文章编号： 1008-9357(2026)05-0373-14 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260318001

用于电解水制氢的阴离子交换膜研究进展

蔡 满[1]， 张 斌[1,2]， 轩福贞[2]
（华东理工大学 1. 化学与分子工程学院；2. 上海市智能感知与检测技术重点实验室，上海 200237）

摘 要： 目前，全球能源向清洁低碳结构的转型推动着能源行业的发展。氢能作为一种重要的二次能源和储能载体受到广泛关注，各类水电解制氢技术亦成为研究热点。阴离子交换膜（AEM）作为水电解制氢技术的核心部件，起着隔离电解槽气体、传输 OH^- 的关键作用。该技术沿袭了碱性水电解使用非贵金属催化剂的低成本优势，有利于降本增效和商业化生产。共价有机框架（COF）作为一类新型的 AEM 平台，其共价刚性结构有效避免了传统线性 AEM 吸水溶胀的缺点，并通过高度有序的纳米级孔道实现 OH^- 在水通道中的高效传输，相比传统线性高分子拥有更高的电导率和稳定性。本文首先介绍了离子交换膜的概念及基础原理，重点围绕其关键性能指标与离子传递机理展开阐述与探讨；随后，综述离子交换膜的研究进展，详述 AEM 从早期离子型树脂到当前新型复合材料的演化历程及内在机制；最后，剖析当前研究存在的问题，并对未来发展方向进行展望。

关键词： 共价有机框架； 阴离子交换膜； 离子电导率； 氢能； 侧链
中图分类号： O69 **文献标志码：** A

Research Progress on Anion Exchange Membranes for Hydrogen Production from Water Electrolysis

CAI Man[1], ZHANG Bin[1,2], XUAN Fuzhen[2]
（1. School of Chemistry and Molecular Engineering; 2. Shanghai Key Laboratory of Intelligent Sensing and Detection, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China）

Abstract: The global transition toward a clean and low-carbon energy structure is driving the development of the energy industry. Hydrogen, as an important secondary energy source and energy storage carrier, has gained widespread attention, with various water electrolysis technologies serving as important sources of hydrogen production. As a core component of these systems, the anion exchange membrane (AEM) plays a key role in isolating electrolyzer gases and conducting hydroxide ions. Meanwhile, this technology inherits the low-cost advantage of alkaline water electrolysis due to its use of non-precious metal catalysts, making it more conducive to cost reduction, efficiency improvement, and commercialization. Covalent organic frameworks (COFs) , as a new class of AEM platforms, possess a rigid covalent structure that effectively overcomes the drawbacks of water absorption and swelling in traditional linear AEMs. Moreover, their highly ordered nanochannels

收稿日期： 2026-03-18
基金项目： 国家自然科学基金（52321002）
作者简介： 蔡 满（2000—），男，福建厦门人，硕士生，主要研究方向为阴离子交换膜。 E-mail: 1051521912@qq.com
通信联系人： 张 斌，E-mail: amzhangbin@126.com；轩福贞，E-mail: fzxuan@ecust.edu.cn
引用格式： 蔡 满，张 斌，轩福贞. 用于电解水制氢的阴离子交换膜研究进展 [J]. 功能高分子学报，2026，39（5）：373-386.
Citation: CAI Man, ZHANG Bin, XUAN Fuzhen. Research Progress on Anion Exchange Membranes for Hydrogen Production from Water Electrolysis [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(5): 373-386.

enable efficient OH^- conduction within water channels, offering higher conductivity and stability compared to conventional linear polymers. The concept and fundamental principles of ion exchange membranes are introduced, primarily presenting and discussing the key performance indicators and ion transport mechanisms of ion exchange membranes. Subsequently, the research progress on ion exchange membranes is reviewed, and the evolutionary process and principles of anion exchange membranes from early ionic resins to the current novel composite materials are described. Finally, existing problems are explored and future research directions are prospected.

Key words: covalent organic framework; anion exchange membrane; ionic conductivity; hydrogen energy; side chain

21 世纪以来，全球面临气候变化与能源安全的双重挑战，以化石燃料为主导的传统能源体系不仅易受地理分布不均引发的地缘政治风险影响，而且其燃料排放存在长期的气候隐患。随着研究者对可再生能源的广泛研究和能源技术的迭代发展，风电、水电、光伏等一系列新能源技术被用于填补以石油、煤炭为代表的传统能源缺口。然而，受限于地理分布不均以及风电、水电、光伏等的间歇性与波动性，此类能源难以满足大规模、长周期稳定供应的需求。因此，迫切需要发展其他新能源技术，以实现未来更大规模、更长周期的能源存储布局。

氢能作为完全脱碳能源的典型代表，是能源转型的关键桥梁，其能量密度高、利用形式多样、燃烧产物仅为水，可作为电力、交通、工业及建筑等领域的清洁燃料或原料。当利用可再生能源电力制备氢气时可形成“绿氢”，从而完成从“可再生能源”到“稳定能源载体”的转化。因此，氢能成为转化风电、光电，实现电网平衡，并赋能钢铁、化工、重型交通等难以电气化领域脱碳的核心载体。

将“绿电”转化为“绿氢”的核心技术是水电解制氢。在现有的碱性水电解、质子交换膜（PEM）水电解等技术路线中，传统碱性水电解技术成熟、成本较低，但效率、动态响应和气体纯度受限[1]；PEM 水电解效率高、响应快、气体纯度高，却严重依赖贵金属催化剂（如铱、铂）和昂贵的全氟磺酸膜，成本居高不下[2]。阴离子交换膜（AEM）水电解技术被视为结合碱性电解与 PEM 电解优势的理想方案。在碱性条件下，AEM 允许使用非贵金属催化剂和无铂族金属的电极，大幅降低了材料成本；同时，它继承了 PEM 电解槽 结构紧凑、效率高、气体纯度高、动态响应快的优点。然而，当前商业化和研发中的 AEM 普遍面临着在强碱性和高电位工作环境下离子电导率不足、化学稳定性（尤其是碱性稳定性）差、机械耐久性弱等核心挑战[3]。AEM 的长期性能衰减已成为制约 AEM 水电解技术商业化推广的最主要瓶颈。在所有膜基水电解技术中，交换膜是决定装置性能、寿命与成本的核心组件，它不仅是分隔氢气与氧气的物理隔膜，更是离子定向传输、完成电荷传递与电化学反应的关键通道，其膜材料的离子电导率、碱性稳定性和物理稳定性直接决定了电解槽的效率、电流密度、耐久性和成本。因此，AEM 水电解技术的发展在根本上依赖于下一代 AEM 材料的突破。

1 离子交换膜

1.1 离子交换膜的分类与功能

根据活性基团的交换离子种类，离子交换膜可以分为阳离子交换膜、AEM 和特种离子交换膜。具体而言，阳离子交换膜（如质子交换膜）通常含有固定负电荷的酸性官能团（如－SO_3H、－COOH 等[4,5]），选择性地透过阳离子（如 H^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等），并排斥或阻挡气体和阴离子[6]；AEM 的活性基团通常为季铵基（－N^+R_3）[7-10]、季膦基（－P^+R_3）[11] 等，可以选择性地透过阴离子（如 Cl^-、OH^-、SO_4^{2-}等），并排斥或阻挡气体和阳离子[9,12,13]；此外，还有同时包含阴阳离子交换基团的特种离子交换膜，如两性离子交换膜[14,15]、双极膜[16,17] 等。

目前，主流的水电解制氢离子交换膜多为 PEM 和 AEM[9]。经过长期研究，PEM 已经形成了成熟完备的工业化生产流程，其全氟化骨架具有优异的力学性能、耐酸腐蚀性和抗氧化稳定性，因此具有较长的使用寿命；然而，成熟的工业应用依旧无法摆脱复杂的工艺流程带来的高制造成本，以及全氟磺酸树脂原料成本高昂、酸性环境下对贵金属催化剂的依赖。此外，全氟化合物难以降解，材料的残留容易导致环境污染，不符合当今普遍推崇的绿色环保理念[2]。

AEM 作为新兴的离子交换膜技术，其碱性的工作环境降低了对贵金属的依赖，并脱离了全氟磺酸结构的局限，拥有更低的工艺和材料成本，被认为是有潜力的低成本 PEM 替代方案。需要注意的是，由于 OH^-固

有的离子迁移率低于 H^+, 为了达到同等的离子传递效率, AEM 通常需要更高的离子交换容量, 而这通常会导致更高的吸水性, 并导致膜体积溶胀, 最终造成性能损失[18,19]。另一个不容忽视的问题是, OH^-的存在使得 AEM 的阳离子交换基团更容易受到亲核进攻而降解, 这个问题同样会降低 AEM 的使用寿命[20,21]。

1.2　AEM 的关键性能参数

通常认为, 高效离子传递的 AEM 必须具备较高的离子电导率, 而高的离子电导率又依赖较高的离子交换容量(IEC)以及适宜的膜内微观形态和水合状态, 因此, 有潜力的 AEM 一般具备较高的离子电导率和 IEC, 以实现高离子传递效率。较高的 IEC 需要单位体积内更多的活性离子交换基团支撑, 然而, 过高的 IEC 通常会导致吸水性的增强, 膜内过度吸水导致结构溶胀, 从而使膜离子传递性能在高湿度条件下快速下降[22-24]。因此, 在提高离子传递能力的同时, 必须关注 AEM 的体积溶胀水平。此外, 膜内存在的离子交换基团(如季铵基团)通常更容易受到 OH^-进攻, 导致活性基团失活, IEC 降低, 最终导致离子传递性能下降。为了保证 AEM 在碱性电解槽 高 pH 环境下具有更长的工作寿命, 碱性稳定性也是 AEM 的重要性能参数。因此, 如何设计出具备高离子传递效率、适宜的吸水性、低体积溶胀和优异碱性稳定性的结构, 是 AEM 研究领域的核心议题。

1.3　AEM 的组成及传递机制

传统离子交换膜的结构设计主要为采用线性的聚合物框架构建基膜结构平台, 通过不同的引入方式接枝不同类型的阳离子交换基团; 聚合物主链结构提供的孔隙内水环境为离子传递提供连续的通道, 固定的阳离子通过 Donnan 效应排斥电解液中的阳离子, 赋予膜阴离子选择性传递功能, 实现膜两侧阴离子有选择性地由阴极向阳极的定向移动, 同时, 致密聚合物膜实现气体的物理隔绝[9,13]。

在对 AEM 的长期研究中, OH^-在膜内主要存在两种传递机制, 即 Grotthuss 机制与 Vehicular(Vehicle)机制, 分别对应 OH^-通过氢键在水分子间转移以及随水分子扩散的过程。主流观点认为 Grotthuss 机制主要依赖于水分子间形成的氢键网络, 通过氢键网络的氢键-共价键互变实现离子从起点到终点的转移[25]; 而 Vehicle 机制则是自由水合 OH^-的直接扩散过程, 依赖高水活度和稳定的水合通道[26]。Dubey 等[27] 研究表明, 温度升高会增强 OH^-在水中的分子运动, 而膜内水合度的提高则有助于加快水合 OH^-离子的扩散。在 Vehicle 机制[28] 中, 水合 OH^-的扩散主要受流体动力学(即分子运动)影响, 这与 Grotthuss 机制不同: 后者依赖氢键网络, 可在低水活度下实现跳跃扩散。由此可得出结论: 高水活度和高温条件有利于转向 Vehicle 机制, 而低水活度和低温条件更倾向于 Grotthuss 机制。有关传统线性聚合物的 AEM 研究通常更强调 Grotthuss 机制在离子传递中的作用, 这是因为两种机制的相对主导地位取决于水通道的可用性。然而传统无序线性聚合物的堆积方式导致孔径分布较为分散, 不利于以流体动力学为基础的分子自由运动。因此, 在线性聚合物基 AEM 中, Vehicle 机制对 OH^-的总扩散系数(低于 3%)的贡献有限, 使得 Grotthuss 机制在 OH^-传输过程中占主导地位。这表明传统线性 AEM 从结构上不利于在高水活度条件下借助 Vehicle 机制提升离子传递能力, 导致传统线性聚合物基 AEM 的离子电导率存在瓶颈。

2　AEM 演化及其研究进展

2.1　传统聚合物基 AEM

最早的离子交换多孔膜使用经过精筛的离子交换树脂与惰性黏合剂混合制成[29]。这种薄膜具有力学性能差、抗拉伸性能弱、易分散等缺陷; 由于膜的物理性能显著受到离子交换活性组分的含量和树脂细分程度的影响, 必须控制膜内离子交换的活性成分含量(质量分数为 60%～80%)以维持树脂膜的正常形态。然而, 活性成分含量的增加伴随着机械强度的显著降低, 以及膜的电导率和交换容量的增大, 因此必须控制离子交换树脂和黏合剂的比例, 以确保在使用过程中膜不会变形或分解[29]。离子交换树脂膜的碳氢骨架结构在强氧化性、强酸性和高温环境下的稳定性差, 导致离子交换树脂膜表现出较低的化学稳定性和机械强度, 限制了膜在离子交换环境中的长期使用。因此, 需要一种具备更高机械强度和结合能力的材料来提升活性成分的含量, 进而增强膜的离子交换性能。

得益于全氟主链骨架的应用, 以全氟磺酸乙烯醚聚合物为主链制备的 Nafion®膜进入了人们的视野。C－F 键拥有碳元素单键中最强的键能(约 485 kJ/mol), 有效避免了化学键发生断裂, 同时保证聚合物主链在

严苛的强酸碱和高温条件下的稳定性；同时，F 原子的强吸电子作用使键极化度降低，不易被亲电、亲核试剂进攻，保护离子交换基团[30]。此外，通过 F 原子取代磺酸乙烯基上的 H 原子，有效阻断自由基进攻，从根本上遏制氧化反应的发生[31]。因此，Nafion®膜拥有强酸碱稳定性和抗氧化性能；磺酸根团簇形成的亲水离子通道与疏水的聚四氟乙烯主链形成独特的纳米尺度相分离结构（即微相分离），为后续研究离子交换膜中离子在聚合物中的传输机制提供了经典范例[30]。

2.2 新型拓扑结构 AEM

为了减少线性高分子 AEM 结构特性带来的体积溶胀，Liu 等[32] 通过与其他高分子交联形成连续的高分子框架交联网络（*x*-30%-QPDTP-5-VBC$_{60\%}$，*x* 代表投料比例），其结构如图 1（a）所示。室温（R.T.）下，随着投料比例从 10% 增加到 30%，水化数（λ）呈下降趋势，而界面固定电荷密度（CD）不断增加，说明层级交联策略能够兼顾离子传输与结构稳定性（图 1（b））。从图 1（c）可以看出，30%-QPDTP-5-VBC$_{60\%}$ 在与商业膜对比中表现出最低的面积电阻，这预示着适度提高交联度并未显著阻碍离子传输，反而由于形成了更连续、更规整的离子通道，使离子迁移效率得到改善，在降低溶胀率的同时维持较低电阻，体现了材料在稳定性与离子传输性能之间的平衡优势。然而，非离子交换框架结构使内部离子交换基团的密度降低，进一步减少了 AEM 的离子交换容量，以离子交换性能的进一步提升为代价，换取更低的体积溶胀率，且交联结构保证该膜具备优异的热稳定性（热分解温度达 280 ℃）。

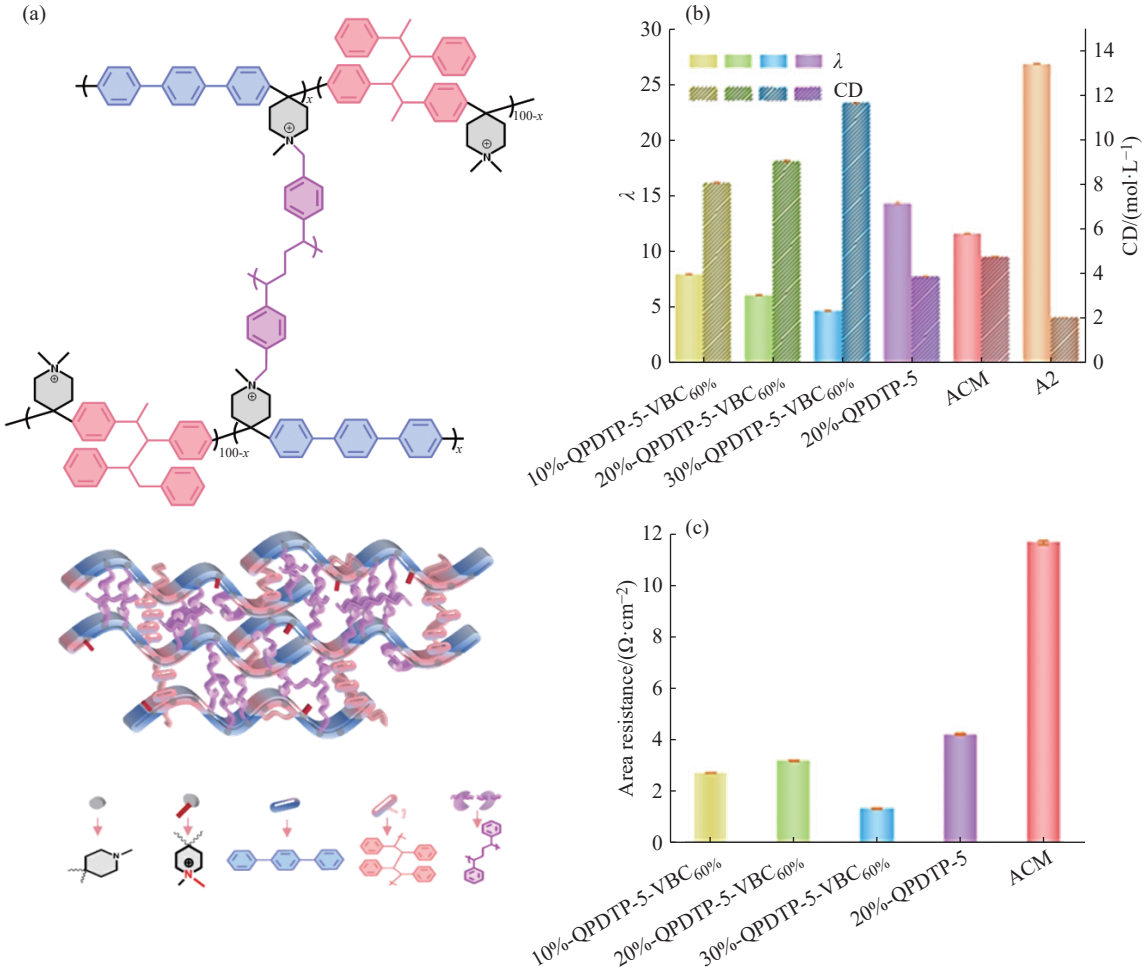


图 1 (a) *x*-QPDTP-5-VBC$_{60\%}$ 的结构示意图（*x*=10%, 20%, 30%）；(b) 室温下，膜的水化数和界面固定电荷密度；(c) 膜的面积电阻[32]

Fig. 1 (a) Schematic illustration of the structure of *x*-QPDTP-5-VBC$_{60\%}$ (*x*=10%, 20%, 30%); (b) Hydration number and interfacial fixed charge density of membranes at room temperature; (c) Area resistance of membranes[32]

为保障 AEM 在高温、强碱性环境下长期稳定运行，减少 OH^- 对聚合物主链（如聚砜、聚苯醚的醚键）的直接进攻，消除主链上易受 OH^- 进攻的霍夫曼消除和 S_N2 反应位点是最常见的提高碱性稳定性的策略[33]，例如使用聚芳烃主链或四氟乙烯共聚物（ETFE）将减少主链中的进攻位点，避免 OH^- 的进攻。除了传统策略，研

究人员还通过侧链工程和嵌段聚合等结构设计策略使 AEM 主链与离子交换基团进一步发生亲疏水微相分离, 从而实现更优异的碱性稳定性。

Wei 课题组[34] 通过使用脂肪族长烷烃亲水 1-甲基哌啶阳离子侧链使阳离子基团的亲水相与主链疏水相结构实现微相分离(图 2(a、b)), 证明 Hofmann 消除反应是侧链 1-甲基哌啶与主链 1-甲基哌啶的主要降解机制。同时, 通过控制变量, 样品经 80 ℃、6 mol/L KOH 溶液浸泡 1 000 h 后, QPTP 和 QPF-50 的电导率损失率分别为 59.0% 和 32.8%。该结果证实, 侧链型哌啶结构比主链型哌啶结构具备更优异的耐碱性能(图 2(c))。此外, 哌啶阳离子基团的降解率测试结果表明, 与 QPTP 相比, DQ-PFTP-15 的降解率(20.7%)更低, 证明长脂

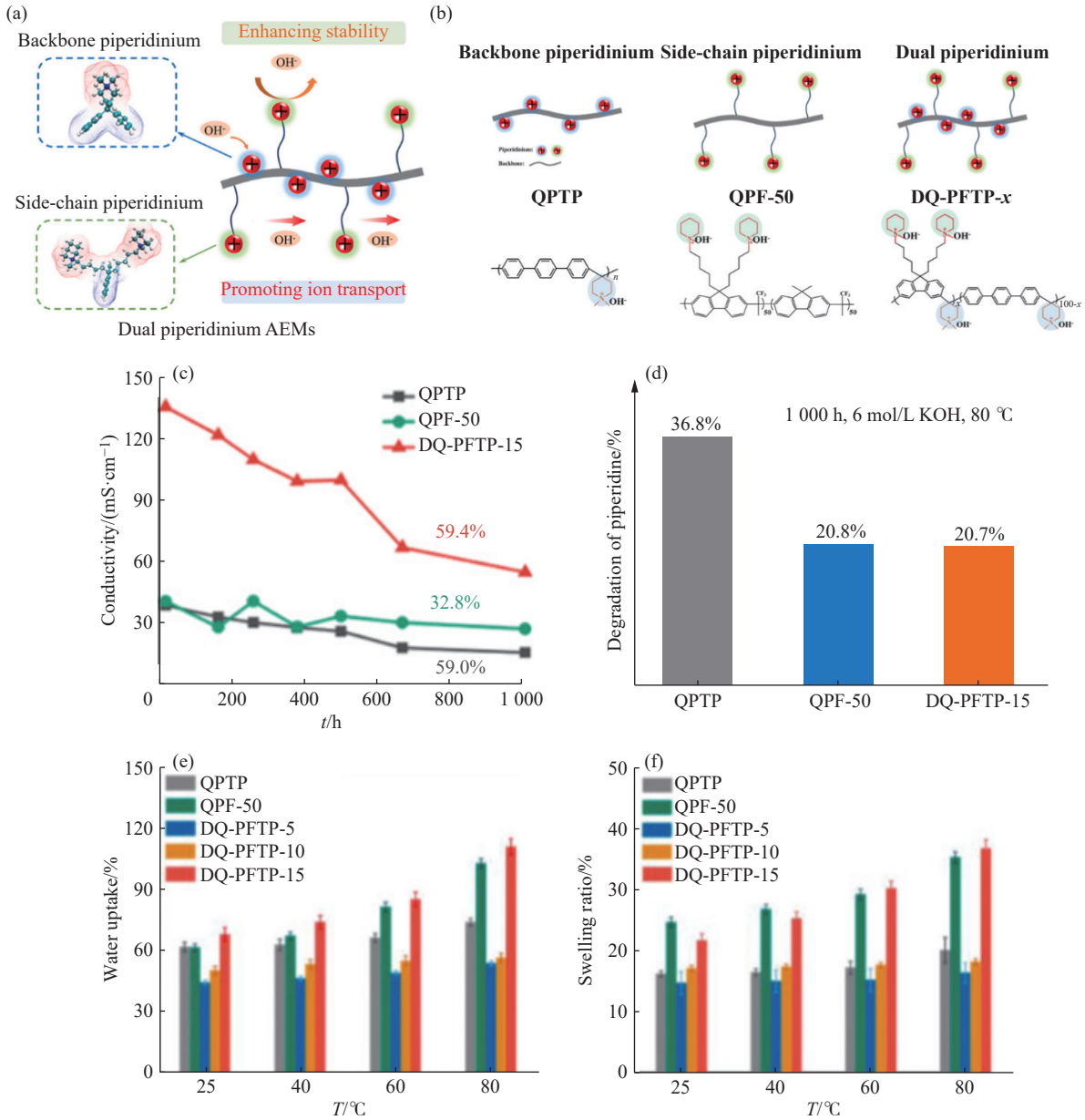


图 2　(a)哌啶基团在骨架和侧链引入的示意图; (b) QPTP、QPF-50 和 DQ-PFTP-*x* 的结构示意图; (c)QPTP、QPF-50 和 DQ-PFTP-15 在 80 ℃、6 mol/L KOH 溶液中浸泡时的离子电导率随时间损失情况(曲线上数值代表各样品在 1 000 h 时的电导率损失百分率); (d) QPTP、QPF-50 与 DQ-PFTP-15 在 80 ℃、6 mol/L KOH 溶液中浸泡 1000 h 后, 哌啶基团的降解率; QPTP、QPF-50、DQ-PFTP-5、DQ-PFTP-10 和 DQ-PFTP-15 的(e)吸水率 和(f)溶胀率[34]

Fig. 2　(a) Schematic diagram of the introduction of piperidine groups into the skeleton and side chains; (b) Structures of QPTP, QPF-50, and DQ-PFTP-*x*; (c) Time-dependent ionic conductivity loss of QPTP, QPF-50, and DQ-PFTP-15 during immersion in 6 mol/L KOH at 80 ℃ (The values on the curves represent the percentage conductivity loss of each sample at 1 000 h); (d) Degradation rates of piperidinium groups in QPTP, QPF-50, and DQ-PFTP-15 after 1000 h of immersion in 6 mol/L KOH at 80 ℃; (e) Water uptake and (f) swelling ratio of QPTP, QPF-50, DQ-PFTP-5, DQ-PFTP-10, and DQ-PFTP-15[34]

肪烃侧链的保护作用提高了主链哌啶的碱性稳定性，同时能够减少烷烃主链降解（图 2(d)）。此外，通过改变哌啶在主链上的连接方式能够实现亲疏水分离调节，适当改善膜在水中的吸水性和抗溶胀性（图 2(e、f)）。

为利用嵌段结构进一步提高主链的碱性稳定性，Lei 等[35] 合成了具有碱性稳定性潜力的嵌段共聚物聚（苯基哌啶-共-亚芳基醚酮）（QPPPiAEK-*x*），其结构示意图如图 3(a)所示。通过提高哌啶季铵盐活性基团的含量，膜内形成充分的亲疏水分离结构（离子通道的有效内径为 17.9～22.3 nm）。嵌段实现的亲疏水微相分离显著减少了主链在碱性条件下的降解，从而在保证碱性稳定性的同时获得了较理想的 OH^- 电导率（图 3(b)）。此外，碱处理前后的核磁共振氢谱（^{1}H-NMR）谱图（图 3(c)）分析表明，QPPPiAEK-*x* 的主要降解途径是阳离子基因降解（降解率为 9.7%～20.6%），而主链降解则相对较低（降解率为 2.6% ～4.4%）。在热稳定性方面，246 ℃ 下 QPPPiAEK-*x* 未发生明显降解。

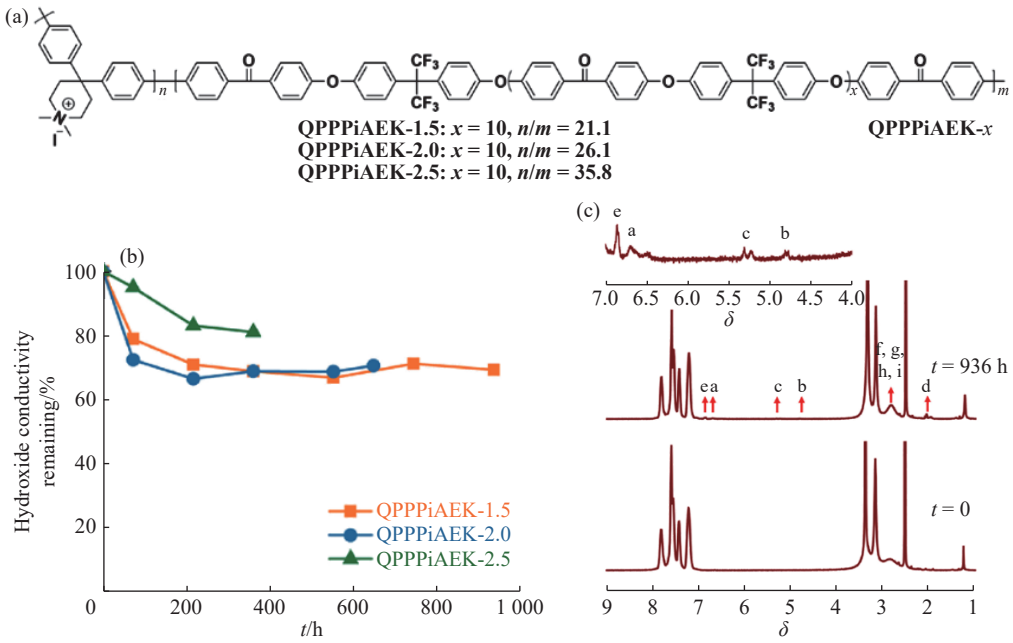


图 3 (a)QPPPiAEK-*x* 聚合物的结构示意图；(b)QPPPiAEK-*x* 膜的碱性稳定性；(c)QPPPiAEK-1.5 在 1 mol/L NaOH 溶液处理前（*t*=0）和处理 936 h 后的 ^{1}H-NMR 谱图[35]

Fig. 3 (a) Schematic of QPPPiAEK-*x* polymers; (b) Alkaline stability of QPPPiAEK-*x* membranes; (c) ^{1}H-NMR spectra of QPPPiAEK-1.5 before (*t*=0) and after 936 h of treatment with 1 mol/L NaOH solution[35]

传统线性聚合物 AEM 在离子交换性能、稳定性与制备复杂度的权衡问题上已发展至瓶颈阶段，其结构固有缺陷制约了膜内离子交换效率与稳定性的进一步提升，亟需构建新型聚合物平台以打破三方权衡的局限。

2.3 多孔框架材料复合 AEM

共价有机框架（COF）是一类具有高共轭结构与永久有序孔道的新型功能材料，目前已在气体分离膜、气体吸附膜等领域得到广泛研究[36-38]。COF 特有的高度共轭、规整堆叠结构可构建优异的离子传输通道，相较于线性聚合物无序堆积形成的不可控孔道，其离子传输路径更稳定、传输效率更高。同时，COF 二维平面堆叠结构可赋予材料优异的面内抗溶胀性，有效解决了传统线性高分子在高温、高湿环境下易发生体积溶胀、性能衰减这一难题。此外，COF 自身具备良好的导电性，能够提升 AEM 的整体性能；其强 π-π 共轭体系还可降低活性位点的电子云密度，削弱亲电试剂的侵蚀作用[39]，进一步增强 AEM 的化学稳定性。得益于高度模块化与易功能化的特点，现阶段已有大量研究通过离子功能化改性 COF 制备 AEM。目前主流的 COF 基 AEM 主要分为三类：COF 与线性高分子 AEM 交联复合、在 COF 骨架上直接接枝离子活性基团、借助柔性侧链将离子基团锚定在 COF 框架表面。

Huang 等[40] 将离子型共价有机框架（$TpTG_{Cl}$）作为有机填料掺入季铵化聚醚醚酮（qPEEK）基质中，并通过溶液浇铸法制备了 qPEEK/$TpTG_{Cl}$-*x* 复合膜（*x* 为 COF 质量分数）（图 4(a)）。扫描电子显微镜（SEM）结果显示，TpTGCl 以超薄二维纳米片形态均匀分散于 qPEEK 基体中（图 4(b、c)）。得益于 COF 基质与 qPEEK 基体

间的协同作用, qPEEK/TpTG$_{Cl}$-x 复合膜的最大拉伸强度达 112.18 MPa, 同时在 80 ℃ 下保持了较低的溶胀率(55.56%)。此外, TpTG$_{Cl}$ 的引入显著提升了 AEM 的离子电导率, 在 80 ℃ 和 100% 相对湿度(RH)条件下获得了 101.04 mS/cm 的离子电导率(图 4(d)), 相比纯 qPEEK 膜的离子电导率(51.07 mS/cm)提升了约 98%。上述结果表明, 引入 COF 的刚性框架和高度共轭结构, 可有效提升 AEM 的抗溶胀性能和离子电导率。这进一步证实, 引入 COF 的刚性框架和高度共轭结构, 具备提升 AEM 抗溶胀性能和离子电导率的实际可行性。值得注意的是, 阿伦尼乌斯图(图 4(e))显示, 提高 COF 在聚合物基体中的掺杂比例使离子传输的活化能进一步降低, 表明 Grotthuss 机制在离子传输中的贡献增加, 离子传输可能从以 Vehicle 机制为主向 Grotthuss 机制转变。热重分析(TGA)测试证明, 复合膜在 200 ℃ 下的损失率小于 5%, 且与 β-酮胺连接的 TpTG$_{Cl}$ 和高度离域的胍基展现出较高的碱性稳定性, 复合膜在 1 mol/L KOH 溶液中于 60 ℃ 浸泡 192 h 后, 最大离子电导率保持率为 83.16%。

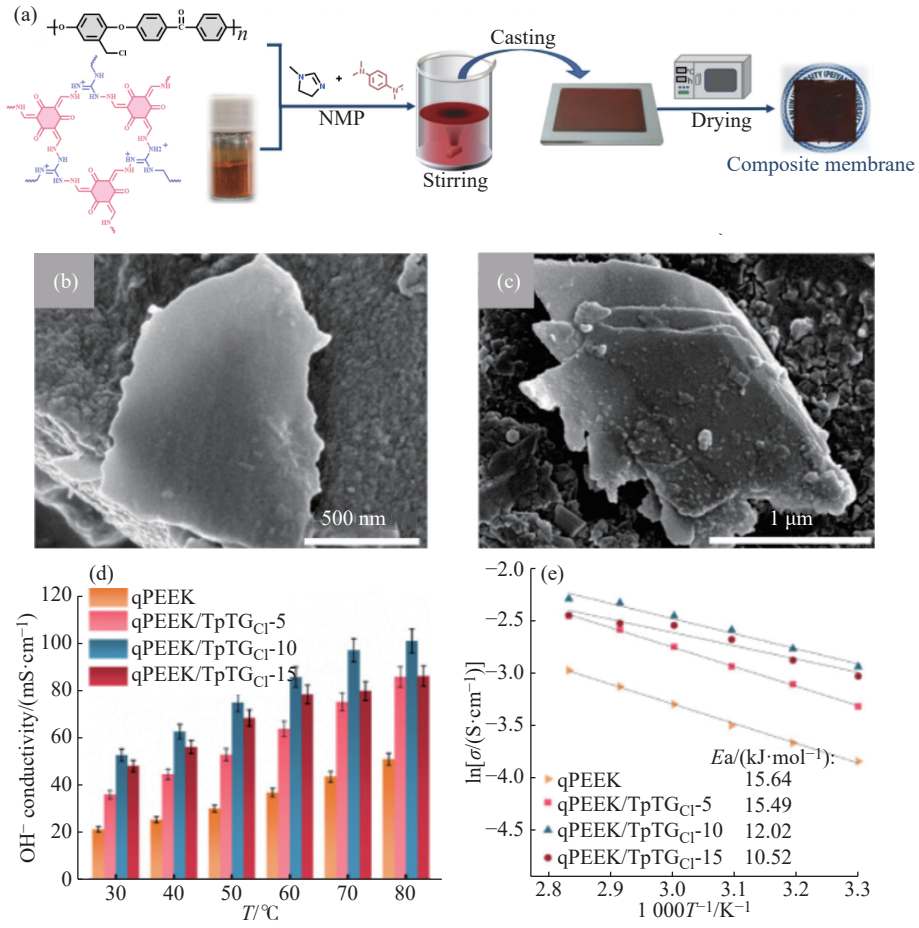


图 4　(a) qPEEK/TpTG$_{Cl}$-x 的制备; (b, c) TpTG$_{Cl}$ 的 SEM 图像; (d) 30 ～ 80 ℃、100% RH 下, 离子电导率随温度的变化; (e) 阿伦尼乌斯图[40]

Fig. 4　(a) Fabrication of qPEEK/TpTG$_{Cl}$-x; (b, c) SEM images of TpTGCl; (d) Temperature-dependent hydroxide conductivity at 100% RH from 30 ℃ to 80 ℃; (e) Arrhenius plots[40]

Lu 等[41] 通过柔性烷氧基侧链将具有结晶性的亚胺粉末 COF-Br$_x$ 与三甲基哌啶共聚物(TPP)的季铵活性官能团相连, 实现亚胺 COF 与线性高分子直接交联, 生成了接枝 COF 的 COFBr$_x$-TPP(图 5(a)), 从而使共聚物膜保持更好的结构完整性。此外, COF 的微孔结构增加了离子在 AEM 中的自由传递空间, 降低了膜内离子在水中的传输阻力, 并且能够容纳更多的水分子, 增强水合效果, 从而提高了 AEM 的 OH^-传输能力(图 5(b))。COFBr$_x$-TPP 的 IEC 为 1.60 mmol/g, 是 TPP 膜的 1.46 倍, 80 ℃ 下的离子电导率为 225.9 mS/cm。重要的是, COF 直接交联结构限制了线性聚合物的吸水能力(图 5(c)), 使膜材料的体积溶胀率降为纯线性聚合物的一半以下(图 5(d)), 进一步印证了永久刚性框架具有减少膜体积溶胀的优势。此外, TGA 测试证实了 COF 结构 180 ℃ 前的热稳定性, 样品经 1 mol/L KOH 溶液浸泡 30 h 后的结晶度出现下降, 浸泡 80 h 后其

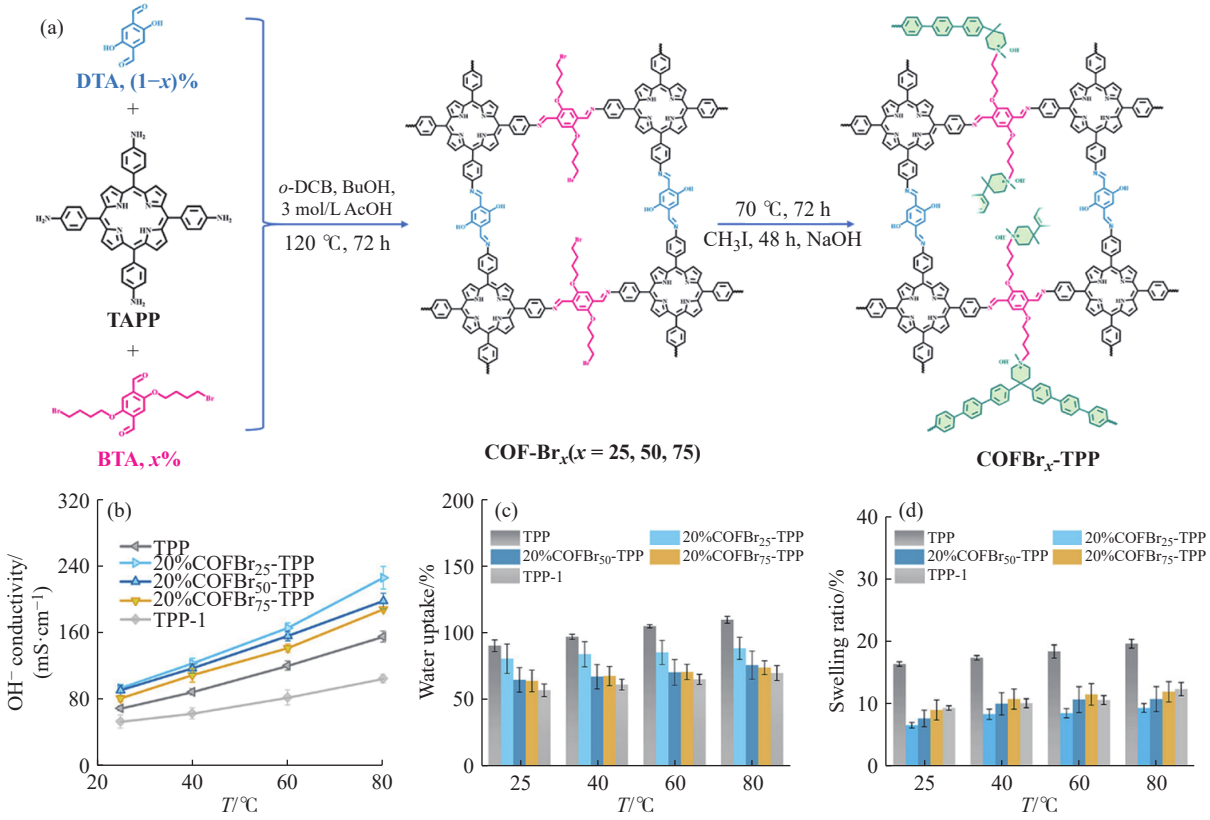


图 5 (a) COF-Br$_x$(x = 25、50 和 75)和 COFBr$_x$-TPP 的合成;(b) AEM 的 OH^-电导率随温度的变化;(c)吸水率和(d)溶胀率随温度的变化[41]

Fig. 5 (a) Synthesis of COF-Br$_x$ (x = 25, 50, and 75) and COFBr$_x$-TPP; (b) OH^- conductivity of AEM as a function of temperature; (c) Water uptake and (d) swelling ratio as a function of temperature [41]

粉末 X 射线衍射中 (100) 晶面衍射峰基本消失。

Yuan 等[42] 制备了以亚胺 COF 膜为膜内芯、季铵活化的线性高分子为保护层的“三明治”型复合膜(RTD-COF-spiro-ionene)。他们先合成具有结晶性的 COF 膜,随后在 COF 的亚胺活性位点原位生长聚合物,进而在 COF 膜两侧聚合形成具备离子选择传递性能的线性高分子膜保护层。由此得到的“三明治”型 AEM 保留了 COF 膜高效的离子传输通道,同时线性聚合物保护层显著增强了 COF-AEM 的坚固性。最终得到的复合膜在 80 ℃ 下的离子电导率为 113 mS/cm, 对应的 IEC 为 1.53 mmol/g。

纯 COF 膜通过季铵活化得到的 AEM 案例首次出现在 He 等[43] 的报道中,研究者对腙键型 COF 平台进行自下而上的功能化修饰,通过单体的三甲胺季铵盐烷氧基侧链接枝(图 6(a)),实现了 COF 框架的直接功能化,以及 COF 孔道内的直接水通道离子传递(图 6(b))。相比于线性高分子功能化的 COF 型 AEM,以此制成的纯 COF 型 AEM 具备的二维平面刚性框架解决了传统线性聚合物 AEM 中的体积溶胀问题,从而实现在更高水活度条件下的薄膜稳定(图 6(c))。此外,其具备的永久孔隙摒弃了传统 AEM 使用的亲疏水微相分离策略以及对低水活度条件下 Grotthuss 机制的依赖,转而通过在连续孔道内构建水通道,强化了高水活度条件下 Vehicle 机制的作用,以上优势使得 COF 型 AEM 在保证结构稳定性的同时获得了 212 mS/cm 的离子电导率(图 6(d))。此外,他们对 COF 膜在 60 ℃ 的燃料电池耐久度进行测试,实验中观察到电压快速下降,并解释为 COF-QAs 膜内季铵(QA)功能化侧链的化学降解和 FAA-3 离聚体在碱性环境下的降解。

Kong 团队[44] 通过自下而上的单体设计,实现腙键 COF 取代基数量和位置调控,并系统研究了阳离子密度对 COF 离子传递通道离子电导率的影响(图 7(a))。结果表明,OH^-的传递效率与柔性侧链传递基团的排布密度及柔性侧链的自由活动范围密切相关(图 7(b)),离子基团密度的增大会压缩侧链的有效运动空间,进而降低阴离子的扩散能力,因此离子电导率与 IEC 呈不完全正相关关系。基于此,离子基团密度适中且侧链具有自由活动空间的 COF-SDQA 膜具有最佳的离子电导率,在 80 ℃ 和 100% 相对湿度下,COF-SDQA 膜的

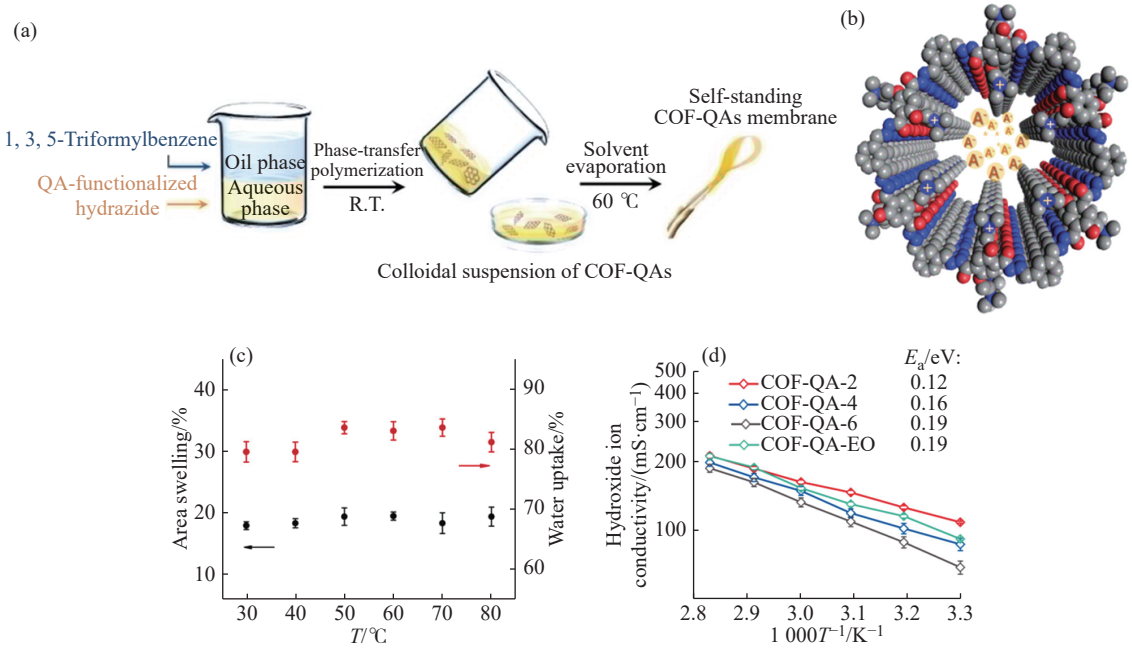


图 6　(a)COF-QAs 膜制备工艺示意图;(b)阴离子通过 COF-QAs 的一维通道传输示意图;(c)COF-QA-2 膜在 30 ～ 80 ℃ 的尺寸溶胀和吸水性;(d)电导率随温度倒数的变化[43]

Fig. 6　(a) Schematic of COF-QAs membrane fabrication process; (b) Schematic of anion transport through the 1D channel of COF-QAs; (c) Area swelling and water uptake of COF-QA-2 membrane from 30 ℃ to 80 ℃; (d) Conductivity as a function of reciprocal temperature[43]

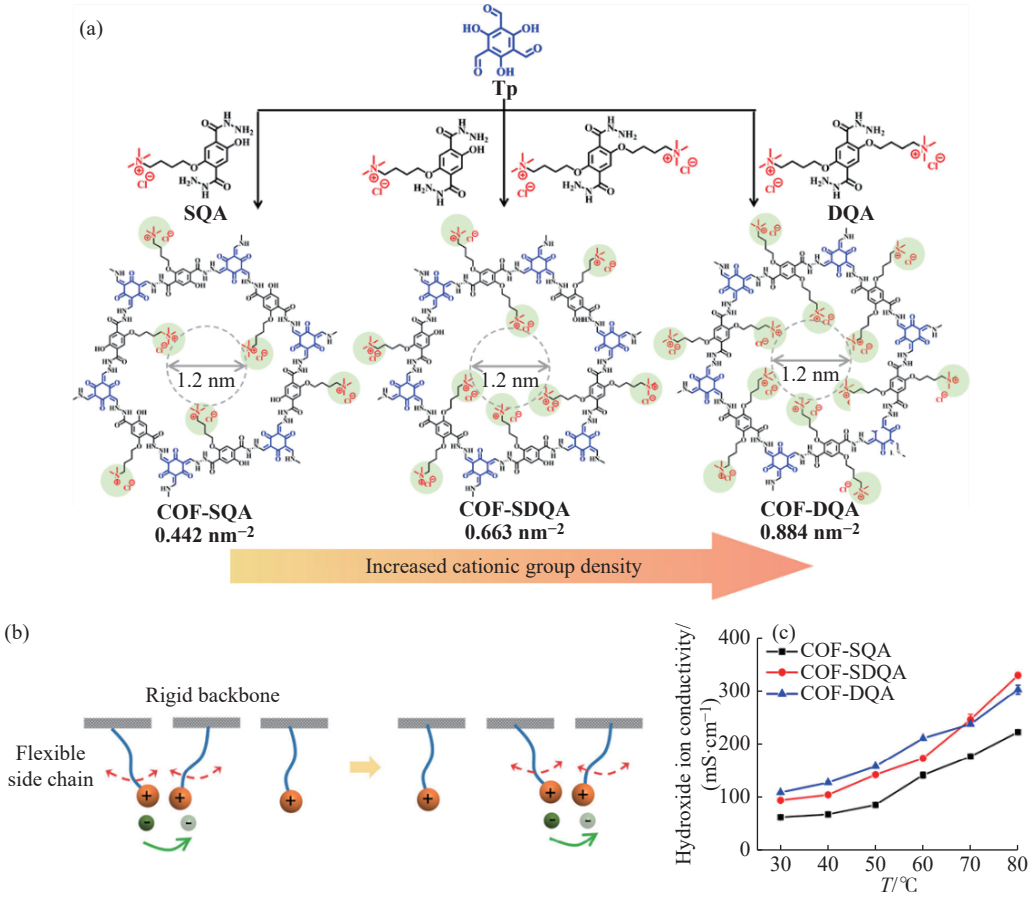


图 7　(a) COF-SQA、COF-SDQA 和 COF-DQA 的合成和结构示意图;(b)阴离子沿 QA 功能化 COF 侧链的传输示意图;(c) 100% 相对湿度下膜的氢氧根离子电导率[44]

Fig. 7　(a) Schematic representation of the synthesis and structures of COF-SQA, COF-SDQA, and COF-DQA; (b) Schematic illustration of anion transport along the QA side chain-functionalized COF; (c) Hydroxide ion conductivity of membranes under 100% RH [44]

OH^-电导率为 329.4 mS/cm(图 7(c))。

以上有关 COF 型 AEM 的研究证明了刚性框架材料作为 AEM 基底的可行性,COF 复合 AEM 以及 COF 型 AEM 都展现了较高的离子电导率和优异的抗溶胀性能,然而,COF 型 AEM 尚未完全克服线性聚合物 AEM 在碱性稳定性方面的局限性。目前,多孔框架 AEM 大多以腙键 COF 和简单的三甲胺活性基团作为基膜结构和交换基团,难以充分发挥碱性稳定官能团与膜基体相结合所带来的结构多样性优势。

江东林团队[45]的工作成果表明,腙键 COF 通常具备化学惰性,使其更难实现进一步的功能化,这在一定程度上限制了腙键 COF 结构上的多样性以及侧链接枝官能团的种类,因而难以让交换基团获得性能上进一步突破的潜力。值得一提的是,江东林团队的工作同样表明,亚胺键连接的 COF 结构有更高的功能化修饰潜力,框架表现出更高的离子电导率。亚胺键 COF 可以通过接枝具备更高碱性稳定性和离子交换性能的阳离子官能团,丰富 COF 型 AEM 的种类多样性,同时,其电导率优势使其具备获得比肩甚至超越腙键 COF 的OH^-电导率,然而,目前对亚胺 COF 型 AEM 的研究仍缺乏从理论结构到实际 AEM 合成的具体实践支撑,因此,有必要对亚胺 COF 型 AEM 进行更系统的研究。

第 2.2 节和第 2.3 节所述代表性 AEM 的关键性能汇总见表 1。

表 1 文献提及的 AEM 关键性能对比

Table 1 Comparison of key properties of representative AEMs reported in the literature

Membrane	Category	OH^- conductivity/(mS·cm^{-1})	IEC/(mmol·g^{-1})	Swelling ratio/%		Water uptake/%
				In-plane	Out-of-plane	
30%-QPDTP-5-$VBC_{60\%}$[32]	Cross-linked	/	1.45	3.8 ± 0.5(LSR)	/	15.3
DQ-PFTP-15[34]	Side-chain	259.5	3.14 ± 0.05	21.8 ± 1.1(LSR, 60 ℃)	/	68.3 ± 3.5(60 ℃)
QPPPiAEK-2.0[35]	Block	82.2(30 ℃)	1.96	27.1 ± 3.8(LSR, 25 ℃)	22.2 ± 8.2	94.9 ± 16.1(25 ℃)
qPEEK/$TpTG_{Cl}$-10[40]	COF-doped	101.04	2.63	16.61(ASR, 30 ℃)	/	80(30 ℃)
20% $COFBr_{25}$-TPP[41]	COF-doped	225.9	1.60 ± 0.06	9.3(LSR)	/	87.6
RTD-COF-spiro-ionene[42]	COF-based	113 ± 4.2	1.53 ± 0.03	5.2 ± 2.7(LSR)	/	77 ± 5.7
COF-QA-2[43]	COF-AEM	212	2.24	18(ASR)	11.5	79.49(30 ℃)
COF-SDQA[44]	COF-AEM	329.4	2.73	11.71(ASR)	/	77.7(60 ℃)

OH^- conductivity is typically measured at 80 ℃ and 100% RH; Swelling ratio and water uptake are typically measured at 80 ℃

2.4 本课题组的 AEM 研究工作

本课题组[46]利用亚胺 COF 更高的可修饰性能,使用具备高离子交换性能和碱性稳定性的 1-甲基哌啶季铵活性基团修饰的亚胺 COF 作为成膜基底,使用定向合成方法制备了具有柔性烷氧基侧链的 COF-Pip AEM(图 8(a))。结果显示,COF-Pip-4 获得了 92.86% 的吸水率(图 8(b))和低至 3.4% 的面积溶胀率(图 8(c))。此外,通过设计不同烷氧基侧链长度,调控 1-甲基哌啶季铵基团链长,合成了具备 4 种不同长度侧链的 COF 型 AEM,得益于高度共轭的框架结构以及匹配的框架侧链组合,得到了 1-甲基哌啶基团型 AEM 体系最高的电导率(264.4 mS/cm)。亚胺 COF 使用常规的界面聚合/旋涂等方式成膜通常表现为百纳米级的最大厚度,继续增加厚度通常导致结晶度的减弱甚至消失。同时,大体积季铵侧链修饰的离子型亚胺 COF 在界面聚合中难以结晶和成膜。采用相转移聚合结合蒸发定向成膜策略,可一步制备数十微米级离子型亚胺 COF 膜,且产物保持高结晶度。该工作建立了结晶态离子型亚胺 COF 基 AEM 的自支撑薄膜制备方法,证实亚胺 COF 骨架在 AEM 领域的应用潜力,为后续在亚胺框架中引入更多兼具碱稳定性的离子交换基团、开发新型 AEM 体系提供实验依据。

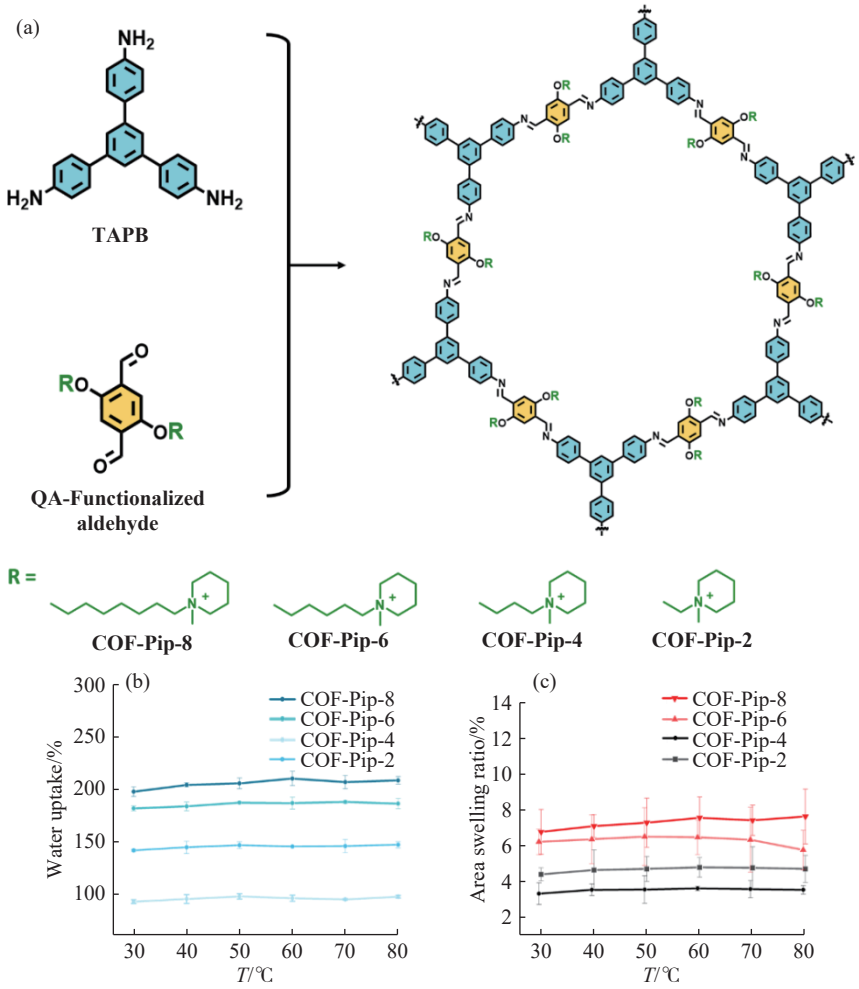


图 8　(a)不同侧链长度的 COF-Pip 合成示意图; 膜的(b)吸水率和(c)面积溶胀率随温度的变化[46]

Fig. 8　(a) Schematic diagram of COF-Pip synthesis with different side chain lengths; (b) Water uptake and (c) area swelling ratio of membranes versus temperature[46]

3　总结与展望

AEM 通过提高吸水性以提升膜内水活度, 从而提高离子电导率。然而, 传统纯线性聚合物 AEM 的固有线性结构难以支撑高吸水条件下的结构稳定性, 因而难以从根本上解决离子电导率与溶胀水平之间的矛盾, 无法保证材料在高吸水条件下的稳定运行。针对这一问题, 多种与线性聚合物结合的新型复合材料(如将 AEM 与共价框架或交联网络有机结合)的研究已经证明, 探索新型二维材料以取代目前的传统长链聚合物主链骨架, 是提升 AEM 离子电导率与稳定性的有效解决方案。基于此, 未来的 AEM 发展应聚焦于构建可降低溶胀水平的膜主体结构: 一方面, 采用以交联为主的策略, 提高膜内聚合物网络化程度, 增强膜的整体稳固性; 另一方面, 采取以嵌段和脂肪侧链为主的策略, 增强膜主体与功能性离子基团之间的亲疏水相分离效果, 从而削弱亲核进攻作用。与此同时, 各种新型二维复合材料的研究表明, 通过与其他先进膜基材料(如以 COF 为代表的一系列易成膜的平面框架材料)相结合, 打造出坚实且结构稳定的膜基主体, 才能保证 AEM 在获得更高离子电导率的同时, 具备足够的使用稳定性。

尽管如此, COF 型 AEM 在性能和稳定性方面仍存在一些亟待解决的问题, 距离从实验室研究走向实际应用仍有差距, 具体体现在以下几个方面: (1)高结晶性 COF 膜仍然难以保证稳定的合成重现性, 因此研究离子型 COF 稳定合成的成膜条件与后处理方法是未来研究的重要课题。(2)目前, 溶剂蒸发是实现 COF 成膜的主要方法。在大规模成膜主流方法的基础上, 未来的突破方向应聚焦于如何在实现大面积合成的同时, 采用更均匀、系统化的合成条件, 以精准保障膜层厚度与制备重现性, 例如引入超临界 CO_2 技术, 以减少 COF

后处理蒸发溶剂时常见的结晶度损失。(3)COF 型 AEM 的离子电导率与碱性稳定性仍有提升空间,若要进一步发挥 COF 的可修饰优势,可引入具备优异离子传导能力与碱性稳定性的功能性基团,从而拓展 COF 型 AEM 的多样性。(4)许多 COF膜仍难以满足 AEM 的自支撑要求,因此如何合成具有高结晶性的 COF 厚膜也应纳入 AEM 的研究方向。

当前,AEM 研究正积极推进传统结构改进与新型复合材料设计。COF 等二维材料已成为 AEM 的重要研究方向之一。未来,AEM 的性能提升将依赖于 COF 等一系列新型材料的进一步突破,新型框架复合材料有望推动 AEM 材料体系的多元化发展,其应用前景愈发广阔,将为水电解制氢与燃料电池领域注入全新发展动能。

参考文献:

[1] TÜYSÜZ H. Alkaline water electrolysis for green hydrogen production [J]. Accounts of Chemical Research, 2024, 57(4): 558-567.

[2] MAJLAN E H, ROHENDI D, DAUD W R W, HUSAINI T, HAQUE M A. Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 89: 117-134.

[3] ALTINISIK H, CELEBI C, OZDEN A, DEVRIM Y, COLPAN C O. A review on membranes for anion exchange membrane water electrolyzers [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, 226: 116277.

[4] LI J J, FU S Q, WANG R J, SUN K, SHI W J, ZENG Y W, ZHANG B. Surface sulfonic-group bonded oxygen evolution catalyst for proton exchange membrane water electrolysis [J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 9910.

[5] SUHARA M, SUZUKI K, HORIE H, SHIMOHIRA T. Transport numbers in a perfluorocarboxylate cation-exchange membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1989, 41: 143-153.

[6] YOUSAF S, CHEN Y G, BACHA A U R, NABI I, LI Y Q, ZOU Z X, ZHANG Y H, YANG L. Ion exchange membranes for valorizing CO_2 electroreduction: A deep dive into their pivotal role, challenges, and innovations [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2025, 545: 216986.

[7] GAO W T, GAO X L, ZHANG Q G, ZHU A M, LIU Q L. Tuning polar discrimination between side chains to improve the performance of anion exchange membranes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 665: 133-143.

[8] MARINO M G, KREUER K D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids [J]. ChemSusChem, 2015, 8(3): 513-523.

[9] MERLE G, WESSLING M, NIJMEIJER K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 377(1-2): 1-35.

[10] VINCENT I, BESSARABOV D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81: 1690-1704.

[11] HE Z F, WANG G Q, WANG C, GUO L, WEI R B, SONG G, PAN D, DAS R, NAIK N, HU Z L, GUO Z H. Overview of anion exchange membranes based on ring opening metathesis polymerization (ROMP) [J]. Polymer Reviews, 2021, 61(4): 689-713.

[12] SALVATORE D A, GABARDO C M, REYES A, O'BRIEN C P, HOLDCROFT S, PINTAURO P, BAHAR B, HICKNER M, BAE C, SINTON D, SARGENT E H, BERLINGUETTE C P. Designing anion exchange membranes for CO_2 electrolysers [J]. Nature Energy, 2021, 6(4): 339-348.

[13] MILLER H A, BOUZEK K, HNAT J, LOOS S, BERNÄCKER C I, WEIßGÄRBER T, RÖNTZSCH L, MEIER-HAACK J. Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: A review of recent developments in critical materials and operating conditions [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(5): 2114-2133.

[14] PINTOSSI D, SAAKES M, BORNEMAN Z, NIJMEIJER K. Tailoring the surface chemistry of anion exchange membranes with zwitterions: Toward antifouling RED membranes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(15): 18348-18357.

[15] BAKVAND P M, JANNASCH P. Highly alkali-stable zwitterionic poly(arylene quinuclidinium) anion exchange membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2025, 717: 123656.

[16] OENER S Z, FOSTER M J, BOETTCHER S W. Accelerating water dissociation in bipolar membranes and for electrocatalysis [J]. Science, 2020, 369(6507): 1099-1103.

[17] MARIN D H, PERRYMAN J T, HUBERT M A, LINDQUIST G A, CHEN L, ALEMAN A M, KAMAT G A, NIEMANN V A,

STEVENS M B, REGMI Y N, BOETTCHER S W, NIELANDER A C, JARAMILLO T F. Hydrogen production with seawater-resilient bipolar membrane electrolyzers [J]. Joule, 2023, 7(4): 765-781.

[18] YASSIN K, RASIN I G, BRANDON S, DEKEL D R. Elucidating the role of anion-exchange ionomer conductivity within the cathode catalytic layer of anion-exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2022, 524: 231083.

[19] MORENO-GONZÁLEZ M, MARDLE P, ZHU S, GHOLAMKHASS B, JONES S, CHEN N, BRITTON B, HOLDCROFT S. One year operation of an anion exchange membrane water electrolyzer utilizing aemion+® membrane: Minimal degradation, low H_2 crossover and high efficiency [J]. Journal of Power Sources Advances, 2023, 19: 100109.

[20] MUSTAIN W E, CHATENET M, PAGE M, KIM Y S. Durability challenges of anion exchange membrane fuel cells [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(9): 2805-2838.

[21] LI D G, MATANOVIC I, LEE A S, PARK E J, FUJIMOTO C, CHUNG H T, KIM Y S. Phenyl oxidation impacts the durability of alkaline membrane water electrolyzer [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(10): 9696-9701.

[22] PECKHAM T J, HOLDCROFT S. Structure-morphology-property relationships of non-perfluorinated proton-conducting membranes [J]. Advanced Materials, 2010, 22(42): 4667-4690.

[23] VARCOE J R, ATANASSOV P, DEKEL D R, HERRING A M, HICKNER M A, KOHL P A, KUCERNAK A R, MUSTAIN W E, NIJMEIJER K, SCOTT K, XU T W, ZHUANG L. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(10): 3135-3191.

[24] ZHANG J F, ZHU W K, HUANG T, ZHENG C Y, PEI Y B, SHEN G Q, NIE Z X, XIAO D, YIN Y, GUIVER M D. Recent insights on catalyst layers for anion exchange membrane fuel cells [J]. Advanced Science, 2021, 8(15): 2100284.

[25] WU X Y, HONG J J, SHIN W, MA L, LIU T C, BI X X, YUAN Y F, QI Y T, SURTA T W, HUANG W X, NEUEFEIND J, WU T P, GREANEY P A, LU J, JI X L. Diffusion-free Grotthuss topochemistry for high-rate and long-life proton batteries [J]. Nature Energy, 2019, 4(2): 123-130.

[26] DONG D P, ZHANG W W, VAN DUIN A C T, BEDROV D. Grotthuss versus vehicular transport of hydroxide in anion-exchange membranes: Insight from combined reactive and nonreactive molecular simulations [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(4): 825-829.

[27] DUBEY V, DASCHAKRABORTY S. Translational jump-diffusion of hydroxide ion in anion exchange membrane: Deciphering the nature of vehicular diffusion [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2022, 126(12): 2430-2440.

[28] DUBEY V, MAITI A, DASCHAKRABORTY S. Predicting the solvation structure and vehicular diffusion of hydroxide ion in an anion exchange membrane using nonreactive molecular dynamics simulation [J]. Chemical Physics Letters, 2020, 755: 137802.

[29] SAVENKO O D, SHOSTAK F T, LASKORIN B N. Synthesis of ion-exchange membranes [J]. Russian Chemical Reviews, 1968, 37(11): 920-933.

[30] MAURITZ K A, MOORE R B. State of understanding of nafion [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4535-4586.

[31] CURTIN D E, LOUSENBERG R D, HENRY T J, TANGEMAN P C, TISACK M E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life [J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(1-2): 41-48.

[32] LIU Q, LI J Y, HE H Y, YUAN C L, LU X L, MA X Q, SI J T, LI X Y, WANG J C, LUO T, WEI Z D. Hierarchically crosslinked anion exchange membranes for acid recovery by electrodialysis [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 364: 132524.

[33] SUN Z, LIN B, YAN F. Anion-exchange membranes for alkaline fuel-cell applications: The effects of cations [J]. ChemSusChem, 2018, 11(1): 58-70.

[34] YUAN W, ZHENG X F, ZHANG X D, WANG J C, LIAO Q, WEI Z D. Enhancing conductivity and alkaline stability of poly(aryl piperidinium) anion exchange membrane for fuel cells by grafting side-chain type piperidinium [J]. Journal of Membrane Science, 2025, 717: 123661.

[35] LEI Q, WANG X, CHAO G, LI N W, ZHANG X. Enhancement in the alkaline stability of poly(arylene ether ketone)-typed anion-exchange membranes via phenylene piperidinium blocks [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 687: 122057.

[36] HE G, ZHANG R, JIANG Z. Engineering covalent organic framework membranes [J]. Accounts of Materials Research, 2021, 2(8): 630-643.

[37] ASIF M B, KIM S, NGUYEN T S, MAHMOOD J, YAVUZ C T. Covalent organic framework membranes and water treatment [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(6): 3567-3584.

[38] WANG M D, ZHANG P H, LIANG X, ZHAO J Y, LIU Y W, CAO Y, WANG H J, CHEN Y, ZHANG Z M, PAN F S, ZHANG Z J, JIANG Z Y. Ultrafast seawater desalination with covalent organic framework membranes [J]. Nature Sustainability, 2022, 5(6): 518-526.

[39] TAN K T, GHOSH S, WANG Z Y, WEN F X, RODRÍGUEZ-SAN-MIGUEL D, FENG J, HUANG N, WANG W, ZAMORA F, FENG X L, THOMAS A, JIANG D L. Covalent organic frameworks [J/OL]. Nature Reviews Methods Primers, 2023-01-12. https://doi.org/10.1038/s43586-022-00181-z.

[40] HUANG Q T, ZHAO M L, ZOU M Y, LEI Y Y, TANG S K. Guanidinium cationic covalent organic framework nanosheet-based composite anion exchange membranes with enhanced hydroxide conductivity [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7(23): 16152-16160.

[41] LU X L, ZHANG Y, MA X Q, YUAN C L, CHEN Y H, GUO J Y, GAO D H, TU Y C, LIU Q F, WANG J C, WEI Z D. Hydrogen bond network assisted ultrafast ion transport of anion exchange membrane grafting with covalent organic frameworks for hydrogen conversion [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(21): e202503372.

[42] YUAN C L, MA X Q, SHEN Z D, CHEN Y H, LU X L, YUAN W, LI L, WANG J C, WEI Z D. Sandwich-like free-standing covalent organic framework anion exchange membranes for water electrolysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(48): e202513244.

[43] HE X Y, YANG Y, WU H, HE G W, XU Z X, KONG Y, CAO L, SHI B B, ZHANG Z J, TONG S C, JIAO K, ZHU K Y, JIANG Z Y. De novo design of covalent organic framework membranes toward ultrafast anion transport [J]. Advanced Materials, 2020, 32(36): 2001284.

[44] KONG Y, LYU B H, FAN C Y, YANG Y, WANG X Y, SHI B B, JIANG J W, WU H, JIANG Z Y. Manipulation of cationic group density in covalent organic framework membranes for efficient anion transport [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(51): 27984-27992.

[45] GENG K Y, HE T, LIU R Y, DALAPATI S, TAN K T, LI Z P, TAO S S, GONG Y F, JIANG Q H, JIANG D L. Covalent organic frameworks: Design, synthesis, and functions [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(16): 8814-8933.

[46] CAI M, WANG H, YAN Y, CHEN T, LIAN C, XUAN F, ZHANG B. Imine-based covalent organic frameworks with quaternary ammonium groups for enhanced conductivity in anion exchange membranes[J]. Small, 2026, 22(50): e74590.

（责任编辑：王吉晶）