

· 综述 ·

文章编号: 1001-5493(2024)04-0269-15

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024040269

## 燃料电池阴离子交换膜聚合物主链的研究进展\*

司晶涛, 刘爱迪, 张天奇, 刘庆, 马小琴, 王建川\*\*, 魏子栋\*\*

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:** 阴离子交换膜 (AEM) 是碱性燃料电池的重要组成部分, 由聚合物主链、阳离子基团和可移动的阴离子组成。为保证燃料电池稳定运行, AEM 应具备高电导率、高机械强度、良好的尺寸稳定性和优异的化学稳定性等特征。聚合物主链是 AEM 的根基, 决定了 AEM 的综合性能。文章综述了 AEM 聚合物主链的研究进展, 探讨了无醚芳基主链 AEM 的主链结构单元、链结构及其性能调控, 并对 AEM 的合成方法和主链备选材料进行了展望。

**关键词:** 燃料电池, 阴离子交换膜, 聚合物主链, 结构设计

**中图分类号:** O63 **文献标志码:** A

### 1 前言

随着全球化石能源储备的减少和工业化进程的加快, 新型清洁能源及能源转换装置的发展需求愈加迫切。其中, 氢能具有效率高、清洁无污染等优点, 并有广泛的应用前景。燃料电池作为一种能源转换装置, 以氢气和氧气为燃料, 在催化剂的作用下反应, 只生成水, 对环境无污染<sup>[1]</sup>。相较于质子交换膜燃料电池 (PEMFC), 阴离子交换膜燃料电池 (AEMFC) 可摆脱对贵金属催化剂的依赖, 更具有经济优势<sup>[2-3]</sup>。此外, AEMFC 还具有反应动力学快、对设备的腐蚀程度小等优点<sup>[4-10]</sup>。

阴离子交换膜 (AEM) 是 AEMFC 的关键部件之一, 由聚合物主链、阳离子基团以及可移动的阴离子组成。理想的 AEM 需要具备高氢氧根 (OH<sup>-</sup>) 电导率、高机械强度、良好的尺寸稳定性和优异的化学稳定性。聚合物主链是 AEM 的根基, 决定了 AEM 的机械强度与尺寸稳定性,

并对膜的化学稳定性有显著影响。如图 1 所示, 本文以聚合物主链的发展顺序, 将 AEM 分为第一代、第二代和第三代, 对其进行梳理和总结。第一代和第二代 AEM 分别为含吸电子基团芳基主链 AEM、聚苯醚和聚烯烃基 AEM, 此类主链存在化学稳定性差、机械性能差等缺点。为提高 AEM 综合性能、推动其商业化进程, 研究者开发出了第三代 AEM——无醚芳基主链 AEM, 其具有高刚性, 可以提高 AEM 的化学稳定性<sup>[11-12]</sup>。本文对无醚芳基主链 AEM 的主链结构单元、链结构及其性能的调控进行了详细探讨, 并在此基础上对 AEM 的合成方法和主链备选材料进行了展望。

### 2 第一代 AEM——含吸电子基团芳基主链 AEM

2005 年, Varcoe 等<sup>[13]</sup>提出了研究碱性聚合物电解质的重要性, 同时随着研究人员对聚合物阳离子化改性认知水平的提高, AEM 开始迅

\* 收稿日期: 2024-01-06

基金项目: 科技部国家重点研发计划基金 (基金号 2022YFB3808500)。

作者简介: 司晶涛 (1999—), 硕士研究生。

\*\*通信作者: 王建川, E-mail: jxw319@cqu.edu.cn; 魏子栋, E-mail: zdwei@cqu.edu.cn。

引用本文: 司晶涛, 刘爱迪, 张天奇, 刘庆, 马小琴, 王建川, 魏子栋. 燃料电池阴离子交换膜聚合物主链的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 269-283.

Citation: SI Jing-tao, LIU Ai-di, ZHANG Tian-qi, LIU Qing, MA Xiao-qin, WANG Jian-chuan, WEI Zi-dong. Progress in Polymer Backbone of Anion Exchange Membrane for Fuel Cells [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 269-283.

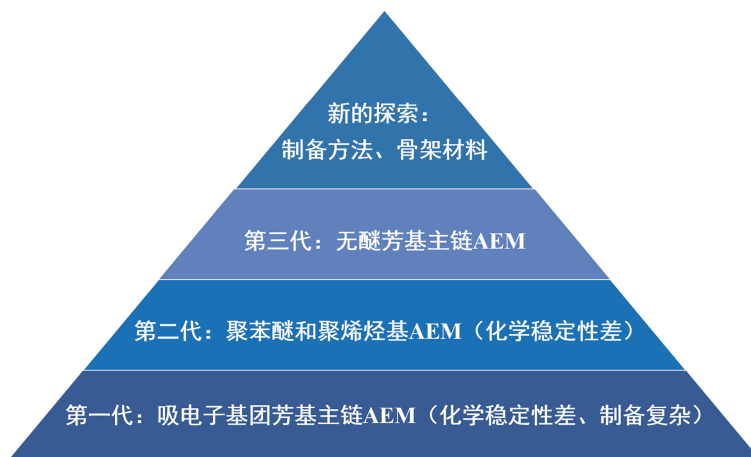


图1 AEM主链发展概况.

Figure 1 Overview of AEM main chain development.

速发展。AEM发展初期主要以成本低且易得的工程塑料为主链，如聚醚醚酮(PEEK)<sup>[14-16]</sup>、聚砜(PSF)<sup>[17-19]</sup>，这类材料具有优异的热稳定性、较高的机械强度和良好的成膜性。先对这类聚合物主链进行氯甲基化，再进行溴化-季铵化可制备得到聚电解质，可通过控制氯甲基化程度来调控AEM的离子交换容量(IEC)。但在氯甲基化过程中存在不容忽视的缺点，如所使用的氯甲基醚有毒、反应过程依赖催化剂、反应程度不易控制且反应过程复杂等。

由于静电相互作用，吸电子基团(如砜基、羰基)附近的离子基团会吸引更多的OH<sup>-</sup>接近，从而加剧OH<sup>-</sup>对C-O键的破坏，导致主链更易降解<sup>[20]</sup>。同时，吸电子基团的诱导效应也会降低主链的耐碱性<sup>[21]</sup>。尤其在高温环境下(>60 °C)，这类膜更易因受到OH<sup>-</sup>的进攻而降解，无法满足AEMFC的应用需求<sup>[16]</sup>。为此，研究者采用了各种改性策略以提高含吸电子基团芳基主链AEM的化学稳定性，如将季铵基团与主链分离<sup>[14, 19-20, 22]</sup>、通过威廉姆逊合成(Williamson合成)反应接枝柔性侧链(其带有侧垂的N-螺旋环季铵基团)<sup>[18]</sup>、采用交联策略进行改性<sup>[17]</sup>、采用嵌段策略进行改性<sup>[23]</sup>等。尽管已有各种改性策略来提高此类膜的化学稳定性，但仍不能从根本上消除主链的降解风险，从而导致聚合物分子量下降和力学性能损失。

### 3 第二代AEM——聚苯醚和聚烯炔基AEM

聚苯醚(PPO)是一种常用的工程塑料，具

有良好的工程性能，包括加工性好、分子量大、机械强度高和合成成本低，常被作为聚合物的主链<sup>[22, 24]</sup>。利用成熟的溴化、胺化和季铵化合成工艺对PPO进行改性，即可制备得到AEM。溴化反应可以在苜基位置或直接在芳环上进行，然后通过阳离子前驱体和溴化位点的反应制备得到AEM。相比于PSF，PPO的改性方法更加简单，因此PPO主链被广泛应用<sup>[25-26]</sup>。如图2所示，Willdorf-Cohen等<sup>[27]</sup>以N-溴代丁二酰亚胺作为溴源、过氧化苯甲酰作为引发剂，通过自由基反应在聚苯醚的苜基位进行溴化，之后用三甲胺(TMA)和三乙胺(TEA)对溴代聚苯醚(BPPO)进行功能化，分别得到PPO-TMA和PPO-TEA功能聚合物。Dang等<sup>[28]</sup>通过柔性烷基间隔链将季铵啶(QPi)阳离子连接到PPO上，之后通过引入QPi功能交联，进一步优化了AEM的性能。Zeng等<sup>[29]</sup>采用双阳离子互穿网络(IPN)策略对BPPO进行改性，制备得到的cPVBMP-3.0 CQPPO AEM表现出高OH<sup>-</sup>电导率(在80 °C时为160.5 mS·cm<sup>-1</sup>)、良好的机械性能和更好的耐碱性。

对于PPO来说，化学稳定性仍然是一个关键问题，因为醚键连接的聚合物本质上是弱的，靠近氧原子的碳容易被OH<sup>-</sup>进攻，导致聚合物主链降解，从而影响AEM的化学稳定性和机械性能<sup>[21, 30]</sup>。并且聚合物断裂产生的酸性酚和苯甲醇会中和燃料电池中的OH<sup>-</sup>，从而降低AEM的导电性能<sup>[31]</sup>。

聚烯炔也常作为AEM的主链，主要有聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)和聚降冰片烯(PNB)等

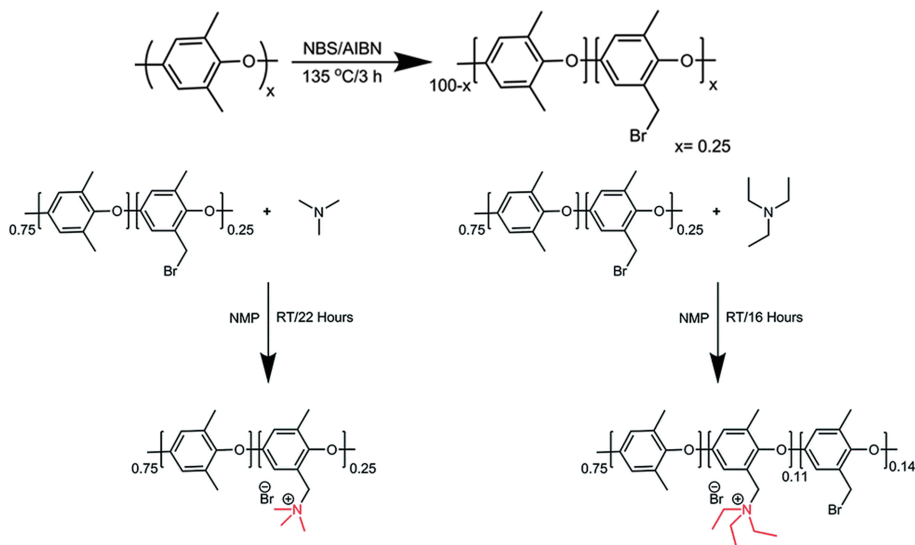


图2 BPPO的制备及功能化过程<sup>[27]</sup>.

Figure 2 Preparation and functionalization process of BPPO<sup>[27]</sup>.

材料, 由于其主链不含极性键, 膜的耐碱性得以加强。Wang等<sup>[32-33]</sup>选用PE材料进行辐射接枝改性制备了低密度聚乙烯阴离子交换膜(LDPE-AEM)和高密度聚乙烯阴离子交换膜(HDPE-AEM)。在燃料电池系统中, 二者表现出优异的电池性能, LDPE-AEM具有 $1.45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 的峰值功率密度(PPD), 将LDPE转换为HDPE, 电池PPD达 $2.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。通过开环易位聚合(ROMP)反应, 使用阳离子功能化的环烯单体可制备PE-AEM, Chen等<sup>[34]</sup>采用ROMP合成了聚乙烯哌啶AEM, 其具有优异的导电性(80 °C时OH<sup>-</sup>电导率为 $354 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , IEC为 $4.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 但该膜机械性能差(拉伸强度TS $<1.2 \text{ MPa}$ )。同时由于离子交联的快速转化过程和离子交联AEM的热固性, 膜制备过程较难控制; ROMP法需要使用贵金属催化和加氢反应, 反应复杂且成本高<sup>[35-36]</sup>。PS也是AEM的备选材料, 如聚苯乙烯咪唑<sup>[37]</sup>、高度季铵化的聚苯乙烯离聚物<sup>[38]</sup>, 但PS的刚性会限制膜的力学性能<sup>[39-40]</sup>。此外, 通过开环聚合或烯烃加成聚合可制备PNB-AEM, 由于PNB结构中没有 $\beta$ -H原子, 不能进行霍夫曼消除, AEM的耐碱性得到改善, 但PNB-AEM的机械性能较差<sup>[41-42]</sup>。

## 4 第三代AEM——无醚芳基主链AEM

为进一步提升AEM主链的稳定性, 一系列主链不含极性键的聚芳基AEM被开发出来。通

过小分子聚合反应可以得到聚芳基AEM, 如狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder反应)、金属偶联反应和超酸缩聚反应。Park等<sup>[43]</sup>通过Diels-Alder反应制备得到HTMA-DAPP-AEM, 但该膜具有合成耗时复杂、溶解性差、加工难度大、功能化位置不可控以及刚性大等缺点。过渡金属催化交叉偶联反应能够有效实现非极性AEM主链的聚合。钯络合物催化芳香族硼酸或硼酸酯与芳香族溴化合物进行铃木偶联反应是一种常用的方法, Lee等<sup>[44]</sup>首次使用该反应制备得到聚苄基膜。Ono等<sup>[45]</sup>通过镍催化的偶联反应合成了一种由全氟烷基和季铵化的聚苯乙烯基组成的膜, 但该方法会使用到金属催化剂, 制备成本较高。因此, 为更好地满足AEM的商业化应用需求, 需要采用更为简单的制备过程。与前几类聚合物相比, 超酸缩聚法制备的聚合物具有反应简单、成本低、反应可控等优点, 有利于AEM的商业化生产, 从而受到广泛关注。并且通过超酸缩聚法制备的聚合物是一种线性材料, 具有高分子量、窄分子量分布、高机械强度和优异的碱性稳定性。

### 4.1 无醚芳基主链超酸缩聚制备方法

超酸缩聚是在超强酸(如三氟甲烷磺酸、三氟乙酸)的作用下, 超亲电酮基团与富电子芳香化合物通过傅克反应(Friedel-Crafts)得到的聚合物, 其关键在于超强酸的超亲电活化和三氟乙酸(TFA)的催化作用。

超亲电活化的概念是基于在超酸性介质中观察到的亲电反应活性的增加趋势而提出的<sup>[46]</sup>。亲电试剂与超强酸通过溶剂化或者配位作用生成双质子化活性体，反应活性显著增强，使其能够与极弱的亲核试剂反应，这类亲电试剂被称为超亲电体试剂<sup>[47]</sup>。依据电荷中心之间距离的不同，超亲电体试剂可分为近程和远程2类。

近程超亲电体试剂电荷中心之间的原子数不超过1个，而远程超亲电体试剂的电荷中心则被2个或2个以上的原子隔开<sup>[48]</sup>。超亲电体的活化与亲电试剂电荷中心的接近直接相关，当电荷中心被较多碳原子分开时其不能表现出超亲电活性，如图3所示，当吡啶环和酮基被几个碳原子分开时，其不能发生超酸缩聚反应。

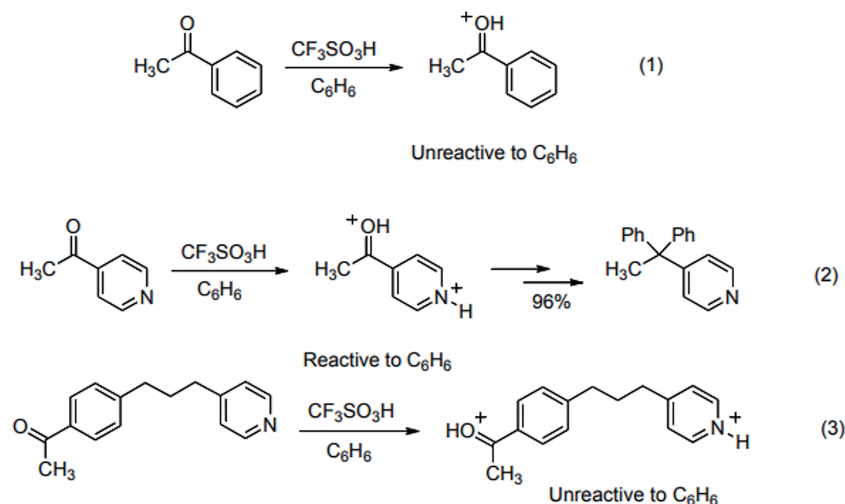


图3 超亲电体的类型<sup>[48]</sup>。

Figure 3 Types of superelectrophilic materials<sup>[48]</sup>.

超亲电体试剂具有极高的反应活性，可以与其发生Friedel-Crafts反应的物质有甲苯、苯、联苯、卤化苯、咪唑等。发生单取代后所生成的活性中间体在强酸中极不稳定，因此反应一旦发生，就只能生成双取代产物。此外，该反应还拥有独特的空间选择性，反应位点在芳香环取代基的对位。

Klump等<sup>[49]</sup>在三氟甲烷磺酸(TFSA)催化的反应中制备了不同的二芳基取代吡啶。如图4所示，TFSA使酮基和邻近的氮质子化形成超亲电反应，使得吡啶的反应活性显著增强，与富

电子芳香化合物迅速缩合。Lee等<sup>[50]</sup>首次通过超酸缩聚反应合成了高分子量、无C-O键的季铵化聚联苯烷基，之后又成功制备了p-TPN1和m-TPN1<sup>[51]</sup>。这些研究证明了超酸缩聚制备聚合物的可行性，并为制备性能优异的AEM提供了一种新的合成策略。

#### 4.2 无醚芳基主链AEM的主链结构单元构成影响

不同聚合物主链结构在物理性质、化学稳定性方面都有很大差异，因此对含有不同结构单元的主链的研究非常必要。

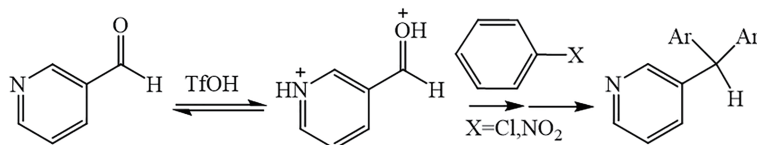


图4 三氟甲烷磺酸( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , TfOH)催化3-吡啶甲与失活芳香化合物的缩合反应<sup>[49]</sup>。

Figure 4 Condensation reaction of 3-pyridylmethane with deactivated aromatization catalyzed by trifluoromethanesulfonic acid ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , TfOH)<sup>[49]</sup>.

对三联苯是一种可用于制备聚芳基主链的性能非常优异的单体。2017年，Olsson等<sup>[52]</sup>首

次将对三联苯和N-甲基-4-吡啶酮通过超酸缩聚制备了一系列PAPipQs，随后将其分别与甲基、

丁基、己基和辛基卤化物通过门舒特金反应制备得到AEMs。Wang等<sup>[53]</sup>通过超酸缩聚法,用N-甲基-4-哌啶酮、2,2,2-三氟苯乙酮和对三联苯合成中性聚芳基哌啶聚合物(PAP-N),之后通过门舒特金反应合成了聚芳基哌啶(PAP)。该膜具有优异的化学稳定性(100 °C, 1 mol/L KOH, 2000 h后仅降解3%)。

之后研究者在对三联苯的基础上,将各种不同的单体应用于聚合物主链的设计中,如1,2-二苯基乙烷<sup>[54-56]</sup>、苄基<sup>[57-59]</sup>、咪唑<sup>[60-62]</sup>、含氟基团<sup>[63-65]</sup>、冠醚<sup>[66-72]</sup>等。

1,2-二苯基乙烷是柔性单体,具有空间可折叠结构,可以促进离子簇的聚集并加强链间相互作用,并且含有柔性联苯单体的AEM具有更低的离子传导能垒。Tian等<sup>[56]</sup>通过超酸缩聚以及季铵化反应合成了一系列侧链型聚三联苯-共-二苄基N-(6-溴己基)-靛红共聚物(QAPTDBHI-*n*),如图5(a)所示。研究发现,含柔性联苯单体的膜比原始QAPTDBHI膜具有更高的离子电导率,燃料电池PPD为1.14 W·cm<sup>-2</sup>。Hu等<sup>[55]</sup>研究发现,柔性联苯之间烷基的数量也会影响膜的综合性能,长烷基链(*n*=6、10)可提高膜的尺寸稳定性、气密性和耐碱性,而短链型PD<sub>*n*</sub>TP-*x*膜则具有更高的离子电导率。

聚苄具有不可旋转的聚合物主链特征,AEM中的苄段可以增加其刚性、改善相分离形态,从而提高膜的尺寸稳定性和离子电导率。并且苄基在铂催化剂表面的吸附能低,有助于提高燃料电池的性能<sup>[73]</sup>。Maurya等<sup>[58]</sup>合成了聚苄离聚体,使用新设计的聚苄离聚体FLN-55的AEMFC显示出1.46 W·cm<sup>-2</sup>的PPD,接近基于Nafion的PEMFC。Chen等<sup>[57]</sup>制备了一系列耐用的聚苄基芳基哌啶膜(图5(b)),其中PFTP-13在80 °C时OH<sup>-</sup>电导率为208 mS·cm<sup>-1</sup>,机械性能优异(TS为84.5 MPa),在80 °C、1 mol/L NaOH中的原位耐碱性为2000 h。基于对聚苄基芳基哌啶膜的合理设计,PFAB-AEM的燃料电池在80 °C H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>体系中显示出2.34 W·cm<sup>-2</sup>的PPD。

咪唑是一种具有三环结构的芳香杂环化合物,为平面共轭结构,不可旋转,并且聚咪唑可以制备成超薄膜材料,从而降低燃料电池传质阻力。Xie等<sup>[60]</sup>通过刚性主链与柔性侧链耦合制备了BOC-TMA-AEM,由于膜内亲水性区域

的聚集和微相分离结构的构建,膜的尺寸稳定性得到有效改善,但是相对于其他聚芳基类膜,以咪唑和1,1,1-三氟丙酮为主链的膜机械性能较差,湿膜的拉伸应力不足8 MPa。因此为进一步提高聚咪唑膜的机械性能,可以考虑将其与柔性单体共聚。Yuan等<sup>[61]</sup>制备了聚合物主链上含有咪唑结构的QPCTP-*x*AEM,其表现出优异的导电性、尺寸稳定性和机械性能。咪唑基团的加入增加了聚合物无规线圈的分子空间,并且哌啶旁的咪唑基团增加了空间位阻,从而使得OH<sup>-</sup>对哌啶环的攻击性大大减弱,有助于提升QPCTP-*x*AEM的碱性稳定性。随后Yuan等<sup>[62]</sup>又以9-乙炔基咪唑、N-甲基-4-哌啶酮对三联苯为原料,制备了性能更加优异的聚乙烯基三联苯哌啶P(VCPx-APy) AEM(图5(c))。共聚前产生的中间PVCz低聚物使AEM形成了亚2 nm离子通道,有效的离子通道和官能团周围的高空间位阻使AEM具有高电导率(90 °C时为261.6 mS·cm<sup>-1</sup>)和优异的耐碱性(在80 °C、1 mol/L KOH中的原位耐碱性为5000 h)。在H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>的燃料电池测试中,AEM的PPD为1.8 W·cm<sup>-2</sup>。此外,该膜可采用流延法大批量制备,有极大的商业化应用潜力。

氟具有较低的表面能、较小的C-F键极化率和与水的高表面张力,因此增加C-F键的数量可以提高膜的疏水性。并且由于C-F的键能大,聚合物的热稳定性会得到提升。同时,氟化基团的加入可以促进亲水性通道的聚集,有利于形成微相分离,从而增强AEM的导电性和尺寸稳定性。Zhao等<sup>[65]</sup>通过随机系住超疏水性氟碳侧链以及串联三重垂链来实现纳米级相分离形态,明显的相分离形态有利于通过膜形成相互连接的亲水性通道,使AEM具有高离子迁移率和强导电性。Yu等<sup>[64]</sup>在对三联苯哌啶主链中引入含有不同数目氟化基的氟酮制备了氟化AEM,其尺寸稳定性得到改善,具有较多氟化基团的PTF6-QAFTP-AEM在80 °C时OH<sup>-</sup>电导率为142.7 mS·cm<sup>-1</sup>,溶胀率(SR)仅为4.55%。Wu等<sup>[63]</sup>开发了一种氟化策略,制备得到FPAP-AEMs,引入的全氟烷基基团增加了疏水段和亲水段之间的差异,使所得的FPAP-AEMs具有微相分离结构,且微相分离程度随着氟含量的增加而增加(图5(d))。FPAP-AEMs具有与Nafion膜

相似的导电性和溶胀率，还具有良好的抗氧化性和优异的耐碱性(在3 mol/L KOH、80 °C下的原位耐碱性>2000 h)。但氟化基团的加入不宜过多，否则会使聚合物的分子量降低、膜的脆性和表面粗糙度变大。

含冠醚的共聚物由于具有碱金属阳离子的络合作用和独特的环状聚醚，在离子传感器和超分子组装等领域受到了广泛的关注<sup>[66-68,70]</sup>。冠醚单元的加入会提升AEM的吸水性，其与碱金属阳离子之间形成配合物，可以提高AEM的OH<sup>-</sup>电导率，同时冠醚环中的醚键具有良好的化学稳定性。Wang等<sup>[69]</sup>通过将二苯并-18-冠-6(DE)、对三苯基和N-甲基-4-哌啶酮三者进行超酸缩聚，之后与碘甲烷反应，成功将亲水性冠醚单元引入聚三苯基哌啶(PDTP)中(图5(e))。与不含DE单元的聚三苯基哌啶AEM相比，PDTP膜具有更高的吸水性，使得OH<sup>-</sup>快速传输，同时在主链中引入的DE单元减缓了PDTP膜的降解。但由于冠

醚刚性大，加入DE后膜的柔韧性明显变差。Chen等<sup>[71]</sup>以冠醚、靛红为原料，通过超酸缩聚合成了一组基于冠醚的AEM，由于冠醚的自组装，含二苯并-18-冠-6-醚(QAPCE-18-6)的聚冠醚(PCE)AEM具有明显的相分离结构，并且碱金属阳离子(如K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>)由于络合效应被捕获到冠醚环的空腔中，提高了膜的导电性。但随着冠醚环的增大，膜的吸水性也不断提升，过多的水导致离子稀释从而使OH<sup>-</sup>电导率降低，同时吸水作用的增强使得膜的链间力减弱，导致膜的机械性能变差。此外，主链仅含冠醚和靛红单体的AEM整体柔韧性欠佳。之后，Chen等<sup>[72]</sup>又合成了基于PCE的具有不同脂肪链长度的PCE-AEMs，较长疏水脂肪链段的嵌入使得膜的柔韧性、机械性能得到改善。总的来说，含冠醚单元的AEM普遍存在柔韧性不足的缺点，并且现阶段关于不同空腔尺寸的冠醚对膜性能影响的研究较少。

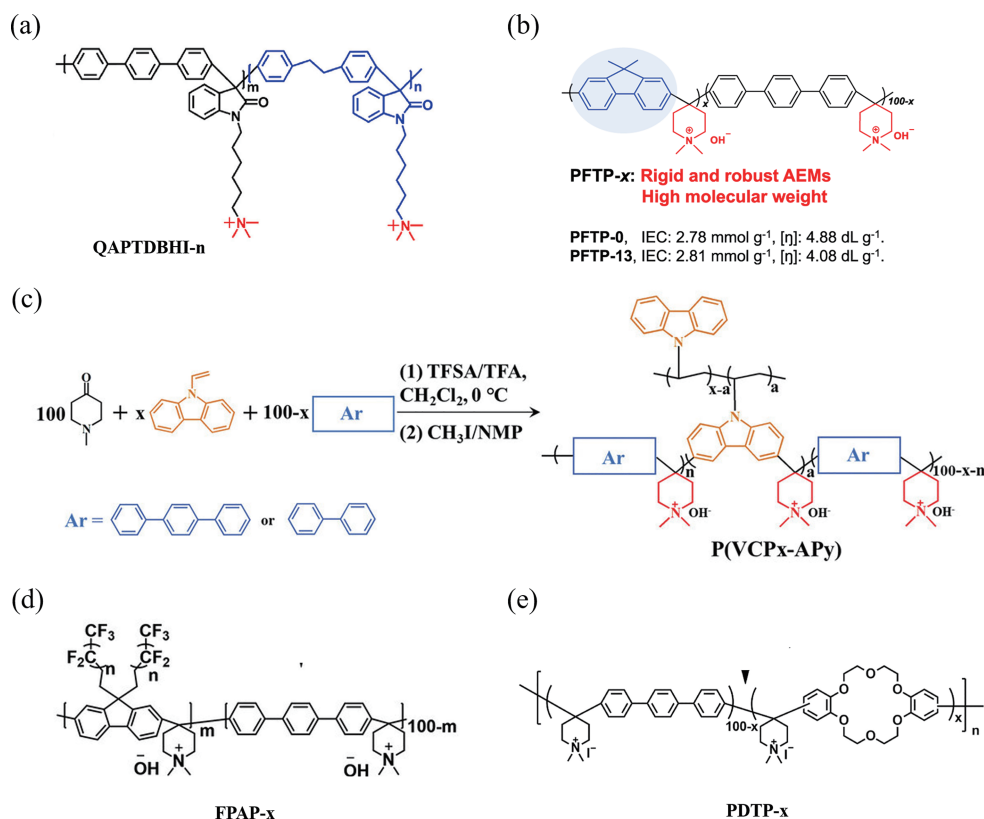


图5 (a) 骨架含有1,2-二苯基乙烷的QAPTDBHI-n的结构<sup>[56]</sup>; (b) PFTP-x的结构式<sup>[57]</sup>; (c) P(VCPx-APy)的合成及亚纳米通道示意图<sup>[62]</sup>; (d) FPAP-x的结构式<sup>[63]</sup>; (e) 骨架含有冠醚的聚合物PDTP-x<sup>[69]</sup>。

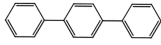
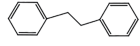
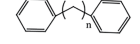
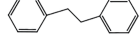
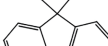
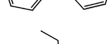
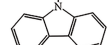
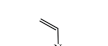
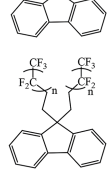
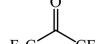
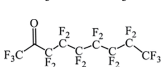

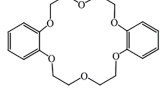
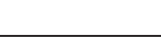
Figure 5 (a) Structure of QAPTDBHI-n with a skeleton containing 1,2-diphenylethane<sup>[56]</sup>; (b) The structural formula of PFTP-x<sup>[57]</sup>; (c) Synthesis of P(VCPx-APy) and schematic diagram of sub nanochannels<sup>[62]</sup>; (d) Structural formula of FPAP-x<sup>[63]</sup>; (e) Polymer PDTP-x containing crown ethers in the skeleton<sup>[69]</sup>.

表1对不同主链结构单元的AEM综合性能进行了比较。由表1可得, AEM的综合性能受到主链结构单元的影响。其中, 芴基的加入有助于AEM电导率的提高和机械性能的提升; 咪

唑和氟化基团的加入会改善AEM的尺寸稳定性, 尤其是氟化基团的加入会使AEM的溶胀率显著减小; 而冠醚的加入会影响AEM的机械性能。

表1 部分主链含不同结构单元的芳基主链AEM的综合性能

Table 1 Comprehensive performance of aryl main chain AEM with different structural units in the main chain

样品	单体	IEC (mmol·g <sup>-1</sup> )	电导率 (mS·cm <sup>-1</sup> )	WU (%)	SR (%)	TS (MPa)	文献
PAP-TP-85		2.35	193/90 °C	<65/90 °C	11/90 °C	67	[53]
PDTP-75		3.10	158/60 °C	—	—	50	[54]
PD <sub>6</sub> TP-15		2.35	154.6/80 °C	63.1/30 °C	22.2/30 °C	47.8	[55]
QAPTDDBHI-40		2.00	151.59/80 °C	152.76/80 °C	55.03/80 °C	50.91	[56]
FLN-55		2.5	120/80 °C	180/25 °C	60/25 °C	—	[58]
PFTP-13		2.82	208/98 °C	45/30 °C	16/30 °C	84.6	[57]
QPCTP-10		2.76	204.8/90 °C	54.9/20 °C	14/20 °C	52.2	[61]
P[VCP <sub>10</sub> -TP <sub>90</sub> ]		2.74	253.4/90 °C	42.7/20 °C	11.2/20 °C	32.6	[62]
FPAP-3		2.71	148/80 °C	97/80 °C	15.5/80 °C	84	[63]
PTF6-QAFTP		2.57	142.7/80 °C	9.77/80 °C	4.55/80 °C	42.96	[64]
PTPA-FB7F3QA		2.64	209.6/80 °C	68.1/80 °C	—	—	[65]
PDTP-10		2.57	110/80 °C	22.5/20 °C	8.0/20 °C	30.2	[69]
QAPCE-18-6		1.51	122.5/80 °C	42.7/80 °C	11.4/80 °C	~36	[71]
QAPCE-16C		1.43	125/80 °C	53.7/80 °C	21.6/80 °C	16.31	[72]

#### 4.3 无醚芳基主链的链结构—性能调控

交联是链结构设计的一种重要策略, 聚合物通过交联可以形成相互连接的三维网络结构, 有利于提高升膜的尺寸稳定性和机械强度, 同时适当的交联还可以促进膜内形成离子簇, 进而构建有效的离子通道, 有助于离子电导率的提高。交联网络中烷基链的长度对膜的耐碱性也有影响, 通过改变交联剂的长度可以调节膜的导电性和耐碱性之间的权衡问题<sup>[73-74]</sup> (图6(a))。Gao等<sup>[75]</sup>合成了一系列双哌啶交联剂, 制备了基于多种双哌啶交联剂的新型交联聚二萘-共对苯基哌啶

(QBNTPs) AEM (图6(b)), 其中由双甲基哌啶交联的聚联萘共三苯基哌啶 (QBNTP-MP11) AEM在90 °C时OH<sup>-</sup>电导率为181.2 mS·cm<sup>-1</sup>。含有柔性烷基链的哌啶基交联剂具有空间屏蔽效应, 其增加了OH<sup>-</sup>攻击阳离子的难度, 在2 mol/L NaOH、80 °C浸泡1560 h后, OH<sup>-</sup>电导率下降<5%。Song等<sup>[76]</sup>采用间三联苯、对三联苯和N-甲基哌啶酮进行Friedel-Crafts反应, 之后采用4-氯甲基苯乙烯 (VBC) 进行交联, 制备得到超微孔AEM, 其具有优异的导电性、尺寸稳定性和耐碱性 (图6(c))。MTCP-50-AEM在90 °C时OH<sup>-</sup>

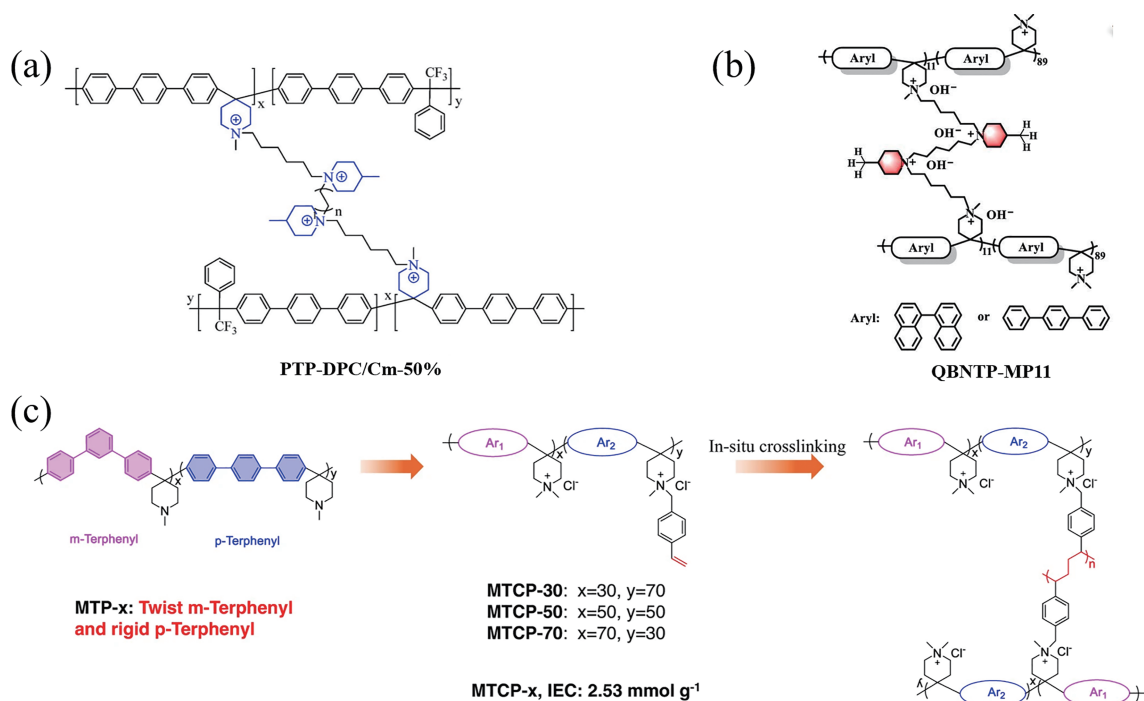


图6 (a) 含有不同长度烷基链的交联剂的PTP-DPC/Cm-50% AEM<sup>[73]</sup>; (b) 采用双甲基吡啶交联的聚联苯共三苯基吡啶(QBNTP-MP11) AEM<sup>[75]</sup>; (c) MTCP-x AEM的结构<sup>[76]</sup>。

Figure 6 (a) PTP-DPC/Cm-50% AEM with crosslinking agents containing alkyl chains of different lengths<sup>[73]</sup>; (b) QBNTP-MP11 AEM crosslinked with dimethylpyridine<sup>[75]</sup>; (c) Structure of MTCP-x AEM<sup>[76]</sup>。

电导率为 217.0 mS·cm<sup>-1</sup>; 在 80 °C、1 mol/L NaOH 下经 8000 h 测试后, OH<sup>-</sup>电导率保持率为 94.3%。

设计嵌段型聚合物, 可以使膜形成微相分离。通过控制嵌段的结构和比例, 调整阳离子基团在聚合物主链中的分布, 形成亲水/疏水相分离, 有利于提高 AEM 的离子电导率<sup>[77-78]</sup>。Ma 等<sup>[79]</sup> 制备了嵌段型 PBPA-b-BPP(0.10) AEM

(图 7), 与相同 IEC 的无规共聚物相比, 嵌段型 PBPA-b-BPP(0.10) 的有序结构使膜具有更高的玻璃化转变温度, 以及更好的热稳定性和机械性能。同时聚合物链的自组装使得 PBPA-b-BPP(0.10) 的离子通道更大、电导率更高, 其具有 162.2 mS·cm<sup>-1</sup> 的 OH<sup>-</sup>电导率 (80 °C)、26.3% 的低溶胀率 (80 °C) 以及优异的耐碱性 (80 °C, 2 mol/L NaOH 下的原位耐碱性为 1560 h)。

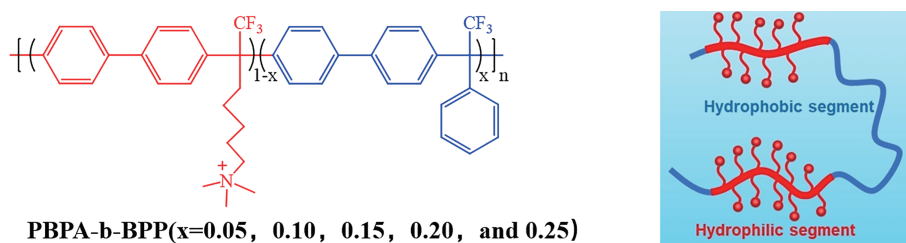


图7 嵌段型 PBPA-b-BPP(0.10) AEM 的结构式和嵌段示意图<sup>[79]</sup>。

Figure 7 Structural formula and block schematic diagram of segmented PBPA-b-BPP(0.10) AEM<sup>[79]</sup>。

支化单体官能化程度高, 可以高密度接枝阳离子基团, 并且支化单体可以促进 AEM 微相分离的形成, 从而提高膜的离子传导率。同时聚合物的分支结构具有很高的刚性, 与线性聚合物相比, AEM 的尺寸稳定性会显著提升。Li

等<sup>[80]</sup> 设计并合成了具有多反应位点和疏水长烷基链的单体 DDF, 并进一步将 DDF、对三联苯和 N-甲基-4-吡啶酮进行超酸缩聚合成支化聚合物 (图 8(a))。将 DDF 应用于主链, 减少了 OH<sup>-</sup>对主链的进攻, 提高了 AEM 的耐碱性。支化聚芳

烯哌啶 PPTDF-QA-2.5 具有高分子量和 70 MPa 的机械强度, 可制成 8 mm 的超薄膜, 能够减少 AEMFC 中的传导阻力。Wu 等<sup>[81]</sup>制备了一种高分

子量支链聚芳基哌啶 AEM (图 8(b)), 优化的 b-PTP-2.5 具有高机械强度和良好的加工性能。部分改性聚芳基主链 AEM 的综合性能如表 2 所示。

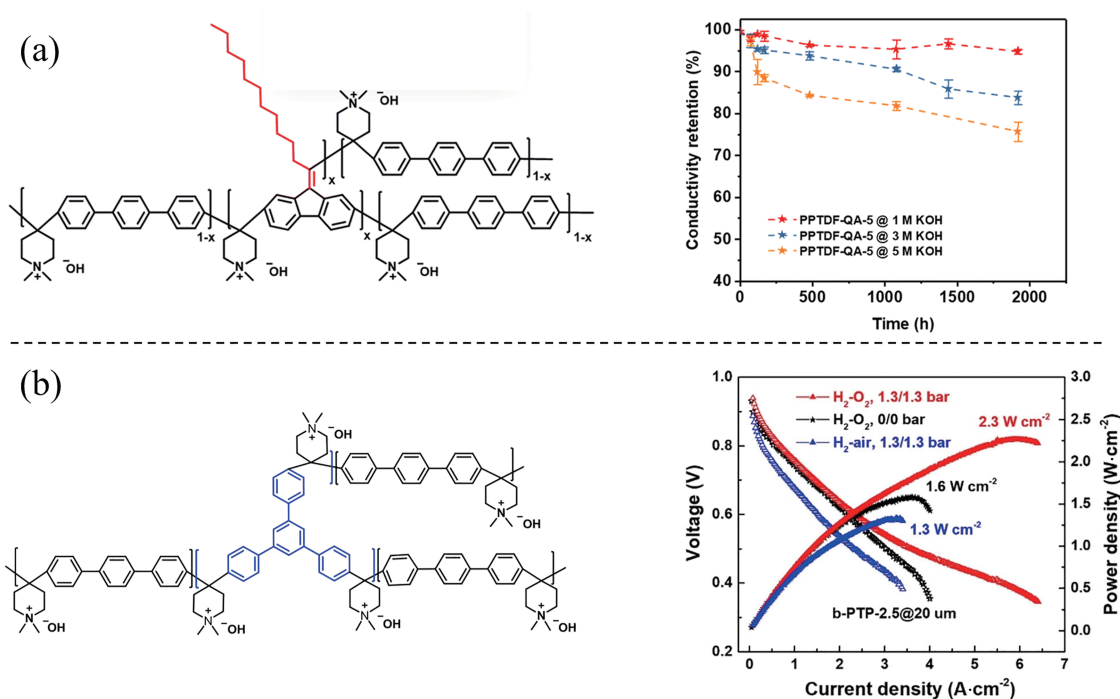


图 8 (a) PPTDF-QA-x 的结构和耐碱性<sup>[80]</sup>; (b) 支链聚芳基哌啶 b-PTP-x 的结构及燃料电池性能<sup>[81]</sup>。

Figure 8 (a) Structure and alkali resistance of PPTDF-QA-x<sup>[80]</sup>; (b) Structure and fuel cell performance of branched polyarylpyridine b-PTP-x<sup>[81]</sup>.

表 2 部分改性聚芳基主链 AEM 的综合性能

Table 2 Comprehensive performance of modified polyaryl main chain AEM

样品	链结构	IEC (mmol·g <sup>-1</sup> )	电导率 (mS·cm <sup>-1</sup> )	WU (%)	SR (%)	TS (MPa)	文献
QBNT-MP11	交联	2.90	181.2/90 °C	59.4/30 °C	13.8/30 °C	30.1	[75]
x-PFTP-DP-C10-10	交联	2.78	165.34/80 °C	53.1/80 °C	29.1/80 °C	86.43	[74]
MTCP-50	交联	—	217.0/90 °C	41.9/30 °C	<8/30 °C	44.8	[76]
PBPA-b-BPP(0.10)	嵌段	2.42	162.2/80 °C	108.4/80 °C	25.1/80 °C	22.9	[79]
PPTDF-QA-5	支化	2.76	168/80 °C	51.6/80 °C	20.8/80 °C	60	[80]
b-PTP-2.5	支化	2.81	146.7/80 °C	79.5/80 °C	25.9/80 °C	60	[81]

## 5 新的探索

### 5.1 聚合物制备方法的探索

近年来, 超酸缩聚法因其步骤简单、易于控制, 成为 AEM 聚合物主链合成的主要方法, 但由于三氟乙酸和三氟甲基磺酸的挥发性强、腐蚀性强, 大批量制备 AEM 会对设备造成过重负担, 且废酸的后处理困难, 进一步增加了工业化生产的难度。同时, 超酸缩聚也存在一定的局限性, 如其对反应单体要求高, 聚合物结

构改进空间较小。因此, 有必要探索更加简单高效、绿色经济的合成方法。

McMurry 偶联是一种简单、温和、成本低的聚合物合成方法。Zhang 等<sup>[82]</sup>首次采用 McMurry 偶联反应制备了  $\pi$  共轭 AEM。结果表明, 相邻苯环之间的环间  $\pi$ - $\pi$  堆积诱导了定向自组装聚集, 形成了高度有序的离子导电通道, 在 80 °C 时 OH<sup>-</sup> 电导率为 135.5 mS·cm<sup>-1</sup>;  $\pi$  共轭体系中的双键触发了 AEMs 的原位自交联, 提高

了尺寸稳定性和碱性稳定性, 所制得的 Cr-QPPV-2.51 AEM 具有优异的耐碱性 (在 80 °C、1 mol/L KOH 下 3000 h 后电导率保持率为 95%), 在 80 °C 时燃料电池的 PPD 为 1.27 W·cm<sup>-2</sup>。Hsu 等<sup>[83]</sup>报道了一种离子单体的直接配位-插入聚合方法, 这种直接插入聚合方法避免了传统合成方法中的聚合后修饰过程。此外还有芳香环之间的 Scholl 偶联反应, 反应过程中用 Lewis 酸代替贵金属催化剂可以有效消去苯环上的氢原子, 生成新的 C-C 键<sup>[84-86]</sup>。该反应在制备微孔聚合物方面显示出一定优势, 在膜制备方面具有很大潜力。这些成功的尝试为 AEM 的制备提供了新思路, 有助于研究人员探索更加经济简单的合成路线。

## 5.2 新型聚合物材料的探索

由于刚性聚芳基主链中加入哌啶环可能会限制环的弛豫, 并且会使哌啶环锁定为键角扭曲的不利构象, 从而促进开环消除反应, 不利于保持 AEM 的碱性稳定性, 同时苯基对催化剂有吸附作用, 因此可以采用含苯基少或者不含苯基的单体, 以及其他材料尝试制备 AEM。

超分子聚合物是一种利用非共价相互作用将单体结合在一起的聚合物。葫芦脲 (Q[n]) 是一种大环化合物, 其具有疏水空腔, 顶部和底部是羰基氧。Liu 等<sup>[87]</sup>以基于葫芦脲的宿主-客体相互作用作为驱动力, 在水溶液中获得线性超分子聚合物, 这种聚合物可作为 AEM 的备选材料。

共价有机骨架 (COF) 是通过共价键周期性连接有机构件构建的结晶性多孔材料, 其具有电荷密度可调节、超亲水性和高离子导电特性的优点, 可作为碱性燃料电池 AEM 的备选材料。Ding 等<sup>[88]</sup>采用模板辅助框架工艺 (TAF 工艺) 将聚丙烯腈和 COF 进行复合, 制备了 PAN/COF 复合膜, 所得到的 COF 膜具有大尺寸、良好的结晶度、优异的分级孔隙率、良好的机械性能。Zhao 等<sup>[89]</sup>通过可逆缩聚终止方法在聚丙烯

腈 (PAN) 纳米纤维基底上原位生长 COF, 制备了柔性 COF 纳米纤维膜。但目前对于应用于碱性燃料电池的 COF 膜研究还比较少。

## 6 结语

聚合物主链是 AEM 的根基, 对 AEM 的综合性能有显著影响。本文综述了聚合物主链的发展历程。最初采用工程塑料改性制备 AEM, 但由于其含有吸电子基团和醚键, 严重影响了 AEM 的化学稳定性, 为此研究者们开始采用聚烯烃主链和无醚芳基主链。其中超酸缩聚法制备芳基主链 AEM 具有反应简单、成本低的优点, 有利于推动 AEM 的商业化生产, 成为了研究热点。多种单体被应用于聚合物主链的设计中, 不同的结构单元对 AEM 的性能影响有所差异, 本文对部分不同结构单元的无醚芳基主链 AEM 的性能进行了比较。

尽管超酸缩聚法具有一定优势, 但由于其过程中产生的废酸后处理困难、超酸缩聚的聚合物结构改进空间较小、苯基对催化剂的吸附作用, 仍对 AEM 的制备和 AEMFC 的性能有所局限。因此, 探索具有合成可行性和结构可调性的新聚合方法仍然是大规模生产 AEM 的迫切需要。同时探索新型 AEM 的主链材料, 以进一步提升 AEM 的化学稳定性也是今后研究的方向。

聚合物主链需要与不同类型的阳离子基团进行改性反应从而制备 AEM, 阳离子基团带正电, 易受到 OH<sup>-</sup> 的攻击, 提高阳离子基团的耐碱性也是另一亟需解决的关键问题。同时不同结构的聚合物主链与阳离子基团之间的结合也会对 AEM 的性能、在碱性环境下的降解方式有所影响, 因此对其理论的研究也应该进一步加强。对于 AEM 的研究和制备, 不仅要致力于提高 AEM 的综合性能, 还要以实现具有成本竞争力的 AEM 的大批量生产为目标, 综合考虑各种因素推动碱性燃料电池的技术革新。

## 参考文献

- 1 Perry M L, Fuller T F. A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, **2002**, 149(7): 59-67.
- 2 Asazawa K, Yamada K, Tanaka H. A platinum-free zero-carbon-emission easy fuelling direct hydrazine fuel cell

- for vehicles [J]. *Angewandte Chemie*, **2007**, 119(42): 8170-8173.
- 3 Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells [J]. *Nature*, **2012**, 486(7401): 43-51.
  - 4 Holby E F, Zelenay P. Linking structure to function: the search for active sites in non-platinum group metal oxygen reduction reaction catalysts [J]. *Nano Energy*, **2016**, 29: 54-64.
  - 5 Kabir S, Lemire K, Artyushkova K. Platinum group metal-free NiMo hydrogen oxidation catalysts: high performance and durability in alkaline exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5(46): 24433-24443.
  - 6 Li Y. A liquid-electrolyte-free anion-exchange membrane direct formate-peroxide fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41(5): 3600-3604.
  - 7 Li Y, Feng Y, Sun X. A sodium-ion-conducting direct formate fuel cell: generating electricity and producing base [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2017**, 56(21): 5734-5737.
  - 8 Li Y, Wu H, He Y. Performance of direct formate-peroxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, **2015**, 287: 75-80.
  - 9 Li Y S, Zhao T S. Understanding the performance degradation of anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37(5): 4413-4421.
  - 10 Pan Z F, Chen R, An L. Alkaline anion exchange membrane fuel cells for cogeneration of electricity and valuable chemicals [J]. *Journal of Power Sources*, **2017**, 365: 430-445.
  - 11 Pan Z F, An L, Zhao T S. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2018**, 66: 141-175.
  - 12 Yang K, Chu X, Zhang X. The effect of polymer backbones and cation functional groups on properties of anion exchange membranes for fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2020**, 603: 118025.
  - 13 Varcoe J R, Slade R C T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells [J]. *Fuel Cells*, **2005**, 5(2): 187-200.
  - 14 Han J J, Peng H Q, Pan J, Wei L, Li G W, Chen C, Xiao L, Lu J T, Zhuang L. Highly stable alkaline polymer electrolyte based on a poly(ether ether ketone) backbone [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2013**, 5(24): 13405-13411.
  - 15 Jasti A, Prakash S, Shahi V K. Stable and hydroxide ion conductive membranes for fuel cell applications: Chloromethylation and amination of poly(ether ether ketone) [J]. *Journal of Membrane Science*, **2013**, 428: 470-479.
  - 16 Yang Z, Ran J, Wu B. Stability challenge in anion exchange membrane for fuel cells [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **2016**, 12: 22-30.
  - 17 Kim Y, Wang Y, France-Lanord A. Ionic highways from covalent assembly in highly conducting and stable anion exchange membrane fuel cells [J]. *J Am Chem Soc*, **2019**, 141(45): 18152-18159.
  - 18 Lin C, Yu D, Wang J. Facile construction of poly(arylene ether)s-based anion exchange membranes bearing pendent N-spirocyclic quaternary ammonium for fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44(48): 26565-26576.
  - 19 Mohanty A D, Lee Y B, Zhu L. Anion exchange fuel cell membranes prepared from C-H borylation and Suzuki coupling reactions [J]. *Macromolecules*, **2014**, 47(6): 1973-1980.
  - 20 Mohanty A D, Tignor S E, Krause J A. Systematic alkaline stability study of polymer backbones for anion exchange membrane applications [J]. *Macromolecules*, **2016**, 49(9): 3361-3372.
  - 21 Arges C G, Ramani V. Two-dimensional NMR spectroscopy reveals cation-triggered backbone degradation in polysulfone-based anion exchange membranes [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, **2013**, 110(7): 2490-2495.
  - 22 Liu L, Chu X, Liao J. Tuning the properties of poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) anion exchange membranes and their performance in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, **2018**, 11(2): 435-446.
  - 23 Tanaka M, Fukasawa K, Nishino E. Anion conductive block poly(arylene ether)s: synthesis, properties, and application in alkaline fuel cells [J]. *J Am Chem Soc*, **2011**, 133(27): 10646-10654.
  - 24 Zhu Y, Ding L, Liang X. Beneficial use of rotatable-spacer side-chains in alkaline anion exchange membranes for fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, **2018**, 11(12): 3472-3479.

- 25 Dang H S, Jannasch P. High-performing hydroxide exchange membranes with flexible tetra-piperidinium side chains linked by alkyl spacers [J]. *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, 1(5): 2222-2231.
- 26 Park H J, Chu X, Kim S P. Effect of N-cyclic cationic groups in poly(phenylene oxide)-based catalyst ionomer membranes for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2020**, 608: 118183.
- 27 Willdorf-Cohen S, Mondal A N, Dekel D R, Diesendruck C E. Chemical stability of poly(phenylene oxide)-based ionomers in an anion exchange-membrane fuel cell environment [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(44): 22234-22239.
- 28 Dang H S, Jannasch P. Alkali-stable and highly anion conducting poly(phenylene oxide)s carrying quaternary piperidinium cations [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4(30): 11924-11938.
- 29 Zeng L P, Yuan W, He Qian, Ma X Q, Zhang L, Wang J C, Wei Z D. Dual-cation interpenetrating polymer network anion exchange membrane for fuel cells and water electrolyzers [J]. *Macromolecules*, **2022**, 55(11): 4647-4655.
- 30 Cheng J, He G, Zhang F. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: stability issue and addressing strategies [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40(23): 7348-7360.
- 31 Chen H H, Tao R, Bang K T, Shao M, Kim Y. Anion exchange membranes for fuel cells: state-of-the-art and perspectives [J]. *Advanced Energy Materials*, **2022**, 12(28): 2200934.
- 32 Wang L Q, Brink J J, Liu Y, Herring A M, Ponce-González J, Whelligan D K, Varcoe J R. Non-fluorinated pre-irradiation-grafted (peroxidated) LDPE-based anion-exchange membranes with high performance and stability [J]. *Energy & Environmental Science*, **2017**, 10(10): 2154-2167.
- 33 Wang L Q, Peng X, Mustain W E, Varcoe J R. Radiation-grafted anion-exchange membranes: the switch from low- to high-density polyethylene leads to remarkably enhanced fuel cell performance [J]. *Energy & Environmental Science*, **2019**, 12(5): 1575-1579.
- 34 Chen H H, Bang K T, Tian Y, Hu C, Tao R, Yuan T F, Wang R, Shin D M, Shao M H, Lee Y M, Kim Y. Poly(ethylene piperidinium)s for anion exchange membranes [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2023**, 62(38): e202307690.
- 35 Robertson N J, Kostalik H A T, Clark T J. Tunable high performance cross-linked alkaline anion exchange membranes for fuel cell applications [J]. *J Am Chem Soc*, **2010**, 132(10): 3400-3404.
- 36 You W, Hugar K M, Coates G W. Synthesis of alkaline anion exchange membranes with chemically stable imidazolium cations: unexpected cross-linked macrocycles from ring-fused ROMP monomers [J]. *Macromolecules*, **2018**, 51(8): 3212-3218.
- 37 Nanjun C, Qu J, Fang S. Robust piperidinium-enriched polystyrene ionomers for anion exchange membrane fuel cells and water electrolyzers [J]. *ACS Energy Letters*, **2023**, 8(10): 3971-4530.
- 38 Li D, Park E J, Zhu W. Highly quaternized polystyrene ionomers for high performance anion exchange membrane water electrolyzers [J]. *Nature Energy*, **2020**, 5(5): 378-385.
- 39 Kaczur J J, Yang H, Liu Z. Carbon dioxide and water electrolysis using new alkaline stable anion membranes [J]. *Front Chem*, **2018**, 6: 263.
- 40 Olsson J S, Pham T H, Jannasch P. Functionalizing polystyrene with n-alicyclic piperidine-based cations via friedel-crafts alkylation for highly alkali-stable anion-exchange membranes [J]. *Macromolecules*, **2020**, 53(12): 4722-4732.
- 41 Mandal M, Huang G, Kohl P A. Anionic multiblock copolymer membrane based on vinyl addition polymerization of norbornenes: Applications in anion-exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2019** (570/571): 394-402.
- 42 Mandal M, Huang G, Kohl P A. Highly conductive anion-exchange membranes based on cross-linked poly(norbornene): vinyl addition polymerization [J]. *ACS Applied Energy Materials*, **2019**, 2(4): 2447-2457.
- 43 Park E J, Maurya S, Hibbs M R, Fujimoto C H, Kreuer K D, Kim Y S. Alkaline stability of quaternized Diels-Alder polyphenylenes [J]. *Macromolecules*, **2019**, 52(14): 5419-5428.
- 44 Lee W H, Mohanty A D, Bae C. Fluorene-based hydroxide ion conducting polymers for chemically stable anion exchange membrane fuel cells [J]. *ACS Macro Lett*, **2015**, 4(4): 453-457.
- 45 Ono H, Miyake J, Shimada S, Uchida M, Miyatake K. Anion exchange membranes composed of perfluoroalkylene chains and ammonium-functionalized oligophenylenes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3(43): 21779-21788.

- 46 Olah G A. Superelectrophiles [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **2003**, 32(6): 767-788.
- 47 O'connor M J, Boblak K N, Topinka M J. Superelectrophiles and the effects of trifluoromethyl substituents [J]. *J Am Chem Soc*, **2010**, 132(10): 3266-3267.
- 48 Klumpp D A. Superelectrophiles in heterocyclic ring-forming reactions [J]. *Arkivoc*, **2009**, 2009(1): 63-80.
- 49 Klumpp D A, Garza M, Jones A. Synthesis of aryl-substituted piperidines by superacid activation of piperidones [J]. *J Org Chem*, **1999**, 64(18): 6702-6705.
- 50 Lee W H, Kim Y S, Bae C. Robust hydroxide ion conducting poly(biphenyl alkylene)s for alkaline fuel cell membranes [J]. *ACS Macro Lett*, **2015**, 4(8): 814-818.
- 51 Lee W H, Park E J, Han J, Dong W S, Bae C. Poly(terphenylene) anion exchange membranes: the effect of backbone structure on morphology and membrane property [J]. *ACS Macro Lett*, **2017**, 6(5): 566-570.
- 52 Olsson J S, Pham T H, Jannasch P. Poly(arylene piperidinium) hydroxide ion exchange membranes: synthesis, alkaline stability, and conductivity [J]. *Advanced Functional Materials*, **2017**, 28(2): 1702758.
- 53 Wang J, Zhao Y, Setzler B P, Rojas-Carbonell S, Yehuda C B, Amel A, Page M, Wang L, Hu K D, Shi L, Gottesfeld S, Xu B J, Yan Y S. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells [J]. *Nature Energy*, **2019**, 4(5): 392-398.
- 54 Chen N, Hu C, Wang H H. Poly(alkyl-terphenyl piperidinium) ionomers and membranes with an outstanding alkaline-membrane fuel-cell performance of  $2.58 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2021**, 60(14): 7710-7718.
- 55 Hu C, Park J H, Kim H M, Wang H H, Bae J Y, Kang N Y, Chen N, Lee Y M. Elucidating the role of alkyl chain in poly(aryl piperidinium) copolymers for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 647: 120341.
- 56 Tian L, Ma W, Tuo S. Novel polyaryl isatin polyelectrolytes with flexible monomers for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2024**, 690: 122172.
- 57 Chen N, Wang H H, Kim S P. Poly(flourenyl aryl piperidinium) membranes and ionomers for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Nat Commun*, **2021**, 12(1): 2367.
- 58 Maurya S, Noh S, Matanovic I, Park E J, Villarrubia C N, Martinez U, Han J Y, Bae C, Kim Y S. Rational design of polyaromatic ionomers for alkaline membrane fuel cells with  $>1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  power density [J]. *Energy & Environmental Science*, **2018**, 11(11): 3283-3291.
- 59 González-Díaz M O, Cetina-Mancilla E, Sulub-Sulub R. Novel fluorinated aromatic polymers with ether-bond-free aryl backbones for pure and mixed gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, **2020**, 606: 118114.
- 60 Xie N, Wang T, Du S H, Weng Q, Zheng K, Zhang T, Ning X M, Chen P, Chen X B, An Z W. High-performance and stable poly(carbazole)-based anion exchange membrane containing rigid-flexible coupled side-chains for fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, **2023**, 574: 233121.
- 61 Yuan W, Zeng L P, Jiang S K, Yuan C L, He Q, Wang J C, Liao Q, Wei Z D. High performance poly(carbazolyl aryl piperidinium) anion exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 657: 120676.
- 62 Yuan W, Zeng L, Zhang T. High performance anion exchange membranes with confined sub-2-nm ion channel [J]. *Advanced Functional Materials*, **2023**, 33(36): 2307041.
- 63 Wu X, Chen N, Hu C, Klok H A, Lee Y M, Hu X. Fluorinated poly(aryl piperidinium) membranes for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Advanced Materials*, **2023**, 35(26): 2210432.
- 64 Yu Z, Gao W T, Liu Y J, Zhang Q G, Zhu A M, Liu Q L. Fluorinated poly(p-triphenyl piperidine) anion exchange membranes with robust dimensional stability for fuel cells [J]. *J Colloid Interface Sci*, **2023**, 651: 404-414.
- 65 Zhao Y, Yang Y K, Wang S, Wang T, Liu C, Cheng S, Wei H B, Ding Y S. Rational design protocols to tune the morphology and conductivity of poly(arylene alkylene)-based anion exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 688: 122132.
- 66 Ge X, He Y, Guiver M D, Liang W, Xu T. Alkaline anion-exchange membranes containing mobile ion shuttles [J]. *Adv Mater*, **2016**, 28(18): 3467-3472.
- 67 Yang Q, Li L, Gao X L. Crown ether bridged anion exchange membranes with robust alkaline durability [J]. *Journal of Membrane Science*, **2019**, 578: 230-238.
- 68 Yang Q, Cai Y Y, Zhu Z Y. 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.
- 69 Wang X, Qiao X, Liu S, Liu L, Li N. Poly(terphenyl piperidinium) containing hydrophilic crown ether units in main chains as anion exchange membranes for alkaline fuel cells and water electrolyzers [J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 653: 120558.
- 70 Wei C, Yu W, Liang X. Host-guest interaction induced ion channels for accelerated OH<sup>-</sup> transport in anion exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 655: 120580.
- 71 Chen J H, Choo Y S L, Wang X H, Liu Y J, Yue X B, Gao X L, Gao W T, Zhang Q G, Zhu A M, Liu Q L. Effects of the crown ether cavity on the performance of anion exchange membranes [J]. *J Colloid Interface Sci*, **2023**, 643: 62-72.
- 72 Chen J H, Yue X B, Choo Y S L, Yu Z, Wang X H, Gao X L, Gao W T, Zhang Q G, Zhu A M, Liu Q L. Tailoring the microphase separation structure of poly(crown ether) anion exchange membranes by introducing aliphatic chains [J]. *Journal of Power Sources*, **2023**, 570: 233014.
- 73 Liu Y J, Gao W T, Zhu A M. High-performance di-piperidinium-crosslinked poly(p-terphenyl piperidinium) anion exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 687: 122045.
- 74 Chen N, Park J H, Hu C. Di-piperidinium-crosslinked poly(flourenyl-co-terphenyl piperidinium)s for high-performance alkaline exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2022**, 10(7): 3678-3687.
- 75 Gao W T, Gao X L, Choo Y S L, Wang J J, Cai Z H, Zhang Q G, Zhu A M, Liu Q L. Durable dual-methylpiperidinium crosslinked poly(binaphthyl-co-terphenyl piperidinium) anion exchange membranes with high ion transport and electrochemical performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 466: 143107.
- 76 Song W J, Kang P, Xu W, Liu X, Zhang H Q, Liang X, Ye B J, Zhang H J, Yang Z J, Wu L, Ge X L, Xu T W. Upscaled production of an ultramicroporous anion-exchange membrane enables long-term operation in electrochemical energy devices [J]. *Nat Commun*, **2023**, 14(1): 2732.
- 77 Elabd Y A, Hickner M A. Block copolymers for fuel cells [J]. *Macromolecules*, **2010**, 44(1): 1-11.
- 78 Xu S, Wei W, Su X. Crown-ether block copolymer based poly(isatin terphenyl) anion exchange membranes for electrochemical energy conversion devices [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 455: 140776.
- 79 Ma Y C, Hu C, Yi G Q, Jiang Z T, Su X Y, Liu Q L, Lee J Y, Lee S Y, Lee Y M, Zhang Q G. Durable multiblock poly(biphenyl alkylene) anion exchange membranes with microphase separation for hydrogen energy conversion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2023**, 62(41): e20231150.
- 80 Li X F, Zhang B, Guo J. High-strength, ultra-thin anion exchange membranes with a branched structure toward alkaline membrane fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2023**, 11(20): 10738-10747.
- 81 Wu X, Chen N, Klok H A, Lee Y M, Hu X. Branched poly(aryl piperidinium) membranes for anion-exchange membrane fuel cells [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2022**, 61(7): e202114892.
- 82 Zhang F, Zhang Y, Sun L X, Wei C P, Zhang H Q, Wu L, Ge X L, Xu T W. A pi-conjugated anion-exchange membrane with an ordered ion-conducting channel via the McMurray coupling reaction [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2023**, 62(4): e202215017.
- 83 Hsu J H, Peltier C R, Treichel M. Direct insertion polymerization of ionic monomers: rapid production of anion exchange membranes [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2023**, 62(30): e202304778.
- 84 Gu Y, Son S U, Li T. Low-cost hypercrosslinked polymers by direct knitting strategy for catalytic applications [J]. *Advanced Functional Materials*, **2020**, 31(12): 2008265.
- 85 Wang J, Zhang P, Wang C. Band structure tunable synthesis of photocatalytic porous aromatic frameworks via Scholl reaction [J]. *Materials & Design*, **2020**, 186: 108371.
- 86 Wang S, Li X, Zhuang G. Synthesis and properties of a nanographene-embedded conjugated macrocyclic nanoring via the Scholl reaction [J]. *Chem Commun (Camb)*, **2021**, 57(72): 9104-9107.
- 87 Liu Y, Huang Z, Tan X, Wang Z, Zhang X. Cucurbit[8]uril-based supramolecular polymers: promoting supramolecular polymerization by metal-coordination [J]. *Chem Commun (Camb)*, **2013**, 49(51): 5766-5768.
- 88 Ding C H, Breunig M, Timm J, Marschall R, Juergen S. Flexible, mechanically stable, porous self-standing microfiber network membranes of covalent organic frameworks: preparation method and characterization [J]. *Advanced Functional Materials*, **2021**, 31(49): 2106507.

- 89 Zhao X, Li Q, Pachfule P. Construction of covalent organic framework nanofiber membranes for efficient adsorption of antibiotics [J]. *Small*, **2023**, 19(26): e2301200.

**Review**

## Progress in Polymer Backbone of Anion Exchange Membrane for Fuel Cells

SI Jing-tao, LIU Ai-di, ZHANG Tian-qi, LIU Qing, MA Xiao-qin, WANG Jian-chuan\*, WEI Zi-dong\*  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract** Anion exchange membrane (AEM) is one of the important components of alkaline fuel cells, comprising a polymer backbone, cationic groups, and movable anions. To ensure the stable operation of the fuel cell, the AEM should possess high electrical conductivity, high mechanical strength, and good dimensional stability and chemical stability. The polymer backbone is fundamental to the AEM and determines its overall performance. This paper summarizes the research progress on the AEM polymer backbone, discusses the structural units of ether-free aryl backbone AEM, chain structure, and property regulation, and provides an outlook on the synthesis methods of AEM and alternative backbone materials.

**Keywords** Fuel cell, Anion-exchange membrane, Polymer backbone, Structural design

---

\* **Corresponding author:** WANG Jian-chuan, E-mail: jxw319@cqu.edu.cn; WEI Zi-dong, E-mail: zdwei@cqu.edu.cn.