

含氨基聚芳醚酮/磺化聚芳醚酮磺中高温质子交换 复合膜的制备与性能研究*

王 哲 隋秀鹏 倪宏哲 任春丽 程海龙 白洪伟 徐晶美 张会轩**

(长春工业大学化学工程学院 长春工业大学合成树脂与特种纤维工程研究中心 长春 130012)

摘 要 以自制的高磺化度磺化聚芳醚酮磺(SPAEKS)和含有氨基的聚芳醚酮(Am-PAEK)为原料,通过共溶剂涂膜法制备了不同重量比例的 Am-PAEK/SPA EKS 复合膜.通过高温(160℃)处理使氨基和磺酸基团在复合膜内形成交联,制得交联型复合膜.复合膜的热性能、尺寸稳定性、阻醇性能有所提高,而且交联型复合膜中的 Am-PAEK/SPA EKS-C-3 质子传导率在 120℃时达到了 0.0892 S/cm,高于在相同测试条件下 SPAEKS 膜的 0.0654 S/cm 和 Nafion® 膜的 0.062 S/cm,而其甲醇渗透系数在 25℃时达到 $0.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,低于 SPAEKS 膜的 $0.85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 Nafion® 膜的 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.实验结果表明,Am-PAEK/SPA EKS 交联型复合膜有望在中高温质子交换膜燃料电池中得到应用.

关键词 磺化聚芳醚酮磺,含氨基聚芳醚酮,复合膜

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为清洁、高效的能源装置在交通、航天、移动电站等诸多领域得到广泛应用^[1]. PEMFC 尤其在中高温(80 ~ 100℃)操作时,能够防止燃料中 CO 易使阳极的铂电催化剂中毒现象发生、提高催化剂活性、加快电极反应速率、简化水和加热系统及具有功率高等优点^[2,3].同时也对质子交换膜(PEM)提出了较高要求,科研人员通过嵌段^[4]、接枝^[5]、交联^[6~9]、有机-无机杂化^[10,11]等诸多方法来通过提高膜的保水能力和借用磷钨酸等无机酸^[12]在高温具有导电的特性来提高复合膜在高温时的质子传导率.本课题组合成的系列磺化聚芳醚酮磺(SPAEKS)^[13]膜有着较好的机械性能、热稳定性以及较高的质子传导率.但是具有高质子传导率的 SPAEKS 膜甲醇渗透率仍然较高;而且在 80℃以上由于保水能力差而导致质子传导率降低.本文采用酸碱^[14]交联的方法,一方面通过酸碱交联增加膜的致密性来降低甲醇渗透系数的同时提高膜的保水能力,另一方面通过引入氮原子,使氮原子充当质子的受体与给体,依靠磺酸基与氨基之间氢质子的传递,搭建新的不依赖于水的质子传输通道,以期在有高阻醇性能的同时提高 PEM 在中高温时的质子传导率.

1 实验部分

1.1 实验原料

磺化聚芳醚酮磺(SPAEKS,自制),含有氨基聚芳醚酮(Am-PAEK,自制). *N*-甲基吡咯烷酮(NMP,购于天津市光复精细化工厂).聚合物合成路线如示意图 1 所示.

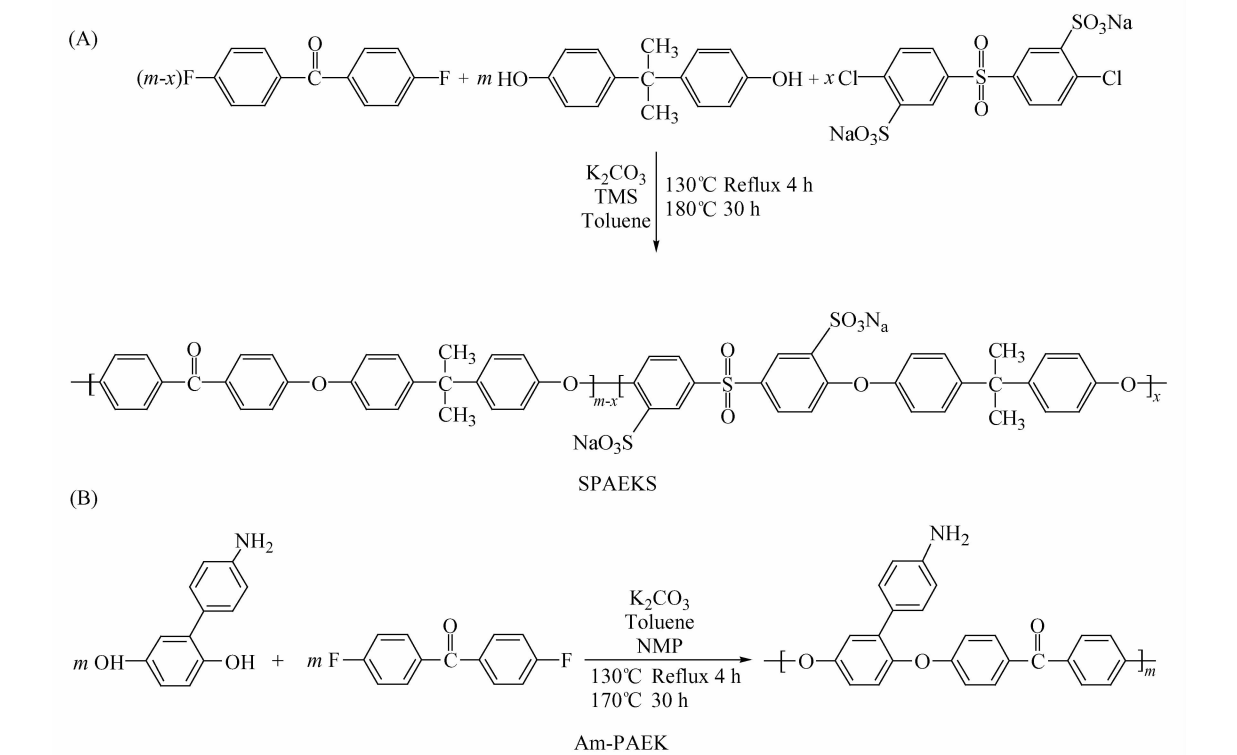
图 1 是含氨基聚芳醚酮¹H-NMR 谱图,从谱图上可以清晰地看出 Am-PAEK 应有的氢位移.

1.2 膜的制备

采用共溶剂涂膜法制备复合膜,高温处理得到交联型复合膜.具体实验步骤如下:首先将 Am-PAEK 在室温下加入到 NMP 中,室温下磁力搅拌 24 h,直至得到均一透明液体,再加入 SPAEKS,继续搅拌,直至得到均相透明液体,铺膜于玻璃板上,真空烘箱 120℃烘 24 h,之后水煮脱膜.将得到的膜浸于 2 mol/L 硫酸中,浸泡 24 h 进行离子交换,将钠型膜转化为酸型.再用蒸馏水冲洗直至 pH 值为 6 ~ 7.然后 120℃下烘 24 h.按重量比 Am-PAEK/SPA EKS 分别为 1/10,2/10 和 3/10 记为 Am-PAEK/SPA EKS-1,Am-PAEK/SPA EKS-2 和 Am-PAEK/SPA EKS-3.将得到的膜在 160℃下处理 12 h,使得磺酸基团和氨基形成交联^[15,16],处

* 2012-01-19 收稿,2012-05-31 修稿;吉林省教育厅重点项目(项目号 2008097)资助.

** 通讯联系人,E-mail:zhanghx@mail.ccut.edu.cn



Scheme 1 The synthesis route of SPAEEKS and Am-PAEK

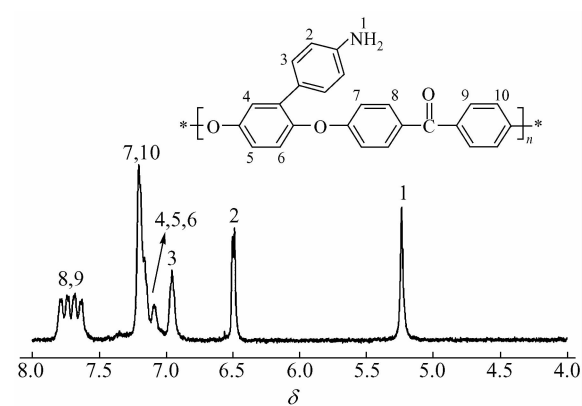


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of Am-PAEK in DMSO-d₆

理后的膜被依次标记为 Am-PAEK/SPAEEKS-C-1, Am-PAEK/SPAEEKS-C-2 和 Am-PAEK/SPAEEKS-C-3. 其制备过程如示意图 2 所示.

1.3 实验仪器

红外表征使用德国 Bruker 公司生产的 Vector-22 型红外光谱仪,扫描范围 4000 ~ 400 cm⁻¹,扫描次数 128 次,分辨率为 4 cm⁻¹. 热稳定性测试使用 Pyris1TGA (Perkin Elmer) 热分析仪,温度范围为 30 ~ 700℃,升温速率 10 K/min,氮气气氛下测试. 电解池中甲醇浓度使用气相色谱岛津 Shimadzu-8A 测定. 膜的电阻使用交流阻抗谱

(AC impedance spectroscopy, Salton 1260, 1 ~ 10⁷ Hz, 50 ~ 500 mV) 测试.

1.4 复合膜的性能测试

1.4.1 膜的吸水率和溶胀率

将完全烘干的酸型膜称重得到 W_{dry} , 将干膜在蒸馏水中浸泡 48 h, 膜吸水达到饱和后, 迅速用滤纸拭去膜表面的水称量膜重得 W_{wet} , 重复试验 5 次, 取其平均值. 吸水率 (water uptake, WU) 公式如下:

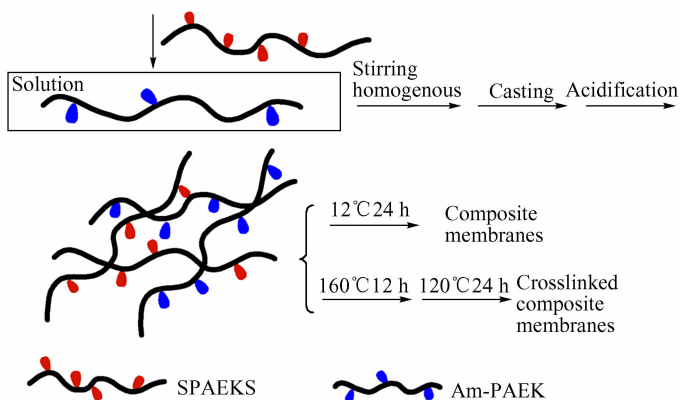
$$\text{WU} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\%$$

测量完全烘干的酸型膜的长记为 L_{dry} , 然后将干膜浸泡在蒸馏水中 48 h, 膜吸水达到饱和后, 迅速用滤纸拭去膜表面的水测得膜的长记为 L_{wet} , 重复实验 5 次, 取其平均值. 溶胀率 (swelling ratio, SR) 公式如下:

$$\text{SR}(L) = \frac{L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \times 100\%$$

1.4.2 膜中水的脱附系数

在一定温度下, 膜中水的含量随时间的变化曲线被称作膜中水的脱附曲线. 膜中水的质量变化, 使用 Pyris1TGA (Perkin Elmer) 热分析仪, 在 80℃ 下恒温 1 h 测定. 由文献可知, 该曲线的初始阶段符合 Ficker 扩散定律, 通过下面公式得到膜



Scheme 2 Schematic illustrations for the preparation of composite membranes

中水的脱附系数.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4\left(\frac{D_t}{\pi L^2}\right)^{1/2}$$

其中 D_t 为膜中水的脱附系数, M_t/M_∞ 为膜中水的含量随时间的重量变化, L 为膜厚.

1.4.3 甲醇渗透系数

采用隔膜池法对膜的甲醇渗透系数进行测量,甲醇浓度使用气相色谱岛津 Shimadzu-8A 测定,甲醇渗透系数由如下公式计算求得:

$$c_{B(t)} = \frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} c_A (t - t_0)$$

式中 $c_{B(t)}$ 为 B 槽甲醇浓度 (mol/L); A 为膜的表面积 (cm^2); c_A 为 A 槽甲醇浓度 (mol/L); L 为膜的厚度 (cm); DK 为甲醇的渗透系数 (cm^2/s).

1.4.4 质子传导率

使用交流阻抗谱 (AC impedance spectroscopy, Salton 1260, $1 \sim 10^7 \text{ Hz}$, $50 \sim 500 \text{ mV}$) 测试膜在 100% 湿度水蒸汽下测得膜的横向电阻 R , 通过如下公式计算得到膜的质子传导率:

$$\sigma = \frac{L}{RS}$$

式中 L 为两电极之间的距离 (cm); S 为膜的表面积 (cm^2), σ 为质子传导率 (S/cm).

2 结果与讨论

2.1 复合膜的特征

通过红外光谱对所制备的 Am-PAEK, Am-PAEK/SPAEKS 复合膜和 Am-PAEK/SPAEKS-C 交联型复合膜进行了结构表征, 红外光谱如图 2 所示.

从红外谱图上可以看出, Am-PAEK 在 3461.15 cm^{-1} 和 3365.26 cm^{-1} 处有明显的氨基上

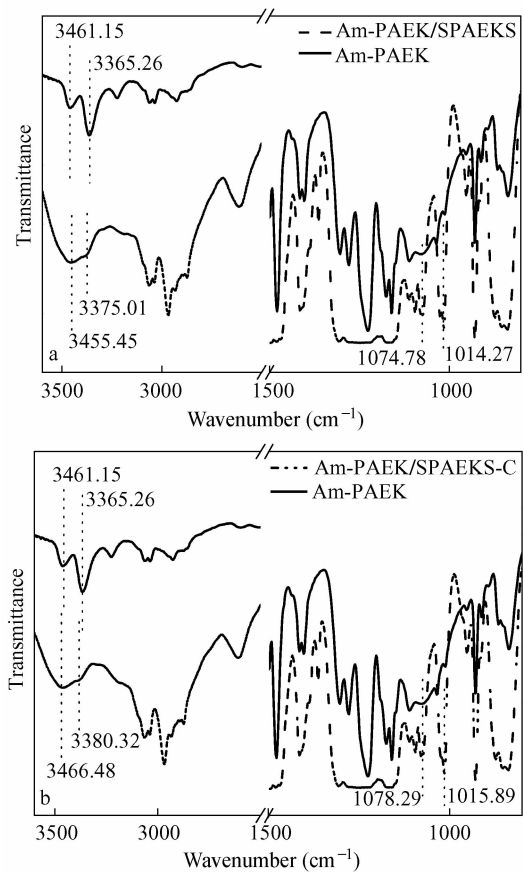


Fig. 2 The FTIR spectra of (a) composite membranes and (b) cross-linked composite membranes

N—H 伸缩振动峰. 而经过复合和高温 (160°C) 处理的复合膜已经没有明显的双峰, 其峰型如图所示, 且峰值都有所偏移. Am-PAEK/SPAEKS 在 1014.27 cm^{-1} 与 1074.78 cm^{-1} 处出现了磺酸基团上 $\text{S}=\text{O}$ 与 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, Am-PAEK/SPAEKS-C 在 1015.89 cm^{-1} 与 1078.29 cm^{-1} 处也出现了磺酸基团上 $\text{S}=\text{O}$ 与 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 从峰值上可以看出有偏移. 这是由

于酸碱基团之间的强烈作用对氨基峰型和磺酸基团的峰值都有所影响.可以说明经过 160℃ 处理,磺酸基团与氨基发生了交联反应.

2.2 膜的热性能

为了研究酸碱交联对膜热稳定性的影响,图 3 为 SPAEKS 膜和复合膜的 TGA 曲线.

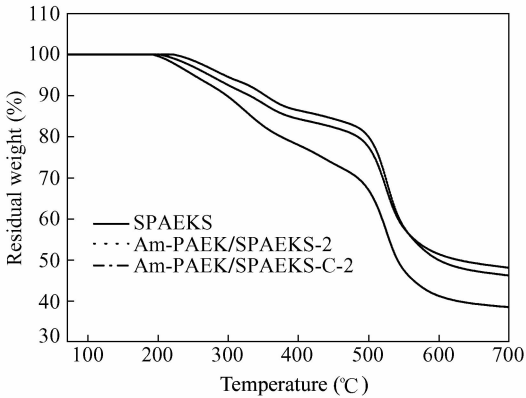


Fig. 3 The TGA curves of SPAEKS membranes and SPAEKS/Am-PAEK composite membranes

从图 3 可以看出,所有热失重曲线都有两个明显的失重阶梯,第一个阶梯对应于磺酸基团的脱落,开始脱落温度大约在 220℃.第二个失重阶梯是聚合物骨架断裂造成的,开始断裂的温度大约在 350℃.这说明 SPAEKS 及其复合膜都具有很好的热稳定性,而且 Am-PAEK/SPAEKS-C-2 失重 5% 时的温度 ($T_{d5\%}$) 达到了 293℃ 高于 Am-PAEK/SPAEKS-2 的 272℃ 和 SPAEKS 的 250℃,可见交联型复合膜的热稳定性要明显好于复合膜和 SPAEKS 膜.这主要是因为复合膜中的氨基和磺酸基团之间的酸碱作用能够使磺酸基团稳定的存在于复合膜中.而经过高温处理的交联型复合膜中的磺酸基与胺基之间发生共价交联,使磺酸基团更加稳定的存在于交联型复合膜中,同时这种共价交联作用也限制了分子链的运动,有效地提高了膜的热稳定性.从图中还可以看出,磺酸基团脱落前有少量失重,这是由于膜在干燥后有少量的水和溶剂残留造成的,而水和溶剂的离去难易程度,也证明了酸碱交联能够明显提高膜的保水能力.

2.3 膜的吸水率与溶胀率

SPAEKS 中,芳香主链作为憎水性结构保证膜的机械稳定性能,而亲水性磺酸基团完成质子的传递.运载机理认为,质子与载体结合完成传导,而水分子正是与质子结合的载体.所以膜内足

够的含水量是质子传导的保证,但吸水率过高,膜的溶胀率就会很大,膜的尺寸稳定性很差.同时甲醇渗透系数也会升高,造成燃料浪费,还会使电池的效率降低,影响电池性能.因此,适当的吸水率对于质子交换膜来说是至关重要的.图 4 为膜的吸水率曲线.

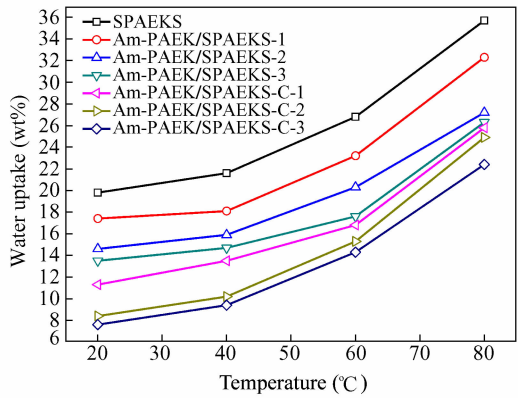


Fig. 4 Water uptake of SPAEKS membranes and composite membranes at different temperatures

所有膜的吸水率都随着温度的升高而增加,在相同温度下,交联型膜的吸水率低于复合膜和 SPAEKS 膜,而且随着 Am-PAEK 含量增加,吸水率降低.这是由于氨基的引入,氨基与磺酸基团之间的酸碱作用,尤其是交联型复合膜,磺酸基团与氨基发生的共价交联强于普通的酸碱作用,随着氨基含量的增加,与之相作用的磺酸基团也越多,而与水分子结合的磺酸基团就减少,从而限制了磺酸基团与水结合,进而降低了膜的吸水率.图 5 为膜的溶胀率曲线,溶胀率有着和吸水率一样的规律,随着氨基含量增加,膜的尺寸稳定性增强,交联型复合膜的表现更为突出.

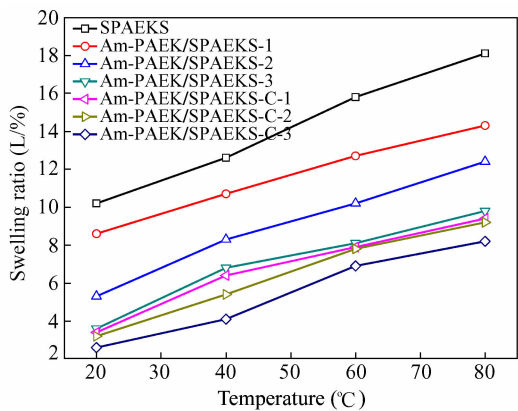


Fig. 5 Swelling ratio of SPAEKS membranes and composite membranes at different temperatures

2.4 膜的保水能力和甲醇渗透性

2.4.1 膜的保水能力

为测试膜的保水能力,通过热失重分析仪测试 80℃ 下膜中水的含量随时间的变化,其曲线如图 6 所示.

利用 Ficker 扩散定律对水的脱附系数进行了计算列于表 1 中. 结果表明复合膜与交联复合膜的保水能力都强于 SPAEKS. 随着氨基含量的增加,膜中水的挥发速度逐渐降低,而交联型复合膜改善尤为突出. Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 水的脱附系数为 $3.51 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$,明显低于 SPAEKS 的 $8.96 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$,这也是氨基与磺酸基团作用的结果,SPAEEKS 含有亲水离子簇磺酸基团,氨基的引入,与磺酸基团发生酸碱交联作用,随着氨基含量的增加,参加酸碱交联作用的磺酸基团越多,形成交联网络结构,使得膜的结构更加致密,从而限

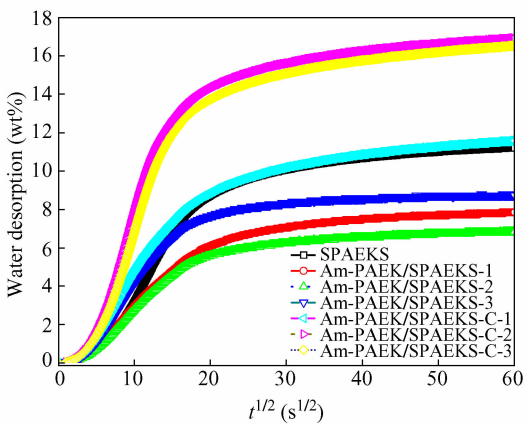
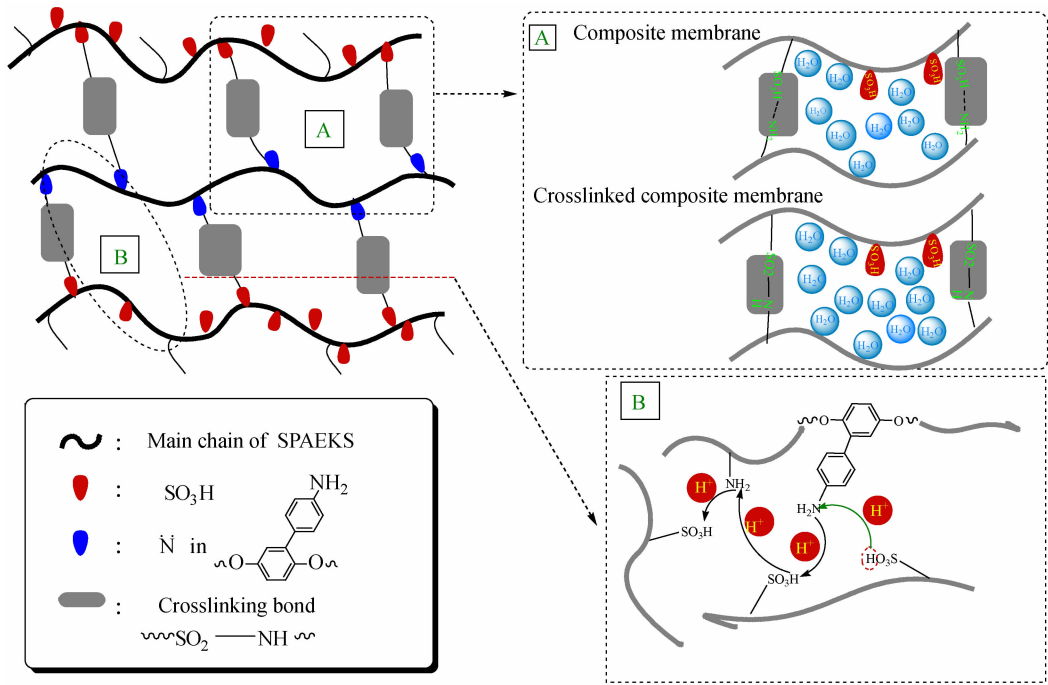


Fig. 6 Water desorption of SPAEKS and composite membranes at 80℃

制水分子的运动,这样交联型复合膜中水的挥发变得困难,增强了其保水能力,其原理如示意图 3 中 A 所示.



Scheme 3 The schematic structure and proton conduction mechanism of crosslinked composite membranes

2.4.2 甲醇渗透性

由于质子交换膜的最主要作用之一就是阻隔燃料,所以甲醇渗透系数是评价质子交换膜性能的重要参数之一. 由性能测试中提到的测试方法测试计算得到膜的甲醇渗透系数列于表 1.

从表 1 中可以看出,复合膜与交联型复合膜的甲醇渗透系数都小于 SPAEKS,复合膜与交联

型复合膜有着相同的规律,随着氨基含量的增加,甲醇渗透系数均减小,这是因为甲醇分子是依靠相对较宽的亲水通道进行渗透,这类通道的形成依赖于离子簇的运动,而氨基含量增加,使能运动的磺酸基团减少,同时酸碱交联形成网络结构,限制了磺酸基团的运动能力,增加了膜的致密性,从而有效地抑制了甲醇的渗透.

Table 1 The diffusion coefficients of SPAEKS, Am-PAEK/SPAEKS composite and SPAEKS/Am-PAEK-C composite membranes

Samples	Water diffusion coefficient (cm ² /s)	Methanol diffusion coefficient (cm ² /s)
SPAEKS	8.96 × 10 ⁻⁸	0.85 × 10 ⁻⁶
Am-PAEK/SPAEKS-1	7.84 × 10 ⁻⁸	0.49 × 10 ⁻⁶
Am-PAEK/SPAEKS-2	5.43 × 10 ⁻⁸	0.38 × 10 ⁻⁶
Am-PAEK/SPAEKS-3	2.97 × 10 ⁻⁸	0.32 × 10 ⁻⁶
Am-PAEK/SPAEKS-C-1	8.46 × 10 ⁻⁹	0.28 × 10 ⁻⁶
Am-PAEK/SPAEKS-C-2	6.14 × 10 ⁻⁹	0.16 × 10 ⁻⁶
Am-PAEK/SPAEKS-C-3	3.51 × 10 ⁻⁹	0.14 × 10 ⁻⁶

2.5 膜的溶解性和凝胶分数以及质子交换容量

为了研究高温(160℃)处理对膜结构的影

响,测试了 SPAEKS 以及复合膜在以下 6 种有机溶剂中的溶解性,其测试结果列于表 2 中.

Table 2 The solubility of SPAEKS and composite membranes

Membranes	Solvent					
	DMSO	DMF	DMAC	NMP	H ₂ O	Methanol
SPAEKS	+	+	+	+	sw	—
Am-PAEK/SPAEKS-1	sw	sw	sw	sw	—	—
Am-PAEK/SPAEKS-2	sw	sw	sw	sw	—	—
Am-PAEK/SPAEKS-3	—	—	—	—	—	—
Am-PAEK/SPAEKS-C-1	—	—	—	—	—	—
Am-PAEK/SPAEKS-C-2	—	—	—	—	—	—
Am-PAEK/SPAEKS-C-3	—	—	—	—	—	—

(+): soluble at room temperature; (sw): swollen; (—): insoluble

从表 2 中可以看出 SPAEKS 膜在水中表现出溶胀行为,所有膜在甲醇中均不溶解.从实验中可知,随着氨基含量的增加,复合膜与交联型复合膜的溶解性逐渐变差.

利用滴定法测出了 SPAEKS 和复合膜的质子交换容量,在 60℃下将所有膜浸入 DMSO 中 24 h 计算凝胶分数列于表 3 中.

Table 3 IEC and gel fraction of SPAEKS and composite membranes

Membranes	IEC (mequiv·g ⁻¹)	Gel fraction (%)
SPAEKS	1.73	0
Am-PAEK/SPAEKS-1	1.57	74.5
Am-PAEK/SPAEKS-2	1.54	78.4
Am-PAEK/SPAEKS-3	1.49	82.8
Am-PAEK/SPAEKS-C-1	1.47	89.7
Am-PAEK/SPAEKS-C-2	1.37	93.6
Am-PAEK/SPAEKS-C-3	1.31	96.3

从表 3 中可以看出,SPAEKS 的 IEC 值最高,复合膜中随着含氨基聚芳醚酮含量的增加,IEC 逐渐降低,这是由于氨基的引入,氨基与磺酸基团之间的酸碱作用会影响磺酸基团上氢的脱离.而交联型复合膜则是因为在高温(160℃)处理时,氨基与磺酸基团之间脱水,使磺酸基团上的氢直接脱去,从而使交联型复合膜的 IEC 变得更低.凝胶分数则是随着氨基含量的增加而逐渐增大,其

中 Am-PAEK/SPAEKS-C-3 的凝胶分数已高达 96.3%.

2.6 膜的质子传导率

质子传导机理有“Vehicle”机理和“Grotthuss”机理^[17,18].“Vehicle”也称为运载机理,该机理认为质子首先与载体(例如 H₃O⁺, H₅O₂⁺, H₉O₄⁺)结合,结合了质子的载体在扩散过程中产生浓度差,导致其余载体逆向扩散,如此往复完成质子传导,主要在低温下和全湿状态下发挥主要作用.“Grotthuss”机理也称为跳跃机理,认为载体分子静止,质子是沿着氢键在载体分子间跳跃来完成质子传导的.图 7 为膜的质子传导率曲线.

从曲线中可以看出,在 80℃之前所有膜的质子传导率都随着温度升高而增加,这是因为随着温度的提高,水在聚合物膜中扩散速度加快从而增加了膜的吸水空间,吸水率快速增长,与质子结合的载体迅速增多,“Vehicle”机理作用增强,提高了膜的质子传导率.而当温度超过 80℃时有所下降,SPAEKS 膜的质子传导率从 80℃时的 0.0893 S/cm 下降到 120℃时的 0.0654 S/cm,降幅为 0.0249 S/cm,Am-PAEK/SPAEKS-3 膜的质子传导率从 80℃时的 0.0874 S/cm 下降到 120℃

时的 0.0769 S/cm , 降幅为 0.0105 S/cm , 而 Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 膜在 120°C 时的质子传导率 0.0905 S/cm 与 80°C 时的 0.0892 S/cm 基本持平. SPAEKS 和 Am-PAEK/SPAEEKS 复合膜的质子传导率在 80°C 后呈现下降的趋势是因为随着温度升高膜内水含量降低, 与质子结合的水分子减少, “Vehicle” 机理作用降低, 从而导致质子传导率下降. Am-PAEK/SPAEEKS-3 下降幅度 0.0105 S/cm 小于 SPAEKS 的 0.0249 S/cm , 这是由于复合膜中引入了氨基, 酸碱作用使膜的保水能力有所增强, 随着温度升高, 膜中水分失去相对减少, 对质子传导率影响相对减小. 而 Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 在 120°C 和 80°C 的质子传导率基本相同, 这是由于质子传递一方面通过“Vehicle” 机理传导, 酸碱交联形成的交联结构提高了膜的保水能力, 膜中的水分失去不多, 对质子传导影响较小. 另一方面质子通过“Grotthuss” 机理传导, 酸碱交联搭建了不依赖于水的质子传输通道, 氮原子充当质子的受体与给体, 质子可以从磺酸基跳跃到氨基之后再跳到下一个磺酸基上依次进行传递 (其原理如示意图 3 中 B 所示), 缩短了质子传输距离, 降低了质子传输活化能, 能够形成良好的运输通道, 这样在中高温时, 可以促进质子以氢键的方式传递, 保证了在中高温时膜仍有较高的质子传导率.

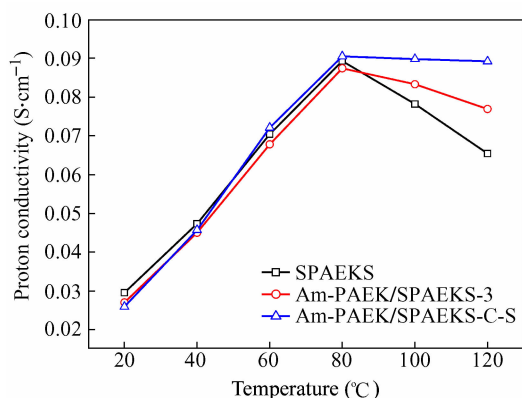


Fig. 7 Proton conductivity of SPAEKS membranes and crosslinked composite membranes

3 结论

Am-PAEK/SPAEEKS 在高温 (160°C) 处理下形成酸碱交联, 一方面降低了膜的吸水率, 改善了膜的溶胀性, 提高了膜的尺寸稳定性, 改善了膜的甲醇渗透性能. 另一方面通过酸碱交联搭建的不依赖于水的质子传输通道, 有效提高中高温时膜的质子传导率. Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 在 120°C 时达到了 0.0892 S/cm , 能够很好的满足质子交换膜的应用要求. 制备了有望在中高温质子交换膜燃料电池中应用的质子交换膜材料.

REFERENCES

- Chan K C, Smitha B, Sridhar S, Khan A A. *Macromolecules*, 2004, 37: 2233 ~ 2239
- Bhadra S, Kim N H, Choi J S, Rhee K Y, Lee J H. *J Power Sources*, 2010, 195: 2470 ~ 2477
- Eguizábal A, Lemus J, Urbiztondo M, Garrido O, Soler J, Blazquez J, Pina M P. *J Power Sources*, 2011, 196: 8994 ~ 9007
- Lee H S, Lane O, Grath J E. *J Power Sources*, 2010, 195: 1772 ~ 1778
- Nasef M, Saidi H, Dahlan K M. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(5): 761 ~ 770
- Luo H Z, Vaivars G, Mathea M. *J Power Sources*, 2010, 195: 5197 ~ 5200
- Xue Y H, Fu R Q, Wu C M, Lee J Y, Xu T W. *J Membr Sci*, 2010, 350: 148 ~ 153
- Li H T, Zhang G, Wu J, Zhao C J, Na H. *J Power Sources*, 2010, 195: 8061 ~ 8066
- Chieh Y Y, Ye Y S, Cheng C C, Lu C H, Tsai L D, Huang J M, Chang F C. *Polymer*, 2010, 51: 84 ~ 91
- Cui X J, Zhong S L, Wang H Y. *J Power Sources*, 2007, 173: 28 ~ 35
- Kim Y K, Choia Y G, Hae K K, Lee J S. *J Power Sources*, 2010, 195: 4653 ~ 4659
- Amirinejad M, Madaen S S, Navarra M A, Rafiee E, Scrosati B. *J Power Sources*, 2011, 196: 988 ~ 998
- Ni Hongzhe (倪宏哲), Wang Zhe (王哲), Zhang Mingyao (张明耀), Na Hui (那辉). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (9): 853 ~ 859
- Lei R, Kang C Q, Huang Y J, Qiu X P, Ji X L, Xing W, Gao L X. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(5): 532 ~ 539
- Luo Q T, Zhang H M, Chen J, You D J, Sun C X, Zhang Y. *J Membr Sci*, 2008, 325(2): 553 ~ 558
- Chamoulaud G, Bélanger D. *Langmuir*, 2004, 20(12): 4989 ~ 4995
- Ludue G A, Kuhne T D, Sebastiani D. *Chem Mater*, 2011, 23: 1424 ~ 1429
- Wei T C, Hillhouse H W. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13728 ~ 13733

PREPARATION AND PROPERTIES OF AMINO-CONTAINING
POLY(ARYLE ETHER KETONE)/POLY(ARYLE ETHER KETONE SULFONE)
MIDDLE-HIGH TEMPERATURE
COMPOSITE PROTON EXCHANGE MEMBRANE

Zhe Wang, Xiu-peng Sui, Hong-zhe Ni, Chun-li Ren, Hai-long Cheng,
Hong-wei Bai, Jing-mei Xu, Hui-xuan Zhang
(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Engineering Research Center of
Synthetic Resin and Special Chemical Fiber, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract In order to meet the requirements of middle-high temperature proton exchange membrane full cells, different weight ratio (Am-PAEK/SPAEEKS) composite membranes are prepared by solution casting of the high degree sulfonated poly(aryle ether ketone sulfone) (SPAEEKS) and poly(aryle ether ketone) with amino groups (Am-PAEK) as raw material. Cross-linked composite membranes are obtained by a heating reaction at 160°C. The cross-linked structure is formed in the membrane by acid-base cross-linking reaction between amino and sulfonic acid groups. The composite membranes show good thermal stability, dimensional stability and methanol permeability. The Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 membrane exhibits excellent proton conductivity up to 0.0892 S/cm at 120°C, which is superior to that of Nafion® membrane (0.062 S/cm) and SPAEEKS membrane (0.0654 S/cm) under the same test conditions. The water diffusion coefficient of the Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 membrane reaches $3.51 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ that is lower than that of SPAEEKS membrane ($8.96 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). The methanol diffusion coefficient ($0.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) of Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 membrane is lower than that of pure SPAEEKS membranes ($0.85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) and the Nafion® membrane ($2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Experimental data confirm that Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 membrane has high proton conductivity and low methanol diffusion coefficient in middle-high temperatures. All the results indicate that Am-PAEK/SPAEEKS-C-3 crosslinked composite membrane may be a potential material for middle-high temperature proton exchange membrane fuel cells applications.

Keywords Sulfonated poly(aryle ether ketone sulfone), Contain amino poly(aryle ether ketone), Composite membrane