

电解水制氢阴离子交换膜材料研究进展

王亮, 马忠宝, 宋暄, 李东芳, 饶云松

(海洋石油工程股份有限公司, 天津 300451)

摘要:在“双碳”目标驱动下, 高效、低成本的绿氢制备技术成为能源转型关键。阴离子交换膜电解水(AEMWE)技术能结合碱性电解水的低成本与质子交换膜电解水的高效紧凑优势, 极具发展前景。系统阐述了AEMWE中阴离子交换膜的OH⁻传导机制, 深入剖析了聚合物主链、阳离子基团等关键结构组分与AEMWE电导率、稳定性及机械性能的构效关系, 并重点综述了提升膜综合性能的三大优化策略: 构建微相分离结构以优化离子传输通道; 引入交联网络协同提升电导率与尺寸稳定性; 开发全碳主链聚合物增强本征耐碱性。概述了从溶液浇铸到光聚合等主流制备工艺及其对膜性能的影响。最后, 对阴离子交换膜材料未来面临的挑战与研究方向进行了展望, 以期为AEMWE制氢技术的进一步发展提供参考。

关键词: 电解水制氢; 阴离子交换膜; OH⁻传导率; 耐碱稳定性; 微相分离; 机械强度

中图分类号: TQ116.2 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-11

Research progress on anion exchange membrane materials for hydrogen production by water electrolysis

WANG Liang, MA Zhongbao, SONG Xuan, LI Dongfang, RAO Yunsong

(Offshore Oil Engineering Co., Ltd., Tianjin 300451, China)

Abstract: Under the impetus of “dual-carbon” goals, efficient and low-cost green hydrogen production technologies have become a key to energy transition. Anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE) technology can combine the advantage of low-cost of alkaline water electrolysis with the high efficiency and compactness of proton exchange membrane water electrolysis, showing great potential for development. The hydroxide ion conduction mechanism in the anion exchange membrane of AEMWE was systematically elaborated. The structure-performance relationship between key structural components such as the polymer backbone and cationic groups and the conductivity, stability and mechanical properties of AEMWE was deeply analyzed. Three major optimization strategies for enhancing overall membrane performance were reviewed: Constructing microphase-separated structures to optimize ion transport channels; introducing cross-linked networks to synergistically improve conductivity and dimensional stability; developing all-carbon-backbone polymers to strengthen intrinsic alkaline stability. Additionally, the mainstream preparation techniques from solution casting to photopolymerization and their effects on membrane properties were outlined. Finally, future challenges and potential research directions for anion exchange membrane materials were prospected, aiming to provide references for the further advancement of AEMWE technology for hydrogen production.

Keywords: water electrolysis for hydrogen production; anion exchange membrane; OH⁻ conductivity; alkaline stability; microphase separation; mechanical strength

在“双碳”目标引领下, 可再生能源发电装机容量快速提升, 但其间歇性与波动性对电力系统稳定性构成挑战, 亟须发展大规模储能技术。氢能以其

清洁、高能量密度和可长期储存的优势, 成为能源转型的关键载体^[1-2]。其中, 利用可再生能源电解水制绿氢可实现全流程零碳排放, 是氢能产业高质量

收稿日期: 2025-11-15; 修回日期: 2026-01-07。

基金项目: 海洋天然气水合物全国重点实验室主任基金(2004)(KJQZ-2024-2102); 海上新能源制氢合成氨关键技术研究(I期)(E-0824P107)。

第一作者: 王亮(1987—), 本科, 高级工程师, 研究方向为新型高效电解水制氢技术与装备, E-mail: wangliang16@cnooc.com.cn。

通信作者: 马忠宝(1990—), 博士, 工程师, 研究方向为新型高效电解水制氢技术与装备, E-mail: mazhb3@cnooc.com.cn。

发展的核心方向^[3]。

电解水是利用直流电将水分解为氢气与氧气的电化学反应，也是制备绿氢的核心技术。其基本原理是将两个电极浸入水中并连接直流电源，其中阴极发生还原反应产生氢气，阳极发生氧化反应产生氧气。由于纯水导电性差，通常需要加入电解质或使用特殊离子交换膜以传导离子、完成电路^[4]。电解槽是实现电解水反应的核心装置，主要由发生反应的电极、传输离子的电解质、阻隔氢氧气体混合的隔膜、汇集电流并引导流体分布的双极板(BP)，以及电源、水循环和气体纯化等辅助系统构成，其精密集成直接关乎制氢效率与安全^[5]。从技术特点区分，主流电解水制氢技术主要包括碱性电解水(AWE)、质子交换膜电解水(PEMWE)与阴离子交换膜电解水(AEMWE)^[6]。电解水制氢的主要技术参数及特点见表1。由表1可知，AWE技术成熟、成本低且寿命长，但其存在电流密度低、效率不高和动态响应慢等问题，与波动性可再生能源适配

性较差^[7]。PEMWE技术具有效率高、响应快和氢气纯度高等优点，与可再生能源匹配良好，但其依赖铱、铂等贵金属催化剂和钛材，成本高昂，制约了其大规模应用^[8]。AEMWE技术结合了前两种技术的部分优点，即其膜材料允许在碱性条件下传导氢氧根离子，从而能使用非贵金属催化剂(如镍、铁基材料)降低成本，同时兼具PEM技术的紧凑结构与较快响应潜力，但目前该技术核心挑战在于阴离子交换膜(AEM)的长期化学稳定性与离子电导率仍有待提升。特别对阴离子交换膜而言，其材料组成与功能特点是该技术路线的基石。典型的阴离子交换膜由聚合物主链(如聚芳醚、聚苯乙烯等)与共价连接的阳离子官能团(如季铵基、咪唑鎓盐或金属阳离子等)构成。其核心功能为在碱性条件下选择性传导氢氧根离子，同时有效阻隔氢气与氧气交叉混合，为使用低成本电极催化剂提供了必要的碱性环境^[9]。目前研究重点为开发兼具高离子电导率、优异化学稳定性(耐碱、抗氧化)与良好机械强度的新型膜材料。

表1 电解水制氢的主要技术参数及特点

Table 1 Main technical parameters and characteristics of hydrogen production by water electrolysis

技术类型	隔膜	双极板	阳极	阴极	气体纯度	寿命/h	成本	技术成熟度(TRL)	优点	缺点
AWE	石棉/ Zirfon	不锈钢/ 镀镍不 锈钢	镍合金、 镍基氧 化物	兰尼 镍	> 99.5%	60000	低	TRL 9成熟	技术成熟，实现商业化； 使用非贵金属催化剂；成 本相对较低；具有长期稳 定性	电流密度低；响应能 力差；气体交叉；需要 高浓度(5 mol/L KOH 溶液)液体电解质
PEMWE	质子交换 膜(如 Nafion)	铂金/镀 金钛或 钛	IrO ₂	Pt/C	> 99.99%	> 10000	高	TRL 8 小规模商 业化	能量效率高；气体纯度 高；电流密度高；快速响 应；紧凑的系统设计	使用贵金属催化剂 和 Nafion 膜，成本 高；酸性电解质；稳 定性差
AEMWE	阴离子交 换膜(如 Fumatech)	不锈钢/ 镀镍不 锈钢	镍或 NiFeCo 合金	镍	> 99.99%	> 2000		TRL 2~3 研发中	能量效率高；响应迅速； 气体纯度高；使用非贵金属 催化剂；低浓度(1 mol/L KOH 溶液)液体电解质	技术成熟度低；稳定 性有限；膜材料技术 需开发；设备放大需 验证

注：气体纯度为体积分数。

本文围绕阴离子交换膜这一电解槽关键部件，明确其在碱性环境中传导氢氧根离子的核心机制。系统探讨聚合物主链化学结构与阳离子基团种类对离子电导率、碱稳定性及机械强度的综合影响，总结相关材料优化策略。概述从溶液浇铸到光聚合等主流制备工艺及其对膜性能的影响。最后，总结当前研究挑战并展望未来发展方向，以期为高性能阴离子交换膜的开发提供参考。

1 阴离子交换膜的离子传导机制

作为一种新兴的绿氢制备技术，AEMWE技术

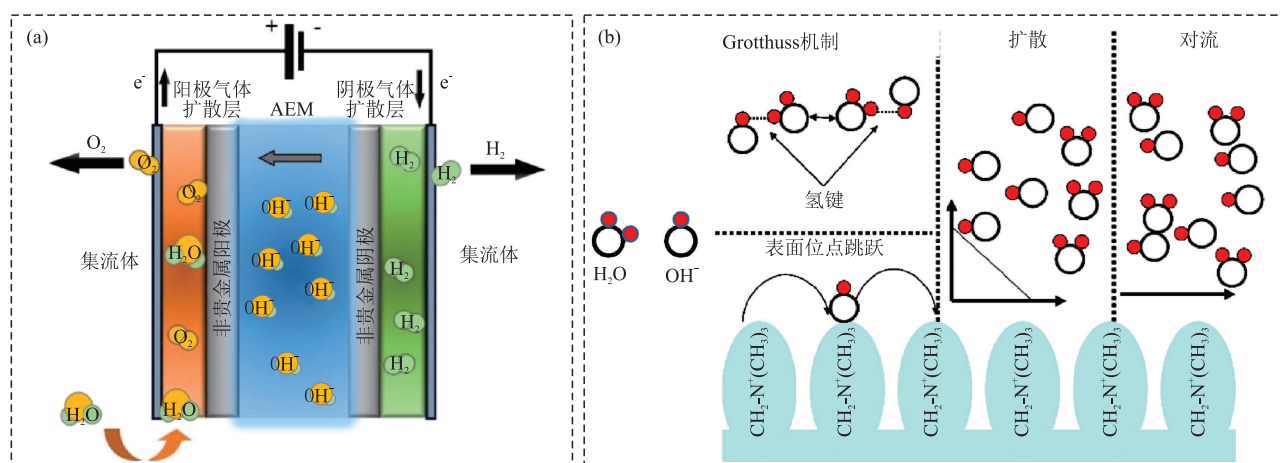
的核心优势在于将碱性环境与膜电极结构相结合，实现了高效低成本的电解水制氢。AEMWE电解槽系统主要由阴离子交换膜、催化剂层(CL)、气体扩散层(GDL)和双极板等关键部件密封组装，构成完整的多相反应体系(图1(a))。该工作过程涉及阳极发生析氧反应(OER)和阴极发生析氢反应(HER)两种核心半反应。在阴极，水分子被还原生成氢气并释放OH⁻；OH⁻穿过阴离子交换膜定向迁移至阳极，在阳极表面发生氧化反应，生成氧气和水^[10]。这一独特的离子跨膜传输机制，不仅是AEMWE技术的核心特征，也是其区别于其他电解水技术的重要标志。

目前普遍认为,OH⁻在阴离子交换膜内的传导并非单一机制作用,而是由Grotthuss机制、扩散迁移和对流协同作用的。OH⁻在阴离子交换膜中主要依赖Grotthuss机制进行传导,这是因为OH⁻在水溶液中与质子类似,可通过氢键网络实现快速传递。OH⁻通过水分子的氢键网络,通过连续的氢键形成与断裂进行“跳跃”式扩散。该过程往往有一个超配位水分子参与(图1(b)),当另一个给电子水分子加入时,会引发氢键重组、分子重新取向及H⁺转移,最终形成四面体配位结构的水分子^[11]。

除Grotthuss机制外,扩散迁移与对流协同同样发挥重要作用。扩散迁移发生在浓度梯度或电势梯度下;而对流协同则源于OH⁻穿过膜时拖曳水分子一同移动,从而在膜内部形成定向的水分子流^[12]。此外,OH⁻也可通过“表面位点跳跃”的方式在膜内季铵基团上迁移,但该机制属于次要传输途径。这

是由于体系中水分子作为强极性介质,会与膜上固定的电荷基团(如季铵基)形成强相互作用,水分子在铵基周围的紧密配位反而降低了OH⁻与这些基团直接结合的概率。

得益于先进分析工具的发展,对阴离子交换膜内复杂的离子传输过程有了更深入的认识。西湖大学MA等^[13]开发了RDAnalyzer工具对OH⁻扩散过程进行量化机理解构,发现虽然单个离子通过“自由Grotthuss”机制的迁移速度极快,但以“伴随Grotthuss”形式传输的离子数量占据绝对优势,因此后者成为决定整体传导性能的主导因素。对于西瓜皮衍生膜等新型离子溶剂化膜体系,OH⁻主要通过Grotthuss机制沿氢键网络实现快速传导,无需依赖传统膜中的固定离子位点进行“表面跳跃”。同时,膜内引入的带负电官能团通过静电排斥作用,可有效阻隔其他阴离子跨膜迁移^[14]。



AGDL代表阳极气体扩散层;CGDL代表阴极气体扩散层。

图1 AEMWE结构示意图(a)^[10]和OH⁻在阴离子交换膜中的传输机理(b)^[11]

Fig. 1 Schematic diagram of AEMWE structure (a)^[10] and transport mechanism of OH⁻ in anion exchange membrane (b)^[11]

2 阴离子交换膜材料结构组成与优化

2.1 膜材料主要结构组成

阴离子交换膜是一种功能性聚合物电解质,通过将带正电荷的阳离子基团键合于聚合物主链,形成微相分离结构,从而在碱性条件下实现高效OH⁻传导,并维持良好的机械与化学稳定性^[15]。阴离子交换膜的性能主要取决于两大结构要素:阳离子基团种类及其化学微环境和聚合物主链化学与物理性质。

2.1.1 阳离子基团

阳离子功能基团通过共价键连接在聚合物主链上,作为阴离子交换膜的传导功能中心,

是影响阴离子交换膜碱稳定性、吸水率和离子传导率等性能的重要因素^[16]。目前研究较多的阳离子类型包括季铵、咪唑、季磷、季胍及金属阳离子等(图2)^[17-18]。典型阳离子基团性能对比见表2^[17-18]。由表2可知,季铵型阳离子因合成简单、成本低且电导率高而应用广泛,但其在高温强碱条件下易发生降解。通过引入大位阻取代基(如长烷基链)或无β-H的结构单元,可显著抑制霍夫曼消除等副反应,提升其耐久性^[19]。咪唑类阳离子结构可调,但也存在多种降解路径,通过在C2、C4或C5等位点引入甲基等取代基,可利用空间位阻与电子效应提升其耐碱性,部分改性后的咪唑阳离子在80℃强碱环境中半衰期超过10000h。季磷阳离子在引

入大位阻或供电子基团后,也表现出良好的稳定性,相关研究发现在强碱条件下,其电导率保持率显著优于未改性体系^[20]。金属配合物阳离子(二茂钴、三联吡啶-金属配合物)基团的阳离子中心

可以结合两个阴离子,从而提高阴离子交换膜的离子交换容量,进而提高膜的OH⁻电导率,金属阳离子基团的性能则高度依赖其具体结构,差异较大^[21]。

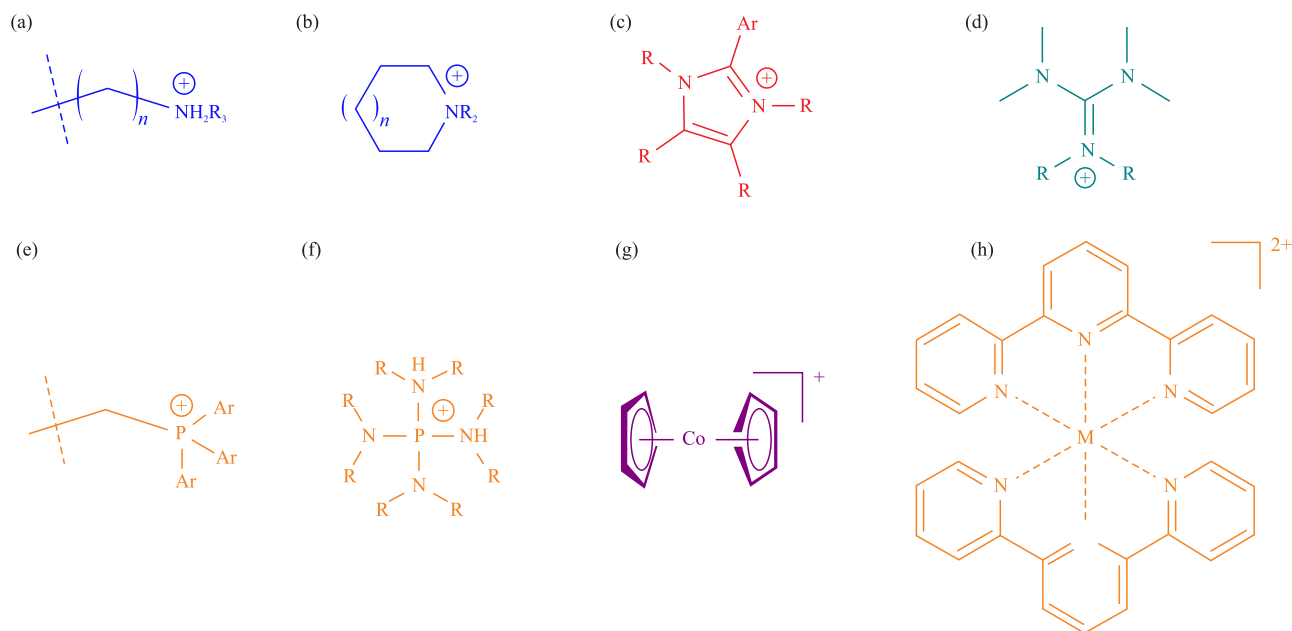


图2 阴离子交换膜中常用的离子基团^[17-18]

Fig. 2 Ionic groups commonly used in anion exchange membranes^[17-18]

表2 典型阳离子基团性能对比^[17-18]

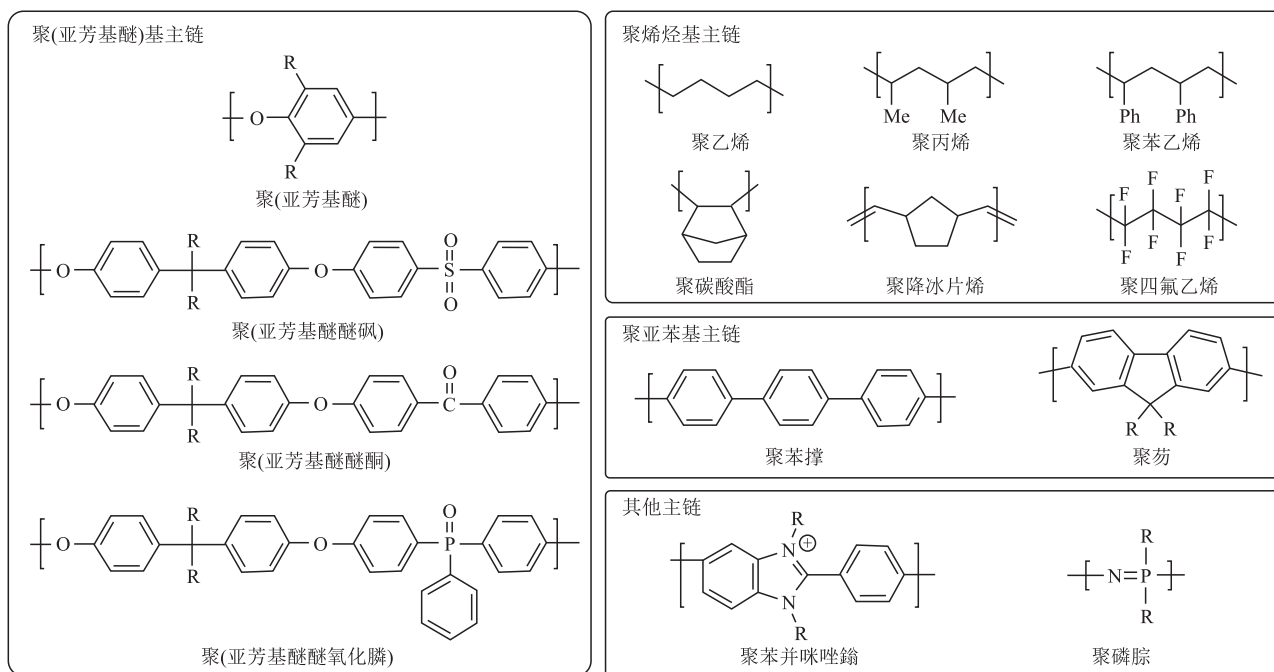
Table 2 Performance comparisons of typical cationic groups^[17-18]

阳离子类型	碱稳定性	导电性	合成与成本	改性策略	适用场景
季铵	中等,高温强碱下易降解	高	简单、成本低	引入大位阻基团,去除β-H	常规碱性条件,中低温运行
咪唑	中等,多降解路径	较高	结构可调、较复杂	C2、C4/C5位引入取代基	高稳定性、高导电性
季磷	高(改性后)	较高	较复杂、成本较高	大位阻/供电子基团修饰	高温、强碱且长时间运行
季胍	高	中等	合成难度大	结构刚性增强	强碱长时间运行
金属阳离子	依赖配位稳定性	差异较大	依赖金属种类	配体设计调控稳定性	特殊催化或固态电解质

2.1.2 聚合物主链

聚合物主链作为阴离子交换膜的结构骨架,主要负责提供机械强度与尺寸稳定性,常见类型有聚苯醚(PPO)、聚醚砜(PSF)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯并咪唑(PBI)和聚偏氟乙烯(PVDF)等(图3)^[22-25]。典型聚合物主链特性比较见表3^[22-25]。聚苯基聚合物因其结构简洁、耐碱性强,成为目前最常用的主链之一。其合成方法主要有Diels-Alder反应、过渡金属催化交叉偶联反应及超酸催化Friedel-Crafts反应。其中,通过Diels-Alder反应制备的阴离子交换膜在高温、强碱条件下表现出优异的稳定性^[26];通过过渡金属催化交叉偶联反应可实现结构精确

控制,但该方法成本较高;而超酸催化Friedel-Crafts反应因工艺简单、成本低,更适合规模化生产,所制得的聚芳基哌啶类阴离子交换膜已成为当前主流体系^[27]。在碱性阴离子交换膜的主链设计中,芳香单体的选择是实现性能调控的关键。刚性联苯类结构可有效提升主链的力学强度与尺寸稳定性;而含柔性烷基链的二苯基烷烃类单体则有助于调节链段运动性,促进亲水/疏水微相分离,从而为离子传输构建连续通道。通过系统调控不同单体的种类、比例和连接方式,可实现对阴离子交换膜离子电导率、溶胀行为及化学稳定性的定向优化。

图3 常见阴离子交换膜的聚合物主链结构^[22-25]Fig. 3 Common polymer backbone structures for anion exchange membranes^[22-25]表3 典型聚合物主链特性比较^[22-25]Table 3 Comparison of characteristics of typical polymer backbone^[22-25]

主链类型	机械性能	热/化学稳定性	微相分离能力	成本与加工性	适用阳离子类型
聚芳醚类	优异	高	优异	较高、需苛刻条件	季铵、咪唑
聚烯烃	良好	中	中等	低成本、易加工	季铵、季磷
聚砜	优异	较高	良好	适中、成膜性好	多种阳离子适配
聚苯并咪唑	高刚性	很高	中等	高成本、耐碱优	咪唑、季胍
氟碳聚合物	柔韧	极高	依赖功能化	昂贵、特种应用	全氟季铵型

2.2 膜材料的优化策略

目前,阴离子交换膜的优化策略主要围绕3条路径协同展开:构建微相分离结构、引入交联网络以及开发全碳主链聚合物。

2.2.1 构建微相分离结构

构建明确、连贯的微相分离结构,是实现阴离子交换膜高离子电导率与长期运行稳定性协同提升的关键策略^[28]。该策略通过精准的分子设计,促使亲水性离子基团自发聚集,与疏水性主链区域在纳米尺度发生相分离,形成连续贯通的OH⁻传输通道,从而在显著提高导电性能的同时,保持良好的机械强度。具有规整微相分离形貌的阴离子交换膜,其离子电导率可较无规分布结构提升3~5倍^[22]。LI等^[29]以聚三联苯基哌啶鎓为基体,引入了新型DABCO基阳离子聚电解质,利用侧链自聚集特性有效调控微区结构,构建了高效离子通道,所制备的阴离子交换膜离子电导率达94.2 mS/cm,并在800 mA/cm²工业电流密度下稳定运行1400 h(图4)。

CHEN等^[30]制备了自聚集型季铵化聚砜(aQAPSF),该材料分子排列诱导形成宽度约3~5 nm的连续亲水通道,在80 °C、较低离子交换容量(0.98 mmol/g)条件下,其电导率高达108.3 mS/cm,且尺寸稳定性显著优于传统材料。GONG等^[31]则在聚砜主链与咪唑鎓阳离子间引入柔性含醚间隔基,形成“悬挂式”侧链结构,该阴离子交换膜的离子基团迁移率较无醚间隔侧链结构阴离子交换膜相比,提升了约2倍,并构建出7 nm左右的规整离子簇,使阴离子交换膜在60 °C下电导率达72.0 mS/cm,机械强度为43.4 MPa,碱稳定性超过1000 h。进一步研究发现,基于六元哌啶鎓阳离子构建的微相分离结构,在80 °C、1 mol/L KOH溶液中持续运行2000 h后,阴离子交换膜的电导率保持率仍超过90%,展现出优异的长期稳定性。综上可见,对微相分离结构进行精细调控,不仅可提升离子传输效率,也会影响膜的机械性能与化学耐久性,是推动高性能阴离子交换膜材料发展的核心路径。

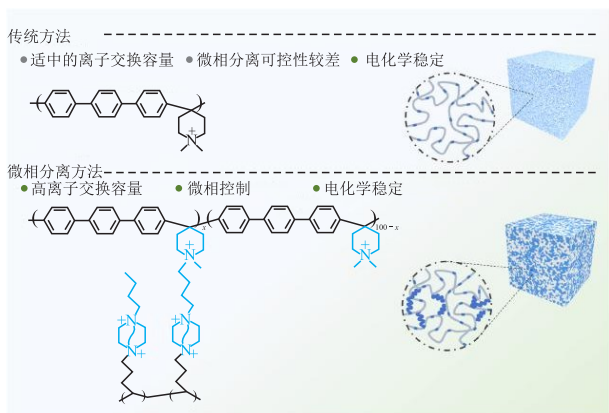


图4 不同聚三联苯基吡啶鎓膜的化学结构及微相分离形貌^[29]

Fig. 4 Chemical structures and microphase separation morphologies of different poly(triphenylpyridinium) membranes^[29]

2.2.2 引入交联网络

高离子交换容量(IEC)易引发膜过度溶胀与机械性能下降等问题,构建交联结构已成为提升阴离子交换膜综合性能的重要途径。目前主要的交联策略包括高分子共混交联和基于阳离子基团的化学

交联^[32]。适度交联可使膜的溶胀率降低40%~60%,同时机械强度提升2~3倍^[24]。LIN等^[33]开发了氟化聚苯并咪唑/季铵化聚乙烯基氯苄共混交联体系,通过氢键和离子相互作用形成稳定的三维网络,在IEC = 2.42 meq/g时,阴离子交换膜溶胀率保持在20%以内,远低于未交联体系(图5(a))。CHEN等^[34]将多季铵交联剂与聚联苯吡啶聚合物反应形成PBP-xQ4系列阴离子交换膜,该膜可在IEC高达3.64 mmol/g的同时,溶胀率不超过40%;在80 °C、2 mol/L KOH溶液条件下测试1800 h,仍可保持91%以上的原始电导率(图5(b));通过控制交联密度在0.3~0.5 mmol/cm³内,可实现导电性与机械性能的最佳平衡。此外,光交联、点击化学等新型交联技术的应用,进一步提高了交联过程的精确度和效率,为高性能阴离子交换膜的制备开辟了新途径。在稳定的主链基础上进行交联,可以确保网络结构本身不易降解,以长期保持交联带来的耐久性。通过交联抑制溶胀,也能降低水合状态下的机械应力,间接减缓因主链反复溶胀-收缩可能引发的微观破坏。

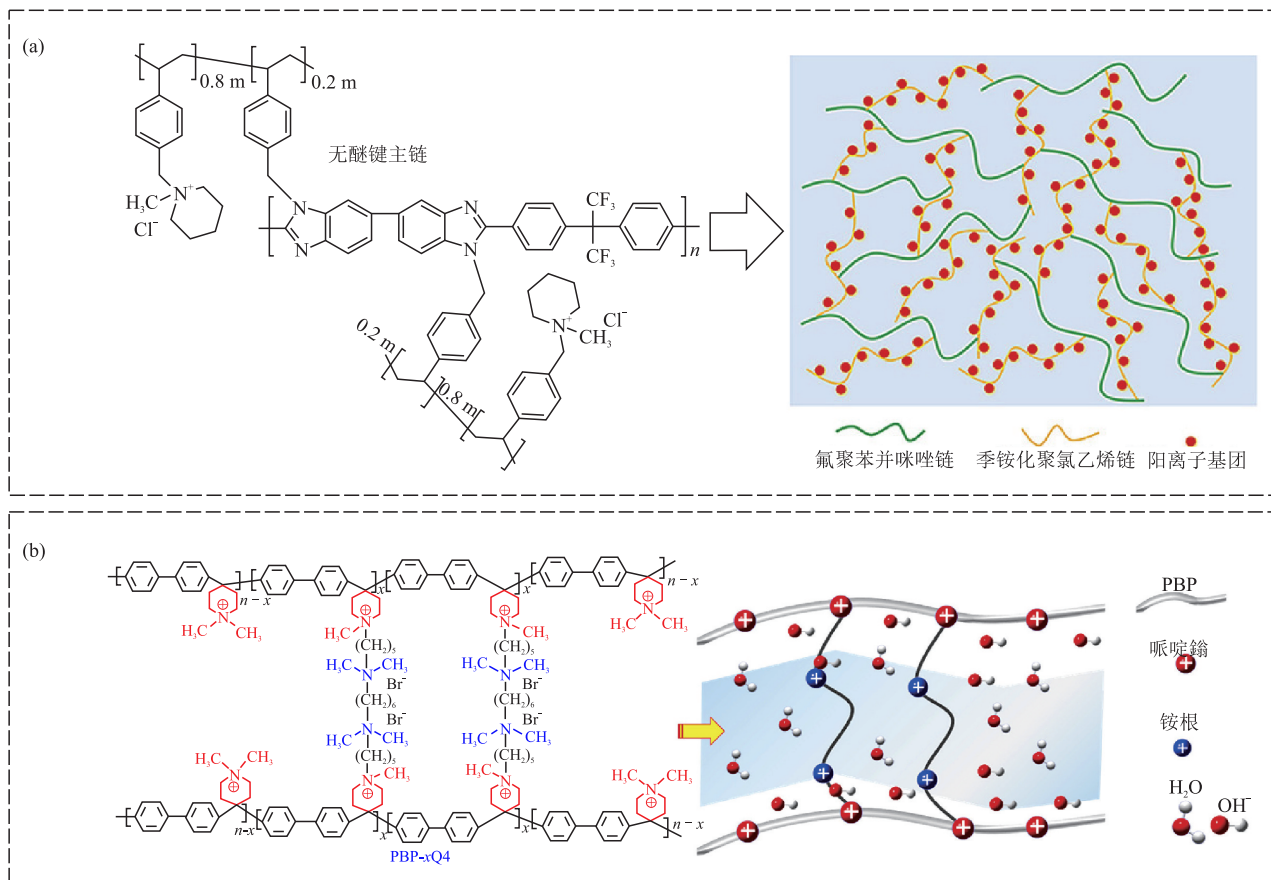


图5 交联结构构建策略: 高分子共混(a)^[33]; 嵌入多季铵交联剂(b)^[34]

Fig. 5 Crosslinking structure construction strategy: Polymer blending (a)^[33]; embedding multi quaternary ammonium crosslinking agent (b)^[34]

2.2.3 开发全碳主链聚合物

开发全碳主链聚合物是从根本上提升阴离子交换膜化学稳定性的战略路径。传统含杂原子(如醚键、砜基)的聚合物主链在高温、强碱环境中易受OH⁻亲核攻击而发生断链降解。为此,设计具有全碳骨架的高稳定性聚合物(如苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、刚性聚芳炔哌啶等)成为当前研究热点^[35]。凭借C—C键的高键能与化学惰性,该类材料可显著提升耐碱腐蚀能力,其中具有特定扭曲构象的聚亚芳基哌啶类阴离子交换膜在长期碱性测试中表现出极低的性能衰减^[18]。CHEN等^[36]利用刚性扭曲的4-溴三苯胺(BTPA)单体构建了聚芳基哌啶阴离子交换膜。该设计利用其空间位阻,同时实现了高效离子传输与阳离子基团保护,该膜在

80 °C下电导率达157.5 mS/cm,1500 h内碱稳定性保持93%,2.0 V下电流密度为0.84 A/cm²。此外,YU等^[37]通过氯甲基化与傅克酰基化反应,将短链(氯甲基)与长链(溴己酰基)侧链同步接枝到苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物共聚物上,制备了SEBSC_{n-x}系列阴离子交换膜,发现与短链阳离子接枝的SEBSC1-x相比,具有长链阳离子的SEBSC6-x尽管IEC较低,却同时表现出更高的吸水率、离子电导率与机械强度(图6)。近年来,多孔框架材料如共价有机框架(COF)在阴离子交换膜中的也展现出应用潜力,其精确的孔道结构和可设计的化学环境为离子传输提供了理想路径,同时也能保持优异的结构稳定性^[38-39]。此类全碳或类碳高稳定性骨架为构筑耐受苛刻工况的新一代阴离子交换膜奠定了材料基础。

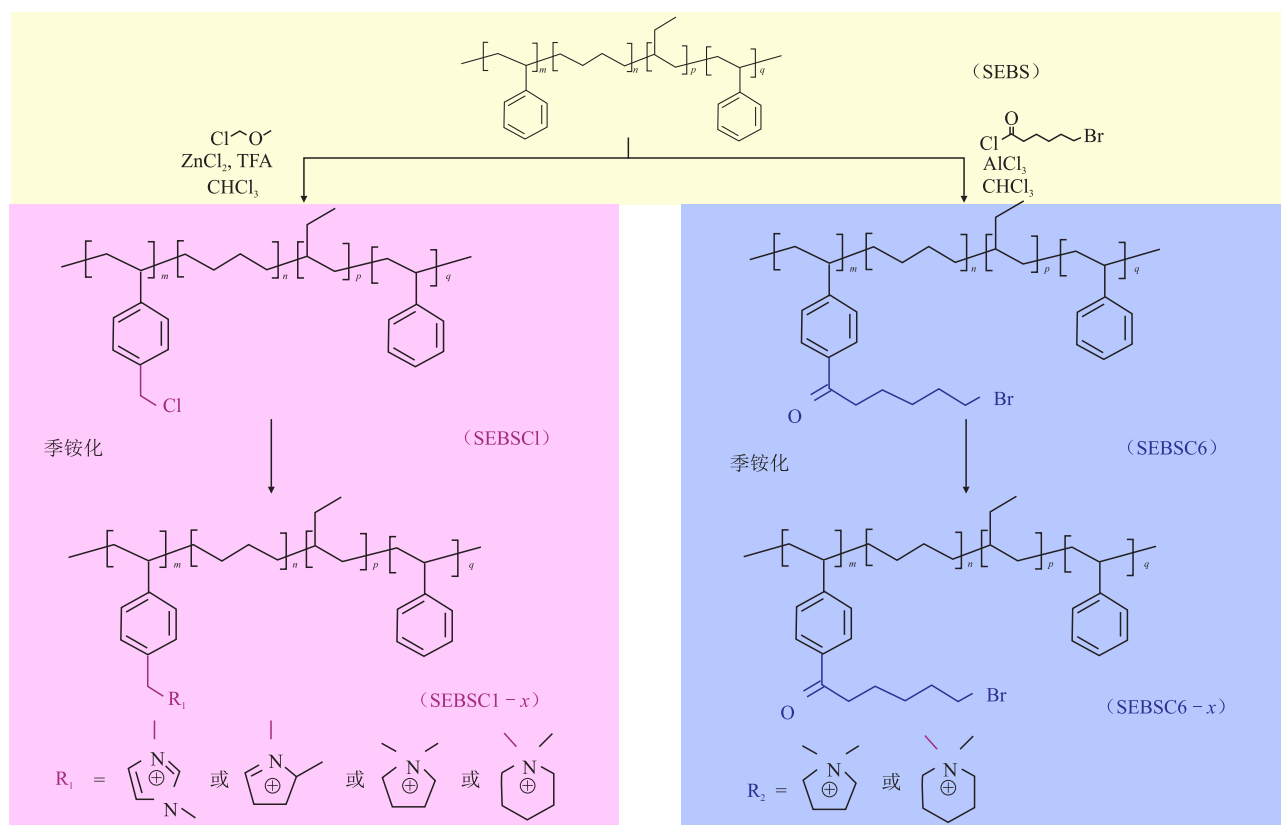


图6 SEBSC1和SEBSC6聚合物的合成及其季铵化反应^[37]

Fig. 6 Synthesis of SEBSC1 and SEBSC6 polymers and their quaternization reaction^[37]

3 阴离子交换膜材料制备工艺

在阴离子交换膜的研发与应用进程中,制备技术始终是决定其微观结构、离子传导性能及长期稳定性的关键因素,其主要制备技术包括溶液浇铸法、浸渍法、相转化法、自组装法、静电纺丝法和光聚合法等。

3.1 溶液浇铸法和浸渍法

溶液浇铸法是将含有聚合物基体和离子交换基团前体的溶液浇铸于平面模具中,经干燥、固化等工艺形成薄膜材料。该方法操作相对简单,但制得的膜常存在均匀性差、性能不稳定等问题。早期使用的一些聚合物基材可能在溶液中溶解性差,导致膜材料出现相分离或缺陷,从而影响离子传导性和机械性

能^[40]。浸渍法是将预制的多孔基材(如滤纸、无纺布等)浸入含离子交换基团的溶液中,使该基团附着于基材的孔隙及表面。该方法可在一定程度上控制薄膜厚度和离子交换容量,但制备的薄膜结合强度和稳定性不足,离子交换基团易脱落,薄膜的可重复性较差^[9]。

3.2 相转化法

相转化方法包括非溶剂诱导相分离(NIPS)法和热诱导相分离(TIPS)法。前者是将聚合物、溶剂和非溶剂(通常为水)混合形成均匀溶液,通过将溶液

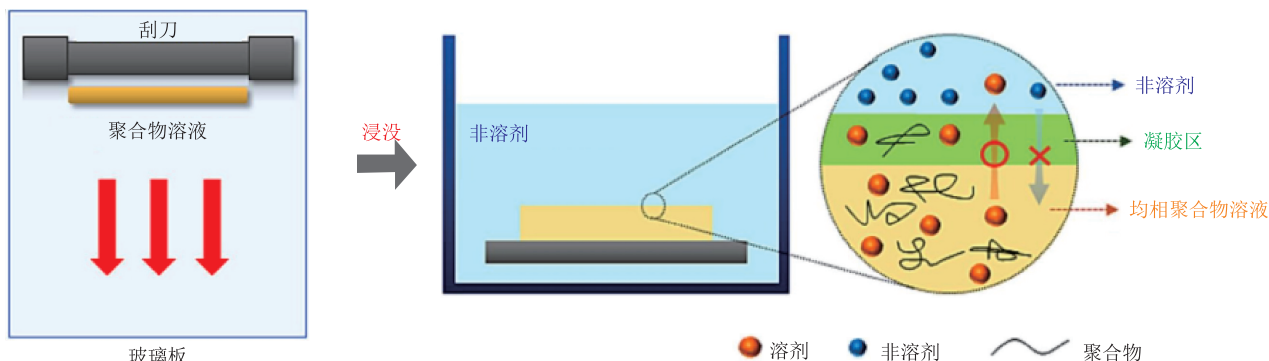


图7 NIFF法制备自支撑致密膜的示意图^[41]

Fig. 7 Schematics diagram of fabrication of freestanding dense membranes via NIFF method^[41]

3.3 自组合法

自组合法是一种基于分子间相互作用的制备方法,通过交替沉积带相反电荷的聚电解质或其他功能分子层,在基底上构建多层阴离子交换膜。该方法可精确控制薄膜的厚度和组成,实现对薄膜性能的精细调控。GAO等^[42]利用可聚合两性咪唑鎓基离子液体(ILs)的自组装特性,制备了六方层状液晶(C_n VIMBr)。具有液晶结构的阴离子交换膜离子电导率比无液晶结构的阴离子交换膜高几个数量级。当阴离子交换膜的ILs质量分数分别为60%和80%时,对应活化能分别为12.96 kJ/mol和15.94 kJ/mol,表现出更高的离子电导率、吸水率和膨胀速率。这表明液晶在分子层面的相分离为高效阴离子传导提供了高度有序且明确的离子通道,同时保持了强疏水区域以抑制溶胀度。

3.4 静电纺丝法

静电纺丝法利用高压电场将聚合物溶液或熔体喷射形成纳米级纤维,随后收集纤维形成膜材料。通过静电纺丝法制备的阴离子交换膜具有大比表面积、高孔隙率和优良的力学性能。纳米纤维结构能为离子传输提供更多通道,从而提升离子传导性。同时,静电纺丝法可与其他方法(如共混、表面改性等)结合,进一步优化膜性能。WU等^[43]采用

涂布于载体上使其与非溶剂接触,溶剂与非溶剂发生交换,导致聚合物相分离,形成具有多孔结构的膜。该方法可通过调节聚合物浓度、溶剂与非溶剂比例,控制膜的微观结构(如孔隙率、孔径分布及厚度),提升膜的离子传导率与选择性。KANG等^[41]采用聚芳基哌啶鎓(PAP)及其季铵化衍生物,通过非溶剂诱导成膜(NIFF)法制备了致密、自支撑的离子交换膜,基于该膜的电解槽在2.0 V下均实现了910 mA/cm²的电流密度(图7)。

静电纺丝技术制备了聚偏二氟乙烯与SEBS的二元聚合物纳米纤维,并合成了季铵-铵-共价有机框架(QACOFs)。该框架中由季铵基团构成的OH⁻传导通道,能够有效促进离子传导,其有序微通道结构能进一步促进OH⁻传导。制备的PVDF-SEBS/1% QACOF膜在长期测试中保持稳定的OH⁻传导率。

3.5 光聚合法

光聚合是指由光引发剂触发的自由基聚合或阳离子聚合,其中前者研究更为广泛。光聚合因具有反应速率快、转化率高和溶剂/稀溶剂条件等优势而受到广泛关注。近年来,光聚合技术已被应用于离子交换膜内部构建交联网络,例如光引发硫醇-烯反应、富电子芳烃的交叉偶联以及在浇铸溶液中引入光反应性官能团(叠氮基团、查酮等)。然而,针对离子交换膜直接光聚合的研究较少。PAN等^[44]采用紫外光诱导聚合工艺制备了季铵化咪唑基阴离子交换膜CQPVI- λ 。结果表明,所有制备阴离子交换膜反应的产物质量收率均高于94%,表明原料利用率高、工艺节能且环保。在优化条件下,可获得可靠的力学性能与优良的电化学特性,性能最佳的膜电阻率达1.86 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (图8)。

阴离子交换膜制备过程始终处于持续发展与创新之中,不同制备方法各有优劣,因此选择合适

的制备策略需在具体应用需求与实际条件间谨慎权衡。例如溶液浇铸法适用于大规模生产,但需解决溶剂挥发问题;相转化法可制备高孔隙率膜,但工艺复杂;自组合法能形成高度有序结构,但组装速度缓慢;静电纺丝法和光聚合法虽然可控性高、膜性能优异,但设备成本高且产量有限。未来研究将持续探索改进这些制备方法,以进一步提升阴离子交换膜性能并推动其广泛应用。

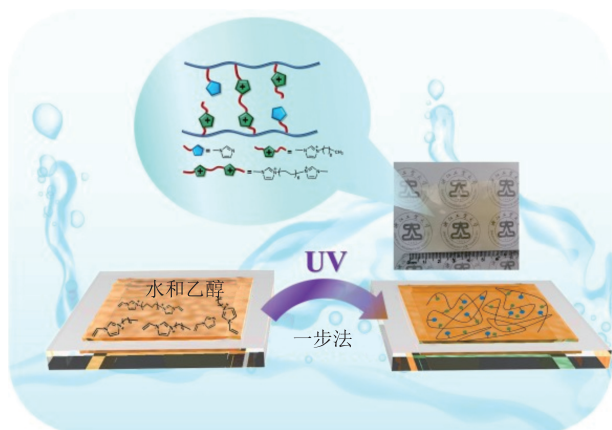


图8 紫外光聚合制备CQPVI- λ 示意图^[44]

Fig. 8 Schematic diagram of preparing CQPVI- λ by ultraviolet light polymerization^[44]

4 结语与展望

AEMWE技术的核心在于阴离子交换膜,其离子传导能力、化学与机械稳定性直接决定了电解槽的效能与寿命。近年来,膜材料研究取得了显著进展:通过构建微相分离结构,形成高效的离子传输通道;引入交联网络,以有效平衡高电导率与低溶胀之间的矛盾;开发全碳主链聚合物,从根源上增强材料在强碱环境中的化学稳定性。

然而,AEMWE技术迈向大规模商业化仍面临一系列严峻挑战,未来研究可重点关注以下方向:

(1)核心材料的长周期稳定性突破。阴离子交换膜在高温($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)、强碱($> 1\text{ mol/L KOH}$ 溶液)下长时间运行的化学与机械稳定性仍是主要瓶颈。未来需从分子层面深入揭示碱性环境下阳离子基团(如哌啶鎓、咪唑鎓)及聚合物主链的降解机理,并通过创新性的分子工程(如新型阳离子设计、超强刚性/全碳主链开发和动态共价键网络构建等),开发工业级工况下(数千至数万小时)性能衰减率极低的新一代阴离子交换膜材料。

(2)性能与成本的综合平衡优化。在追求高性能(高电导率、高稳定性)的同时,必须兼顾材料的

成本可控性与规模化生产的可行性。未来材料设计应更多考虑使用廉价易得的单体或聚合物前驱体,发展绿色、简便和高效的合成与功能化路线(如无卤素季铵化),并探索高性能-低成本复合材料体系。

(3)先进制备技术的开发与工业化适配。探索更适合规模化、连续化生产的高质量制备工艺(如卷对卷涂布、连续流聚合等),并研究如何将实验室中成功的微相分离调控、有序结构构建等策略转移到工业化生产中。静电纺丝、3D打印等增材制造技术为定制化、多层次结构的阴离子交换膜制备提供了新可能。

参考文献

- [1] 张庆生, 黄雪松. 国内外氢能产业政策与技术经济性分析[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(2): 133-139.
ZHANG Q S, HUANG X S. Analysis of domestic and foreign hydrogen energy industrial policies and technical economy [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(2): 133-139.
- [2] AILI D, KRAGLUND M R, RAJAPPAN S C, et al. Electrode separators for the next-generation alkaline water electrolyzers [J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(4): 1900-1910.
- [3] 李星国. 氢能的发展机遇与面临的挑战[J]. 应用化学, 2022, 39(7): 1157-1166.
LI X G. Development opportunities and challenges of hydrogen energy [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 39(7): 1157-1166.
- [4] LIU L, MA H Y, KHAN M, et al. Recent advances and challenges in anion exchange membranes development/application for water electrolysis: A review [J]. Membranes, 2024, 14(4): 85.
- [5] VINODH R, KALANUR S S, NATARAJAN S K, et al. Recent advancements of polymeric membranes in anion exchange membrane water electrolyzer (AEMWE): A critical review [J]. Polymers, 2023, 15(9): 2144.
- [6] XU Q C, ZHANG L Y, ZHANG J H, et al. Anion exchange membrane water electrolyzer: Electrode design, lab-scaled testing system and performance evaluation [J]. EnergyChem, 2022, 4(5): 100087.
- [7] WAN L, XU Z A, WANG P C, et al. Progress of alkaline-resistant ion membranes for hydrogen production by water electrolysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1556-1568.
- [8] KHATAEE A, SHIROLE A, JANNASCH P, et al. Anion exchange membrane water electrolysis using AemionTM membranes and nickel electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(30): 16061-16070.

- [9] SRIRAM G, DHANABALAN K, AJEYA K V, et al. Recent progress in anion exchange membranes (AEMs) in water electrolysis: Synthesis, physio-chemical analysis, properties, and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(39): 20886-21008.
- [10] HUA D X, HUANG J Z, FABBRI E, et al. Development of anion exchange membrane water electrolysis and the associated challenges: A review [J]. *ChemElectroChem*, 2023, 10(1): e202200999.
- [11] 周锦玥. 聚芳基哌啉阴离子交换膜的亲水改性及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022.
ZHOU J Y. Study on hydrophilic modification and properties of polyaryl piperidine anion exchange membrane [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2022.
- [12] 马钰, 王璐璐, 王吉林. 基于金属有机框架构筑的阴离子交换膜溶胀性能研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2021, 34(3): 24-30.
MA Y, WANG L L, WANG J L. Research on swelling performance of anion exchange membranes based on metal organic framework [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2021, 34(3): 24-30.
- [13] MA L L, WANG T. Rational understanding hydroxide diffusion mechanism in anion exchange membranes during electrochemical processes with RDAAnalyzer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(34): e202403614.
- [14] LIU Q L, TANG T, TIAN Z Y, et al. A high-performance watermelon skin ion-solvating membrane for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Nature Communications*, 2024, 15 (1): 6722.
- [15] 陶智能, 邱彤, 王保国. 阴离子交换膜电解水制氢稳态建模[J]. *化工学报*, 2025, 76(4): 1711-1721.
TAO Z N, QIU T, WANG B G. Steady-state modeling on hydrogen production by anion exchange membrane water electrolysis [J]. *CIESC Journal*, 2025, 76(4): 1711-1721.
- [16] MOHANTY A D, BAE C. Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(41): 17314-17320.
- [17] YU R J, YANG H T, YU X H, et al. Preparation and research progress of anion exchange membranes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 582-604.
- [18] 桑菁. 全碳链型聚合物阴离子交换膜的构筑与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
SANG J. Construction and performance study of anion exchange membrane with full carbon chain polymer [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [19] DU N Y, ROY C, PEACH R, et al. Anion-exchange membrane water electrolyzers [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(13): 11830-11895.
- [20] ZHANG B Z, KASPAR R B, GU S, et al. A new alkali-stable phosphonium cation based on fundamental understanding of degradation mechanisms [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(17): 2374-2379.
- [21] 张宁达, 王璐璐, 张扬, 等. 变色酸接枝 18-冠-6-醚改性聚乙烯醇阴离子交换膜的制备及性能分析[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2025, 45(5): 9-17.
ZHANG N D, WANG L L, ZHANG Y, et al. Preparation and performance analysis of anion exchange membranes modified with chromotropic acid grafted 18-Crown-6 ether on polyvinyl alcohol [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2025, 45(5): 9-17.
- [22] CHEN J J, LI C P, WANG J C, et al. A general strategy to enhance the alkaline stability of anion exchange membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(13): 6318-6327.
- [23] PHAM T H, OLSSON J S, JANNASCH P. N-spirocyclic quaternary ammonium ionenes for anion-exchange membranes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(8): 2888-2891.
- [24] ZHAO T, LONG C, WANG Z Q, et al. Multication cross-linked poly(*p*-terphenyl isatin) anion exchange membranes for fuel cells: Effect of cross-linker length on membrane performance [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(12): 14476-14487.
- [25] CHEN N J, 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 [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(12): 6338-6348.
- [26] PARK E J, MAURYA S, HIBBS M R, et al. Alkaline stability of quaternized Diels-Alder polyphenylenes [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(14): 5419-5428.
- [27] YOU W, NOONAN K J, COATES G W. Alkaline-stable anion exchange membranes: A review of synthetic approaches [J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 100: 101177.
- [28] GREW K N, CHIU W. A dusty fluid model to predict hydroxyl ion conductivity in alkaline anion exchange membranes [J]. *ECS Transactions*, 2008, 13(23): 61.
- [29] LI J S, LI W J, WANG X, et al. A microphase separation anion exchange membrane based on poly(terphenyl piperidinium)/cationic polyelectrolyte for high-performance AEMWEs [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025: 124206.
- [30] CHEN C, PAN J, HAN J J, et al. Varying the microphase separation patterns of alkaline polymer electrolytes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(11): 4071-4081.
- [31] GONG X, YAN X M, LI T T, et al. Design of pendent imidazolium side chain with flexible ether-containing spacer for alkaline anion exchange membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523: 216-224.
- [32] 梁铤, 张晓燕, 魏亦军, 等. 碱性膜燃料电池中聚电解质的耐久性研究进展[J]. *化工学报*, 2025, 76(4): 1447-1462.

- LIANG X, ZHANG X Y, WEI Y J, et al. Research progress on the durability of polyelectrolytes in alkaline membrane fuel cells [J]. *CIESC Journal*, 2025, 76(4): 1447-1462.
- [33] LIN C X, WANG J X, SHEN G H, et al. Construction of crosslinked polybenzimidazole-based anion exchange membranes with ether-bond-free backbone [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 590: 117303.
- [34] CHEN N J, LU C R, LI Y X, et al. Tunable multi-cations-crosslinked poly(arylene piperidinium)-based alkaline membranes with high ion conductivity and durability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588: 117120.
- [35] 侯朋飞, 康鹏, 白建明. 碱性水电解隔膜材料最新进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(3): 62-66.
- HOU P F, KANG P, BAI J M. Advances in diaphragm materials for alkaline water electrolysis [J]. *Modern Chemical Industry*, 2023, 43(3): 62-66.
- [36] CHEN S X, ZHANG D B, LI J D, et al. Twisted monomer-induced microporous poly(aryl piperidinium) AEMs for high-performance water electrolysis [J]. *Polymer*, 2025: 128985.
- [37] YU N, DONG J H, LI H H, et al. Improving the performance of quaternized SEBS based anion exchange membranes by adjusting the functional group and side chain structure [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 154: 110528.
- [38] 尹卓毓, 吴洪, 姜忠义. 阴离子交换膜离子传导率与耐碱稳定性研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(6): 112-127+138.
- YIN Z Y, WU H, JIANG Z Y. Progress in the research of ionic conductivity and alkaline stability of anion exchange membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2023, 43(6): 112-127+138.
- [39] LEI Y C, ZHOU J Y, ZHOU W T, et al. Advanced development of anion-exchange membrane electrolyzers for hydrogen production: From anion-exchange membranes to membrane electrode assemblies [J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(79): 11000-11016.
- [40] 岳良辰, 李晴, 俞苗, 等. 阴离子交换膜电解水的膜电极材料研究进展及展望[J]. *标准科学*, 2025, (S1): 313-317.
- YUE L C, LI Q, YU M, et al. Research progress and prospects on membrane electrode materials for anion exchange membrane water electrolyzers [J]. *Standard Science*, 2025, (S1): 313-317.
- [41] KANG D R, SIM G H, LEE S Y, et al. Rapid and facile preparation of freestanding dense polymer membranes from high-boiling-point solvents for anion exchange membrane water electrolyzers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 147991.
- [42] GAO X P, LU F, DONG B, et al. Anion exchange membranes with well-defined ion transporting nanochannels via self-assembly of polymerizable ionic liquids [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(34): 13316-13323.
- [43] WU D, ZHANG N N, GAO W M, et al. Novel anion-exchange membranes with accelerated hydroxide ion conduction through a quaternized covalent organic framework-doped electrospinning binary polymer [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(42): 28805-28817.
- [44] PAN J F, TAO Y Y, ZHAO L, et al. Green preparation of quaternized vinylimidazole-based anion exchange membrane by photopolymerization [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119220.