文章编号:1007 - 4252(2023)05 - 0005 - 367 DOI: 10.20027/j.gncq.2023.0042

耐碱隔膜在电解水制氢中的研究

王梦[1,2],刘乾锋[2],张 强[2],景子恒[1],车如心[1,*],王二东[2,*]
(1.大连交通大学环境与化学工程学院,大连 116028;2. 中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023)

摘要:碱性电解水制氢技术因成本低、环境友好、可市场化等优势受到广泛关注。在碱性电解水系统结构中,隔膜处于阴、阳两极之间,通过影响氢氧根的传质过程和欧姆内阻,进而对碱性电解水制氢系统的性能造成影响。因此,开发具有高氢氧根电导率、强耐碱性以及优异氢、氧阻隔性的隔膜材料具有重要意义。本文对碱性电解水系统中常用的多孔隔膜、溶剂化离子传导膜和阴离子交换膜三个类别隔膜展开论述。从结构性能、电化学性能等角度,总结了碱性电解水系统用膜的研究进展并分析了所面临的技术难题,为之后开发用于碱性电解水的隔膜提供了新思路。

关键词:碱性电解水制氢;隔膜;膜种类;结构性能;电化学性能
中图分类号:TQ116.2+1 **文献标志码**:A

Research on the application of alkali-resistant membrane to hydrogen production by water electrolysis

WANG Meng[1,2], LIU Qian Feng[2], ZHANG Qiang[2], JING Zi Heng[1], CHE Ru Xin[1,*], WANG Er Dong[2,*]
(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;
2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China)

Abstract: Alkaline water electrolysis technology for hydrogen has been widely concerned because of its low cost, friendly environment, and marketability. In the structure of the alkaline water electrolysis system, the membrane is located between the anode and cathode, which affects the mass transfer process and ohmic internal resistance of OH^-, affecting the performance of the alkaline water electrolysis. As one of the core components of alkaline water electrolysis, it is of great significance to develop a membrane with high OH^- conductivity, excellent alkali resistance, and gas barrier properties. This study discusses three types of membranes commonly used in alkaline water electrolysis: porous membrane, solvated ion

收稿日期:2023-10-18; **修订日期**:2023-11-28
基金项目:国家自然科学基金,22202203
作者简介:王梦(2000-),女,在读硕士研究生,主要研究方向为碱性电解质隔膜(E-mail:wangmeng202207@ 163.com)
通信作者:车如心(1965-),女,博士,教授,主要研究方向为环境功能材料(E-mail:mailjyl@ aliyun.com);王二东(1981-),男,博士,研究员,主要研究方向金属燃料电池与电解水制氢(E-mail:edwang@ dicp.ac.cn)

conductive membrane, and anion exchange membrane. From the structural and electrochemical performance to the summary of the difficulty of water electrolysis membrane, which provides new ideas for the development of membranes for alkaline water electrolysis.

Key words: Alkaline water electrolysis; Membrane; Types of membrane; Structural and Electrochemical performance

0 引言

近年来,由于石油、煤炭等化石能源的大规模开发和利用,导致 CO_2 被大量释放,环境问题日益突显[1]。为降低碳排放,中国和世界多国共同制定“双碳”目标。其中,氢能因其燃烧热值高,燃烧产物仅为水,已有多国将其列为重要能源发展方向[2-4]。电解水制氢技术通过电能直接将水分解为氢气和氧气,电解过程中无 CO_2 生成,结合风电、光电等可再生清洁能源,可进一步降低氢气生产链中的碳排放量,该过程生产的氢气被称为“绿氢”[7-10]。根据电解水技术的运行环境和隔膜传质方式的不同,可将其分为碱性电解水(AWE)、质子交换膜电解水(PEMWE)、阴离子交换膜电解水(AEMWE)和固体氧化物电解水(SOEC)4 种。其中碱性条件下,电极和催化剂可采用非贵金属材料,明显降低电解水成本,因此 AWE 制氢应用最广,被认为是最具发展潜力的电解水制氢技术[11,12]。

隔膜作为 AWE 和 AEMWE 制氢的关键材料之一,其发展备受关注。隔膜介于阴极和阳极之间,主要作用是防止阴、阳极短路和避免氢、氧气混合。此外,隔膜还具有亲水性好,机械强度高,和离子传导速率快等优点,选择高性能的隔膜可有效降低电解池/槽欧姆极化[13-15]。根据离子传导机理的不同,耐碱隔膜可分为多孔隔膜、溶剂化离子传导膜和阴离子交换膜。由于碱性电解水的广泛推广和应用,电解水隔膜的研究亦呈现爆发式增长。为方便读者快速了解碱性隔膜的发展现状,本文根据这 3 类隔膜的最新研究和应用情况,进行归纳与总结。

1 耐碱隔膜传质机理

根据传质机理不同,耐碱隔膜可分为多孔隔膜、溶剂化离子传导膜和阴离子交换膜,如图 1 所示。

在碱性电解水制氢过程中,多孔隔膜(图 1a)和溶剂化离子传导膜(图 1b)具有相似的离子传导机理,其依赖于自身结构中填充的电解液建立离子传递通道,实现离子导电。但两者结构不同,其中多孔隔膜的传输孔道由隔膜材料间的间隙构建,如聚苯硫醚(PPS)纤维膜,由于孔径较大可达微米级以上,导致阴、阳两极产生的氢气、氧气容易相互混合,生产的氢气纯度相对较低(约 99.8%)[16,17]。溶剂化离子传导膜(图 1b)则是一类结构致密的聚合物膜,其吸收强碱性电解液后发生溶胀,形成聚合物/水/碱性电解液三元电解质体系,离子通过聚合物分子间的间隙传导[17-19]。由于溶剂化离子传导膜自身没有多孔膜的大孔结构,气体产物交叉风险小,理论上生产的氢气纯度更高。阴离子交换膜(图 1c)传质结构介于多孔膜和溶剂化离子传导之间,带正电荷的离子富集于聚合物相分离形成的纳米级和亚纳米级孔道中,通过与电解液中氢氧根等阴离子的离子交换作用 ,实现离子导电。阴离子交换膜结合了质子交换膜和碱性电解水的优势,使其成为电解水制氢研究领域的热点之一。表 1 对比了三类隔膜相关性质。

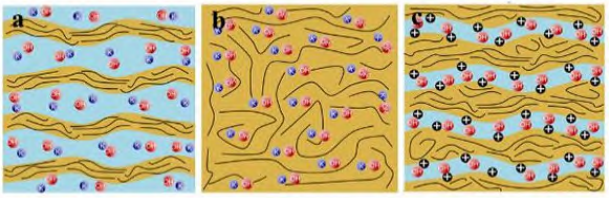

图 1 碱性电解水隔膜功能示意图[2]

Fig. 1 The conduction mechanism of alkaline water electrolysis membrane[2]

表 1 三类隔膜性质对比[2]

Table 1 Comparison of the performance of three membranes[2]

名称	多孔隔膜	溶剂化离子传导膜	阴离子交换膜

传输机理	孔中电解液传输离子	依靠吸附电解液进行离子传输	依靠阳离子位点实现 OH^- 传输
研究现状	改变无机填料种类及制备方法等提高电解水性能	添加不同聚合物与聚苯咪唑类混合形成共混膜	改变聚合物主链提高稳定性
代表性隔膜	Zirfon 复合膜	聚苯咪唑类	芳基醚/无芳基醚

2　多孔隔膜

多孔膜因其优异的机械强度、耐碱腐蚀性、电导率和阻气性能,在碱性电解水制氢中已被广泛应用。经过多年来的发展,成功商业化的多孔隔膜主要有石棉隔膜、聚苯硫醚(PPS)编织隔膜和基于 PPS 的复合隔膜(如 Zirfon 膜和碳能复合膜)。其中,石棉因具有较优异的稳定性,最先大规模应用于碱性电解水制氢,但因其高致癌性、高温运行过程稳定性差、内阻高等问题,难以满足电解水高效运行的需求。为替代石棉,具有高机械强度和耐碱性能优异的 PPS 纤维编织膜受到青睐。PPS 布相比石棉膜的机械强度和柔韧性都有所提升,但 PPS 布自身的亲水性能较差。为提升 PPS 的亲水性,研究者通过充孔法或表面涂覆对其进行改性,测试结果显示可以有效提升 PPS 的亲水性能。目前,PPS 亲水膜已成为国内碱性电解水制氢装置的主导隔膜。但 PPS 编织膜却存在孔径较大,氢渗透率高等问题,PPS 编织膜的亲水性在运行过程中会有所下降,研究者通过优化隔膜结构,采用 PPS 纤维编织网为支撑骨架,在其外侧压合无机颗粒(如 85 wt% ZrO_2)和聚合物粘结剂(如 PSF),得到致密度更高,膜电阻更小的复合隔膜,最具代表性的隔膜为商业化的 Zirfon 复合膜。Zirfon 复合膜(以 UTP 500+为例)的膜电阻可以低至 0.07 Ω(80℃,30%KOH),5 bar 时的透气性低至 3.2 L $min^{-1}cm^{-2}$,明显优于 PPS 布。为进一步提升复合膜的性能,降低其制备成本,研究者从无机物填料和有机物粘结剂着手,提升隔膜的亲水性、进一步降低膜内阻、提升膜的稳定性[20-23]。

为降低复合膜的内阻,减少膜厚度是一种简单高效的方法。Liu[24] 等人结合相转化法和热压法,制备出带有支撑层的超薄复合膜,厚度仅为 210 μm,如图 2a 所示,与商业膜相比,该超薄复合膜表现出更低膜面电阻 0.21 Ω·cm^2,其所装配的单池性能在电流密度 0.5 A cm^{-2}时电压值低至 2.33 V,展现出优异的电解水性能。(图 2b)

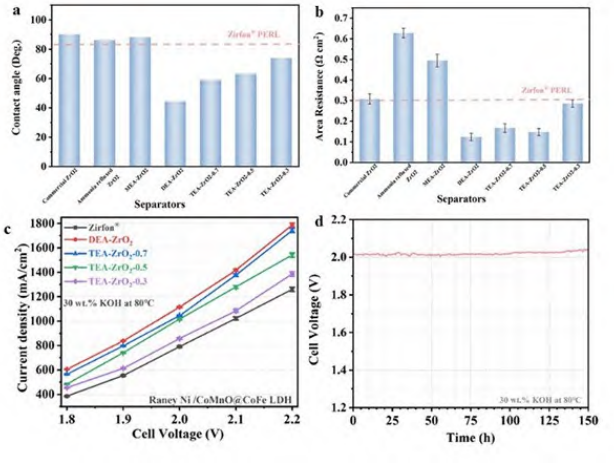

图 2　超薄复合膜与商业 Zirfon 膜比较[24]

Fig. 2 Comparative of ultrathin and Zirfon membrane[24]

为提升复合膜的亲水性,Yuan[25] 等人利用二乙醇胺(DEA)对 ZrO_2 颗粒进行改性,制备出基于 ZrO_2 基复合隔膜。如图 3 所示,DEA-ZrO_2 复合隔膜表现出优异亲水性,接触角(水)为 44 °,比商业 Zirfon UTP 500 复合隔膜小 47%;膜面电阻降至 0.12 Ω·cm^2,低于商业 Zirfon UTP 500 复合隔膜 60%(图 3a 和 3b)。如图 3c 所示,DEA-ZrO_2 复合隔膜配以雷尼镍析氢电极和 CoMnO@ CoFe 层状氢氧化物阳极进行电解水性能测试,测试温度 80℃,单池 2.0 V 时的电流密度达到 1.114A cm^{-2},并且展现出较强的耐碱稳定性,当测试温度为 80℃,电流密度为0.5 A cm^{-2}时,可稳定运行 150 小时,单池电压几乎保持不变(图 3d)。Ali[26] 等人则是通过相转化法将 ZrO_2 颗粒与氧化铝以不同比例进行混合,制备出 ZTA 多孔复合隔膜。该复合隔膜的膜面电阻和氢气渗透性均低于商用 Zirfon® 隔膜,单池测试时温度 80℃,30 wt% KOH,电流密度达到 2 A cm^{-2}时,单池电压值可稳定于 2.1 V,表明所装配于碱性电解水装置中的 ZTA 多孔复合隔膜性能优异。

为进一步提升复合膜稳定性,降低其氢气渗透率。Li[27] 等通过非溶剂诱导相分离法制备出具有特定结构的聚苯并咪唑复合多孔膜。通过添加聚

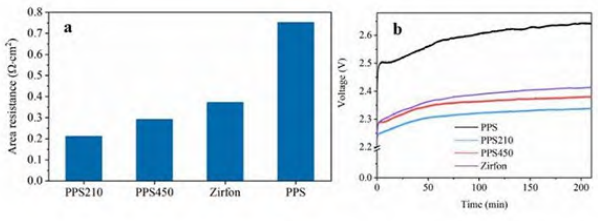

图 3 DEA-ZrO_2复合隔膜与 Zirfon UTP 500 性能比较[25]

Fig. 3 Comparative of DEA-ZrO_2 composite membrane and Zirfon UTP 500[25]

(2,2′-(1,4-萘)-5,5′联苯并咪唑)(NPBI),增强粘结剂与 ZrO_2界面相互作用,降低了氢气渗透率。该复合隔膜具有较高吸收率(62.2%)和电解质吸收率(23.5%),其高的吸收率使其具备较低膜面电阻(0.162 Ω·cm^2)。该复合隔膜稳定性较为优异,在 6 M KOH 中可稳定运行 400 小时。为进一步提升隔膜基底的稳定性,采用比 PPS 更具耐碱性能的 PTFE 是一种合适的选择。如 Wan[28]等通过充孔法设计出基于 PTFE 的复合隔膜。将 NiFe·LDH 填充于 PTFE 膜内部结构中,得到性能较为优异的无机复合膜。经 LDH 填充之后的 PTFE 膜氢渗透率显著降低,其气泡压力为 1.15 bar,优于商业碱性电解水膜。常温下,电流密度为 0.5 A cm^{-2},在 1 M KOH 中可稳定运行 180 小时,稳定性优于其对比的商业膜(8 小时后单池电压急剧上升)。

3 溶剂化离子传导膜

溶剂化离子传导膜因其结构致密、厚度薄,可有效解决多孔膜氢气高渗透率和电解反应中高欧姆内阻等问题[29-31]。溶剂化离子传导膜主要是以聚苯并咪唑类(PBI)为主。

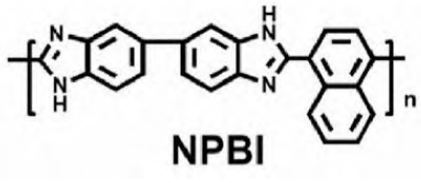

图 4 聚苯咪唑类分子结构的溶剂化离子传导膜[32]

Fig. 4 Solvated ion conduction membranes with different molecular structures[32]

以 PBI 作为主链的溶剂化离子传导膜自身离子传输速率高,但在强碱溶液中易遭受 OH^- 攻击,导致骨架降解,膜稳定性下降不利于碱性电解水装置的长时间运行。为提高以 PBI 为主链设计的溶剂化离子传导膜碱稳定性。Hu[32]等设计苯并咪唑 C2 位添加萘基,得到聚(2,2′-(1,4-萘)-5,5′联苯并咪唑)(NPBI)离子溶剂化膜。为进一步检验 NPBI 碱稳定性,对其在不同浓度 KOH 溶液中进行性能测试。如图 5a 所示,随着 KOH 浓度从 2 M 递增至 6 M,NPBI 机械强度无明显变化,但 m-PBI 机械强度随着浓度增加,出现明显降低(图 5b)。NPBI 溶剂化离子传导膜配以 IrO_2析氧电极和 Pt/C 析氢电极进行电解水性能测试(图 5c),测试温度 90℃,单池 2.01 V 时的电流密度达到 2.5 A cm^{-2},如图 5d 所示,该离子溶剂化膜展现出较强的耐碱稳定性,90℃、0.5 A cm^{-2},可稳定运行 298 小时,单池电压几乎保持不变。

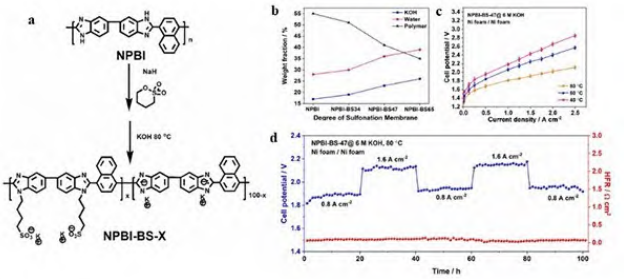

图 5 NPBI 与 m-PBI 离子溶剂化膜性能比较[32]

Fig. 5 Comparative of NPBI and m-PBI ion-solvating membrane[32]

为进一步提高 NPBI 溶剂化离子传导膜的传导率,通常在溶剂化离子传导膜的主链结构上接枝新的官能团。Hu[33]等人利用亲水性磺酸盐化学接枝于 NPBI,如图 6a 所示。该溶剂化离子传导膜具有较高电解质吸收率(26%),和 OH^- 传导率(133 mS·cm)(图 6b),且均优于商用 Zirfon® 。如图 6c 所示,单池测试时温度 80℃,6 MKOH,电流密度达到 1.9 A cm^{-2}时,单池电压值可稳定于 2.0 V。该膜展现出较强的耐碱稳定性,80℃,6 M KOH,于动态电流测试条件下(0.8 A cm^{-2}变换至 1.6 A cm^{-2}),可稳定运行 100 小时。

而为提升以 PBI 分子结构为主链的溶剂化离子传导膜的稳定性和传输离子能力,通常在膜中加入聚合物形成共混膜[2, 33]。M. Makrygianni[11]等人利用酸催化制备聚环氧乙烷(PEO)基团和芳香族聚

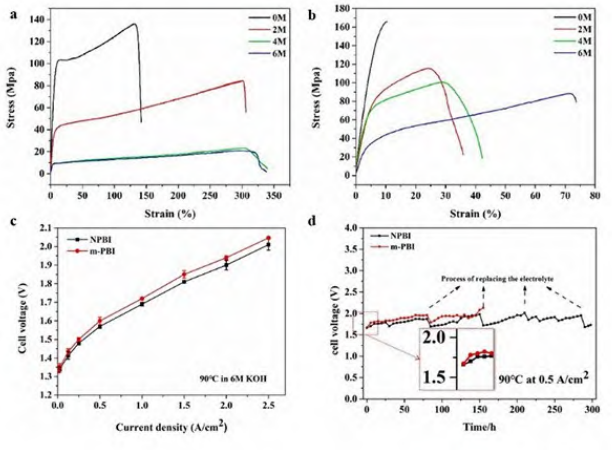

图 6　制备 NPBI 原理图及相关性能参数[33]

Fig. 6 Schematicandperformance of NPBI and m-PBI ion-solvating membrane [33]

合物(P(IB-PEO)-y),之后将制备产物与 PBI 以不同比例混合,得到基于 PBI 的共混膜。该共混膜具有高电解质吸收率(97 wt%)和较强的耐碱稳定性。温度 80℃下浸泡在 20 wt% KOH 一个月之后,仍保留原始电导率的 96-98%。而 Qinghai Chen[34]等则是通过择取不同单体连接主链之后得到聚合物,之后便将聚合物与 PBI 进行混合,得到聚(联苯 2-咪唑甲醛)(PB2Im)和聚(联苯 4-咪唑甲醛)(PB4Im)。经混合之后所得到的 PB4Im 具有高碱吸收速率,其高碱吸收率使其具备较高的 OH^- 电导率(82 mS/cm)。该共混膜进行单池测试时,温度 90℃,6 M KOH,单池 2.08 V 时的电流密度达到2.5A cm^{-2};但由于共混膜机械性能欠佳,在电流密度为 0.5A cm^{-2}下只能运行 80 小时。总之,利用溶剂化离子传导膜可解决多孔膜高透氢性问题,但溶剂化离子传导膜机械性能差,会导致碱性电解水电解寿命较短,还需继续开发不同分子结构类型的溶剂化传导膜。

4　阴离子交换膜

阴离子交换膜(AEM)在电解水过程中 OH^- 的传输依靠自身阳离子位点,由于自身成致密结构,很少存在氢气渗透率高的问题。但 AEM 最初是通过芳基醚聚合物经亲核取代合成,在碱性电解水系统中长时间运行聚合物主链会发生降解,削弱 AEM 的化学稳定性和机械强度,进一步限制 AEMWE 长期运行和大规模应用[35-37]。目前,为提高 AEMs 的碱稳定性,其主链设计以不含醚键的聚合物为主,如:基于聚亚芳基和全氟主链合成。Zhang[38]等利用相转化法合成基于聚(联苯亚烷基)(PBPA)阴离子交换膜。该阴离子交换膜的合成路径见图 7。PBPA 阴离子交换膜配以 IrO_2 析氧电极和 Pt/C 析氢电极进行电解水性能测试,测试温度 80℃,1 M KOH,单池 2.0 V 时的电流密度达到 4 A cm^{-2}。并且展现出较强的耐碱稳定性,60 ℃,1 A cm^{-2},可连续运行 3500 小时,运行过程中,电压值发生微小变化(上升速率仅为 6.5 μV h^{-1})。一系列数据表明基于 PBPA 的阴离子交换膜在制氢方面具有广阔前景。

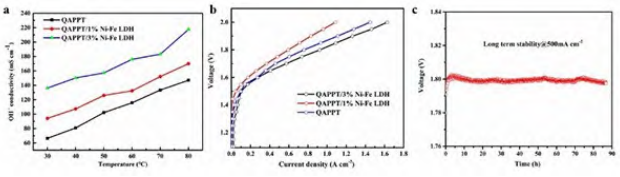

图 7　PBPA 阴离子交换膜的合成途径[38]

Fig. 7 Synthesis of PBPA anion exchange membrane[38]

而 Alessandra Carbone 等[39]则使用低毒性分散剂(Novec 7500)将季铵基团引入 Aquivion® 的全氟主链得到阴离子交换膜,对其电导率以及物理化学特性进行研究。实验数据表明,该离子交换膜的离子迁移率高达 1.99 ×10^{-4} cm^2 $V^{-1}s^{-1}$,高于商用 FAA3-50 膜。在与商用 FAA3-50 膜的耐碱性对比中,经碱性溶液浸泡,FAA3-50 商用膜的离子交换容量下降 14%,而该膜的离子交换容量基本不变。针对电解水性能,单池测试,90℃,2.2 V 恒压条件下,单池电流密度可达到 0.9 A cm^{-2},表现出优异的电化学性能。

此外,为改进阴离子交换膜能够长期运行,Lv[1]等人利用季铵聚合物与 NiFe·LDH 进行混合得到性能优异的阴离子交换膜(QAPPT/ 3% NiFe · LDH)。如图 8a 所示,该阴离子交换膜展现出较为优异的离子传导率(217.6 mS cm^{-1})。为进一步证明对其进行单池测试(图 8b),温度 60℃,1 M KOH,单池 1.824 V 时的电流密度达到 1.0A cm^{-2}。该膜的耐碱性较强,如图 8c 所示,在电流密度为 0.5 A cm^{-2},1 M KOH 可长期运行 87 小时。

但阴离子交换膜仍面临稳定性差等问题,研究人员还需继续开发不同类型的离子交换膜使其得到

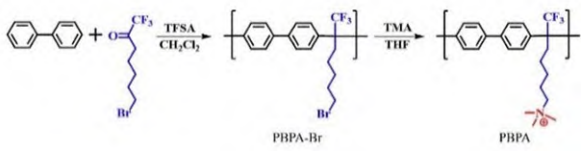

图 8 QAPPT/ 3%NiFe ·LDH 阴离子交换膜的性能[1]

Fig. 8 Performance of QAPPT/ 3% NiFe LDH membrane[1]

大规模的开发利用。表 2 是不同文献报道由不同隔膜材料组成的电解槽性能比较。

表 2 文献中已报道的隔膜材料性能比较

Table 2 Comparison properties of membrane materials reported in the literature

阴/阳极	膜材料	电解液	槽压(V)	电流密度($A\ cm^{-2}$)
Ni foam/ Ni foam[27]	NPBI/ZrO_2	6mol/L KOH	2.007	0.5
Nifoam/Raney Ni[25]	DEA- ZrO_2	30wt% KOH	2	1.114
Raney Ni/ NiFe-LDH[26]	ZTA- ZrO_2	30wt% KOH	2.1	2
Nimeshes/ Ni meshes[]	PPS 复合隔膜	30wt% KOH	2.33	0.5
Ni foam/ Ni foam[11]	PBI80/P(IB-PEO)	20wt% KOH	2.01	0.5
Ni foam/ Carbon paper[34]	PB4I	6mol/L KOH	2.08	2.5
Pt/C-IrO_2[32, 38]	NPBI	6mol/ L KOH	2.01	2.5
	PBPA	1mol/ L KOH	2	4

5 结论

随着电解水制氢技术的快速发展与大规模应用,隔膜成为提升电解水制氢效率,降低电解水制氢成本的关键制约因素。研究人员在设计电解水碱性隔膜主要侧重于以下要求:(1)优异的氢氧根离子传导率;(2)良好的耐碱性和机械强度;(3)较低的氢气和氧气透过率;(4)合理的市场价格。多孔膜因其成本和综合性能优势,在碱性电解水中得到广泛应用。但由于多孔膜串气性的问题仍未得到妥善处理,使得碱性电解水的电解性能明显低于 PEM 和 AEM。溶剂化离子传导膜和阴离子交换膜可以实现高离子电导率,但其稳定性和机械强度差使其仍面临应用困难的难题。从近年的研究进展可看出此三类隔膜在性能和稳定性上都有较明显的提升,但还需接受应用考验。综上,电解水制氢耐碱隔膜的开发任重而道远,开发设计隔膜应满足耐高温、高氢氧根离子传导率、承压性能好、隔气好、低成本等条件,为加快推动碱性电解水的产业化和清洁可再生能源的利用奠定材料基础。

参考文献:

[1] Lv, B, Y. Yang, C. Yang, et al.Layered double hydroxide composite membrane for advanced alkaline water electrolysis [J]. International Journal of Energy Research, 2022,46 (9): 11892-11902.

[2] Wan, L, Z. Xu, Q. Xu, et al.Key components and design strategy of the membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis [J]. Energy & Environmental Science, 2023,16 (4): 1384-1430.

[3] Lv, B, K. Geng, H. Yin, et al. Polybenzimidazole/cerium dioxide/graphitic carbon nitride nanosheets for high performance and durable high temperature proton exchange membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2021,639. 119760

[4] Wang, M, M. Hou, Y. Gao, et al.Study of substrate-free microporous layer of proton exchange membrane fuel cells [J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46 (7): 9782-9793.

[5] Liu, Z, L. Zhou, Y. Gao, et al.A novel hydrophilic-modified gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells operating in low humidification[J].International Journal of Energy Research,2021,45(11):16874-16883.

[6] Huang, Z., B. Lv, L. Zhou, et al.Ultra-thin h-BN doped high sulfonation sulfonated poly (ether-ether-ketone) of PTFE-reinforced protonexchange membrane [J].Journal of Membrane Science, 2022, 644 120099.

[7] Lim, J.H., J. Hou, J. Chun, et al.Importance of Hydroxide Ion Conductivity Measurement for Alkaline Water Electrolysis Membranes [J]. Membranes, 2022,12 (6) :556

[8] Ali, M.F., H.-S. Cho, C.I. Bernäcker, et al.A study on the effect of TiO_2 nanoparticle size on the performance of composite separators in alkaline water electrolysis [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 678 121671.

[9] Adabi, H, A. Shakouri, N. Ul Hassan, et al. High-performing commercial Fe - N - C cathode electrocatalyst for anion-exchange membrane fuel cells [J]. Nature Energy, 2021,6 (8): 834-843.

[10] Ozturk, M. and I. Dincer. A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46 (62): 31511-31522.

[11] M. Makrygianni , S. Aivali , Y. Xia etal. Polyisatin derived ion-solvating blend membranes for alkaline water electrolysis [J]. Journal of Membrane Science 669 (2023) 121331

[12] Dincer, I. and C. Acar. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015,40 (34): 11094-11111.

[13] Miller, H.A, K. Bouzek, J. Hnat, 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.

[14] Klose, C, T. Saatkamp, A. Münchinger, et al. All-Hydrocarbon MEA for PEM Water Electrolysis Combining Low Hydrogen Crossover and High Efficiency [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10 (14) 1903995.

[15] Li, C. and J.-B. Baek. The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers [J]. Nano Energy, 2021,87 106162.

[16] Brauns, J, J. Schonebeck, M.R. Kraglund, et al. Evaluation of Diaphragms and Membranes as Separators for Alkaline Water Electrolysis [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021,168 (1) 014510.

[17] Stano, L, M. Stano, and P. Durina. Separators for alkaline water electrolysis prepared by plasma-initiated grafting of acrylic acid on microporous polypropylene membranes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020,45 (1): 80-93.

[18] Jens Oluf Jensen, David Aili, Martin K. Hansen, etal. A stability of Alkalin Doped PBI Membranes for Alkaline Electrolyzer Cells [J]. ECS Transactions, 64 (3) 1175-1184 (2014)

[19] Lu, S, L. Zhuang, and J. Lu. Homogeneous blend membrane made from poly(ether sulphone) and poly(vinylpyrrolidone) and its application to water electrolysis [J]. Journal of Membrane Science, 2007,300 (1-2): 205-210.

[20] J.Kerres, G.Eigenberger and S.Reichle, etal. Advanced alkaline electrolysis with porous polymeric diaphragms [J]. Desalination 104 (1996) 47-57

[21] de Groot, M.T. and A.W. Vreman. Ohmic resistance in zero gap alkaline electrolysis with a Zirfon diaphragm [J]. Electrochimica Acta, 2021,369 137684.

[22] S.KUYPERS, I.GENNE and R.LEYSEN Surface characteristics of Zirfon® composite ultrafiltration membranes [J]. Journal of Microscopy, 1995,177: (313-319)

[23] Lee, J.-W., Z. Dai, C. Lee, et al. Tuning Molecular Interactions for Highly Reproducible and Efficient Formamidinium Perovskite Solar Cells via Adduct Approach [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140 (20): 6317-6324.

[24] Liu, L., J. Wang, Z. Ren, et al. Ultrathin reinforced composite separator for alkaline water electrolysis: Comprehensive performance evaluation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023,48 (62): 23885-23893.

[25] Yuan, X., T. Yan, Z. Liu, et al. Highly Efficient Alkaline Water Electrolysis Using Alkanolamine - Functionalized Zirconia-Blended Separators [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023,11 (10): 4269-4278.

[26] Ali, M.F., H.I. Lee, C.I. Bernäcker, et al. Zirconia Toughened Alumina-Based Separator Membrane for Advanced Alkaline Water Electrolyzer [J]. Polymers, 2022, 14 (6) 1173.

[27] Li, H., X. Hu, K. Geng, et al. Highly hydrophilic polybenzimidazole/Zirconia composite separator with reduced gas crossover for alkaline water electrolysis [J]. Journal of Membrane Science, 2023,683 121844.

[28] Wan, L., Z. Xu, and B. Wang. Green preparation of highly alkali-resistant PTFE composite membranes for advanced alkaline water electrolysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426 131340.

[29] David Aili, Andrew G. Wrigt and Mikkel Rykaer Kraglund, etal. Towards a stable ion-solvating polymer electrolyte for advanced alkaline water electrolysis [J]. J. Mater. Chem. A,2017,5, 5055 - 5066

[30] Aili, D, M.K. Hansen, R.F. Renzaho, et al. Heterogeneous anion conducting membranes based on linear and crosslinked KOH doped polybenzimidazole for alkaline water electrolysis [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 447: 424-432.

[31] Hu, X., M. Liu, Y. Huang, et al. Sulfonate-functionalized polybenzimidazole as ion-solvating membrane toward high-performance alkaline water electrolysis [J]. Journal

of Membrane Science, 2022,663 121005.

[32] Hu, B, Y. Huang, L. Liu, et al.A stable ion-solvating PBI electrolyte enabled by sterically bulky naphthalene for alkaline water electrolysis [J]. Journal of Membrane Science, 2022,643 120042.

[33] Hu, X, M. Liu, Y. Huang, et al. Sulfonate-functionalized polybenzimidazole as ion-solvating membrane toward high-performance alkaline water electrolysis[J]. Journal of Membrane Science,2022,663 121005.

[34] Chen, Q, Y. Huang, X. Hu, et al.A novel ion-solvating polymer electrolyte based on imidazole-containing polymers for alkaline water electrolysis [J]. Journal of Membrane Science, 2023,668 121186.

[35] Hagesteijn, K.F.L, S. Jiang, and B.P. Ladewig.A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes [J]. Journal of Materials Science, 2018,53 (16): 11131-11150.

[36] Liu, L, X. Chu, and N. Li.Recent development in polyolefin-based anion exchange membrane for fuel cell application [J]. Chinese Science Bulletin, 2018,64 (2): 123-133.

[37] Lee, N, D.T. Duong, and D. Kim.Cyclic ammonium grafted poly (arylene ether ketone) hydroxide ion exchange membranes for alkaline water electrolysis with high chemical stability and cell efficiency [J]. Electrochimica Acta, 2018,271: 150-157.

[38] Jiang, Z., G. Yi, X. Yao, et al.Durable and highly-efficient anion exchange membrane water electrolysis using poly(biphenyl alkylene) membrane [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,467 143442.

[39] Alessandra Carbone, Sabrina Campagna Zignani and Irene Gatto, etal. Aquivion-based anion exchange membranes: Synthesis optimization via dispersant agents and reaction time [J]. Chemical Engineering Journal 455 (2023) 140765