

碱掺杂阴离子交换膜在碱性电解槽和燃料电池中的应用与挑战

史乐^{1,2,3}, 王银栋^{1,2,3}, 韩昊奇^{1,2,3}

(1. 西安交通大学电气工程学院, 710049, 西安; 2. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安; 3. 西安交通大学新型储能与能量转换纳米材料研究中心, 710049, 西安)

摘要: 阴离子交换膜(AEMs)作为阴离子交换膜电解槽(AEMWEs)与阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)的核心部件,普遍面临离子传导率有限、官能团易降解、碱性稳定性不足等问题,严重制约了相关电化学器件的长期稳定运行。近年来,碱掺杂型 AEMs 因其离子传导过程不依赖有机阳离子官能团,表现出优异的碱性稳定性和离子传导性能,成为该领域的研究热点。研究系统综述了聚苯并咪唑(PBI)、氧化石墨烯(GO)和层状双氢氧化物(LDH)等碱掺杂 AEMs 制备中常用材料的性能。在离子传导方面,指出 PBI 主要依赖有机氮位点对 KOH 的吸附,以及 KOH 诱导形成的亲水网络实现 OH⁻ 传导,而 GO 与 LDH 则借助其表面官能团与 KOH 构建的亲水区域促进离子迁移,三者离子迁移机理均与 Grotthuss 机制相似。在性能优化方面,总结了运行温度、碱类型、碱负载量、碱浓度、碱浸泡时间以及离子传输通路等关键因素的影响,结果表明,碱掺杂型 AEMs 在 8 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 6 d 能够达到最优的处理效果;通过设计合理的膜结构,能够增大碱负载量并优化离子传输通路,显著提升膜离子传导率。在应用层面,综述了碱掺杂型 AEMs 在 AEMWEs 与 AEMFCs 中的最新研究进展,并对其未来发展方向进行了展望。该研究可为碱掺杂型 AEMs 的开发制备提供参考。

关键词: 阴离子交换膜;燃料电池;电解槽

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202606001 **文章编号:** 0253-987X(2026)06-0001-18

Applications and Challenges of Alkali-Doped Anion Exchange Membranes in Alkaline Electrolyzers and Fuel Cells

SHI Le^{1,2,3}, WANG Yindong^{1,2,3}, HAN Haoqi^{1,2,3}

(1. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. The Center of Nanomaterials for Renewable Energy, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Anion exchange membranes (AEMs), as core components of anion exchange membrane water electrolyzers (AEMWEs) and anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs), commonly suffer from limited ion conductivity, facile degradation of functional groups, insufficient alkaline stability, and more, which severely restrict the long-term stable operation of the related electrochemical devices. In recent years, the research on alkali-doped AEMs has become a hit because their ion conduction

收稿日期: 2025-09-14。 作者简介: 史乐(1992—),女,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52277225);西安交通大学基本科研业务费青年创新团队资助项目(xtr052024009)。

网络出版时间: 2025-12-15

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20251212.0944.002>

processes are not reliant on organic cationic functional groups and consequently exhibit enhanced alkaline stability and ionic conductivity. The properties of materials commonly used in the preparation of alkali-doped AEMs, including polybenzimidazole (PBI), graphene oxide (GO), and layered double hydroxides (LDH), are systematically reviewed. With respect to ion conduction, it is indicated that PBI primarily depends on adsorption of KOH at organic nitrogen sites and on formation of a KOH-induced hydrophilic network to enable OH^- conduction, whereas GO and LDH promote ion migration through hydrophilic regions formed by interactions between their surface functional groups and KOH; the ion migration mechanisms of all three materials are analogous to the Grotthuss mechanism. Regarding performance optimization, the influences of key parameters such as operating temperature, alkali species, alkali loading, alkali concentration, alkali-soaking duration, and ion transport pathways are summarized. It is demonstrated that, the immersion of alkali-doped AEMs in 8 mol/L of KOH for 6 days yields an optimal treatment effect. Moreover, by rational membrane structure design, alkali loading can be increased and ion transport pathways can be optimized, resulting in significant enhancement of membrane ionic conductivity. Recent research advances on the application of alkali-doped AEMs in AEMWEs and AEMFCs are reviewed, and future development directions are envisaged. This study is expected to provide a useful reference for the development and preparation of alkali-doped AEMs.

Keywords: anion exchange membrane; fuel cell; electrolyzer

化石能源的过度开采不仅引发了严峻的能源供应危机,其大规模使用所导致的温室气体排放还更进一步加剧了环境问题,严重阻碍了可持续发展^[1-4]。氢能作为最具发展潜力的清洁能源载体,兼具高热值与零碳排放的双重优势^[5]。我国《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》^[6]文件中明确指出了氢能的能源属性,重点部署了可再生能源电解水制氢的规模化应用,旨在构建“绿电-绿氢-绿色应用”的全产业链低碳转型路径^[7]。高效的电氢双向转换技术被视为破解可再生能源并网难题的核心解决方案^[8-12]。

离子交换膜电解槽技术与离子交换膜燃料电池技术分别构成了“电→氢”与“氢→电”能量转换的核心技术链。这两类技术凭借其快速响应特性、高能量转化效率以及系统灵活性等优势,已成为氢能领域的研究重点^[13-17]。离子交换膜电解槽技术能够高效地将可再生能源电力转化为氢能^[17-19],并通过气、液、固等不同的储氢方式实现能量存储,完成电氢转换。与此同时,离子交换膜燃料电池技术作为氢能利用的关键装置,能够迅速地将氢气通过电化学反应转化为稳定的电能输出,实现氢电的转化^[20-21]。在用电低谷期,通过离子交换膜电解槽技术将富余的可再生能源电力转化为氢能储存;在用

电高峰期,则利用离子交换膜燃料电池装置将储存的氢能转化为稳定电能并入电网。这种氢电耦合技术以氢能为媒介,能够实现跨区域、跨时段的电能调控,有效发挥削峰填谷的作用。

根据离子交换膜性质的不同,离子交换膜电解槽和燃料电池技术可分为质子交换膜体系和阴离子交换膜体系两大类。其中,离子交换膜是这些装置的核心组件,在系统中承担着离子传导、电极隔离和电子绝缘等关键功能^[21-23]。经过半个世纪的发展,以杜邦公司 Nafion 系列膜为代表的质子交换膜(PEMs)技术已相对成熟,但受限于国外技术垄断及配套贵金属催化剂的高成本问题,其大规模推广应用面临挑战。相比之下,阴离子交换膜(AEMs)因其碱性工作环境展现出多方面优势:一方面,碱性条件下电极氧还原反应动力学更快,允许使用非贵金属催化剂;另一方面,碱性环境对材料的腐蚀性较低,可拓宽配件材料的选择范围^[21-23]。这些优势使得阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)和阴离子交换膜电解槽(AEMWEs)的系统成本大幅降低,具有更好的规模化应用前景。但截止目前,AEMs仍存在着电导率偏低、耐久性不足等技术瓶颈,制约了其商业化进程。因此,开发具备高电导率和长寿命的 AEMs 材料,是推动 AEMFCs 与 AEMWEs

产业化的关键^[22]。为保证系统的高效、可靠运行, AEMs 需满足以下要求^[24-25]: ①高 OH^- 传导率和离子交换容量; ②低气体渗透率; ③优异的化学稳定性; ④良好的机械性能; ⑤适宜的吸水容量和低溶胀率。

按 OH^- 传导介质类型的不同, AEMs 可分为阳离子官能团型和碱掺杂型。前者通过在聚合物主链或侧链上接枝阳离子官能团, 依靠其对 OH^- 的吸附解离及微观结构动态协同, 实现类似 Grotthuss 机制与 vehicular 机制的离子迁移^[26-27]。目前常用的阳离子官能团, 如季铵盐^[28]、季磷盐^[29-30]、胍盐^[31-32]、咪唑鎓盐^[33-34]等, 在碱性环境下容易因 $\alpha\text{-C}$ 和 $\beta\text{-H}$ 结构遭受 OH^- 攻击而发生亲核取代反应和霍夫曼消除反应^[35], 导致性能下降甚至膜结构降解, 影响到 AEMs 的可靠性和耐久性。该类型 AEMs 往往在数百小时的连续运行下即出现不可逆的性能衰减问题, 导致该类膜的使用寿命普遍低于 500 h^[22]。为改善这一问题, 通常需要进行复杂的改性处理, 增加了制备工艺的复杂性^[35]。同时, 由于有机官能团在高温碱性环境下的降解问题, 这类 AEMs 的工作温度通常被限制在 60 °C 以下。而低温会导致电化学反应速率的显著下降, 抑制离子迁移和传导, 同时降低催化剂活性并阻碍气体传质, 从而导致过电位增加、电流密度下降, 使得整体电化学性能受限。相比之下, 碱掺杂型 AEMs 由于不含易降解的阳离子官能团^[36], 其工作温度最高可达 100 °C 以上。这类材料主要采用具有低相分离倾向的离子溶性聚合物^[36-37], 如聚苯并咪唑(PBI), 利用吸收的碱溶液电离产生高密度带电基团或极性基团来实现离子传输^[38]。该类型的 AEMs 避免了复杂的阳离子合成与改性, 仅需构建稳定的聚合物骨架即可保证膜的结构完整性, 因而具备良好的研究与应用前景。

当前, 碱掺杂型 AEMs 可分为 3 种类型: 基于

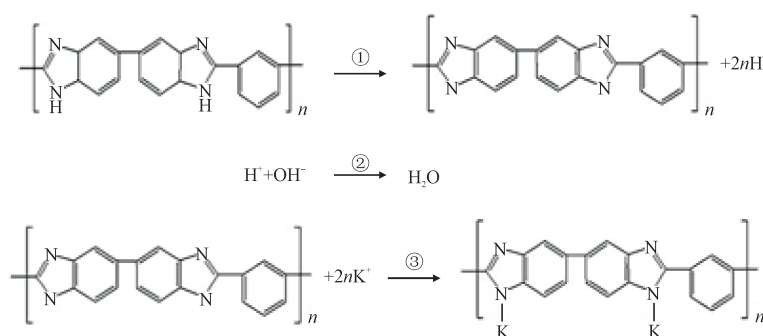
PBI 的有机聚合物膜, 以层状双氢氧化物(LDH)和氧化石墨烯(GO)等无机阴离子导体为传输介质的无机膜, 以及有机-无机复合改性膜。本文将系统梳理碱掺杂型 AEMs 的 OH^- 传导机理, 重点综述其在 AEMWEs 和 AEMFCs 中的最新研究进展, 并结合当前技术瓶颈, 对未来发展作出前瞻性分析。

1 碱掺杂型 AEMs 的离子传输机制

1.1 PBI 中的离子传输机制

PBI 作为一种由苯环与咪唑环交替构成的芳香杂环聚合物, 凭借其优异的热稳定性和机械性能, 在膜材料领域备受瞩目^[39]。虽然原始 PBI 具有电子和离子绝缘特性, 但通过酸、碱掺杂可显著提升其离子传导性能^[40-41], 其中 KOH 掺杂后的 PBI 膜呈现出与商用 Nafion 117 膜相近的离子电导率^[42]。

碱掺杂 PBI 膜的离子传导机制主要依赖于咪唑环中吡咯型氮与吡啶型氮的协同作用对 KOH 实现固定, 从而构建离子传输通路^[43-44]。Hou 等^[43]提出了一种 PBI 膜的 KOH 掺杂机制: KOH 与吡咯型氮位点连接的 H 原子发生中和反应, 使得 K^+ 锚定在聚合物中; 吡啶型氮与 OH^- 之间以氢键连接, 通过 K^+ 实现电荷平衡。密度泛函理论(DFT)计算表明, 在碱掺杂 PBI 膜中, KOH 的掺杂过程分为 3 步: ① —N—H— 在碱性环境下解离为 —N— 和 H^+ ; ②解离的 H^+ 可与 OH^- 通过中和反应生成 H_2O ; ③ K^+ 与 —N— 结合, 形成 —N—K— 结构^[45]。KOH 在 PBI 中的掺杂路径及其与不同氮原子的连接方式如图 1 所示, 其中 n 为参与反应的分子个数。有研究表明, KOH 的掺杂还会影响 PBI 膜的亲疏水性, 原始 PBI 呈现均匀的疏水相; 随着掺杂浓度提高, 亲水区域(明区)逐渐扩大并形成连续网络^[44], 证实了连通亲水通道对 OH^- 传输的关键作用。



(a) KOH 在 PBI 中的掺杂路径

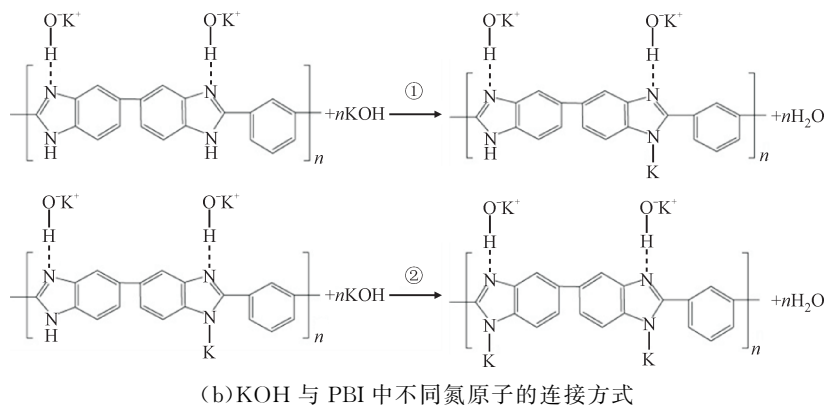


图 1 KOH 在 PBI 中可能的掺杂路径^[45] 及其与 PBI 中不同氮原子的连接方式示意图^[43]

Fig. 1 Possible doping pathways of KOH in PBI membranes^[45] and schematic representation of its bonding with different nitrogen atoms in PBI^[43]

1.2 GO 和 LDH 离子传输机制

近年来,无机材料因其独特的物理化学性质,在离子交换膜领域受到广泛关注^[46-47]。以氧化石墨烯(GO)和层状双氢氧化物(LDH)为代表的二维无机材料具有以下突出优势:①极低的溶胀率;②良好的化

学稳定性;③优异的温度稳定性。尤为重要的是,这类材料规整的二维层状结构可为离子传输提供有序通道,协同其表面官能团作用,从而实现高效的离子传导。凭借这些优势,GO 与 LDH 已逐步成为构建新型离子交换膜的热点材料。其结构示意图如图 2 所示。

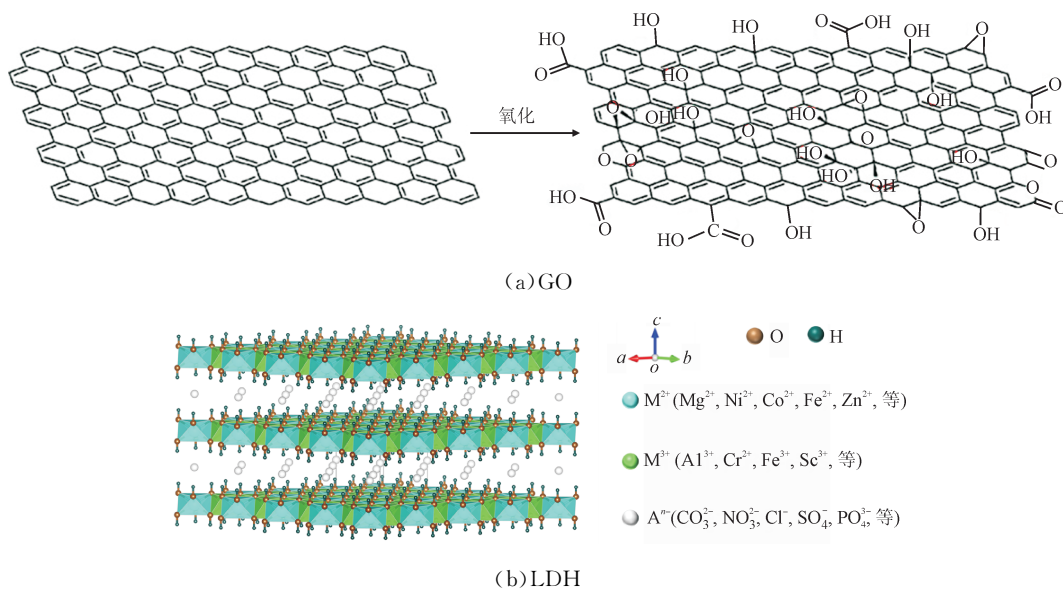


图 2 GO^[48] 和 LDH 的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of GO^[48] and LDH structures

GO 作为石墨烯的重要衍生物,其表面和边缘区域在经过强氧化处理后,富含羟基(—OH)、羧基(—COOH)、环氧基等含氧官能团,因而具有良好的电绝缘性、优异的亲水性、出色的气体阻隔能力以及较高的离子传导性能,在燃料电池离子交换膜领域展现出广阔的应用前景^[49]。GO 的离子传输机制呈现显著的环境依赖性,在高湿度条件下,水合离子通过表面官能团与水分子形成的氢键网络以

Grotthuss 机制进行跳跃传输;而在低湿度环境下,则主要依赖扩散机制进行传导^[50]。研究发现,GO 的离子传输类别会受到 pH 的显著影响,即在酸性环境中表现为质子导体,而在碱性条件下则主要传导 OH⁻^[51]。这是由于碱性环境下,GO 表面的—COOH 和—OH 会发生中和反应,生成羧酸盐(—COOK)和醇盐(—OK),从而使其表现出显著的 OH⁻ 选择性传输特性^[52]。

LDH 是一种层状无机黏土材料,其主体层表面存在大量的羟基官能团。由于主体层二价和三价阳离子间的同构取代,导致主体层呈正电性,层与层之间充满了可交换的阴离子以维持整体的电中性。结构上的特点赋予了 LDH 本征阴离子传导的能力,在 OH^- 传输过程中,带正电的主体层能有效吸附 OH^- ,而 LDH 表面羟基与吸附水分子间形成的氢键网络提供了 OH^- 的传输路径^[53]。LDH 中的 OH^- 迁移过程对环境湿度高度敏感,通常认为其传导方式与 Grotthuss 机制类似^[26,53]。有研究表明,单层 LDH 纳米片的沿面离子电导率与商用质子交换膜接近^[54],展现出其在新型阴离子交换膜制备应用方面的巨大潜力。为进一步揭示其离子传导机制,Shi 等^[55]采用从头算分子动力学模拟,研究了二维限域条件下 LDH 纳米片中 OH^- 的迁移行为。模拟结果显示, OH^- 的传输速率与湿度呈强相关性。在高湿度条件下, OH^- 通过 Grotthuss 机制沿表面吸附水分子形成的氢键链快速迁移;而在低湿度条件下,LDH 表面的羟基官能团则作为非相邻水分子之间的桥梁,协助 OH^- 完成跳跃式迁移,从而维持传导通道的连续性。

1.3 小结

碱掺杂 PBI 膜的 OH^- 传导能力主要源于碱掺杂过程中在膜内部形成的连续亲水网络,以及 PBI 分子中咪唑环上吡咯氮和吡啶氮位点对碱分子的吸附与固定作用。碱掺杂后,碱分子与氮原子之间的相互作用协同膜内形成亲水网络,构建连续的 OH^- 传输通道,从而实现了 PBI 由离子绝缘体向离子导体的转变。对于 GO 和 LDH 而言,其丰富的表面官能团可在湿润环境下形成连续的氢键网络,从而实现离子的转运,且在碱掺杂后能起到增强吸湿作用,并完成对部分官能团的改性,实现 OH^- 的快速选择性传输。

2 碱掺杂阴离子交换膜性能影响因素

2.1 运行温度

离子传导率与电极电化学反应动力学速率通常随环境温度升高而显著提升,这对改善 AEMFCs 和 AEMWEs 的性能至关重要。由于高温碱性环境下的快速降解问题,传统有机阳离子官能团型 AEMs 的稳定运行温度一般被限制在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。而碱掺杂型 AEMs 则避免了阳离子官能团的降解问题,仅需保证聚合物骨架具备良好的热稳定性与耐碱性,即可实现更高温度下的稳定运行。已有研究表明,

以 PBI 和 LDH 为代表的碱掺杂 AEMs,其最高运行温度可超过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ^[56-57],远高于传统 AEMs 的耐温上限。碱掺杂 PBI 膜的离子电导率与温度呈明显正相关^[58],主要归因于以下两方面:①温度升高会减弱 PBI 分子链间的相互作用,从而增加膜内自由体积;②较高温度能够增强分子链段的运动能力,从而显著提高膜的吸水率,进一步促进连续离子通道的形成^[44]。值得注意的是,碱掺杂 PBI 膜的离子传导活化能与磷酸掺杂 PBI 相近,表明其离子迁移过程与 Grotthuss 机制相类似^[44]。

2.2 碱类型及碱负载量

碱金属离子的半径和电负性存在差异,导致常用碱源呈现出碱性由大到小排序为 KOH、NaOH、LiOH。在相同浓度条件下,PBI-KOH 膜表现出最优的电导率,而 PBI-LiOH 膜的性能最差^[42]。这主要归因于 K^+ 具有更大的离子半径和更低的电负性,更有利于 OH^- 的解离与迁移。因此,KOH 被广泛认为是碱掺杂 AEMs 的首选碱源。

对于有机基底材料,提高其碱负载量可在膜内形成富含游离 OH^- 的无定形相区,显著增强离子传导性能^[58]。通过官能团改性提升 PBI 膜的碱负载能力,是一种提升 OH^- 电导率的有效方法。如磺酸酯侧链的引入增加了亲水微区,可实现 KOH 吸收量和电导率的双重提升^[59]。此外,构建多孔结构以提高膜内的储碱空间是另一种有效的性能增强策略^[60-61]。多孔结构的设计在降低传质阻力的同时,能够提升 PBI 膜对 KOH 的吸引力和溶剂化能力,从而实现电导率的大幅提升^[60]。然而,多孔结构创造的是一个双向通道,在增强 KOH 负载量的同时也会面临 KOH 的快速流失;而通过包覆致密层能够实现这一问题的缓解,如 Zeng 等提出的“三明治”PBI 结构^[61]。

对于无机材料,其离子传导能力的增强主要依赖于碱诱导亲水性的提升,以及固有官能团与碱分子间的协同传输效应。一方面,无机碱通常具有良好的吸湿性,可显著提高膜内水含量,从而促进氢键网络的构建与 OH^- 的迁移^[57];另一方面,无机碱与膜内结构之间的协同作用,在强碱性条件下可实现高效的 OH^- 传导。这些研究表明,通过分子层级设计与微观结构调控协同优化碱掺杂效果,是提升 AEMs 整体性能的关键途径。

2.3 碱浓度

在碱溶液中浸泡后,碱掺杂 AEMs 内部会形成富含碱溶液的自由体积区域^[62],该区域在电场作用

下可实现类似水溶液环境中的离子迁移机制^[43]。研究发现,相较于依赖阳离子官能团的固定通道,自由体积内的离子传导路径迁移阻力更低,传输效率更高^[63]。对于碱掺杂 PBI 膜,其离子电导率与碱浓度之间呈现典型的先升后降非线性关系。当碱浓度低于某一阈值时,随着浓度升高,离子电导率显著提升;而当碱浓度超过临界值后,电导率反而出现下降趋势^[58]。从理论角度看,较高碱浓度意味着体系具有更多游离的 KOH,有利于离子的生成与迁移。但在实际体系中,浓度过高增加了溶液黏度,可能会阻碍 OH⁻ 的迁移,从而导致传导性能下降^[64]。Xing 等^[42]研究了不同无机碱在 PBI 膜中的掺杂浓度,结果显示:KOH、NaOH 和 LiOH 的最优掺杂浓度分别为 8、6、4 mol/L。Alam 等^[65]通过碱性电解槽的三维模型模拟发现,在 KOH 质量分数持续升高的过程中,PBI 膜的离子电导率逐步增加;但当 KOH 的质量分数超过 30% 后,电导率开始下降,与实验现象相一致。因此,为追求最佳的离子传导性能,选取合适的碱浓度是一个关键因素。

2.4 碱浸泡时间

在碱性环境下长期暴露时,阳离子官能团型 AEMs 易发生官能团降解。相比之下,经过长时间碱溶液浸泡后,碱掺杂 PBI 膜的离子电导率基本保持稳定^[58,66],显示出更优异的耐碱稳定性^[60,67]。PBI 膜的碱掺杂过程经历了从初始无碱到碱负载饱和的动态演变过程,该过程伴随着碱分子逐步渗透膜体的缓慢扩散行为。因此,优化掺杂时间可在确保碱负载量达到饱和的同时,有效缩短膜的制备周期。虽然原始 PBI 具有良好的化学稳定性与机械性能,但长时间在碱液中浸泡仍可能引起其力学性能的部分退化^[68]。目前,影响碱掺杂 PBI 膜机械稳定性的因素主要包括膜结构内部氢键的断裂和碱掺杂后吸水容量的显著提升。首先,碱掺杂后新极性键的形成引起 PBI 内部氢键结构的断裂,导致分子间的相互作用力减小,降低了膜内分子内聚力^[44,58];其次,碱掺杂后 PBI 会逐步由疏水相向亲水相转变,随着碱掺杂浓度的提升,PBI 膜的吸水容量显著上升,可能会在膜内形成溶胀的吸水相,从而导致亲、疏水结构分离,扩充了分子间的距离^[44]。研究表明,随着掺杂浓度的升高,尤其在碱液浓度超过 1 mol/L 后,PBI 膜的吸水容量与碱浓度呈近似线性增长趋势^[69]。尽管碱掺杂对 PBI 膜的机械性能有所影响,但相较于阳离子官能团型 AEMs,其力学性能并未明显落后,仍能满足阴离子交换膜在实

际应用中的结构稳定性要求。

2.5 离子传输通道

离子跨膜传输效率与膜内的离子通道结构密切相关,其中水通道的构建被认为是提升离子电导率的关键因素之一^[70-71]。在保障膜机械性能的同时提升亲水性,是增加膜内离子传输通道的有效方法,主要包括有机共混和无机掺杂。

聚乙烯醇(PVA)作为一种富含羟基的亲水性聚合物,与 PBI 共混后可在膜内形成桥式氢键网络结构,显著增强其亲水性;而增强的吸水性能够形成更多的离子传输通道,从而实现离子电导率的提升^[72]。尽管 PVA 的引入有助于提升碱掺杂 PBI 膜的离子电导率,但其高吸水性也可能导致膜溶胀性能提高,降低膜的机械强度。研究表明,当 PBI 与 PVA 的质量比为 1:4 时,复合膜表现出最佳的综合性能^[73]。此外,通过引入交联剂戊二醛使得 PVA 实现交联,也有助于提升膜的机械性能和结构稳定性。

除有机掺杂外,部分无机材料的亲水特性也被应用于离子交换膜亲水性的改善^[74-75]。Maegawa 等^[74]的研究表明,掺杂 LDH 可在显著抑制膜溶胀的同时,提升膜中吸附水分子的能力,并在膜内构建出由 LDH 导向的新型离子迁移通道,从而有效改善 OH⁻ 的传输行为。实验证实,在较低湿度条件下,PBI-LDH 复合膜的离子电导率仍优于纯 PBI 膜,展现出良好的湿度适应性和传导性能。

对于 GO 和 LDH 等高各向异性的无机材料,其二维状态下的超高沿面离子传导率有望使其成为新型 AEMs 研发制备的关键材料。然而,如图 3 所示,由于传统真空抽滤方法制备的自支撑膜中离子传输路径蜿蜒曲折,导致离子跨膜传输受限,整体离子电导率偏低,因此如何改善离子传输路径成为提升跨膜电导率的关键。目前,离子传输路径的调控主要采用纳米颗粒掺杂和原位生长垂直阵列两种方式。纳米颗粒掺杂方式利用颗粒在纳米片层间的空间支撑效应,诱导片层在堆叠过程中产生定向倾斜,从而有效拓宽离子传输路径,并显著缩短其跨膜扩散距离^[57,76]。相较于常规堆叠方式,纳米颗粒掺杂能够使膜的离子电导率提升 3~4 个数量级^[76]。原位生长纳米片阵列方式是在基底上一步合成纳米片,通过对反应条件的控制以及空间位点的调节,实现纳米片的垂直生长。该结构可构建出高度有序、连续的快速离子传输通道,极大提升了无机纳米片高沿面离子电

导率的利用效率^[77]。此外,无机碱的掺杂亦能有效改善膜的吸湿性能,保证膜的水合状态,进一步提升离子电导率。

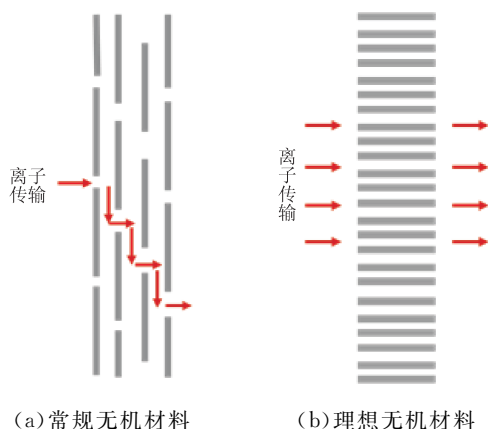


图3 常规和理想无机材料堆叠膜离子传输路径示意图

Fig. 3 Schematic diagram of ion transport pathways in conventional and ideal inorganic material stacked membranes

2.6 小结

综上,碱掺杂型 AEMs 的性能受多重因素协同影响,主要包括运行温度、碱的类型与负载量、碱浓度、碱浸泡时间以及离子传输通道的构筑等。研究表明,将运行温度提高至 80 ℃ 以上,选用浓度为 8 mol/L 的 KOH 溶液作为掺杂碱源,以及增加碱负载量并优化膜内离子传输通道的结构,均有助于显著提升 AEMs 的整体传导性能。虽然提升碱浓度有助于提升碱负载量,然而过高的碱浓度可能导致体系黏度增加,从而抑制 OH^- 的迁移速率。同时,长时间高浓度碱液浸泡亦可能引起膜内化学键断裂与溶胀效应增强,造成机械性能的退化。因此,在优化碱掺杂型 AEMs 性能的过程中,需注意各影响因素间的协调平衡。

3 碱掺杂阴离子交换膜的应用

3.1 阴离子交换膜电解槽

3.1.1 研究进展

传统碱性电解槽采用阳极和阴极浸没于高浓度碱液中的结构设计,二者之间通过可透过 OH^- 的多孔隔膜进行分隔。然而,该结构存在着显著缺陷,即较厚的厚度和电解过程中的电极表面气泡附着均会导致较大的欧姆损失及传质阻力,从而显著降低能量转换效率,限制其在高电流密度下的运行性能。相比之下,AEMWEs 采用膜电极组件(MEA)构建

零间隙电解槽,可显著缩短 OH^- 的传输路径,减少气泡滞留现象带来的传质障碍,显著提升了电解槽性能。然而,目前 AEMWEs 技术的发展仍面临两个关键问题:膜的低离子电导率和耐碱性不足。为提升 AEMWEs 中 AEMs 的离子传导性能,目前通常采用浓度为 1~6 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液,以增强膜内的离子迁移速率。然而,常规 AEMs 依赖的阳离子官能团(如季铵盐)在强碱性环境下易发生化学降解,造成电导率与稳定性之间难以兼顾的矛盾。此时,碱掺杂型 AEMs 则展现出显著优势。首先,碱掺杂型 AEMs 通过膜中碱的稳定掺杂作用实现 OH^- 的高效传输,离子传导不依赖于阳离子官能团。其次,碱掺杂所需的 KOH 本身可直接作为电解液,在运行过程中维持膜内的稳定碱性环境,进一步保障膜的离子传导能力。最后,碱掺杂型 AEMs 常用的基体材料(如 PBI、LDH、GO)本身具备良好的耐碱性与热稳定性,能够保证 AEMWEs 的可靠稳定运行。

理想的 AEMs 应具备高离子传导率和良好的气体阻隔性,以确保在电解水过程中实现高能效转换的同时,维持产气过程的气密性与气体纯度。然而,常规致密结构的碱掺杂型 AEMs 常因碱吸收率较低、传质阻力较大,导致其离子传导性能不足,从而限制了 AEMWEs 的整体性能^[78]。

多孔结构可有效提升碱负载并降低传质阻力,从而实现碱掺杂 AEMs 离子传导率的提升^[60-61,79]。然而,过于开放的孔结构往往会引发阳极与阴极产气交叉,降低产氧纯度,进而影响电解效率和系统安全性。为实现高电导率与高气体隔离性能之间的平衡,构建具有致密表层的不对称多孔膜结构成为一种理想方案。Lee 等^[80]报道了一种由多孔支撑层与致密阻隔层构成的不对称 PBI 膜结构,如图 4(a) 所示。该结构中,多孔层有助于提升碱吸收和离子迁移速率,而表面的致密薄层则能有效抑制气体交叉,同时减少界面传质阻力。图 4(b) 的测试结果显示,该不对称 PBI 膜的碱负载率高达 201%,最大离子电导率达 84.3 mS/cm。温度为 80 ℃ 下,以 KOH 质量分数为 20% 的溶液作为电解液,该膜在 2.0 V 电压下的电流密度可达 3.45 A/cm²,是致密 PBI 膜的 6 倍。在 500 mA/cm² 恒电流条件下进行的稳定性测试中,该膜在 150 h 内未出现明显电压衰减。同时,将其浸泡在 KOH 质量分数为 20% 的溶液中,每 50 h 进行一次 ¹H NMR 结构分析,并未观察到明显的化学结构变化,表明其具备良好的碱稳定性和结构耐久性。

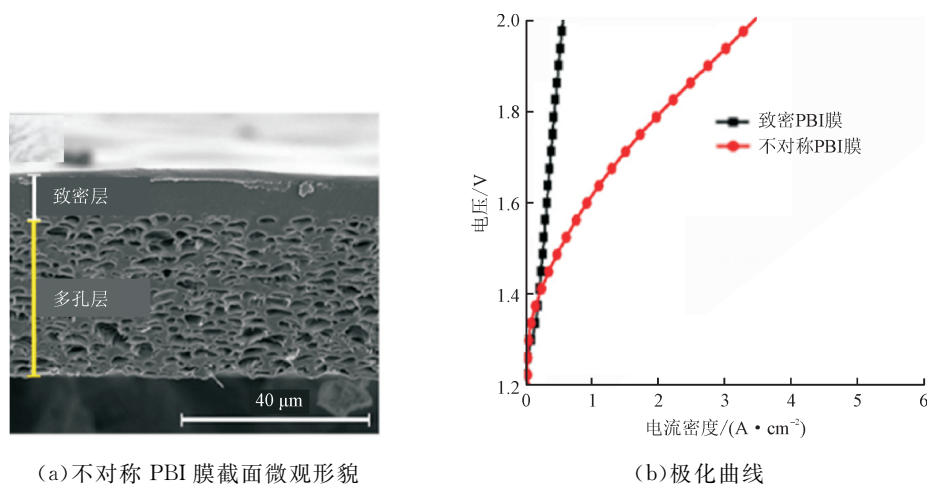


图 4 不对称 PBI 膜截面的扫描电镜图像及不同 PBI 膜电解水的极化曲线^[80]

Fig. 4 Scanning electron microscope images of asymmetric PBI membrane cross-sections and polarization curves of different PBI membranes during water electrolysis^[80]

Huang 等^[79]采用溶胶-凝胶转化法制备了由缠结的 PBI 纳米纤维构成的三维多孔结构,形成了一种自支撑凝胶态 PBI 离子溶剂化膜。其制备流程如图 5(a)所示。该膜材料由致密层与高孔隙率多孔层构成,具有典型的不对称结构。致密表层能有效抑制氢气与氧气的交叉扩散,提升气体阻隔性;而内部多孔层孔隙率高达 89%,显著增强了 PBI 膜的 KOH 吸收能力,在浓度为 6 mol/L 的 KOH 溶液中,其碱负载量可达 346%。得益于超高的碱吸收量,该 PBI 溶胶膜在 80 °C 下的离子电导率高达 763 mS/cm,远超常规 AEM 材料。由于膜中不含传统易降解的阳离子官能团,其在强碱条件下表现出优异的化学稳定性。在浓度为 6 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 3 120 h 后,其离子电导率仍保持初始值的 91.6%,展现出良好的长期稳定性。如图 5(b)所示,对 AEMWEs 开展性能测试,采用贵金属催化剂时,该 PBI 凝胶膜在电压为 2.0 V、温度为 100 °C 条件下的电流密度高达 5.5 A/cm²。如图 5(c)所示,在原位耐久性测试中,以浓度为 6 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液,在恒电流密度为 0.2 A/cm²、温度为 60 °C 的工作条件下,该电解槽在连续运行期间的电压增长率仅为 23.5 μV/h,表明体系在长期运行中具有极佳的稳定性与电极/膜界面匹配性。

由于 AEMWEs 的工作环境为液相条件,因此对膜材料的溶胀性能和机械稳定性提出了更高的要求。对于具有离子传导能力的无机材料,如 GO 和 LDH,其单独成膜的机械性能较为薄弱,因此多数

研究将其作为填料掺入有机聚合物基质中以改善膜的性能^[81-82]。例如,商业化季铵型膜 Fumasep 中添加 GO 制备出的 Fumion-GO 复合膜,由于 GO 表面丰富的含氧官能团可与聚合物基体形成强烈的相互作用,因此既能抑制 OH⁻对聚合物骨架和官能团的攻击,缓解聚合物降解,又能显著提升膜的吸水性、化学稳定性及热稳定性^[82]。然而,作为填料的 LDH 和 GO 由于含量较低,难以在膜内形成有序且连续的离子传输通路,因此限制了其离子传导性能的充分发挥。近期,针对 GO 纳米片自支撑膜的研究发现,通过有机交联可显著提升膜的机械性能^[83]。Liu 等^[84]以二维多层 GO 和羧基化波浪状石墨烯(WG)为原料,制备了孔径约为 1 nm 的多孔石墨烯膜,并引入正电性交联剂乙二胺(EDA),成功将复合膜孔径拓宽至 3 nm。在电解水测试中,该 EDA-WG/GO 复合膜在 2 V 电压下的电流密度达到 610 mA/cm²,远超纯 GO 纳米片堆叠膜,且优于商业化 FAA 膜(580 mA/cm²)。其性能提升的主要原因为孔径扩展。有研究表明,在 2~4 nm 孔径范围内,AEMs 对电解水反应的高效运行尤为关键,此区间内水分子以结合水形式存在,有助于促进离子传输^[85]。此外,上述纳米孔结构不仅增强了膜的亲水性和电导率,还表现出优异的气体阻隔能力。气体纯度检测结果显示,采用 EDA-WG/GO 复合膜制备的气体纯度最高,为 99.99%,优于 FAA 膜的 99.96%和纯 GO 膜的 99.70%,体现出其在电解水系统中应用的巨大潜力。

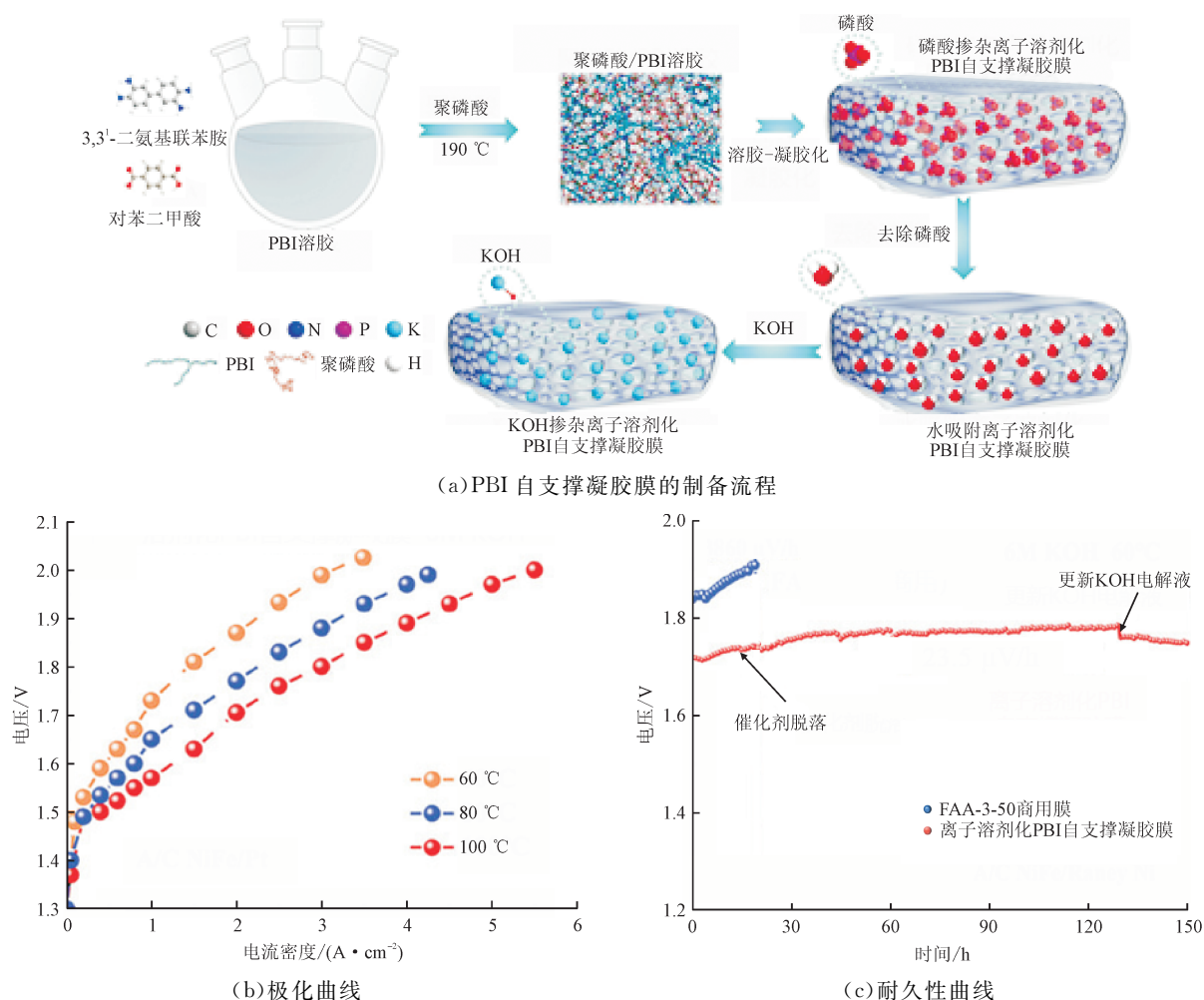


图5 离子溶剂化 PBI 自支撑凝胶膜的制备流程示意图、电解水极化曲线和耐久性曲线^[79]

Fig. 5 Schematic diagram of the preparation process for ion-solvated PBI self-supporting gel membranes along with their water electrolysis performance curves and durability curves^[79]

LDH 因其本征阴离子传导特性和元素组成的高度可调性,近年来在电解水中的析氧反应(OER)催化剂^[86-89]和离子交换膜^[57,90-91]制备领域获得了广泛关注。目前,以 LDH 为主体材料的 AEMs 制备方法包括粉末冷压^[57,90-91]、有机/无机共混^[74,82]、原位生长^[92-93]和有机粘结^[94]等。粉末冷压作为一种简便的无机材料成膜工艺,主要依靠机械压力将粉末压制成膜,但该方法无法有效解决膜在液相环境中的机械稳定性问题。共混技术虽然能显著提升膜性能,但由于掺杂比例受限,难以形成连续的 LDH 离子传输通路,从而面临性能不佳的问题^[82]。相比之下,以多孔滤膜为基底,通过原位生长 LDH 纳米片方式在膜内部构筑连通的 LDH 纳米片通路,能够在保证膜机械稳定性的同时解决连续离子通路问题^[93],从而保证较好的电解水性能。

Wan 等^[92]基于高孔隙率且互联的耐碱性聚丙烯

烯(PP)滤膜,采用水热法在膜两侧原位生长垂直排列的 CoNi-LDH 纳米片阵列,并成功构筑了 PP 膜内部的 LDH 传输通路,如图 6(a)所示。该膜的一大特点是利用了 CoNi-LDH 的催化性能和离子传输性能:膜表层的 LDH 纳米片阵列在经硫化处理后表现出优异的催化性能,无需额外的催化剂;膜内部的 LDH 能够在增加离子传输速度的同时提升气体阻隔能力。相较于传统催化剂喷涂制备的 MEA,“一体化”MEA 具有极低的面电阻和超高的亲水性。如图 6(b)所示,在 KOH 质量分数为 30% 的溶液中、温度为 60 °C 的条件下,电解槽仅需 1.57 V 电压即可达到工业级 1.0 A/cm² 的电流密度,而 2.00 V 电压下的电流密度更是高达 4.9 A/cm²。如图 6(c)所示,温度为 60 °C 时,在 1 A/cm² 的高电流密度下,当系统稳定运行超过 600 h 时,电压增长率仅为 66.7 μV/h,表现出优异的长期稳定性。

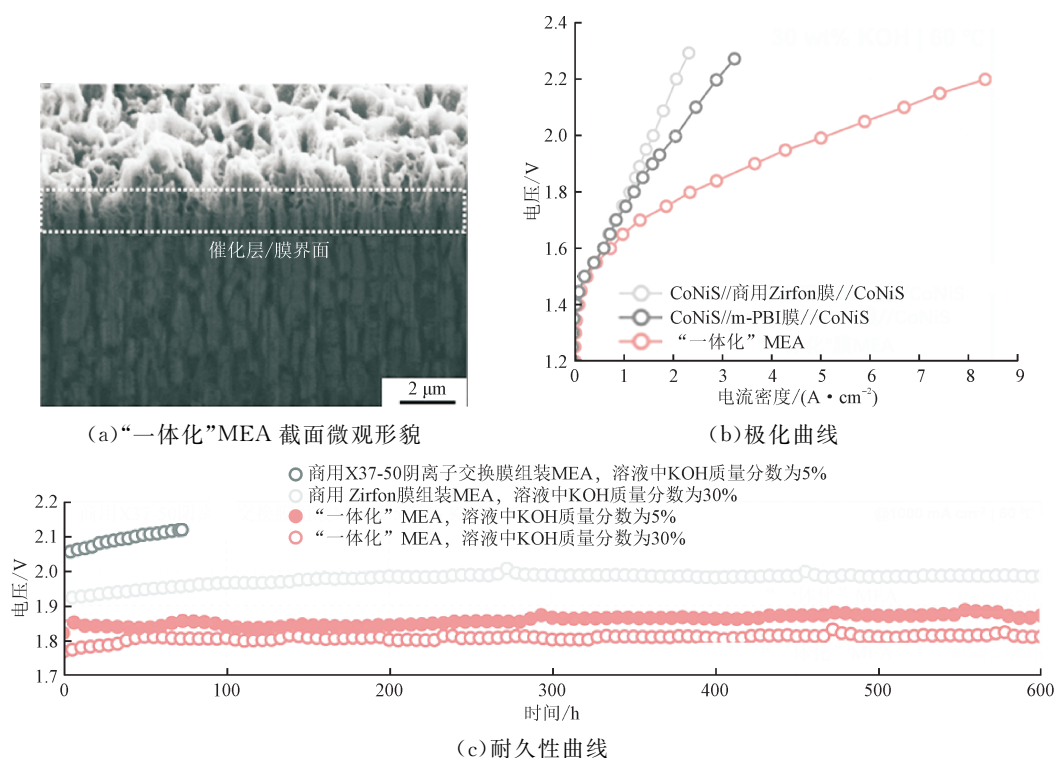


Fig. 6 Cross-sectional SEM image, electrolysis water performance curve and durability curve of the integrated MEA^[92]

3.1.2 小结

碱掺杂型 AEMs 在碱性 AEMWEs 中展现出显著的应用优势,流动的碱性电解液能使得膜始终处于稳定的高碱负载状态,避免了反应过程中碱流失和离子传导性能下降的问题。当前,碱掺杂 AEMs 在 AEMWEs 的应用中已取得显著进展,不仅能在接近 1.6 V 的电压下获得 1 A/cm² 的工业级电流密度,还能在 2.0 V 电压下实现接近 5 A/cm² 的大电流密度,性能远优于 Zirfon 等商用隔膜和 FAA 等传统 AEMs。目前,针对应用于 AEMWEs 的碱掺杂型 AEMs 的研究多侧重于缩短离子传输路径、降低传质阻力和提升界面反应效率等方面。虽然构建多孔结构是一种简单有效的策略,但连通的孔道也可能导致阴、阳极气体的交叉渗透,从而降低产气纯度。为实现高电解性能与高气体阻隔性的兼顾,有两个具有研究价值的方向:①纳米级孔径的精准调控,在保持离子高效传输的同时最大限度阻隔气体分子;②利用 LDH 或 GO 等二维材料形成超薄致密层,在保证气体阻隔性能的同时,维持良好的电解性能。

3.2 阴离子交换膜燃料电池

3.2.1 研究进展

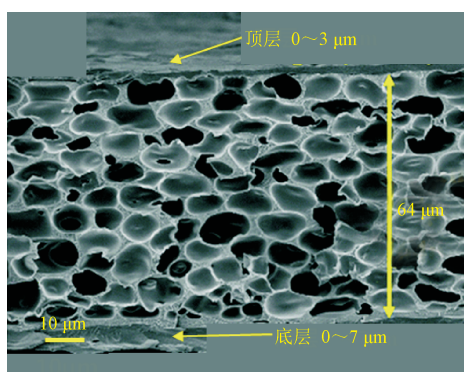
Xing 等^[42]报道了碱掺杂 PBI 在 AEMFCs 中

的应用,其在 0.6 V 电压下的输出电流密度可达 620 mA/cm²,该性能与使用 Nafion 117 膜的质子交换膜燃料电池相当。自此,PBI 作为碱掺杂型 AEMs 的代表材料受到广泛关注。然而,低离子电导率、低碱负载量以及运行过程中碱的流失问题成为限制碱掺杂型 AEMFCs 进一步发展的主要因素^[41]。研究表明,在 PBI 膜中引入多孔结构可有效增强膜对游离 KOH 的容纳能力,在提升碱负载量的同时降低传质阻力,从而实现离子传导性能的提升^[60-61,79]。然而,该结构虽能有效提升膜的电导率,却在燃料电池运行过程中面临严峻的耐久性挑战。该过程中,水分子的跨膜传输不可避免地会致使膜内负载的 KOH 随水分迁移流失,从而导致膜的耐久性不足,在数小时内电压即衰减为 0。因此,如何在提升碱负载量的同时协同优化其保留能力,是当前碱掺杂 AEMFCs 面临的核心挑战。

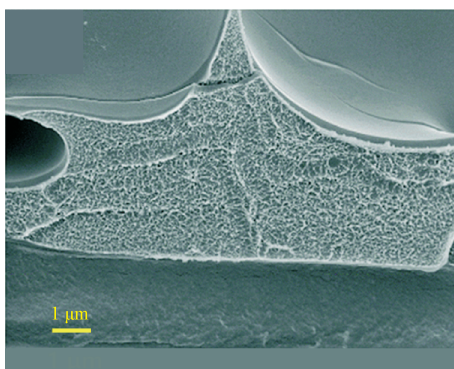
为应对碱流失问题,Zeng 等^[61]设计了一种由致密 PBI 和多孔 PBI 复合构成的“三明治”结构膜,在两侧引入致密 PBI 薄层作为包覆层,如图 7(a)和 7(b)所示,以有效延缓碱的流失速率。相较于传统致密 PBI 膜,复合结构中的多孔层显著提升了膜的碱负载量,同时两侧致密层的阻隔作用也有效抑制了碱流失。如图 7(c)所示,在温度为 90 °C 条件下进

行的燃料电池性能测试结果表明,由该“三明治”结构膜组装的燃料电池开路电压高达 1 V,最大功率密度达到 544 mW/cm^2 ,性能表现优异。如图 7(d)所示,电流密度为 700 mA/cm^2 条件下,得益于表面致密层的阻隔作用,该结构膜的耐久性能也提升明显,在最初 35 h 内,电压由 0.55 V 下降至 0.10 V 左右,并在 0.10 V 维持运行 25 h;而致密 PBI 膜的电压则在 5 h 内迅速衰减至 0。

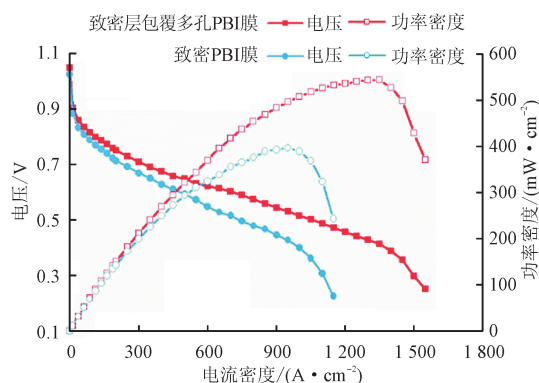
在膜中掺杂无机填料以提升综合性能,是 AEMs 常用的改性策略之一。Maegawa 等^[74]在 PBI 基体中引入 LDH 颗粒,制备了一种碱掺杂型 PBI-LDH 复合阴离子交换膜。LDH 的引入不仅提高了 PBI-LDH 复合膜对水分的吸附能力,还通过其本征的离子传导



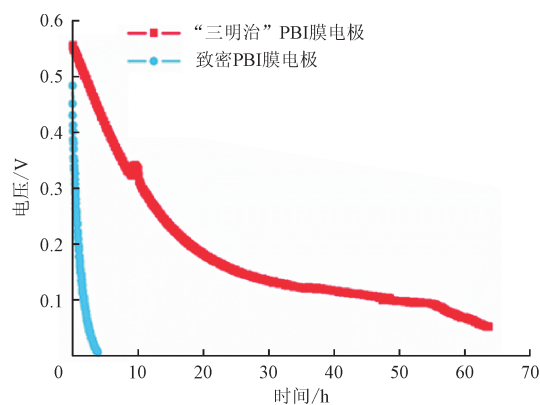
(a) PBI 膜截面微观形貌



(b) PBI 膜表面微观形貌



(c) 极化曲线



(d) 耐久性曲线

图 7 致密层包覆多孔 PBI 膜的扫描电镜图像和燃料电池性能曲线^[61]

Fig. 7 Scanning electron microscope image of a dense layer coating a porous PBI membrane and fuel cell performance curves^[61]

特性与 PBI 基体形成协同效应,显著改善了 PBI-LDH 复合膜的离子电导率。其中,在 LDH 掺杂的质量分数达到 30% 时,复合膜在燃料电池测试中的最大功率密度达 210.5 mW/cm^2 ,约为相同条件下 PBI 膜的 2.1 倍。

目前,因受制膜方式与膜机械强度的限制,基于 LDH、GO 等材料的自支撑型碱掺杂无机 AEMs 研究尚处于初步探索阶段。Bayer 等^[52]采用真空抽滤法,将过量 KOH 和 GO 纳米片的混合分散液制备成一种柔性自支撑的 GO-KOH 无机 AEM。该 GO-KOH 膜横截面呈规则的片状堆叠结构,抗拉强度高达 24.5 MPa,显示出良好的力学性能。然而,由于抽滤法制备的膜层间结合力较弱,GO-KOH 膜在碱性环境中的溶胀率较高。在燃料电池性能测试中,该膜展现出良好的气体阻隔能力,开路电压可达 0.94 V,而最大功率密度仅为 1 mW/cm^2 。性能较低的原因可能包括:①抽滤堆叠结构导致离子跨膜传输路径曲折;②膜暴露于空气中,易吸收 CO_2 生成碳酸盐,降低了 OH^- 传导性能;③实验过程中膜电极未进行热压处理,造成膜与电极之间界面接触不良。

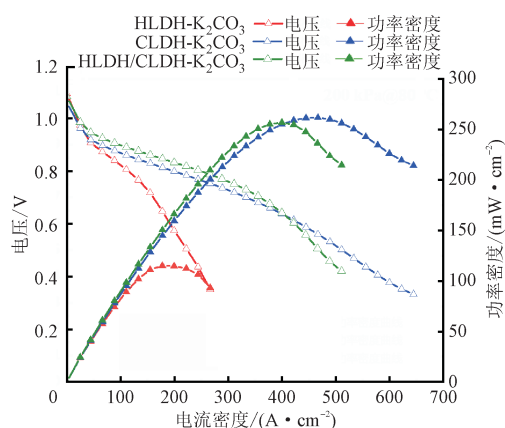
对于 AEMs,高水合程度能有效提升离子传导性能。Wang 等^[57]通过在 LDH 粉末中掺入具有高吸湿性的 K_2CO_3 ,采用简易冷压工艺成功制备了一种 K_2CO_3 掺杂的 LDH 冷压膜($\text{LDH-K}_2\text{CO}_3$)。根据制备方法不同,LDH 可呈现出差异化的微观结构:均匀沉淀法制备的 LDH(HLDH)通常呈规则的六边形纳米片状结构,而共沉淀法制得的 LDH

(CLDH)则表现为不规则的纳米颗粒堆积形貌。这两种不同形貌的 LDH 冷压膜在离子电导率方面表现出显著差异,根本原因在于粉体冷压过程中形成的离子传输通道结构存在差异。由于晶粒尺寸和片状结构较大,HLDH 在冷压过程中趋向于平行堆积,形成曲折的离子传输路径,导致离子电导率相对较低,但这种结构有助于膜中水分和 K_2CO_3 的保持。相对而言,CLDH 的纳米颗粒结构在冷压过程中能够形成更丰富的离子传输路径,从而实现更高的离子电导率,但较小颗粒间的缝隙不利于水分滞留,容易引发 K_2CO_3 的伴随流失。将 HLDH 与

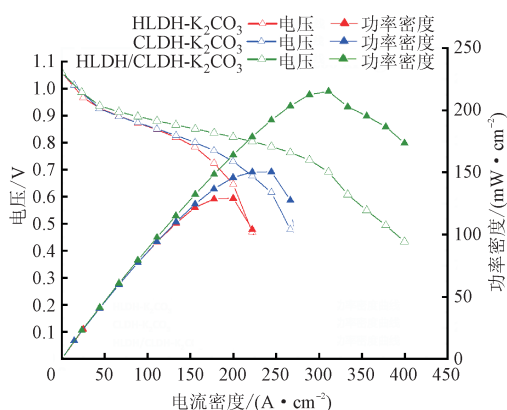
CLDH 进行共混制备的复合冷压膜可实现二者优势的协同,即 CLDH 颗粒能够调节 HLDH 的堆叠取向,从而构建更优的传输路径;而 HLDH 的大尺寸结构有助于增强膜的保湿能力并抑制碱流失。HLDH/CLDH- K_2CO_3 冷压膜形貌如图 8(a)所示。图 8(b)~8(d)给出了该复合冷压膜的电化学性能。如图 8(b)所示,温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时的最大功率密度可达 256.8 mW/cm^2 ;最高工作温度可达到 $110\text{ }^\circ\text{C}$,见图 8(c)。如图 8(d)所示,在温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下的耐久性测试中,该膜可实现 70 h 以上的稳定运行,表现出良好的高温适应性与运行稳定性。



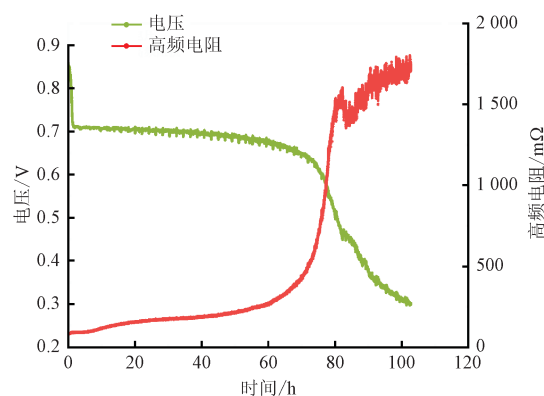
(a) HLDH/CLDH- K_2CO_3 冷压膜



(b) $80\text{ }^\circ\text{C}$ 和 200 kPa 压力下不同 LDH- K_2CO_3 冷压膜的极化和功率密度曲线



(c) $110\text{ }^\circ\text{C}$ 和 200 kPa 压力下不同 LDH- K_2CO_3 冷压膜的极化和功率密度曲线



(d) $110\text{ }^\circ\text{C}$ 和 200 kPa 压力下 HLDH/CLDH- K_2CO_3 冷压膜的耐久性曲线

图 8 LDH- K_2CO_3 冷压膜图像和燃料电池性能曲线^[57]

Fig. 8 LDH- K_2CO_3 cold-pressed membrane images and fuel cell performance curves^[57]

Wang 等^[77]通过多孔聚醚砜(PES)基底上原位生长寡层 LDH 纳米片的方式,成功制备了 PES-LDH 复合膜。分子动力学模拟结果表明,LDH 对于 KOH 具有更高的吸附能,能够有效提升碱负载并延缓碱流失。多孔 PES 基底上生长寡层 LDH 纳米片后,其碱负载量从 58.2% 提升至 203.8% 。如

图 9 所示,在燃料电池性能方面,该复合膜在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下的最大功率密度可达 680.7 mW/cm^2 ,即使温度升高至 $110\text{ }^\circ\text{C}$,仍可维持 455.6 mW/cm^2 的优异输出。此外,在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 A/cm^2 恒电流条件下的耐久性测试中,该膜展现出超过 100 h 的稳定运行能力。除此之外,PES-LDH 复合膜具有良好的重复使用性,在通过

二次碱掺杂后能够实现性能的快速恢复。

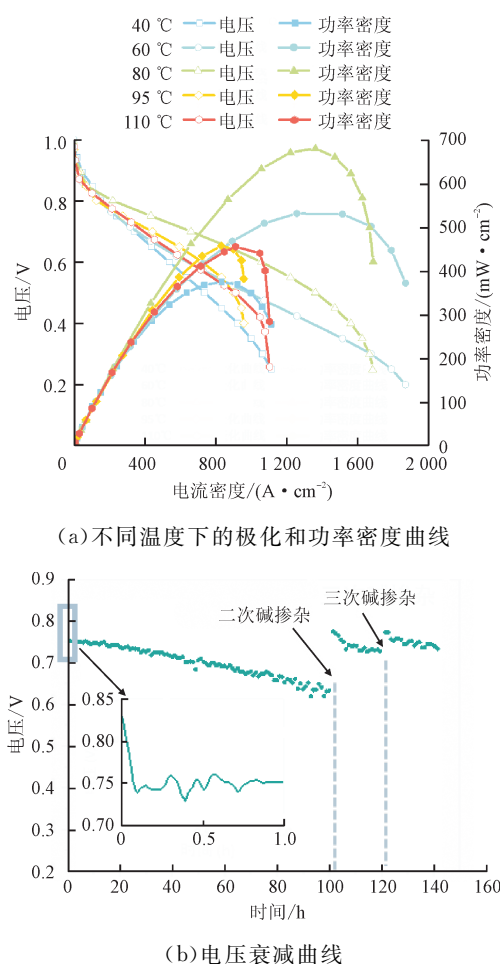


图9 PES-LDH复合膜的燃料电池性能曲线^[77]

Fig. 9 Fuel cell performance curve of PES-LDH composite membrane^[77]

3.2.2 小结

目前,碱掺杂型阴离子交换膜(AEMs)在燃料电池中的性能已取得显著提升,其最大功率密度接近 700 mW/cm^2 ,与多数传统 AEMs 相当。然而,该类膜材料对碱的依赖性较强,在运行过程中因水分子跨膜传输所引发的碱流失问题,严重制约了其长期耐久性。尽管近期研究已实现上百小时稳定运行的突破,通过重新碱掺杂也能够实现性能恢复,但该过程需频繁拆卸燃料电池系统。因此,提升碱负载量、减缓碱流失是保障碱掺杂 AEMs 在燃料电池应用中实现长期高性能运行的关键。

通过提高运行温度降低体系中液态水的含量,进而抑制碱随液态水迁移是一种可行的减缓碱流失的策略。此外,以液体燃料为载体,通过掺杂适量 KOH 作为阳极燃料的碱性直接液体燃料电池(如甲醇、乙醇、乙二醇和甘油等)^[90,95],也已成为研究

热点。该方式不仅提供了电化学反应所需的碱环境,还避免了碱在跨膜传输过程中的大量损耗,为提高 AEMFCs 的运行稳定性提供了新的解决路径。

4 总结与展望

碱掺杂型 AEMs 因其离子传输不依赖阳离子官能团,在强碱性环境下展现出优异的化学稳定性和较高的离子电导率,已在 AEMWEs 和 AEMFCs 应用展现出广阔的应用前景。当前,碱掺杂型 AEMs 在 AEMWEs 研究中进展显著,可在 1.6 V 下达到 1 A/cm^2 的工业级电流密度,并在 2.0 V 电压下普遍达到超过 5 A/cm^2 的高电流密度。在 AEMFCs 中,碱掺杂型 AEMs 的性能亦不断提升,其最大功率密度可达 700 mW/cm^2 ,且运行寿命可提升至数百小时。

然而,碱掺杂型 AEMs 在实际应用中仍面临诸多挑战。在 AEMWEs 中,往往需要采用高浓度 KOH 溶液作为电解液,以保证膜的离子传输性能;为提升膜的离子电导率,AEMs 往往需要具备较高的孔隙率,这会导致潜在的气体交叉问题。在 AEMFCs 中,碱负载量有限和碱保持能力不足仍是限制其长期运行稳定性的关键因素;水分子跨膜传输导致碱迁移的问题仍未根本解决;碱掺杂 AEMs 的离子传输过程仍需要水分子的参与,不像磷酸掺杂型质子交换膜可在高温低湿环境下长期稳定运行。

碱掺杂型 AEMs 的研究尚不成熟,仍需在诸多方向持续深化发展:①系统揭示碱在膜中结合态与游离态的分布和迁移机制,为高保碱性结构设计提供理论指导;②构建多尺度有序结构(如梯度分布、纳米相分离等),实现离子传导通道与气体阻隔路径的协同优化;③拓展常规无机碱之外的新型有机碱体系,如碱性离子液体,以实现高温、低湿条件下的稳定运行,缓解碱液流失问题;④针对无机二维材料,亟需探索合适的成膜方式,从而实现其高沿面离子传导率的高效应用并提升无机材料膜的机械性能。

综上,碱掺杂型阴离子交换膜作为构建高性能、低成本氢能转换装置的关键功能材料,在清洁能源和碳中和战略中展现出广阔的应用潜力。通过多学科交叉融合和一体化协同设计,有望加快其在氢能技术领域的规模化应用进程。

参考文献:

- [1] YUAN Jiahai, KANG Jiangang, ZHAO Changhong, et al. Energy consumption and economic growth: evi-

- dence from China at both aggregated and disaggregated levels [J]. *Energy Economics*, 2008, 30(6): 3077-3094.
- [2] 周睿. 能源消耗、经济增长与 CO₂ 排放量: 基于新兴经济体的实证研究 [J]. *世界经济研究*, 2015(11): 118-126.
ZHOU Rui. Energy consumption, economic growth and CO₂ emission in the new emerging economy [J]. *World Economy Studies*, 2015(11): 118-126.
- [3] 邹洋, 王剑晓, 戴璟, 等. 欧洲能源危机成因、影响与应对措施 [J]. *电力系统自动化*, 2023, 47(17): 1-13.
ZOU Yang, WANG Jianxiao, DAI Jing, et al. Causes, impacts and mitigation measures of European energy crisis [J]. *Automation of Electric Power Systems*, 2023, 47(17): 1-13.
- [4] 滕吉文, 张永谦, 阮小敏. 发展可再生能源和新能源与必须深层次思考的几个科学问题: 非化石能源发展的必由之路 [J]. *地球物理学进展*, 2010, 25(4): 1115-1152.
TENG Jiwen, ZHANG Yongqian, RUAN Xiaomin. Some important scientific problems for development of renewable and new energy: the only way for development of non-fossil energy [J]. *Progress in Geophysics*, 2010, 25(4): 1115-1152.
- [5] 苗安康, 袁越, 吴涵, 等. “双碳”目标下绿色氢能技术发展现状与趋势研究 [J]. *分布式能源*, 2021, 6(4): 15-24.
MIAO Ankang, YUAN Yue, WU Han, et al. Research on development status and trend of green hydrogen energy technologies under targets of carbon peak and carbon neutrality [J]. *Distributed Energy*, 2021, 6(4): 15-24.
- [6] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 国家发展改革委、国家能源局联合印发《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》[EB/OL]. (2022-03-23)[2025-05-21]. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/jd/jd/202203/t20220323_1320045.html.
- [7] 张启媛, 王宏起, 杨仲基, 等. 政策耦合协同路径对创新绩效的影响研究: 以我国氢能产业为例 [J]. *科学学研究*, 2026, 44(3): 586-598.
ZHANG Qiyuan, WANG Hongqi, YANG Zhongji, et al. Research on the impact of policy coupling synergy paths on innovation performance: a case study of China's hydrogen energy industry [J]. *Studies in Science of Science*, 2026, 44(3): 586-598.
- [8] 黄丽丽, 宋碧桑, 王鸿, 等. 氢电耦合的应用场景、发展现状与挑战分析 [J]. *中国资源综合利用*, 2024, 42(6): 129-133.
HUANG Lili, SONG Bisang, WANG Hong, et al. Analysis of application scenarios, development status, and challenges of hydrogen electric coupling [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2024, 42(6): 129-133.
- [9] 张盛, 郑津洋, 戴剑锋, 等. 可再生能源大规模制氢及储氢系统研究进展 [J]. *太阳能学报*, 2024, 45(1): 457-465.
ZHANG Sheng, ZHENG Jinyang, DAI Jianfeng, et al. Research progress on renewable energy system coupled with large-scale hydrogen production and storage [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2024, 45(1): 457-465.
- [10] 冯作全, 刘晨荣, 郭晨阳, 等. 离网型氢电耦合储能系统设计与仿真分析 [J]. *能源工程*, 2024, 44(4): 20-25.
FENG Zuoquan, LIU Chenrong, GUO Chenyang, et al. Design and simulation analysis of off-grid hydrogen-electric coupling energy storage system [J]. *Energy Engineering*, 2024, 44(4): 20-25.
- [11] 解蒙. Power-Gas-Power 可再生能源氢电耦合系统核心工艺设计 [J]. *电气应用*, 2024, 43(10): 75-84.
XIE Meng. Core process design of power-gas-power renewable energy hydrogen electric coupling system [J]. *Electrotechnical Application*, 2024, 43(10): 75-84.
- [12] 宋鹏飞, 侯建国, 王秀林. 可再生能源氢储能与氢转化利用技术及发展模式分析 [J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2022, 47(3): 26-32.
SONG Pengfei, HOU Jianguo, WANG Xiulin. Analysis of hydrogen energy storage for renewables and hydrogen conversion technology and development model [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2022, 47(3): 26-32.
- [13] 童鑫, 熊哲, 高新宇, 等. 质子交换膜燃料电池研究现状及发展 [J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(9): 3243-3258.
TONG Xin, XIONG Zhe, GAO Xinyu, et al. Research status and development of proton exchange membrane fuel cell [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(9): 3243-3258.
- [14] 贾双珠, 李会勇, 李长安, 等. 质子交换膜燃料电池关键材料的研究现状与进展 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(2): 6-10.
JIA Shuangzhu, LI Huiyong, LI Changan, et al. Research status and development of key material for proton exchange membrane fuel cells [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(2): 6-10.
- [15] LEI Huiyu, YANG Xiaohua, CHEN Zhangsen, et al. Multiscale understanding of anion exchange membrane fuel cells: mechanisms, electrocatalysts, polymers,

- and cell management [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(8): 2410106.
- [16] ZHANG Fan, ZU Bingfeng, WANG Bowen, et al. Developing long-durability proton-exchange membrane fuel cells [J]. *Joule*, 2025, 9(3): 101853.
- [17] GOHIL J M, DUTTA K. Structures and properties of polymers in ion exchange membranes for hydrogen generation by water electrolysis [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(12): 4598-4615.
- [18] 温昶, 张博涵, 王雅钦, 等. 高效质子交换膜电解水制氢技术研究进展 [J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2023, 51(1): 111-122.
- WEN Chang, ZHANG Bohan, WANG Yaqin, et al. Research progress of high efficiency proton exchange membrane water electrolysis technology [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 51(1): 111-122.
- [19] 邢学奇, 宋鹏翔, 申爱景, 等. 电解水制氢用阴离子交换膜研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(11): 3856-3870.
- XING Xueqi, SONG Pengxiang, SHEN Aijing, et al. Recent progress of anion exchange membrane for hydrogen production via water electrolysis [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(11): 3856-3870.
- [20] QU Erli, HAO Xiaofeng, XIAO Min, et al. Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells: challenges and perspectives [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 533: 231386.
- [21] YANG Yaxiong, LI Peng, ZHENG Xiaobo, et al. Anion-exchange membrane water electrolyzers and fuel cells [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(23): 9620-9693.
- [22] WOONG RYOO G, HWA PARK S, CHANG KWON K, et al. Towards high-performance and robust anion exchange membranes (AEMs) for water electrolysis: super-acid-catalyzed synthesis of AEMs [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 93: 478-510.
- [23] HYUN J, KIM H T. Powering the hydrogen future: current status and challenges of anion exchange membrane fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(12): 5633-5662.
- [24] 李佳纯, 韩晨光, 胡超, 等. 电解水制氢以及氢燃料电池用聚电解质阴离子交换膜的研究进展 [J]. *分子通报*, 2024, 37(9): 1210-1221.
- LI Jiachun, HAN Chenguang, HU Chao, et al. Research progress of hydrogen production from water electrolysis of polyelectrolyte anion exchange membrane and fuel cell [J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 37(9): 1210-1221.
- [25] CHEN Nanjun, LEE Y M. Anion exchange polyelectrolytes for membranes and ionomers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 113: 101345.
- [26] MARX D, CHANDRA A, TUCKERMAN M E. Aqueous basic solutions: hydroxide solvation, structural diffusion, and comparison to the hydrated proton [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2174-2216.
- [27] DONG Dengpan, ZHANG Weiwei, VAN DUIN A C T, et al. Grotthuss versus vehicular transport of hydroxide in anion-exchange membranes: insight from combined reactive and nonreactive molecular simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(4): 825-829.
- [28] PELTIER C R, YOU Wei, VOLCANJK D F, et al. Quaternary ammonium-functionalized polyethylene-based anion exchange membranes: balancing performance and stability [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(5): 2365-2372.
- [29] 崔福军, 刘勇, 张扬, 等. 柔性含醚季磷侧链聚阴离子交换膜研究 [J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(2): 16-24.
- CUI Fujun, LIU Yong, ZHANG Yang, et al. Flexible ether bond quaternary phosphonium side chain based polysulfone anion exchange membrane [J]. *Membrane Science and Technology*, 2022, 42(2): 16-24.
- [30] WANG Chenyi, TAO Zhengwang, ZHAO Xiaoyan, et al. Poly(aryl ether nitrile)s containing flexible side-chain-type quaternary phosphonium cations as anion exchange membranes [J]. *Science China Materials*, 2020, 63(4): 533-543.
- [31] SHERAZI T A, ZAHOOOR S, RAZA R, et al. Guanidine functionalized radiation induced grafted anion-exchange membranes for solid alkaline fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(1): 786-796.
- [32] 邸慧双, 崔珺, 可春钰, 等. Guanidine 分子在燃料电池用阴离子交换膜中的应用 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(7): 172-178.
- DI Huishuang, CUI Jun, KE Chunyu, et al. Application of guanidine molecules in anion exchange membrane for fuel cell [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(7): 172-178.
- [33] ZHANG Feng, HE Xiaohui, CHENG Changwen, et al. Bis-imidazolium functionalized self-crosslinking block polynorbornene anion exchange membrane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020,

- 45(23): 13090-13100.
- [34] 袁文森, 李杏杏, 祝缓缓, 等. 基于双核咪唑盐阴离子交换膜的制备与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1): 35-40.
- YUAN Wensen, LI Xingxing, ZHU Huanhuan, et al. Synthesis and characterization of anion exchange membrane based on binuclear imidazolium salt [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(1): 35-40.
- [35] GOTTESFELD S, DEKEL D R, PAGE M, et al. Anion exchange membrane fuel cells: current status and remaining challenges [J]. Journal of Power Sources, 2018, 375: 170-184.
- [36] HU Xu, HU Bin, NIU Chengyuan, et al. An operationally broadened alkaline water electrolyser enabled by highly stable poly(oxindole biphenylene) ion-solvating membranes [J]. Nature Energy, 2024, 9(4): 401-410.
- [37] KRAGLUND M R, CARMO M, SCHILLER G, et al. Ion-solvating membranes as a new approach towards high rate alkaline electrolyzers [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(11): 3313-3318.
- [38] HENKENSMEIER D, CHO W C, JANNASCH P, et al. Separators and membranes for advanced alkaline water electrolysis [J]. Chemical Reviews, 2024, 124(10): 6393-6443.
- [39] VOGEL H, MARVEL C S. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers [J]. Journal of Polymer Science, 1961, 50(154): 511-539.
- [40] ARAYA S S, ZHOU Fan, LISO V, et al. A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(46): 21310-21344.
- [41] WU Q X, PAN Z F, AN L. Recent advances in alkali-doped polybenzimidazole membranes for fuel cell applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 89: 168-183.
- [42] XING B, SAVADOGO O. Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI) [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(10): 697-702.
- [43] HOU Hongying, SUN Gongquan, HE Ronghuan, et al. Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2008, 182(1): 95-99.
- [44] ZENG L, ZHAO T S, AN L, et al. Physicochemical properties of alkaline doped polybenzimidazole membranes for anion exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 493: 340-348.
- [45] HOU Hongying, WANG Suli, JIANG Qian, et al. Durability study of KOH doped polybenzimidazole membrane for air-breathing alkaline direct ethanol fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(6): 3244-3248.
- [46] GUPTA A, SAKTHIVEL T, SEAL S. Recent development in 2D materials beyond graphene [J]. Progress in Materials Science, 2015, 73: 44-126.
- [47] SUN Pengzhan, MA Renzhi, SASAKI T. Recent progress on exploring exceptionally high and anisotropic H^+/OH^- ion conduction in two-dimensional materials [J]. Chemical Science, 2018, 9(1): 33-43.
- [48] GEORGAKILAS V, TIWARI J N, KEMP K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(9): 5464-5519.
- [49] NAUMAN JAVED R M, AL-OTHMAN A, TAWALBEH M, et al. Recent developments in graphene and graphene oxide materials for polymer electrolyte membrane fuel cells applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 168: 112836.
- [50] ZHANG Lei, LIU Zhuo, YANG Chenxing, et al. Conduction mechanism in graphene oxide membranes with varied water content: from proton hopping dominant to ion diffusion dominant [J]. ACS Nano, 2022, 16(9): 13771-13782.
- [51] FUKUDA M, ISLAMM S, SHUDO Y, et al. Ion conduction switching between H^+ and OH^- induced by pH in graphene oxide [J]. Chemical Communications, 2020, 56(31): 4364-4367.
- [52] BAYER T, CUNNING B V, SELYANCHYN R, et al. Alkaline anion exchange membranes based on KOH-treated multilayer graphene oxide [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 508: 51-61.
- [53] SUN Pengzhan, CHEN Fashen, ZHOU Wei, et al. Superionic conduction along ordered hydroxyl networks in molecular-thin nanosheets [J]. Materials Horizons, 2019, 6(10): 2087-2093.
- [54] SUN Pengzhan, MA Renzhi, BAI Xueyin, et al. Single-layer nanosheets with exceptionally high and anisotropic hydroxyl ion conductivity [J]. Science Advances, 2017, 3(4): e1602629.
- [55] SHI Le, YING Zhixuan, XU Ao, et al. Unraveling the hydroxide ion transportation mechanism along the surface of two-dimensional layered double hydroxide nanosheets [J]. The Journal of Physical Chemistry: C, 2021, 125(2): 1240-1248.

- [56] JHENG L C, HSU S L C, LIN Biyun, et al. Quaternized polybenzimidazoles with imidazolium cation moieties for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 460: 160-170.
- [57] WANG Yindong, YING Zhixuan, LIU Meijuan, et al. High-temperature inorganic anion exchange membranes based on layered double hydroxides for anion exchange membrane fuel cell applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 695: 122453.
- [58] AN L, ZHAO T S, WU Q X, et al. Comparison of different types of membrane in alkaline direct ethanol fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(19): 14536-14542.
- [59] HU Xu, LIU Minghui, HUANG Yingda, et al. Sulfonate-functionalized polybenzimidazole as ion-solvating membrane toward high-performance alkaline water electrolysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 663: 121005.
- [60] ZARRIN H, JIANG Gaopeng, LAM G Y Y, et al. High performance porous polybenzimidazole membrane for alkaline fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(32): 18405-18415.
- [61] ZENG Lin, ZHAO T S, AN Liang, et al. A high-performance sandwiched-porous polybenzimidazole membrane with enhanced alkaline retention for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(9): 2768-2774.
- [62] AN Liang, ZHAO Ts, LI Yinshi, et al. Charge carriers in alkaline direct oxidation fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(6): 7536-7538.
- [63] WANG Ed, ZHAO T S, YANG W W. Poly (vinyl alcohol)/3-(trimethylammonium) propyl-functionalized silica hybrid membranes for alkaline direct ethanol fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(5): 2183-2189.
- [64] SIPOS P M, HEFTER G, MAY P M. Viscosities and densities of highly concentrated aqueous MOH solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$) at 25.0 °C [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2000, 45(4): 613-617.
- [65] ALAM A, PARK C, LEE J, et al. Comparative analysis of performance of alkaline water electrolyzer by using porous separator and ion-solvating polybenzimidazole membrane [J]. *Renewable Energy*, 2020, 166: 222-233.
- [66] LUO Hongze, VAIVARS G, AGBOOLA B, et al. Anion exchange membrane based on alkali doped poly (2,5-benzimidazole) for fuel cell [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 208: 52-55.
- [67] VEGA J A, CHARTIER C, MUSTAIN W E. Effect of hydroxide and carbonate alkaline media on anion exchange membranes [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7176-7180.
- [68] AILI D, HANSEN M K, RENZAHO R F, et al. Heterogeneous anion conducting membranes based on linear and crosslinked KOH doped polybenzimidazole for alkaline water electrolysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 447: 424-432.
- [69] LI Qingfeng, HE Ronghuan, BERG R W, et al. Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 168(1/2): 177-185.
- [70] LEE M T. Designing anion exchange membranes with enhanced hydroxide ion conductivity by mesoscale simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2020, 124(8): 4470-4482.
- [71] HAN K W, KO K H, ABU-HAKMEH K, et al. Molecular dynamics simulation study of a polysulfone-based anion exchange membrane in comparison with the proton exchange membrane [J]. *Journal of Physical Chemistry: C*, 2014, 118(24): 12577-12587.
- [72] HERRANZ D, ESCUDERO-CID R, MONTIEL M, et al. Poly (vinyl alcohol) and poly (benzimidazole) blend membranes for high performance alkaline direct ethanol fuel cells [J]. *Renewable Energy*, 2018, 127: 883-895.
- [73] DIAZ L A, COPPOLA R E, ABUIN G C, et al. Alkali-doped polyvinyl alcohol: polybenzimidazole membranes for alkaline water electrolysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 535: 45-55.
- [74] MAEGAWA K, HIKIMA K, TAN W K, et al. Enhancing water uptake and hydroxide ion conductivity of alkali fuel cell electrolyte membrane by layered double hydroxide [J]. *Solid State Ionics*, 2022, 385: 116021.
- [75] YU B C, WANG Yichun, LU H C, et al. Hydroxide-ion selective electrolytes based on a polybenzimidazole/graphene oxide composite membrane [J]. *Energy*, 2017, 134: 802-812.
- [76] XIAN Fang, JIA Lulu, SUGAHARA Y, et al. Constructing fast transmembrane pathways in a layered double hydroxide nanosheets/nanoparticles composite film for an inorganic anion-exchange membrane [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(45): 51212-51221.
- [77] WANG Yindong, LIU Wei, SHANG Shu, et al. An LDH-enhanced porous polyethersulfone membrane

- doped with alkali for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Materials Horizons*, 2025, 12(18): 7570-7579.
- [78] DIAZ L A, HNÁT J, HEREDIA N, et al. Alkali doped poly (2,5-benzimidazole) membrane for alkaline water electrolysis: characterization and performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 312: 128-136.
- [79] HUANG Zequan, ZHU Danyi, MA Mingjie, et al. Highly efficient and durable water electrolysis at high KOH concentration enabled by cationic group-free ion solvating membranes in free-standing gel form [J]. *Small*, 2025, 21(4): 2408159.
- [80] LEE J Y, CHOI Y B, LEE H J, et al. Optimized structure of asymmetric polybenzimidazole membranes to improve anion exchange membrane water electrolysis performance [J]. *Materials Today Energy*, 2025, 48: 101755.
- [81] LI Tiantian, SONG Xiangju, ZHANG Yajing, et al. Tailoring long-range ordered nanochannels in Nafion intercalated GO membrane for improved proton conduction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 724: 123946.
- [82] XIAO Wei, LUO Xi, ZHOU Yongnan, et al. Poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) ion-solvating membrane with NiFe-LDH for high-performance alkaline water electrolysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 366: 132769.
- [83] LIU Xiang, WEI Hongsen, ZHANG Ailing, et al. PPD cross-linked GO/WG anion exchange membrane with adjustable nanochannels [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 112: 31-44.
- [84] LIU Xiang, ZHANG Ailing, YU Hao, et al. 3 nm-sized porous graphene-based anion exchange membranes for efficient and stable water electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 96: 829-840.
- [85] PISMENSKAYA N, SARAPULOVA V, NEVAKSHENOVA E, et al. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions [J]. *Membranes*, 2019, 9(12): 170.
- [86] CHEN Rong, HUNG S F, ZHOU Daojin, et al. Layered structure causes bulk NiFe layered double hydroxide unstable in alkaline oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(41): 1903909.
- [87] ROY CHOWDHURY P, MEDHI H, BHATTACHARYYA K G, et al. Recent progress in the design and functionalization strategies of transition metal-based layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution reaction: a critical review [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 483: 215083.
- [88] PENG Lishan, YANG Na, YANG Yuqi, et al. Atomic cation-vacancy engineering of NiFe-layered double hydroxides for improved activity and stability towards the oxygen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(46): 24612-24619.
- [89] ZHANG Jingfang, LIU Jieyu, XI Lifei, et al. Single-atom Au/NiFe layered double hydroxide electrocatalyst: probing the origin of activity for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11): 3876-3879.
- [90] TADANAGA K, FURUKAWA Y, HAYASHI A, et al. Direct ethanol fuel cell using hydrotalcite clay as a hydroxide ion conductive electrolyte [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(39): 4401-4404.
- [91] ZENG L, ZHAO T S. Integrated inorganic membrane electrode assembly with layered double hydroxides as ionic conductors for anion exchange membrane water electrolysis [J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 110-118.
- [92] WAN Lei, PANG Maobin, LE Junfa, et al. Oriented intergrowth of the catalyst layer in membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7956.
- [93] WAN Lei, XU Ziang, WANG Baoguo. Green preparation of highly alkali-resistant PTFE composite membranes for advanced alkaline water electrolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131340.
- [94] LIU Yizhe, XU Li, ZHANG Jian, et al. A rolling strategy for layered double hydroxide membrane to boost alkaline water electrolysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 720: 123778.
- [95] LUFRANO E, SIMARI C, LO VECCHIO C, et al. Barrier properties of sulfonated polysulfone/layered double hydroxides nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell operating at high methanol concentrations [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(40): 20647-20658.

(编辑 李慧敏)