



哌啶阳离子功能化侧链型阴离子交换膜的制备

林陈晓, 卜俊杰, 刘芳华, 朱爱梅, 张秋根, 刘庆林*

(厦门大学 化学化工学院, 厦门 361005)

摘要: 燃料电池因其能量转化率高、污染小等特点, 成为当前的研究热点. 然而, 作为关键部件的阴离子交换膜仍然存在离子电导率低、耐碱性能差等缺点, 这限制了燃料电池的发展. 利用威廉姆森成醚反应在聚醚酮主链接枝哌啶鎓盐, 成功制备了侧链型阴离子交换膜. 设计的哌啶鎓盐通过长柔性亚甲基与主链相连, 使膜内形成有利于高效离子传输的微相分离结构, PEK-CQA-1.0 膜在 80 °C 的电导率高达 72.7 mS/cm. 此外, 哌啶阳离子基团离主链较远, 减弱了对主链的吸电子作用; 同时, 环型结构的哌啶阳离子具有一定的空间位阻, 减少了 OH⁻ 对阳离子基团的攻击, 使膜表现出优异的耐碱性能. PEK-CQA-0.8 膜在 60 °C 下 1 mol/L KOH 水溶液中浸泡 360 h 后, 离子电导率仅下降了 8.8%, 有望应用于碱性燃料电池.

关键词: 哌啶鎓盐; 侧链型; 阴离子交换膜; 碱性燃料电池

中图分类号: O632.7 文献标志码: A 文章编号: 1007-8924(2018)03-0001-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2018.03.001

燃料电池是一种能量转化装置, 它能将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化成电能, 具有污染小、能量转化率高、燃料资源可再生、噪音小等优点. 碱性燃料电池因其能减少对贵金属催化剂的依赖而成为当前的研究热点^[1]. 阴离子交换膜(AEM)是碱性燃料电池的关键部件, 它具有分隔阴阳两极和传输氢氧根离子的作用. 为了满足实际应用需求, AEM 应具有较高的离子电导率、优良的机械性能和良好的耐碱性能^[2]. 然而目前研发的 AEM 与质子交换膜相比, 普遍存在离子电导率低、化学稳定性差的问题^[3]. 为提高膜的离子电导率, 常在聚合物上接枝更多离子基团, 获得更高的离子交换容量(IEC)^[4]. 但过高的 IEC 易引起膜过度溶胀, 导致膜的机械性能变差、易破损, 严重影响膜的实用性. 在膜内形成微相分离结构, 优化离子传输通道, 提高离子传输性能, 是提高离子电导率的有效途径之一. 近来, 侧链型 AEM 的研究得到广泛关注, 因侧链型聚合物能通过分子间作用形成规整且具有特殊形貌

的自组装体, 使膜内形成微相分离结构, 有利于构建连续、高效的离子通道^[5-8].

本文制备了一系列哌啶阳离子功能化侧链型 AEM, 考察不同 IEC 下膜的含水率、溶胀率、微观形貌、离子电导率、热稳定性、耐碱性等性能. 设计的离子基团通过长柔性烷基链与主链相连, 不仅能提高阳离子基团的局部运动能力, 还能减少阳离子基团对主链的吸电子作用, 从而增强主链的稳定性; 设计的阳离子基团具有环型结构, 能有效阻挡氢氧根的进攻, 有利于阳离子基团的稳定.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

N-甲基哌啶(99%)、2-甲氧基对苯二酚(98%)、三溴化硼(99.9%)、六氟双酚 A(99%)、1,6-二溴己烷(98%)、4,4'-二氟二苯甲酮(99%)、N-二甲基乙酰胺(色谱纯)、氘代氯仿、氘代二甲亚砜和碳酸钾(分析纯)均购于阿拉丁生化科技股份有

收稿日期: 2017-11-07; 修改稿收到日期: 2017-12-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21376194, 21576226)

第一作者简介: 林陈晓(1989-), 男, 浙江瑞安人, 博士生, 从事功能膜材料的合成. * 通讯作者, E-mail: qltiu@xmu.edu.cn

限公司. 以上提到的药品试剂纯度均为质量分数. 其它药品均为来自国药集团化学试剂有限公司的分析纯. 所有药品试剂直接使用, 未作其它处理.

1.2 6-溴己烷-1-甲基哌啶鎓盐的合成

合成路线如图 1 所示, 将 97.6 g 的 1,6-二溴己

烷和 200 mL 的乙腈混合搅拌形成溶液. 取 3.966 g 的 *N*-甲基哌啶缓慢滴加到 1,6-二溴己烷溶液中, 升温至 65 °C 反应 36 h. 将反应液倒入过量无水乙醚中析出产物, 用无水乙醚清洗固体数次, 在室温下真空干燥除去乙醚, 得到的产物为灰白色固体粉末.

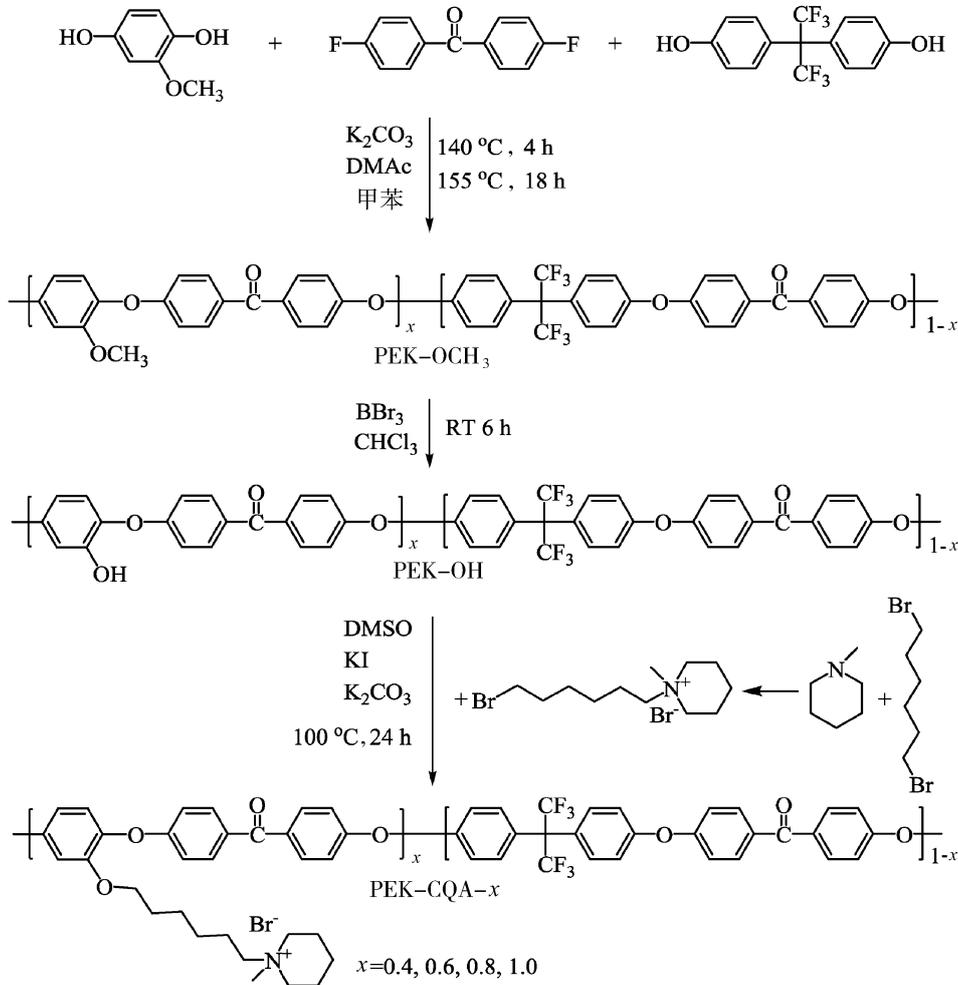


图 1 6-溴己烷-1-甲基哌啶鎓盐和 PEK-CQA-*x* 膜的制备

Fig. 1 Synthesis of piperidinium and PEK-CQA-*x* membranes

1.3 含羟基聚醚酮的制备

以 2-甲氧基对苯二酚、六氟双酚 A 和 4,4'-二氟二苯甲酮为原料, 碳酸钾为缚酸剂, 甲苯为共沸带水剂, 在二甲ethyl 酰胺 (DMAc) 中发生亲核取代缩聚反应, 制备的含甲氧基聚醚酮命名为 PEK-OCH₃-*x*, 其中 *x* 表示 2-甲氧基对苯二酚与 4,4'-二氟二苯甲酮的摩尔比, 分别为 0.4、0.6、0.8 和 1.0. 以 PEK-OCH₃-0.8 为例, 合成过程如下: 在三口烧瓶上装好气体进出口、分水器、冷凝管, 通入氮气作保护气, 依次加入 1.112 1 g 的 2-甲氧基对苯二酚、0.672 5 g 的六氟双酚 A、2.182 0 g 的 4,4'-二氟二苯甲酮

和 40 mL 的 DMAc, 待固体溶解完毕, 再加入 2.764 2 g 的碳酸钾和 10 mL 的甲苯, 升温至 145 °C 反应 4 h, 甲苯和水将蒸出, 随后升温至 155 °C 反应 18 h. 待反应液冷却至室温, 将其缓慢倒入甲醇中沉淀并清洗数次, 最后在 60 °C 真空干燥除去甲醇, 得到 PEK-OCH₃-*x* 产物.

取 2.0 g 的 PEK-OCH₃-*x* 溶于氯仿, 待固体完全溶解后, 缓慢加入 2 mL 的三溴化硼, 室温下搅拌反应 6 h, 析出的固相用甲醇清洗数次, 在真空烘箱中 60 °C 干燥 24 h 后得到含羟基聚醚酮 PEK-OH-*x*.

1.4 侧链型阴离子交换膜的制备

合成路线如图1所示. 以 PEK-CQA-0.8 的合成为例, 将 1.00 g 的 PEK-OH-0.8 和 20 mL 的二甲基亚砜混合, 待固体完全溶解, 加入 0.64 g 的碳酸钾、0.03 g 的碘化钾和 1.19 g 上述合成的 6-溴己烷-1-甲基哌啶鎓盐, 升温至 90 °C 搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将反应液倒入丙酮析出产物, 分别用丙酮和去离子水清洗数次后, 置于真空烘箱 60 °C 干燥 24 h 即得 PEK-CQA-0.8.

取 1.0 g 的 PEK-CQA-0.8 溶于 20 mL 二甲基甲酰胺(DMF), 过滤掉不溶物后, 将该溶液浇铸在干净的玻璃板表面, 在 60 °C 真空干燥 12 h, 取出后在水中浸渍剥离. 然后将膜泡入 1 mol/L 氢氧化钾水溶液中 48 h 进行离子交换. 取出膜后, 用经脱气处理的去离子水清洗至中性 pH, 得到 PEK-CQA-0.8 膜.

1.5 侧链型阴离子交换膜的结构表征与性能测试

采用 Bruker 公司的核磁共振波谱仪(Avance III 500 M)表征产物的化学结构; 膜的微观形貌通过 Anton Paar 公司的小角 X 射线散射仪(SAXSess-mc2)和 Bruker 公司的 Mutimode V 型原子力显微镜(AFM)表征; 利用 NETZSCH 公司的热重分析仪(TG 209 F1)对膜材料热稳定性进行测试, 实验在氮气保护下进行, 升温速率为 10 °C/min.

离子电导率: 采用美国普林斯顿公司的电化工作站测试膜材料的阻抗, 利用公式计算膜的离子电导率(σ , mS/cm), 计算公式为:

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (1)$$

式中, l 为电极间距, cm; R 为阻抗值, Ω , A 为膜横截面积, cm^2 . 测试前, 将湿膜夹入定制夹具, 浸入脱气处理的去离子水中, 利用水浴加热升到一定温度, 平衡 2 h 后开始测试, 每个样品测试 3 次取其平均值.

离子交换容量(IEC): 采用返滴定法测定膜的 IEC(meq/g), 计算公式为:

$$IEC_w = \frac{M_{2,\text{HCl}} - M_{1,\text{HCl}}}{m_d} \quad (2)$$

式中, $M_{1,\text{HCl}}$ 和 $M_{2,\text{HCl}}$ 分别是中和反应前后 HCl 溶液物质的量, mmol; m_d 为干膜质量, g.

含水率(WU)和溶胀率(SR): 剪取面积为 1 cm × 4 cm 的膜, 分别测量干燥前后膜的质量和长度, 得到含水率和溶胀率. 计算公式为:

$$WU = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (3)$$

$$SR = \frac{L_w - L_d}{L_d} \times 100\% \quad (4)$$

式中, W_w 和 L_w 分别为湿膜的质量和长度, W_d 和 L_d 分别为干膜的质量和长度.

耐碱性能: 将膜浸泡到 60 °C 下 1 mol/L 氢氧化钾溶液, 定期分析其离子电导率.

单电池性能: 催化剂墨水由离聚物溶液、Pt/C 催化剂(质量分数 40%, Johnson Matthey)、乙醇和去离子水混合而成. 使用前将催化剂墨水搅拌 1 h, 超声处理 0.5 h, 使催化剂分散均匀. 随后, 利用喷枪将墨水喷涂在 PEK-CQA-0.8 膜的两侧, 膜电极的有效面积为 4 cm^2 , Pt 的负载量为 0.5 mg/cm^2 . 将膜电极夹在两张碳纸(日本东丽集团)之间, 装入定制夹具组装成电池. 在燃料电池测试系统(TE201, 昆山桑莱特公司)进行性能测试, 测试条件: 氢气/氧气流速为 100 mL/min, 气体相对湿度为 100%, 测试温度为 60 °C.

2 结果与讨论

2.1 产物的合成与表征

用 1,6-二溴己烷与 *N*-甲基哌啶的门秀金反应合成 6-溴己烷-1-甲基哌啶鎓盐. 为防止 1,6-二溴己烷的两端同时与 *N*-甲基哌啶反应, 加入过量的 1,6-二溴己烷. 核磁图谱(图2)表明, 峰与产物上的质子一一对应, 且无明显杂峰, 表明成功合成了 6-溴己烷-1-甲基哌啶鎓盐.

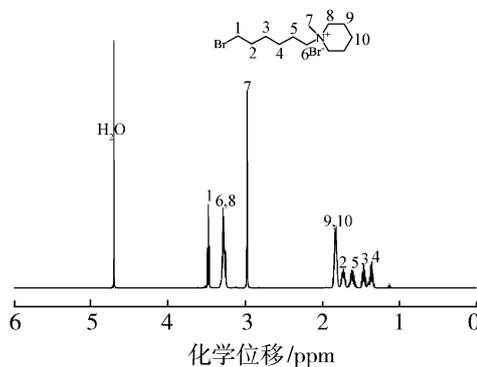


图2 6-溴己烷-1-甲基哌啶鎓盐的¹H NMR 图谱

Fig. 2 ¹H NMR spectrum of as-prepared piperidinium

利用羟基与氟基的亲核缩聚反应制备含甲氧基聚醚酮(PEK-OCH₃-*x*), 图3(a)为 PEK-OCH₃-0.6 的核磁图谱. 化学位移在 6.0 ppm 到 8.0 ppm 的

峰为苯环上的质子峰,3.7 ppm 的峰为甲氧基上的质子峰.经去甲基化反应[见图 3(b)],甲氧基的质子峰消失,同时在 10.1 ppm 出现明显的尖峰为酚羟基的质子峰,表明甲氧基已全部转化成羟基.

利用 PEK-OH-*x* 上的酚羟基与亚甲基溴的威廉姆森成醚反应制备离聚物 PEK-CQA-*x*.图 3(c)为 PEK-CQA-0.6 的核磁图,位于 4.0 ppm 的峰为侧链上的烷基质子峰,2.9 ppm 的峰是哌啶阳离子环上的甲基质子峰,表明 6-溴己烷-1-甲基哌啶鎓盐已成功接枝到聚醚酮主链.

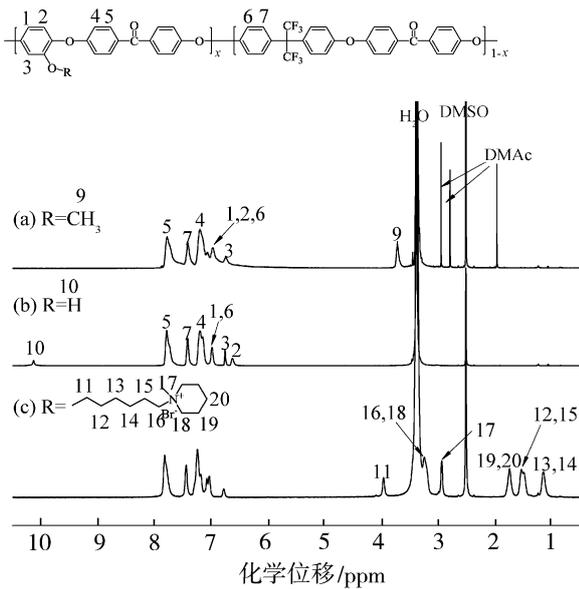


图 3 PEK-OCH₃-0.6、PEK-OH-0.6 和 PEK-CQA-0.6 的¹H NMR 图谱
Fig. 3 ¹H NMR spectra of PEK-OCH₃-0.6, PEK-OH-0.6 and PEK-CQA-0.6

2.2 阴离子交换膜的形貌

图 4 是 PEK-CQA-0.8 膜的外观形貌.膜为光滑、透明的浅棕色,柔韧性良好.膜的微观结构与离子电导率息息相关,良好的微相分离结构有利于构建高效的离子传输通道,使膜获得较高的离子电导率. PEK-CQA-*x* 膜的主链是疏水性聚醚酮结构,而侧链含有亲水性的哌啶阳离子基团.由于疏水性主链与亲水性侧链相容性差,可引起离聚物的自组装,形成微相分离结构,用小角 X 射线散射来验证.由图 5 可知,4 种膜在 0.2 nm⁻¹左右均存在强烈的散射峰,表明膜内存在明显的微相分离结构.根据布拉格方程($d=2\pi/q$)计算出膜内离子域间距 *d* 为 31.4 nm.



图 4 PEK-CQA-0.8 膜的照片
Fig. 4 Photo of PEK-CQA-0.8 membrane

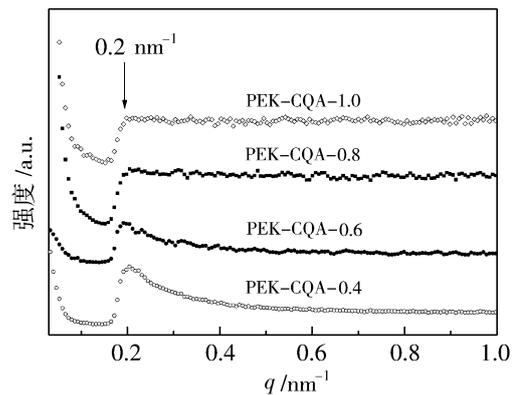


图 5 PEK-CQA-*x* 膜的小角 X 射线散射(SAXS)结果
Fig. 5 SAXS profiles of PEK-CQA-*x* membranes

本实验还利用 AFM 表征膜的微观结构(轻敲模式).由图 6 可知,PEK-CQA-*x* 膜存在明显的微相分离结构.图中的深色区域是亲水性区域,主要由亲水性的侧链和水组成;浅色区域是疏水性区域,主要由疏水性的聚醚酮主链组成.增加离子基团数量,膜的微相分离程度增加,亲水性区域增大.膜中存在微相分离结构有利于构建高效离子传输通道,使膜获得较高的离子电导率^[9-10].

2.3 阴离子交换膜的性能测试

2.3.1 离子交换容量、含水率和溶胀率

根据返滴定法测定 PEK-CQA-*x* 膜的 IEC 在 0.75~1.77 meq/g 范围,与用核磁图谱计算的结果基本一致,表明阴离子成功转变成氢氧根.膜中氢氧根离子的传输主要以水为载体,通常较高的含水率有利于离子传输,但过高的含水率易引起膜溶胀过度,机械性能下降.本文考察了 IEC 对膜含水率和溶胀率的影响,结果见表 1.对不同的膜,随着 IEC 的升高,PEK-CQA-*x* 膜的含水率和溶胀率均随之增大,30 °C 下 PEK-CQA-0.4(IEC=0.73 meq/g)

的含水率和溶胀率分别为 10.4% 和 2.2%，当 IEC 上升到 1.76 meq/g, PEK-CQA-1.0 的含水率和溶胀率升至 97.0% 和 36.3%。由于侧链存在较长的疏

水性烷基链，一定程度上能限制膜吸水并抑制其溶胀, PEK-CQA-*x* 膜的含水率和溶胀率均在合理范围内。

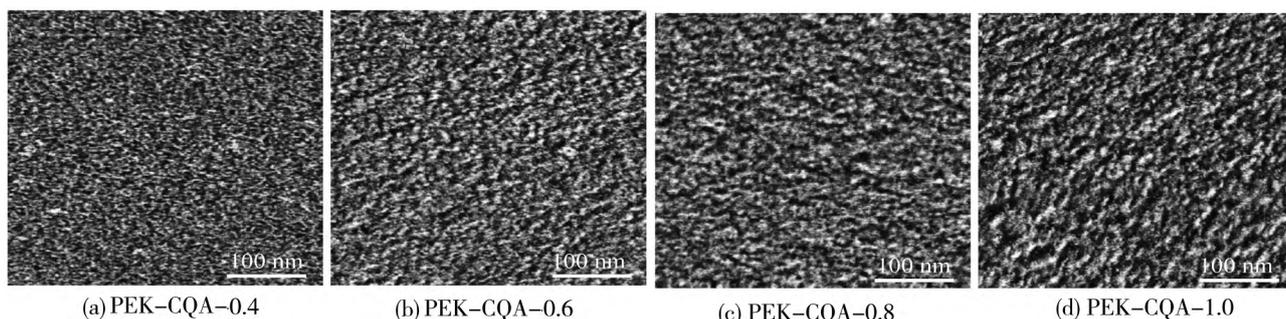


图6 膜的 AFM 结果

Fig. 6 AFM images of membranes

表1 PEK-CQA-*x* 膜的离子交换容量、含水率和溶胀率

Table 1 The IEC, WU and SR of PEK-CQA-*x* membranes

膜	离子交换容量/(meq · g ⁻¹)		含水率 ^c /%	溶胀率 ^c /%
	实验值 ^b	计算值 ^a		
PEK-CQA-0.4	0.75	0.73	10.4	2.2
PEK-CQA-0.6	1.11	1.07	23.8	11.5
PEK-CQA-0.8	1.44	1.42	80.0	27.8
PEK-CQA-1.0	1.77	1.76	97.0	36.3

注: a. 根据核磁结果获得计算值; b. 根据返滴定测量获得实验值; c. 30 °C 下测量。

2.3.2 离子电导率

膜材料的离子电导率直接影响燃料电池的使用性能, 是评价膜性能优劣的指标之一。电导率的测定结果见图 7。随温度升高, 聚合物链的活动能力增强, 离子传输通道变宽, 离子运动更加活跃, 离子电导率随之增大。由小角 X 射线散射结果和 AFM 结果可知, 膜中存在微相分离结构, 这一结构有利于构建高效的离子通道, 能有效提升离子传输效率^[11]。此外, 本文设计的离子基团距主链较远, 提高了阳离

子基团的局部运动能力, 也能有效提升离子电导率。因此, PEK-CQA-1.0 膜在 80 °C 的离子电导率达到 72.7 mS/cm, 明显高于 Dang 等^[8]的主链型阴离子交换膜。

2.3.3 热稳定性

图 8 为 PEK-CQA-*x* 膜在升温过程中的失重情况。膜在 175 °C 之前的轻微失重来自膜吸收的水分; 175~360 °C 之间的失重来自于哌啶阳离子基团和侧链上烷基链的热分解, 起始热分解温度要高于季铵型阴离子交换膜^[5]; 360 °C 以上的失重来源于

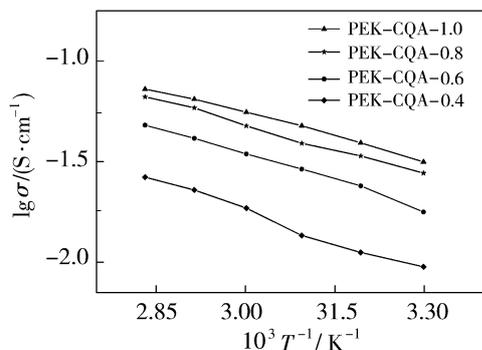


图7 PEK-CQA-*x* 膜的电导率与温度关系

Fig. 7 The relationship between conductivity and temperature of PEK-CQA-*x* membranes

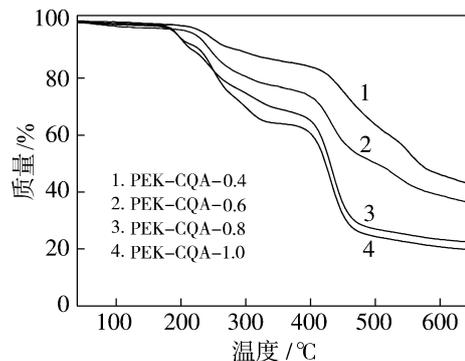


图8 PEK-CQA-*x* 膜的热重曲线

Fig. 8 TGA curves of PEK-CQA-*x* membranes

聚醚酮主链的热分解. 燃料电池通常在 50~80 °C 运行^[12], 而 PEK-CQA-*x* 膜在 175 °C 之前几乎没有热分解, 表现出优异的热稳定性, 有望用于燃料电池.

2.3.4 耐碱性能

为测试膜在碱性条件下的稳定性, 将膜浸泡于 60 °C 的 1 mol/L KOH 水溶液中, 定期取样测定膜的离子电导率. 实验选择两种不同的膜(PEK-CQA-0.8 和 PEK-CQA-0.4) 进行耐碱性测试. 在经过 360 h 的测试后, 两种膜均保持完整的状态, 有优良的柔韧性. 如图 9 所示, 在测试时间 200 h 以内, 两种膜的电导率发生轻微降低, 经过 360 h 后, PEK-CQA-0.8 膜的离子电导率从 47.7 mS/cm 降至 43.5 mS/cm, 保留了 91.2% 的电导率; PEK-CQA-0.4 膜的电导率则从 18.6 mS/cm 降至 16.7 mS/cm, 保留了 89.8% 的电导率. 图 10 是耐碱性能测试过程中 PEK-CQA-0.8 膜的 IEC 和含水率与时间关系. 耐碱性测试后, 膜的 IEC 从 1.42 meq/g 下降至 1.27 meq/g, 保留了 89.4% 的 IEC; 含水率从 80.0% 下降至 70.8%. IEC 的变化趋势与电导率的趋势一致, 表明离子基团发生降解, 使离子交换容量减少, 导致电导率降低.

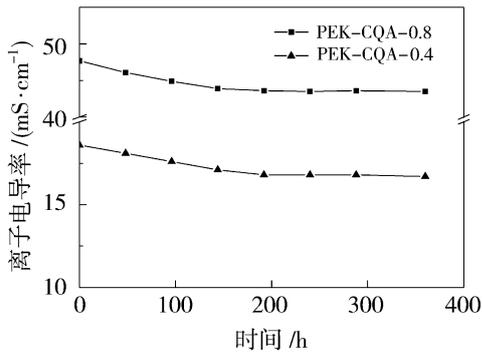


图 9 PEK-CQA-0.8 和 PEK-CQA-0.4 膜在 60 °C 下的电导率随着浸泡时间变化关系

Fig. 9 The conductivity of PEK-CQA-0.8 and PEK-CQA-0.4 versus immersing time at 60 °C

PEK-CQA-0.8 的耐碱性能稍高于 PEK-CQA-0.4. 两种膜均表现出的优异耐碱性能归因于侧链上的长柔性烷基链结构和环形哌啶所产生空间位阻效应, 阻碍了氢氧根离子对哌啶阳离子的攻击^[13]. 此外, 阳离子基团距主链较远, 减弱了其主链的吸电子作用, 也有利于保持膜的稳定性. 电导率的降低主要归因于哌啶鎓盐的降解, 在强碱性条件下, OH⁻ 进攻阳离子基团, 使其发生霍夫曼降解反应和亲核取代反应^[5,14], 造成离子基团数量减少, 从

而导致电导率下降. 在具有亲/疏水性微相分离结构的膜中, OH⁻ 离子在亲水相中能够很好的溶剂化, 会降低阳离子基团和 OH⁻ 的反应活性^[15-16], AFM 结果表明, PEK-CQA-0.8 的相分离程度大于 PEK-CQA-0.4, 这可能是两种膜存在耐碱性差异的原因.

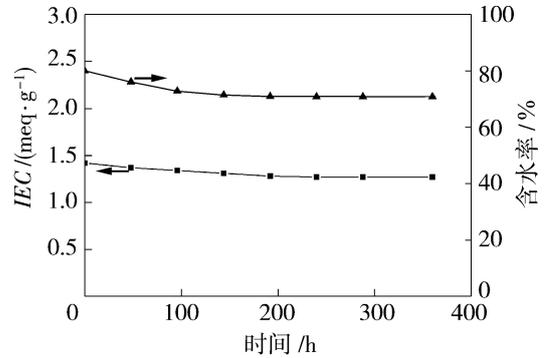


图 10 耐碱性测试过程 PEK-CQA-0.8 的 IEC 和含水率变化

Fig. 10 IEC and water uptake of PEK-CQA-0.8 during alkaline stability test

图 11 是 PEK-CQA-0.4 在耐碱性能测试前后的核磁图谱. 在耐碱性测试之后, 化学位移在 3.0 ppm 左右的甲基质子共振峰, 其相对积分面积轻微降低, 表明哌啶阳离子基团发生了少许降解, 在 1.22 ppm 出现的新峰是降解的产物. 结合 Mohanty 和 Ponce-González 等^[17-18] 的研究结果, 推测出阳离子基团的降解机理, 如图 12 所示. 哌啶阳离子基团在

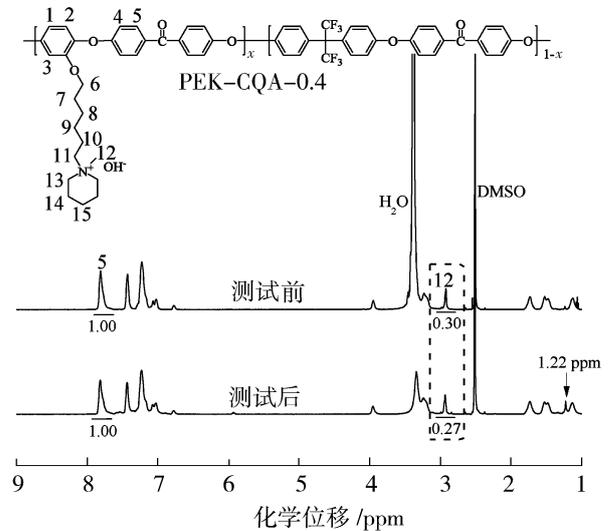


图 11 膜 PEK-CQA-0.4 耐碱性测试前后核磁对比

Fig. 11 ¹H NMR spectra of PEK-CQA-0.4 before and after alkaline stability

OH^- 的进攻下会脱去甲基或发生开环,使其失去离子交换能力,导致离子基团数量减少和离子电导率降低。

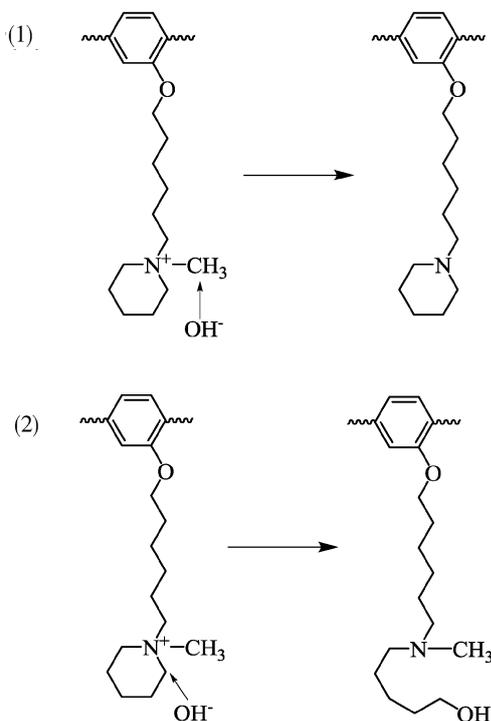


图 12 哌啶鎗盐阳离子基团的降解机理

Fig. 12 The proposed degradation mechanism of piperidinium groups

2.3.5 单电池性能测试

图 13 是 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下 PEK-CQA-0.8 膜组装成单电池的性能图。从图 13 中看出,单电池的开路电压达到 1.01 V ,与报道的阴离子交换膜的开路电压相近^[19-20]。在电流密度达到 350 mA/cm^2 时,功率密度高达 110.8 mW/cm^2 。实验尚未对膜电极制备条

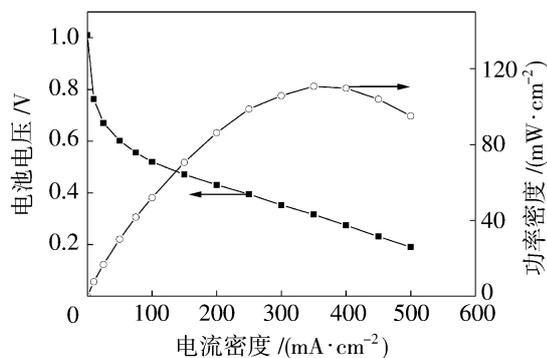


图 13 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下 PEK-CQA-0.8 膜的电池性能

Fig. 13 The single cell performance of PEK-CQA-0.8 at $60\text{ }^\circ\text{C}$

件进行优化,已获得较高的功率密度,有望应用于碱性燃料电池。

3 结论

利用亲核取代缩聚反应、去甲基化反应和威廉姆森成醚反应制备了一系列哌啶阳离子功能化侧链型阴离子交换膜。制备的膜透明、柔韧性好,离子交换容量为 $0.75\sim 1.77\text{ meq/g}$ 。由于膜内存在微相分离结构,使膜具有较高的离子电导率,PEK-CQA-1.0 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的离子电导率高达 72.7 mS/cm 。此外,膜表现出适当的含水率和溶胀率、良好的热稳定性。由于侧链上的长柔性烷基链结构和环形哌啶所产生空间位阻效应,阻碍了氢氧根离子对哌啶阳离子的攻击,制备的膜表现出优异的耐碱性能。经 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 mol/L KOH 水溶液浸泡 360 h 后膜保持完整,离子电导率仍保留了 91.2% ,有望应用于碱性燃料电池。

参考文献:

- [1] Zhang H W, Chen D Z, Xianze Y, *et al.* Anion-exchange membranes for fuel cells: Synthesis strategies, properties and perspectives[J]. Fuel Cells, 2015, 15 (6): 761-780.
- [2] Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells; A review[J]. J Membr Sci, 2011, 377(1): 1-35.
- [3] Varcoe J R, Atanassov P, Dekel D R, *et al.* Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems [J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(10): 3135-3191.
- [4] 林陈晓, 张秋根, 朱爱梅, 等. 燃料电池用阴离子交换膜: 基于优化离子电导率的结构调控研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(5): 102-108.
- [5] Li N, Yan T, Li Z, *et al.* Comb-shaped polymers to enhance hydroxide transport in anion exchange membranes [J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(7): 7888-7892.
- [6] Li N, Leng Y, Hickner M A, *et al.* Highly stable, anion conductive, comb-shaped copolymers for alkaline fuel cells [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(27): 10124-10133.
- [7] Lin C X, Huang X L, Guo D, *et al.* Side-chain-type anion exchange membranes bearing pendant quaternary ammonium groups via flexible spacers for fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(36): 13938-13948.
- [8] Dang H S, Weiber E A, Jannasch P. Poly (phenylene oxide) functionalized with quaternary ammonium groups via flexible alkyl spacers for high-performance anion exchange membranes[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(10):

- 5280–5284.
- [9] Zhuo Y Z, Lai A L, Zhang Q G, *et al.* Enhancement of hydroxide conductivity by grafting flexible pendant imidazolium groups into poly (arylene ether sulfone) as anion exchange membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (35): 18105–18114.
- [10] Lai A N, Wang L S, Lin C X, *et al.* Phenolphthalein-based poly (arylene ether sulfone nitrile)s multiblock copolymers as anion exchange membranes for alkaline fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7 (15): 8284–8292.
- [11] Shin D W, Guiver M D, Lee Y M. Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: Importance of morphology on ion transport and membrane stability[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(6): 4759–4805.
- [12] Stamenkovic V R, Strmcnik D, Lopes P P, *et al.* Energy and fuels from electrochemical interfaces[J]. *Nature Mater*, 2017, 16(1): 57–69.
- [13] Marino M G, Kreuer K D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8 (3): 513–523.
- [14] Li N, Leng Y, Hickner M A, *et al.* Highly stable, anion conductive, comb-shaped copolymers for alkaline fuel cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(27): 10124–10133.
- [15] Chempath S, Einsla B R, Pratt L R, *et al.* Mechanism of tetraalkylammonium headgroup degradation in alkaline fuel cell membranes[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(9): 3179–3182.
- [16] Zhang Z, Wu L, Varcoe J, *et al.* Aromatic polyelectrolytes via polyacylation of pre-quaternized monomers for alkaline fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1 (7): 2595–2601.
- [17] Mohanty A D, Tignor S E, Sturgeon M R, *et al.* Thermochemical stability study of alkyl-tethered quaternary ammonium cations for anion exchange membrane fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164 (13): F1279–F1285.
- [18] Ponce-González J, Whelligan D K, Wang L, *et al.* High performance aliphatic-heterocyclic benzyl-quaternary ammonium radiation-grafted anion-exchange membranes[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(12): 3724–3735.
- [19] Zhang M, Liu J, Wang Y, *et al.* Highly stable anion exchange membranes based on quaternized polypropylene [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(23): 12284–12296.
- [20] Zhu L, Pan J, Wang Y, *et al.* Multication side chain anion exchange membranes [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(3): 815–824.

Preparation of piperidinium-functionalized side-chain-type anion exchange membranes

LIN Chenxiao, BU Junjie, LIU Fanghua,
ZHU Aimei, ZHANG Qiugen, LIU Qinglin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Fuel cells have become research hotpot due to their high efficiency and low pollution. As one of the core component of fuel cells, anion exchange membranes (AEMs) still face the dilemma of low conductivity and poor alkaline stability. Herein, side-chain-type anion exchange membranes were prepared by grafting piperidinium groups into poly (ether ketone)s backbone via Williamson reaction. The piperidinium groups were designed to connect the poly(ether ketone)s backbone via long alkyl spacers. As a result, all the AEMs demonstrate obvious microphase separated morphology in the membranes and PEK-CQA-1.0 exhibits the maximum conductivity of 72.7 mS/cm at 80 °C. Furthermore, the electron-withdrawing effect of the cationic groups is weakened since the piperidinium groups are far away from backbone. Meanwhile, piperidinium groups contain β -H with the C—C bond rotationally restricted by the ring geometry which provide good chemical stability in alkaline condition. The conductivity of PEK-CQA-0.8 only decreased by 8.8% after immersing the membrane into a 1 mol/L aqueous KOH solution for 360 h. The PEK-CQA-*x* membranes demonstrate high performance and hold promise for fuel cells.

Key words: piperidinium; side-chain-type; anion exchange membranes; alkaline fuel cells