http://pmse.scu.edu.cn

应用于直接甲醇燃料电池的低磺化度聚砜/磺化聚乙烯醇复合膜的制备及其性能

袁成云，潘曼坪，严岑琪，汪映寒，程 沛
（四川大学 高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室（四川大学），四川 成都 610065）

摘要：针对传统的磺化芳香族聚合物膜存在的质子传导性能、阻醇性能和力学性能难以同时提高的问题，文中采用低磺化度聚砜（SPSU）提供优异力学性能、磺化聚乙烯醇（SPVA）提供优异的质子传导性能和阻醇性能，通过溶液共混制备了一系列不同SPSU含量的SPSU/SPVA复合膜。SPSU在复合膜中以分散相存在，分散相尺寸随着SPSU含量的增加逐渐变大最后形成网状连续相。SPSU/SPVA复合膜的尺寸稳定性优异，同时展示出了优异的阻醇性能，其中SPSU/SPVA(9/1)的甲醇渗透率仅为0.2×10^{-7} cm^2/s，与重铸Nafion相比降低了2个数量级。复合膜的质子传导率随SPSU含量变化不明显，但更低的甲醇渗透率使复合膜具有更高的质子选择性，有望应用在直接甲醇燃料电池中。

关键词：低磺化度聚砜；磺化聚乙烯醇；复合膜；甲醇渗透率；质子传导率
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0144-09

直接甲醇燃料电池（DMFC）作为质子交换膜燃料电池的一种，使用甲醇为燃料，产物为二氧化碳和水，具有绿色无污染的特点而受到广泛关注[1]。其中质子交换膜（PEM）是DMFC的核心材料，主要作用是传导质子和阻止甲醇渗透。目前商业化Nafion应用于DMFC时虽然质子传导率较高，但存在甲醇渗透严重的问题，此外，Nafion膜还存在成本较高和力学性能不足的问题。如何制备具有低成本、低甲醇渗透、高质子传导性能的PEM成为当下研究的热点。芳香族聚合物（聚醚砜、聚醚酮、聚酰亚胺和聚苯并咪唑等）具有优异的力学性能和低成本等优势，已经被广泛应用于各种膜材料[2-6]。但是大部分磺化芳香族聚合物作为PEM时，其质子传导性能、阻醇性能和力学性能与聚合物的磺化度（*DS*）关系很大，大部分磺化芳香族聚合物只有在高*DS*下才表现出与Nafion膜相当的质子传导性能，但是过高的*DS*会引起PEM过度溶胀丧失力学性能，同时也会造成甲醇渗透过高[7]。低*DS*下，磺化芳香族聚合物又存在质子传导性能差的问题，磺化芳香族聚合物存在质子传导性能、阻醇性能和力学性能难以同时提高的问题。

聚乙烯醇（PVA）广泛应用于醇/水分离，PVA在甲醇水溶液中会发生收缩从而变得致密，比甲醇分子小的水分子可通过PVA膜，而甲醇分子很难通过PVA膜，因此，PVA膜显示出优异的阻醇性能[8]。大量研究证实磺化聚乙烯醇（SPVA）有很强的吸水性，会导致薄膜吸水溶胀，SPVA中的磺酸基聚集形成的离子域在水的作用下变大，形成相互连通的通道，能促进质子传输。所以，SPVA在保持PVA优异的阻醇性能的同时也具有优异的质子传导性能[9]。但是SPVA过高的亲水性使得SPVA膜在热水中容易过度溶胀甚至溶解而丧失力学性能。聚砜（PSU）具有优异的力学性能，将PSU和PVA混合有望得到力学性能和阻醇性能优异的膜。但是，在之前的研究中发

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0062
收稿日期：2024-09-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22179087，22375135）
通讯联系人：汪映寒，主要从事燃料电池、液晶取向剂及聚合物分散液晶研究，E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

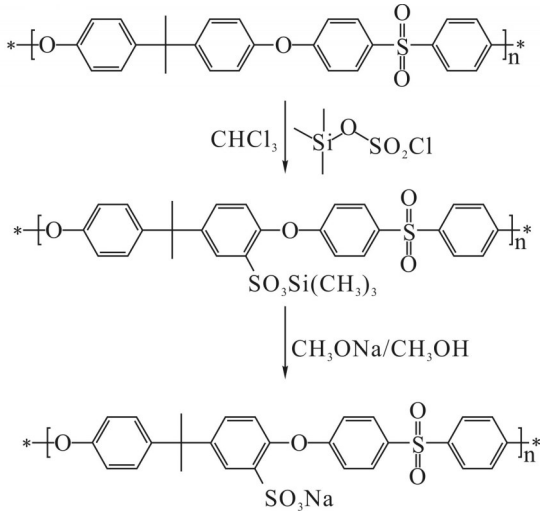
现,PSU和PVA直接共混会发生严重的相分离,这是因为刚性疏水的PSU和柔性亲水的PVA聚合物结构差异巨大[10]。磺化的PSU(SPSU)在PSU侧链引入了磺酸基从而提高了亲水性,SPSU中的磺化链段与SPVA中的羟基和磺酸基作用能促进SPSU和SPVA的共混相容性。以往研究大都采用高*DS*的SPSU,但是SPSU与大部分芳香族聚合物一样在高*DS*下力学性能和阻醇性能急剧下降[11]。为了避免这一问题,本文控制SPSU的*DS*在较低水平,使低*DS*的SPSU保持了PSU优异的力学性能,同时利用SPVA优异的质子传导性能和阻醇性能制备综合性能优异的SPSU/SPVA复合膜。通过改变SPSU的含量制备一系列SPSU/SPVA复合膜,有望打破传统的磺化芳香族聚合物存在的质子传导性能、阻醇性能和力学性能难以同时提高的矛盾,从而制备出满足DMFC需要的PEM。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚砜($\overline{M}_w$=80000)、聚乙烯醇(1799)型:阿拉丁试剂;三甲基硅烷氯磺酸:99%,阿达玛斯试剂;甲醇钠(分析纯)、氯仿(分析纯)、甲醇(分析纯)、无水乙醇、浓硫酸(98%)、氢氧化钠(分析纯)、氯化钠(分析纯)、双氧水(30%)、去离子水、二甲基亚砜(DMSO,分析纯):成都科龙试剂。

电化学工作站:上海辰华CHI660e。



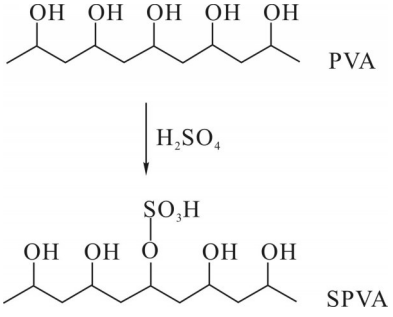
Scheme 1　Synthetic route of SPSU

1.2　低磺化度SPSU的合成

参考已有的文献报道[12],SPSU的合成如Scheme 1所示。称取5 g PSU加入到100 mL三口烧瓶中,加入50 mL氯仿后室温搅拌至完全溶解。然后加入2.4 mL三甲基硅烷氯磺酸,将反应液升温到50 ℃并回流反应6 h,冷却后加入适量氯仿稀释反应液,滴加到过量的甲醇钠/甲醇溶液中沉淀,搅拌1 h充分裂解产物,过滤后使用去离子水多次洗涤沉淀,收集沉淀产物,在60 ℃真空烘箱中干燥24 h得到SPSU。

1.3　SPVA的合成

参考已有的文献报道[13],SPVA的合成如Scheme 2所示。称取10 g PVA固体加入到250 mL三口烧瓶中,加入150 mL去离子水,升温到90 ℃使PVA固体完全溶解。将PVA水溶液浸泡在冰水浴中,缓慢滴加10 mL浓硫酸,滴加完成后将反应液移至40 ℃油浴锅中反应3 h。反应完成后滴加到无水乙醇中沉淀出白色产物,多次洗涤至中性,过滤出沉淀产物,在60 ℃真空烘箱中干燥24 h得到SPVA。



Scheme 2　Synthetic route of SPVA

1.4　SPSU/SPVA复合膜的制备

将SPSU和SPVA按照质量比2/8,5/5,7/3和9/1进行共混,以SPSU/SPVA(2/8)为例,称取0.2 g SPSU和0.8 g SPVA,加入9 g DMSO,在80 ℃搅拌3 h充分溶解聚合物,然后将溶液涂覆在干净的玻璃板上,在真空烘箱80 ℃干燥24 h得到SPSU和SPVA的复合膜。将玻璃板浸泡在去离子水中以揭下复合膜,将复合膜浸泡在2 mol/L盐酸水溶液中得到酸化的复合膜,薄膜保存在去离子水中备用。作为对比,以同样的方法制备纯SPSU和纯SPVA薄膜。

1.5　测试与表征

1.5.1　复合膜的吸水率、溶胀率、离子交换容量

(IEC)、力学性能、甲醇渗透率、质子传导率和氧化稳定性测试：实验方法参考本课题组前期工作[7]。

1.5.2 核磁分析：采用德国布鲁克公司的AV III HD 400 MHz核磁共振波谱仪（NMR）。样品使用氘代二甲基亚砜溶解，以四甲基硅烷为内标。

1.5.3 红外分析：使用美国Nicolet is 50 傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）。采用衰减全反射模式，扫描范围为400~4000 cm^{-1}，扫描次数为32次，测试分辨率为4 cm^{-1}。

1.5.4 断面形貌表征：使用美国Apreo S HiVoc场发射扫描电镜表征复合膜断面。测试电压为10 kV，测试前进行喷金处理。

1.5.5 热稳定性分析：使用德国耐驰公司的TG209F1。测试温度从室温到800 ℃，升温速度为10 ℃/min，氮气氛围。测试前样品在100 ℃真空烘箱中干燥24 h以除去薄膜中的水分。

1.5.6 质子选择性测定：质子交换膜的质子选择性定义为质子电导率与甲醇渗透率的比值，计算公式如式(1)所示

$$S = \sigma / P \times 10^3 \qquad (1)$$

式中：S——质子选择性参数，$S \cdot s/cm^3$；σ——质子传导，mS/cm；P——甲醇渗透率，cm^2/s。

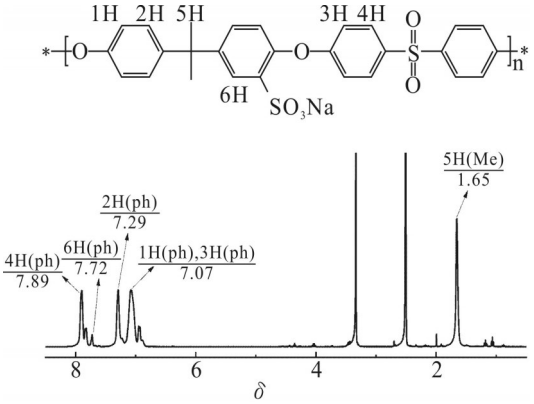


Fig. 1 ^{1}H-NMR spectrum of SPSU(DMSO-d_6)

2 结果与讨论

2.1 核磁分析

以PSU为原料，三甲基硅烷氯磺酸为磺化试剂对PSU进行后磺化处理，在甲醇钠/甲醇溶液中裂解产物得到SPSU。Fig.1为SPSU的核磁氢谱，SPSU在δ7.72处出现了新的单峰，这是与磺酸钠相邻的苯环上的氢原子（H_6）的特征峰[14]。SPSU的磺化度（*DS*）可以通过磺酸钠相邻的苯环上的氢原子（H_6）和甲基氢原子（H_5）的积分面积之比得到，通过式(2)计算得到*DS*为54%。

$$DS = \frac{6A(H_6)}{A(H_5)} \qquad (2)$$

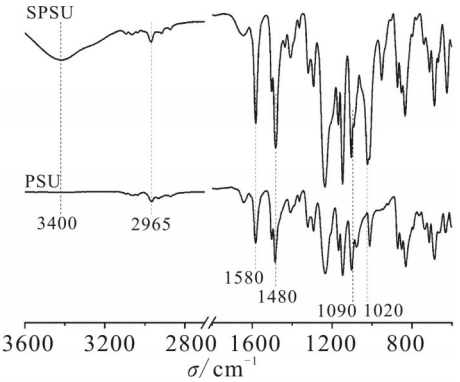


Fig. 2 FT-IR spectra of PSU and SPSU

2.2 红外分析

为了进一步确认SPSU和SPVA被成功合成，采用红外光谱分析了PSU, SPSU, PVA和SPVA的结构。Fig.2是PSU和SPSU的红外谱图。PSU的红外谱图中1480 cm^{-1}和1580 cm^{-1}为苯环的伸缩振动峰，2965 cm^{-1}为甲基的特征峰[15]。与PSU相比，SPSU在1020 cm^{-1}和1090 cm^{-1}出现了新峰，这是磺酸基的特征峰。SPSU在3400 cm^{-1}处的宽峰可能是未完全转化成钠型的磺酸基上的羟基的伸缩振动峰。Fig.3是PVA和SPVA的红外谱图，其中2944 cm^{-1}和2912 cm^{-1}为PVA主链上—CH_2和—CH的特征峰，3300 cm^{-1}处为羟基的伸缩振动峰。与PVA相比，SPVA在1033 cm^{-1}处出现了新峰，这是磺酸基的S=O伸缩振动特征峰[13]，羟基吸收峰由于羟基数量减少导致氢键数量减少也移动到了3363 cm^{-1}处。以上结果表明SPSU和SPVA被成功合成。

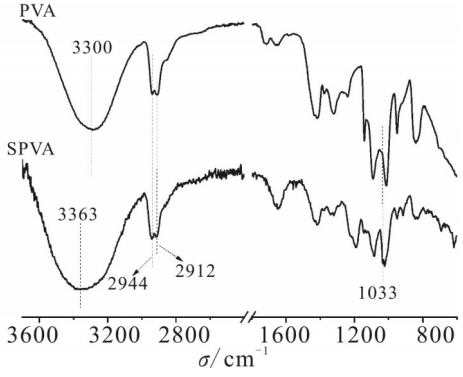


Fig. 3 FT-IR spectra of PVA and SPVA

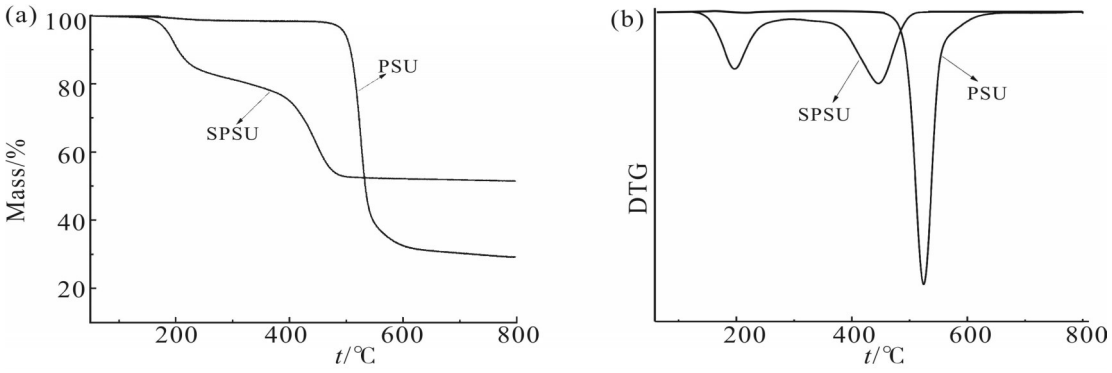


Fig. 4 (a) TGA and (b) DTG curves of PSU and SPSU

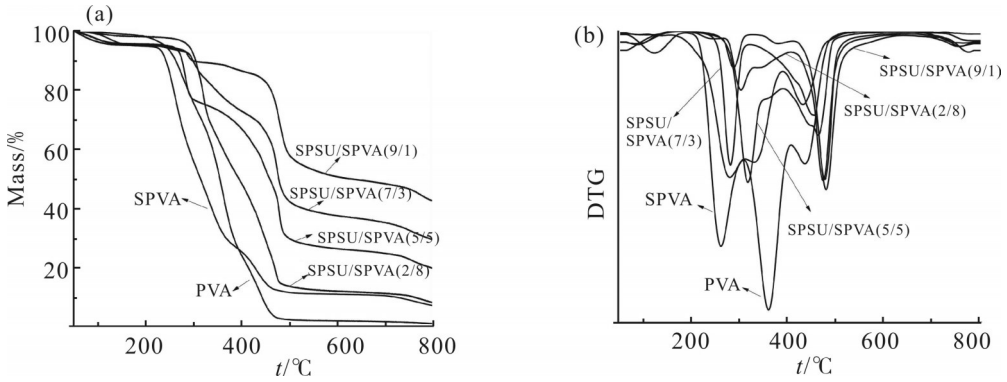


Fig. 5 (a) TGA and (b) DTG curves of PVA, SPVA and SPSU/SPVA composite membranes

2.3　热稳定性分析

为了进一步确定SPSU成功制备，通过TGA评估了膜的热稳定性。Fig.4(a)和Fig.4(b)是PSU和SPSU的TGA和DTG曲线，PSU只有1个热失重平台，在500 ℃，为PSU主链的降解，其最大降解速率温度在520 ℃左右。SPSU出现了2个热失重阶段，第1个阶段在200~300 ℃，主要是磺酸基的降解，第2阶段在400~500 ℃，主要是聚合物主链的降解，通过DTG确定其最大降解速率温度在200 ℃和450 ℃左右。Fig.5(a)和Fig.5(b) 是SPVA和SPSU/SPVA复合膜的TGA和DTG曲线，对于SPVA，150 ℃之前的失重主要是膜内残留的溶剂和水分挥发造成的，250~350 ℃主要是磺酸基和羟基的脱除，400~450 ℃主要是主链的降解。随着SPSU含量的增加，SPSU/SPVA复合膜的TGA相似，在300~400 ℃主要是磺酸基和SPVA中羟基的脱除，450~500 ℃对应SPVA和SPSU主链的降解。DTG曲线中，SPSU/SPVA复合膜具有2个最大降解速率温度，分别在300 ℃和500 ℃左右。随着SPSU含量的增加，复合膜的质量残留率逐渐增加，其中SPSU/SPVA(9/1)的质量残留率为50%左右，高于SPSU/SPVA(2/8)的10%，这主要是更多的芳环含量导致的。DMFC运行的最高使用温度低于100 ℃，通过对PEM的热稳定性分析发现，所有PEM均满足DMFC的使用要求。

2.4　膜形貌的SEM分析

Fig.6是SPVA，SPSU和SPSU/SPVA复合膜的断面SEM照片，其中SPVA和SPSU具有光滑平整的断面，随着SPSU质量分数从20%增加到90%，分散相尺寸逐渐增大到形成网状连续相，这表明SPSU在复合膜中以分散相存在。SPSU质量分数在50%以下时，SPSU作为分散相均匀分布在SPVA基质中，当SPSU质量分数增加到70%，SPSU分散相相互连接形成网状分散相结构，SPSU质量分数增加到90%时开始出现相反转，SPSU的网状相结构进一步相互连接形成连续相。SPVA为亲水性柔性高分子，SPSU中的磺酸基可以和SPVA中的羟基和磺酸基相互作用从而促进SPSU和SPVA相容，但由于SPSU的磺化度较低，未磺化部分链段疏水性及SPSU整体的刚

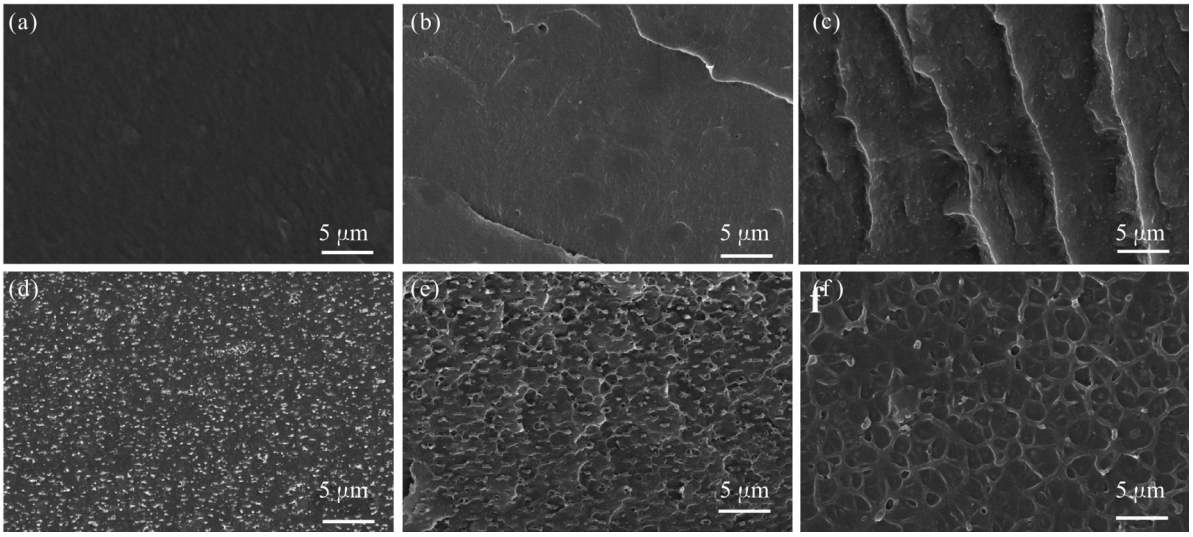


Fig. 6 SEM sectional images of SPVA (a), SPSU (b), SPSU/SPVA (2/8, c), SPSU/SPVA (5/5, d), SPSU/SPVA (7/3, e) and SPSU/SPVA (9/1, f) composite membranes

性主链结构导致SPSU在SPVA基质中分相。

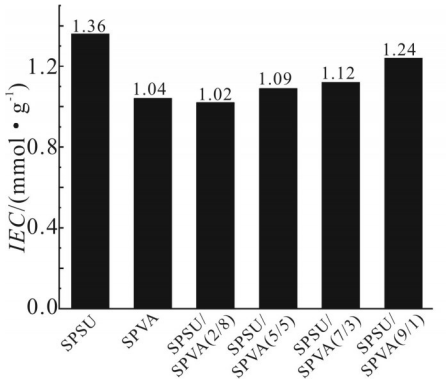


Fig. 7 Ion exchange capacity (*IEC*) of SPSU, SPVA and SPSU/SPVA composite membranes

2.5 膜的尺寸稳定性和氧化稳定性

PEM的尺寸稳定性主要通过膜的吸水率(*WU*)和溶胀率(*SR*)来评估,其中*IEC*和膜的吸水率密切相关,通过酸碱滴定可以测试PEM的*IEC*。Fig.7是SPSU,SPVA和SPSU/SPVA复合膜的*IEC*,其中SPSU的*IEC*最高,为1.36 mmol/g。SPVA的*IEC*值为1.04 mmol/g,通过式(3)计算出SPVA的磺化度约为5%。随着SPSU含量的增加,SPSU/SPVA复合膜的IEC从1.02 mmol/g逐渐增加到1.24 mmol/g。Tab.1是SPSU,SPVA和SPSU/SPVA复合膜的*WU*、*SR*和水合数(*λ*),*λ*为平均每个磺酸基周围的水分子个数,与膜的质子传导率密切相关,可以通过IEC和吸水率计算得到。由于高磺化度的SPSU溶胀严重,为了保持PEM优异的尺寸稳定性,本文制备了低磺化度的SPSU,其磺化度为54%,在30 ℃,SPSU具有最低的*WU*和*SR*,分别是8.9%和1.9%,SPVA具有最高的*WU*和*SR*,分别是95.4%和78.7%。SPSU/SPVA复合膜的*WU*和*SR*随着SPSU含量的增加呈降低趋势,SPSU/SPVA(2/8)的WU和SR较高,分别是67.6%和57.1%,表明膜的尺寸稳定性较差,SPSU/SPVA(7/3)和SPSU/SPVA(9/1)的尺寸稳定性较好,*WU*和*SR*分别低于20%和10%。在80 ℃,PEM的*WU*和*SR*增加,其中SPVA和SPSU/SPVA(2/8)膜完全溶解,这主要是因为SPVA的较高亲水性使膜易溶于水。SPSU/SPVA(7/3)膜发生了破碎,这主要是因为SPSU质量分数达到70%后,SPSU作为分散相相互连接形成网状结构,亲水的SPVA过度溶胀破坏了SPSU的网状结构,从而导致膜破碎。SPSU/SPVA(9/1)的*WU*和*SR*分别是15.6%和6.7%,并未发生破碎,这主要是因为SPSU/SPVA(9/1)复合膜发生了相反转,SPSU形成的网状结构进一步相互连接形成基体,10%质量分数的SPVA溶胀不足以破坏SPSU的网状结构。SPVA具有最高的*λ*,为50.9,这主要是因为SPVA的羟基亲水导致SPVA膜有较高的吸水率,具有相似IEC的SPSU较低的吸水率使其具有最低的*λ*,为3.6。随着SPSU含量的增加,SPSU/SPVA复合膜的*λ*从36.8逐渐降低至6.2。

$$DS=\frac{44\times IEC}{1000-800\times IEC} \tag{3}$$

Tab. 1 Water uptake (*WU*), swelling ratio (*SR*), hydration number (λ) and mass residual ratio of PEM

Sample	*WU* at 30 ℃/%	*SR* at 30 ℃/%	λ	*WU* at 80 ℃/%	*SR* at 80 ℃/%	Mass residual ratio /%
SPSU	8.9	1.9	3.6	10.1	5.6	97.4
SPVA	95.4	78.7	50.9	Dissolve	Dissolve	82.1
SPSU/SPVA(2/8)	67.6	57.1	36.8	Dissolve	Dissolve	80.4
SPSU/SPVA(5/5)	21.6	22.7	10.7	59.5	39.7	77.8
SPSU/SPVA(7/3)	19.4	3.5	9.8	Disintegrate	Disintegrate	76.9
SPSU/SPVA(9/1)	14.0	5.3	6.2	15.6	6.7	94.8

2.6　膜的力学性能和氧化稳定性

DMFC在运行过程中需要PEM具有良好的力学性能,通过万能拉伸机测试了膜的力学性能。Fig.8是PSU,SPSU和SPSU/SPVA复合膜拉伸强度和断裂伸长率。PSU磺化后对其力学性能影响较大,高磺化度的SPSU会因为过度溶胀导致力学性能丧失,本文制备的SPSU *DS*较低,依旧保持了PSU优异的力学性能,PSU的拉伸强度为45.4 MPa,SPSU为25.9 MPa,PSU和SPSU的断裂伸长率都较低,分别为9.0%和12.9%。随着SPSU含量的增加,SPSU/SPVA复合膜的拉伸强度逐渐从7.7 MPa增加到21.6 MPa,断裂伸长率从272.8%降低到11.9%,这主要是因为SPSU为刚性聚合物,SPVA为柔性聚合物,随着SPSU含量的增加,SPVA组分的含量降低,使SPSU/SPVA复合膜的刚性增加,从而导致断裂伸长率降低。

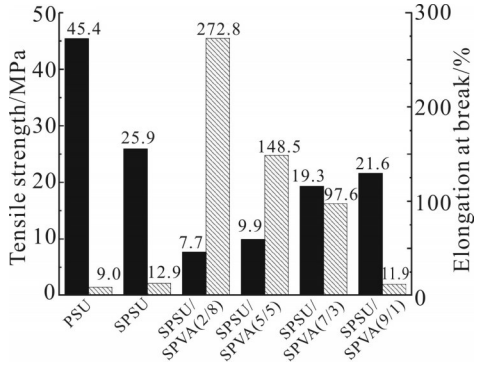


Fig. 8 Tensile strength and elongation at break of PSU, SPSU and SPSU/SPVA composite membranes

将PEM浸泡在80 ℃芬顿试剂中1 h,通过记录PEM的质量残留率来评价PEM的抗氧化能力。Tab.1是SPSU,SPVA和SPSU/SPVA复合膜的质量残留率,其中SPSU具有最高的质量残留率,为97.4%,这主要是由于SPSU的溶胀率较低,氧化剂分子不容易进入到膜内。随着SPSU含量的增加,SPSU/SPVA复合膜的质量残留率表现出先降低后增加的趋势,其中SPSU/SPVA(7/3)膜的质量残留率最低,为76.9%。这主要是因为SPSU质量分数在70%以下时,SPSU作为分散相存在于SPVA基质中,亲水性极强的SPVA基体容易吸水使得SPSU/SPVA复合膜溶胀,从而促进氧化剂分子的进入。当SPSU质量分数达到70%时,SPSU分散相相互连接形成网状结构,SPVA的过度溶胀使SPSU/SPVA(7/3)膜破裂,进一步加快了SPSU/SPVA(7/3)膜的氧化降解。当SPSU质量分数增加到90%时,SPSU/SPVA复合膜出现相反转,SPSU的网状结构相互连接形成基体,含量较少的SPVA使SPSU/SPVA(9/1)膜的亲水性降低,从而导致其溶胀度较低。

2.7　膜的甲醇渗透率和质子传导率

PEM的阻醇性能是DMFC的关键指标之一,对于DMFC而言,高的甲醇渗透率不仅会造成燃料的浪费,还会严重影响燃料电池的使用效率。PVA广泛应用于醇/水分离领域,具有优异的阻醇性能,大量文献表明,SPVA依然具有优异的阻醇性能,同时具有质子传导能力[16]。PSU具有优异的力学性能,但如Fig.9所示,PSU和SPVA的链刚柔性和极性差异巨大,使得PSU和SPVA难以形成均一的共混膜。但是磺化后的SPSU含有极性的磺酸基,可以和SPVA中的羟基和磺酸基作用,从而促进SPSU和SPVA的共混相容性。Tab.2是SPSU,SPVA和SPSU/SPVA复合膜的甲醇渗透率。作为对比,与重铸的Nafion膜进行比较,重铸Nafion膜具有较高的甲醇渗透率,为15.6×10^{-7} cm^2/s[10]。SPVA具有优异的

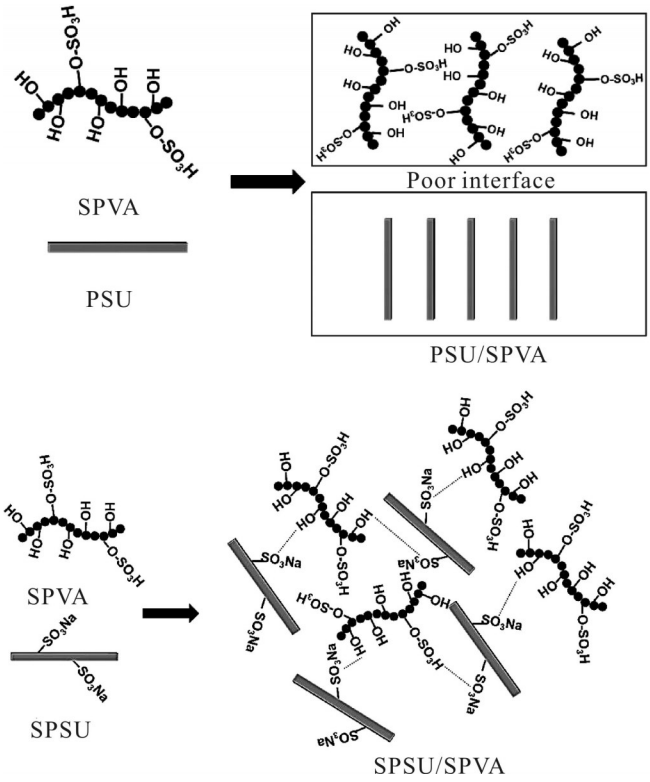


Fig. 9 Possible structural model of PSU/SPVA and SPSU/SPVA

阻醇性能，其甲醇渗透率为2.9×10^{-7} cm²/s。SPSU具有最低的甲醇渗透率，为0.1×10^{-7} cm²/s，这主要是因为SPSU极低的吸水率使甲醇分子的渗透变得困难。SPSU/SPVA复合膜的甲醇渗透率相较重铸Nafion膜降低了1~2个数量级，随着SPSU含量的增加，SPSU/SPVA复合膜的甲醇渗透率逐渐从2.1×10^{-7} cm²/s降低到0.2×10^{-7} cm²/s，这与复合膜的吸水率和溶胀率的趋势一致。

PEM的质子传导率也是DMFC的核心指标，质子传导率较高的PEM表现出更好的电池性能，质子传导率与多种因素有关，主要与膜内的水分子数、质子传导基团含量和离子通道有关。Tab.2是SPSU，SPVA和SPSU/SPVA复合膜的质子传导率，作为对比，与重铸的Nafion膜的质子传导率进行比较，重铸Nafion膜具有最高的质子传导率44 mS/cm[10]。SPSU具有最高的*IEC*值，但其质子传导率偏低，为5.4 mS/cm，这主要是由SPSU极低的吸水率造成的。SPVA由于具有高的吸水率，能为质子传输提供额外的水通道，因此，其质子传导率较高，为12.2 mS/cm。随着SPSU含量的增加，SPSU/SPVA复合膜的质子传导率展现出降低的趋势，这与复合膜的吸水率变化趋势一致，其中SPSU/SPVA(7/3)和SPSU/SPVA(9/1)较低，分别为5.9 mS/cm和6.7 mS/cm。

Tab. 2 Methanol permeability (*P*) and proton conductivity (σ) of SPSU, SPVA and SPSU/SPVA composite membranes

Sample	$P\times10^7$ /(cm²·s⁻¹)	σ/(mS·cm⁻¹)
SPSU	0.1	5.4
SPVA	2.9	12.2
SPSU/SPVA(2/8)	2.1	11.4
SPSU/SPVA(5/5)	1.1	10.8
SPSU/SPVA(7/3)	0.5	5.9
SPSU/SPVA(9/1)	0.2	6.7

2.8 膜的质子选择性

为了综合评估PEM的性能指标，通常将质子传导率和甲醇渗透率的比值定义为质子选择性。Fig.10是SPSU，SPVA和SPSU/SPVA复合膜的质子选择性。作为对比，重铸Nafion膜由于低的阻醇性能，其质子选择性较低，为2.8×10^4 S·s/cm³[10]。SPSU由于具有最低的甲醇渗透率，其质子选择性最高，为38.6×10^4 S·s/cm³，达到重铸Nafion膜的13.8倍。与重铸Nafion膜相比，SPSU/SPVA复合膜表现出了更

优异的质子选择性,随着SPSU含量的增加,SPSU/SPVA复合膜的质子选择性从4.2×10^4 S·s/cm^{3}增加到35.3×10^4 S·s/cm^3,这表明制备的复合膜具有较为优异的质子选择性。

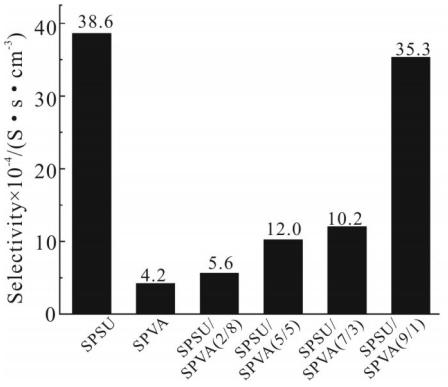


Fig. 10 Selectivity of SPSU, SPVA and SPSU/SPVA composite membranes

3 结论

本文利用力学性能优异的低磺化度聚砜(SPSU)和质子传导性能及阻醇性能优异的磺化聚乙烯醇(SPVA)通过溶液共混制备了一系列不同SPSU含量的SPSU/SPVA复合膜,复合膜具有优异的综合性能。SPSU中的磺化链段促进了SPSU和SPVA的相容性,复合膜的吸水率和溶胀率随着SPSU含量的增加而降低,复合膜表现出了优异的热稳定性和力学性能。SPVA优异的阻醇性能使复合膜表现出了较低的甲醇渗透率,相较Nafion膜降低了1~2个数量级。SPVA高的亲水性使复合膜的质子传导性能随SPSU含量的增加降低不明显,优异的阻醇性使复合膜表现出了更高的质子选择性,有望应用于直接甲醇燃料电池。

参考文献:

[1] Li G, Ru C, Cheng F, *et al.* Silane cross-linked network and concentrated flexible sulfoalkyl groups for forming a novel C-SPAEK membrane with enhanced methanol resistance and proton conductivity for DMFC applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50: 1267-1278.

[2] Chikumba F T, Tamer M, Akyalçın L, *et al.* The development of sulfonated polyether ether ketone (sPEEK) and titanium silicon oxide ($TiSiO_4$) composite membranes for DMFC applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48: 14038-14052.

[3] Awang N, Yajid M A M, Jaafar J. Impact of exfoliated structure on the performance of electrospun SPEEK/cloisite nanocomposite membranes as proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 105319.

[4] 刘鑫, 马磊, 杨洁, 等. 具有同分异构体的磺化聚酰亚胺质子交换膜对全钒液流电池性能影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8): 134-141.
Liu X, Ma L, Yang J, *et al*. Effect of sulfonated polyimide proton exchange membrane with isomer on the performance of vanadium redox flow battery[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 134-141.

[5] 李玉邯, 高连勋, 金日哲. 辐射交联对磺化聚酰亚胺作为燃料电池用质子交换膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(12): 137-141.
Li Y H, Gao L X, Jin R Z. Effects of irradiation crosslinking on properties of sulfonated polyimide membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(12): 137-141.

[6] 周远鹏, 汪称意, 陶正旺, 等. 一类低溶胀率磺化聚芳醚砜质子交换膜材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(12): 22-29.
Zhou Y P, Wang C Y, Tao Z W, *et al.* Preparation and properties of sulfonated poly(aryl sulfone)s with low swelling ratio for proton exchange membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(12): 22-29.

[7] Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, *et al.* Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 173: 17-34.

[8] Kim D S, Park H B, Rhim J W, *et al*. Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO_2 hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 240: 37-48.

[9] Yun S, Im H, Heo Y, *et al.* Crosslinked sulfonated poly(vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 380: 208-215.

[10] Yuan C, Li Q, Dong Y, *et al.* Click chemistry-based azide-substituted polysulfone/alkynyl-substituted sulfonated polyvinyl alcohol/nafion blend membranes for direct methanol fuel cells [J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62: 3247-3257.

[11] Zhang Y, Zheng L, Liu B, *et al*. Sulfonated polysulfone proton exchange membrane influenced by a varied sulfonation degree for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 584: 173-180.

[12] Lufrano E, Simari C, Vecchio C L, *et al.* Barrier properties of

sulfonated polysulfone/layered double hydroxides nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell operating at high methanol concentrations[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45: 20647-20658.

[13] Xu J, Ni H, Wang S, *et al*. Direct polymerization of a novel sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone)/sulfonated poly (vinylalcohol) crosslinked membrane for direct methanol fuel cell applications[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 505-517.

[14] Xu H, Lin P, Liu P J, *et al*. Removal of rubidium from brine by an integrated film of sulfonated polysulfone/graphene/potassium copper ferricyanide[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 69: 112-121.

[15] Kocakulak T, Taşkın G, Calam T T, *et al.* A new nanocomposite membrane based on sulfonated polysulfone boron nitride for proton exchange membrane fuel cells: its fabrication and characterization[J]. Fuel, 2024, 374: 132476.

[16] Hwang B J, Joseph J, Zeng Y Z, *et al.* Analysis of states of water in poly (vinyl alcohol) based DMFC membranes using FTIR and DSC[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 369: 88-95.

Preparation and Properties of Low Sulfonated Polysulfone/Sulfonated Polyvinyl Alcohol Composite Membrane for Direct Methanol Fuel Cells

Chengyun Yuan, Manping Pan, Cenqi Yan, Yinghan Wang, Pei Cheng

(*College of Polymer Science and Engineering, National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: In response to the problem that traditional sulfonated aromatic polymer membranes have difficulty in improving proton conductivity, alcohol blocking performance, and mechanical properties simultaneously, in this paper, using low sulfonated polysulfone (SPSU) to provide excellent mechanical properties and sulfonated polyvinyl alcohol (SPVA) to provide excellent proton conductivity and alcohol blocking performance, a series of SPSU/SPVA composite membranes with different SPSU contents were prepared by solution blending. SPSU exists as dispersed phase in the composite membranes, and the size of the dispersed phase gradually increases with the increase of SPSU content, eventually forming a network like continuous phase. The size stability of the SPSU/SVVA composite membranes is excellent, and the composite membranes exhibit excellent alcohol blocking performance. Among them, the methanol permeability of SPSU/SVVA (9/1) is only 0.2×10^{-7} cm^2/s, which is two orders of magnitude lower than that of recast Nafion membrane. The proton conductivity of the composite membranes does not vary significantly with the content of SPSU, but the lower methanol permeability gives the composite membranes higher proton selectivity, which is expected to be applied in direct methanol fuel cells.

Keywords: low sulfonation degree polysulfone; sulfonated polyvinyl alcohol; composite membrane; methanol permeability; proton conductivity