

# 交联型聚芳醚基阴离子交换膜的制备及性能研究

王秀琴, 林陈晓, 朱爱梅, 张秋根, 刘庆林\*

(厦门大学 化学化工学院, 厦门 361005)

**摘要:** 燃料电池由于能量转化率高、环境友好等优点,是最具应用前景的能量转化装置之一。阴离子交换膜作为燃料电池的核心部件,仍存在低电导、高溶胀等问题。这里,通过设计聚芳醚结构使其侧链末端含有碳碳双键,在 Grubbs 二代催化剂作用下进行烯烃复分解反应接枝离子基团,利用剩余不饱和双键在高温下的交联反应,制备出交联型聚芳醚基阴离子交换膜。由于亲水性侧链与疏水性主链的不兼容性,使膜内形成了有利于离子传输的微相分离结构,交联膜的最高电导率达到 81.1 mS/cm(80 °C)。此外,交联结构能有效地抑制膜的溶胀,交联膜 C-FPAE-PH-1.5 在 30 °C 下的溶胀率仅为 7.51%,表现出优异尺寸稳定性。C-FPAE-PH-1.5 膜在 60 °C 下 1 mol/L KOH 水溶液中浸泡 360 h 后,保留了 93.1% 的电导率,表现出优异的耐碱性能。

**关键词:** 烯烃复分解; 交联型; 阴离子交换膜; 燃料电池

中图分类号: O632.7 文献标志码: A 文章编号: 1007-8924(2018)02-0001-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2018.02.001

碱性燃料电池(AFC)结合了液体碱燃料电池和质子交换膜燃料电池的优点而具有独特的优势,在一定程度上弥补后者的缺陷而引起科研人员的广泛关注<sup>[1]</sup>。阴离子交换膜(AEM)是碱性燃料电池的核心组件之一,具有阻隔阴阳两极和传输 OH<sup>-</sup> 的双重作用,膜的性能直接决定着燃料电池的性能和使用寿命。然而,由于 OH<sup>-</sup> 在水中的相对迁移率较低,导致 AEM 的电导率普遍低于质子交换膜<sup>[2]</sup>。为提高 AEM 的离子电导率,最直接的办法是在膜中引入更多离子交换基团以提高离子交换容量(IEC)<sup>[3]</sup>。虽然提高 IEC 能一定程度上提高离子电导率,但是过高的 IEC 不仅会引起膜的过度溶胀,降低其机械性能,还会使膜电极组件在运行过程中出现催化剂层脱落<sup>[4]</sup>。共价交联能有效地降低膜材料的含水率和溶胀并提升机械性能,常用来改善膜的性能<sup>[5-7]</sup>。

本文制备了一系列交联型聚芳醚基阴离子交

换膜。对膜的 IEC、含水率、溶胀比、电导率、热稳定性、机械性能等进行了表征。这里以 Grubbs 二代催化剂进行烯烃复分解反应接枝离子基团,因该催化剂稳定性良好,对空气和水不敏感,还能在较低温度下进行催化反应,操作简单,反应活性高<sup>[8]</sup>。Liu 等<sup>[9]</sup>在制备交联膜过程中加入 BPO 作为引发剂,催化剂容易残留在膜内,可能对膜性能有一定的影响。

本实验利用高温交联技术,使双键在高温下发生交联反应,此过程无需额外加入催化剂,膜的杂质含量少,有利于制备高性能膜。此外,设计的主链不含有砜键(吸电子基团)使其化学稳定性更强,在苯环上引入高电负性的氟原子使膜材料具有更好的热稳定性和化学稳定性。设计离子基团与主链通过长柔性烷基链相连,能有效提高阳离子基团的局部移动性,旨在获得具有高电导率、良好机械性能、优异热稳定性和化学稳定性的 AEM。

收稿日期: 2017-10-30; 修改稿收到日期: 2017-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(21576226)

第一作者简介: 王秀琴(1993-),女,浙江温州人,在读硕士研究生,主要从事功能膜材料的制备, E-mail: xiu-qin.wang@foxmail.com. \* 通讯作者, E-mail: qliliu@xmu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

十氟联苯 (DFP, 99%)、6-溴-1-己烯 (BH, 99%)、2,2'-二烯双酚 A (TBPA, 98%)、*N*-甲基哌啶 (n-MPD, 99%)、Grubbs 2 代催化剂均购于百灵威科技有限公司; 氘代氯仿 (CDCl<sub>3</sub>-d) 和氘代二甲亚砜 (DMSO-d<sub>6</sub>) 均购于 Aladdin 公司; 无水碳酸钾 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 和 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、丙酮、氯

仿等溶剂均为来自国药集团化学试剂有限公司的分析纯。

### 1.2 离子液体的合成

合成路线如图 1 所示, 在等摩尔量的 6-溴-1-己烯与 *N*-甲基哌啶混合溶液中加入过量的乙腈溶剂, 65 °C 下反应 24 h。冷却后在乙醚里析出, 清洗多次得到的黄色粉末 6-哌啶-1-己烯 (PH), 最后在 80 °C 真空干燥 24 h, 得纯净干燥的离子液体。

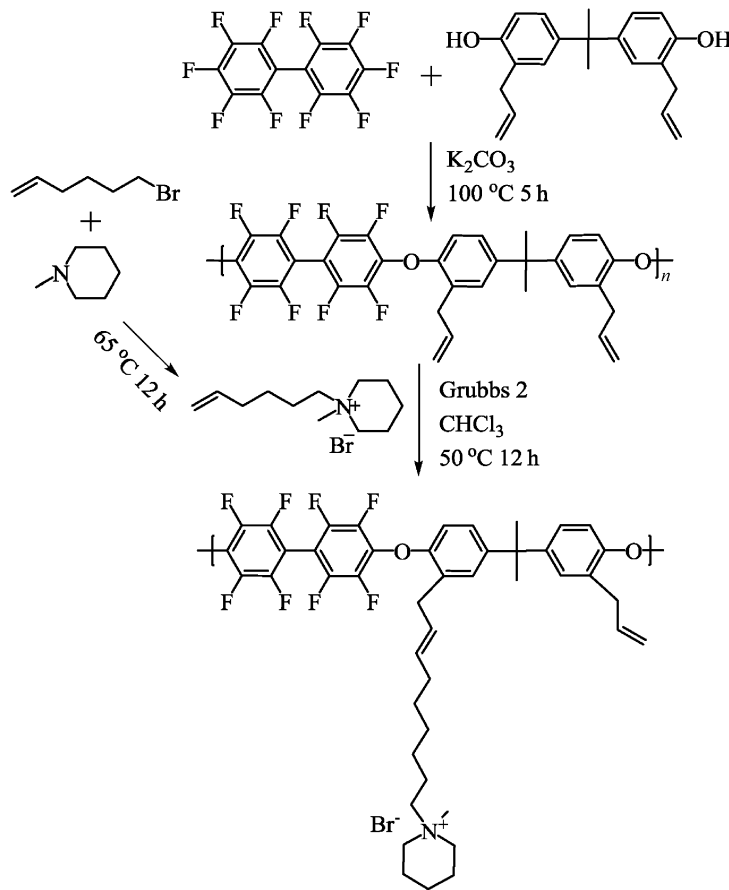


图 1 6-哌啶-1-己烯和部分氟化聚芳醚侧链型阴离子交换膜的合成

Fig. 1 Synthesis of 6-piperidine-1-hexene and partially fluorinated poly(arylene ether) AEMs

### 1.3 聚芳醚的制备

在三口烧瓶中加入等量的十氟联苯、2,2'-二烯双酚 A 与碳酸钾, 在 100 °C 下充氮气保护, 搅拌反应 6 h。将反应液冷却至室温, 缓慢滴入甲醇中沉淀聚合物并用甲醇清洗三次彻底去除残留物, 得白色球形颗粒, 最后在 80 °C 真空干燥 24 h, 得纯净干燥的部分氟化聚芳醚 (FPAE) (收率: 99%)。

### 1.4 聚芳醚基阴离子交换膜的制备

据文献所述方法, 合成路线如图 1 所示<sup>[10]</sup>。以

氯仿为溶剂, 利用 Grubbs 2 代催化剂进行烯烃复分解反应制备聚芳醚阴离子交换膜 (FPAE-PH-X)。将 FPAE 完全溶于氯仿, 加入一定量的催化剂, 50 °C 下接枝反应 12 h, 冷却至室温, 在甲醇中析出, 过滤, 用甲醇反复洗涤除去副产物和杂质后 80 °C 下真空干燥 24 h。调节 FPAE 和 PH 的摩尔比 ( $X=1.0, 1.5$ ), 可以控制 PH 的接枝率。最后将 FPAE-PH-X 聚合物溶解于 DMAc 制成铸膜液 (质量分数 5%), 用平板流延法在 60 °C 真空烘箱中制备 Br<sup>-</sup> 型的

FPAE-PH-X 阴离子交换膜. 成膜揭下后浸于 1 mol/L KOH 溶液 24 h 进行离子交换, 然后用蒸馏水冲去表面多余碱液, 获得 OH<sup>-</sup> 型 FPAE-PH-X 膜. 本文制备了两个不同数目功能基团的膜, 分别为 FPAE-PH-1.0 和 FPAE-PH-1.5.

### 1.5 交联型聚芳醚基阴离子交换膜的制备

将 Br<sup>-</sup> 型的聚芳醚阴离子交换膜置于 120 °C 烘箱中 12 h, 利用不饱和双键间的反应制备交联型 AEM: C-FPAE-PH-1.0 和 C-FPAE-PH-1.5.

### 1.6 交联侧链型阴离子交换膜的结构表征与性能测试

采用瑞士 Bruker 公司的超导核磁共振波谱仪 (Avance III 500 M) 和美国热电公司的傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet Avatar 380) 表征聚合物的化学结构. 使用奥地利 Anton Paar 公司的小角 X 射线散射仪 (SAXSess-mc2) 表征样品膜的微观形貌. 利用美国 TA 公司的热重分析仪 (SDT-Q600) 测试膜材料热稳定性 (氮气保护), 升温速率为 10 °C/min, 测试范围 (30~800 °C). 采用美国 INSTRON 公司的万能试验机 (INSTRON 3343) 测试膜的机械性能.

离子电导率: 采用 263 A 电化学工作站 (美国 Princeton Applied Research 公司) 在经脱气处理的去离子水中测试膜电导率, 测试前, 将膜夹入夹具, 泡入经过脱气处理的去离子水中, 利用水浴锅加热到设定温度, 平衡 2 h 后再开始测量. 计算公式为:

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

式中,  $l$  为电极间距, cm;  $R$  为阻抗,  $\Omega$ ;  $A$  为膜横截面积, cm<sup>2</sup>.

IEC: 采用传统的返滴定法测定膜 IEC, 计算公式为:

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

式中,  $M_{1, HCl}$  和  $M_{2, HCl}$  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; IEC 是指每克 (干或湿) 膜能与外界溶液中的相应离子进行等当量交换的数值, meq/g.

含水率 (WU) 和溶胀率 (SR): 采用干湿膜称重法称量法测定, 取 3 cm × 4 cm 膜, 测量干燥前后膜质量与长度, 获得含水率和溶胀率. 计算公式为:

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

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

式中,  $W_w$  与  $L_w$  表示完全浸湿后膜的质量与长度,  $W_d$  与  $L_d$  表示干燥后膜的质量与长度.

耐碱性能: 将膜浸入 60 °C 下 1 mol/L KOH 水溶液中, 定期取样测量膜的电导率.

单电池性能测试: 膜电极由膜、催化剂和碳纸组成. 首先, 将离聚物溶液、Pt/C 催化剂 (质量分数为 40%, JM 公司)、乙醇和去离子水混合, 制备出催化剂墨水. 随后, 将墨水喷涂在膜的两面, Pt 的负载量是 0.5 mg/cm<sup>2</sup>, 有效面积为 4 cm<sup>2</sup>. 将膜电极夹在碳纸之间, 装入电池夹具. 单电池性能测试在燃料电池测试系统 (TE201, 昆山桑莱特公司) 进行, 条件为 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 流速均为 100 mL/min, 气体湿度为 100%, 测试温度为 60 °C.

H<sub>2</sub> 渗透率: 采用恒压体积法测定 H<sub>2</sub> 的渗透率<sup>[11]</sup>, 实验在 60 °C 条件下进行. H<sub>2</sub> 渗透率 [ $P$ , cm<sup>3</sup> · cm/(cm<sup>2</sup> · s · cmHg)] 的计算公式为:

$$P = \frac{273.15}{T} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \frac{l}{\Delta p A} \quad (5)$$

式中,  $T$  为操作温度, K;  $dV/dt$  为渗透侧的气体流量;  $l$  为膜的厚度;  $A$  为膜的有效面积;  $\Delta p$  为进气侧和渗透侧的气压差, 实验中的  $\Delta p$  保持在 0.1 MPa.

## 2 结果与讨论

### 2.1 6-吡啶-1-己烯离子液体与聚芳醚的合成与表征

图 2 为 FPAE 的 <sup>1</sup>H NMR 图谱, 在谱图上可以明显地观察到 3.75 ppm 与 6.0 ppm 两峰属于 2,2'-二烯双酚 A 上饱和双键氢的特征峰, 其余峰的位置与 FPAE 一一对应, 核磁图谱干净无明显杂质峰, 说明成功合成纯净的疏水主链 FPAE. 从图 3 PH 的 <sup>1</sup>H NMR 图谱可以看到 3.0 ppm 的峰为吡啶基团上甲基氢的特征峰, 5.1 ppm 和 5.9 ppm 的峰

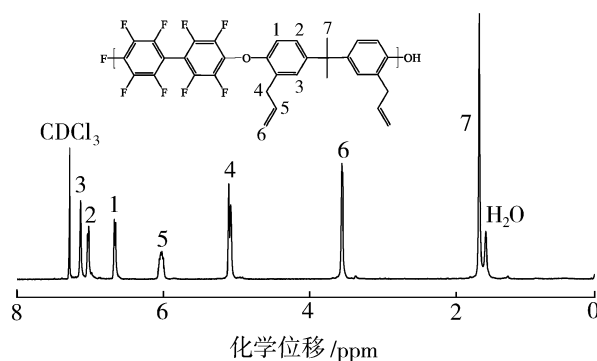


图 2 FPAE 的 <sup>1</sup>H NMR 图谱  
Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of FPAE

为 6-溴-1-己烯上不饱和双键氢的特征峰. 核磁的积分面积比与理论比值相符合, 证明 PH 离子液体的成功制备.

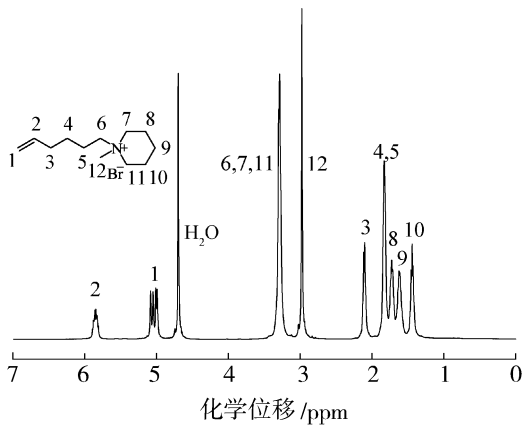


图 3 PH 的<sup>1</sup>H NMR 图谱  
Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectra of PH

FPAE-PH-1.0 离聚物的结构与核磁峰一一对应. 图 4 所示, 1.7 ppm 为主链上 FPAE 的 2,2'-二烯双酚 A 甲基的峰位置, 3.0 ppm 为哌啶基团上甲基氢的特殊峰. 烯烃复分解接枝反应过程 H5 位置的氢会发生偏移, 在 5.0 ppm、5.9 ppm 与 6.0 ppm 分别出现较明显的积分变化, 由此可以推断接枝反应的发生, 说明 FPAE-PH-1.0 离聚物的成功接枝合成.

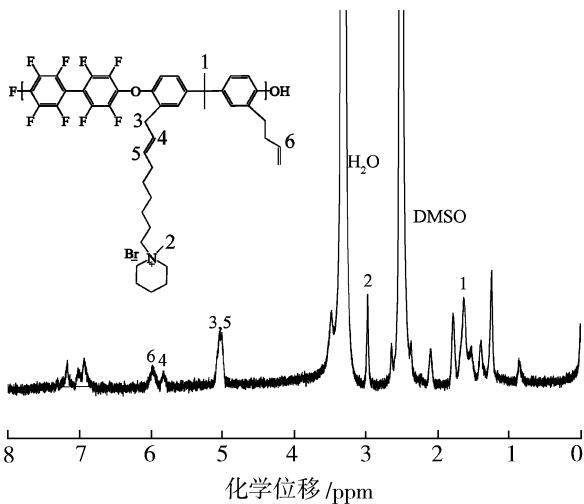


图 4 FPAE-PH-1.0 的<sup>1</sup>H NMR 图谱  
Fig. 4 <sup>1</sup>H NMR spectra of FPAE-PH-1.0

膜表征均以 FPAE-PH-1.0 膜为代表, 图 5 为 C-FPAE-PH-1.0 的 FT-IR 谱线. 由主链 FPAE 与 PH 离子液体的曲线对比可以明显看到, 强度增强的 1 630 cm<sup>-1</sup> 为烯烃复分解反应支链接枝的 C—

N 的特征峰. 以上结果证明成功合成了交联型阴离子交换膜 C-FPAE-PH-X.

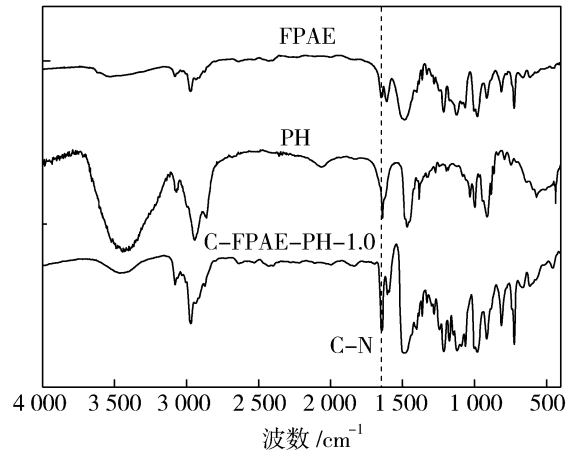


图 5 交联型阴离子交换膜 C-FPAE-PH-1.0 的 FT-IR 吸收光谱曲线

Fig. 5 The FT-IR spectrum of C-FPAE-PH-1.0

将膜热处理后, 置于 CHCl<sub>3</sub>、DMAc、DMSO、NMP、DMF 等有机溶剂, 发现膜几乎不溶, 说明膜在热处理过程中碳碳双键发生反应, 形成了交联结构.

### 2.2 阴离子交换膜的形貌

图 6(A)与图 6(B)为 FPAE-PH-1.0 与 C-FPAE-PH-1.0 的外观形貌图. 交联后膜的颜色加深, 膜均表现为光滑、透明的浅棕色, 柔韧性良好, 可满足膜在燃料电池中的应用要求. 影响膜化学与机械稳定性的因素有主链与侧链的结构特点, 图 6(C)为部分交联型 AEM 的构象图, 部分氟化的刚性主链由两条柔性的烷基侧链通过不饱和双键相连, 为悬挂的哌啶盐阳离子基团提供运动空间, 有利于形成高效离子传输通道, 提升离子电导率. 同时, 部分氟化的疏水刚性主链与局部交联相结合可有效地抑制膜材料的溶胀, 提高了膜的尺寸稳定性.

膜的微观形貌影响膜的电导率和其它性能, 具有明显微相分离结构的膜通常表现出较高的电导率. 图 7 为 FPAE-PH-1.0 和 C-FPAE-PH-1.0 膜的小角 X 射线散射谱图. FPAE-PH-1.0 和 C-FPAE-PH-1.0 膜均在 4.0 nm<sup>-1</sup> 左右出现强烈的散射峰, 证明膜内存在明显的微相分离结构. 通过布拉格方程  $d=2\pi/q$  计算, 可得 FPAE-PH-1.0 和 C-FPAE-PH-1.0 膜的平均离子簇大小为 1.57 nm. 交联后的膜散射峰更明显, 因为交联结构拉近了离子基团间的距离, 促进了离子簇的形成, 与 Li 等<sup>[10]</sup>的研究结果一致.

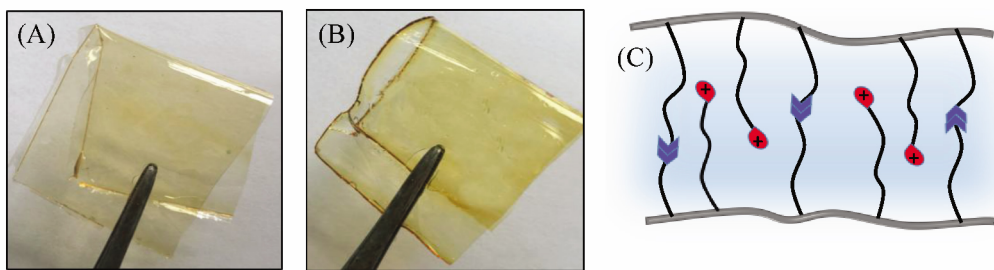


图 6 FPAE-PH-1.0 (A)、C-FPAE-PH-1.0 (B) AEMs 外观形貌与构象图(C)

Fig. 6 FPAE-PH-1.0 (A), C-FPAE-PH-1.0 (B) AEMs photos and its structural illustration (C)

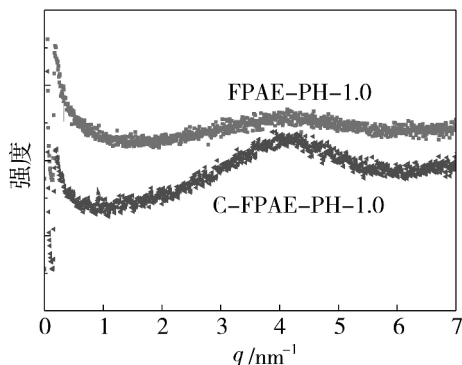


图 7 FPAE-PH-1.0 和 C-FPAE-PH-1.0 膜的小角 X 射线散射图

Fig. 7 SAXS profiles of FPAE-PH-1.0 and C-FPAE-PH-1.0 AEMs

### 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

水是膜中 OH<sup>-</sup> 传导的载体,较高含水率有利于离子的传输.然而,过高的含水率会降低膜的机械

强度甚至破坏其尺寸稳定性.为此,开发一种高离子传导率、低溶胀率的 AEM 材料对燃料电池的应用至关重要.离子交换膜的 IEC、WU 与 SR 是影响膜的离子电导率和机械性能的重要因素.由表 1 可知,实测 IEC 处于 1.25 和 1.61 meq/g 之间,与通过核磁计算的 IEC 非常接近.随着 IEC 的升高(1.20~1.61 meq/g),交联膜在 30 °C 的含水率从 18.91% 增加至 25.24%,溶胀率从 5.56% 增加至 7.51%.图 8 中的数据表明,膜的含水率和溶胀率随温度呈现有规律的变化,温度越高,含水率与溶胀越大.这是由于温度升高,聚合物链活动性增强,水分子的存储空间增大.由于交联结构的引入,导致膜的空间构型比较稳定致密,有效地抑制了膜的溶胀<sup>[12-13]</sup>.因此,交联膜 C-FPAE-PH-1.0 的含水率与溶胀率均低于未交联膜 FPAE-PH-1.0.表明共价交联能有效抑制高 IEC 条件下 AEM 的过度吸水溶胀.

表 1 FPAE-PH-X 与 C-FPAE-PH-X 膜的 IEC、WU 和 SR

Table 1 The IEC, WU and SR of FPAE-PH-X and C-FPAE-PH-X

膜	离子交换容量/(meq · g <sup>-1</sup> )		含水率 <sup>c</sup> /%	溶胀率 <sup>c</sup> /%
	Cal. <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>		
FPAE-PH-1.0	1.28	1.25±0.05	21.58	5.85
FPAE-PH-1.5	1.70	1.65±0.03	35.96	10.75
C-FPAE-PH-1.0	1.28	1.20±0.05	18.91	5.56
C-FPAE-PH-1.5	1.70	1.61±0.03	25.24	7.51

a. 核磁共振氢谱计算结果;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

如图 9 所示,温度升高,膜内 OH<sup>-</sup> 的迁移效率增大、高分子链活动能力增强,从而为离子的传导提供更大的自由体积,膜的离子电导率随之增大.同时,亲水性侧链与疏水性主链形成的微相分离结构能构建离子传输通道,有利于离子基团的高效移动,一定程度提升了电导率.与未交联膜 FPAE-PH-X

AEMs 相比,侧链交联型 C-FPAE-PH-X AEMs 的电导率稍有下降,这是因为交联结构的引入,膜的结构较为致密,含水率也随着下降,对膜内离子通道的发展有一定限制.FPAE-PH-1.5 膜(IEC=1.65±0.03 meq/g)在 80 °C 达到了最高离子电导率 95.1 mS/cm.交联后,C-PAE-PH-1.5 膜仍保持较高的离子电导率,在 80 °C 的电导率为 81.1 mS/cm.

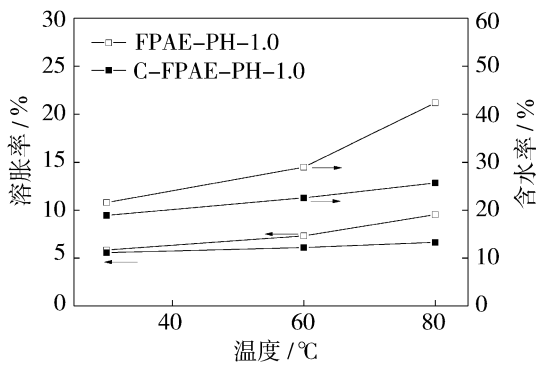


图8 FPAE-PH-1.0与C-FPAE-PH-1.0膜的含水率和溶胀率

Fig. 8 Water uptake and swelling ratio of the FPAE-PH-1.0 and C-FPAE-PH-1.0

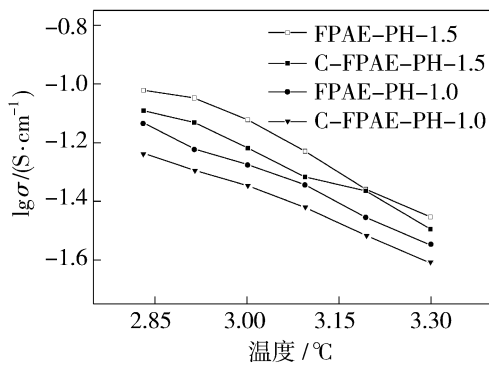


图9 FPAE-PH-X和C-FPAE-PH-X膜的电导率随温度变化关系图

Fig. 9 The relationship between conductivity and temperature of FPAE-PH-X and C-FPAE-PH-X AEMs

2.3.3 热稳定性

图10为FPAE-PH-1.0和C-FPAE-PH-1.0在氮气氛围下的失重曲线. 氟碳离聚物具有独特的热

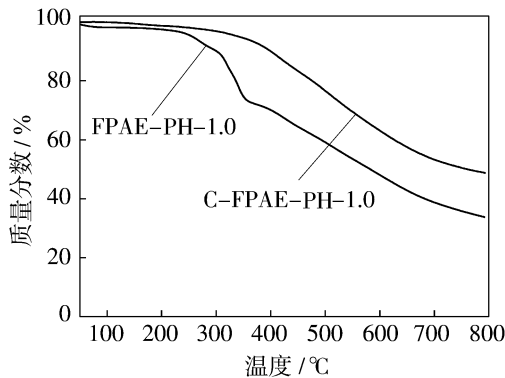


图10 FPAE-PH-1.0和C-FPAE-PH-1.0膜TGA曲线  
Fig. 10 TGA curves for the FPAE-PH-1.0 and C-FPAE-PH-1.0 AEMs

稳定性,使所有的膜均在250℃以下保持良好的热稳定性. 由于膜中残留的水分和溶剂的损失,膜在0~250℃之间的重量发生了轻微的变化. C-FPAE-PH-1.0在250~330℃区间的质量损失较少,而FPAE-PH-1.0在这一温度区域质量损失较大,这是由于FPAE-PH-1.0的功能基团(哌啶阳离子)的降解,而C-FPAE-PH-1.0由于存在交联结构,在一定程度上能增强膜的耐热性能. 膜在330℃以上的失重主要来自于聚合物主链的降解. 综上所述,利用共价交联的方法制备的膜具有良好的耐热性能.

2.3.4 机械性能

阴离子交换膜的机械性能直接影响其在燃料电池中的应用. 表2为FPAE-PH-X和C-FPAE-PH-X膜在室温下的机械性能. 增加IEC,膜的含水率也随之增加,溶胀也增大,从而导致分子间作用力下降,机械性能变差. 交联膜C-FPAE-PH-X的拉伸强度(38.6~46.5 MPa)大于未交联膜FPAE-PH-X的拉伸强度(27.9~39.2 MPa),这表明引入交联结构,能增大膜内分子链之间的作用力,因此交联膜的拉伸强度增加. 由此证明,引入交联结构后,改善了碱性膜的综合性能,使其有足够的力学强度,满足碱性燃料电池的实际应用.

表2 FPAE-PH-X和

C-FPAE-PH-X膜在室温下的机械性能

Table 2 Mechanical properties of FPAE-PH-X and C-FPAE-PH-X at room temperature

膜	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
FPAE-PH-1.0	39.2±1.2	27.3±0.4
FPAE-PH-1.5	27.9±1.5	45.5±0.8
C-FPAE-PH-1.0	46.5±2.7	40.1±0.2
C-FPAE-PH-1.5	38.6±1.8	57.8±1.0

2.3.5 耐碱性

本文对FPAE-PH-1.5和C-FPAE-PH-1.5膜在60℃下、1 mol/L KOH水溶液中的稳定性能进行了测试,考察了膜的电导率与测试时间的关系. 如图11所示,在开始的200 h内,膜的电导率损失较快,随后趋于稳定. 测试360 h之后,C-FPAE-PH-1.5的耐碱性能稍微优于FPAE-PH-1.5. C-FPAE-PH-1.5仍然保留了93.1%的电导率,FPAE-PH-1.5保留了87.0%的电导率. C-FPAE-PH-1.5表现出的优异耐碱性能可能是由于交联结构所形成的空间位阻效应在一定程度上能阻碍OH<sup>-</sup>进攻阳

离子基团,因而使膜具有优异的耐碱性能。

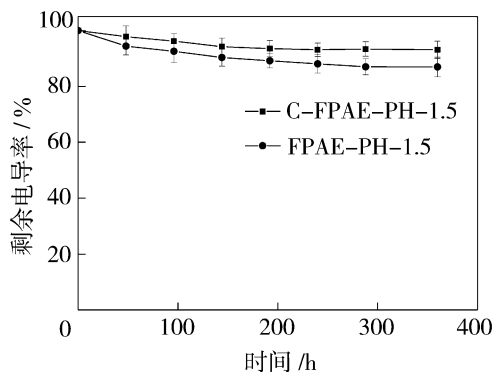


图 11 耐碱性测试过程的电导率与时间关系曲线  
Fig. 11 The relationship between conductivity and immersing time during alkaline stability test

### 2.3.6 单电池性能

图 12 是 60 °C 条件下以 C-FPAE-PH-1.5 为隔膜组装的单电池性能曲线. 从图中可以看出, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 燃料电池的开路是 1.04 V, 与理论值 (1.23 V) 非常接近<sup>[14]</sup>, 表明膜的阻气性能优异. 60 °C 下, C-FPAE-PH-1.5 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率为 1.1 × 10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> · cm/(cm<sup>2</sup> · s · cmHg), 远低于 Nafion 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率<sup>[15]</sup>, 由此证明膜具有优异的阻气性能. 在电流密度为 250 mA/cm<sup>2</sup> 时, 功率密度达到最大值 115.3 mW/cm<sup>2</sup>. 本实验尚未对膜电极制备条件进行优化, 已获得较高的功率密度, 充分证明本研究工作制备的交联型聚芳醚阴离子交换膜有望应用于碱性燃料电池.

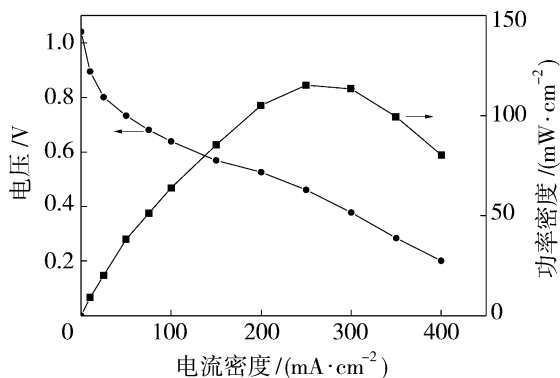


图 12 C-FPAE-PH-1.5 的单电池性能曲线  
Fig. 12 Single cell performance of C-FPAE-PH-1.5

## 3 结论

通过烯烃复分解反应成功合成聚芳醚基阴离子交换膜, 并对其交联改性. 通过对膜性能的对比研究结果发现, 引入交联结构, 极大地改善了 AEM

的综合性能. 虽然交联膜的离子电导率稍低于未交联膜, 但交联膜具有更低的含水率和溶胀率, 膜的尺寸稳定性得到极大提升. 此外, 交联膜还具有优异的热稳定性和机械性能. 因此, 以共价交联的方法制备的阴离子交换膜具有潜在应用价值, 有望应用于燃料电池领域.

### 参考文献:

- [1] Wang Y J, Qiao J, Baker R, *et al.* Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(13): 5768–5787.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Pan J, Chen C, Li Y, *et al.* Constructing ionic highway in alkaline polymer electrolytes [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 354–360.
- [5] Liu W, Liu L, Liao J, *et al.* Self-crosslinking of comb-shaped polystyrene anion exchange membranes for alkaline fuel cell application[J]. *J Membr Sci*, 2017, 536: 133–140.
- [6] Lin C X, Zhuo Y Z, Hu E N, *et al.* Crosslinked side-chain-type anion exchange membranes with enhanced conductivity and dimensional stability[J]. *J Membr Sci*, 2017, 539: 24–33.
- [7] Zhu L, Zimudzi T J, Li N, *et al.* Crosslinking of comb-shaped polymer anion exchange membranes via thiol-ene click chemistry[J]. *Polym Chem*, 2016, 7(14): 2464–2475.
- [8] Robertson N J, Kostalik T H, Clark T J, *et al.* Tunable high performance cross-linked alkaline anion exchange membranes for fuel cell applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(10): 3400–3404.
- [9] Liu M, Wang Z, Mei J, *et al.* A facile functionalized routine for the synthesis of imidazolium-based anion-exchange membrane with excellent alkaline stability[J]. *J Membr Sci*, 2016, 505: 138–147.
- [10] Li N, Wang L, Hickner M. Cross-linked comb-shaped anion exchange membranes with high base stability [J]. *Chem Commun*, 2014, 50: 4092–4095.
- [11] Wu X M, Zhang Q G, Lin P J, *et al.* Towards enhanced CO<sub>2</sub> selectivity of the PIM-1 membrane by

- blending with polyethylene glycol[J]. *J Membr Sci*, 2015, 493: 147–155.
- [12] Lin C X, Zhuo Y Z, Hu E N, *et al.* Crosslinked side-chain-type anion exchange membranes with enhanced conductivity and dimensional stability[J]. *J Membr Sci*, 2017, 539:24–33
- [13] Zhu L, Zimudzi T J, Li N, *et al.* Crosslinking of comb-shaped polymer anion exchange membranes via thiolene click chemistry[J]. *Polym Chem*, 2016, 7 (14): 2464–2475.
- [14] 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.
- [15] Ono H, Miyake J, Shimada S, *et al.* Anion exchange membranes composed of perfluoroalkylene chains and ammonium-functionalized oligophenylenes[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 43(3): 21779–21788.

## Preparation and performance of crosslinked poly(arylene ether)s-based anion exchange membranes

WANG Xiuqin, LIN Chenxiao, ZHU Aimei, ZHANG Qiugen, LIU Qinglin

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

**Abstract:** Fuel cells are regarded as one of the most perspective energy conversion devices due to its high efficiency and low pollution. As a critical component of fuel cells, anion exchange membranes (AEMs) still meet the dilemma of low conductivity and high swelling ratio. Herein, crosslinked poly(arylene ether)s-based anion exchange membranes (AEMs) were prepared via olefin metathesis using Grubbs II catalyst and crosslinking under thermal treatment. The as-prepared AEMs exhibit obvious microphase separated morphology since the hydrophilic side chain is immiscible with hydrophobic poly(arylene ether)s backbone. Finally, the crosslinked AEMs demonstrate a highest conductivity of 81.1 mS/cm at 80 °C. The crosslinked structure is effective at enhancing the dimensional stability of the membranes. C-FPAE-PH-1.5 shows a low swelling ratio of 7.51% at 30 °C. Furthermore, the crosslinked AEMs show robust alkaline stability. C-FPAE-PH-1.5 remained 93.1% of its original conductivity after immersing into a 1 mol/L KOH aqueous solution at 60 °C for 360 h.

**Key words:** olefin metathesis; crosslinking; anion exchange membranes; fuel cells

### 热烈祝贺我刊高级顾问高从堦院士 被授予 2017 年度浙江省科学技术重大贡献奖

据余姚新闻网 2018 年 3 月 21 日讯 近日,浙江省人民政府印发《关于 2017 年度浙江省科学技术奖励的决定》(以下简称:《决定》),决定授予丁列明、高从堦、姚力军等 3 人浙江省科学技术重大贡献奖。

高从堦,中国工程院院士、浙江工业大学教授、化工分离专家,杭州水处理技术研究开发中心有限公司首席科学家。高从堦长期从事功能膜及工程技术的研究和开发,在国内最早开展多元合金膜和纳滤的研究和开发工作。他研制的数种荷电膜和纳滤膜成功地应用于某些工业的新工艺中。多年来,高从堦参加和主持多项与水资源(含海水淡化)有关的咨询活动,开展反渗透、渗透汽化、促进传递、膜与吸附、催化膜与水资源、环境生态和可持续发展的综合研究。

《决定》指出,希望获奖者再接再厉,勇攀高峰,再创佳绩。全省科学技术工作者要高举习近平新时代中国特色社会主义思想伟大旗帜,全面贯彻党的十九大和省第十四次党代会精神,以获奖者为榜样,进一步聚焦聚力高质量、竞争力和现代化,围绕经济发展和科技创新重点领域,继续发扬求真务实、刻苦钻研、开拓创新的精神,不断加强科技创新,为高水平全面建成小康社会、高水平推进社会主义现代化建设作出新的更大贡献。

(本刊编辑部)