

# 离子污染对质子交换膜电解制氢的影响研究进展

郭志远<sup>1</sup>, 朱玉婷<sup>1</sup>, 叶青<sup>1</sup>, 胡晓<sup>1</sup>, 宋洁<sup>1</sup>, 徐桂芝<sup>1</sup>, 邓占锋<sup>1\*</sup>, 段方维<sup>2</sup>, 刘芮彤<sup>2</sup>

(1. 国网智能电网研究院有限公司先进输电技术国家重点实验室, 北京市 昌平区 102209;

2. 国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院, 辽宁省 沈阳市 110055)

## Research Progress on the Effect of Ion Pollution on Proton Exchange Membrane Electrolysis for Hydrogen Production

GUO Zhiyuan<sup>1</sup>, ZHU Yuting<sup>1</sup>, YE Qing<sup>1</sup>, HU Xiao<sup>1</sup>, SONG Jie<sup>1</sup>, XU Guizhi<sup>1</sup>, DENG Zhanfeng<sup>1\*</sup>, DUAN Fangwei<sup>2</sup>, LIU Ruitong<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology, State Grid Smart Grid Research Institute Co., Ltd., Changping District, Beijing 102209, China;

2. Electric Power Research Institute of State Grid Liaoning Electric Power Co., Ltd., Shenyang 110055, Liaoning Province, China)

**Abstract:** Proton exchange membrane (PEM) electrolytic hydrogen production is flexible in operation and has excellent adaptability to renewable energy fluctuations. It is a green hydrogen production technology with great development prospects. However, in the actual operation of PEM electrolysis for hydrogen production, there may be ion contamination, which has a great impact on the performance and operating life of the PEM electrolysis stack. In this paper, the source of ion pollution is firstly analyzed. On the one hand, it comes from residual metal cations in water, such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc. On the other hand, trace metal ions may come from chemical or electrochemical corrosion of key materials inside the electrolysis reactor and system water circulation pipelines, such as  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc. Then the effects of different ion contamination on electrolytic performance are reviewed, including ohmic overpotential, cathodic reaction overpotential, and anodic reaction overpotential. Finally, ion pollution mitigation strategies are reviewed to avoid the energy efficiency and cost problems caused by impurity ion pollution during large-scale electrolytic hydrogen production.

**Keywords:** proton exchange membrane electrolysis for hydrogen production; ion pollution; electrolytic performance; overpotential; mitigation strategies

**摘要:** 质子交换膜 (proton exchange membrane, PEM) 电解制氢运行灵活, 具有优异的可再生能源波动适应性, 是极具发展前景的绿色制氢技术。然而, 在实际PEM电解制氢运行过程中, 可能存在离子污染, 对PEM电解堆的性能以及运行寿命产生很大影响。为此, 首先分析了离子污染的来源, 一方面来自水中的残余金属阳离子, 如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等, 另一方面来自电解堆内部关键材料和系统水循环管路因化学或电化学腐蚀产生的痕量金属离子, 如 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等; 然后综述了不同离子污染对电解性能的影响, 包括欧姆过电位、阴极反应过电位与阳极反应过电位; 最后, 综述了离子污染缓解策略, 即如何避免规模化电解制氢过程中杂质离子污染带来的能效和成本问题。

**关键词:** 质子交换膜电解制氢; 离子污染; 电解性能; 过电位; 缓解策略

## 0 引言

随着碳减排需求的日益增长, 绿色制氢技术受到广泛关注<sup>[1]</sup>。与传统碱性电解水制氢技术相比, 质子交换膜 (proton exchange membrane, PEM) 电解制氢具有启动速度快、可调范围宽、操作安全性高、气体纯度高、能量效率高等优点, 是极具发展前景的水电解制氢技术<sup>[2]</sup>。

然而, 在PEM电解水制氢过程中, 膜电极 (membrane electrode assembly, MEA) 组件易受金属阳离子污染而造成性能衰减, 包括 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、

基金项目: 国家电网有限公司科技项目 (均压式固体聚合物制氢单极室电解槽前期研究, 5419-202158329A-0-0-00)。

Science and Technology Foundation of SGCC (Preliminary Research on Unipolar Chamber Electrolyzer for Equalization of Solid Polymer Hydrogen Production, 5419-202158329A-0-0-00)。

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等<sup>[3-6]</sup>，主要原因有以下四个方面：①由于金属阳离子对磺酸基团位点的亲和力高于质子<sup>[7-8]</sup>，电解用水中或金属管路腐蚀产生的金属阳离子会与PEM中的质子进行交换，占据质子传输通道，并且金属离子在PEM中的迁移速率远低于质子，会导致从阳极到阴极的质子传递阻力增加，造成欧姆过电位增加；②金属阳离子在阴极低电位下发生电沉积<sup>[9]</sup>、欠电位沉积<sup>[10]</sup>，覆盖阴极三相反应界面，降低有效活性位点数量，造成阴极过电位增加；③金属阳离子在阴极三相界面发生化学反应，生成导电率低的氢氧化物沉淀<sup>[11]</sup>，增大三相界面反应电阻、催化层与PEM的接触电阻；④金属阳离子在阳极置换三相界面处的质子，导致阳极反应电阻增加<sup>[12]</sup>。本文综述了PEM电解制氢中不同离子的污染来源、污染机制及其毒化程度，并综述了离子污染的缓解策略，即如何避免规模化电解制氢过程中杂质离子污染带来的能效和成本问题。

## 1 污染源研究

目前，电解用水主要来自纯水机制备的去离子水，而 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子是水中存在的固有杂质，是PEM水电解制氢中潜在的阳离子污染源<sup>[12-13]</sup>，可能随电解水循环浓缩富集。此外，电解堆或系统组件（例如双极板、多孔传输层、密封垫圈、水循环金属管路等）因腐蚀而产生一些痕量金属离子<sup>[14]</sup>，也可能导致去离子水污染。

电解堆在长时间运行过程中，金属阳离子在阴极可能发生电沉积、欠电位沉积或反应生成沉淀，残留在电解堆中，影响电解性能。Wei等人<sup>[14]</sup>对电解膜电极恒压1.8 V运行208 h，分析实验前后系统中的水质，结果发现电导率从最初的1.46 mS/cm增大为26.7 mS/cm，利用电感耦合等离子体发射光谱仪（inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES）检测出Si、Na、Ca、Cr、Ni、Fe等元素，具体浓度如表1所示。推测水中Si元素来自纳米 $\text{SiO}_2$ 填充的补水箱，Na、Ca元素浓度增大主要由于循环水中离子富集，Cr、Fe等元素主要是金属管件在水中的微量溶解产生， $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 来自含硫和含氮有机物的氧化。Ahn等人<sup>[15]</sup>发现与PEM接触的硅密封垫圈在长时间运行后发生溶解，污染了催化剂和PEM，导致电解性能降低。Sun等人<sup>[16]</sup>对PEM电解堆进行7800 h耐久性测试，通过电子探针分析发现Ca、Cu和Fe等元素分布在PEM和催化层中，占据质子交换位点，导致欧姆过电

位、阳极和阴极活化过电位增加，分析发现这些金属离子来源于电解用水和电解池部件，如表2所示。由此可见，膜电极中可能残留的阳离子种类很多，这与膜电极测试配套的电解用水、电解系统及其他电解池部件有关，不同金属阳离子对电解性能衰减的影响机制也大不相同。

表1 恒压运行208 h开始和结束时水中的离子种类和浓度  
Table 1 Ion species and concentration in water at the beginning and end of constant pressure operation for 208 h

离子种类	开始时浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	结束时浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
阳离子		
$\text{Si}^{4+}$	0.000 0	0.449 5
$\text{Na}^+$	0.000 7	0.002 5
$\text{Ca}^{2+}$	0.001 4	0.008 1
$\text{Cr}^{3+}$	0.000 8	0.000 7
$\text{Ni}^{2+}$	0.000 3	0.000 0
$\text{Fe}^{3+}$	0.001 5	0.001 2
阴离子		
$\text{SO}_4^{2-}$	0.000 0	1.147 2
$\text{NO}_3^-$	0.000 0	0.906 1
总有机碳量	4.563 0	0.504 8

表2 0 h和7800 h水箱中阳离子的含量  
Table 2 The content of cations in the water tank at 0 h and 7800 h

阳离子	0 h浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	7800 h浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$\text{Ca}^{2+}$	0.044 1	0.070 3
$\text{Cu}^{2+}$	0.005 4	0.057 0
$\text{Fe}^{3+}$	0.002 3	0.011 0

## 2 离子污染影响机制

### 2.1 离子污染对质子传递的影响

在PEM电解水运行时，去离子水通过阳极入水口进入电解堆，水在阳极三相界面发生电化学反应生成质子和氧气，质子通过催化层中的离聚物网络传递至PEM，然后经阴极催化层的离聚物网络，在阴极三相界面发生析氢反应<sup>[17-19]</sup>。在质子传递的过程中，PEM中的纵向传输阻力最大，以25  $\text{cm}^2$ 电解单池在60  $^{\circ}\text{C}$ 工作为例，厚度为127  $\mu\text{m}$ 的N115膜内阻约5.08 m $\Omega$ ，厚度为183  $\mu\text{m}$ 的N117膜内阻约7.32 m $\Omega$ ，在高电流密度条件下，膜电阻约占总电阻的50%以上<sup>[20]</sup>。如果系统中存在金属阳离子，则会进一步增加膜的内阻，导致

电解性能下降<sup>[21]</sup>。对于被相同数量金属阳离子污染的膜, 膜厚度越薄电解性能越差, 这是由于厚膜相对受污染的程度较薄膜低, 因此薄膜对离子污染的敏感性更高<sup>[22]</sup>。

金属阳离子对磺酸基团位点的亲和力高于质子, 会优先占据质子传递通道, 导致质子传递受阻。Kienitz等人<sup>[23]</sup>通过求解PEM中所有阳离子的能斯特-普朗克方程, 发现污染物在膜中的扩散和迁移是导致性能下降的根本原因。Zhang等人<sup>[13]</sup>通过使用 $LR_0(R_1Q_1)(R_{ct}Q_d)$ 等效电路拟合计算 $Na^+$ 污染前后的欧姆电阻变化, 发现欧姆电阻从 $0.21 \Omega \text{ cm}^2$ 增加至 $0.31 \Omega \text{ cm}^2$ ; 对膜电极截面进行电子探针显微分析 (electron probe microanalysis, EPMA), 如图1所示, Na元素存在于PEM与催化层中, 占据了离子交换位点, 导致欧姆电阻增加。Wang等人<sup>[11]</sup>研究了 $Fe^{3+}$ 污染对电解性能的影响, 分析发现 $Fe^{3+}$ 污染后电解堆的欧姆电阻从 $0.235 \Omega \text{ cm}^2$ 增加至 $1.34 \Omega \text{ cm}^2$ , 约占电池性能损失的80%, 因此, 欧姆电阻增大是 $Fe^{3+}$ 污染使电解电压升高的主要原因。

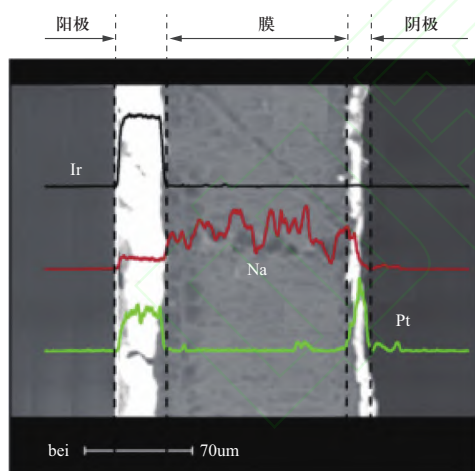


图1  $Na^+$ 污染后膜电极截面EPMA图

Fig. 1 EPMA diagram of membrane electrode cross section after  $Na^+$  pollution

## 2.2 离子污染对阴极三相界面的影响

金属铂由于具有较高的析氢催化活性, 且能够在与PEM接触的强酸环境中稳定存在, 通常作为PEM电解制氢的阴极催化剂<sup>[24-26]</sup>。铂与全氟磺酸树脂构成阴极催化层, 阴极三相界面即为催化层中电子、质子、氢气传输形成的界面。

Kötz等人<sup>[9]</sup>研究了Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、Cd、Sn、Pb等多种元素对酸性电解质中

阴极析氢反应的影响, 发现只有Cu、Mo、Ag、Cd、Sn、Pb对阴极Pt中毒影响较大。当金属以离子形式进入电解堆, 由电解电压和浓度差驱动金属离子通过PEM转移到阴极, 一般通过三种形式发生沉积: ①例如 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 等, 相对于标准氢电极具有正可逆平衡电位, 在阴极三相界面处发生电沉积<sup>[9, 11]</sup>; ②例如 $Sn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等, 相对于标准氢电极具有负可逆电位, 但由于Pt的催化作用, 在催化剂表面发生单层欠电位沉积<sup>[27]</sup>; ③例如 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等, 具有更负的能斯特电位, 不能还原沉积在阴极催化层上, 但它们可能在PEM和阴极催化剂层之间的界面处以氢氧化物的形式沉淀<sup>[3]</sup>。

### 2.2.1 电沉积

金属电沉积的难易程度与沉积金属的性质有关。当金属阳离子可逆平衡电位为正, 在阴极低电位下容易发生沉积还原而生成金属颗粒, 覆盖膜电极三相界面, 减少反应活性位, 析氢催化活性降低, 阴极过电势增大, 进而导致电解电压迅速上升。 $Cu^{2+}$ 的平衡电极电势为+0.337 V, Kötz等人<sup>[9]</sup>将不同浓度的 $Cu^{2+}$ 加入Pt电极, 如图2所示, 在 $100 \text{ mA/cm}^2$ 电流密度下研究析氢过电位随时间的变化。结果表明,  $Cu^{2+}$ 浓度越高, 过电位升高速率越快, 并且单层Cu金属沉积已对性能造成很大的毒化作用, 随着沉积层数增加, 性能衰减至一定程度后趋于稳定。

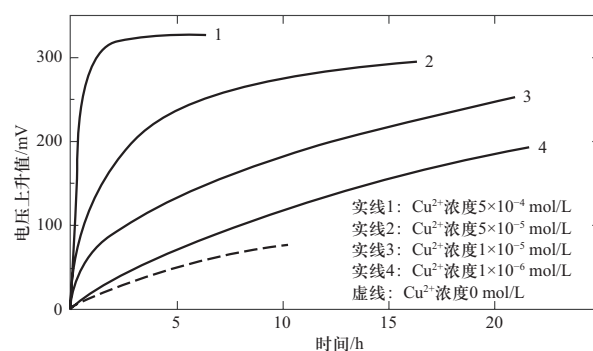


图2  $100 \text{ mA/cm}^2$ 电流密度下不同 $Cu^{2+}$ 浓度污染后析氢过电位随时间的变化

Fig. 2 Variation of hydrogen evolution overpotential with time after pollution with different  $Cu^{2+}$  concentrations at  $100 \text{ mA/cm}^2$  current density

### 2.2.2 欠电位沉积

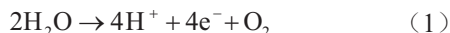
铂催化氢气析出反应不具有选择性, 铂对其他金属离子如镍<sup>[28]</sup>、铅<sup>[6]</sup>等的欠电位沉积也非常敏感。根据Koll-Gerischer模型<sup>[29]</sup>, 阴极催化层基底与沉积金属之间的功函数差异导致金属沉积发生偏移, 一旦铂表



面被金属覆盖,有效活性位点减少,阴极过电压急剧增加。 $\text{Ni}^{2+}$ 的平衡电极电势为 $-0.25\text{ V}$ ,由于单层原子与基底之间很强的相互作用力而发生欠电位沉积,在阴极电位下通过单层机制生长<sup>[30]</sup>。

### 2.2.3 其他化学反应

在PEM电解水过程中,阳极失电子发生析氧反应,如式(1)所示。产生的质子通过PEM到达阴极,并在阴极得电子发生析氢反应,如式(2)所示。



当体系中存在 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等金属阳离子时,在电场的作用下和阳极产生的质子一起竞争通过PEM,由于PEM的离子交换容量有限,必然导致部分质子无法通过PEM。此时从外电路到达阴极侧的电子数量多于通过PEM迁移过来的质子,而多余的电子无法与能斯特电位较负( $\text{Mg}^{2+}$ 为 $-2.363\text{ V}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 为 $-2.866\text{ V}$ )的金属阳离子结合,只能与从阳极随阳离子迁移过来的水分子结合,产生氢气和 $\text{OH}^-$ ,如式(3)所示。而 $\text{OH}^-$ 会与 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 结合生成导电性差的氢氧化物,不仅覆盖了阴极催化剂,减少了反应活性位,而且使阴极催化剂与PEM界面的接触电阻增大,导致阴极过电势比 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等更高,电解电压上升的幅度更大<sup>[31]</sup>。



### 2.3 离子污染对阳极三相界面的影响

贵金属氧化物(如氧化铱、氧化钌)由于具有较高的析氧催化活性,通常作为PEM电解制氢的阳极催化剂<sup>[32]</sup>。氧化铱或氧化钌与全氟磺酸树脂构成阳极催化层,阳极三相界面即为催化层中水、电子、质子传输形成的界面。

金属阳离子对阳极三相界面的影响相对阴极较小,这是由于阳极存在高电位,一般不会发生还原沉积反应,而主要是在高电位和浓度差的驱动作用下通过PEM转移到阴极,部分金属阳离子可能会在阳极侧置换三相界面中的质子,降低析氧反应速率。Zhang等人<sup>[13]</sup>研究了 $\text{Na}^+$ 对阴极过电压和阳极过电压的影响,如图3所示,首先在 $500\text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下恒流运行 $1\text{ h}$ ,然后在阳极侧通入 $0.001\text{ mol/L}$ 的 $\text{Na}^+$ 溶液, $3\text{ h}$ 后发现电解电压从 $1.64\text{ V}$ 增加到 $1.84\text{ V}$ ,然后在约 $2\text{ h}$ 内增加到 $2.20\text{ V}$ ,最后在约 $4\text{ h}$ 内缓慢增加到 $2.24\text{ V}$ 。利用参比电极拆分阳极和阴极过电位,发现阳极过电位在整个衰减过程中增加了 $0.04\text{ V}$ ,阴极过电位增加了 $0.53\text{ V}$ ,说明金属阳离子对阳极三相界面的影响较小。

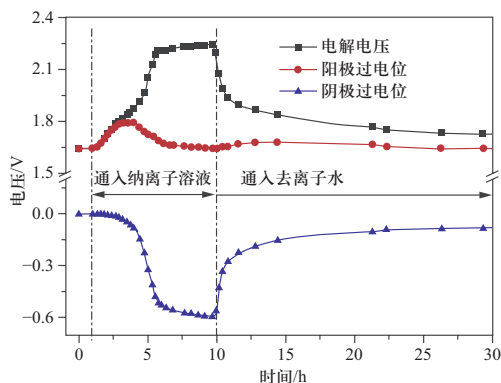


图3  $\text{Na}^+$ 污染对电解电压的影响

Fig. 3 Influence of  $\text{Na}^+$  pollution on electrolysis voltage

## 3 离子污染缓解策略

在PEM电解制氢过程中,由于去离子水中含有金属阳离子,可能随电解循环浓缩富集,并且电解制氢系统管路或电解堆多采用金属部件,若发生化学或电化学腐蚀,各种金属阳离子会在电解体系中逐渐累积,对电解堆造成很大危害。因此,本文综述了离子污染的缓解策略。

膜电极是电解运行过程中发生离子污染的主要场所,因此,通过去离子水或酸处理膜电极,除去金属离子,可恢复部分电解性能。Zhang等人<sup>[13]</sup>报道的电解池在受到 $\text{Na}^+$ 溶液污染后,性能急剧下降,运行约 $10\text{ h}$ 后衰减至稳定,然后将去离子水替代 $\text{Na}^+$ 溶液引入电解循环,电解性能在约 $2\text{ h}$ 后得到较大恢复。Sun等人<sup>[16]</sup>自主研发的电解堆在运行 $7800\text{ h}$ 后性能大幅衰减,单片的电压衰减率约为 $35.5\text{ }\mu\text{V}/\text{h}$ ;拆解电解堆得到膜电极,在 $0.5\text{ mol/L}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和去离子水中处理后,性能恢复到初始性能的 $99.1\%$ 。不同阶段膜电极的I-V变化如图4所示。

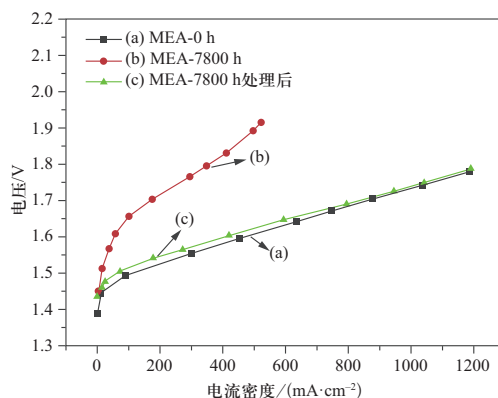


图4 不同阶段MEA的I-V曲线比较

Fig. 4 Comparison of I-V curves for MEA at different stages

## 4 结论

1) 金属阳离子对电解堆的毒化作用机制主要分为四类: ①金属阳离子优先占据PEM中的质子传递通道, 降低质子传导率, 导致膜内阻增加; ②金属阳离子在阴极三相界面还原沉积或欠电位沉积, 覆盖阴极活性位点, 导致阴极反应电阻增加; ③金属阳离子在阴极三相界面生成氢氧化物沉淀, 覆盖阴极活性位点, 增大催化层与PEM的接触电阻; ④金属阳离子在阳极置换其三相界面处的质子, 导致阳极反应电阻增加。

2) 综述了离子污染缓解策略, 当产生由离子污染造成的电解性能下降时, 及时采用一定浓度的酸或去离子水处理电解堆中的膜电极, 可使电解堆性能得到一定恢复。

## 参考文献

- [1] RAKOUSKY C, REIMER U, WIPPERMANN K, et al. Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342: 38-47.
- [2] BENDER G, CARMO M, SMOLINKA T, et al. Initial approaches in benchmarking and round robin testing for proton exchange membrane water electrolyzers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(18): 9174-9187.
- [3] ABDEL-AAL H K, HUSSEIN I A. Parametric study for saline water electrolysis: part III—precipitate formation and recovery of magnesium salts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1993, 18(7): 553-556.
- [4] POZIO A, SILVA R F, DE FRANCESCO M, et al. Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(11): 1543-1549.
- [5] CHENG X, SHI Z, GLASS N, et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 739-756.
- [6] OMAR F E, DURAND R. Lead deposition and nitric acid reduction on Pt (100) and Pt (111) electrodes in perchloric acid solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 178(2): 343-350.
- [7] JIE X, SHAO Z G, YI B L. The effect of different valency cations on DMFC performance[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(5): 700-702.
- [8] OKADA T, XIE G, TANABE Y. Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 413(1/2): 49-65.
- [9] KÖTZ E R, STUCKI S. Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1987, 17(6): 1190-1197.
- [10] MILLET P, ALLEAU T, DURAND R. Characterization of membrane-electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, 23(4): 322-331.
- [11] WANG X Y, ZHANG L S, LI G F, et al. The influence of Ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 158: 253-257.
- [12] ZHANG L S, JIE X, SHAO Z G, et al. The influence of sodium ion on the solid polymer electrolyte water electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1321-1325.
- [13] ZHANG L S, JIE X, SHAO Z G, et al. The dynamic-state effects of sodium ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 341-348.
- [14] WEI G Q, WANG Y X, HUANG C D, et al. The stability of MEA in SPE water electrolysis for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(9): 3951-3957.
- [15] AHN S Y, SHIN S J, HA H Y, et al. Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 106(1/2): 295-303.
- [16] SUN S C, SHAO Z G, YU H M, et al. Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 515-520.
- [17] ALIA S M, REEVES K S, BAXTER J S, et al. The impact of ink and spray variables on catalyst layer properties, electrolyzer performance, and electrolyzer durability[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(14): 144512.
- [18] STÄHLER M, STÄHLER A, SCHEEPERS F, et al. A completely slot Die coated membrane electrode assembly[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(14): 7053-7058.
- [19] HOLZAPFEL P, BÜHLER M, VAN PHAM C, et al. Directly coated membrane electrode assemblies for proton exchange membrane water electrolysis[J]. *Electrochemistry Communications*, 2020, 110: 106640.
- [20] PAPAKONSTANTINOOU G, ALGARA-SILLER G, TESCHNER D, et al. Degradation study of a proton exchange membrane water electrolyzer under dynamic operation conditions[J]. *Applied Energy*, 2020, 280: 115911.
- [21] OKADA T, XIE G, GORSETH O, et al. Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(24): 3741-3747.
- [22] ANDREAUS B, MCEVOY A J, SCHERER G G. Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy[J]. *Electrochimica*

- Acta, 2002, 47(13/14): 2223-2229.
- [23] KIENITZ B L, BASKARAN H, ZAWODZINSKI T A Jr. Modeling the steady-state effects of cationic contamination on polymer electrolyte membranes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(6): 1671-1679.
- [24] FERRIDAY T, MIDDLETON P H. Experimental analysis of materials in proton exchange membrane electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(51): 27656-27663.
- [25] YANG G Q, MO J K, KANG Z Y, et al. Fully printed and integrated electrolyzer cells with additive manufacturing for high-efficiency water splitting[J]. *Applied Energy*, 2018, 215: 202-210.
- [26] MAJASAN J O, IACOVIELLO F, CHO J I S, et al. Correlative study of microstructure and performance for porous transport layers in polymer electrolyte membrane water electrolyzers by X-ray computed tomography and electrochemical characterization[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(36): 19519-19532.
- [27] ANDOLFATTO F, DURAND R, MICHAS A, et al. Solid polymer electrolyte water electrolysis: electrocatalysis and long-term stability[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1994, 19(5): 421-427.
- [28] MILLET P, DURAND R, PINERI M. Preparation of new solid polymer electrolyte composites for water electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1990, 15(4): 245-253.
- [29] KOLB D M. *Advances in electrochemical science and engineering*[M]. New York: Wiley-Interscience, 2002.
- [30] KÖTZ R, KOLB D M. The appearance of the bulk plasmon in thin silver overlayers monitored by electrochemical modulation spectroscopy[J]. *Surface Science*, 1980, 97(2/3): 575-585.
- [31] 董志武, 周元全. 杂质离子对固体聚合物电解质水电解槽性能的影响[J]. *化工学报*, 2005, 56(5): 900-903.  
DONG Zhiwu, ZHOU Yuanquan. Influence of impure ions on performance of solid polymer electrolyte water electrolyser[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2005, 56(5): 900-903 (in Chinese).
- [32] PARK J, KANG Z Y, BENDER G, et al. Roll-to-roll production of catalyst coated membranes for low-temperature electrolyzers[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 228819.

收稿日期: 2022-04-06; 修回日期: 2022-08-16。

#### 作者简介:



郭志远

郭志远(1994), 男, 硕士, 研究方向为PEM电解水制氢膜电极, E-mail: gzy0125@126.com。

朱玉婷(1993), 女, 硕士, 研究方向为PEM电解水制氢技术, E-mail: zhuyuting0703@163.com。

叶青(1985), 男, 博士, 研究方向为PEM电解制氢膜电极, E-mail: gelcasting@163.com。

邓占锋(1976), 男, 教授级高工, 主要研究方向为新型储能与能源转化、柔性输电技术。通信作者, E-mail: dengzhanfeng@geiri.sgcc.com.cn。

(责任编辑 张宇 翁宇威)