

支化柔性侧链 N-螺环基阴离子交换膜研究

刘畅¹, 刘晋武¹, 杨文溪¹, 张帆^{1*}, 鞠佳¹, 崔珺², 张扬^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001; 2. 沈阳工学院 生命工程学院, 抚顺 113000)

摘要: 开发兼具高 OH⁻ 电导率、稳定性及强度的阴离子交换膜(AEMs)是燃料电池领域的研究前沿。尽管 N-螺环阳离子表现出优异的耐碱性,但其刚性大体积限制 OH⁻ 传导及成膜性。为此,本研究提出“一锅-序列接枝”策略,将支化柔性侧链和 N-螺环阳离子先后接枝于聚砜(PSf)主链。支化侧链不仅促进构建高效离子通道,更增强了膜的强度与尺寸稳定性;同时,侧链的位阻效应有效提升了 AEMs 的耐碱性。结果表明,所制膜 PSf-2C6-ASD 显示出较高的 OH⁻ 电导率(141.8 mS/cm, 80 °C)、良好的拉伸强度(45.1 MPa)和尺寸稳定性(溶胀率 18.3%, 80 °C),及优异的耐碱性(80 °C、1 mol/L KOH 中浸泡 30 d 后,OH⁻ 电导率保持率超过 96%)。单电池测试中,其开路电压为 1.01 V,在 80 °C、2 000 mA/cm² 电流密度下的功率密度高达 926.2 mW/cm²。

关键词: 阴离子交换膜; 支化柔性侧链; N-螺环阳离子; 燃料电池

中图分类号: TQ028; TM912.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0088-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.009

聚合物电解质膜燃料电池因其清洁、高效的特点而备受关注。根据电解质隔膜类型,其主要分为两类:质子交换膜燃料电池(PEMFCs)及阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)。在碱性环境中,AEMFCs 展现出优于 PEMFCs 的电化学动力学、对金属材料的腐蚀性更小,且无需贵金属催化剂,这显著降低了系统成本,从而成为研究热点^[1-3]。

AEMs 是 AEMFCs 的核心组件,其作用在于将阴极生成的 OH⁻ 输送到阳极,并阻隔燃料渗透,对 AEMFCs 性能具有关键影响。然而,高性能 AEMs 的缺乏仍是制约 AEMFCs 发展的主要挑战之一。因此,开发兼具高 OH⁻ 电导率、良好尺寸稳

定性及优异耐碱性的 AEMs 已成为当前研究热点^[4-5]。理论上,提升离子交换容量(IEC)是提高 OH⁻ 电导率最直接有效的手段。但过高的 IEC 易引起膜内过度吸水与溶胀,从而削弱其机械性能。研究表明,通过利用高分子链与阳离子基团之间的极性差异,可构建亲水-疏水微相分离结构,该类结构有助于在膜内形成高效的 OH⁻ 离子传输通道,从而更好地平衡 OH⁻ 传导与溶胀,进一步增强 AEMFCs 的功率密度^[6-8]。

AEMs 的应用常受限于其耐碱性,而 OH⁻ 传导基团的类型直接影响膜的耐碱性。传统季铵盐基团在碱性条件下易遭受 OH⁻ 的亲核进攻,而发生

收稿日期: 2025-12-09; 修改稿收到日期: 2025-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(22408144); 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(青年项目)(JYTQN2023347, JYTQN2023350); 辽宁省科技计划联合计划(自然科学基金-面上项目)(2025-MSLH-458, 2025-MSLH-459); 辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金资助项目(2023XJL-010, 2023XJL-011)

第一作者简介: 刘畅(2001-),男,辽宁彰武人,硕士研究生,研究方向为功能膜材料的制备。* 通讯作者,张帆, E-mail: ZhangFan53371534@163.com; 张扬, E-mail: zhangyang@lnpu.edu.cn

引用本文: 刘畅,刘晋武,杨文溪,等. 支化柔性侧链 N-螺环基阴离子交换膜研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 88-95.

Citation: Liu C, Liu J W, Yang W X, et al. N-spirocyclic based anion exchange membranes bearing branched flexible side chains[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 88-95.

霍夫曼消除和亲核取代反应,导致其降解^[9]。相比之下,*N*-螺环季铵阳离子凭借其独特的空间构型和环张力,展现出卓越的耐碱性,其半衰期可长达 110 h^[10]。因此,使用 *N*-螺环阳离子代替传统的三甲基胺季铵盐基团,是提升 AEMs 耐碱性的有效策略。但 *N*-螺环季铵阳离子的体积较大,导致其移动性较差,较难形成微相分离结构使膜具有较高的 OH⁻ 电导率^[11-15]。此外,*N*-螺环季铵阳离子的刚性较强,使膜具有较差的机械性能^[16-18],从而限制了 *N*-螺环季铵阳离子在 AEMs 中的应用。

本研究采用热稳定性高、机械性能优异、成膜性好且易于改性的 PSf 为主链,通过“一锅-序列接枝”策略,制备了含不同长度支化柔性侧链的 *N*-螺环基阴离子交换膜。一方面可以增强膜的机械强度;另一方面会促进膜内形成亲水-疏水微相分离结构,提升膜的 OH⁻ 传导率。此外,支化柔性侧链的疏水性及大位阻,使得所制备的 AEMs 具有良好的尺寸稳定性和耐碱性。本工作解决了传统 AEMs 因高吸水率导致的溶胀及耐碱性差的关键问题,对开发高性能 AEMs、推动 AEMFCs 的实际应用进程具有重要价值。

1 实验

1.1 实验材料

聚砜(Udel 3 500,分子量 40 000),美国阿莫科公司;无水四氯化锡(SnCl₄,分析纯)、碳酸钾(K₂CO₃,分析纯)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯),天津市大茂化学试剂厂;4-羟基哌啶(98%)、1,4-二溴丁烷(≥98%)、二正丁胺(≥99%)、二正己胺(≥98%)、二正辛胺(95%)、四丁基溴化铵(≥99%)、碘化钠(NaI,分析纯),上海阿拉丁公司;乙醚(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、氢化钠[NaH,60%(质量分数)]、氢氧化钾(KOH,分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;二氯甲烷(CH₂Cl₂,分析纯),天津市福晨化工有限公司;二甲基亚砜(DMSO,分析纯),天津市光复化学试剂厂;氯甲基化聚砜(CMPSf)的合成方法参考文献[19],羟基化 *N*-螺环基团(OH-ASD)的合成方法参考课题组之前发表的论文^[20]。

1.2 支化柔性侧链 *N*-螺环基阴离子交换膜的制备

支化柔性侧链 *N*-螺环基阴离子交换膜的合成采用“一锅-序列接枝”策略,如图 1 所示。称取 CMPSf(1 mmol)溶解于 NMP 中,配制成浓度为

5%(质量分数)的溶液。向该溶液中加入相当于氯甲基基团物质的量 20%的不同长度支化柔性侧链(二正丁胺、二正己胺或二正辛胺),50 °C 下反应 6 h。另将 NaH(3 mmol)与四丁基溴化铵(0.6 mmol)在 DMSO(5 mL)中混合,并在 N₂ 氛围下加入溶解于 DMSO(5 mL)的 OH-ASD(3 mmol)溶液。该混合液于 40 °C 下反应 1 h 后,缓慢滴加上述支化柔性侧链与 CMPSf 的反应液,并保持搅拌约 12 h。反应结束后,将混合液逐滴滴入过量的乙醇中以析出产物。所得产物经乙醇多次洗涤,于室温下干燥 24 h,得到功能化聚合物 PSf-2C_x-ASD(*x* 表示支化柔性侧链有 *x* 个烃基基团)。

通过溶液浇铸方式制备支化柔性侧链 *N*-螺环基 AEMs。具体步骤为:将 PSf-2C_x-ASD 的 DMSO 溶液(5%,质量分数)浇铸于干净的玻璃板上,在 80 °C 条件下烘干。随后,将所制膜在 1 mol/L KOH 中浸泡 48 h,并用去离子水反复冲洗至中性,以备后续使用。

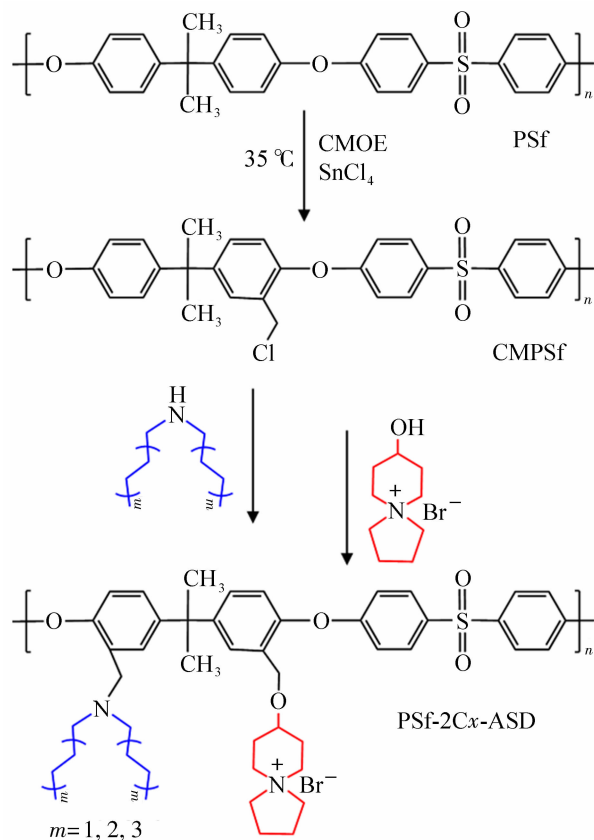


图 1 PSf-2C_x-ASD 的合成路线

Fig. 1 Synthesis of the PSf-2C_x-ASD

1.3 PSf-2C_x-ASD 膜的化学结构及形貌表征

PSf-2C_x-ASD 的化学结构通过核磁共振仪

(Varian Unity Inova, 500 MHz)及傅里叶变换红外光谱(FTIR, Bruker EQUINOX55)进行解析。PSf-2Cx-ASD 膜的微观形貌采用透射电镜(TEM, JEOL JEM-2000EX)进行观测。将 4 μ L 3%(质量分数)的 PSf-2Cx-ASD 溶液滴于铜网上,并在 60 $^{\circ}$ C 下烘干。随后,将干燥后的样品在 NaI 溶液(2.5 mol/L)中于 80 $^{\circ}$ C 浸泡 24 h。随后,用去离子水洗涤样品并烘干,最后进行照片采集。

1.4 PSf-2Cx-ASD 膜的性能测试

1.4.1 离子交换容量(IEC)

采用反滴定法测定 AEMs 在 OH⁻形式下的 IEC 值。将一定质量的膜样品浸入到 25 mL 的 HCl 溶液(0.01 mol/L)中 24 h,以确保充分离子交换。随后使用 NaOH 溶液(0.01 mol/L)滴定溶液中剩余的 H⁺,以酚酞作为指示剂判定终点。IEC (mmol/g)的计算如式(1)所示:

$$IEC = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{W_{\text{dry}}} \quad (1)$$

式中: C_1 和 C_2 分别为 HCl 和 NaOH 溶液的浓度, mol/L; V_1 和 V_2 分别为所用 HCl 溶液及滴定消耗 NaOH 溶液的体积, mL; W_{dry} 为干膜质量, g。

1.4.2 吸水率(WU)和溶胀率(SR)

将膜样品置于不同温度的水中浸泡 24 h 以达到平衡。将膜取出后,测量尺寸,并擦干其表面的水后称重。随后,将膜样品在 60 $^{\circ}$ C 的烘箱中干燥,测量干膜的尺寸,并称重。吸水率(WU, %)和溶胀率(SR, %)的计算如式(2)及式(3)所示:

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

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

式中: W_{wet} 和 W_{dry} 分别为湿膜和干膜的质量, g; L_{wet} 和 L_{dry} 分别为湿膜和干膜的平均尺寸, cm。

1.4.3 电导率(σ)

采用四电极交流阻抗测定 PSf-2Cx-ASD 膜的 OH⁻电导率。将 PSf-2Cx-ASD 膜样品完全浸没于去离子水中,通过 Ivium A08001 电化学工作站,于频率为 1~10⁵ Hz 的范围进行扫描。电导率(σ , mS/cm)的计算如式(4)所示:

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

式中: L 为两电极间的距离, cm; R 为膜电阻, Ω ; S 为膜横截面积, cm²。

1.4.4 机械性能

湿膜的机械性能通过拉力测试仪(SANS CMT8102)进行测定。测试前,先测定湿膜的宽度和厚度,并装夹至夹具。随后,在 10 mm/min 拉伸速率下进行测试,直至样品断裂,得到拉伸强度(TS)和断裂伸长率(E_b)的值。

1.4.5 耐碱性

为评估所制膜的耐碱性,将膜样品浸泡在 80 $^{\circ}$ C 的 1 mol/L KOH 溶液中处理一段时间。随后,取出膜样品并用去离子水充分洗涤以去除残留碱液,最后通过膜的电导率保留率及红外谱图的变化判断其耐碱性。

1.4.6 燃料电池性能

单电池性能在 890e Multi Range 系统上进行测试,测试条件如下:温度为 80 $^{\circ}$ C, H₂/O₂ 流速为 1 000 mL/min,膜电极有效面积为 4 cm²,催化剂负载量为 0.5 mg/cm²。

2 结果与讨论

2.1 PSf-2Cx-ASD 的核磁共振

通过“一锅-序列接枝”策略对 PSf 进行功能化修饰,合成了三种含有不同长度支化柔性侧链的 *N*-螺环基聚合物材料。采用氘代 DMSO 作为溶剂,通过核磁共振氢谱(¹H NMR)对 PSf-2Cx-ASD 的分子结构进行表征(如图 2 所示)。化学位移 8.00~6.75 处的信号峰归属于苯环上的质子。4.45 处的信号峰归属于氯甲基接枝后亚甲基上的质子。3.71~3.06 及 2.30~1.78 处的信号峰归属于 *N*-螺环阳离子上的质子。2.50、1.33~0.94 及 0.70 处的信号峰归属于支化柔性侧链上的质子。以上核磁结果表明,支化柔性侧链和 *N*-螺环阳离子已成功引入到 PSf 主链上。

2.2 PSf-2Cx-ASD 膜的形貌表征

微相分离结构对 AEMs 的性能具有关键影响。良好的亲/疏水微观分离形貌有助于构建高效的 OH⁻离子传导通道,从而显著提升 AEMs 的 OH⁻传导能力。为探究不同膜的微观结构,对 PSf-2C4-ASD、PSf-2C6-ASD 及 PSf-2C8-ASD 进行了 TEM 表征(图 3)。图中亮区对应疏水结构 PSf 主链及支化柔性侧链,而暗区对应亲水 *N*-螺环阳离子基团,表明该结构设计有利于微相分离的形成。这一现象可归因于疏水主链及支化柔性侧链与亲水 *N*-螺环阳离子之间较大的极性差异,从而驱动 *N*-

螺环阳离子的聚集并形成微相分离形貌。进一步对比图 3(a)~3(c)可见,随着支化柔性侧链长度的增加,亲水区尺寸呈现先增大后减小的趋势,其中 PSf-2C6-ASD 相比于 PSf-2C4-ASD 和 PSf-2C8-ASD 具有更为显著微相分离形貌,形成了连通的 OH⁻ 离子传导通道。这是由于随着支化柔性侧链

长度的增加膜内亲疏水相的不相容性增加,因此促进 *N*-螺环阳离子的聚集。但当侧链长度过长(C8),会产生位阻作用,从而在一定程度上阻碍 *N*-螺环阳离子的聚集。这更加直观地证实了疏水支化柔性侧链的引入可以有效促进 *N*-螺环阳离子的聚集,进而构建更为高效的 OH⁻ 传导通道。

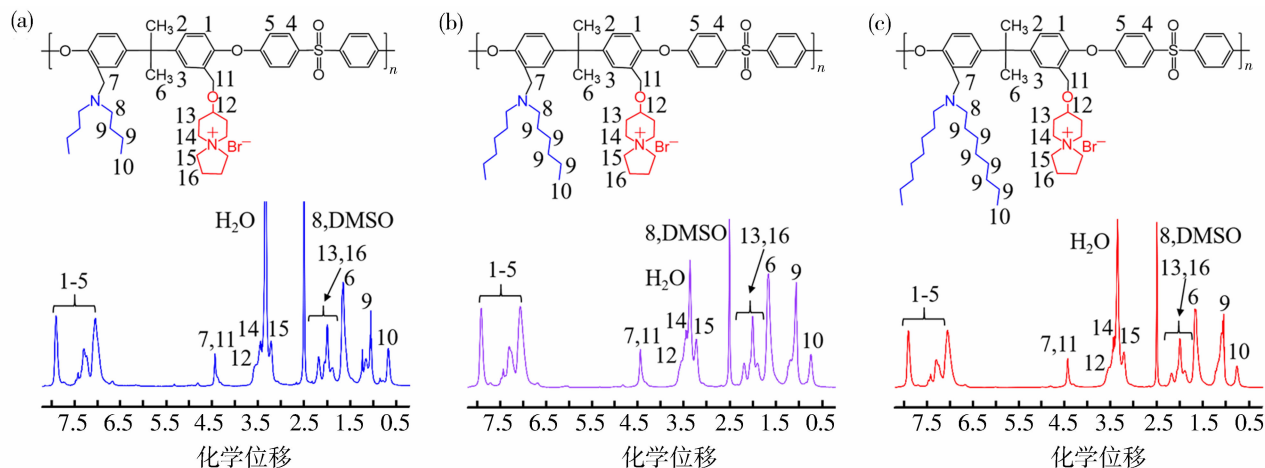


图 2 PSf-2C_x-ASD 的¹H NMR 谱图;PSf-2C₄-ASD(a);PSf-2C₆-ASD(b);PSf-2C₈-ASD(c)

Fig. 2 ¹H NMR spectra of the PSf-2C_x-ASD;PSf-2C₄-ASD(a);PSf-2C₆-ASD(b);PSf-2C₈-ASD(c)

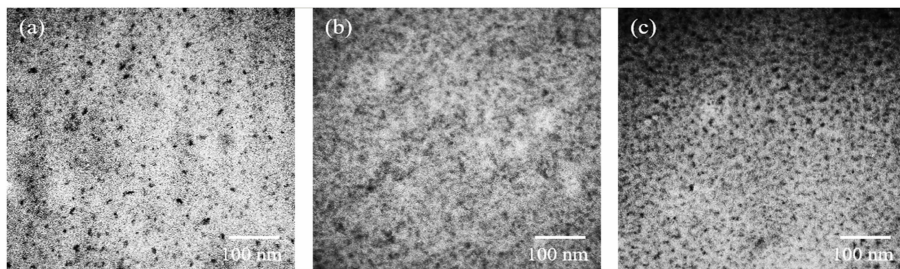


图 3 PSf-2C_x-ASD 的 TEM 图;PSf-2C₄-ASD(a);PSf-2C₆-ASD(b);PSf-2C₈-ASD(c)

Fig. 3 TEM images of the PSf-2C_x-ASD;PSf-2C₄-ASD (a);PSf-2C₆-ASD (b);PSf-2C₈-ASD (c)

2.3 离子交换容量、吸水率、溶胀率及机械性能

水分子是 AEMs 中 OH⁻ 传导的重要载体,适宜的吸水率有助于提升 OH⁻ 电导率。但过高的吸水率可能导致膜发生过度溶胀,损害其机械强度和尺寸稳定性。因此,开发兼具高 OH⁻ 电导率、高机械强度及低溶胀率特性的 AEMs 对推进燃料电池技术发展具有重要意义。IEC、WU 及 SR 是评估 AEMs 的 OH⁻ 电导率及机械强度的关键参数。由表 1 可知,本研究所制备膜的 IEC 处于 1.88~1.93 mmol/g 之间。随着支化柔性侧链长度的增加,IEC 从 1.93 mmol/g 降至 1.88 mmol/g,膜在 30 °C 的吸水率从 36.8% 降至 22.1%,溶胀率亦由 15.3% 降至 7.6%,且膜的吸水率和溶胀率均随温度上升而增加。这主要归因于高温下聚合物链段运动能力增

强,为水分子提供了更多可容纳空间。此外,随着支化柔性侧链长度的增加,膜的疏水性增加,从而有效地抑制了 AEMs 的溶胀行为。表明支化柔性侧链的引入在构筑微相分离形貌的同时,可使 AEMs 具有较高的尺寸稳定性。在机械性能方面,随着支化柔性侧链长度的增加,PSf-2C_x-ASD 系列膜的 TS 由 37.7 MPa 增加到 53.2 MPa,且具有较高的 E_b。上述现象源于疏水支化柔性侧链的双重作用:其长度的增加有效降低了膜的吸水率,从而削弱了水分子的塑化效应;另一方面,支化柔性侧链增强了聚合物之间的缠结密度。二者的协同作用最终导致了膜强度的提升^[21]。以上结果表明,PSf-2C_x-ASD 系列膜具有较高的机械性能,可以满足 AEMFCs 的使用要求。

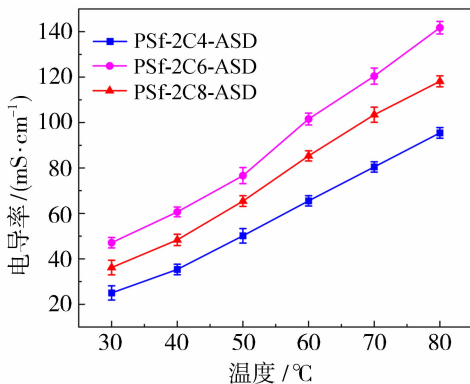
表1 PSf-2Cx-ASD的IEC、WU、SR及机械性能

Table 1 IEC, WU, SR and mechanical properties of the PSf-2Cx-ASD

膜样品	IEC/(mmol · g ⁻¹)	WU/%		SR/%		TS/MPa	E _b /%
		30 °C	80 °C	30 °C	80 °C		
PSf-2C4-ASD	1.93±0.03	36.8±0.5	55.3±0.6	15.3±0.4	25.4±0.2	37.7	39.3
PSf-2C6-ASD	1.91±0.02	29.4±0.8	44.5±0.4	11.6±0.3	18.3±0.4	45.1	32.1
PSf-2C8-ASD	1.88±0.02	22.1±0.7	38.6±0.5	7.6±0.5	12.5±0.6	53.2	24.2

2.4 PSf-2Cx-ASD膜的OH⁻离子电导率

OH⁻离子电导率是评估 AEMs 离子交换能力的关键性能参数。如图 4 所示, PSf-2Cx-ASD 系列膜的电导率随温度的升高而增大, 这归因于温度升高加剧了 AEMs 内水分子的热运动, 从而提升 OH⁻ 的迁移速率^[22]。一般而言, AEMs 的 OH⁻ 电导率与其 IEC 密切相关。本研究所制备的三种 AEMs 的 IEC 大小顺序为 PSf-2C4-ASD > PSf-2C6-ASD > PSf-2C8-ASD。然而, 在 80 °C 条件下, PSf-2C4-ASD、PSf-2C6-ASD 和 PSf-2C8-ASD 的 OH⁻ 电导率分别为 95.5、141.8 和 118.2 mS/cm, 其中 PSf-2C6-ASD 膜的 OH⁻ 电导率最高。该结果与 TEM 的结果一致, 表明 PSf-2C6-ASD 膜中形成了更为明显的微相分离结构, 构建了连通的 OH⁻ 传导通道, 从而显著促进了 OH⁻ 的高效传导, 使其具有最高的 OH⁻ 电导率。

图4 PSf-2Cx-ASD的OH⁻电导率Fig. 4 OH⁻ conductivity of the PSf-2Cx-ASD

2.5 PSf-2Cx-ASD膜的耐碱性

化学稳定性是决定 AEMs 在 AEMFCs 中长期高效运转的关键。为评估 PSf-2Cx-ASD AEMs 的耐碱性能, 将其置于 80 °C、1 mol/L KOH 溶液中处理 30 d, 并通过电导率的保留率来量化其耐碱性。结果如图 5(a) 所示, 所有膜均表现出优异的耐碱性。且膜的耐碱性随着支化柔性侧链长度的增加而

增强, 分别为 93.6% (PSf-2C4-ASD)、96.8% (PSf-2C6-ASD) 和 98.3% (PSf-2C8-ASD)。此外, 通过对比 PSf-2C4-ASD 泡碱前后的红外谱图可知, 泡碱前后 PSf-2C4-ASD 的结构并没有发生明显改变, 进一步证明了所制膜具有较高的耐碱性 [图 5(b)]。这主要归因于两个因素: 首先, 支化柔性侧链促进了膜内亲/疏水微相分离, 有利于 OH⁻ 的溶剂化, 从而减少其对 N-螺环阳离子的攻击^[23]; 其次, 支化柔性侧链产生显著的空间位阻效应, 有效屏蔽了 OH⁻ 对 N-螺环阳离子的进攻^[24]。因此, 拥有最长支化侧链的 PSf-2C8-ASD 膜表现出最佳的耐碱性。

2.6 单电池性能

基于 PSf-2C6-ASD 兼具最高的 OH⁻ 电导率、良好的尺寸及碱稳定性与机械强度, 选择其进行单电池性能测试。测试结果如图 6 所示, 以其组装电池的开路电压达 1.01 V, 表明该膜结构致密, 能有效阻隔气体^[25]。在 2 000 mA/cm² 的电流密度下, 其峰值功率密度达 926.2 mW/cm²。该电池性能优异的原因可归结于 PSf-2C6-ASD 膜内形成了良好的微相分离结构, 同时保持了适宜的吸水率, 这共同促进了 OH⁻ 从阴极到阳极的高效传输。

3 结论

本研究以 PSf 为主链, 通过“一锅-序列接枝”策略, 先后引入了支化柔性侧链及 N-螺环阳离子, 成功制备了一系列 PSf-2Cx-ASD AEMs。研究结果表明, 疏水性的支化柔性侧链结构有效改善了刚性 N-螺环基材料的成膜性及尺寸稳定性, 并促进了 N-螺环阳离子聚集, 从而形成了显著的微相分离结构。所制膜在 80 °C 时的 OH⁻ 电导率可达 141.8 mS/cm。侧链的空间位阻及 N-螺环阳离子的刚性环状构象, 赋予了膜优异的耐碱性, 使其在 80 °C、1 mol/L KOH 溶液中浸泡 30 d 后, OH⁻ 电导率仅下降约 1.7%。基于该膜组装的 H₂/O₂ 燃

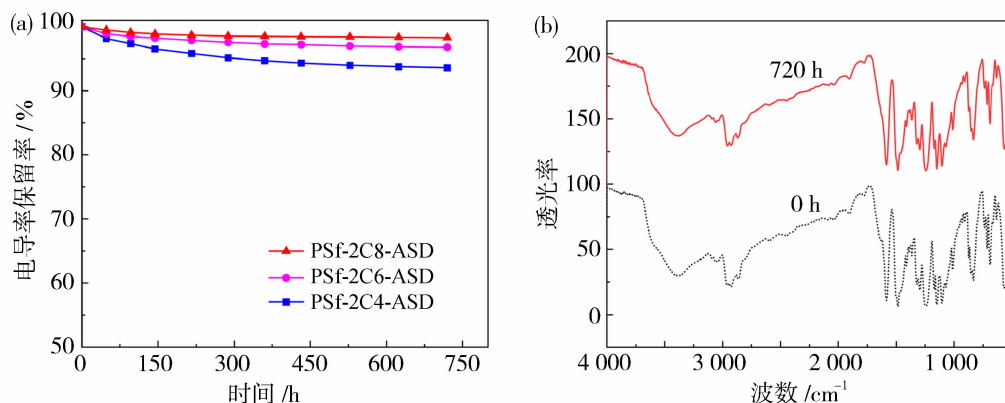


图 5 PSf-2C x -ASD 的耐碱性:电导率保留率(a);PSf-2C4-ASD 泡碱前后的红外谱图(b)
Fig. 5 Alkaline stability of the PSf-2C x -ASD;conductivity retention (a);FTIR spectra of PSf-2C4-ASD before and after soaked in alkali (b)

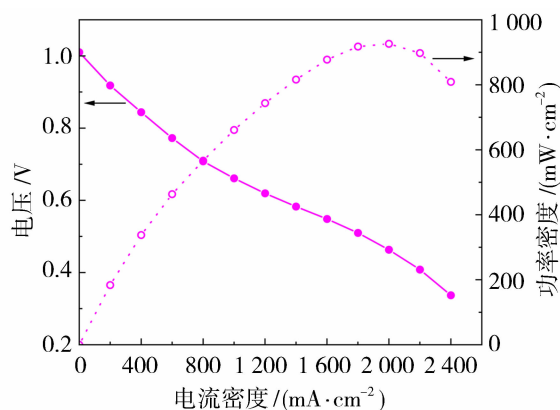


图 6 PSf-2C6-ASD 的单电池性能

Fig. 6 Single-cell performance of the PSf-2C6-ASD 料电池,其开路电压达 1.01 V,峰值功率密度为 926.2 mW/cm²。这些优异的综合性能表明,该膜在燃料电池领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 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/cm²[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60 (14): 7710-7718.
- [2] Sriram G, Dhanabalan K, Ajeya K V, *et al.* Recent progress in anion exchange membranes (AEMs) in water electrolysis: Synthesis, physio-chemical analysis, properties, and applications [J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11 (39): 20886-21008.
- [3] Xiao S, Zhang F, Wang J L, *et al.* Uneven side-chain cation-modified poly(aryl piperidinium) anion exchange membranes with broadened OH⁻ conducting channels for fuel cells[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2025, 13 (30): 11959-11970.
- [4] Yang Q, Cai Y Y, Zhu Z Y, *et al.* Multiple enhancement effects of crown ether in troger's base polymers on the performance of anion exchange membranes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12 (22): 24806-24816.
- [5] Zeng L, Liao Y, Wang J, *et al.* Construction of highly efficient ion channel within anion exchange membrane based on interpenetrating polymer network for H₂/air (CO₂-free) alkaline fuel cell [J]. *J Power Sources*, 2021, 486(28): 229377-229384.
- [6] Li Z L, Gao L, Liu J, *et al.* Intrinsic microporous poly(phenyl-alkane)s with pendent piperazinium for high performance anion exchange membrane fuel cells[J]. *J Membr Sci*, 2024, 700: 122673-122678.
- [7] Zhang J J, Zhang K Y, Liang X, *et al.* Self-aggregating cationic-chains enable alkaline stable ion-conducting channels for anion-exchange membrane fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(1): 327-337.
- [8] Gong S T, Liu A M, Qaisrani N A, *et al.* Completely methylene-free side chain enables significant microphase separation at medium IECs for fuel-cell anion exchange membranes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16 (21): 27741-27749.
- [9] Zhang Q, Zhang Q F, Wang J H, *et al.* Synthesis and alkaline stability of novel cardo poly(aryl ether sulfone)s with pendent quaternary ammonium aliphatic side chains for anion exchange membranes[J]. *Polymer*, 2010, 51 (23): 5407-5416.
- [10] Marino M G, Kreuer K D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids[J]. *ChemSusChem*, 2015,

- 8(3):513-523.
- [11] Pham T H, Olsson J S, Jannasch P. Effects of the *N*-alicyclic cation and backbone structures on the performance of poly (terphenyl)-based hydroxide exchange membranes [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7 (26):15895-15906.
- [12] Gu L, Dong H, Sun Z, *et al.* Spirocyclic quaternary ammonium cations for alkaline anion exchange membrane applications: An experimental and theoretical study [J]. *RSC Adv*, 2016, 6 (97): 94387-94398.
- [13] Wang Y, Wang S, Sui Z Y, *et al.* “Fishbone” design of amino/*N*-spirocyclic cations toward high-performance poly (triphenylene piperidine) anion-exchange membranes for fuel cells [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(3):4003-4012.
- [14] Chu S G, Gu Y M, Wang Y, *et al.* Poly (isatin biphenylene) anion exchange membranes based on functionalization of long side chain *N*-spirocyclic [J]. *Mater Today Chem*, 2024, 42:102396-102404.
- [15] Wang S, Wang Z, Xu J M, *et al.* Construction of *N*-spirocyclic cationic three-dimensional highly stable transport channels by electrospinning for anion exchange membrane fuel cells [J]. *J Membr Sci*, 2022, 660:120852-120861.
- [16] Chen N, Long C, Li Y, *et al.* Ultrastable and high ion-conducting polyelectrolyte based on six-membered *N*-spirocyclic ammonium for hydroxide exchange membrane fuel cell applications [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(18):15720-15732.
- [17] Chu X, Liu L, Huang Y, *et al.* Practical implementation of *bis*-six-membered *N*-cyclic quaternary ammonium cations in advanced anion exchange membranes for fuel cells: Synthesis and durability [J]. *J Membr Sci*, 2019, 578:239-259.
- [18] Bakvand P M, Pham T H and Jannasch P. *N*-Spirocyclic quaternary ammonium ionene membranes prepared by polyhydroxyalkylation [J]. *J Membr Sci*, 2025, 723:123922-123933.
- [19] Gong X, He G H, Yan X M, *et al.* Electrospun nanofiber enhanced imidazolium functionalized polysulfone composite anion exchange membranes [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(115):95118-95125.
- [20] Zhang Y, Chen W T, Yan X M, *et al.* Ether spaced *N*-spirocyclic quaternary ammonium functionalized crosslinked polysulfone for high alkaline stable anion exchange membranes [J]. *J Membr Sci*, 2020, 598: 117650-117660.
- [21] Liu D, Lin L M, Xie Y J, *et al.* Anion exchange membrane based on poly (arylene ether ketone) containing long alkyl densely quaternized carbazole derivative pendant [J]. *J Membr Sci*, 2021, 623: 119079-119087.
- [22] Du X M, Zhang H Y, Yuan Y J, *et al.* Constructing micro-phase separation structure to improve the performance of anion-exchange membrane based on poly(aryl piperidinium) cross-linked membranes [J]. *J Power Sources*, 2021, 487(1):229429-229439.
- [23] 朱兆宇, 张秋根, 朱爱梅, 等. 萘基侧链型阴离子交换膜的制备 [J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(1):33-40.
- [24] Zhang Y, Chen W T, Li T T, *et al.* A rod-coil grafts strategy for *N*-spirocyclic functionalized anion exchange membranes with high fuel cell power density [J]. *J Power Sources*, 2021, 490(1):229544-229554.
- [25] Xu G D, Pan J, Zou X Y, *et al.* High-performance poly (biphenyl piperidinium) type anion exchange membranes with interconnected ion transfer channels: Cooperativity of dual cations and fluorinated side chains [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33 (35): 2302364-2302373.

***N*-spirocyclic based anion exchange membranes bearing branched flexible side chains**

LIU Chang¹, LIU Jinwu¹, YANG Wenxi¹, ZHANG Fan¹,
JU Jia¹, CUI Jun², ZHANG Yang¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;
2. College of Life Engineering, Shenyang Institute of Technology, Fushun 113000, China)

Abstract: The development of anion exchange membranes (AEMs) that integrate high OH⁻ conductivity,

robust stability and mechanical strength represents a forefront research challenge in the fuel cell field. Although *N*-spirocyclic cations demonstrate exceptional alkaline stability, their rigid and bulky nature often compromises OH^- conductivity and membrane-forming properties. To address this, this work proposed a novel “one-pot and sequential grafting” strategy to graft polysulfone (PSf) backbones with branched flexible side chains and *N*-spirocyclic cations sequentially. The incorporation of branched side chains not only facilitated the formation of efficient ion transport channels, but also enhanced the mechanical strength and dimensional stability of the membranes. Concurrently, the steric hindrance provided by these side chains significantly improved the alkaline stability of the AEMs. The resulting membrane PSf-2C6-ASD exhibited outstanding comprehensive properties: high OH^- conductivity of 141.8 mS/cm at 80 °C, robust tensile strength of 45.1 MPa, and favorable dimensional stability with a swelling ratio of 18.3% at 80 °C. Remarkably, it possessed exceptional alkaline stability, retaining over 96% of its original OH^- conductivity after being treated in 1 mol/L KOH at 80 °C for 30 days. Furthermore, in a single-cell test, the open-circuit voltage of 1.01 V was achieved and the power density reached up to 926.2 mW/cm² at 80 °C with a current density of 2 000 mA/cm².

Key words: anion exchange membrane; branched flexible side chain; *N*-spirocyclic cation; fuel cell

(上接第 87 页)

Preparation and properties of poly(terphenyl-*co*-diphenylfluorene piperidinium) membranes for AEMWE

CHEN Weiran, LIU Huan, GE Qianqian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: Anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE) is a key technology for green hydrogen production. However, the core component — anion exchange membranes are still encountered with the trade-off effect between the high ionic conductivity and robust dimensional stability. Herein, poly(terphenyl-*co*-diphenylfluorene piperidinium) membranes via superacid catalysis were prepared. The rigid diphenylfluorene unit was incorporated to increase the free volume of resulting membranes to promote the aggregation of piperidinium cations into wide and interconnected hydrophilic channels to improve the ionic conductivity. At the same time, the rigid constraint of the diphenylfluorene unit was believed to inhibit the excessive water swelling. As a result, the hydroxide conductivity of membrane QDPA-5 was as high as 144.3 mS/cm with the low linear swelling ratio of 13.6% at 80 °C. membrane QDPA-5 was assembled in a membrane electrode assembly and applied for AEMWE. The current density reached 710 mA/cm² at a voltage of 2 V and 80 °C, and the voltage attenuation rate was less than 0.1 mV/h over 200 h at a current density of 500 mA/cm² with 1 mol/L KOH as the feed solution at 60 °C.

Key words: anion exchange membranes; fractional free volume; water electrolysis for hydrogen production; ionic conductivity; dimensional stability