



绿氢领域电解水制氢聚合物膜材料研究进展及发展建议

李丹枫¹, 褚晓萌^{2*}, 刘磊^{3*}

1. 中国科学院大学公共政策与管理学院, 北京 100049;

2. 河北科技大学化学与制药工程学院, 石家庄 050018;

3. 安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖 241000

* 联系人, E-mail: chuxiaomeng@hebust.edu.cn; liulei@ahnu.edu.cn

2022-03-05 收稿, 2022-05-10 修回, 2022-05-31 接受, 2022-06-23 网络版发表

国家自然科学基金(21975002)和安徽省重点研究和开发计划(2022a05020047)资助

摘要 绿色氢能是可再生能源电力系统结合电解水技术制取的氢气, 是实现零碳排放目标的完美解决方案. 以膜材料为关键组件的电解水制氢技术是其中关键的一环, 是制取低成本绿氢的最佳路径, 涉及质子交换膜、阴离子交换膜及离子溶剂膜的应用. 本文阐述了用于电解水制氢技术聚合物膜的研究进展. 首先, 对聚合物的结构和膜的性能以及器件应用的性能进行对比分析(结构与性能的关系). 进一步, 通过对质子交换膜、阴离子交换膜、离子溶剂膜的发展现状、技术优劣势分析, 总结出这几种技术路径各自的技术瓶颈及未来发展趋势. 最后, 提出如何通过政策层面, 引导、激励各技术路径平行、竞争发展, 从而实现绿氢领域中电解水制氢的大规模商业化应用.

关键词 绿色氢能, 电解水制氢, 电解槽, 聚合物电解质膜, 稳定性

绿色新政(green new deal, GND)是对环境友好型政策的总称, 旨在制定和推动低碳经济转型为核心的发展规划, 确保经济的增长不是建立在消耗更多资源基础上, 以实现自身的可持续发展^[1]. 绿色新政的核心目标是碳减排和碳中和^[2]. 当前, 我国提出的“双碳”目标, 即力争2030年前二氧化碳排放达到峰值、2060年前实现碳中和. 由于碳排放约42%来自于电力系统, 能源电力系统碳减排对实现“双碳”目标起着关键性的作用^[3]. 构建以可再生能源为主体的新型能源系统, 促使能源从化石燃料向可持续再生能源的转变, 可以有效控制化石能源总量, 保障实现“双碳”目标. 风能、太阳能和潮汐能等可再生能源具有低密度性、分散性和不稳定性特点, 并且使用方式较为单一, 在发展过程中面临诸多问题. 因此, 努力发展大规模的能源储存、转化和管理是高效利用可再生能源和实现“双碳”目标的关键因素^[4].

氢能作为一种能源载体, 具有能量密度大、热值高、来源广泛、转化效率高等优点. 通过煤或天然气等化石燃料重整得到的氢气被称为灰氢或者蓝氢, 占总产氢量的95%以上, 但是这一生产过程必然会伴随CO₂的排放; 而利用太阳能、风能等可再生能源制取的氢气被称为绿氢, 是一种零碳能源, 是上述可再生能源高效利用的解决方案之一. 然而, 绿氢的产量却只占纯氢产量的4%~5%, 其主要原因是其较高的制造成本^[5].

可再生能源电解水制氢, 生产过程高效清洁无污染, 制氢纯度较高, 不但可以大幅降低绿氢成本, 使其具备工业经济性, 而且能够有效解决可再生能源“靠天吃饭”的问题^[6]. 电解槽是大规模电解水制氢的关键设备, 根据其电解质的不同可以分为^[7]: 碱性水电解(alkaline water electrolysis, AWE)、聚合物电解质膜水电解(polymer electrolyte membrane water electrolysis,

引用格式: 李丹枫, 褚晓萌, 刘磊. 绿氢领域电解水制氢聚合物膜材料研究进展及发展建议. 科学通报, 2022, 67: 3282–3295

Li D F, Chu X M, Liu L. Polymeric membrane materials for green hydrogen production by water electrolysis: Progress and suggestions for future development (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 3282–3295, doi: [10.1360/TB-2022-0246](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0246)

PEMWE)、固体氧化物水电解(solid oxide water electrolysis, SOWE), 机理如图1所示. 其中, 阳极和阴极之间的隔膜材料, 起着传导离子、阻隔气体等作用, 直接影响电解器的输出性能和使用寿命. 碱性电解水和聚合物电解质膜电解器的工作温度在60~80°C, 需要使用高分子隔膜材料; 而固体氧化物电解则采用无机物材料作为隔膜, 操作温度高达700~900°C, 不在本文讨论范围. 本文重点介绍碱性电解水和聚合物电解质膜电解水中高分子隔膜材料的研究进展, 并提出膜材料及其电解水技术的未来发展建议.

1 碱性电解水技术用聚合物膜材料

碱性电解水是目前电解水制氢技术中成熟度最高、成本最低的一种技术方案, 已于20世纪中期就实现了工业化, 其主要特征是液态电解质(KOH或NaOH水溶液)和多孔隔网(石棉网或聚苯硫醚(PPS)网布). 然而, 其工作电流密度较低(小于400 mA cm⁻²), 效率在60%左右^[8,9]. 从隔膜材料的技术角度来分析, 由于多孔隔网无法有效阻隔氢气和氧气互穿, 导致氢气纯度和操作压力较低, 并且其响应时间慢, 无法适应可再生能源间歇性、动态操作性的要求, 因此难以与可再生资源电力技术相结合. 另一方面, 液态碱性电解质的工作环境允许使用非贵金属催化剂及钛合金等低成本材料, 被认为是一种廉价的电解水制氢技术^[10]. 目前, 其聚合物隔膜材料的研究主要集中在如何保持高氢氧根离子传导率的同时, 降低多孔隔网的气体渗透性, 实现从隔膜(separator)到膜(membrane)的发展路径, 即将隔膜材料毫米级的孔结构(网布)降低到微米级甚至纳米级(diaphragm), 再到强碱环境稳定的致密均质高分子膜材料(离子溶剂膜).

1.1 聚合物隔膜

传统碱性电解水器件中最早使用廉价的石棉网(矿物膜)作为隔膜. 虽然石棉网具有较高亲水性和机械性能, 但是其在碱液中溶胀严重、化学性质不稳定, 造成隔膜机械性能严重下降, 降低电解槽的工作电流密度和使用寿命. 并且制备石棉网的原料——石棉纤维能够致癌, 国际卫生组织已经禁止使用石棉及相关产品^[11].

有机聚合物, 如PPS和聚砜(PSU)等, 可以纺成纤维并制成机织布、毡或者非织造布, 能够替代石棉网作为传统碱性电解的隔膜^[12]. 目前, 在亚洲尤其是我国, 工业化的碱性水电解中普遍使用的隔膜是非石棉基的PPS网布. 聚苯硫醚是一种主链含苯硫基的线性高性能热塑性树脂, 具有机械性能好、耐碱性强、电化学性能优异等优点^[13]; 但是, PPS编织成的网布孔隙率高、亲水性较差、氢气渗透严重、能耗高, 不适合在加压型的电解水槽中应用^[12,14]. 为了解决这个问题, 欧美国家已相继开发出性能优异的复合隔膜, 例如Zirfon™ Perl UTP 500(Agfa公司, 比利时), 它主要由亲水性氧化锆纳米颗粒(质量分数为85%)和聚合物载体(聚砜)组成^[15], 其平均孔径为150 nm^[16]. Zirfon膜的孔径分布分为两个明显区域: 一个是30 nm相互连通的ZrO₂孔和大于1 μm的聚砜网络孔^[17]. 较大的孔径促进了电解质(氢氧根离子)在隔膜中的传递, 增加了其导电性, 但同时也增加两极气体的渗透率, 从而引发安全问题^[17].

开发高氢氧根电导率、低气体渗透率、耐碱稳定的聚合物复合隔膜材料以适应与动态可再生能源结合的AWE系统是十分必要的. 人们通过引入新的纳米颗粒(如氧化锆、氧化钛、氧化铈、氧化硅或者水滑石等)或利用相转换等方法, 调控膜材料的孔隙结构, 得到

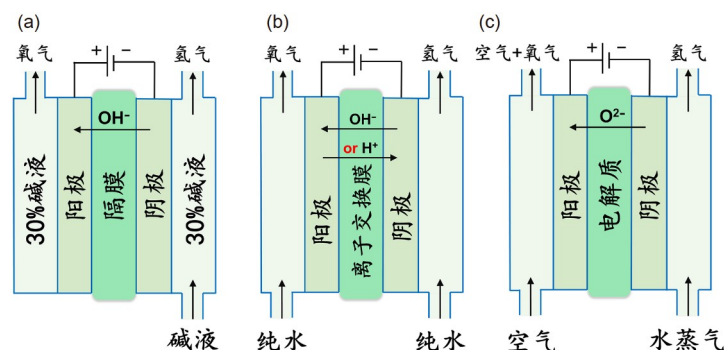


图1 (网络版彩色)3种常见电解水制氢技术. (a) AWE; (b) PEMWE; (c) SOWE

Figure 1 (Color online) Schematic representation of water electrolysis technologies. (a) AWE; (b) PEMWE; (c) SOWE

性能优异的多孔复合隔膜^[14,18-21]. 韩国能源氢气研究所的Lee课题组^[22]将不同粒径的二氧化铈经过溶剂化相转化法与聚砜复合制备了CeO₂/聚砜多孔复合膜. 当CeO₂纳米颗粒为100 nm时, 膜的平均孔径降低到77 nm, 并保持其湿润性. 与商业化的Zirfon™ Perl相比, 此多孔复合膜在质量分数为30% KOH溶液中, 具有更低的膜面电阻(0.16 Ω cm²)和氢气渗透率(1.2×10⁻¹² mol bar⁻¹ s⁻¹ cm⁻¹, 1 bar=0.1 MPa), 并且应用在碱性电解槽中, 1.84 V的电压下, 电流密度能够达到800 mA cm⁻², 显著高于Zirfon™ Perl膜(~200 mA cm⁻²). 进一步, Lee课题组^[23]利用与聚砜相容性较好的ZrO₂颗粒, 通过控制凝固浴温度、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)含量以及膜材料厚度, 制备孔径均一(~89.5 nm)的聚砜复合多孔薄膜, 降低了膜面电阻(0.1 Ω cm²)和氢气渗透率(0.2×10⁻¹² mol bar⁻¹ s⁻¹ cm⁻¹). 因此, 将此膜装配在质量分数为30% KOH, 80°C的电解槽中, 在1.83 V电压下电流密度能够达到1000 mA cm⁻², 并且在此电流密度下能够稳定运行超300 h.

由于膜材料上未连接能够进行离子传输的基团, 复合多孔膜材料的膜面电阻不但与其孔结构以及亲水性有关, 而且受到电解质浓度的影响. 一般在质量分数为25%~30%高碱浓度下, 复合多孔膜的膜性能得到优化, 但是当碱含量低于质量分数为20%时, 其膜面电阻差强人意^[24]. Lee等人^[25]将与ZrO₂纳米颗粒和聚砜进行共混改性, 制备孔径为49 nm的CNCs-ZrO₂/聚砜复合多孔膜. 由于纤维素纳米晶体中富含羟基, 具有亲水性, 其复合膜在低浓度KOH溶液(质量分数为10%)中, 膜面电阻仅为0.18 Ω cm², 并且该膜组装的碱性电解槽在80°C, 质量分数为10% KOH浓度时, 能在1.83 V达到600 mA cm⁻²的高电流密度; 在质量分数为30% KOH

浓度时, 能在1.93 V电压下达到2000 mA cm⁻²的电流密度. 清华大学王保国课题组^[26]采用原位填充, 在聚四氟乙烯(PTFE)中引入高氢氧根离子传导率、高亲水性及耐碱性的层状氢氧化物(LDH), 得到低膜面电阻(~0.05 Ω cm²)和优异耐碱稳定(60°C, 1 mol L⁻¹ KOH稳定超2000 h)的复合膜材料, 并且致密的断面结构也能够有效降低氢气渗透率. 组装的碱溶液电解槽(60°C, 1 mol L⁻¹ KOH)在1.8 V电压时, 电流密度达到1000 mA cm⁻².

尽管多种改性方式都能够有效降低多孔膜材料的膜面电阻、提高其耐碱稳定性, 并且能够在一定程度上提高传统碱性电解液电解槽的性能, 但较高的膜面电阻和氢气渗透率依然是多孔复合膜材料的痛点, 阻碍其进一步的发展. 因此, 开发高稳定性、低膜面电阻的致密均质离子传导隔膜材料, 采用零间隙方式组装碱性溶液电解槽是未来发展的重要方向.

1.2 聚合物离子溶剂膜

与多孔复合膜相比, 离子溶剂膜是一种高分子致密均质膜, 它能够吸附大量的KOH电解质, 形成均相的聚合物/水/KOH电解质三相体系(图2(c))^[27], 其离子传导性是依靠吸附的KOH电解质来实现. 由于其致密的膜结构, 离子溶剂膜具有优异的阻气性能^[28]. 目前, 聚苯并咪唑(PBI)聚合物是在碱性电解水体系中常用的离子溶剂膜材料, 其化学结构如图3所示. 从分子结构上来看, PBI聚合物中的苯并咪唑基团具有两亲性, 它既可以与质子反应, 形成质子化的苯并咪唑盐, 也能够与氢氧根离子反应, 得到阴离子化的苯并咪唑盐(图4). 当PBI作为隔膜材料用于碱性电解器中, PBI会与电解质中的KOH或NaOH反应, 吸附大量碱液, 得到能够传

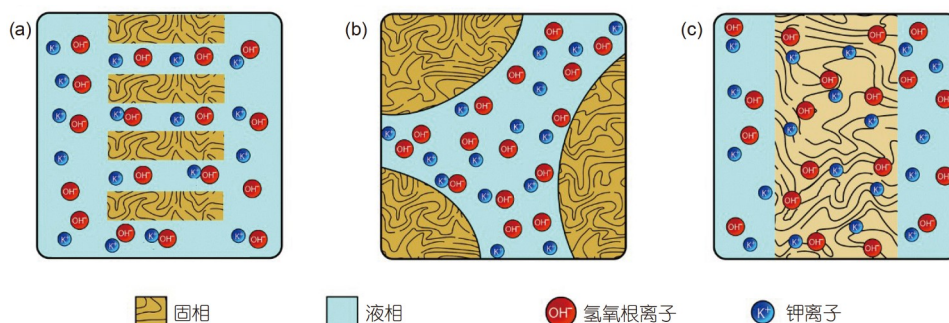


图2 (网络版彩色)碱性电解水不同膜种类的离子传输模型. (a) 网布; (b) 多孔膜; (c) 离子溶剂膜

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of ion transport in AWE with different separators. (a) Fabric; (b) porous diaphragms; (c) ion-solvent membranes

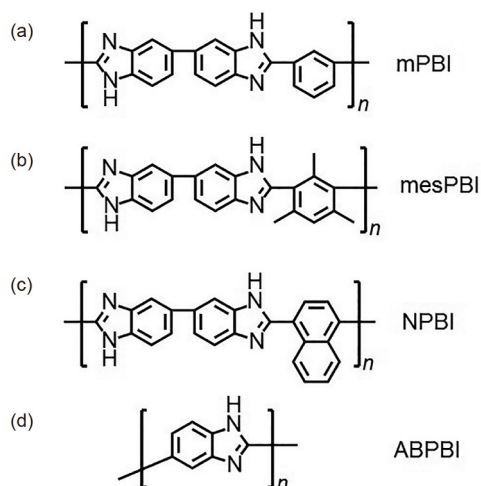


图3 不同聚苯并咪唑结构式。(a) mPBI^[27], (b) mesPBI^[28], (c) NPBI^[29], (d) ABPBI^[30]

Figure 3 The chemical structures of different polybenzimidazoles. (a) mPBI^[27], (b) mesPBI^[28], (c) NPBI^[29], (d) ABPBI^[30]

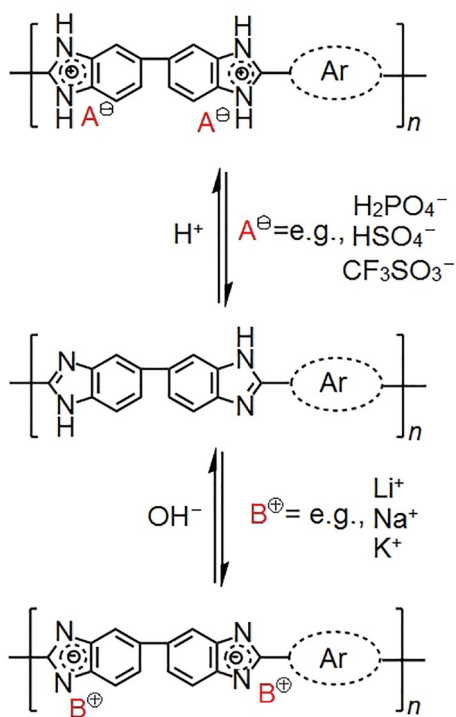


图4 (网络版彩色)PBI的两性性质, 酸性中的质子化和碱性中的去质子化^[31]

Figure 4 (Color online) The amphoteric nature of PBI, protonation in acid and deprotonation in alkali^[31]

递氢氧根离子的聚苯并咪唑盐膜材料, 降低材料的膜面电阻^[31,32]。Jensen课题组^[27]以mPBI为离子溶剂膜(图3(a)), 采用RANEY[®]型镍基电极和高催化活性非贵金属催化剂, 组装碱性电解槽。在80°C, 质量分数为

24% KOH电解液下, 电解槽能够实现1.8 V下1700 mA cm⁻²的高电流密度。

PBI离子溶剂膜由于致密性和在碱液中出色的离子传导性, 相对于多孔复合膜, 其碱性电解槽的性能得到极大的提高。然而, 由于咪唑环在碱性条件下会发生开环反应, 导致PBI离子溶剂膜的机械性能及离子传导性下降^[33-35], 以致碱性电解槽的寿命较短。通过在咪唑基团附近引入大位阻基团, 能够缓解PBI在碱液中的降解, 提高其碱性稳定性。Aili等人^[28]采用2,4,6-三甲基间苯二甲酸成功制备了位阻型聚苯并咪唑mesPBI(图3(b))。与mPBI相比, mesPBI中与咪唑基团相邻的苯环上引入3个甲基, 利用位阻效应缓解其开环反应。碱性电解槽寿命测试表明, 在相同测试条件下, mesPBI的稳定性显著提高了2倍以上(在88°C, 质量分数为50% KOH溶液中稳定性超过6个月)^[31]。同样地, 中国科学院山西煤炭化学研究所李南文课题组^[29]利用核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)等结构分析手段证明, 具有位阻效应的NPBI(图3(c))在碱液(*ex situ*)和碱性电解槽中(*in situ*)的稳定性均极大优于mPBI膜。此外, 通过交联和共混也能够有效提高PBI离子溶剂膜的耐碱稳定性^[30,32,36]。

表S1对比了传统碱性电解器中使用的3种不同的膜材料, 发现基于离子溶剂膜的电解器性能基本接近甚至优于商业化的PPS网或Zirfon隔膜。致密的离子溶剂膜可实现氢气或氧气的高效阻隔, 并保持较低的膜面电阻, 被认为是一种极具商业化、高性能的碱性电解水膜材料。目前, 尽管离子溶剂膜的碱性稳定性还有待进一步提高, 研究者也初步提出较为成效的聚合物分子结构解决方案, 例如引入空间位阻基团、共价交联等。随着研究的逐步深入, 我们相信能够开发出碱性更加稳定、可以吸附KOH的新型功能高分子体系, 并且结合碱性电解水较为成熟的催化体系、工程工艺体系, 实现快速启动、适应可再生资源波动的碱性电解槽。

2 电解水聚合物电解质膜

聚合物电解质膜电解水制氢技术是采用离子交换膜作为固态电解质, 其特点在于致密的离子交换膜本身能够进行特定离子(质子或氢氧根离子)的传导, 这主要通过固定在聚合物链上的离子基团来实现。因此, 聚合物电解质膜电解水制氢技术既可以在中性条件下实现纯水的电解, 也能够碱性条件下进行。相比于使用

多孔膜材料的传统碱性电解水, 聚合物电解质膜电解水技术采用“零间隙”的组装方式, 容易实现气体高压操作和工作电流密度的提高, 能够适应可再生能源的波动性, 被认为是发展前景优异的电解水制氢技术^[37]. 根据聚合物电解质的种类, 聚合物电解质膜电解可以分为质子交换膜电解水(proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE)和阴离子交换膜电解水(anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE), 如图5所示^[38]. 作为电解槽核心关键材料之一, 离子交换膜的性能优劣、使用寿命及成本高低将直接影响电解槽性能及实际应用. 但是, 目前国内关键膜材料的自主研发水平与国外相差较大, 大部分依赖进口, 这严重阻碍聚合物电解质膜电解制氢行业的规模化发展.

2.1 质子交换膜

第一个PEMWE由美国Grubb在20世纪50年代早期提出, 1966年由通用电气公司开发, 以克服碱性电解槽的缺点^[39]. 质子交换膜材料是PEMWE的核心材料之一, 制约着电解槽的性能输出、成本和使用寿命, 其中隔膜材料的成本约占整个电解槽的10%. 质子交换膜需要具有良好的质子传导性和化学稳定性、机械强度、化学稳定性、抗氢渗透性^[40]. 目前, PEMWE技术采用的质子交换膜主要有两种: 全氟磺酸膜和非氟质子交换膜.

全氟磺酸膜的化学结构通式如图6所示, 它由半结晶的聚四氟乙烯主链和全氟磺酸侧链构成. 在水合作用下, 由于氟磺酸的强酸特性和独特的亲水/疏水相分离聚集态结构, 全氟磺酸膜能够实现质子的传输. 此外, 全氟磺酸膜还具有优异的综合性能, 包括优良的热、化学及电化学稳定性、机械强度高^[41]. 美国DUPONT公司最早揭示了全氟磺酸膜材料的制备方法, 并且该公司商标为Nafion的产品成为全球全氟磺酸膜的代表. 此外, 陶氏化学、戈尔公司、旭硝子株式会社、旭化成株式会社、3M公司等也都相继开发出性能优异的全氟磺酸膜. 当在纯水电解中采用全氟磺酸膜, 实验室单电池的性能优于传统碱性电解槽性能. 在80°C下, 工作电流密度能够达到5000 mA cm⁻² (1.8 V电压), 并且能够在2000 mA cm⁻²下连续工作5000 h^[42]. 由于全氟磺酸膜和相关的电解水催化剂都已经商业化, 过去10年间, 全球加速推进可再生能源PEM电解水制氢示范项目建设, 数量和单体规模逐年扩大, 并且已迈入10 MW级别示范应用阶段. 2021年是国内PEM电解

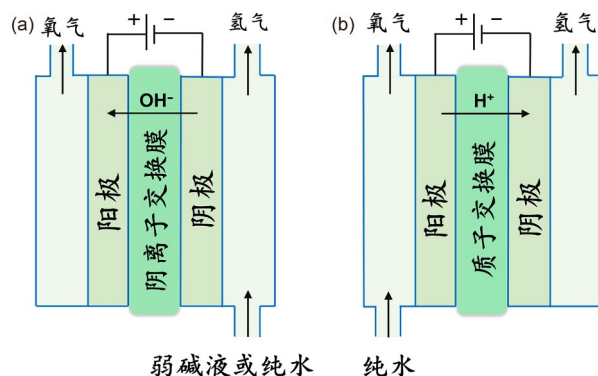


图5 (网络版彩色) 聚合物电解质膜分类. (a) 质子交换膜电解水制氢; (b) 阴离子交换膜电解水制氢

Figure 5 (Color online) Types of polymer electrolyte membrane water electrolysis. (a) Proton exchange membrane water electrolysis; (b) anion exchange membrane water electrolysis

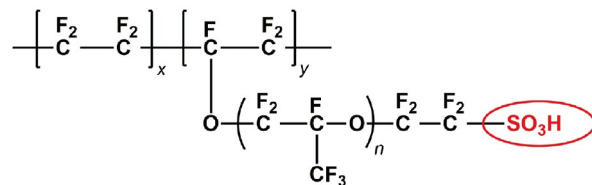


图6 (网络版彩色) 全氟磺酸PEM结构式

Figure 6 (Color online) The chemical structure of perfluorosulfonic acid membrane

水制氢项目快速应用发展的一年. 2021年10月20日, 燕山石化首套PEM电解水制氢示范站启动投用, 标志着中国石化自主研发的国产PEM制氢设备打通了从关键材料、核心部件到系统集成的整套流程. 同月, 中国科学院大连化学物理研究所研制的兆瓦级PEM水电解制氢系统实现满功率运行, 该系统额定产氢220 Nm³ h⁻¹, 峰值产氢达到275 Nm³ h⁻¹, 为大规模绿色氢能综合利用新模式的示范奠定了技术基础. 然而, 从高分子膜材料来看, 全氟磺酸膜外资产品占比为90%, 国产的可替代市场空间广阔. 国内东岳集团开展PEM相关研究已久, 公司具有完整的全氟磺酸树脂产业链, 是继戈尔、科慕两家外国企业之后国内市场占比最大的企业, 目前实现量产并批量供货, 具有规模化供应能力, 其150万平方米PEM生产线一期工程已经投产. 国电投氢能公司拥有300000 m² PEM生产线, 可生产厚度从8~20 μm的质子交换膜, 其在各方面性能均相当或优于国外同类竞争品. 其他如武汉绿动氢能、泛亚微透、东材科技等也都开始氢能产业布局, 投资建设50万平方米以上PEM生产线, 致力于电解水制氢、燃料电池

等领域用质子交换膜的研发和制造。这些都将为国内电解水制氢产业化提供有力保障。

由于全氟单体合成困难、聚合和后处理过程复杂,全氟磺酸膜的价格十分昂贵(每平方米超过1000美元)^[43],因此,开发价格低廉、性能优异的无氟碳氢质子交换膜成为科学界和工业界研究的热点,但是无氟碳氢质子交换膜目前还处在实验室研究阶段^[44]。当应用于电解槽中,其离子传导率以及器件运行中的化学-机械-热稳定性和耐久性问题依然是需要解决的关键问题。目前,应用于PEMWE系统的碳氢骨架基质子交换膜报道较少,聚合物骨架材料主要包括聚砜(PSF)、聚芳醚砜(PAES)、聚醚醚酮(PEEK)、聚亚苯砜(PPSU)等碳氢类工程塑料,其设计思路主要是通过高分子功能化反应或功能单体共聚,将能够传导质子的磺酸基团引入上述聚合物骨架中^[45-49]。Klose等人^[49]将磺化聚亚苯砜作为膜材料和离聚物应用在PEMWE器件中。磺化聚亚苯砜膜材料的膜面电阻($57 \pm 4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$)低于商业化的Nafion115膜($161 \pm 7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$),所以表现出优异的电解水器件性能(80°C 纯水, 4976 mA cm^{-2} @ 1.9 V),并能够在 1000 mA cm^{-2} 电流密度下运行100 h。Park等人^[46]通过将带有磺酸基团的单体缩聚得到磺化度为50%的聚芳醚砜,制备的膜材料厚度为 $20 \mu\text{m}$,电导率在 90°C 时高达 330.1 mS cm^{-1} ,远高出Nafion211(135.6 mS cm^{-1}),并且具有较低的氢气渗透率。将其应用在PEMWE中,在 90°C , 1.6 V 达到 1069 mA cm^{-2} 的电流密度,高于Nafion 212的电解水性能。Han等人^[48]通过磺化单体和非磺化单体合成了两种磺化的聚砜质子交换膜(无规和嵌段),并测试其在电解槽中的性能。无规共聚物50%磺化取代度的BPSH50具有高的IEC(1.86 mmol g^{-1})和比Nafion212更高的电解水性能。其在 80°C , 1.9 V 时的PEMWE电流密度为 5300 mA cm^{-2} ,是Nafion212(4800 mA cm^{-2})的1.1倍。

表S2对比了商业化的全氟磺酸膜和文献中报道的非氟碳氢质子交换膜在PEMWE中的性能。虽然一些全碳氢类的膜材料在电解槽性能方面相当甚至超过Nafion等全氟磺酸膜材料,但是其在耐久性方面的研究还比较少,并且尚处在实验室阶段。烃基膜完全替代全氟磺酸类质子交换膜材料依然任重道远,后续研发的重点应该放在膜化学-机械-热稳定性方面。

2.2 阴离子交换膜

由于强酸的催化环境, PEMWE需要在阴极使用铂

基催化剂,在阳极使用二氧化钛,并且多孔传输层和双极板都需要耐腐蚀的钛基材料。这些金属和催化剂材料价格昂贵,尤其铱比铂更为稀有,导致PEMWE在制氢成本上的劣势^[50]。采用阴离子交换膜(anion exchange membrane, AEM)作为固体聚合物电解质的第三代阴离子交换膜水电解技术,集成了第一代传统AWE和第二代PEMWE的各自优势^[51,52]。致密的AEM固体电解质,可以采用PEMWE零间隙结构,保证AEMWE高性能和快速响应的优势;而体系中电荷通过氢氧根离子在膜内传输,电解液可以采用纯水、低浓度碱液,因此能够使用一些非贵金属催化剂(如铁、钴、镍等),能够降低制氢成本及缓解组件的腐蚀问题,防止高浓度碱液的二氧化碳中毒。武汉大学庄林课题组^[53]采用自交联的季铵聚砜(xQAPS)作为阴离子交换膜材料,非贵金属Ni-Fe和Ni-Mo分别为阳极和阴极催化剂,组装AEMWE。当电解液采用纯水,在 70°C 下, 1.8 V 时电流密度能够达到 240 mA cm^{-2} 。此项工作为非贵金属应用在AEMWE系统提供有力支撑。

AEMWE的核心组件之一是AEM膜材料,它对电解槽的整体性能和耐久性起着至关重要的作用。在过去的20年里, AEM在碱性阴离子交换膜燃料电池(anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)中得到广泛的研究和快速的发展。但是,作为最先进的电解水技术, AEMWE系统的发展历程相对较短(2011年才有关于AEMWE的相关文献进行报道)^[53-55],而且AEMWE用高性能AEM的研究还处于早期探索阶段。相对于技术成熟的PEMWE技术, AEMWE的初始性能(2.0 V 时电流密度低于 1 A cm^{-2})和使用寿命($<100 \text{ h}$)均较低^[52]。而欧盟“地平线2020”计划提案呼吁的应用在AEMWE中的阴离子交换膜材料 OH^- 传导率在常温应超过 50 mS cm^{-1} ,膜面电阻应小于 $0.07 \Omega \text{ cm}^2$ 且能在电解槽中运行超过2000 h。从膜材料的角度来分析,阴离子交换膜的离子传导性和在工作环境下的化学稳定性都比代表性的全氟磺酸膜低。尤其是稳定性, AEM在碱性条件、高温下($60\sim 80^\circ\text{C}$),聚合物主链和有机阳离子基团受到氢氧根离子的进攻,容易发生化学降解,导致膜机械性能和离子传导性急剧下降^[56,57]。一些常用的有机阳离子基团,如 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{RNH}_2^+$ 、 $-\text{RN}^+$ 、 $-\text{R}_2\text{N}^+$ 、 $-\text{R}_3\text{P}^+$ 、 $-\text{R}_2\text{S}^+$ 或者季铵盐,在碱性条件下,会发生一系列降解反应(Hofmann Elimination反应、 $\text{S}_\text{N}2$ 亲核取代反应、叶立德反应等,如图7所示);而有些含有芳醚基团的聚合物主链也会发生链断链,如图8所示^[58,59]。因此,为了获得高性

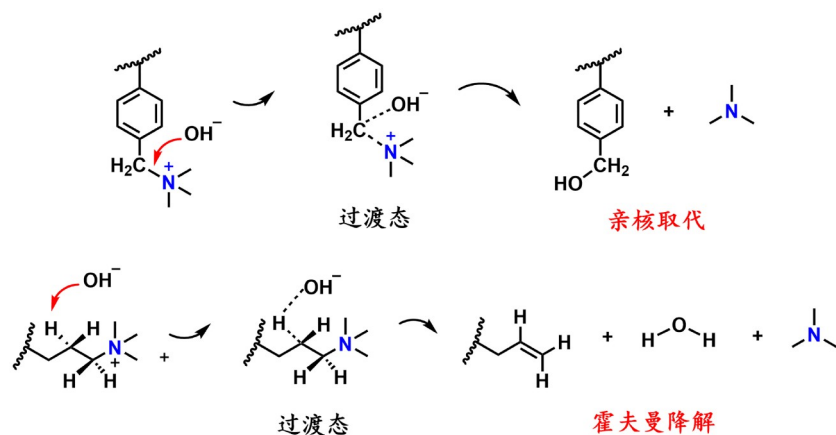


图7 (网络版彩色)碱性条件下传统季铵盐阳离子可能的降解机理^[56,57]

Figure 7 (Color online) Possible degradation mechanisms of traditional quaternary ammonium salts (QAs) in alkaline conditions^[56,57]

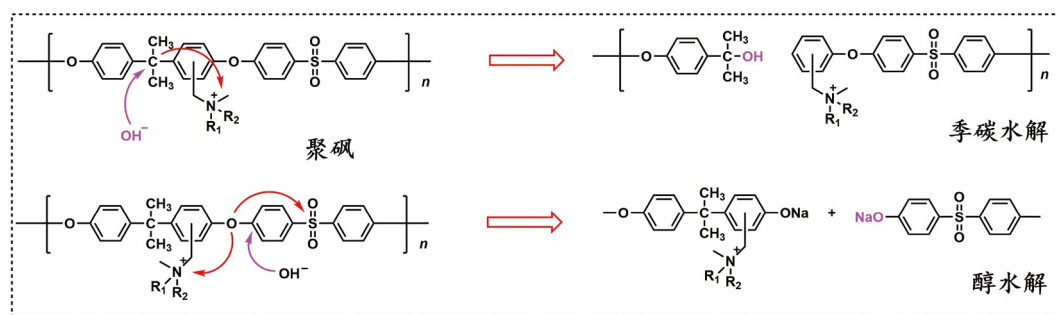


图8 (网络版彩色)阳离子引发聚砜主链断裂的原理图^[58,59]

Figure 8 (Color online) Schematic of a cation-induced chain scission of polysulfone-based AEMs^[58,59]

能的AEM用于电解水技术,人们在以下方面对AEM膜材料进行结构设计。

2.2.1 增加有机阳离子功能基团位阻效应

为了提高季铵盐阳离子功能基团的稳定性,研究者尝试将一些位阻型的阳离子接枝到聚合物主链上,以提高其碱性稳定性及其电解槽的使用寿命。Marinkas等人^[60]制备了位阻型2-异丙叉基苯并咪唑鎓阳离子功能化聚苯醚(PPO24-BIM)。在80°C, 1 mol L⁻¹ NaOH下稳定336 h。组装在50°C, 0.5 mol L⁻¹ KOH溶液的电解槽中,在2.0 V达到500 mA cm⁻²。中国科学院山西煤炭化学研究所李南文课题组^[61]通过高效点击化学反应将位阻型环状嘧啶阳离子接枝到聚苯醚主链上。该膜材料在80°C、1 mol L⁻¹ NaOH条件下560 h未发生降解。将其喷涂IrO₂阳极催化剂和Pt/C阴极催化剂制备膜电极,然后组装到AEMWE装置中,在50°C, 450 mA cm⁻²电流密度下的电压为1.90 V,并在200 mA cm⁻²下进行35 h的耐久性测试。Tham和Kim^[62]将C2和N3位置具有

不同取代基的位阻型咪唑阳离子接枝到聚芳醚酮(PAEK)上,制备的PAEK-APMBI(其中C2位为甲基, N3位为丁基)膜材料在60°C, 质量分数为10% KOH溶液中能够稳定28 d。在60°C, 质量分数为10% KOH溶液的电解槽中,在2.53 V下达到2000 mA cm⁻²的电流密度。

基于位阻型高度刚性的全芳基聚合物AEM由于其溶解性差、成膜困难,在AEMWE中的应用报道很少。Holdcroft团队^[63]结合分子模型稳定性数据,设计了苯基保护的超大位阻咪唑型阳离子,通过耦合聚合反应制备AEM。高离子交换容量全共轭结构的PAImXY结构能够实现阳离子基团的正电离域,不但有效降低了局部电荷密度,提升耐碱稳定性,还有助于形成长程氢氧根传递通道,此膜在60°C, 6 mol L⁻¹ KOH电解液的电解槽中能够稳定超过50 h。

2.2.2 非芳醚聚合物主链阴离子交换膜

有学者通过计算机模拟和实验验证^[57,58,64],发现阴离子交换膜材料中聚合物主链上的芳醚键由于附近吸

电子基团(季铵盐等)的存在,在碱性环境下可以加速芳醚键降解,导致膜主链降解;而不含芳醚键的全碳基聚合物则具有良好的长期耐碱稳定性。因此,开发不含芳醚键的聚合物膜材料,是提高AEMs碱稳定性的有效途径。

聚烯烃是一类全碳氢骨架的聚合物材料,通过自由基聚合或高分子接枝反应得到的聚烯烃阴离子交换膜材料具有优异的化学稳定性^[65],被用于AEMWE器件中。Vengatesan等人^[66]采用自由基聚合法将苯乙烯(St)和乙烯基苄氯(VBC)进行共聚然后用三甲胺对其进行季铵化,得到主链是全碳的阴离子交换膜材料(QMSV-0.33)。当采用镍基催化剂时,在25°C纯水中2.5 V时电解槽的电流密度为100 mA cm⁻²,并且单电池能够运行200 h,表现出良好的稳定性。贺高红课题组^[67]制备了位阻型哌啶阳离子功能化的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)基阴离子交换膜SEBS-Pi。该膜在80°C, 1 mol L⁻¹ KOH溶液中稳定超576 h,其化学结构及氢氧根电导率都无变化。基于此膜的电解槽,在50°C,质量分数为5.6% KOH中2.0 V时,电流密度达到400 mA cm⁻²,并在此电流密度下能够稳定运行105 h。

聚烯烃阴离子交换材料的玻璃化转变温度较低,主链的刚性较弱,因此成膜性和机械性能低于一些芳族聚合物。考虑到芳醚键的不稳定性,近年来,大量的科研人员致力于非芳醚聚芳烃类阴离子交换膜的研究^[63,68-74]。贺高红课题组^[75]将间三联苯和4-甲基哌啶酮通过超酸催化反应制备了含扭曲分子结构的非芳醚哌啶基阴离子交换膜QMter-co-Mpi。该膜在1 mol L⁻¹ NaOH, 60°C中测试1000 h电导率保持80%以上。基于此膜AEMWE在1 mol L⁻¹ NaOH, 50°C电解液中,在2.5 V处达到1064 mA cm⁻²。在200 mA cm⁻²电流密度下稳定超过500 h。Lee团队^[76]将三联苯、9,9'-二甲基苄和1-甲基-4-哌啶酮通过超酸催化缩聚反应制备了聚(苄-co-三联苯-*N,N'*-二甲基哌啶鎓)(PFTP-13)AEM。该膜在98°C的时候氢氧根电导率达到200 mS cm⁻¹,在80°C, 1 mol L⁻¹ KOH中能够稳定2000 h,未发生降解。将其应用在阴极干燥,阳极含1 mol L⁻¹ KOH电解液的AEMWE器件中,电流密度在2 V时达到7680 mA cm⁻²,在60°C, 0.5 A cm⁻²的电流密度下稳定性超过1000 h,已经超过PEMWE的性能。

2.2.3 构筑微相分离结构提高离子传输速率

由于氢氧根离子在水溶液中的离子迁移率远小于质子,AEM的电导率一般低于PEM。为了提高AEMWE

的性能,需要进一步提高AEM的电导率。通过聚合物的分子结构设计,在膜内构筑微相分离结构,能够大幅提高AEM电导率,如嵌段结构、侧链结构、离子簇等^[77]。Cha团队^[78]利用超酸催化反应制备了由季铵化的长侧链咪唑单体组成的非芳醚聚咪唑基阴离子交换聚合物QPC-TMA。刚性疏水聚合物骨架和亲水柔性侧链诱导形成亲水/疏水相分离结构,促进氢氧根的传递,在80°C氢氧根电导率达到154 mS cm⁻¹。QPC-TMA的AEMWE表现出优异的电解性能,在70°C, 1 mol L⁻¹ KOH条件下,1.9 V电压处电流密度达到3500 mA cm⁻²。多芳香环Diels-Alder聚亚苯基聚合物(DAPP)含有取代的苯基,由1,4-双(2,4,5-三苯基环戊二烯酮)苯和二乙炔苯通过Diels-Alder反应消除一氧化碳制备。最早由Hibbs等人^[79,80]报道了含有己烷-6-三甲基铵(HTMA)基于DAPP聚合物的AEM,亲/疏水结构构筑微相分离离子传输通道,在80°C时氢氧根离子传导率为120 mS cm⁻¹。对HTMA-DAPP的碱性稳定性和降解研究表明,该AEM具有巨大的应用潜力,在80°C, 0.5 mol L⁻¹ NaOH溶液中具有长期耐久性(>11000 h)^[73]。当使用HTMA-DAPP作为AEM、季铵化聚苯乙烯作为离聚物分别组装加入纯水和1 mol L⁻¹ NaOH的电解槽,在1.8 V和85°C,当NiFe和PtRu/C分别用作析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)和析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)的催化剂时,电流密度分别可以达到2700和5200 mA cm⁻²^[74]。

目前,在商业化AEM用于电解水方面,Dioxide Materials公司的Sustainion[®] AEM在60°C、1 mol L⁻¹ KOH电解槽中,1.63 V电压下能够达到1000 mA cm⁻²的电流密度^[81,82]。Aemion公司的AF1-HNN8-50阴离子交换膜在60°C、1 mol L⁻¹ KOH、1.82 V电压下能够达到2000 mA cm⁻²电流密度^[83]。随着AEM及其离聚物的性能提升,AEMWEs的初始性能和稳定性均得到改善。目前,主要的研发机构像美国国家可再生能源实验室、ProtonOnsite公司、NortheasternUniversity、Penn-StateUniversity、英国University of Surrey、中国科学院大连化学物理研究所、武汉大学等主要集中在阴离子交换膜关键材料的研发上,一旦AEM的技术有重大突破之后,可以集中PEM电解水和液体电解水成熟技术优势实现商业化。

图9可以看出近年来AEMWE性能的不不断提升,并且表S3也详细列出和对比最新AEMWE中膜的性能和电解器的性能。AEMWE用阴离子交换膜材料的性能如

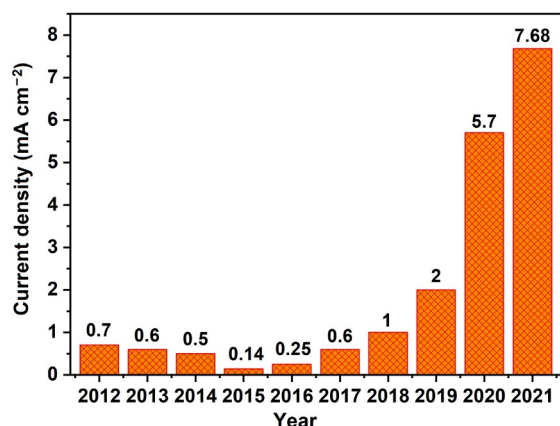


图9 (网络版彩色)近10年阴离子交换膜电解槽性能研究对比^[76]
Figure 9 (Color online) Comparison of anion exchange membrane electrolyzer performance in the past decade^[76]

氢氧根电导率、耐碱稳定性及电解槽性能方面都有了较大的突破,有些甚至超过PEMWE的性能。但是,AEMWE的膜材料及器件组装大部分都处于实验室研究阶段。膜在电解槽中高湿度环境下的抗氧化性及机械性能方面依旧是AEM研究面临的重要挑战,制约着AEMWE的大规模商业化发展。面对工业实际应用,寿命还需要进一步提升。同时,目前所有的研究都还集中在膜碱性稳定性或者离子传导性上,对膜材料在AEMWE运行过程中的结构动态变化和失效机制的研究尚处于空白,以及如何与催化剂协同作用,提高界面的电子/离子/气体的传输,最终大幅提高其性能和耐久性,仍是需要解决的关键问题。

3 展望与政策建议

综上所述,传统碱性水电解槽由于网布大孔导致阴阳极气体互穿,运行电流密度低,从而导致电解槽启动时间长,操作压力低,无法适应可再生能源对耐波动性的需求。然而,由于碱性电解水系统及催化剂较为成熟,研究者正努力在碱性电解水系统中,寻求从隔网到隔膜再到膜的转变,即从隔网毫米级大孔到隔膜微米级孔径,再到致密的离子溶剂膜体系,从而在保持碱性电解水的优点的同时,解决不耐可再生能源波动性的关键问题。如孔径尺寸在100~200 μm的Zirfon多孔膜已宣布通过工业验证并初步实现商业化,寿命可长达7年以上。基于聚苯并咪唑体系的离子溶剂膜稳定性也在不停刷新纪录。我们相信,通过调控PBI分子结构或发展新型碱性稳定的聚合物体系,离子溶剂膜碱性稳定性及器件寿命会取得质的突破。

针对适应可再生能源波动性的聚合物电解质膜电解水制氢技术,我们认为:首先,PEM主要以昂贵的全氟磺酸膜(如Nafion)为主,目前已初步实现工业示范应用,全氟磺酸膜的制备成本昂贵,如何实现低气体渗透、耐高压的超薄复合全氟磺酸膜是降低其成本、增强机械性能的重要手段;其次,结构及功能调控性更为优异的碳氢基高分子还处于实验室研究阶段,如何提高功能化碳氢基高分子耐器件氧化稳定性,是未来更为重要的研究方向。最后,尽管阴离子交换膜电解水可使用非贵金属催化剂,可大幅度降低成本,Enapter也初步实现了AEMWE的示范应用;然而,尽管经历了十多年发展,其碱性稳定性及器件稳定性在80°C条件下依然低于5000 h,难以实现大规模商业化应用。因此,对于AEM的研究,未来依然还需集中在如何进一步提升碱性稳定性上(包括功能基团及聚合物主链的碱性稳定性);同时,应该关注AEM在电解水器件中的失效机制研究,从而对聚合物分子链、功能基团分子结构反向指导,实现高稳定性AEM的分子设计与制备。此外,我们应该注意到,无论是离子溶剂膜、质子交换膜,还是阴离子交换膜,提高其在高温、高湿度条件下的机械性能、抗溶胀性,并实现卷对卷连续化制备,是实现大规模工业化应用的关键。

基于电解水制氢的绿氢生产技术发展最大障碍是其高昂的生产成本(包括一次性投资、运行维护、使用寿命等),是灰色氢能的2~3倍。因此,基于上述绿氢制备的技术路径、隔膜及膜发展状况的分析与综述,从政府政策层面,如何鼓励支持各路径发展,对于绿氢发展也是极为重要的一个环节。

技术研发支持上:(1)加大高分子膜等核心关键材料的研发支持,设立基于高分子膜发展的电解槽容量、性能及成本目标;(2)支持多种高分子膜路径发展,以结果目标为导向,例如以性能、成本、寿命为目标,而非设置特定某一个路径支持;(3)加大电解槽结构研发设计,提升电解槽设计能力与效率,使其膜在最优工况条件下运行,从而降低电解槽维护成本,提高其使用寿命;(4)制定电解槽及膜标准,提高研发及生产效率,完善电解槽及膜等核心关键材料的制备方法手段,可有效降低生产成本。

商业支持上:(1)设立政府贷款、资本拨款和其他形式的财政援助,降低企业在绿氢发展上的资金使用成本,促进企业发展绿氢生产的电解槽安装;(2)降低电解槽生产及使用的用电税费,尤其是使用可再生能

源条件下的用电税费; (3) 进一步降低绿氢生产企业商业和销售税, 提高企业收入和项目回报率, 有效促进企业往可再生能源的绿氢行业发展; (4) 通过税收减免或其他的奖励政策, 激励下游电解槽企业与高校、科研

院所及上游核心关键的膜与膜材料制造企业共同研发、开发合作等, 引导鼓励电解槽企业使用国产化核心关键材料, 激励企业实现核心关键材料全国产化, 降低电解槽制造成本及使用成本, 从而大幅度降低绿氢价格。

参考文献

- 1 Gustafson A, Rosenthal S A, Ballew M T, et al. The development of partisan polarization over the green new deal. *Nat Clim Chang*, 2019, 9: 940–944
- 2 Galvin R, Healy N. The green new deal in the United States: What it is and how to pay for it. *Energy Res Soc Sci*, 2020, 67: 101529
- 3 Liu X, Wang Y, Du X, et al. Development status and trend of standards digitization. *Chin J Eng Sci*, 2021, 23: 147–152
- 4 Dawood F, Anda M, Shafiullah G M. Hydrogen production for energy: An overview. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 3847–3869
- 5 Hirscher M, Autrey T, Orimo S I. Hydrogen energy. *ChemPhysChem*, 2019, 20: 1157
- 6 Abdalla A M, Hossain S, Nisfindy O B, et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers Manage*, 2018, 165: 602–627
- 7 Mandal M. Recent advancement on anion exchange membranes for fuel cell and water electrolysis. *Chem Electro Chem*, 2020, 8: 36–45
- 8 Marini S, Salvi P, Nelli P, et al. Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochim Acta*, 2012, 82: 384–391
- 9 Xu L, Li W, You Y, et al. Polysulfone and zirconia composite separators for alkaline water electrolysis. *Front Chem Sci Eng*, 2013, 7: 154–161
- 10 Brauns J, Turek T. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. *Processes*, 2020, 8: 248
- 11 Pesch B, Taeger D, Johnen G, et al. Cancer mortality in a surveillance cohort of german males formerly exposed to asbestos. *Int J Hyg Environ Health*, 2010, 213: 44–51
- 12 Renaud R, Leroy R. Separator materials for use in alkaline water electrolyzers. *Int J Hydrog Energy*, 1982, 7: 155–166
- 13 Rahate A S, Nemade K R, Waghuley S A. Polyphenylene sulfide (PPS): State of the art and applications. *Rev Chem Eng*, 2013, 29: 471–489
- 14 de Groot M T, Vreman A W. Ohmic resistance in zero gap alkaline electrolysis with a zirfon diaphragm. *Electrochim Acta*, 2021, 369: 137684
- 15 Vermeiren P, Leysen R, Beckers H, et al. The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon® separators. *J Porous Mater*, 2006, 15: 259–264
- 16 Schalenbach M, Lueke W, Stolten D. Hydrogen diffusivity and electrolyte permeability of the zirfon perl separator for alkaline water electrolysis. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: F1480–F1488
- 17 In Lee H, Dung D T, Kim J, et al. The synthesis of a zirfon-type porous separator with reduced gas crossover for alkaline electrolyzer. *Int J Energy Res*, 2019, 44: 1875–1885
- 18 Kuleshov V N, Kurochkin S V, Kuleshov N V, et al. Electrode-diaphragm assembly for alkaline water electrolysis. *J Phys-Conf Ser*, 2020, 1683: 052011
- 19 Wankat P C, Kostroski K P. Hybrid membrane-cryogenic distillation air separation process for oxygen production. *Sep Sci Technol*, 2011, 46: 1539–1545
- 20 Wendt H, Hofmann H. Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis. *J Appl Electrochem*, 1989, 19: 605–610
- 21 Lee H I, Cho H S, Kim S K, et al. Polymer-ceramic composite diaphragm for reducing dissolved hydrogen permeability in alkaline water electrolysis. *ECS Meeting Abstracts*, 2020, MA2020-02: 2404
- 22 Lee J W, Lee C S, Lee J H, et al. Cerium oxide-polysulfone composite separator for an advanced alkaline electrolyzer. *Polymers*, 2020, 12: 2821–2832
- 23 Lee H I, Mehdi M, Kim S K, et al. Advanced zirfon-type porous separator for a high-rate alkaline electrolyser operating in a dynamic mode. *J Membr Sci*, 2020, 616: 118541
- 24 Aili D, Hansen M K, Andreassen J W, et al. Porous poly(perfluorosulfonic acid) membranes for alkaline water electrolysis. *J Membr Sci*, 2015, 493: 589–598
- 25 Lee J W, Lee J H, Lee C S, et al. Cellulose nanocrystals-blended zirconia/polysulfone composite separator for alkaline electrolyzer at low electrolyte contents. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131149
- 26 Wan L, Xu Z, Wang B. Green preparation of highly alkali-resistant PTFE composite membranes for advanced alkaline water electrolysis. *Chem Eng J*, 2021, 426: 131340

- 27 Kraglund M R, Carmo M, Schiller G, et al. Ion-solvating membranes as a new approach towards high rate alkaline electrolyzers. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3313–3318
- 28 Aili D, Hansen M K, Renzaho R F, et al. Heterogeneous anion conducting membranes based on linear and crosslinked KOH doped polybenzimidazole for alkaline water electrolysis. *J Membr Sci*, 2013, 447: 424–432
- 29 Hu B, Huang Y, Liu L, et al. A stable ion-solvating PBI electrolyte enabled by sterically bulky naphthalene for alkaline water electrolysis. *J Membr Sci*, 2022, 643: 120042
- 30 Diaz L A, Coppola R E, Abuin G C, et al. Alkali-doped polyvinyl alcohol—Polybenzimidazole membranes for alkaline water electrolysis. *J Membr Sci*, 2017, 535: 45–55
- 31 Aili D, Wright A G, Kraglund M R, et al. Towards a stable ion-solvating polymer electrolyte for advanced alkaline water electrolysis. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5055–5066
- 32 Diaz L A, Hnát J, Heredia N, et al. Alkali doped poly (2,5-benzimidazole) membrane for alkaline water electrolysis: Characterization and performance. *J Power Sources*, 2016, 312: 128–136
- 33 Thomas O D, Soo K J W Y, Peckham T J, et al. A stable hydroxide-conducting polymer. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10753–10756
- 34 Wright A G, Fan J, Britton B, et al. Hexamethyl-*p*-terphenyl poly(benzimidazolium): A universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2130–2142
- 35 Wright A G, Weissbach T, Holdcroft S. Poly(phenylene) and *m*-terphenyl as powerful protecting groups for the preparation of stable organic hydroxides. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55: 4818–4821
- 36 Konovalova A, Kim H, Kim S, et al. Blend membranes of polybenzimidazole and an anion exchange ionomer (FAA3) for alkaline water electrolysis: Improved alkaline stability and conductivity. *J Membr Sci*, 2018, 564: 653–662
- 37 Paidar M, Fateev V, Bouzek K. Membrane electrolysis—History, current status and perspective. *Electrochim Acta*, 2016, 209: 737–756
- 38 López-Fernández E, Sacedón C G, Gil-Rostra J, et al. Recent advances in alkaline exchange membrane water electrolysis and electrode manufacturing. *Molecules*, 2021, 26: 6326
- 39 Mirshekari G, Ouimet R, Zeng Z, et al. High-performance and cost-effective membrane electrode assemblies for advanced proton exchange membrane water electrolyzers: Long-term durability assessment. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 1526–1539
- 40 Ayers K. High efficiency PEM water electrolysis: Enabled by advanced catalysts, membranes, and processes. *Curr Opin Chem Eng*, 2021, 33: 100719
- 41 Skulimowska A, Dupont M, Zaton M, et al. Proton exchange membrane water electrolysis with short-side-chain Aquivion® membrane and IrO₂ anode catalyst. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 6307–6316
- 42 Lewinski K A, van der Vliet D, Luopa S M. NSTF advances for PEM electrolysis—The effect of alloying on activity of NSTF electrolyzer catalysts and performance of NSTF based PEM electrolyzers. *ECS Trans*, 2015, 69: 893–917
- 43 Carmo M, Fritz D L, Mergel J, et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38: 4901–4934
- 44 Kumar S S, Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis—a review. *Mater Sci Energy Technol*, 2019, 2: 442–454
- 45 Siracusano S, Baglio V, Lufano F, et al. Electrochemical characterization of a PEM water electrolyzer based on a sulfonated polysulfone membrane. *J Membr Sci*, 2013, 448: 209–214
- 46 Park J E, Kim J, Han J, et al. High-performance proton-exchange membrane water electrolysis using a sulfonated poly(arylene ether sulfone) membrane and ionomer. *J Membr Sci*, 2021, 620: 118871
- 47 Daryaei A, Miller G C, Willey J, et al. Synthesis and membrane properties of sulfonated poly(arylene ether sulfone) statistical copolymers for electrolysis of water: Influence of meta- and para-substituted comonomers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 20067–20075
- 48 Han S Y, Yu D M, Mo Y H, et al. Ion exchange capacity controlled biphenol-based sulfonated poly(arylene ether sulfone) for polymer electrolyte membrane water electrolyzers: Comparison of random and multi-block copolymers. *J Membr Sci*, 2021, 634: 119370
- 49 Klose C, Saatkamp T, Münchinger A, et al. Water electrolyzers: all-hydrocarbon MEA for PEM water electrolysis combining low hydrogen crossover and high efficiency (Adv. Energy Mater. 14/2020). *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2070061
- 50 David M, Ocampo-Martínez C, Sánchez-Peña R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *J Energy Storage*, 2019, 23: 392–403
- 51 Miller H A, Bouzek K, Hnat J, et al. Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: A review of recent developments in critical materials and operating conditions. *Sustain Energy Fuels*, 2020, 4: 2114–2133
- 52 Wang X, Gao Y, Krzystowczyk E, et al. High-throughput oxygen chemical potential engineering of perovskite oxides for chemical looping applications. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 1512–1528

- 53 Xiao L, Zhang S, Pan J, et al. First implementation of alkaline polymer electrolyte water electrolysis working only with pure water. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7869–7871
- 54 Wu X, Scott K $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$) nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membrane water electrolyzers. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12344
- 55 Leng Y, Chen G, Mendoza A J, et al. Solid-state water electrolysis with an alkaline membrane. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9054–9057
- 56 Müller J, Zhegur A, Krewer U, et al. Practical *ex-situ* technique to measure the chemical stability of anion-exchange membranes under conditions simulating the fuel cell environment. *ACS Mater Lett*, 2020, 2: 168–173
- 57 Mohanty A D, Tignor S E, Krause J A, et al. Systematic alkaline stability study of polymer backbones for anion exchange membrane applications. *Macromolecules*, 2016, 49: 3361–3372
- 58 Arges C G, Ramani V. Two-dimensional NMR spectroscopy reveals cation-triggered backbone degradation in polysulfone-based anion exchange membranes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 2490–2495
- 59 Mohanty A D, Bae C. Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17314–17320
- 60 Marinkas A, Strużyńska-Piron I, Lee Y, et al. Anion-conductive membranes based on 2-mesityl-benzimidazolium functionalised poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and their use in alkaline water electrolysis. *Polymer*, 2018, 145: 242–251
- 61 Chu X, Shi Y, Liu L, et al. Piperidinium-functionalized anion exchange membranes and their application in alkaline fuel cells and water electrolysis. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 7717–7727
- 62 Tham D D, Kim D. C2 and N3 substituted imidazolium functionalized poly(arylene ether ketone) anion exchange membrane for water electrolysis with improved chemical stability. *J Membr Sci*, 2019, 581: 139–149
- 63 Fan J, Willdorf-Cohen S, Schibli E M, et al. Poly(bis-arylimidazoliums) possessing high hydroxide ion exchange capacity and high alkaline stability. *Nat Commun*, 2019, 10: 2306
- 64 Choe Y K, Fujimoto C, Lee K S, et al. Alkaline stability of benzyl trimethyl ammonium functionalized polyaromatics: A computational and experimental study. *Chem Mater*, 2014, 26: 5675–5682
- 65 Zhu L, Peng X, Shang S, et al. High performance anion exchange membrane fuel cells enabled by fluoropoly(olefin) membranes. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1902059
- 66 Vengatesan S, Santhi S, Jeevanantham S, et al. Quaternized poly (styrene-*co*-vinylbenzyl chloride) anion exchange membranes for alkaline water electrolyzers. *J Power Sources*, 2015, 284: 361–368
- 67 Su X, Gao L, Hu L, et al. Novel piperidinium functionalized anionic membrane for alkaline polymer electrolysis with excellent electrochemical properties. *J Membr Sci*, 2019, 581: 283–292
- 68 Chen N, Hu C, Wang H H, et al. Poly(alkyl-terphenyl piperidinium) ionomers and membranes with an outstanding alkaline-membrane fuel-cell performance of 2.58 W cm^{-2} . *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 7710–7718
- 69 Park E J, Capuano C B, Ayers K E, et al. Chemically durable polymer electrolytes for solid-state alkaline water electrolysis. *J Power Sources*, 2018, 375: 367–372
- 70 Hu X, Huang Y, Liu L, et al. Piperidinium functionalized aryl ether-free polyaromatics as anion exchange membrane for water electrolyzers: Performance and durability. *J Membr Sci*, 2021, 621: 118964
- 71 Goshome K, Endo N, Tetsuhiko M. Evaluation of a BCC alloy as metal hydride compressor via 100 MPa-class high-pressure hydrogen apparatus. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 10800–10807
- 72 Miyanishi S, Yamaguchi T. Highly conductive mechanically robust high M_w polyfluorene anion exchange membrane for alkaline fuel cell and water electrolysis application. *Polym Chem*, 2020, 11: 3812–3820
- 73 Park E J, Maurya S, Hibbs M R, et al. Alkaline stability of quaternized Diels-Alder polyphenylenes. *Macromolecules*, 2019, 52: 5419–5428
- 74 Li D, Park E J, Zhu W, et al. Highly quaternized polystyrene ionomers for high performance anion exchange membrane water electrolyzers. *Nat Energy*, 2020, 5: 378–385
- 75 Yan X, Yang X, Su X, et al. Twisted ether-free polymer based alkaline membrane for high-performance water electrolysis. *J Power Sources*, 2020, 480: 228805
- 76 Chen N, Paek S Y, Lee J Y, et al. High-performance anion exchange membrane water electrolyzers with a current density of 7.68 A cm^{-2} and a durability of 1000 hours. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 6338–6348
- 77 Xu F, Su Y, Lin B. Progress of alkaline anion exchange membranes for fuel cells: The effects of micro-phase separation. *Front Mater*, 2020, 7: 4

- 78 Cha M S, Park J E, Kim S, et al. Poly(carbazole)-based anion-conducting materials with high performance and durability for energy conversion devices. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3633–3645
- 79 Hibbs M R, Fujimoto C H, Cornelius C J. Synthesis and characterization of poly(phenylene)-based anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *Macromolecules*, 2009, 42: 8316–8321
- 80 Hibbs M R. Alkaline stability of poly(phenylene)-based anion exchange membranes with various cations. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2013, 51: 1736–1742
- 81 Kaczur J J, Yang H, Liu Z, et al. Carbon dioxide and water electrolysis using new alkaline stable anion membranes. *Front Chem*, 2018, 6: 263
- 82 Liu Z, Sajjad S D, Gao Y, et al. The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42: 29661–29665
- 83 Fortin P, Khoza T, Cao X, et al. High-performance alkaline water electrolysis using AemionTM anion exchange membranes. *J Power Sources*, 2020, 451: 227814
-

补充材料

表S1 隔膜型、多孔复合膜以及离子溶剂膜的性能及其碱性电解器的性能对比

表S2 PEMWE单电池中无氟烃基膜与全氟磺酸Nafion膜的性能对比

表S3 AEMWE单电池中不同阴离子交换膜的性能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “绿氢领域电解水制氢聚合物膜材料研究进展及发展建议”

Polymeric membrane materials for green hydrogen production by water electrolysis: Progress and suggestions for future development

Danfeng Li¹, Xiaomeng Chu^{2*} & Lei Liu^{3*}

¹ School of Public Policy and Management, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

² College of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, China;

³ College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China

* Corresponding authors, E-mail: chuxiaomeng@hebust.edu.cn; liulei@ahnu.edu.cn

Green hydrogen has gained much interest due to its low cost, sustainability, and environmental friendliness, especially when combined with water electrolysis technology powered by renewable energy resources. It has been recognized as one of the perfect solutions to achieve the goal of near-zero carbon emissions. According to the type of materials used to separate the anode and cathode and the ionic species it conduct, the electrolyzers can be divided into several categories, i.e., alkaline water electrolyzer (AWE) that involve the use of liquid electrolyte, proton exchange membrane water electrolyzer (PEMWE), solid oxide electrolyzer (SOE), and anion exchange membrane water electrolyzer (AEMWE). As the key component in different water electrolysis technologies, polymeric membrane materials, including proton exchange membrane (PEM), anion exchange membrane (AEM), and ion-solvating membranes (ISM), are of great importance, which serve as the ionic conductor and gas separator. Thus, the efficiency and durability of water electrolyzers are mainly determined by the properties of membranes, such as ionic conductivity, chemical stability, and mechanical properties. However, these unfavorable performance parameters of membranes still limited the worldwide commercialization of water electrolysis for the production of green hydrogen.

In a typical AWE, a porous diaphragm made of asbestos or composite ceramic (or asbestos)/polymer materials (Zirfon, a state-of-the-art diaphragm) is used to separate the gas product and transport hydroxide ions. Although the mature AWE technology shows higher durability, low capital cost, and high compatibility with non-noble metal catalysts, they operate at low current densities lying between 0.3–0.4 A cm⁻², owing to the high ionic resistance and high gas permeation of the non-ionic separator membranes. The replacement of porous diaphragm with ionic polymeric membranes, such as PEM, AEM, and ISM based on polybenzimidazoles have attracted increasing attention in water electrolyzers, due to their effectiveness of ion transport and gas tightness of the dense membrane. The acidic PEM allow the operation of water splitting with higher efficiency and current densities (500–2000 A cm⁻²). However, large-scale implementation of PEMWE technology is limited by the expensive PEM and precious platinum group metal (PGM) catalysts. When working under basic environment, the AWE using solid AEM and ISM combines the merits of traditional AWE and PEMWE, i.e., an alkaline working environment allows for the use of PGM-free catalysis and the solid hydroxide ion conducting membrane reduce the ionic resistance of the cells. Thus, the design of AEM and ISM materials plays a crucial role in the overall performance and durability of electrolytic cells. Currently, compared with PEMWE, the AEMs and ISMs with sufficient conductivity and satisfactory stability are still highly needed, due to the well-recognized vulnerable functional cations and polymer backbones in hot and alkali aqueous solutions. Thus, numerous chemical designs on AEMs are carried out.

In this review, we summarized the research progress of polymeric membranes in water electrolysis for hydrogen production. We first compared the properties of membranes and electrolyzer device performance using different types of membranes, and analyzed the relationship between polymer structure and device performance; then, after analyzing the development and the technical advantages and disadvantages of PEM, AEM, and ISMs, the technical limitations and future developing trends of these technical routes were discussed. Finally, we also give a brief prospect on how to guide and encourage the future development of various technical pathways through the policy guidance, so as to realize the large-scale market penetration of water electrolysis technology for green hydrogen production.

green hydrogen energy, water electrolysis technology for hydrogen production, electrolyzer, polymer electrolyte membrane, stability

doi: [10.1360/TB-2022-0246](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0246)