

# 聚二苯硫醚-对三联苯基哌啶阴离子交换膜 用于水电解

陈文博<sup>1</sup>, 宋树泓<sup>1</sup>, 潘 昱<sup>1\*</sup>, 贺高红<sup>2\*</sup>

(1. 青岛大学 化学化工学院 纺织服装学院, 青岛 266071;

2. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室 膜科学与技术研究中心 化工学院, 大连 116024)

**摘要:** 阴离子交换膜(AEM)水电解是绿色制氢的重要方向,但 AEM 的耐久性仍是主要挑战。因聚苯硫醚(PPS)具有优异热稳定性、化学与机械稳定性,所以本研究提出把二苯硫醚单体引入 AEM 中,通过简便、可控的超酸催化缩聚反应,成功合成了一种无芳醚键的聚芳基哌啶聚合物,并进一步制备了相应的哌啶功能化 AEM,用于水电解制氢。性能测试结果显示,该膜在 80 °C 时离子传导率可达 111.2 mS/cm;在 80 °C、1 mol/L KOH 溶液中浸泡 1 080 h 后,其 OH<sup>-</sup> 传导率仍能保留初始值的 89.3%,且化学结构未出现明显变化,展现出优异的耐碱稳定性;此外,将该膜装配于水电解槽,在 60 °C、0.6 A/cm<sup>2</sup> 电流密度、1 mol/L KOH 电解液条件下连续运行 1 385 h,电解槽电压仅上升 0.15 V,稳定性表现突出。上述结果充分证实,该类 AEM 在碱性电解水领域具备良好的实际应用前景。

**关键词:** 阴离子交换膜; 阴离子交换膜水电解; 二苯硫醚; 哌啶; 碱稳定性

**中图分类号:** TQ151.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0069-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.007

随着世界能源结构不断向低碳化转变,氢能因其具有的清洁、高效等特点,被认为是实现“碳中和”的重要途径<sup>[1-2]</sup>。在众多制氢技术中,电解水制氢因原料来源广泛、产物纯度高,成为绿色制氢的主流手段之一<sup>[3]</sup>。目前主流的电解水制氢技术主要包括碱性水电解(ALK)、质子交换膜水电解(PEMWE),以及近年来新兴的阴离子交换膜水电解(AEMWE)。AEMWE 作为前沿技术,兼具了 ALK 的低成本与 PEMWE 的高性能:在碱性工况下可使用非贵金属催化剂降低成本,同时依托固态聚合物电解质结构实现快速启停、高电流密度运行,具备良好的产业化

前景<sup>[4]</sup>。然而,阴离子交换膜(AEM)作为 AEMWE 的核心部件,其导电性和耐久性对 AEMWE 有很大的影响<sup>[5-6]</sup>。因此,具有良好的氢氧根离子(OH<sup>-</sup>)传导率和足够高的碱稳定性的 AEM 对 AEMWE 至关重要<sup>[7-8]</sup>。

近几十年来,通过优化聚合物主链和阳离子基团的结构,研究人员在提高 AEM 的碱稳定性和 OH<sup>-</sup> 传导率方面取得了较多的成果<sup>[5,9-11]</sup>。其中,无醚聚合物主链(如聚苯乙烯<sup>[12-15]</sup>、聚降冰片烯<sup>[16-17]</sup>)因其优异的化学稳定性,在 AEM 领域受到广泛关注。为此,一系列不含芳基醚键的聚合物骨

收稿日期: 2025-12-14; 修改稿收到日期: 2026-01-27

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2024ME197); 国家自然科学基金(21971029)

第一作者简介: 陈文博(1999-),男,河南商丘人,硕士,从事阴离子交换膜电解水制氢方向研究。\* 通讯作者,潘 昱,

E-mail: ypan@qdu.edu.cn; 贺高红, E-mail: hgaohong@dlut.edu.cn

引用本文: 陈文博,宋树泓,潘 昱,等. 聚二苯硫醚-对三联苯基哌啶阴离子交换膜用于水电解[J]. 膜科学与技术, 2026,46(2):69-78.

Citation: Chen W B, Song S H, Pan Y, *et al.* Poly(diphenyl sulfide)-*p*-terphenyl piperidine anion exchange membrane for water electrolysis[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 69-78.

架被相继开发<sup>[18-19]</sup>。特别是在超强酸催化下合成的芳基聚合物,凭借其优异的机械性能与热稳定性,已成为该方向的研究重点<sup>[20-22]</sup>。由 Jannasch 率先报道的聚芳基哌啶鎓,结合无芳醚主链与碱稳定的哌啶鎓阳离子的特性,展现出优异的化学耐久性,但其制备的 AEM OH<sup>-</sup> 传导率偏低<sup>[23]</sup>。因此,为提升聚芳基类 AEM 的综合性能,科研工作者展开了一系列结构优化。有部分工作者在聚芳基类的聚合物中引入柔性支链和柔性结构单元,在提升 OH<sup>-</sup> 传导率的同时还使其具有良好的机械性能和优异的碱稳定性<sup>[24-26]</sup>。此外,还有工作者通过在聚芳基中引入可促进氢键网络生成的二苯并噻吩结构单元,用其制备的 AEM 在 80 °C 下获得了 182 mS/cm 的高 OH<sup>-</sup> 传导率,在同等温度和浓度的碱液中浸泡 2 650 h 后 OH<sup>-</sup> 传导率保持率超过 90%,且 AEM 组装的水电解槽在 40 °C、2 A/cm<sup>2</sup> 条件下可以稳定运行 600 h 以上<sup>[27]</sup>。现在大量的研究工作均以性能协同优化为目标,力求在赋予 AEM 较高 OH<sup>-</sup> 传导率的同时,进一步提升其机械性能与碱稳定性。然而,AEM 目前仍未实现大规模工业化应用,核心制约因素在于其碱稳定性与机械稳定性偏低。

因聚苯硫醚(PPS)具有优异的热稳定性、化学稳定性与机械稳定性<sup>[28]</sup>,所以本研究把二苯硫醚作为柔性和能促进氢键网络生成的芳基单体引入 AEM 中。经 Friedel-Crafts 烷基化合成了一系列含二苯硫醚聚合物(QPTP-S<sub>x</sub>)。该策略既增加了亲水基团的运动自由度,又有利于构筑连续高效的离子传输通道。系统考察了二苯硫醚引入量对 AEM 微观形貌与宏观性能的影响,包括 OH<sup>-</sup> 传导率、吸水率、溶胀率、机械强度、热/碱稳定性及实际水电解性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

对三联苯(98%)、三氟乙酸(TFA,98%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),上海麦克林生化科技股份有限公司;二苯硫醚(98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N-甲基哌啶酮(98%)、三氟甲磺酸(TFSA,99%),安徽泽升科技股份有限公司;二氯甲烷(DCM,分析纯)、二甲基亚砜(DMSO,分析纯),天津市富宇精细化工有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iN10MX),美国赛默飞公司;核磁共振仪(JNM-ECZ600R/S1)、

场发射扫描电镜(Regulus8100),日本日立公司;热重分析仪(TGA 5500),美国 TA 公司;万能材料试验机(Instron 5300),美国 Instron 公司;原子力显微镜(Dimension Icon),美国 Bruker 公司;电化学工作站(CHI-760E),上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 含二苯硫醚聚合物的制备

以添加 10%(摩尔分数)二苯硫醚为例,在冰浴条件下,将对三联苯(0.875 g)、二苯硫醚(0.067 g)、N-甲基哌啶酮(0.51 g)、二氯甲烷(5 mL)、三氟乙酸(0.46 g),投入 50 mL 单口瓶中,搅拌 30 min 后滴加三氟甲磺酸(5.4 g),冰浴下 6 h 后反应结束,将聚合物倒入去离子水中析出,搅拌 30 min 后抽滤,期间多次用去离子水洗涤聚合物,将溶液洗至中性。然后将聚合物放入 80 °C 烘箱干燥 48 h,得到聚合物 PTP-S10。

### 1.3 聚合物的季铵化

取 2 g 聚合物溶于 60 mL 的二甲基亚砜中,溶解完成后加入碳酸钾 4 g,在 40 °C 下搅拌 1 h 后加入碘甲烷 2.2 mL 避光反应 48 h。反应结束后将溶液倒入去离子水中析出,搅拌 1 h 后抽滤,将聚合物放入 80 °C 烘箱干燥 48 h,干燥后的产物 QPTP-S<sub>x</sub>(*x* 表示加入二苯硫醚的摩尔分数)为黄色固体。

### 1.4 QPTP-S<sub>x</sub> 膜的制备

采用溶液浇铸法制备 QPTP-S<sub>x</sub> 膜。以 QPTP-S10 膜为例,将 0.1 g QPTP-S10 溶于 6 mL DMSO 中并于 80 °C 下搅拌 30 min。然后将溶液置于离心机中以 10 000 r/min 的转速离心 10 min,将上清液倒入平整干净的玻璃板中并于 60 °C 下进行干燥,48 h 后得到平整且透明的膜。然后将膜置于 60 °C、1 mol/L 的 KOH 溶液中 48 h 使 I<sup>-</sup> 完全被置换为 OH<sup>-</sup>,之后用去离子水清洗膜表面然后浸泡在去离子水中 24 h,并定期更换去离子水,用于除去多余的 OH<sup>-</sup>。

### 1.5 离子交换容量测试

离子交换容量(IEC)通过反滴定法测试。将一定质量的 AEM 浸入 1 mol/L KOH 溶液中 1 d,然后用去离子水冲洗掉多余的 OH<sup>-</sup>。烘干后将 AEM 浸入 25 mL 0.01 mol/L HCl 中 48 h,之后用 0.01 mol/L NaOH 溶液消耗剩余的 HCl。通过式(1)计算膜的 IEC(mmol/g):

$$IEC = \frac{C_{HCl} V_{HCl} - C_{NaOH} V_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (1)$$

式中: $C_{HCl}$  和  $C_{NaOH}$  分别是 HCl 和 NaOH 溶液的浓度, mol/L;  $V_{HCl}$  和  $V_{NaOH}$  分别是 HCl 和 NaOH 溶液

的体积, mL;  $W_{\text{dry}}$  是干燥后样品的质量, g。

### 1.6 吸水率(WU)和溶胀率(SR)测试

将 AEM 置于不同的温度下浸泡 12 h 后测试湿膜和干膜的长度和质量, 并根据式(2)、式(3)得到吸水率和溶胀率。

$$WU = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

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

式中:  $W_{\text{wet}}$  和  $W_{\text{dry}}$  分别是湿膜和干膜的质量, g;  $L_{\text{wet}}$  和  $L_{\text{dry}}$  分别是湿膜和干膜的长度, cm。

### 1.7 OH<sup>-</sup> 传导率测试

AEM 的 OH<sup>-</sup> 传导率( $\sigma$ , mS/cm)采用四电极交流阻抗法(上海辰华电化学工作站)测试。在不同温度(40~80 °C)下测量样品的欧姆阻抗。OH<sup>-</sup> 传导率由式(4)计算。

$$\sigma = \frac{L}{abR} \quad (4)$$

式中:  $L$  为两个电极之间的距离, cm;  $a$  是膜样品的宽度, cm;  $b$  是膜样品的厚度, cm;  $R$  是膜样品的阻抗值,  $\Omega$ 。

### 1.8 特性黏度的计算

AEM 的特性黏度( $[\eta]$ )采用乌氏黏度计进行测定。具体方法为: 在 25 °C 恒温条件下, 测定聚合物在  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中的特性黏度。配置 5 种不同浓度(包括空白样品), 测定流动时间 3 次并取平均值。 $[\eta]$ (dL/g)可以由  $\eta_{\text{red}}$  的值和  $\eta_{\text{mh}}$  的值通过外推法作图得到<sup>[23]</sup>, 其中  $\eta_{\text{red}}$  为比浓黏度, 由式(5)计算得到,  $\eta_{\text{mh}}$  为比浓对数黏度, 由式(6)计算得到。

$$\eta_{\text{red}} = (t_1/t_0 - 1)/c \quad (5)$$

$$\eta_{\text{mh}} = [\ln(t_1/t_0)]/c \quad (6)$$

式中:  $t_1$  和  $t_0$  分别为样品溶液和空白溶液的流出时间, s;  $c$  是样品溶液的质量浓度, g/mL。

### 1.9 机械性能和热稳定性能的测试

AEM 的机械性能通过万能材料试验机测试, AEM 的热稳定性通过热重分析仪在氮气氛围、40~750 °C 下测试。

### 1.10 碱稳定性测试

AEM 的碱稳定性通过以下方式评估: 将样品置于 1 mol/L KOH 溶液中, 于 80 °C 下浸泡, 监测浸泡前后的 OH<sup>-</sup> 传导率变化。定期测试膜的 OH<sup>-</sup> 传导率, 并更换碱液抵消二氧化碳和水的影响, 同时

通过<sup>1</sup>H NMR 光谱分析膜的结构变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成与表征

本研究在超强酸催化下, 通过 Friedel-Crafts 烷基化反应合成了目标聚合物 QPTP-S<sub>x</sub>, 其详细合成路线如图 1 所示, 此外, 聚合物 QPTP 的合成参考 Jannasch 文章<sup>[23]</sup>。利用<sup>1</sup>H NMR 表征了 QPTP-S5、QPTP-S10 和 QPTP-S15 的化学结构(图 2)。结果表明 QPTP-S5、QPTP-S10 和 QPTP-S15 聚合物苯环上氢的共振信号分别位于 7.2、7.9 及 7.3~7.9 范围内<sup>[23,26]</sup>。此外, 在 7.2 处出现的新特征峰, 可以归属为二苯硫醚上苯环的特征峰, 这证明二苯硫醚单元已成功引入聚合物主链。位于 3.15 处的特征峰可以归属为哌啶鎓基团上的甲基氢, 这表明聚合物被成功季铵化<sup>[27]</sup>。采用毛细管法的黏度测试考察了所制备聚合物的特性黏度, 结果表明所制备的聚合物特性黏度值在 3.35~4.03 dL/g 之间(表 1), 均具有较高的特性黏度。较高的特性黏度预示着所合成的聚合物可能具有较高的分子量和优异的机械性能。

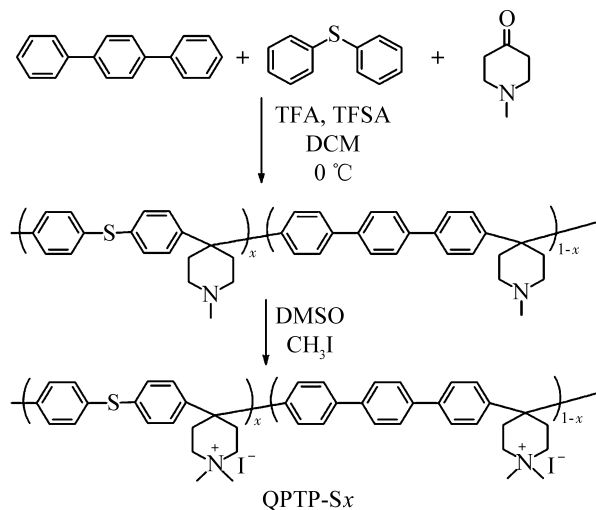


图 1 QPTP-S<sub>x</sub> 聚合物的合成路径

Fig. 1 The synthetic route of QPTP-S<sub>x</sub> polymer

### 2.2 傅里叶变换红外光谱分析

此外, 利用傅里叶变换红外光谱对 QPTP-S5、QPTP-S10 和 QPTP-S15 的结构和组成进行表征(图 3)。结果表明从 QPTP-S5 至 QPTP-S15 在 1 148 cm<sup>-1</sup> 处 C-S 键的伸缩振动逐渐加强, 这是因为聚合物中二苯硫醚单体量的增多而引起 C-S 键吸收峰逐渐明显, 这表明二苯硫醚单体被成功引

入到聚合物中。在  $810\text{ cm}^{-1}$  处和  $920\text{ cm}^{-1}$  处的苯环特征吸收峰则表明对三联苯已成功聚合至聚合物

主链;  $1020\text{ cm}^{-1}$  处出现的  $\text{C}-\text{N}^+$  特征峰, 表明所制备的聚合物已成功季铵化。

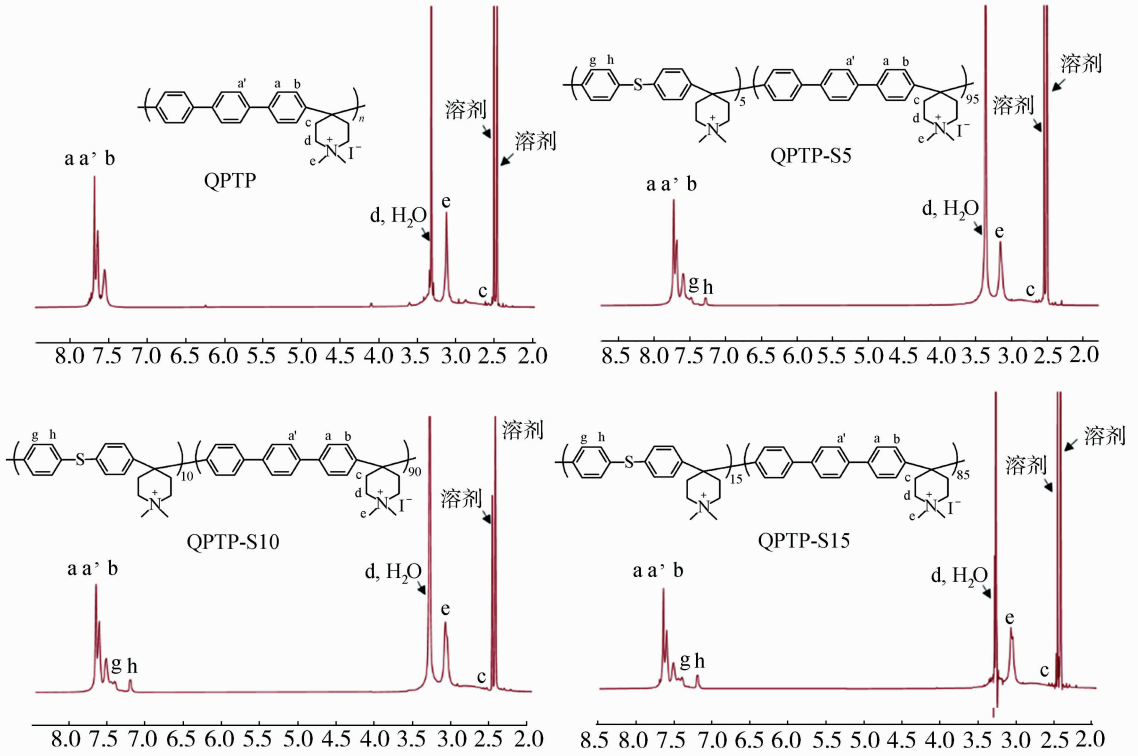


图 2 QTP、QTP-S5、QTP-S10 和 QTP-S15 的核磁共振谱

Fig. 2 The NMR spectra of QTP, QTP-S5, QTP-S10 and QTP-S15

表 1 QTP、QTP-S5、QTP-S10 和 QTP-S15 膜的基本性能

Table 1 The basic properties of QTP, QTP-S5, QTP-S10 and QTP-S15 membranes

| 膜       | 离子交换容量/( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |      | 吸水率( $80\text{ }^\circ\text{C}$ )/<br>% | 溶胀率( $80\text{ }^\circ\text{C}$ )/<br>% | 离子传导率/<br>( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | 特性黏度/<br>( $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|---------|--|------|---|---|--|--|
|         | 理论值  | 实验值  |   |   |  |  |
| QTP     | 2.79   | 2.72 | 34.5                                    | 7.8                                     | 83.3   | 3.35   |
| QTP-S5  | 2.81   | 2.77 | 46.5                                    | 13.3                                    | 101.3  | 3.87   |
| QTP-S10 | 2.83   | 2.79 | 63.1                                    | 19.3                                    | 111.2  | 4.03   |
| QTP-S15 | 2.85   | 2.81 | 74.3                                    | 23.4                                    | 105.4  | 3.98   |

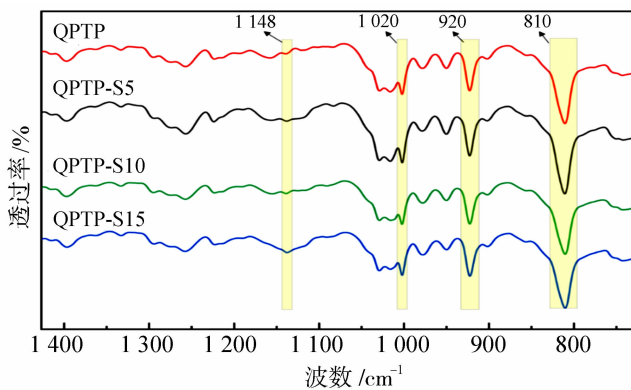


图 3 QTP、QTP-S5、QTP-S10 和 QTP-S15 的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 3 Fourier transform infrared spectra of QTP, QTP-S5, QTP-S10 and QTP-S15

### 2.3 膜的离子交换容量、吸水率、溶胀率和 $\text{OH}^-$ 传导率

通过离子交换容量(IEC)、吸水率(WU)、溶胀率(SR)和  $\text{OH}^-$  传导率考察了二苯硫醚的引入对 AEM 性能的影响。IEC 值是衡量 AEM 电化学性能的重要参数,其数值大小直接影响膜的  $\text{OH}^-$  传导率。采用反滴定法测定 QPTP-S $x$  系列膜的 IEC 值介于 2.77~2.81 mmol/g 之间,与理论值相符,表明该系列膜已被充分季铵化。足够的吸水率对增

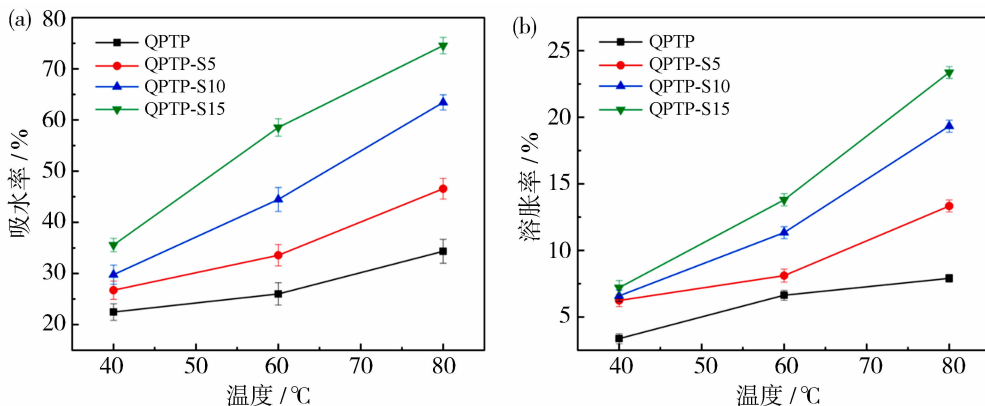


图4 QPTP、QPTP-S5、QPTP-S10 和 QPTP-S15 膜的吸水率(a)和溶胀率(b)随温度变化的曲线

Fig. 4 The curves of water absorption (a) and swelling ratio (b) of QPTP, QPTP-S5, QPTP-S10 and QPTP-S15 membranes varying with temperature

AEM 的  $\text{OH}^-$  传导率是影响 AEMWE 性能的关键因素,通过电化学工作站测试膜的  $\text{OH}^-$  传导率随温度的变化。如图 5 所示,所有 AEM 的  $\text{OH}^-$  传导率都随着温度的升高而升高。与 QPTP 膜相比, QPTP-S $x$  膜具有更高的离子传导率,这是由于高温下水分子的运动加速和吸水率增加。具体而言,

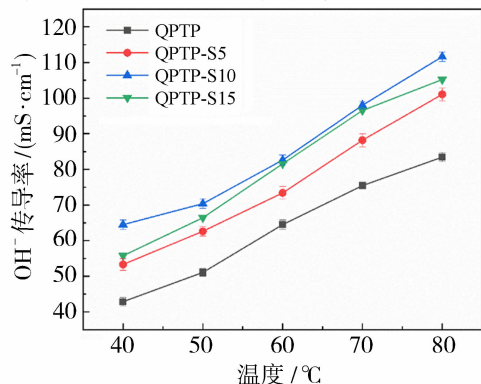


图5 QPTP、QPTP-S5、QPTP-S10 和

QPTP-S15 膜的  $\text{OH}^-$  传导率随温度变化的曲线

Fig. 5 The curves of  $\text{OH}^-$  conductivity of QPTP, QPTP-S5, QPTP-S10 and QPTP-S15 membranes varying with temperature

强离子传导率十分重要,图 4(a)呈现了所有膜的 WU 随温度的变化关系。其中, QPTP-S $x$  膜在各个温度下的 WU 和 SR 均高于 QPTP 膜。这可归因于二苯硫醚柔性单体的引入提升了亲水基团的运动自由度,从而使膜的吸水率较高,这也是 QPTP-S $x$  膜具有较高  $\text{OH}^-$  传导率的原因。值得注意的是, QPTP-S $x$  系列膜在拥有较高 WU 的同时,展现出可控的低溶胀行为[图 4(b)],具备优良的尺寸稳定性,可满足水电解槽对膜材料的使用要求。

QPTP-S10 在 80 °C 时的离子传导率为 111.2 mS/cm,远超过 QPTP 的 83.3 mS/cm。这表明由二苯硫醚得到的较高吸水率和柔性结构有利于离子传导率的增强。然而,与 QPTP-S10 膜相比, QPTP-S15 膜表现出略低的离子传导率,这可能是由于较高的吸水率使得膜内离子载体有效浓度相对降低,且其微相分离程度也略有降低<sup>[29-30]</sup>,图 6 的 AFM 相图进一步证实了上述情况。

### 2.4 膜的形态、机械性能和热稳定性

采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对膜的表面及膜的形貌进行表征。其中,图 6(a)~6(d)分别为 QPTP、QPTP-S5、QPTP-S10 和 QPTP-S15 膜的表面 SEM 图像,显示所有膜表面均呈现致密、无缺陷的均匀结构。图 6(e)~6(h)为相应膜的 AFM 相图,从图 6(e)~6(g)可见,随二苯硫醚添加量增加,膜内亲水区域(暗区)的占比逐步扩大,并且微相分离结构更加显著,提高了 AEM 的亲水域和其连通性,这可能是由二苯硫醚与水的氢键作用,进而提高吸水率导致的。然而,当二苯硫醚的添加量为 15% 时,过高的吸水率会使 QPTP-

S15 膜微相分离程度略有降低,进而影响膜的离子传递能力<sup>[30-31]</sup>。

AEM 良好的机械强度对于电解水的长期运行至关重要。如图 7(a)所示,所有 AEM 的拉伸强度均在 25 MPa 以上。其中,QPTP-S<sub>x</sub> 膜的拉伸强度略低于 QPTP 膜,但其断裂伸长率更高。这一力学性能差异主要是因为二苯硫醚结构的引入提高了膜的吸水率并降低了刚度,从而在实现膜

韧性提升的同时,也导致了拉伸强度的小幅下降。QPTP 膜和 QPTP-S<sub>x</sub> 膜的 TGA 曲线如图 7(b)所示。所有膜在 100 °C 时质量的减少是因为水分的消失,其第一个失重阶段发生在 250 °C,这是因为离子基团的退化,并且在 350 °C 时观察到聚合物主链的降解。总体而言,制备的 AEM 具有良好的机械性能和优异的热稳定性,能够满足 AEMWE 的使用需要。

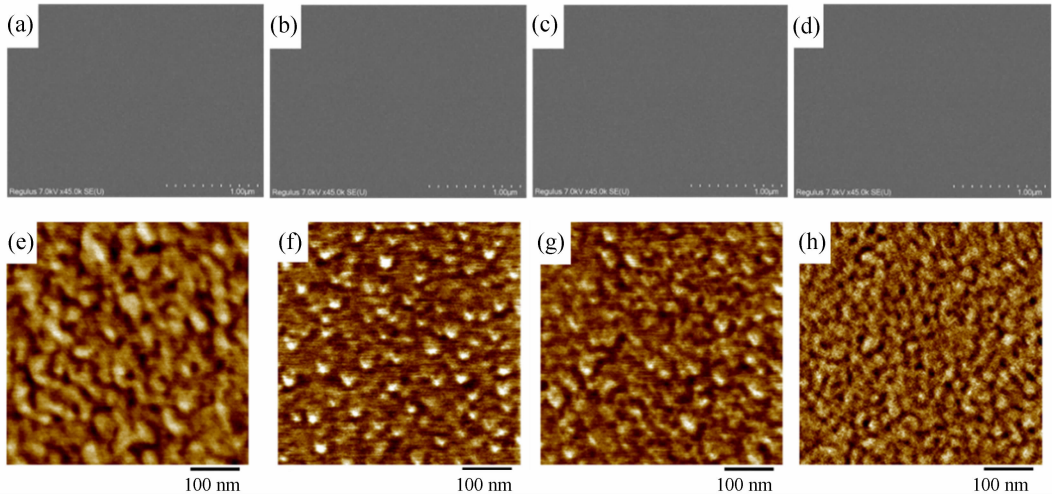


图 6 QPTP 膜(a)、QPTP-S5 膜(b)、QPTP-S10 膜(c)、QPTP-S15 膜(d)的表面 SEM 图像;QPTP 膜(e)、QPTP-S5 膜(f)、QPTP-S10 膜(g)、QPTP-S15 膜(h)的 AFM 相图

Fig. 6 Surface SEM images of QPTP membrane (a), QPTP-S5 membrane (b), QPTP-S10 membrane (c), QPTP-S15 membrane (d); AFM phase images of QPTP membrane (e), QPTP-S5 membrane (f), QPTP-S10 membrane (g), QPTP-S15 membrane (h)

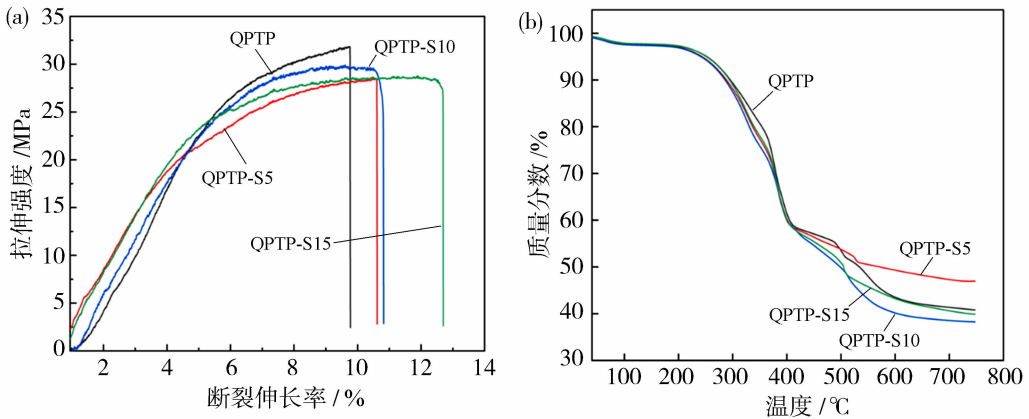


图 7 QPTP、QPTP-S5、QPTP-S10 和 QPTP-S15 膜的机械性能(a)和 TGA 曲线(b)

Fig. 7 Mechanical properties (a) and TGA curves (b) of QPTP, QPTP-S5, QPTP-S10 and QPTP-S15 membranes

### 2.5 碱稳定性测试

AEM 的碱稳定性是影响 AEMWE 寿命的重要因素,将 QPTP-S10 膜置于 80 °C 的 1 mol/L KOH 溶液中长时间浸泡,并研究在浸泡过程中 QPTP-S10 膜 OH<sup>-</sup> 传导率和膜结构的变化,分析

其相关性能的稳定性。QPTP-S10 膜表现出优异的碱稳定性,如图 8(a)所示,QPTP-S10 膜浸泡在 80 °C、1 mol/L KOH 1 080 h 后 OH<sup>-</sup> 传导率仍剩余 89.3%。利用<sup>1</sup>H NMR 光谱研究 AEM 在碱稳定性测试前后的结构变化,与碱稳定性试验前

QPTP-S10 膜的<sup>1</sup>H NMR 相比,浸泡在 80 °C、1 mol/L KOH 中 480 h 和 960 h 的核磁谱图在 4.5、5.2 和 6.6 处有新的信号出现。这是因为在

碱液中离子传导基团受到了 OH<sup>-</sup> 的进攻发生了霍夫曼消除反应,这是 OH<sup>-</sup> 传导率下降的主要原因。

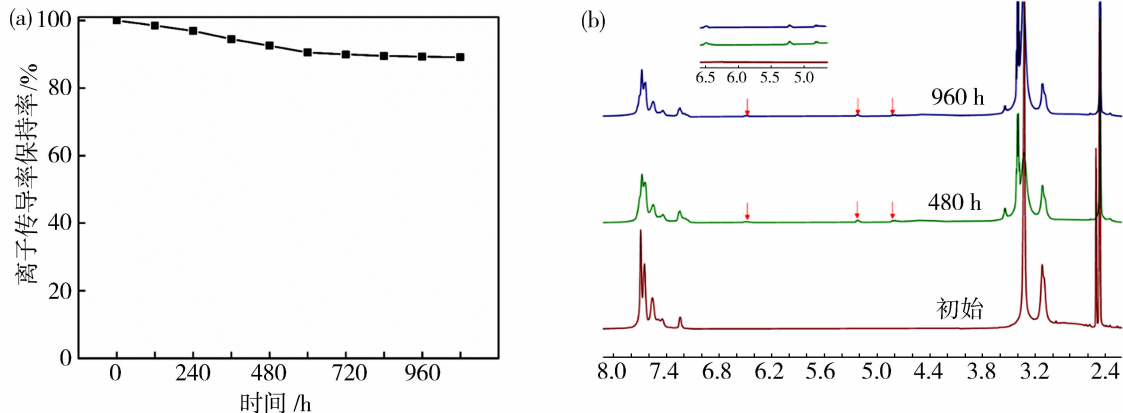


图 8 QPTP-S10 在 80 °C、1 mol/L KOH 中 1 080 h 的离子传导率保持率(a);  
QPTP-S10 碱稳定性测试前后的<sup>1</sup>H NMR 对比谱图(b)

Fig. 8 The retention rate of ionic conductivity of QPTP-S10 after 1 080 hours at 80 °C in 1 mol/L KOH (a);  
<sup>1</sup>H NMR spectra of QPTP-S10 before and after the alkaline stability test (b)

## 2.6 水电解槽性能

因 QPTP-S10 膜具有优异的 OH<sup>-</sup> 传导率和碱稳定性而被选用于 AEMWE 性能评估。选取厚度为 60 μm 的 QPTP-S10 膜,以 NiFe 催化剂作为阳极、Pt/C 催化剂作为阴级组装 AEMWE 电解槽,通过线性扫描伏安法测试膜在水电解槽中的性能。如图 9 所示,随着温度的升高,同一电压下对应的电流密度同步增大,在 80 °C 时的电流密度达到 5 A/cm<sup>2</sup>。为评估 QPTP-S10 膜的实际应用性能,在 60 °C、1 mol/L KOH 及 0.6 A/cm<sup>2</sup> 恒流条件下进行水电解测试。如图 10 所示,经过 1 385 h 的连续运行,电解槽电压由初始的 1.8 V 缓慢上升至 1.95 V,增幅为 0.15 V;运行时的电化学阻抗谱

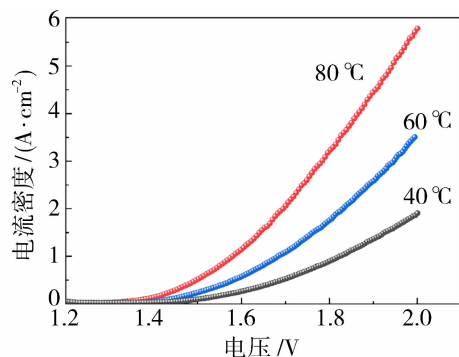


图 9 QPTP-S10 膜在 40 °C、60 °C 和 80 °C 温度下的极化曲线

Fig. 9 The polarization curves of QPTP-S10 membrane at 40 °C, 60 °C and 80 °C temperatures

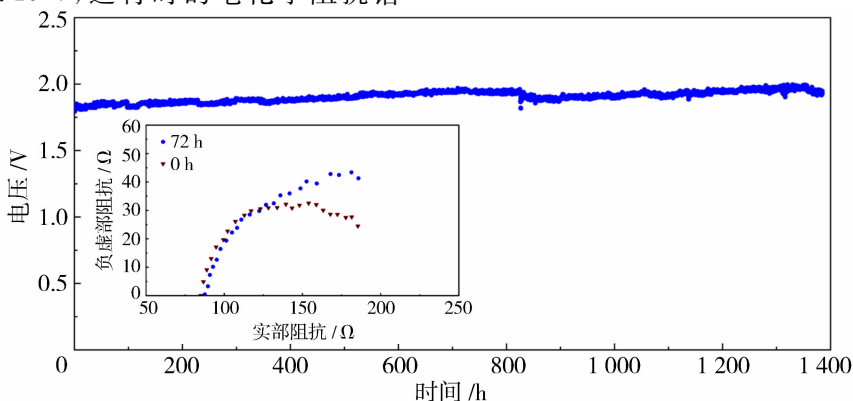


图 10 QPTP-S10 膜的水电解测试性能图以及初始水电解和水电解 72 h 的阻抗谱

Fig. 10 The performance diagram of water electrolysis test of QPTP-S10 membrane and the impedance diagrams of initial water electrolysis and water electrolysis for 72 hours

(EIS)也显示,在水电解槽运行 72 h 后,膜的阻抗略有变大,导致了水电解槽的电压上升,显示出膜材料中离子传导基团有一定程度的损失,这可能是哌啶鎓基团发生降解导致的<sup>[32-33]</sup>。在 800 h 后的电压有略微下降,可能是由水电解过程中催化剂被再次激活引起的。

### 3 结论

本研究通过超酸催化的缩聚反应,合成了一系列具有不同二苯硫醚掺入比例的聚芳基阴离子交换膜,系统探究了二苯硫醚含量对膜性能的影响规律。结果表明,当二苯硫醚掺入量为 10%(摩尔分数)时,所制备的 AEM 展现出最优的综合性能:其在 80 °C 下的 OH<sup>-</sup> 传导率最高,达 111.2 mS/cm;在 80 °C、1 mol/L KOH 溶液中浸泡 1 080 h 后,OH<sup>-</sup> 传导率保持率为 89.3%;进一步将其组装成水电解槽,在 60 °C、0.6 A/cm<sup>2</sup> 及 1 mol/L KOH 条件下连续运行 1 385 h,水电解槽电压缓慢上升 0.15 V,表现出优异的运行稳定性。本工作表明,通过引入二苯硫醚单体来调控聚合物结构,是制备适用于水电解技术的高性能、长寿命 AEM 的一种有效策略。

### 参考文献:

[1] Lu X, Zhang Y, Ma X, *et al.* Hydrogen bond network assisted ultrafast ion transport of anion exchange membrane grafting with covalent organic frameworks for hydrogen conversion[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(21): e202503372.

[2] Zou W, Tang G, Peng K, *et al.* Quinuclidinium-based microporous anion exchange membranes for water electrolysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(45): e202514264.

[3] Tuluhong A, Chang Q, Xie L, *et al.* Current status of green hydrogen production technology: A review[J]. *Sustainability*, 2024, 16(20): 9070.

[4] Naik V V, Koorata P K, Sampathkumar S N, *et al.* A review on transport properties and performance of commercial and novel membranes for anion exchange membrane water electrolyser [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2025, 184: 151891.

[5] Hu Y, Xiao Z, Xia D, *et al.* An attention-enhanced deep learning framework for designing alkaline anion exchange membranes[J]. *J Membr Sci*, 2025, 733: 124273.

[6] Yang B, Cunman Z. Progress in constructing high-performance anion exchange membrane; *Molecular*

design, microphase controllability and in-device property[J]. *Chem Eng J*, 2023, 457: 141094.

[7] Li X, Zhang B, Guo J, *et al.* High-strength, ultra-thin anion exchange membranes with a branched structure toward alkaline membrane fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(20): 10738-10747.

[8] Zhang F, Zhang Y, Sun L, *et al.* A  $\pi$ -conjugated anion-exchange membrane with an ordered ion-conducting channel via the McMurray coupling reaction [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(4): e202215017.

[9] Chen W, Hu M, Wang H, *et al.* Dimensionally stable hexamethylenetetramine functionalized polysulfone anion exchange membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(29): 15038-15047.

[10] Xu F, Chen Y, Cao X, *et al.* Comb-shaped polyfluorene with variable alkyl chain length for application as anion exchange membranes[J]. *J Power Sources*, 2022, 545: 231880.

[11] Fischer L, Hartmann S S, Maljusch A, *et al.* The influence of anion-exchange membrane nanostructure onto ion transport: Adjusting membrane performance through fabrication conditions[J]. *J Membr Sci*, 2023, 669: 121306.

[12] Park H S, Hong C K. Anion exchange membrane based on sulfonated poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) copolymers[J]. *Polymers*, 2021, 13(10): 1669.

[13] Tian D, Park S, Jo S, *et al.* Simultaneous postfunctionalization and cross-linking of epoxidized polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene for anion exchange membrane [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7(15): 6209-6219.

[14] Zhu L, Yu X, Peng X, *et al.* Poly(olefin)-based anion exchange membranes prepared using Ziegler-Natta polymerization[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(11): 4030-4041.

[15] Liu F, Miyatake K, Mahmoud A M A, *et al.* Polyphenylene-based anion exchange membranes with robust hydrophobic components designed for high-performance and durable anion exchange membrane water electrolyzers using non-PGM anode catalysts[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(25): 2404089.

[16] Price S C, Ren X, Savage A M, *et al.* Synthesis and characterization of anion-exchange membranes based on hydrogenated poly(norbornene) [J]. *Polym Chem*, 2017, 8(37): 5708-5717.

[17] Cao D, Sun X, Gao H, *et al.* Crosslinked polynorbornene-based anion exchange membranes with

- perfluorinated branch chains[J]. *Polymers*, 2023, 15 (5): 1073.
- [18] Zhou X, Wu L, Zhang G, *et al.* Rational design of comb-shaped poly (arylene indole piperidinium) to enhance hydroxide ion transport for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cell[J]. *J Membr Sci*, 2021, 631: 119335.
- [19] Song W, Liang X, Zhang H, *et al.* Ultrathin anion exchange membranes with an improved OH<sup>-</sup> transfer rate for high-performance AEMFCs[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(40): 21503-21511.
- [20] Chen N, Hu C, Wang H H, *et al.* Poly (alkyl-terphenyl piperidinium) ionomers and membranes with an outstanding alkaline-membrane fuel-cell performance of 2.58 W/cm<sup>2</sup>[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 7710-7718.
- [21] Xu S, Wei W, Su X, *et al.* Crown-ether block copolymer based poly(isatin terphenyl) anion exchange membranes for electrochemical energy conversion devices[J]. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140776.
- [22] Thanh Huong P, Olsson J S, Jannasch P. Poly (arylene alkylene)s with pendant *N*-spirocyclic quaternary ammonium cations for anion exchange membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6 (34): 16537-16547.
- [23] Olsson J S, Thanh Huong P, Jannasch P. Poly(arylene piperidinium) hydroxide ion exchange membranes: Synthesis, alkaline stability, and conductivity[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(2): 1702758.
- [24] Chen K, Liu A, Zhang X, *et al.* Highly stable poly (diphenyl sulfide piperidine) anion exchange membrane grafting with flexible side-chain cationic group for water electrolysis[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2024, 6(22): 13937-13948.
- [25] Li L, Lin C, Ma X, *et al.* Rational design of membrane electrode assembly for durable anion exchange membrane water electrolysis[J]. *Chem Eng J*, 2025, 508: 160916.
- [26] Liu J, Gao L, Ruan X, *et al.* Highly alkaline stability poly (aryl ether piperidinium) anion exchange membranes with partial aryl ether segments[J]. *Chem Eng J*, 2023, 471: 144547.
- [27] Zheng W, He L, Tang T, *et al.* Poly(dibenzothiophene-terphenyl piperidinium) for high-performance anion exchange membrane water electrolysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(34): e202405738.
- [28] Henkensmeier D, Cho W C, Jannasch P, *et al.* Separators and membranes for advanced alkaline water electrolysis[J]. *Chem Rev*, 2024, 124(10): 6393-6443.
- [29] Ponce-Gonzalez J, Whelligan D K, Wang L, *et al.* High performance aliphatic-heterocyclic benzyl-quaternary ammonium radiation-grafted anion-exchange membranes [J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(12): 3724-3735.
- [30] Zheng Y, Ash U, Pandey R P, *et al.* Water uptake study of anion exchange membranes [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(9): 3264-3278.
- [31] Pan Y, Zhang Q, Yan X, *et al.* Hydrophilic side chain assisting continuous ion-conducting channels for anion exchange membranes[J]. *J Membr Sci*, 2018, 552: 286-294.
- [32] Hu X, Huang Y, Liu L, *et al.* Piperidinium functionalized aryl ether-free polyaromatics as anion exchange membrane for water electrolyzers: Performance and durability[J]. *J Membr Sci*, 2021, 621: 118964.
- [33] Huang Z, Zhu D, Ma M, *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.

## Poly(diphenyl sulfide)-*p*-terphenyl piperidine anion exchange membrane for water electrolysis

CHEN Wenbo<sup>1</sup>, SONG Shuhong<sup>1</sup>, PAN Yu<sup>1</sup>, HE Gaohong<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, College of Textile and Clothing, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Anion exchange membrane (AEM) water electrolysis is an important direction for green

hydrogen production, but the durability of AEM remains a major challenge. Due to the excellent thermal stability, chemical and mechanical stability of polyphenylene sulfide (PPS), this paper proposed to introduce the diphenyl sulfide monomer into AEM. Through a simple and controllable superacid-catalyzed polycondensation reaction, a polyarylpiperidine polymer without aryl ether bonds was successfully synthesized, and the corresponding piperidine-functionalized AEM was further prepared for water electrolysis to produce hydrogen. The performance test results showed that the ion conductivity of the membrane could reach 111.2 mS/cm at 80 °C; after being immersed in 1 mol/L KOH solution at 80 °C for 1 080 hours, its OH conductivity could still retain 89.3% of the initial value, and no obvious changes in chemical structure were observed, demonstrating excellent alkali stability. In addition, when the membrane was assembled in a water electrolyzer and continuously operated at 60 °C, 0.6 A/cm<sup>2</sup> of current density and 1 mol/L KOH electrolyte for 1 385 hours, the voltage of the electrolyzer only increased by 0.15 V, showing outstanding stability. The above results fully confirm that this type of AEM has good practical application prospects in the field of alkaline water electrolysis.

**Key words:** anion exchange membrane; anion exchange membrane water electrolysis; diphenyl sulfide; piperidine; alkaline stability

(上接第 58 页)

was enhanced by phosphoric acid selective swelling-induced microphase separation. The study found that the cross-linked structure formed by BPPO as a cross-linking agent and PyPEK significantly improved the swelling resistance and mechanical strength of the membrane. For example, the ultimate tensile strength of the POPEK-3 membrane was 45.8 MPa, the swelling ratio was reduced to 6.56% in 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and it exhibited excellent membrane selectivity. The POPEK-1 membrane exhibited superior energy efficiency compared to the Nafion 212 membrane at the same current density in VRFB applications. For example, the POPEK-1 membrane achieved an energy efficiency of 90.99% at 80 mA/cm<sup>2</sup>, significantly better than the Nafion 212 membrane's energy efficiency (81.87%). The POPEK membrane demonstrates excellent VRFB cell performance, providing new insights for the design and optimization of high-performance VRFB membranes.

**Key words:** vanadium flow battery; cross-linking; pyridine; poly(aryl ether ketone); ion exchange membrane

(上接第 68 页)

polymer chains in the near-surface region. This process successfully created a dense selective layer that was homogeneous with the porous PVDF support, effectively avoiding interfacial defects and enhancing ion selectivity. The optimized DMAc-6.4 composite membrane demonstrated a significantly reduced on VO<sup>2+</sup> ion permeability coefficient of  $5.31 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/min. VFBS assembled with this membrane exhibited substantial performance improvements; an energy efficiency (EE) of 81.0% at a current density of 150 mA/cm<sup>2</sup>; stable coulombic efficiency (CE) and EE over 500 charge-discharge cycles; and a capacity retention rate of 85.5% after 200 cycles, far surpassing the original PVDF porous membrane. This surface-selective swelling method is characterized by its simplicity, ease of operation, and universality, offering an efficient and low-cost strategy for developing high-performance, high-stability proton exchange membranes.

**Key words:** poly(vinylidene fluoride); ion-sieving membrane; selective swelling; all-vanadium redox flow battery