

侧链型阴离子交换膜改性研究进展

袁坤坤, 廖德祥*, 袁方朕, 冯经淞, 杨帆, 韩梦婷, 陈强

(上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306)

摘要: 侧链型阴离子交换膜(AEMs)因其可调控的亲疏水微相分离结构和稳定性,在电解水、海水淡化及离子分离等领域广泛应用。本文聚焦于侧链型 AEMs,综述了近年来脂肪烃、含醚键及芳香烃侧链 AEMs 的最新进展,重点分析了季铵盐、咪唑啉、螺环铵盐等侧链结构对膜性能的影响机制,通过调控烷基链长度、醚键引入、交联结构等以优化膜的亲疏水微相分离、离子传输通道及化学稳定性等。侧链工程能有效协同优化 AEMs 的离子交换容量(IEC)、电导率与长期稳定性等,其中咪唑啉型结构在高腐蚀性环境中展现突出的稳定性,在海水制氢、氯碱等工业有较强的应用前景。本综述旨在为设计具有长期稳定性和高分离性能的侧链型阴离子交换膜提供思路和指导。

关键词: 侧链型 AEMs; 脂肪烃; 含醚键; 咪唑啉型; 微相分离

中图分类号: TQ021.4; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0166-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.018

随着社会的快速发展,阴离子交换膜在膜技术领域越来越具有重要的地位,在燃料电池^[1]、电解水^[2]、废水处理^[3]、海水淡化^[4]等领域显示出巨大的潜力和重要性。阴离子交换膜(AEMs)是一种具有离子交换功能的聚合物膜,主要由高分子骨架结构部分以及离子交换基团组成。其中含有的固定正电荷基团是只允许阴离子通过,阻止阳离子通过。这些带正电荷的基团通常附着在聚合物基体上,形成交联结构,以保证膜的良好稳定性和机械强度^[5]。其主要是基于选择透过性,离子的输运主要是通过离子交换基团的作用来实现。广泛应用于氯碱工业等领域。因此,AEMs 必须具有包括电导率、机械强度和化学稳定性等足够高的性能。

为更大地提升阴离子交换膜的性能,近年来研究者更深入地研究侧链型 AEMs。他们发现在聚

合物主链和侧链之间有着较高的电阻率,影响着侧链的阳离子基团的稳定性,于是他们将研究重点放在侧链的离聚物上,通过共价键使阳离子中心与聚合物骨架保持一定距离,避免了聚合物骨架与导电官能团之间的功能干扰,对侧链基团的吸电子作用减弱^[6],如常见的季铵盐、咪唑等阳离子基团。另外,侧链型 AEMs 在功能化段和非功能化骨干之间具有明显的亲疏水区别,从而在纳米尺度上实现相分离^[7],在提高电导率、离子传输通道以及单价选择性方面具有重要作用,因此,通过对不同侧链的对比,研究不同类型的侧链对了解 AEMs 的性能有着重要的意义。

本文讲述了脂肪烃、含醚键以及芳香烃的主要侧链阴离子交换膜的最新相关进展,总结了提升阴离子交换膜的抗氧化性及长期稳定的策略,为在该

收稿日期: 2025-07-16; 修改稿收到日期: 2025-08-13

第一作者简介: 袁坤坤(1999-),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要研究方向为阴离子交换膜。* 通讯作者, E-mail: dxliao@shmtu.edu.cn

引用本文: 袁坤坤,廖德祥,袁方朕,等. 侧链型阴离子交换膜改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(6): 166-173, 183.

Citation: Yuan K K, Liao D X, Yuan F Z, *et al.* Progress in modification of side chain type anion exchange membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 166-173, 183.

领域的进一步研究提供了方向。

1 脂肪烃侧链型阴离子交换膜

1.1 季铵盐型侧链

季铵盐阳离子交换基团连接在聚合物骨架上,其可电离的特性赋予膜离子交换功能。该功能基于离子交换与静电作用的协同机制:基团中的阳离子可与溶液中的其他阴离子发生选择性交换,从而完成阴离子的定向传导。

Wang 等^[8]通过氯甲基化聚砜(CMPSF)主链接枝不同长度的烷基链和不同电荷数的侧链合成了 AEMs[图 1(a)]。通过侧链烷基链长度的增加,膜的疏水性增强,CMPSF-N16-1 AEM 表现出优异的单价选择性(60.1)。通过合理设计侧链的微观结构以及选取合适的主链结构,采用侧链接枝的方法可以进一步提高 AEMs 的离子通量及单价选择性。在提高离子通量的同时,电导率也是探究 AEMs 的重要性能之一。通过改变疏水性和空间位阻提升单价选择性外,He 等^[9]从膜的酸阻断能力出发,探索了侧链官能团设计与交联策略的协同调控机制。交

联度的提高,伴随着膜的含水量降低,而 QPAB- x 膜的 IEC 水平提高,QPAB-10 膜的 IEC 达 1.5 mmol/g,其含水量仅为 10%。膜的交联和密度增加增强了 Donnan 效应,进一步抑制了 H^+ 的迁移,使 H^+ 转移数减少,表现出优异的抗氧化性能。随后,Wang 等^[10]通过酸催化聚合、季铵盐化,以二甲基-1-(4-乙炔基苯基)甲胺为交联剂,制备了侧链交联的聚(三苯基烷基)AEMs。研究表明,聚合物链末端的乙烯基在热处理作用下发生交联反应,使聚合物链之间形成化学键以构建交联网络,提高了膜的尺寸稳定性。另外,膜的电导率为 51.0 mS/cm,高于未交联膜的 37.8 mS/cm(20 °C),这是由于侧链与交联相结合使阳离子基团的聚集,在膜内形成有效的离子传导通道而产生的微相分离结构。引入季铵盐侧链,显著改善了膜的性能。通过调节侧链的长度和在侧链中引入可交联的碳-碳双键,使可供交联的活性位点增多,促进交联反应形成交联结构,膜骨架更加紧密连接,以提高膜密度,在提高 IEC 的同时,有效改善 AEMs 的电导率与稳定性之间的权衡问题,并提高 AEMs 的抗氧化性能。

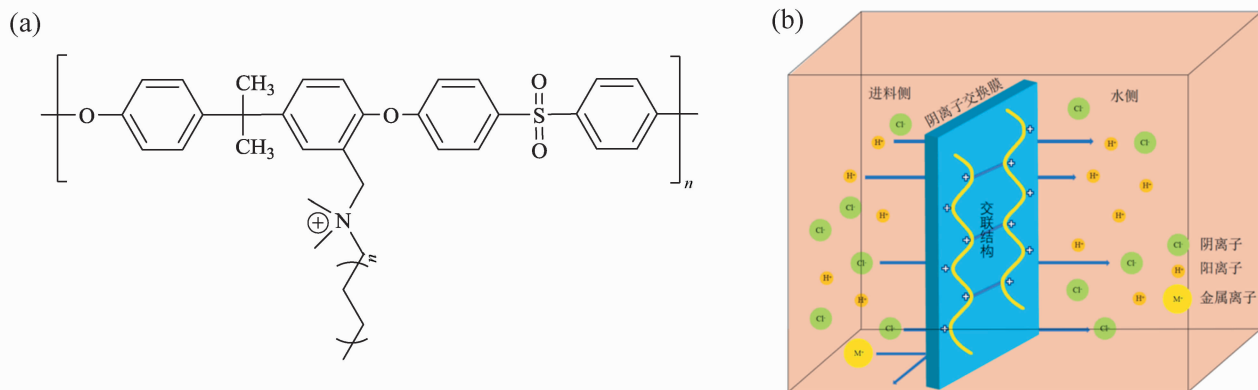


图1 CMPSF-N_x-n 膜^[8] (a); 交联 AEM 内离子传递过程示意图^[14] (b)

Fig.1 CMPSF-N_x-n membrane^[8] (a); schematic diagram of ion transport process in crosslinked AEM^[14] (b)

1.2 咪唑鎓型侧链

咪唑鎓离子一般由咪唑环与不同的取代基组成,其中,咪唑环与聚合物主链形成离子传输通道,膜性能的提升可以通过调节取代基的种类和数量。咪唑鎓离子带有正电荷,与阴离子发生静电吸引作用,当膜两侧存在浓度差时,阴离子通过咪唑鎓离子交换位点进行传输,由高浓度向低浓度转移,实现阴离子的传导^[11]。

适度增加聚合物侧链的长度有助于优化膜的微观结构,提高其离子电导率,同时,双咪唑阳离子交

联剂长度的增加增强了这些交联双咪唑基 AEMs 的氧化稳定性。Fang 等^[12]在聚芳醚砜(BPES)主链上引入不同长度的柔性烷基侧链和 1-甲基咪唑功能基团,合成了高支化的咪唑功能化 AEMs。含有 4 个碳原子的 BPES-4-Im 膜表现出最高的 IEC,达到 1.88 meq/g;当烷基链长度增加至 6 个碳原子时,BPES-6-Im 膜在所有测量温度下均显示出优异的电导率,最大可达 115.8 mS/cm。随后,Xu 等^[13]采用易化策略,在聚(苯乙烯)氧化物(PPO)基体上交联具有柔性长链双咪唑阳离子制备

了新型 AEMs。发现引入具有更长良好亲水性的长柔性咪唑阳离子后,膜内形成了更大的离子簇,显著改善了微相分离结构,为阴离子提供了有效的传输通道。柔性烷基链较短的 BMIImB-PPO 膜在常温下表现出最高的 IEC(3.94 meq/g)。在酸性环境中,BMIImH-PPO 基 AEMs 的质量减少 22.1% (60 °C),这是由于柔性侧链为咪唑环提供了更充分的空间保护,在 C2 位甲基屏蔽的同时削弱阳离子对主链的吸电子效应,故显示出良好的氧化稳定性。

为进一步说明咪唑鎓型侧链在酸性环境下的性能,Mondal 等^[14]在聚丙烯腈(PAN)和 1-乙基咪唑(VIm)共聚物基础上,制备了稳定的 AEMs[图 1(b)]。在室温下,经酸性混合溶液处理后,烷基化

咪唑的甲基取代基产生空间位阻,屏蔽 H⁺ 对 C2 位的进攻,AEM2-Bu-2 膜的酸透析系数降低 9.3%,显示出良好的长期稳定性(表 1)。烷基化咪唑基团在交联 AEMs 中有助于高纯度的酸回收,在提高 IEC 的同时又可以保持长期抗氧化稳定性,促进了膜材料的发展。随后,Mondal 等^[16]又通过在聚丙烯腈-共聚聚乙烯基咪唑(PAN-co-PVIm)共聚物的聚乙烯基咪唑部分引入不同长度的烷基链(1~18 个碳原子数),制备了具有不同疏水性的咪唑基单价选择性交联 AEMs(图 2)。在 0.05 mol/L NaCl 和 0.05 mol/L Na₂SO₄ 混合盐体系中,与 C1 膜相比,C18 膜的单价选择性提升至 16.7,这是由于长链烷基基团的引入增加了空间位阻,抑制 SO₄²⁻ 的通过,提高了膜的单价选择性。

表 1 用于酸性环境下的 AEMs
Table 1 AEMs for acidic environments

构成	H ⁺ 转运数(t ₊)	酸处理后质量变化/%	酸透析系数 (U _{H⁺})	IEC/ (meq · g ⁻¹)	吸水率/%	稳定性	参考文献
QPAB-3	0.65	—	—	0.78	28	在盐酸和硫酸中,QPAB-10 表现高酸阻断性能,且具有良好尺寸稳定性	[9]
QPAB-10	0.21	—	—	2.44	9		
ACS	0.20	—	—	—	—	—	[9]
BMIImB-PPO	—	33.3	—	3.94	52	在 Fenton 酸性条件下浸泡 120 h, BMIImH-PPO 质量变化少,抗氧化	[13]
BMIImH-PPO	—	22.1	—	3.51	60		
AEM2-Bu-2	—	—	0.047	1.85	49	在 1 mol/L HCl/0.18 mol/L FeCl ₂ 中浸泡 90 d, AEM2-Bu-2 膜酸透析系数最低	[14]
AEM3-Mu-2	—	—	0.077	1.85	75		
TPSF-5h	—	—	0.064	1.12	311	在 1 mol/L HCl/0.2 mol/L FeCl ₂ 中浸泡 7 d,无失重,酸透析系数与初始值相近	[15]

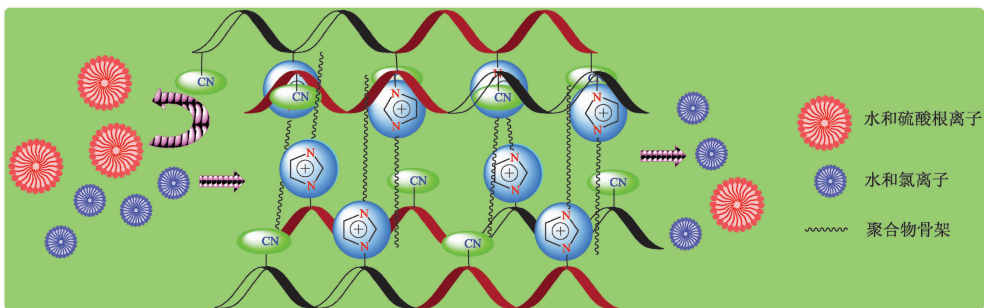


图 2 通过 MQ18 膜输送 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的示意图^[16]

Fig. 2 Schematic diagram of Cl⁻ and SO₄²⁻ ion transport through MQ18 membrane^[16]

1.3 吡啶鎓型侧链

吡啶鎓离子交换基团以吡啶环为主体,在溶液中,基团中的正电荷通过静电作用吸引溶液中的阴

离子,使得膜对一价离子的渗透性高于对多价离子的渗透性。阴离子通过离子交换与扩散过程在膜内传输,相比季铵盐型膜,吡啶鎓基团的离解度较低,

需要通过改性增强其亲水性。

通过引入吡啶鎓疏水性侧链和调整侧链长度,使膜内形成微相分离结构,疏水侧链引起的相分离同时也增强了膜的离子导电性。Yang 等^[17]采用超强酸催化聚合合成了聚(烷基-联苯吡啶)聚合物,制备具有季铵阳离子侧链的聚烷基联苯吡啶 AEMs,探讨了引入疏水性侧链对膜性能的影响。研究发现,在 10 mA/cm² 电流密度下,AEMs 在 Cl⁻ 体系中表现出高达 3.37 mol/(m²·h) 的通量,离子通量随吡啶基团的增加而增加,且服从 Cl⁻ > SO₄²⁻ 的顺序。在 NaCl/Na₂SO₄ 混合盐体系中,其对 Cl⁻ 的选择性为 11.9,具有良好的单价选择性。随后,Yang 等^[18]进一步研究了引入不同长度烷基链对膜性能的影响,通过烷基链与溴烷进行季铵化反应,成功制备了具有季铵阳离子侧链的 AEMs。结果表明,随着烷基侧链长度的增加,膜的阴离子迁移数也随之增加,同时促进了膜内部微相分离结构的形成,增强了膜的离子导电性和单价选择性。其中 QDPAB-C5 膜在 Cl⁻/SO₄²⁻ 体系中表现出较高的阴离子通量和单价选择性,Cl⁻ 通量达 3.72 mol/(m²·h),Cl⁻/SO₄²⁻ 选择性为 15。故通过调控脂肪烃侧链的烷基链的长度,可以改变疏水性,进而促进微相分离结构的形成,最终影响着膜的其他性能。

2 含醚键侧链型阴离子交换膜

2.1 季铵型含醚键侧链

通过在聚合物骨架中引入含醚键、侧链引入季铵盐功能基团形成季铵型含醚键侧链,侧链结合了醚键和季铵基团,具有季铵盐的高离子导电性与醚键的结构调控优势。

在阴离子交换膜的性能优化中,如何通过分子空间结构设计实现离子传导、溶胀度的协同平衡至关重要。近年来,研究者们聚焦于季铵型含醚键的侧链构建特殊拓扑结构以调控膜内微相分离。Li 等^[19]合成了具有空间卡多结构的 AEMs,通过在膜中引入长烷基侧链和三维骨架结构,增加疏水段和亲水段的发散,形成了离子聚集和微相分离结构,纳米空隙促进了离子在链间的传输,使得所制膜具有高离子电导率达 99.8 mS/cm,IEC 最高达到了 1.59 meq/g,膜的空间结构平衡了电导率和溶胀率。随后,Liao 等^[20]采用扭曲结构的聚芳砜

(PAES)为基础材料,设计并合成了具有双官能团侧链的新型 AEMs(图 3)。在 2.5 mA/cm² 的电流密度下,PAES-TA-7 膜的单价选择性可达 107.35,Cl⁻ 的通量达到 2.69 × 10⁻⁸ mol/(cm²·s)。双官能团侧链的引入促进了主链和侧链之间的亲疏水微相分离,形成了具有自由体积空腔的结构。这种结构有助于 Cl⁻ 在膜中的顺利传输,提高了膜的离子通量和单价选择性。随后,Li 等^[21]在无醚聚芳基哌啶主链中引入疏水性吡啶咪唑基团,在侧链引入亲水性烷氧基,制备了性能优异的聚(吡啶咪唑-芳基)哌啶型 AEMs。研究表明,该结构使膜在较低溶胀率下仍保持高导电性,所制膜的 IEC 为 2.667 mmol/g,电导率高达 137.5 mS/cm(80 °C)。吸水过程中烷氧基的氧原子与阳离子形成阳离子-偶极相互作用,诱导阳离子聚集,主链与侧链的极性差异促进微相分离,形成连续的离子传导通道。

研究人员通过构造 π-π 堆积结构来提高 AEMs 的性能,Chen 等^[22]通过 Williamson 醚化反应将聚环氧苯乙烯(PPO)接枝到聚环氧丙烷上,经季铵化合成了具有疏水侧链和亲水主链的新型接枝聚合物 AEMs。研究表明,当 PPO 接枝量为 38% 时,离子电导率达到 72 mS/cm(80 °C),这是由于 PPO 分子量的增加有助于形成稳定的 π-π 堆积结构,增强了疏水相的聚集性,减弱了对离子簇的约束,从而提高了离子电导率。

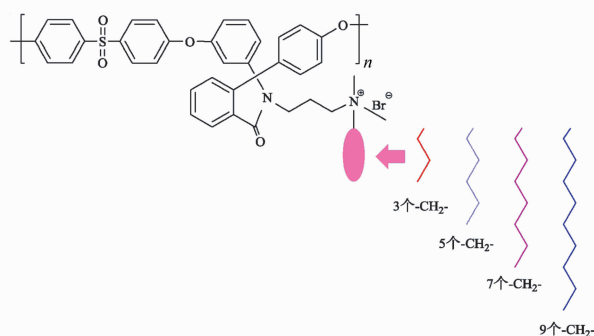


图 3 基于双功能侧链畸变聚芳砜的 PAES-TA-X AEMs^[20]

Fig. 3 PAES-TA-X AEMs based on bifunctional side chain distorted polyarylsulfone^[20]

2.2 咪唑鎓型含醚键侧链

将咪唑鎓阳离子基团与含醚键侧链引入聚合物骨架中,兼具离子传输能力与结构稳定性。在聚合物主链或侧链中引入醚键,形成柔性链段(如聚醚链),能够增强分子链运动性。

He 等^[23]引入自交联拓扑结构,通过在含醚间隔基团的咪唑侧链,构建了具有柔性侧链自交联拓扑结构的含醚间隔型 AEMs。研究表明,随着共聚物中 NB-Im⁺OH⁻ 单体含量的增加,IEC 从 0.52 meq/g 增加到 1.69 meq/g。亲水性的咪唑封端柔性侧链与疏水性的 ROMP 型降冰片烯主链发生自组装,形成了明确的微相分离,电导率随之提高。通过引入环氧基团并采用自交联策略,提高了 IEC 和电导率。为了提高 AEMs 的单价选择性,Liao 等^[24]通过以聚芳醚砜(PAES)为骨架,采用交联剂 3-氯丙基三甲氧基硅烷(CPTMS)合成了咪唑功能化的新型 AEMs。研究发现,在 0.05 mol/L NaCl 和 0.05 mol/L Na₂SO₄ 混合溶液中,电流密度为 2.5 mA/cm² 时,PAES-Im₄₀-CPTMS₂₀ 的单价选择性最高,达到 221.33。随着 CPTMS 含量的增加,膜的溶质扩散速率明显下降,交联结构使膜更加收缩,提高 Cl⁻ 的传输。通过控制咪唑盐的接枝密度,调控 AEMs 内交换基团的紧密交联程度,精确调节 AEMs 的内部结构,增强其单价选择性和结构稳定性。

2.3 螺环铵盐型含醚键侧链

螺环铵盐作为离子交换中心,将螺环铵盐阳离子基团与含醚键柔性侧链引入聚合物骨架,含醚侧链的亲水性与螺环铵盐的疏水性协同^[25],诱导膜内形成微相分离结构,形成兼具高效离子传输与尺寸稳定性的特殊拓扑结构。

Liu 等^[26]以螺环低聚物为前体,制备了具有密集 N-螺旋环阳离子基团的新型侧链型 AEMs。研究表明,螺环结构的刚性和侧链离子的密集分布使得 PES-NS-10% 膜具有较低的吸水率(13.33%)和溶胀率(5.77%,30 °C),同时其 IEC 可达到 1.75 mmol/g,形成了良好的离子传导通道。随着螺环低聚物接枝比例的增加,膜的电导率显著提高,达到 95.5 mS/cm(80 °C),在 2 mol/L NaOH 溶液中浸泡 36 d 后,IEC 保留率为 86.2%,电导率保留率为 84.3%(80 °C),具有良好的稳定性,其表明螺环结构的空位阻有效抑制了 OH⁻ 对阳离子中心的亲核攻击,减少了降解反应的发生;同时螺环的环烷基团通过空位阻压缩了进攻空间,将过渡态能量升高,使得反应难以发生 SN₂ 取代。随后,Shang 等^[27]同时引入 N-螺环季铵阳离子和大体积间隔剂,合成了含有五元螺环季铵基团的季铵化聚醚醚酮 AEMs。研究发现,五元螺环侧链分子量较低,所

制膜的微相分离形态更为明显且相互连接,形成了更好的互穿输运通道,有利于阴离子的传导,IEC 达 1.57 mmol/g。将其在 1 mol/L NaOH(60 °C)中浸泡 20 d 后,电导率保留率达 81.0%,显著高于传统季铵盐膜(QPEEK-TMA,62.3%)。N-螺环季铵盐阳离子具有三维刚性笼状结构,阳离子中心被两个稠合环包裹,形成致密的空间屏障,有效阻挡了 OH⁻ 对阳离子中心的攻击。具有螺环结构和密集阳离子基团的引入对提高 AEMs 的性能具有积极作用,聚合物主链与螺环季铵阳离子之间的大体积间隔有助于减少吸水对水合膜尺寸稳定性,可以在一定程度上提高阴离子交换膜的性能。

2.4 多阳离子型含醚键侧链

多阳离子型含醚侧链阴离子交换膜是一类在侧链上整合两种及以上阳离子基团与醚键结构的功能高分子材料。主要通过多阳离子协同效应与醚键微相调控,增加膜内离子基团含量,形成贯穿膜的离子传输路径,调控多阳离子种类与醚链长度,改善膜的导电性和稳定性。

Zhang 等^[28]将柔性甲基哌嗪阳离子侧链引入聚醚酮卡尔多(PEKC)主链,制备了 PEKC-AP-*x* AEMs。研究表明,PEKC-AP-Pip 膜有着较低的吸水率(19%,30 °C)和水合数(19,80 °C),具有双阳离子结构的 PEKC-AP-Pip 膜具有良好的相分离性,表现出优异的离子导电性能,其 IEC 达到 1.13 mmol/g(80 °C),电导率为 60.3 mS/cm。PEKC-AP-Pip 膜在化学稳定性和离子导电性方面表现更佳。对于含醚键侧链,通过醚键的柔性季铵型等的疏水性协同作用,增大了亲水与疏水链段的间距,从而形成具有有序微区的特殊拓扑结构,该结构有效调控了微相分离,进而影响膜的性能。

3 芳香烃侧链型阴离子交换膜

3.1 季磷鎓型侧链

季磷鎓型侧链是指以四烷基磷鎓阳离子为核心的侧链结构,且侧链骨架含芳香环或芳香杂环结构,磷鎓阳离子的正电荷密度高,可通过静电作用吸附并传导 OH⁻ 等阴离子,促进离子迁移,提升电导率。Barnes 等^[29]将聚氯甲基苯乙烯(PCMS)嵌段分别与三苯基磷[P(Ph)₃]或三(三甲氧基苯基)磷(P[Ph(OMe)₃]₃)通过季铵化反应制备了新型 AEMs。研究表明,相比于 P[Ph(OMe)₃]₃,P(Ph)₃

空间位阻较小,易渗透 PCMS 支化结构,相同时间表现出更高的季铵化效率,使得膜的 IEC 增加约 2 倍,最高达 2.35 mmol/g。季铵化水平的提高,膜中阳离子基团之间的库仑相互作用增强,离子相更加紧密,同时两个膦离子之间的距离增大,在膜表面形成垂直排列的离子通道,促进了离子的运输。膦盐引入后,膜中阳离子基团的增加,增强了膜的亲水性和 IEC,促进了离子通道的形成,提高了膜的离子电导率。

3.2 季铵型侧链

季铵型侧链是指通过共价键连接到芳香烃主链,且骨架含有苯环等芳香环,并在芳香环或侧链末端修饰有季铵基团的支链结构。季铵基团为阴离子交换核心位点,通过静电作用传导阴离子,其结构调控微相分离,兼顾高 IEC 与低溶胀,使膜具有良好的尺寸稳定性^[30]。Hager 等^[31]将 *N*-甲基哌啶季铵化并与聚苯并咪唑(O-PBI)共混,通过苄基与柔性烷基链连接,制得机械性能优良的共混型 AEMs。研究表明,在 1 mol/L NaCl 水溶液中,随着共混物中 P4HexPipst 含量的增加,膜的离子电导率随之上升,当 IEC 达到 2.20 mmol/g 时,电导率高达 38.35 mS/cm。Li 等^[32]在聚芳基胡椒胺聚合物上

通过引入柔性交联剂 4-乙烯基苄基氯(VBC),制备了嵌段交联聚(芳基胡椒胺)AEMs。研究表明,交联剂的引入促进聚合物网络的形成,限制水分渗透,提高了尺寸稳定性,与未交联的 QPCTP 膜相比,交联后的 *c*-QPCTP 膜具有更高的 IEC(1.708 mmol/g)、更低的溶胀率(2.1%)和吸水率(11.11%, 20 °C),在常温下达到 37.8 mS/cm 的电导率。这是由于掺入咪唑基团的不可旋转性有效增强了聚合物主链分子结构之间的距离^[33],有助于形成连续的离子传输通道,增强了离子导电性。通过在主链和侧链分别引入疏水与亲水基团,有效平衡了吸水性及尺寸稳定性。芳香烃侧链通过刚性平面构建稳定的疏水骨架,同时借助主链-侧链间的极性差异驱动带电基团定向聚集,可形成高连通性的离子传输通道,从而改善膜的性能。

如表 2 所示,总结了近年来不同侧链型 AEMs 的相关性能研究情况,通过对不同侧链类型的 AEMs 性能对比可见,采用交联咪唑膦型侧链结构,对于增强 AEMs 的抗氧化稳定性具有积极作用。此外,该结构因其具有较强的交联稳定性,在维持膜高选择性的同时,可有效抑制膜的过度溶胀,从而展现出优异的长期运行能力。

表 2 不同侧链类型性能对比

Table 2 Comparison of properties of different side chain types

侧链类型	长期稳定性	电导率上限/ (mS · cm ⁻¹)	单价 选择性	IEC/ (meq · g ⁻¹)	核心优势	参考文献
季铵盐型脂肪烃	抗氧化、尺寸稳定	51.0	60.1	1.5	选择性强,稳定性平衡好	[8-10]
咪唑膦型脂肪烃	酸性环境下稳定性优异	115.8	16.7	3.94	电导率、IEC 高,酸性稳定性强	[12-15]
吡啶膦型脂肪烃	长期运行仍能保持稳定	—	15	1.4	选择性良好,结构稳定	[17-18]
季铵型含醚键	结构设计平衡溶胀,稳定性好	137.5	107.35	2.667	电导率高,选择性与溶胀平衡	[20-21]
咪唑膦型含醚键	交联增强结构稳定性	90.0	221.33	1.69	选择性极高,交联稳定性强	[23-24]
螺环铵盐型含醚键	低溶胀率,尺寸稳定性优异	95.5	—	1.75	尺寸稳定,电导率较高	[26]
多阳离子型含醚键	化学稳定性较好	60.3	—	1.13	化学稳定性优异	[28]
季膦型芳香烃	长期使用中结构稳定性优异	—	—	2.35	季铵化效率高,IEC 较高	[29]
季铵型芳香烃	低溶胀率、低吸水率,稳定性优异	38.35	—	2.20	稳定性好,IEC 较高	[31]

4 总结与展望

本文综述了脂肪烃、含醚键以及芳香烃侧链阴离子交换膜的相关研究进展。在脂肪烃侧链中,通过对侧链接枝烷基链长度的调控,能够精准调节膜的亲疏水性能,交联结构可以有效改善 AEMs 的单价选择性、电导率与稳定性之间的权衡问题。在含醚键型侧链中,醚键能够通过结构改性提升稳定性,与季铵盐类结合通过形成自由体积空腔的结构以及 $\pi-\pi$ 堆积结构,在电导率提升方面表现出良好的应用潜力;与咪唑鎓盐结合形成具有柔性悬垂结构,可以显著提高单价选择性以及尺寸稳定性;与螺环铵盐相结合形成的螺环结构有助于减少吸水对水合膜尺寸稳定性的不良影响。多阳离子型含醚侧链阴离子交换膜巧妙的运用不同的阳离子基团进行性能互补,在离子电导率以及化学稳定性、IEC 等性能都表现出了较好的潜力。在芳香烃侧链中,季磷鎓型利用空间位阻将 IEC 显著提升了两倍,同时离子通量也得到相应提高;季铵型通过交联增加了链间自由体积,有助于维持结构稳定性和优异的化学稳定性。因此,脂肪烃侧链可以通过交联策略显著提升抗氧化性和尺寸稳定性;含醚键侧链通过自交联结构微相分离可实现最高的单价选择性;芳香烃侧链通过调控交联结构与亲疏水基团,提高电导率的同时平衡吸水性与尺寸稳定性。另外,不同侧链结构中合理设计侧链结构可以实现膜离子传导率与稳定性的协同优化。

为了进一步增强 AEMs 的 IEC 与单价选择性、抗氧化等性能,可以采用多种不同类型的侧链结构来实现制备 AEMs,达到适应多种实际应用场景。对于在海水电解制氯碱工业中,阳极室处于强酸环境,螺环铵盐通过 SN1 或 SN2 机制发生水解,释放游离胺并导致 IEC 下降和稳定性降低,难以达到要求。而采用咪唑鎓型侧链,双咪唑阳离子交联剂长度的增加增强了 AEMs 的氧化稳定性,能够有效的提升膜的抗氧化性及长期稳定性,满足氯碱工业等领域的标准要求。

参考文献:

[1] Tao R, Cui Y, Tian Y, *et al.* Poly(aryl piperidiniums) with imidazolium side chains for anion exchange membrane fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2025, 638: 236640.

[2] Yu P C, Zhang X L, Zhang T Y, *et al.* Nitrogen-mediated promotion of cobalt-based oxygen evolution catalyst for practical anion-exchange membrane electrolysis [J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(29):20379-20390.

[3] Singh G, Yadav G, Yadav N, *et al.* Recent advancements in the synthesis of anion exchange membranes and their potential applications in wastewater treatment[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2025, 336:103376.

[4] Xu G, Wang B, Xu J, *et al.* Dually-crosslinked anion exchange membranes with PVDF semi-interpenetrating polymer network for improved electro dialysis desalination[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 350:127844.

[5] Gao J, Zhang H, Zhao X, *et al.* Recent advances in anion exchange membranes[J]. *Chin J Struct Chem*, 2025, 44(5):100563.

[6] Lin C X, Huang X L, Guo D, *et al.* Side-chain-type anion exchange membranes bearing pendant quaternary ammonium groups via flexible spacers for fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(36):13938-13948.

[7] Liao J, Yu X, Chen Q, *et al.* Monovalent anion selective anion-exchange membranes with imidazolium salt-terminated side-chains: Investigating the effect of hydrophobic alkyl spacer length[J]. *J Membr Sci*, 2020, 599:117818.

[8] Wang C, Pan N, Liao J, *et al.* Effect of microstructures of side-chain-type anion exchange membranes on mono-/bivalent anion permselectivity in electro dialysis[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2020, 3(1):342-353.

[9] He H, Chen Q, Fu R, *et al.* Side chain crosslinked anion exchange membrane for acid concentration by electro dialysis[J]. *Chem Bio Eng*, 2024, 1(7):647-657.

[10] Wang X, Chen F, Gao Y, *et al.* Side-chain crosslinked Poly(terphenyl alkylene) anion exchange membranes with improved dimensional stability for water electrolysis[J]. *J Membr Sci*, 2025, 718:123693.

[11] Weissbach T, Wright A G, Peckham T J, *et al.* Simultaneous, synergistic control of ion exchange capacity and cross-linking of sterically-protected poly(benzimidazolium)s[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(21): 8060-8070.

[12] Fang M, Liu D, Neelakandan S, *et al.* Side-chain effects on the properties of highly branched imidazolium-functionalized copolymer anion exchange membranes [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 493:1306-1316.

[13] Xu F, Qiu K, Li J, *et al.* Cross-linked anion exchange membranes with flexible, long-chain, bis-imidazolium cation cross-linker[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46

- (74):37039-37048.
- [14] Mondal R, Pal S, Chatterjee U. Alkylated imidazole moieties in a cross-linked anion exchange membrane facilitate acid recovery with high purity[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(3):1544-1554.
- [15] Lin X, Kim S, Shamsaei E, *et al.* Preparation of porous diffusion dialysis membranes by functionalization of polysulfone for acid recovery[J]. *J Membr Sci*, 2017, 524:557-564.
- [16] Mondal R, Sarkar S, Patnaik P, *et al.* Preparation of a monovalent-selective anion-exchange membrane; effect of alkyl chain length and crystallinity[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 5(4):2513-2524.
- [17] Yang H, Afsar N U, Chen Q, *et al.* Poly(alkyl-biphenyl pyridinium) anion exchange membranes with a hydrophobic side chain for mono-/divalent anion separation[J]. *Ind Chem Mater*, 2023, 1(1):129-139.
- [18] Yang J, Chen Q, Afsar N U, *et al.* Poly(alkyl-biphenyl pyridinium)-based anion exchange membranes with alkyl side chains enable high anion permselectivity and monovalent ion flux[J]. *Membranes*, 2023, 13(2):188.
- [19] Li Z, Yu R, Liu C, *et al.* Preparation and characterization of side-chain poly(aryl ether ketone) anion exchange membranes by superacid-catalyzed reaction[J]. *Polymer*, 2021, 222:123639.
- [20] Liao J, Wang T, Xu Y, *et al.* Bifunctional side-chains decorating a distorted poly(aryl ether sulfone) backbone to endow an anion exchange membrane with high perm-selectivity for chloride ions[J]. *J Membr Sci*, 2024, 706:122970.
- [21] Li N, Zhao J, Wang Y, *et al.* Efficient interaction of indeno carbazole and alkoxy side chains with enormous differences in polarity achieve highly conductive and longevous anion exchange membranes[J]. *J Membr Sci*, 2024, 701:122761.
- [22] Chen J, Shen C, Gao S. Polyepichlorohydrin grafted poly(phenylene oxide) to construct hydrophilic and hydrophobic microphase separation anion exchange membrane[J]. *React Funct Polym*, 2024, 195:105808.
- [23] He X, Cheng C, Huang S, *et al.* Alkaline anion exchange membranes with imidazolium-terminated flexible side-chain cross-linked topological structure based on ROMP-type norbornene copolymers[J]. *Polymer*, 2020, 195:122412.
- [24] Liao J, Zhou S, Xu Y, *et al.* Electrodialysis application of silicon-oxygen cross-linked anion exchange membrane based on poly(arylene ether sulfone) for mono-/di-valent ion separation in organic solvent system[J]. *J Membr Sci*, 2025, 718:123669.
- [25] Guo J, Liu R, Shen C, *et al.* Anion exchange membranes of alkaline resistance based on acrylonitrile-styrene copolymer with *N*-spirocyclic ammonium[J]. *Energy Fuels*, 2025, 39(13):6592-6604.
- [26] Liu F H, Yang Q, Gao X L, *et al.* Anion exchange membranes with dense *N*-spirocyclic cations as side-chain[J]. *J Membr Sci*, 2020, 595:117560.
- [27] Shang L, Yao D, Pang B, *et al.* Anion exchange membranes based on poly(ether ether ketone) containing *N*-spirocyclic quaternary ammonium cations in phenyl side chain[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46(36):19116-19128.
- [28] Zhang Z, Yu N, Sun H, *et al.* New anion exchange membranes based on long side-chain piperidinium cation grafted poly(ether ketone-cardo)[J]. *Eur Polym J*, 2023, 195:112212.
- [29] Barnes A M, Du Y, Zhang W, *et al.* Phosphonium-containing block copolymer anion exchange membranes; effect of quaternization level on bulk and surface morphologies at hydrated and dehydrated states[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(16):6097-6106.
- [30] Xie N, Wang T, Du S, *et al.* High-performance and stable poly(carbazole)-based anion exchange membrane containing rigid-flexible coupled side-chains for fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2023, 574:233121.
- [31] Hager L, Hegelheimer M, Stonawski J, *et al.* Novel side chain functionalized polystyrene/O-PBI blends with high alkaline stability for anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE)[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(41):22347-22359.
- [32] Li S, Zhan Y, Zhu F, *et al.* Highly conductive and low swelling of fluorine-free poly(carbazoyl aryl piperidinium) anion exchange membrane for water electrolyzer[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2024, 6(18):11465-11478.
- [33] Yang J, Zhao J, Li N, *et al.* Carbazole-based branched poly(aryl piperidinium) membranes for ultra-stable anion exchange membrane fuel cells[J]. *Chem Eng J*, 2024, 489:151446.

Research progress on hydrophilization modification of polyvinylidene fluoride microporous membranes

SHI Wenya¹, LIN Yakai^{2,3}, TIAN Rui fen¹, YAO Yuyang¹,
WANG Lin², TIAN Ye², WANG Xiaolin^{1,3}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Anhui Basic Discipline Research Center for Clean Energy and Catalysis, Wuhu 241002, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. ORDOS Laboratory, Ordos 017010, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membranes are widely used in water treatment due to their excellent chemical stability and mechanical properties. However, their strong hydrophobicity can lead to porous membrane fouling, significantly reducing separation efficiency and increasing operating costs. Based on the Web of Science database, this paper analyzes the literature of the past 20 years and focuses on reviewing the research progress of hydrophilization modification of PVDF porous membranes from 2020 to 2025. The review covers three aspects: surface modification, bulk modification and combined methods. It compares the effects of different modification strategies on water contact angle, flux recovery rate and anti-fouling performance, and analyzes the advantages and disadvantages of various modification methods. Finally, it is pointed out that future research should focus on green and low-cost composite modification technologies and deepen the mechanism research to expand the application potential of PVDF porous membranes in the treatment of complex wastewater.

Key words: polyvinylidene fluoride microporous membrane; hydrophilization; surface modification; bulk modification; anti-fouling performance

(上接第 173 页)

Progress in modification of side chain type anion exchange membrane

YUAN Kunkun, LIAO Dexiang, YUAN Fangzhen, FENG Jingsong,
YANG Fan, HAN Mengting, CHEN Qiang

(College of Marine Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Side-chain type anion exchange membranes (AEMs) have been widely applied in fields such as water electrolysis, seawater desalination, and ion separation due to their controllable hydrophilic-hydrophobic microphase separation structure and stability. This article focuses on side-chain type AEMs and reviews the latest progress of AEMs with aliphatic hydrocarbons, contains ether bonds, and aromatic hydrocarbons side chains in recent years. It particularly analyzes the influence mechanisms of side chain structures such as quaternary ammonium salts, imidazolium salts, and spiroammonium salts on membrane performance. By regulating the alkyl chain length, introducing ether bonds, and cross-linked structure, the hydrophilic-hydrophobic microphase separation, ion transport channels, and chemical stability of the membranes can be optimized. Side-chain engineering can effectively and synergistically optimize the ion exchange capacity (IEC), conductivity, and long-term stability of AEMs. Among them, the imidazolium salt structure shows outstanding stability in highly corrosive environments and has strong application prospects in industries such as seawater hydrogen production and chlor-alkali. This review aims to provide ideas and guidance for the design of side-chain type anion exchange membranes with long-term stability and high separation performance.

Key words: side-chain AEMs; aliphatic hydrocarbons; ether-containing; imidazolium type; microphase separation