高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

磺化聚苯乙烯/侧链交联型磺化聚芳醚酮砜复合质子交换膜的制备与性能

程海龙, 韩康辉, 李　奥, 陶璐静, 易飞扬, 孙娇娇
(吉林化工学院材料科学与工程学院, 吉林 132022)

摘要　如何平衡质子交换膜(PEM)的吸水性与尺寸稳定性及质子传导与甲醇渗透之间的关系一直是PEM材料的研究热点. 本文通过直接缩聚法合成了含有丙烯基的聚芳醚酮砜共聚物(PAEKS), 利用自由基接枝反应将磺化聚苯乙烯(SPS)和苯乙烯磺酸钠通过丙烯基引入到PAEKS中, 制备了一系列磺化聚苯乙烯/侧链交联型磺化聚芳醚酮砜交联复合膜cr-SPAEKS-*x*(其中*x*代表复合膜中磺酸基团的含量), 利用核磁共振波谱及红外光谱对其进行了表征. 由扫描电子显微镜照片可见, SPS和苯乙烯磺酸钠在交联复合膜中分布非常均匀, 没有发生任何分相现象. 交联网络结构的形成提高了膜的热稳定性、氧化稳定性及力学性能. 同时其独特的亲/疏水相分离结构和交联网络结构也有效提高了交联复合膜的尺寸稳定性和阻醇性能, 80 ℃时磺酸基团含量最高的cr-SPAEKS-120%膜在高达63.5%的吸水率下溶胀率仅为20.1%, 甲醇渗透系数最高为3.47×10^{-7} cm^2/s, 远低于Nafion117的23.80×10^{-7} cm^2/s. 独特的链结构形成的亲/疏水相分离结构使得该系列膜具有较好的质子传导性能, cr-SPAEKS-120%膜在20和80 ℃下的质子传导率分别达到0.043和0.113 S/cm, 可见该系列交联复合膜在直接甲醇燃料电池中具有良好的应用前景.

关键词　磺化聚苯乙烯; 侧链交联型磺化聚芳醚酮砜; 尺寸稳定性; 阻醇性能; 交联复合质子交换膜
中图分类号　O631.1　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240217

Preparation and Properties of Sulfonated Polystyrene/Sulfonated Poly(aryl ether ketone sulfone) Copolymer with Pendant Crosslinked Structure Composite Proton Exchange Membranes

CHENG Hailong*, HAN Kanghui, LI Ao, TAO Lujing, YI Feiyang, SUN Jiaojiao*
(*School of Materials Science and Engineering*, *Jilin Institute of Chemical Technology*, *Jilin* 132022, *China*)

Abstract　Balancing water absorption and dimensional stability, along with optimizing proton conduction and minimizing methanol permeation in proton exchange membranes(PEMs), has been a focal point in PEM research. In pursuit of this objective, a poly(aryl ether ketone sulfone) containing allyl group(PAEKS) was synthesized through the direct condensation polymerization. Subsequently, a series of sulfonated polystyrene/crosslinked sulfonated poly(aryl ether ketone sulfone)(cr-SPAEKS-*x*, *x* stands for the content of sulfonic acid group) composite proton exchange membranes were prepared by grafting sulfonated polystyrene(SPS) and sodium styrene sulfonate onto the allyl groups in PAEKS through a radical reaction. The crosslinked composite membranes were characterized using ^{1}H nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The scanning

收稿日期: 2024-04-29. 网络首发日期: 2024-06-25.
联系人简介: 程海龙, 男, 博士, 讲师, 主要从事高聚物功能膜材料方面的研究. E-mail: chl_111@126.com
孙娇娇, 女, 博士, 讲师, 主要从事有机功能材料方面的研究. E-mail: sjj@jlict.edu.cn
基金项目: 吉林省教育厅科学技术研究项目(批准号: JJKH20220238KJ)和吉林省自然科学基金(批准号: YDZJ202301ZYTS299)资助.
Supported by the Research Foundation for Science and Technology of Jilin Province Department of Education, China(No. JJKH20220238KJ) and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China(No.YDZJ202301ZYTS299).

electronic microscopy (SEM) image showed that SPS and sodium styrene sulfonate distributed uniformly in the crosslinked composite membranes without any phase separation phenomenon. The crosslinked network structure enhanced the thermal stability, oxidation stability, and mechanical properties of the membranes. Simultaneously, the unique hydrophilic/hydrophobic phase separation structure and crosslinked network also effectively improve the dimensional stability and methanol resistance of the crosslinked composite membranes. At 80 ℃, the swelling rate of the cr-SPAEKS-120% membrane with the highest content of sulfonic acid group was only 20.1% with a water uptake of 63.5%. The highest methanol permeability coefficient of the crosslinked composite membrane was only 3.47×10^{-7} cm^2/s, significantly lower than that of Nafion117 (23.80×10^{-7} cm^2/s). The hydrophilic/hydrophobic phase separation structure created by the unique chain structure also imparted excellent proton conductivity to the series of membranes. Specifically, the proton conductivity of cr-SPAEKS-120% achieved 0.043 S/cm and 0.113 S/cm at 20 and 80 ℃, respectively. As a result, these series of crosslinked composite membranes exhibited promising potential for applications in direct methanol fuel cells.

Keywords Sulfonated polystyrene; Sulfonated poly(aryl ether ketone sulfone) copolymer with pendant crosslinked structure; Dimensional stability; Methanol resistance; Crosslinked composite proton exchange membrane

可再生能源的开发利用是解决当今能源问题的关键. 但风能、太阳能和潮汐能等可再生能源均具有使用局限性, 目前仍不能广泛应用[1~6]. 质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为可再生能源, 具有清洁、污染低、转换效率高、燃料来源广、运行噪音低、安全可靠等特点[7]. 质子交换膜(PEM)是PEMFC的关键组成部分, 是质子迁移的通道, 避免燃料和氧化剂的直接接触, 直接影响PEMFC的使用性能与寿命[8]. 目前已经商业化的以Nafion膜为代表的全氟磺酸膜, 其全氟链结构及独特的侧链亲/疏水微观相分离结构使其具有优异的力学性能、电化学稳定性及较高的质子传导性, 但因存在价格高昂、甲醇渗透性较高以及高温下电池性能急剧下降等不足, 限制了其进一步发展[9~12], 急需开发出一类高性能、低成本的PEM.

聚芳醚类共聚物是一类刚性结构和柔性结构交替排列、结构规整的芳香聚合物[13], 具有良好的热稳定性、机械稳定性及柔韧性, 因此磺化聚芳醚类膜具有作为质子交换膜材料的良好应用前景, 如磺化聚芳醚酮(SPAEK)、磺化聚芳醚砜(SPAES)及磺化聚苯醚(SPPO)等[14~20]. 虽然磺化聚芳醚类聚合物具有优异的热稳定性和机械性能, 但目前大部分磺化聚芳醚类PEM的质子传导性能和尺寸稳定性能等仍无法与Nafion膜相媲美, 这是因为磺化聚芳醚类PEM缺乏Nafion膜中的亲/疏水相分离结构, 而亲/疏水相分离结构能够提供离子传输所需要的有利环境[21]. 越来越多的研究人员通过侧链改性聚合物, 利用疏水性主链和亲水性侧链之间的差异来形成微相分离并构建离子传输通道[22~26]. Chen等[27]使用CsF在低温下催化两种含二烯丙基的双酚单体与十氟联苯的缩聚反应, 定量地得到了含二烯丙基的氟化聚芳醚, 其与3-巯基-1-丙磺酸钠硫醇烯进行点击反应后, 得到了具有长烷基磺酸盐侧链的磺化氟化聚芳基醚共聚物, 其中离子交换容量(IEC)为1.62 mmol/g的磺化膜在室温下表现出了0.09 S/cm的质子传导率, 略高于Nafion212膜, 同时在芬顿试剂中也展现出了良好的氧化稳定性, 浸泡后最低的剩余质量分数也达到了92.4%. Nguyen等[28]合成了侧位具有羧基的聚芳醚酮, 通过与羧基的酰胺化反应, 将双磺化3,3-二苯基丙胺作为质子传导部分接枝到聚芳醚酮上, 所制备的膜均表现出良好的氧化和水解稳定性, 在100%相对湿度下质子传导率达到了0.104 S/cm, 比Nafion115高14.28%. Xu等[29]通过超强酸催化制备了一系列基于聚(烷基-芴-靛红)的侧链型PEM, 原子力显微镜照片显示, 芴基团上较长的软烷基链具有更显著的相分离结构, 该类PEM在80 ℃时质子传导率达到0.088 S/cm, H_2/O_2单燃料电池表现出753 mW/cm的功率密度, 接近Nafion 212的功率密度(774 mW/cm^2). 为了提高PEM的尺寸稳定性和降低甲醇渗透性, 交联改性是有效的手段之一. Zheng等[30]通过改变磺化聚芳基醚腈中丙烯基的含量, 研究了不同交联度磺化聚芳基醚腈的性能, 证明交联改性是降低溶胀率和甲醇渗透性的有效方法. Han等[31]制备了系列交联聚苯醚基膜, 该交联膜在磷酸中具有良好的热稳定性、氧化稳定性和优良的尺寸稳定性, 采用该系列交联膜制备的燃料电池在H_2/空气环境下的最大功率密度可达

237 mW/cm^2.

磺化聚苯乙烯(SPS)具有良好的质子传导性能、低廉的价格及较高的热稳定性，是被用作PEM材料的热门聚合物之一[32]. 而在高磺化度下，磺化聚苯乙烯的抗氧化性能差、成膜脆性较大、尺寸稳定性低，甚至会溶解于水中. 为此，研究人员通过各种方法对其进行改性，复合改性即是一种有效的改性手段. Samaei等[33]将磺化聚芳醚酮(SPAEK)和磺化聚苯乙烯(SPS)溶液混合，获得了均匀、高磺化度的SPAEK/SPS复合膜，该SPAEK/SPS复合膜的吸水率是纯SPAEK膜的2倍，复合膜的质子传导率比Nafion117膜高45.3%，最大功率比Nafion117膜高68%. Samaei等[34]还报道了一类磺化聚苯乙烯/氢化硅纳米管/磺化聚芳醚酮复合膜，其质子传导率比纯磺化聚芳醚酮膜高109%，比Nafion117膜高20%.

本文首先通过缩聚制备含丙烯基的聚芳醚酮砜共聚物(PAEKS)，并使用苯乙烯磺酸钠通过自由基聚合制备磺化聚苯乙烯(SPS)，然后将PAEKS、苯乙烯磺酸钠和SPS混合，在过氧化二苯甲酰(BPO)引发下，使PAEKS中的丙烯基与苯乙烯磺酸钠和SPS进行接枝和交联反应，将SPS和苯乙烯磺酸钠引入到PAEKS骨架的侧链上，制备出磺化聚苯乙烯/侧链交联型磺化聚芳醚酮砜交联复合膜. 该复合膜既保留了SPS的高质子传导性能，又将亲水的磺酸基团置于聚合物的侧链上，有利于形成亲/疏水相分离结构，此结构能够在较低的磺化度下提供更高的质子传导率和尺寸稳定性，交联结构的形成也有助于提高膜的尺寸稳定性和阻醇性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

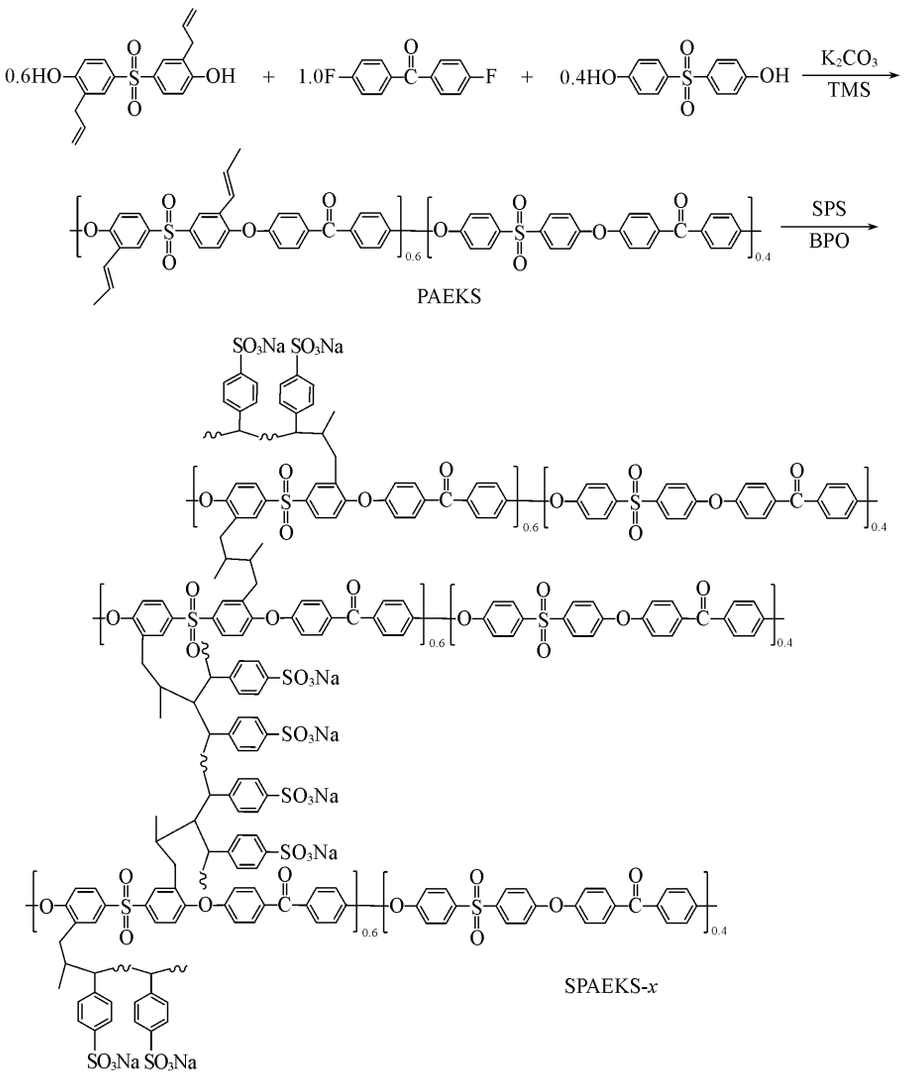
BPO，纯度99%，上海麦克林生化科技股份有限公司；3,3′-二烯丙基双酚S(DABPS，纯度97%)和双酚S(BPS)，纯度97%，武汉卡米克科技有限公司；无水碳酸钾(纯度99%)、甲苯(A. R. 级)、氢氧化钠(纯度96%)、过氧化氢(纯度30%)和盐酸(质量分数38%)，国药集团化学试剂有限公司；4,4′-二氟二苯甲酮(纯度99%)、环丁砜(纯度98%)、硫酸亚铁(纯度99%)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP，纯度98%)、苯乙烯磺酸钠(A. R. 级)和二甲基亚砜(DMSO，纯度99%)，萨恩化学技术(上海)有限公司.

Bruker Avance III 400 M型核磁共振波谱仪(^{1}H NMR)，瑞士Bruker公司，以氘代氯仿为溶剂；JASCO FT/IR-4700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，日本分光株式会社，扫描范围4000~400 cm^{-1}，扫描次数128次，分辨率4 cm^{-1}；TA Instruments-Waters LLC型热重分析仪(TGA)，美国TA公司，温度范围为40~700 ℃，升温速度为10 ℃/min，在N_2气(50 mL/min)气氛下进行分析；Instron 5965 Pulling Machine型电子万能拉力机，美国Instron有限公司；Agilent-6890N型气相色谱仪(GC)，美国Agilent公司；Princeton Applied Research Model 2273型电化学工作站，美国Princeton公司；Ubbelohde型黏度计，中国医药上海化学试剂公司.

1.2 实验过程

1.2.1 PAEKS的制备 采用传统的直接缩聚法制备PAEKS聚合物，合成过程如Scheme 1所示. 将2.182 g(10 mmol)4,4′-二氟二苯甲酮、1.982 g(6 mmol)DABPS、1.001 g(4 mmol)BPS及1.658 g(12 mmol)无水碳酸钾加入三口烧瓶中(配备带水器和冷凝管)，然后加入10 mL甲苯和15 mL环丁砜，机械搅拌使其混合均匀；在N_2气保护下升温至120 ℃回流3 h以去除混合溶液中的水分子；将甲苯与水的混合物分离出来，并继续加热以除去溶液中多余的甲苯；将反应体系升温至180 ℃，搅拌至所需黏度；将黏性溶液置于去离子水中，并于100 ℃水煮3~5次，每次5~10 min，以去除水溶性盐和残留溶剂；最后，将聚合物于80 ℃干燥12 h. 使用Ubbelohde型黏度计测试聚合物的黏度，得到聚合物比浓对数黏度为1.11 dL/g.

1.2.2 磺化聚苯乙烯(SPS)的制备 参照文献[35]方法合成SPS. 将1.146 g苯乙烯磺酸钠溶于23 mL DMSO中，制备苯乙烯磺酸钠质量分数为5%的DMSO溶液；然后加入0.060 g引发剂BPO，搅拌均匀，引发剂与苯乙烯磺酸钠单体的摩尔比为1∶22；于80 ℃预聚合2 h，然后升温至110 ℃聚合12 h，得到



Scheme 1　Preparation of the crosslinked composite

SPS黄色溶液.

1.2.3　交联复合膜的制备　参照文献[33,36]方法制备交联复合膜，标记为cr-SPAEKS-x，其中x代表磺酸基团的含量，x根据下式计算：

$$x=n_{PS}/n_{allyl} \tag{1}$$

式中：n_{PS}为SPS单体结构单元的摩尔数(即SPS质量/PS相对分子质量)与苯乙烯磺酸钠的摩尔数(SPS投料单体和苯乙烯磺酸钠的摩尔比为1∶1)之和，n_{allyl}为PAEKS中丙烯基的摩尔数.

以制备cr-SPAEKS-120%为例. 首先，将0.500 g PAEKS和0.173 g苯乙烯磺酸钠溶解在NMP中，滴加3.46 mL未完全聚合的SPS溶液，搅拌均匀后加入0.030 g BPO，于80 ℃下继续聚合反应2 h，使聚合物中的丙烯基与苯乙烯磺酸钠和SPS发生侧链接枝和交联；然后，将上述溶液铺膜于玻璃板上，于80 ℃真空干燥24 h，使其进一步接枝和交联并成膜；最后，用1 mol/L的盐酸溶液浸泡交联复合膜24 h，使其脱膜并酸化，将酸化的交联复合膜用去离子水冲洗多次以去除多余的盐酸和水溶性物质，并于80 ℃干燥12 h，即得到平均厚度为60~80 μm的cr-SPAEKS-120%交联复合膜. 采用相同批次制备的SPS溶液制备不同磺酸基团含量的交联复合膜cr-SPAEKS-100%，cr-SPAEKS-80%和cr-SPAEKS-60%.

1.3　测试与表征

参照文献[36]方法测试交联复合膜的热性能、吸水率、溶胀率、膜的IEC值、凝胶含量、抗氧化稳定性、机械性能、质子传导率及甲醇渗透系数.

将Ubbelohde型黏度计置于(25±0.1)℃的恒温水浴中，以NMP为溶剂，按下式计算聚合物溶液的比浓黏度(η，dL/g)：

$$\eta = \frac{\ln(t/t_0)}{c} \tag{2}$$

式中：t(s)为聚合物溶液在标准流量下的流出时间；t_0(s)为纯溶剂在标准流量下的流出时间；c(g/dL)为聚合物溶液浓度.

2 结果与讨论

2.1 核磁共振波谱及红外光谱表征

图1示出了SPS和PAEKS的核磁共振氢谱. 在图1(A)中，δ 1.08~1.94处较宽的吸收峰归属于SPS中乙烯基聚合后—CH_2—CH—上的氢原子，δ 6.23~6.72和7.3~7.53处的吸收峰分别归属于SPS中苯环上的氢原子. 在图1(B)中，δ 1.82处的吸收峰归属于甲基上的氢原子，在聚合反应过程中DABPS中的烯丙基会重排成丙烯基[37]；δ 6.45和6.57处的吸收峰分别归属于丙烯基上—CH═CH—的氢原子；δ 8.21处的吸收峰归属于靠近砜基苯环上的氢原子；δ 6.91~7.90处的吸收峰归属于苯环上的其它氢原子. 核磁共振氢谱结果证明了PAEKS聚合物的分子结构，表明成功合成了PAEKS聚合物.

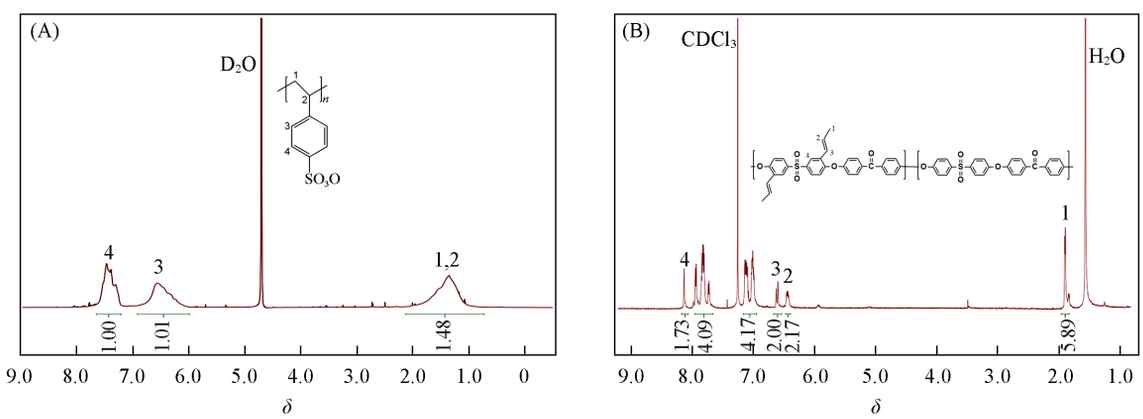


Fig. 1 ^{1}H NMR spectra of SPS(A) and PAEKS(B)

Inset of (A): structural formula of SPS; inset of (B): structural formula of PAEKS.

图2为SPS，PAEKS及cr-SPAEKS-80%膜的FTIR光谱. 在图2谱线a和b中，1649 cm^{-1}处为羰基的特征吸收峰；1228 cm^{-1}处为Ar-O-Ar基团的特征吸收峰；1148 cm^{-1}处为砜基的特征吸收峰. 对比cr-SPAEKS-80%和PAEKS的FTIR谱图可以发现，cr-SPAEKS-80%在1682 cm^{-1}处归属于丙烯基的特征峰明显减弱，这是因为接枝SPS和苯乙烯磺酸钠及交联过程中丙烯基会发生反应，这也证明了接枝及交联反应的进行；此外，在cr-SPAEKS-80%的谱图中还出现了新的特征峰，3422 cm^{-1}处为磺酸基团中—OH的特征峰，1035和620 cm^{-1}处分别为磺酸基团O═S═O键和S—O键的伸缩振动峰. 在SPS的FTIR谱图中，磺酸基团O═S═O键的特征吸收峰出现在1044 cm^{-1}处，交联复合膜中磺酸基团O═S═O键的特征峰与SPS相比略有偏移，这也侧面证明了交联反应的发生. 综上所述，SPS中的磺酸基团被引入到PAEKS中，成功制备了磺化聚苯乙烯/侧链交联型磺化聚芳醚酮砜复合交联膜.

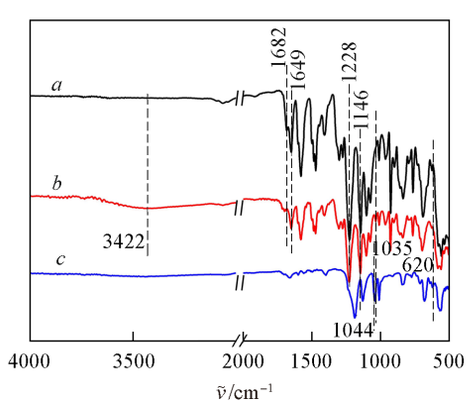


Fig. 2 FTIR spectra of PAEKS(*a*), cr-SPAEKS-80%(*b*) and SPS(*c*) membranes

2.2 交联复合膜的热性能

图3为交联复合膜cr-SPAEKS-*x*和PAEKS的TGA曲线. 纯PAEKS在200 ℃前仅有极微量的失重, 主要是由残留的微量水和溶剂的挥发所致; 350 ℃后的失重是由聚合物中丙烯基链及主链的降解所致. cr-SPAEKS-*x*膜有3个失重台阶, 150 ℃以内的第一个失重台阶是由于膜中保留的水分和残余溶剂挥发造成的. cr-SPAEKS-*x*膜在150 ℃以前的失重要远高于纯PAEKS, 且随着SPS比例的增加而增加, 这也说明了cr-SPAEKS-*x*膜具有较好的保水能力. 第二个失重台阶发生在200 ℃以后, 这是由于膜中磺酸基团的脱落引起的. 与PAEKS相比, cr-SPAEKS-*x*膜在200 ℃具有明显的失重, 并且失重率随着*x*的增加而增加, 即随着交联复合膜中磺酸基团含量的增加而增加, 且呈现持续的失重趋势, 这归因于交联侧链、苯乙烯磺酸钠及SPS链的降解. 第三个失重平台发生在400 ℃之后, 主要是膜中聚合物主链的降解导致的. 与PAEKS相比, cr-SPAEKS-*x*膜的主链降解温度明显更高, 说明SPS和苯乙烯磺酸钠的引入并未降低交联复合膜的热稳定性, 并且交联复合膜的交联网络结构有效地提高了膜的热稳定性.

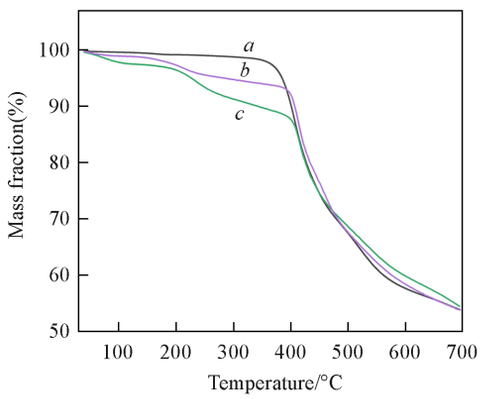


Fig. 3 TGA curves(B) of PAEKS(*a*), cr-SPAEKS-60%(*b*) membrane and cr-SPAEKS-120%(*c*)

2.3 交联复合膜的微观形貌分析

图4示出PAEKS膜和cr-SPAEKS-120%交联复合膜的SEM照片. 可以看出, PAEKS膜的横截面非常光滑致密[图4(A)]; 虽然cr-SPAEKS-120%交联复合膜的横截面没有PAEKS膜光滑致密, 但却非常均匀, 未发生分相[图4(B)]. 说明SPS、苯乙烯磺酸钠与PAEKS聚合物基体之间具有良好的相容性和相互作用, 成功地接枝到PAEKS主链上并均匀分布在交联复合膜中.

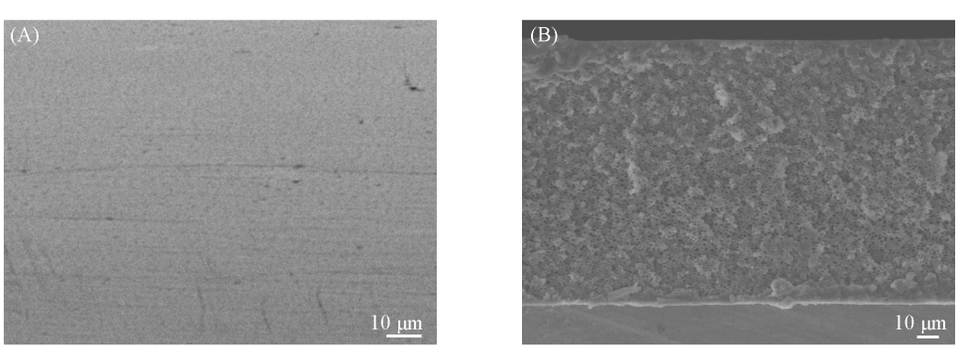


Fig. 4 SEM images of PAEKS(A) and cr-SPAEKS-120%(B)

图5示出PAEKS, cr-SPAEKS-60%和cr-SPAEKS-120%膜的AFM照片. 由图5(A)可以看出, PAEKS膜的颜色均一, 光滑平整; 在图5(B)和(C)中, 亮色部分对应疏水的聚合物主链, 颜色较暗部分

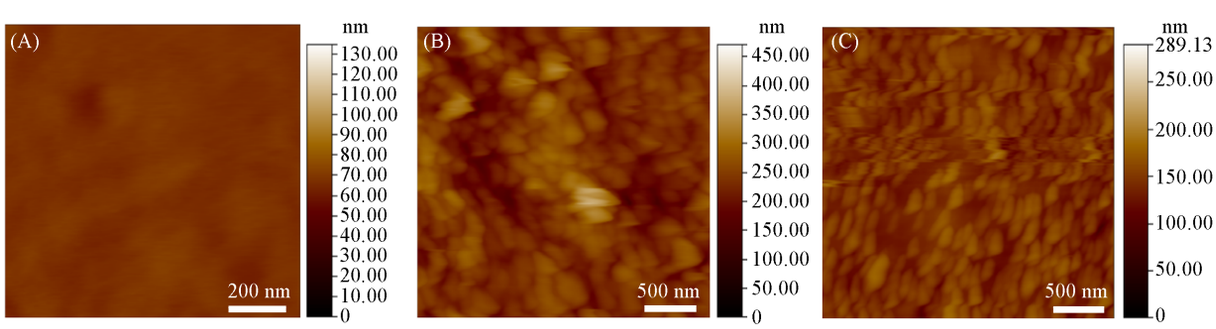


Fig. 5 AFM tapping phase images of PAEKS(A), cr-SPAEKS-60%(B) and cr-SPAEKS-120%(C)

是磺酸基团聚集成的亲水相区[27]，可以清楚地看到亲水离子团簇结构，明显形成了亲水/疏水微相分离结构．对比图5(B)和(C)可以看出，引入更多磺酸基团的cr-SPAEKS-120%膜展现出更加密集连续的离子团簇亲水相区，形成了更加明显的亲/疏水相分离结构，有利于构建更加连续的质子传输通道，进而提高膜的质子传导性能．

2.4 交联复合膜的凝胶含量、氧化稳定性和力学性能

凝胶含量是反映交联程度的一种有效手段，通常使用可溶性溶剂对交联复合膜的凝胶分数进行测试．本文使用NMP测试了PAEKS和cr-SPAEKS-x膜的凝胶分数，数值列于表1中．由表1可以看出，PAEKS膜的凝胶分数为0，膜完全溶解于溶剂中．cr-SPAEKS-x膜的凝胶分数随着x的增加而减小，当x从60%增加到120%时，交联复合膜的凝胶分数从92.3%下降到43.8%，凝胶分数的测定结果证明了交联网络结构的形成．交联复合膜的凝胶分数值下降是由于随着SPS和苯乙烯磺酸钠含量的增加，越来越多的SPS和苯乙烯磺酸钠被引入到聚合物的侧链上，并消耗了更多的丙烯基，导致用于交联的丙烯基减少，最终导致交联反应程度下降，膜的凝胶含量降低．

Table 1 Ion exchange capacity, gel fraction, oxidative stability and mechanical properties of crosslinked composite membranes

Sample	IEC/(mmol·g^{-1})	Gel fraction(%)	Oxidative stability(%)	Young's modulus/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break(%)
cr-SPAEKS-60%	0.54	92.3	99.3	1995	44.3	4.7
cr-SPAEKS-80%	0.81	80.5	97.8	1849	39.0	4.3
cr-SPAEKS-100%	1.19	61.2	94.5	1566	35.2	4.2
cr-SPAEKS-120%	1.54	43.8	90.7	1199	18.4	4.1
PAEKS	—	0	98.9	3127	70.1	9.3

燃料电池工作时会产生自由基(HO·和HOO·等)氧化物攻击聚合物分子链．当磺化膜的磺化度提高时，膜的吸水率提高，分子间隙增加，致密性降低，导致自由基等氧化物更容易进攻聚合物分子链段，氧化速率增大，从而降低PEM的使用寿命．因此提高膜的氧化稳定性有利于延长燃料电池的寿命[15,36]．

利用浸泡在80 ℃芬顿试剂[3%(质量分数)H_2O_2+1.32×10^{-6} mol/L $FeSO_4$]中1 h后所剩干膜的质量与浸泡前干膜的质量比来评价膜的氧化稳定性，cr-SPAEKS-x膜的氧化稳定性数据列于表1．由表1可以看出，膜的氧化稳定性随x的降低而增加，氧化稳定性从90.7%增加到99.3%．这一方面是由于随着SPS和苯乙烯磺酸钠含量的降低，聚合物中被引入的磺酸基团越来越少，膜的吸水率和溶胀率也随之降低，氧化自由基更难进攻聚合物主链，从而增加膜的氧化稳定性；另一方面是由于交联结构可以使膜更加致密，同时也降低了膜的吸水性和溶胀行为，阻止氧化自由基对聚合物主链的进攻，进而延缓膜的氧化．与PAEKS膜相比，cr-SPAEKS-x膜的氧化稳定性随着x的增加呈现出先增加后降低的趋势，这是因为当x≤60%时，交联复合膜内的磺酸基团较少，交联结构较多，交联结构可以有效提高膜的氧化稳定性；但随着x的增加，膜的交联结构逐渐减少，磺酸基团和侧链型结构增加，膜的吸水率和溶胀率提高，最终导致膜的氧化稳定性有所降低．可见，交联改性是提高膜的氧化稳定性的有效手段．

利用万能电子拉力机对PAEKS膜和cr-SPAEKS-x膜的力学性能进行测试，其结果列于表1．cr-SPAEKS-x膜的杨氏模量和最大拉伸强度低于PAEKS膜，且随x增大呈现出下降趋势，这是因为SPS比PAEKS的力学性能差，在一定程度上降低了交联复合膜的力学性能．交联复合膜的杨氏模量为1995.00~1199 MPa，拉伸强度范围为44.3~18.4 MPa，断裂伸长率范围为4.7%~4.1%，杨氏模量和最大拉伸强度均随着SPS和苯乙烯磺酸钠含量的增加而降低，一方面是因为SPS的力学性能较差，随着SPS和苯乙烯磺酸钠含量的增加，膜的力学性能也逐渐下降；另一方面是因为随着SPS和苯乙烯磺酸钠含量的增加，侧链结构增加，交联度降低，这也可以从交联复合膜的凝胶含量结果看出．

2.5 交联复合膜的IEC、吸水率和溶胀率

IEC是质子交换膜的一个关键性能指标，直接影响膜的质子传导能力和燃料电池的整体性能．IEC

值的大小可以直接反映出聚合物的磺化度，磺化度越高，磺酸基团越多，IEC值越大．本文通过酸碱滴定法测得交联复合膜的IEC值，其结果列于表1．该系列交联复合膜的IEC值在0.54~1.54 mmol/g之间，表现出良好的磺化度．由表1可以看出，膜的IEC值随着SPS和苯乙烯磺酸钠含量的增加而增加，证实了通过自由基聚合的方法可以将SPS和苯乙烯磺酸钠引入交联复合膜中．

IEC值的大小对PEM的吸水率、溶胀率、质子传导性能和甲醇渗透系数有直接的影响[38]．通常，磺酸型PEM的吸水率越高越有利于质子的传输，然而吸水过多会导致膜过度溶胀，降低膜的尺寸稳定性和力学性能，因此需要平衡膜的吸水率和溶胀率．图6示出了交联复合膜在不同磺化度和温度下的吸水率和溶胀率结果，其数值都随着x和温度的增加而逐渐增加．这是因为随着x的增加，交联复合膜中SPS和苯乙烯磺酸钠含量的增加，即磺酸基团的含量增加，由于磺酸基团为亲水基团，导致交联复合膜的亲水性能得到提高，吸水率和溶胀率增加．同时，随着x的增加，膜的交联度也在逐渐降低，导致膜的致密性逐渐降低．随着温度的上升，聚合物的分子链运动能力升高，分子间隙增大，膜内水分子容纳量增加，导致膜的吸水率和溶胀率增加．虽然该系列交联复合膜的表现出了较高的吸水率，其中磺化度最高的cr-SPAEKS-120%膜在20 ℃和80 ℃下的吸水率分别高达19.4%和63.5%，但其溶胀率分别只有10.1%和20.1%．该系列膜具有良好的尺寸稳定性，一方面是由于将亲水的磺酸基团接枝在聚合物的侧链有利于亲/疏水相分离结构的产生，降低水分子对聚合物主链的溶胀[39]；另一方面是因为交联结构的形成使膜变得更加致密，膜的溶胀率降低．可见，侧链接枝和交联改性是抑制膜过度水溶胀的有效方法．

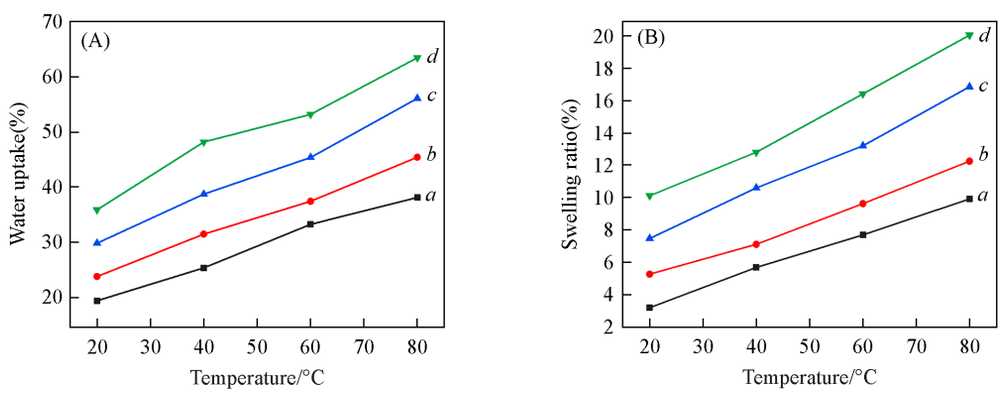


Fig. 6　Water uptake(A) and water swelling rate(B) of cr-SPAEKS-60%(*a*), cr-SPAEKS-80%(*b*), cr-SPAEKS-100%(*c*) and cr-SPAEKS-120%(*d*)

2.6　交联复合膜的质子传导性能

质子传导率是PEM最关键的性能指标之一．质子在传输过程中可能会遵循运载机理、跳跃机理和表面机理[40~42]．运载机理认为在低温和全湿状态下，质子在质子交换膜的连续水合离子域中，通过质子与水结合形成水合质子(H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$等)，然后通过浓度差扩散，往复完成质子传导；跳跃机理认为载体分子是静止的，质子是通过氢键在载体分子间不断断裂与形成，以跳跃方式来完成质子传导[36]；表面机理认为质子在水分子的介导下，通过膜表面排列的磺酸基团之间进行传递．

在100%相对湿度条件下，测得交联复合膜的质子传导率见表1和图7(A)．由图7(A)可以看出，膜的质子传导率随着随着SPS和苯乙烯磺酸钠投料比例的增加而增加，这是因为随着SPS和苯乙烯磺酸钠含量的增加，用于质子传导的磺酸基团也增多，膜中水和质子的量也增多，这有利于质子按照运载机理和跳跃机理传导，同时从AFM照片也可看到，SPS和苯乙烯磺酸钠含量越高越有利于构建更加连续的质子传输通道，从而提高膜的质子传导率．由于温度变化对膜的质子传导率有较大的影响，大分子的分子链运动能力会随着温度的升高而提高，分子间隙也会增大，增加膜内的水含量，促进质子按照运载机理传导．从表2可以看出，在20 ℃和80 ℃下，磺化度最高的cr-SPAEKS-120%膜的质子传导率从0.043 S/cm增加到了0.113 S/cm.

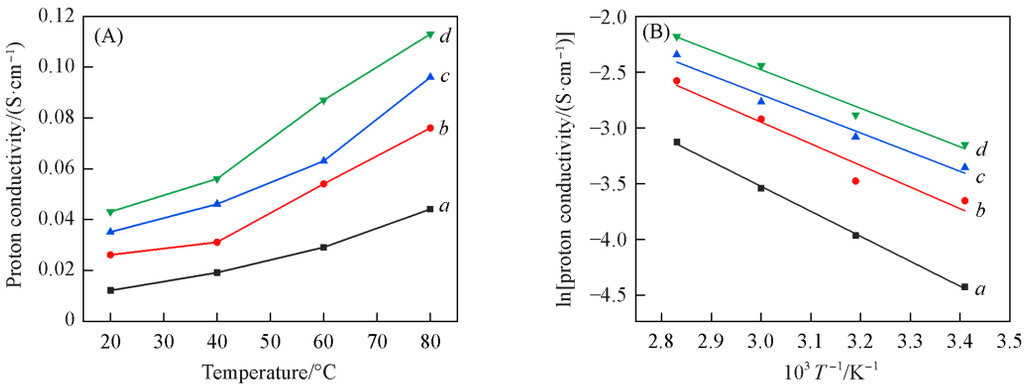


Fig. 7 Proton conductivity(A) and arrhenius plot of proton conductivity *vs*. temperature(B) of cr-SPAEKS-60%(*a*), cr-SPAEKS-80%(*b*), cr-SPAEKS-100%(*c*) and cr-SPAEKS-120%(*d*)

Table 2 Proton conductivity, methanol permeability, proton selectivity and E_a of crosslinked composite membranes

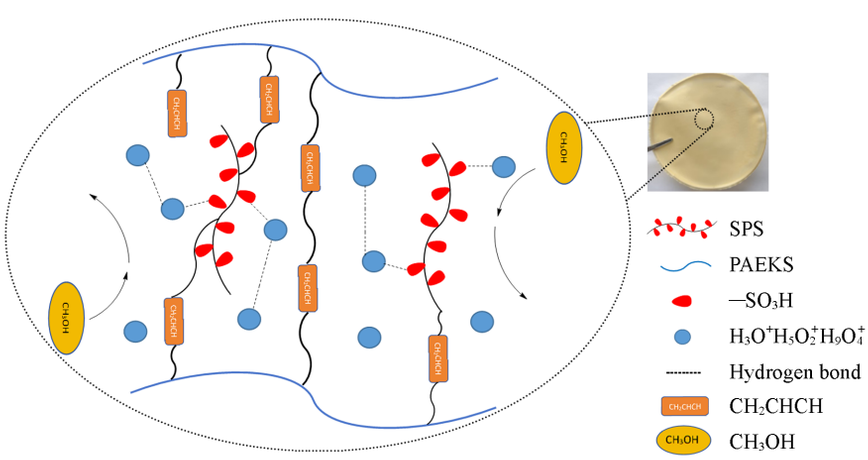
Sample	Proton conductivity/(S·cm^{-1})		10^7 Methanol permeability coefficient/(cm^2·s^{-1})	10^{-4} Proton selectivity/(S·s·cm^{-3})	E_a/(kJ·mol^{-1})
	20 ℃	80 ℃			
cr-SPAEKS-60%	0.012	0.044	0.28	43.48	18.57
cr-SPAEKS-80%	0.026	0.076	0.71	36.57	16.10
cr-SPAEKS-100%	0.035	0.096	1.17	29.91	14.30
cr-SPAEKS-120%	0.043	0.113	3.47	12.41	13.05
Nafion117*	0.076	0.146	23.80	3.67	9.10

* Data adapted from the Ref. [39].

图7(B)为不同温度下质子传导率与温度的Arrhenius关系曲线图. 活化能(E_a)是指质子传输过程中所消耗的能量. 交联复合膜的E_a值列于表2, 其范围为13.05~18.57 kJ/mol, 高于Nafion117膜的9.1 kJ/mol[39]. 虽然该系列磺化膜的质子传导率略低于Nafion117膜, 但由于独特的侧链结构, 交联复合膜更容易形成亲-疏水相分离结构, 构建更加宽而连续的质子传输通道, 还是表现出较好的质子传导性能, 磺化度最小的cr-SPAEKS-60%膜在20 ℃下的质子传导率也达到了0.012 S/cm. 同时位于苯环上的磺酸基团具有更高的酸性[28], 有利于提高交联复合膜的质子传导性能.

2.7 膜的甲醇渗透系数和质子选择性

甲醇渗透系数是衡量甲醇渗透性能的依据, 较低的甲醇渗透性能不仅可以节约燃料, 还能提高甲醇燃料电池(DMFC)的效率和性能, 因此低的甲醇渗透是DMFC的关键因素之一[43]. Scheme 2示出了交



Scheme 2 Schematic structure, transport mechanism and methanol inhibition mechanism of the crosslinked omposite membrane

联复合膜的结构、传输机制和阻醇机理. 交联复合膜在20 ℃下的甲醇渗透率列于表2. 可以看出, 随着x的增加, 膜中亲水性磺酸基团含量增大, 膜的亲水性提高, 膜的分子间隙增大, 致密性降低, 导致膜的甲醇渗透系数呈现出缓慢增长趋势; 但膜的交联结构能有效抑制甲醇分子的渗透, 使得该系列交联复合膜表现出较低的甲醇渗透率, 磺化度最高的cr-SPAEKS-120%膜的甲醇渗透率也只有3.47×10^{-7} cm^2/s, 远低于Nafion117的23.8×10^{-7} cm^2/s.

质子选择性是质子交换膜设计和应用中的一个关键参数, 直接影响到电池和其它电化学设备的性能和效率. 具有高质子选择性的交换膜可确保电化学反应的高效进行, 同时防止不必要的离子传输, 从而提高电池的效率和稳定性[44]. 交联复合膜的质子选择性为质子传导率与甲醇渗透率的比值, 该系列交联复合膜的质子选择性为12.41~43.48×10^4 S·s/cm^3, 均远高于Nafion117的3.67×10^4 S·s/cm^3.

3 结　　论

以含丙烯基PAEKS共聚物为基质, 利用引发剂BPO通过丙烯基将SPS和苯乙烯磺酸钠引入到PAEKS中, 制备出系列磺化聚苯乙烯/侧链交联型磺化聚芳醚酮砜复合质子交换膜. 交联网络结构的形成使得交联复合膜表现出了比PAEKS膜更高的主链降解温度, 虽然SPS和苯乙烯磺酸钠的引入在一定程度上降低了交联复合膜的力学性能, 但其拉伸强度最低仍在18 MPa以上, 且随着交联度的增加而增大. 交联复合膜表现出了较高的吸水性和优良的尺寸稳定性, 其中cr-SPAEKS-120%膜在20 ℃和80 ℃下的吸水率分别高达35.9%和63.5%, 但得益于亲/疏水相分离结构其及密集的交联网络结构, 其溶胀率分别只有10.12%和20.07%. 同时, 交联复合膜表现出了良好的质子传导性能和阻醇性能, 这是由于通过侧链接枝及交联改性形成了独特的亲/疏水相分离结构, 构建了宽而连续的质子传输通道, 磺化度最高的cr-SPAEKS-120%膜在80 ℃下的质子传导率达到了0.113 S/cm, 而其甲醇渗透系数仅有3.47×10^{-7} cm^2/s, 良好的质子选择性使得该系列交联复合膜在直接甲醇燃料电池中有着良好的应用前景.

参　考　文　献

[1] Liu S. Y., Wang Y. H., Li N., Hu Z. X., Chen S.W., *J. Membr. Sci.*, **2024**, *694*, 122431
[2] Xie Y. J., Ringuette A., Liu D., Pang J. H., Mutlu H., Voll D., Théato P., *Eur. Polym. J.*, **2023**, *186*, 111837
[3] Brett C., *Ann. Am. Assoc. Geogr.*, **2019**, *109*(3), 754—774
[4] Zhang L., Jin H. Y., Shen C. H., Gao S. J., *Chem. Phys.*, **2020**, *532*, 110594
[5] Dang J., Li Y. Y., Liu B., Hu S., Yang F. Y., Ouyang M. G., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *48*(28), 10377—10393
[6] Alrabie K., Saidan M. N., Et A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, *43*(19), 9211—9223
[7] Ji J. Q., Wu H. C., Wang W. W., Li H., Li J., Zhang W. Y., Li K., Pei Q., Zhang X. D., Zhang S. J., Li W., Gong C. L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *50*, 1584—1597
[8] Li H. Q., Liu X. J., Wang H., Yang H. Y., Wang Z., He J., *J. Membr. Sci.*, **2020**, *595*, 117511
[9] Kusoglu A., Weber A. Z., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 987—1104
[10] Ji J. Q., Li H., Wang W. W., Li J., Zhang W. Y., Li K. D., Yang T. Q., Jin W. Y., Tang Y., Li W., Gong C. L., *J. Membr. Sci.*, **2024**, *694*, 122423
[11] Qu E. L., Hao X. F., Xiao M., Han D. M., Huang S., Huang Z. H., Wang S. J., Meng Y. Z., *J. Power Sources*, **2022**, *533*, 231386
[12] Choo T. F., Saidin N. U., Zali N. M., Kok K. Y., *J. Nanopart. Res.*, **2022**, *24*(7), 152
[13] Kürşat C. A., Tuncay K., Anıl C. T., Cenk Ç., Ramiz G. A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*(8), 5430—5437
[14] Zhao Z., Liu D., Zhong J. D., Li J. B., Lin Z. Y., Zhao Z. W., Pang J. H., *J. Membr. Sci.*, **2024**, *693*, 122319
[15] Liu L. L., Lu Y., Ning C., Li N., Chen S. W., Hu Z. X., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*(36), 16249—16261
[16] Liu D., Xie Y., Cui N., Han X., Zhang J., Pang J., Jiang Z., *J. Membr. Sci.*, **2021**, *620*, 118856
[17] Cai S. J., Wang C. Y., Tao Z. W., Qian J. F., Zhao X. Y., Li J., Ren Q., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*, 9319—9330
[18] Chen Y. H., Huang X. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(2), 410—418(陈宇涵, 黄雪红. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(2), 410—418)
[19] Liu D., Xie Y., Zhong J., Yang F., Pang J., Jiang Z., *J. Membr. Sci.*, **2022**, *650*, 120413
[20] Kerres J. A., *Polym. Rev.*, **2015**, *55*(2), 273—306
[21] Chen D. Y., Wang S. J., Xiao M., *Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 12068—12077
[22] Liu L., Chu X. M., Liao J. Y., Huang Y. D., Li Y., Ge Z. Y., Hickner M. A., Li N. W., *Energ. Environ. Sci.*, **2018**, *11*(2), 435—446

[23] Lin C. X., Huang X. L., Guo D. Zhang Q. G., Zhu A. M., Ye M. L., Liu Q. L., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*(36), 13938—13948
[24] Pan Y., Zhang Q. D., Yan X. M., Liu J. F., Xu X. W., Wang T. Y., Hamouti I. E., Ruan X. H., Hao C., He G. H., *J. Membr. Sci.*, **2018**, *552*, 286—294
[25] Hou J., Wang X., Liu Y. Z., Ge Q. Q., Yang Z. J., Wu L., Xu T. W., *J. Membr. Sci.*, **2016**, *518*, 282—288
[26] Liang J., Ge J., Wu K., Zhang Q., Wang J. L., Ye Z. B., *J. Membr. Sci.*, **2020**, *597*, 117626
[27] Chen X. L., Lü H. X., Lin Q. L., Zhang X., Chen D. Y., Zheng Y. Y., *J. Membr. Sci.*, **2018**, *549*, 12—22
[28] Nguyen M. D. T., Yang S., Kim D., *J. Power Sources*, **2016**, *328*, 355—363
[29] Xu F., Chen Y. B., Li J., Han Y. Y., Lin B. C., Ding J. N., *J. Membr. Sci.*, **2022**, *664*, 121045
[30] Zheng P. L., Liu Q. Y., Li Z. K., Wang D. H., Liu X. B., *Polymers*, **2019**, *11*, 964
[31] Han Y. Y., Xu F., Ji J. Y., Li Y. T., Chu F. Q., Lin B. C., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *50*(B), 1417—1426
[32] Sugumar M., Dharmalingam S., *J. Power Sources*, **2020**, *469*, 228400
[33] Samaei S. H. A., Bakeri G., Lashkenari M. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, *138*(20), 5043
[34] Samaei S. H. A., Bakeri G., Lashkenari M. S., *Korean J. Chem. Eng.*, **2022**, *39*(2), 353—366
[35] Sepulveda V., Sierra L., López B., *Membranes*, **2018**, *8*(3), 58
[36] Cheng H. L., Zheng R., Sun J. J., Han K. H., Li A., Guan D. D., Luan L. W., Tao L. J., *Acta Materiae Compositae Sinica*, **2024**, *41*(5), 2478(程海龙, 郑锐, 孙娇娇, 韩康辉, 李奥, 管丹丹, 栾立伟, 陶璐静. 复合材料学报, **2024**, *41*(5), 2478
[37] Xu J. M., Wang Z., Ni H. Z., Zhang H. X., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 5295—5305
[38] Jayyanar B., Monica G., Tharanikkarasu K., *Eur. Polym. J.*, **2022**, *176*, 111418
[39] Cheng H. L., Xu J. M., Ma L., Xu L. S., Liu B. J., Wang Z., Zhang H. X., *J. Power Sources*, **2014**, *260*, 307—316
[40] Guo M. M., Liu B. J., Li H., Liu C., Wang L. F., Jiang Z. H., *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 11—20
[41] Chen L., Ren Y. W., Fan F. Y., Wu T. Y., Wang Z., Zhang Y. J., Zhao J. W., Cui G. L., *J. Power Sources*, **2023**, *574*, 233081
[42] Miyake T., Rolandi M., *J. Phys-condens. Mat.*, **2016**, *28*(2), 023001
[43] Duan Y., Ru C., Li J. L., Sun Y. N., Pu X. T., Liu B. H., Pang B. H., Zhao C. J., *J. Membr. Sci.*, **2022**, *641*, 119906
[44] Zhang H., Shen P. K., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(5), 2780—2832

(Ed.: W , K, M)