

文章编号: 1008-9357(2026)03-0212-12

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260227001

原位交联阴离子交换膜与离子聚合物的一体化设计及水电解性能

方立达^{1,2}, 赵啸宇^{1,2}, 李汪伯^{1,3}, 徐世爱⁴, 乐舟莹^{1,2}(1. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210; 4. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 阴离子交换膜(AEM)与催化层离子聚合物虽然分子结构相似,但在器件应用中却需考虑膜与离子聚合物对吸水率、气体透过率等的不同要求。此外,离子聚合物的黏性差,导致催化剂易脱落,膜电极寿命短。针对上述问题,本文提出用1,6-二碘己烷与1,2-双(2-碘乙氧基)乙烷分别作为交联剂原位交联阴离子交换膜与离子聚合物。利用交联剂相似的分子结构,提高膜与催化层界面的相容性;同时通过1,2-双(2-碘乙氧基)乙烷的醚键提高离子聚合物的吸水性和透气性,从而提升电极性能。结果表明,交联后膜与离子聚合物在碱性环境下表现出优异的化学与尺寸稳定性。基于交联膜与离子聚合物组装的膜电极在60℃、电流密度1.0 A/cm²下的槽压在1.66 V,并能稳定运行超过800 h,验证了该原位交联与一体化设计在高性能阴离子交换膜电解水中的应用潜力。

关键词: 阴离子交换膜; 电解水; 原位交联; 离子聚合物; 一体化设计

中图分类号: TQ151

文献标志码: A

Integrated Design and Water Electrolysis Performance of *In-situ* Crosslinked Anion Exchange Membranes and Ionomers

FANG Lida^{1,2}, ZHAO Xiaoyu^{1,2}, LI Wangbo^{1,3}, XU Shiai⁴, YUE Zhouying^{1,2}(1. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China; 4. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Anion exchange membranes (AEMs) and ionomers in catalytic layers share similar molecular structures. However, they require distinct properties, such as water uptake and gas permeability, in device applications. Additionally, the poor viscosity of the ionomer leads to catalyst detachment, thereby shortening the lifetime of membrane electrode assembly (MEA). To address these challenges, this study proposes *in-situ* crosslinking of membranes and ionomers using 1,6-

收稿日期: 2026-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(22179140)

作者简介: 方立达(2001—),男,江西九江人,硕士,主要研究方向为聚合物电解质。E-mail: fangld@sari.ac.cn

通信联系人: 徐世爱, E-mail: saxu@ecust.edu.cn; 乐舟莹, E-mail: yuezy@sari.ac.cn

引用格式: 方立达, 赵啸宇, 李汪伯, 徐世爱, 乐舟莹. 原位交联阴离子交换膜与离子聚合物的一体化设计及水电解性能[J]. 功能高分子学报, 2026, 39(3): 212-223.

Citation: FANG Lida, ZHAO Xiaoyu, LI Wangbo, XU Shiai, YUE Zhouying. Integrated Design and Water Electrolysis Performance of *In-situ* Crosslinked Anion Exchange Membranes and Ionomers [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(3): 212-223.

diiodohexane and 1,2-bis(2-iodoethoxy)ethane as crosslinkers. The structural similarity of the crosslinkers enhances the interface compatibility between membrane and catalytic layer. The ethoxy ether bonds in 1,2-bis(2-iodoethoxy)ethane further improve the hydrophilicity and gas permeability of ionomer, boosting the performance of electrode. The crosslinked membranes and ionomers exhibit exceptional chemical and dimensional stability in alkaline environments. MEA assembled with crosslinked AEM and ionomer achieves a low cell voltage of 1.66 V at 1.0 A/cm² and 60 °C with stable operation for over 800 h. These results validate the potential of *in-situ* crosslinking and the integrated design of membrane and ionomer for high-performance AEM water electrolysis.

Key words: anion exchange membrane; water electrolysis; *in-situ* crosslinking; ionomer; integrated design

阴离子交换膜水电解(AEMWE)技术结合了传统碱性水电解使用非贵金属催化剂的低成本优势与质子交换膜水电解的高电流密度特性,被认为是下一代绿氢制备的关键技术之一^[1]。作为AEMWE的核心组件,阴离子交换膜(AEM)的性能直接影响电解槽的效率与寿命^[2]。然而,目前的AEM在实际应用中仍面临严峻的挑战,其中最为突出的问题在于离子传导率与尺寸稳定性之间的博弈效应^[3]。为了获得高电导率,通常需要提高膜的离子交换容量(IEC),但这往往会导致过度的吸水溶胀,进而引发机械强度下降甚至膜破裂,且高含水量的环境加剧了季铵基团的亲核降解,严重限制了器件的运行稳定性^[4]。

为解决上述问题,研究者们提出了侧链工程^[5]、微相分离构建^[6]及交联网络设计^[7]等多种策略。交联技术因能有效抑制聚合物链的过度运动、提高尺寸稳定性而被广泛采用^[8]。在传统的刚性交联网络中,交联点的引入往往以牺牲自由体积和限制离子传输通道为代价,导致电导率大幅下降^[9]。为突破这一局限,研究者从不同维度对交联体系进行了优化:Lu等^[10]以非共价氢键交联替代传统共价交联,通过含羟基双阳离子侧链与柔性共聚物构建高密度氢键网络,实现了高IEC、低溶胀率与刚柔并济的力学性能的协同;Lee等^[11]将自具微孔聚合物(PIM)的高自由体积特性与苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)弹性相分离特征结合,构建的弹性化学交联体系既保证了膜的柔韧性,还借助本征微孔形成了抗水淹的气体脱附通道;Zhang等^[12]则拓展了有机-无机杂化交联体系,以叔胺功能化氧化石墨烯为双功能二维交联剂,用石墨烯的自由基清除特性同步提升了交联网络的抗氧化稳定性。

现有的AEMWE研究多聚焦于膜材料本身的改性^[13],而忽视了膜电极(MEA)组件中催化层阴离子交换聚合物(AEI)与膜之间的界面相容性^[14]。高性能AEM多为全碳主链芳烃类材料,其极高的玻璃化转变温度(T_g)使得膜与催化层难以通过传统热压工艺实现界面链段互缠,极易造成界面接触电阻激增;同时,膜与离子聚合物界面的分子间相互作用不足,离子聚合物过度溶胀,还会引发大电流工况下催化层剥离,大幅缩短器件寿命^[15]。针对这一问题,邵志刚团队^[16]以聚醚醚酮(PEEK)多孔纤维毡为增强基底,采用低 T_g 的季铵化聚苯乙烯(QPS)为功能层制备复合氢氧根交换膜;该设计利用QPS的 T_g 低于100 °C这一特性,使其在热压过程中转变为高弹态,并充分浸润电极孔隙,同时PEEK多孔纤维毡同步提升了膜的机械强度与尺寸稳定性,最终实现膜/阳极剥离强度达23.5 N/mm,较传统高 T_g 体系提升两个数量级,解决了纯水电解体系中膜/催化层界面结合弱、三相边界失效导致的性能与耐久性不足的核心瓶颈。徐铜文团队^[17]受贻贝足黏蛋白水下强黏附特性启发,在聚三联苯哌啶鎓离子聚合物上接枝邻苯二酚基团,将改性离子聚合物同时作为AEM与催化层黏结剂,借助邻苯二酚与催化剂的多重配位与黏附作用,协同强化了膜/催化层的界面黏合性与离子聚合物/催化剂的界面相容性,实现了三相边界结构的高效优化。

开发一种既能兼顾高离子电导率与优异稳定性,又能实现膜与离子聚合物界面协同的材料体系尤为重要。本研究提出了一种基于柔性交联剂的原位交联策略,在构建稳固的三维网络以抑制溶胀的同时,利用柔性链段的运动能力以及醚键诱导亲疏水微相分离,从而保留高效的离子传输通道。同时,利用相似的交联结构实现AEM与AEI的一体化设计,消除界面物理化学性质的差异,降低界面阻抗。本研究依据这一设计理念,制备了基于原位交联的AEM及同质AEI,并系统探究了交联剂结构对AEM及同质AEI的微观形态、理化性能及电化学稳定性的影响规律。构建一体化的膜电极体系旨在阐明该策略在提升AEMWE性能及寿命中的作用机制,为高性能AEMWE关键材料的结构设计与工程应用提供理论依据与技术支持。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

聚(对三联苯-三蝶烯-甲基哌啶酮)(PTrip, 三蝶烯摩尔分数 15%, 自制)、1,6-二碘己烷(HD)、1,2-双(2-碘乙氧基)乙烷(HBO)、碘甲烷(CH_3I)、碳酸钾(K_2CO_3)、二甲基亚砜(DMSO)、乙酸乙酯(EA)、氢氧化钾(KOH): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 商业催化剂 Pt/C: Pt 质量分数为 40%, Johnson Matthey 公司; IrO_2 催化剂: 宁波中科科创新能源科技有限公司; NiFe_2O_4 催化剂: 自制; 去离子水由实验室纯水机制备。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱仪(^1H -NMR, 德国 Bruker 公司 AVANCE III 400 型): 以 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Nicolet 公司 iS10 型): 测试范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司 1515 型): 以 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)为流动相; 场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国 ZEISS Sigma 300): 用于观察膜的微观形貌; 原子力显微镜(AFM, 美国 Bruker 公司 Dimension Icon 型): 用轻敲模式(Tapping mode)表征微相分离结构; 热重分析仪(TGA, 德国 NETZSCH 公司 TG 209 F1 型): 氮气气氛, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试范围 $50\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$; 电子万能试验机(深圳新三思公司 CMT-2502 型): 拉伸速率 $5\text{ mm}/\text{min}$; X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Fisher 公司 ESCALAB 250 Xi 型); 电化学工作站(美国 Gamry 电化学仪器公司): 采用四电极交流阻抗法测试离子电导率(σ); 接触角/表面张力测量仪(昆山晟鼎 SDC 350 KS)。

1.3 实验步骤

1.3.1 交联聚合物的合成 采用 Menshutkin 反应进行季铵化与交联。在 200 mL 圆底烧瓶中加入 2.0 g PTrip、0.8 g K_2CO_3 和 60 mL DMSO, 搅拌 30 min 使其溶解分散。将反应瓶用铝箔包裹避光, 置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中, 加入 0.5 mL CH_3I 和 0.25 mL HD。反应 24 h 后, 滤除凝胶状不溶物, 将滤液倒入 500 mL 乙酸乙酯中使其沉淀。产物用乙酸乙酯洗涤 2 h, 随后用去离子水反复洗涤至中性以去除残留的 K_2CO_3 。所得固体在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 24 h, 得到 HD 交联产物, 命名为 HD-PTrip。HBO 交联产物 HBO-PTrip 的步骤同上, 仅将交联剂替换为 HBO。HD-PTrip 与 HBO-PTrip 的合成路线如图 1 所示。

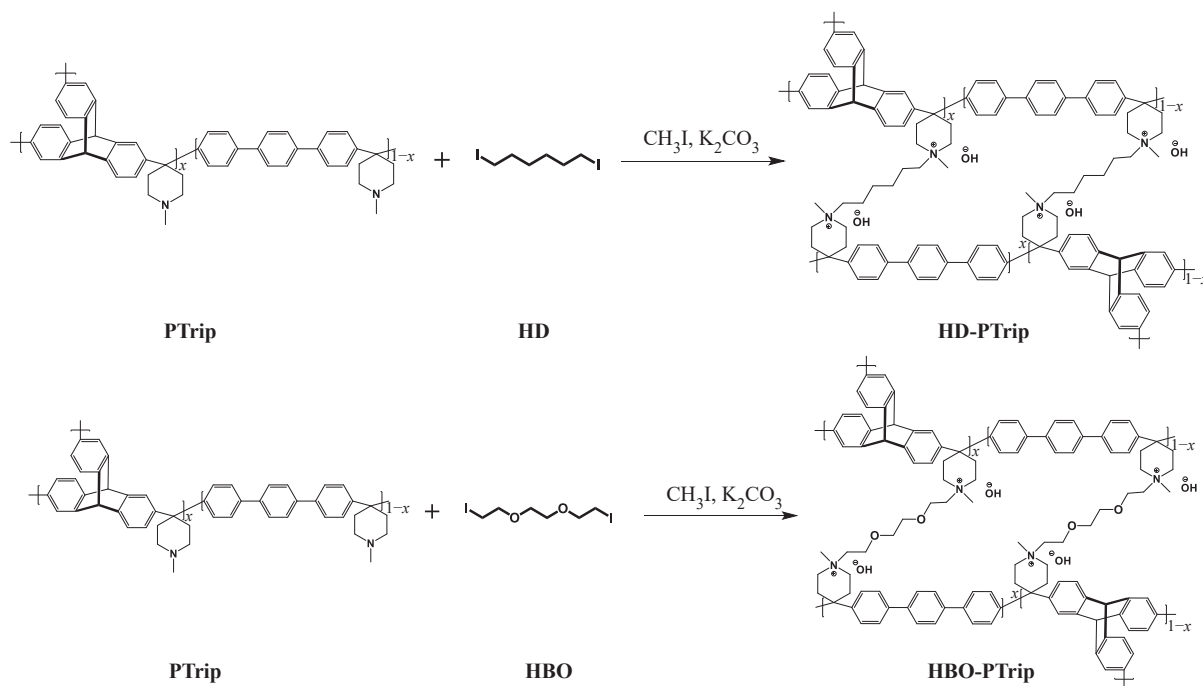


图 1 HD-PTrip 和 HBO-PTrip 的合成路线
Fig. 1 Synthetic routes of HD-PTrip and HBO-PTrip

1.3.2 AEM 的制备 采用溶液浇铸法制备 AEM: 取 1.0 g 干燥后的聚合物(HD-PTrip 或 HBO-PTrip)溶解于 19.0 g DMSO 中, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌溶解并冷却静置脱气 30 min, 得到聚合物的 DMSO 溶液。将此溶液流延至

洁净玻璃板上,于鼓风干燥箱中 60 ℃ 干燥 12 h 成膜。将所得膜浸泡在 1 mol/L KOH 溶液中 72 h,从而将膜中的 I⁻ 完全交换为 OH⁻,最后用去离子水清洗并保存备用。

1.3.3 AEI 分散液的制备 在上述脱气后聚合物的 DMSO 溶液中额外加入质量分数为 1% 的交联剂(HD 或 HBO),充分搅拌 12 h,作为原位交联型 AEI 分散液。

1.3.4 MEA 的组装 阴极催化剂为 Pt/C,阳极催化剂为 IrO₂(或 NiFe₂O₄)。将催化剂粉末与自制 AEI 分散液混合,超声分散制成均匀浆料。采用喷涂法将浆料涂覆于膜两侧或气体扩散层上,阴极 Pt 载量控制在 0.5 mg/cm²,阳极 IrO₂(或 NiFe₂O₄)载量控制在 1.5 mg/cm²。将组装好的 MEA 置于测试夹具中,有效面积为 4.0 cm²。以 1 mol/L KOH 溶液为进料,在 60 ℃ 下进行极化曲线及稳定性测试(电流密度 1.0 A/cm²)。

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构表征

PTrip、HD-PTrip 与 HBO-PTrip 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。所有的阴离子交换聚电解质(APE)均在 3 500 cm⁻¹ 附近呈现出宽吸收峰,这归因于 APE 内被阳离子基团吸收的结合水中 O—H 的伸缩振动。1 450~1 700 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于聚合物主链的芳香骨架振动。3 028 cm⁻¹ 与 2 950 cm⁻¹ 处的特征吸收峰对应哌啶基团及烷基链中—CH₂—的伸缩振动。930 cm⁻¹ 处的吸收峰对应季铵基团中 C—N⁺振动。此外,交联的 APE(HD-PTrip 与 HBO-PTrip)相较于未交联的 PTrip,在 2 818、2 768 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,这归属于长链交联剂中亚甲基的 C—H 伸缩振动,证实了 HD 和 HBO 已成功接枝到聚合物骨架上^[18]。此外,HBO-PTrip 在 1 117 cm⁻¹ 处出现了明显的新特征峰,对应于 HBO 中乙二醇醚链段的 C—O—C 伸缩振动,进一步确认了 HBO 结构的引入。

溶解度测试进一步验证了交联网络的形成。如图 3 所示,未交联的聚合物可完全溶解于 DMSO 中,而 HD-PTrip 和 HBO-PTrip 经过 60 ℃、1 mol/L KOH 溶液处理后,在 DMSO 中仅发生溶胀而不再溶解,呈现典型的凝胶状态。这种显著的耐溶剂性表明聚合物链间构建了稳固的三维交联网络,这对于维持膜在强碱环境下的尺寸稳定性至关重要。

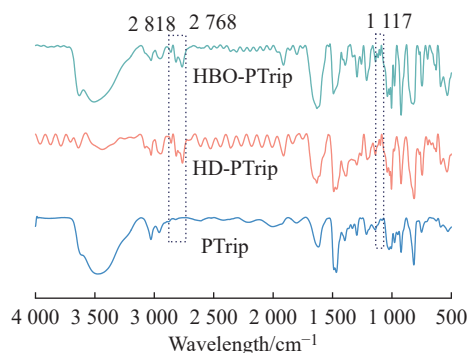


图2 PTrip、HD-PTrip 与 HBO-PTrip 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PTrip, HD-PTrip and HBO-PTrip

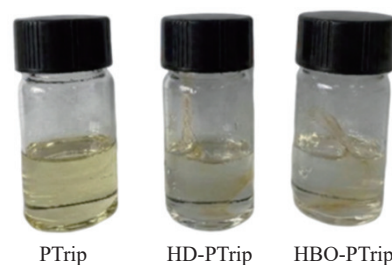


图3 PTrip、HD-PTrip 与 HBO-PTrip 在 DMSO 中浸泡 24 h 后的照片

Fig. 3 Photographs of PTrip, HD-PTrip and HBO-PTrip after dissolution in DMSO for 24 h

2.2 APE 的吸水率、溶胀率与离子电导率

原位交联策略对膜材料的尺寸稳定性与水传输行为具有双重调控作用^[19]:一方面,柔性交联剂将聚合物主链共价连接,构建了稳固的三维网络结构,这种交联网络有效固定了聚合物链的空间构象,增加了分子链段运动的能垒,从而在宏观上显著抑制了膜材料吸水后的过度延展与滑移,避免了因“无限溶胀”导致的结构崩塌^[20];另一方面,不同于传统的刚性致密交联,柔性极性交联剂的引入在膜中起到了“储水库”的作用,在限制宏观体积膨胀的同时,允许水分子在微观孔道内富集。这一“吸水-溶胀解耦”效应在实验数据中得到了验证^[21]。如表 1 所示,相较于未交联的 PTrip, HD-PTrip 和 HBO-PTrip 的溶胀率(Swelling ratio)分别降低至 14.3% 和 11.9%,表现出优异的尺寸稳定性。与此同时,得益于交联剂构建的微观储水结构及连续的水合网络,两者的吸水率(Water uptake)反而分别大幅提升至 60.2% 和 84.4%。

交联结构的引入降低了膜的 OH⁻电导率,引入疏水 HD 交联的 HD-PTrip 的 OH⁻电导率降至 75.47 mS/cm。

表 1 PTrip、HD-PTrip 与 HBO-PTrip 的吸水率、溶胀率与 OH⁻电导率Table 1 Water uptake, swelling ratio and OH⁻ conductivity of PTrip, HD-PTrip and HBO-PTrip

APE	IEC/(mmol·g ⁻¹)	Water uptake ¹⁾ /%	Swelling ratio ²⁾ /%	$\sigma^{2)}/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$
PTrip	2.75±0.05	21.8±1.2	20.0±0.3	153.4±6.2
HD-PTrip	2.73±0.02	60.2±2.3	14.3±0.4	75.47±3.1
HBO-PTrip	2.74±0.03	84.4±4.8	11.9±0.6	107.17±4.1

All membranes were tested in the fully hydrated OH⁻ form; 1) 25 °C; 2) 60 °C

相比之下,引入亲水 HBO 交联剂的 HBO-PTrip 则展现出较高的离子电导率(107.17 mS/cm)。这主要归因于 HBO 链段中极性醚键的引入,同时提高了 Grotthuss 和 Vehicle 型离子传导效率^[22]。一方面,密集极性位点构建了连续的电荷分布网络,通过静电相互作用稳定了 OH⁻迁移过程中的过渡态,为 OH⁻的跳跃传输提供了低能垒路径^[23];另一方面,HBO 交联膜极高的吸水率(84.4%)为离子传输提供了充足的水分子载体。丰富的水环境不仅促进了 OH⁻溶剂化壳层的形成,还有效削弱了阳离子基团对 OH⁻的静电束缚,使得 OH⁻更易随水分子的定向扩散而快速迁移^[24]。

2.3 APE 形貌表征

膜材料内部的微观形貌直接决定了离子传输通道的连通性^[25]。在轻敲模式下,采用 AFM 对膜表面形貌进行了观察,结果如图 4 所示,相图中亮色区域归属于疏水的刚性聚合物骨架,而暗色区域则对应于吸水后膨胀的亲水离子团簇。HD-PTrip 与 HBO-PTrip 均呈现出清晰且均匀的微相分离结构。然而,两者在离子通道的连通性上表现出显著差异。对于 HD-PTrip(图 4(a)),由于 HD 交联剂的长烷基链具有疏水性,诱导离子团簇倾向于收缩成相对孤

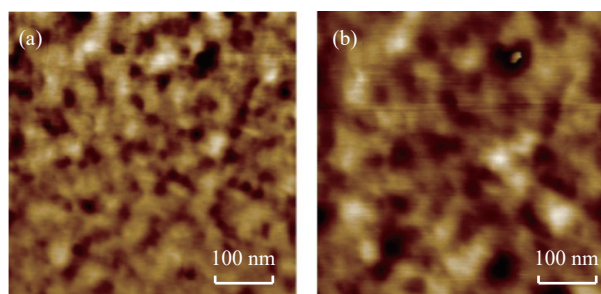


图 4 (a) HD-PTrip 与 (b) HBO-PTrip 的 AFM 图像

Fig. 4 AFM images of (a) HD-PTrip and (b) HBO-PTrip

立的球状域,导致离子传输路径较为曲折。相比之下,引入亲水性 HBO 的 HBO-PTrip 展现出了更宽、更连续的暗色通道网络(图 4(b))。这是因为 HBO 分子中的醚键改善了交联网络与水分子的相容性,诱导分散的离子团簇相互融合与桥接,构建了联通的离子传输通道^[26]。这种形貌上的优势,与前文所述 HBO-PTrip 具有更高的离子电导率相吻合,证实了亲水交联剂在优化传输通道结构方面的关键作用。

2.4 APE 的热稳定性与力学性能

AEMWE 通常在 60~80 °C 下运行,且 MEA 在组装过程中需承受 1 MPa 以上的紧固压力。因此,优异的热稳定性与机械强度是 AEM 和 AEI 实际应用的前提条件^[27]。采用热重分析法评价了交联前后 APEs 的热稳定性,结果如图 5 所示。所有聚合物膜在 250 °C 以前均未出现明显的质量损失,表现出优异的热稳定性。

力学性能是决定膜材料加工性能及抗蠕变能力的关键指标^[26]。图 6 展示了在常温、常压下各膜样品的

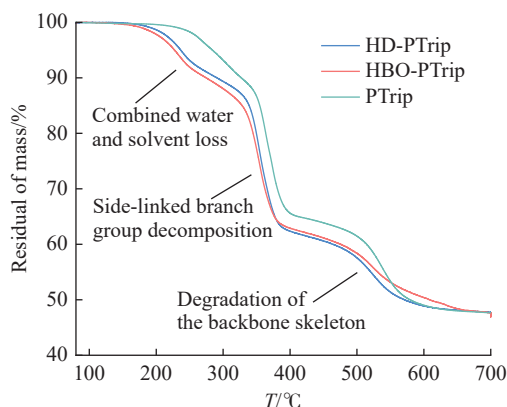


图 5 PTrip、HD-PTrip 与 HBO-PTrip 的热重曲线

Fig. 5 TGA curves of PTrip, HD-PTrip and HBO-PTrip

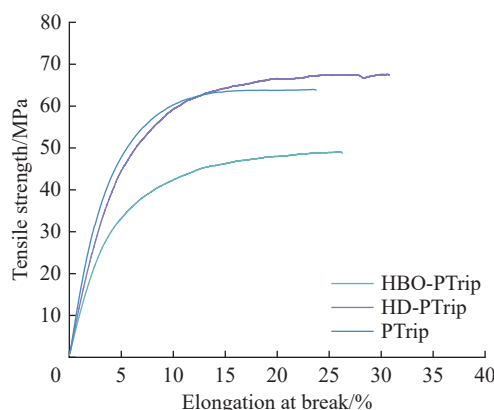


图 6 PTrip、HD-PTrip 与 HBO-PTrip 的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of PTrip, HD-PTrip and HBO-PTrip

应力-应变曲线。相比于未交联的 PTrip(拉伸强度为 63.8 MPa, 断裂伸长率为 23.7%), HD-PTrip 的拉伸强度 (67.5 MPa) 略有提升, 断裂伸长率增加至 30.8%。这主要归因于 HD 交联剂在聚合物链间构建了 3D 化学交联网络。相反, HBO-PTrip 的拉伸强度下降至 48.9 MPa。这一现象可归因于“水增塑效应”^[28]。综合考虑, HD-PTrip 在机械强度方面展现出更优异的 AEMs 应用潜力。

2.5 APE 的碱稳定性

APE 在碱性环境下的长期化学稳定性是影响 AEMWE 使用寿命的核心指标^[29]。本研究通过 ¹H-NMR 定性追踪了聚合物骨架及官能团在老化过程中的变化。如图 7 所示, 将 HD-PTrip 和 HBO-PTrip 置于 60 °C、1 mol/L KOH 溶液中浸泡 1500 h 后, 其谱图特征与老化前保持高度一致, 未观察到代表季铵基团降解或聚合物骨架断裂的新特征峰。这初步表明交联结构提高了聚合物的碱稳定性^[30]。

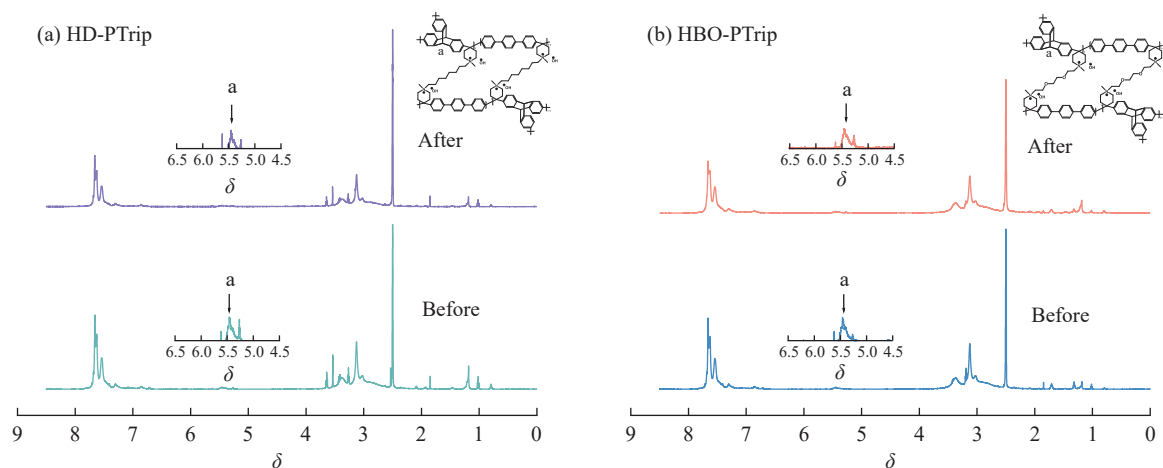


图 7 (a) HD-PTrip 与 (b) HBO-PTrip 在 60 °C、1 mol/L KOH 溶液中浸泡 1500 h 前后的 ¹H-NMR 谱图

Fig. 7 ¹H-NMR spectra of (a) HD-PTrip and (b) HBO-PTrip before and after immersion in 1 mol/L KOH solution at 60 °C for 1500 h

为了进一步量化阳离子基团的降解程度, 采用 X 射线光电子能谱技术对老化前后膜表面 N 元素的化学环境进行了深入分析(图 8)。所有能谱均对 C1s 主峰进行荷电校正(PTrip 校正值为 284.8 eV, HD-PTrip 校正值为 284.8 eV)(图 8(a, c))。老化后未交联的 PTrip 的 N1s 谱图(图 8(b))经分峰拟合后显示出两个明显的信号峰: 位于 402.56 eV 的峰对应于活性季铵盐基团(NR₄⁺), 而位于 399.32 eV 的峰则对应于降解产物(如吡啶型氮或叔胺)。通过计算可知, 其活性季铵基团的保留率仅为 77.77%, 表明阳离子基团发生了明显的亲核降解。相比之下, 引入疏水交联剂交联的 HD-PTrip 展现出良好的碱稳定性(图 8(d))。在相同的拟合条件下, 其 N1s 谱图中代表活性季铵盐形式(NR₄⁺, 402.75 eV)的峰面积占比高达 91.21%, 仅有极少量的氮转化为低价态形式(399.91 eV)。这一显著的对比差异有力地证明了“原位交联”策略的有效性: HD 和 HBO 通过化学交联提高了膜的碱稳定性^[31]。

2.6 APEs 的自由体积与气体透过率

在 AEMWE 应用中, 膜材料必须具备优异的气体阻隔性能, 以防止阴极产生的 H₂ 穿透至阳极与 O₂ 混合, 从而确保器件运行的安全性和法拉第效率^[32]。聚合物的自由体积(Free volume)是影响气体扩散行为的关键参数^[33]。通过正电子湮灭寿命谱(PALS)计算了各样品的自由体积分数(FFV)及平均孔径, 结果如图 9 所示。当引入链段较短且疏水的 HD 作为交联剂时, HD-PTrip 的交联网络最为致密, 其 FFV 显著降低至 5.94%, 甚至低于刚性主链 PTrip 的 7.08%。这种致密的物理结构构筑了高效的气体阻隔屏障, 使其在 10⁵ Pa 下的氧气渗透率降至 18.85×10³ cm³/(m²·d)(图 10)。值得注意的是, 尽管 FFV 大幅降低, 但 HD-PTrip 的 OH⁻电导率 (75.47 mS/cm) 仍然维持良好的水平。这归因于三蝶烯独特的刚性支化结构与交联剂诱导的微相分离产生了“分子筛分效应”: 致密的交联网络有效截留了流体动力学半径较大的 O₂ 分子, 同时通过连续的离子簇通道保障了较小的 OH⁻的快速传输^[34]。因此, 高阻隔性的 HD-PTrip 适合用作 AEMWE 中的膜材料。

相比之下, 当引入链段更长且含有亲水醚键的 HBO 作为交联剂时, 聚合物链的堆积密度降低。如图 9 所示, HBO-PTrip 的 FFV 回升至 8.48%, 导致其氧气渗透率略微增加至 24.21×10³ cm³/(m²·d)。这种相对疏松且亲水的孔道结构更有利于水分子的保持与离子的迁移^[35], 使其 OH⁻电导率达到 107.17 mS/cm。

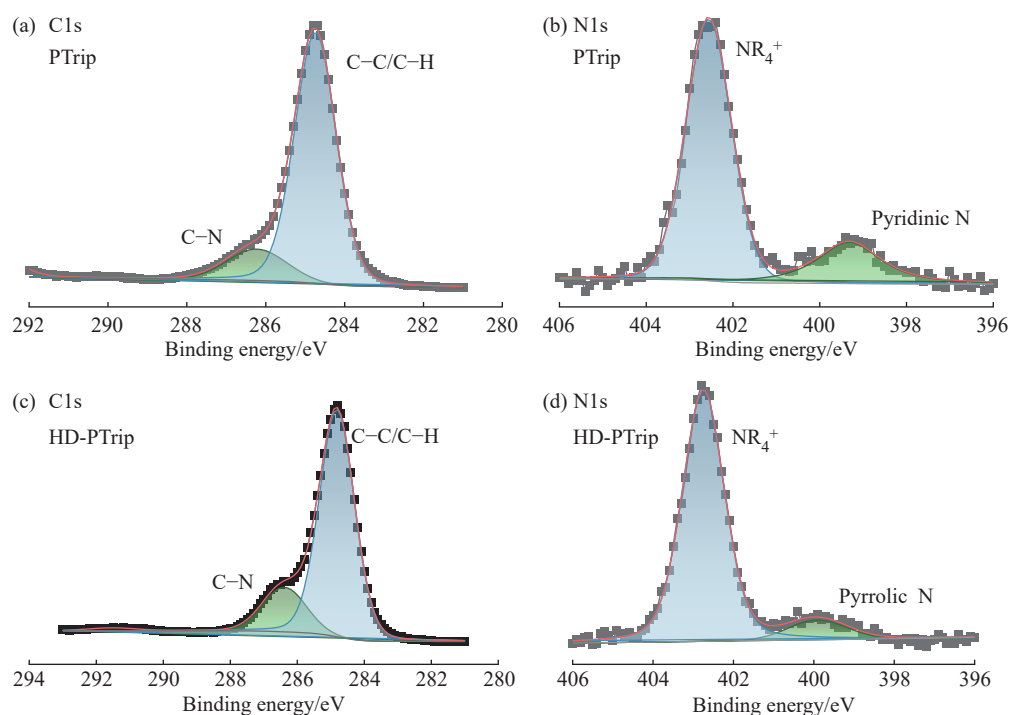


图 8 (a, b)PTrip 与(c, d)HD-PTrip 的 XPS 图

Fig. 8 XPS spectra of (a, b) PTrip and (c, d) HD-PTrip

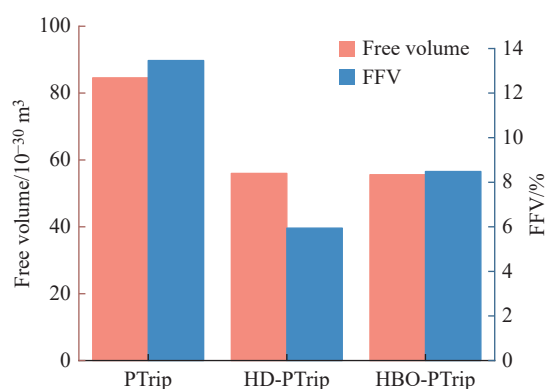


图 9 PTrip、HD-PTrip 与 HBO-PTrip 的自由体积及自由体积分数

Fig. 9 Free volume and fraction of free volume of PTrip, HD-PTrip and HBO-PTrip

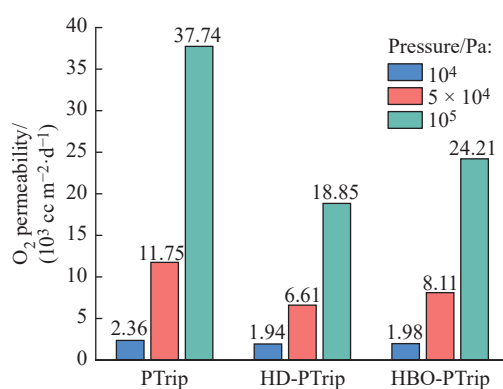


图 10 在不同压力下测得的 PTrip、HD-PTrip 与 HBO-PTrip 的氧气渗透率(相对湿度 RH: 100%)

Fig. 10 Oxygen permeability of PTrip, HD-PTrip and HBO-PTrip under different pressures (RH: 100%)

综上所述,交联剂的性质(链长、亲疏水性)精确调控了聚合物的自由体积分布与孔道结构,实现了对水/气/离子传输特性的定制化设计:HD 交联型聚合物更适合作为高阻隔 AEM,而 HBO 交联型聚合物凭借高 OH⁻传导性更适合作为催化层中的 AEI,这为后续一体化膜电极的构建提供了理论依据。

2.7 AEMWE 性能

AEMWE 性能不仅取决于膜材料本身的离子传导率,更依赖于膜与催化层 AEI 之间的界面匹配性^[36]。基于前文的结构-性能分析,AEM 需要致密的交联结构以阻隔气体渗透(如 HD-PTrip),而 AEI 则需要高吸水率和高离子传导率以构建高效的三相界面(如 HBO-PTrip)^[37]。为了验证这一“功能分工与一体化设计”策略的有效性^[38],本研究构建了 3 种不同的 MEA 进行对比。其中,膜与离子聚合物均采用 HD-PTrip 的 MEA 命名为 MEA-HD;膜与离子聚合物均采用 HBO-PTrip 的 MEA 命名为 MEA-HBO;HD-PTrip 作为膜、HBO-PTrip 作为离子聚合物构筑的 MEA 命名为 MEA-HDHBO。

为了评估交联剂结构对真实电极界面润湿性的影响,对组装后的膜电极催化层表面进行了水接触角测试(图 11)。采用 HD 作为离子聚合物的 MEA-HD 催化层表面展现出极强的疏水性(水接触角高达 123.8°),

这归因于 HD 长链烷基的低表面能; MEA-HDHBO 催化层表面的水接触角显著降低至 54.5° 。接触角数据所显示的 HD 与 HBO 的亲疏水性差异充分证实了 HBO 交联离子聚合物能够显著改善催化层的亲水润湿性,进而为大电流密度的电解水过程提供充沛的三相界面水合网络。

采用 IrO_2 作为阳极催化剂(载量 1.5 mg/cm^2), Pt/C 作为阴极催化剂(载量 0.5 mg/cm^2)构筑的 MEA 极化曲线如图 12 所示。在 60°C 、 1 mol/L KOH 溶液进料条件下, MEA-HDHBO 的槽压(1.66 V)显著低于单一组分的 MEA-HD 和 MEA-HBO(图 12(a))。当电流密度设为 1.0 A/cm^2 、KOH 溶液的浓度降至 0.5 mol/L 时, MEA-HDHBO 的槽压仅升至 1.72 V (图 12(b))。单一 HD-PTrip 构筑的 MEA-HD 受限于疏水交联导致催化层离子聚合物电导率低以及亲水润湿性不足,催化层三相界面传质阻力较大。对于 MEA-HBO 来说,虽然离子聚合物的 OH $^-$ 传导性能佳,但其高自由体积的亲水网络严重削弱了隔膜的气体阻隔能力,大电流下易引发跨膜传输,从而导致槽压升高。MEA-HDHBO 则通过“同构交联”完美实现了功能分工,用致密高阻隔的 HD 作为隔膜、亲水高导电的 HBO 作为离子聚合物,在降低界面阻抗的同时,实现了离子传导与器件安全性的最优平衡。

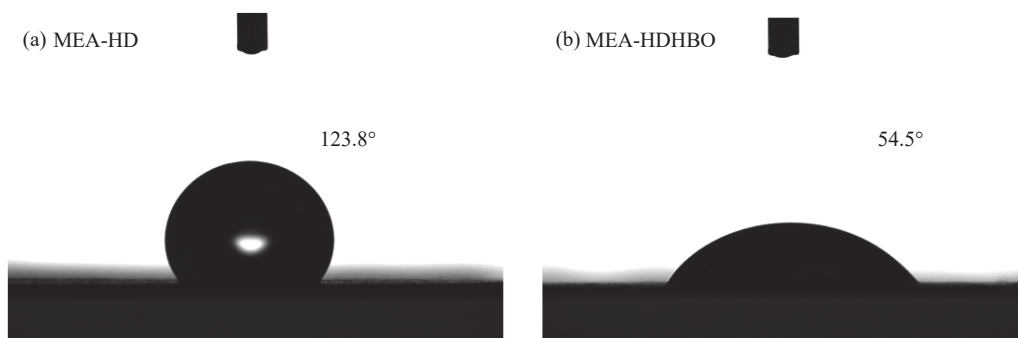


图 11 不同离子聚合物构筑的膜电极(催化层)表面的水接触角测试

Fig. 11 Water contact angle tests on the surfaces of membrane electrode assemblies (catalyst layers) constructed with different ionomers

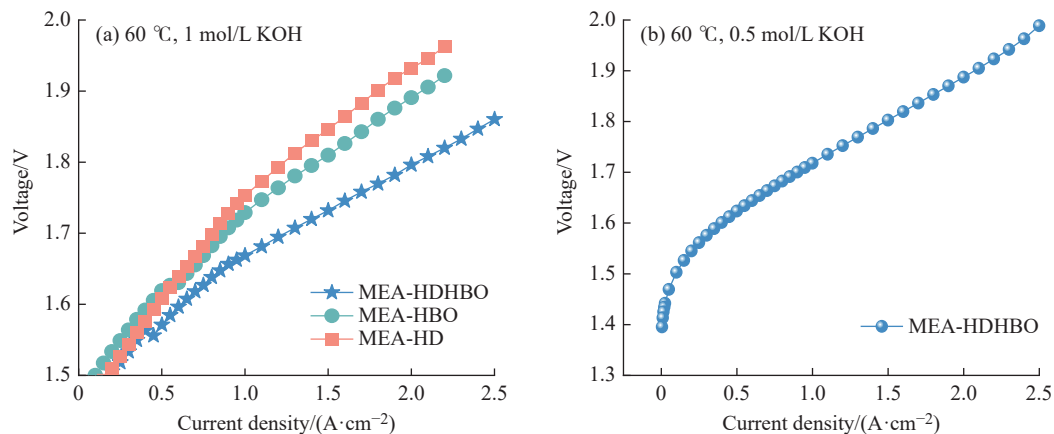


图 12 MEA-HD、MEA-HBO 与 MEA-HDHBO 的极化曲线

Fig. 12 Polarization curves of MEA-HD, MEA-HBO and MEA-HDHBO

通过等效电路拟合获取了欧姆电阻(R_0)(包括膜本体电阻与界面接触电阻)以及反映三相界面反应动力学的电荷转移电阻(R_{ct})。MEA-HD 与 MEA-HDHBO 在 60°C 、 1 mol/L KOH 溶液工况下的原位电化学交流阻抗谱如图 13 所示,插图为等效电路图(其中 R_{mt} 为传质电阻)。尽管 MEA-HDHBO 中膜与离子聚合物采用不同结构交联剂交联,但由于采用了相同聚合物主链与结构相似的交联剂,最大程度消除了传统异质界面的热力学不相容性,MEA-HDHBO 的 R_0 ($101.2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)比 MEA-HD 的 R_0 小 $1.8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,这是因为催化层离子聚合物 HBO-PTrip 的 OH $^-$ 电导率更高,降低了催化层内及催化层与膜的 OH $^-$ 传输阻力。得益于 HBO 离子聚合物内醚键诱导的优异离子传导能力与水合网络,MEA-HDHBO 的 R_{ct} 为 $51 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,略低于 MEA-HD ($55 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)。交联剂 HBO 的高吸水性和高 OH $^-$ 传导性为催化位点提供了更连续、高效的 OH $^-$ 传输网络,从而降低了 MEA-HDHBO 的 R_{ct} 。

MEA 运行稳定性是评估 AEMWE 工业化潜力的关键^[39]。为了验证 MEA-HDHBO 在工况下的寿命, 采用非贵金属 NiFe_2O_4 (载量 1.5 mg/cm^2) 替代 IrO_2 作为阳极, 进行组装, 并在 60°C 、 1 mol/L KOH 溶液、电流密度为 1.0 A/cm^2 恒电流下进行了寿命测试。如图 14 所示, 该膜电极表现出良好的运行稳定性, 连续运行超过 800 h 未发生短路或明显失效, 其电压衰减率为 0.35 mV/h (黄色和红色箭头处的槽压波动分别由更换电解液启停和长时启停引起)。为了进一步评估 MEA-HDHBO 的实际工程潜力, 将其核心性能与近期前沿文献进行了横向对比。Lee 团队^[40] 开发的聚芳基共聚物膜, 在优化的电极条件下实现了 $17 \text{ A/cm}^2 @ 2.0 \text{ V}$ 的创纪录电流密度, 并实现了长达 2000 h 的耐久性; Boettcher 团队^[41] 针对极具挑战的纯水进料工况设计了 CoO_x 自支撑阳极, 在 1 A/cm^2 下将槽压大幅降低了约 200 mV, 且降解率仅为 8 mV/h ; 徐铜文团队^[42] 则通过在交联离子聚合物网络中共价锚定 NiFe 催化剂, 解决了纯水 AEMWE 中的催化层剥离难题, 器件在 1 A/cm^2 下稳定运行超 1800 h 且衰减率低至 0.03 mV/h 。在此背景下, 本研究另辟蹊径, 依托“同构交联与功能分工”的设计策略, 在采用非贵金属催化剂 NiFe_2O_4 条件下, MEA 实现了长达 800 h 的稳定运行。但从“膜/离子聚合物定制化”视角出发, 本文所获得的 MEA 综合性能显著优于多数采用非贵金属催化体系的文献报道^[43,44]。

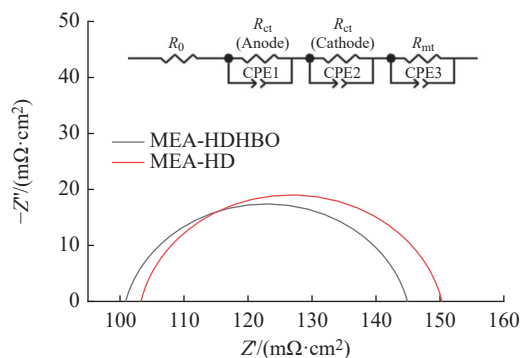


图 13 MEA-HD 与 MEA-HDHBO 在 60°C 、 1 mol/L KOH 溶液中的原位电化学交流阻抗谱

Fig. 13 *In-situ* electrochemical impedance spectroscopy of MEA-HD and MEA-HDHBO measured at 60°C in 1 mol/L KOH solution

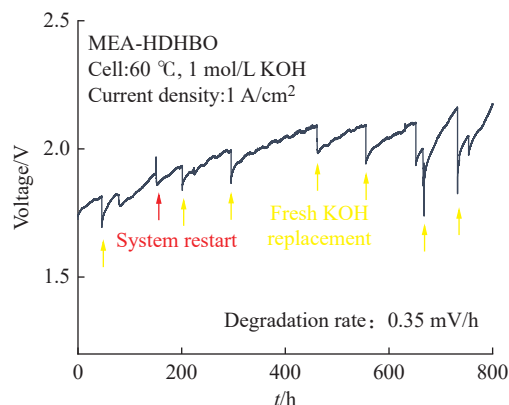


图 14 MEA-HDHBO 的稳定性测试曲线

Fig. 14 Stability test curves of MEA-HDHBO

为了进一步探明原位交联策略对膜电极界面机械稳定性的增强机制, 对稳定性测试前后的 MEA 中膜与催化层的界面进行了形貌分析。在传统 AEMWE 中, 催化层离子聚合物在大电流下极易因过度溶胀或剧烈产气引发界面应力失衡, 导致催化层大规模脱落。如图 15 所示, 采用同构交联设计组装的 MEA-HDHBO 的膜与催化层界面在测试前后未表现出明显的形貌变化, 而隔膜因长期水合产生了一定的纹理。这一直观的形貌证实: 利用结构相似的双端碘代交联剂进行原位交联, 不仅从分子尺度上消除了膜与离子聚合物的热力学不相容性, 且离子聚合物 HBO-PTrip“高吸水、低溶胀”的解耦特性成功化解了催化层内部的结构膨胀应力, 从器件工程层面解决了大电流密度下界面机械失效的难题。

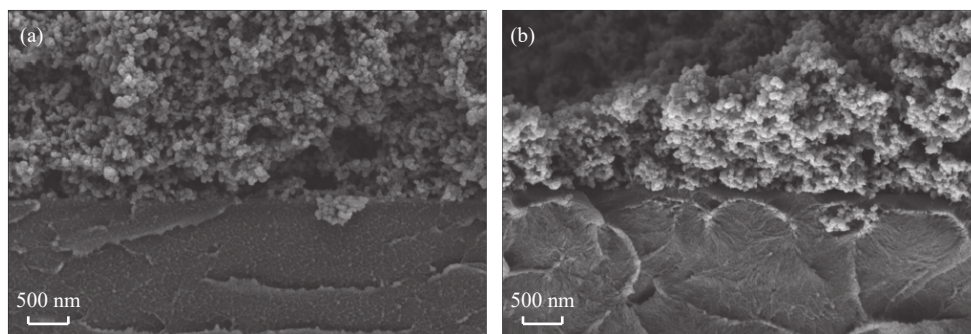


图 15 MEA-HDHBO 稳定性测试(a)前、(b)后的截面 SEM 形貌

Fig. 15 Cross-sectional SEM images of MEA-HDHBO (a) before and (b) after the stability test

3 结 论

(1)兼顾 AEM 与 AEI 的定制化与一体化设计,利用结构相似的双端卤代烃 HD 与 HBO 作为交联剂,原位交联膜和离子聚合物。交联后,聚合物的碱稳定性明显提高,在 60 ℃、1 mol/L KOH 溶液中浸泡 1500 h 后未发生阳离子基团裂解。

(2)使用疏水短链 HD 作为交联剂后,聚合物的自由体积分数下降,HD-PTrip 膜表现出优异的气体阻隔性和机械强度,适合作为 AEM。采用亲水长链 HBO 作为交联剂,HBO-PTrip 的亲疏水微相分离程度更显著,其 OH⁻电导率达 107.17 mS/cm(60 ℃)。

(3)利用 HD-PTrip 作为 AEM、HBO-PTrip 作为 AEI 制备的膜电极 MEA-HDHBO 在 60 ℃、1 mol/L KOH 溶液及电流密度 1.0 A/cm² 条件下槽压低至 1.66 V,并实现了 800 h 的长时稳定运行,证明膜与离子聚合物一体化设计及定制化设计在高性能 AEMWE 中的应用价值。

参考文献:

- [1] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. Hydrogen production for energy: An overview [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 3847-3869.
- [2] LI J, LIU C, GE J, XING W, ZHU J. Challenges and strategies of anion exchange membranes in hydrogen-electricity energy conversion devices [J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2023, 29(26): e202203173.
- [3] ABBASI R, SETZLER B P, LIN S, WANG J, ZHAO Y, XU H, PIVOVAR B, TIAN B, CHEN X, WU G, YAN Y. A roadmap to low-cost hydrogen with hydroxide exchange membrane electrolyzers [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1805876.
- [4] 乐舟莹, 蔡洋奔, 徐世爱. 离子交联磺化聚(酞亚胺-苯并咪唑)质子交换膜的制备及性能 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 42(4): 478-483.
YUE Z Y, CAI Y B, XU S A. Synthesis and properties of sulfonated poly(imide-benzimidazole)s proton exchange membranes [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2016, 42(4): 478-483.
- [5] ZHANG Z, ZHAO S, LIAO Y, LI Y, LIU B, XIAO Z, YOU Z, TIAN T, ZHANG L, CHAN S H, TANG H. Side-chain sterically induced directional units construct stable and continuous ion transport channels for anion exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 729: 124191.
- [6] 房梓榆, 刘莹莹, 陆陈宝, 朱金辉, 柯长春, 庄小东. 超支化茈基聚芳基嘧啶阴离子交换膜及其碱性电解水应用 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(4): 277-286.
FANG Z Y, LIU Y Y, LU C B, ZHU J H, KE C C, ZHUANG X D. Hyperbranched pyrenyl poly(aryl-piperidinium)anion-exchange membrane and its application in alkaline water electrolysis [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(4): 277-286.
- [7] HOU J, YANG M. Green hydrogen production by water electrolysis[M]. Boca Raton: CRC Press, 2024.
- [8] HAGER L, MARON T, THANH T N, STONAWSKI J, HUTZLER A, BÖHM T, STRASSER P, THIELE S, KERRES J. Polynorbornene copolymers combining flexible ether side chains and rigid hydrophobic segments for AEMWE [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(11): 8059-8074.
- [9] MULK W U, AZIZ A R A, ISMAEL M A, GHOTO A A, ALI S A, YOUNAS M, GALLUCCI F. Electrochemical hydrogen production through anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE): Recent progress and associated challenges in hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 94: 1174-1211.
- [10] LU Y, FAN H, DENG C, WANG M, WANG J, FENG Z, LIU Y, ZHOU X, LIN B, HAN J. Hydrogen bonding dominated anion-exchange membranes based on flexible and rigid backbones [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(19): 12037-12048.
- [11] LEE Y, MIN K, CHOI J, CHOI G, KIM H, KIM T H. Development of highly conductive anion exchange membranes based on crosslinked PIM-SEBS with high free volume [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(45): 25008-25019.
- [12] ZHANG D, XU S, WAN R, YANG Y, HE R. Functionalized graphene oxide cross-linked poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)-based anion exchange membranes with superior ionic conductivity [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 517: 230720.
- [13] LI L, LIN C, MA X, MA Y, ZHU A, XIE Z, ZHANG Q. Rational design of membrane electrode assembly for durable anion exchange

- membrane water electrolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508: 160916.
- [14] FAID A Y, XIE L, BARNETT A O, SELAND F, KIRK D, SUNDE S. Effect of anion exchange ionomer content on electrode performance in AEM water electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(53): 28272-28284.
- [15] BABU C S, LIM C. Theory of ionic hydration: Insights from molecular dynamics simulations and experiment [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(37): 7958-7968.
- [16] LIU X, CHI J, ZHAO Y, HUANG R, ZHANG H, FU J, REN Z, HAN Y, WEI T, SONG W, YU H, SHAO Z G. Achieving 2400+ hours pure water-fed electrolysis via hydroxide exchange membrane-electrodes interface engineering [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(43): e03388.
- [17] YU W, XU Y, LIU Z, LUO F, SUN X, LI X, DUAN F, LIANG X, WU L, XU T W. Bioadhesive-inspired ionomer for membrane electrode assembly interface reinforcement in fuel cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(32): 22590-22599.
- [18] JI W, GE X, AFSAR N U, ZHAO Z, WU B, SONG W, HE Y, GE L, XU T. *In-situ* crosslinked AEMs with self-assembled nanostructure for acid recovery [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116927.
- [19] LIU G, WANG A, JI W, ZHANG F, WU J, ZHANG T, TANG H, ZHANG H. *In-situ* crosslinked, side chain polybenzimidazole-based anion exchange membranes for alkaline direct methanol fuel cells [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140046.
- [20] TANG X, YU Z, TANG J, HUANG J, ZHANG X, HOU J, YANG G. Preparation and performance study of self-crosslinking functionalized poly(aryl piperidine) anion exchange membrane [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(42): e56112.
- [21] DONG D, ZHANG 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.
- [22] CHEN C, TSE Y L S, LINDBERG G E, KNIGHT C, VOTH G A. Hydroxide solvation and transport in anion exchange membranes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(3): 991-1000.
- [23] MA L, WANG T. Rational understanding hydroxide diffusion mechanism in anion exchange membranes during electrochemical processes with RDAlyzer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(34): e202403614.
- [24] LIU Y J, GAO W T, ZHU A M, ZHANG Q G, LIU Q L. High-performance di-piperidinium-crosslinked poly(*p*-terphenyl piperidinium) anion exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 687: 122045.
- [25] SAMSUDIN A M, HACKER V. Effect of crosslinking on the properties of QPVA/PDDA anion exchange membranes for fuel cells application [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(4): 044526.
- [26] CHAE J E, CHOI J, LEE S, PARK C, KIM S. Effects of fabrication parameters of membrane-electrode assembly for high-performance anion exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 133: 255-262.
- [27] HU C, KANG H W, JUNG S W, ZHANG X, LEE Y J, KANG N Y, PARK C H, LEE Y M. Stabilizing the catalyst layer for durable and high performance alkaline membrane fuel cells and water electrolyzers [J]. *ACS Central Science*, 2024, 10(3): 603-614.
- [28] CHEN B, MARDLE P, HOLDCROFT S. Probing the effect of ionomer swelling on the stability of anion exchange membrane water electrolyzers [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 550: 232134.
- [29] LIU Z, LEI Y, JI Z, HU X, TIAN D, ZHANG A, WANG L. Innovative perspectives on strategies for enhancing the stability of anion exchange membrane electrolyzers [J]. *Chemical Communications*, 2026, 62(2): 447-469.
- [30] WANG X, CHEN F, GAO Y, FANG Y, ZHANG M, CHENG F, XU T. Side-chain crosslinked poly(terphenyl alkylene) anion exchange membranes with improved dimensional stability for water electrolysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 718: 123693.
- [31] CLEMENS A L, JAYATHILAKE B S, KARNES J J, SCHWARTZ J J, BAKER S E, DUOSS E B, OAKDALE J S. Tuning alkaline anion exchange membranes through crosslinking: A review of synthetic strategies and property relationships [J]. *Polymers*, 2023, 15(6): 1534.
- [32] 郭洋, 王佳, 郭伟, 李俊升. 质子交换膜结构对氢气渗透的影响机制 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(1): 23-31.
- GUO Y, WANG J, GUO W, LI J S. Influence mechanism of proton exchange membrane structure on hydrogen permeation [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(1): 23-31.
- [33] KANG S Y, PARK J E, JANG G Y, KIM O H, KWON O J, CHO Y H, SUNG Y E. High-performance and durable water electrolysis

- using a highly conductive and stable anion-exchange membrane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(15): 9115-9126.
- [34] MIN K, PARK S, LEE W, MAENG H, KIM J, KIM H, KIM T H. Investigating intermolecular interactions at the membrane-catalyst interface to improve the performance and durability of anion exchange membrane water electrolysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2026, 662: 238713.
- [35] 黄豪, 杨座国, 王亚蒙, 胡鸣若, 倪蕾蕾, 曾乐才, 季文姣. 开路电压工况下燃料电池膜电极耐久性研究 [J]. *华东理工大学学报 (自然科学版)*, 2018, 44(5): 638-643.
- HUANG H, YANG Z G, WANG Y M, HU M R, NI L L, ZENG L C, JI W J. Durability study of membrane electrode assembly under open circuit voltage operation [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2018, 44(5): 638-643.
- [36] TANG T, LEE H, WANG Z, LI Z, WANG L, CHEN D, ZHENG W, LIU Q, HE L, DING G, TIAN Z, SUN L. Bioinspired anion exchange membranes with dual steric cross-linking centers for industrial-scale water electrolysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(20): 7816-7828.
- [37] JUNG H, OHASHI H, TAMAKI T, YAMAGUCHI T. Improvement of properties of anion exchange membranes for fuel cell applications by controlling water state [J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2012, 13: 1577.
- [38] ZHOU Z, PEI Z, WEI L, ZHAO S, JIAN X, CHEN Y. Electrocatalytic hydrogen evolution under neutral pH conditions: Current understandings, recent advances, and future prospects [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3185-3206.
- [39] YU W, LUO F, LIANG X, JIANG C, XU Y, LIU Z, AN Q F, GUIVER M D, WU L, XU T. Ionomeric binders in polymer electrolyte fuel cells: Roles, challenges, and advances [J]. *Chemical Society Reviews*, 2025, 54(20): 9407-9456.
- [40] CHEN N, HU C, LEE Y M. Poly(aryl-co-aryl piperidinium) copolymers for anion exchange membrane fuel cells and water electrolyzers [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2025, 58(5): 688-702.
- [41] KWAK M, HOU S, SPENCE K J, DEBELA T T, BOETTCHER S W. Engineering CoO_x-based self-supported anodes for pure-water-fed anion-exchange-membrane electrolysis [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 16(1): 311-322.
- [42] SONG W, LIU X, GUAN Y, DING X, BAI Y, NIE J, WANG Y, WU L, GE X, XU T W. Covalent catalyst immobilization in cross-linked ionomers for durable pure water anion exchange membrane electrolysis [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 10349.
- [43] RYOO G W, SHIN S H, SONG I W, LIM J, SHIN H, KWON K C, PARK S H, LEE J Y, KWON M S. Poly(aryl piperidinium)-based AEMs utilizing spirobifluorene as a branching agent [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(48): 2408545.
- [44] CHEN M, MANDAL M, GROENHOUT K, MCCOOL G, TEE H M, ZULEVI B, KOHL P A. Self-adhesive ionomers for durable low-temperature anion exchange membrane electrolysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 536: 231495.

(责任编辑: 刘亚萍)