

# 聚二苯并呋喃对三联苯奎宁基阴离子交换膜

梅 昊<sup>1</sup>, 田雨欣<sup>1</sup>, 李 城<sup>1</sup>, 冀江源<sup>1</sup>, 彭冠程<sup>1</sup>, 黎 明<sup>1,2\*</sup>

(1. 湖北大学 新能源与电气工程学院, 武汉 430062; 2. 武汉立膜科技有限公司, 武汉 430206)

**摘要:** 水电解制氢是解决能源危机的有效途径。本研究在聚芳烃奎宁基(PPTQ)聚合物主链骨架内添加二苯并呋喃(DBF)基团, 制备了聚(二苯并呋喃-对三联苯奎宁)基阴离子交换膜(AEMs), 记为 PTDQ-*x*。系统地研究了 DBF 结构对 AEMs 性能的影响。研究表明, DBF 的存在使其具有增强的氢键网络和微相分离结构, 促进离子传导。与 PPTQ 相比, 含 DBF 的 PTDQ-*x* 膜具有更好的尺寸稳定性和较高电导率。PTDQ-20 膜在 80 °C 下达到了 200.50 mS/cm 的高电导率和 50.1 MPa 的高机械强度。将质量分数为 30% 的 KOH 作为电解液, 基于 PTDQ-20 的电解槽在 2 V 和 80 °C 下, 电流密度为 2.37 A/cm<sup>2</sup>, 且 60 °C 时在 0.5 A/cm<sup>2</sup> 和 1.0 A/cm<sup>2</sup> 下稳定运行累计超过 2 000 h。

**关键词:** 水电解; 阴离子交换膜; 二苯并呋喃; 微相分离; 尺寸稳定性

**中图分类号:** TQ15 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0171-07

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.018

水电解制氢技术是清洁氢气供给的突破口, 将成为构建氢电协同格局的关键技术<sup>[1]</sup>。阴离子交换膜水电解结合了传统碱水电解和质子交换膜电解的优点, 可以使用非贵金属催化剂、启动和响应快、适合与可再生能源耦合, 被认为是极具发展前景的制氢技术。阴离子膜交换膜(AEM)是 AEM 水电解系统中的核心组成部分。2022 年湖北大学黎明教授发展了新一代 AEM——以对三联苯(*p*-TP)和奎宁环酮共聚的 PPTQ 膜, 解决了 AEM 碱性稳定性低的关键问题, 可以耐 80 °C、10 mol/L 以上的高温浓碱<sup>[2]</sup>。AEM 领域关注的重点是在电解槽中运行的长期机械稳定性、碱性稳定性及电化性能<sup>[3-5]</sup>。增加阳离子基团的数量是提高 AEM 电导率的直接方法。然而, 过多的阳离子基团会导致吸

水率和膨胀率增加, 从而影响膜的机械性能。因此, 在导电性和机械强度之间取得平衡是至关重要的, 一种有效的方法是通过相分离来诱导形成离子通道<sup>[6-8]</sup>。这种方法显著提高了碱性稳定性和导电性, 同时保持了膜的机械完整性<sup>[9-10]</sup>。

受此启发, 本研究以对三联苯(*p*-TP)和奎宁环酮为主体, 加入二苯并呋喃(DBF)共聚改性, 调控新一代奎宁基阴离子交换膜的主链结构, 合成了三种无规共聚物聚二苯并呋喃对三联苯奎宁(PTDQ)。DBF 作为氢键受体可构建氢键网络, 利于水通道的形成, 改善膜的亲水性, 提升电化性能。同时 DBF 的刚性芳香特性又可保证膜的溶胀率和吸水率在合理范围内, 碱性稳定性不会大幅度下降。

收稿日期: 2026-02-09; 修改稿收到日期: 2026-02-27

基金项目: 武汉立膜科技有限公司(2022420111000256, 2023420111000277, 2024420619004051)

第一作者简介: 梅 昊(1999-), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要从事阴离子交换膜和电解水制氢研究。\* 通讯作者, E-mail: liming@hubu.edu.cn

引用本文: 梅 昊, 田雨欣, 李 城, 等. 聚二苯并呋喃对三联苯奎宁基阴离子交换膜[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 171-177.

Citation: Mei H, Tian Y X, Li C, et al. Poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl quinuclidinium) anion exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 171-177.

# 1 实验

## 1.1 材料与试剂

对三联苯(99%)、3-奎宁环酮盐酸盐(99%)、三氟甲磺酸(99%)、三氟乙酸(>99%)、碘甲烷(99.5%),中华试剂;二苯并呋喃(DBF,98%),西亚试剂;镍泡沫、镍钼和镍铁电极均从苏州科盛和金属公司购入。

## 1.2 PTDQ-x 阴离子交换膜的制备

聚二苯并呋喃对三联苯奎宁基阴离子交换膜的合成路线如图 1 所示,在三氟甲磺酸(TFSA)和三氟乙酸(TFA)催化下,对三联苯、DBF 和 3-奎宁环酮聚合得到聚(二苯并呋喃-对三联苯奎宁)树脂(PTDQ-x,x 表示 DBF 占 DBF 与奎宁酮的总物质的量的比例)。随后,PTDQ-x 与碘甲烷避光反应,合成了聚(二苯并呋喃-对三联苯奎宁)碘化物(PTDQ-I)。

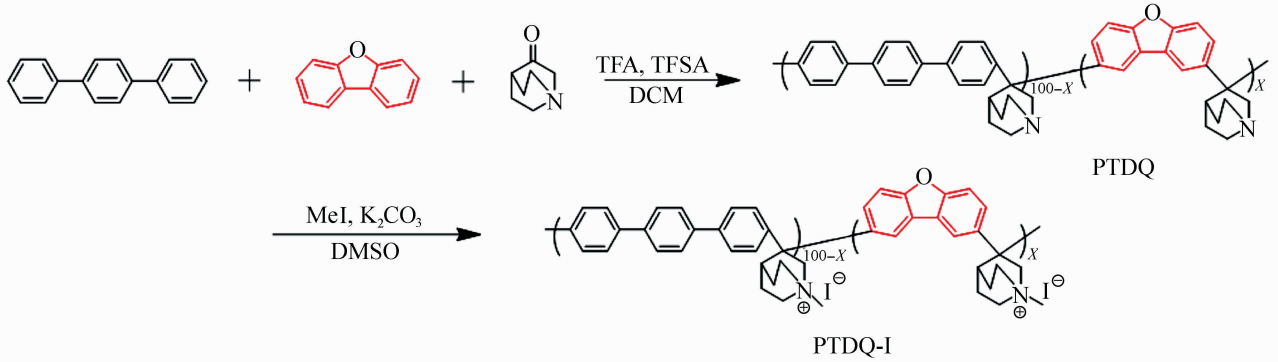


图 1 PTDQ 聚合物的合成工艺流程图

Fig. 1 Synthesis process of PTDQ polymer

## 1.3 PTDQ-x 膜的结构及形貌表征

<sup>1</sup>H NMR 光谱使用布鲁克 Avance III 高分辨率 400 MHz 核磁共振光谱仪测量;使用蔡司场发射扫描电子显微镜 SIGMA500 对阴离子交换膜表面形貌以及断面形貌进行表征,测试时将膜样品通过导电双面胶固定在样品台进行喷金处理;使用德国 Bruker 的 Dimension FastScan 原子力显微镜,在轻敲模式下对膜的表面形貌及微相分离进行表征;将铸膜液涂布在载玻片上在 60 °C 下烘干,随后使用 Dataphysics OCA25 接触角测量仪进行接触角测量;使用 XENOCS Xuess 2.0 仪器测量小角 X 射线散射(SAXS)光谱。

## 1.4 PTDQ-x 膜的性能测试

薄膜的机械性能、热稳定性、离子交换容量(IEC)、吸水率(WU)、溶胀率(SR)和离子电导率的测试参考此前的工作<sup>[2]</sup>。

### 1.4.1 特性黏度测试

本测试所使用的黏度计为 Ubbelohde 黏度计,测试温度为 31 °C,使用的溶液为 DMSO,将聚合物溶液逐渐稀释成三种不同浓度,并记录流出时间,每个样品测试三次,取平均值。比浓黏度( $\eta_{red}$ )、固有黏度( $\eta_{inh}$ )可通过以下公式计算得出:

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

$$\eta_{inh} = (\ln \frac{t_1}{t_0}) / c \quad (2)$$

式中: $t_0$  是 DMSO 的流出时间,s; $t_1$  是聚合物溶液在每个浓度  $c$ (g/dL)下的流动时间,s。在  $\eta$  与  $c$  的关系图中, $\eta_{red}$  和  $\eta_{inh}$  显示出线性关系。特性黏度( $[\eta]$ )为  $\eta_{red}$  和  $\eta_{inh}$  的平均值。

### 1.4.2 碱性稳定性测试

将薄膜浸泡在 80 °C 的 5 mol/L KOH 溶液中,每隔一周更换一次碱液,定期测试膜的电导率保持率和<sup>1</sup>H NMR 光谱,以评估膜在碱性环境下的性能保持效果和结构稳定性,并在完成碱性稳定性测试后再次测量薄膜的力学性能。在以上所有测试前,将薄膜置入氮气氛围保护下的去离子水超声,反复清洗。

### 1.4.3 电解水测试

阴极使用镍钼或镍泡沫,阳极使用镍铁或镍泡沫作为气体扩散层和催化电极。将 OH<sup>-</sup> 形式的薄膜夹在阴极和阳极之间,形成膜电极组件(MEA)。MEA 置入两块自主设计的带有蛇形流道的不锈钢双极板之间。使用质量分数 30% 的 KOH 溶液作为电解液,通过蠕动泵和聚四氟乙烯材质的管道让电解液在电极两侧循环流动,通过水浴锅加热设备对电解液进行加热。利用直流恒压电源(A-BF SS

-3060KPS),扫描速率为 1 mV/s,测试薄膜在 40 °C、60 °C、80 °C 下的 LSV 曲线。在 60 °C 下测试电解水系统在恒定电流密度 0.5 A/cm<sup>2</sup> 和 1 A/cm<sup>2</sup> 时的稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PTDQ 的合成与表征

在 PTDQ-20 的 <sup>1</sup>H NMR 图谱[图 2(a)]中,7.8~8.5 的峰表明 DBF 的成功引入。在 PTDQ-20-I 的 <sup>1</sup>H NMR 图谱中,3.17 的单重峰表明季铵化的成功[图 2(b)]。随着 DBF 摩尔分数增加,PTDQ-*x* 的特性黏度减小(表 1),表明 PTDQ-*x* 的分子量降低,不利于膜的形成。

### 2.2 机械性能与热稳定性

根据应力-应变曲线[图 3(a)],发现低 DBF 含

量的 PTDQ-10 膜的断裂伸长率达到 18.2%,较 PPTQ 膜(8.9%)大幅增强。DBF 具有典型的刚性芳香特性,稠环结构限制了分子内单键的自由旋转,使整个骨架保持固定构型,这种刚性结构不易发生扭曲或断裂。然而,过多 DBF 单体会造成过度刚性,易降低韧性,与断裂伸长率,同时分子量的下降使分子链堆砌度降低,对膜的机械强度产生负面影响。正是这种原因导致 PTDQ-30 的抗拉强度和断裂伸长率在四种膜中表现最差。权衡抗拉强度和断裂伸长率,PTDQ-20 具有最大的抗拉强度(50.1 MPa)和适度的断裂伸长率(10.1%)。热重分析表明[图 3(b)],PTDQ-*x* 膜在 200 °C 之前,减重小于 15% (潮气/溶剂脱附)。因此 PTDQ-*x* 具有足够的热稳定性,满足 AEM 电解槽的工作温度要求(100 °C 以下)。

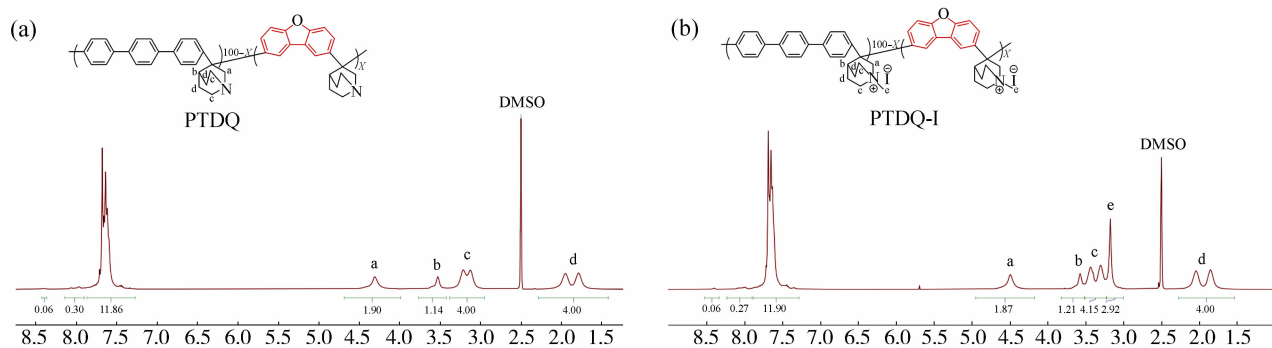


图 2 PTDQ-20 的 <sup>1</sup>H NMR 图谱(a);PTDQ-20-I 的 <sup>1</sup>H NMR 图谱(b)

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of PTDQ-20 (a); <sup>1</sup>H NMR spectrum of PTDQ-20-I (b)

表 1 PTDQ-*x* 的离子交换容量、吸水率、溶胀率、特性黏度及离子电导率

Table 1 Ion exchange capacity, water uptake, swelling ratio, intrinsic viscosity, and ionic conductivity of PTDQ-*x*

膜	离子交换容量/(mmol·g <sup>-1</sup> )		吸水率/%		溶胀率/%		特性黏度 (28 °C) /(dL·g <sup>-1</sup> )	电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )	
	理论值 (OH <sup>-</sup> )	实际值 (OH <sup>-</sup> )	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C		20 °C	80 °C
PPTQ	2.83	2.75	20.25	25.95	7.43	9.30	1.83	63.13	139.12
PTDQ-10	2.84	2.85	10.59	14.78	1.37	1.89	2.65	84.83	154.43
PTDQ-20	2.86	2.90	11.77	22.86	1.48	2.61	2.54	102.19	200.50
PTDQ-30	2.89	2.97	14.43	23.67	2.14	4.18	2.23	91.39	185.45

### 2.3 形态学与微相分离

扫描电子显微镜(SEM)图像[图 4(d)]显示,PTDQ-20 膜表面紧凑且光滑,拥有均匀且致密的断面结构,这有助于电解槽两侧电解液的分离。原子力显微镜(AFM)图像[图 4(a)~4(c)]清晰显示了 PTDQ-*x* 薄膜中均匀分布的明暗区,表明薄膜内存在明显的微相分离。亲水相的平均宽度随 DBF

的添加量增加从 14.50 nm 增加到 24.66 nm,表明 DBF 的加入对薄膜的相分离能力有正向作用。在掺入 DBF 后,PTDQ-*x* 膜小角散射(SAXS)光谱的峰值强度显著增强[图 4(e)],分离长度从 3.83 nm 增加到 4.28 nm。离子簇尺寸及离子簇与簇之间平均距离的增大都表明 DBF 的加入通过促进离子通道的形成,增强了薄膜微相分离。然而,在 DBF 含

量较高的 PTDQ-30 中,亲水性区域过度发展,虽然相分离十分明显但离子通道的连通性降低,分布的均匀性降低。此外,随着 DBF 含量的增加,PTDQ-

10、PTDQ-20 和 PTDQ-30 膜的接触角分别为 41.7°、38.6°和 25.9°[图 4(f)],进一步证实 DBF 对薄膜亲水能力的正向作用。

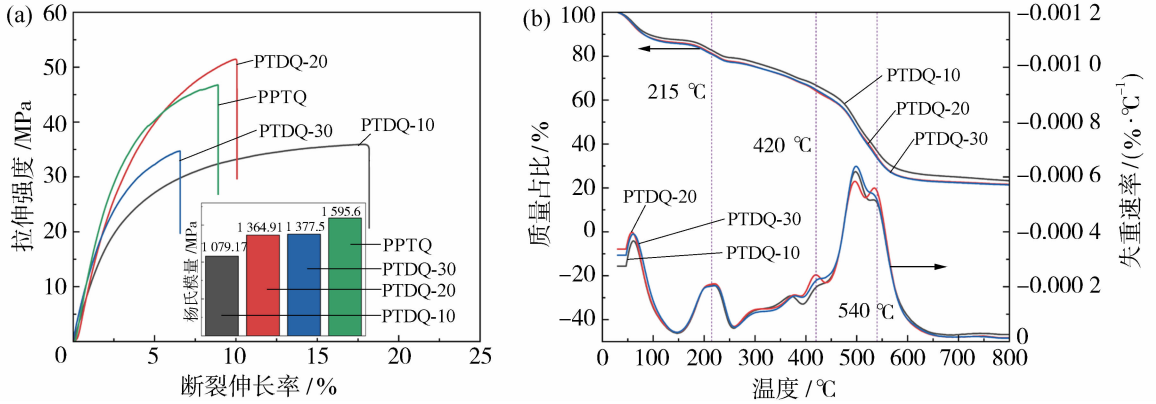


图 3 PTDQ-x 膜的机械特征(a);PTDQ-x 膜的 TG 和 DTG 图谱 (b)

Fig. 3 Mechanical properties of PTDQ-x membranes (a); thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) curves of PTDQ-x membranes (b)

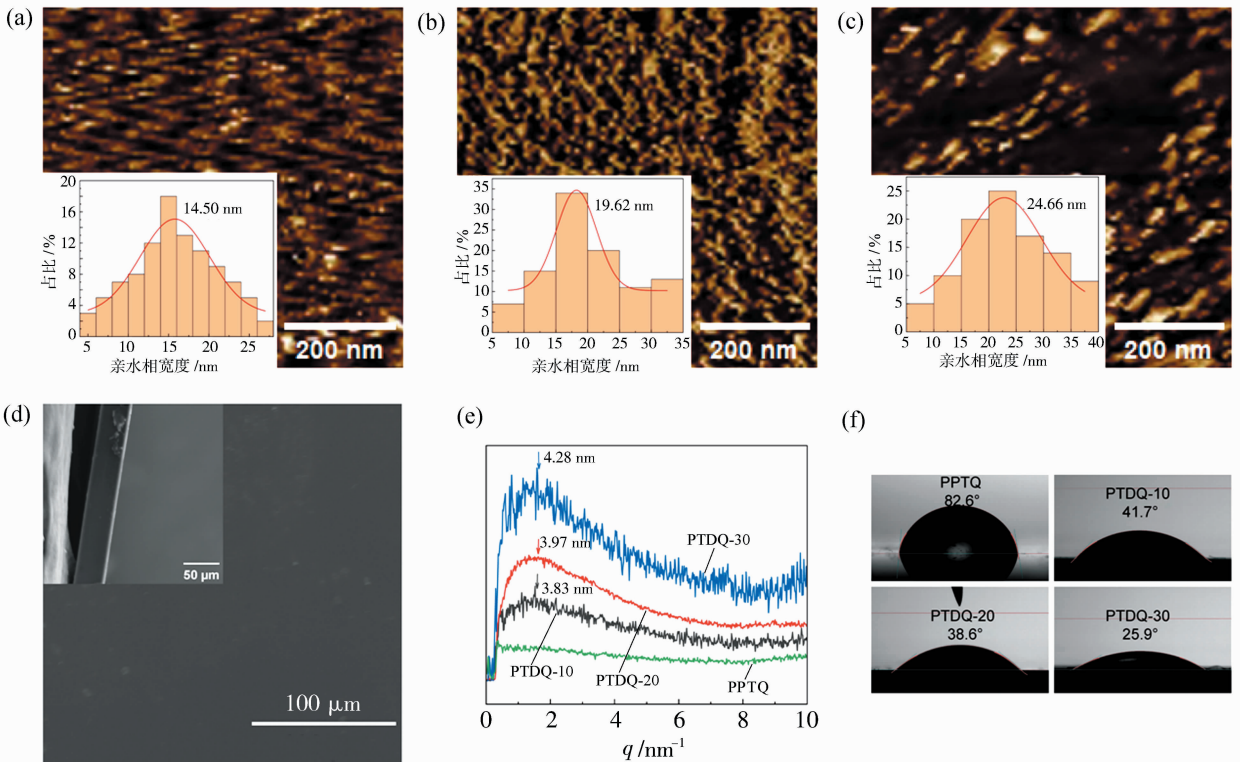


图 4 PTDQ-10(a)、PTDQ-20(b)、PTDQ-30(c) 的 AFM 图像;

PTDQ-20 的 SEM 图像(d);PTDQ-x 膜的 SAXS 图像(e);PPTQ 和 PTDQ-x 膜的接触角(f)

Fig. 4 Atomic force microscopy (AFM) images of PTDQ-10 (a), PTDQ-20 (b) and PTDQ-30 (c); SEM image of PTDQ-20 (d);SAXS images of PTDQ-x membranes (e); contact angles of PPTQ and PTDQ-x membranes (f)

### 2.4 电导率、离子交换容量、尺寸稳定性

表 1 展示了离子交换容量、离子电导率、吸水率和溶胀率。由于 DBF 的引入,离子交换容量从 2.75

mmol/g 提升至 2.97 mmol/g。PTDQ-20 的电导率最高,达到 200.50 mS/cm。这说明适量的 DBF 参与共聚后会使得离子通道之间更有效地连接,形成

了稳定的离子通道。然而 PTDQ-30 具有最高的离子交换容量和吸水率,电导率却低于 PTDQ-20,这是因为薄膜聚合度降低和过高的吸水率降低了薄膜的尺寸稳定性,形成稀释效应<sup>[11-12]</sup>,降低了膜的电导率。值得注意的是,DBF 的加入有助于实现亲水性增强的同时,吸水率、溶胀率下降,核心原因在于 DBF 的刚性芳香结构可能促进分子链间的交联,形成更致密的三维网络,交联密度的提升限制了聚合物链段的运动和溶胀空间,导致吸水率和溶胀率下降。

## 2.5 碱性稳定性

综合上述测试结果,PTDQ-20 拥有最优秀的

离子电导能力、抗拉强度及尺寸稳定性,选择 PTDQ-20 进行碱性稳定性测试及电解水性能测试。在 80 °C 下将 PTDQ-20 膜浸泡在 5 mol/L KOH 的水溶液中长达 3 012 h。PTDQ-20 膜的电导率保持率 [图 5(a)] 始终在 95.8% 以上,实物对比图也表明表面无裂纹或断裂。然而,膜的抗拉强度从 50.1 MPa 下降到 39.63 MPa,断裂伸长率从 10.1% 下降到 7.1% [图 5(b)],可能是发生了链的解纠缠。核磁数据 [图 5(c)] 表明 PTDQ-20 的化学结构没有发生变化,其在碱性溶液中表现出卓越的结构稳定性。SEM 测试证明,膜表面保持致密,截面完整无贯穿 [图 5(d)] (图中白色可能是 KOH 的残留物)。

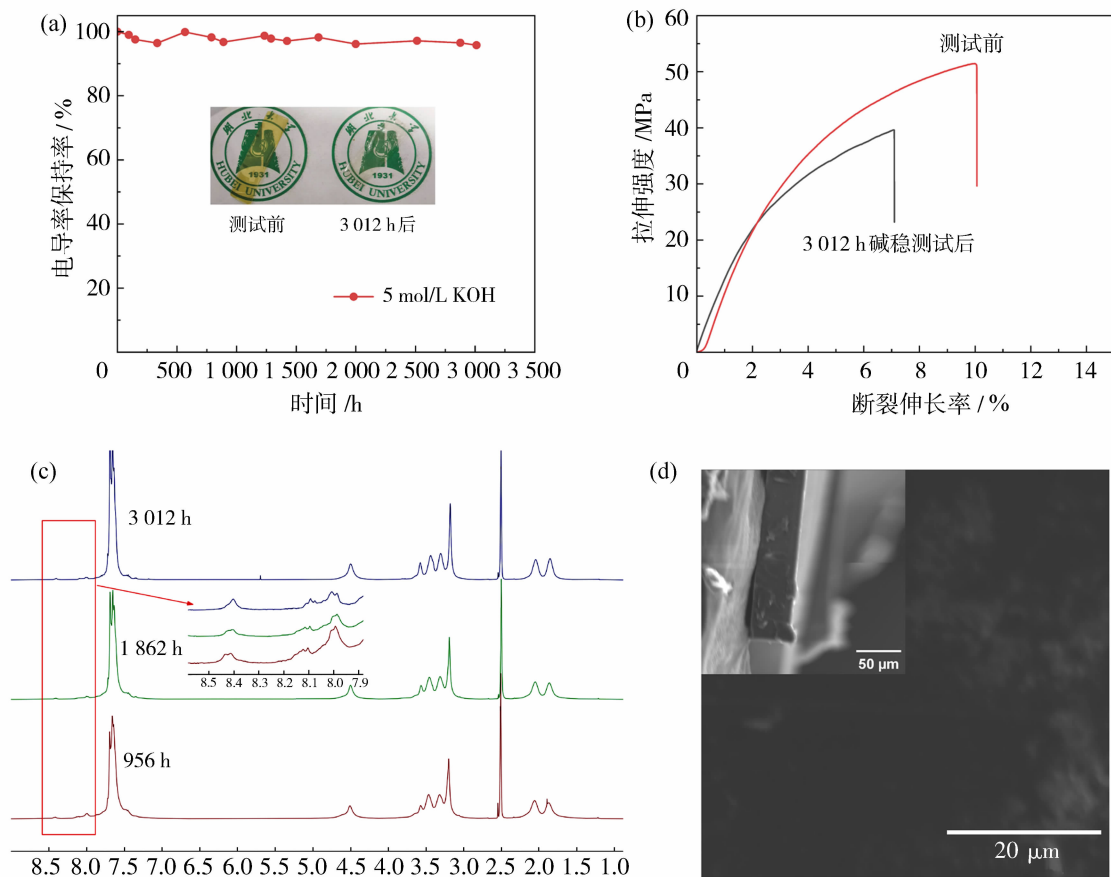


图5 PTDQ-20 的电导率保持率(a);PTDQ-20 碱性稳定性测试前后的拉力对比(b); PTDQ-20 碱性稳定性测试后的<sup>1</sup>H NMR 图谱(c)和 SEM 图像(d)

Fig. 5 Conductivity retention rate of PTDQ-20 (a); comparison of tensile strength for PTDQ-20 before and after alkaline stability testing (b); <sup>1</sup>H NMR spectrum (c) and SEM image (d) of PTDQ-20 after alkaline stability test

## 2.6 电解水性能

使用泡沫 Ni-Fe 为阳极、泡沫 Ni-Mo 为阴极,测试了装有 PTDQ-20 膜的电解槽在不同温度下的极化曲线 [图 6(a)]。在 2 V 电压下,60 °C 时电流密

度为 1.35 A/cm<sup>2</sup>, 80 °C 时电流密度为 2.37 A/cm<sup>2</sup>,该电流密度已经高于大多数使用非贵金属催化剂的电解水性能。如图 6(b)所示,在使用纯泡沫镍电极的情况下,当温度从 40 °C 上升到 80 °C,

AEMWE在 2 V 电压下的电流密度升高到 1.09 A/cm<sup>2</sup>, 温度越高越有助于膜内离子的快速传递及膜两侧的析氢析氧反应。使用泡沫 Ni-Fe 为阳极、泡沫 Ni-Mo 为阴极, 以 0.5 A/cm<sup>2</sup> 恒电流密度运行 1 500 h, 电压稳定在 1.79 V。使用纯泡沫镍电极, 以 1 A/cm<sup>2</sup> 运行 500 h, 电压稳定在 2.27 V[图 6

(e)]。系统运行期间电解液的补充和浓度变化是电压波动的直接原因。经过 2 000 h 测试后,<sup>1</sup>H NMR 测试确认了 PTDQ-20 的化学结构稳定性[图 6 (c)], SEM 显示膜除碱性溶液残留和与电极板挤压产生的划痕外, 未发现显著裂纹, 物理图像也显示膜保持完整[图 6(d)]。

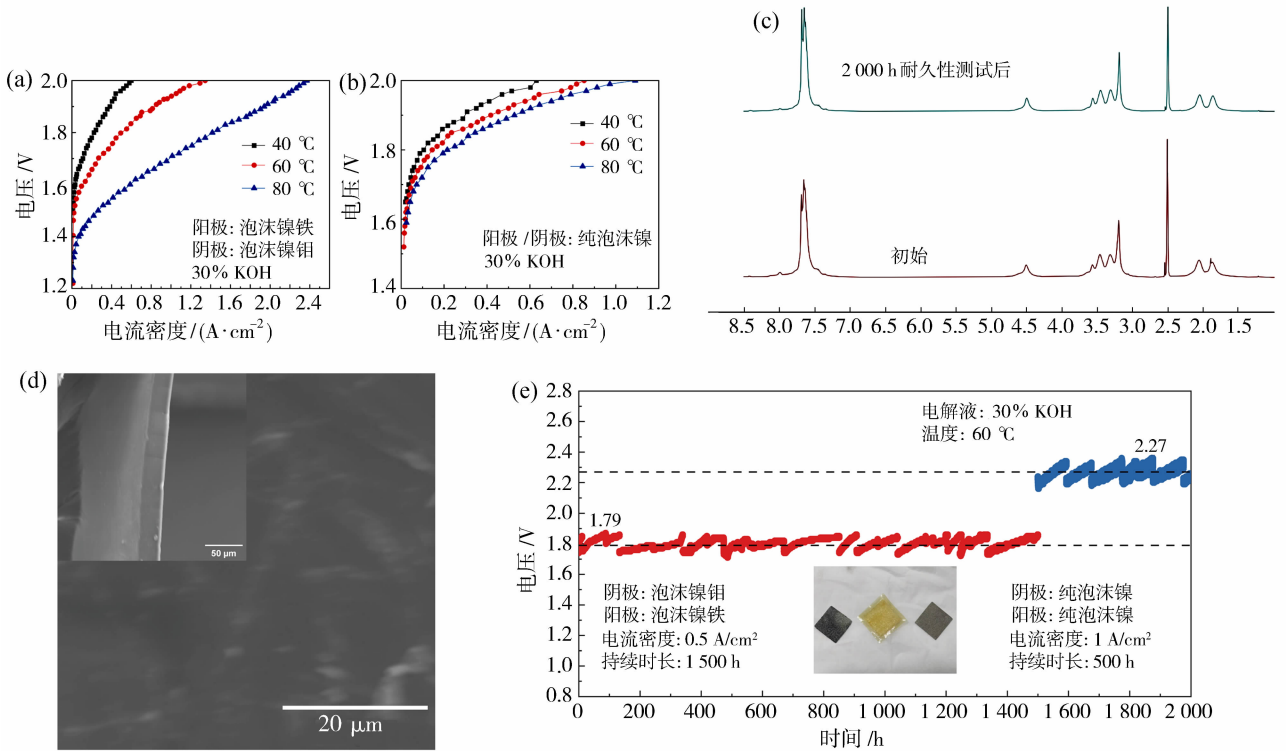


图 6 不同温度下 PTDQ-20 使用 Ni-Fe/Ni-Mo 电极在 30% KOH 中的 LSV 曲线(a); 不同温度下 PTDQ-20 使用纯泡沫镍电极在 30% KOH 中的 LSV 曲线(b);PTDQ-20 耐久性测试后的<sup>1</sup>H NMR 图谱(c)和 SEM 图像(d);PTDQ-20 的耐久性测试(e)

Fig. 6 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of PTDQ-20 with Ni-Fe/Ni-Mo electrodes in 30% KOH at various temperatures (a); LSV curves of PTDQ-20 with pure nickel foam electrodes in 30% KOH at various temperatures (b); <sup>1</sup>H NMR spectrum (c) and SEM image (d) of PTDQ-20 after durability test; durability test of PTDQ-20 (e)

### 3 结论

综上所述,本研究在聚芳烃奎宁(PPTQ)中引入了 DBF, 制得了高性能的 PTDQ-x。改性后的 PTDQ-20 表现出超强的碱性稳定性, 以及高 OH<sup>-</sup> 电导率(200.50 mS/cm)和低溶胀率(2.61%)之间的平衡。DBF 组分中的氧原子作为氢键受体使 PTDQ-x 中形成分子间氢键, 增强的氢键网络使离子交换膜形成连续的 OH<sup>-</sup> 离子通道, 从而导致离子电导率的提高。此外 DBF 具有扩展的共轭平面、不可旋转的结构, 合理范围的 DBF 有利于同步提升尺寸稳定性和机械强度, 但不会影响碱性稳定性。本

研究为改善 AEM 的离子电导率、提升机械强度, 但不损失碱性稳定性提供了有价值的方法。

#### 参考文献:

[1] He X, Feng H, Wen J, *et al.* High stable poly (terphenyl-*co*-fluorene quinuclidinium) anion exchange membrane for alkaline water electrolysis [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 86:808-814.  
 [2] Zeng M Y, He X Y, Wen J, *et al.* N-methylquinuclidinium-based anion exchange membrane with ultrahigh alkaline stability[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(51):230667.  
 [3] Zhang Y, Zhang F, Chen Y W, *et al.* Helical

- configuration channels boost performance in anion exchange membranes [J]. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140938.
- [4] Feng H, He X, Su Q, *et al.* Poly (aryl quinuclidinium) anion exchange membrane water electrolysis based on the mature industry chain of alkaline water electrolysis [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2025, 98:915-922.
- [5] Zhang H B, He X Y, Feng H H, *et al.* A poly (binaphthyl-*co*-terphenyl quinuclidinium) anion exchange membrane with excellent alkaline stability and anion conductivity [J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12 (35):23570-23576.
- [6] Peng Z, Wei T, Wang Q, *et al.* Fabrication and investigation of anion exchange membranes based on poly (terphenyl piperidinium) copolymers with dibenzothiophene or dibenzofuran units for water electrolysis [J]. *J Power Sources*, 2025, 642:236918.
- [7] Zhang S, Zhang Q, Guo C, *et al.* Comparison of the performances of dibenzofuran- and dibenzothiophene-based poly (terphenyl piperidinium) anion exchange membranes for water electrolysis [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2025, 98:184-196.
- [8] Jeong I, Min K, Kim H, *et al.* Poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl piperidinium)-based anion exchange membranes with enhanced phase separation for water electrolysis [J]. *J Membr Sci*, 2023, 687:122079.
- [9] Liu J, Gao L, Chen W, *et al.* High-performance and scalable poly(terphenyl-furan piperidinium) membrane for anion exchange membrane fuel cell with 2 W/cm<sup>2</sup> of peak power density [J]. *J Membr Sci*, 2024, 692: 122260.
- [10] Gao J, Zhao J, Wu J, *et al.* Preparation of highly conductive anion exchange membranes by introducing dibenzothiophene monomer into the polymer backbone [J]. *J Power Sources*, 2024, 602:234314.
- [11] Olsson J S, Pham T H, Jannasch P. Tuning poly (arylene piperidinium) anion-exchange membranes by copolymerization, partial quaternization and crosslinking [J]. *J Membr Sci*, 2019, 578:183-195.
- [12] Zhu L, Pan J, Wang Y, *et al.* Multication side chain anion exchange membranes [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(3):815-824.

## Poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl quinuclidinium) anion exchange membranes

MEI Hao<sup>1</sup>, TIAN Yuxin<sup>1</sup>, LI Cheng<sup>1</sup>, JI Jiangyuan<sup>1</sup>,  
PENG Guancheng<sup>1</sup>, LI Ming<sup>1,2</sup>

(1. School of New Energy and Electrical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;  
2. Wuhan Limo Technology Co., Ltd., Wuhan 430206 China)

**Abstract:** Hydrogen production through water electrolysis is an effective approach to addressing the energy crisis. In this study, by incorporating dibenzofuran (DBF) groups into the main chain skeleton of poly (terphenyl quinuclidinium) (PPTQ) polymer, poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl quinuclidinium) based anion exchange membranes (AEMs), denoted as PTDQ-*x*, were prepared. The influence of the DBF structure on the performance of AEMs was systematically investigated. The presence of DBF endowed the membranes with an enhanced hydrogen-bonding network and microphase-separated structure, promoting ion conduction. Compared with PPTQ, the PTDQ-*x* membranes containing DBF exhibited superior dimensional stability and higher conductivity. The PTDQ-20 membrane achieved a high conductivity of 200.50 mS/cm and a high mechanical strength of 50.1 MPa at 80 °C. Using 30% KOH as the electrolyte, the electrolyzer based on PTDQ-20 operated stably at 2.37 A/cm<sup>2</sup> at 2 V and 80 °C, and at 0.5 A/cm<sup>2</sup> and 1.0 A/cm<sup>2</sup> at 60 °C for over 2 000 h.

**Key words:** water electrolysis; anion exchange membrane; dibenzofuran; microphase separation; dimensional stability