

电解水制氢隔膜材料的研究与应用进展

白建军 吴智飞 林天豪 谢文圣 王宏

株洲时代新材料科技股份有限公司 湖南 株洲 412000

【摘要】：氢能作为零碳清洁能源，是实现“双碳”目标的关键支撑。电解水制氢（尤其是绿氢）因全过程零排放成为未来发展的终极方向。隔膜材料作为电解槽的核心部件，需具备耐电解液、高离子电导率和气体阻隔性，决定着电解槽的安全性和可靠性。本文对不同电解槽中隔膜材料的研究进展进行了系统地梳理。碱性电解槽隔膜主要包括石棉、聚苯硫醚和复合隔膜；质子交换膜电解槽选用全氟磺酸膜等质子交换膜；阴离子交换膜电解槽则选用阴离子交换膜作为隔膜材料，通过优化聚合物骨架和阳离子集团来提升耐碱性与电导率；固体氧化物电解槽隔膜材料还在进行高温固体氧化物隔膜的性能突破阶段。研究表明，隔膜材料的性能优化与成本控制是推动电解水制氢产业化的关键。

【关键词】：PPS；电解水制氢；氢能；隔膜

DOI:10.12417/3083-5526.25.04.001

1 前言

氢能作为“零碳”的清洁能源，具有储量丰富、可循环再生、清洁高效等特性，其燃烧产物仅为水，不产生其他有害气体或固体颗粒物，成为未来全球能源转型的重要方向。我国提出的“双碳”目标（2030年实现碳达峰，在2060年实现碳中和）中，氢能发挥着关键支撑的作用，在近年来得到迅猛发展。当前氢气制取主要有三条技术路径：化石能源重整制氢（灰氢）、工业副产物提纯制氢（蓝氢）及电解水制氢（绿氢）。其中绿氢被视为氢能发展的终极目标。

电解槽是制氢过程的核心设备，以碱性电解槽为例，其由多个电解小室按规律叠压构成，每个小室包含一对浸没于电解液中的电极、阻止气体渗透的隔膜及防止电解液泄漏的密封件。通入直流电后，水发生氧化还原反应，阳极产生氧气，阴极生成氢气。

而其中的关键零部件包括极板、密封件和隔膜等。在不同的电解水制氢方式中，隔膜都具有相同的作用，即允许阴阳极的离子通过的同时，阻隔阴阳极产生的气体，防止发生氢氧互串。作为电解槽中的必不可少的一部分，隔膜必须具备耐电解液，高离子电导率和高气体阻隔率。随着近年电解槽快速发展，学者们根据不同电解槽中的电解液环境，对隔膜的材料选取和改性开展了大量的研究。本文就电解槽中隔膜材料的研究和应用进行整理和介绍。

2 碱性电解槽隔膜

碱性水电解制氢技术是最早发展的电解制氢技术，反应需在90-120℃的碱性环境中进行，因此对隔膜的要求包括：耐强碱腐蚀、耐高温、允许离子通过且阻隔气体、低电阻、无毒环保等。隔膜性能直接影响电解槽的制氢效率与氢气纯度，因此材料选择与改性是碱性电解槽研发的关键。碱性电解槽隔膜已历经三代发展：传统石棉隔膜、有机纤维类隔膜（如PPS）及复合隔膜。

2.1 石棉隔膜

石棉是一种纤维状硅酸盐矿物，其结构方程式为 $Mg_3Si_3O(OH)_4$ 。石棉隔膜具有耐强碱腐蚀、耐高温、优良的亲水性、抗张强度高优点，因此成为碱性电解隔膜的主要材料。然而，在高温碱性环境中石棉容易发生结构腐蚀，温度越高结构腐蚀的速度就越快，限制了电解槽效率提升和使用寿命；另一方面，石棉纤维吸入人体引发严重肺部疾病甚至癌症，目前多国已禁止其生产与使用。

2.2 PPS 隔膜

在有机纤维类隔膜中，聚苯硫醚（PPS）和聚砜是主要研究对象。聚砜虽耐高温、耐化学腐蚀且成本低，但亲水性欠佳，导致隔膜水通量不足，效率低下。PPS则是碱性电解槽隔膜的常用材料，是主链含苯硫基的线形结晶性热塑性树脂。

PPS作为高性能工程塑料，具有优异的热稳定性、阻燃性、耐腐蚀性及机械性能，可耐受高温碱液长期侵蚀。PPS短纤维无纺布加工性能良好，已广泛应用于氯碱及污水处理行业，为在碱性电解槽中的应用奠定了基础。但PPS隔膜的亲水性仍需提升，其表面与孔隙的水润湿性不足，制约了解析效率。

2.3 复合隔膜

复合隔膜以有机隔膜为基底，表面涂覆无机物，既能保证机械性能，又能提升亲水性、气体阻隔性及离子传导效率，从而提高电解槽整体性能。所用无机物需为耐熔性材料，在制备过程中保持形态稳定，与高分子纤维仅发生物理结合而不产生化学反应，常用无机物包括氧化物、碳化物、硼化物等。目前，复合隔膜在国内外碱性电解槽中已有应用，但主流仍为PPS等有机纤维类隔膜。

3 质子交换膜（PEM）电解槽隔膜

PEM电解槽由端板、隔膜和膜电极等结构组成，隔膜主要起到传输质子的作用。与碱性电解槽相比，避免了碱性电解液的腐蚀与维护问题，且具有更高的能量转换效率、电流密度及

氢气纯度。PEM 电解槽阳极反应条件苛刻，要求催化剂在高电流密度、强酸及强氧化环境中保持稳定与高活性，铱基材料是目前最理想的阳极催化剂，但铱金属价格高昂，成为商业化应用的主要障碍。

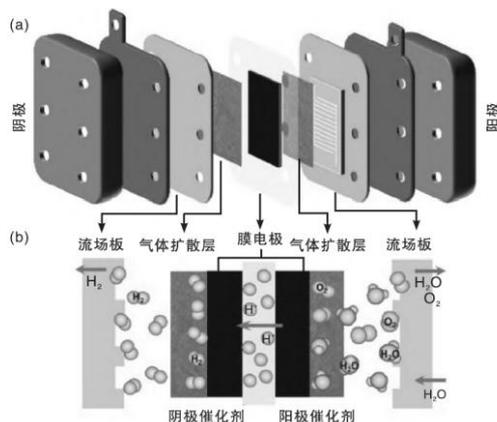


图 1 PEM 电解槽结构示意图

质子交换膜 (PEM) 按含氟量可分为全氟化、部分氟化及无氟质子交换膜。PEM 电解槽需在高压 (>3 MPa)、低负荷下运行且频繁启停，对质子交换膜的耐久性与传导率有较高的要求。通常膜越薄，质子传导率越高、欧姆电阻越小，电解槽性能越优；但过薄会导致气体渗透率增加、机械强度与耐久性下降，存在安全风险。研究者通过引入聚醚醚酮、聚砜、聚苯咪唑等聚芳烯类化合物进行表面改性，对膜的性能进行提升，同时降低生产成本。

3.1 全氟化质子交换膜

全氟磺酸 (PFSA) 膜是目前应用最广泛的质子交换膜，具有化学稳定性好、机械强度高、质子传导率高等优点。其结构包含疏水性聚四氟乙烯主链与亲水性磺酸基团侧链，因疏水性差异形成独特的相分离结构，为质子传输提供通道，表现出优异性能，是燃料电池核心部件。

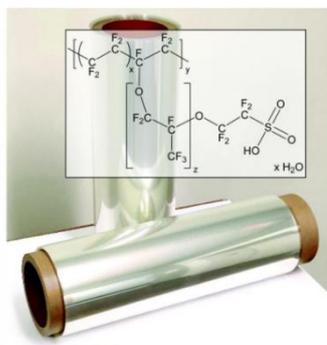


图 2 PSFA 膜的化学结构示意图

3.2 部分氟化质子交换膜

部分氟化质子交换膜含部分氟元素，主链为全氟或部分氟化结构，侧链为无氟结构。相比全氟化质子交换膜，其成本较

低、化学稳定性优异且环境污染较小。此类膜热稳定性、化学稳定性及机械性能优良，但仍面临生产与销毁过程的环境污染问题，且在高质子传导率下维持尺寸与机械稳定性仍是挑战，限制了其大规模应用。

3.3 无氟质子交换膜

无氟质子交换膜以无氟化烃类聚合物为原料，不含氟原子，具有热稳定性好、机械强度高、绿色环保、寿命长及安全可靠等优点。与含氟膜相比，成本更低，应用前景广阔，是当前研究热点。磺化芳香族质子交换膜是最常用的非氟化磺酸膜，其刚性主链在 200 °C 下表现出优异的热稳定性与机械稳定性，是构建高性能膜的重要方向。主要包括磺化聚酰亚胺、聚苯并咪唑、磺化聚芳醚及磺化聚苯聚合物等，在电解水领域应用潜力巨大。

4 阴离子交换膜 (AEM) 电解槽隔膜

AEM 电解水制氢技术是在 AWE 与 PEM 基础上发展的创新技术，其核心是采用阴离子交换膜 (AEM) 替代 PEM，实现氢氧根离子高效传输。

阴离子交换膜 (AEM) 是 AEM 电解槽的核心，决定电解池的电流密度、稳定性及寿命。作为高分子聚合物薄膜，AEM 由聚合物骨架与阳离子基团构成：骨架起支撑作用，影响膜的化学稳定性与机械性能；阳离子基团构建亲水离子传输通道，促进 OH⁻ 传输。AEM 通过阳离子实现离子传导，但因 OH⁻ 分子尺寸大于 H⁺，且碱性环境易受 CO₂ 影响，其阴离子传导率通常低于 PEM 的质子传导率。此外，长期碱性环境中，聚合物骨架易被 OH⁻ 攻击断裂，阳离子基团可能发生 Hofmann 消除或 SN₂ 亲核取代等降解反应，导致电解池性能下降。针对这些问题，研究者通过优化聚合物骨架与阳离子基团，开发出高性能 AEM，提升了其综合应用能力。

4.1 聚合物骨架

聚合物骨架是 AEM 的主体结构，不仅起支撑作用，还影响膜的化学稳定性、热稳定性及离子传输性能（通过影响阳离子分布）。目前常用含芳环结构的骨架，如聚芳醚类、聚烯烃类、聚芳基类等。

聚芳醚类骨架因合成简单、成膜后机械强度高、易功能化等特点受到广泛关注，包括聚砜 (PSF)、聚苯醚 (PPO)、聚醚醚酮 (PEEK) 等。Xu 等在聚苯醚骨架接枝 1,1,2,3,3-五甲基胍，通过引入高 pKa 值胍基，且胍基的 p 电子共轭体系提升了耐碱耐热性；还基于离子通道理论，设计聚苯醚基孔隙填充膜，60 °C 传导率达 65 mS/cm，且碱稳定性优异。聚烯烃骨架作为全碳基聚合物，侧链修饰阳离子后可作为阴离子交换聚合物，具有制备简单、成本低等特点，常见如聚苯乙烯 (PS)、苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物 (SEBS) 等。聚芳基类骨架因苯基 π 键使聚合物刚性更大，制成的 AEM 机械性能与尺寸稳定性

更优。

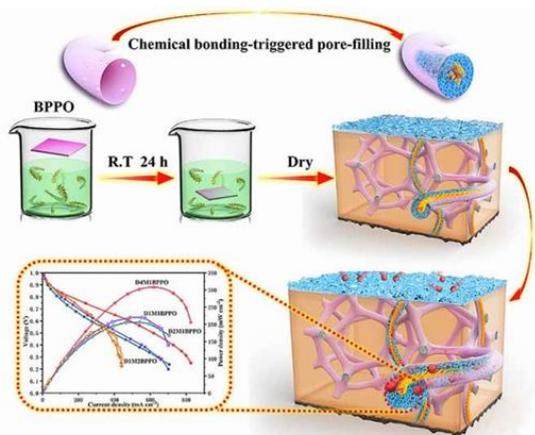


图3 共价键孔隙填充 AEM 合成路线图

4.2 阳离子基团

阳离子基团连接于高分子骨架，负责传导 OH⁻，决定 AEM 的离子交换容量、溶胀度及吸水性等参数。碱性膜中 OH⁻ 传导主要通过阳离子基团上跃迁实现，因此阳离子基团的化学稳定性直接影响膜的长期传导能力。目前研究的阳离子包括铵类、季磷类及金属阳离子等。

铵类阳离子中，季铵阳离子因合成简单、传导效率高应用广泛，但在碱性条件下易发生亲核取代与霍夫曼降解。研究者通过增加阳离子与主链间距或引入大基团进行空间屏蔽以提升稳定性。季磷阳离子合成工艺复杂，Gu 等在聚砜上连接甲基二茂钴阳离子，制备的 Cp^{*}Co⁺-Psf AEM 在 140 °C、1 M NaOD/D₂O 中处理 1000 h，传导率仅衰减 8.5%，80 °C 下最高传导率达 64 mS/cm，为金属阳离子提升 AEM 耐碱性提供了新方向。

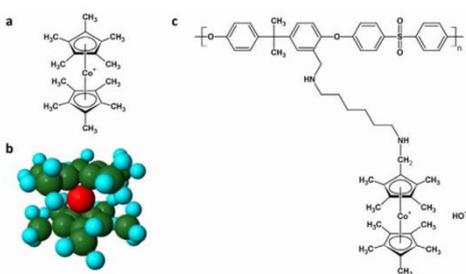


图4 Cp^{*}Co⁺-Psf 合成示意图

参考文献:

[1] 李佳纯,韩晨光,胡超,等.电解水制氢以及氢燃料电池用聚电解质阴离子交换膜的研究进展[J].高分子通报, 2024, 37(9):1210-1221.
 [2] 唐燕飞,崔培龙,刘金龙,等.碱性电解水制氢研究现状与发展前景[J].机械制造,2025,63(07):1-4.
 [3] 白建明,王俊华,侯鹏飞,等.PEM 电解水技术的发展瓶颈及降本方向[J].工业催化,2025,33(06):19-25.
 [4] 胡欣杰.阴离子交换膜电解水制氢技术分析[J].皮革制作与环保科技,2024,5(24):8-10.
 [5] 颜海洋,李为,汪耀明,等.电渗析浓缩高盐溶液:阴离子交换膜匹配性关系[J].中国科学技术大学学报,2021,51(02):103-110.

4.3 AEM 结构设计与优化

适用于 AEM 电解水的隔膜需同时具备高离子传导率、良好尺寸稳定性与热稳定性、优异耐碱性及高机械强度。除优化骨架与阳离子外，需重点提升离子传导能力与尺寸稳定性。由于 OH⁻ 体积较大，AEM 的离子传导率通常低于质子交换膜（如 Nafion），导致能耗较高。增加离子交换容量（IEC）可提升传导能力，但高 IEC 易导致过度溶胀与吸水，破坏尺寸稳定性。

5 SOEC 电解槽

固体氧化物电解水制氢（SOEC）的电解质为氧化钇稳定氧化锆（Y₂O₃/ZrO₂）等固体氧化物，隔膜材料为固体氧化物，通过 600-1000 °C 下的高温电化学反应来实现高效的能量转化。目前 SOEC 技术尚不成熟，还存在电堆衰减、系统集成和安全性等问题，研发难度高，商业化案例较少。现阶段研究聚焦于薄膜化技术，电极开发则以阳极有效活化以降低极化损失为重点。

6 总结与展望

当前各类电解槽技术均处于快速发展阶段，但面临不同挑战：

(1) AWE 隔膜：石棉隔膜因健康隐患已被淘汰，PPS 隔膜通过等离子体接枝、壳聚糖改性等提升亲水性，聚砜/氧化锆等复合隔膜结合有机-无机优势，成为当前主流。(2) PEM 隔膜：全氟磺酸膜（如 Nafion）性能优异但依赖进口且成本高，部分氟化与无氟膜（如磺化芳香族聚合物）在降本与环保方面取得进展，但传导率与稳定性仍需提升。(3) AEM 隔膜：通过聚芳基骨架（如对三联苯）、季磷阳离子等设计增强耐碱性，MTCP 系列等通过微相分离结构优化，有效平衡离子传导与尺寸稳定性，推动其商业化进程。(4) SOEC 隔膜：固体氧化物电解质在高温下表现出高传导率，但电堆衰减、材料成本及系统集成问题尚未解决，仍处于实验室研发阶段。

未来需在隔膜材料创新、性能提升、产业化突破及系统集成等方面开展更深入研究，推动电解水制氢向高效、低成本、环境友好方向发展，为“双碳”目标下氢能产业化应用奠定基础。