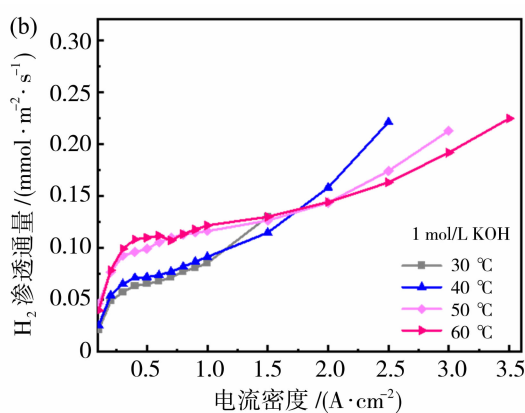
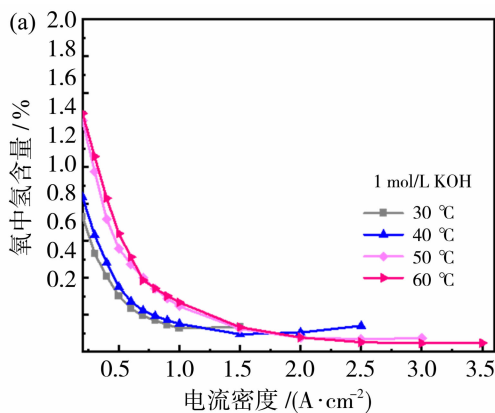


图 9 聚芳基奎宁阴离子交换膜在 30~60 °C 的氧中氢含量(a)和氢气渗透通量(b)

Fig. 9 Hydrogen crossover in oxygen (a) and hydrogen permeability flux (b) of poly(arylene-quinuclidinium) anion exchange membrane at 30~60 °C

源于两类竞争机制的共同影响:其一,温度升高会降低氢气在电解液中的溶解度;其二,温度升高会加快膜内气体和水合离子的迁移速度^[26-28]。在中低电流密度时,虽然低温下氢气在电解液中溶解量更高,但阴极产气速率较低,电解液中溶解的氢气过饱和度较低,同时低温还限制了膜内氢气扩散速度,导致跨膜渗透的氢气含量较少,阳极侧氧中氢含量及氢气渗透通量均较低;在中高电流密度时,尽管低温限制了膜内氢气扩散速度,但氢气生成速率随电流密度迅速增大,且阴极侧电解液中溶解的氢气过饱和度随温度下降而增大^[17],导致氢气跨膜渗透速率随温度下降而上升,阳极侧氧中氢含量和氢气渗透通量在低温时增加。

3 结论

本研究在恒流条件下系统考察了三种不同结构的聚芳基阴离子交换膜的氢气阻隔性能。结果表明,该类膜材料均表现出良好的氢气阻隔能力。随着电流密度升高,电解池阳极氧中氢含量逐渐降低,当电流密度超过 0.3 A/cm^2 时,氧中氢含量低于 2% 的安全阈值;当电流密度低于 0.3 A/cm^2 时,氧中氢含量虽然相对较高,但仍始终低于 4% 的爆炸下限。在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 A/cm^2 、150 h 连续测试时,氧中氢含量始终低于 2% 的安全阈值,并长时间在 1%~1.3% 的安全范围内波动,可满足电解池长时间稳定运行的安全要求。此外,温度对氧中氢含量及氢气渗透通量的影响呈现明显的阶段性特征。随着电流密度增大,各温度下氧中氢含量均逐渐下降并趋于稳定,而温度的影响趋势因电流密度区间不同而有所差异。具体而言,在中低电流密度区间($\leq 1.5 \text{ A/cm}^2$),升温促进膜内氢气及水合离子的迁移,增强跨膜传输,导致相同电流密度下阳极氧中氢含量及氢气渗透通量随温度升高而上升;而在高电流密度区间($> 1.5 \text{ A/cm}^2$),阴极氢气生成速率及跨膜分压驱动力显著增强,低温下较高的氢气溶解度和过饱和度加剧了氢气的跨膜渗透,因此氧中氢含量随温度升高而降低。综上所述,聚芳基阴离子交换膜在恒流运行条件下具有良好的氢气阻隔性能,这为实现高电流密度、低气体交叉风险的阴离子交换膜电解水系统设计提供了重要依据。

参考文献:

[1] Martinho D L, Berning T. A conceptual approach to

reduce the product gas crossover in alkaline electrolyzers [J]. *Membranes (Basel)*, 2025, 15(7): 206.

- [2] Omrani R, Shabani B. Hydrogen crossover in proton exchange membrane electrolyzers: The effect of current density, pressure, temperature, and compression [J]. *Electrochim Acta*, 2021, 377: 138085.
- [3] Henkensmeier D, Cho W C, Jannasch P, *et al.* Separators and membranes for advanced alkaline water electrolysis [J]. *Chem Rev*, 2024, 124(10): 6393-6443.
- [4] Haug P, Koj M, Turek T. Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(15): 9406-9418.
- [5] Deng L, Jin L, Yang L, *et al.* Bubble evolution dynamics in alkaline water electrolysis [J]. *Escience*, 2025, 5(4): 100353.
- [6] Hadikhani P, Hashemi S M H, Schenk S A, *et al.* A membrane-less electrolyzer with porous walls for high throughput and pure hydrogen production [J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2021, 5(9): 2419-2432.
- [7] 叶青, 宋洁, 侯坤, 等. 质子交换膜电解制氢气渗透研究进展 [J]. *工程科学学报*, 2022, 44(7): 1274-1281.
- [8] Martin A, Trinke P, Bensmann B, *et al.* Hydrogen crossover in pem water electrolysis at current densities up to 10 A/cm^2 [J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169: 094507.
- [9] 郭洋, 王佳, 郭伟, 等. 质子交换膜结构对氢气渗透的影响机制 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(1): 23-31.
- [10] Ruck S, Hutzler A, Lahn L, *et al.* Investigating H_2 gas-promoted Ir deposition on Pt black nanoparticles for synthesizing a bifunctional catalyst for OER and ORR in acidic media [J]. *ACS Catal*, 2025, 15(4): 3487-3498.
- [11] Kuhnert E, Heindinger M, Sandu D, *et al.* Analysis of PEM water electrolyzer failure due to induced hydrogen crossover in catalyst-coated PFSA membranes [J]. *Membranes (Basel)*, 2023, 13(3): 348.
- [12] Grigoriev S A, Porembskiy V I, Korobtsev S V, *et al.* High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(3): 2721-2728.
- [13] Guan P, Jiang M, Li W, *et al.* Strategies for lowering hydrogen permeation in membranes for proton exchange membrane water electrolyzers and fuel cells

- [J]. *Adv Mater*, 2026, 38(4): e08400.
- [14] Pushkareva I V, Pushkarev A S, Grigoriev S A, *et al.* Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(49): 26070-26079.
- [15] Chen B, Biancolli A L G, Radford C L, *et al.* Stainless steel felt as a combined oer electrocatalyst/porous transport layer for investigating anion-exchange membranes in water electrolysis [J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(6): 2661-2667.
- [16] Witte J, Trinke P, Bensmann B, *et al.* Influence of contact pressure on hydrogen crossover and polarization behavior in AEM water electrolysis[J]. *J Electrochem Soc*, 2025, 172(1): 014502.
- [17] Klinger A, Strobl O, Michaels H, *et al.* Transport of hydrogen through anion exchange membranes in water electrolysis[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2024, 12(5): 2400515.
- [18] Song W, Ge X, Wu L, *et al.* Bottlenecks of commercializing anion exchange membranes for energy devices[J]. *Joule*, 2025, 9(8): 102051.
- [19] Wang J, Zhao Y, Setzler B P, *et al.* poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(5): 392-398.
- [20] Ma Y, Hu C, Yi G, *et al.* Durable multiblock poly(biphenyl alkylene) anion exchange membranes with microphase separation for hydrogen energy conversion [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62 (41): e202311509.
- [21] Zeng M, He X, Wen J, *et al.* *N*-methylquinuclidinium-based anion exchange membrane with ultrahigh alkaline stability[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(51): 2306675.
- [22] Liu X, Chi J, Zhao Y, *et al.* Achieving 2400+ hours pure water-fed electrolysis via hydroxide exchange membrane-electrodes interface engineering [J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(43): e70347.
- [23] Trinke P, Bensmann B, Hanke-Rauschenbach R. Current density effect on hydrogen permeation in PEM water electrolyzers[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(21): 14355-14366.
- [24] Trinke P, Haug P, Brauns J, *et al.* Hydrogen crossover in PEM and alkaline water electrolysis: Mechanisms, direct comparison and mitigation strategies[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165 (7): F502.
- [25] Zhang Y X, Zhu X J, Wood J A, *et al.* Threshold current density for diffusion-controlled stability of electrolytic surface nanobubbles[J]. *Proc Nat Acad Sci*, 2024, 121(21): e2321958121.
- [26] Zhu Z, Cao Y, Zheng Z, *et al.* An accurate model for estimating H₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions[J]. *Energies*, 2022, 15(14): 5021.
- [27] Zeng L P, He Q, Liao Y C, *et al.* Anion exchange membrane based on interpenetrating polymer network with ultrahigh ion conductivity and excellent stability for alkaline fuel cell[J]. *Research (Wash D C)*, 2021 (1): 23-33.
- [28] Kajihara M. Relationship between temperature dependence of interdiffusion and kinetics of reactive diffusion in a hypothetical binary system[J]. *Mat Sci Eng A Struct*, 2005, 403(1): 234-240.

Hydrogen crossover behavior in anion exchange membrane water electrolysis

LAN Xinyu^{1,2}, ZHAO Yutong^{1,2}, ZHAO Yun¹, HUANG Riyang^{1,2},
ZHANG Xiangyu^{1,2}, ZHANG Rui¹, WANG Xin³,
YU Hongmei¹, SHAO Zhigang¹

- (1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China;
3. Huadian Technology & Industry Co., Ltd., Beijing 100160, China)

Abstract: Polyarylene-based anion exchange membranes have developed rapidly in recent years owing to their outstanding chemical stability and mechanical strength. Nevertheless, their hydrogen crossover

behavior still lacks systematic evaluation. In this study, three types of polyarylene-based anion exchange membranes with different structures were selected, and their hydrogen crossover characteristics under constant-current electrolysis were systematically investigated. The results indicated that this type of membrane exhibited favorable hydrogen barrier performance; the hydrogen crossover in oxygen gradually decreased with increasing current density, remaining below the lower explosive limit of hydrogen (4%) throughout the process, and further dropped to below 2% when the current density exceeded 0.3 A/cm². Taking a poly(arylene-quinuclidinium) membrane as an example, the influences of operating time and temperature were further explored. Under stable operation for 150 h at 60 °C and a current density of 1 A/cm², the hydrogen crossover in oxygen fluctuated within the range of 1%~1.3%. At current densities below 1.5 A/cm², lower temperatures suppressed ion migration and gas diffusion, resulting in an increase in hydrogen crossover in oxygen with rising temperature. By contrast, at higher current densities, the hydrogen crossover in oxygen decreased with increasing temperature due to the reduced solubility of hydrogen in the electrolyte at elevated temperatures.

Key words: AEMWE; AEM; hydrogen crossover; hydrogen crossover in oxygen; polyarylene-based membrane; *N*-methyl quinuclidinium

(上接第 152 页)

Preparation and performance investigation of sulfonate-functionalized COFs

WANG Yinggu¹, LI Meijun¹, ZHOU Hangyu^{2, 3}, LI Zhen⁴

- (1. School of Intelligent Building Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330044, China; 2. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China;
3. Key Laboratory of Electrochemical Energy Safety, MEM, Beijing 100012, China;
4. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Covalent organic frameworks (COFs) possess the orderliness characteristic of inorganic materials and the flexibility in polymer structure design, along with excellent thermal stability and an ordered pore structure, which have shown great potentials for application in the field of solid-state electrolytes. The reported sulfonate-functionalized COFs exhibit strong electronegativity, a high degree of charge delocalization and excellent ion dissociation ability, which have garnered significant attention. However, the reported sulfonate-functionalized COFs possess a single structure, which significantly restricts their capacity to enhance electrolyte performance and impedes further advancement in this field. In this study, TD-COF-60-CHO containing active aldehyde anchoring sites was first prepared. Afterwards, by employing post-modification strategy, sulfonate functional groups were introduced into the pore walls of COFs to obtain the functional TD-COF-60-SO₃Li. Finally, COFs/PEO composite electrolyte thin films were fabricated via the solution casting method. As a result, the lithium-ion conductivity was 1.03×10⁻⁴ S/cm at 30 °C, accompanied by an electrochemical window of up to 5.26 V. Simultaneously, it demonstrated excellent interfacial stability and the capacity to inhibit the growth of lithium dendrites, indicating significant potential for practical applications.

Key words: covalent organic frameworks; post-modification strategy; sulfonate functional groups; composite electrolyte thin films