

高质子传导率的 GSPEEK 凝胶膜制备及其 PEMWE 性能

刘绪锟^{1,2}, 王丽华^{2*}, 仇智², 韩旭彤^{1*}

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387;
2. 中国科学院化学研究所, 极端环境高分子院重点实验室, 北京 100190)

摘要:磺化聚醚醚酮(SPEEK)质子交换膜一般是将聚醚醚酮(PEEK)先磺化然后再进行溶解流延的方式来制备,存在制备过程复杂和电导率较低等问题.本研究创新性的将磺化与成膜过程集成,一步实现从 PEEK 到磺化度可控的凝胶质子膜(GSPEEK)的高效制备. GSPEEK 膜具有的独特“鱼鳞”状微观形貌,极大提升其质子电导率,在 GSPEEK 固含量为 10%(质量分数)、成膜温度 40 °C 时电导率可达 167.0 mS/cm,其质子传导率分别是普通 SPEEK 膜的 3.05 倍和商业 Nafion 117 膜的 2.45 倍. 组装成质子交换膜电解水制氢膜电极(MEA)进行测试,结果表明,当电压为 2.4 V 时,GSPEEK-10 膜的电流密度为 1 000 mA/cm²,相较于普通 SPEEK 膜和 Nafion-117 膜的 600 mA/cm²、400 mA/cm²,其电解水性能得到了大幅度的提升,具有潜在的产业化前景.

关键词: GSPEEK 凝胶膜; 质子交换膜; 电解水制氢; 质子电导率

中图分类号: TQ028; TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0028-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.004

目前,我国处于碳达峰的关键阶段,为了减少化石燃料的消耗和二氧化碳(CO₂)气体的排放,电解水制氢是可持续再生的绿色能源.当前质子交换膜电解水制氢(PEMWE)技术在制氢领域展现了极其可观的应用前景,引起了广泛的关注. PEMWE 电解池结构中的核心组件之一是质子交换膜,其中最为常用的质子交换膜为全氟磺酸膜(Nafion 系列膜),但因其合成复杂及成本昂贵,促使研究人员积极探索成本低、性能优良的国产化质子膜^[1-12].

相较于 Nafion 系列膜,普通 SPEEK 膜因其成本低、性能优良而逐渐应用于 PEMWE. 大量研究表明,磺化聚芳醚类膜在工作环境中具有良好的稳

定性,增加磺化度(Degree of Sulfonation, DS)可以提高质子膜的电导率,但过高的磺化度会降低膜的结构稳定性^[13]. 克鲁尔等^[14]比较 Nafion 和 SPEEK 中磺酸分子微观结构的差异,发现后者的疏水/亲水相分离不如 Nafion 显著,导致质子传导性比 Nafion 差; Gao 等^[15]使用氧化石墨烯(GO)制备了高磺化度纳米复合材料 GO-g-SPEEK,尽管 GO-g-SPEEK 的性能与 Nafion 相比,吸水率增加了 3 倍,同时 GO 的加入也抑制了 SPEEK 的溶胀,在 90 °C 下,GO-g-SPEEK 和 Nafion-33 共混物具有 0.219 s/cm 的优异质子电导率; Khan, Muhammad Imran 等^[16]通过改变 SPEEK 与磺化聚苯醚(SPPO)的用

收稿日期: 2024-02-21; 修改稿收到日期: 2024-06-12

第一作者简介: 刘绪锟(1998-),男,山东省济宁市人,硕士,主要从事质子交换膜方向研究. * 通讯作者,王丽华, E-mail: wanglh@iccas.ac.cn; 韩旭彤, E-mail: hanxutong@tiangong.edu.cn

引用本文: 刘绪锟,王丽华,仇智,等. 高质子传导率的 GSPEEK 凝胶膜制备及其 PEMWE 性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 28-35.

Citation: Liu X K, Wang L H, Qiu Z, et al. Preparation of GSPEEK membrane with high proton conductivity and its PEMWE performances[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 28-35.

量,制备了 SPEEK/SPPO 共混膜,质子电导率得到了提高的同时增大了吸水率和溶胀率.由于 SPEEK 膜结构稳定性受磺化度影响较大,高磺化度使膜电导率变大的同时也会导致吸水率、溶胀度较大,因此平衡磺化度与膜结构稳定性之间的关系成为对 SPEEK 进行成功改性的关键之一^[17-20].

本研究相较于普通 SPEEK 先磺化后成膜的制备过程,创新性提出通过一步法制备 GSPEEK 膜(SPEEK 凝胶膜),不仅制备过程大大简化,而且在磺化度较低的情况下质子传导性能也得到了大幅提升.接着将 GSPEEK 膜制备成 MEA 用于 PEMWE,与普通 SPEEK 膜、Nafion-117 膜进行各方面性能对比,考察其在 PEMWE 中的电化学性能与稳定性,以期得到一种可替代 Nafion 膜的质子交换膜.

1 实验部分

1.1 材料及仪器

PEEK 粉末(分析纯),深圳三合贸易科技有限公司;浓硫酸(H_2SO_4 ,分析纯),北京化学试剂公司;Pt/C(质量分数 60%),上海河森电气有限公司;IrO₂(质量分数 85%),中科科创科技有限公司;Nafion117 膜和 Nafion 溶液(D520),美国杜邦公司;去离子水(H_2O),自制;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc).

电子天平(ME204T),瑞士 METTLER TOLEDO 公司;真空干燥箱(DZF),北京科伟永兴仪器有限公司;高温震荡培养箱(HZ-9612K);超声波清洗器(KQ3200DE),上海蚁霖科学仪器有限公司;喷枪(HP-CH),日本阿耐思特岩田公司;红外光谱仪(VERTEX 70v),美国赛默飞公司;电解槽(2.5 cm × 2.5 cm),德国美因茨公司;扫描电子显微镜(S-4800),日本日立公司;电化学工作站(Zahner Zenium),德国 Zahner 公司;万能拉力机(INSTRON 3365),美国 TA Instruments 公司;电池测试系统(CT2001A),LAND;核磁共振波谱仪(AVANCE III HD),德国布鲁克公司;气相色谱仪(GC-2014),日本株式会社岛津制作所.

1.2 SPEEK 与 GSPEEK 膜的制备

1.2.1 GSPEEK 膜的制备

将干燥后的 PEEK 粉末和 H_2SO_4 (98%) 依次按不同固含量(质量分数,下同)8%、9%、10%分别倒入三口烧瓶中,并在一定温度下搅拌至 PEEK 粉末完全溶解,最后将其进行真空脱泡备用,将膜液浇

铸在玻璃板上,然后放到恒温恒湿箱内,待膜液表面固化后放入去离子水中成膜,最后用去离子水将其表面反复冲洗多次,直至 pH 值为 7.将上述不同固含量的凝胶膜分别命名为 GSPEEK-8、GSPEEK-9、GSPEEK-10.

1.2.2 普通 SPEEK 膜的制备

首先将 500 mL H_2SO_4 (98%) 加入到 30 g PEEK 粉料中,在冰水浴环境中不断搅拌至粉料完全溶解,而后在温度 50 °C 下,根据反应时间制备磺化度为 75% 的磺化聚醚醚酮(SPEEK).

然后制备固含量 20% 的普通 SPEEK 膜液,称取一定量的 SPEEK 样品,溶解于 12 g DMAc 中,加热搅拌 12 h 得到均匀混合的膜液,膜液放入真空干燥箱中进行脱泡处理,随后浇铸在洁净的玻璃板上刮膜,将刮好的膜立即放在红外灯下烘烤 12 h,80 °C 真空干燥 6 h 后冷却剥离.将制备好的普通 SPEEK 膜在 5 mol/L H_2SO_4 中浸泡 48 h 后取出,用大量的去离子水反复冲洗后湿态保存备用.

1.3 膜的测试与表征

1.3.1 红外光谱测试(FTIR)

通过红外光谱分析 GSPEEK 磺化后是否成功.本次实验中采用红外衰减全反射(ATR)的测试方法,采用德国布鲁克公司生产的红外光谱仪(VERTEX 70v)进行测试,波数范围 3 000 ~ 500 cm^{-1} ,分辨率为 1 cm^{-1} .

1.3.2 核磁共振氢谱表征

以氘代二甲基亚砷(DMSO)为溶剂,采用工作频率为 400 MHz 的核磁共振光谱仪记录 SPEEK 的核磁共振氢谱图(¹H NMR),化学位移表示为相对共振 δ ^[21].

根据氢谱可计算上述普通 SPEEK、GSPEEK 膜的磺化度(DS),其计算公式见式(1).图 1 为 SPEEK 的结构图.

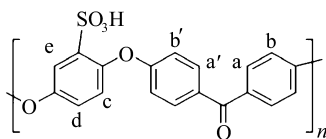


图1 SPEEK 的结构单元

Fig. 1 Structural unit of SPEEK

$$DS = \frac{12 \int H_c}{2 \int H_c + \sum H_{-a,a',b,b',c,d}} \quad (1)$$

式中: H 为 SPEEK 膜中氢质子所对应核磁共振谱

峰的面积,其下标为所指氢原子.

1.3.3 微观结构分析

采用扫描电子显微镜(日本日立公司 S-4800)对 GSPEEK-X 膜表面进行扫描,观察与分析膜的微观形貌.

1.3.4 吸水率和溶胀度

将薄膜样品在 60 °C 的真空烘箱中充分干燥,然后裁剪一定尺寸的薄膜样品,称其质量,并记录其面积.将膜样品浸入 25 °C 的去离子水中,24 h 后取出膜样品,并用滤纸轻轻擦拭表面上残留的水,称其质量,然后记录其面积^[22].质子交换膜的吸水率可根据式(2)计算,溶胀度可根据式(3)计算.

$$\text{吸水率} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{溶胀度} = \frac{S_1 - S_2}{S_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中: W_1 和 W_2 分别为膜浸泡后及干燥后的质量, g; S_1 和 S_2 分别为膜浸泡后及干燥后的面积, cm^2 .

1.3.5 质子传导率

采用交流阻抗法,通过电化学工作站对膜样品的面电阻(R)进行测试,测试在常温下进行,测试的频率范围为 100~2 MHz,电压扰动振幅为 10 mV,膜的有效测试面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$,每个样品测试 5 次取平均值.由计算公式(4)可得膜的质子电导率(δ , mS/cm):

$$\delta = \frac{L}{R \cdot A} \quad (4)$$

式中: L 为膜的厚度, m; A 为膜的面积, cm^2 ; R 为电化学工作站所测出的面电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

1.3.6 机械性能

在室温下,使用万能拉力机(INSTRON 3365)以 10 mm/min 的拉伸速率测量膜的机械强度,所测样品的规格为 $1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$,2 个夹具之间的距离为 2.5 cm,每种样品平行测 3 次,取其平均值^[22].

1.3.7 热重分析

膜样品的热稳定性用热重分析仪进行测定,测试过程在氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率进行,观察薄膜样品从室温到约 900 °C 的失重^[22].

1.3.8 MEA 制备及 PEM 电池性能测试

截取合适大小的膜,随后将催化剂喷涂到 Nafion-117 商业膜、普通 SPEEK 膜及 GSPEEK 膜的两侧,将喷涂好的膜电极在烘箱中烘干,备用.最后将制备好的膜电极安装在 PEM 电解槽中测试.

电池性能用 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的膜电极进行测试,阴极和阳极的负载物分别为 Pt/C 和 IrO_2 ,其负载量为 1 mg/cm^2 ,将制备好的膜电极放入电解槽中,并组装完好,电解槽的正负极连接电化学工作站,在一定温度和常压下对其进行 PEM 电池性能测试,在恒流放电下,测试 PEM 电解槽的槽电压随电流密度变化的 LSV 极化曲线(在运行过程中循环水的 pH 值为 7 且稳定不变).

1.3.9 PEM 氧中氢含量的测试

PEM 电池的阳极气体产物中含有氧气和渗透到阳极的氢气,气体产物经过连接电解槽的氧中氢测试装置后,如图 2 所示,即可得到氧气和氢气的混合气体.在 $0 \sim 1 \text{ A/cm}^2$ 选取了 4 个电流密度进行氢气渗透测试,每个电流步骤保持时间为 30 min;在同一电流密度下,在 $0 \sim 2 \text{ h}$ 之间选取 4 个 MEA 运行时间进行混合气体收集.

由气相色谱仪测试分析阳极产物氧气中的氢气体积分数.气相色谱仪使用 13 X 分子筛, TCD 检测器.

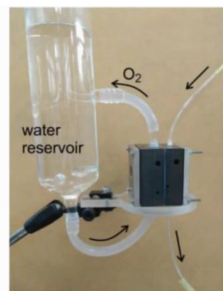


图 2 PEM 氧中氢测试装置图

Fig. 2 Schematic diagram of PEM hydrogen oxygen testing device

2 结果与讨论

2.1 红外光谱测试

对 GSPEEK 膜、普通 SPEEK 膜和普通 PEEK 进行红外光谱的表征,如图 3 所示.可以看出,GSPEEK 凝胶膜与普通 SPEEK 膜红外光谱相似, 1592 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1147 cm^{-1} 处为 $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ 的醚键振动, 1469 cm^{-1} 处的特征峰为 2 个醚键间的苯环上的 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动, 1074 、 1252 cm^{-1} 处为 $\text{S}=\text{O}=\text{S}$ 的对称、非对称振动特征峰,从而表明一步法制备的 GSPEEK 膜,磺酸基团已经引入到了 GSPEEK 膜的结构中,GSPEEK 凝胶膜凝膜成功.

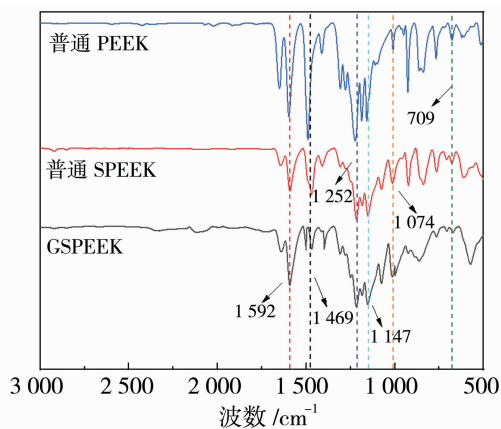
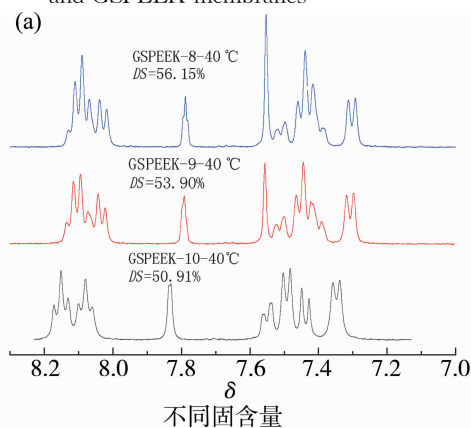


图3 普通 PEEK、SPEEK 和 GSPEEK 膜红外光谱图

Fig. 3 ATR spectra of normal PEEK, SPEEK and GSPEEK membranes



2.2 ^1H NMR 分析

3 种不同固含量的 GSPEEK 膜的磺化度及不同温度下制备的 GSPEEK 膜的磺化度如图 4 所示。由图 4(a)可知,位于化学位移 7.6~8.4 的峰对应于主链中苯环上的氢原子,出现在 7.4~7.6 的峰对应于磺酸根上的氢原子,因此可证明磺酸基团已经连接到了苯环上,PEEK 成功磺化为 SPEEK,而且在 40 °C 成膜条件下,GSPEEK 膜的磺化度随固含量的增加而呈现略微降低的趋势^[23]。图 4(b)为相同固含量不同温度的 GSPEEK 膜磺化度,结果表明,GSPEEK 膜的磺化度在固含量相同时,随成膜温度的升高而增大,因此 GSPEEK 膜可通过改变成膜温度实现膜磺化度的调控,成膜温度越高,磺化度越大。

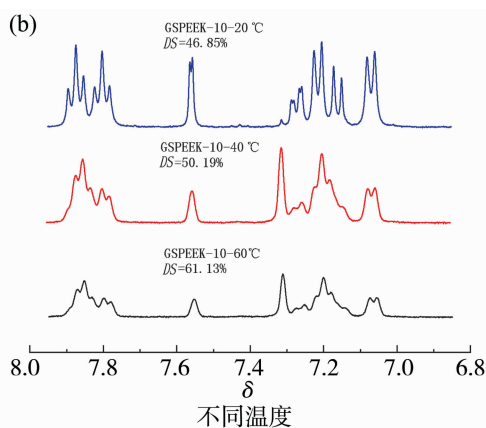


图4 GSPEEK 膜核磁共振氢谱图

Fig. 4 ^1H NMR spectra of GSPEEK membranes

2.3 微观结构分析

对不同固含量的 GSPEEK 及普通 SPEEK 膜进行微观形貌表征,结果如图 5 所示。普通 SPEEK 膜对称的致密结构导致其质子传导性较差;GSPEEK 膜微观形貌特征为典型的非对称结构,上表面为腔胞结构,下表面致密且较为平滑,同时随着 GSPEEK 膜固含量的增加,GSPEEK 膜上表面腔胞孔径变小,腔胞密度变大;下表面的致密皮层变得更加均匀;断面中的“鱼鳞状”腔胞的数量增多、尺寸减小和密度增大。

2.4 吸水率、溶胀度和电导率

对 Nafion-117 膜、普通 SPEEK 膜和 GSPEEK 膜的吸水率、溶胀度和电导率进行测试,结果如表 1 所示。由表 1 可知,随着固含量的增加,GSPEEK 膜的磺化度小幅下降,从 56.18%降低到 50.91%,因此 GSPEEK 膜的吸水率、溶胀度也相应降低;由于 GSPEEK 膜的面电阻与膜微观结构有较大关系,结

合图 5 结果,随着固含量的增加,GSPEEK 膜断面通孔数量增加,从而使质子传输阻力减小,因此 GSPEEK 膜的面电阻稍有降低,电导率略微升高;综合磺化度和膜结构对电导率的影响规律,GSPEEK 膜不同于普通 SPEEK,电导率的影响因素更为复杂多样。因此可得出 GSPEEK-10 膜的性能最佳,其吸水率、溶胀度及电导率分别为 370.83%、31.25%和 167.0 mS/cm,与普通 SPEEK 膜、Nafion-117 膜相比,GSPEEK-10 膜的电导率是普通 SPEEK 膜的电导率(41.2 mS/cm)和商业 Nafion-117 膜电导率(68.0 mS/cm)的 4.05 倍和 2.45 倍。

基于前期的研究,在本工作中普通 SPEEK 膜的磺化度选择 75%,是因为当磺化度低于 60%时,膜电导率较低;当磺化度在 60%~75%区间时,质子电导率、吸水率和溶胀度随之增大;当磺化度高于 75%时,会导致其结构稳定性较差,因此制备磺化度

75%的 SPEEK 的质子交换膜为最佳选择方案^[22], 而由表 1 数据可知,GSPEEK-10 膜的性能在磺化度为52.19%时最佳,低于普通 SPEEK 的 75%磺化

度,这是由于 GSPEEK-10 膜的独特微结构导致其在低磺化度下既实现了膜的电导率大幅提升,同时具备较低的溶胀度,满足后续的使用需求.

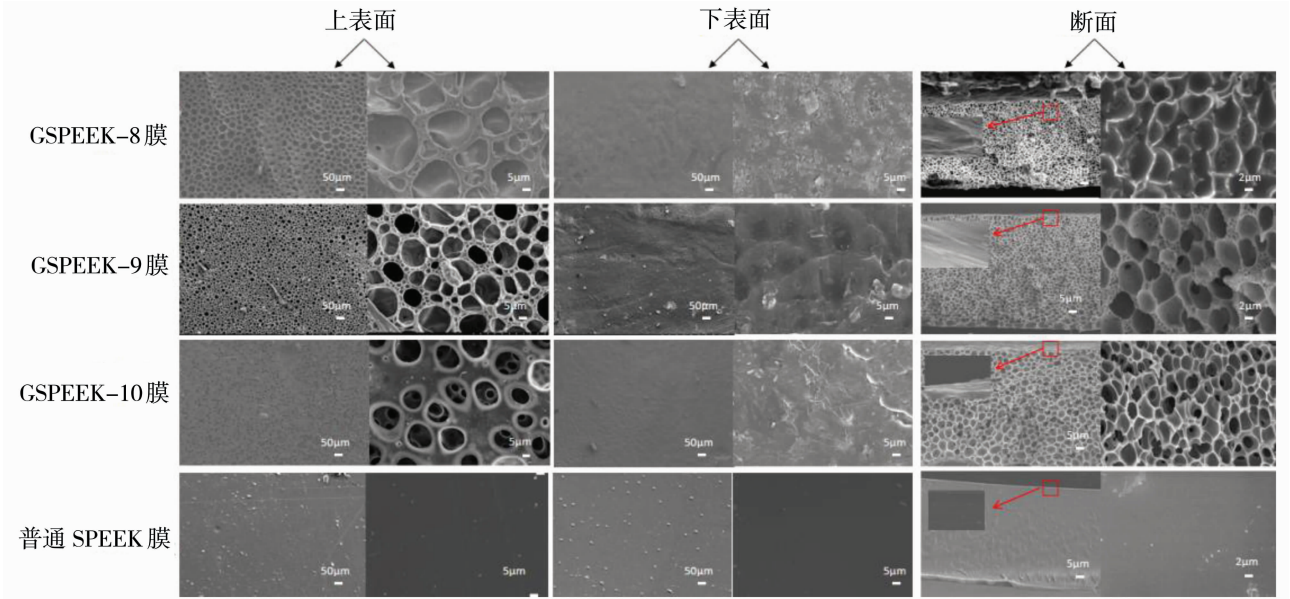


图 5 GSPEEK 膜的微观形貌图
Fig. 5 SEM of GSPEEK membranes

表 1 Nafion-117、SPEEK 膜和 GSPEEK 膜的吸水率、溶胀率及电导率对比

Table 1 The water absorption and swelling ratio of the Nafion-117,SPEEK and GSPEEK membranes

膜种类	成膜温度/℃	膜厚度/ μm	吸水率/%	溶胀度/%	面电阻/ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	电导率/ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	磺化度/%
Nafion-117	—	200	20.7(± 0.12)	21.70(± 0.10)	0.290 0	68.0	—
普通 SPEEK 膜	—	200	50.32(± 0.11)	49.58(± 0.11)	0.360 0	55.5	75.00
GSPEEK-8 膜	40	208	592.84(± 0.43)	94.76(± 0.13)	0.134 2	154.3	56.15
GSPEEK-9 膜	40	202	419.37(± 0.36)	56.25(± 0.13)	0.123 4	163.6	53.90
GSPEEK-10 膜	40	202	370.83(± 0.53)	31.25(± 0.07)	0.120 9	167.0	50.91

2.5 机械性能

机械性能是表征质子交换膜的一项重要参数, 图 6 为普通 SPEEK 膜和 GSPEEK 膜的拉伸强度和断裂伸长率. 由图 6 可知,随着 GSPEEK 膜固含量的增加,断裂伸长率和拉伸应力都有所提高;这是因为 GSPEEK 膜的磺化度降低及膜表面致密皮层变得更为均匀所致(图 4、图 5 所示);GSPEEK 膜与普通 SPEEK 膜相比,断裂伸长率提高而拉伸应力降低,这是因为 GSPEEK 膜磺化度较小,磺酸基团的减少使膜变得更加柔韧,从而断裂伸长率升高;GSPEEK 膜为独特的不对称结构,内部及上表面为多孔腔胞结构,致使其力学性能差,因此拉伸应力强度降低. 目前在实验室的测试条件下,GSPEEK-10 膜的机械强度完全满足 PEM 的测试要求,同时 5.81 MPa 的拉伸应力也大于 PEM 的产气压力(3~

4 MPa)^[24].

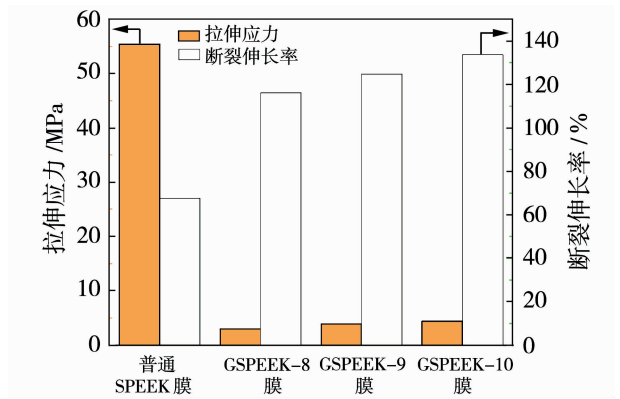


图 6 普通 SPEEK 膜和 GSPEEK 膜的
拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 6 The tensile strength and elongation at break of normal SPEEK and GSPEEK membranes

2.6 热重分析

对 Nafion-117 膜、普通 SPEEK 膜和 GSPEEK 膜测试其 TGA 曲线,结果如图 7 所示。由各膜的 TGA 曲线可知,各质子膜的 TGA 曲线主要显示了 3 个质量下降阶段,第一阶段是从室温到 300 °C 左右的质量损失,主要是膜中的游离水和结合水蒸发所致;在约 300 °C 时质子膜开始第二次质量损失,主要是由于质子膜中磺酸基团在高温下断裂;质子膜第三阶段的失重范围在 500~600 °C 之间,主要是由于高温下质子膜中失去磺酸基团的 GSPEEK 降解,对比普通 SPEEK 膜与 GSPEEK 膜的第一阶段和第二阶段分解过程可以看出,GSPEEK 膜的分解温度更高,这是因为其 GSPEEK 上的磺酸基团链接较稳固,在温度上升时不易分解,耐热性更好。总的来说,一步法制备的 GSPEEK 膜在 300 °C 以下的质量损失低于 10%,这表明 GSPEEK 膜在 300 °C 以下具有良好的热稳定性^[23]。

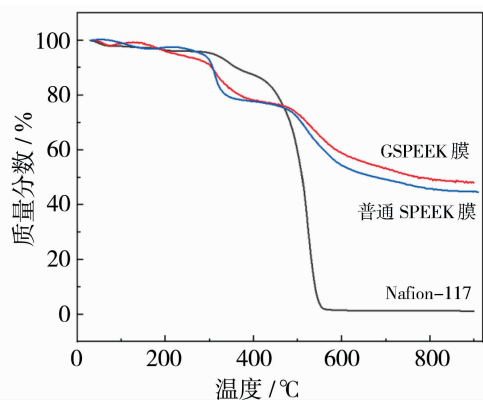


图 7 膜的热重测试图

Fig. 7 TGA curves of membranes

2.7 PEM 电池性能测试

选用 GSPEEK 膜组装成膜电极用于 PEMWE,并与 Nafion-117 膜、普通 SPEEK 膜进行对比,测试膜的 LSV 曲线及稳定性,结果如图 8 及图 9 所示。由图 8 可知,在喷涂相同阴极和阳极催化剂的情况下,GSPEEK 膜的 LSV 曲线优于普通 SPEEK 膜和 Nafion-117 膜,当电压为 2.4 V 时,GSPEEK-8、GSPEEK-9、GSPEEK-10 膜的电流密度分别 800、900、1 000 mA/cm²,相较于普通 SPEEK 膜和 Nafion-117 膜的 600 mA/cm² 和 400 mA/cm²,GSPEEK 膜的电性能得到了大幅提升,这与其高电导率的特点相一致。由图 9 可知,GSPEEK-10 膜、Nafion117 膜电极的槽电压相对很稳定,而普通 SPEEK 膜电极的槽电压在电解槽运行过程中变化

很大。在室温 20 °C 情况下,稳定性测试在 300~600 min 区间时,普通 SPEEK 膜电极的槽电压变化幅度 (KN) 为 12%,槽电压稳定性较差,而 Nafion117、GSPEEK 膜电极的 KN 分别只有 1.7%、1.3%,稳定性良好,同时水电解的 pH 值保持为中性;当稳定性测试区间在 800~2 000 min 时, Nafion117、GSPEEK 膜电极的 KN 分别为 7.8%、7.6%,因此在长时间的运行过程中,GSPEEK 膜稳定性仍优于 Nafion-117 膜。这说明与普通 SPEEK 膜相比,一步法制备的 GSPEEK 膜电解水性能更为优越。

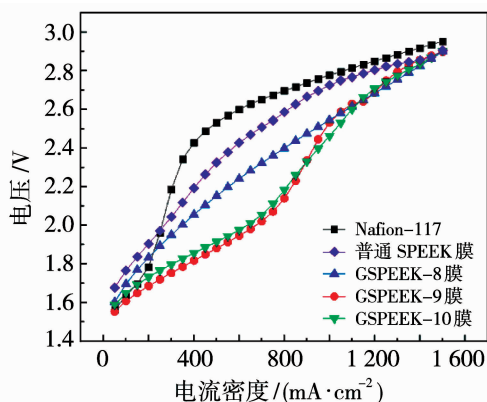


图 8 GSPEEK 膜的 LSV 极化曲线

Fig. 8 LSV polarization curve of membrane

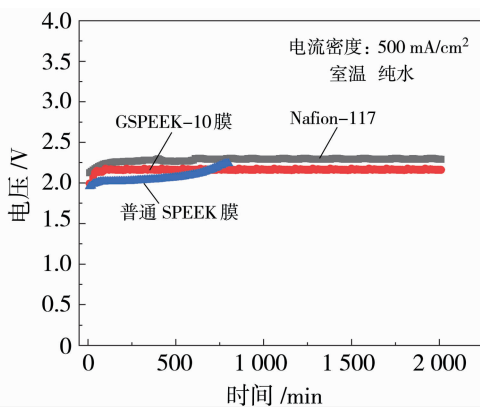


图 9 GSPEEK 膜的稳定性测试

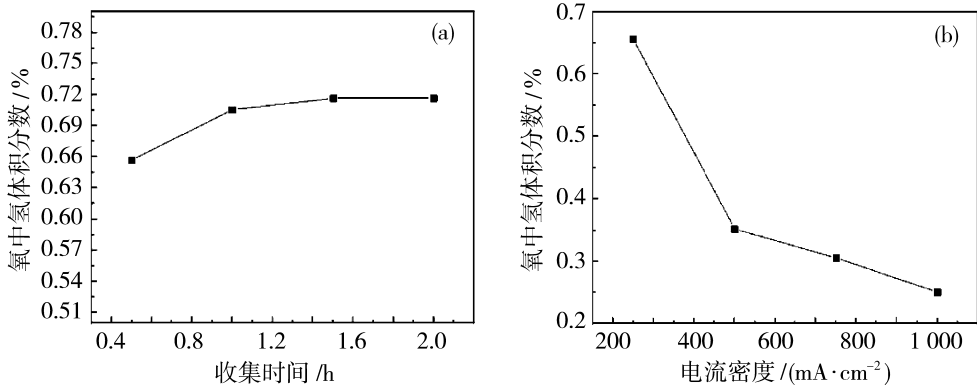
Fig. 9 Stability testing of GSPEEK membrane

2.8 PEM 氧中氢含量的测试

对 GSPEEK 膜阳极的气体产物进行氧中氢含量的测试,结果见图 10。由图 10(a)中的氧中氢含量数据可知,随着收集时间的增加其氧中氢含量逐渐趋于平衡,最后在体积分数 0.7% 左右趋于平稳,这与其另一侧表面为致密皮层有关,致密层会大大阻隔氢气的渗透,这是 GSPEEK 膜氧中氢含量低的原因;同时由图 10(b)可知,GSPEEK 膜氧中氢含量随

着测试电流密度的增加而减小,当电流密度为 250 mA/cm² 时,氧中氢体积分数为 0.65%,而当电流密度达到 1 000 mA/cm² 时,氧中氢体积分数为 0.25%,氧中氢体积分数降低了 61.53%,这是由于

在高电流密度下,阳极产氧的速率大大提升,其远远大于氢气渗透速率的增加.关于氧中氢含量的研究说明了 GSPEEK 膜具有较高的气体阻隔性,符合电解水制氢的性能要求^[24-26].



(a) 不同气体收集时间; (b) 不同电流密度

图 10 GSPEEK 氧中氢含量图

Fig. 10 Hydrogen content in oxygen of GSPEEK membrane

3 结论

通过将磺化与成膜过程同时进行(边成膜边磺化),一步法制备 GSPEEK 膜,将磺酸基连接到 PEEK 主链上,从而形成了 GSPEEK 凝胶膜. GSPEEK 膜的磺化度随着成膜温度的增加而变大,通过调节成膜温度可以得到相应的磺化度. 研究表明,当 GSPEEK 膜的制备条件为固含量 10%、成膜温度 40 ℃ 时,GSPEEK 膜的吸水率和溶胀度最小,分别为 370.83%、31.25%;同时其电导率最大,为 167.01mS/cm,分别是商业 Nafion-117 膜和普通 SPEEK 膜电导率的 2.5 倍和 4.05 倍;同时机械强度和氧中氢含量也符合电解水制氢的要求. 此外,GSPEEK 膜的 MEA 性更加优越,在 500 mA/cm² 的电流密度下能够运行 33 h 且膜电极的 KN 与商业 Nafion-117 膜相接近. GSPEEK 膜在原有制备材料的基础上,通过改变 SPEEK 的制备过程,提升了膜的电导率,从而使其电池性能也得到了提高,同时成本也低于 Nafion 商业膜,因此 GSPEEK 膜在 PEMWE 中具有广阔的应用前景.

参考文献:

[1] 孟娇娇,胡平,崔杰. 基于 PLC 的 PEM 电解水制氢系统设计[J]. 河南科技, 2023, 42(1): 7-11.
[2] 裴冯来,高怡晨,郭则新. 氢燃料电池汽车产业链发展研究[J]. 质量与标准化, 2018, (1): 51-54.

[3] Ahmad H, Kamarudin S K, Hasran U A, *et al.* Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(5): 2160-2175.
[4] Lufrano F, Baglio V, Staiti P, *et al.* Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells[J]. J Power Sources, 2013, 243(1): 519-534.
[5] 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.
[6] Wei P, Sui Y, Meng X, *et al.* The advances development of proton exchange membrane with high proton conductivity and balanced stability in fuel cells[J]. J Appl Polym Sci, 2023, 140(21/22): 53919.
[7] Ran J, Wu L, He Y, *et al.* Ion exchange membranes: New developments and applications[J]. J Membr Sci, 2017, 522: 267-291.
[8] Wu L, Zhang Z, Ran J, *et al.* Advances in proton-exchange membranes for fuel cells: An overview on proton conductive channels (PCCs) [J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(14): 4870-4887.
[9] Kusoglu A, Weber A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers[J]. Chem Rev, 2017, 117(3): 987-1104.
[10] 张重阳. 聚芳醚酮基填充型复合质子交换膜的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.

- [11] Zhang Y, Li J, Ma L, *et al.* Recent developments on alternative proton exchange membranes; Strategies for systematic performance improvement[J]. *Energy Technol-Ger*, 2015, 3(7):675–691.
- [12] Pourzare K, Mansourpanah Y, Farhadi S, *et al.* Improving the efficiency of Nafion-based proton exchange membranes embedded with magnetically aligned silica-coated Co_3O_4 nanoparticles[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 351:115–143.
- [13] Bartosz T. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs) [J]. *Phys Sci Rev*, 2017, 2(8):18.
- [14] Kreuer K D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells[J]. *J Membrane Sci*, 2001, 185(1): 29–39.
- [15] Shuitao G, Hulin X, Zhou F, *et al.* Highly sulfonated poly(ether ether ketone) grafted on graphene oxide as nanohybrid proton exchange membrane applied in fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283:428–437.
- [16] Khan M I, Shanableh A, Shahida S, *et al.* SPEEK and SPPO blended membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Membranes*, 2022, 12(3):263.
- [17] Fayemi O E, Poee O G, Adesanya F A, *et al.* Spectroscopy and cyclic voltammetry properties of SPEEK/CuO nanocomposite at screen-printed gold electrodes [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(11):1825.
- [18] Gong C, Liu H, Zhang B, *et al.* High level of solid superacid coated poly(vinylidene fluoride) electrospun nanofiber composite polymer electrolyte membranes [J]. *J Membr Sci*, 2017, 535:113–121.
- [19] Zhang Z, Ren J, Xu J, *et al.* Enhanced proton conductivity of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) polymers by incorporating phosphotungstic acid-ionic-liquid-functionalized metal-organic framework [J]. *J Membr Sci*, 2021, 630:119304.
- [20] Barbir F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources[J]. *Solar Energy*, 2005, 78(5):661–669.
- [21] 张琪, 陆婕妤, 钟璟, 等. ABPBI/SPEEK 高温质子交换复合膜的制备与表征[J]. *现代化工*, 2024, 44(2): 91–96.
- [22] 陈葛锋, 王丽华, 韩旭彤. SPEEK/PEI@ILs 复合质子交换膜的制备及 PEMWE 性能[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(6):29–43.
- [23] 郭宇星, 沈春晖, 高山俊, 等. 侧链磺化聚醚醚酮质子交换膜的制备及性能[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(4):34–40.
- [24] 刘军, 梁艳, 凌云志. 水电解制氢改造技术工艺研究[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2019, 39(23):194–195.
- [25] 张译文. 中压水电解制氢工艺指标异常治理与探讨[J]. *中国科技纵横*, 2017, 25(9):224.
- [26] 赵飞. 水电解制氢工艺技术分析[J]. *化肥设计*, 2023, 61(6):32–36.

Preparation of GSPEEK membrane with high proton conductivity and its PEMWE performances

LIU Xukun^{1,2}, WANG Lihua², QIU Zhi², HAN Xutong¹

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. Key Laboratory of Polymer in Extreme Environment, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) proton exchange membranes are generally prepared by first sulfonating polyether ether ketone (PEEK) and then dissolving and casting it, which has problems such as complex preparation process and low conductivity. This research innovatively integrates sulfonation and membrane forming process to achieve efficient preparation of gel proton membrane (GSPEEK) with controllable sulfonation degree in one step. The unique “fish scale” like microstructure of GSPEEK membrane greatly enhances its proton conductivity. At a solid content of 10% and a film-forming

(下转第 47 页)

Preparation of MIL-101-OH nanofluid mixed matrix membrane and its CO₂ separation performance

WANG Lele^{1,2}, ZHAO Dan¹, CHEN Shuhui^{1,2}, LIU Huiqiang^{1,2},
SUN Jian¹, XU Changyang³, REN Jizhong¹

(1. National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. National Engineering Research Center of Membrane Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Carbon capture utilization and storage (CCUS) is crucial in addressing environmental issues such as global warming and sea level rise caused by the greenhouse effect. Metal-organic framework (MOF) mixed matrix membranes (MMMs) have gained significant attention due to their excellent separation efficiency and high permeability. However, there are problems with the compatibility of fillers and polymer matrices, which can lead to the formation of interfacial defects. This reduces their potential value for applications. The study involved the preparation of MIL-101-OH solvent-free nanofluid (MIL-101-OH-M2070) through covalent bonding. MIL-101-OH was used as the main body, coupling agent KH560 as the connecting layer, and poly(ether amine) M2070 as the coronal layer. Mixed matrix membranes were then prepared with Pebax1657 to investigate their CO₂ separation performance. To address the issues of poor interfacial compatibility of MOF and weak mechanical and thermal stability of poly(ether amine), MIL-101-OH and poly(ether amine) M2070 were covalently bonded. MIL-101-OH nanofluidic hybrid matrix membranes (MIL-101-OH MMMs) were compared with MIL-101-OH-M2070-MMMs to solve the problem of poor interfacial compatibility. Furthermore, the hybrid matrix membrane containing MIL-101-OH-M2070 demonstrated a significant enhancement in both the diffusion and solubility coefficients of CO₂. This improvement can be attributed to the exceptional porosity of MIL-101-OH and the CO₂ affinity of M2070. When compared to the pure Pebax1657 membrane, the CO₂ permeation coefficient of MIL-101-OH-M2070 MMMs was found to be 215% higher while maintaining the same selectivity.

Key words: nanofluids; MIL-101-OH; mixed matrix membrane; CO₂ separation

(上接第 35 页)

temperature of 40 °C, the conductivity can reach 167.0 mS/cm. Its proton conductivity is 4.05 times that of normal SPEEK membrane and 2.45 times that of Nafion 117 commercial membrane, respectively. Assembled into proton exchange membrane electrolysis hydrogen production membrane electrode (MEA) for testing, the results showed that when the voltage was 2.4 V, the current density of GSPEKK-10 membrane was 1 000 mA/cm². Compared with the 600 mA/cm² and 400 mA/cm² of normal SPEEK membrane and Nafion-117 membrane, its water electrolysis performance was significantly improved, which has potential industrialization prospects.

Key words: GSPEEK gel membrane; proton exchange membrane; hydrogen production by electrolysis of water; proton conductivity