

质子交换膜燃料电池用含氨基磺化聚芳醚酮砜 交联膜的制备与性能研究*

徐晶美¹ 赵 莹¹ 程海龙¹ 马 丽¹ 白洪伟¹ 任春丽¹
王 哲^{1,2**} 张会轩^{1,2**}

(¹长春工业大学化学工程学院 合成树脂与特种纤维工程研究中心 长春 130012)

(²中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 利用亲核缩聚方法合成出带有氨基的磺化度可控的磺化聚芳醚酮砜共聚物 (Am-SPAEEKS), 并在 180 °C 下制备了 C-Am-SPAEEKS 交联膜. 红外和氢核磁图表明氨基已被引入到 SPAEEKS 共聚物中, 而且 Am-SPAEEKS 聚合物中的磺酸基团与氨基反应生成磺酰胺键而形成共价交联. 通过对 C-Am-SPAEEKS 膜性能测试发现, 氨基与磺酸基团之间发生的共价交联反应使交联膜的致密性增加, 从而使膜的甲醇渗透系数显著降低, 膜的溶胀性、热稳定性和膜的保水能力都得到了提高. 在 120 °C 时 C-Am-SPAEEKS 膜的质子传导率达到了 0.0883 S/cm, 而其甲醇渗透系数在 25 °C 时为 $0.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 明显低于 SPAEEKS 膜的 $8.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 Nafion 膜的 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. 实验结果表明, C-Am-SPAEEKS 膜能够满足质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的使用要求, 有望在中高温和直接甲醇燃料电池中得以应用.

关键词 氨基, 磺化聚芳醚酮砜, 质子交换膜, 交联膜

交联是提高质子交换膜 (PEM) 尺寸稳定性和阻隔甲醇渗透的一种有效手段. 国内外的一些研究组^[1~6]通过交联方法制备了具有更加致密结构的交联膜, 降低了膜的甲醇渗透性, 改善了膜的溶胀性, 增强了膜的热稳定性和尺寸稳定性. 但离子交联膜在 80 ~ 90 °C 时不稳定, 同时利用磺酸基团进行交联容易导致 PEM 的质子传导率降低. 传统 PEM 是在有水分子存在的条件下, 质子通过“Grotthuss”机理和“Vehicle”机理^[7,8]来共同完成质子传输的. PEM 在有大量水存在时, 易形成质子传输通道的同时也伴随着甲醇扩散, 这样质子传导率与甲醇渗透成为了一对矛盾体, 即提高 PEM 质子传导率的同时, 甲醇渗透系数增加; 降低 PEM 甲醇渗透系数的同时, 质子传导率也降低. 为了保持 PEM 在低甲醇渗透的同时仍具有较高的质子传导率, 本文从分子设计角度出发, 将磺酸基团和含有氨基的单体通过共聚的方式引入到同一个分子链中, 利用磺酸基团与氨基之间的酰胺化作用形成共价交联, 在分子尺度上根本解决

酸-碱共混膜在微观结构上的相分离, 制备出所谓的“分子复合物”. 这将能够提高膜的尺寸稳定性和阻醇能力, 与此同时利用引入的氮原子与磺酸基团的这种 $-\text{SO}_3\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{N} (n \leq 3)$ 疏松氢键网络的形成与断裂及从 N—H 位置到 $\text{SO}_3\text{—H}$ 位置上的质子传递, 氮原子充当质子的受体与给体, 搭建只传递质子而甲醇分子不能通过的具有选择性的质子传输通道, 以期使膜在具有较高阻醇性能的同时具有较高的质子传导率^[9~11].

1 实验部分

1.1 实验原料

磺化聚芳醚酮砜 (SPAEEKS), 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氯二苯砜和 4-氨基苯基对苯二酚均是实验室自制, 4,4'-二氟二苯甲酮购于延边龙井化工厂, 2,2 二(4-羟基苯基)丙烷 (双酚 A) 为 Aldrich 产品, 实验前将上述原料置于真空烘箱中, 在 80 °C 下干燥 12 h 备用. 将无水碳酸钾研细后, 在 120 °C 干燥 12 h 备用. 甲苯和 N-甲基吡咯

* 2013-03-11 收稿, 2013-06-09 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51273024, 51303015) 和吉林省教育厅“十二五”规划 (项目号 2012103) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: wzccut@126.com; zhanghx@mail.ccit.edu.cn

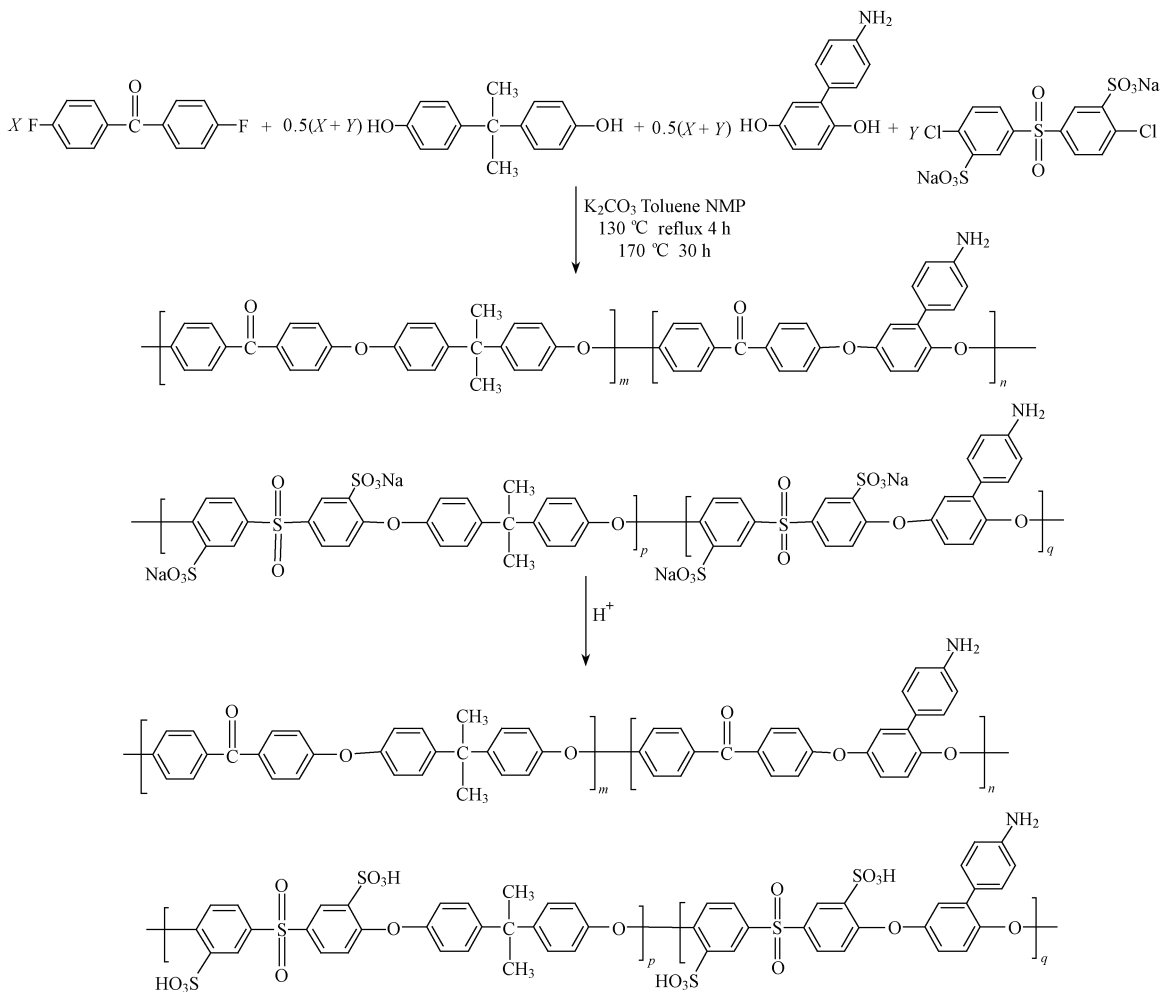
doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13094

烷酮(NMP)购于北京化学试剂厂,均属于分析纯.

1.2 聚合物的制备

在装有机机械搅拌器、分水器及带氮气通口的温度计的 250 mL 三口瓶中,固定 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氯二苯砜和 4,4'-二氟二苯甲酮的摩尔比为 5:5, 2,2 二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)和

4-氨基苯基对苯二酚的摩尔比为 5:5,以碳酸钾为成盐剂,甲苯为带水剂,NMP 为溶剂,在氮气保护下开始加热.升温至 130 ℃,带水 4 h 后蒸出甲苯,将温度升至 170 ℃反应 30 h 后降温,出料于冷水中,得到条状聚合物,用捣碎机将其捣碎,蒸馏水煮 5~8 遍,将所得聚合物在 80 ℃下烘 24 h 备用.其反应方程式如示意图 1 所示.



Scheme 1 The Synthesis route of Am-SPAEEKS copolymers

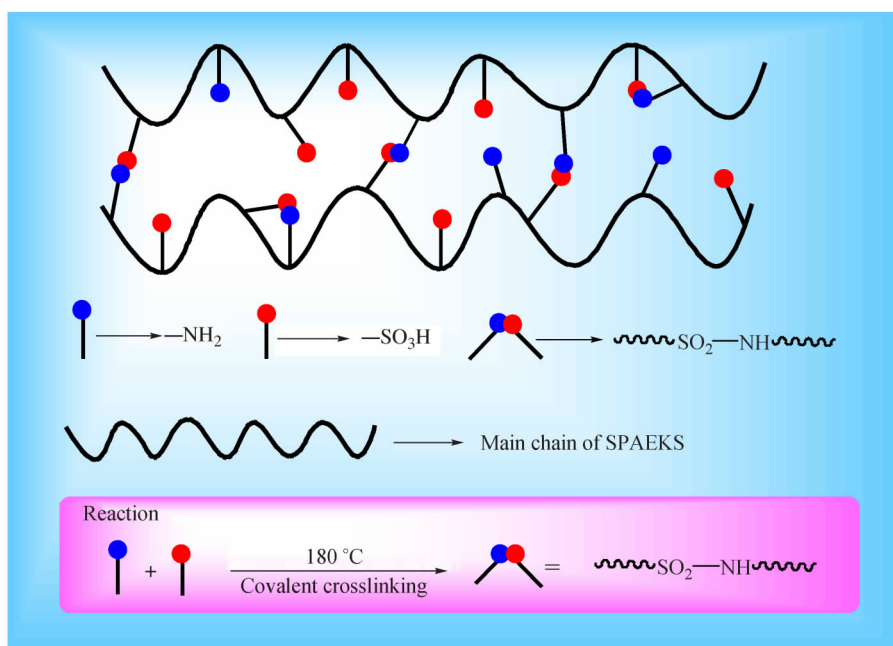
1.3 交联膜的制备

在室温下将 1 g 所得聚合物加入到 10 mL NMP 中,搅拌直至得到均一透明液体,铺膜于水平玻璃板上,依次在 60 ℃干燥 24 h,80 ℃干燥 12 h,得到磺酸钠型聚合物膜,膜厚大约为 50~100 μm.将上述膜浸泡在 2 mol/L 的 HCl 溶液中 24 h,使其转变成酸型膜,之后用蒸馏水多次冲洗膜的表面,使其 pH 值为 6~7,烘干备用.将得到的膜标记为 Am-SPAEEKS,然后将该膜放入真空烘箱中,在 180℃下烘 24 h,使得磺酸基团与氨基形

成交联^[12,13].处理后的膜标记为 C-Am-SPAEEKS. C-Am-SPAEEKS 膜的结构如示意图 2 所示.

1.4 实验仪器

红外测试使用德国 Bruker 公司生产的 Vector-22 型红外光谱仪,扫描范围 4000~300 cm⁻¹,扫描次数 128 次,分辨率 4 cm⁻¹,样品溶液铺膜后测定;核磁共振仪是 Bruker 生产的 AVANCE III 400M,以 DMSO-d₆ 为溶剂,TMS 为内标;热性能测试使用 Pyris 1TGA(Perkin Elmer)热分析仪,温度范围为 40~700 ℃,升温速度为 10



Scheme 2 Schematic illustrations for the structure of C-Am-SPAEEKS membranes

K/min, 氮气 (50 mL min^{-1}) 气氛下测定; 电解槽中的甲醇含量使用气相色谱仪 (Shimadzu-8A) 测定; 膜的电阻使用交流阻抗抗谱 (AC impedance spectroscopy, Salton 1260, $1 \sim 10^7 \text{ Hz}$, $50 \sim 500 \text{ mV}$) 测试; 膜表面与蒸馏水的接触角使用德国 Kruss 公司生产的 DSA-30I 型光学接触角测试仪, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下采用悬滴法进行测定。

1.5 交联膜的性能测试

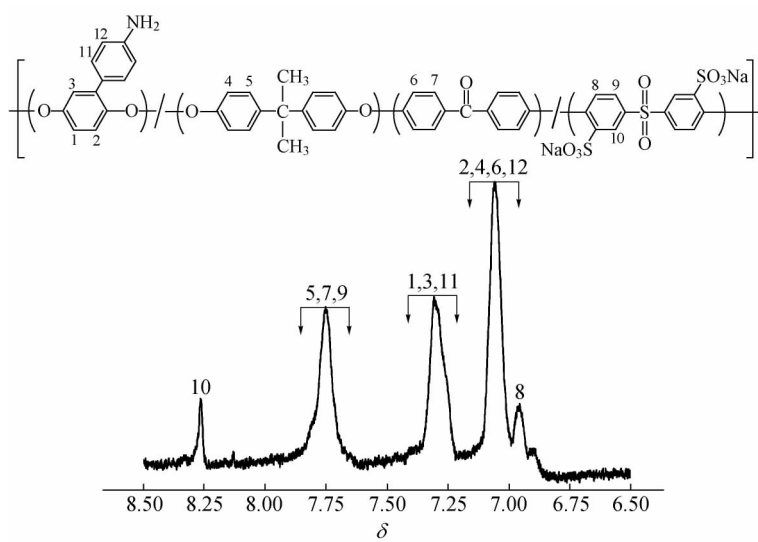
对交联膜的吸水率, 溶胀率, 膜中水的脱附系数, 甲醇渗透系数以及质子电导率等进行测试, 具体测试方法见前期工作^[14,15]。

2 结果与讨论

2.1 交联膜的表征

图 1 为 Am-SPAEEKS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。图中 $\delta = 8.26$ 和 $\delta = 7.75$ 出现的分别是邻近磺酸基团和氨基上氢原子的峰, 这证明氨基被引入到磺化聚芳醚酮膜中。

图 2 为 Am-SPAEEKS 和 C-Am-SPAEEKS 膜的红外谱图。在 Am-SPAEEKS 的红外谱图中, 明显可以看出在 3350.17 cm^{-1} 和 3461.28 cm^{-1} 处有较强的氨基上 N—H 的伸缩振动峰。但是 C-Am-

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Am-SPAEEKS copolymer

SPAEEKS 膜的红外谱图中氨基的伸缩振动峰消失了,这说明氨基发生了反应,C-Am-SPAEEKS 膜中 1162.13 cm^{-1} 处出现了磺酰胺的伸缩振动峰,这进一步证明了氨基与磺酸基团发生了反应,并且形成共价交联的磺酰胺键. Am-SPAEEKS 膜的红外谱图中 1012.36 cm^{-1} 和 1075.38 cm^{-1} 分别为磺酸基团上 $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,但在 C-Am-SPAEEKS 膜中这两处的峰却略有红移,分别出现在了 1018.51 cm^{-1} 和 1079.84 cm^{-1} 处. 这也充分证明了氨基与磺酸基团之间共价交联反应的发生.

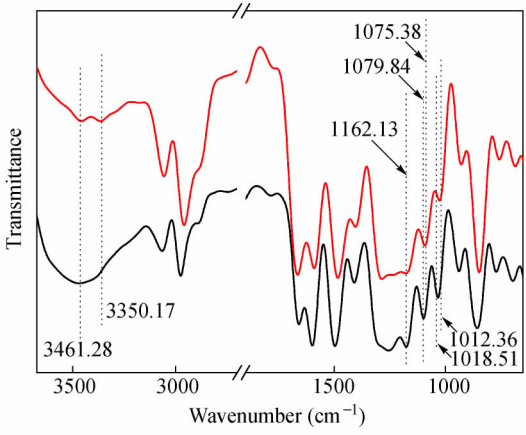


Fig. 2 The FTIR spectra of Am-SPAEEKS and C-Am-SPAEEKS membranes

2.2 交联膜的热性能

对膜进行了热重分析,旨在研究氨基与磺酸基团之间的共价交联对膜的热稳定性的影响. 图 3 为膜的 TGA 曲线.

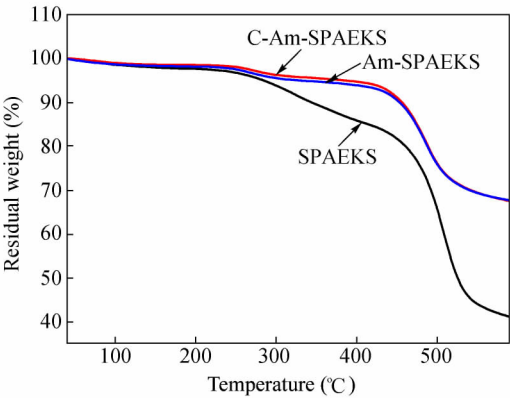


Fig. 3 The TGA curves of SPAEEKS, Am-SPAEEKS and C-Am-SPAEEKS membranes

从膜的 TGA 曲线可以看出,SPAEEKS 的失重分三步进行:第一个失重平台是在 $100\sim150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,这是因为膜中残余的水分和微量溶剂的离去.

第二个失重平台出现在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,这是由于 SPAEEKS 聚合物中磺酸基团的脱落造成的. 第三个失重平台是 SPAEEKS 聚合物主链的降解,开始降解的温度出现在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近. Am-SPAEEKS 和 C-Am-SPAEEKS 膜也都含有三个失重阶梯. 从图中可以看出, C-Am-SPAEEKS 膜失重 5% 时的温度 ($T_{d5\%}$) 为 $342\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高于 Am-SPAEEKS 的 $298\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 SPAEEKS 的 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$,可见 C-Am-SPAEEKS 膜的热稳定性明显好于 Am-SPAEEKS 膜和 SPAEEKS 膜的. 出现这种现象的原因是 C-Am-SPAEEKS 膜中氨基与磺酸基团之间的共价交联作用要强于 Am-SPAEEKS 膜中氨基和磺酸基团之间的酸碱作用,并且这种共价交联作用可以使磺酸基团上的作用力增强,从而使磺酸基团能够更加稳定的存在于交联膜中. 同时,形成的这种交联结构也限制了分子链的运动,有效的提高了膜的热稳定性,能够满足燃料电池对质子交换膜材料热性能的要求.

2.3 交联膜的吸水率、膜表面与水的接触角和膜的溶胀率

SPAEEKS 膜、Am-SPAEEKS 膜和 C-Am-SPAEEKS 膜在不同温度下的吸水率与溶胀率分别如图 4 和图 5 所示.

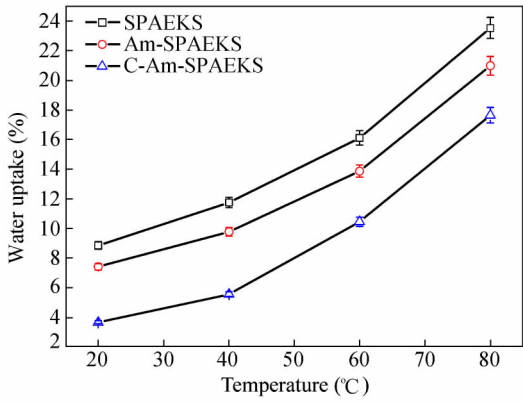


Fig. 4 Water uptake of SPAEEKS, Am-SPAEEKS and C-Am-SPAEEKS membranes at different temperatures

从图 4 中可以看出,所有膜的吸水率都随着温度的升高而升高. 在相同温度下, C-Am-SPAEEKS 膜的吸水率低于 SPAEEKS 膜和 Am-SPAEEKS 膜的. 这是因为 C-Am-SPAEEKS 膜中氨基与磺酸基团之间存在的共价交联作用使膜的致密性增加,从而使得膜中的亲水通道变窄,导致膜的吸水率也随之降低,由于这种交联作用明显强于 Am-SPAEEKS 膜中可能存在的酸碱作用,故 C-Am-SPAEEKS 膜的吸水率低于 SPAEEKS 膜和 Am-

SPAEEKS 膜的吸水率.

接触角是表征液体/固体体系的特征常数. 通常接触角越小表明该样品亲水性越好; 接触角越大则表明该样品亲水性越差^[16]. 接触角的数值列于表 1 中. 从表中可以看出, C-Am-SPAEEKS 膜的接触角数值大于 Am-SPAEEKS 膜和 SPAEEKS 膜的. 这是由于氨基与磺酸基团之间的共价作用使膜变得更加致密, 进而导致膜的亲水性降低. 这也充分证明了上述讨论 C-Am-SPAEEKS 膜吸水率的结论.

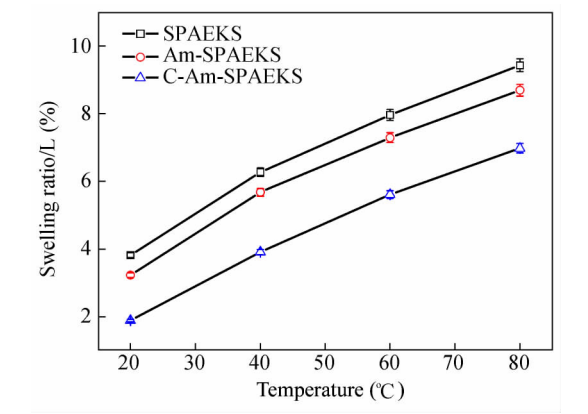


Fig. 5 Swelling ratio of SPAEEKS, Am-SPAEEKS and C-Am-SPAEEKS membranes at different temperatures

从图 5 中可以看出, 所有膜的溶胀率都随着温度的升高而升高. 在相同的温度下, C-Am-SPAEEKS 膜的溶胀率明显低于 Am-SPAEEKS 膜和 SPAEEKS 膜. 这是因为磺酸基团与氨基之间存在的交联作用, 使得交联膜中形成的致密网状结构限制了聚合物主链的运动, 进而抑制了膜的溶胀, 增强了膜的尺寸稳定性.

2.4 交联膜的保水能力

为了研究交联对膜保水能力的影响, 利用热失重分析仪测试了在 80 °C 下 SPAEEKS 膜, Am-SPAEEKS 膜和 C-Am-SPAEEKS 膜中水的含量随时间的变化, 水的脱附曲线如图 6 所示.

由于水的扩散在开始符合 Fick 扩散定律, 因此通过开始阶段的直线斜率可以得到水的扩散系数, 将计算所得膜的扩散系数列于表 1 中. 从表中可以看出, C-Am-SPAEEKS 膜的水脱附系数最小, 为 $1.36 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 说明其保水能力最强. 这是由于膜中亲水性的磺酸基团与氨基之间以共价键的形式结合, 形成的酰胺键使得膜的结构变得更加致密, 这种致密的膜结构阻碍了水分子的运动, 抑制了膜中水的挥发, 从而增强了膜的

保水能力. 其原理如示意图 3.

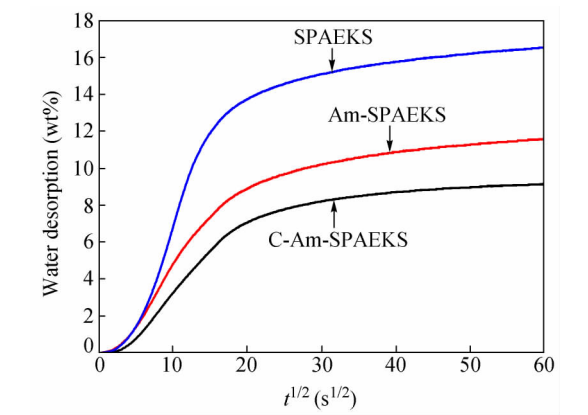
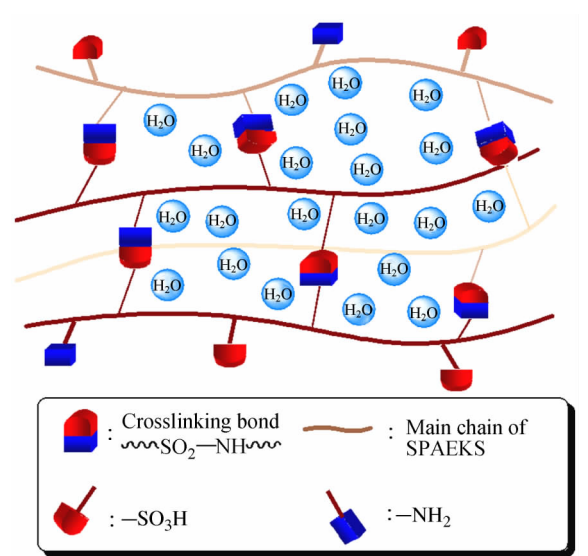


Fig. 6 Water desorption of SPAEEKS, Am-SPAEEKS and C-Am-SPAEEKS membranes at 80 °C



Scheme 3 Water retention principle of C-Am-SPAEEKS membranes

2.5 交联膜的质子传导率和甲醇渗透率

测试膜在 25 °C 和 60 °C 时的甲醇渗透系数并列于表 1 中. 从表中可以看出, 无论是在 25 °C 还是在 60 °C C-Am-SPAEEKS 膜的甲醇渗透系数都是最低的, 分别为 $0.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. 导致这种现象的原因是交联膜中的氨基与磺酸基团发生交联作用, 使膜的亲水性降低, 由于生成酰胺键而形成的共价交联使得交联膜的结构变得更加致密, 从而使甲醇分子传输通道的尺寸变小, 进而阻碍了甲醇分子的渗透.

质子传递一般有两种传输机理, 即“Grotthuss”机理和“Vehicle”机理^[17]. “Grotthuss”机理(也称跳跃机理)认为载体分子静止, 质子是以沿着氢键在载体分子间跳跃的方式来完成质子

Table 1 The analytical data of SPAEKS, Am-SPAEKS and C-Am-SPAEKS membranes

Samples	Contact angles of distilled water (°)	Methanol diffusion coefficient (cm ² /s)		Water diffusion coefficient (cm ² /s)	IEC (mmol/g)	
	25 °C	25 °C	60 °C	80 °C	Measured ^a	Calculated ^b
SPAEKS	49.8 ± 1.1	8.9 × 10 ⁻⁷	15.2 × 10 ⁻⁷	8.97 × 10 ⁻⁸	1.57 ± 0.03	1.64
Am-SPAEKS	56.3 ± 1.7	2.6 × 10 ⁻⁷	4.1 × 10 ⁻⁷	6.74 × 10 ⁻⁹	1.45 ± 0.04	1.64
C-Am-SPAEKS	65.2 ± 2.3	0.5 × 10 ⁻⁷	1.4 × 10 ⁻⁷	1.36 × 10 ⁻⁹	1.31 ± 0.04	1.64

^aIEC obtained by titration; ^bIEC obtained by calculation from Ds

传导的,这种机理所需活化能较低。“Vehicle”机理(也称运载机理)认为质子首先与载体结合(例如:H₃O⁺、H₅O₂⁺、H₉O₄⁺),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,这种机理所需能量较高,主要在低温和全湿状态下发挥作用。

从膜的质子传导率曲线(如图7所示)能够看出,在80℃之前所有膜的质子传导率都随着温度的升高而增大,这是因为随着温度的升高,水在膜中的扩散速度加快,从而使膜的吸水空间变大,吸水率也随之迅速增长,与质子结合的载体(H₃O⁺、H₅O₂⁺、H₉O₄⁺)增多,“Vehicle”机理作用增大,因此膜的质子传导率得以提高。然而当温度超过80℃时 SPAEKS 膜和 Am-SPAEKS 膜的质子传导率却呈现出下降趋势,这是因为当温度高于80℃时膜内失去的水分增多,与质子结合的水分子随之减少,阻碍了质子按“Vehicle”机理的传导,因此膜的质子传导率降低。从图中还可以看出,从80℃到120℃,SPAEKS 膜和 Am-SPAEKS 膜的质子传导率虽都有所降低,但 Am-SPAEKS 膜的下降幅度小于 SPAEKS 膜,这是由于 Am-SPAEKS 膜中引入的氨基与磺酸基团发生酸碱作用使膜的保水能力有所增强,随着温度的升高,膜中水分的丢失相对较少,故对质子传导率的影响也相对较小。而 C-Am-SPAEKS 膜的质子传导率基本保持不变。导致这种现象的原因有以下两方面:一方面,C-Am-SPAEKS 膜中氨基与磺酸基团之间共价交联形成的网状结构使膜的保水能力得到提高,质子通过“Vehicle”机理进行传导受到的影响较小。另一方面,氨基和形成的酰胺键中的氮

原子充当质子的受体与给体,质子可以通过从一个磺酸基跳跃到氨基之后再跳跃到下一个磺酸基上的方式进行传递,这样一来缩短了质子传输距离,进而降低了质子传输活化能,使质子通过“Grotthuss”机理传导的几率增加,保证了膜在中高温时仍有较高的质子传导率。

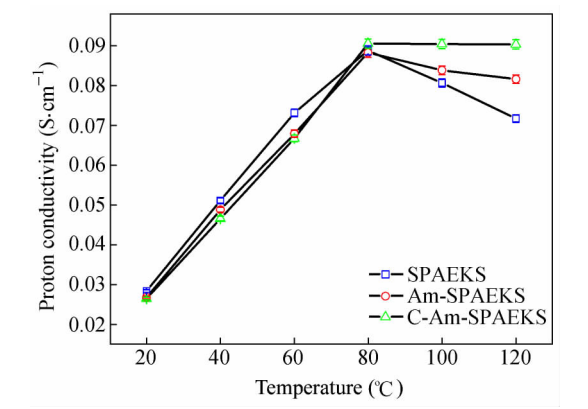


Fig. 7 Proton conductivity of SPAEKS, Am-SPAEKS and C-Am-SPAEKS membranes at different temperatures

3 结论

利用亲核缩聚的方法制备了四元 Am-SPAEKS 共聚物,通过交联得到了 C-Am-SPAEKS 膜,该膜在120℃时保持了较高质子传导率,较好的热稳定性和尺寸稳定性,并且氨基与磺酸基团之间由于生成酰胺键而形成的共价交联使交联膜的结构变得更加致密,进而使得膜的甲醇渗透性得到显著降低,膜的保水能力也得到了改善,能够满足质子交换膜的使用要求,在中高温和直接甲醇燃料电池中展示了良好的应用前景。

REFERENCES

1 Lin X C, Liu Y B, Poynton S D, Ong A L, Varcoe J R, Wu L, Li Y, Liang X H, Li Q H, Xu T W. J Power Sources, 2013, 233: 259 ~ 268

2 Zhou S, Kim D. Electrochimica Acta, 2012, 63: 238 ~ 244

3 Wang J, Wang J H, Zhang S B. J Membr Sci, 2012, 415 ~ 416: 205 ~ 212

4 Chun J H, Kim S G, Lee J Y, Hyeon D H, Chun B H, Kim S H, Park K T. Renewable Energy, 2013, 51: 22 ~ 28

- 5 Maranesi B, Hou H, Polini R, Sgreccia E, Alberti G, Narducci R, Knauth P, Vona M L D. *Fuel Cells*, 2013, 13: 107 ~ 117
- 6 Lin X C, Liu Y B, Poynton S D, Ong A L, Varcoe J R, Wu L, Li Y, Liang X H, Li Q H, Xu T W. *J Power Sources*, 2013, 233: 259 ~ 268
- 7 Ludue G A, Kuhne T D, Sebastiani D. *Chem Mater*, 2011, 23: 1424 ~ 1429
- 8 Wei T C, Hillhouse H W. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13728 ~ 13733
- 9 Deng W Q, Molinero V, Goddard W A. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15644 ~ 15645
- 10 Subbaraman R, Ghassemi H, Zawodzinski T A. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2238 ~ 2239
- 11 Haçvelioglu F, Ozden S, Celik S U, Yesilot S, Bozkurt A. *J Mater Chem*, 2011, 21: 1020 ~ 1027
- 12 Luo Q T, Zhang H M, Chen J, You D J, Sun C X, Zhang Y. *J Membr Sci*, 2008, 325 (2): 553 ~ 558
- 13 Chamoulaud G, B  langer D. *Langmuir*, 2004, 20 (12): 4989 ~ 4995
- 14 Wang Zhe (王哲), Wu Qinghai (吴清海), Ni Hongzhe (倪宏哲), Yang Xin (杨鑫), Zhang Huixuan (张会轩). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (7): 835 ~ 841
- 15 Wang Zhe (王哲), Sui Xiupeng (隋秀鹏), Ni Hongzhe (倪宏哲), Ren Chunli (任春丽), Cheng Hailong (程海龙), Bai Hongwei (白洪伟), Xu Jingmei (徐晶美), Zhang Huixuan (张会轩). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2012, (9): 972 ~ 979
- 16 Huang C, Zhang L. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 1 ~ 5
- 17 Park C H, Lee C H, Guiver M D, Lee Y M. *Prog Polym Sci*, 2011, 36 (11): 1443 ~ 1498

PREPARATION AND BEHAVIOR OF AMINO-CONTAINING SULFONATED POLY(ARYL ETHER KETONE SULFONE) CROSSLINKED MEMBRANES FOR PEMFC

Jing-mei Xu¹, Ying Zhao¹, Hai-long Cheng¹, Li Ma¹, Hong-wei Bai¹,
Chun-li Ren¹, Zhe Wang^{1, 2}, Hui-xuan Zhang^{1, 2}

(¹ *School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology; Engineering Research Center of Synthetic Resin and
Special Chemical Fiber, Changchun University of Technology, Changchun 130012*)

(² *Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022*)

Abstract The sulfonated poly (aryl ether ketone sulfone) copolymers bearing pendant amino groups were synthesized by nucleophilic polycondensation method in this paper. The C-Am-SPAEEKS crosslinked membrane was obtained by a heating reaction at 180  C. The FTIR spectrum and ¹H-NMR spectrum showed that the amino group had been introduced into the SPAEEKS copolymer and the amide bond between the amino and the sulfonic acid groups was formed. The results indicated that the covalent crosslinking between the amino and the sulfonic acid groups decreased the methanol permeability and the swelling ratio, improved the thermal stability and water retention capacity of the C-Am-SPAEEKS crosslinked membrane. The proton conductivity of the C-Am-SPAEEKS crosslinked membrane reached 0.0883 S/cm at 120  C which is able to meet the requirements of proton exchange membrane fuel cells. The methanol permeability of the C-Am-SPAEEKS crosslinked membrane was only 0.5   10⁻⁷ cm²/s at 25 C, which was much lower than that of SPAEEKS membrane (8.9   10⁻⁷ cm²/s) and Nafion (2   10⁻⁶ cm²/s) under the same test conditions. All the results indicate that the C-Am-SPAEEKS crosslinked membrane is promising as proton exchange membranes for middle-high temperature proton exchange membrane fuel cells applications and direct methanol fuel cells.

Keywords Amino, Sulfonated poly (aryl ether ketone sulfone), Proton exchange membrane, Crosslinked membrane