(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115347318 A
(43)申请公布日 2022.11.15

(21)申请号 202211043153.5

(22)申请日 2022.08.29

(71)申请人 中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司
地址 102209 北京市昌平区北七家镇未来科技城南区华能创新基地实验楼A楼
申请人 四川华能氢能科技有限公司
华能集团技术创新中心有限公司
四川华能太平驿水电有限责任公司
四川华能宝兴河水电有限责任公司
四川华能嘉陵江水电有限责任公司
四川华能东西关水电股份有限公司
四川华能康定水电有限责任公司
四川华能涪江水电有限责任公司
华能明台电力有限责任公司

(72)发明人 张畅 王金意 郭海礁 徐显明 刘丽萍 王凡 王韬

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 刘颖

(51)Int.Cl.
H01M 50/40(2021.01)
H01M 50/403(2021.01)
H01M 50/449(2021.01)
H01M 50/489(2021.01)
H01M 50/491(2021.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种海水电解制氢复合隔膜及其制备方法、应用

(57)摘要

本申请涉及氢能及海水资源利用技术领域，本申请提供了一种海水电解制氢复合隔膜及其制备方法、应用，所述的复合隔膜包括复合层和保护层；所述复合层是阳离子型聚合物和MOF颗粒物的复合体；所述保护层分别复合在复合层的两个表面；所述保护层为酸根离子修饰的MOF膜层。本发明该隔膜可实现碱性离子交换膜的稳定性和离子导通性增强，同时有利于大电流密度下气体的快速脱离。该隔膜可应用于直接利用海水的零间距电解槽中，实现低成本、灵活高效的可再生能源绿氢制备。

CN 115347318 A

1.一种海水电解制氢复合隔膜,其特征在于,包括复合层和保护层;所述复合层是阳离子型聚合物与MOF颗粒物的复合体;

所述保护层分别复合在复合层的两个表面;所述保护层为酸根离子修饰的MOF膜层。

2.根据权利要求1所述的海水电解制氢复合隔膜,其特征在于,所述阳离子型聚合物的大分子为聚烯烃类、聚芳醚类或聚苯类高分子及其衍生物;其中的阳离子基团为多烷基铵类、咪唑类、吡啶类或哌啶类阳离子基团。

3.根据权利要求1所述的海水电解制氢复合隔膜,其特征在于,所述MOF颗粒物为金属阳离子与配体的结合物,具有亲水性和规整孔道结构。

4.根据权利要求3所述的海水电解制氢复合隔膜,其特征在于,所述MOF颗粒物的配体与阳离子型聚合物的大分子结构主体一致。

5.根据权利要求3所述的海水电解制氢复合隔膜,其特征在于,所述MOF颗粒物的平均粒径为30-50nm。

6.根据权利要求1-5任一项所述的海水电解制氢复合隔膜,其特征在于,所述保护层为磺酸基团修饰的MOF膜层。

7.如权利要求1-6任一项所述的海水电解制氢复合隔膜的制备方法,包括以下步骤:

以阳离子型聚合物为基质,加入MOF粉末形成共混相,成膜得到复合层;

在所述复合层两个表面上,以原位诱导合成或浇铸方式形成保护层,复合得到所述海水电解制氢复合隔膜。

8.根据权利要求7所述的海水电解制氢复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述加入MOF粉末占基质的比例为15-30wt%。

9.一种膜电极,包括权利要求1-6任一项所述的海水电解制氢复合隔膜。

10.如权利要求9所述的膜电极在海水直接电解制氢中的应用。

一种海水电解制氢复合隔膜及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本申请涉及氢能及海水资源利用技术领域，特别涉及一种海水电解制氢复合隔膜及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 碱性离子膜电解水制氢是一种新型的电解制氢技术，其利用碱性离子交换膜阻隔阴极和阳极，构型与质子交换膜电解槽类似。相对于目前的碱性电解槽来说，其具有质子交换膜电解槽的结构紧凑、电阻小、调节灵活的优势。现有的碱性离子交换膜主要成分包括：聚合物膜基体和构成阴离子交换越过膜通道的阳离子基团。然而，目前碱性离子膜存在稳定性较差的问题。

[0003] 目前主流的电解水制氢技术均对原料水的水质有较高要求，限制了电解水制氢技术在干旱缺水地区的发展。即使在水资源丰富的地区，原水也往往需经过纯化方可得到应用，造成电解水制氢过程繁琐，增加了成本。海水在地球上的储量非常丰富，且海上风能、太阳能、波浪能等资源丰富，利用海水进行直接电解制氢有利于绿氢生产的推广。然而，海水中高含量的氯离子会对电解制氢系统材料造成腐蚀和破坏，同时氯离子氧化会对电解制氢的OER反应造成竞争。

[0004] 从热力学和动力学角度，在碱性环境下开展海水制氢有利于OER反应与氯离子氧化反应的竞争。若能够克服海水对材料腐蚀的缺陷及碱性离子膜制氢的材料稳定性差的问题，直接利用海水进行零间距的碱性制氢，将极大地推动电解制氢技术的成本下降和推广应用。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺陷，本发明提供一种海水电解制氢复合隔膜及其制备方法、应用，该隔膜可实现碱性离子交换膜的稳定性和离子导通性增强，同时有利于大电流密度下气体的快速脱离。该隔膜可应用于直接利用海水的零间距电解槽中，实现低成本、灵活高效的可再生能源绿氢制备。

[0006] 本发明提供一种海水电解制氢复合隔膜，包括复合层和保护层；所述复合层是阳离子型聚合物和MOF颗粒物的复合体；

[0007] 所述保护层分别复合在复合层的两个表面；所述保护层为酸根离子修饰的MOF膜层。

[0008] 优选地，所述阳离子型聚合物的大分子为聚烯烃类、聚芳醚类或聚苯类高分子及其衍生物；其中的阳离子基团为多烷基铵类、咪唑类、吡啶类或哌啶类阳离子基团。

[0009] 优选地，所述MOF颗粒物为金属阳离子与配体的结合物，具有亲水性和规整孔道结构。

[0010] 优选地，所述MOF颗粒物的配体与阳离子型聚合物的大分子结构主体一致。

[0011] 优选地，所述MOF颗粒物的平均粒径为30-50nm。

[0012] 优选地，所述保护层为磺酸基团修饰的MOF膜层。

[0013] 本发明提供如前文所述的海水电解制氢复合隔膜的制备方法，包括以下步骤：

[0014] 以阳离子型聚合物为基质，加入MOF粉末形成共混相，成膜得到复合层；

[0015] 在所述复合层两个表面上，以原位诱导合成或浇铸方式形成保护层，复合得到所述海水电解制氢复合隔膜。

[0016] 优选地，所述加入MOF粉末占基质的比例为15-30wt％，优选为15-25％。

[0017] 本发明提供一种膜电极，包括前文所述的海水电解制氢复合隔膜。

[0018] 本发明提供如前所述的膜电极在海水直接电解制氢中的应用。

[0019] 相比于现有碱性离子交换膜，本发明提供的复合隔膜本体由阳离子型聚合物、MOF颗粒复合而成；MOF是金属-有机骨架材料的简称，其与阳离子型聚合物具有相似的结构单元，相互结合紧密，具有较强的稳定性；阴离子传导基团同时来自聚合物上的阳离子基团和MOF颗粒的金属元素，增加了离子传导性。并且，本发明所述的复合隔膜有MOF保护层，MOF结构规整的孔隙使隔膜表面具有较大的表面孔隙分布率，有利于气泡的脱除，有利于实现大电流密度电解制氢，从而提升单位体积制氢装置的产量，适用于未来大规模可再生能源消纳的场景。

[0020] 在本发明中，该MOF保护层的磺酸等酸根修饰基团能起到排斥氯离子的作用，有效阻止氯离子在隔膜内部的传导，从而能够在高氯离子环境下维持高的OH-传导能力，实现高制氢效率。同时，位于复合层两侧的该MOF保护层可以阻止阳离子型高分子直接暴露在碱性环境中，避免了碱性环境对高分子骨架和阳离子的攻击而造成的结构坍塌，从而提高了隔膜的稳定性。

[0021] 利用本发明所述的复合隔膜可通过常规方法组成膜电极，进而与气体扩散层、双极板等部件装配形成碱性零间距电解槽，可实现海水直接电解制氢，利于推广应用。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例提供的海水制氢复合隔膜结构示意图；

[0023] 图2为本发明实施例应用所述海水制氢复合隔膜的碱性零间距电解槽结构示意图。

具体实施方式

[0024] 下面对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

[0025] 本申请提供了一种海水电解制氢复合隔膜，包括复合层和保护层；所述复合层是阳离子型聚合物与MOF颗粒物的复合体；所述保护层分别复合在复合层的两个表面；所述保护层为酸根离子修饰的MOF膜层。

[0026] 本发明提供的复合隔膜具有增强的稳定性和离子导通性，同时有利于大电流密度下气体的快速脱离，可应用于直接利用海水的零间距电解槽中，实现低成本、灵活高效的可再生能源绿氢制备。

[0027] 参见图1,图1为本申请实施例提供的海水制氢复合隔膜结构示意图。其中,1为复合层,2为保护层。

[0028] 本发明实施例所述的复合隔膜包括:复合层1和分别复合在复合层1两个表面的保护层2。其中,所述复合层1是阳离子型高分子聚合物和MOF颗粒的复合体。所述复合层1是层状隔膜本体,其阳离子型高分子聚合物主要构成修饰有阳离子基团的大分子网络结构。

[0029] 在本发明的实施例中,所述阳离子型聚合物的大分子网络结构为聚烯烃类、聚芳醚类或聚苯类高分子及其衍生物,包括但不限于聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚苯、聚亚芳基醚、聚亚芳基醚醚砜、聚亚芳基醚醚氧化膦等碱性离子膜材料;其中的阳离子基团为多烷基铵类、咪唑类、吡啶类或哌啶类阳离子基团。本发明所述的阳离子型聚合物可以为市售产品,也可以自行合成得到,如在苯类单体聚合过程中加入哌啶类阳离子物质,合成修饰有哌啶类阳离子基团的聚苯高分子。

[0030] 并且,本发明实施例的复合层1是隔膜本体与MOF颗粒的复合,对现有隔膜的稳定性和离子导通性有所改进。MOF材料(金属-有机骨架材料的简称),是具有三维孔结构的一种配位聚合物,一般以金属离子为连接点,有机配位体支撑构成空间3D延伸,是沸石和碳纳米管之外的又一类重要的新型多孔材料,在催化等领域有广泛应用。

[0031] 在本发明的实施例中,所述的MOF颗粒物为金属阳离子与配体的结合物,具有亲水性和规整孔道结构。示例地,所述MOF颗粒物为UIO-66,与水接触角为60度,平均孔径为1nm。UiO-66是一种金属有机框架材料,化学式为$C_{48}H_{28}O_{32}Zr_6$,它由对苯二甲酸的有机骨架链接锆结点而成。作为优选,所述MOF颗粒物的配体结构与阳离子型聚合物的主链或侧链单元具有结构类似性,增强MOF颗粒与高分子聚合物的相容性,有效提升稳定性。

[0032] 对于本发明实施例所述的复合层1,MOF颗粒中的金属阳离子与高分子聚合物的阳离子基团共同提供了阴离子传导位点,离子传导性增强;并且MOF颗粒增加了复合体的强度。具体地,所述MOF颗粒物为纳米颗粒,平均粒径优选为30nm-50nm。

[0033] 所述复合层1的形成方法包括:在高分子聚合物形成过程中,在聚合物基质中加入一定比例的MOF粉末,形成共混相,共同参与成膜过程。其中。所述加入MOF粉末占基质的比例优选为15-30wt%,更优选为18-25wt%,进一步为20wt%。在本发明的一些具体实施例中,所述复合层1的厚度可为100微米。

[0034] 本发明实施例所述的复合隔膜设有保护层2,其为酸根离子修饰的MOF膜层,分别复合在复合层1的两个表面。作为优选,所述保护层2为磺酸基团修饰的MOF膜层,具有规整孔道结构。

[0035] 本发明引入MOF材料形成的保护层,一方面增加了表面孔隙率,有利于大电流密度下气泡的脱除;另一方面,该MOF保护层有磺酸等酸根修饰基团,起到了排斥氯离子的作用,有效阻止了氯离子在隔膜内部的传导,从而能够在高氯离子环境下维持高的OH-传导能力,实现高制氢效率;同时,该MOF保护层阻止了阳离子型高分子聚合物直接暴露在碱性环境中,避免了碱性环境对高分子骨架和阳离子的攻击而造成的结构坍塌,从而有效提高了隔膜的稳定性。

[0036] 所述保护层2的形成方法为,在复合层1两侧以原位诱导合成、浇铸等方式形成复合膜层结构。在本发明的一些实施例中,所述保护层的厚度可为100纳米,膜层材质为磺化UIO-66。

[0037] 相应地，本发明实施例提供了如前所述的海水电解制氢复合隔膜的制备方法，包括以下步骤：

[0038] 以阳离子型聚合物为基质，加入MOF粉末形成共混相，成膜得到复合层；

[0039] 在所述复合层两个表面上，以原位诱导合成或浇铸方式形成保护层，复合得到所述海水电解制氢复合隔膜。

[0040] 本发明实施例可采用市售或合成的阳离子型聚合物，大分子为聚烯烃类、聚芳醚类或聚苯类高分子及其衍生物，包括但不限于聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚苯、聚亚芳基醚、聚亚芳基醚醚砜、聚亚芳基醚醚氧化膦等碱性离子膜成分；其中的阳离子基团为多烷基铵类、咪唑类、吡啶类或哌啶类阳离子基团。例如，本发明一些实施例在苯类单体聚合过程中加入哌啶类阳离子物质，合成修饰有哌啶类阳离子基团的聚苯高分子。

[0041] 合成得到阳离子聚合物后，本发明实施例将其溶解在有机溶剂中，再加入MOF粉末，加入MOF粉末占基质的比例为15-30wt％。然后，将得到的混合物通过浇铸等成膜方式，得到复合层。

[0042] 其中，所述有机溶剂可为二甲基亚砜(DMSO)等，高分子聚合物浓度为2-5g/mL。所述MOF粉末为MOF纳米颗粒，平均粒径优选为30nm-50nm；具有亲水性和规整孔道结构。示例地，所述MOF粉末为UIO-66，与水接触角为60度，平均孔径为1nm。可将形成的共混物浇铸到玻璃板上，在80-100℃下蒸发12h以上，然后在100-120℃下真空干燥24h以上，将形成的膜从玻璃板上剥落即得。

[0043] 此外，本发明实施例进行OH-离子交换修饰，以形成复合膜本体的OH-传导能力：在60-80℃下，将形成的膜在1M KBr溶液中浸泡12h，然后用去离子水洗涤3次；随后在1M KOH溶液中浸泡12h，用去离子水洗涤3次，在氮气气氛下保存。

[0044] 本发明实施例在上述的复合层两个表面上，以原位诱导合成或浇铸方式形成酸根离子修饰的MOF保护层。所述保护层优选为磺酸基团修饰的MOF膜层，具有规整孔道结构；所述保护层的厚度可为100纳米。

[0045] 示例地，以下实施例采用磺化UIO-66材料形成保护层：

[0046] (1)配制前体溶液：配制$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液，记为溶液A；溶液A的摩尔浓度为5-15mol/L；配制2-磺酸对苯二甲酸的DMF溶液，记为溶液B；溶液B的摩尔浓度与溶液A相同。

[0047] (2)旋涂：在惰性气体氛围保护下，在复合层两侧依次旋涂一层A、B溶液，重复10-20次。

[0048] (3)热合成：将旋涂后的复合层置于50-80℃烘箱中干燥12h，即在复合层1表面获得保护层2，保护层2为磺化的MOF膜层。

[0049] 在本发明实施例该合成方法中，复合层1表面作为了MOF膜层的生长模板，省去了外加生长模板的引入；复合层1表面的-OH基团通过静电作用锚定溶液A中的金属离子，促进MOF合成前体的表面均匀分散和完整生长。

[0050] 将本发明制得的复合隔膜通过常规方法组成膜电极；即，本发明提供了一种膜电极，包括前文所述的海水电解制氢复合隔膜。

[0051] 本发明还提供了所述的膜电极在海水直接电解制氢中的应用；具体地，将所述膜电极与气体扩散层、双极板等部件进行常规装配，形成碱性零间距电解槽，如图2所示，可用

海水直接电解制氢。

[0052] 碱性电解槽普遍采用双电极方式，由隔膜将两电极隔成阳极室和阴极室，电解液通常是20-30wt％的氢氧化钾(KOH)溶液。传统电解槽在电流密度2000A/m^2或以下运行，这种电解槽的电极与隔膜之间为非零间距，并且所使用的电极为雷尼镍电极。

[0053] 对于碱性电解槽膜电极，与质子交换膜电解槽的膜电极结构类似，采用本发明的复合隔膜，通过催化剂涂覆膜(CCM)方式，利用常规的碱性电极材料组成膜电极。CCM方式基本过程(本领域人员熟知)：将催化剂、异丙醇和离聚物溶液混合构成油墨，然后喷涂在膜两侧。阴极催化剂采用碳负载的铂、镍、钴、铁、钼等稀土金属或过渡金属或其二元、三元合金；阳极催化剂采用稀土金属或过渡金属氧化物或其二元、三元复合氧化物。阴极催化剂负载碳粉末中，金属质量比为10-20％。阴极催化剂和阳极催化剂在膜表面负载量为0.5-4mg/cm^2。离聚物溶液为所合成复合膜层的有机溶液，复合膜层质量占比为2-5％，有机溶剂可为二甲基亚砜(DMSO)。

[0054] 本发明实施例所涉及的电解槽为零间距电解槽，由膜电极、气体扩散层、双极板组成，具体的气体扩散层材料为碳纸；双极板材料为石墨或金属，如钛、不锈钢等。

[0055] 而本发明可直接利用海水电解制氢，通过前文所述的复合隔膜装配的碱性零间距电解槽进行电解，从而实现可再生能源绿氢制备，成本较低，灵活高效。

[0056] 为了更好理解本发明技术内容，下面提供具体实施例，对本发明做进一步的说明。其中，无特殊说明的，本发明实施例采用市售原料。

[0057] 实施例1

[0058] 本实施例提供了一种海水电解制氢复合隔膜及其制备方法：

[0059] 所述的复合隔膜包括复合层1和保护层2，复合层1是高分子聚合物和MOF颗粒物的复合体。所述高分子聚合物为修饰有阳离子基团的高分子，其大分子为聚苯类，阳离子基团为哌啶类；该阳离子型聚合物通过直接聚合的方式合成。所述MOF颗粒物为UIO-66，与水接触角为60度，平均孔径为1nm；MOF颗粒的平均粒径为30-50nm。

[0060] 所述保护层2是磺酸基团修饰的MOF膜层，具有规整孔道结构。

[0061] 具体地，所述复合层1的形成方法为：

[0062] 11)合成聚苯-哌啶复合物

[0063] 将对三联苯和N-甲基-4-哌啶酮加入到二氯甲烷中，对三联苯和N-甲基-4-哌啶酮的摩尔比为1:1～1:1.1；固体总浓度为0.5mol/L，在0-10℃下搅拌40分钟，然后向溶液中逐滴加入三氟乙酸和三氟甲磺酸，反应4h，三氟乙酸与三氟甲磺酸的摩尔比为1-1.5:10；三氟甲磺酸与N-甲基-4-哌啶酮的摩尔比为10:1；过滤收集产物，将产物分散在DMSO中(5g/mL)，搅拌40分钟，随后加入K_2CO_3和碘甲烷(碘甲烷的作用是碘离子修饰，带负电的碘离子与结构中带正电的N结合，进一步在OH-离子交换修饰步骤中，OH-取代I-)，K_2CO_3与产物质量比0.5:1，碘甲烷与产物质量比3:1；在暗处搅拌反应24h，随后加入乙酸乙酯，将产物过滤收集，用清水洗涤3次。

[0064] 12)合成聚苯-哌啶-MOF复合物

[0065] 将洗涤后的聚苯-哌啶复合物溶解在DMSO(5g/mL)中，再加入MOF粉末(UIO-66)，加入MOF粉末的比例为20wt％(相对于聚苯-哌啶复合物)。将形成的混合物浇铸到干净的玻璃板上，随后在100℃下蒸发12h，然后在120℃下真空干燥24h，将形成的膜从玻璃板上剥落，

得到厚度为100微米的膜层。

[0066] 13)OH-离子交换修饰

[0067] 在80℃下,将形成的膜在1M KOH溶液中浸泡12h,用去离子水洗涤3次,在氮气气氛下保存。

[0068] 所述保护层2在复合层1两侧的形成方法具体为:

[0069] 21)配制前体溶液:配制$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$的DMF溶液,记为溶液A;溶液A的摩尔浓度为10mol/L;配制2-磺酸对苯二甲酸的DMF溶液,记为溶液B;溶液B的摩尔浓度与溶液A相同。

[0070] 22)旋涂:在惰性气体氛围保护下,在上述的复合层1两侧依次旋涂一层A、B溶液,重复20次。

[0071] 23)热合成:将旋涂后的复合层1置于60℃烘箱中干燥12h,在复合层1表面复合得到保护层2,保护层2为磺化的MOF膜层(磺化UIO-66原位合成),保护层厚度为100纳米。

[0072] 所获得复合隔膜在常温下的离子电导率为38mS/cm,溶胀率为9.6%,孔隙率为56%。

[0073] 在相同的海水环境下,本发明检测了以复合膜层为隔膜、以无MOF复合成分和保护层的相同膜层为隔膜时,碱性零间距电解槽的电解制氢表现;电解工艺条件:电解液为海水,阴极催化剂为20%Pt/C,负载量为$2mg/cm^2$。阳极催化剂为氧化铱,负载量为$2mg/cm^2$。相同条件下,采用复合隔膜和非复合隔膜的电解小室初始电压分别为1.83V和1.85V;在海水中运行24h后,采用复合隔膜和非复合隔膜的电解小室电压分别为1.85V和1.98V。

[0074] 实施例2

[0075] 与实施例1不同之处在于,加入MOF粉末的比例为30wt%(相对于聚苯-哌啶复合物)。所获得复合隔膜在常温下的离子电导率为34mS/cm,溶胀率为13.2%,孔隙率为64%。说明加入MOF粉末比例超过一定范围后,MOF粉末与阳离子聚合物的结合程度、均匀度有所降低,导致吸水溶胀率有所增大。

[0076] 用实施例2的复合隔膜开展电解水制氢试验,与实施例1在相同条件下进行对比:相同条件下,采用实施例1复合隔膜和实施例2复合隔膜的电解小室初始电压分别为1.83V和1.84V;在海水中运行24h后,采用实施例1复合隔膜和实施例2复合隔膜的电解小室电压分别为1.85V和1.87V。

[0077] 实施例3

[0078] 与实施例1的不同之处在于,保护层2具有更高的磺化程度。具体地:

[0079] 所述保护层2在复合层1两侧的形成方法具体为:

[0080] 21)配制前体溶液:配制$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$的DMF溶液,记为溶液A;溶液A的摩尔浓度为10mol/L;配制2-磺酸对苯二甲酸的DMF溶液,记为溶液B;溶液B的摩尔浓度是溶液A的1.5倍。

[0081] 22)旋涂:在惰性气体氛围保护下,在上述的复合层1两侧依次旋涂一层A、B溶液,重复20次。

[0082] 23)热合成:将旋涂后的复合层1置于60℃烘箱中干燥12h,在复合层1表面复合得到保护层2,保护层2为磺化的MOF膜层(磺化UIO-66原位合成),保护层厚度为100纳米。

[0083] 用实施例3的复合隔膜开展电解水制氢试验,与实施例1在相同条件下进行对比:相同条件下,采用实施例1复合隔膜和实施例3复合隔膜的电解小室初始电压分别为1.83V

和1.81V;在海水中运行24h后,采用实施例1复合隔膜和实施例3复合隔膜的电解小室电压分别为1.85V和1.82V。

[0084] 由以上实施例可知,本发明提供的复合隔膜本体由阳离子型聚合物、MOF颗粒复合而成;并且,本发明所述的复合隔膜有MOF保护层,MOF结构规整的孔隙使隔膜表面具有较大的表面孔隙分布率,有利于气泡的脱除,有利于实现大电流密度电解制氢。利用本发明所述的复合隔膜可通过常规方法组成膜电极,进而与气体扩散层、双极板等部件装配形成碱性零间距电解槽,可实现海水直接电解制氢,利于推广应用。

[0085] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

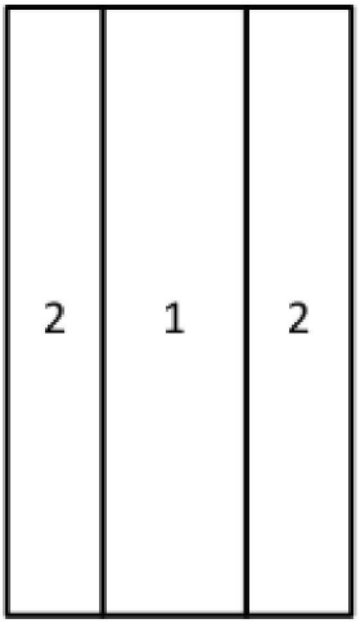


图1

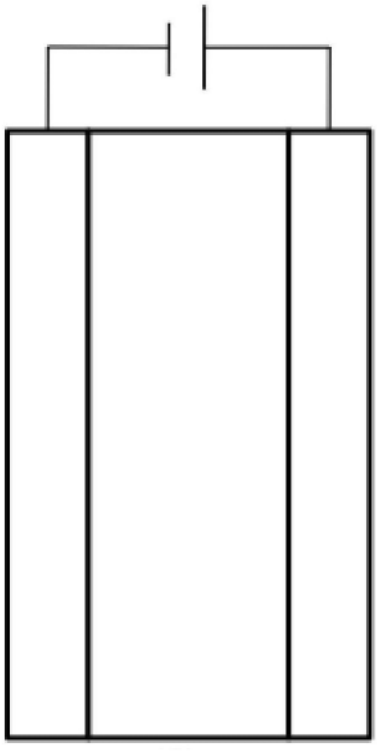


图2