文章编号: 2095-560X (2024) 01-0001-14

# 阴离子交换膜电解水制氢技术的研究进展<sup>\*</sup>

钱 圣 涛 <sup>1,3</sup>,何 勇 <sup>1,3</sup>,翁 武 斌 <sup>1,3</sup>,王智 化 <sup>1,3,†</sup>,荣 峻 峰 <sup>2</sup> (1. 浙江大学,能源高效清洁利用全国重点实验室,杭州 310027; 2. 中国石化石油化工科学研究院,北京 100083; 3. 浙江大学,青山湖能源研究基地,杭州 310027)

**摘 要:**氢能是我国 2060 年 "碳中和"的关键支撑,氢气制备又是氢能产业链"制、储、输、用"四大环节中的 首要环节,绿色高效地制取氢气是氢能发展的基础。阴离子交换膜电解水(AEMWE)作为新兴的"绿氢"技术, 充分结合了碱性水电解技术与质子交换膜电解技术的优势,有望成为最具发展潜力的可再生能源制氢技术。对 AEMWE 的原理与研究现状做了简要分析,详细论述阴离子交换膜(AEM)水电解槽关键部件的研究进展与发展 方向,包括阴离子交换膜、阳极、阴极催化剂、双功能催化剂、离聚物、膜电极、多孔传输层、双极板及电解液。 最后结合研究现状,展望了AEMWE 制氢技术的研究方向。

关键词: 阴离子交换膜; 电解水; 制氢; 电解槽; 膜电极 中图分类号: TK91 文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2024.01.001

## Research Progress of Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Technology for Hydrogen Production

QIAN Shengtao<sup>1,3</sup>, HE Yong<sup>1,3</sup>, WENG Wubin<sup>1,3</sup>, WANG Zhihua<sup>1,3,†</sup>, RONG Junfeng<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Sinopec Scientific Research Institute of Petrochemical Technology, Beijing 100083, China;

3. Qingshanhu Energy Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Hydrogen energy is the key support for China's "carbon neutrality" in 2060, and hydrogen preparation is the primary link in the four major links of the hydrogen energy industry chain, namely "production, storage, transmission, and use". The green and efficient production of hydrogen is the basis for the development of hydrogen energy. Anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE), as an emerging "green hydrogen" technology, fully combines the advantages of alkaline water electrolysis and proton exchange membrane electrolysis technology, and is expected to become the most promising renewable energy hydrogen production technology. This paper briefly analyzes the principle and research status of AEMWE, and discusses in detail the research progress and development direction of key component of anion exchange membrane (AEM) water electrolyzer, including anion-exchange membrane, anode, cathode catalyst, bifunctional catalyst, ionomer, membrane electrodes, porous transport layer, bipolar plate, and electrolyte. Finally, in light of the current research status, the research and development direction of hydrogen production technology by AEMWE is envisioned.

Keywords: anion exchange membrane; water electrolysis; hydrogen production; electrolyzer ; membrane electrode

0 引 言

在全球"碳达峰""碳中和"的大背景下,大幅 提高非化石能源的比例、提升能源利用效率和效益、 构建以可再生能源为主体的新型电力系统已成为大 势所趋。据国际能源署(International Energy Agency, IEA)发布的《2022年世界能源展望》报告,可再生 能源发电量在总发电量中比重将从 2021 年的 28% 上升至 2030 年的 49%,到 2050 年将达到 80%<sup>[1]</sup>。 近年来,我国新能源装机量持续攀升,从国家能源 局公布的数据来看,2022年我国风电、光伏发电量 达到了 1.19 万亿 kW·h,占全社会用电量的 13.8%,

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2023-10-20 修订日期: 2023-10-31

基金项目:中央高校基本科研业务费项目(2022ZFJH004)

<sup>†</sup> 通信作者: 王智化, E-mail: wangzh@zju.edu.cn

引用本文: 钱圣涛,何勇,翁武斌,等. 阴离子交换膜电解水制氢技术的研究进展[J]. 新能源进展, 2024, 12(1): 1-14.
Citation: QIAN Shengtao, HE Yong, WENG Wubin, et al. Research progress of anion exchange membrane water electrolysis technology for hydrogen production[J]. Advances in new and renewable energy, 2024, 12(1): 1-14.

同比增长 21%,显著高于全社会用电量的平均增长 速度(3.6%)<sup>[2]</sup>。然而,由于新能源发电的间歇性和 不确定性使得电网的源荷协调愈加困难,能源过剩 和浪费问题愈加严重,因此迫切需要开发绿色、高 灵活性的大规模储能技术。其中,氢能具备清洁、环 保、高效、可大规模存储、应用广阔等优势,可实现 "电-氢-电"转化,并广泛应用于能源化工、钢铁冶 炼、交通运输等领域,是极具发展潜力的储能介质 及能源互联介质。

根据碳排放量的不同,制氢技术可分为"灰氢" "蓝氢"和"绿氢"三类。"灰氢"是化石燃料制氢, 碳排放高;"蓝氢"是化石燃料制氢辅之以二氧化碳 捕集;"绿氢"利用太阳能、风能等可再生能源发电, 再电解水产生氢气,是真正的零碳排放。在碳中和 的背景下,"灰氢""蓝氢"将逐渐被"绿氢"替代, 绿氢是未来能源产业的发展方向。我国的氢能产业 呈现积极发展的态势,2022年,国家发改委和国家 能源局联合印发了《氢能产业发展中长期规划 (2021-2035)》,明确了氢能是未来国家能源体系的 组成部分和战略性新兴产业的重点方向<sup>[3]</sup>。

目前主流的电解水制氢技术主要有碱性电解水 (alkaline water electrolysis, AWE) 技术、固体氧化物 电解池(solid oxide electrolysis cell, SOEC)技术、 质子交换膜电解水 (proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE)技术和阴离子交换膜电解水 (anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE) 技术四类。其中,AWE 技术商业成熟度最高,且阴 阳电极板中不含贵金属,电解槽成本相对较低,但 由于电极的催化活性较低、隔膜的高欧姆损耗的 影响,导致其最大运行的电流密度较低,且 AWE 电 解槽启动较慢,在波动工况下操作安全性差,通常 只能在稳定的电源输入下使用,因此,不适合风光 等间歇性电能<sup>[4]</sup>。SOEC 技术因其高效率和环境友 好的特点而备受关注,但由于较高的工作温度 (500~1000 ℃)导致陶瓷材料耐久性不足、系统设 计复杂等问题,目前仍然处于实验室研究阶段[5]。 PEMWE 技术近年来发展迅速,目前已初步商业化, 使用质子交换膜(proton exchange membrane, PEM) 作为固体电解质,由于聚合物电解质膜具有气体渗 透率低、质子跨膜传输对功率输入反应迅速的特点, 使 PEM 电解槽具备动态响应速度快、负荷范围广、 运行电流密度大、输出氢气压力高、系统结构紧凑

等众多优点,特别适合与可再生能源发电系统耦合 制氢<sup>[6]</sup>。但由于 PEM 电解槽在强酸性和高氧化性 的环境下运行,设备依赖价格昂贵的金属材料如 铱、铂、钛等,高昂的成本是制约其大规模发展的 关键<sup>[7]</sup>。而 AEMWE 技术同时具备 AWE 低成本以 及 PEMWE 高动态响应这两大优势,近年来受到了 业内广泛关注,虽然目前仍处于产业化初期阶段, 但有望成为最具应用前景的大规模可再生能源电解 水制氢技术<sup>[8-9]</sup>。

本文对 AEMWE 制氢技术原理及近年来最新的 发展现状进行介绍,针对目前阴离子交换膜(anion exchange membrane water electrolysis, AEM)电解槽 的关键部件如 AEM、阳极、阴极电催化剂、离聚物、 膜电极、多孔传输层、双极板(bipolar plate, BP)及 电解液的国内外研究进展进行阐述,并结合研究现 状对 AEMWE 制氢技术研究方向进行展望。

## 1 AEMWE 制氢技术

### 1.1 AEMWE 制氢技术原理

AEMWE 制氢技术是基于 AWE 和 PEMWE 技术发展起来的。其结构类似 PEM 电解槽,用 AEM 取代 PEM 进行 OH<sup>-</sup> 的传递,如图 1 所示。AEMWE 结合了 AWE 和 PEMWE 的优点,在弱碱性条件下工作,可以使用价格低廉的非贵金属催化剂,降低了催化剂成本和能耗,且 AEM、多孔传输层、双极板的成本均低于 PEMWE 中的同类部件,能大幅降低成本;同时采用聚合物膜,同 PEMWE 技术一样具备良好的动态响应特性,适应可再生能源的波动。低成本与高动态响应是 AEMWE 的主要优势。此外,AEMWE 可用纯水或低浓度的碱性溶液代替浓 KOH 溶液作为电解质,有效避免了强腐蚀问题,因此整个电解水装置具备无泄漏、体积小、易处理等优点,整体制氢成本较低,稳定性高,适合大规模可再生能源制氢。

AEM 电解槽主要由 AEM、催化剂层(catalyst layer, CL)、气体扩散层(gas diffusion layer, GDL) 和 BP 等密封组合而成<sup>[10]</sup>。工作原理与其他电解水 制氢原理类似,涉及两个半反应:析氧反应(oxygen evolution reaction, OER) 和析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)。使用纯水或低浓度碱性溶 液作为电解液,一般在 1.8 ~ 2.5 V 电压驱动下, 电解装置以电化学方式分解水并产生氧气和氢气。

技术关键是 AEM,其将 OH<sup>-</sup>从阴极传输到阳极,同时阻隔气体和电子在电极间的直接传递。由于 OER 过程和 HER 过程反应动力学惰性,为增强反应活性、降低能耗,通常需要在电极上负载催化剂。



Fig. 1 Schematic diagram of AEMWE (modified from literature [11])

碱性水分解反应及其热力学势如下所示[12]。

阴极:  $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^ E_0 = -0.828$  V

阳极:  $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- E_0 = 0.401 V$ 

总反应:  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$   $E_0 = 1.23$  V

在碱性条件下, 阴极每产生一个 H<sub>2</sub> 就需要两个 水分子, 因此从阳极到阴极的水传输是电解槽设计、 材料选择和运行模式中需要考虑的关键因素。阳极 所需的 OH<sup>-</sup> 由阴极反应提供, 需要通过催化剂层和 膜传输到阳极层的催化剂位点, 因此, AEM 的传导 性对电解效率至关重要<sup>[12]</sup>。

 $E_0$ 是可逆电势,在标准条件(压力 P=0.1 MPa、 温度 T=298.15 K)下,水分解的可逆电池电压为 1.23 V。然而,AEM 电解槽实际工作过程中,电流 通过电池时会发生不可逆损失,水分解反应的实际 电压往往高于可逆电池电压。AEM 电解槽的实际工 作电压主要由开路电压  $E_{oev}$ 、阳极和阴极的活化过 电势  $V_{Aet}$ 、扩散过电势  $V_{diff}$ 、欧姆过电势  $V_{ohm}$  四部 分构成,如式(1)所示<sup>[13]</sup>。

$$V = E_{\rm ocv} + V_{\rm Act} + V_{\rm diff} + V_{\rm ohm} \tag{1}$$

开路电压又称最小理论电压,活化过电势是电 化学反应中的一种电位损失,受到物理和化学参数 的影响,如催化剂性能、电解槽温度、电极形态等。 扩散过电势由多孔电极内部的质量传输而产生,在高电流密度下,反应产生的气泡会阻塞活性区域、破坏电极和电解质之间的接触并降低催化剂利用率。欧姆过电势主要由双极板电阻、电极电阻、膜电阻和不同层间的界面电阻造成,对目前的 AEMWE 来说, 膜电阻占主导<sup>[13]</sup>。VINCENT 等<sup>[14]</sup>发现保持合适的电解质流速有利于减小欧姆电阻。

## 1.2 AEMWE 制氢技术现状分析

作为新兴的电解水技术,AEMWE 目前仍处于 研究初期。IEA 报告显示,目前 AWE 和 PEMWE 的 技术水平都在9级(market uptake),AEMWE 技术 从 2021 年的4级(small prototype)上升到 2022 年 的6级(large prototype)<sup>[15]</sup>。相信随着研发投入的 增加,AEMWE 技术将日趋成熟。然而,目前该技 术仍然有许多待解决的技术瓶颈,如 AEM 的离子 传输能力弱,热稳定性和化学稳定性尚未达到商业 化水平,采用非贵金属基催化剂活性不足,且高温 长时间反应过程中,膜电极组件中的催化剂易溶解 脱落,导致器件整体的电解性能较差。针对上述问 题,目前的研究主要集中于开发高性能非贵金属催 化剂、提升膜稳定性和离子导电性、深入了解 AEMWE 体系的运行机制等。

国际可再生能源署(International Renewable Energy Agency, IRENA)对 AEMWE 的技术经济目 标总结见表 1。为具备竞争性并达到 2050 年的目标, 迫切需要在性能、耐用性和成本等方面取得突破。 最近相关研究也取得了较好的成果:在电解性能方 面,使用铂族催化剂的 AEM 电解槽在 2.0 V 下使用 1 mol/L KOH 电解液实现了 7.68 A/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 超过了最先进的 PEM 电解槽(2.0 V@6 A/cm<sup>2</sup>)<sup>[12]</sup>; 在稳定性方面,采用无醚 Sustainion 膜的 AEM 电解 槽在 60 ℃、1 mol/L KOH 中稳定运行 12 000 h,可 以满足工业性能要求<sup>[16]</sup>。这些优异的结果预示着 AEMWE 技术突破的可能。

但目前针对 AEMWE 的研究都集中于 AEM、 阳极、阴极催化剂的开发,仅有少数研究针对系统 集成。单独的膜、催化剂在测试体系下表现出的结 果,集成封装到电解槽中未必能表现出同样的效果。 当然,集成电解槽的研究必定需要更多的时间、资 金、人力成本,这是 AEMWE 走向产业化的必经之 路。且迄今为止仍没有建立合理的性能评估标准、 成本估算、气体纯度、运行机制等<sup>[9]</sup>。综上, AEMWE 技术的研发任重道远,全面了解 AEMWE 系统中所 有组件的特性和机制,制定标准的性能评估体系,开 发高性能的各系统部件,完善集成电解槽的研究是 AEMWE 技术目前的研究重点与难点。

Table 1     AEMWE technology status and future key performance indicators <sup>[17]</sup>							
指标	2020年	2050年	研发重点				
正常电流密度/(A/cm <sup>2</sup> )	0.2 ~ 2	>2	膜、电催化剂				
电压范围/V	$1.4 \sim 2.0$	<2	电催化剂				
工作温度/℃	$40 \sim 60$	80	膜、电催化剂				
电池压力/MPa	<3.5	>7.0	膜				
负载范围/%	$5 \sim 100$	$5\sim 200$	膜				
H2 纯度/%	99.9 ~ 99.999	>99.999 9	膜				
电解效率/%	$52 \sim 67$	>75	电催化剂				
产氢功耗(电堆)/(kW·h/kg)	51.5 ~ 66	<42	电催化剂、膜				
产氢功耗 ( 系统 ) /(kW·h/kg)	$57 \sim 69$	<45	氢厂平衡				
生命周期(电堆)/h	>5 000	100 000	膜、电极				
电堆成本(≧1 MW)/(USD/kW)	未知	<100	膜电极				
系统成本 ( ≤10 MW ) /(USD/kW)	未知	<200	整流器				

表1	AEM	WE	技术现状与未来关键性能指标[17]	

## 2 AEM 电解槽关键部件的研究进展

AEM 单电解槽通常由双极板、膜电极封装而成,其中膜电极(membrane electrode assembly, MEA) 是电化学反应的场所,是决定电解槽性能的关键部件,通常由 AEM、离聚物、阳极、阴极催化剂层、 多孔层组成。除膜电极外,双极板、电解液也是 AEMWE 技术的研究重点。因此,AEM 电解槽关键 部件的研究详细分为以下八个方面。

### 2.1 阴离子交换膜

阴离子交换膜是 AEM 电解槽的核心组件之一, 主要起两个作用:(1)作为内部通道传导 OH<sup>-</sup>; (2)隔绝阴极产生的氢气和阳极产生的氧气,避免 危险事故发生。AEM 对电解槽的整体性能和耐久性 起着至关重要的作用。AEM 的微观结构通常由不同 的阳离子基团和聚合物主链组成,这些阳离子基团 赋予了膜阴离子选择性。其中,阳离子基团大多采 用季铵<sup>[18]</sup>,聚合物主链通常采用聚亚芳基醚、聚苯 乙烯、聚砜、聚醚砜或聚氧化亚苯等<sup>[19-21]</sup>。现有研究 表明,聚合物的主链结构主要影响其机械性和热稳 定性,阳离子基团主要影响离子交换容量、离子电 导率和传输数,而聚合物主链和阳离子基团共同决 定了其化学稳定性,因此聚合物的整体结构对膜的 降解机理和降解速率均有一定影响<sup>[22]</sup>。 作为目前最先进的电解水技术,AEMWE系统的发展历程相对较短,高性能AEM的研究仍处于早期探索阶段。相对于技术成熟的PEM,AEM的离子传导性和化学稳定性都比全氟磺酸膜低。在电导率方面,与PEM相比,AEM的OH<sup>-</sup>传导率较低,约为H<sup>+</sup>的二分之一<sup>[23]</sup>;在稳定性方面,AEM在碱性条件、60~80℃温度下,聚合物主链和有机阳离子基团易受OH<sup>-</sup>进攻而发生化学降解,导致膜机械性能和离子传导性急剧下降<sup>[24]</sup>。因此,AEM相对较低的离子电导率和较低的耐久性一直是AEMWE大规模推广的主要障碍<sup>[25]</sup>。针对上述问题,研究人员对膜材料和结构进行了以下研究。

## 2.1.1 AEM 离子传导率提升策略

微相分离结构被认为是聚合物电解质膜中具有 离子基团的疏水区和亲水区形成的纳米级微相分离 形态<sup>[26]</sup>。含离子的亲水区可以吸收和聚集大量的水 分子,同时相互连接形成离子传输通道。连接良好 的水通道将有效促进离子传导,从而提高离子电导 率而不会过度膨胀。目前,多年的研究已经提供了 多种策略在 AEM 中形成微相分离<sup>[27]</sup>。LU 等<sup>[28]</sup>以聚 苯并咪唑为聚合物交联剂和N-甲基哌啶季铵化的聚 氯乙烯苄作为离子导电组分成功制备交联的 AEM。 在生成的 PBI<sub>1</sub>-PVBC<sub>1</sub>-NMPD/OH 膜中通过微相分 离形成连续的离子传输通道,在 80 ℃时氢氧化物电 导率大于 80 mS/cm。WU 等<sup>[29]</sup>通过壳聚糖链与氨基 和羟基配位的 Cu<sup>2+</sup> 交联形成了六角形离子通道, 为水扩散和离子传输提供了空间。这种设计思路可 以启发许多用于离子传输、离子筛分、离子过滤等 的离子交换膜的合成。SIMARI 等<sup>[30]</sup>首次提出用四 甲基铵功能化聚砜作为 AEM。季铵化聚砜中亲水/ 疏水域之间的纳米相分离允许生成有效的 OH<sup>-</sup> 传导的连续路径,氢氧化物电导率在 80 ℃时达 77.5 mS/cm。另外,采用厚度相对薄的膜也能提升 AEMWE 的性能<sup>[31]</sup>,且 28 μm 厚的 AEM 与 175 μm 厚的 PEM 氢阻隔能力相当<sup>[32]</sup>,证明了该策略的可实 施性。

2.1.2 AEM 稳定性提升策略

为提升稳定性,现有研究主要从以下两个方向 开展。

(1)从单体结构和聚合反应角度设计无醚键主链。AEM 材料中聚合物主链上的芳醚键因附近吸电子基团(季铵盐等)的存在,在碱性环境下会加速芳醚键降解,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<sup>[33]</sup>。因此, 开发不含芳醚键的聚合物膜材料是提高 AEM 碱稳 定性的有效途径。YAN 等<sup>[34]</sup>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,该膜的耐久性测试结果显示,其稳定性可超过 500 h。XU 等<sup>[35]</sup>通过不同比例的亲水性 (2-溴乙基)三甲基溴化 铵和疏水性溴己基的侧链改性,合成一种稳定的带 吡啶侧链的无醚聚合物。烷基链的无醚主链和空间 屏蔽赋予膜增强的抗亲核攻击碱性。因此,将 BTAB<sub>0.8</sub>-HB<sub>0.2</sub>/PBP 膜在 80 ℃的 1 mol/L KOH 溶 液中浸泡 1 008 h 后,仍具有 85%的初始电导率。

(2)开发高化学稳定性的新型阳离子基团。较 早的研究中主要以三甲基季铵盐为功能基团,但有 研究表明,该类季铵盐在高温碱性的环境下,容易 被 OH<sup>-</sup> 亲核进攻而发生取代或β消除反应,进而使 AEM 降解而失去传递 OH<sup>-</sup> 的能力<sup>[12]</sup>。为提高季铵 盐阳离子功能基团的稳定性,取代传统的三甲基季 铵盐功能基团,研究芳香类季铵盐、非芳香环胺型 盐、金属中心阳离子等多种化学结构稳定的功能基 团<sup>[12,36]</sup>。THAM等<sup>[37]</sup>将 C2 和 N3 具有不同取代基的 位阻型咪唑阳离子接枝到聚芳醚酮上,制备的 PAEK-APMBI 膜在 60 ℃、10%KOH 溶液中浸泡四 周后性能依旧稳定。HU 等<sup>[38]</sup>将不同含量的磺酸丁 酯侧链连接到 [2,2'-(1,4-萘)-5,5'-苯并咪唑]聚合物 主链上得到 NPBI-BS-X 膜。其中, NPBI-BS-47 膜在 8 mol/L KOH 中非原位碱稳定性测试了 1 000 h 后仍 保留有 89%的初始电导率。

## 2.2 OER 电催化剂

2.2.1 OER 机理

碱性和酸性介质中的 OER 机理迄今尚未完全 明确,在已提出的 OER 机制中,四步法是被普遍接 受的碱性 OER 机制,如图 2 (a)所示,具体反应步 骤如下<sup>[39]</sup>:

 $M + OH^{-} \rightarrow MOH + e^{-}$   $MOH + OH^{-} \rightarrow MO + H_{2}O + e^{-}$   $MO + OH^{-} \rightarrow MOOH + e^{-}$   $MOOH + OH^{-} \rightarrow M + O_{2} + H_{2}O + e^{-}$ 

其中: M 表示金属表面上的吸附位点。第一步,通 过吸附在活性位点上的氢氧化物的单电子氧化形成 MOH; 第二步,将 MOH 转化为 MO,并除去两个 质子和电子; 第三步, MO 与氢氧化物结合,通过单 电子氧化形成 MOOH; 最后, MOOH 与氢氧化物偶 联,生成 O<sub>2</sub>和水, M 活性位点返回到其初始状态<sup>[40]</sup>。







虽然 OER 在碱性条件下是有利的,但由于复杂的四步反应途径,其对能量的要求仍比 HER 更高。

研究者根据 OER 机理中结合能的关系为各种金属 氧化物表面构建了 OER 火山图,如图 2 (b)所示。 其中 IrO<sub>x</sub>仍然是目前最好的 OER 催化剂,用作过渡 金属基 OER 催化剂的基准。然而,四步反应导致较 缓慢的 OER 动力学特性仍是待解决的问题,且由于 反应中间体连续吸附和解吸的要求,研究重点集中 在变价元素的寻找和中间体吸附能的优化上,以开 发高 OER 活性催化剂。

2.2.2 OER 电催化剂研究进展

为充分彰显 AEMWE 低成本的优势,开发非贵 金属催化剂对降低 AEMWE 的成本至关重要。近年 来,对弱碱性条件下水电解 OER 过渡金属催化剂进 行了广泛开发,这些材料主要集中于第一过渡系金 属,如镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)和铜(Cu),以 及第二过渡系金属钼(Mo)。其中Ni基OER在碱 性条件下表现出较好的活性与稳定性, 被广泛用作 OER 电催化剂, Fe 由于高亲氧性, 具有吸附 OH<sup>-</sup>物 质的倾向,通常作为 OER 动力学的促进剂<sup>[43]</sup>,大量 研究表明, NiFe 基电催化剂具有较高的本征活性和 较低的中间吸附能垒,在弱碱性水电解 OER 中具有 广阔的应用前景。此外, Co由于成本较低, 在氧化 反应区域具有抗氧化性<sup>[44]</sup>、与 Ni 基 OER 电催化剂 一样,也被用作贵金属替代品。与表现出优异 OER 性能的 NiFe 基催化剂类似, 将 Fe 与 Co 一起引入 以形成 CoFe 基催化剂也表现出良好的 OER 活性。 基于上述的金属元素分析,现阶段对 OER 非贵金属 基电催化剂的研究按组分分为以下四方面。

一是过渡金属氧化物。非贵金属基过渡金属氧 化物因其成本低廉、原料丰富、活性高、性能稳定而 被广泛用作 OER 电催化剂。可通过优化尺寸和表面 积、结构调整来降低其过电位,例如采用尖晶石和 钙钛矿结构。CAPRÌ等<sup>[45]</sup>将采用液相法制备的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>用作 AEM 电解槽中的析氧催化剂,通过喷 涂技术将镍铁氧体沉积到 Fumasep® FAA3-50 阴离 子交换膜上以实现催化剂涂层膜,在单电池装置测 试中,在 60 ℃和 2.2 V 下,电流密度达 3 A/cm<sup>2</sup>,高 于使用 IrO<sub>2</sub> 的商用催化剂。

二是合金电催化剂。多元合金可克服单一非贵 金属电催化剂产生的高过电势,通过合金化和改变 表面电子结构可最大限度提高活性。GEBRESLASE 等<sup>[46]</sup>通过水热反应、多巴胺的原位聚合和碳化,三 步合成了氮掺杂碳包覆的 CoFe 电催化剂, CoFe/NC 对 OER 表现出优异的催化活性,在 1.0 mol/L KOH、 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,仅需 340 mV 的过电势。 CHEN 等<sup>[11]</sup>基于聚( 芴基-芳基哌啶)隔膜,使用 NiFe 基作为催化剂的 AEM 电解槽,在电压为 2V 时,电 流密度可达 1.62 A/cm<sup>2</sup>,且在 60 ℃、0.5 A/cm<sup>2</sup> 的电 流密度下稳定运行了 1000 h 以上,表现出优异的电 解性能和稳定性。

三是氢氧化物电催化剂。由于其低成本、高比 表面积和独特的电子分布,被认为是析氧反应中最 好的电催化剂之一。用于 OER 的典型电催化剂包括 Ni(OH)2、Co(OH)2、NiFe-LDH 和 NiFeOOH 等。LIAO 等<sup>[47]</sup>通过铈掺杂诱导 NiFe-LDH 纳米片晶格畸变, 制备具有明显扭曲晶格和缺陷的 NiFeCe-LDH@CP 催化剂。晶格畸变增加了活性位点,催化剂表现出 优异的 OER 活性,在 10 mA/cm<sup>2</sup>时,仅 232 mV 的 过电位和 31.69 mV/dec 的塔菲尔(Tafel)斜率,性 能优于传统的 IrO2 催化剂。

四是过渡金属磷化物,与其他材料相比,磷化物很容易产生多种结构,表现出独特的物理化学性能,特别是具有强导电性和极强的耐腐蚀性。 SANKAR等<sup>[48]</sup>将基于商用的多孔 3D泡沫镍开发自支撑金属磷化物催化剂 Ni<sub>2</sub>P-Fe/NF 作为阳极电极用于电极系统,表现出高 OER 性能(1A/cm<sup>2</sup>@1.73 V),该结果表明 P 的掺入能加快 OER 动力学特性。

综上,目前备受关注的 NiFe 催化剂 (层状双氢 氧化物/氧化物)及Ni基或Cu/Co混合的尖晶石型、 钙钛矿型氧化物仍是 AEMWE 中最具潜力的非贵金 属基催化剂。另外,进一步研究 OER 机理,从机理 层面对开发高性能的非贵金属基 OER 催化剂至关 重要。目前,从机理层面提升催化剂性能的研究主 要集中于催化剂表面重构与晶格氧化机制两方面。 表面重构能带来更活跃的表面结构,有利于提升 OER 过程活性<sup>[49]</sup>。WANG 等<sup>[50]</sup>提出一种阳离子氧 化还原调节方法,用于调节原位催化剂浸出并重新 定向层状 LiCoO2-xClx 的动态表面重组, 氯掺杂降低 了引发原位钴氧化和锂浸出的可能性,从而诱导 LiCoO1.8Clo.2 表面在 OER 过程中转变为自终止的无 定形氢氧化物相,表面重组的 LiCoO1.8Clo.2 的性能 优于许多最先进的 OER 催化剂, 且表现出良好的稳 定性。晶格氧化机制不受 OH\*、OOH\* 吸附能比例 关系的影响,由于打破线性比例关系有实现高活性 的可能性,可基于晶格氧化机制设计更高效的 OER 电催化剂[51]。

#### 2.3 HER 电催化剂

#### 2.3.1 HER 机理

酸性环境中的析氢反应是一种双电子催化过程,具有相对较快的动力学。然而,在碱性环境中,由于水解离发生在阴极,因此 HER 的反应相对缓慢。碱性环境中的 HER 通常遵循 Volmer、Heyrovsky和 Tafel 的三个步骤<sup>[39]</sup>,如图 3 (a) 所示:

Volmer:  $H_2O + M + e^- \rightarrow MH + OH^-$ 

Heyrovsky:  $H_2O+MH+e^- \rightarrow M+OH^-+H_2$ 

Tafel:  $2MH \rightarrow 2M + H_2$ 

Volmer 步骤是水与氢的电化学还原,相比于酸性 HER,碱性条件下的 Volmer 步骤需要水分子分裂,因此需要更多能量。随后,可通过两种途径形成氢分子,分别是电化学析氢的 Heyrovsky 步骤,以及化学析氢的 Tafel 步骤。因此,要在 HER 中获得较高的催化活性,催化剂与氢的结合强度必须适中,不能太强也不能太弱。研究表明催化剂的  $\Delta G_{\rm H}$ 越趋近 0, HER 活性越高<sup>[52]</sup>。单金属的 HER 火山曲线如图 3 (b) 所示。其中, Pt/C 是高效的 HER 贵金属催化剂,可作为评估过渡金属催化剂性能的基准。



图 3 (a)碱性 HER 机理<sup>[41]</sup>; (b)单金属 HER 火山型规则曲线图(修改自文献 [42])



#### 2.3.2 HER 电催化剂研究进展

近年来, 弱碱性条件下过渡金属基 HER 电催化 剂的开发仍在积极探索中。对于弱碱性条件下 HER 电催化剂的研究主要针对镍(Ni)、钴(Co)、钼(Mo)、 铜(Cu)、铁(Fe)等非贵金属元素, 通过元素掺杂、 合金化、磷化物和硫族化物, 或引入碳同素异形体, 如碳纳米管和石墨烯, 在结构上开发具有缺陷位点、 高比表面积纳米材料等。现阶段对 HER 非贵金属基 电催化剂的研究按金属元素主要分为以下两方面。

一是 Ni 基电催化剂。由于 Ni 基催化剂在碱性 介质中具有较高的活性和优异的耐腐蚀性,并且比 其他过渡金属(如Fe、Co)更稳定,因此镍基催化 剂被作为HER催化剂来取代Pt基催化剂<sup>[53]</sup>。如OER 中的 NiFe 基,由于 Co 能增强 Ni 的活性表面积和 催化活性<sup>[54]</sup>, 且 Ni 与 Co 相互作用的协同效应能降 低 H-OH 键解离的能量势垒,加速 Volmer 步骤<sup>[55]</sup>, 因此 NiCo 基催化剂常作为 HER 催化剂。 MOHAMMADI 等<sup>[56]</sup>在室温下通过电化学沉积合成 三元 NiCoP 纳米结构 HER 电催化剂,其 HER 性能 方面超过了二元合金,NiCoP-I 电催化剂在碱性溶液 中和 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, 表现出 49 mV/dec 的 低 Tafel 斜率。此外, Mo 的存在可以促进 Volmer 步 骤并增强内在活性<sup>[57]</sup>,因此 NiMo 基合金也常被用 作碱性 HER 电催化剂。WANG 等[58]以 AEM 和等离 子喷涂电极的组件组成了不含贵金属的低成本电解 槽,在60℃和1 mol/L KOH 电解液的条件下开发和 测试了几种电极材料,采用 NiAlMo 电极的 AEM 电 解槽可在 2 A/cm<sup>2</sup> 的电流密度下实现 2.086 V 的电 位,其性能与工业兆瓦级 PEM 电解槽相当。

二是 Co 基电催化剂。Co 因其在改善镍基催化 剂动力学方面的作用而受到关注。与包含 CoFe 和 Co 氧化物的 Co 基 OER 电催化剂不同,在 AEMWE 中用作阴极的 Co 基析氢催化剂通常是 Co 磷化物、 硫化物,因磷、硫、氮等杂原子可以作为活性位点参 与 HER 反应<sup>[59]</sup>。LI 等<sup>[60]</sup>通过两步热磷化制备具有 大量纳米孔的 Co<sub>2</sub>P/Ni<sub>2</sub>P 纳米杂化 HER 电催化剂, 在 1 mol/L KOH 电解质中, 10 mA/cm<sup>2</sup>时的过电势 低至 51 mV。GUO 等<sup>[61]</sup>在泡沫镍上制备的 Co<sub>2</sub>P-Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>/NF||Fe<sub>2</sub>P-Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>/NF 异质结表现了出较好的 HER 特性,组装在双电极系统中模拟工业电解时 同样表现出较好的性能(1A/cm<sup>2</sup>@1.678 V),且将 其应用于 AEM 电解槽时,还表现出了优于商用 Pt/C/NF||IrO<sub>2</sub>/NF 的性能,为工业用大规模制氢电催 化剂的开发提供了思路。

#### 2.4 双功能催化剂

双功能催化剂需要同时满足 HER 和 OER 的催 化活性和耐久性。在 PEM 电解中,用于 HER 的 Pt/C 和用于 OER 的 RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> 并未表现出同时催化这 两种反应的能力,然而过渡金属基催化剂则显示出 了这种特性。阳极和阴极可以使用相同的材料组合, 这不仅有可能降低电解槽的制造成本,还可以简化 系统。近年来, Ni 基和 Co 基材料的双功能性得到 了全面研究。在这些材料中, NiFe 和 NiCo 基合金、 硫化物、磷化物、氧化物和杂化物等在弱碱性条件 下表现出低过电位、低 Tafel 斜率以及良好的 HER 和 OER 稳定性。然而,这些催化剂的 HER 动力学 特性仍然低于 Pt/C, 而一些催化剂显示出比  $IrO_2/RuO_2$ 更好的 OER 动力学特性。综上,使用过 渡金属基的双功能催化剂在 AEMWE 中表现出了良 好的性能,具有研究潜力。CAO 等<sup>[62]</sup>煅烧制备的 NiFe2O4@N/rGO的双功能催化剂在1 mol/LKOH中 表现出良好的 OER 动力学性能,在 20 mA/cm<sup>2</sup> 时的 过电势为 252 mV, 其中 N/rGO 更高的电导率、比表 面积以及氧空位中的缺陷使其 OER 催化性能高于 IrO<sub>2</sub>; 对于 HER, 过电势高于 Pt/C, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 时约为157mV。用作AEMWE的双功能电极时,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 20 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下分别显示出 1.60 V 和 1.67 V 的低电池电压。PAN 等[63]将磷化 法制备的 NiCoP@FeP 双功能催化剂用于 AEMWE 中,在1mol/LKOH电解质、10mA/cm<sup>2</sup>电流密度下, 过电势低至 1.58 V。LEE 等<sup>[64]</sup>通过水热、热还原、阳 极氧化和磷化成功合成了直接在泡沫镍上生长的核 壳结构镍钴合金-镍钴磷化物 NiCo@NiCoP/NF 纳米 棒,将其用作电解槽的双功能催化剂,在10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,过电势低至 1.58 V,并显示出超过 100h的电化学耐久性。

### 2.5 离聚物

离聚物(anion exchange ionomer, AEI)本质上是 一种聚合物基质,其结构与 AEM 类似<sup>[65]</sup>,充当催 化剂颗粒与 GDL 载体和 AEM 的黏合剂,在催化剂 的反应位点和离子交换膜之间形成额外的离子传 输,有助于提高电催化活性。离聚物通常与催化剂 混合形成"墨水",然后在 MEA 制备过程中通过催 化剂涂层基材(catalyst-coated substrate, CCS)方法 将这些墨水涂覆到基材/电极表面上,或通过催化剂 涂层膜(catalyst-coated membrane, CCM)方法涂覆 在膜上。同 AEM 的研究一样,对于 PEMWE,有具 备高热稳定性、化学稳定性的全氟磺酸商业离聚物, 但对于 AEMWE,目前还没有标准离聚物,一般用 于 AEMWE 的传统离聚物是季氨聚砜<sup>[66]</sup>、德国 FumaTech 公司的 Fumion FAA-3<sup>[67]</sup>、加拿大 Ionomr Innovations Inc 公司的 AemionTM<sup>[68]</sup>等。因此,开发 高离子电导率和稳定性的 AEI 是 AEMWE 技术的重 点。作为膜电极的关键组成部分,良好的离聚物可 以显著提高 AEMWE 性能,离聚物应具备以下特性: 一是高离子电导率、快速水扩散能力和快速气体渗 透性;二是良好的稳定性,包括抗氧化稳定性、热稳 定性、耐久性和机械稳定性。

离聚物与催化剂之间的负载和分布对电解性能有较大影响。VINCENT等<sup>[69]</sup>研究了离聚物负载(9%~33%)对催化剂电解性能的影响,结果表明最低负载实现了最佳性能。PARK等<sup>[70]</sup>以质量分数为20%的离聚物含量获得最佳 MEA 性能。离聚物负载20%的离聚物含量获得最佳 MEA 性能。离聚物负载过低,无法起到电荷转移、质量传输的作用,过高的离聚物负载又会阻碍催化剂活性位点。有研究表明商用的 Aemion 离聚物与 AEMWE 中的镍基阳极催化剂不兼容<sup>[71]</sup>。因此,需根据不同的催化剂选用合适的离聚物,并优化电极处离聚物和催化剂负载的比例以获得电解槽的最佳电催化性能。

在电解中,AEI比AEM发挥更重要的作用<sup>[31]</sup>,由于AEM中使用的各种聚合物架构之间的性能差异很小,且AEMWE性能主要取决于HER和OER的催化活性,而这很大程度上受离聚物-催化剂相互作用的影响。CHEN等<sup>[72]</sup>的研究表明离聚物开发是最大化延长AEMWE寿命的关键途径,与AEM相比,催化剂层中离聚物溶胀的减少使得纯水运行下AEMWE系统的寿命延长了4倍。因此,迫切需要开发用于AEMWE的高性能离聚物。

#### 2.6 膜电极

膜电极是 AEM 电解槽的核心组成部分,主要 包括 AEM、离聚物、阳极和阴极催化剂层、多孔传 输层。AEM、阳极、阴极电催化剂和离聚物前文均 已提到,不再赘述。多孔传输层将在 2.7 节中论述。 MEA 为电化学反应和多相转移提供了重要场所,直 接决定了碱性水电解的性能和耐久性。因此,开发 高性能、低成本的 MEA 是推动 AEMWE 大规模应 用的关键。MEA 的制备方法包括 CCS 和 CCM 两种,如图 4 所示。



图 4 典型 CCS 与 CCM 制备方法示意图(修改自文献 [75]) Fig. 4 Schematic of typical CCS and CCM preparation methods (modified from literature [75])

在 CCM 方法中,将电催化剂和离聚物的混合 物制备成浆料,利用喷涂、旋涂等方法涂在 AEM 的 两侧并干燥;然后将其放在气体扩散层之间,进行 机械或热压组装。在 CCS 方法中, 电催化剂浆料直 接沉积在气体扩散层上,然后烧结形成电极;AEM 被封装在气体扩散层或电极之间形成膜电极组件。 其中, CCS 方法制备相对容易, 适合大规模制备, 但催化剂直接沉积在气体扩散层导致膜与催化剂层 不能充分接触,从而影响催化剂活性。基于 CCM 制 备的 MEA 比基于 CCS 的 MEA 具有更高的催化剂 利用率和电化学反应速率[73]。然而 CCM 的制造过 程相对复杂,并且对于厚度低于 20 µm 的膜,部分 催化剂墨水溶剂会溶解膜, CCM 中还存在膜蠕变行 为,会降低膜的耐用性[74]。在采用非贵金属基电催 化剂的前提下, CCS 基 MEA 和 CCM 基 MEA 之间 的比较仍需要研究,以进一步明确最合适的 MEA 制 造方法和兼容非贵金属基材料。

近年来,通过表面改性多孔载体的自支撑催化 电极备受关注。自支撑催化层由多孔载体修饰或增 强组成,通常不需要离聚物(区别于 CCS),即催化 活性物质直接原位生长在导电基底上。与传统的粉 末状催化剂相比,自支撑电极避免使用聚合物黏合 剂,以防止其抑制气泡的扩散和活性位点的暴露<sup>[76]</sup>。 这种紧密锚固有效提高了自支撑电极的机械稳定 性,保证了活性材料与基底之间的电子转移效率。 因此,自支撑电极更适用于高电流密度和长期运行 的碱性水电解<sup>[77]</sup>。目前常用的自支撑电极的制备方 法主要是电沉积法、水热法/溶剂热法。最近,WAN 等<sup>[78]</sup>设计了一种基于高度多孔催化剂层(catalytic layer, CL)、超薄膜层(membranous layer, ML)和 3D CL/ML 界面结构的新型 3D 有序 MEA, 其结构具有 丰富的活性位点和高效的传质途径,将其用于 AEMWE,表现出较好的电解性能(3.1 A/cm<sup>2</sup>@2 V)。 这种在 CL/ML 间构建 3D 有序 MEA 的方法为高性 能 AEMWE 膜电极的设计提供了新思路。

## 2.7 多孔传输层与双极板

多孔传输层 (porous transport layer, PTL) 又称 气体/液体扩散层、集电器,位于双极板与催化剂层 中间,主要起到电解质、气体传输以及电子和热量 传导的作用。在 PEM 电解槽中,由于阳极侧高电位、 富氧和强酸性的恶劣环境,多采用价格昂贵的钛基 材料 PTL。而在 AEM 电解槽中,由于弱碱性条件, 阳极 PTL 通常采用价格低廉的泡沫镍, 阴极可采用 泡沫镍或碳布,极大降低了成本。PTL 对 AEMWE 性能起关键作用[79],因此,研究高导电性和导热性、 强疏气/亲水性、良好机械特性和高耐腐蚀性的 PTL 至关重要。目前研究主要集中于 PTL 形态、孔隙率 的优化,新型材料的开发等方面。此外,可通过电解 槽中传热传质研究,优化电解槽的热管理,进一步 提高电解性能。BOCK 等<sup>[80]</sup>通过仿真模型研究了 AEM 电解槽中膜和 PTL 热导率对温度梯度的影响, 研究发现电池的核心温度与测量温度存在较大偏 差,强调了目前仅通过电解液控制反应温度的弊端。

双极板是水电解槽中的多功能组件,主要作用 是连接堆栈中的相邻电池,确保电荷载流子在相邻 电池间传输,供应反应物(H<sub>2</sub>O)和去除气态产物 (H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>),以及为集电器、膜和电极等提供机械支 撑。此外, 双极板在热量传输和水管理中也发挥重 要作用<sup>[81]</sup>。在 PEM 电解槽, 同样由于强酸性的恶劣 环境, BP 仍需使用价格高昂的 Ti 板, 以保证导热 性、导电性、耐腐蚀性和化学稳定性。而在 AEMWE 中,目前主要是继承 AWE 技术的 BP,通常由镀镍 不锈钢制成[82]。值得关注的是,双极板成本占电解 槽总成本的 50%<sup>[83]</sup>,随着纯水 AEMWE 技术的开 发,可设计成本更低的 BP, 以进一步降低 AEM 电 解槽的总体成本,提高竞争优势。此外,双极板作为 电解质、气体的传输端口,其传热传质研究非常重 要。在 PEMWE 中,有研究通过合理设计不同的流 道结构如平行流场、单蛇形流场、多蛇形流场[84]等, 也有研究通过流道建模分析了通道高度、堵块、脊 宽度、流道边界等影响[85],旨在寻找最优的流道结 构和参数,以最小化流阻,及时排出电解反应产生 氢气和氧气,减少传质阻力,降低电压损耗。这些研究为 AEMWE 中高效 BP 的设计提供了思路。

#### 2.8 电解液

电解液对提升 AEMWE 的电解效率起重要作 用。在 AEMWE 中常用的电解液是 KOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和 纯水。区别于传统的 AWE 所使用的高浓度碱性电解 液,由于AEM可传导OH-,因此,AEMWE可使用 低浓度的碱液,可避免实验过程中高腐蚀性电解质 造成的安全问题,不仅能降低电解的成本,还能提 高系统的灵活性。然而,较低浓度的碱液无疑会影 响离子传输,降低电解性能。通常情况下,电解性能 随电解液浓度增大而提升,但该提升也有一定限度。 电解质溶液 KOH 浓度从 0.1 mol/L 增大至 0.3 mol/L 时,电池性能得到改善,但当电解质溶液进一步从 0.3 mol/L 增大为 1.0 mol/L 时,性能改善不明显<sup>[86]</sup>。 这主要是由于电解质浓度的微小增加有助于加速 OER 和 HER 动力学特性、降低膜的欧姆电阻以及 加快离子迁移率。但进一步增加电解质浓度会导致 溶液黏度增加,并由于表面形成气泡而堵塞催化活 性位点。目前常用的弱碱溶液是 KOH 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 碳 酸盐的动力学通常低于氢氧化物,但目前对于二者 的选择仍存在争议。KIESSLING 等[87]对相同电导率 和相同 pH 下的电解液进行电解性能比较,在动力 学电流区域,三种电解质的电解性能呈现 0.5 mol/L KOH > 18 mmol/L KOH > 0.82 mol/L K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的趋势, 而在 700~2000 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度时, 电解性能 趋势变为 0.5 mol/L KOH > 0.82 mol/L K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > 18 mmol/L KOH, 表明稳态和高电流密度的操作条 件下碳酸盐可能是较优的选择。

纯水供给的 AEMWE 没有腐蚀性液体电解质, 这无疑能降低电解槽的开发和运营成本,但仅有聚 合物材料提供氢氧化物传导通路,将导致工作电压 较高。尽管如此,纯水 AEMWE 仍是最有发展前景 的一项关键技术。LIU 等<sup>[88]</sup>研究发现额外的氢氧化 物不仅对膜和催化剂层的欧姆电阻起着关键作用, 而且对反应动力学也起着关键作用。添加的液体电 解质与电催化剂形成了额外的电化学界面,从而提 供更多的离子传输路径,使用 1 mol/L KOH 的电池 中的总有效电化学活性表面积是纯水中的 5 倍。 LINDQUIST 等<sup>[89]</sup>认为,提高 AEM 氢氧化物电导 率、质量传输和长期离聚物稳定性对开发纯水 AEM 电解槽至关重要。总之,使用纯水电解质的前提是 AEM 及离聚物性能的突破。

为实现大规模制氢并避免昂贵的水预处理,电 解槽技术必须适应自然界中直接可用的水。海水资 源丰富且原则上能实现更高效的水电解(海水电阻 20 Ω·cm << 纯水电阻 18 MΩ·cm ), 是理想的电解 液。然而,海水中的 Cl<sup>-</sup> 和微生物会腐蚀金属,特别 是 Cl<sup>-</sup> 会引起析氯反应,严重阻碍析氧反应的发生, 对 OER 电极提出了严峻的挑战<sup>[90]</sup>。此外,海水中存 在的 Ca2+ 和 Mg2+ 在电解过程中还会沉积在电极表 面和孔隙中,阻塞催化活性位点[91],严重影响催化 活性。开发具备高电解活性和耐久性海水电解槽是 一项艰巨任务。在众多催化剂中, NiFe 层状双氢氧 化物电催化剂在海水中表现出较高的 OER 活性<sup>[92]</sup>。 XING 等<sup>[93]</sup>开发的 NiFe-LDH 催化剂 AEM 海水电解 槽在 300 mA/cm<sup>2</sup>下运行超过 1 000 h, 表现出优异 的电解性能。近年来,国内学者在海水电解制氢取 方面获得了突破性进展。谢和平院士团队开发的海 水无淡化原位直接电解制氢策略[94]已成功应用于全 球首个海上风电海水制氡示范工程,打破了海水电 解制氢领域近半世纪的难题,这无疑将加速助推我 国可再生能源大规模制氢的产业化进程。

## 3 AEMWE 制氢技术展望

AEMWE 制氢技术由于同时结合 AWE 技术与 PEMWE 技术的优点而备受关注,尽管近年来对 AEM 电解槽关键部件的开发取得了显著进展,如德 国 Enapter 公司已开始提供全球唯一的商业化 AEM 电解槽与制氢系统,但其单槽产氢量仅为 0.5 m<sup>3</sup>/h, 需要串联数十台单机才能达到百千瓦级的制氢规 模。国内方面,北京中电绿波科技有限公司发布了 10 m<sup>3</sup>/h AEM 电解槽,采用非贵金属催化电极在 80 ℃、10% KOH、3.2 MPa 的工况下电流密度可达 到 1.14 A/cm<sup>2</sup>@2 V,最快冷启动时间 16 min。但由 于关键材料技术障碍和制造挑战,AEMWE 技术距 离大规模实际应用还有一定距离。为此,结合 AEMWE 技术目前的研究现状,提出以下展望,以 助推 AEMWE 技术的发展和商业化进程:

(1)开发高离子电导率、高强度和高化学稳定性的 AEM 是 AEMWE 制氢技术突破发展瓶颈的重中之重。目前,AEM 的研究仍处于初级阶段,现有的国内外产品在苛刻的电解水制氢工况下依然存在

离子电导率、化学稳定性、机械稳定性等难以兼顾 的问题,且只能提供较小尺寸产品,难以满足工业 应用需求。因此,需深入了解聚合物主链和阳离子 基团的降解机制,开发高活性的阳离子基团/主链/侧 链结构,通过调控阳离子基团和聚合物主链的连接 方式等构建有效的离子传输通道,以提升 AEM 的 离子电导率和稳定性。

(2)加强机理与理论研究。其一,深入研究 AEM 的失效机制,揭示其降解和寿命限制的根本原 因。通过深入了解失效机制,可以有针对性地改进 膜材料的稳定性和耐久性,提高电解效率和可靠性。 其二,探究水分子和气体产物在电解槽中的传输行 为,研究其受限、扩散等动力学特性。通过深入理解 反应物、产物的传输机制,可以设计出更高效的电 解系统。其三,深入研究 OER/HER 机理,揭示电解 过程中氧气和氢气的生成机制。通过研究催化剂的 活性中心和反应路径,可以开发出更高效、更经济 的催化剂,提高氧气和氢气的产率,并降低能量损 耗。然而,目前对 AEM 的失效机制、水传输动力 学、OER/HER 机理等的研究仍有待深入,而基于此 的理论研究非常必要,是电解技术突破的关键。

(3) 开发高性能的电解槽部件。为了与现有的 电解槽技术竞争,除了 AEM, AEMWE 还需要在阴 极、阳极电催化剂、离聚物和膜电极组件集成等方 面取得材料和技术的突破。对于 OER 电催化剂,非 过渡金属元素中, NiFe 基催化剂具有最好的活性, 但关于 NiFe 基催化剂活性位点机制仍存在争议,且 需要加强其在稳定性和潜在降解机制方面的研究。 对于 HER 电催化剂,性能最好的仍然是各种类型的 PtNi 和 Pt/C 铂基催化剂,在非铂基催化剂中,NiMo、 NiCo 基催化剂最具开发潜力, 氮、磷、硫等杂原子 的掺杂可提升 HER 活性。加强对双功能催化剂的研 发,可进一步简化系统,减低成本,提升 AEMWE 的竞争性。开发高离子传导性、高化学稳定性的离 聚物也非常关键,有研究发现 AEI 对电解性能的影 响甚至超过了 AEM。目前大多研究都集中于 AEM 和电催化剂的开发, 需完善对 MEA 特性的研究, 特 别是催化层与膜界面,催化层与多孔传输层界面的 特性尚不明确。此外,需要改进气体扩散层和双极 板,以提高传热传质能力、电池效率;还需要努力实 现电解液从弱碱性溶液到纯水甚至海水的过渡,以 进一步降低运营和维护成本。

#### 参考文献:

- 国际能源署.《2022 年世界能源展望》[EB/OL]. (2022-11-10)[2023-10-20]. https://www.iea.org/reports/worldenergy-outlook-2022.
- [2] 国家能源局. 国家能源局 2023 年一季度新闻发布 [EB/OL]. (2023-02-13)[2023-10-20].
- https://www.nea.gov.cn/2023-02/13/c\_1310697149.htm. [3] 国家发展改革委,国家能源局.氢能产业发展中长期 规划(2021-2035年)[EB/OL].(2022-03-23)[2023-10-20]. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/ghwb/202203/ P020220323314396580505.pdf.
- [4] GAHLEITNER G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(5): 2039-2061. DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2012.12.010.
- [5] 刘明义,于波,徐景明.固体氧化物电解水制氢系统 效率[J].清华大学学报(自然科学版),2009,49(6):868-871.DOI:10.16511/j.cnki.qhdxxb.2009.06.006.
- [6] CARMO M, FRITZ D L, MERGEL J, et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(12): 4901-4934. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [7] BERNT M, HARTIG-WEIß A, TOVINI M F, et al. Current challenges in catalyst development for PEM water electrolyzers[J]. Chemie ingenieur technik, 2020, 92(1/2): 31-39. DOI: 10.1002/cite.201900101.
- [8] 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[J]. Sustainable energy & fuels, 2020, 4(5): 2114-2133. DOI: 10.1039/c9se01240k.
- [9] YANG Y X, LI P, ZHENG X B, et al. Anion-exchange membrane water electrolyzers and fuel cells[J]. Chemical society reviews, 2022, 51(23): 9620-9693. DOI: 10.1039/ d2cs00038e.
- [10] CHATENET M, POLLET B G, DEKEL D R, et al. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments[J]. Chemical society reviews, 2022, 51(11): 4583-4762. DOI: 10.1039/d0cs01079k.
- [11] 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<sup>-2</sup> and a durability of 1000 hours[J]. Energy & environmental science, 2021, 14(12): 6338-6348. DOI: 10.1039/d1ee02642a.
- [12] DU N Y, ROY C, PEACH R, et al. Anion-exchange membrane water electrolyzers[J]. Chemical reviews, 2022, 122(13): 11830-11895. DOI: 10.1021/acs.chemrev. 1c00854.
- [13] AN L, ZHAO T S, CHAI Z H, et al. Mathematical modeling of an anion-exchange membrane water electrolyzer for hydrogen production[J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(35): 19869-19876. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.025.
- [14] VINCENT I, LEE E C, KIM H M. Comprehensive impedance investigation of low-cost anion exchange membrane electrolysis for large-scale hydrogen production[J]. Scientific reports, 2021, 11(1): 293. DOI: 10.1038/s41598-020-80683-6.
- [15] IEA. Electrolysers(2022)[EB/OL]. https://www.iea.org/ reports/electrolysers.

- [16] MOTEALLEH B, LIU Z C, MASEL R I, et al. Nextgeneration anion exchange membrane water electrolyzers operating for commercially relevant lifetimes[J]. International journal of hydrogen energy, 2021, 46(5): 3379-3386. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.244.
- [17] IRENA I. Green hydrogen cost reduction: scaling up electrolysers to meet the 1.5 °C climate goal[R]. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2020.
- [18] ZHANG M, KIM H K, CHALKOVA E, et al. New polyethylene based anion exchange membranes (PE– AEMs) with high ionic conductivity[J]. Macromolecules, 2011, 44(15): 5937-5946. DOI: 10.1021/ma200836d.
- [19] PARK E J, MAURYA S, HIBBS M R, et al. Alkaline stability of quaternized Diels–Alder polyphenylenes[J]. Macromolecules, 2019, 52(14): 5419-5428. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00853.
- [20] BUGGY N C, DU Y F, KUO M C, et al. A polyethylenebased triblock copolymer anion exchange membrane with high conductivity and practical mechanical properties[J]. ACS applied polymer materials, 2020, 2(3): 1294-1303. DOI: 10.1021/acsapm.9b01182.
- [21] LIU D, LIN L M, XIE Y J, et al. Anion exchange membrane based on poly(arylene ether ketone) containing long alkyl densely quaternized carbazole derivative pendant[J]. Journal of membrane science, 2021, 623: 119079. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119079.
- [22] FAID A Y, SUNDE S. Anion exchange membrane water electrolysis from catalyst design to the membrane electrode assembly[J]. Energy technology, 2022, 10(9): 2200506. DOI: 10.1002/ente.202200506.
- [23] HIBBS M R, HICKNER M A, ALAM T M, et al. Transport properties of hydroxide and proton conducting membranes[J]. Chemistry of materials, 2008, 20(7): 2566-2573. DOI: 10.1021/cm703263n.
- [24] DIESENDRUCK C E, DEKEL D R. Water-a key parameter in the stability of anion exchange membrane fuel cells[J]. Current opinion in electrochemistry, 2018, 9: 173-178. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.03.019.
- [25] FALCÃO D S. Green hydrogen production by anion exchange membrane water electrolysis: status and future perspectives[J]. Energies, 2023, 16(2): 943. DOI: 10.3390/en16020943.
- [26] XU F, SU Y, LIN B C. Progress of alkaline anion exchange membranes for fuel cells: the effects of micro-phase separation[J]. Frontiers in materials, 2020, 7: 4. DOI: 10.3389/fmats.2020.00004.
- [27] GE X L, ZHANG F, WU L, et al. Current challenges and perspectives of polymer electrolyte membranes[J]. Macromolecules, 2022, 55(10): 3773-3787. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02053.
- [28] LU W T, YANG Z Z, HUANG H, et al. Piperidiniumfunctionalized poly(vinylbenzyl chloride) cross-linked by polybenzimidazole as an anion exchange membrane with a continuous ionic transport pathway[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2020, 59(48): 21077-21087. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c04548.
- [29] WU M L, ZHANG X, ZHAO Y, et al. A high-performance hydroxide exchange membrane enabled by Cu<sup>2+</sup>crosslinked chitosan[J]. Nature nanotechnology, 2022, 17(6): 629-636. DOI: 10.1038/s41565-022-01112-5.
- [30] SIMARI C, REHMAN M H U, CAPRÌ A, et al. Highperformance anion exchange membrane water electrolysis by polysulfone grafted with tetramethyl ammonium functionalities[J]. Materials today sustainability, 2023, 21:

100297. DOI: 10.1016/j.mtsust.2022.100297.

- [31] MOTZ A R, LI D G, KEANE A, et al. Performance and durability of anion exchange membrane water electrolyzers using down-selected polymer electrolytes[J]. Journal of materials chemistry A, 2021, 9(39): 22670-22683. DOI: 10.1039/d1ta06869e.
- [32] ITO H, KAWAGUCHI N, SOMEYA S, et al. Pressurized operation of anion exchange membrane water electrolysis[J]. Electrochimica acta, 2019, 297: 188-196. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.077.
- [33] CHOE Y K, FUJIMOTO C, LEE K S, et al. Alkaline stability of benzyl trimethyl ammonium functionalized polyaromatics: a computational and experimental study[J]. Chemistry of materials, 2014, 26(19): 5675-5682. DOI: 10.1021/cm502422h.
- [34] YAN X M, YANG X, SU X D, et al. Twisted ether-free polymer based alkaline membrane for high-performance water electrolysis[J]. Journal of power sources, 2020, 480: 228805. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228805.
- [35] XU S C, WU W L, WAN R Y, et al. Tailoring the molecular structure of pyridine-based polymers for enhancing performance of anion exchange electrolyte membranes[J]. Renewable energy, 2022, 194: 366-377. DOI: 10.1016/j. renene.2022.05.071.
- [36] 王培灿, 万磊, 徐子昂, 等. 碱性膜电解水制氢技术现 状与展望[J]. 化工学报, 2021, 72(12): 6161-6175. DOI: 10.11949/0438-1157.20211264.
- [37] 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]. Journal of membrane science, 2019, 581: 139-149. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.03.060.
- [38] HU X, LIU M H, HUANG Y D, et al. Sulfonatefunctionalized polybenzimidazole as ion-solvating membrane toward high-performance alkaline water electrolysis[J]. Journal of membrane science, 2022, 663: 121005. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.121005.
- [39] WANG J J, YUE X Y, YANG Y Y, et al. Earth-abundant transition-metal-based bifunctional catalysts for overall electrochemical water splitting: a review[J]. Journal of alloys and Compounds, 2020, 819: 153346. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153346.
- [40] HU C L, ZHANG L, GONG J L. Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting[J]. Energy & environmental science, 2019, 12(9): 2620-2645. DOI: 10.1039/c9ee01202h.
- [41] SANTORO C, LAVACCHI A, MUSTARELLI P, et al. What is next in anion-exchange membrane water electrolyzers? Bottlenecks, benefits, and future[J]. ChemSusChem, 2022, 15(8): e202200027. DOI: 10.1002/cssc.202200027.
- [42] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321): eaad4998. DOI: 10.1126/science.aad4998.
- [43] YANG J C, JANG M J, ZENG X J, et al. Non-precious electrocatalysts for oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolysis: a mini review[J]. Electrochemistry communications, 2021, 131: 107118. DOI: 10.1016/j.elecom.2021.107118.
- [44] ZHANG M, DE RESPINIS M, FREI H. Time-resolved observations of water oxidation intermediates on a cobalt oxide nanoparticle catalyst[J]. Nature chemistry, 2014,

13

6(4): 362-367. DOI: 10.1038/NCHEM.1874.

- [45] CAPRÌ A, GATTO I, LO VECCHIO C, et al. Anion exchange membrane water electrolysis based on nickel ferrite catalysts[J]. ChemElectroChem, 2023, 10(1): e202201056. DOI: 10.1002/celc.202201056.
- [46] GEBRESLASE G A, MARTÍNEZ-HUERTA M V, SEBASTIÁN D, et al. Transformation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel structure into active and robust CoFe alloy/N-doped carbon electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. Journal of colloid and interface science, 2022, 625: 70-82. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.06.005.
- [47] LIAO Y, HE R, PAN W, et al. Lattice distortion induced Ce-doped NiFe-LDH for efficient oxygen evolution[J]. Chemical engineering journal, 2023, 464: 142669. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142669.
- [48] SANKAR S, ROBY S, KUROKI H, et al. Highperforming anion exchange membrane water electrolysis using self-supported metal phosphide anode catalysts and an ether-free aromatic polyelectrolyte[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2023, 11(3): 854-865. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c03663.
- [49] ZHENG X B, LI B B, WANG Q S, et al. Emerging lownuclearity supported metal catalysts with atomic level precision for efficient heterogeneous catalysis[J]. Nano research, 2022, 15(9): 7806-7839. DOI: 10.1007/s12274-022-4429-9.
- [50] WANG J, KIM S J, LIU J P, et al. Redirecting dynamic surface restructuring of a layered transition metal oxide catalyst for superior water oxidation[J]. Nature catalysis, 2021, 4(3): 212-222. DOI: 10.1038/s41929-021-00578-1.
- [51] ZHANG N, XIONG Y J. Lattice oxygen activation for enhanced electrochemical oxygen evolution[J]. The journal of physical chemistry C, 2023, 127(5): 2147-2159. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c08514.
- [52] NØRSKOV J K, BLIGAARD T, LOGADOTTIR A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution[J]. Journal of the electrochemical society, 2005, 152(3): J23-J26. DOI: 10.1149/1.1856988.
- [53] KIM H, PARK H, BANG H, et al. Electrodepositionfabricated catalysts for polymer electrolyte water electrolysis[J]. Korean journal of chemical engineering, 2020, 37(8): 1275-1294. DOI: 10.1007/s11814-020-0626-y.
- [54] LI R P, LI Y, YANG P X, et al. Electrodeposition: synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water[J]. Journal of energy chemistry, 2021, 57: 547-566. DOI: 10.1016/j.jechem. 2020.08.040.
- [55] KAMALI S, ZHIANI M, TAVAKOL H. Synergism effect of first row transition metals in experimental and theoretical activity of NiM/rGO alloys at hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyzer[J]. Renewable energy, 2020, 154: 1122-1131. DOI: 10.1016/j.renene. 2020.03.031.
- [56] MOHAMMADI O, BAHARI Y, DARYAKENARI AA, et al. NiCoP nanoarchitectures: one-step controlled electrodeposition and their application as efficient electrocatalysts for boosting hydrogen evolution reaction[J]. International journal of hydrogen energy, 2022, 47(82): 34943-34954. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.087.
- [57] XUE S, LIU Z B, MA C Q, et al. A highly active and durable electrocatalyst for large current density hydrogen evolution reaction[J]. Science bulletin, 2020, 65(2): 123-130. DOI: 10.1016/j.scib.2019.10.024.
- [58] WANG L, WEISSBACH T, REISSNER R, et al. High

performance anion exchange membrane electrolysis using plasma-sprayed, non-precious-metal electrodes[J]. ACS applied energy materials, 2019, 2(11): 7903-7912. DOI: 10.1021/acsaem.9b01392.

- [59] HUANG X K, XU X P, LI C, et al. Vertical CoP nanoarray wrapped by N, P-doped carbon for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline conditions[J]. Advanced energy materials, 2019, 9(22): 1803970. DOI: 10.1002/aenm.201803970.
- [60] LI D Y, LIAO L L, ZHOU H Q, et al. Highly active nonnoble electrocatalyst from Co<sub>2</sub>P/Ni<sub>2</sub>P nanohybrids for pHuniversal hydrogen evolution reaction[J]. Materials today physics, 2021, 16: 100314. DOI: 10.1016/j.mtphys.2020. 100314.
- [61] GUO L, LIU X Y, HE Z X, et al. Self-supported bimetallic phosphide heterojunction-integrated electrode promoting high-performance alkaline anion-exchange membrane water electrolysis[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2022, 10(30): 9956-9968. DOI: 10.1021/ acssuschemeng.2c02520.
- [62] CAO L, LI Z H, SU K M, et al. Rational design of hollow oxygen deficiency-enriched NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@N/rGO as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. Journal of energy chemistry, 2021, 54: 595-603. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.06.053.
- [63] PAN Y Y, HUANG X Y, HUANG Y, et al. Robust NiCoP@FeP derived from Prussian blue analog for efficient overall water splitting[J]. CrystEngComm, 2022, 24(35): 6178-6186. DOI: 10.1039/d2ce00723a.
- [64] LEE Y, MIN K, KIM M, et al. Core@shell structured NiCo@NiCoP nanorods vertically aligned on Ni foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water electrolysis[J]. Journal of alloys and compounds, 2023, 938: 168683. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168683.
- [65] ADHIKARI S, PAGELS M K, JEON J Y, et al. Ionomers for electrochemical energy conversion & storage technologies[J]. Polymer, 2020, 211: 123080. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123080.
- [66] HU Q P, LI G W, PAN J, et al. Alkaline polymer electrolyte fuel cell with Ni-based anode and Co-based cathode[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(36): 16264-16268. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.125.
- [67] XU D Y, STEVENS M B, COSBY M R, et al. Earthabundant oxygen electrocatalysts for alkaline anionexchange-membrane water electrolysis: effects of catalyst conductivity and comparison with performance in threeelectrode cells[J]. ACS catalysis, 2019, 9(1): 7-15. DOI: 10.1021/acscatal.8b04001.
- [68] FORTIN P, KHOZA T, CAO X Z, et al. High-performance alkaline water electrolysis using Aemion<sup>™</sup> anion exchange membranes[J]. Journal of power sources, 2020, 451: 227814. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227814.
- [69] VINCENT I, KRUGER A, BESSARABOV D. Development of efficient membrane electrode assembly for low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(16): 10752-10761. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.069.
- [70] PARK J E, KANG S Y, OH S H, et al. High-performance anion-exchange membrane water electrolysis[J]. Electrochimica acta, 2019, 295: 99-106. DOI: 10.1016/j. electacta.2018.10.143.
- [71] COSSAR E, MURPHY F, WALIA J, et al. Role of ionomers in anion exchange membrane water electrolysis:

is aemion the answer for nickel-based anodes?[J]. ACS applied energy materials, 2022, 5(8): 9938-9951. DOI: 10.1021/acsaem.2c01604.

- [72] CHEN B Y, MARDLE P, HOLDCROFT S. Probing the effect of ionomer swelling on the stability of anion exchange membrane water electrolyzers[J]. Journal of power sources, 2022, 550: 232134. DOI: 10.1016/j. jpowsour.2022.232134.
- [73] HNÁT J, PLEVOVA M, TUFA R A, et al. Development and testing of a novel catalyst-coated membrane with platinum-free catalysts for alkaline water electrolysis[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(33): 17493-17504. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.054.
- [74] ALAVIJEH A S, KHORASANY R M H, HABISCH A, et al. Creep properties of catalyst coated membranes for polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of power sources, 2015, 285: 16-28. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.082.
- [75] AHN C Y, PARK J E, KIM S, et al. Differences in the electrochemical performance of Pt-based catalysts used for polymer electrolyte membrane fuel cells in liquid halfand full-cells[J]. Chemical reviews, 2021, 121(24): 15075-15140. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01337.
- [76] SUN H M, YAN Z H, LIU F M, et al. Self-supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution[J]. Advanced materials, 2020, 32(3): 1806326. DOI: 10.1002/adma.201806326.
- [77] YANG H Y, DRIESS M, MENEZES P W. Self-supported electrocatalysts for practical water electrolysis[J]. Advanced energy materials, 2021, 11(39): 2102074. DOI: 10.1002/aenm.202102074.
- [78] WAN L, XU Z A, XU Q, et al. Overall design of novel 3Dordered MEA with drastically enhanced mass transport for alkaline electrolyzers[J]. Energy & environmental science, 2022, 15(5): 1882-1892. DOI: 10.1039/d2ee00273f.
- [79] HASSAN N U, MANDAL M, ZULEVI B, et al. Understanding and improving anode performance in an alkaline membrane electrolyzer using statistical design of experiments[J]. Electrochimica acta, 2022, 409: 140001. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140001.
- [80] BOCK R, KAROLIUSSEN H, SELAND F, et al. Measuring the thermal conductivity of membrane and porous transport layer in proton and anion exchange membrane water electrolyzers for temperature distribution modeling[J]. International journal of hydrogen energy, 2020, 45(2): 1236-1254. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019. 01.013.
- [81] JUNG H Y, HUANG S Y, GANESAN P, et al. Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation[J]. Journal of power sources, 2009, 194(2): 972-975. DOI: 10.1016/j. jpowsour.2009.06.030.
- [82] LI C Q, BAEK J B. The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers[J]. Nano energy, 2021, 87: 106162. DOI: 10.1016/j.nanoen. 2021.106162.
- [83] ZHANG K X, LIANG X, WANG L N, et al. Status and perspectives of key materials for PEM electrolyzer[J]. Nano research energy, 2022, 1: 9120032. DOI: 10.26599/ NRE.2022.9120032.

- [84] SAUERMOSER M, KIZILOVA N, POLLET B G, et al. Flow field patterns for proton exchange membrane fuel cells[J]. Frontiers in energy research, 2020, 8: 13. DOI: 10.3389/fenrg.2020.00013.
- [85] 马晓锋. PEM 电解槽的阳极流道结构优化及钌/铱掺杂 阳极催化剂研究[D]. 杭州:浙江大学, 2022.
- [86] RAZMJOOEI F, FAROOQUI A, REISSNER R, et al. Elucidating the performance limitations of alkaline electrolyte membrane electrolysis: dominance of anion concentration in membrane electrode assembly[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(19): 3951-3960. DOI: 10.1002/celc.202000605.
- [87] KIESSLING A, FORNACIARI J C, ANDERSON G, et al. Influence of supporting electrolyte on hydroxide exchange membrane water electrolysis performance: anolyte[J]. Journal of the electrochemical society, 2021, 168(8): 084512. DOI: 10.1149/1945-7111/ac1dcd.
- [88] LIU J J, KANG Z Y, LI D G, et al. Elucidating the role of hydroxide electrolyte on anion-exchange-membrane water electrolyzer performance[J]. Journal of the electrochemical society, 2021, 168(5): 054522. DOI: 10.1149/1945-7111/ac0019.
- [89] LINDQUIST G A, OENER S Z, KRIVINA R, et al. Performance and durability of pure-water-fed anion exchange membrane electrolyzers using baseline materials and operation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, 13(44): 51917-51924. DOI: 10.1021/acsami.1c06053.
- [90] DRESP S, DIONIGI F, KLINGENHOF M, et al. Direct electrolytic splitting of seawater: opportunities and challenges[J]. ACS energy letters, 2019, 4(4): 933-942. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b00220.
- [91] NING M, WU L, ZHANG F, et al. One-step spontaneous growth of NiFe layered double hydroxide at room temperature for seawater oxygen evolution[J]. Materials today physics, 2021, 19: 100419. DOI: 10.1016/j. mtphys.2021.100419.
- [92] DRESP S, DIONIGI F, KLINGENHOF M, et al. Molecular understanding of the impact of saline contaminants and alkaline pH on NiFe layered double hydroxide oxygen evolution catalysts[J]. ACS catalysis, 2021, 11(12): 6800-6809. DOI: 10.1021/acscatal.1c00773.
- [93] XING J L, ZENG Z Q, BEST W, et al. Long-term durability test of highly efficient membrane electrode assemblies for anion exchange membrane seawater electrolyzers[J]. Journal of power sources, 2023, 558: 232564. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232564.
- [94] XIE H P, ZHAO Z Y, LIU T, et al. A membrane-based seawater electrolyser for hydrogen generation[J]. Nature, 2022, 612(7941): 673-678. DOI: 10.1038/s41586-022-05379-5.

#### 作者简介:

**钱圣涛**(2000-),男,硕士研究生,主要从事阴离子交换膜 电解水技术中膜电极、流场结构的优化设计研究。

**王智化**(1977-),男,博士,教授,主要从事污染物治理、 激光燃烧诊断、新能源制氢方面的研究。