引用本文：郑吉富, 李胜海, 张所波. 高性能芴基阴离子交换膜的制备与微纳结构调控新进展 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(1): 14-26.
Citation: ZHENG Ji-fu, LI Sheng-hai, ZHANG Suo-bo. Recent Advance in High-performance Fluorene-based Anion Exchange Membranes: Preparation and Micro Nano-structure Regulation [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(1): 14-26.

· 综述 ·

文章编号：1001-5493(2025)01-0014-13 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025010014

高性能芴基阴离子交换膜的制备与微纳结构调控新进展*

郑吉富**, 李胜海, 张所波

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘 要：阴离子交换膜 (AEMs) 作为核心部件已被广泛应用于燃料电池、电解槽以及液流电池等多种能源转化与存储器件中，其性能直接影响这些电化学器件的性能。虽可以通过控制聚合物骨架结构以及离子基团在聚合物结构中的相对位置和分布等因素对AEMs的微相分离结构和性能进行调控，但AEMs材料通常存在多种降解途径，其离子传导率与吸水率或尺寸稳定性也存在Trade-off关系，发展综合性能优异的AEMs材料极具挑战性。文章以芴及其衍生的结构基元为核心，详细介绍了芴基结构修饰策略及其衍生物制备、芴基阴离子交换膜的聚合方法，以及芴基阴离子交换膜的微纳结构调控。文章聚焦高性能芴基AEMs新的发展趋势，尤其是近年来发展迅速的超酸催化体系制备主链非醚键的芴基AEMs材料，旨在为高性能AEMs材料的结构设计和性能调控提供参考和借鉴。

关键词：芴基，阴离子交换膜，超酸催化，结构调控

中图分类号：O63 **文献标志码：**A

1 前 言

为应对和解决日益复杂的环境问题和能源危机问题，离子交换膜作为核心部件已被广泛应用于分离、纯化装置以及多种能源转化与存储器件中，如燃料电池、电解槽及液流电池等[1-6]。依据传递离子的不同，离子交换膜通常分为质子交换膜和阴离子交换膜。一般来说，质子交换膜 (Proton Exchange Membranes, PEMs) 在上述的电化学反应过程中具有较快的产氢速率和较高的能量转化效率。然而，包括铂 (Pt) 基贵金属催化剂在内的电化学组件及其相关设备成本相对较高，限制了其广泛应用。与之形成鲜明对比的是，阴离子交换膜 (Anion Exchange Membranes, AEMs) 由于在碱性介质中电极上较高的反应转化效率，促进了非贵金属催化剂的广泛使用，在降低设备成本、延长使用寿命方面极具优势。这也使得基于AEMs发展的碱性燃料电池和碱性电解水制氢技术具有更广阔的实际应用前景，并成为近年来研究的热点[7-9]。一方面，AEMs在碱性条件下不仅存在主链降解的情况，其离子传输基团也存在多种降解途径，如亲核取代、霍夫曼消除、Ylide途径等[2, 7]，甚至还存在几种降解途径并存的情况，其长期耐碱稳定性有待进一步提升。另一方面，AEMs的离子传导率与吸水率或尺寸稳定性存在Trade-off关系；为获得较高的离子传导率，通常需要牺牲AEMs的力学性能[4, 6, 8]。因此，发展综合性能优异的AEMs材料极具挑战性。

作为典型的亲电体，芴的结构易于化学修饰，其是理想的聚合前驱体。不仅如此，其还可以通过控制合成条件制备对称结构和非对称

* **收稿日期：**2024-01-04
基金项目：国家自然科学基金 (基金号52273219, 22075276, 21875240, 21774123, 51661145024).
作者简介：郑吉富 (1978—), 副研究员.
****通信作者：**郑吉富, E-mail: jfzheng@ciac.ac.cn.

结构，甚至是极性相反的功能基元[10-12]。本文以芴及其衍生的结构基元为核心，详细介绍了常见的芴基结构修饰策略及其衍生物的制备、芴基阴离子交换膜的聚合方法，以及芴基阴离子交换膜的微纳结构调控。本文聚焦高性能芴基AEMs新的发展趋势，尤其是近年来发展迅速的超酸催化体系制备主链非醚键的AEMs材料，旨在探讨高性能AEMs材料的结构设计和性能调控。

2　常见的芴基结构修饰策略及其衍生物制备

芴 (9, 9-二氢芴，fluorene) 作为煤焦油的主要成分，是一种具有多环平面结构的芳香化合物，被广泛应用于有机合成、制药工业、合成树脂以及功能高分子等领域[10, 13-14]。芴结构中的2、4、7和9位的碳很容易通过化学方法对其结构进行修饰，并制备对称性和非对称性的芴衍生物 (图1)[11-12, 15-19]，其一般在碱性 (如叔丁醇钾、氢氧化钠、丁基锂等) 条件下与卤代烷反应制备得到。同时，9-芴酮 (9-fluorenone) 也是向聚合物结构中引入芴功能基元的常见前驱体化合物，一般在酸性 (如对甲苯磺酸; 3-巯基丙酸; 甲烷磺酸等) 条件下与酚类底物经缩合反应制备得到。重要的是，这些功能基团所处的位置不仅能够满足各种类型聚合反应的需要，而且特性功能基团的引入也为聚合物的功能化带来空间。因此，可以依据所需聚合物的结构和功能来选取前驱体化合物和相应的制备路线。

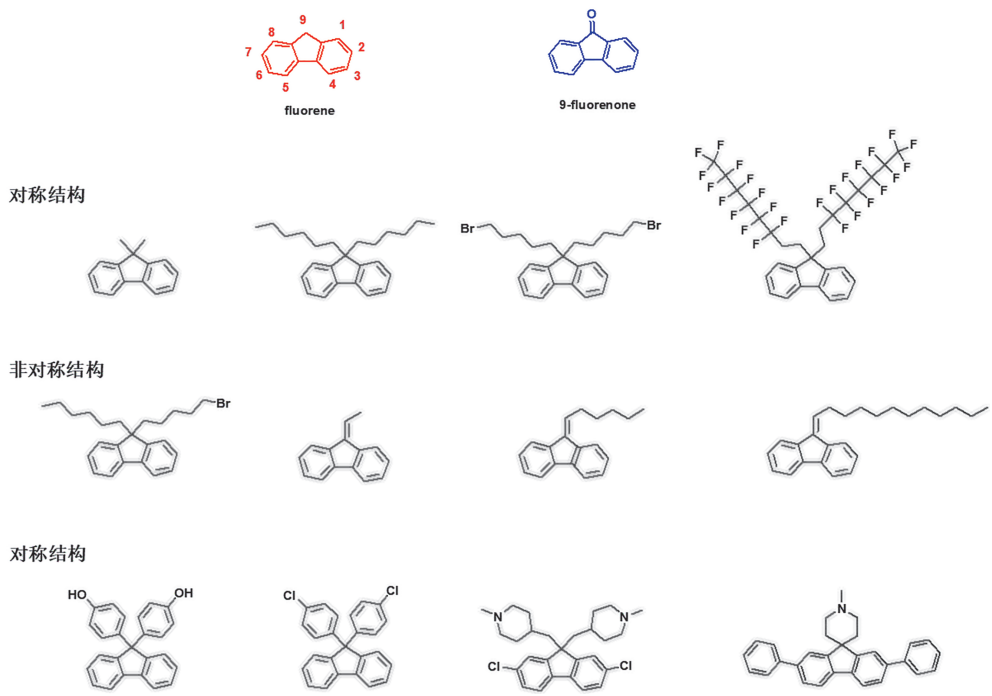

图1 部分已开发的聚合物前驱体及其化学结构.

Figure1 Some developed polymer precursors and their chemical structures.

2.1　对称芴衍生物的制备

2.1.1　9, 9-二烷基取代芴及其衍生物

芴的9-位质子pKa值为22.6 (DMSO中),具有酸性，可以用碱 (如叔丁醇钾、氢氧化钠、丁基锂等) 去除质子并生成具有芳香性的阴离子。随后利用该阴离子中间体与卤代烃等亲电试剂，在芴的9-位发生双取代反应来获得目标产物 (图2(a))。例如9,9-二 (6-溴己基) 芴的制备就是在NaOH或KOH溶液中，在相转移催化剂 (PTC) 催化下与1,5-二溴戊烷反应。此方法还可以拓展至9,9-二己基芴等类似物的制备[11]。对于活性较高的碘代烷烃，可以选取金属有机碱 (如丁基锂) 在低温下进行制备[16]。这些烷基取代基的引入，不仅能够提升聚合物的溶解性，还能够影响聚合物的亲疏水性，进而对膜材料的微相分离形貌产生重要影响。

2.1.2　9, 9-二芳基取代芴及其衍生物

9, 9-二芳基取代芴及其衍生物一般是以9-芴

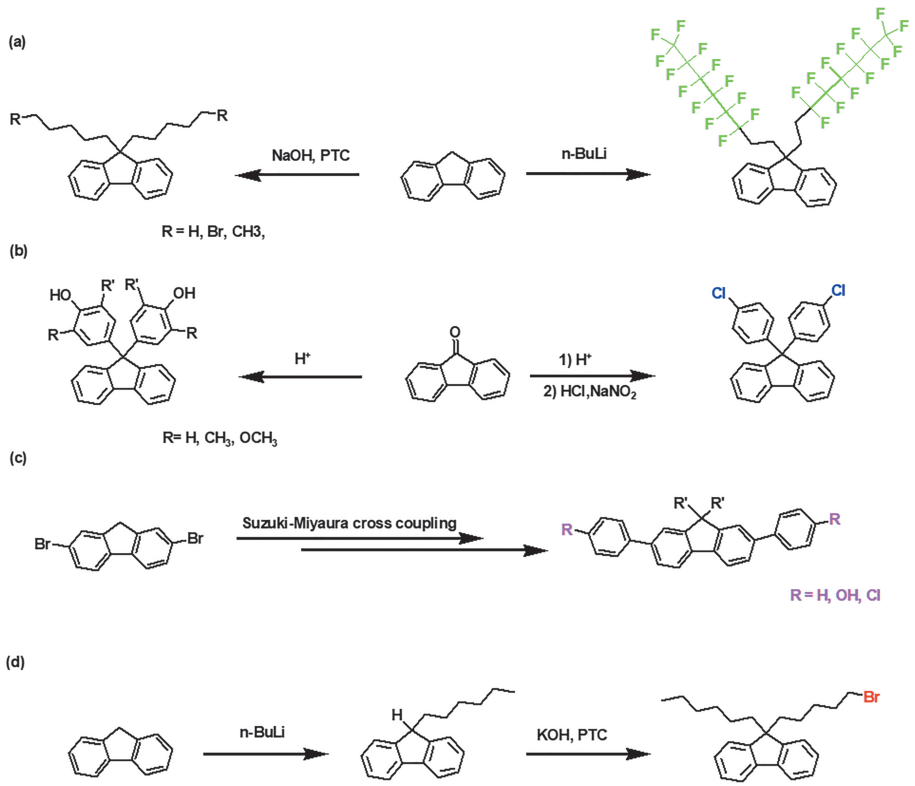

图2 (a) 典型的9, 9-二烷基取代芴及其衍生物; (b) 典型的9, 9-二芳基取代芴及其衍生物; (c) 典型的2, 7-二芳基取代芴及其衍生物; (d) 典型的非对称芴衍生物.

Figure 2 (a) Typical 9,9-dialkyl-substituted fluorene and its derivatives; (b) Typical 9,9-dialkyl-substituted fluorene and its derivatives; (c) Typical 2,7-dialkyl-substituted fluorene and its derivatives; (d) Typical asymmetric fluorene derivatives.

酮为原料，在酸性 (如硫酸、对甲苯磺酸、3-巯基丙酸、甲烷磺酸等) 条件下与酚类底物经缩合反应制备得到的 (图2(b))。例如双酚芴 (BHPF) 就是在硫酸条件下，以9-芴酮和苯酚为原料制得的[10, 20]。此方法还可以拓展至其他种类的取代苯酚[13]，对于卤代芳烃仍具有较广的底物适应性[21]。

2.1.3 2, 7-二芳基取代芴及其衍生物

2, 7-二芳基取代芴及其衍生物的制备通常采用Suzuki-Miyaura或Ni(0)交叉偶联反应。例如2,7-二苯基芴衍生物就是由2,7-二溴芴和取代的苯硼酸经Suzuki-Miyaura交叉偶联反应获得(图2(c))。由于偶联反应效率高、反应条件温和、反应活性可灵活调控而受到广泛关注[22-25]。

2.2 非对称芴衍生物的制备

9, 9-二氢芴在适量碱的作用下可生成单取代的9-氢芴，此时9, 9-二氢芴与单取代的9-氢芴两者活性氢的反应活性存在差异，因而可以控制条件进一步取代制备非对称结构的9, 9-二烷基取代芴。与其他种类的芴相比，非对称芴可以引入不同的功能基团，甚至是相反的极性功能基团，在利用亲疏水性差异诱导聚合物的微相分离方面极具优势[11-12]。例如，以芴和1-溴己烷为原料，在正丁基锂 (*n*-BuLi) 的条件下先制备单取代的9-氢芴，然后在氢氧化钾 (KOH) 条件下与1, 6-二溴己烷再次发生取代反应,可以制备非对称的双取代芴 (9-(6-bromohexyl)-9-hexyl-9H-fluorene),见图2(d)。然而，严苛的反应过程控制和相对复杂的分离体系，使得非对称芴衍生物的研究相对较少。

3 芴基阴离子交换膜的主要合成方法

芴环具有多环平面的特性结构，不仅可以兼顾功能基团的类型，还可以引入适宜的功能基团以满足聚合的需要。因此，研究者通过单体结构的优化设计和先进的有机合成等手段制备了多种含芴功能基元，并将其用于阴离子交换膜材料的制备[10, 14-21, 24-50]。目前发展的主要方

法如下。

3.1　缩聚反应

聚芳醚类聚合物具有良好的化学稳定性以及优异的力学性能，通常可由缩聚反应制得。Miyatake 等以双酚芴为原料，通过无规共聚和后季铵化方法获得了离子传导基团区域密集分布的含芴型 AEMs，见图 3。当该膜的离子交换容量 (IEC) 为 2.54 mmol/g 时，离子传导率可达 78 mS/cm (60 ℃下),高于相似条件下其他芳香族 AEMs。其优异的离子传输性能与高密集分布的离子基团所带来的微相分离效应和大体积非共面芴基结构提升了膜内的自由体积[10, 20]。但后季铵化方法不仅使用了剧毒的甲基氯甲醚试剂，而且存在基团含量不确定、易发生交联等问题 (图 3(a))。对双酚芴的结构进一步修饰，并利用门秀金 (Menschutkin reaction) 或曼尼希 (Mannich reaction) 等反应可以获得结构更加明确的含芴型 AEMs (图 3(b)~(c))[26-27]。

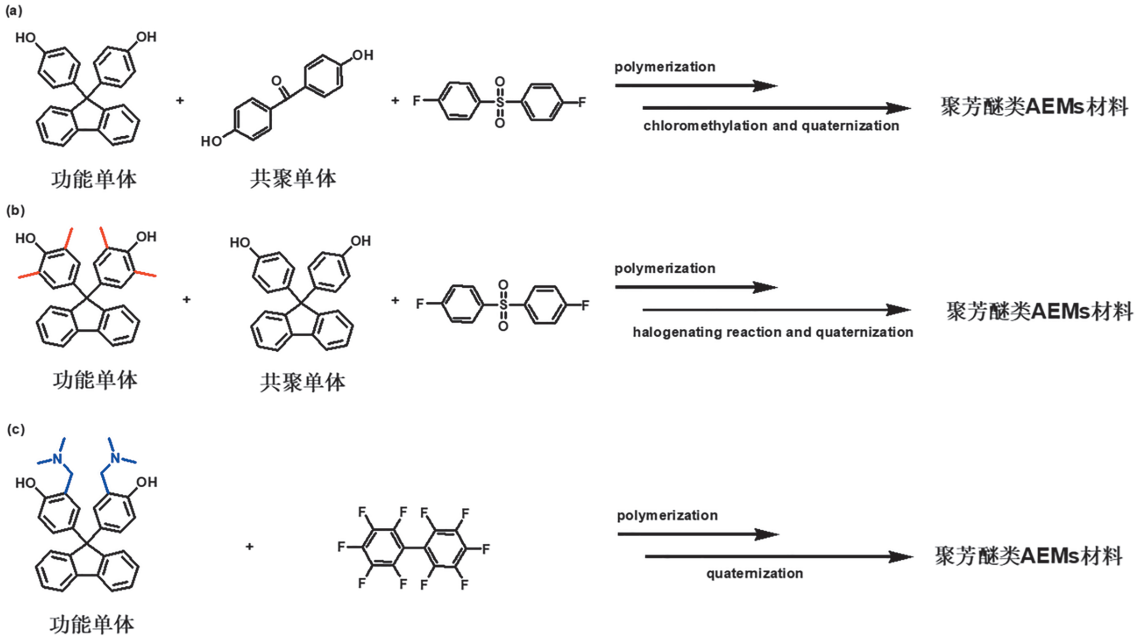

图 3 缩聚反应制备典型的芴基 AEMs 材料.

Figure 3 Preparation of typical fluorene-based AEMs materials through polycondensation reaction.

3.2　Suzuki 交叉偶联反应

Suzuki 交叉偶联反应是碳碳键形成最有效、最直接的方法[23]，可用于聚合物的制备，一般利用芳基卤化物单体和芳基硼酸作为原料，在贵金属催化剂钯 (Pd) 等催化条件下进行。该反应具有底物范围广泛、反应条件温和等优势 (图 4)。然而，由于位阻效应，含有邻位大取代基团的聚合速率和转化率明显偏低，其制备的聚合物分子量也相对较小，尤其在形貌调控方面还缺乏有效手段。与其他制备方法相比，采

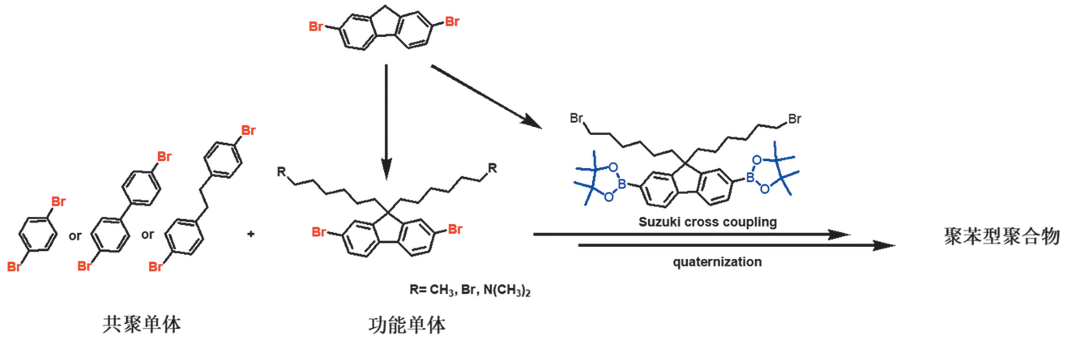

图 4 Suzuki 交叉偶联反应制备典型的聚苯型聚合物.

Figure 4 Preparation of typical polybenzene-type polymers by Suzuki cross-coupling reaction.

用Suzuki交叉偶联反应合成芴基AEMs的报道相对较少[24-25, 28-30]。

3.3 Ni (0) 偶联反应

自从1988年Yamamoto等首次报道Ni (COD)$_2$催化偶联法制备聚芳基聚合物 (poly(2, 5-pyridinediyl)s) 以来，利用芳基卤化物 (尤其是氯代单体) 自身或交叉偶联反应便成为构建碳碳键以制备聚芳基聚合物最具成效的方法[31-37]。后续虽开发了$NiCl_2$/bpy/Zn、$NiBr_2$/PPh_3//Zn等原位生成Ni(0) 以制备功能化聚芳基聚合物的新的催化剂体系[32-33]，但Ni (COD)$_2$催化偶联法因其广泛官能基团耐受性，可以容忍吸电子基团、供电子基团、无取代基团同时存在，进而在制备功能化聚芳基聚合物领域得到了广泛的应用 (图5)[34-37]。然而，Ni (COD)$_2$在空气中不稳定，对湿度敏感，且后处理较难，尤其是价格相对高昂、催化剂负载水平 (等当量催化) 较高等，限制了其大规模商业化使用。

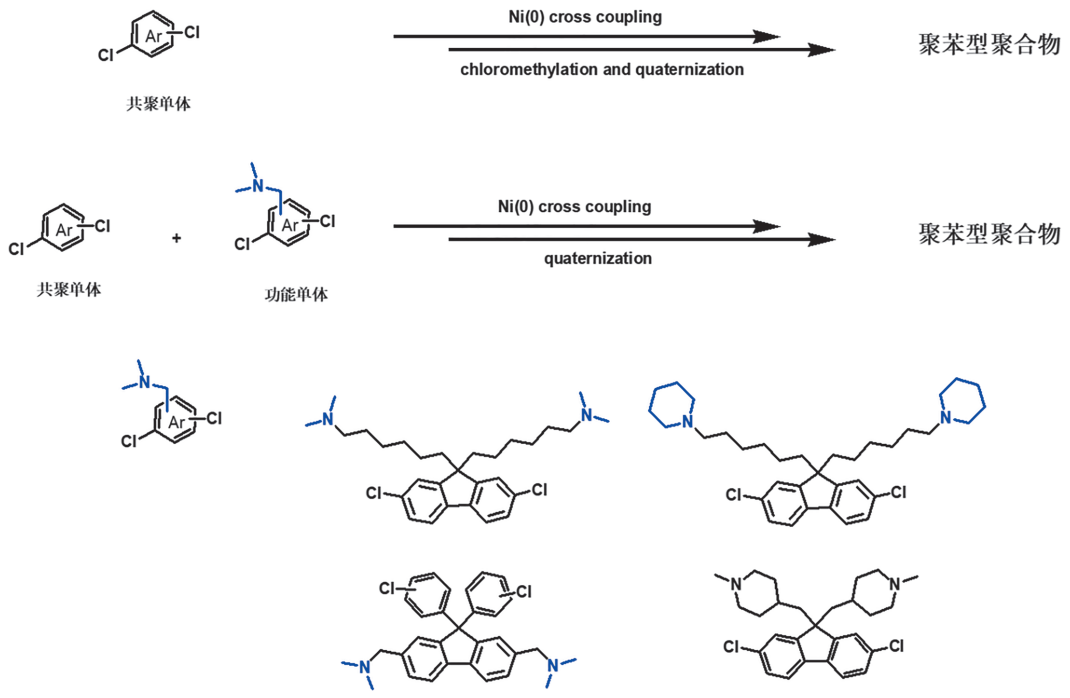

图5 Ni(0) 偶联反应制备典型的聚苯型聚合物.

Figure 5 Preparation of typical polyphenyl polymers through Ni(0) coupling reaction.

3.4 超酸催化聚合反应

通过Pd、Ni(0) 等过渡金属催化偶联反应虽然能够高效地构建碳碳键或无醚键型AEMs材料，但金属催化剂普遍存在成本高、易残留等缺点，且制备条件相对苛刻，例如聚合溶剂需要严格除水，聚合反应体系需要控制氧气含量，等等。相比之下，路易斯酸 (三氟甲磺酸 (TFSA) 等) 通过超亲电活化酮或醛与芳烃进行缩合反应形成碳碳键制备聚苯烷撑型聚合物，其凭借底物来源广泛、价廉易得、聚合条件温和、无需对溶剂进行特殊处理等诸多优点，成为近年来无醚键型AEMs材料研究的热点[38]。2015年，Chulsung等首次报道了利用三氟甲磺酸催化反应制备高分子量的季铵型聚苯烷撑型聚合物 (图6(a))。通过调节2种酮类单体的投料比来控制离子交换容量，所制备得到的阴离子交换膜在80 ℃下具有良好的碱性稳定性和较高的氢氧离子电导率 (最高达120 mS/cm)[39]。2017—2019年，Yan, Zhuang和Jannasch等利用N-甲基-4-哌啶酮或三氟苯乙酮分别与联苯、对三联苯进行无规共聚合制备了哌啶型AEMs材料，如图6(b) 所示。研究结果显示，共聚物展现出比均聚物更为优异的尺寸稳定性和力学性能。哌啶基团特殊的立构化结构，使得该系列膜材料在低碱 (<2 mol/L NaOH或KOH) 溶液中显示出优异的长期的碱稳定性 (可长达2000 h以上)[40-42]。目前，利用超酸方法制备的以季铵或环状季铵型为代表的AEMs材料，在改善碱稳定性，提高离子电导率、尺寸稳定性和构筑微相分离结构等方面取得了显著进步，并在碱性燃

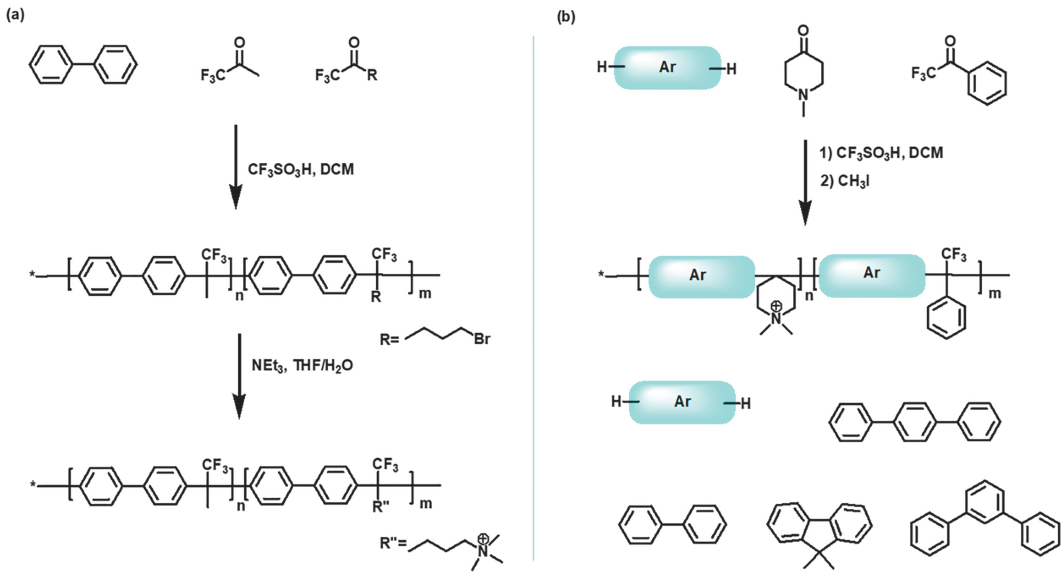

图 6　(a) 超酸方法制备的长链季铵型 AEMs 材料; (b) 早期发展的环状季铵型 AEMs 材料 (均聚物或共聚物).

Figure 6　(a) Long-chain quaternary ammonium AEMs materials prepared by the superacid method; (b) Early-developed cyclic quaternary ammonium AEMs materials (homopolymers or copolymers).

料电池和碱性电解水制氢领域得到迅猛发展[43-50]。

4　芴基阴离子交换膜的微纳结构调控

近年来，笔者所在的研究团队围绕芴基聚苯烷撑 AEMs 材料的结构设计、制备与微纳结构调控，开展了系统的研究工作并取得了一定进展[11-12, 51-54]。本部分将详细介绍该研究的进展情况，并对其新的发展趋势进行了展望。

4.1　侧链离子基团结构对芴基聚苯烷撑 AEMs 性能的影响

以三氟丙酮、联苯和对称烷基芴为原料，通过无规共聚和后接枝等反应制备了侧链型 AEMs 材料 (图 7)。接枝基团包括季铵、环状季铵和大位阻咪唑阳离子在内的具有不同尺寸和位阻效应的阳离子基团，并探究了基团化学结构、尺寸对 AEMs 性能的影响。大尺寸咪唑阳离子破坏了分子链间紧密堆砌并削弱了分子链间相互作用，使得 AEMs 在具有较小离子交换容量 (1.49 mmol/g) 的情况下表现出极高的吸水率，在 80 °C 时为 225.1%，而在相同条件下的电导率仅为 93 mS/cm。相反，季铵型 AEMs 的吸水率相对较低，在 80 °C 时为 130.1%，对应的电导率为 142 mS/cm。将含有不同基团的 AEMs 在 80 °C、5 mol/L NaOH 溶液中浸泡 30 d 后，未发现其电导率的下降和 ^{1}H NMR 谱图的变化，证实了该系列聚合物膜材料拥有良好的碱稳定性。将季铵型 AEMs 组装在氢氧燃料电池中，在 60 °C、100% RH 下，其峰值功率密度为 610 mW/cm^2，可稳定运行>70 h[51]。

此外，研究团队还进一步发现了侧链的链接子结构与聚合物主链结构匹配的重要性 (图 8)。这为具有优异力学性能和成膜能力的 AEMs 材料的结构设计提供了参考[52]。

4.2　烷基侧链长度对芴基聚苯烷撑 AEMs 性能的影响

当前利用超酸方法制备芴基聚苯烷撑 AEMs 材料已见诸报道；但就侧链长度对离子电导率、微纳结构形貌的影响仍缺乏系统的研究。基于此，研究团队设计并合成了具有不同长度烷基侧链的溴代芴基单体，通过超酸催化聚合和后官能化方法制备了系列芴基聚苯烷撑 AEMs 材料 (PFBA-*n*C-QAs，*n* 对应碳原子数，*n*=1~6),并研究了其相关性能[53] (图 9)。

研究发现：随着侧链长度的增加，PFBA-*n*C-QAs 膜 (*n*=3~6) 的微相分离现象越发明显，电导率也逐渐提高。其中具有最小离子交换容量的 PFBA-6C-QA 膜 (离子交换容量为 2.11 mmol/g) 的电导率最高，在 80 °C 时为 154 mS/cm，同时该膜也表现出最佳的尺寸稳定性。此外，PFBA-6C-QA 膜具有良好的碱稳定性，在 80 °C、2 mol/L

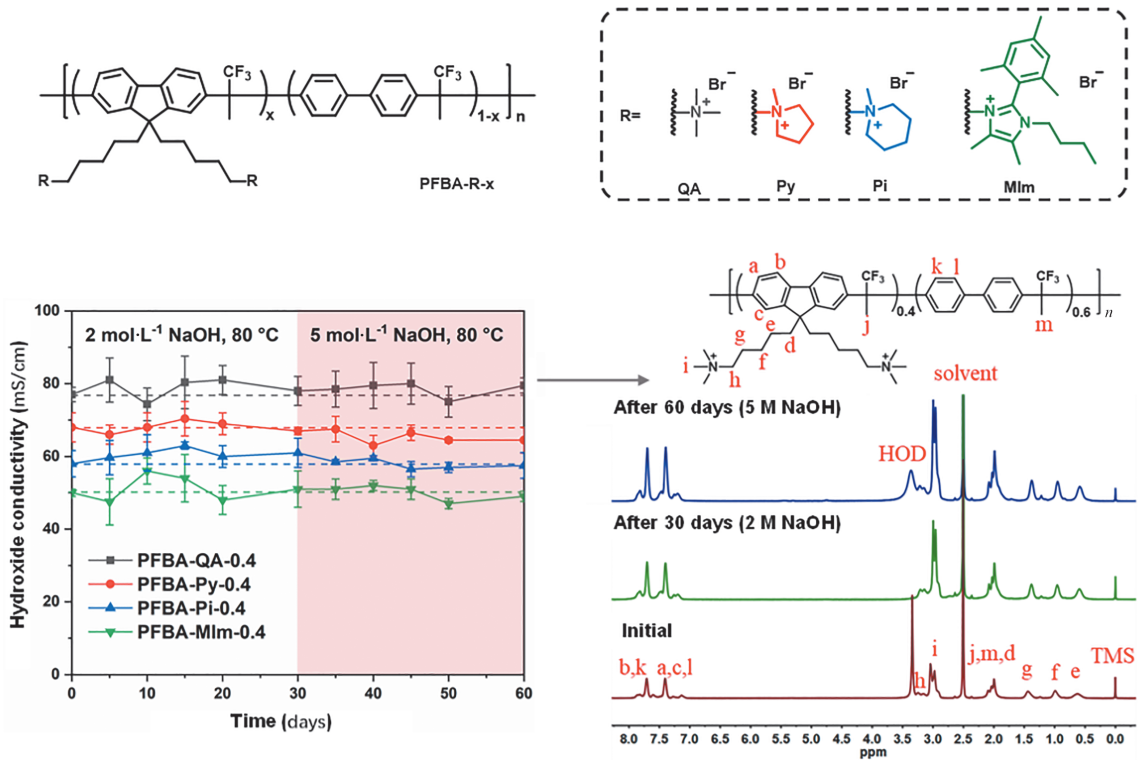

图7 不同侧链离子基团结构对AEMs性能的影响.

Figure 7 The influence of different side chain ion group structures on the performance of AEMs.

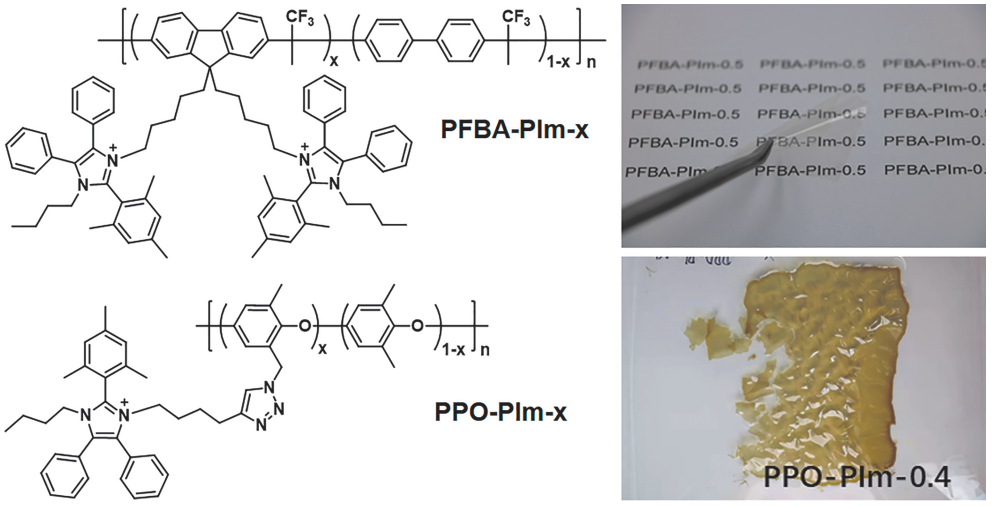

图8 侧链的链接子结构和聚合物主链结构对聚合物成膜能力的影响.

Figure 8 The influence of the linkage substructure of the side chain and the structure of the polymer main chain on the film-forming ability of the polymer.

NaOH溶液中保持30 d几乎不降解，电导率保留率>95%。该结果显示合理控制烷基侧链长度，不仅为调节AEMs的微观形貌和离子传输提供了有效手段，也为高性能AEMs结构的优化设计提供了参考。

4.3 链 (拓朴) 结构对芴基聚苯烷撑AEMs性能的影响

采用超酸催化的聚合方法制备了均聚物、无规和嵌段型芴基聚苯烷撑聚合物，并通过后官能化制备了一类含有不同数量季铵基团的AEMs材料 (图10(a))。这类聚合物由于链结构差异显示出不同的微观形貌[11] (图10(b))。其中嵌段共聚物膜PFBA0.37-QA-b相较于其他AEMs具有更高的电导率，在80 °C时为208 mS/cm。这一方面归因于其双连续相的结构特点；另一

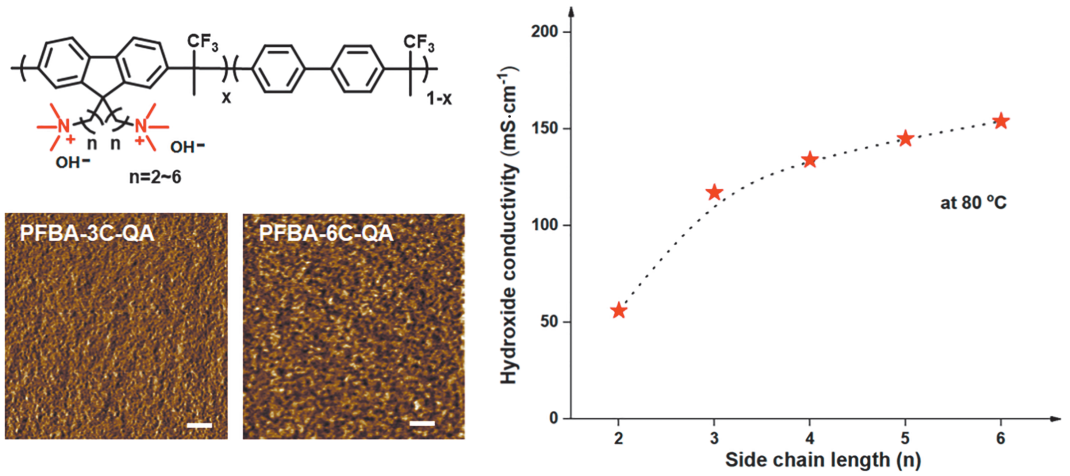

图 9 烷基侧链长度对 AEMs 微纳结构及性能的影响.

Figure 9 The influence of alkyl side chain length on the micro-nano structure and performance of AEMs.

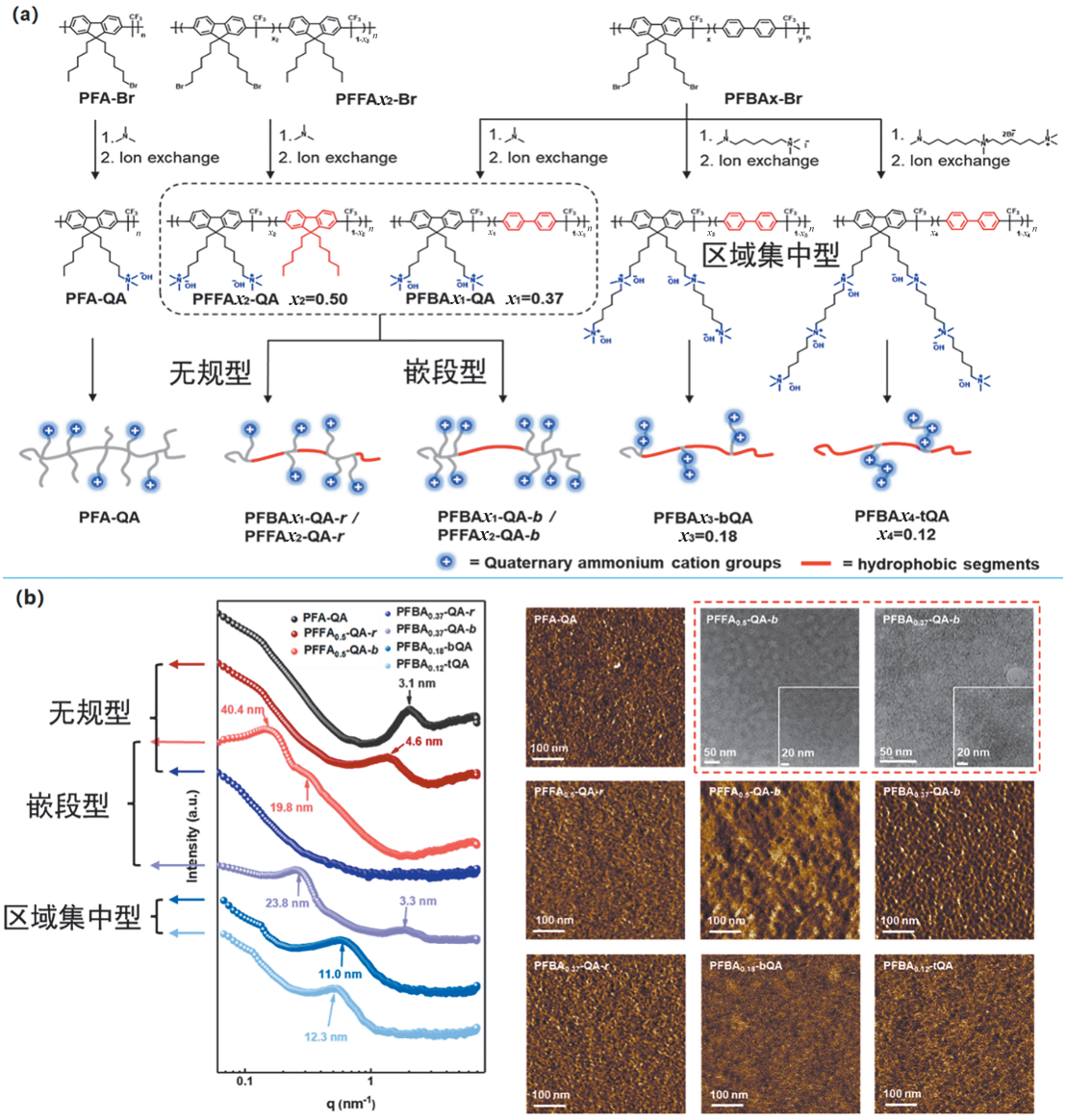

图 10 链 (拓朴) 结构对 AEMs 微纳结构及性能的影响.

Figure 10 The influence of chain (topological) structure on the micro-nano structure and performance of AEMs.

方面，不同于多季铵嵌段共聚物膜，单季铵膜中水分子多以自由水的形式运输，更有利于离子的传导。将AEMs浸泡在80 °C、2 mol/L NaOH溶液中，所制备膜的电导率在30 d内几乎保持不变。将PFBA0.37-QA-b膜组装在氢氧燃料电池中，在80 °C、100% RH条件下，其单电池的峰值功率密度为920 mW/cm^2。该研究强调了调控AEMs中的嵌段结构以诱导亲疏水链段连续分布对于构建高性能AEMs的重要性，同时也揭示了AEMs中水分子不同的运输形式对电导率的影响。

4.4 芴基聚苯烷撑AEMs的新应用探索

季铵基团与磷酸二氢根之间存在强离子对相互作用。近期，研究团队将多季铵型芴基聚苯烷撑AEMs材料掺杂磷酸后应用于中-高温质子交换膜燃料电池领域 (图11)。动力学模拟和机理分析表明，多季铵侧链与磷酸分子之间的强相互作用结合限域纳米通道对提高膜的磷酸保留率具有至关重要的影响[54]。这种结构设计的先进性体现在磷酸保留率和HT-PEMFC的性能对比上。与单季铵PFBAx-sQA膜相比，多季铵PFBAx-tQA膜在80 °C、40% RH下测试的磷酸保留率为94.6%，而且在160 °C、0% RH条件下的燃料电池测试300 h后，电压的衰减率仅为0.6%。此外，由于PFBAx-tQA膜在加湿条件下具有较高的磷酸保留率，在中温质子交换膜燃料电池 (MT-PEMFC) 中也显示出巨大的潜力，在100 °C、49% RH的条件下能够稳定测试100 h以上。该研究拓宽了高温质子交换膜燃料电池的工作温区，有望简化电池的启动过程。

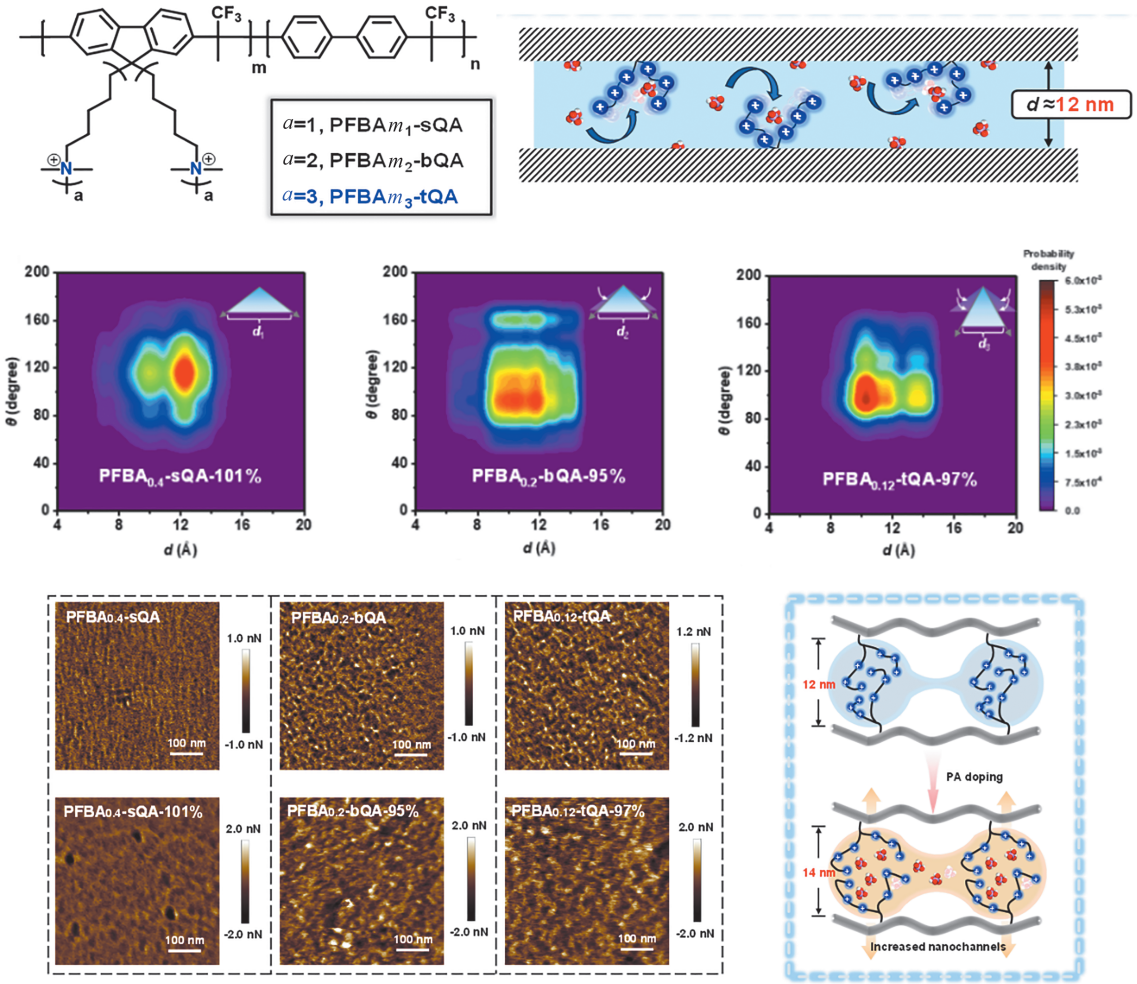

图11 单、多季铵型膜材料形成的限域纳米通道对比 (磷酸掺杂前、后).

Figure 11 Comparison of confined nanopores formed by single and multi-quaternary ammonium membrane materials (before and after phosphoric acid doping).

4.5　芴基聚苯烷撑 AEMs 新的发展趋势

在上述研究中，研究团队详细研究了侧链离子基团结构、烷基侧链长度以及链 (拓朴) 结构对芴基聚苯烷撑 AEMs 性能的影响。显然，随着不同应用场景对 AEMs 材料需求的变化以及合成手段的不断进步，新型的芴基聚苯烷撑 AEMs 材料也不断涌现[12, 55-61]。例如，以点击化学反应构筑的侧链离子基团区域集中型芴基 AEMs 材料；具有刚性扭曲结构的 (螺) 芴作为功能基元或支化单元，在改善膜内水传输和抑制膜的水溶胀等方面表现出的特异禀性；打破传统支化试剂 C3 对称设计原则，新型烷基芴烯结构制备超薄 AEMs 材料的新应用以及新型复合增强技术的运用；等等。这些新型芴基 AEMs 材料的开发，对于理解和探究高性能 AEMs 材料结构与性能的关系提供了良好的平台，也为助力“双碳”远景目标的实现提供了技术方案和实践基础。

5　结 论

超酸催化的聚合体系，由于能够快速、便捷地构建主链非醚的阴离子交换膜材料，成为近年来研究的热点。芴及其衍生物作为典型的功能基元，其结构与功能具有极强的可设计性，发展的新型芴基 AEMs 材料体系，对于理解和探究高性能 AEMs 材料结构与性能的关系提供了良好的平台。本文在总结归纳常见的芴基结构修饰策略及其衍生物制备方法、芴基 AEMs 的聚合方法以及芴基 AEMs 的微纳结构调控的基础上，重点介绍了近年来超酸催化方法制备高性能芴基阴离子交换膜与微纳结构调控的新进展，旨在给读者以启发和借鉴。

参考文献

1　张绍玲, 徐铜文, 刘兆明. 阴离子交换膜的制备和改性研究进展 [J]. 离子交换与吸附, **2006**, 22 (4): 375-384.

2　Ge X L, Zhang F, Wu L, et al. Current challenges and perspectives of polymer electrolyte membranes [J]. *Macromolecules*, **2022**, 55: 3773-3787.

3　Zuo P P, Xu Z, Zhu Q, et al. Ion exchange membranes: constructing and tuning ion transport channels [J]. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32: 2207366.

4　Tao Z W, Wang C Y, Zhao X Y, et al. Progress in high-performance anion exchange membranes based on the design of stable cations for alkaline fuel cells [J]. *Adv. Mater. Technol*, **2021**: 2001220.

5　Song W J, Zhang X, Yang C, et al. Alkaline membranes toward electrochemical energy devices: Recent development and future perspectives [J]. *ACS Cent. Sci*, **2023**, 9: 1538-1557.

6　Park E J, Arges C G, Xu H, et al. Membrane strategies for water electrolysis [J]. *ACS Energy Lett*, **2022**, 7: 3447-3457.

7　Yang Y X, Li P , Zheng X B, et al. Anion-exchange membrane water electrolyzers and fuel cells [J]. *Chem. Soc. Rev*, **2022**, 51: 9620-9693.

8　Du N Y, Roy C, Peach R, et al. Anion-exchange membrane water electrolyzers [J]. *Chem. Rev*, **2022**, 122:11830-11895.

9　Chen H H, Tao R, Bang K T, et al. Anion exchange membranes for fuel cells: State-of-the-art and perspectives [J]. *Adv. Energy Mater*, **2022**, 12: 2200934.

10　Tanaka M, Koike M, Miyatake K, et al. Anion conductive aromatic ionomers containing fluorenyl groups [J]. *Macromolecules*, **2010**, 43: 2657-2659.

11　Li X F, Yang K, Wang Z M, et al. Chain architecture dependence of morphology and water transport in poly (fluorene alkylene)-based anion-exchange membranes [J]. *Macromolecules*, **2022**, 55: 10607-10617.

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

13　Wang C Y, Li N W, Shin D W, et al. Fluorene-based poly(arylene ether sulfone)s containing clustered flexible pendant sulfonic acids as proton exchange membranes [J]. *Macromolecules*, **2011**, 44: 7296-7306.

14　Chen D Y, Hickner M A. Degradation of imidazolium- and quaternary ammonium functionalized poly(fluorenyl ether ketone sulfone) anion exchange membranes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4: 5775-578.

15　Xu P Y, Zhou K, Han G L, et al. Fluorene-containing poly(arylene ether sulfone)s as anion exchange membranes

for alkaline fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2014**, 457:29-38.

16 Wu X Y, Chen N J, Hu C, et al. Fluorinated poly(aryl piperidinium) membranes for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Adv. Mater*, **2023**, 35: 2210432.

17 Allushi A, Pham T H, Jannasch P. Highly conductive hydroxide exchange membranes containing fluorene-units tethered with dual pairs of quaternary piperidinium cations [J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 632: 119376.

18 Pan D, Olsson J S, Jannasch P. Poly(fluorene alkylene) anion exchange membranes with pendant spirocyclic and bis-Spirocyclic quaternary ammonium cations [J]. *ACS Appl. Energy Mater*, **2022**, 5: 981-991.

19 Allushi A, Bakvand P M, Jannasch P. Polyfluorenes bearing N, N-dimethylpiperidinium cations on short spacers for durable anion exchange membranes [J]. *Macromolecules*, **2023**, 56: 1165-1176.

20 Tanaka M, Fukasawa K, Nishino E, et al. Anion conductive block poly(arylene ether)s: synthesis, properties, and application in alkaline fuel cells [J]. *J. Am. Chem. Soc*, **2011**, 133: 10646-10654.

21 Ozawa M, Kimura T, Akiyama R, et al. Copolymers composed of perfluoroalkyl and ammonium-functionalized fluorenyl groups as chemically stable anion exchange membranes [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2017**, 90: 1088-1094.

22 Lin B, Qiu L H, Qiu B, et al. A Soluble and conductive polyfluorene ionomer with pendant imidazolium groups for alkaline fuel cell applications [J]. *Macromolecules*, **2011**, 44: 9642-9649.

23 Cherney A H, Kadunce N T, Reisman S E. Enantioselective and enantiospecific transition-metal-catalyzed cross-coupling reactions of organometallic reagents to construct C-C bonds [J]. *Chem. Rev*, **2015**, 115: 9587-9652.

24 Salma U, Nagao Y K. Alkaline stability of ether bond free fluorene-based anion exchange polymer containing cycloaliphatic quaternary ammonium groups [J]. *Polymer Degradation and Stability*, **2020**, 179: 109299.

25 Xu F, Chen Y B, Lin B C, et al. Highly durable ether-free polyfluorene-based anion exchange membranes for fuel cell applications [J]. *ACS Macro Lett*, **2021**, 10: 1180-1185.

26 Lai A, Wang Z, Yin Q, et al. Comb-shaped fluorene-based poly(arylene ether sulfone nitrile) as anion exchange membrane [J]. *International journal of hydrogen energy*, **2020**, 45: 11148-11157.

27 Chen D Y, Hickner M A, Wang S J, et al. Synthesis and characterization of quaternary ammonium functionalized fluorene-containing cardo polymers for potential anion exchange membrane water electrolyzer applications [J]. *International journal of hydrogen energy*, **2012**, 37: 16168-16176.

28 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: 453-457.

29 Lim H Y, Jeong I, Choi J Y, et al. Anion exchange membranes and ionomer properties of a polyfluorene-based polymer with alkyl spacers for water electrolysis [J]. *Applied Surface Science*, **2023**, 610: 155601.

30 Lim H Y, Jeong J Y, Lee D H, et al. Morphology and cell performance of poly(fluorene)-based anion exchange membranes for water electrolysis: effect of backbone core structure [J]. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11: 25938-25944.

31 Yamamoto T, Ito T, Kubota K. A soluble poly(arylene) with large degree of depolarization poly(2,5-pyridinediyl) prepared by dehalogenation polycondensation of 2, 5-dibromopyridine with Ni(0)-complexes [J]. *Chem. Lett*, **1988,**17: 153-154.

32 Colon I, Kwiatkowski G T. High molecular weight aromatic polymers by nickel coupling of aryl polychlorides [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1990**, 28: 367-383.

33 Dong X, Xue B X, Qian H D, et al. Novel quaternary ammonium microblock poly(*p*-phenylene-*co*-aryl ether ketone)s as anion exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, **2017**, 342:605-615.

34 Ozawa M, Kimura T, Otsuji K, et al. Structurally well-defined anion-exchange membranes containing perfluoroalkyl and ammonium-functionalized fluorenyl groups [J]. *ACS Omega*, **2018**, 3: 16143-16149.

35 Akiyama R, Yokota N, Miyatake K. Chemically stable, highly anion conductive polymers composed of quinquephenylene and pendant ammonium groups [J]. *Macromolecules*, **2019**, 52: 2131-2138.

36 Shirase Y, Matsumoto A, Lim K L, et al. Properties and morphologies of anion-exchange membranes with different lengths of fluorinated hydrophobic chains [J]. *ACS Omega*, **2022**, 7: 13577-13587.

37 Ahmed M A M, Kenji M. Highly conductive and ultra alkaline stable anion exchange membranes by superacid-promoted polycondensation for fuel cells [J]. *ACS Appl. Polym. Mater*, **2023**, 5: 2243-2253.

38 Kim Y S. Polymer electrolytes with high ionic concentration for fuel cells and electrolyzers [J]. *ACS Appl. Polym. Mater*, **2021**, 3: 1250-1270.

39 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: 814-818.

40 Wang J H, Zhao Y, Setzler B P, et al. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells [J]. *Nature Energy*, **2019**, 4: 392-398.

41 Peng H Q, Li Q h, Hu M X, et al. Alkaline polymer electrolyte fuel cells stably working at 80 °C [J]. *Journal of Power Sources*, **2018**, 390: 165-167.

42 Olsson J S, Pham T H, Jannasch P. Poly(arylene piperidinium) hydroxide ion exchange membranes: Synthesis, alkaline stability, and conductivity [J]. *Adv. Funct. Mater*, **2018**, 28: 1702758.

43 Tang W Q, Mu T, Che X F, et al. Highly selective anion exchange membrane based on quaternized poly(triphenyl piperidine) for the vanadium redox flow battery [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng*, **2021**, 9: 14297-14306.

44 Song W J, Peng K, Xu W, et al. Upscaled production of an ultramicroporous anion-exchange membrane enables long-term operation in electrochemical energy devices [J]. *Nature Communications*, **2023**, 14: 2732.

45 Jialin Z, Na L, Song W, et al. Highly conductive anion-exchange membrane based on poly(acenaphthylenyl aryl piperidinium) π-π self-assembly [J]. *Next Energy*, **2023**, 1: 100075.

46 Wang X, Huang Y D, He M Z, et al. Poly(biphenyl piperidinium) anion exchange membranes for alkaline water electrolyzers: The effect of nonionic pendant groups [J]. *ACS Appl. Energy Mater*, **2023**, 6: 11396-11407.

47 Chen N J, Wang H H, Kim S P, et al. Poly(fluorenyl aryl piperidinium) membranes and ionomers for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Nature Communications*, **2021**, 12: 2367.

48 Wu X Y, Chen N J, Klok H A, et al. Branched poly(aryl piperidinium) membranes for anion-exchange membrane fuel cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2022**, 6: e202114892.

49 Bai L, Ma L L, Li L, et al. Branched, side-chain grafted polyarylpiperidine anion exchange membranes for fuel cell application [J]. *ACS Appl. Energy Mater*, **2021**, 4: 6957-6967.

50 Ren R, Zhang S M, Miller H A, et al. Facile preparation of an ether-free anion exchange membrane with pendant cyclic quaternary ammonium groups [J]. *ACS Appl. Energy Mater*, **2019**, 2: 4576-4581.

51 Yang K, Li X F, Guo J, et al. Preparation and properties of anion exchange membranes with exceptional alkaline stable polymer backbone and cation groups [J]. *Journal of Membrane Science*, **2020**, 596: 117720.

52 Yang K, Chu X M, Zhang X J, et al. 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.

53 Li X F, Yang K, Li Z Q, et al. The effect of side chain length on the morphology and transport properties of fluorene-based anion exchange membranes [J]. *International journal of hydrogen energy*, **2022**, 47: 15044-15055.

54 Li X F, Zhang B, Wang Z M, et al. Confined nano-channels incorporated with multi-quaternized cations for highly phosphoric acid retention HT-PEMs [J]. *Small* (*Weinheim an der Bergstrasse*,*Germany*) **2024**, 20(22): e2308860.

55 Wan X F, Wei X T, Ge J, et al. Towards highly conducting and stable poly(fluorenyl biphenyl)-based anion exchange membranes by grafting dual Y-shaped side-chains [J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 680: 121760.

56 Miyanishi S J, Yamaguchi T. Highly durable spirobifluorene-based aromatic anion conducting polymer for a solid ionomer of alkaline fuel cells and water electrolysis cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7: 2219-2224.

57 Zhang H Q, Zhang Y, Zhang F, et al. Enhancing side chain swing ability by novel all-carbon twisted backbone for high performance anion exchange membrane at relatively low IEC level [J]. *Journal of Membrane Science Letters*, **2021**, 1: 100007.

58 Adhikari S, Leonard D P, Lim K H, et al. Hydrophobic quaternized poly(fluorene) ionomers for emerging fuel cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater*, **2022**, 5: 2663-2668.

59 Wang H H, Hu C, Park J H, et al. Reinforced poly(fluorenyl-*co*-terphenyl piperidinium) anion exchange membranes for fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 644: 120160.

60 Wang T, Zhang W Z, Wang T, et al. Poly(spirofluorene)-based anion exchange membranes for alkaline electrochemical energy devices [J]. *Macromolecules*, **2024**, 57: 5461−5471.

61 Liu Z Q, Lin K J, Yin W M, et al. High-performance side-chain-type anion exchange membranes with triptycene-based hydrophobic segments [J]. *Journal of Membrane Science*, **2024**, 708: 123034.

Review

Recent Advance in High-performance Fluorene-based Anion Exchange Membranes: Preparation and Micro Nano-structure Regulation

ZHENG Ji-fu*, LI Sheng-hai, ZHANG Suo-bo
(*Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract Anion exchange membrane (AEMs), as a key component, has been widely used in fuel cells, electrolyzers, flow batteries and other energy conversion and storage devices, and its performance directly affects the performance of these electrochemical devices. The microphase separation structure and properties of AEMs can be regulated by controlling the polymer skeleton structure and the relative position and distribution of ionic groups in the polymer structure. However, AEMs materials usually have multiple degradation pathways and there is a trade-off relationship between ionic conductivity and water absorption (or dimensional stability), therefore the development of AEMs materials with excellent comprehensive properties is a great challenge. With fluorene and its derivative structure motifs as core, this paper introduces in detail the structural modification strategy of fluorene and the preparation of its derivatives, the Polymerization method of fluorene-based anion exchange membrane, and the micro and nano structure control of fluorene-based anion exchange membrane, focusing on the new development trend of high-performance fluorene-based AEMs, especially the preparation of fluorene-based AEMs materials with non-ether bond in main chain by superacid catalytic system which has developed rapidly in recent years, to provide a reference for the structural design and performance control of high-performance AEMs materials.

Keywords Fluorene-based, Anion exchange membranes, Super-acid catalyzed, Regulation of mircro-nano structure

* **Corresponding author:** ZHENG Ji-fu, E-mail: jfzheng@ciac.ac.cn.