

·综述·

## 无醚聚芳基阴离子交换膜研究进展

麻智圣 韩 冲 郭 佳 董海舰 翟鹏辉 龙 志\* 任艳蓉\* 丁 涛\*

(河南大学化学与分子科学学院 开封 475004)

**摘要:** 阴离子交换膜水电解技术作为一种新兴的清洁能源转化方式,以其设备成本低、运行效率高等优势,被视为最具发展前景的水电解技术之一。阴离子交换膜(AEM)作为该技术的核心组件,其结构与性能直接影响电解槽的长期运行稳定性与效率。其中无醚聚芳基AEMs因其主链中不含易水解的醚键,在碱性工作环境中展现出优异的化学稳定性与耐久性,成为当前的研究热点。本文系统综述了无醚聚芳基AEMs的研究进展:首先介绍AEMs的基本结构组成与功能机制,其次分析不同聚合物主链类型对其微观结构与性能的影响,重点探讨多种阳离子基团设计策略及其传导机理,并对当前主流的膜制备方法进行归纳总结。此外,文中还对复合型阴离子交换膜的研究现状进行了概述。本文旨在为阴离子交换膜材料的进一步优化设计与性能提升提供参考。

**关键词:** 阴离子交换膜; 无醚聚芳基; 阳离子基团; 传导机制; 制备方法

## Research Progress in Ether-free Polyaryl Anion Exchange Membranes

MA Zhi-sheng, HAN Chong, GUO Jia, DONG Hai-jian, ZHAI Peng-hui,  
LONG Zhi\*, REN Yan-rong\*, DING Tao\*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475004)

**Abstract:** Anion exchange membrane water electrolysis, as an emerging clean energy conversion technology, is considered one of the most promising water electrolysis technologies due to its advantages such as low equipment cost and high operational efficiency. As the core component of this technology, the structure and properties of the anion exchange membrane (AEM) directly affect the long-term operational stability and efficiency of the electrolyzer. AEMs among these, ether-free polyaryl AEMs have emerged as a current research hotspot due to their excellent chemical stability and durability in alkaline operating environments, attributed to the absence of hydrolytically susceptible ether linkages in their polymer backbones. This review systematically reviews the research progress on ether-free polyaryl AEMs: first, the basic structural composition and functional mechanisms of AEMs are introduced; second, the influence of different polymer backbone types on their microstructure and properties is analyzed; third, various design strategies for cation groups and their conduction mechanisms are discussed in detail, followed by a summary of current mainstream membrane fabrication methods. Additionally, an overview of the current research status of composite anion exchange membranes is provided. This review aims to serve as a reference for the further optimization and performance enhancement of anion exchange membrane materials.

**Keywords:** Anion exchange membrane; Ether-free polyaryl; Cationic group; Conduction mechanism; Fabrication method

河南大学高分子研究专辑; 2026-02-04 收稿, 2026-04-09 录用, 2026-06-22 网络出版

\* 通信联系人: 龙志, E-mail: longzhi@henu.edu.cn; 任艳蓉, E-mail: renyr@henu.edu.cn; 丁涛, E-mail: dingtao@henu.edu.cn  
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.060

引用: 麻智圣, 韩冲, 郭佳, 董海舰, 翟鹏辉, 龙志, 任艳蓉, 丁涛. 无醚聚芳基阴离子交换膜研究进展. 高分子通报, 2026, 39(7), 1045–1062.

Citation: Ma, Z. S.; Han, C.; Guo, J.; Dong, H. J.; Zhai, P. H.; Long, Z.; Ren, Y. R.; Ding, T. Research progress in ether-free polyaryl anion exchange membranes. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(7), 1045–1062.

随着全球化石燃料的日益枯竭以及环境污染问题的加剧, 发展清洁可再生能源已成为全球共识<sup>[1]</sup>。氢能因其来源广泛、能量密度高<sup>[2]</sup>、燃烧产物仅为水等优势<sup>[3]</sup>, 被视为21世纪最具潜力的清洁能源载体之一。在氢能产业链中, 高效、低成本的制氢技术是关键环节, 目前主流的水电解制氢技术主要包括碱性水电解(ALK)<sup>[4]</sup>、质子交换膜水电解(PEMWE)<sup>[5]</sup>以及阴离子交换膜水电解(AEMWE)。其中, PEMWE虽然效率高、响应快, 但其依赖贵金属催化剂, 导致成本居高不下, 制约了其大规模应用<sup>[6]</sup>。而AEMWE技术通过在弱碱性条件下运行<sup>[7]</sup>, 允许使用非贵金属催化剂, 在降低成本的同时仍可达到较高电流密度, 因而成为当前的研究热点。

阴离子交换膜(AEM)作为AEMWE的核心组件, 承担着三大关键功能: 选择性传导氢氧根离子以构建离子传输通道、隔离氢气与氧气产物避免安全风险、耐受碱性工作环境以保证长期稳定性<sup>[8]</sup>。其离子传导效率、化学稳定性、机械性能等核心指标直接决定AEMWE的电解效率、运行寿命与成本, 是制约氢能大规模应用的核心瓶颈之一<sup>[9]</sup>, 因此开发高性能AEM已成为氢能技术突破的关键课题。其中, 无醚聚芳基AEM因主链不含易被OH<sup>-</sup>攻击降解的醚键, 具备优异的碱性稳定性<sup>[10]</sup>, 可满足AEMWE长期运行需求, 成为当前AEM研究的热点方向。

本文将系统综述无醚聚芳基AEM的研究进展。首先分析其基本结构组成与功能机制; 其次, 探讨不同主链设计(如线性、支化、交联)与拓扑结构改性对其离子电导率、机械强度和尺寸稳定性的影响。进而探讨不同阳离子基团(如季铵盐、N-螺环阳离子、奎宁环镱阳离子、金属阳离子等)的结构特性与膜离子传输性能、碱性稳定性的构效关系, 并揭示其OH<sup>-</sup>传输原理(如微相分离形成连续离子通道、氢键网络辅助离子迁移等); 随后总结无醚聚芳基AEM的主要制备方法及其工艺特点; 最后, 总结复合膜(如有机-无机杂化、互穿网络结构等)策略对综合性能的提升效果, 并对该领域的未来发展方向进行展望。

## 1 阴离子交换膜结构

阴离子交换膜是一种具有离子选择性的固态聚合物隔膜, 其核心功能是实现阴离子高效率定向传导<sup>[11]</sup>, 并有效阻隔阳离子传导与气体分子的渗透, 该功能源于其独特的微纳结构: 一方面, 稳定的疏水性聚合物骨架赋予其优异的尺寸稳定性和力学强度; 另一方面, 通过化学键连接在骨架上的亲水性阳离子官能团, 通过静电作用吸附水分子构建出连续的阴离子传输通道<sup>[12]</sup>。这种通过亲/疏水微相分离形成的纳米级离子通道, 使其成为碱性离子交换膜燃料电池、电解池等氢电转换器件的核心组件。

### 1.1 无醚聚芳基阴离子交换膜骨架

阴离子交换膜的性能与其聚合物骨架的化学结构密切相关, 如机械性能、耐碱性、热稳定性。早期广泛研究的聚芳醚类聚合物, 如聚苯醚<sup>[13]</sup>、聚砜<sup>[14]</sup>及聚醚醚酮<sup>[15]</sup>等, 其骨架中的醚键和苄基位点在强碱工作环境下, 易遭受氢氧根离子的亲核攻击, 从而导致聚合物骨架降解<sup>[16]</sup>, 制约了阴离子交换膜的化学稳定性。基于此, 阴离子交换膜骨架结构主要研究无醚聚芳基材料, 通过设计巧妙地规避了碱敏感的芳基醚键和苄基位点, 同时将高稳定性的阳离子基团嵌入聚合物主链, 从而极大地提升了材料的碱性稳定性<sup>[17]</sup>。这为开发长效稳定的阴离子交换膜提供了关键的材料设计思路。除化学稳定性外, 聚合物骨架结构对电导率、耐溶胀性、机械强度等性能有影响。根据拓扑结构, 聚合物骨架可分为线性、支化和交联3类。

#### 1.1.1 线性结构

线性结构阴离子交换膜的聚合物主链呈一维长链状, 链间主要通过物理缠结和范德华力维系, 而非三维共价交联网络。这种拓扑结构赋予其易于合成和溶液加工的显著优势。然而, 其缺点同样突出: 缺乏共价交联的刚性束缚, 导致膜在水合状态下易发生过度吸水溶胀<sup>[18]</sup>, 进而使得机械强度显著下降, 影响尺寸稳定性与耐久性。为了克服这些固有缺陷, 研究者们致力于对线性骨架

进行结构优化。通过在聚合物主链中引入亲疏水结构单元与大体积刚性基团(图1), 形成有效的协同增强机制。

在刚性聚合物骨架上, 通过引入带有疏水间隔基的阳离子基团, 是构建高性能AEM的有效策略。该设计能显著驱动微相分离, 促使亲水区域聚集形成连通的纳米离子通道, 其内部构建了密集的氢键网络, 为氢氧根离子提供高效传导路径, 显著提升了电导率。同时, 刚性的疏水主链与良好的微相分离结构能有效抑制膜的过度溶胀, 共同保障了其优异的尺寸稳定性。例如: Lee课题组<sup>[19]</sup>基于聚(苄基-芳基吡啶)的基础上系统性地研究了不同长度的疏水烷基链段对结构性能的影响<sup>[20]</sup>。结果表明, 短链型聚芳基吡啶膜不仅有效地提升了离子传导性能, 还兼具优异的机械性能与碱性稳定性。但短链型膜的不足也较为明显, 主要表现在较高的吸水溶胀率以及相对较大的氢气渗透率。基于此策略的长链型膜, 在维度稳定性与气体密封性上表现突出, 随着烷基链段增长, 膜材料氢气渗透率显著降低。但其短板是离子传导性能较弱, 以及分子量受限导致的机械性能不佳问题; Kim课题组<sup>[21]</sup>成功制备了一种不含芳基醚键的聚苄基阴离子交换膜, 其独特的侧链型季铵基团与主链烷基间隔基协同作用, 在保证优异机械性能和成膜性的同时, 实现了高离子电导率(80 °C下137.0 mS·cm<sup>-1</sup>)、卓越的碱稳定性(80 °C 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH中720 h保持稳定)以及突出的电解性能(70 °C、2.0 V时达1.53 A·cm<sup>-2</sup>), 彰显了该分子设计策略在制备高性能、长寿命AEM方面的巨大潜力; Sun课题组<sup>[22]</sup>在聚芳基吡啶膜的基础上, 创新性地引入了二苯并噻吩单元。该单元中的硫原子可与聚合物链中的氢原子形成分子内硫-氢非共价相互作用, 从而在显著提升离子电导率((182±28) mS·cm<sup>-1</sup>)的同时, 也有效增强了碱性稳定性。大体积刚性结构(如螺环、卡宾体等)

则通过其强大的空间位阻效应, 一方面限制了聚合物链的热运动, 提升了膜的玻璃化转变温度与机械强度; 另一方面, 其刚性可以抑制溶胀过程中水合离子簇的扩张, 维持膜的尺寸稳定性。例如, Yang等<sup>[23]</sup>通过引入具有大自由体积的2,2'-二溴-9,9'-螺双芴(DB-SPBF), 形成明显的相分离形貌, 极大程度地降低离子传输阻碍, 有效地提高了机械稳定性和尺寸稳定性。

综上所述, 线性聚合物骨架为AEMs提供了优异的加工基础和离子传导潜力, 但其固有的尺寸稳定性差与化学-机械稳定性不足等问题, 严重制约了其在长期、苛刻工况下的商业化应用。其中, 支化结构阴离子交换膜通过其内在的三维空间阻遏作用, 为同时提升膜的稳定性和导电性提供了新的解决路径。为了克服这些瓶颈, 研究者们将目光投向了具有更复杂拓扑结构的聚合物设计。

#### 1.1.2 支化结构

支化阴离子交换膜的核心特征, 源于其聚合物骨架独特的支化拓扑结构。该结构通过在合成阶段引入多反应位点单体单元(反应位点≥3)构建, 可在基本维持聚合物优异溶解性的前提下, 通过增加分子链间的共价连接点, 显著强化聚合物骨架的机械稳定性<sup>[24]</sup>。通过在聚合物主链中引入少量的支化单元已被证明可有效地提升其微相结构的构建。

刚性支链的引入赋予了线性AEMs两大关键特性: 一是抑制链堆叠, 从而形成密度较高的微孔结构, 二是其自身充当了一个可抑制过度溶胀的内在支化网络<sup>[25]</sup>, 这两方面共同促进了更明显的亲水-疏水微相分离, 在提升膜吸水能力的同时维持良好的尺寸稳定性, 从而构建出高效连续的离子传输通道, 显著提高膜的电导率<sup>[26]</sup>。这种支化设计能在不大幅牺牲加工性能的基础上, 有效提升膜材料的尺寸稳定性与力学强度, 实现性

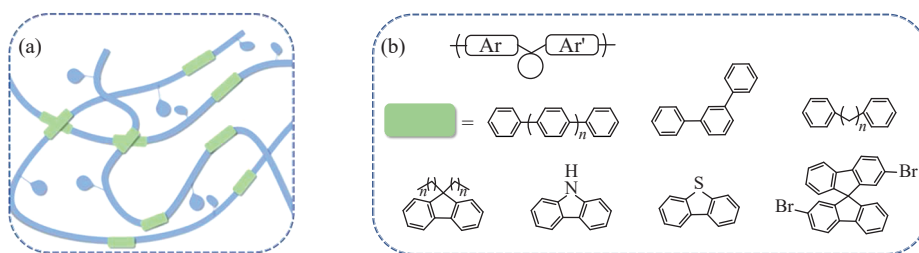


图1 (a)线性阴离子交换膜结构示意图;(b)疏水链段基团

Figure 1 (a) Schematic diagram of the structure of a linear anion exchange membrane; (b) Hydrophobic chain segment group

能与加工性的平衡。Zhang等<sup>[27]</sup>通过在分子骨架中引入大体积的四苯基甲烷单元,巧妙地抑制了聚合物链的紧密堆积。这一设计成功制备了一种兼具高离子电导率( $142.71\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )与高耐碱性( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$   $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 3000 h,膜的离子电导率保留率为86.45%)的碱性阴离子交换膜。得益于由此形成的刚性支化结构,该膜展现出优异的尺寸稳定性与化学稳定性,在150 h持续运行中性能衰减可忽略,为高性能燃料电池用AEM的设计提供了关键见解;针对AEM在强碱条件下稳定

性与传导性难以兼顾的挑战,Xu等<sup>[28]</sup>设计了一类具有支化与微孔结构的奎宁环基AEM(图2)。研究指出,具有最刚性结构的PTPQ-Trip膜是该系列的典范,其耐碱性尤为突出(在 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH中>3000 h)。基于此膜组装的AEMWE电解槽,在采用无铂族金属催化剂的前提下,实现了 $2.8\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (@  $2.0\text{ V}$ ,  $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH)的高效制氢,并具备长达1200 h ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )的优异运行稳定性,为刚性支化微孔结构AEM的实用化提供了强有力的证据。Yang等<sup>[29]</sup>创新性引入一种

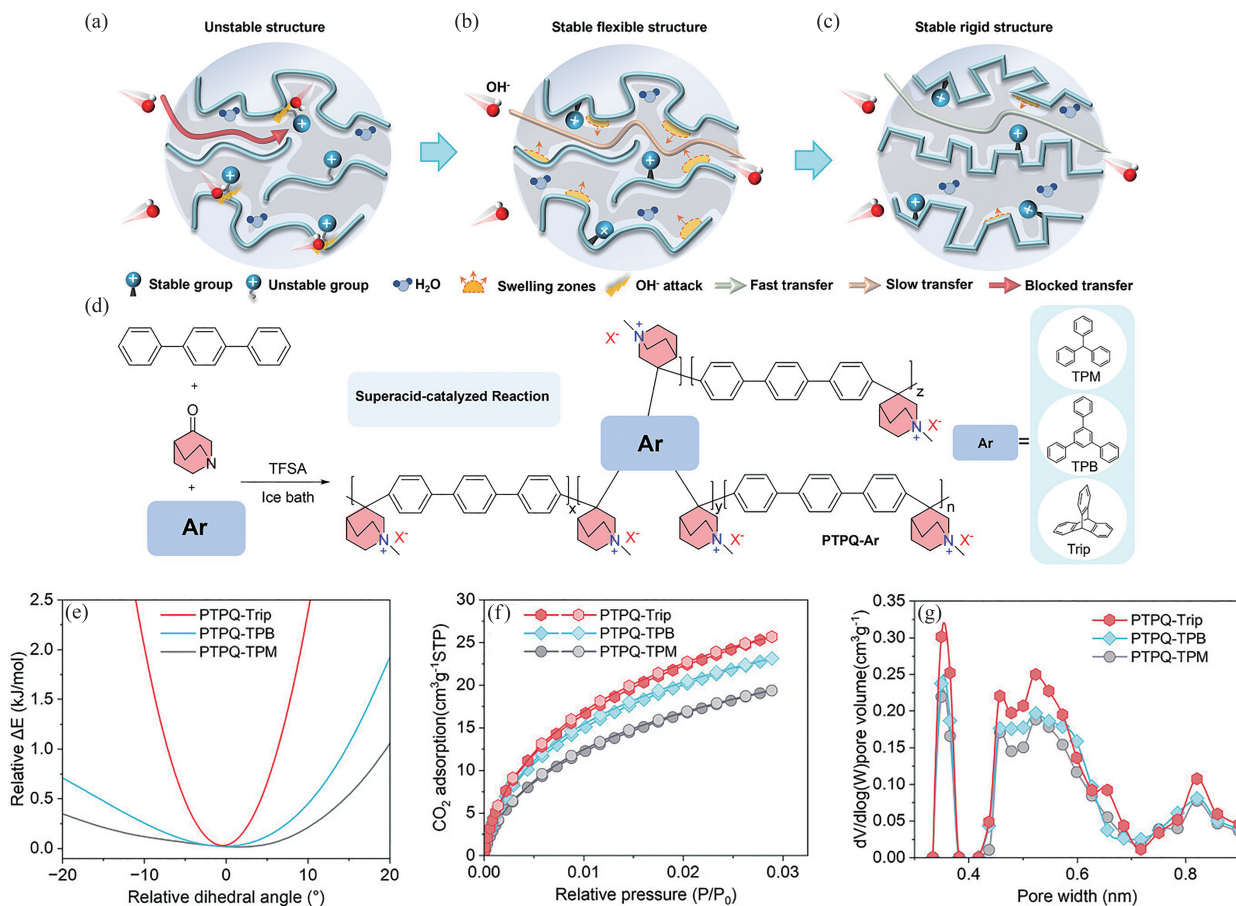


**图2** AEM的设计:(a)碱性溶液中AEM官能团发生的降解过程;(b)耐碱性AEM中存在的柔性 $\text{OH}^-$ 传输通道;(c)本文提出的具有构型稳定型 $\text{OH}^-$ 传输通道的耐碱性AEM。(d)基于奎宁环鎓盐、具有不同链刚性的支化型AEM的合成路线。TPM指三蝶烯基单体,TPB为1,3,5-三苯基苯,Trip代表三蝶烯。(e)所设计AEM中支化单元的旋转能随二面角的变化曲线;(f)合成所得AEM的 $\text{CO}_2$ 吸附-脱附等温线;(g)基于 $\text{CO}_2$ 吸附等温线、采用密度泛函理论(DFT)计算得到的孔径分布曲线<sup>[28]</sup>(2026 John Wiley and Sons 版权许可)

**Figure 2** Design of an AEM: (a) the degradation of the functional groups of AEMs that occurs in alkaline solutions; (b) the flexible  $\text{OH}^-$  transport channels present in alkaline-resistant AEMs; and (c) the proposed alkaline-resistant AEMs featuring shape-persistent  $\text{OH}^-$  transport channels. (d) Synthesis of quinuclidinium-based and branched AEMs with varying chain rigidity. TPM refers to TPM, TPB denotes 1, 3, 5-triphenylbenzene, and Trip stands for triptycene. (e) Calculated rotational energy versus the dihedral angle of the branching units in the designed AEMs. (f)  $\text{CO}_2$  adsorption and desorption isotherms of the synthesized AEMs and (g) pore size distribution profiles derived from  $\text{CO}_2$  sorption isotherms using density functional theory (DFT) calculations (Reproduced with permission from Ref. [28]; Copyright (2026) John Wiley and Sons)

具有强氢键受体的三嗪环, 并成功构建一种具有强动态氢键网络的AEM, 巧妙地统一了高导电性与高稳定性这两个以往难以兼得的特性, 成功制备了综合性能领先的AEM, 并在水电解中展现出接近商业化的性能。这项工作凸显了将动态非共价相互作用(如氢键)融入共价聚合物骨架这一设计理念的前沿性与有效性。Tang等<sup>[30]</sup>系统研究了线性结构以及不同支化结构对膜性能的影响, 证明通过引入低转动自由的分支结构可有效改善局部链堆叠, 增强结晶性, 并形成密集的相互连接微孔网络。此外, 通过精细设计调节水合离子簇聚集态, 降低聚合物网络中OH<sup>-</sup>的扩散能垒, 从而极大提升了离子传输效率和机械稳定性。该策略不仅优化了膜材料在碱性环境下的耐久性, 还有效抑制了离子团簇过度聚集, 使电导率在80 °C下达到125 mS·cm<sup>-1</sup>的同时保持良好尺寸稳定性, 为高性能AEM设计提供了新路径。

引入少量支化结构单元可有效促进微相分离, 构建更清晰的离子传输通道(图3), 在提升电导率的同时, 借助其三维拓扑结构部分抑制膜溶胀。随着支化单元含量进一步增加, 分子链间相互作用逐步从物理缠结为主导转变为共价交联为主导, 最终形成稳定的三维网络结构, 实现对溶胀行为的更强约束和尺寸稳定性的本质提升。

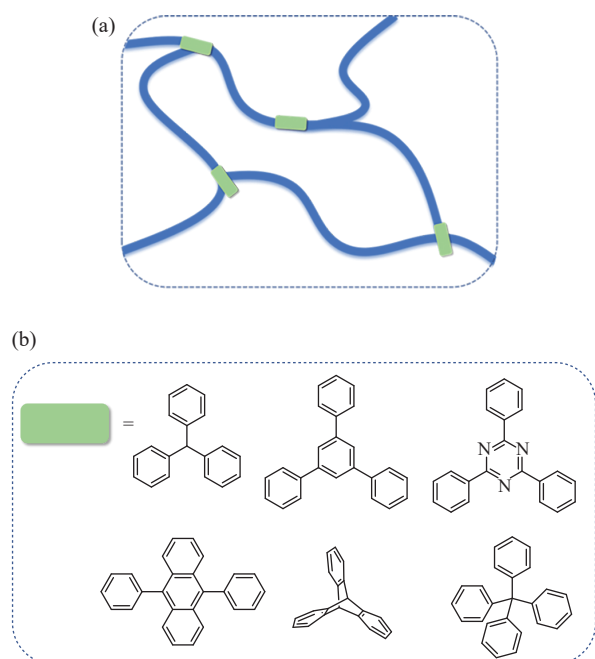


图3 (a)支化结构示意图;(b)支化单元<sup>[28,29]</sup>

Figure 3 (a) Schematic diagram of the branched structure; (b) Branched unit<sup>[28,29]</sup>

### 1.1.3 交联结构

交联结构可通过以下几种方式, 基于聚合物主链活性位点的直接交联实现, 如通过引入多含量的具有多反应位点的支化单元实现; 通过基于侧链功能基团的交联, 如在侧链末端或之间形成共价键; 成膜后通过同步功能化交联以及通过引入多相进行互锁交联等。

主链直接交联具有结构均一、稳定性好等特点。Lee等<sup>[31]</sup>开发了一种基于多孔机械支撑衬底的新型交联策略: 通过多官能度烷基卤化物与三级胺单体聚合, 构建出具有高度交联的聚合物网络。该网络中阳离子簇以各向同性、高密度的方式互联, 形成贯通且规整的离子传输通道, 有效促进了膜内阴离子的快速传导, 并显著提升了材料的热化学稳定性。基于该膜组装的AEM水电解槽表现出优异的性能, 其长期运行稳定性与电化学活性均优于目前商业化的先进AEM材料, 展现出良好的应用潜力; 侧链功能基团交联具有易设计易调控易加工的特点, 通过整合聚对三苯基吡啶的耐碱优势与聚(对三苯基吡啶)的结构可设计性, Zhu等<sup>[32]</sup>采用可控共价交联策略成功制备出兼具高性能与长期稳定性的阴离子交换膜。该交联膜表现出显著提升的化学稳定性与优异的机械性能(拉伸强度达43.15 MPa), 验证了共价交联在增强膜尺寸稳定性方面的有效性。该方法在有效抑制膜溶胀的同时, 仍能维持较高的离子电导率, 实现了机械强度、尺寸稳定性与导电性能的协同优化。Tripathi等<sup>[33]</sup>通过引入CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>构建了部分亚甲基交联的阴离子交换膜, 利用单碳间隔基团(亚甲基)取代传统多碳烷基间隔基, 有效规避了因β-质子存在而易于发生的霍夫曼消除及亲核取代反应, 显著提升了材料的耐碱稳定性。该亚甲基交联结构同时降低了膜的吸水率, 增强了尺寸稳定性。通过电导率测试表明, 所得膜在80 °C、2 mol/L KOH中经过3024 h处理仅降解15.22%, 展现出优异的化学稳定性。电化学测试显示, 基于该膜的电解槽在60 °C、1 mol·L<sup>-1</sup> KOH中于2.4 V下可实现1.743 A·cm<sup>-2</sup>的电流密度, 并在500 mA·cm<sup>-2</sup>下连续运行过程中电压衰减率低至0.14 mV·h<sup>-1</sup>, 充分证明了其突出的电化性能与长期运行稳定性; Yoo等<sup>[34]</sup>通过一种创新的交联策略, 在低成本、易于合成的聚醚酰亚胺(PEI)基阴离子交换膜中引入第二相, 构建了互锁

型交联网络结构,从而显著提升了膜的离子传导性能与综合稳定性。该改性膜的氢氧根电导率在 80 °C 下达到  $82.16 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 远高于原始 PEI 膜的  $35.13 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 增幅约 134%, 展现出优异的离子传输效率。这一性能提升主要归功于互锁网络的构建: 第二相的引入不仅增强了膜内微相分离, 形成了更连续的离子传输通道, 而且通过交联结构抑制了膜在溶胀状态下的过度膨胀, 从而在高电导率与良好的尺寸稳定性之间取得了平衡。此外, 该互锁网络还提升了膜的机械强度与长期运行稳定性, 为阴离子交换膜燃料电池的商业化提供了具有前景的低成本材料解决方案。

通过交联结构设计虽能在一定程度上增强膜的机械强度与尺寸稳定性, 但常伴随聚合物溶解性下降、反应体系均匀性难以控制, 以及膜-电极界面相容性变差等问题。因此, 在实际应用中需协同优化交联密度、网络结构与功能基团分布, 在力学性能、加工性能与电化学性能之间取得平衡, 以实现阴离子交换膜在燃料电池、电解水等能源器件中的长期高效稳定运行。

最后, 通过对比不同改性策略对 AEM 电导率、尺寸稳定性及机械性能的影响(表 1)可以发现, 多策略协同设计可有效提升 AEM 性能。

## 1.2 阳离子功能基团

阳离子基团是 AEM 实现其功能化的核心部件, 通常由带正电荷的中心原子(通常是氮、磷等)和与之连接的烷基、芳基等有机基团构成<sup>[36]</sup>。主要起着以下几种作用: 离子传输功能, 阳离子基团作为固定的正电荷中心, 可通过静电作用吸附并传导氢氧根离子, 其亲水特性有助于形成水

合层并构建连续离子传输通道, 支持离子通过 Grotthuss 机制和 Vehicle 机制进行高效迁移<sup>[37]</sup>; 促进微相分离结构的形成, 亲水性阳离子基团与疏水性聚合物主链之间的热力学不相容性能够驱动纳米尺度微相分离结构的形成, 而阳离子的化学结构、空间位阻及连接方式直接影响亲水区域的聚集形态与离子通道的微观形貌<sup>[38]</sup>; 阳离子基团的结构稳定性直接决定膜的化学寿命<sup>[39]</sup>, 其降解主要源于霍夫曼消除和亲核取代反应, 因此耐碱阳离子的设计需从分子层面消除  $\beta$ -氢并增强空间位阻。

目前阳离子基团主要可分为传统季铵盐(如三甲基铵)、耐碱环状/螺环阳离子(如哌啶鎓、氮杂螺环)、金属有机阳离子(如钴茂阳离子)等类别, 这些不同结构的阳离子基团共同影响着膜的离子电导率、微相分离形态和长期运行稳定性。

### 1.2.1 季铵盐类阳离子

季铵盐阳离子作为阴离子交换膜研究中最经典、应用最广泛的阳离子基团, 具有合成路线成熟、成本较低、易于功能化等突出优势, 能够为膜材料提供良好的初始亲水性与离子电导率, 因此在早期及当前部分体系中具有重要价值。例如, Shen 等<sup>[40]</sup>通过对聚烯烃主链进行三甲基铵基团功能化, 成功制备出具有均相结构的阴离子交换膜, 并有效调控了其微相分离形貌, 该膜在 1 mol/L KOH 中处理 480 h 后仍能保持 91.4% 的离子电导率, 离子交换容量损失仅为 17.21%, 展现出一定的结构调控潜力与中期稳定性。Zhang 团队<sup>[41]</sup>则创新性地引入了一种源于 4-(二甲氨基)丁醛二乙缩醛的新型季铵阳离子, 该阳离子具有含两条醚支链的长取代基结构, 不仅增强了侧链亲水性、

表 1 高性能 AEM 与市售 AEM 性能对比

Table 1 Performance comparison between High-Performance AEM and commercial AEM

| AEM            | Hydroxide conductivity<br>( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | Alkaline stability (% $\sigma$ ,<br>IEC or cation loss) | Mechanical property<br>(MPa/%) | Ref. |
|----------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|------|
| PFAP           | 208 (80 °C)                                                    | 22% ( $\sigma$ loss) in 5 mol/L NaOH, 80 °C/2000 h      | 84.5/25.6                      | [19] |
| PFPB-QA        | 122 (80 °C)                                                    | 3% ( $\sigma$ loss) in 1 mol/L NaOH 80 °C/720 h         | 28.0/33.9                      | [21] |
| qPTTP-7        | 142.7 (80 °C)                                                  | 14% ( $\sigma$ loss) in 1 mol/L NaOH 80 °C/3000 h       | 28.64/13.23                    | [27] |
| PTPQ-Trip      | 168.8 (80 °C)                                                  | 0.012% ( $\sigma$ loss) in 10 mol/L NaOH 80 °C/3000 h   | 15.6/14.4                      | [28] |
| PTAP-PTBINP-Q5 | 130.38 (80 °C)                                                 | 16.73% ( $\sigma$ loss) in 2 mol/L NaOH 80 °C/1200 h    | 43.15/16.54                    | [32] |
| 10XQBPB        | 132.9 (100 °C)                                                 | 15.22% ( $\sigma$ loss) in 2 mol/L NaOH 80 °C/3024 h    | 50.5/23.3                      | [33] |
| O-PDQA         | 106 (80 °C)                                                    | 4% ( $\sigma$ loss) in 2 mol/L NaOH 80 °C/3024 h        | 12.3/11.6                      | [34] |
| FAA-3-50       | 48 (80 °C)                                                     |                                                         |                                |      |
| FAA-3-PK-75    | 72 (80 °C)                                                     | 72% ( $\sigma$ loss) in 5 mol/L NaOH, 60 °C/500 h       | 25–35/15–20                    | [35] |
| FAS-30         | 67 (80 °C)                                                     |                                                         |                                |      |

促进了氢氧根离子的传输, 还通过电子供体效应及空间屏蔽作用有效缓解了氢氧根离子对阳离子中心的攻击, 在 60 °C、1 mol/L NaOH 中处理 150 h 后, 膜电导率仅下降约 5%, 体现出结构修饰对稳定性的显著改善。

然而, 传统季铵盐在持续强碱、高温工况下仍面临显著挑战, 其降解主要源于霍夫曼消除反应及亲核取代反应(图 4), 导致阳离子中心逐渐失活, 制约了膜的长期耐久性<sup>[42]</sup>。为此, 后续研究聚焦于对季铵结构的系统性优化, 主要包括: (1) 采用刚性芳香骨架连接季铵中心, 以抑制消除反应所需的结构自由度; (2) 在氮原子附近引入吸电子基团, 调节并降低中心氮原子的正电荷密度, 从而减弱其受氢氧根离子亲核进攻的倾向; (3) 发展无  $\beta$ -氢或具有环状/螺环结构的季铵衍生物, 从根本上消除霍夫曼消除路径<sup>[43]</sup>。这些策略在保持季铵体系加工与传导优势的同时, 显著增强了其化学稳定性, 推动了该类材料向实际应用迈进。

### 1.2.2 环状/螺环状阳离子

环状结构通过刚性骨架抑制阳离子的电子云密度分布, 提升其抵抗亲核攻击的能力<sup>[40]</sup>, 其中哌啶鎓因氮原子嵌入六元环而显著降低  $\beta$ -氢活性, 有效抑制霍夫曼消除反应的发生; 螺环结构则通过三维空间位阻进一步屏蔽阴离子对季铵中心的进攻路径, 增强碱性条件下的化学稳定性<sup>[44]</sup>。此类阳离子在维持较高离子电导率的同时, 展现出优于传统季铵盐的耐碱性能, 成为当前研究的重点方向之一。

Jannasch 课题组<sup>[17]</sup>的研究通过将哌啶阳离子与无醚刚性骨架进行一体化设计, 创新性地的主链中直接嵌入四级哌啶环结构, 该设计彻底消

除了传统季铵盐中易受攻击的苄基氢及不稳定的芳基醚键, 从而显著增强了材料在碱性环境中的结构完整性。实验表明, 该膜在 60 °C、2 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中储存 15 天后, 其 <sup>1</sup>H-NMR 谱图未显示任何可检测的结构降解信号; 在 90 °C 下仅出现 5% 的离子损失, 同时在 80 °C 条件下实现了 89 mS·cm<sup>-1</sup> 的优异氢氧根电导率。这一系列数据表明, 通过合理的结构设计有效缓解了环状阳离子的构象应力, 实现了高离子传导性与长期碱稳定性的协同提升。该工作为后续阴离子交换膜的材料设计提供了重要范式, 证明了将耐碱阳离子与稳定聚合物骨架进行化学集成的策略能够系统性调控并显著提升 AEM 的综合性能与耐久性; Pan 等<sup>[45]</sup>采用超强酸催化多羟基烷基化反应, 合成了聚联苯哌啶(PBPip)和聚联苯 *N*-甲基哌啶(PBmPip) 2 种聚合物前体, 随后通过溴代烷基化及 *N*-脂环族阳离子功能化修饰, 成功制备了单阳离子侧链(系列 1)和双阳离子侧链(系列 2)2 类聚亚芳基哌啶阴离子交换膜。在性能表现上, 系列 1 以中性叔哌啶环为主链结构, 在 2 mol·L<sup>-1</sup> NaOH、90 °C 条件下储存 30 天后仍能保留 92% 以上的阳离子, 展现出优异的耐碱稳定性, 同时其在 80 °C 下的氢氧根电导率达到 131 mS·cm<sup>-1</sup>。系列 2 则借助双阳离子结构实现更高的局部离子浓度, 在保持较低吸水率和溶胀率的同时, 将 80 °C 下的电导率提升至接近 170 mS·cm<sup>-1</sup>, 但由于其主链中季哌啶鎓基团对氢氧根攻击更为敏感, 其耐碱稳定性弱于系列 1。该研究说明, 通过调控阳离子侧链构型(单/双阳离子)与主链哌啶环的化学状态(叔/季铵化), 可实现阴离子交换膜在耐碱稳定性与离子电导率之间的平衡优化: 系列 1 适用于

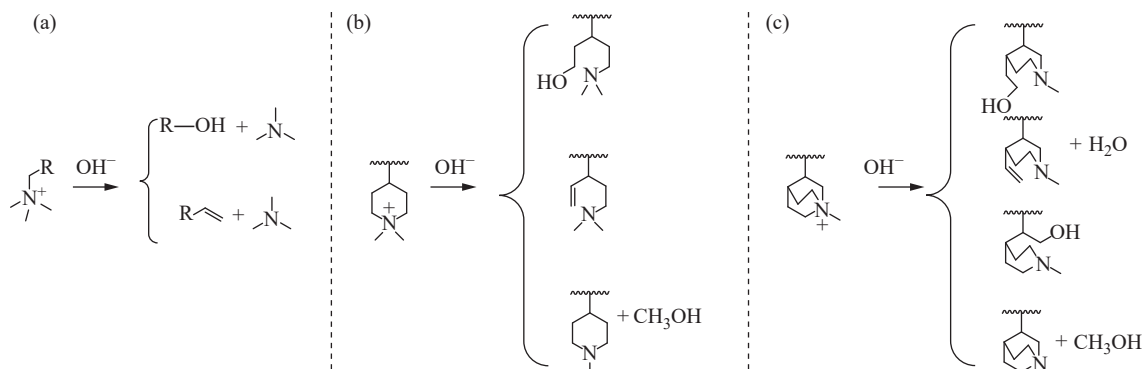


图 4 不同阳离子基团降解示意图: (a) 季铵阳离子; (b) 哌啶鎓阳离子; (c) 奎宁阳离子<sup>[17,28]</sup>

Figure 4 Schematic diagram of degradation pathways for different cationic groups: (a) quaternary ammonium cation; (b) piperidinium cation; (c) quinolinium cation<sup>[17,28]</sup>

高碱度、高温等苛刻条件下的长期运行,而系列2则更适用于对电导率要求较高、运行环境相对温和的体系;Wang等<sup>[46]</sup>提出“鱼骨”设计策略,制备含对称侧链的聚三亚苯基哌啶前体(PTPip-Br),再经Menshutkin反应接枝带供电子氨基的*N*-螺环阳离子,成功合成系列高性能聚三亚苯基哌啶AEMs。该设计既不破坏哌啶阳离子的稳定构象,又能促进亲水-疏水微相分离形成连续传输通道,同时发挥哌啶阳离子与螺环阳离子的协同作用,有效解决了传导性、机械性能与碱性稳定性的“权衡”难题。其80 °C时氢氧根传导率最高达133.5 mS·cm<sup>-1</sup>, QPTPip-ASU-15在2 mol·L<sup>-1</sup> NaOH、80 °C条件下浸泡1200 h后传导率仍保留91.02%, QPTPip-ASU-5的峰值功率密度可达255 mW·cm<sup>-2</sup>。

Li等<sup>[47]</sup>开发的基于新型*N*-甲基奎宁环鎓阳离子的全碳链聚芳基奎宁环鎓AEMs(PPTQ-OH)(图5),则实现了多项颠覆性突破:其一,碱性稳定性达到前所未有的水平,在10 mol/L NaOH(80 °C)这一极端苛刻条件下浸泡超1800 h,无任何化学降解,传导率无衰减,远超现有哌啶鎓基AEMs在高浓度碱液中易发生霍夫曼消除的局限;其二,阳离子结构设计具有创新性, $\beta$ 2-碳无氢原子从根源避免霍夫曼消除, $\alpha$ 3-碳与亚芳基更长间距

及-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-的给电子效应,结合密度泛函理论(DFT)计算证实其比*N,N*-二甲基哌啶鎓更稳定(活化能319.95 kJ·mol<sup>-1</sup> versus 63.72 kJ·mol<sup>-1</sup>);其三,综合性能全面领先,打破了传统制约关系。该膜在80 °C时氢氧根电导率达139.1 mS·cm<sup>-1</sup>,同时在纯水中溶胀率低于10%,在10 mol/L NaOH中溶胀率更是低于2%,表现出优异的尺寸稳定性。其机械性能同样突出,拉伸强度达41.5 MPa,断裂伸长率达50%,且在浓碱中机械性能更为稳定。基于该膜组装的电解槽在2.0 V下电流密度高达1.94 A·cm<sup>-2</sup>。这一系列性能表明,材料成功实现了高离子传导率、优异尺寸稳定性和极端化学稳定性的统一,为下一代高功率密度、长寿命阴离子交换膜水电解技术提供了关键材料基础。而Nagadarshan等<sup>[48]</sup>的研究聚焦汞氧化还原液流电池(VRFBs)应用痛点,采用奎宁环鎓-哌啶鎓双阳离子设计,通过丁基间隔基连接至聚芳亚砷(PAES)主链,构建DC-PAES膜。该设计实现了亲水-疏水平衡,促进高效离子传输,同时借助双阳离子的空间位阻与环约束效应,抵御氧化物攻击。其80 °C时氢氧根传导率达0.085 S·cm<sup>-1</sup>,离子交换容量(IEC)为1.42 mmol·g<sup>-1</sup>,选择性高达12.3×10<sup>5</sup> S·min·cm<sup>-3</sup>,显著优于Nafion 117。在VRFB测试中,40 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度下,库仑

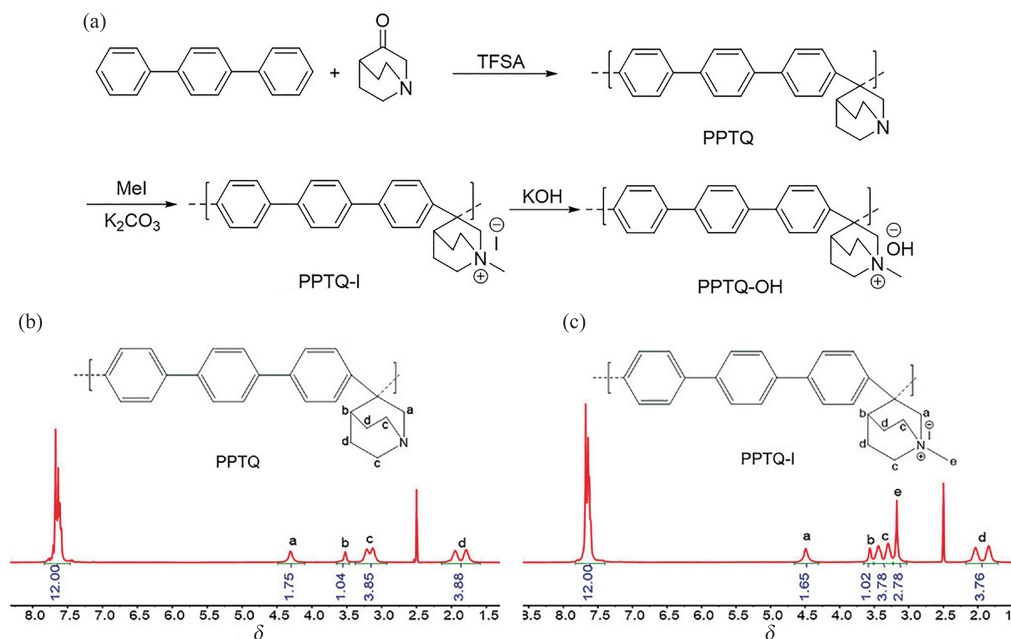


图5 (a)基于PPTQ的聚合物的合成历程;PPTQ(b)和PPTQ-I(c)的<sup>1</sup>H-NMR光谱<sup>[47]</sup>(2026 John Wiley and Sons 版权许可)

**Figure 5** (a) Synthesis routine of polymers based on PPTQ; <sup>1</sup>H-NMR spectra of PPTQ (b) and PPTQ-I (c) (Reproduced with permission from Ref. [47]; Copyright (2026) John Wiley and Sons.)

效率 97.1%, 能量效率 90.0%, 电压效率 92.63%, 且在原位条件下可稳定循环 150 次, 解决了传统膜钕离子交叉渗透严重、效率低的问题, 为 VRFBs 的高效稳定运行提供了关键材料支撑。

### 1.2.3 金属阳离子

阴离子交换膜中的金属阳离子(如钴茂阳离子[ $\text{Cp}_2\text{Co}^+$ ])是一类以金属为中心、通过有机配体稳定的阳离子基团, 具有传统有机阳离子难以比拟的耐碱性与氧化还原稳定性。其金属-配体键能高, 能有效抵抗氢氧根离子的亲核攻击, 在高温浓碱环境中可长期保持结构完整, 同时部分金属中心还兼具电催化活性。

Aggarwal 等<sup>[49]</sup>研究以相同的 *N*-杂环卡宾配体为功能基团, 用统一方法将其接枝到 5 种不同主链(聚苯乙烯、聚对苯醚、聚联苯亚烷基等)的聚合物上, 制备出金属聚合物 AEMs。尽管制备条件一致, 不同主链营造的环境却形成了不同的金络合物, 导致离子交换容量差异明显(最高  $3.66 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 最低  $0.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )。在苛刻的碱性非水体系中, 聚联苯亚烷基基 AEMs(PBPA-Au)稳定性最优, 远超其他类型; 部分含杂原子主链的 AEMs 金流失率高达 80% 以上。此外, PBPA-Au 和聚苯乙烯基 AEMs(PS-Au)还表现出合理的氢氧根传导性,  $80^\circ\text{C}$  时分别达 29 和  $21 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 为长寿命 AEMs 的设计提供了关键参考; 为解决共价适应网络(CANs)易蠕变的问题, Schoustra 等<sup>[50]</sup>提出通过金属配位修饰聚亚胺 CANs 的策略, 显著提升材料性能。研究以双齿异亚胺、三齿吡啶亚胺为配体, 搭配  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等 6 种金属离子及 6 种阴离子, 调节金属-配体比例(25%~200%), 实现双重作用: 金属-配体键形成额外交联, 同时调控亚胺键交换动力学。结果显示, 材料玻璃化转变温度( $T_g$ )最高达  $94^\circ\text{C}$ , 弹性模量提升 2 个数量级至 100 MPa, 蠕变应变降至 0.3% (10000 s), 且溶剂耐受性增强; 金属-配体比例偏离 1:2 仍保持强化效果, 材料可热再加工且性能无衰减, 为高性能可回收 CANs 提供了稳健方案。

金属阳离子(如钴茂基、金属卟啉基阳离子)虽赋予阴离子交换膜优异的耐碱与氧化还原稳定性, 但其应用仍受限于贵金属成本高、合成复杂、与聚合物基体相容性差及长期运行中金属可能溶出等问题<sup>[51]</sup>。当前研究重点在于开发低成本非贵金属体系、设计柔性连接结构以改善相容性, 并

通过优化配位环境抑制溶出, 是发展长寿命、高性能阴离子交换膜的重要前沿方向。

## 2 离子传导机制

### 2.1 工作原理(传输机制)

全面理解电解槽内的传输机制不仅对于高效、节能的氢气生产至关重要, 而且对于延长运行稳定性和减少安全问题也非常重要。阴离子交换膜的工作原理涉及氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )在膜内的传输过程, 这一过程主要依赖于膜微观结构与离子特性之间的复杂相互作用<sup>[52]</sup>。为了进一步明确  $\text{OH}^-$  在 AEM 中的传输机理, 研究者们采用 RDAnalyzer 和 ReaxFF 分子动力学模拟(MD)等技术手段探索  $\text{OH}^-$  在 AEM 中的动力学过程<sup>[51]</sup>。深入了解 AEM 中的离子传输机制, 对于设计高性能阴离子交换膜材料具有重要意义。目前, 研究者们广泛研究的传输机制主要包括以下 3 种: Grotthuss 机制、表面位点跃迁机制、载体机制。

### 2.2 Grotthuss 机制

Grotthuss 机制是质子和氢氧根离子独有的传递方式, 即质子和氢氧根离子依靠氢键网络中键的断裂和生成实现快速传递。在氢键网络的帮助下,  $\text{OH}^-$  离子将迅速从网络的一侧传输到另一侧(图 6a)。明确工作机理有利于提出增强  $\text{OH}^-$  传输策略, 从而能够合理设计高性能 AEM。因此, Wang 等<sup>[53]</sup>通过使用 ReaxFF 分子动力学(MD)模拟和 RDAnalyzer 等分析方法, 以聚苯醚(PPO)为骨架、烷基固定 QA 侧链的模型 AEM 为研究对象。研究发现, Grotthuss 扩散与短氢键(SHB)数量密切相关, 且这种关联在不同的水合水平( $\lambda=10$  和 20)下得以保持。这为含有序阳离子分布的 COF 基 AEMs 的超高电导率提供了更深入的理解。与此同时, 通过调节阳离子基团的分布来调控 SHBs, 为用于精细调节通过格罗特胡斯机制扩散的氢氧根离子的比例提供了一种有效而富有前景的方法。随后, 为进一步加深对阴离子交换膜(AEMs)中氢氧化物转运机制的理解, Wang 等<sup>[54]</sup>开发了一个内部工具包, 即反应扩散分析器(RDAnalyzer), 用于对 ReaxFF MD 模拟进行有效的扩散分析。以实验合成的 T20NC6NC5 (一种经典、结构简单且具有代表性的 PPO 基阴离子交换膜)为模型体系, 通过自主开发的 RDAnalyzer 工具, 将离子扩散机制解耦为 4 个独立组分:

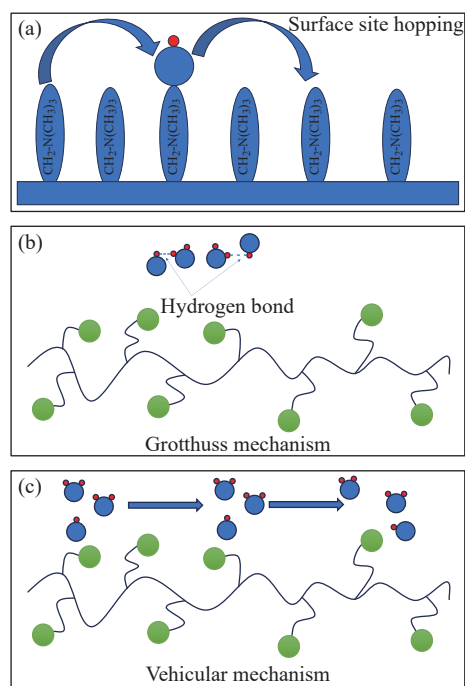


图6 阴离子交换膜中氢氧根的传输机制:(a)表面位点跃迁机制;(b)格罗特斯机制;(c)载体机制<sup>[56]</sup>

Figure 6 Hydroxide ion transport mechanisms in anion exchange membranes: (a) surface site-hopping mechanism, (b) Grotthuss mechanism and (c) vehicle mechanism<sup>[56]</sup>

Vehicle、Grotthuss 以及关联载体传输与关联格罗特斯跳跃。随后通过其计算标准,计算了每个扩散机制中涉及的氢氧化物的数量,合理地得出以下结论:关联的Grotthuss扩散在90QA系统中主导氢氧根扩散。为了研究尺寸对我们的解耦扩散机制的影响,还计算了30QA、60QA和180QA系统中每种机制的漂移长度和比例,得出结果也表明这些AEM系统中的氢氧化物扩散均受相关的Grotthuss机制支配。

### 2.3 表面位点跃迁机制

表面位点跃迁机制又称“结合-解离”或“跳跃”机制,是 $\text{OH}^-$ 在AEM中沿固定阳离子位点迁移的主要方式(图6b)。表面位点跃迁机制主要由膜内固定阳离子基团的静电吸引所驱动,离子在膜内固定的活性位点之间“跳跃”,具体表现形式为: $\text{OH}^-$ 与一个固定的阳离子位点(如 $-\text{NR}_3^+$ )通过静电作用暂时结合。在热运动或电场驱动下, $\text{OH}^-$ 从一个阳离子位点解离。解离的 $\text{OH}^-$ 通过扩散或协同的Grotthuss机制,移动到下一个相邻的阳离子位点并重新结合。膜的交换容量和微观结构对此机制有决定性影响。

### 2.4 载体机制

载体机制是一个由浓度和潜在梯度驱动的物理过程<sup>[55]</sup>,有助于 $\text{OH}^-$ 通过微相分离过程中在膜内产生间质相来运动,从而形成相互连接的水合离子转移通道(图6c)。此机制下,氢氧根离子与水分子结合形成水合离子(如 $\text{OH}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ),作为整体在膜内的亲水区域(离子通道)中进行扩散。其驱动力主要来自浓度梯度或电场。当膜内含水量较高时,此机制占主导地位,但其传导速度通常慢于Grotthuss机制。

## 3 阴离子交换膜的合成策略

阴离子交换膜是阴离子燃料电池、水电解槽、电渗析器等电化学器件的核心部件,其性能在很大程度上取决于高分子基体(聚合物骨架)的合成与功能化方法。AEM的制备核心是构建带有正电荷基团(如季铵基、咪唑鎓基、吡啶鎓基、金属阳离子等)的聚合物电解质。以下概述几种关键的聚合物骨架合成策略。

### 3.1 Diels-Alder 反应

Diels-Alder (D-A) 聚合是一种以协同、一步完成的[4+2]环加成反应为核心的高分子合成方法。其基本机理是:富电子的共轭双烯体( $4\pi$ 电子)与缺电子的亲双烯体( $2\pi$ 电子)通过轨道对称性匹配的协同过程,形成一个包含2个新的碳-碳 $\sigma$ 键的六元环。该反应原子经济性高,无需催化剂即可高效进行,且副反应极少。特别地,通过单体设计,可在此环加成过程中释放出小分子(如一氧化碳),从而使反应不可逆,这为制备高稳定性的聚合物网络提供了基础。

基于此机理合成的聚苯撑材料,主链由刚性的芳环与环己烯结构单元构成,具有高热稳定性(玻璃化转变温度200~400  $^{\circ}\text{C}$ )和优异的机械耐久性。2009年,Hibbs等<sup>[57]</sup>首次将不可逆型D-A聚合应用于阴离子交换膜的制备:先合成双环戊二烯酮单体,再与1,4-二乙炔基苯反应,该特定D-A聚合在成环的同时释放 $\text{CO}$ 分子,确保了聚合的不可逆性与网络的化学稳定性,得到聚苯撑骨架。随后,通过对聚合物侧链进行溴化与季铵化,引入离子导电基团,制得BTMA-DAPP膜。然而,该材料存在离子交换容量低、季铵基团在高温碱性条件下易降解的问题。这凸显了早期设计中将活性基团直接连接在易受攻击的主链或苯位上的局限

性。为提升稳定性,研究者在季铵基团与聚合物主链之间引入了柔性的碳链间隔臂。这一设计有效降低了主链对铵基的电子效应和空间位阻,显著增强了其耐碱稳定性。所得HTMA-DAPP材料在80 °C、4 mol·L<sup>-1</sup> NaOH中稳定性超过3000 h,同时保持了高电导率(80 °C时120 mS·cm<sup>-1</sup>)与高分子量( $M_w=7.6 \times 10^4$  g·mol<sup>-1</sup>)。在水电解应用中,该膜在60 °C、0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH条件下实现了2.0 A·cm<sup>-2</sup>@1.80 V的高电流密度。

尽管如此,该体系仍存在固有挑战:其全芳香主链在强氧化条件下易发生苯环氧化,导致其在长期运行中的性能衰减;同时,复杂的多步合成路线、功能化后溶解性差及官能化程度低,也制约了其规模化应用<sup>[58]</sup>。

### 3.2 镍催化反应

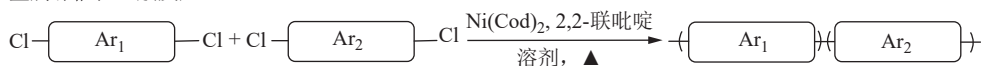
镍催化偶联聚合是合成全碳苯基聚合物的有效方法(图7)。该过程一般涉及使用芳基卤化物(如氯化物)作为起始单体,这些单体经过一系列步骤,在镍配合物的催化下形成碳-碳(C-X-C)键,从而形成全碳主链<sup>[59]</sup>。其一般反应流程如图7所示,其反应一般流程为:(1) Ni(COD)<sub>2</sub>与2,2'-联吡啶(BPY)反应生成Ni(BPY)COD,(2)在Ni(Bpy)

COD存在下,芳基卤化物被氧化成Ni<sub>x</sub>(Ar)(Bpy),再经过歧化反应生成Ni<sub>x2</sub>(Bpy)和NiAr<sub>2</sub>(Bpy)。(3)最后,Miyatake及其同事<sup>[60]</sup>报道了一系列采用镍催化偶联聚合的含季铵能团的部分氟化芳香族共聚物(QPAF),其在80 °C下实现了99 mS·cm<sup>-1</sup>的氢氧化物电导率,在80 °C下在1 mol·L<sup>-1</sup> KOH中处理1000 h后电导率仍保持在98%。随后该团队又提出了一种用己基三甲基铵侧链功能化的芴单体用于镍催化偶联聚合。所得AEM (QP-QAF)的氢氧化物电导率达到134 mS·cm<sup>-1</sup>,并且在80 °C的4 mol/L KOH中保持1000 h,具有出色的碱性稳定性<sup>[61]</sup>。

### 3.3 酸催化反应

超强酸催化的Friedel-Craft多羟烷基化反应是一种制备全碳聚合物的有效方法(图8)。聚合机理按照图8步骤进行:(1)酮或醛单体在超强酸存在下质子化,生成高活性的氧卡宾中间体;(2)芳香族化合物,通常是富含电子的苯或取代苯,充当亲核试剂,攻击氧卡宾中间体中带正电的羰基碳,生成羟基烷基化芳香族产物。然后将羟烷基芳烃产物质子化,并重复步骤(1)。Bae等<sup>[62]</sup>于2015年首次通过酸催化缩聚反应合成了不含

金属镍催化一般反应:



金属镍催化反应机理:

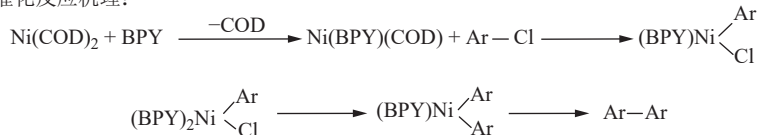
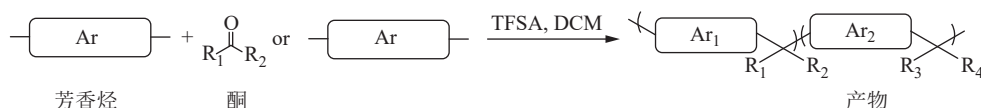


图7 金属镍催化反应的一般反应及反应机理

Figure 7 General reaction and mechanism of nickel-catalyzed reactions

超强酸催化一般反应:



芳香烃

酮

产物

聚合机理:

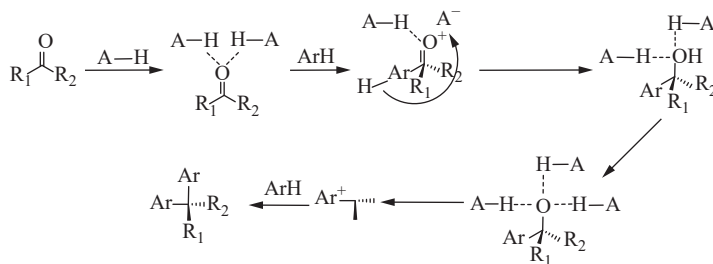


图8 超强酸催化的一般反应式与聚合机理

Figure 8 General reaction scheme and polymerization mechanism of superacid catalysis

碱性易分解C—O键的高分子量季铵基接枝聚(联苯亚烷基)。通过调整聚合过程中2种酮单体的投料比IEC。所得的阴离子交换膜在80 °C时表现出高达120 mS·cm<sup>-1</sup>的氢氧根离子电导率和出色的碱性稳定性。为制备具有优异燃料电池性能和稳定性的阴离子交换膜提供了新的合成策略。随后,人们开发了各种含羰基和芳基单体来合成高耐用度和导电性能的AEM。例如,Wang团队<sup>[63]</sup>通过使用超强酸催化的缩聚反应,成功制备了一系列含有柔性联苯(1,2-二苯基乙烷)的氟化聚(芳基-哌啶)阴离子交换膜(QPTPF6D-x)。作为一种芳香族单体,柔性联苯含有可折叠的旋转烷基链。它促进哌啶阳离子基团的聚集并与氟化基团构建更明显的微相分离结构,有效提高了传导。在80 °C时,QPTPF6D-25% AEM的离子电导率达到151.02 mS·cm<sup>-1</sup>。掺入疏水性氟化基团和刚性芳基环,可保持高机械性能(水合条件下高于40 MPa)和低溶胀率(低于22.69%)。制备无醚主链型AEM具有较好的耐碱性,将QPTPF6D-25% AEM浸泡在2 mol/L NaOH中1800 h,离子保留率保持在95%以上。此外,在100% RH和175 kPa测试条件下,QPTPF6D-25% AEM的峰值功率密度(PPD)为616.93 mW·cm<sup>-2</sup>。同时,DFT证实了引入柔性联苯和氟化基团的优势。随后,Wang团队<sup>[64]</sup>又采用绿色高效超强酸催化的“一锅法”聚合一系列不含芳基醚键的阴离子交换膜(AEM),该方法无需复杂的后处理步骤,成本低廉且合成过程清洁,符合可持续发展的研究理念。此外,通过将疏水性噻吩基团和亲水性哌啶鎓阳离子基团掺杂到AEM中以创建高速离子通道,同时抑制膨胀,为电导率和尺寸稳定性之间的“平衡”问题提供了解决方案。多重形态分析证实,这种结构创建的互连离子传输通道在80 °C时将AEM中的OH<sup>-</sup>传输加速至152.57 mS·cm<sup>-1</sup>。同时,合成的膜表现出最佳的尺寸稳定性(吸水率为56.89%,溶胀率为18.87%)。此外,该膜具有优异的化学稳定性,在3 mol·L<sup>-1</sup> NaOH溶液中浸泡1000 h后,电导率保留率(80 °C)仍为90.78%。在最终的单电池测试(80 °C)中,综合性能最佳的QPTPSF-15膜实现了536 mW·cm<sup>-2</sup>的峰值功率密度。这种制备高性能膜的绿色策略解决了当前AEM合成的局限性,并为燃料电池的设计和开发提供了可持续的方法。

## 4 复合膜

### 4.1 聚合物/纳米颗粒复合膜

阴离子交换膜作为电化学能源器件的核心组件,其现有均质材料体系普遍面临电导率不足、机械与溶胀稳定性难以兼顾以及长期耐碱性有限等瓶颈,严重制约了技术商业化进程。为突破上述瓶颈,研究者将目光投向聚合物/纳米颗粒复合膜。该策略的核心思想是通过在聚合物基体中引入功能性纳米颗粒(如金属氧化物、碳材料、共价有机框架COFs<sup>[65]</sup>、金属有机框架MOFs等<sup>[66]</sup>),利用纳米颗粒独特的物理化学特性,实现对膜微观结构的精准调控,从而协同提升膜的综合性能<sup>[67]</sup>。其研究背景可归纳为以下几点:(1)提升离子传输效率的需求:纳米颗粒的引入可构建额外的离子传输通道,或通过界面相互作用改变聚合物链段的排列与堆积,从而降低离子迁移的能垒,提高离子电导率,尤其是在低湿度条件下;(2)增强机械强度与尺寸稳定性的需求<sup>[68]</sup>:刚性纳米颗粒可作为物理交联点,限制聚合物链段的过度运动,有效抑制膜的过度溶胀,并提高其机械强度,这对于维持膜在长期运行中的结构完整性至关重要<sup>[69]</sup>;(3)改善化学稳定性的需求:某些纳米颗粒(如ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>等)具有优异的自由基清除能力或化学惰性,可保护聚合物骨架免受氢氧根离子的攻击,从而显著提升膜的耐碱稳定性<sup>[70]</sup>;(4)多功能化集成的需求:通过选择具有特定功能的纳米颗粒(如导电、催化、选择性透过等),可赋予AEM除离子传导外的额外功能,如自增湿、抗污染、催化活性等,拓展其应用领域<sup>[71]</sup>。

例如:Nonjola等<sup>[72]</sup>通过化学改性聚砜,制备了季铵化聚砜/二氧化钛(QPSf/TiO<sub>2</sub>)纳米复合膜。TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的引入增强了膜的亲水性,促进了离子传输通道的形成。当TiO<sub>2</sub>填充量为10 wt%时,复合膜的电导率达到最高值1.25×10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>。掺入无机纳米颗粒提高了膜的热稳定性,并保持了良好的机械性能。微观结构分析表明,TiO<sub>2</sub>颗粒在聚合物基质中分布均匀,形成了更有利于离子传导的界面区域。Li等<sup>[73]</sup>研究设计并合成了交联型多嵌段共聚物/纳米ZrO<sub>2</sub>(CLQCPAES/nano-ZrO<sub>2</sub>)复合AEM。纳米ZrO<sub>2</sub>的引入与多嵌段聚合物的微相分离结构协同作用,构建了连续高效的离子传输通道。在80 °C时,复合膜(CLQCPAES/

7.5%  $\text{ZrO}_2$ ) 的氢氧根电导率高达  $55.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。掺入纳米  $\text{ZrO}_2$  并进行交联, 使膜在保持高电导率的同时, 具备了优异的机械性能和低溶胀率。复合膜展现出卓越的碱稳定性, 在  $60^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  中处理 340 h 后, 电导率保持率超过 93%。Miller 等<sup>[74]</sup> 研究开发了一种以  $\text{NiO}$  纳米颗粒为“种子”生长  $\text{MoO}_3 \cdot x\text{NiMoO}_4$  纳米棒的方法, 并将其应用于 AEM 水电解。这种纳米棒结构提供了丰富的催化活性位点, 有效促进了析氢反应。在 AEMWE 单池测试中, 该催化剂与  $\text{IrO}_2$  阳极配对时, 在 1.8 V 电压下实现了  $0.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度。掺入纳米结构的催化剂显著提升了电解槽的性能, 展示了纳米材料在提升电极反应动力学方面的优势。Zhao 等<sup>[75]</sup> 将天然纳米纤维状凹凸棒石 (Pal) 掺入季铵化聚砜 (QPSf) 中制备复合 AEM。Pal 纳米纤维的引入促进了膜内亲水区域的聚集, 构建了更明显的微相分离结构。在  $80^\circ\text{C}$  时, 复合膜 (QPSf/Pal-0.5) 的氢氧根电导率达到  $93.0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 比纯膜提高了 48%。掺入纳米纤维增强了膜的机械性能, 并保持了较低的溶胀率。此外, 复合膜还展现出良好的热稳定性和较低的甲醇渗透性。

#### 4.2 衬底增强型复合阴离子交换膜

阴离子交换膜作为电化学能源器件的核心部件, 虽经数十年发展, 其传统自支撑均质结构在应对高功率密度、高效率及长寿命运行需求时<sup>[76]</sup>, 仍面临离子传导性、机械稳定性与耐碱持久性难以协同提升等问题<sup>[77]</sup>: 厚度与性能的权衡成为一大难题: 为了降低膜的面电阻 (ASR) 以提升器件功率密度<sup>[78]</sup>, 需要将膜做薄 (通常  $<15 \mu\text{m}$ )。然而, 随着厚度降低, 均质聚合物膜的机械强度急剧下降, 导致膜在电池组装与运行过程中易破损、产生针孔, 严重制约了其实际应用。溶胀稳定性与机械强度的矛盾: AEM 需要在充分吸水以保证高离子电导率和保持较低的溶胀率以维持尺寸稳定性之间取得平衡<sup>[79]</sup>。传统均质膜在高离子交换容量 (IEC) 下虽然电导率高, 但吸水溶胀严重, 导致机械强度丧失、尺寸变形, 极易引发膜电极组件 (MEA) 界面分层<sup>[80]</sup>, 是电池性能衰减的主要原因<sup>[81]</sup>。阴离子交换膜化学稳定性的挑战: 在强碱性、高温、高电位的工作环境下, 聚合物主链和阳离子基团 (如季铵盐) 面临严峻的化学降解挑战。传统均质膜在长期运行中, 聚合物骨架的降解会

导致膜的结构完整性被破坏, 进而引发性能大幅下降或者失效。在此背景下, 衬底增强型复合阴离子交换膜应运而生。该技术摒弃了传统单一聚合物成膜的模式, 转而采用一种“三明治”或“夹心”结构, 以多孔、化学惰性且机械强度高的衬底材料 (如多孔聚四氟乙烯 PTFE、丙烯酰胺<sup>[82]</sup>、纳米纤维网等<sup>[83]</sup>) 作为支撑骨架, 在其孔隙中填充或表面复合功能性离子传导聚合物, 形成一种具有“刚柔并济”特性的复合膜。其研究背景主要源于以下需求: (1) 解决“厚度-性能”权衡难题的需求: 衬底材料提供了卓越的机械支撑, 使得复合膜在厚度大幅降低 (可至数微米) 以实现低面电阻的同时, 仍能保持优异的机械强度和尺寸稳定性, 解决了传统薄膜“薄则弱”的矛盾<sup>[84]</sup>。实现超低溶胀与高尺寸稳定性的需求: 刚性衬底可有效限制聚合物填充物的溶胀行为, 赋予复合膜近乎为零的平面溶胀率<sup>[85]</sup>, 这对于维持膜电极组件 (MEA) 的界面稳定性、防止运行过程中出现分层或裂纹至关重要<sup>[86]</sup>; (2) 提升制备工艺性与规模化潜力的需求: 多孔衬底通常具有良好的力学性能和柔韧性, 便于卷对卷等连续化生产工艺的实现, 为 AEM 的大规模、低成本制造提供了新路径。增强化学稳定性的需求: 许多高性能多孔衬底 (如 ePTFE) 具有极佳的化学惰性, 可为内部的离子传导聚合物提供物理保护, 延缓其在苛刻化学环境下的降解过程。

例如, Nicotera 等<sup>[87]</sup> 通过将带有季铵官能团的纳米离子材料 ( $\text{NIM-N}^+$ ) 掺入季铵化聚砜 (qPSU) 基体中, 成功制备了  $\text{qPSU/NIM-N}^+$  纳米复合膜。作为一种功能性纳米填料,  $\text{NIM-N}^+$  促进了离子传导基团的聚集, 构建了更高效的离子传输通道, 有效提高了膜的电导率。在  $80^\circ\text{C}$  时, 复合膜的离子电导率显著提升。掺入纳米颗粒不仅保持了膜的机械强度, 还显著改善了尺寸稳定性。在 AEM 水电解测试中, 复合膜在低浓度碱液 ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$ ) 条件下表现出优异的性能, 电流密度在 2.2 V 时达到  $3.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。制备的复合膜还展现出良好的运行稳定性。Abouzari-lotf 团队<sup>[88]</sup> 通过辐射诱导接枝聚合, 将聚阳离子侧链引入到纳米纤维基底上, 制备了具有纳米纤维结构和微相分离形态的 AEM。这种独特的结构使膜在  $80^\circ\text{C}$  时的氢氧根电导率高达  $132 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。纳米纤维基底提供了优异的机械支撑, 而聚阳离子侧链的交

联则确保了膜的尺寸稳定性和化学稳定性。复合膜在 60 °C、1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 中浸泡 672 h 后, 电导率保持率依然很高。Yoo<sup>[89]</sup>通过将氧化石墨烯(GO)<sup>[35]</sup>作为纳米填料掺入商业 Fumion (FAA-3) 膜中, 制备了一种性能优异的复合膜。GO 的引入显著提高了膜的吸水率和离子电导率, 在 90 °C 时最优复合膜(FAGO 1.08%)的电导率达到 106.83 mS·cm<sup>-1</sup>。掺入 GO 增强了膜的机械稳定性和碱稳定性。在 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 燃料电池测试中, 该复合膜获得了 132 mW·cm<sup>-2</sup> 的峰值功率密度, 并展现出良好的耐久性。此外, 该团队还通过将羧基功能化石墨烯纳米纤维(c-GNF)掺入商业 Fumion (FAA3) 基质中<sup>[90]</sup>, 成功制备了 FAGNF 复合阴离子交换膜。作为一种纳米纤维增强填料, c-GNF 通过氢键和离子键与聚合物基体相互作用, 促进了更明显的微相分离结构, 有效提升了离子传输效率。在 90 °C 时, FAGNF-1.70% 复合膜的离子电导率达到 58.71 mS·cm<sup>-1</sup>, 是纯 FAA3 膜的 2 倍。掺入 c-GNF 不仅增强了膜的亲水性(水接触角从 76.62° 降至 49.91°), 还显著改善了尺寸稳定性。复合膜展现出卓越的碱性稳定性, 在 60 °C 的 5 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 中浸泡 500 h 后, 电导率保持率高达 71%, 而纯膜仅保留 28%。在 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 燃料电池测试中, 该复合膜的峰值功率密度达到 115.9 mW·cm<sup>-2</sup>。研究表明, c-GNF 的引入通过优化微观结构和界面相互作用, 协同提升了膜的综合性能。Lü 等<sup>[91]</sup>通过使用功能化还原氧化石墨烯(rGO)作为共价交联剂, 通过 Menshutkin 反应与季铵化聚砜(QPSU)构建了交联复合膜。长链功能化 rGO(LrGO)在交联过程中不仅形成了刚性网络, 还引入了额外的季铵基团, 有效提高了离子交换容量(IEC 达 2.05 mmol·g<sup>-1</sup>)并构建了连续离子通道。在 80 °C 时, CQPSU-2%-LrGO 复合膜的离子电导率高达 139.7 mS·cm<sup>-1</sup>。掺入 rGO 交联网络显著抑制了膜的溶胀, 溶胀率低于 10%, 并保持了优异的机械性能。复合膜具有出色的化学稳定性, 在碱性环境中浸泡 500 h 后电导率保持率超过 77%, 且在 Fenton 试剂中处理 50 h 未破裂。密度泛函理论计算证实, rGO 与聚合物链的强相互作用是提升膜稳定性和导电性的关键机制。

## 5 结论

系统综述了阴离子交换膜(AEM)的研究进

展, 涵盖其化学结构基础、离子传导机制、合成方法及高性能复合膜策略。文献表明, 精准的分子设计(如调控骨架刚性、引入稳定阳离子基团)可提升 AEM 的本征稳定性与导电性; 而多尺度复合策略(如引入纳米填料、采用多孔衬底增强)则打破了电导率、机械强度与尺寸稳定性之间的传统权衡, 推动其向实用化迈进。尽管如此, AEM 仍面临长效稳定性不足、性能均衡难题、成本与工艺限制及机理研究深度不足等关键挑战。为突破瓶颈, 未来研究需从新材料体系(如开发无醚、无苄位 C—H 键的新型聚合物骨架和耐碱阳离子基团)、智能化复合设计(如发展自修复功能材料、构建仿生分级结构)、交叉技术创新(如结合机器学习辅助材料筛选、利用原位表征技术)及应用场景拓展(如推动其在绿色氢能、二氧化碳电还原等领域的应用)等多方面展开, 以推动 AEM 性能的全面突破。

## 参考文献

- 1 Vinodh, R.; Kalanur, S. S.; Natarajan, S. K.; Pollet, B. G. Recent advancements of polymeric membranes in anion exchange membrane water electrolyzer (AEMWE): a critical review. *Polymers*, **2023**, 15(9), 2144.
- 2 Buonomenna, M. G.; Patonia, A. Green hydrogen in Europe: Where are we now? *Hydrogen*, **2025**, 6(4), 105.
- 3 Mao, J. Y.; Wang, X. C.; Nie, Y. T.; Chen, X. Q.; Hu, C.; Zhu, A. M.; Chen, W. P.; Xie, Z. X.; Zhang, Q. G. Anion exchange ionomers for anion exchange membrane fuel cells: properties, advances, and future directions. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2025**, 196, 152593.
- 4 Bukar, A. L.; Menesy, A. S.; Kotb, K. M.; Chaitusaney, S.; Abido, M. A.; Kassas, M.; Taura, U. H.; Hamza, M. F. Modelling, design and techno-economic comparison of electrolyzer technologies for photovoltaic-wind grid-tied hydrogen refueling infrastructure. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2026**, 199, 152514.
- 5 Yang, B. W.; Zhang, R. F.; Shao, Z. F.; Zhang, C. M. The economic analysis for hydrogen production cost towards electrolyzer technologies: current and future competitiveness. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2023**, 48(37), 13767–13779.
- 6 Min, K.; Jeong, I.; Kim, H.; Kim, T. H. Polycarbazole-SEBS-crosslinked AEMs based on two spacer polymers for high-performance AEMWE. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(1), 343–353.
- 7 Mondal, S.; Peter, S. C. Unraveling anodic reaction challenges and mitigation strategies in anion exchange

- membrane water electrolyzer (AEMWE) systems. *ACS Energy Lett.*, **2026**, 11(1), 43–53.
- 8 Kiran, K.; Bumenn, E.; Kungl, H.; Jodat, E.; Karl, A.; Eichel, R. A. Assessment of dry cathode configuration in anion exchange membrane water electrolysis: a mini review. *Electrochem. Sci. Adv.*, **2026**, 6(1), e70012.
- 9 Chen, Y.; Yu, Z. X.; Tang, J. L.; Zhang, X. Z.; Guo, S. J.; Tang, X. W.; Chen, Z. Q.; Zhan, Y. Q. Functionalized MXene acts as a crosslinking agent to construct new anion exchange membranes for anion exchange membrane water electrolysis. *J. Power Sources*, **2025**, 641, 236875.
- 10 Yang, B. W.; Zhang, C. M. Progress in constructing high-performance anion exchange membrane: molecular design, microphase controllability and in-device property. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 457, 141094.
- 11 Rakhshani, S.; Araneo, R.; Pucci, A.; Rinaldi, A.; Giuliani, C.; Pozio, A. Synthesis and characterization of a composite anion exchange membrane for water electrolyzers (AEMWE). *Membranes*, **2023**, 13(1), 109.
- 12 Altinisik, H.; Celebi, C.; Ozden, A.; Devrim, Y.; Colpan, C. O. A review on membranes for anion exchange membrane water electrolyzers. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2026**, 226, 116277.
- 13 Cha, M. S.; Lee, J. Y.; Kim, T. H.; Jeong, H. Y.; Shin, H. Y.; Oh, S. G.; Hong, Y. T. Preparation and characterization of crosslinked anion exchange membrane (AEM) materials with poly(phenylene ether)-based short hydrophilic block for use in electrochemical applications. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 530, 73–83.
- 14 Mei, W. H.; Wang, Z.; Yan, J. L. Poly(ether sulfone) copolymers containing densely quaternized oligo(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) moieties as anion exchange membranes. *Polymer*, **2017**, 125, 265–275.
- 15 Kim, D. J.; Lee, B. N.; Nam, S. Y. Synthesis and characterization of PEEK containing imidazole for anion exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42(37), 23759–23767.
- 16 Arges, C. G.; Ramani, V. Two-dimensional NMR spectroscopy reveals cation-triggered backbone degradation in polysulfone-based anion exchange membranes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2013**, 110(7), 2490–2495.
- 17 Olsson, J. S.; Pham, T. H.; Jannasch, P. Poly(arylene piperidinium) hydroxide ion exchange membranes: synthesis, alkaline stability, and conductivity. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(2), 1702758.
- 18 Mayadevi, T. S.; Sung, S.; Varghese, L.; Kim, T. H. Poly(meta/para-terphenylene-methyl piperidinium)-based anion exchange membranes: the effect of backbone structure in AEMFC application. *Membranes*, **2020**, 10(11), 329.
- 19 Chen, N. J.; Wang, H. H.; Kim, S. P.; Kim, H. M.; Lee, W. H.; Hu, C.; Bae, J. Y.; Sim, E. S.; Chung, Y. C.; Jang, J. H.; Yoo, S. J.; Zhuang, Y. B.; Lee, Y. M. Poly(fluorenyl aryl piperidinium) membranes and ionomers for anion exchange membrane fuel cells. *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 2367.
- 20 Hu, C.; Park, J. H.; Kim, H. M.; Wang, H. H.; Bae, J. Y.; Kang, N. Y.; Chen, N. J.; Lee, Y. M. Elucidating the role of alkyl chain in poly(aryl piperidinium) copolymers for anion exchange membrane fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 647, 120341.
- 21 Lim, H.; Jeong, I.; Choi, J.; Shin, G.; Kim, J.; Kim, T. H.; Park, T. Anion exchange membranes and ionomer properties of a polyfluorene-based polymer with alkyl spacers for water electrolysis. *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 610, 155601.
- 22 Zheng, W. T.; Ren, R.; Yin, L. Q.; Tang, T.; Ding, G. H.; Lee, H.; Sun, L. C. OH— conductivity enhancement of quinuclidinium-based anion exchange membrane by the introduction of dibenzothiophene. *J. Membr. Sci.*, **2025**, 733, 124300.
- 23 Zhang, D. B.; Hao, W. L.; Li, J. Y.; Li, J. D.; Yang, Y. Q. Anion exchange membranes from microporous poly(arylene piperidinium)-based polymers containing spirobifluorene structure. *Polymer*, **2025**, 320, 128117.
- 24 Hao, W. L.; Li, J. Y.; Li, J. D.; Yang, Y. Q. High-performance block-branched poly(aryl piperidinium) anion exchange membranes for water electrolyzers. *J. Membr. Sci.*, **2025**, 733, 124302.
- 25 Xue, J. D.; Douglin, J. C.; Huang, T.; Jiang, H. F.; Zhang, J. F.; Yin, Y.; Dekel, D. R.; Guiver, M. D. Chain entanglement and free-volume effects in branched poly(arylene piperidinium) anion-exchange membranes: Random-branched versus end-branched. *J. Membr. Sci.*, **2025**, 717, 123519.
- 26 Li, S. S.; Gan, R. J.; Li, L.; Li, L. D.; Zhang, F. X.; He, G. H. Highly branched side chain grafting for enhanced conductivity and robustness of anion exchange membranes. *Ionics*, **2018**, 24(1), 189–199.
- 27 Han, L.; Gong, S. T.; Zhang, X. L.; Yang, M.; Yan, X. M.; He, G. H.; Zhang, F. X. Four-arm star-shaped high-performance poly(aryl piperidine) anion exchange membranes for fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(11), 6341–6350.
- 28 Zou, W. H.; Tang, G. G.; Peng, K.; Mo, X. W.; Hu, T.; Yang, Z. J.; Xu, T. W. Quinuclidinium-based microporous anion exchange membranes for water electrolysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(45), e202514264.
- 29 Peng, Z.; Zhang, R.; Zhao, W. Z.; Wu, Y.; Zhao, Y.; Yang, J. S. Triazine-based multi-heteroatom branching strategy

- for high-performance anion exchange membranes in water electrolysis. *J. Membr. Sci.*, **2026**, 738, 124827.
- 30 Li, Y.; Zhao, S. Q.; Liao, Y. C.; Zhang, Z.; Liu, B. X.; Xiao, Z. R.; Wu, S. H.; Wang, Z.; Tian, T.; Zhang, L.; Chan, S. H.; Song, X. Y.; Ye, Q.; Zeng, P.; Tang, H. L. Engineering crystallinity and hydrated ion clusters *via* branched design for anion exchange membranes in water electrolysis. *Nano Res.*, **2025**, 18(6), 94907452.
- 31 Choi, J.; Kim, H.; Jeon, S.; Lee, M. S.; Nam, Y.; Park, Y. S.; An, S. E.; Kim, M.; Lee, C.; Park, H.; Cho, H. S.; Lee, A. S.; Lee, J. H. One-pot monomer-level fabrication of anion exchange membranes for high-performance water electrolysis. *Small*, **2025**, 21(41), e04491.
- 32 Tuo, S. J.; Dai, Y. J.; Tian, L.; Liu, C.; Wang, F. H.; Zhu, H. Novel hydrophobic covalent cross-linking poly(terphenyl isatin piperidinium) with poly(triphenylpyridine) for anion exchange membranes. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2024**, 7(15), 6537–6547.
- 33 Mondal, A.; Tripathi, B. P. Methylene-cross-linked poly(biphenyl piperidinium) anion exchange membranes: enhanced alkaline stability and performance for water electrolysis applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(44), 60476–60489.
- 34 Arunkumar, I.; Rana, M. M.; Jeevitha, A.; Gokulapriyan, R.; Yu, J. H.; Yoo, D. J. Synthesis of an alkaline-stable *in situ* cross-linked poly(ether imide)-based anion exchange membrane electrolyte for water electrolyzers and fuel cell applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12(25), 9361–9375.
- 35 Ion-Ebrasu, D.; Pollet, B. G.; Caprarescu, S.; Chitu, A.; Trusca, R.; Niculescu, V.; Gabor, R.; Carcadea, E.; Varlam, M.; Vasile, B. S. Graphene inclusion effect on anion-exchange membranes properties for alkaline water electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45(35), 17057–17066.
- 36 Kuppusamy, H. G.; Dhanasekaran, P.; Nagaraju, N.; Neeshma, M.; Dass, B. M.; Dhavale, V. M.; Unni, S. M.; Bhat, S. D. Anion exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: a concise review. *Materials*, **2022**, 15(16), 5601.
- 37 Wu, X. Y.; Hu, X. L. Anion exchange membranes for hydrogen technologies: challenges and progress. *Chimia*, **2023**, 77(7-8), 494–500.
- 38 Sata, T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis: effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions. *J. Membr. Sci.*, **2000**, 167(1), 1–31.
- 39 Chempath, S.; Einsla, B. R.; Pratt, L. R.; Macomber, C. S.; Boncella, J. M.; Rau, J. A.; Pivovar, B. S. Mechanism of tetraalkylammonium headgroup degradation in alkaline fuel cell membranes. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(9), 3179–3182.
- 40 Li, Z. H.; Chen, J. J.; Zhou, J. Y.; Nie, Y. W.; Shen, C. H.; Gao, S. J. Trimethyl-ammonium alkaline anion exchange membranes with the vinylbenzyl chloride/acrylonitrile main chain. *Macromol. Res.*, **2021**, 29(7), 494–504.
- 41 Qaisrani, N. A.; Ma, L. L.; Liu, J. F.; Hussain, M.; Li, L.; Li, P. Y.; Gong, S. T.; Zhang, F. X.; He, G. H. Anion exchange membrane with a novel quaternized ammonium containing long ether substituent. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 581, 293–302.
- 42 Mohanty, A. D.; Bae, C. Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(41), 17314–17320.
- 43 Marino, M. G.; Kreuer, K. D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids. *ChemSusChem*, **2015**, 8(3), 513–523.
- 44 Patil, S. S.; Madhura, V.; Kammakakam, I.; Swamy, M. H.; Patil, K. S.; Lai, Z. P.; Rao, H. N. A. Quinuclidinium-piperidinium based dual hydroxide anion exchange membranes as highly conductive and stable electrolyte materials for alkaline fuel cell applications. *Electrochim. Acta*, **2022**, 426, 140826.
- 45 Pan, D.; Pham, T. H.; Jannasch, P. Poly(arylene piperidine) anion exchange membranes with tunable *N*-alicyclic quaternary ammonium side chains. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4(10), 11652–11665.
- 46 Wang, Y.; Wang, S.; Sui, Z. Y.; Gu, Y. M.; Zhang, Y. C.; Gao, J.; Lei, Y. J.; Zhao, J. L.; Li, N.; Wu, J. Y.; Wang, Z. “Fishbone” design of amino/*N*-spirocyclic cations toward high-performance poly(triphenylene piperidine) anion-exchange membranes for fuel cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(3), 4003–4012.
- 47 Zeng, M. Y.; He, X. Y.; Wen, J.; Zhang, G. B.; Zhang, H. B.; Feng, H. H.; Qian, Y.; Li, M. *N*-methylquinuclidinium-based anion exchange membrane with ultrahigh alkaline stability. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(51), 2306675.
- 48 Nagadarshan, S. S.; Harshitha, H. Y.; Pattar, J.; Halashankar Swamy, M. H.; Anil Rao, H. N. Anion exchange membrane based on poly(arylene ether sulfone)s functionalized with quinuclidinium-piperidinium dual cations for vanadium redox flow battery applications. *Polymer*, **2024**, 302, 127025.
- 49 Aggarwal, K.; Li, S. L.; Nijem, S.; Dekel, D. R.; Diesendruck, C. E. Polymer backbone chemistry shapes the alkaline stability of metallopolymer anion-exchange membranes. *Chem.*, **2024**, 30(20), e202400029.
- 50 Schoustra, S. K.; Smulders, M. M. J. Metal coordination

- in polyimine covalent adaptable networks for tunable material properties and enhanced creep resistance. *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(5), 2200790.
- 51 邢学奇, 宋鹏翔, 申爱景, 鲁仰辉, 陈俊, 刘伟. 电解水制氢用阴离子交换膜研究进展. *储能科学与技术*, **2024**, 13(11), 3856–3870.
- 52 曲超, 王长生. 聚合物阴离子交换膜的研究进展. *精细化工*, **2026**, 43(2), 256–270.
- 53 Ma, L. L.; Wang, T. Effects of hydration level and hydrogen bonds on hydroxide transport mechanisms in anion exchange membranes. *ChemSusChem*, **2025**, 18(13), e202402660.
- 54 Ma, L. L.; Wang, T. Rational understanding hydroxide diffusion mechanism in anion exchange membranes during electrochemical processes with RDAnalyzer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(34), e202403614.
- 55 Zheng, W. T.; He, L. L.; Tang, T.; Ren, R.; Lee, H.; Ding, G. H.; Wang, L. Q.; Sun, L. C. Poly(dibenzothiophene-terphenyl piperidinium) for high-performance anion exchange membrane water electrolysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(34), e202405738.
- 56 Chen, C.; Tse, Y. S.; Lindberg, G. E.; Knight, C.; Voth, G. A. Hydroxide solvation and transport in anion exchange membranes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(3), 991–1000.
- 57 Hibbs, M. R.; Fujimoto, C. H.; Cornelius, C. J. Synthesis and characterization of poly(phenylene)-based anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *Macromolecules*, **2009**, 42(21), 8316–8321.
- 58 Hu, C.; Wang, Y.; Lee, Y. M. Ether-free alkaline polyelectrolytes for water electrolyzers: recent advances and perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(3), e202418324.
- 59 Jang, H.; Lee, S.; Ha, J.; Choi, K.; Ryu, T.; Kim, K.; Jeon, H. S.; Kim, W. Preparation and characterization of tetra-imidazolium hydroxide polyphenylene membranes via nickel catalyzed C—C coupling polymerization. *Energies*, **2016**, 9(4), 1–10.
- 60 Ahmed Mahmoud, A. M.; Miyatake, K. Optimization of the pendant chain length in partially fluorinated aromatic anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(29), 14400–14409.
- 61 Akiyama, R.; Yokota, N.; Miyatake, K. Chemically stable, highly anion conductive polymers composed of quinquephenylene and pendant ammonium groups. *Macromolecules*, **2019**, 52(5), 2131–2138.
- 62 Lee, W. H.; Kim, Y. S.; Bae, C. Robust hydroxide ion conducting poly(biphenyl alkylene)s for alkaline fuel cell membranes. *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4(8), 814–818.
- 63 Zhang, Y. C.; Gu, Y. M.; Li, Z. Y.; Sun, S. Y.; Li, X. W.; Sun, B. Z.; Yu, X. Y.; Wang, Z. High-performance fluorinated poly(aryl-piperidine) anion exchange membranes containing flexible biphenyls: realize effective regulation between ionic conductivity and dimensional stability. *Renew. Energy*, **2025**, 250, 123255.
- 64 Zhao, J. L.; Gao, J.; Yang, J. Y.; Lei, Y. J.; Zhang, Y. C.; Gu, Y. M.; Wang, Y.; Gao, W. Y.; Zhao, J. B.; Wang, Z. Hydrophobic thiophene unit modification for the construction of novel anion exchange membranes for high-speed transport of ion channels. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12(32), 12126–12134.
- 65 Nguyen, Q. H.; Tinh, V. D. C.; Oh, S.; Pham, T. M.; Tu, T. N.; Kim, D.; Han, J.; Im, K.; Kim, J. Metal-organic framework-polymer complex-derived single-atomic oxygen reduction catalyst for anion exchange membrane fuel cells. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 481, 148508.
- 66 Firouz Tadavani, K.; Zhiani, M.; Gharibi, H.; Yan, C. F.; Xiao, J. W.; Munawar, T.; Wang, Z. D.; Shi, Y. Effective MOF-derived electrocatalysts based on nitrogen and different transient metal doped (M: Ni, Co, and Fe) for oxygen reduction reaction toward direct ethanol fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2024**, 91, 1343–1354.
- 67 Hagesteijn, K. F. L.; Jiang, S. X.; Ladewig, B. P. A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes. *J. Mater. Sci.*, **2018**, 53(16), 11131–11150.
- 68 Narducci, R.; Sgreccia, E.; Knauth, P.; Di Vona, M. L. Anion exchange membranes with 1D, 2D and 3D fillers: a review. *Polymers*, **2021**, 13(22), 3887.
- 69 Du, N. Y.; Roy, C.; Peach, R.; Turnbull, M.; Thiele, S.; Bock, C. Anion-exchange membrane water electrolyzers. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(13), 11830–11895.
- 70 Kim, J. E.; Yun, Y. H.; Park, H.; Albers, J.; Doo, G.; Lee, S.; Seo, J.; Lee, C.; Kim, M.; Cho, H. S.; Kim, S. K.; Lee, J. H.; Choi, Y. W.; Kim, J. H. Hydrogen-bonded QSEBS/ZrO<sub>2</sub> mixed matrix anion exchange membranes for water electrolyzer. *Fuel*, **2024**, 376, 132684.
- 71 Wang, X. Q.; Wang, N. X.; Li, X. T.; An, Q. F. A review of nano-confined composite membranes fabricated inside the porous support. *Adv. Membr.*, **2021**, 1, 100005.
- 72 Nonjola, P. T.; Mathe, M. K.; Modibedi, R. M. Chemical modification of polysulfone: composite anionic exchange membrane with TiO<sub>2</sub> nano-particles. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38(12), 5115–5121.
- 73 Li, X. H.; Tao, J. X.; Nie, G. H.; Wang, L. C.; Li, L. H.; Liao, S. J. Cross-linked multiblock copoly(arylene ether sulfone) ionomer/nano-ZrO<sub>2</sub> composite anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *RSC Adv.*, **2014**, 4(78), 41398–41410.
- 74 Bartoli, F.; Castello, C.; Peruzzolo, T.; Berretti, E.; Sediva, E.; Bouzek, K.; Hnát, J.; Plevova, M.; Poggini, L.; Miller, H. A. MoO<sub>3-x</sub>NiMoO<sub>4</sub> nanorods synthesized using NiO nanoparticles for hydrogen evolution in anion

- exchange membrane water electrolysis. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 511, 162026.
- 75 Li, Y. Y.; Li, M. S.; Zhou, S. Y.; Xue, A. L.; Zhang, Y.; Zhao, Y. J.; Zhong, J.; Zhang, Q.; Yang, D. W. Enhancement of hydroxide conductivity by incorporating nanofiber-like palygorskite into quaternized polysulfone as anion exchange membranes. *Appl. Clay Sci.*, **2020**, 195, 105702.
- 76 Ng, W. K.; Wong, W. Y.; Loh, K. S.; Masdar, M. S.; Shaari, N.; Pang, M. M. A comprehensive overview of polyphenylene oxide-based anion exchange membranes from the perspective of ionic conductivity and alkaline stability. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2024**, 138, 49–71.
- 77 Escorihuela, J.; Narducci, R.; Compán, V.; Costantino, F. Proton conductivity of composite polyelectrolyte membranes with metal-organic frameworks for fuel cell applications. *Adv. Mater. Interfaces*, **2019**, 6(2), 1801146.
- 78 Zhao, Y.; Li, Y.; Zhu, J. J.; Lejarazu-Larrañaga, A.; Yuan, S. S.; Ortega, E.; Shen, J. N.; Gao, C. J.; van der Bruggen, B. Thin and robust organic solvent cation exchange membranes for ion separation. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(23), 13903–13909.
- 79 Zheng, Y. W.; Ash, U.; Pandey, R. P.; Ozioko, A. G.; Ponce-González, J.; Handl, M.; Weissbach, T.; Varcoe, J. R.; Holdcroft, S.; Liberatore, M. W.; Hiesgen, R.; Dekel, D. R. Water uptake study of anion exchange membranes. *Macromolecules*, **2018**, 51(9), 3264–3278.
- 80 de Moor, G.; Charvin, N.; Iojoiu, C.; Planes, E. Mechanistic study of water transport in anion-exchange membranes and its influence on ionic conductivity and fuel cell operation. *ChemSusChem*, **2025**, 18(20), e202501604.
- 81 Wang, Z. X.; Chen, K.; Han, J. H.; Zhang, X. Y.; Wang, B. W.; Du, Q.; Jiao, K. Anion exchange membranes for fuel cells: Equilibrium water content and conductivity characterization. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(40), 2303857.
- 82 Charyton, M.; Iojoiu, C.; Fischer, P.; Henrion, G.; Etienne, M.; Donten, M. L. Composite anion-exchange membrane fabricated by UV cross-linking vinyl imidazolium poly(phenylene oxide) with polyacrylamides and their testing for use in redox flow batteries. *Membranes*, **2021**, 11(6), 436.
- 83 Das, G.; Park, B. J.; Yoon, H. H. A bionanocomposite based on 1, 4-diazabicyclo-2.2.2-octane cellulose nanofiber cross-linked-quaternary polysulfone as an anion conducting membrane. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(40), 15554–15564.
- 84 Samsudin, A. M.; Hacker, V. Development of electrospun quaternized poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *Nanomaterials*, **2025**, 15(12), 907.
- 85 Haq, O. U.; Choi, J. H.; Lee, Y. S. Anion-exchange membrane for membrane capacitive deionization prepared via pore-filling polymerization in a porous polyethylene supporting membrane. *React. Funct. Polym.*, **2018**, 132, 36–42.
- 86 Maurya, S.; Shin, S. H.; Kim, M. K.; Yun, S. H.; Moon, S. H. Stability of composite anion exchange membranes with various functional groups and their performance for energy conversion. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 443, 28–35.
- 87 Simari, C.; Capri, A.; Ur Rehman, M. H.; Enotiadis, A.; Gatto, I.; Baglio, V.; Nicotera, I. Composite anion exchange membranes based on polysulfone and silica nanoscale ionic materials for water electrolyzers. *Electrochim. Acta*, **2023**, 462, 142788.
- 88 Abouzari-lotf, E.; Ghassemi, H.; Nasef, M. M.; Ahmad, A.; Zakeri, M.; Ting, T. M.; Abbasi, A.; Mehdipour-Ataei, S. Phase separated nanofibrous anion exchange membranes with polycationic side chains. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(29), 15326–15341.
- 89 Arunkumar, I.; Kim, A. R.; Lee, S. H.; Yoo, D. J. Enhanced fumion nanocomposite membranes embedded with graphene oxide as a promising anion exchange membrane for fuel cell application. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2024**, 52, 139–153.
- 90 Arunkumar, I.; Gokulapriyan, R.; Sakthivel, V.; Kim, A. R.; Oh, M. S.; Lee, J. Y.; Kim, S.; Lee, S.; Yoo, D. J. Functionalized graphene nanofiber-incorporated fumion anion-exchange membranes with enhanced alkaline stability and fuel-cell performances. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, 6(14), 7702–7713.
- 91 Bai, Y.; Yuan, Y. F.; Miao, L. Y.; Lü, C. L. Functionalized rGO as covalent crosslinkers for constructing chemically stable polysulfone-based anion exchange membranes with enhanced ion conductivity. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 570, 481–493.