

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.007

侧链型聚(靛红-联苯)阴离子交换膜水电解性能

张安然, 李黎明, 马颖, 肖文涛, 李非凡, 张玉广

[中船(邯郸)派瑞氢能科技有限公司, 河北邯郸 056010]

摘要: 对阴离子交换膜(AEM)进行分子结构设计, 制备出满足 AEM 水电解技术需求的高碱稳定性、高电导率的 AEM。通过超强酸催化反应制备出具有高碱稳定性的聚(靛红-联苯)(PBPIN)主链; 门秀金反应制备出含有高碱稳定性阳离子(哌啶阳离子)以及烷基间隔基的侧链(6C-Pip); 门秀金反应将 6C-Pip 侧链接枝到 PBPIN 中制备出 PBPIN-6C-Pip 膜。为了验证 PBPIN-6C-Pip 膜的高碱稳定性以及高电导率, 对其在高温 KOH 溶液中进行碱稳定性测试, PBPIN-6C-Pip 膜在 80 °C、1 M KOH 溶液中浸泡 900 h 后离子交换容量保留率高达 97.02%; 对其进行了电导率测试以及透射电子显微镜表征, PBPIN-6C-Pip 膜在 80 °C 的纯水中电导率可达 88.2 mS/cm, 同时具有良好的微相分离结构。对 AEM 电解槽运行参数(KOH 溶液浓度、温度、循环方式)进行了系统地研究后, 在最优运行参数下(80 °C、2 M KOH, 2.0 V), 对 PBPIN-6C-Pip 膜进行了水电解性能测试, 电流密度可达 1.20 A/cm², 在此电流密度下运行 700 h 后电解槽的电流衰减率仅为 0.16 mA/(cm²·h)。通过制备出含有高碱稳定性阳离子与无氧主链的侧链型 AEM, 验证了无氧主链与侧链结构在 AEM 碱稳定性与电导率提升方面的潜力, 为后续研究提供了实验基础。

关键词: 侧链型阴离子交换膜; 聚(靛红-联苯); 阴离子交换膜; AEM 电解槽运行参数; 水电解制氢技术

中图分类号: TQ15, TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0043-07

Water electrolysis performance of side-chain type poly (isatin-biphenyl) anion exchange membrane

ZHANG Anran, LI Liming, MA Ying, XIAO Wentao, LI Feifan, ZHANG Yuguang

(Peric Hydrogen Technologies Co., Ltd, Handan 056010, China)

Abstract : Anion exchange membrane (AEM) with high alkali stability and high conductivity which can meets the requirements of AEM water electrolysis technology was prepared by designing the molecular structure of AEM. Poly (isatin-biphenyl) (PBPIN) main chains with high alkaline stability through super acid catalytic reactions were prepared. Side chains (6C-Pip) with highly alkaline stable cations (piperidine cations) and alkyl spacer groups were prepared using Menshutkin reaction. PBPIN-6C-Pip membrane was prepared by using Menshutkin reaction branched 6C-Pip side link into PBPIN. In order to verify the high alkaline stability and high conductivity of PBPIN-6C-Pip membrane, alkaline stability tests in high-temperature KOH solution were conducted. After soaking PBPIN-6C-Pip membrane in 80 °C and 1 M KOH solution for 900 h, the ion exchange capacity retention rate reach 97.02%. The conductivity of PBPIN-6C-Pip membrane was tested and characterized by transmission electron microscope. The conductivity of PBPIN-6C-Pip membrane can reach 88.2 mS/cm in pure water at 80 °C, and it also has a good microphase separation structure. After systematically studying the operating parameters (KOH solution concentration, temperature, and circulation mode) of the AEM electrolyzer, water electrolysis performance tests on PBPIN-6C-Pip membrane under the optimal operating parameters (80 °C, 2 M KOH, 2.0 V) were conducted. The electrical density reach 1.20 A/cm², and the current attenuation rate of the electrolytic cell after 700 h of operation at this current density is only 0.16 mA/(cm²·h). This work verifies the potential of oxygen-free main chain and side chain structures in improving the alkali stability and conductivity of AEM by preparing side chain AEMs containing highly alkaline stable cations and oxygen-free main chains, providing an experimental basis for subsequent research.

Keywords : side chain type anion exchange membrane ; poly(isatin-biphenyl) ; anion exchange membrane ; AEM electrolyzer operating parameter ; water electrolysis hydrogen production technology

基金项目: 河北省科技重大专项(23284501Z)

通信作者: 张玉广, 硕士, 研究员, 主要研究方向为水电解技术

收稿日期: 2024-03-02

引用格式: 张安然, 李黎明, 马颖, 等. 侧链型聚(靛红-联苯)阴离子交换膜水电解性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 43-49.

ZHANG Anran, LI Liming, MA Ying, et al. Water electrolysis performance of side-chain type poly (isatin-biphenyl) anion exchange membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 43-49.

当前,全球气候变化、环境污染、能源危机等问题日益加剧,这些问题严重影响到了人类的生存^[1-2]。世界各国开始共同积极应对,碳达峰、碳中和(“双碳”目标)等一系列战略部署也逐步落地。氢能作为一种来源丰富、绿色低碳、应用广泛的二次能源,正在逐步取代石油、煤炭等化石燃料,成为全球能源的重要载体。氢能产业的高质量发展,对实现“双碳”目标有着关键的意义。水电解制氢技术作为“绿电-绿氢”转化的核心技术,受到了全世界的关注^[3-5]。

阴离子交换膜(AEM)水电解制氢技术因其同时具备高灵活性、高安全性、高电流密度以及低成本的优势,引发了研究人员的广泛关注^[4,6-7]。AEM作为关键组件之一,主要负责传导 OH^- 以及隔绝 H_2 和 O_2 ,防止气体交叉,可见AEM的性能决定了制氢成本及安全性。因此AEM需要同时具备高离子电导率、高碱稳定性、良好的力学性能,目前AEM在离子电导率和碱稳定性上的“trade-off”效应仍是阻碍AEM发展的难点之一^[8-9]。

AEM由聚合物主链和功能基团构成,聚合物主链为AEM提供力学强度,常见的聚合物主链有聚砜^[10]、聚苯醚^[11]、聚醚醚酮等;功能基团负责传导离子,常见的功能基团有季铵^[12]、咪唑鎓^[13]、哌啶鎓^[14]等。Mohanty等^[15]对聚合物主链的降解进行了系统的探究,发现含有芳基醚键、砜基等吸电子基的聚合物主链更容易受到 OH^- 的亲核进攻,而不含有杂原子的高分子主链(例如聚芳基哌啶族、聚苯乙烯嵌段共聚物等)则具有较好的碱稳定性,例如Long等^[16]制备出了以聚(蒽红-联苯)(PBPIN)为主链的多阳离子侧链型AEM,多阳离子侧链型聚(蒽红-联苯)膜在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 M KOH溶液中浸泡 $1\ 000\text{ h}$ 后,离子电导率仅衰减了 13% 。Marino等^[17]对比了26种功能基团在高浓度碱液中的碱稳定性,发现哌啶阳离子基团因其自身的六元环结构具有高空间位阻效应,能够有效阻止 OH^- 的进攻,具有优异的碱稳定性。目前提升AEM电导率最有效的策略是对AEM结构进行设计,例如侧链型、嵌段型、支化型结构等,通过构建膜内部微相分离结构在保证膜力学强度的同时改善其电导率^[5,18-21]。

基于上述分析,笔者通过超强酸催化反应制备出了不含杂原子的PBPIN主链;门秀金反应制备出了1-(6-溴己基)-1-甲基哌啶(6C-Pip)离子液体;通过

门秀金反应将离子液体接枝在PBPIN主链上制备出了PBPIN-6C-Pip侧链型阴离子交换膜。设计机理图如图1所示,在具有高碱稳定性的主链及阳离子基团的基础上设计出侧链型结构来构建良好的微相分离结构,进一步提升其电导率。为了验证PBPIN-6C-Pip膜的性能,对其进行了电导率、碱稳定性测试,并对其进行了扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)表征。将PBPIN-6C-Pip膜进行了水电解制氢应用,首先对电解槽运行参数(KOH溶液温度、浓度、循环方式)进行了系统研究,并在最优条件下对PBPIN-6C-Pip膜进行了稳定性测试。

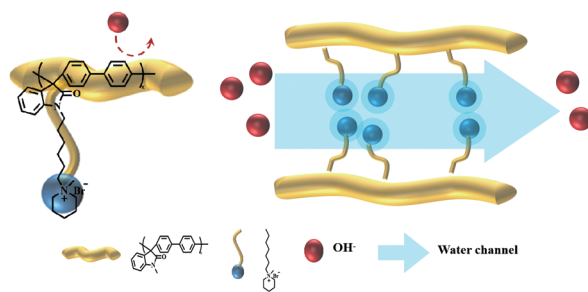


图1 PBPIN-6C-Pip膜机理图

Fig. 1 Mechanism diagram of PBPIN-6C-Pip membrane

1 实验部分

1.1 主要原材料

蒽红:AR,麦克林化学试剂有限公司;

联苯:质量分数 $\geq 99.0\%$,麦克林化学试剂有限公司;

1,6-二溴己烷、1-甲基哌啶:质量分数 97.0% ,阿拉丁化学试剂有限公司;

三氟甲磺酸(TFSA):质量分数 98.0% ,麦克林化学试剂有限公司;

三氟乙酸(TFA):质量分数 99.0% ,麦克林化学试剂有限公司;

KCl, KHCO_3 , KOH、二氯甲烷、二甲基亚砜(DMSO), K_2CO_3 , KI, Na_2SO_4 :分析纯,国药化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

电动搅拌器:LC-OES-120,力辰仪器科技有限公司;

低温恒温反应浴:DFY-5/30,北京星德精仪实验仪器有限公司;

集热式磁力搅拌器:DF-101S,北京星德精仪实验仪器有限公司;

核磁共振氢谱(^1H NMR)仪:AVDANCE II 500, 德国Bruker公司;

TEM:Tecnai G2 F30,美国FEI公司;

SEM:Nova NanoSEM 450,美国FEI公司;

电化学工作站:Ivium-n-Stat N27133, 10 000 ~ 1 Hz, 荷兰Ivium公司。

1.3 实验过程

1.3.1 PBPIN主链的制备

PBPIN主链制备如图2所示,在 0°C 下,将5.00 g (0.032 mol)联苯溶于30 mL二氯甲烷中,加入5.65 g (0.038 mol)酞红、2.4 mL (0.032 mol)三氟乙酸后搅拌0.5 h,逐滴加入26 mL (0.320 mol)三氟甲磺酸在 0°C 下反应至溶液黏稠后在无水乙醇中沉淀并洗涤3次,在 80°C 下真空干燥24 h得到PBPIN主链。

1.3.2 6C-Pip的制备

6C-Pip制备如图2所示,将10 mL 1-甲基哌啶溶于20 mL乙酸乙酯中制备成溶液1;将30 mL 1,6-二溴己烷溶于60 mL乙酸乙酯中制备成溶液2。将溶液2逐滴滴入溶液1中,在 40°C 下反应24 h后抽滤得到白色固体,用乙酸乙酯将白色固体反复洗涤3次后, 80°C 下真空干燥24 h得到6C-Pip。

1.3.3 功能化离聚物(PBPIN-6C-Pip)的制备

PBPIN-6C-Pip制备如图2所示,将8.00 g (0.028 mol)PBPIN主链溶于80 mL二甲基亚砜中制备成10%的溶液,加入7.78 g K_2CO_3 和0.93 g KI在 60°C 下反应24 h。随后加入0.042 mol 6C-Pip离子液体在 80°C 下反应72 h。反应结束后在乙酸乙酯中沉淀后用去离子水反复洗涤, 80°C 下真空干燥24 h得到PBPIN-6C-Pip。

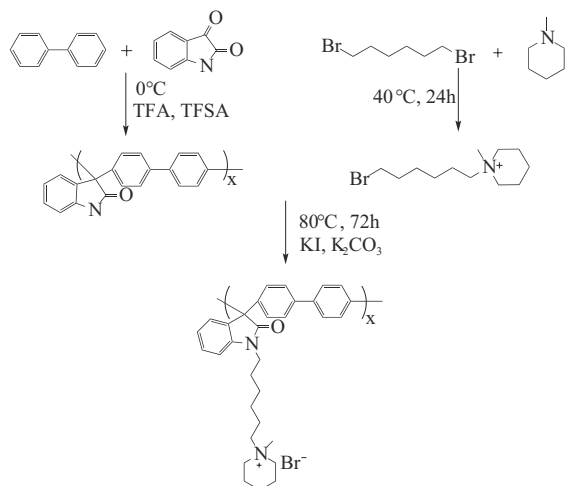


图2 PBPIN-6C-Pip制备流程图

Fig. 2 Flow chart for preparation of PBPIN-6C-Pip

1.3.4 铺膜和活化

将PBPIN-6C-Pip溶于二甲基亚砜中制备出30%的铸膜液,使用薄膜流延机进行铺膜。待膜烘干后揭下,依次在1 M KCl溶液、1 M KHCO_3 溶液中分别浸泡24 h,最后在2 M KOH溶液中浸泡24 h后,用去离子水将膜表面清洗至中性后待测。

1.4 测试与表征

1.4.1 ^1H NMR分析

所制备的离子液体、功能化聚合物的结构均采用 ^1H NMR来确定。测试中均采用氘代DMSO作为溶剂,在测试聚合物主链时会额外加入30微升三氟乙酸来作为助溶剂,减小水峰对其他化学位移的影响。

1.4.2 TEM和SEM分析

膜内部微相分离结构由TEM进行表征。样品制备方法为:将5%质量浓度的铸膜液滴加到铜网上,将铜网在 60°C 下干燥24 h,将干燥后的铜网在去离子水中浸泡24 h后在1 M NaOH溶液中浸泡72 h后用去离子水洗涤至中性。将铜网放入1 M KI溶液中进行染色72 h后使用去离子水洗去铜网表面KI晶体,将铜网在 50°C 下真空干燥48 h后进行测试。

SEM用来观测膜表面是否有缺陷。

1.4.3 离子交换容量(IEC)测试

通过莫尔滴定法来测定膜的离子交换容量。测试方法如下:将一定质量的膜样品在室温下浸泡在0.5 mol/L的 Na_2SO_4 溶液中72 h后,使用铬酸钾溶液作为指示剂;0.01 M AgNO_3 溶液作为滴定剂。使用公式(1)进行计算得到IEC。

$$C_I = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_I 为IEC; V_{AgNO_3} 为滴加的硝酸银溶液的体积; C_{AgNO_3} 为硝酸银溶液浓度; M_{dry} 为干膜样品质量。

1.4.4 吸水率(WU)和溶胀度(SR)测试

用于测试WU与SR的膜样品均为 OH^- 形式。测试方法如下:将膜测试样品室温下浸泡于去离子水中48 h后从水中取出,用吸水纸快速擦干膜样品表面的水分后,在不同温度下称量其湿态下的质量(M_{wet})与长度(L_{wet})。使用吸水纸包裹膜样品后放入真空干燥箱中干燥,对其干膜的质量(M_{dry})与长度(L_{dry})进行测量,使用公式(2)、(3)对其吸水率和溶胀度进行计算。

$$W = \frac{M_{\text{wet}} \times M_{\text{dry}}}{M_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S = \frac{L_{\text{wet}} \times L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3)$$

其中: W 为吸水率 WU , S 为溶胀度 SR 。

1.4.5 电导率测试

电导率测试采用四电极交流阻抗法测试。电化学工作站的型号为 Ivium-n-Stat N27133 (10000-1 Hz)。测试方法如下: 准备三条 OH 形式的 AEM, 将待测膜样品夹在膜夹具中, 在不同温度下测试, 膜的电导率通过公式(4)得出。

$$\sigma = \frac{L}{R \times S} \quad (4)$$

其中, L 为两个电位电极间的距离, R 为交流阻抗获得的电阻, S 代表膜样品的横截面积。

1.4.6 碱稳定性测试

将膜样品分别浸泡于 80 °C, 1 M KOH 溶液、80 °C, 2 M KOH 溶液中一定时间, 对其 IEC 进行滴定来判断其碱稳定性的变化。

1.4.7 水电解性能测试

将 PBPIN-6C-Pip 膜、商用雷尼镍电极组装至电解槽中, 在电解槽单侧(氢侧或氧侧)通入一定浓度(0.5, 1, 1.5, 2 M)和一定温度(50, 60, 70, 80, 90 °C)的 KOH 溶液, 并在电解槽两端施加恒定电压(2.0 V), 记录不同时间下 AEM 电解槽两端总电流; 稳定性测试: 将 AEM 电解槽在 80 °C、2 M KOH 溶液、氢侧循环、2.0 V 恒电压下进行测试, 记录不同时间下的电流得到稳定性测试曲线。

2 结果与讨论

2.1 ^1H NMR

6C-Pip 和 PBPIN-6C-Pip 化学结构通过 ^1H NMR 进行表征。如图 3 所示, 3.0×10^{-6} 处出现了与阳离子连接的甲基质子峰; $(3.0 \sim 3.5) \times 10^{-6}$ 区间出现了烷基链上的质子峰, 这表明 1-甲基哌啶与 1,6-二溴己

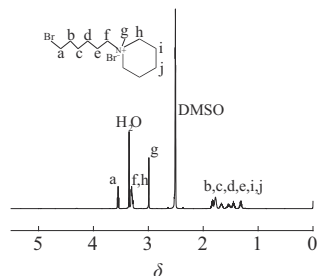


图3 6C-Pip 的 ^1H NMR 图

Fig. 3 ^1H NMR spectra of 6C-Pip

烷成功反应, 6C-Pip 离子液体的成功制备^[22]。PBPIN-6C-Pip 核磁氢谱图如图 4 所示, 在 $(7.0 \sim 7.5) \times 10^{-6}$ 区间内出现了苯环上的质子峰; 3.3×10^{-6} 处出现了水峰; 3.0×10^{-6} 处为阳离子基团上的甲基质子峰, 这些表明 6C-Pip 离子液体的成功接枝, PBPIN-6C-Pip 的成功制备。

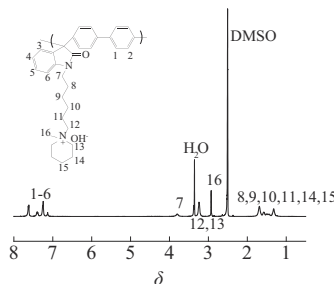


图4 PBPIN-6C-Pip 膜的 ^1H NMR 图

Fig. 4 ^1H NMR spectra of PBPIN-6C-Pip membrane

2.2 IEC, WU 和 SR

IEC 是阴离子交换膜的重要参数之一, 其大小决定了 AEM 的离子电导率和力学强度。对 PBPIN-6C-Pip 膜 IEC 的理论值与滴定值进行了对比, 当 PBPIN 主链的反应位点全部接枝上 6C-Pip 侧链时, PBPIN-6C-Pip 膜的理论 IEC 值为 1.729 mmol/g, 滴定后的 IEC 值为 1.706 mmol/g, 与理论 IEC 相近, 可以看出 PBPIN-6C-Pip 膜的所有反应位点均接枝上 6C-Pip 侧链。同时对 PBPIN-6C-Pip 膜的吸水率和溶胀度进行了测试, 如图 5 所示, PBPIN-6C-Pip 膜的吸水率和溶胀度随着温度的增加而增加, 在 80 °C 时, 吸水率为 45%, 溶胀度为 9%。与 50 °C 时的吸水率(39.6 %)和溶胀度(7.1 %)相比增加并不明显, 这也证明了侧链型结构以及刚性主链能够使得 AEM 在高温下保持较低的吸水率和溶胀度, 使其在高温下具有较小的形变, 保证其在设备中的稳定运行。

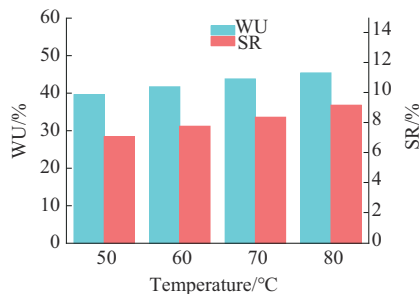


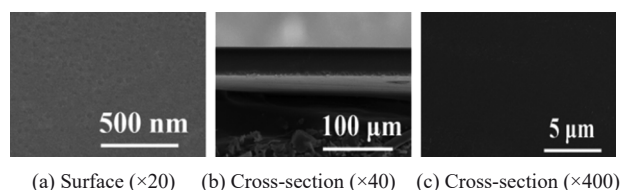
图5 PBPIN-6C-Pip 膜的吸水率和溶胀度

Fig. 5 WU and SR of PBPIN-6C-Pip membrane

2.3 TEM 和 SEM

对 PBPIN-6C-Pip 膜的表面和横截面进行了

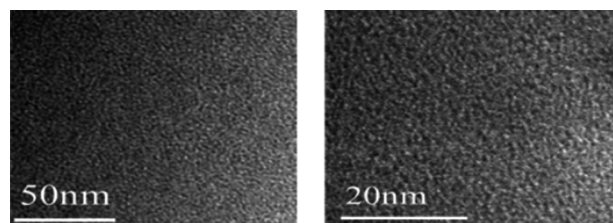
SEM表征,结果如图6所示,膜表面和横截面均致密无缺陷,表明了所制备的AEM具有致密无缺陷的结构。为了改善AEM的离子电导率,制备出了侧链型AEM,通过改善功能基团的灵活性来构建微相分离结构。为了验证微相分离结构是否形成,做了TEM表征,其测试结果如图7所示。图中深色区域为亲水域,浅色区域为疏水域,可以看出,亲水域连续并有大量亲水域聚集形成大尺寸的离子簇,证明了侧链结构能够有效构建微相分离结构。



(a) Surface ($\times 20$) (b) Cross-section ($\times 40$) (c) Cross-section ($\times 400$)

图6 PBPIN-6C-Pip膜的SEM图

Fig. 6 SEM image of PBPIN-6C-Pip membrane



(a) Surface ($\times 200$ k) (b) Surface ($\times 500$ k)

图7 PBPIN-6C-Pip膜的TEM图

Fig. 7 TEM image of PBPIN-6C-Pip membrane

2.4 电导率

电导率是反应AEM对于OH⁻传导速率的重要性能参数^[21],因此测试了不同温度下PBPIN-6C-Pip膜的电导率,如图8所示,随着温度的升高,PBPIN-6C-Pip膜的电导率逐渐增加,这是由于膜内部分子运动速度随着温度的增加而增加。同时由于PBPIN-6C-Pip膜具有良好的微相分离结构,因此在80℃时电导率可达88.2 mS/cm。

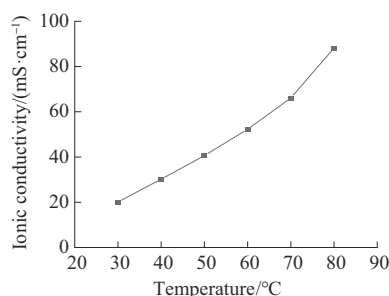


图8 PBPIN-6C-Pip膜的离子电导率

Fig. 8 Ionic conductivity of PBPIN-6C-Pip membrane

2.5 碱稳定性

在不同浓度的KOH溶液中对PBPIN-6C-Pip膜

的碱稳定性进行了测试,结果如图9所示,在80℃,1 M KOH溶液中测试了800 h左右,离子交换容量保留率高达97.06%,几乎不发生任何降解;在80℃,2 M KOH溶液中测试了900 h,其离子交换容量保留率为93.50%。可以看出,AEM的稳定性受KOH溶液浓度影响较大,随着KOH溶液浓度的增加,更多的OH⁻对于AEM进行进攻,使得其发生降解。但是PBPIN-6C-Pip膜在两种浓度的KOH溶液中测试了800 h左右后离子交换容量仍保持在90%以上,证明其具有优异的碱稳定性。

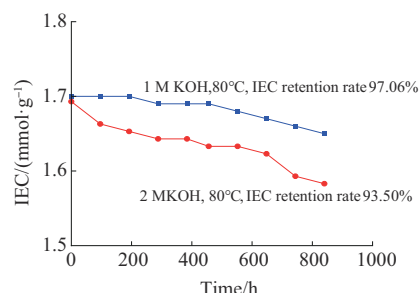
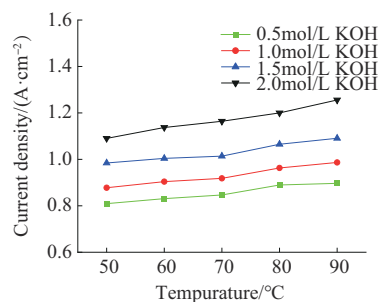


图9 PBPIN-6C-Pip膜的离子交换容量随时间变化曲线

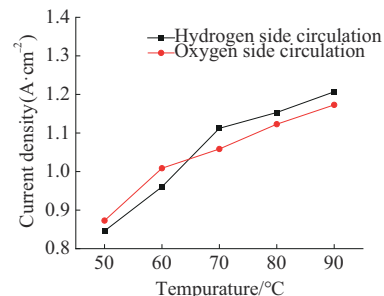
Fig. 9 IEC of PBPIN-6C-Pip membrane as a function of time

2.6 电解水性能

对于装有PBPIN-6C-Pip膜的AEM电解槽运行参数进行了一系列的探究,结果如图10所示,随着KOH溶液浓度与温度的增加,在恒定电压下,AEM电解槽的电流密度逐渐增加,这是由于KOH溶液浓



(a) Temperature-concentration curve



(b) Temperature-alkaline circulation mode curve

图10 运行参数对于AEM电解槽性能影响

Fig. 10 Impact of operating parameters on the performance of AEM electrolyzer

度的增大会降低电解槽内阻,同时随着温度的升高,AEM的电导率逐渐增大,导致电流密度增加。在80℃、2 M KOH中测试了碱液循环方式对于AEM电解槽的影响,结果如图10b所示,在温度较低(50~65℃)时氧侧循环性能优于氢侧循环,但随着温度的升高,氢侧循环方式性能逐渐优于氧侧循环方式。这是由于温度较低时,氧侧循环时阳极侧生成的水分子可以及时扩散至阴极侧;但当温度较高后,受水分子蒸发的影响,导致阳极侧水分子无法及时扩散至阴极侧,导致阴极侧电化学反应速率降低,性能较差。因此在温度较低时,氧侧循环性能较好;温度较高时,氢侧循环性能较高。在实际应用中,需要根据运行温度来选择碱液循环方式。

80℃、2 M KOH、氢侧循环碱液条件下,对装有PBPIN-6C-Pip膜的AEM电解槽进行了稳定性测试,测试结果如图11所示,电解槽的初始电流密度可达1.20 A/cm²,在测试700 h后,电流密度仍保持在1.00 A/cm²以上,AEM电解槽电流衰减率仅为0.16 mA/(cm²·h),证明PBPIN-6C-Pip膜同时具备较高的制氢性能以及稳定性,在AEM水电解制氢领域具有很大的应用潜力。

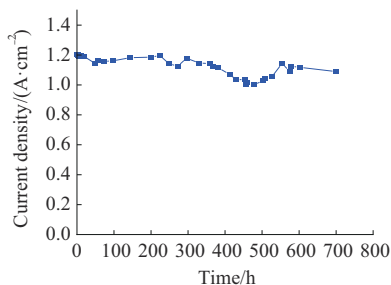


图11 电解槽稳定性测试

Fig. 11 Durability test of electrolyzer

3 结论

为了制备出在AEM水电解制氢领域具有高性能的AEM,使用超强酸催化以及门秀金反应制备出了侧链型PBPIN-6C-Pip膜,通过不含有杂原子的聚合物主链以及侧链型结构同时改善AEM的碱稳定性与电导率,从而在水电解应用中具有良好的性能。为了验证策略的有效性,对PBPIN-6C-Pip膜进行了TEM表征、电导率测试以及水电解性能测试。

(1) 侧链型结构能够有效构建微相分离结构。

(2) KOH溶液温度、浓度以及循环方式对于AEM电解槽性能有显著的影响,PBPIN-6C-Pip膜在80℃、2M KOH、氢侧循环、小室电压2.0 V时电流密度可达1.20 A/cm²,测试700 h电流衰减率仅有

0.16 mA/(cm²·h)。

结合上述分析,证明制备的具有交联结构的PBPIN-6C-Pip膜在AEM水电解制氢领域具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 毛宗强. 氢能及其近期应用前景[J]. 科技导报, 2005, 23(2):34-38.
MAO Zongqiang. Moving towards hydrogen energy[J]. Science & Technology, 2005, 23(2):34-38.
- [2] 何钰江, 刘会灯, 王皓宇, 等. "双碳"目标下氢能发展体系构建和产业创新布局展望[J]. 电工电能新技术, 2023, 42(9):65-76.
HE Yujiang, LIU Huideng, WANG Haoyu, et al., Prospects for construction of hydrogen energy development system and industrial innovation layout under "Double Carbon" goal[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2023, 42(9):65-76.
- [3] MILLER H A. Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2022, 36. DOI: 10.1039/C9SE01240K.
- [4] PALMAS S, RODRIGUEZ J, MAIS L, et al. Anion exchange membrane: A valuable perspective in emerging technologies of low temperature water electrolysis[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2023, 37. DOI: 10.1016/j.coelec.2022.101178.
- [5] RAN J, WU L, HE Y, et al. Ion exchange membranes: New developments and applications[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 522:267-291.
- [6] CHAND K, PALADINO O. Recent developments of membranes and electrocatalysts for the hydrogen production by anion exchange membrane water electrolyzers: A review[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(2). DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104451.
- [7] HENKENSMEIER D, NAJIBAH M, HARMS C, et al. Overview: State-of-the art commercial membranes for anion exchange membrane water electrolysis[J]. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 2021, 18(2). DOI: 10.1115/1.4047963.
- [8] LIU M, HU X, HU B, et al. Soluble poly (aryl piperidinium) with extended aromatic segments as anion exchange membranes for alkaline fuel cells and water electrolysis[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 642. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119966.
- [9] CARBONE A, ZIGNANI S C, GATTO I, et al. Assessment of the FAA3-50 polymer electrolyte in combination with a NiMn2O4 anode catalyst for anion exchange membrane water electrolysis[J]. International Journal of hydrogen energy, 2020, 45(16): 9 285 - 9 292.
- [10] SIMARI C, REHMAN M H U, CAPRÌ A, et al. High-performance anion exchange membrane water electrolysis by polysulfone grafted with tetramethyl ammonium functionalities [J]. Materials today sustainability, 2023, 21. DOI: 10.1016/j.mtsust.2022.100297.
- [11] HE Y, SI J, WU L, et al. Dual-cation comb-shaped anion exchange membranes: Structure, morphology and properties[J].

- Journal of membrane science, 2016, 515:189–195.
- [12] QIAN J, WANG C, ZHANG X, et al. Synthesis and properties of anion exchange membranes with dense multi-cations and flexible side chains for water electrolysis[J]. Journal of Power Sources, 2023, 564:232877.
- [13] ZHANG X, GUO J, CHU X, et al. Mechanically flexible bulky imidazolium-based anion exchange membranes by grafting PEG pendants for alkaline fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 659. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120820.
- [14] Caielli T, Ferrari A R, Bonizzoni S, et al. Synthesis, characterization and water electrolyzer cell tests of poly (biphenyl piperidinium) Anion exchange membranes[J]. Journal of Power Sources, 2023, 557. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232532.
- [15] MOHANTY A D, TIGNOR S E, KRAUSE J A, et al. Systematic alkaline stability study of polymer backbones for anion exchange membrane applications[J]. Macromolecules, 2016, 49(9): 3 361 – 3 372.
- [16] LONG C, ZHAO T, TIAN L, et al. Highly stable and conductive multicationic poly (biphenyl indole) with extender side chains for anion exchange membrane fuel cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(6):6 154–6 165.
- [17] MARINO M G, KREUER K D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids[J]. Chem Sus Chem, 2015, 8(3):513–523.
- [18] JEON J Y, TIAN D, PAGELS M K, et al. Efficient preparation of styrene block copolymer anion exchange membranes via one-step friedel – crafts bromoalkylation with alkenes[J]. Organic Process Research & Development, 2019, 23(8):1 580–1 586.
- [19] ZHU L, YU X, HICKNER M A. Exploring backbone-cation alkyl spacers for multi-cation side chain anion exchange membranes[J]. Journal of Power Sources, 2018, 375:433–441.
- [20] ZHANG A, LI L, MA L, et al. Soft template promoted microphase separation in anion exchange membrane of electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 658. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120758.
- [21] MA L, QAISRANI N A, HUSSAIN M, et al. Cyclodextrin modified, multication cross-linked high performance anion exchange membranes for fuel cell application[J]. Journal of membrane science, 2020, 607. DOI:10.1016/j.memsci.2020.118190
- [22] 杨雄, 焉晓明, 贺高红. 哌啶功能化聚芳脲红膜制备及电解水性能[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5):23–30.
- YANG Xiong, YAN Xiaoming, HE Gaohong. Preparation and properties of piperidinium functionalized poly(arylisatin) membrane for water electrollysis[J]. Membrane Science and Technology(chinese), 2020, 40(5):23–30.

(上接第 34 页)

- [14] 尹宇, 王春梅. 聚酯-聚醚型亲水抗静电剂的合成研究[J]. 染料与染色, 2004(4):229–233, 243.
- YIN Yu, WANG Chunmei. A study on synthesis of polyester-polyether-based hydrophilic antistatic agent[J]. Dyestuffs and Coloration, 2004(4):229–233, 243.
- [15] JIANG Jie, TANG Qiuyu, PAN Xun, et al. Facile synthesis of thermoplastic polyamide elastomers based on amorphous polyethers mine with damping performance[J]. Polymers, 2021, 13. DOI: 10.3390/polym13162645.
- [16] 覃析月, 吴敏. 软链段的分子量对紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯膜性能的影响[J]. 化工新型材料, 2018, 46(8):179–182.
- QIN Xiyue, WU Min. Influence of soft segment on performance of UV curable PUA films[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(8): 179–182.