

期刊预印本

质子交换膜水电解中的氢交叉：膜类型、温度和压力的影响

赵宇通、李同洲、王伟、池俊、宋伟、赵云、余红梅、吴慧生、邵志刚



个人身份信息: S1385-8947(26)01184-8

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.173725>

参考: CEJ 173725

在下列场合出现:

接收日期: 6 2025年11月

修订日期: 5 2026年1月

接受日期: 2 2026年2月

请引用本文为: Y. Zhao, T. Li, W. Wang 等, 质子交换膜水电解中的氢气交叉: 膜类型、温度及压力 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.173725>

本文件为经审稿后优化的PDF版本, 包含封面页、元数据及优化版式以提升可读性。该版本在最终定稿前还需经过进一步的校对、排版及审阅。因此, 此版本虽非正式录用稿, 但尚未成为最终定稿; 我们提供此早期版本旨在让读者尽早了解文章内容。请注意, 爱思唯尔对已发表期刊文章的共享政策适用于此版本, 详见: <https://www.elsevier.com/about/policies-and-standards/sharing#4-published-journal-article>。同时需注意, 在制作过程中可能发现影响内容的错误, 期刊所有适用的法律免责声明均适用。

©2026年由Elsevier B.V.出版

质子交换膜水电解中的氢交叉：膜类型、温度与压力的影响

赵宇通^{3 b}、李通洲、王伟^{3 b}、贾俊、宋伟^{3*}、赵云^{2*}、余红梅⁴、吴慧生^o、邵志刚²

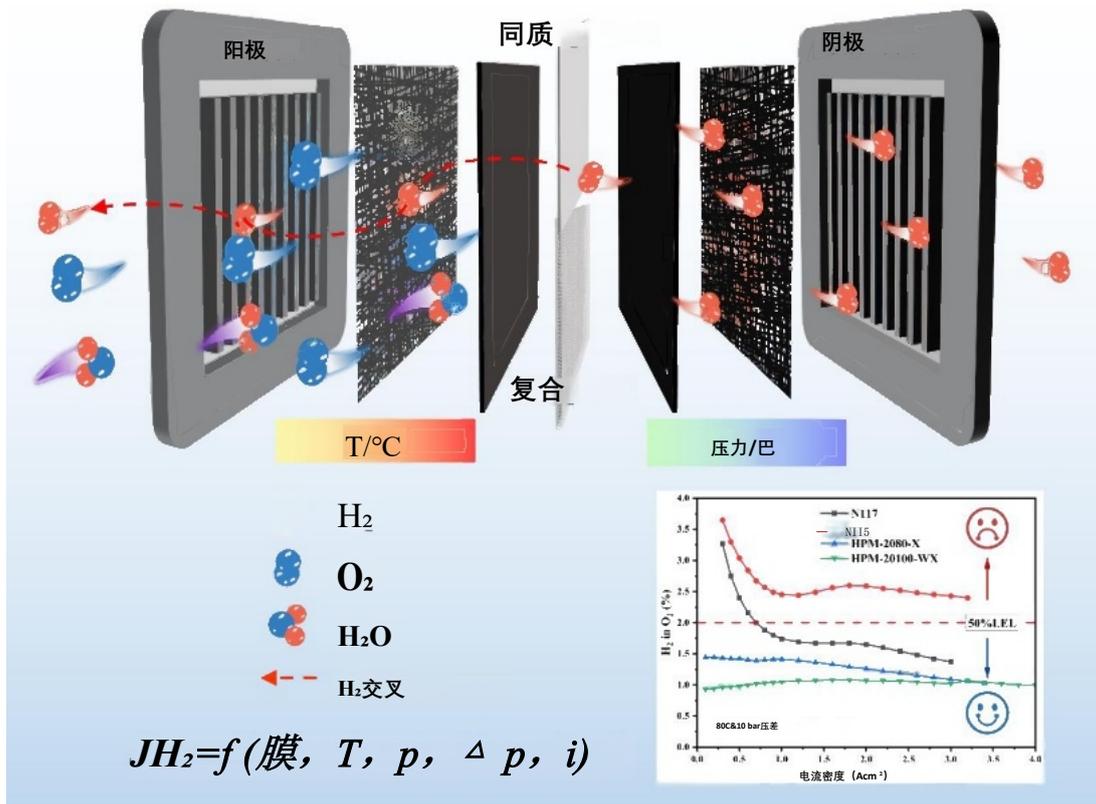
a中国科学院大连化学物理研究所燃料电池与混合动力源重点实验室燃料电池系统与工程实验室，大连116023，中国

中国科学院北京大学院区 100049，中国

上海海普科技有限公司，上海 201208，中国

*通讯作者：songwei05@dicp.ac.cn（宋伟）、yunzhao@dicp.ac.cn（赵云）、hm-yu@dicp.ac.cn（余红梅）

图形摘要



摘要

高压质子交换膜水电解 (PEMWE) 技术可直接输出高压氢气, 无需外部气体压缩。然而, 其广泛应用受到显著氢气渗透问题的制约。本研究通过对比不同厚度均质膜 (N117、N115、NR212) 及两种复合膜 (HPM -2080-X 与 HPM -20100-WX) 的极化性能与阳极氢含量, 系统探究了质子交换膜在不同温度和压力下的氢渗透行为。结果表明: 常压测试中, 所有膜电极组件的阳极氢含量均随电流密度增加先上升后下降, 复合膜的氢含量显著低于均质膜; 高温环境会加剧氢渗透现象; 加压运行时, 压差比绝对压力更具决定性影响。在80°C的严苛环境和10巴压差条件下, 均相膜的阳极氢含量在0.1安培·平方厘米⁻²的低电流密度下已超过4%的爆炸极限。相比之下, 复合膜 HPM -2080-X 和 HPM -20100-WX 展现出更优性能, 其氢气渗透率分别仅为1.44%和0.98%, 均远低于安全阈值。本研究证实, 合理的膜结构设计是提升高压差 PEMWE 运行安全性的关键策略。未来研究应聚焦开发新型复合膜, 通过整合高结构稳定性与天然低氢渗透特性, 从而协同提升电解系统的整体效率与安全性。

关键词

质子交换膜 (PEM); 加压水电解; 氢气渗透; 复合膜

亮点

- 研究发现温度升高会加剧氢气交叉现象。
- 与绝对压力相比, 压差被确定为更为关键的因素。
- 均相膜在加压操作下存在不安全的氢气渗透现象。
- 该复合膜可在10巴压差下实现安全运行。

1 引言

氢能源作为多功能的二次能源载体，具有储量丰富、零碳排放和长期储能三大核心优势。它不仅能推动可再生能源的大规模整合，还能实现电网削峰填谷，支持跨季节、跨区域的能源存储。更重要的是，氢能在电力系统的生产、存储和利用等各个环节都发挥着灵活多变的作用[1]。通过可再生能源（如风能、水能、太阳能）驱动的水电解技术制备的绿色氢，因其完全不产生二氧化碳排放，堪称最可持续的能源路径[2, 3]。

在众多水电解技术中，质子交换膜水电解（PEMWE）相较于碱性电解、阴离子交换膜电解和固体氧化物电解具有显著优势。其优势包括：采用纯水作为反应介质、系统结构紧凑、运行电流密度高、气体生成速率快、氢气纯度高、响应迅速以及支持高压操作。这些特性推动了广泛的研究工作，旨在将 PEMWE 技术应用于多种领域，例如与可再生能源发电结合用于燃料电池供氢、工业原料生产、医疗技术及其他领域[4, 5]。

高压气态储氢技术通常采用专用容器实现，具有系统设计简单、氢气压缩能耗低、充放电速率快、工作温度范围宽等显著优势[6]。高压运行的 PEMWE 技术通过在高压环境下直接生成氢气，大幅减少了后续压缩所需的能量[7]，既降低了运营成本又提升了系统整体效率[8,9]。但这种运行方式会加剧气体渗透现象，尤其是氢气透过膜层的渗透，这主要源于膜材料的吸水特性[10,11]。这种氢气渗透现象在低电流密度时会严重影响电池安全性和效率，而在高电流密度时则会加速膜材料的劣化[12,13]。因此，深入理解气体渗透机制、系统研究运行参数的影响，以及开发具有低氢渗透性和高性能的膜材料，对于确保 PEMWE 堆的安全高效运行至关重要。

全氟磺酸（PFSA）膜目前是最广泛应用的质子交换膜[14]。燃料电池中的线性扫描伏安法（LSV）和差压法气体渗透测试[15]等离体技术，已被广泛用于评估纳菲尔膜的氢渗透性能。这些研究考察了膜厚度[16]、温度[17,18]、相对湿度[19]及压差[20]等因素的影响。然而，这些离体测试条件往往与实际电解槽内的气液环境及膜状态存在显著差异，导致其难以准确反映真实工况下的氢气渗透情况。近期

研究日益聚焦于实际 PEMWE 条件下的原位氢气渗透[21]，并不断深入探讨催化剂[22]、多孔传输层[23]、催化剂层特性[24]及电池组装压力[25]等因素的影响。然而，膜厚度、温度与压力（特别是对称与非对称压力）的作用仍需系统性研究。深入理解均相膜的安全运行窗口，将为设计低氢渗透新型质子交换膜提供重要指导。

为通过降低欧姆电阻来提高电池效率，研究人员开始探索均质膜的减薄技术。然而，这种减薄策略不可避免地会导致氢气渗透率显著增加，同时也会提高机械失效的风险。为增强 PFSA 膜的机械强度、抑制溶胀诱导的氢渗透性，并使其能在严苛条件下运行，添加支撑层已成为常见策略[26-28]。常用的支撑材料（如电子级聚四氟乙烯、聚苯醚砜和聚醚醚酮）可在不损害机械完整性的情况下使用更薄的膜，从而降低质子传导电阻[29]。然而，不同支撑层对氢渗透率和电解槽性能的相对影响鲜有研究。另一种方法是在膜表面或内部添加铂颗粒作为氢气重组层以降低安全隐患[30-32]。铂催化剂可催化渗透氢的氧化反应，从而降低阳极氧流中的氢浓度。然而，铂元素的掺入在放热复合过程中可能形成局部热点，促进自由基生成从而加速膜材料降解[33, 34]。此外，新增的铂层还可能增加欧姆阻抗[32]。当前商用水电解复合膜（如戈尔™ Select 80和Hyproof HPM -2080-X等行业代表产品）通过战略性地整合复合层与支撑层，实现了阳极氢含量的最小化。尽管这类复合膜已实现商业化应用，但学界对其氢渗透行为及整体性能的系统性研究仍相对有限。因此，阐明这类先进复合膜与传统均质膜在氢渗透机制上的根本差异，对于建立下一代低渗透复合膜的合理设计原则至关重要。

本研究通过系统参数分析建立了聚合物膜的结构-性能-性能关系，为设计低氢渗透膜及膜电极组件（MEA）提供了关键见解。首先，通过扫描电子显微镜（SEM）表征、理化性质评估及质子传导率测量，比较了均质膜与复合膜在结构和性能上的差异。随后，MEA

我们采用相同方法制备了三种不同厚度的均质膜（N117、N115、NR212）以及具有氢复合层和支撑层的复合膜（HPM -2080-X和 HPM -20100-WX）。通过测量阳极氧流中氢含量在不同工况下的变化（包括温度、压力模式（对称与非对称）、压力大小及电流密度），评估了氢渗透现象。这使得我们能够分析影响氢渗透的因素，并为每种膜类型建立了安全操作窗口。此外，通过将均质膜与复合膜的结构和性能分析相关联，本研究阐明了不同膜类型阳极氢含量差异行为和趋势的成因。同时明确了氢复合层与支撑层各自的作用，从而为未来设计低氢渗透新型质子交换膜提供了战略方向。

2 实验性

2.1 材料

用于制备MEA的材料如下所列。硫酸（ H_2SO_4 ，98 wt%，西龙科学株式会社）用于质子交换膜（PEMs）的预处理。铱黑（Heraeus）用作阳极催化剂。碳载铂（Pt/C，50 wt% Pt，TEC10E50E，田中金精工业）用作阴极催化剂。催化剂墨水的制备使用5 wt% Nafion D520溶液（EW=1000 g mol^{-1} ）作为离子聚合物，以异丙醇（AR，99.7%，Innochem）和去离子水（ $\sim 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 在 25°C ）的混合物作为溶剂。阳极多孔传输层（PTL）为厚度 $400 \mu\text{m}$ 、孔隙率为78%的铂包覆钛纤维毡。阴极 PTL 为厚度 $200 \mu\text{m}$ 的碳纸（Freudenberg）。

2.2. 膜物理化学性质表征

采用配备能谱仪（EDS）的扫描电子显微镜（SEM，Sigma 300，Zeiss）对复合膜的表面及横截面形貌进行表征。

复合膜中的铂负载量采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP OES，Avio 550 Max，PerkinElmer）进行测定。

膜的机械强度采用万能试验机（WDW -100，长春科鑫测试仪器有限公司）进行测试。测试时使用标距为20毫米的试样条，以 $5 \text{ mm}/\text{min}$ 的恒定速率进行拉伸。测试前，干燥试样需在 80°C 真空烘箱中干燥24小时。水合试样则需在 80°C 去离子水中浸泡12小时，取出后立即进行测试以保持水合状态。

膜的热稳定性通过热重分析（TGA）在STA200仪器（日立）上进行评估。测量在氮气氛围下进行。

以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ 的升温速率将气氛从 40°C 升至 850°C 。

为评估膜材料的吸水性能，将样品浸入去离子水中，并在各目标温度下保持平衡至少30分钟以确保充分水合[35]。分别测量干燥膜和水合膜的尺寸（长度、宽度、厚度）及质量，记为 L_0, W_0, d_0, m_0 和 L_1, W_1, d_1, m_1 。随后通过以下公式计算吸水率（WU）、表面积溶胀比及厚度溶胀比：

$$WU = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{表面积膨胀率} = \frac{L_1 \times W_1 - L_0 \times W_0}{L_0 \times W_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{厚度膨胀比} = \frac{d_1 - d_0}{d_0} \times 100\% \quad (3)$$

2.3. 质子电导率测量

质子电导率通过电化学阻抗谱（EIS）测定。将每种膜条夹持于定制的四电极池中进行测量。使用Gamry Interface 1000E电化学工作站在1 MHz至10 Hz的频率范围内记录EIS谱图，交流电压幅值为10 mV。测量温度范围为 30°C 至 90°C ，由恒温水浴控制。

质子电导率（ σ ， S cm^{-1} ）采用以下公式计算：

$$L\sigma = \frac{1}{Rdw} \quad (4)$$

此处，L表示两个传感电极之间的距离（厘米），R表示从阻抗谱实轴上的高频截距获得的膜电阻(Ω)，d和w分别表示膜样品的厚度和宽度（厘米）。

质子传导的活化能（ E_a ）通过阿伦尼乌斯关系式，根据温度依赖性电导率数据进行评估：

$$\sigma = A e^{-\frac{E_a}{Rt}} \quad (5)$$

可线性化为：

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$$

此处，T为绝对温度(K)，A为指数前因子（ S cm^{-1} ），R为理想气体常数（ $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）， E_a 为活化能（ J mol^{-1} ）。

2.4. 弛豫时间分布的计算(DRT)

DRT 计算采用由Hangyue Li等人开发的 EISART 完成。

[36]正则化参数选择 10^{-2} 以获得最优结果[31,32]。DRT 与输入EIS数据的关系如下方程所示：

$$Z(\omega) = \int_0^{+\infty} \frac{\gamma(\tau)d\tau/\tau}{1 + 1j \cdot \omega\tau} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma(\tau)d\ln(\tau)}{1 + 1j \cdot \omega\tau} \#(7)$$

其中， $Z(\omega)$ 表示角频率 $\omega = 2\pi f$ 处的复阻抗， f 为阻抗测量过程中的扰动频率， $\gamma(\tau)$ 为弛豫时间分布函数， τ 为弛豫时间。

2.5. MEA制造

采用超声波喷涂技术，使用不同均质膜（Nafion、NR212、N115、N117）和两种复合膜（Hyproof HPM膜、HPM -2080-X和 HPM -20100-WX）制备了催化剂包覆膜（CCMs）。阳极催化剂负载量设定为 $0.8 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ ，阴极催化剂负载量为 $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ，离子聚合物与碳（I/C）重量比为0.67。

2.6. 单细胞电化学评估

单细胞测试条件总结于表1。对于不同温度下的测试，使用了定制的平行流场细胞固定装置，其有效面积为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ，扭矩为 $3 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。这些测试在设定温度（ 60°C 、 70°C 、 80°C ）下进行，阳极入口流速为 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

为确保加压测试期间压力快速稳定及操作安全，采用Keysight Technologies公司生产的商用夹具，该夹具具有蛇形流场结构，活性区域为 $5 \times 5 \text{ 厘米}^2$ ，组装扭矩为 $6 \text{ 牛} \cdot \text{米}$ 。加压电化学测试在 60°C 或 80°C 条件下进行，压力按指定值（见表1），阳极入口流速为 150 毫升/分钟^{-1} 。由于电池活性区域差异导致的系统绝对偏差不会影响对最终结论稳健性的判断。

表1不同压力条件下的阴极与阳极压力

压力条件	0巴 平稳的	5巴 平稳的	5巴 差别的	10巴 平稳的	10巴 差别的
阴极 压力*/巴	0	5	5	10	10
阳极 压力*/巴	0	5	0	10	0

*报告的所有压力均为表压，以大气压为参考（1 bar）。每个新电池通过在环境压力下以 1 A cm^{-2} 工作1-2小时激活。

极化曲线采用恒电流法在不同电流密度范围内记录，具体参数根据各电池的特定性能进行定制。EIS谱图通过Zennium Pro电化学工作站与PP242恒电位仪联用，在不同温度和电流密度下采集。测量采用恒电流模式，交流电流扰动幅度为直流电流的10%，扫描频率范围为 80 kHz 至 0.1 Hz 。

通过测量氢离子跨膜迁移量来分析氢离子的跨膜迁移

恒电流步骤中阳极氧流中的含量。对于定制装置，由于气体流速较低，氢浓度通过气相色谱法（GC，岛津GC2014）进行定量。对于商用装置（Kewell Technology Co., Ltd.），氢氧混合气体浓度通过专用氢气分析仪（成都鸿瑞科技有限公司，范围0-5%或0-4%）实时测量。两种仪器在使用前均采用标准校准气体进行校准（校准条件： O_2 、0.2% H_2 在 O_2 、0.5% H_2 在 O_2 以及1% H_2 在 O_2 中）。

Schalenbach等人[33]证明，基于铱的阳极催化剂对氢氧化反应呈惰性；因此，所有渗透的氢气均可通过气体分析在阳极产物气体中被测量。测得的 H_2 -在 O_2 %中的体积分数可转化为氢气渗透速率。对于理想气体，氧渗透——其渗透速率被发现至少比氢渗透低两倍——可忽略不计。干燥阳极产物气体中 H_2 -在 O_2 %的体积分数 φ_{H_2} 可按以下公式计算：

$$\varphi_{H_2} = \frac{N_{H_2}^{cro}}{N_{H_2}^{cro} + N_{O_2}^{evo}} \quad \#(8)$$

此处， $N_{H_2}^{cro}$ 为氢气交叉速率（ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ）， $N_{O_2}^{evo}$ 为与生成氧相关的通量（ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ），该值可通过法拉第电解定律计算得出：

$$N_{O_2}^{evo} = \frac{i}{4F} \quad \#(9)$$

通过求解交叉速率 $N_{H_2}^{cro}$ 的方程8并代入方程9，可由实测氢体积分数 φ_{H_2} 、法拉第常数 F （ $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）和外加电流密度 i （ $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ）计算氢交叉通量。

$$N_{H_2}^{cro} = \frac{i}{4F} \frac{\varphi_{H_2}}{1 - \varphi_{H_2}} \quad \#(10)$$

3 结果与讨论

3.1 膜的结构表征

膜结构决定其性能特性，而氢气的跨膜渗透过程与膜结构密切相关。纳菲尔（Nafion）膜属于PFSA均质膜，而海普罗夫（Hyproof）HPM膜则为复合膜。为探究复合膜中支撑层与氢气重整催化剂铂（Pt）的分布情况，研究人员采用扫描电子显微镜（SEM）和能谱分析（EDS）对HPM-2080-X和HPM-20100-WX的表面及横截面结构进行了表征，结果如图1所示。两种复合膜中，铂纳米颗粒均均匀分布于阳极侧，而阴极侧未检测到铂元素。这种在阳极侧战略性引入铂元素的设计，有利于氢气的原位氧化反应。此外，横截面图像

结果显示膜结构致密且无明显缺陷。ICP OES分析证实，氢气重整催化剂负载量约为 $20 \mu\text{g cm}^{-2}$ ，满足高效氢气重整的要求[39]。值得注意的是，两种复合膜的横截面均未观察到铂纳米颗粒的明显聚集现象。这种分布方式既避免了铂纳米颗粒破坏整体膜结构，又防止电解过程中局部热点的形成，从而延缓膜的劣化。如图1所示，HPM -2080-X采用三层扁平e-PTFE支撑层，而 HPM -20100-WX则额外添加了PPS网状层和e-PTFE支撑层。图S1中催化剂层与支撑层的厚度标注清晰：两膜催化剂层厚度均为 $14 \mu\text{m}$ ，e-PTFE支撑层厚度约 $5 \mu\text{m}$ ，PPS网状层厚度约 $60 \mu\text{m}$ 。这些支撑层的整合既未影响膜的平整度，也未导致分层现象。已知加入支撑层可抑制膜膨胀，从而有助于减少氢气渗透。

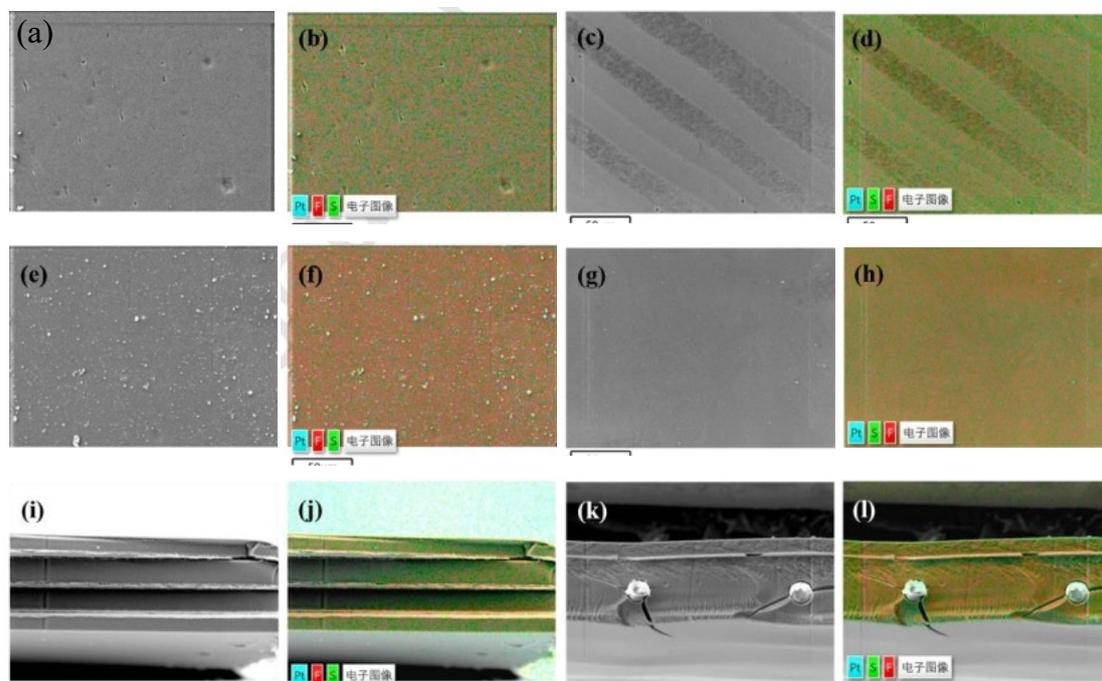


图1. HPM -2080-X膜的SEM和EDS图像：(a, b)阴极表面，(c, d)阳极表面，(i, j)横截面；以及 HPM -20100-WX膜的SEM和EDS图像：(e, f)阴极表面，(g, h)阳极表面，(k, l)横截面。

3.2 膜的物理性质

水分吸收显著影响复合膜的质子传导性和尺寸稳定性，进而影响氢离子渗透性能。为此，我们测定了均质膜与复合膜的吸水率及溶胀率，如图2(a, b)所示。为获得更高质子传导率，复合膜采用吸水率相对较高的树脂 ($EW \approx 830-850 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 制备。同时，复合膜中引入的支撑层可有效抑制平面内过度溶胀。对比分析表明，在低温条件下，复合膜与均质膜的吸水率相近。但随着温度升高，复合膜的吸水率显著增加。结合图2(b)和S2中的面积溶胀率与厚度溶胀率分析可见，复合膜的体积膨胀主要源于厚度方向溶胀，而长度和宽度方向的尺寸溶胀仍相对有限。值得注意的是，HPM-20100-WX的面内膨胀率始终低于5%，这表明双支撑层设计能有效抑制膜的平面膨胀。

在质子交换膜电导率测试中，通过阿伦尼乌斯方程计算的活化能 (E_a) 与质子迁移过程中克服的能量势垒呈正相关。前指数因子(A)可解释为温度趋近无穷大 ($T \rightarrow \infty$) 时电导率的理论极限，这与膜内有效质子载体浓度及质子传输路径相关。如图S3和表S1所示，由于高温下膜厚膨胀及支撑层对平面内膨胀的限制，复合膜的前指数因子低于均质膜。复合膜间水吸收的温度依赖性差异直接体现在质子电导率的差异上。

实验数据表明，虽然较低的电导率有利于质子电导，但伴随的高水吸收会稀释离子基团浓度。与此同时，质子传导在膜的离子传导相中独立发生[40]。支撑层的引入降低了该离子传导相的厚度，从而导致面内电导率下降[41]。在此结构配置下，尽管复合膜表现出与均质膜相似的电导率，但

在离体电导率测试中（图2c）80°C条件下，其在实际细胞环境中的质子转运行为存在显著差异。与均质膜不同，复合膜展现出各向异性的质子转运特性。这种增强的跨膜电导率可归因于该方向上定向质子传导通道的富集，这些通道促进了互连离子域的形成，并增加了传导路径中自由质子载体的数量[41]。在运行过程中，跨膜质子传导受到支撑层的阻碍较小，而复合膜的厚度膨胀则受到堆叠组装压力的有效限制。因此，复合膜最终能在运行条件下表现出更高的质子转运能力。

如图2(d)所示，我们通过热重分析（TGA）评估了均质膜与复合膜在氮气环境下的热稳定性。TGA 曲线显示复合膜存在两个明显的质量损失阶段：在30-100°C温度区间，两种膜均出现轻微质量损失，这源于膜内残留水分的蒸发；而在100-300°C区间，两种复合膜均未出现显著质量损失。首次明显质量损失阶段出现在300°C左右，这归因于磺酸基团的热降解与消除[42]。当温度超过450°C时，第二个质量损失阶段随之出现，伴随持续的重量减少，该阶段主要由侧链及聚四氟乙烯（PTFE）主链的热分解引起[42,43]。残留物主要由铂（Pt）及其他热稳定组分构成。支撑层与铂层的引入并未显著改变复合膜的整体热行为。

加压水电解槽在高压和高电流密度等严苛工况下运行，因此复合膜必须具备优异的机械强度。为验证这一点，我们使用万能试验机对脱水和水合复合膜进行了拉伸测试。对应应力-应变曲线如图2（e、f）所示，最大拉伸强度和断裂伸长率数据汇总于表2。水合 HPM -2080-X复合膜表现出14.07 MPa的最大拉伸强度和300.84%的断裂伸长率，而水合 HPM -20100-WX复合膜虽具有22.04 MPa的更高拉伸强度，但断裂伸长率显著降低至14.98%。尽管断裂伸长率较低，HPM -20100-WX的拉伸强度仍与之相当甚至更优。

与均质膜相比，这表明所制备材料具有足够的刚性。 HPM -2080-X的显著更高延展性归因于e-PTFE层的柔性特性，而 HPM -20100-WX的断裂伸长率低于均质膜则与刚性PPS网状结构相关。在80°C水浴中浸泡12小时后，所有膜的抗拉强度均有所下降；然而 HPM -20100-WX变体仍保持最高的抗拉强度。综上所述，两种复合膜均具备令人满意的机械强度。支撑层与氢气重整催化剂铂的引入并未影响膜的机械完整性，这支持了其适用于全电池组装的适用性。

表2.水合与脱水条件下膜的拉伸强度及断裂伸长率*

康迪 离子	膜	拉伸 强度 (兆帕)	伸长率 折算率 (%)
脱氢酶活 性	N117	23.28	91.30
	N115	16.48	203.84
	NR212	16.30	358.33
	HPM-2080- X	25.89	265.98
	HPM-2010 0-WX	51.68	7.78
水螅毒	N117	13.49	224.53
	N115	14.99	359.05
	NR212	14.07	299.54
	HPM-2080- X	14.07	300.84
	HPM-2010 0-WX	22.04	14.98

*水合膜通过在80°C超纯水中浸泡12小时获得。

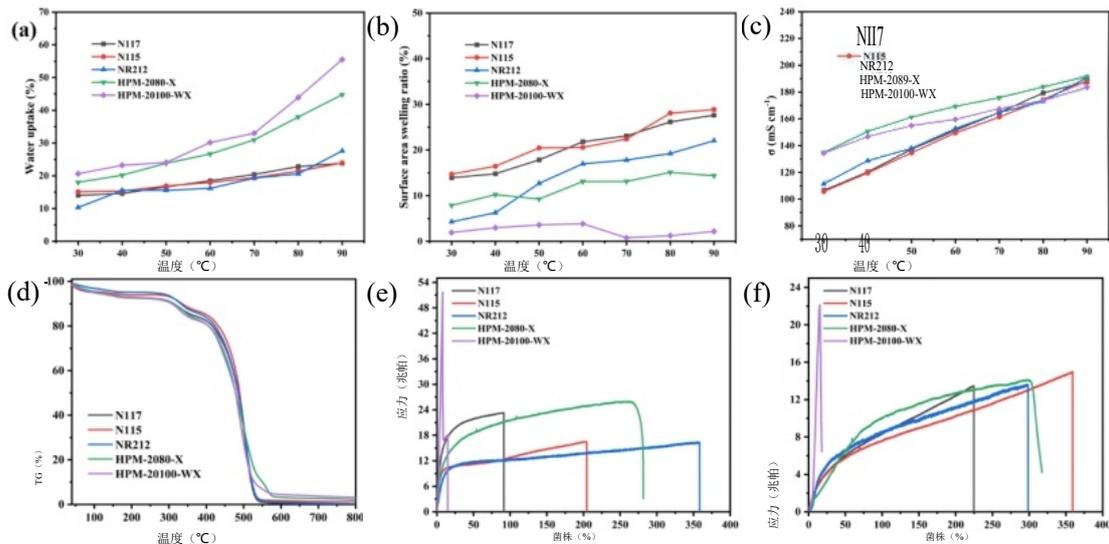


图2.(a)水摄取, (b)表面地区肿胀 (c)比值, (d)电导率, (e)热重分析(TG)曲线, (f)拉伸强度: 分别针对均质膜(N117、N115和NR212)与复合膜(HPM -2080-X和 HPM -20100-WX)的干燥膜和水合膜的拉伸强度。

3.3 影响氢气膜渗透的因素

分析膜氢跨膜行为的前提是深入理解其控制因素。气体跨膜的主要机制包括扩散和对流。对于质子交换膜而言, 氢跨膜主要受扩散作用影响。影响氢跨膜的关键因素包括膜厚度、阴极氢气压力、氢溶解度、电流密度以及膜内氢扩散系数(公式11和12) [44,45]。

$$N_{H_2}^{diff} = D_{H_2}^{eff} \frac{c_{H_2}^{cat}}{\delta_{mem}} \#(11)$$

$$c_{H_2}^{cat} = f(p_{H_2}^{cat}, S_{H_2}, k_L, i) \#(12)$$

这里 $N_{H_2}^{diff}$ 代表氢气交叉通量; $D_{H_2}^{eff}$ 代表膜内氢的有效扩散系数; $c_{H_2}^{cat}$ 表示阴极处的氢浓度, 该浓度被视为阴极氢气压力的函数 $p_{H_2}^{cat}$ 氢溶解度 S_{H_2} 、传质系数 k_i 和电流密度 i ; δ_{mem} 为膜内气体扩散路径长度。

基于上述讨论的各种影响因素, 在不同条件下测定了组装有膜的电池性能及其相应的阳极氢含量。

膜类型——根据菲克定律, 气体渗透通量与扩散路径长度成反比。在质子交换膜(PEM)水电解槽中, 该扩散路径

长度对应质子交换膜的厚度[46,47]。对不同厚度膜（N117、N115和NR212）的对比分析表明，在图3所示相同工作温度下，膜厚度增加会导致电池性能下降和膜电极组件的欧姆电阻升高。同时，阳极氢含量和氢跨膜通量均降低，这与理论预测一致。N115和N117观察到的相似 H_2 -in- O_2 %水平表明，超过一定厚度后，氢跨膜通量的减少逐渐减小甚至趋于饱和。这一现象归因于在如此厚的均质膜中，氢跨膜速率主要受膜表面界面传质阻力控制，而非体扩散阻力，后者具有厚度-依赖性[48]。因此，膜的设计应寻求膜欧姆电阻与氢气渗透之间的平衡，重点在于制造过程中选择合适的膜厚度。

对于复合膜而言，HPM -2080-X膜因其厚度减小，相较于N115膜能降低组装电池的欧姆电阻。因此在80°C和2V条件下，其电流密度达到 $3.7A\ cm^{-2}$ ，优于N115膜的 $3.1A\ cm^{-2}$ 。值得注意的是，尽管结构更薄，但通过整合支撑层和氢气重组催化剂，HPM -2080-X膜有效抑制了氢气渗透，使得阳极氢含量低于N115膜（图S4）。与HPM -2080-X相比，采用较厚HPM -20100-WX膜组装的电池表现出意外降低的欧姆电阻。这可能归因于多层电子级聚四氟乙烯（e-PTFE）层会阻碍质子传输，而大孔聚苯硫醚（PPS）支撑层则不存在此类限制[49,50]。因此，采用HPM -20100-WX的全电池性能更优，在80°C和2V条件下电流密度达 $4.5A\ cm^{-2}$ ，接近NR212的 $4.6A\ cm^{-2}$ 。此外，该膜在整个电流密度范围内表现出显著更低的阳极氢含量，甚至低于N117膜。在假设阳极无氢消耗的前提下，将阳极氢含量转换为氢跨膜通量后，明显显示复合膜表现出显著较低的表观氢通量。

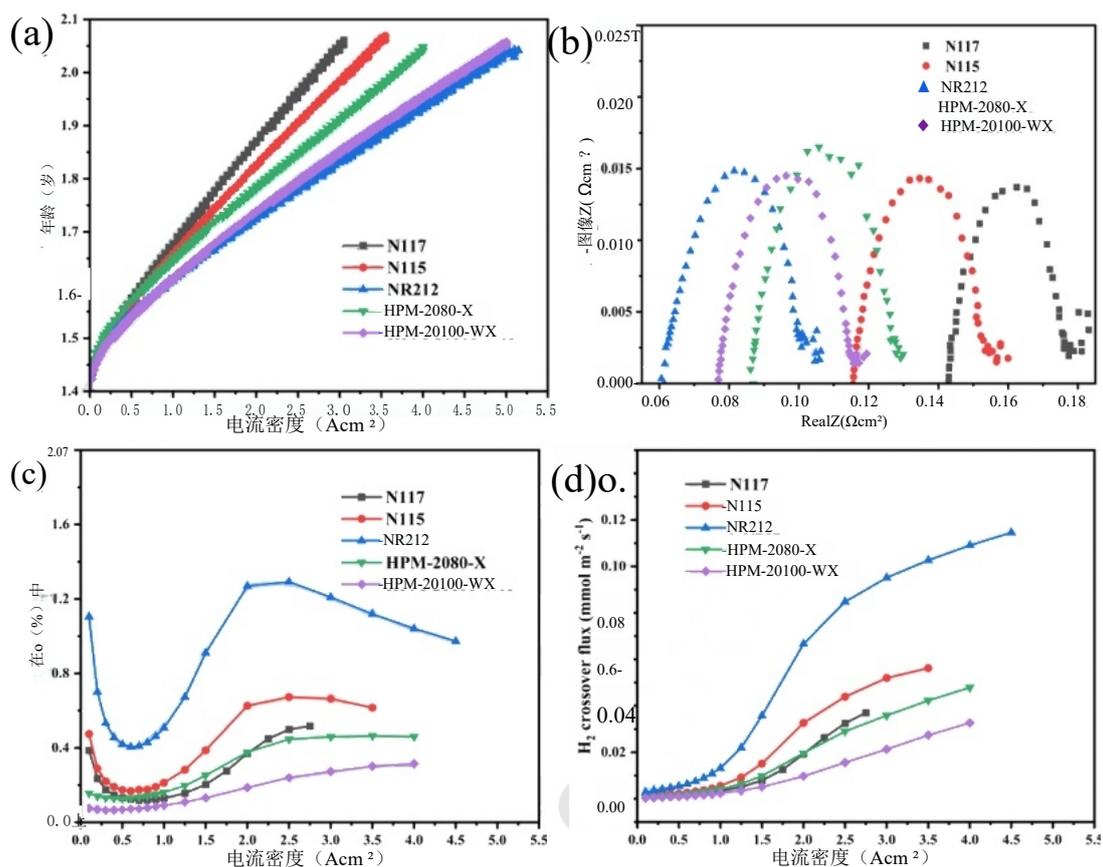


图3.(a)电流-电压曲线, (b)1A·cm⁻²下的奈奎斯特图, (c)阳极氢含量, 以及(d)在80°C、1巴绝对压力下, 使用不同膜组装的水电解槽的氢渗透通量随电流密度的变化

温度——温度对氢扩散系数和膜内溶解度均产生显著影响, 从而影响氢气渗透[19,51,52]。跨温度对比分析显示, 所有膜的阳极氢含量均随温度升高而持续增加。这一趋势可归因于高温下 PFSA 聚合物溶胀程度增强, 从而促进氢扩散通道的形成[47]。与此同时, 膜内氢扩散系数随温度升高而增加[52], 表明电解槽运行过程中氢扩散速率加快。

在0 bar平衡操作条件下, 阴极氢气压力可视为恒定。然而, 阴极溶解氢浓度会随电流密度增加而升高[44]。如图4所示, 所有膜的阳极氢含量在电流密度低于0.5 A cm⁻²时均出现下降。这种初始下降归因于氧通量增加导致渗透氢被稀释。当电流密度超过0.5 A cm⁻²时, 趋势发生逆转, 观察到阳极氢含量上升。该增长与阴极(氢气)侧质量传输条件的改变相关: 更高的氢气生成速率提升了其在阴极催化剂层中的溶解度。与此同时, 气体扩散层的压缩作用

在运行电流作用下，膜的孔隙率和渗透率会降低。这种传输性能的下降会降低有效传质系数并增加局部氢过饱和度[53,54]，这种耦合作用会加速氢气的渗透速率。当电流密度超过2安培·厘米²时，阳极氢含量通常趋于稳定甚至下降，这可能是由于膜温度变化和阴极催化剂层内饱和效应的影响。对不同厚度膜在60°C下进行的奈奎斯特图和DRT曲线综合分析（图S5）显示，随着电流密度的增加，传质极化显著增强。这一趋势与0.5-2安培·厘米²范围内膜的阳极氢含量上升现象高度吻合。较厚的膜在高电流密度下表现出更显著的传质极化增强，这与高电流密度运行时氢渗透速率变化速率的改变相一致。这些研究结果表明，膜材料的合理设计应着重抑制 PFSA 的过度膨胀以降低氢扩散系数，同时解决质量传递极化问题以缓解氢跨膜迁移的增加。此类策略对于拓展水电解槽的安全工作电流密度范围至关重要。

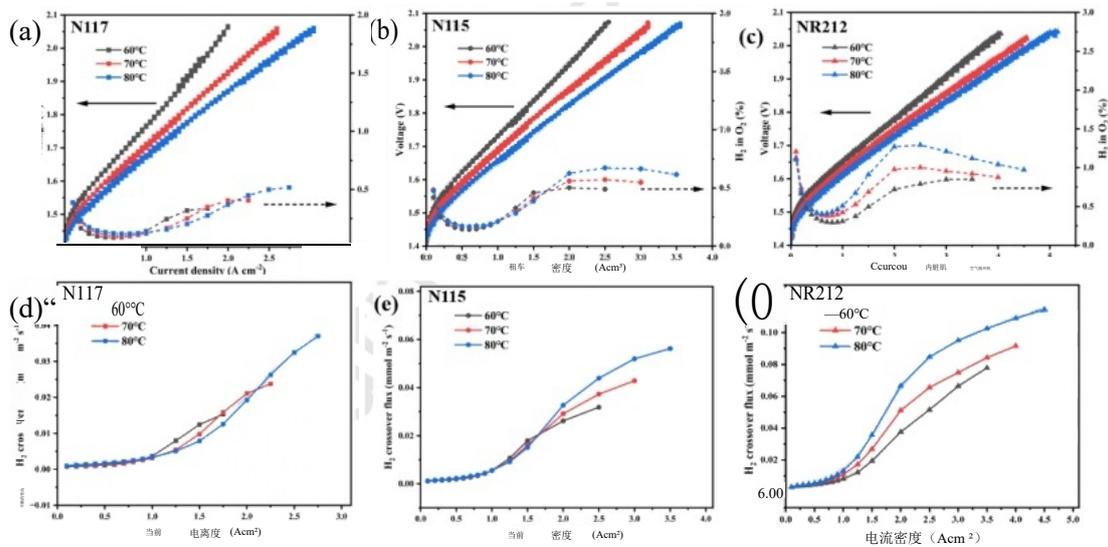


图4. (a)-(c)为电流密度与阳极氢含量的I-V曲线及对应关系；(d)-(f)为分别采用N117、N115和NR212膜组装的水电解槽在60°C、70°C和80°C、1巴绝对压力下运行时，氢气跨膜通量随电流密度的变化曲线。

为系统比较均质膜与复合膜在不同温度下的氢气渗透行为，我们采用相同工艺制备复合膜质子交换膜（MEA），并组装成完整电解槽。在60°C、70°C和80°C常压条件下对电解槽进行测试，测得其I-V极化曲线及阳极氢含量，结果如图5所示。与均质膜类似，两种膜均表现出相似的氢气渗透特性。

复合膜的阳极氢含量呈现稳定变化趋势：随着电流密度增加，氢含量先下降后上升，最终趋于稳定。这一现象证实复合结构并未改变 PFSA 基体的氢跨膜机制。实际上，氢跨膜效率的降低主要源于渗透氢在复合层的催化氧化作用。此外，60°C下测得的奈奎斯特图和 DRT 曲线（图S6）表明，采用微孔支撑层并减薄膜厚，能有效抑制高电流密度下的质量传输极化现象。

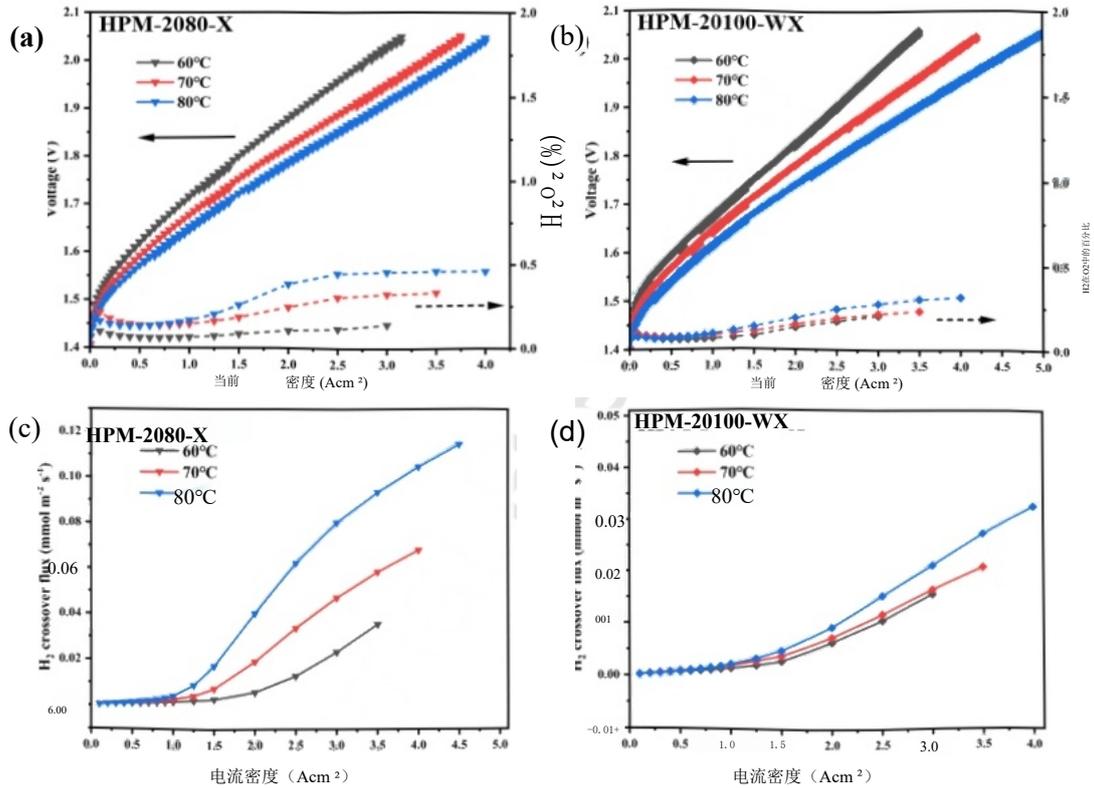


图5。(a)(b)I-V曲线及相应阳极氢含量随电流密度变化曲线；(c)(d)氢气交叉通量随电流密度变化曲线，分别对应采用 HPM -2080-X和 HPM -20100-WX膜组装的水电解槽，在 60°C、70°C和80°C、1巴绝对压力下运行时的实验结果

压力条件——为比较不同压力条件下的性能差异，本研究选用水电解中常用的N115膜进行加压测试。因此，系统性研究仅针对N115膜展开，通过测量电池性能和阳极氢含量随电流密度的变化，评估了五个不同压力工况下的表现（图6）。

对于N115膜在压差操作下，增加阴极压力会导致在相对低电流密度区域 (<1.5 Acm²) 的电池电压升高，而在高电流密度区域电压保持基本恒定甚至降低。

在密度区域 ($>1.5 \text{ A cm}^{-2}$) 内, 与平衡压力操作相比, 较高压力下电池的总电压始终高于常压状态。根据能斯特方程, 阴极或阳极压力的增加都会导致热力学平衡电压升高 (方程13)。然而在差压操作条件下, 当电流密度较高时观察到的电压下降现象, 与质量传输过电位的降低密切相关[55]。

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \sqrt{a_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) = E_{rev}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_0^{3/2}} \right) \quad \#(13)$$

这里, E_{rev}^0 代表标准可逆电势。对于液态水, 活度 a_{H_2O} 取为1, 而气态物质的活度则表示为它们的分压与标准压力 p_0 (1巴绝对压力) 的比值。

根据公式10的推导结果, 将测量的阳极氢含量转换为氢跨膜通量后发现, 氢跨膜量随压力升高而增加, 且在压差模式下这种效应比平衡压力条件更为显著。该现象可归因于高压差环境下膜内水渗透性增强及水通道结构改变, 从而促进对流式氢跨膜 [56,57]。两种膜在测试结果中均呈现相似趋势。值得注意的是, 在所有加压条件下 (包括压差和平衡压力模式), 阳极氢含量均随电流密度增加而降低。这表明加压对氢跨膜的影响超过了质量传递效应。不同压力下的实验结果表明, 通过 PFSA 膜的氢跨膜量随压力升高而增加, 尤其在压差操作模式下表现尤为明显。因此, 必须根据实际电池运行中预期的压力差, 对膜结构设计和氢气重整催化剂的负载进行优化。

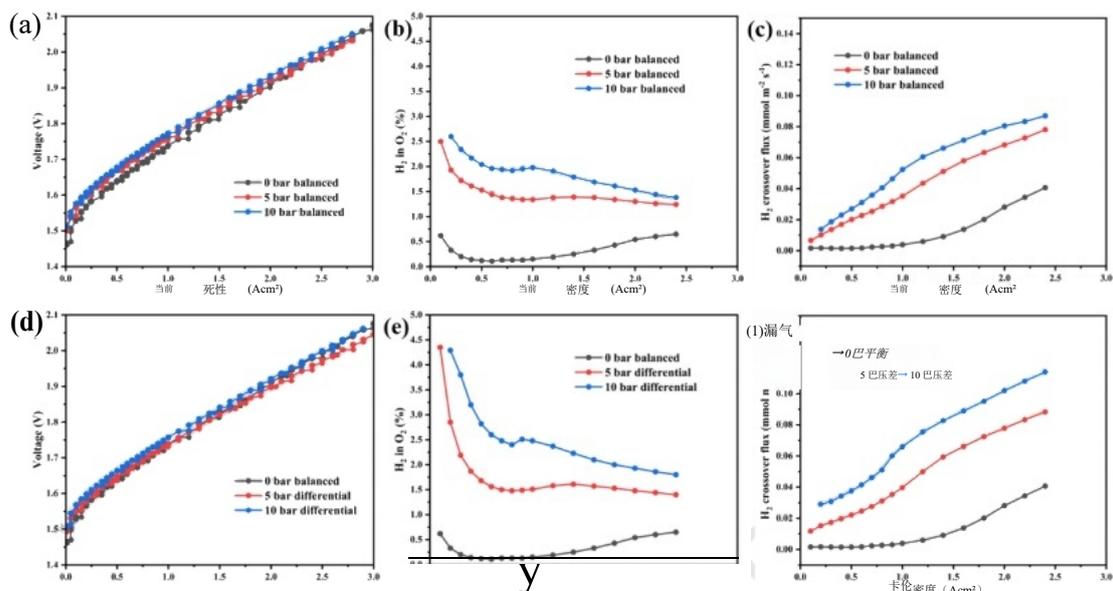


图6. (a) I-V 曲线, (b) 阳极氢含量, (c) 氢跨膜通量随电流密度的变化关系, 实验条件为60°C、平衡压力下的N115膜;

(d) I-V 曲线、(e) 阳极氢含量及(f) 氢跨膜通量随电流密度的变化关系, 实验在60°C 差压条件下进行, 使用N115膜。

在加压条件下, 氢气通过均相膜的渗透量显著增加, 这严重限制了其应用范围。

例如, N115膜在60°C、10巴压差操作时, 整个电流密度范围内的H₂-O₂%超过2%——考虑到氢气在氧气中的爆炸极限为4%, 而安全操作通常要求浓度低于2%, 这一数值已达到临界阈值。

关于不同压力条件下的评估, 由于NR212膜(50 μm)在压力下极易失效, 存在安全隐患, 故未将其纳入加压测试。为深入比较均质膜与复合膜在严苛条件下的氢渗透行为, 我们分别在80°C下对N117、N115、HPM-2080-X和HPM-20100-WX膜进行了0 bar平衡压力、5 bar和10 bar压差条件下的I-V曲线及阳极氢含量测试(图7)。I-V曲线显示, HPM-2080-X膜的性能随压差增加显著下降, 而HPM-20100-WX膜的性能衰退程度也较N115更为明显。结合复合膜的奈奎斯特图与DRT曲线(图S7), 高压差下欧姆电阻的增加主要归因于支撑层与聚合物基体界面处细微形变导致的质子传导路径改变(图S8)。

尽管加压引发的结构变化会降低复合膜的性能，但并未显著增加氢气渗透。与均质膜相比，复合膜在低电流密度下展现出显著更低的阳极氢含量。在80°C和10巴的严苛工况下，均质膜电池在0.1安培·厘米²时均超过4%的爆炸阈值，而 HPM -2080-X和 HPM -20100-WX膜电池分别保持1.44%和0.98%的极低氢氧混合气体含量——均远低于2%的安全阈值。虽然界面形变会提升欧姆阻抗，但支撑层能有效抑制大面积内膨胀，从而避免形成可能引发氢气渗透的扩展离子通道。此外，铂层促进的催化氢气重组反应仍保持化学稳定性，且受物理压缩影响微乎其微（图S9）。加压测试结果明确证实，复合膜能有效降低阳极氢含量，使电池在更高压力下更宽的电流密度范围内安全运行。但需注意，加压时欧姆电阻的增加值得重视。若要实现更高压力下的运行，必须重点提升复合膜的结构稳定性。

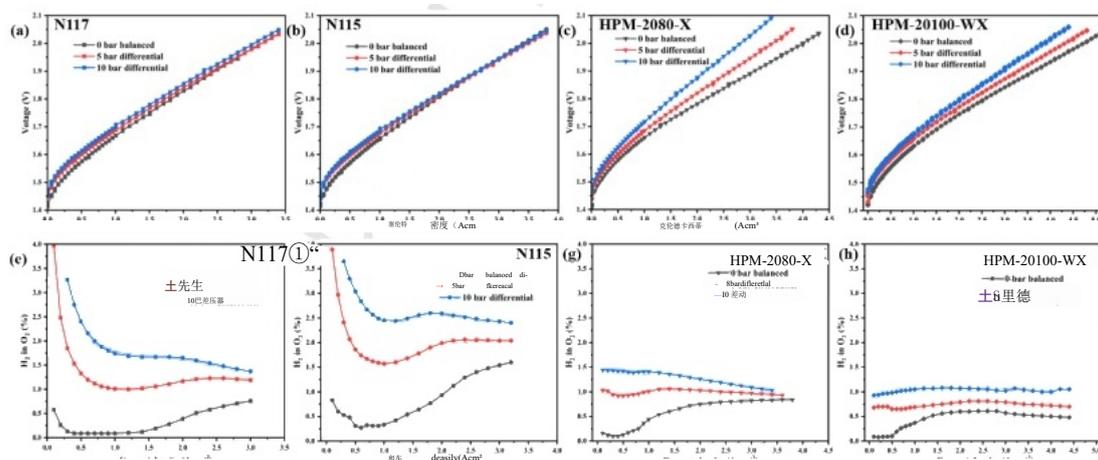


图7.在80°C不同压力下，N117、N115、HPM -2080-X和 HPM -20100-WX膜的电化学性能与氢渗透行为：(a)-(d)电流-电压曲线；(e)-(h)阳极氢含量随电流密度变化曲线。

3.4 不同膜电解槽的安全运行范围

通过整合80°C不同压力下获得的性能与氢气渗透数据，确定了采用N117（灰色）、N115（红色）、HPM -2080-X（绿色）和 HPM -20100-WX（紫色）膜电解槽的理论安全运行电流密度范围，如图8所示。这些运行窗口为

根据Babic等人[58,59]制定的标准定义，其中下限由2%氢氧混合气体安全阈值设定，上限对应74%的最低电压效率（相当于2V电池电压）。需注意的是，某些配置的下限受限于氢氧混合气体测量的初始电流密度（ 0.1 A cm^{-2} ）。

如图8所示，两种极限标准对 PEMWE 的安全运行区间都设定了严格限制。随着压力升高，均质膜的运行窗口持续收窄。值得注意的是，N115膜在10巴压差下未表现出安全电流密度，这表明工业应用中若要在更高压力下运行，必须采用集成氢气重组层和优化的膜电极组件结构来降低阳极氢含量。尽管复合膜在压力作用下欧姆电阻增大会逐渐降低其上限运行区间，但 HPM -20100-WX膜（紫色）在四种膜中始终保持着最宽的运行窗口。这种优异性能源于该膜的双重优势：其重组层确保在低电流密度下阳极氢含量保持较低水平，而复合结构则降低了欧姆电阻，从而支持更高电流密度下的运行。在设计低氢渗透性质子交换膜时，未来必须更加注重结构稳定性，以避免在加压条件下欧姆电阻显著增加。此外，虽然本研究测试的复合膜主要通过氢气复合来降低阳极氢含量，但这种方法本身并不能提升电压效率。因此，未来研发应聚焦于在保持加压性能的同时降低膜基质的固有氢渗透性，从而协同提升电池电压效率和运行安全性。

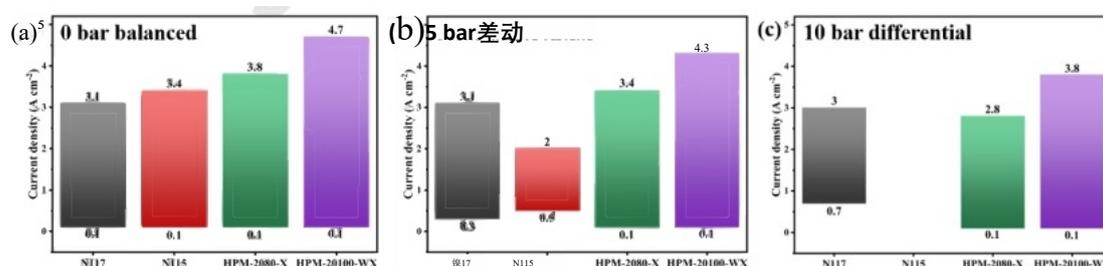


图8. N117、N115、HPM -2080-X和 HPM -20100-WX膜在80°C下阴极压力为(a)0 bar、(b)5 bar和(c)时的安全工作电流密度窗口

10 bar。可行的操作工况（阴影部分）由氢氧混合气体含量低于2%（下限）和电压效率超过74%（上限）所限定。电流密度范围的确定遵循参考文献[58]中的方法。

4 结论

本研究系统阐明了 PEMWE 中不同工况下均质膜与复合膜在氢气渗透行为上的根本差异。对于均质膜而言，氢气渗透与膜厚呈反比关系；然而这种屏障性能的提升是以牺牲质子传导性为代价的。相比之下，复合膜通过支撑层机械抑制膜膨胀，同时保持高质子传导性。与此同时，集成的氢气重组层显著降低了阳极处的氢气含量。值得注意的是，高温普遍加剧所有膜型的氢气渗透，这主要归因于氢扩散系数的增强和膜膨胀压力效应的增加更为关键。特别需要指出的是，与平衡压力工况相比，高差压运行会大幅增加安全风险。

综合性能与安全操作窗口的分析明确表明，在80°C和10巴压差条件下，复合膜比均质膜提供更宽的安全电流密度范围。最佳复合膜 HPM -2080-X实现了0.1-3.8 A cm⁻²的安全操作范围，显著超越了较厚N117膜的0.7-3.0 A cm⁻²范围。这种扩展的操作灵活性对于确保间歇性可再生能源供电时电解槽的稳定安全运行至关重要。总之，采用“支撑层+复合层”结构的质子交换膜，是同时满足效率与安全要求的最佳策略，从而实现高性能、耐久的水电解系统。未来技术发展应聚焦两大目标：一是提升复合膜在高压条件下的结构稳定性与长期耐久性，二是设计具有天然低氢渗透特性的新型树脂体系以提高整体电池效率。

致谢

本研究获得以下项目资助：国家重大科学基金（2022YFB4002100）、国家自然科学基金（22090030）以及榆林清洁能源研究院能源革命科技计划（E412010301）。同时，我们衷心感谢辽宁省电解制氢工程研究中心、大连电解制氢重点实验室和榆林电解重点实验室的鼎力支持。

感谢Kewell Technology Co., Ltd.和上海海普科技有限公司对本研究的支持。此外,作者还要感谢科学指南针网站(www.shiyanjia.com)的冯明旭先生在SEM分析方面提供的宝贵帮助。

参考文献

- [1] P. Xia, G. Lu, B. Yuan, Y. Gong, H. Chen, 考虑低碳能源技术创新的中国低碳电力转型路径分析, 应用科学 15 (2025) 340.<https://doi.org/10.3390/app15010340>。
- [2] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford, 氢气生产与利用综述: 挑战与机遇, 《国际氢能期刊》47卷(2022年)26238–26264页。<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>。
- [3] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, 氢气生产过程的比较概述, 可再生与可持续能源评论 67 (2017) 597–611.<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>。
- [4] P.米莱特、R.恩加梅尼、S.A.格里戈里耶夫、N.姆本巴、F.布里塞特、A.兰贾巴里、C.埃蒂万特, 《PEM水电解槽: 从电催化到堆叠开发》, 《国际氢能期刊》第35卷(2010年)5043-5052页。<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.015>。
- [5] S. A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, 水电解科学与技术的现状、研究趋势及挑战, 国际氢能期刊 45 (2020) 26036–26058.<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>。
- [6] J. Zheng、X. Liu、P. Xu、P. Liu、Y. Zhao、J. Yang, 《高压气态氢储存技术的发展》, 《国际氢能期刊》第37卷(2012年), 第1048-1057页。<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.125>。
- [7] M.N.I. Salehmin、T. Husaini、J. Goh、A.B. Sulong合著的《高压质子交换膜水电解器: 绿色低碳低成本制氢技术挑战与缓解策略综述》, 发表于《能源转换与管理》2022年第268卷第115985页<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115985>。
- [8] S. Bin、Z. Chen、Y. Zhu、Y. Zhang、Y. Xia、S. Gong、F. Zhang、L. Shi、X. Duan、Z. Sun, 《高压质子交换膜水电解: 制氢技术的现状与挑战》, 《国际氢能期刊》67卷(2024年)390-405页。<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.188>。
- [9] S. A. Grigoriev、V. I. Porembskiy、S.V. Korobtsev、V.N. Fateev、F. Aupretre、P. Millet, 《高压质子交换膜水电解及其相关安全问题》, 《国际氢能期刊》第36卷(2011年), 第2721-2728页。<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.058>。

- [10] S. A. Grigoriev, P. Millet, S.V. Korobtsev, V. I. Porembskiy, M. Pepic, C. Etievant, C. Puyenchet, V.N. Fateev, 《高压聚合物电解质膜水电解的氢安全问题》, 《国际氢能期刊》第34卷(2009年) 5986–5991页。 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.047>。
- [11] J. Dang, J. Zhang, X. Deng, S. Yang, B. Liu, X. Zhu, Y. Li, F. Yang, M. Ouyang, 高压质子交换膜电解槽的氢气渗透测量与耐久性评估, 《电源杂志》563卷(2023年)232776页。 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232776>。
- [12] A. Jung, J. Oh, K. Han, M.S. Kim, 聚合物电解质膜燃料电池在不同电流密度下的氢气交叉实验研究, 《应用能源》175卷(2016年) 212-217页。 <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.016>。
- [13] P. Trinke, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, 《电流密度对质子交换膜水电解槽氢渗透的影响》, 《国际氢能期刊》第42卷(2017年), 14355–14366页。 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.231>。
- [14] L. Tian, M. Wang, G. Liao, Y. Sun, Y. Chen, Y. Hu, Z. Lu, 高磺化聚苯并恶嗪质子交换膜具有尺寸稳定性和低氢渗透性用于水电解, 化学工程杂志 517 (2025) 164596. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.164596>。
- [15] S. Kim, J. Song, B.T. Duy Nguyen, J. Lee, J. Seong, S. Nam, S. So, J.F. Kim, 获取水合离子交换膜的可靠氢跨膜数据以阐明离子传导通道形态, 《化学工程杂志》471卷(2023年) 144696页。 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144696>。
- [16] T.T. Phan, S.-K. Kim, J. Islam, M.-J. Kim, J.-H. Lee, 不同膜厚度聚合物电解质膜水电解槽的降解分析, 《国际氢能期刊》第49卷(2024年) 875-885页。 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.274>。
- [17] H. Ito, N. Miyazaki, M. Ishida, A. Nakano, 《质子交换膜电解过程中的氢气交叉渗透与消耗》, 《国际氢能期刊》第41卷(2016年), 第20439–20446页。 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.119>。
- [18] J. Peron, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, Nafion® NR-211膜在质子交换膜燃料电池中的性能, 膜科学杂志 356 (2010) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.03.025>。
- [19] S.S. Kocha, J. Deliang Yang, J.S. Yi, 气体渗透特性及其在质子交换膜燃料电池中的应用, AIChE Journal 52 (2006) 1916–1925. <https://doi.org/10.1002/aic.10780>。
- [20] M. Mukaddam, E. Litwiller, I. Pinnau, 《气体吸附、扩散与渗透》

Nafion, 《大分子》49卷(2016年)280-286页。 <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02578>。

[21] S. Fahr, F.K. Engel, S. Rehfeltdt, A. Peschel, H. Klein, 《质子交换膜电解中交叉现象及缓解措施的概述与评估》, 《国际氢能期刊》第68卷(2024年)第705-721页。
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.248>。

[22] Z. Zhang, A. Baudy, A. Testino, L. Gubler, PEM水电解中阴极催化剂层设计以降低铂负载量和氢气交叉, ACS应用材料与界面 16 (2024) 23265–23277. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01827>。

[23] M. Stahler, A. Stahler, F. Scheepers, M. Carmo, W. Lehnert, D. Stolten, 《多孔传输层压缩对质子交换膜水电解中氢渗透的影响》, 《国际氢能期刊》第45卷(2020年)第4008-4014页。 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.016>。

[24] I. Kang, W.-J. Choi, H.Y. Jeong, C.J. Lee, S. So, D.M. Yu, S.J. Yoon, H. Kang, D.-W. Kim, K.-H. Oh, 阴极墨水配方对质子交换膜水电解槽氢气渗透及电池性能的影响, 《电源杂志》614卷(2024年)234978页。 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234978>。

[25] A. Martin, P. Trinke, M. Stahler, A. Stahler, F. Scheepers, B. Bensmann, M. Carmo, W. Lehnert, R. Hanke-Rauschenbach, 《细胞压缩与阴极压力对质子交换膜水电解中氢气交叉的影响》, 《电化学学会杂志》169卷(2022年)014502页。 <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4459>。

[26] R. Qelibari, E.C. Ortiz, N. van Treel, F. Lombeck, C. Schare, A. Munchinger, N. Dumbadze, G. Titvinidze, C. Klose, S. Vierrath, 74 μm PEEK增强磺化聚苯砜膜用于稳定水电解, 其气体渗透率和电阻均低于Nafion N115, Advanced Energy Materials 14 (2024) 2303271. <https://doi.org/10.1002/aenm.202303271>。

[27] Y. Xing, L. Liu, Z. Li, Y. Li, Z. Fu, H. Li, 《质子交换膜燃料电池中ePTFE增强膜电极组件的性能》, 《能源燃料》36卷(2022年)11177–11185页。 <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01974>。

[28] 刘立、付志、邢勇、李勇、周晓、李哲、李浩, 采用反向膜沉积工艺制备双层ePTFE增强膜电极组件用于高性能耐用质子交换膜燃料电池, ACS应用材料与界面 15 (2023) 30281–30293. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c04802>。

[29] 黄H、李J、钟Z、范J、李H, 用于提高水电解气体渗透性和耐久性的超支化酸碱交联质子交换膜, 《化学工程杂志》515卷(2025年)163824页。

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163824>。

[30] S. Garbe, U. Babic, E. Nilsson, T.J. Schmidt, L. Gubler, 《通讯——用于聚合物电解质水电解中气体交叉抑制的Pt掺杂薄膜》, 《电化学学会杂志》166卷(2019年)F873–F875页。 <https://doi.org/10.1149/2.0111913jes>。

[31] S. Garbe, E. Samulsson, T.J. Schmidt, L. Gubler, 气体渗透抑制用铂掺杂膜在聚合物电解质水电解中的比较研究, 电化学学会杂志 168 (2021) 104502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2925>。

[32] C. Klose, P. Trinke, T. Bohm, B. Bensmann, S. Vierrath, R. Hanke-Rauschenbach, S. Thiele, 用于降低质子交换膜水电解中阳极氢含量的铂重组粒子膜间层, 电化学学会杂志 165 (2018) F1271–F1277. <https://doi.org/10.1149/2.1241814jes>。

[33] J. Peron, Y. Nedellec, D.J. Jones, J. Roziere, 《燃料电池在高电位运行时基于Nafion®的膜电极组件中铂的溶解、迁移和沉淀效应》, 《电源杂志》185卷(2008年)1209-1217页。 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.098>。

[34] P. Ren, P. Pei, Y. Li, Z. Wu, D. Chen, S. Huang, 质子交换膜燃料电池在典型汽车运行条件下的降解机制, 能源与燃烧科学进展 80 (2020) 100859. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100859>。

[35] Z. 张、Z. 汤、F. 邱、J. 王、H. 杨、J. 李、B. 梅切里、A. 德皮法尼奥、T. 奥、F. 陈、X. 马, 具有定制化界面氢键网络的磺化聚砜复合膜用于高效质子交换膜水电解, 《膜科学杂志》722卷(2025年)123885页。 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2025.123885>。

[36] H. Li, Z. Lyu, M. Han, 噪声电化学阻抗谱的等效电路模型鲁棒快速估计, *Electrochimica Acta* 422 (2022) 140474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140474>。

[37] 李宇、蒋宇、邓杰、邓旭、刘波、马杰、杨峰、欧阳明、沈鑫, 《弛豫时间分布法在聚合物电解质膜水电解槽中的应用》, 《化学工程学报》451卷(2023年)138327页。 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138327>。

[38] A.-L. Chan, H. Yu, K.S. Reeves, S.M. Alia, 《通过质子交换膜电解槽弛豫时间分布识别电化学过程》, 《电源杂志》628卷(2025年)235850页。 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235850>。

[39] D. 阿巴斯、A. 马丁、P. 特林克、M. 比尔林、B. 本斯曼、S. 蒂勒、R. 汉克-劳申巴赫、T. 博姆, 《PEMWE膜中重组催化剂负载对阳极氢含量还原的影响》, 《电化学学会杂志》169卷(2022年)124514页。

<https://doi.org/10.1149/1945-7111/aca6a0>。

[40] 纳夫龙XL复合膜的结构/性能关系, 《膜科学杂志》516卷(2016年)123-134页。

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.004>。

[41] J. Han, Z. Wang, L. Fan, C. Tongsh, Y. Xu, Q. Du, K. Jiao, 最新质子交换膜的面内与面外质子电导率与平衡含水量的相关性研究, *Advanced Functional Materials* n/a (n.d.) e13442. <https://doi.org/10.1002/adfm.202513442>.

[42] H.-J.李、M.K.赵、Y.Y.乔、K.-S.李、H.-J.金、E.赵、S.-K.金、D.亨肯斯迈尔、T.-H.林、J.H.张, 《TGA 技术在分析 PEMFC MEA成分与结构降解中的应用》, 《聚合物降解与稳定性》97卷(2012年)1010-1016页。 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.016>。

[43] S.H. De Almeida、Y.Kawano, Thermal Behavior Nafion Membranes, 《Thermal Analysis 与热量学杂志》58卷(1999年)569-577页。 <https://doi.org/10.1023/A:1010196226309>。

[44] M. Schalenbach、M. Carmo、D.L. Fritz、J. Mergel、D. Stolten, 《加压质子交换膜水电解:效率与气体渗透》, 《国际氢能期刊》第38卷(2013年), 第14921-14933页。 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.013>。

[45] P. Trinke, P. Haug, J. Brauns, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, T. Turek, PEM与碱性水电解中的氢交叉:机制、直接比较及缓解策略, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F502-F513. <https://doi.org/10.1149/2.0541807jes>。

[46] M. Schalenbach, T. Hoefner, P. Paciok, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten, Nafion气体渗透研究。第一部分:实验测量, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 25145-25155。 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04155>。

[47] M. Schalenbach, M. A. Hoeh, J.T. Gostick, W. Lueke, D. Stolten, Nafion气体渗透研究(第二部分:电阻网络模型), 《物理化学C辑》第119卷(2015年)25156-25169页。 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04157>。

[48] M. Suermann, T.J. Schmidt, F.N. Buchi, 高压水电解中的过电位分析, 会议摘要 MA2016-02 (2016) 2407. <https://doi.org/10.1149/MA2016-02/38/2407>。

[49] F. Liu、B. Yi、D. Xing、J. Yu、H. Zhang, 《用于燃料电池应用的Nafion/PTFE复合膜》, 《膜科学杂志》212卷(2003年)213-223页。 [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00503-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00503-3)。

[50] 张敏、xi、王立、穆振、王瑞、谢庆、李振、张敏, 基于新型三维多孔聚苯硫醚基底的高选择性质子交换膜, 《膜科学杂志》732卷(2025年)124290页。 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2025.124290>。

[51] S. Kim, B.T.D. Nguyen, H. Ko, M. Kim, K. Kim, S. Nam, J.F. Kim, 湿膜水电解系统中氢气交叉的精确评估, 国际氢能期刊 46 (2021) 15135–15144. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.040>.

[52] T. Sakai, H. Takenaka, E. Torikai, 干燥与水合纳菲翁中的气体扩散, 《电化学学会杂志》133卷(1986年)88-92页。 <https://doi.org/10.1149/1.2108551>。

[53] R. Omrani, B. Shabani, 质子交换膜电解槽中的氢气交叉: 电流密度、压力、温度和压缩的影响, 《电化学学报》377卷(2021)138085页。 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138085>。

[54] A. Martin, P. Trinke, M. Stahler, A. Stahler, F. Scheepers, B. Bensmann, M. Carmo, W. Lehnert, R. Hanke-Rauschenbach, 《细胞压缩与阴极压力对质子交换膜水电解中氢气交叉的影响》, 《电化学学会杂志》169卷(2022年)014502页。 <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4459>。

[55] S. A. Grigoriev, V. I. Porembsky和V.N. Fateev在《国际氢能期刊》2006年第31卷第171-175页发表论文《质子交换膜电解法纯制氢用于氢能生产》, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.038>。

[56] P. Trinke, B. Bensmann, S. Reichstein, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, 压力与温度对不对称压力条件下运行的质子交换膜水电解槽氢渗透的影响, ECS Trans. 75 (2016) 1081–1094. <https://doi.org/10.1149/07514.1081ecst>。

[57] M. Bernt, H. A. Gasteiger, IrO₂/TiO₂电极中离子聚合物含量对质子交换膜水电解器性能的影响, 《电化学学会杂志》163卷(2016年)F3179页. <https://doi.org/10.1149/2.0231611jes>。

[58] U. Babic, M. Suermann, F.N. Buchi, L. Gubler, T.J. Schmidt, 《关键性综述——识别聚合物电解质水电解发展中的关键性空白》, 《电化学学会杂志》164卷(2017年)F387–F399页。 <https://doi.org/10.1149/2.1441704jes>。

[59] C.克洛泽、T.萨特坎普、A.蒙辛格、L.博恩、G.蒂特维尼泽、M.布赖特维瑟、K.克鲁尔、S.维拉特, 《全烃质子交换膜电解质: 兼具低氢渗透与高效率的质子交换膜水电解技术》, 《先进能源材料》第10卷(2020年)1903995页。 <https://doi.org/10.1002/aenm.201903995>。

利益声明

作者声明，其不存在任何已知的可能影响本文所报告工作的竞争性经济利益或个人关系。

作者声明以下可能被视为潜在竞争利益的财务利益/个人关系：

Journal Pre-proof