

含吡啶的聚芳基哌啶阴离子交换膜的制备及性能研究

刘治灼, 刘莹诺, 徐晶美*, 王 哲*

(长春工业大学 化学工程学院, 长春 130102)

摘要: 针对当前阴离子交换膜燃料电池对兼具高化学稳定性与高效氢氧根离子传导能力膜材料的迫切需求, 本工作旨在制备一类基于刚性芳香骨架与季铵化功能位点的新型阴离子交换膜。以三联苯、*N*-甲基-4-哌啶酮与吡啶-2,3-二酮为反应单体, 在二氯甲烷溶剂中通过三氟乙酸/三氟甲磺酸催化的缩合聚合反应, 制备出主链含“三联苯-哌啶”与“三联苯-吡啶”结构的无规共聚物。随后通过碘甲烷对该共聚物进行季铵化改性, 引入季铵基团, 最终获得兼具刚性芳香主链与离子传导位点的聚合物电解质膜。所制备的 QPTIDP-50 膜在 80 °C 条件下的离子传导率达到了 101.98 mS/cm, 其溶胀率仅为 20.17%, 展现出良好的尺寸稳定性。本研究通过分子结构设计, 制备了具有良好稳定性、较高离子传导率的无醚键阴离子交换膜, 明确了刚性单体含量调控下膜材料结构与性能的构效关系, 为阴离子交换膜燃料电池用高性能膜材料的设计开发提供了重要参考。

关键词: 阴离子交换膜; 尺寸稳定性; 离子传导率; 燃料电池

中图分类号: O631.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0022-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.003

随着全球化石能源消耗的持续攀升与温室气体排放引发的气候危机加剧, 开发清洁、高效且可持续的能源转换技术已成为应对能源危机与环境污染双重挑战的核心战略方向^[1-3]。在众多新型能源转换技术中, 燃料电池因可直接将化学能高效转化为电能, 且具有产物清洁、能量密度高、响应速度快等优势, 被广泛认为是未来分布式能源与移动动力系统的核心技术之一^[4-6]。其中, 阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)凭借碱性工作环境的独特优势, 近年来逐渐成为研究热点, 而阴离子交换膜(AEM)作为该系统的核心组件, 其性能直接决定了燃料电池的能

量转换效率与长期稳定性^[7-9]。

典型的阴离子交换膜由耐碱性聚合物与阳离子基团两部分构成, 常用的聚合物包括聚苯醚、聚砜、聚芳醚酮等聚合物材料, 以保障膜的机械强度与耐碱性; 季铵盐、咪唑鎓、胍鎓等阳离子基团则是实现 OH⁻ 传导的功能核心, 通过离子解离与迁移完成电荷传输^[10-12]。相较于质子交换膜燃料电池(PEMFCs)所依赖的质子交换膜(如 Nafion 膜), 阴离子交换膜的突出优势体现在其碱性工作环境可显著降低对贵金属催化剂的依赖, 例如: 利用铁、钴、镍等非贵金属催化剂就可以实现高效的氧化还原反应, 这一

收稿日期: 2026-01-31; 修改稿收到日期: 2026-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(52473205, U24A20505); 吉林省自然科学基金(YDJZ202501ZYTS336)

第一作者简介: 刘治灼(2000-), 男, 吉林松原人, 硕士, 主要研究方向为阴离子交换膜。* 通讯作者, 徐晶美, E-mail: xujingmei@ccut.edu.cn; 王 哲, E-mail: wangzhe@ccut.edu.cn

引用本文: 刘治灼, 刘莹诺, 徐晶美, 等. 含吡啶的聚芳基哌啶阴离子交换膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 22-30, 41.

Citation: Liu Z Z, Liu Y N, Xu J M, *et al.* Preparation and performance study of polyarylpipeidine anion exchange membranes containing indole[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 22-30, 41.

特性大幅削减了燃料电池的制造成本,为其大规模商业化应用扫清了关键障碍^[13-15]。同时,碱性环境下燃料氧化动力学更快,且对甲醇等低成本燃料具有更好的兼容性,进一步拓宽了 AEMFCs 的应用场景^[16-17]。尽管具备上述优势,阴离子交换膜的发展仍面临诸多核心瓶颈。其一,在碱性环境中季铵阳离子基团易发生霍夫曼消除、亲核取代等降解反应,导致膜的化学稳定性不足;其二,OH⁻的传导效率受温度与湿度影响显著,高温低湿环境下膜的性能明显下降;其三,膜的溶胀率难以精准调控,易导致膜的尺寸稳定性变差,进而影响电池的长期运行寿命^[18-20]。为突破这些局限,当前研究正聚焦于多维度改性策略:包括通过分子设计引入咪唑鎓、胍鎓等耐碱性更强的阳离子基团,或掺杂金属有机框架(MOFs)等填料来构建连续的离子传输通道^[21-23]。这类改性策略不仅能提升膜的化学稳定性,还可通过调控填料与聚合物基体的界面相互作用,强化 OH⁻的传导效率^[24-25]。Li 等^[26]通过加入刚性分子并进行交联,制备了 CQP(Vpip-St-AN)_x-QPDTpy 系列膜,其离子传导率最高可达 148 mS/cm,最大功率密度可达 191 mW/cm²。Sun 等^[27]通过加入菲等具有 π - π 共轭的刚性分子,制备了 QPTP-*x*Ph 系列膜,其中 QPTP-15Ph 具有最高的离子传导率(132.06 mS/cm)和单电池性能(452.88 mW/cm²)。

本工作旨在制备一类基于刚性芳香骨架与季铵化功能位点的新型无醚键阴离子交换膜聚合物。以三联苯、*N*-甲基-4-哌啶酮与吡啶-2,3-二酮为反应单体,在二氯甲烷溶剂中通过三氟乙酸/三氟甲磺酸催化的缩合聚合反应,制备出主链含“三联苯-哌啶”与“三联苯-吡啶”结构的无规共聚物。随后通过碘甲烷对共聚物进行季铵化处理,引入季铵基团,最终获得兼具刚性芳香主链与季铵基团离子传导位点的聚合物。通过吡啶刚性单体含量的精准调控,构建刚性芳香骨架结构,通过哌啶单体投料比例的控制,优化季铵化位点的分布。利用吡啶中的羰基与哌啶鎓位点的协同作用平衡离子传导率和尺寸稳定性,通过构建无醚键的芳香主链,以提升碱性环境下的稳定性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

三联苯(98%,毕得医药公司),*N*-甲基-4-哌啶酮(98%,麦克林试剂公司),吡啶-2,3-二酮

(98%,毕得医药公司),二氯甲烷(DCM)(99%,阿拉丁试剂公司),三氟乙酸(TFA)(99%,Adamas-beta 公司),三氟甲磺酸(TFSA)(99%,Adamas-beta 公司),碘甲烷(CH₃I)(98%,Adamas-beta 公司),碳酸钾(K₂CO₃)(AR,天津北联公司),氢氧化钠(AR,天津北联公司),氮甲基吡咯烷酮(NMP)(AR,北京化学试剂厂),氘代 DMSO-*d*₆(99.8%,Adamas-beta 公司)。

1.2 聚合物的制备

通过缩聚与季铵化反应制备所需聚合物,三联苯、*N*-甲基-4-哌啶酮与吡啶-2,3-二酮的摩尔比分别为 100:100:0,100:75:25,100:50:50,100:25:75,100:0:100。以投料摩尔比为 100:50:50 为例,说明聚合物的制备过程。首先,将反应单体置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h,以除去多余水分;然后,在三口烧瓶中加入 2.30 g 三联苯、0.59 g *N*-甲基-4-哌啶酮和 0.76 g 吡啶-2,3-二酮,量取 10 mL 二氯甲烷(DCM)作为溶剂,在 0 °C 下搅拌 30 min,使上述混合物充分均匀混合;再缓慢滴加 1 mL 三氟乙酸(TFA)与 9 mL 三氟甲磺酸(TFSA)的复合催化体系,持续搅拌 3~4 h 后,得到主链含“三联苯-哌啶”与“三联苯-吡啶”结构的无规聚合物;将聚合物倒入 1 mol/L NaOH 中,得到条状固体,用捣碎机将其捣碎,并用蒸馏水煮 3~5 次,直至水溶液澄清且为中性;将所得聚合物放至 80 °C 烘箱中烘干 24 h 备用。

取烘干的聚合物 0.5 g,溶于 NMP 中,搅拌至聚合物完全溶解;随后向体系中加入超过量的碘甲烷(CH₃I)与 0.15 g 碳酸钾(K₂CO₃),在 45 °C 下持续避光反应 4 h,对聚合物进行季铵化处理;待反应体系逐渐变得黏稠后,将产物浸泡在去离子水中,并用去离子水洗涤 3~5 次,最终得到季铵化的聚合物。聚合物的反应过程如图 1 所示。

1.3 膜的制备

取 10 mL 的 NMP 和 0.5 g 聚合物放入样品瓶中,搅拌直至聚合物完全溶解。采取溶液流延法,将得到的溶液浇铸于干净光滑的 10 cm×10 cm 玻璃板上,置于 80 °C 烘箱中烘干 48 h,然后将膜浸泡在去离子水中,使膜从玻璃板上自然脱落。配置 1 mol 氢氧化钠溶液,将膜浸泡其中,以充分置换 OH⁻,得到阴离子交换膜材料。将膜材料命名为 QPTIDP-*x*,*x* 为吡啶-2,3-二酮的摩尔分数,分别为 0%、25%、50%、75%和 100%)。

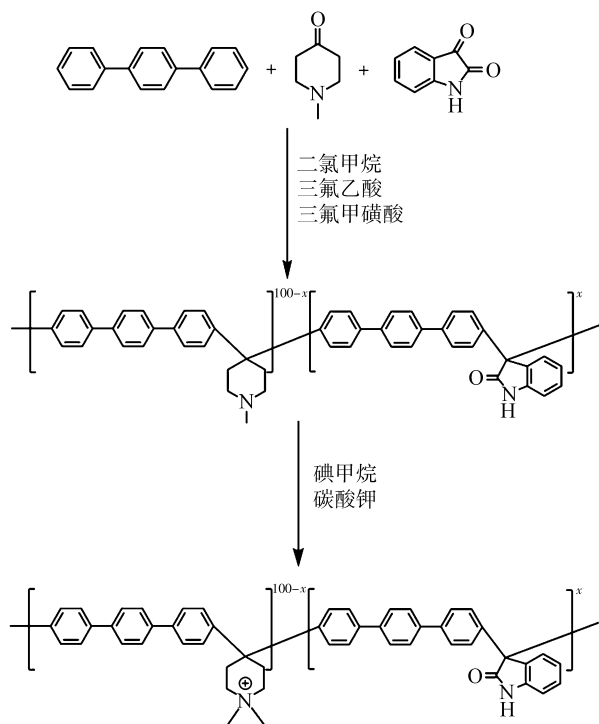


图1 聚合物的反应过程

Fig. 1 Reaction process of the polymer

1.4 结构与形貌表征

1.4.1 结构表征

聚合物的 ^1H NMR 核磁谱图表征采用 Bruker Avance Type III 核磁共振仪(瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司),以氘代二甲基亚砜为溶剂($\text{DMSO}-d_6$)。

1.4.2 形貌表征

采用 JMS-7610F 扫描电子显微镜(SEM,日本电子株式会社)表征膜表面和脆断截面的形貌。在测试样品前,需对样品进行烘干预处理、喷金以及样品的擦拭。使用 FlexAFM 原子力显微镜(AFM, 纳瑟(上海)纳米科技有限公司)表征膜的微相分离结构。

1.5 膜的性能测试

1.5.1 机械性能

采用 Instron 5965 拉力机(美国史特朗(上海)试验设备贸易)对膜的力学性能进行测试,将膜样品切割成条状(宽 5 mm,长 50 mm),以 1 mm/min 的拉伸速率进行测试。

1.5.2 热稳定性

采用 Netzsch TG209F3 型热重分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司)测试膜的热稳定性,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在氮气气氛下进行测试。

1.5.3 吸水率和溶胀率

截取尺寸规整的阴离子交换膜样品,保证每个比例的膜样品大小一致,称量其干重,记录为 W_0 (g),同时使用游标卡尺测量膜样品的长度、宽度,千分尺测量膜的厚度,得到干膜的体积,记录为 V_0 (cm^3)。将膜分别在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 四个温度条件下浸泡在去离子水中 24 h,然后取出,用滤纸擦干表面残余水分,进行同样的数据测试。湿膜质量记录为 W_1 (g),体积为 V_1 (cm^3)。吸水率(WU,%)和溶胀率(SR,%)的计算公式如式(1)和式(2):

$$\text{WU} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SR} = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.5.4 离子传导率

采用 BioLogic SP-300 型电化学工作站(法国比奥罗杰中国有限公司)测试离子传导率,利用四探针阻抗法(AC), $0.1\text{ Hz} \sim 105\text{ kHz}$ 。将 $1\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的膜安装在聚醚醚酮模具中,参比电极之间的距离为 1cm,在 $30 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下测试。离子传导率(σ)计算如式(3):

$$\sigma = L / (RS) \quad (3)$$

式中: S 是膜的横截面积, cm^2 ; L 是模具电极之间的距离, cm; R 是膜的电阻, Ω 。

1.5.5 单电池性能

通过 850 燃料电池测试系统(美国斯克里布纳联合公司)测试膜在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100\% \text{ RH}$ 条件下的氢氧燃料电池性能。首先,制备特定的催化剂分散体系。选用 20% (质量分数) 的 Nafion 作为离聚物,异丙醇作为分散剂,借助超声、破碎仪器,将 Pt/C (Pt 质量分数 70%) 催化剂均匀分散其中。完成分散体系制备后,采用超声波喷涂技术,在膜的上下表面各涂覆一块有效面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的催化剂涂层,将其夹在碳纸中,制备膜电极。设置阳极氢气气体流速为 $300\text{ mL}/\text{min}$,阴极氧气气体流速为 $500\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

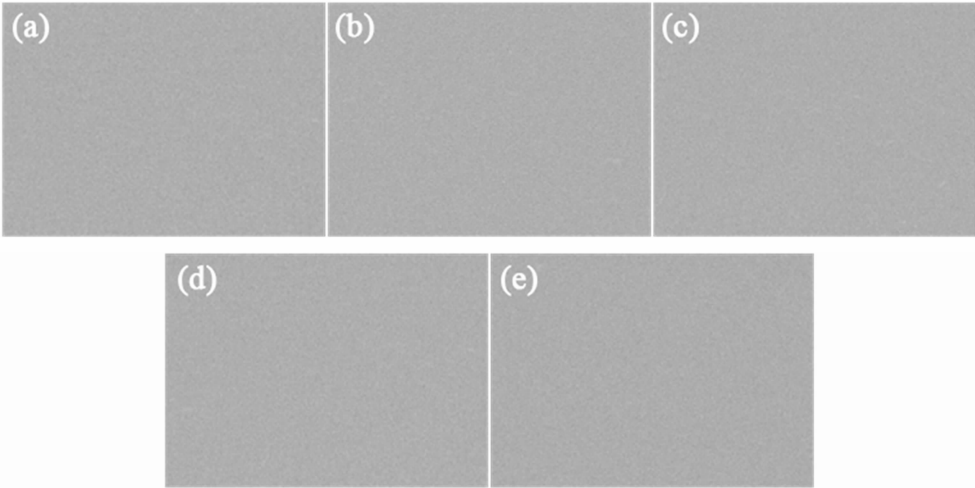
2.1 聚合物的表征

图 2 为聚合物样品的 ^1H NMR 谱图。可以看出,化学位移 10.89 处为吡啶-2,3-二酮单体中 N-H 键的特征峰,证明了吡啶-2,3-二酮单体的成

功引入。化学位移 3~4 处出现 $-N^+-CH_3$ 特征甲基峰,其强度随季铵化程度显著增强,且仅在季铵化后样品中可检测到该信号,直接验证了季铵化反应的成功。同时,哌啶环氢的化学位移因 N 原子正电荷引入而发生低场偏移;此外,化学位移 7~8 芳香区出现稳定的主链芳香氢峰,进一步证实了聚合物主链的成功生成,且季铵化改性对主链结构无影响。结果表明, QPTIDP- x 系列膜已被成功制备^[28]。

2.2 膜的形貌

采用扫描电子显微镜对 QPTIDP- x 系列膜的表面及截面形貌进行观察,如图 3 所示。从图 3 可以看到,膜的表面平整,致密无孔洞,较为光滑。



(a)~(e)分别对应 QPTIDP- x (x 为 0,25,50,75,100)系列膜

图 3 QPTIDP- x 膜的扫描电镜图像

Fig. 3 Surface SEM images of the QPTIDP- x membranes

图 4 为 QPTIDP- x 膜的截面扫描电镜照片,膜的厚度为 15~17 μm 。从图 4 可以看出,膜质地均匀,并且因为刚性结构吡啶的引入,形成了不同粗糙程度的截面。SEM 结果证明, QPTIDP- x 膜具备优异的形貌均匀性与结构致密性。

图 5 是 QPTIDP-0 和 QPTIDP-50 膜的 AFM 图像。结果表明,随着刚性吡啶单体比例的增加,微相分离结构更趋规整,离子传输通道更为连续,这一现象主要归因于刚性吡啶单体的空间位阻效应,阻碍了高分子链的紧密堆砌,诱导微相分离结构的形成^[27]。

2.3 膜的热稳定性

图 6 为系列 QPTIDP- x 膜的热重曲线,其中

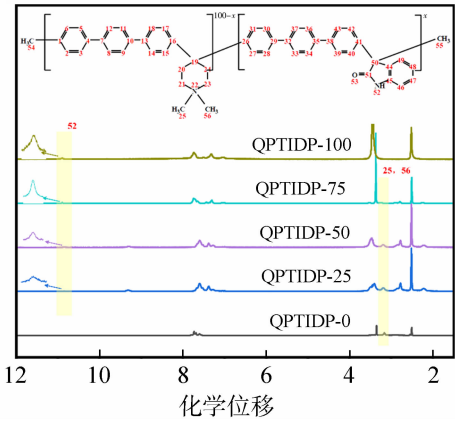
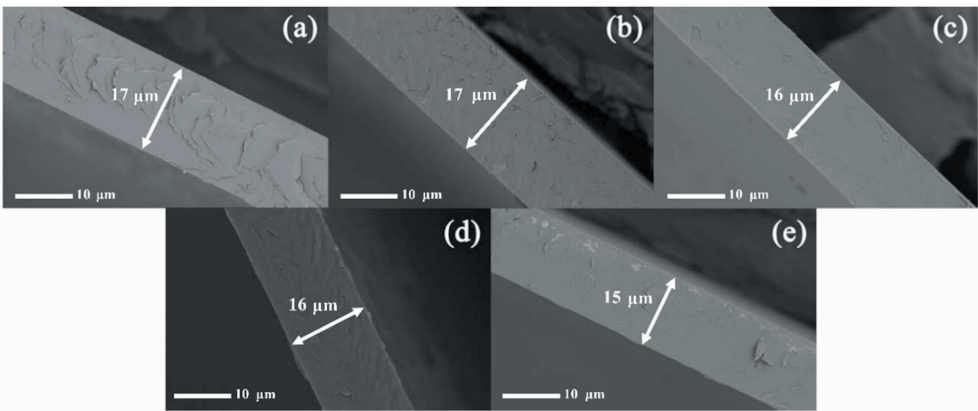


图 2 QPTIDP- x 聚合物的核磁共振氢谱

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of the QPTIDP- x polymer

QPTIDP-0 表现出 3 个失重台阶。在 150~300 $^{\circ}\text{C}$ 区间出现的失重台阶,归因于残留溶剂与水的脱除;在 300~500 $^{\circ}\text{C}$ 出现的失重台阶,是由哌啶环的热降解以及开环断裂导致;在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以后出现的失重台阶,则源于主链的降解。QPTIDP-25,50,75,100 与 QPTIDP-0 相似,均出现 3 个失重台阶且各阶段起始温度均有所延后,表明热稳定性均有所提高。可见,随着吡啶含量的增加,膜的热稳定性逐步提升,这主要是由于刚性的吡啶单元显著提高了聚合物主链的键能与结构稳定性,增强了分子间的相互作用,限制了对聚合物链段的运动,使其整体表现出更优异的热稳定性^[29]。



(a)~(e)分别对应 QPTIDP- x ($x=0,25,50,75,100$)系列膜
图 4 QPTIDP- x 膜的截面扫描电镜图像

Fig. 4 Cross-sectional image of the QPTIDP- x membranes

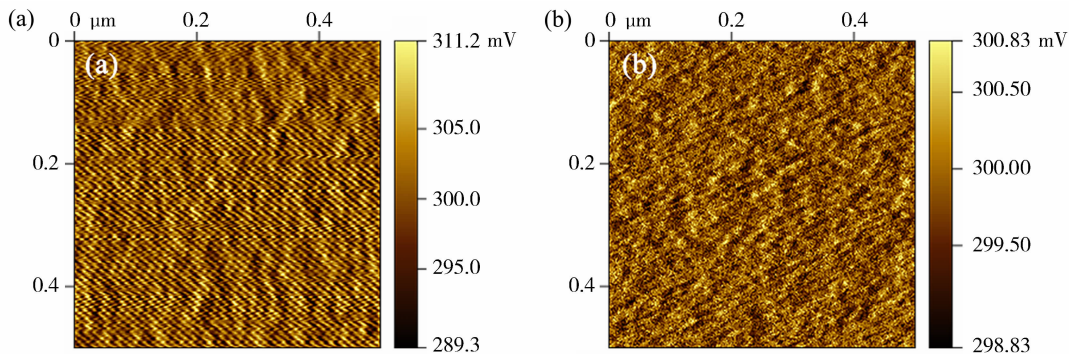


图 5 QPTIDP-0(a)及 QPTIDP-50(b)的 AFM 图像

Fig. 5 AFM image of QPTIDP-0 (a) and QPTIDP-50 (b)

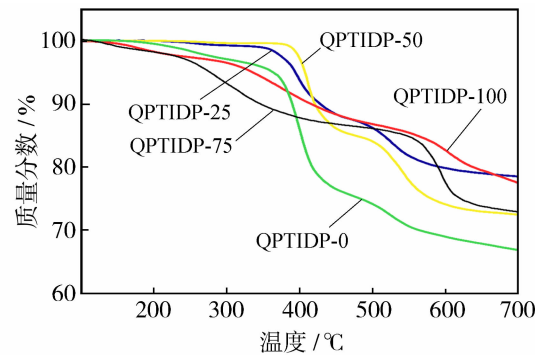


图 6 QPTIDP- x 膜的热稳定性

Fig. 6 Thermal stability of the QPTIDP- x membranes

2.4 膜的力学性能

机械性能在聚合物电解质膜的实际应用中起着至关重要的作用,QPTIDP- x 膜的力学性能如图 7 所示。由图 7 可见,QPTIDP-50 表现出最优的拉伸性能,断裂伸长率为 19.98%,拉伸强度为 77.60 MPa;随着刚性单体含量的增多,拉伸强度展示出先升高后降低的趋势,材料的断裂伸长率呈下

降趋势。这一结果表明,过量刚性单体的引入会显著降低聚合物的拉伸延展性,证明刚性/柔性单体的比例控制是实现该系列聚合物力学性能调控的关键^[17]。

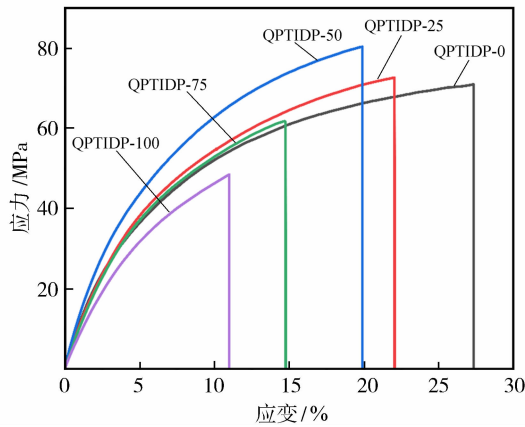


图 7 QPTIDP- x 膜的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of the QPTIDP- x membranes

表 1 QPTIDP-*x* 膜的机械性能
Table 1 The mechanical properties of the QPTIDP-*x* membranes

膜的名称	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
QPTIDP-0	70.36±2.75	27.34±0.87
QPTIDP-25	72.61±2.36	22.14±1.38
QPTIDP-50	77.60±2.19	19.98±1.51
QPTIDP-75	61.76±1.62	14.61±1.24
QPTIDP-100	45.44±2.01	10.99±0.96

2.5 膜的吸水率和溶胀率

离子传输依赖水分子,膜内适当的水分子吸收有利于聚合物电解质膜材料的性能应用。图 8 显示了不同温度下 QPTIDP-*x* 系列膜的吸水率和溶胀率数值,表 2 为 QPTIDP-*x* 膜的吸水率、溶胀率和

离子传导率。如表 2 所示,80 ℃ 时,QPTIDP-50 的吸水率为 24.17%,溶胀率为 20.17%,低于 QP(T-3-Pip)膜的吸水率(77.4%)和溶胀率(58.6%)^[30],可见吡啶基团的引入对于膜的吸水有较好的促进作用,吡啶中的羰基和酰胺键可通过氢键结合水分子,既满足了离子传导所需的水分环境,又避免了过度溶胀导致膜的尺寸稳定性急剧下降,为燃料电池长期运行中膜的结构完整性提供了保障。而 QPTIDP-75 和 QPTIDP-100 的吸水率和溶胀率急剧下降,这是由于过量的刚性吡啶单元会增加链段堆砌密度,膜中的尺寸调节能力减弱,虽不易发生过度溶胀,但因脆性的增加影响了膜的尺寸稳定性^[31]。

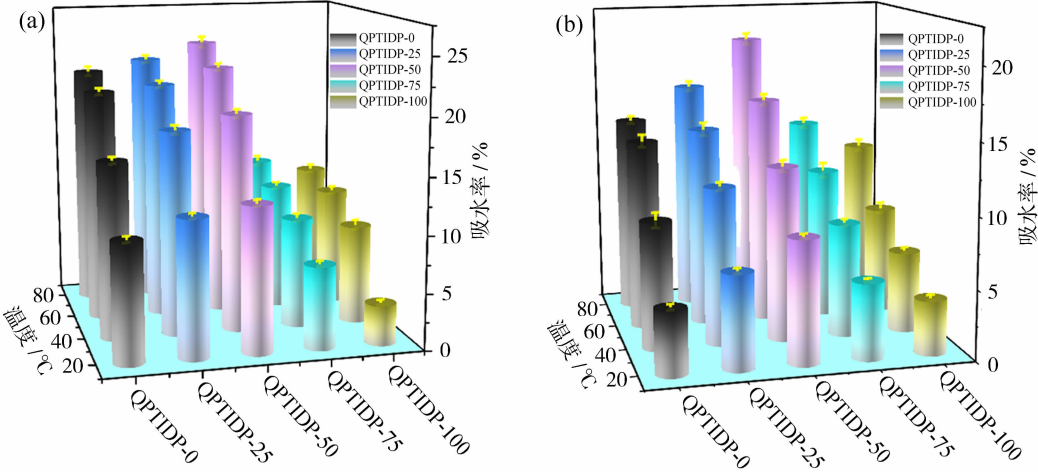


图 8 不同温度下 QPTIDP-*x* 膜的吸水率(a)和溶胀率(b)
Fig. 8 Water uptake (a) and swelling ratio (b) of the QPTIDP-*x* membranes

2.6 膜的离子传导率

图 9 为 QPTIDP-*x* 膜的离子传导率曲线。从图 9 可以看出,膜的离子传导率随温度的升高而增加。QPTIDP-0 在 80 ℃ 时的离子传导率最高(106.98 mS/cm),高于 PPO-O-Ph-QA 膜(64 mS/cm)^[32]、PPO-DASP_{*x*} 膜(89.97 mS/cm)^[11]和 S[P(O-FX-Cy)S]膜(103 mS/cm)的离子传导率^[33]。这一结果的原因可能是 QPTIDP-0 中不含吡啶单元,膜中全部是哌啶鎓离子位点,离子密度最高,离子传导率更高。QPTIDP-50 的吡啶含量使膜的亲水性达到峰值,吡啶单元的亲水基团与哌啶鎓离子位点协同作用,扩大并连通了亲水传导通道;同时,吡啶中的羰基与哌啶鎓位点的协同作用平衡了离子传导率,避免了低吡啶含量时亲水区域不足、通道连通性差的缺陷,也缓解了高吡啶含量时

链段堆砌过密、离子位点过度稀释导致的传导阻力^[34]。

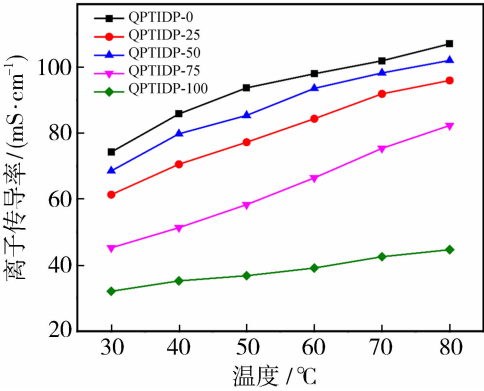


图 9 QPTIDP-*x* 膜的 OH⁻ 传导率
Fig. 9 OH⁻ ion conductivity of the QPTIDP-*x* membranes

表 2 QPTIDP-*x* 膜的吸水率、溶胀率、离子传导率

Table 2 Water uptake, swelling ratio and ion conductivity of the QPTIDP-*x* membranes

膜的名称	吸水率/%	溶胀率/%	离子传导率/(mS·cm ⁻¹)
QPTIDP-0	21.75±0.44	14.29±0.28	106.98±2.75
QPTIDP-25	22.73±0.36	16.70±0.35	95.92±3.84
QPTIDP-50	24.17±0.52	20.17±0.42	101.98±3.69
QPTIDP-75	12.36±0.46	13.51±0.37	82.28±3.98
QPTIDP-100	11.28±0.39	11.54±0.43	44.68±4.09

2.7 耐碱稳定性

鉴于 AEMFC 在高碱性环境中工作,保持膜的碱性稳定性对其使用寿命至关重要。将综合性能最好的 QPTIDP-50 膜浸泡在 2 mol/L NaOH 中。如图 10 所示,在最初的 4 d 时间内,由于季铵阳离子受到 OH⁻的亲核攻击而降解,阴离子交换膜的电导率迅速下降。但是随着时间的推移,OH⁻的电导率下降趋势趋于平缓。在 10 d 内,膜的离子传导率由初始值逐步降至初始值的 92.14%,膜的离子电导率降低了 7.86%,这一结果表明,QPTIDP-50 膜具有良好的耐碱稳定性。

2.8 单电池性能

在 80 ℃、100% RH 条件下,阴极/阳极气体流速分别为 500 mL/min 和 300 mL/min 时,对综合性能最为优异的 QPTIDP-50 进行单电池性能测试,结果如图 11(a)所示。测试结果显示,QPTIDP-50 的开路电压为 0.881 2 V,峰值功率密度为 133.56 mW/cm²。图 11(b)为 QPTIDP-50 的耐久性测试

曲线,在经过 15 h 的耐久性测试后,膜的电压从 0.864 V 降至 0.713 V,衰减速率为 0.01 V/h。测试结果表明,QPTIDP-50 具有良好的电池性能,在 AEMFCs 中具有一定的应用潜力。

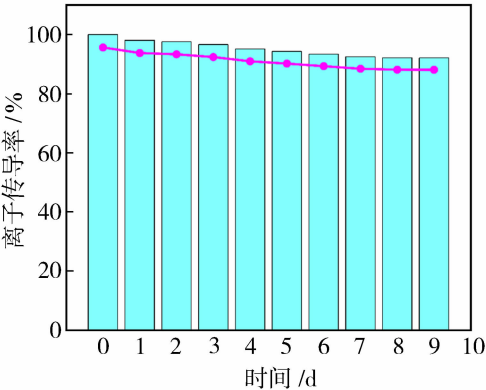


图 10 QPTIDP-50 膜的耐碱稳定性

Fig. 10 The alkali resistance stability of the QPTIDP-50 membrane

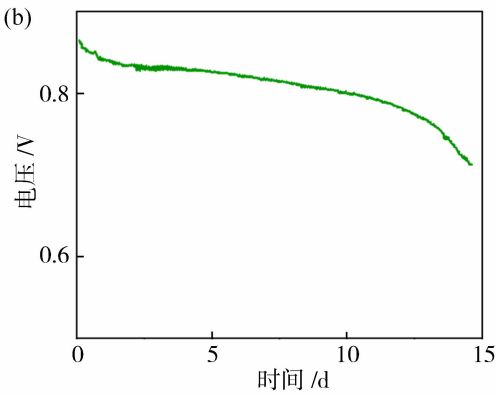
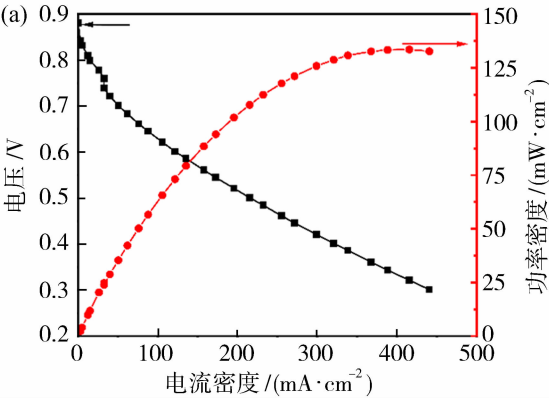


图 11 QPTIDP-50 膜的电池性能(a);QPTIDP-50 膜的耐久性(b)

Fig. 11 The fuel cell performance of the QPTIDP-50 membrane (a); the durability of QPTIDP-50 (b)

3 结论

本研究以三联苯、*N*-甲基-4-哌啶酮和吡啶-2,3-二酮为反应单体,通过调控吡啶单体的物质的

量,构筑刚/柔可控的聚合物主链结构,并对其进行季铵化处理,制备出具有离子传导能力的阴离子交换膜材料。当 *N*-甲基-4-哌啶酮和吡啶-2,3-二酮的摩尔比为 50 : 50 时,QPTIDP-50 表现出最优

的综合性能,在 80 °C 时其离子传导率为 101.98 mS/cm 而其溶胀率仅为 20.17%,通过构筑可控的刚/柔结构有效平衡了尺寸稳定性与离子传导率。这证明刚性单体含量的合理调控是优化芳香族阴离子交换膜综合性能的关键手段,但过度刚性的分子链会导致链堆积致密化,引发膜的脆性增加、延展性降低等问题。本研究通过分子结构设计,调控刚性分子的含量,制备了有望应用于阴离子交换膜燃料电池的综合性能良好的阴离子交换膜。

参考文献:

- [1] Liu H, Wang H, Cheng L, *et al.* Beyond conventional chlor-alkali: The anion-exchange membrane breakthrough [J]. *AIChE Journal*, 2025, 71 (11): e70037.
- [2] Zhou Y, Xiao Q, Li W, *et al.* Synthesis and properties of branched-crosslinked poly (aryl piperidinium) anion exchange membranes [J]. *Electron Mater Lett*, 2025, 21(5): 726-41.
- [3] 张欣妍, 张本贵, 姜思男, 等. 吡啶型部分氟化含金刚烷结构聚芳醚膜的制备及钎液流电池性能研究 [J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(6): 26-35.
- [4] Tao R, Shao M, Kim Y. Polyarylene-based anion exchange membranes for fuel cells [J]. *Chem Eur J*, 2024, 30(41): e202401208.
- [5] Lei H, Yang X, Chen Z, *et al.* Multiscale understanding of anion exchange membrane fuel cells: Mechanisms, electrocatalysts, polymers, and cell management [J]. *Adv Mater*, 2025, 37(8): 2410106.
- [6] Yuan W, Zheng X, Yuan C, *et al.* Antioxidant poly (aryl piperidinium) anion exchange membrane for fuel cells [J]. *Macromolecules*, 2025, 58 (23): 12836-12844.
- [7] 袁坤坤, 廖德祥, 袁方朕, 等. 侧链型阴离子交换膜改性研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(6): 166-173, 183.
- [8] Xu J M, Zhang Z G, Yang K, *et al.* Synthesis and properties of novel cross-linked composite sulfonated poly (aryl ether ketone sulfone) containing multiple sulfonic side chains for high-performance proton exchange membranes [J]. *Renew Energ*, 2019, 138: 1104-1113.
- [9] Vincent I, Kruger A, Bessarabov D. Development of efficient membrane electrode assembly for low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(16): 10752-10761.
- [10] 孙璇, 王曙光, 张蓉, 等. 两性聚醚醚酮离子交换膜制备及应用 [J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(2): 17-23.
- [11] Sui Z, Wang Z, Wang S, *et al.* Side-chain type PPO based anion exchange membrane with steric hindrance containing dual conduction sites [J]. *Electrochim Acta*, 2024, 496: 144511.
- [12] Han Y, Xu F, Ji J, *et al.* Phosphoric acid-doped cross-linked poly (phenylene oxide)-based membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 50: 1417-1426.
- [13] Han J, Lee H, Kim J, *et al.* Sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membrane having sulfonated polytriazole grafted graphene oxide for high-performance proton exchange membrane fuel cells [J]. *J Membr Sci*, 2020, 612: 118428.
- [14] Cai Y Y, Yang Q, Zhu Z Y, *et al.* Achieving efficient proton conduction in a MOF-based proton exchange membrane through an encapsulation strategy [J]. *J Membr Sci*, 2019, 590: 117277.
- [15] Wang H, Sun N, Xu X, *et al.* Adenosine triphosphate @ graphene oxide proton channels for proton exchange membranes constructed via electrostatic layer-by-layer deposition [J]. *J Membr Sci*, 2021, 620: 118880.
- [16] Ma X, Liu A, Si J, *et al.* Hydrophobicity regulation of hyperbranched poly (aryl piperidine) anion exchange membranes for fuel cells [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(19): 9346-9354.
- [17] Zhang X, Gong S, Han L, *et al.* β -Cyclodextrin-enabled, densely cross-linked anion-exchange membranes for fuel cell applications [J]. *J Membr Sci*, 2024, 709: 123113.
- [18] Tao R, Cui Y, Tian Y, *et al.* Poly (aryl piperidiniums) with imidazolium side chains for anion exchange membrane fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2025, 638: 236640.
- [19] Jeevitha A, Arunkumar I, Asaithambi A, *et al.* Poly (biphenyl piperidinium)/poly (vinyl alcohol)-based blended anion exchange membrane for fuel cell application [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2025, 7 (13): 8547-8557.
- [20] Zhang X, Yu Z, Tang J, *et al.* Advances in composite anion-exchange membranes for fuel cells: Modification approaches and synthesis strategies [J]. *Mater Today Chem*, 2025, 43: 102496.
- [21] Xie N, Han J, Kang H, *et al.* Enhanced performance

- and stability of poly(carbazole)-based anion exchange membranes via synergistic dual side chains for fuel cell applications [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2024, 6 (2): 1514-1527.
- [22] Gokulapriyan R, Kim B H, Vijayapradeep S, *et al.* Synthesis of poly *N*-aryl piperidinium membrane and ionomer for anion exchange membrane fuel cell applications [J]. *J Membr Sci*, 2024, 700: 122692.
- [23] Zheng S, Ning N, Hua Y, *et al.* A novel side-chain type double-cation grafted poly(binaphthyl triphenyl piperidine) membranes for anion exchangemembrane fuel cells [J]. *ChemNanoMat*, 2024, 10(7): e202300542.
- [24] Mao J, Wang X, Nie Y, *et al.* Anion exchange ionomers for anion exchange membrane fuel cells; Properties, advances, and future directions [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2025, 196: 152593.
- [25] Gong S, Han L, Zhang X, *et al.* Loosened hydrophobic microphase to facilitate ion channel formation in anion exchange membrane for fuel cell applications [J]. *Chem Eng J*, 2025, 504: 158978.
- [26] Li Y, Huang K, Xu F, *et al.* Semi-interpenetrating polymer network anion exchange membranes for anion exchange membrane fuel cell applications [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2025, 7(3): 2053-2060.
- [27] Sun B, Zhang Y, Gu Y, *et al.* Novel $\pi\pi$ stacked poly (aryl-piperidine) anion exchange membranes with excellent stability for fuel cells [J]. *J Membr Sci*, 2025, 724: 123957.
- [28] Hao X, Li Z, Xiao M, *et al.* Intermolecular acid-base-pairs containing poly (*p*-terphenyl-co-isatin piperidinium) for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Energy Environ Mater*, 2024, 7(3): e12621.
- [29] Han L, Gong S, Zhang X, *et al.* Four-arm star-shaped high-performance poly (aryl piperidine) anion exchange membranes for fuel cells [J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(11): 6341-6350.
- [30] Peng Z, Ren Z, Chen S, *et al.* Flexibly linked and isomeric piperidinium-based anion exchange membrane with enhanced alkaline stability for durable alkaline water electrolysis[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2025, 188: 151884.
- [31] Lin Y, He B, Zhou Q, *et al.* High-strength anion-exchange fuel cell membranes based on imidazole-functionalized poly-ether-ether-ketone materials [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 62: 760-768.
- [32] Jin Y, Zhao D, Wang J, *et al.* Preparation and properties of PPO-based anion exchange membranes with flexible side chains for fuel cells[J]. *React Funct Polym*, 2024, 197: 105862.
- [33] Wang Q, Wei T, Peng Z, *et al.* High-performance anion exchange membranes based on poly (oxindole benzofuran dibenzo-18-crown-6) s functionalized with hydroxyl and quaternary ammonium groups for alkaline water electrolysis[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2025, 686: 304-317.
- [34] Gong S, Li L, Ma L, *et al.* Blend anion exchange membranes containing polymer of intrinsic microporosity for fuel cell application [J]. *J Membr Sci*, 2020, 595: 117541.

Preparation and performance study of polyarylpiperidine anion exchange membranes containing indole

LIU Zhizhuo, LIU Yingnuo, XU Jingmei, WANG Zhe

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130102, China)

Abstract: In response to the current urgent demand for membrane materials that possess both high chemical stability and efficient hydrogen-oxygen ion conductivity for anion exchange membrane fuel cells, this work aims to prepare a novel type of anion exchange membrane based on a rigid aromatic framework and quaternary ammonium functional sites. Random copolymers with “terphenyl-piperidine” and “terphenyl-indole” structures in the main chain were prepared by condensation polymerization of terphenyl, *N*-methyl-4-piperidone and indole-2, 3-dione in dichloromethane solvent catalyzed by trifluoroacetic acid/trifluoromethanesulfonic acid. Subsequently, the copolymer was quaternized with

(下转第 41 页)

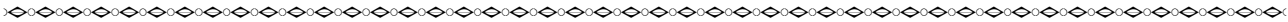
A high β -phase PVDF hybrid membrane with enhanced piezoelectricity for antifouling

LIU Qingyu, HU Binghao, CUI Zhenyu

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Piezoelectric membranes can enhance the surface charge density during operation through the piezoelectric effect, thereby strengthening electrostatic repulsion and forming an effective energy barrier to reduce pollutant adsorption on the membrane surface. Therefore, utilizing the piezoelectric effect offers a new strategy for improving membrane antifouling performance. In this study, polyvinylidene fluoride (PVDF) microfiltration membranes with different β -phase contents were prepared by adjusting the quenching bath temperature and sodium chloride concentration, and the membrane preparation parameters corresponding to the highest β -phase content were determined. On this basis, carbon nanotubes were doped into the casting solution to fabricate piezoelectric-responsive CNTs@PVDF hybrid membranes. The morphology and surface properties of the membranes were characterized, along with their dynamic piezoelectric performance under cyclic pressure. The effects of constant pressure and pulsed pressure on the surface charge density and antifouling performance were investigated. The results showed that compared with pure PVDF membrane, the hydrophilicity, Zeta potential, and piezoelectric properties of the CNTs@PVDF hybrid membrane were significantly improved. Moreover, under pulsed pressure mode, the rejection rate of the CNTs@PVDF hybrid membrane for yeast increased from 43.1% to 84.6%, compared to that under constant pressure mode. The positive piezoelectric effect exhibited by the CNTs@PVDF hybrid membrane remarkably enhanced its antifouling performance, raising the flux recovery rate from 57.6% to 84.3%. Based on the changes in membrane surface charge density and the antifouling performance results, an antifouling mechanism of “piezoelectric-enhanced charge density” is proposed, which provides a reference for leveraging the positive piezoelectric effect to improve antifouling performance.

Key words: polyvinylidene fluoride; β -phase; piezoelectric; antifouling



(上接第 30 页)

methyl iodide to introduce quaternary ammonium groups. Finally, functional polymer featuring both a rigid aromatic backbone and ion-conducting sites was obtained. The ion conductivity of the prepared QPTIDP-50 membrane reached 101.98 mS/cm at 80 °C, with a swelling ratio of 20.17%, demonstrating good dimensional stability. In this study, ether-free anion exchange membranes with good stability and high ionic conductivity were prepared through molecular structure design. The structure-performance relationship of the membrane material under the regulation of rigid monomer content was clarified, providing an important reference for the design and development of high performance membrane materials for anion exchange membrane fuel cells.

Key words: anion exchange membrane; dimensional stability; ion conductivity; fuel cell