

用于直接甲醇燃料电池的侧链型磺化聚芳醚酮/ 聚乙烯醇交联膜的制备与性能研究*

徐晶美¹ 程海龙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 以高磺化度的侧链型磺化聚芳醚酮(S-SPAEEK)和聚乙烯醇(PVA)为原料,通过溶液共混的方法在 120 ℃下制备了 PVA 含量不同的 S-SPAEEK/PVA 交联膜. 红外光谱图表明 S-SPAEEK 聚合物中的磺酸基团与 PVA 中的羟基反应生成酯键而形成共价交联. 通过对交联膜的性能测试发现 PVA 的引入明显降低了膜的甲醇渗透系数,改善了膜的溶胀性,提高了膜的保水能力. S-SPAEEK/PVA(85/15)交联膜水的脱附系数从 S-SPAEEK 的 $3.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 降低到 $2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. 在 25 ℃和 60 ℃时 S-SPAEEK/PVA(85/15)交联膜的甲醇渗透系数分别为 $2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $3.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,明显低于相同温度下的纯 S-SPAEEK 膜的 $8.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 与 $14.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,而其质子传导率虽然有所下降,但是在 25 ℃和 80 ℃时分别达到了 0.055 S/cm 和 0.083 S/cm,能够满足直接甲醇燃料电池(DMFCs)对质子交换膜的要求,有望在 DMFCs 中得到应用.

关键词 磺化聚芳醚酮, 聚乙烯醇, 交联膜

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为一种新型的清洁能源,具有无污染、噪音低、效率高等优点. 因此,它被广泛的应用于交通运输、航空航天、移动电站等领域^[1~4]. 由于液态甲醇相对于别的燃料制造成本低、化学稳定性好,更便于储存、运输. 因此,目前使用甲醇作为燃料的直接甲醇燃料电池(DMFC)应用最为广泛^[5]. 近几年广大科研工作者已经研发了磺化聚芳醚酮、砜类^[6~9],磺化聚酰亚胺^[10~11]等质子交换膜材料. 本课题组合成的系列侧链型磺化聚芳醚酮(S-SPAEEK)膜有着较好的机械性能、热稳定性以及较高的质子传导率. 但高质子传导率的质子交换膜仍存在甲醇渗透系数较高的问题. 本文将 PVA 与 S-SPAEEK 进行交联,利用磺酸基与羟基之间的交联作用,提高高磺化度膜的致密性,来降低膜的甲醇渗透系数,同时膜的微观结构阻碍了水的运动,使交联膜中水的挥发变得困难,更多的水容易留在膜中,膜的保水能力得到有效提高,这样使得膜具有较高的质子传导率.

1 实验部分

1.1 实验原料

侧链型磺化聚芳醚酮(S-SPAEEK,自制). PVA 购于上海化学试剂采购供应站,结构式为 $*-\text{CH}_2-\text{CH}-*$,平均聚合度为 1750 ± 50 ,分子量为 75000 ~ 79000,磺化度为 120%;二甲基亚砜(DMSO)购于天津市富宇精细化工有限公司.

1.2 S-SPAEEK/PVA 复合膜的制备

将 S-SPAEEK 和 PVA 分别溶解在 DMSO 中,分别进行搅拌,直至得到均一透明液体,然后将聚合物的溶液和 PVA 的溶液混合,继续搅拌,直到得到均相透明液体,铺膜于玻璃板上,放入烘箱中,60 ℃下烘干 24 h,制备出 PVA 含量不同(5% ~ 30%)的磺酸钠型聚合物膜. 将上述膜浸泡在 2 mol/L 的 HCl 溶液中 24 h,使其转变成酸型,然后用蒸馏水多次冲洗膜的表面,烘干备用,此系列复合膜被标记为 S-P.

* 2012-10-24 收稿,2012-12-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 51273024)和吉林省教育厅(项目号 2011026)资助项目.

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

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12338

将复合膜放入烘箱中,在 120 ℃ 下加热 24 h,使得 PVA 中的—OH 与聚合物中的—SO₃H 形成交联,交联结构如图 1 所示. 经过处理后的膜依次

标记为 Cr S-P 95/5,Cr S-P 90/10,Cr S-P 85/15,Cr S-P 80/20,Cr S-P 75/25,Cr S-P 70/30. 交联膜的制备过程如示意图 1 所示.

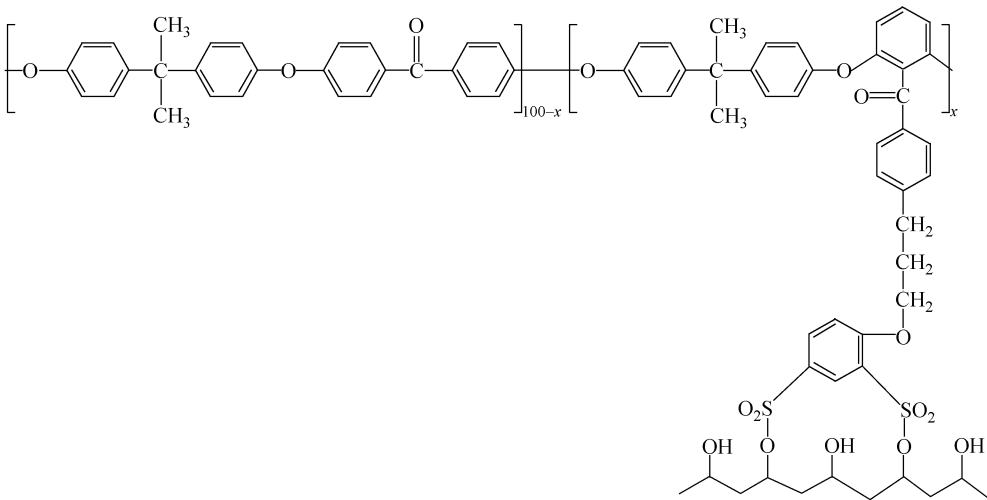
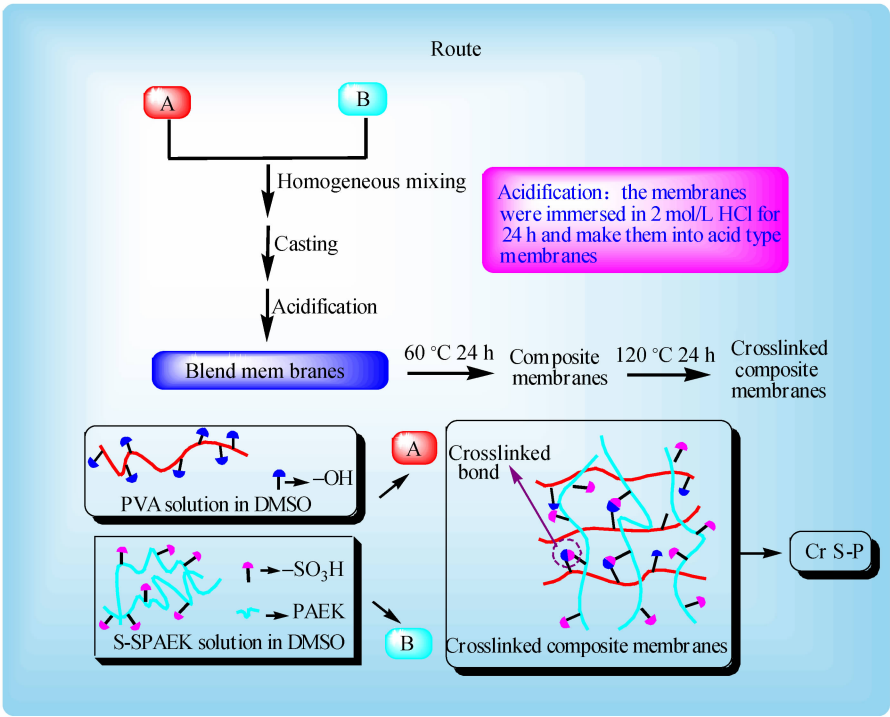


Fig. 1 The scheme of S-SPAEEK/PVA crosslinking structure



Scheme 1 Schematic illustrations for the preparation of crosslinked composite membranes

1.3 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;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 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 (Shimadzu-8A) 测定;膜的电阻使用交流阻抗能谱 (AC impedance spectroscopy, Salton 1260, 1 ~ 10⁷ Hz, 50 ~500 mV) 测试.

1.4 交联膜的性能测试

为了研究交联膜的性能,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^[12].

2 结果与讨论

2.1 S-SPAEEK/PVA 交联膜的表征

图 2 为 S-SPAEEK/PVA 85/15 复合膜和 S-SPAEEK/PVA 85/15 交联膜的红外谱图. 由图可见,在复合膜 S-P 85/15 的红外谱图中,复合膜中的一OH 在 3371 cm^{-1} 处有较强并且较宽的吸收峰. 交联之后 —OH 的吸收峰出现在 3421 cm^{-1} 处,此处的吸收峰主要是 SPAEK 上一 SO_3H 中 —OH 的吸收峰. 这表明 PVA 中的一OH 大量减少. 在交联膜 Cr S-P 85/15 的红外谱图中, 1140 cm^{-1} 处的吸收峰是属于 C—O—S 的伸缩振动峰,这表明羟基与磺酸基团发生了交联反应形成了酯键. 从交联膜的红外谱图中可以看出,在 1675 cm^{-1} 处出现了 C=C 吸收峰,这可能是由于 S-SPAEEK 中酸性的 — SO_3H 使 PVA 发生了脱水. 脱水包括分子内脱水(形成 C=C 基团^[13])和分子间脱水(在不同的 PVA 链之间形成交联). 1098 cm^{-1} 和 1036 cm^{-1} 分别为磺酸基团上 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 与 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰. 通过红外光谱可以看出, S-SPAEEK/PVA 85/15 交联膜中出现了 C—O—S 和 C=C 的吸收峰,并且交联膜上的一OH 与 — SO_3H 特征峰都有所偏移,这说明羟基与磺酸基团发生了交联反应.

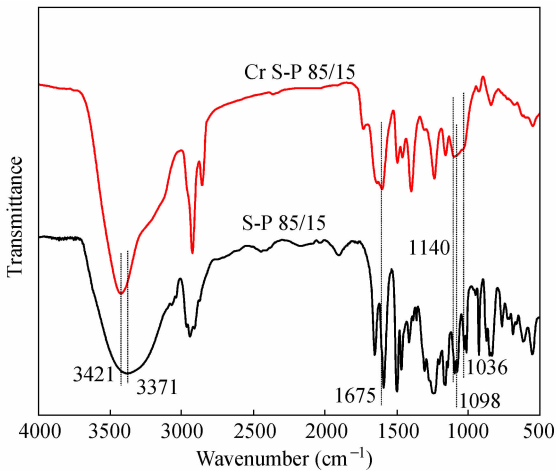


Fig. 2 The FTIR spectra of S-SPAEEK/PVA 85/15 membrane and S-SPAEEK/PVA 85/15 crosslinked composite membrane

2.2 S-SPAEEK/PVA 交联膜的热性能

为了研究 S-SPAEEK 与 PVA 交联对复合膜热稳定性的影响,对其进行了热重分析. 图 3 为 PVA, S-SPAEEK 以及 S-SPAEEK/PVA 交联膜的

TGA 曲线.

从曲线中可以看出, PVA 的热失重分三步进行: 第一步在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 是由于其脱水的原因. 第二步在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近, 主要归因于羟基的脱落, 第三步在 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 发生大分子主链的断裂. S-SPAEEK 有 3 个失重平台, 第一个失重平台在 $100\sim160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这是由于膜中的水分和微量溶剂的离去所造成的. 第二个失重平台对应于 S-SPAEEK 聚合物中磺酸基团的脱落, 磺酸基团发生脱落的温度在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右. 第三个失重平台是 S-SPAEEK 聚合物主链的降解, 开始降解温度在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右. 所有交联膜也都含有 3 个失重平台, 这和 S-SPAEEK 膜的失重曲线类似, 第一个失重平台是在 $100\sim150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 这归因于膜中的水分和微量溶剂的离去. 第二个失重平台在 $267\sim310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 这是由于交联膜中未交联的磺酸基团、羟基以及羟基与磺酸基团交联形成的酯键(— $\text{SO}_2\text{—OR}$)脱落所造成的, 而且磺酸酯的热稳定性高于磺酸基团的热稳定性, 因此在 TGA 曲线上体现为交联膜在第二阶段的起始分解温度略高于 S-SPAEEK 中磺酸基团的起始分解温度, 而且失重平台温度跨度较大. 最后一个失重平台归因于 PVA 和 S-SPAEEK 主链的降解. 从 TGA 曲线上能明显地看出, 交联膜中随着 PVA 含量的增加, 热稳定性降低, 虽然 Cr S-P 70/30 失重 10% 的降解温度 ($T_{d10\%}$) 从 Cr S-P 90/10 的 $296\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $279\text{ }^{\circ}\text{C}$, 但也能够满足 DMFC 对 PEM 的热稳定性要求.

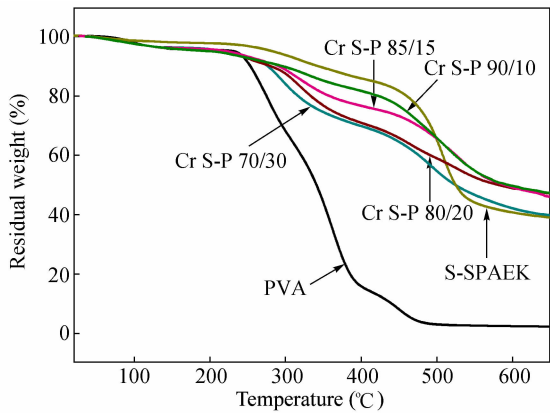


Fig. 3 The TGA curves of PVA, S-SPAEEK membranes and S-SPAEEK/PVA crosslinked (Cr S-P) composite membranes

2.3 S-SPAEEK/PVA 交联膜的微观形态

从图 4 的扫描电镜照片中可以看出 S-SPAEEK/PVA 复合膜和 S-SPAEEK/PVA 交联膜的微观结构有明显的不同. 在复合膜中出现了一种

特殊的结构,这种结构可能是 2 种具有不同的分子体积以及不同结构的聚合物之间的空隙. 而交联膜的微观结构变的更加致密,因此在交联膜的

微观结构中没有发生相分离现象. 这表明 S-SPAЕК 和 PVA 的交联能够减少这些间隙的存在.

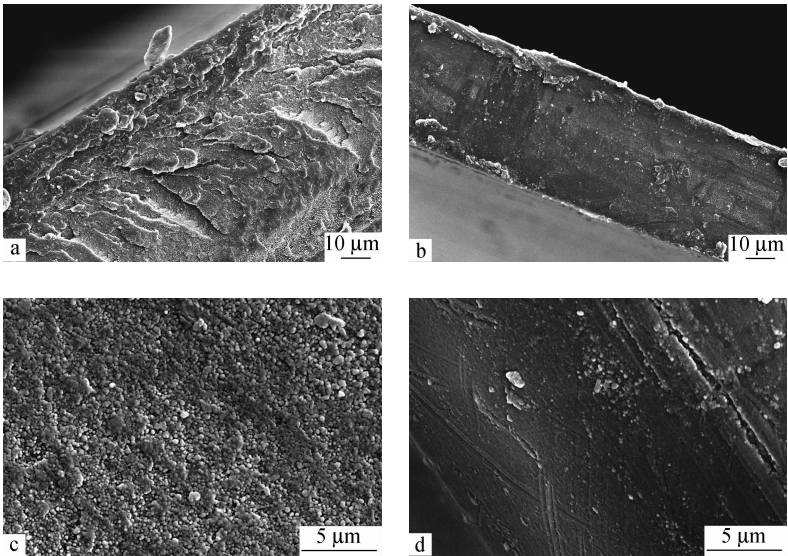


Fig. 4 The SEM pictures of S-SPAЕК/PVA membrane and S-SPAЕК/PVA crosslinked composite membrane (S-P 80/20 and Cr S-P 80/20): (a) the cross-section of S-P 80/20, (b) the cross-section of Cr S-P 80/20, (c) the cross-section of S-P 80/20 and (d) the cross-section of Cr S-P 80/20

2.4 S-SPAЕК/PVA 交联膜的吸水率和溶胀率

为了研究 S-SPAЕК 中的磺酸基团和 PVA 中的羟基发生交联后会对复合膜的吸水率产生的影

响,将交联膜在 25 ℃,80 ℃时的吸水率、溶胀率、水的脱附系数以及 IEC 值记录于表 1 中.

Table 1 The analytical data of S-SPAЕК membranes and S-SPAЕК/PVA crosslinked composite membranes

Samples	Water uptake		Swelling ratio (L)		Swelling ratio (D)		Water diffusion	IEC	
	(%)		(%)		(%)		coefficient (cm ² /s)	(mmol/g)	
	25 ℃	80 ℃	25 ℃	80 ℃	25 ℃	80 ℃	80 ℃	25 ℃	80 ℃
S-SPAЕК	12. 5	29. 2	5. 9	12. 3	6. 2	12. 9	3. 1 × 10 ⁻⁸	1. 37	1. 98
CrS-P 95/5	16. 7	37. 9	7. 2	13. 2	7. 6	13. 8	1. 9 × 10 ⁻⁸	1. 32	1. 82
CrS-P 90/10	13. 1	35. 5	6. 4	11. 9	5. 9	11. 4	7. 2 × 10 ⁻⁹	1. 25	1. 75
CrS-P 85/15	11. 8	31. 2	5. 1	10. 8	5. 3	10. 1	2. 9 × 10 ⁻⁹	1. 17	1. 64
CrS-P 80/20	9. 9	26. 4	4. 2	9. 7	4. 6	9. 1	1. 9 × 10 ⁻⁹	1. 09	1. 56
CrS-P 75/25	7. 4	21. 1	3. 3	8. 6	3. 5	8. 3	1. 1 × 10 ⁻⁹	1. 03	1. 49
CrS-P 70/30	6. 1	17. 3	2. 4	7. 5	2. 5	7. 3	0. 4 × 10 ⁻⁹	1. 01	1. 41

从表中可以看出,S-SPAЕК/PVA 交联膜的吸水率随着 PVA 含量的升高而下降,这是由于部分磺酸基团与羟基发生交联,使膜的离子交换容量 (IEC) 下降,进而导致膜的吸水率也随之降低. 与交联膜的吸水率相似,膜的溶胀率也随着 PVA 含量的升高而降低,主要原因是膜的交联度随着 PVA 含量的升高而变大,形成的交联网络限制了聚合物主链的运动,抑制了膜的溶胀. 所有膜的溶胀率值都保持在一个相对较低的水平上 (≤

14%),并且具有一定韧性,这表明这些膜都具有较好的尺寸稳定性. 然而,交联膜 Cr S-P 95/5 与 Cr S-P 90/10 的吸水率比 S-SPAЕК 膜高,可能是因为交联度较低,而且磺酸基团和羟基仍能够吸收较多的水分,在 PVA 含量较低时,吸水的氢键作用要大于疏水的交联作用,所以交联膜 Cr S-P 95/5 和 Cr S-P 90/10 的吸水率和溶胀度与 S-SPAЕК 膜相比较更大. 而当 PVA 含量较高时,交联度较高,使易吸水的磺酸基团和羟基减少,交联

点增加,导致吸水率和溶胀度降低.

2.5 S-SPAEEK/PVA 交联膜的保水能力

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 5 所示.

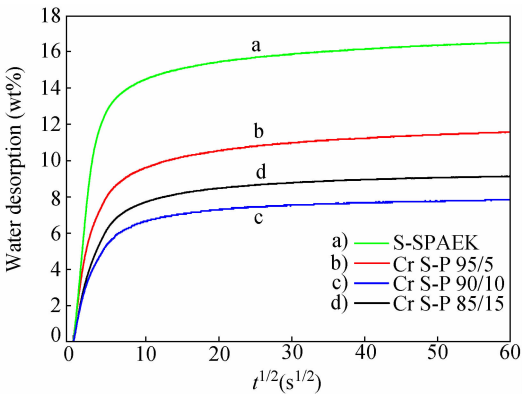


Fig. 5 Water desorption of S-SPAEEK membranes and S-SPAEEK/PVA crosslinked composite membranes at 80 ℃

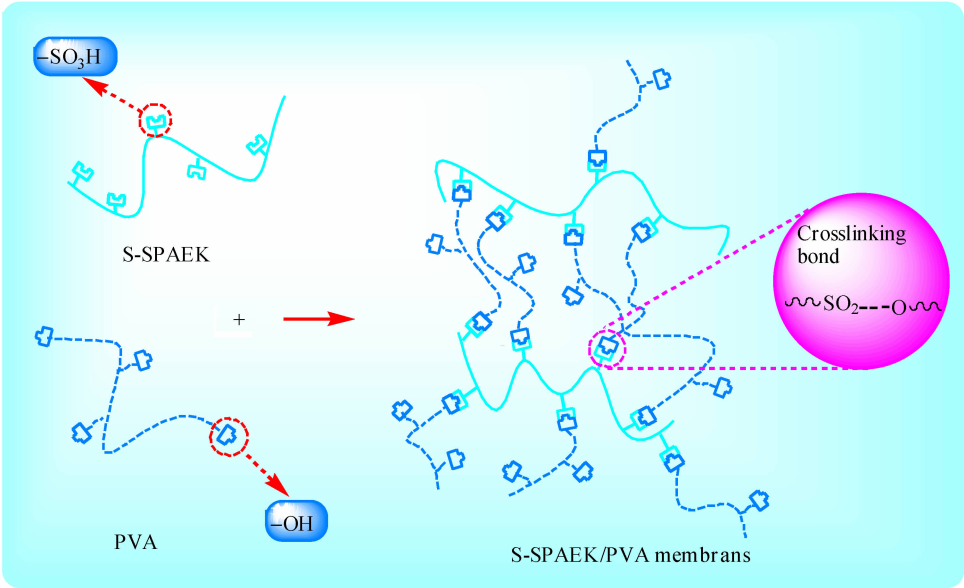
利用 Ficker 扩散定律对水的脱附系数进行了计算列于表 1 中. 结果表明交联膜的保水能力强于 S-SPAEEK 膜的. Cr S-P 85/15 水的脱附系数为 $2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 明显低于纯的 S-SPAEEK 膜的 $3.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 这是羟基与磺酸基团作用的结果, S-SPAEEK 中含有亲水离子簇磺酸基团, PVA 中的羟基与磺酸基团发生交联作用, 随着羟基含量的增加, 参加交联作用的磺酸基团越多, 形成交联网络结构, 使得膜的结构更加致密, 从而限制了水分子的运动, 这样交联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 2 所示.

2.6 S-SPAEEK/PVA 交联膜的甲醇渗透率和质子传导率

甲醇渗透系数和质子传导率是质子交换膜在直接甲醇燃料电池中得以应用的两个最重要的性能指标. 根据质子传输机理, 质子能和甲醇或水分子结合, 形成一个复杂的复合体. 然后, 质子以复合离子形式传输. 质子也能在离子或极性基团 (包括磺酸基团) 间以跳跃机理进行传输, 与此相对, 甲醇分子也能从相对宽的亲水通道渗透过去. 甲醇在膜中的渗透直接影响着燃料电池的效率, 甲醇的渗透率越高, 即膜的阻醇性能越差, 甲醇会穿过膜到达阴极, 与氧直接反应而不产生电流, 不但使其效率变低, 还造成燃料的浪费^[13], 因此低甲醇渗透和高质子传导的膜是商业所需要的.

从图 6 可以看出, 交联膜的质子传导率随着 PVA 含量的升高呈下降趋势, 这归因于逐渐减少的 IEC. 虽然 IEC 有所降低, 但是 PVA 含量相对较低的膜仍具有较高的质子传导率. 交联膜具有较高质子传导率的原因可能是用于制备交联膜的 S-SPAEEK 具有较高的磺化度, 因此能够维持相对较高的 IEC. 然而, 从图中还可以明显地看出无论在 25 ℃ 下还是在 80 ℃ 下, S-SPAEEK 膜的质子电导率均比 Cr S-P 交联膜的质子电导率高, 导致这种现象的原因是交联膜中的羟基与磺酸基团发生了交联作用, 形成的交联结构阻碍了水的传输, 与水结合形成的 (H_3O^+ , H_5O_2^+ 等) 水合质子或较大



Scheme 2 The schematic structure of crosslinked S-SPAEEK/PVA

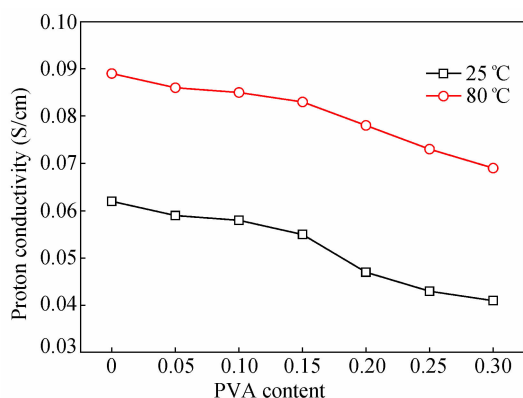


Fig. 6 Proton conductivity of S-SPAEEK/PVA crosslinked composite membranes with different PVA contents at 25 °C and 80 °C

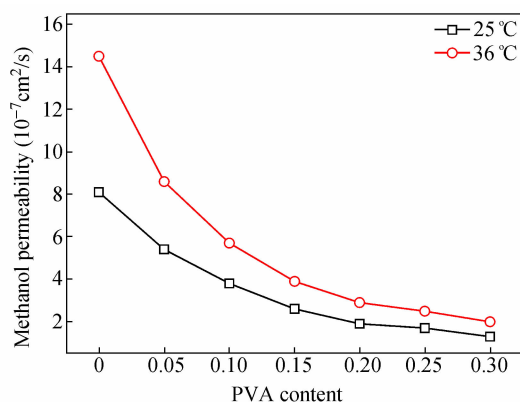


Fig. 7 Methanol permeability of S-SPAEEK/PVA crosslinked composite membranes with different PVA contents at 25 °C and 60 °C

阳离子的运动也受到了限制,导致 PEM 以“Vehicle”机理进行传输的几率降低,进而使得交联膜的质子传导率降低.虽然交联膜的质子传导率有所下降,但是交联膜仍然具有较高的质子电导率,能够满足直接甲醇燃料电池对质子交换膜的需求.

从图 7 中可以看出,无论在 25 °C 下还是在 60 °C 下 S-SPAEEK/PVA 交联膜的甲醇渗透系数均低于 S-SPAEEK 膜,而且随着 PVA 含量的升高而降低.导致这种趋势的原因有以下两点:首先,S-SPAEEK 中的磺酸基团与 PVA 中的羟基之间发生酯化反应,使膜的亲水性降低,由于生成酯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.其次,由于甲醇是 PVA 的不良溶剂,即 PVA 不溶于甲醇,PVA 的分子链在醇

中会蜷缩,使得甲醇的传输通道受到一定的阻塞.也就是说 PVA 本身具有较好的阻醇性能.虽然 60 °C 时交联膜的甲醇渗透系数较 25 °C 时有明显提高,但仍能满足 DMFC 的需要.综合上述原因,本文所制备的交联膜具有较好的阻醇性能,可以在直接甲醇燃料电池中得到应用.

3 结论

利用 S-SPAEEK 和 PVA 成功制备了 S-SPAEEK/PVA 交联膜,该交联膜表现出了较好的热学稳定性,较低的溶胀率,较高的保水能力和阻醇性能.而且交联膜的阻醇性能随着 PVA 含量的增加而逐渐增加.虽然交联膜的质子电导率有所下降,但都在 0.038 S/cm 以上,能够满足质子交换膜的应用要求.制备了有望在直接甲醇燃料电池中应用的质子交换膜材料.

REFERENCES

- Laberty-Robert C, Vallé K, Pereira F, Sanchez C. Chem Soc Rev, 2011, 40, 961 ~ 1005
- Park C H, Lee C H, Guiver M D, Lee Y M. Prog Polym Sci, 2011, 36(11): 1443 ~ 1498
- Gupta D, Choudhary V. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 5979 ~ 5991
- Suda T, Yamazaki K, Kawakami H. J Power Sources, 2010, 195(15): 4641 ~ 4646
- Wang J, Zhao C J, Zhang L Y, Li M Y, Ni J, Wang S, Ma W J, Liu Z G, Na H. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12586 ~ 12596
- Zheng H T, Luo H Z, Mathe M. J Power Sources, 2012, 208(15): 176 ~ 179
- Wang Guoqing (王国庆), Zhu Xiuling (朱秀玲), Zhang Shouhai (张守海), Liang Yongfang (梁勇芳), Jian Xigao (蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, 1(2): 209 ~ 212
- Zhu J, Shao K, Zhang G, Zhao C J, Zhang Y, Li H T, Han M M, Lin H D, Xu D, Yu H B, Na H. Polymer, 2010, 51(14): 3047 ~ 3053
- Harrison W L, Wang F, Mecham J B, Bhanu V A, Hill M, Kim Y S, McGrath J E. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41(14): 2264 ~ 2276
- Guo X X, Fang J H, Watari T, Tanaka K, Hidetoshi K, Okamoto K. Macromolecules, 2002, 35(17): 6707 ~ 6713
- Pan Haiyan (潘海燕), Liang Yongfang (梁勇芳), Li Jianfeng (李健丰), Zhu Xiuling (朱秀玲), Jian Xigao (蹇锡高), Xuan Genhai

(宣根海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(8):742 ~ 745

12 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

13 Kim D S,Liu B J,Guiver M D. Polymer,2006,47(23):7871 ~ 7880

14 Gu Shuang,He G H,Wu X M,Guo Y J,Liu H J,Peng L,Xiao G K. J Membr Sci,2008,312(1-2):48 ~ 58

PREPARATION AND PROPERTIES OF SULFONATED POLY(ARYL ETHER KETONE) BEARING PENDANT SULFONIC ACID GROUPS/PVA CROSSLINKED COMPOSITE MEMBRANES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS

Jing-mei Xu¹, Hai-long Cheng¹, Hong-wei Bai¹, Chun-li Ren¹, Zhe Wang¹², Hui-xuan Zhang¹²
(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 In order to meet the requirements of proton exchange membranes in direct methanol fuel cells (DMFCs),sulfonated poly(aryl ether ketone) bearing pendant sulfonic acid groups/PVA (S-SPAEC/PVA) crosslinked composite membranes with different contents of PVA are prepared by solution blend method. S-SPAEC/PVA crosslinked composite membranes are obtained by a heating reaction at 120 ℃. FTIR spectra show that crosslinked structure is formed due to the bonds of C—O—S between the sulfonic acid groups on S-SPAEC and hydroxyl groups on PVA. The swelling ratio both at length and thickness,water retention capacity and methanol permeability of S-SPAEC/PVA cross-linked membranes are improved due to the introduction of PVA. The water diffusion coefficient of the S-SPAEC/PVA (85/15) cross-linked membrane reaches $2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ which is lower than that of pure S-SPAEC membrane ($3.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). The methanol diffusion coefficient values of S-SPAEC/PVA (85/15) cross-linked membranes at 25 ℃ and 60 ℃ reach $2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $3.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,respectively,which are obviously lower than $8.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $14.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ of pure S-SPAEC membranes under the same test conditions. It can be obviously seen that the methanol diffusion coefficient of S-SPAEC/PVA cross-linked membranes decreases with increasing the content of PVA. Although the proton conductivities of S-SPAEC/PVA (85/15) cross-linked membranes are decreased,they still reach 0.055 S/cm at 25 ℃ and 0.083 S/cm at 80 ℃,respectively. All the results indicate that the S-SPAEC/PVA (85/15) crosslinked composite membranes are promising as proton exchange membranes for DMFCs applications.

Keywords Sulfonated poly(aryl ether ketone), PVA, Crosslinked composite membranes