

嵌段磺化聚芳醚砜阳离子交换膜的制备 及在 MFC 中的发电性能研究*

王飞龙 冉冬琴 张 彤 毕慧平 胡朝霞 陈守文**

(南京理工大学环境与生物工程学院 南京 210094)

摘 要 采用嵌段共聚制备了具有不同链段长度的非磺化/磺化多嵌段型磺化聚芳醚砜阳离子交换膜(bSPAES),研究了 bSPAES 膜在微生物燃料电池(MFC)作为分离膜的性能. 由于在亲水磺化部分引入了刚性更强的芴结构,bSPAES 膜表现了更好的尺寸稳定性和水解稳定性. 链段长度控制在 10 ~ 30 的 bSPAES 膜在 30 ℃ 水中的尺寸变化表现为各向同性,介于 10% ~ 20% 之间. bSPAES 膜的质子导电率为 81 ~ 140 mS/cm,远超过商用的 ULTREX CMI-7000. 经过 1000 h MFC 运行后,bSPAES 膜电导率几乎没有发生降低. 100 ℃ 24 h 高温水稳定性试验表明,bSPAES 膜的失重率仅在 1.5% ~ 6.3% 之间. MFC 最大功率密度也随着 bSPAES 中链段长度的增加而提高,链段长度为 15 ~ 30 的 bSPAES 膜的 MFC 产电性能优于商用 ULTREX CMI-7000 膜,bSPAES(30/30)膜在 MFC 中的最大功率密度达到 705 mW/m².

关键词 微生物燃料电池, 嵌段磺化聚芳醚砜, 产电性能

微生物燃料电池(MFC)可直接以废水中的有机物为燃料,在处理废水的同时产生电能,因此在水处理和新能源开发方面具有重要的意义^[1]. 阳离子交换膜是双室 MFC 的关键部件之一,一种理想的阳离子交换膜除了要保证质子从阳极室到阴极室的传递以外,还应抑制有机基质、电子受体及其它阳离子等物质的通过. 目前,在双室 MFC 中应用较为广泛的主要为 Nafion 系列膜(DuPont, USA)^[2] 和 ULTREX CMI-7000 膜(Membranes International INC, USA)^[3]. Nafion 系列膜具有优良的电导率、机械性能和化学稳定性,但是成本过高(约占 MFCs 总价的 38%)^[2],而且氧气透过性高,基质的损失较大等影响了 MFC 的产电性能. ULTREX CMI-7000 膜与 Nafion 膜相比,机械强度更大,但是由于采用了支撑结构,膜厚达 500 μm,内阻更大,MFC 的产电能力较低^[3].

近年来,研究者们开发了大量碳氢系全芳型阳离子交换膜材料,并将它们成功地应用于水处理、电渗析、燃料电池等领域,包括磺化聚酰亚

胺^[4]、磺化聚芳醚砜^[5,6]及聚苯^[7]等. 其中,磺化聚芳醚砜(SPAES)具有良好的机械性能、化学稳定性及质子电导率,且合成路线简单、成本低廉,已经在氢氧燃料电池中得到了广泛研究并展现了较好的性能^[8,9]. 最近,Park 等^[10]研究了一类无规 SPAES 阳离子交换膜(BPSH)在 MFC 中的发电性能,结果表明 SPAES 阳离子交换膜的发电性能与 Nafion 膜类似,且膜的发电性能与膜的离子交换容量(IEC)密切相关. 其中,IEC 为 1.82 mmol/g 的 BPSH-40 膜的电池电压要高于 Nafion 212 膜. 但针对该类分离膜的结构、亲水-疏水区域的组成对 MFC 性能的影响仍需进一步研究.

McGrath 等^[11-14]制备了一系列多嵌段型磺化聚芳醚砜离子交换膜,其研究结果表明,具有多嵌段结构的阳离子交换膜具有更高的电导率. 但多嵌段型膜在尺寸稳定性方面有较明显的下降,影响了在完全水合条件下的使用^[13]. 我们前期的研究表明,增加高分子主链的刚性,有利于提高膜的尺寸稳定性^[15]. 本文采用嵌段共聚工艺,制备了一系列主链含有双酚芴刚性单元及六氟异丙基柔性单元

* 2013-09-27 收稿,2013-12-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 21006052,21276128)、江苏省自然科学基金(基金号 BK2010482, BK2011713)、高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 M20103389)、中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 30920130121014)、教育部留学回国人员科研启动基金(第 44 批)和南京理工大学“卓越计划”、“紫金之星”2010 资助

** 通讯联系人, E-mail: shouwenchen@hotmail.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13348

的多嵌段型非磺化/磺化阳离子交换膜(bSPAES),考察了分子结构及链段长度对吸水率、尺寸变化、质子导电率、机械性能等基本性能的影响,并研究了 bSPAES 膜在 MFC 中的发电性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

4,4'-二氟二苯砜(DFDPS):浙江寿尔福化学有限公司,经升华处理后使用;9,9'-双(4-羟苯基)芘(BHPF),常州市武进临川化工有限公司,经乙醇重结晶处理后使用;六氟双酚 A(HFBPA),浙江诺诚技术开发有限公司,经升华处理后使用;二甲亚砜(DMSO),国药集团化学试剂有限公司,采用氢化钙脱水处理并减压蒸馏后使用;3,3'-二磺化-4,4'-二氟二苯砜二钠盐参照文献[16]方法合成,其余试剂购自国药集团化学试剂有限公司,未作进一步处理。其中,4,4'-二氟二苯砜用甲苯重结晶精制,二甲亚砜经氢化钙脱水后减压蒸馏精制。

1.2 bSPAES 聚合物的合成及分离膜的制备

bSPAES 聚合物参照文献[13]制备。由非磺化及磺化低聚物按照“两步法”合成,命名为 bSPAES(m/n),其中 m 和 n 分别代表非磺化部分及磺化部分的重复单元数(即链段长度),链段长度为 10、15、20、30,合成路线如图 1 所示。

非磺化低聚体的合成(以 $n = 10$ 为例)。在一个完全干燥的配有磁力搅拌器、氮气进/出口及冷凝回流管的 100 mL 三口烧瓶中,依次加入

1.5255 g(6 mmol) DFDPS、2.2191 g(6.6 mmol) HFBPA、1.0490 g(7.59 mmol) 无水碳酸钾、18.7 mL 反应溶剂二甲亚砜以及 10 mL 甲苯,在油浴中加热到 140 °C 反应 4 h,然后升温到 165 °C 反应 6 h,待反应结束后降温至 50 °C,接着加入 1.0027 g(3 mmol) DFBP 及 15.2 mL 二甲亚砜和 8 mL 环己烷,升温到 110 °C 再反应 6 h。反应结束后,倒入异丙醇中析出,分别再用异丙醇和去离子水各洗 2 次,在 60 °C 真空烘箱中烘 24 h 即得到白色粉末状的非磺化低聚体。

嵌段聚合物的合成(以 bSPAES(10/10)为例)。在一个完全干燥的配有磁力搅拌器、氮气进/出口及冷凝回流管的 100 mL 三口烧瓶中,依次加入 0.9167 g(2 mmol) SDFDPS、0.7709 g(2.2 mmol) BHPF、0.350 g(2.53 mmol) K_2CO_3 以及 8.3 mL 二甲亚砜和 5 mL 甲苯,140 °C 反应 4 h,然后升温到 165 °C 反应 6 h,待反应结束后降温至 50 °C 后,加入事先溶于 11 mL 二甲亚砜的非磺化低聚体($n = 10$) 1.294 g(0.2 mmol) 和 7 mL 环己烷,混合均匀,升温至 105 °C 反应(约 6 h),等到溶液的黏度比较大时,停止反应,倒入去离子水中析出聚合物,用去离子水冲洗几次后在 80 °C 真空烘箱中干燥。

阳离子交换膜采用溶液浇铸法制备,将适量聚合物溶于二甲亚砜中配置成质量百分比为 5% 的溶液,过滤脱泡后浇铸于干净的玻璃盘表面,干燥后经 2 mol/L 盐酸质子交换,得到质子型的 bSPAES 阳离子交换膜,膜的厚度约为 100 ~ 120 μm 。

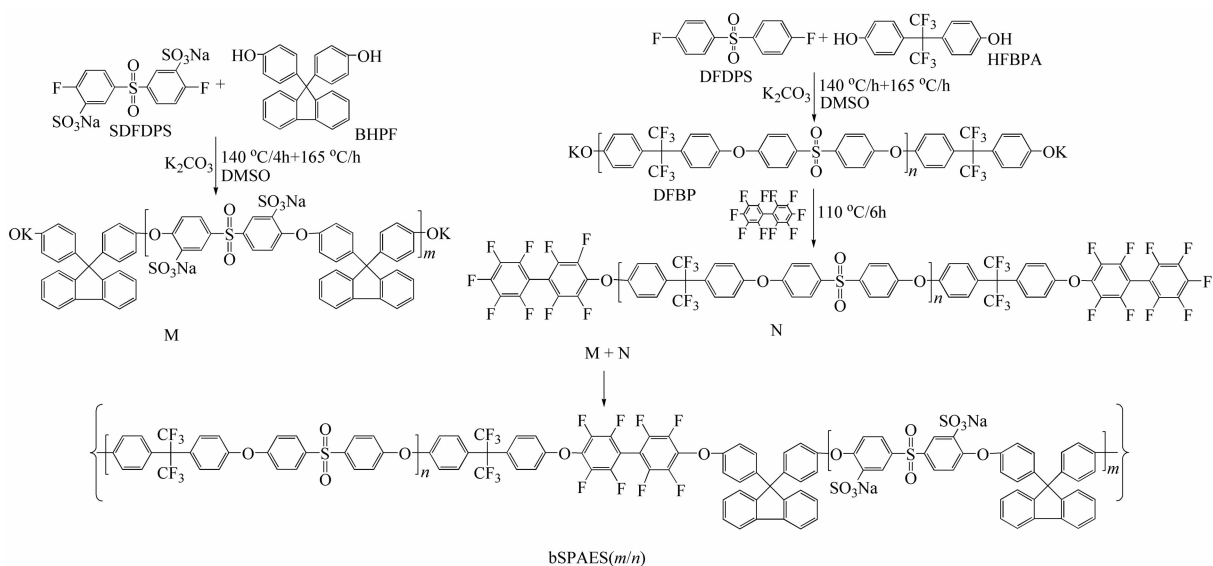


Fig. 1 Synthesis of bSPAES copolymers

1.3 测试与表征

聚合物的相对黏度 η_r , IEC, 吸水率 (WU), 径向及纵向尺寸变化率 ($\Delta l, \Delta t$), 水解稳定性, 均参照文献 [17] 方法进行. IEC、WU、尺寸变化率的测试温度均为 30 °C, 水解稳定性的测试温度为 100 °C. 聚合物核磁测试在 Bruker Advance 500 MHz 上完成, 以 DMSO- d_6 为溶剂.

膜的杨氏模量 (Y_m)、断裂应力 (S_b) 及拉伸强度 (E_b) 采用万能材料实验机 (AGS-100NX, Shimadzu, Japan) 测试, 条件为室温, 50% 湿度, 拉伸速度为 0.2 cm/min. 膜面方向的电导率 (σ) 采用两极法电化学阻抗谱技术进行测定 (3532 ~ 50, Hioki, Japan), 测试范围为 10 Hz ~ 100 kHz.

1.4 MFC 电池的构造及运行

MFC 中的微生物接种自某市政污水处理厂二沉池的污泥.

双室 MFC 的阳极室和阴极室均为聚甲基丙烯酸甲酯材料体积 250 mL 左右的水平方向的圆柱体 ($D \times H$: 8 cm $\times$ 5 cm), 并配有营养液的进出口, 中间用圆形的阳离子交换膜分离开, 膜的直径为 10 cm, 有效面积为 50 cm², 阴、阳电极采用厚度为 1 cm 的石墨毡材料 (5 cm $\times$ 5 cm), 阴、阳电极电极间的距离为 4 cm, 电极两侧固定一根表面涂有一层导电膏的钛丝进行导电. 电极使用前预处理, 用无水乙醇 (30 min)、去离子水、0.1 mol/L 盐酸 (12 h) 及去离子水浸渍、洗涤后在 80 °C 真空干燥 24 h. 微生物燃料电池运行时, 阳极充满接种液并封闭保持厌氧环境.

阳极微生物接种液组成: CH₃COONa (1.64 g/L)、NaHCO₃ (3.13 g/L)、NH₄Cl (0.31 g/L)、NaH₂PO₄ · 2H₂O (5.62 g/L)、Na₂HPO₄ · 12H₂O (6.93 g/L)、KCl (0.13 g/L)、MgCl₂ · 6H₂O (0.45 g/L) 以及少量氯化钙. 采用 NaOH 溶液将 pH 值调节为 7, 然后在 121 °C 高压灭菌锅中灭菌 15 min.

阴极液组成: K₃Fe(CN)₆ · 6H₂O (28.25 g/L)、NaH₂PO₄ · 2H₂O (5.62 g/L)、Na₂HPO₄ · 12H₂O (6.93 g/L) 和 NaCl (1 g/L), 采用 NaOH 溶液将 pH 值调节为 7, K₃Fe(CN)₆ 作为电子受体.

电池运行时阳极及阴极液体分别采用序批式及循环方式供给, 运行温度为 30 °C.

1.5 MFC 发电性能测定

MFC 运行开始阶段, 阳极室充满接种液并封

闭保持厌氧环境, 阴极则充满含有电子受体铁氰化钾的磷酸盐缓冲液, 电极连接 1000 Ω 的外电阻形成回路并用精密万用表记录输出电压值, 每间隔 12 h 测一次电压, 待输出电压值稳定后, 通过改变外电阻来测定电池的输出电压和计算功率密度, 得到极化曲线和功率密度曲线. 外电阻从 5 ~ 2000 Ω 变化, 每次测试稳定 15 min. 电池的输出电流密度和功率密度通过式 (1) 计算:

$$I = E/R_{\text{ext}}/A, P = I \times E \quad (1)$$

式中 P , 输出功率密度; I , 输出电流密度; E , 输出电压; R_{ext} , 外阻; A , 阳极电极的表面积.

此外, 电池的最大功率密度也可以通过理论计算得到^[18], 如式 (2):

$$P_{\text{max}} = \text{OCV}^2 R_{\text{ext}} / (R_{\text{int}} + R_{\text{ext}})^2 \quad (2)$$

式中 OCV, 开路电压; R_{int} , 电池的电阻; R_{ext} , 外阻.

2 结果与讨论

2.1 聚合物合成、膜的制备及基本性能

bSPAES 共聚物由非磺化和磺化低聚物通过亲核取代缩聚法合成, 并采用溶液浇铸法浇铸成膜. 图 2 显示了 bSPAES (15/15) 的 ¹H-NMR 谱图, 位于高分子主链的各个 H 原子分别对应于谱图中相应的位置, 而且没有杂峰的出现, 表明聚合反应定量的完成, 而且反应过程中没有产生低聚体中苯环间醚-醚交换副反应. 采用了活性较高的十氟联苯作为亲水-疏水低聚体的联接剂, 与两种低聚体直接联接反应产物相比, 黏度要大的多, 表明本方法得到的聚合物具有更高的分子量^[15]. 同时, 由于在低聚体的联接反应的温度降至 105 °C 进行, 有效地避免了低聚体中苯环间醚-醚交换反应^[13].

表 1 列出了所合成的聚合物及制得的阳离子交换膜的基本物理性能. 从表 1 可以看出, 制备的聚合物的相对黏度为 1.5 ~ 2.2 dL/g, 远远超过 2 种低聚体直接联接反应得到的聚合物黏度 (0.42 ~ 0.52 dL/g). 为了更好的比较不同膜的性能, 制备的膜的厚度控制在 100 ~ 120 μm 之间. 阳离子交换膜的杨氏模量为 0.7 ~ 0.9 GPa, 断裂应力为 29 ~ 35 MPa, 拉伸强度为 6.2% ~ 8.4%, 表明制备的膜材料柔韧结实, 可以满足在 MFC 中的要求. 由于采用的非磺化单体和磺化二酚单体摩尔比均为 1:1, 因此所制备的嵌段 SPAES 膜的 IEC 差别较小, 均在 1.50 mmol/g 左右.

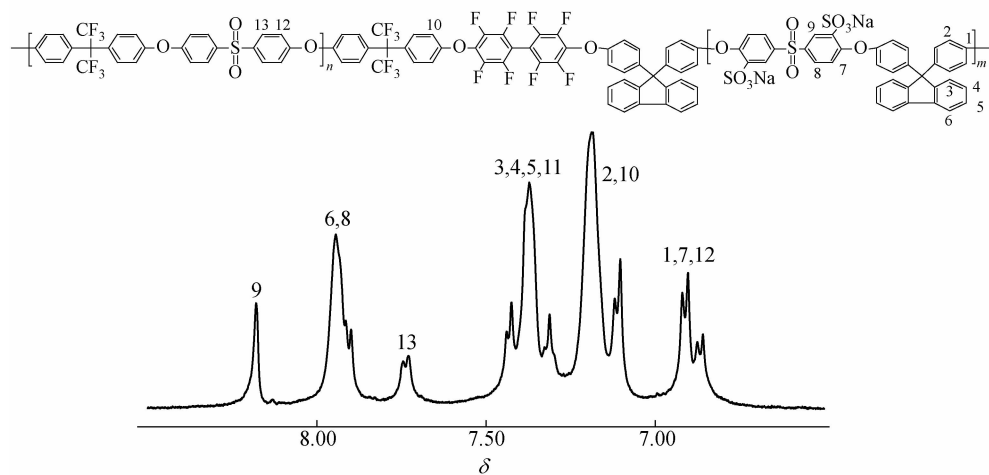


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of bSPAES(15/15) in $\text{DMSO}-d_6$

Table 1 Properties of the prepared bSPAES membranes

Code	η_r (dL/g)	IEC (mmol/g)	WU ^a (%)	Δl^a (%)	Δt^a (%)	σ^a (mS/cm)	Y_M (GPa)	S_b (MPa)	E_b (%)	WL ^b (%)	
bSPAES(10/10)	2.0	1.46	36	10	14	81	78 ^d	0.9	35	7.6	1.5
bSPAES(15/15)	1.6	1.49	49	14	16	96	90 ^d	0.8	35	6.2	4.0
bSPAES(20/20)	1.5	1.51	50	16	17	102	100 ^d	0.7	29	7.5	5.1
bSPAES(30/30)	2.2	1.53	73	22	19	140	132 ^d	0.9	33	8.4	6.3
ULTREX CMI-7000	—	1.30	25	4	13	21	18 ^d	—	—	—	4.5
BPSH15-BPS15 ^c	0.94	1.67	74	5	76	120	—	—	—	—	D ^e

^a At 30 °C; ^b Weight loss after 24 h in 100 °C water; ^c Ref. [13]; ^d After 1000 h in the MFC operation; ^e Dissolved in this work

2.2 链段长度对膜的吸水率、尺寸变化及质子导电率的影响

表 1 列出了质子型 bSPAES 膜的离子交换容量 (IEC)、吸水率 (WU) 和尺寸变化的数据,同时加入基于联苯二酚 (BP) 的嵌段型磺化聚醚砜 (BPSH15-BPS15)^[13] 和 ULTREX CMI-7000 作比较. 吸水率是阳离子交换膜重要的性能之一,质子往往以水合质子的形式在膜中传递,对于结构类似的膜材料来说,吸水率越大,质子导电率也越大,在 MFC 运行时阳极室产生的质子能够更快透过膜传递到阴极室完成反应. 但过高的吸水率会造成膜的溶胀、机械强度的降低、膜的使用寿命的减短以及质子传递的同时也可能会造成基质和其他阳离子传递从而影响电池的性能. 从表 1 可以看出,随着分子间链段长度的增加,bSPAES 膜的吸水率增加,同时电导率也增加,这是因为亲水/疏水多嵌段结构有利于实现亲水/疏水相分离,亲水/疏水链长的增加,相分离更明显,从而增加了吸水率和电导率^[13]. bSPAES(15/15)与 BPSH15-BPS15 相比,尽管两者具有相同的亲水及疏水链段长度,其吸水率和尺寸变化率均小于后者. 由

于离子交换膜的吸水及膨胀取决于分子的亲水部分,在 bSPAES 膜的亲水链段部分,由于引入了刚性更强的茱结构,限制了 bSPAES 分子的运动,从而降低了膜的溶胀. 由此表明,刚性结构的引入能够有效提高膜的尺寸稳定性. 随着链段长度的增加,bSPAES 膜在膜平面及厚度方向的尺寸变化均呈现上升的趋势,bSPAES(30/30)膜在所有嵌段膜中表现出最大的尺寸变化率. bSPAES 膜在尺寸变化方面呈现了各向同性性质,而 BPSH15-BPS15 在厚度方向要比平面方向尺寸变化大得多,呈现了很强的各向异性性质,可能是因为 bSPAES 主链刚性的增强,抑制了膜在厚度方向的过度膨胀. ULTREX CMI-7000 膜由于为异相膜结构,在内部具有支撑层的存在,所以尺寸变化较小.

当 bSPAES 链段长度从 10 增至 30 时,吸水率从 36% 升高至 73%. 在 30 °C 水中的电导率由 81 mS/cm 增加至 140 mS/cm. bSPAES 的电导率大大超过 ULTREX CMI-7000 的 20 mS/cm. 在 MFC 的运行过程中,有机基质在阳极室被氧化为质子、电子和代谢产物,电子通过外电路到达阴极

室,产生的质子通过膜从阳极传递到达阴极,在阴极与电子受体反应. 因此膜的质子导电率需达到一定程度来保证质子在膜中的快速传递,同时降低内阻来提高电池的输出功率密度. 因此 bSPAES 膜组装的 MFC 中,应该具有比 ULTREX CMI-7000 更低的内阻值. 但值得注意的是,由于在 MFC 阳极室的阳极液中,Na⁺ 等阳离子的浓度远高于膜中 H⁺ 的浓度,因此在 MFC 运行过程时不仅仅是 H⁺ 的传递,还可能与其他阳离子的竞争性透过,这会降低 MFC 的产电性能.

表 1 列出了阳离子交换膜在 MFC 运行 1000 h 后的电导率值,与运行前相比,几乎没有降低,表明在运行周期内,bSPAES 膜的磺酸基团没有发生降解. bSPAES 膜的水解稳定性通过在 100 ℃ 水中处理 24 h 后测得膜的失重率来评价. 从表 1 可以看出 bSPAES 膜的失重率很小,最大的 bSPAES(30/30) 的也不超过 6.3%,这也就保证了所有膜在 MFC 运行条件下 bSPAES 具有更好的寿命. 而相同条件下,BPSH15-BPS15 已经溶解;ULTREX CMI-7000 的失重率虽然为 4.5%,但考虑到 ULTREX CMI-7000 膜中的衬层的质量占了超过 50% 的比例,因此其离子交换高分子部分的水解比例也应该很大. 由此见,由于刚性组分的引入,大大提高了 bSPAES 膜的水解稳定性.

2.3 嵌段 bSPAES 膜在 MFC 中的产电性能

图 3 显示了嵌段 bSPAES 膜及 ULTREX CMI-7000 膜的功率密度曲线. 根据功率密度峰值法^[18],从式(2)可知当达到最大功率密度时,电池的外阻值和内阻值相同,因此可通过观测电池能量输出的峰值时对应的外阻来确定反应器的内阻. 从图 3 可以看出功率密度最大时所对应的外

阻,由此可以推算出几种条件下 MFC 的内阻值,其值分别在表 2 中列出.

Table 2 Performance of the MFCs based on bSPAES and ULTREX CMI-7000 membranes

Code	OCV (mV)	P _{max} (mW/m ²)	I (mA/cm ²)	R _{ext} (Ω)	R _{int} (Ω)
bSPAES(10/10)	680.5	424	1169	62	62
bSPAES(15/15)	693	597	1545	50	50
bSPAES(20/20)	684	634	1593	50	50
bSPAES(30/30)	690	705	1680	50	50
ULTREX CMI-7000	680	595	1385	68	68

从图 3 可以看出,在外阻比较小时,MFC 系统中内阻占整个系统总电阻的比例较大,强烈影响 MFC 的输出功率,随着外阻的增大,MFC 系统的功率消耗主要集中在外阻上,因此内阻的影响变小. 在图 3 中,除 bSPAES(10/10) 膜外,在外阻大于 70 Ω 时,几种膜有相近的输出功率密度. 由此可见,降低膜内阻可以有效的提高在低负载条件下 MFC 的输出功率. Harnisch 所报道的 ULTREX CMI-7000 膜由于厚度的原因其电阻较大,在微生物燃料电池运行时会降低电池的产电性能^[3],bSPAES 膜的电阻均比 ULTREX CMI-7000 膜的小,对电池性能提高有利. 除 bSPAES(10/10) 膜外,采用 ULTREX CMI-7000 膜的 MFC 内阻比采用 bSPAES 膜的 MFC 内阻要高得多(68 Ω versus 50 Ω).

图 4 显示了 MFC 运行条件下的功率密度与电流密度关系图. 从图 4 可以看出,所有 bSPAES 膜均表现出较好的产电性能. 如 bSPAES(10/10) 在电流密度为 1169 mA/m² 时达到 423 mW/m²,而 bSPAES(30/30) 膜的产电功率在电流密度为 1680 mA/m² 时达到了 705 mW/m²,这比其他文

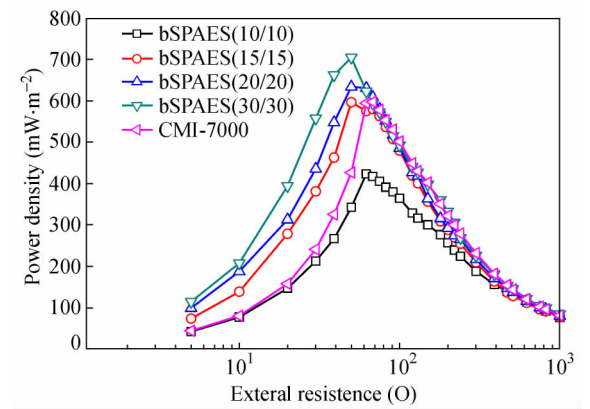


Fig. 3 The *P*-*R*_{ext} curves of the MFCs based on bSPAES and ULTREX CMI-7000 membranes

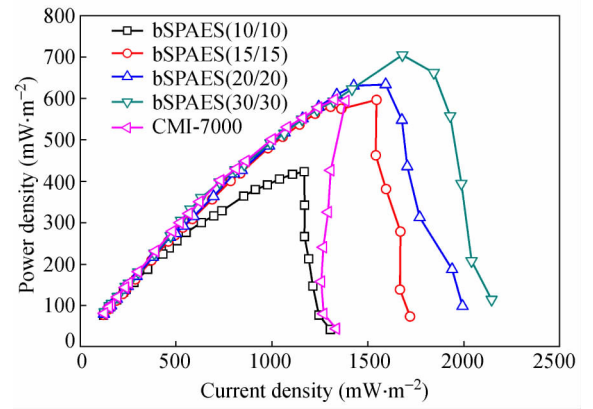


Fig. 4 The *P*-*I* curves of the MFCs based on bSPAES and ULTREX CMI-7000 membranes

献所报道的聚芳醚砜膜的最大功率密度要高很多^[10,19]. 与 ULTREX CMI-7000 膜相比,当电流密度高于 1400 mA/m² 时,它们的产电性能均优于 ULTREX CMI-7000 膜;当电流密度低于 1400 mA/m² 时,除 bSPAES(10/10)膜外,其余 bSPAES 膜的产电性能与 ULTREX CMI-7000 膜相当. 从图 4 可以看出,MFC 的发电性能随着链段长度的增加在不断提高,当链段长度从 10 增加至 30 时,MFC 的最大功率密度从 423 mW/m² 增加到 705 mW/m²,增长了 67%. 这与膜内阻的降低有直接的关系,bSPAES(30/30)膜的质子导电率是 140 mS/cm,为 bSPAES(10/10)膜(81 mS/cm)的 1.7 倍. 从表 2 可以看出,bSPAES 膜的开路电压比 ULTREX CMI-7000 膜高 1~13 mV. 由于整个电池系统中除阳离子交换膜外,微生物种群、阴、阳电极及电解液均相同,因此开路电压的提高可归结于阳离子交换膜膜的不同.

3 结论

制备了一系列多嵌段型磺化聚醚砜 bSPAES 阳离子交换膜并应用于微生物燃料电池中. 由于在亲水性链段部分引入了刚性更强的苄结构,bSPAES 膜表现了更好的尺寸稳定性和水解稳定性,链段长度控制在 10~30 的 bSPAES 膜在 30 ℃ 水中的尺寸变化表现为各向同性,介于 10%~20% 之间. bSPAES 膜质子导电率为 81~140 mS/cm,远超过商用的 CM-7000. 100 ℃ 24 h 高温水稳定性试验表明,bSPAES 膜的失重率仅在 1.5%~6.3% 之间. 在双室 MFC 运行中,产电性能随着链段长度的增加而增加,除 bSPAES(10/10)膜外,其它 3 种膜的最大功率密度均高于 ULTREX CMI-7000 膜. bSPAES 膜达到了 705 mW/m²,表明 bSPAES 膜在 MFC 中具有很好的应用前景.

REFERENCES

1 Logan B E, Hameler B, Rozendal R. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(17): 5181~5192

2 Ghasemi M, Shahgaldi S, Ismail M, Yaakob Z, Daud W R W. *Chem Eng J*, 2012, 184: 82~89

3 Harnisch F, Schroder U, Scholz F. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1740~1746

4 Yin Y, Suto Y, Sakabe T, Chen S W, Hayashi S, Mishima T, Ymada O, Tanaka K, Kita H, Okamoto K I. *Macromolecules*, 2006, 39: 1189~1198

5 Bi Huiping(毕慧平), Wang Jiali(王佳力), Chen Shouwen(陈守文), Zhang Sha(张莎), Wang Lianjun(王连军). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (8): 966~972

6 Bi H P, Wang J L, Chen S W, Hu Z X, Gao Z L, Wang L J, Okamoto K I. *J Membr Sci*, 2010, 350: 109~116

7 Zhang X, Chen S S, Liu J M, Hu Z X, Chen S W, Wang L J. *J Membr Sci*, 2011, 371: 276~285

8 Bae B, Yoda T, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 317~320

9 Saito T, Moore H D, Hickner M A. *Macromolecules*, 2010, 43: 599~601

10 Choi T H, Won Y B, Lee J W, Shin D W, Lee Y M, Kim M, Park H B. *J Power Sources*, 2012, 220: 269~279

11 Chen Y, Lee C H, Rowlett J R, McGrath J E. *Polymer*, 2012, 53: 3143~3153

12 Ghassemi H, McGrath J E, Zawodzinski Jr T A. *Polymer*, 2006, 47: 4132~4139

13 Lee H-S, Roy A, Lane O, Dunn S, Dynn S, McGrath J E. *Polymer*, 2008, 49: 715~723

14 Roy A, Lee H-S, McGrath J E. *Polymer*, 2008, 49: 5037~5044

15 Liu Jianmei(刘健美), Hu Zhaoxia(胡朝霞), Chen Shanshan(陈珊珊), Rong Yi(荣艺), Wang Mingdong(王明东), Wei Songbo(魏松波), Chen Shouwen(陈守文). *Polymer Mater Sci and Eng* (高分子材料科学与工程), 2012, 28(5): 85~88

16 Bi Huiping(毕慧平), Chen Shouwen(陈守文), Gao Zhilin(高智琳), Zhang Sha(张莎), Wang Lianjun(王连军). *CIESC Journal* (化工学报), 2009, 60: 2937~2942

17 Zhang X, Hu Z X, Zhang S, Chen S W, Chen S S, Liu J M, Wang L J. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121: 1707~1716

18 Logan B E. *Microbial Fuel Cells* (微生物燃料电池). 1st ed (第一版). Feng Yujie(冯玉杰), Wang Xin(王鑫). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2009. 53~54

19 Sivasankaran A, Pournan L, Sangeetha D. *J Power Sources*, 2012, 217: 204~208

**Preparation and MFC Performances of Cation Exchange Membranes
Based on Multiblock Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s**

Fei-long Wang, Dong-qin Ran, Tong Zhang, Hui-ping Bi, Zhao-xia Hu, Shou-wen Chen*
(School of Environmental & Biological Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract A series of cation exchange membranes based on multiblock sulfonated poly(arylene ether sulfone)s (bSPAES) were prepared successfully and used as the separators in the microbial fuel cell (MFC) systems. The properties of the membranes relative to the MFC applications were investigated in details. After introduction of the rigid fluorenyl in the hydrophilic moieties of bSPAES, the corresponding membranes exhibited much better dimensional stability and hydrolytic stability. bSPAES showed isotropic performance in a range of 10% ~ 20% in size change and 81 ~ 140 mS/cm of proton conductivity, which were much higher than those of commercial product of ULTREX CMI-7000. After 1000 h MFC operation, almost no changes were observed for the proton conductivity of bSPAES membranes. Hydrolytic stability test in 100 °C water for 24 h showed that the weight loss was between 1.5% and 6.3%. The maximum power density of MFC increased with the block length increasing. Comparing with the ULTREX CMI-7000 membrane, the bSPAES membranes exhibited much higher MFC performances, and the maximum power density for bSPAES (30/30) reached to 705 mW/m².

Keywords Microbial fuel cell, Multiblock sulfonated poly(arylene ether sulfone), MFC performance

* Corresponding author; Shou-wen Chen, E-mail: shouwenchen@ hotmail. com