

侧链型氟掺杂聚(对三联苯哌啶)阴离子交换膜的制备

张国良, 于 泽, 张秋根, 朱爱梅, 刘庆林*

(厦门大学 化学化工学院, 福建省理论与计算化学重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 作为阴离子交换膜燃料电池(Anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)核心部件, 阴离子交换膜(Anion exchange membrane, AEM)存在离子电导率和溶胀之间的 trade-off 效应, 以及机械性能不足的问题, 阻碍其商业化应用. 本研究通过合成侧链氟原子分别位于多阳离子侧链末端苯环的邻位、间位和对位的 3 种疏水性侧链型 AEM, 探究含氟基团位于不同位置对 AEM 性能影响. 其中, 侧链氟原子位于多阳离子侧链末端苯环邻位的 PTF6-PTPQ2F 具有低溶胀(7.13%, 80 °C)和高离子电导率(165.79 mS/cm, 80 °C)的特性, 且其能够在较苛刻的碱性环境中维持高离子电导保留率(92.42%, 80 °C, 2 mol/L NaOH, 1 500 h). 此外, PTF6-PTPQ2F 在单电池功率密度(990 mW/cm², 80 °C)以及耐久性方面均具有优势. 相对于 PTF6-PTPQ3F 和 PTF6-PTPQ4F, PTF6-PTPQ2F 的各项性能较好.

关键词: 燃料电池; 离子交换膜; 氟掺杂阴离子交换膜

中图分类号: O632.7; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0010-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.002

随着全球能源消耗和环境污染问题日益严峻, 各种可再生和环保能源解决方案快速发展, 其中, 氢能利用被广泛认为是一个未来能源的有效解决方案^[1]. 作为氢能利用的重要装置, 燃料电池日益引起研究人员的关注. 燃料电池技术能将燃料中化学能转化为电能, 潜力巨大^[2]. AEMFC 因其低成本和出色的性能吸引了大量科研工作者的目光^[3].

AEM 主要由聚合物主链和阳离子基团构成, 是 AEMFC 和 AEMWE (Anion exchange membrane water electrolysis) 核心组件之一, 在离子传导、电极隔离和使用寿命等方面发挥重大作用^[4]. 近年来, 已有大量的实验证明含有芳基醚的 AEM 因

易受氢氧根离子的亲核攻击而导致其碱稳定性和尺寸稳定性较差^[5-7]. 因此, 构建不含醚键的主链骨架 AEM 备受研究人员关注. 含氟基团因其良好的疏水性, 可以调节 AEM 的尺寸稳定性, 而引起了研究人员的极大兴趣^[8-10]. 此外, 微小半径的氟原子具有较大的电负性, C-F 键的键能远高于 C-H 键, 增强了其热稳定性和化学稳定性^[11-13]. Yan 等^[8]在聚(联苯哌啶)主链上分别引入了含氟和不含氟的侧链合成了 PB2Pip-5C8F 和 PB2Pip-5C8H, 相对于不含氟的 PB2Pip-5C8H, 含氟侧链的 PB2Pip-5C8F 微相分离结构更明显, 综合性能更优异(80 °C 时电导率最高为 168.46 mS/cm, 湿态下拉伸强

收稿日期: 2024-06-19; 修改稿收到日期: 2024-09-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22078272, 22278340)

第一作者简介: 张国良(1992-), 男, 福建漳州人, 硕士研究生, 主要从事离子膜的研究与制备. * 通讯作者, E-mail: qlliu@xmu.edu.cn

引用本文: 张国良, 于 泽, 张秋根, 等. 侧链型氟掺杂聚(对三联苯哌啶)阴离子交换膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 10-17.

Citation: Zhang G L, Yu Z, Zhang Q G, et al. Preparation of side-chain fluorine-doped poly(*p*-terphenylpiperidine) anion exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 10-17.

度 >35 MPa). 通过接枝疏水性的柔性长侧链,可以降低聚合物主链内部的纠缠相互作用和离聚物的刚性. 通常情况下,侧链中存在较多阳离子基团,更有利于构建微相分离结构. Hickner 等^[14]在聚(2,6-二甲基-1,4-环氧二苯)主链上分别接枝了含1个、2个和3个季铵基团的侧链,具有三阳离子的 $T_xNC_6NC_5N$ 的吸水率更低、离子电导率更高以及机械强度更优异.

本研究基于笔者前期工作制备的主链型 PTF6-QAFTP AEM^[15],在主链结构上接枝多阳离子含氟长侧链,期望得到高电导率、尺寸稳定性优异以及机械性能适宜的 AEM. 利用 N,N,N',N' -四甲基-1,6-己二胺分别与 2-氟苄溴、3-氟苄溴和 4-氟苄溴合成 3 种多阳离子侧链结构,探究侧链氟原子分别位于多阳离子侧链末端苯环的邻位、间位和对位时对 AEM 性能的影响. 对比了主链型氟掺杂 PTF6-QAFTP 膜^[15],探究引入侧链对 AEM 性能的影响.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

对三联苯、三氟甲磺酸(TFSA)、碘甲烷(CH_3I)、 N,N,N',N' -四甲基-1,6-己二胺(TMHA)、二甲亚砜(DMSO)(AR)均购自阿拉丁有限公司;三氟乙酸(TFA)、 N -甲基哌啶酮(99%)、重水(D_2O)购自百灵威科技有限公司;三水合六氟丙酮($HFA \cdot 3H_2O$)购自上海阿达玛斯试剂有限公司;无水乙醇、四氢呋喃(THF)、氢氧化钠、二氯甲烷(DCM)、乙腈(EA)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、乙酸乙酯(EAC)、甲醇、异丙醇、碳酸钾购自国药化学试剂公司;氘代-二甲亚砜($DMSO-d_6$)购自安耐吉化学试剂公司;2-氟苄溴购自笛柏生物科技有限公司;3-氟苄溴购自泰坦科技股份有限公司;4-氟苄溴购自森柯思科技有限公司;1,6-二溴己烷购自阿拉丁有限公司麦克林生化科技股份有限公司;Pt/C 催化剂(40% Pt)购自苏州晟尔诺科技有限公司.

1.2 离子液体 Q2FB、Q3FB 和 Q4FB 的合成

Q2FB、Q3FB 和 Q4FB 这 3 种离子液体的合成步骤基本一致,以 Q2FB 为例,其合成路线分为两步. 首先合成 2FB:将 2-氟苄溴(9.451 3 g, 50 mmol)与 10 mL 无水乙醇在套瓶中低温搅拌 30 min. 然后,

将 TMHDA (25.846 7 g, 150 mmol)和 20 mL 无水乙醇的混合溶液恒压加入到上述套瓶中. 将 0 °C 的冷却循环水通入反应套瓶中反应 10 h 后得到乳白色悬浊液,以 4 000 r/min 的转速离心 10 min 后得到白色粉末状沉淀. 将其倒入无水乙醚中洗涤多次,在 25 °C 下真空干燥,最终得到白色粉末 2FB.

Q2FB 由 2FB 和 1,6-二溴己烷反应生成,其具体合成步骤如下:将 2FB (3.611 0 g, 10 mmol)和 30 mL 甲醇加入到反应茄瓶,在 30 °C 下搅拌 1 h. 通过恒压滴液漏斗将 1,6-二溴己烷(12.198 4 g, 50 mmol)滴式加入反应茄瓶中,在 30 °C 下反应 10 h 后将温度升至 60 °C 继续反应 5 h,为了防止甲醇溶剂高温下挥发,升温前通过真空水泵将反应茄瓶抽真空. 反应结束后将产物溶液缓慢倒入 EA 中静置沉淀,得到白色粉末. 随后,分别用 EA 和无水乙醚洗涤粉末. 最后,在 25 °C 下真空干燥 24 h,得到白色粉末 Q2FB.

1.3 共聚物 PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F、PTF6-PTPQ4F 和 PTF6-QAFTP 的合成

PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F 和 PTF6-PTPQ4F 的合成路线如图 1 所示. 3 种共聚物的合成步骤基本一致,以 PTF6-PTPQ2F 为例来阐述. PTF6-PTP 和 PTF6-QAFTP 的合成详见前期工作^[15]. 将 PTF6-PTP (1.647 1 g, 5 mmol)倒入圆底烧瓶中,在 80 °C 下溶解在 30 mL DMSO 中,将 K_2CO_3 (1.000 0 g, 7.23 mmol)分 3 次加入到烧瓶并搅拌 0.5 h. 随后,将 Q2FB (2.227 5 g, 5 mmol)和 10 mL DMSO 加入样品瓶中搅拌 15 min,将其缓慢倒入烧杯中,在 80 °C 下反应 24 h. 将温度降至 30 °C,加入 CH_3I (1.4194 g, 10 mmol)继续反应 24 h. 反应结束后,将反应溶液倒入烧杯中的 EA 后得到黄色沉淀,用水洗涤过滤得到沉淀,将其放置 80 °C 的恒温干燥箱中烘干得到浅黄色固体粉末 PTF6-PTPQ2F.

1.4 膜的制备与离子交换

将 80 mg 共聚物和 7 mL DMSO 加入到样品瓶中,在 80 °C 下搅拌直至完全溶解. 然后以 10 000 r/min 的转速离心 20 min,用聚四氟乙烯过滤器(0.45 μm)过滤上清液. 将滤液缓慢倒在铸模板(5 cm \times 5 cm)上,80 °C 真空干燥 24 h. 将得到的透明 AEM 放置在 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 24 h 进行离子交换.

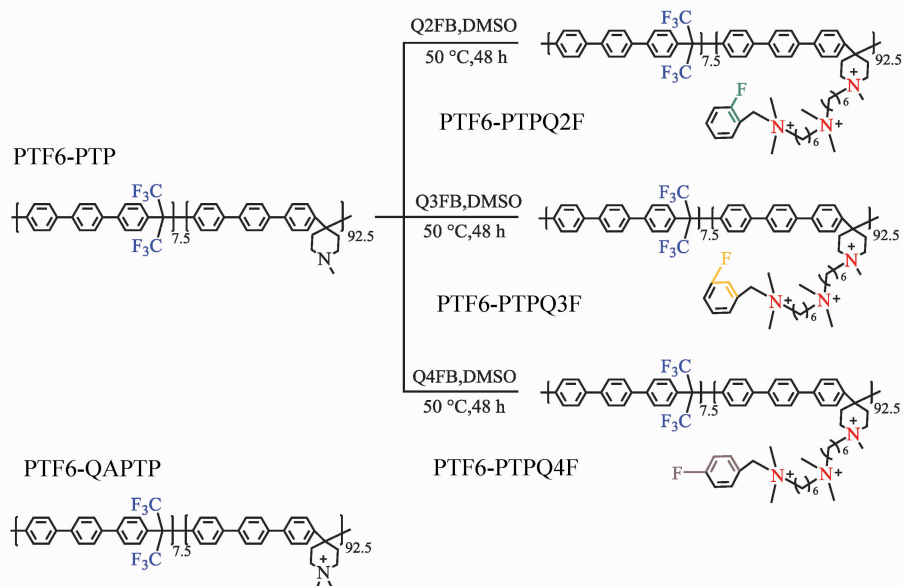


图1 PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F、PTF6-PTPQ4F的合成路线和PTF6-QAFTP的结构式

Fig. 1 Synthesis route for PTF6-PTPQ2F, PTF6-PTPQ3F, PTF6-PTPQ4F, PTF6-PTP and the structure of PTF6-QAFTP

1.5 表征及性能测试

离子液体、聚合物和AEM的结构通过核磁共振氢谱(^1H NMR)和核磁共振氟谱(^{19}F NMR)分析并验证.用原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension ICON,美国)表征AEM表面的微观形貌以观察其微相分离程度(Tapping模式).用透射电子显微镜(TEM, Tecnai F30, 荷兰)观察AEM内部横截面微观结构(300 kV).用小角X射线衍射仪(SAXS, SAXSess mc² X, 奥地利)探究AEM样品内部的微相分离以及离子域大小(40 kV和50 mA).

离子交换容量(IEC)、含水率(WU)、溶胀率(SR)、水合数(λ)和离子电导率的测试是参照前期方法^[15].共聚物的分子量及其分布由Agilent公司的PL-GPC220凝胶色谱仪测得,用DMSO为流动相.采用英斯特朗公司的万能材料试验机microtiter 5948研究干态和湿态AEM的机械性能.通过Vera STAT 4电化学工作站测量阻抗,每10 °C记录1次,每次稳定2 h.将AEM裁剪成1 cm × 4 cm的长条状,置于80 °C的碱性溶液(2 mol/L NaOH),定期测定OH⁻电导率以考察膜的化学稳定性,测试前用超纯水冲洗AEM以消除表面残留的NaOH溶液.用Hephas Mini-A150燃料电池系统测试单电池性能,测试条件为:催化剂负载量为0.4 mg/cm²,膜的有效面积为2 cm × 2 cm,温度为80 °C,流速为200 mL/min的H₂-O₂气氛.此外,为探究AEM

的单电池耐久性,在80 °C时的恒电流条件下,监测AEM电压变化情况.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构特征与合成

图2(a)~2(c)为PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F和PTF6-PTPQ4F的 ^1H NMR谱.以PTF6-PTPQ2F为例,与PTF6-PTP^[15]对比出现了新信号峰.化学位移7.16~7.79处为苯环上质子峰;4.50处为N⁺和苯环之间的亚甲基质子峰;2.67~3.01处为N⁺上的甲基质子峰;1.14~1.89和3.02~3.52处对应于哌啶环和烷基链上的亚甲基质子峰,其中化学位移3.02~3.52处为靠近N⁺的亚甲基质子峰.通过对核磁峰进行积分计算,可得出PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F和PTF6-PTPQ4F三者的侧链接枝率分别为9.73%、4.84%和5.14%.

表1给出了共聚物的黏度.PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F和PTF6-PTPQ4F的特性黏度(6.19~6.45 dL/g)相近.利用GPC进一步测定了AEM的分子量,PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F和PTF6-PTPQ4F的分子量(M_w)相近,三者的PDI分别为1.43、1.42和1.46,以上测试表明所制备的共聚物具备成膜所需的分子量要求.PTF6-QAFTP和PTF6-PTPQ_nF($n=2,3$ 和4)的自由体积分数(FFV)可见表1,与主链型AEM对比,接枝

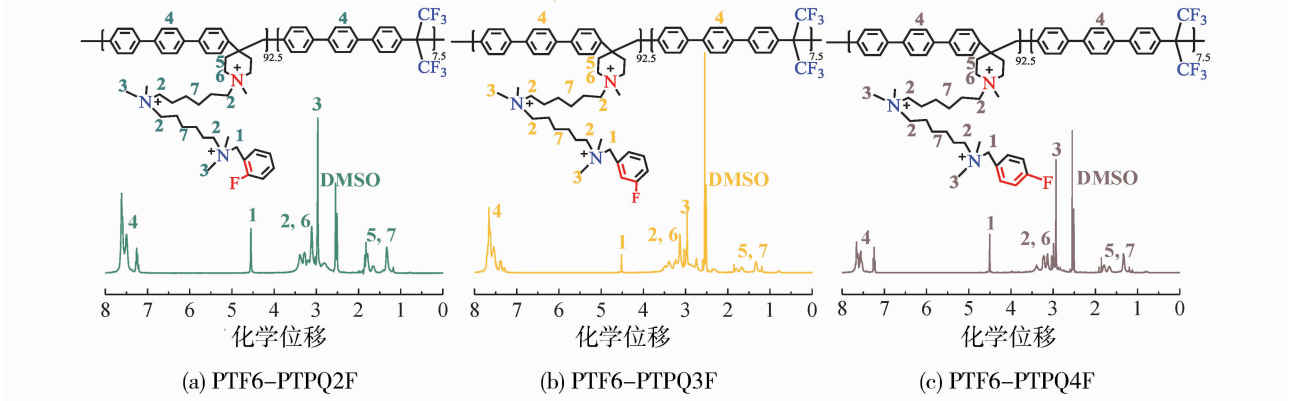


图 2 (a) PTF6-PTPQ2F, (b) PTF6-PTPQ3F 和(c) PTF6-PTPQ4F 的¹H NMR 谱图
Fig. 2 ¹H NMR spectra of (a) PTF6-PTPQ2F, (b) PTF6-PTPQ3F and (c) PTF6-PTPQ4F

表 1 共聚物的黏度、分子量和自由体积

Table1 Viscosity, molecular weight and free volume of polymers

膜	数均分子量 <i>M_n</i>	重均分子量 <i>M_w</i>	聚合分散度 指数 PDI	特性黏度 ^a $\eta/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	表观体积 <i>V_a</i> / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	骨架体积 <i>V_s</i> / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	自由体积分数 <i>FFV</i>
PTF6-PTPQ2F	38.46	54.97	1.43	6.37	0.794	0.658	0.206
PTF6-PTPQ3F	39.24	55.62	1.42	6.45	0.907	0.744	0.219
PTF6-PTPQ4F	38.79	56.82	1.46	6.19	0.883	0.712	0.241

a: 25 °C 下测量。
侧链后的 AEM 的 *FFV* 更大,表明其内部有更大的空间可以贮存水分子,同时也为离子的高效传输提供了结构支持。

2.2 形貌表征

图 3(a)~3(c)分别为 PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F 和 PTF6-PTPQ4F 的 TEM 图像,可以看出 3 种 AEM 都具有明显的亮暗区域,其中亮色区

域为疏水性的含氟部分,暗色区域为季铵阳离子基团与结合水聚集的亲水部分. 疏水性含氟基团使共聚物中亲水域聚集,构筑了微相分离结构. PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F 和 PTF6-PTPQ4F 都具有明显的微相分离结构,其中 PTF6-PTPQ2F 的亮暗区域最明显,且暗色区域较其他两种膜更大且更连贯,这也意味其离子域最大. 通过图3(d)~3(f)

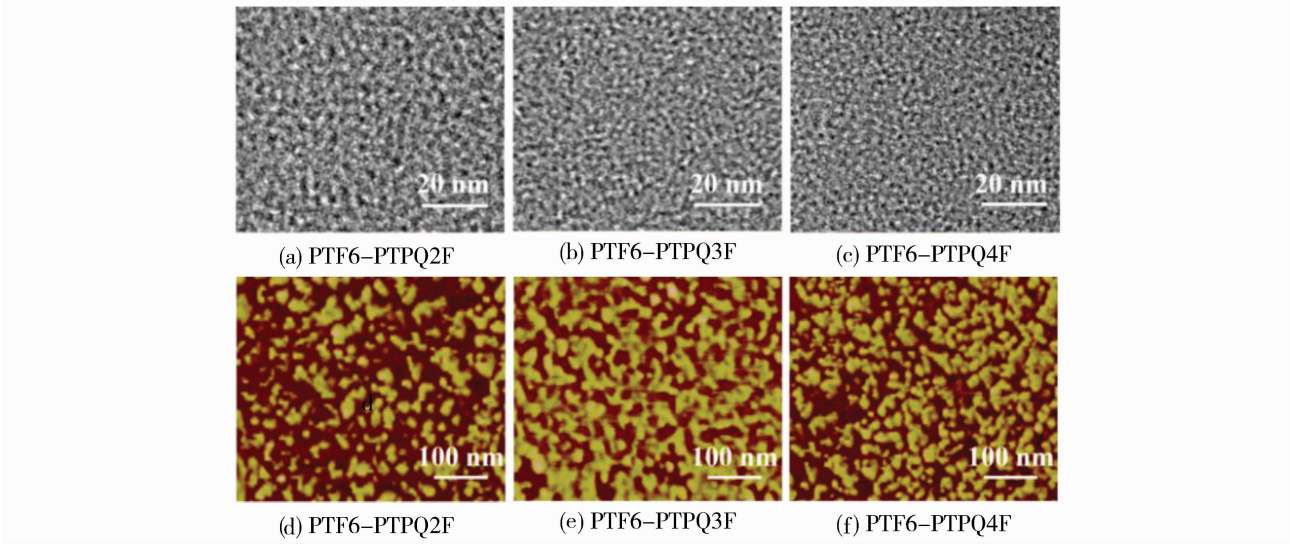


图 3 PTF6-PTPQ_nF(*n*=2,3 和 4)的(a)~(c) TEM 图像和(d)~(f) AFM 图像
Fig. 3 (a)~(c) TEM image and (d)~(f) AFM image of PTF6-PTPQ_nF (*n*=2,3 and 4)

看出, AFM 与 TEM 表征结果一致, PTF6 - PTPQ2F 具有最聚集联通的亲水结构域, 其微相分离程度由大到小为: PTF6 - PTPQ2F > PTF6 - PTPQ3F > PTF6 - PTPQ4F. 聚集联通的亲水域为 OH⁻ 的高效传输构筑了通道, 这也为 AEM 的高离子电导奠定了基础.

通过 SAXS 表征得到的散射峰计算离子域间距, 由图 4 可知, PTF6 - PTPQ2F、PTF6 - PTPQ3F 和 PTF6 - PTPQ4F 的散射峰分别出现在 0.32、0.35 和 0.41 nm⁻¹ 处, 其对应的平均离子域间距分别为 19.63、17.95 和 15.32 nm. 与 PTF6 - QAPTP (离子域间距为 16.98 nm) 相比, 接枝侧链的 PTF6 - PTPQ2F 和 PTF6 - PTPQ3F 的离子域间距更大, 这也意味着二者应具有更高的离子电导率.

2.3 膜的 IEC 和亲疏水性能分析

IEC 与离子电导率和尺寸稳定性都有密切联系. 因 PTF6 - PTPQ2F、PTF6 - PTPQ3F 和 PTF6 - PTPQ4F 具有相近的分子量和相似的结构, 计算得到的 IEC 理论值相同(3.32 meq/g). 通过滴定实验进一步测定 AEM 的 IEC, 如表 2 所示, 所制备的膜具有相似的 IEC(3.07~3.08 meq/g).

表 2 AEM 的 IEC、λ 和 SWCA

Table 2 IEC, λ and SWCA of AEMs

膜	离子交换容量 IEC/(meq · g ⁻¹)			水合数 λ		静态水接触角 SWCA/(°)
	理论值	¹ H NMR 积分计算值	实验值	30 °C	80 °C	
PTF6-PTPQ2F	3.32	3.10	3.08	1.51	2.38	93.9
PTF6-PTPQ3F	3.32	3.07	3.07	2.47	3.04	87.8
PTF6-PTPQ4F	3.32	3.08	3.07	2.70	3.37	72.3

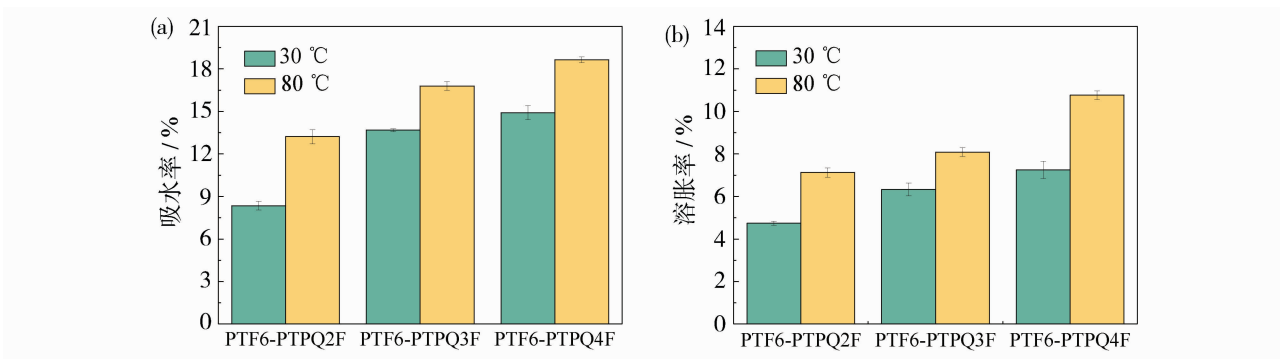


图 5 PTF6 - PTPQ_nF (n=2, 3 和 4) 的 (a) 吸水率和 (b) 溶胀率图像

Fig. 5 (a) WU and (b) SR images of PTF6 - PTPQ_nF (n=2, 3 and 4)

如表 2 所示, PTF6 - PTPQ4F 的水合数最大, 这是因为相同温度下它的 WU 最大. 通过测试水接触角更加直观地观察 AEM 的亲疏水情况, PTF6 - PTPQ2F、PTF6 - PTPQ3F 和 PTF6 - PTPQ4F 的静

图 5 为 PTF6 - PTPQ_nF (n=2, 3 和 4) 在 30 °C 和 80 °C 时的 WU 和 SR, 可以看出随温度升高, AEM 的 WU 和 SR 均呈现上升趋势. 当温度为 80 °C 时, 3 种 AEM 的 WU 分别为 13.21%、16.79% 和 18.64%, SR 分别为 7.13%、8.08% 和 10.76%. 测试表明, PTF6 - PTPQ2F、PTF6 - PTPQ3F 和 PTF6 - PTPQ4F 的 IEC (> 3 meq/g) 较大, 同时 WU 和 SR 较低. 在相近 IEC 值下, PTF6 - PTPQ2F 的尺寸稳定性最佳.

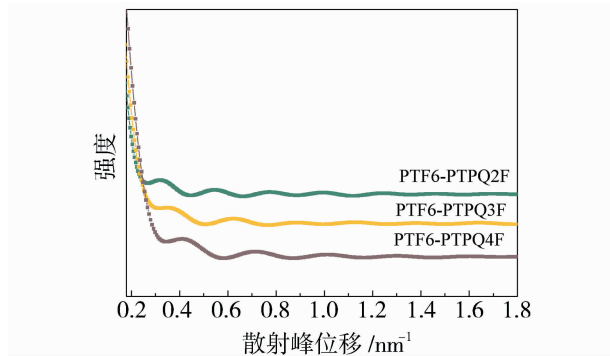


图 4 PTF6 - PTPQ_nF (n=2, 3 和 4) 的 SAXS 图像

Fig. 4 SAXS diffraction curves of PTF6 - PTPQ_nF (n=2, 3 and 4)

态水接触角 (SWCA) 逐渐减小. 结果表明 PTF6 - PTPQ2F 最疏水, 这与 WU 和 SR 的测试结果相符.

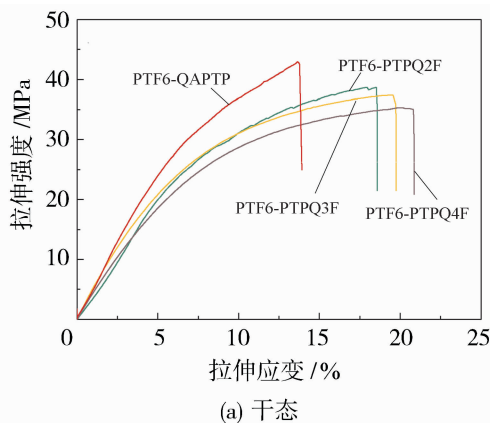
2.4 膜的离子电导率

PTF6 - QAPTP 和 PTF6 - PTPQ_nF (n=2, 3 和

4)随温度变化的电导率如图 6 所示,随着温度的升高加剧了膜内水分子的热运动, OH^- 的迁移速率也有所提升,导致 AEM 的离子电导率呈上升趋势.与主链型 PTF6-QAFTP 相比,带侧链的 PTF6-PTPQ n F($n=2, 3$ 和 4)的离子电导率更高,这是因为侧链的引入增大了离子在膜内运动的空间,增加了 AEM 的自由体积.此外,更加聚集的亲水区域形成连续的离子传输通道.在 80 °C 下,PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F 和 PTF6-PTPQ4F 的离子电导率分别为 165.79、153.71 和 152.21 mS/cm. PTF6-PTPQ2F 因其最显著的微相分离结构而拥有最高的离子电导率.其亲水区域更加集中且联通,确保 OH^- 离子能够迅速传输.

2.5 膜的机械性能

从图 7 中可以看出,与主链型 PTF6-QAFTP 相比,接枝侧链后的 AEM 拉伸性能有所改善.干态下,PTF6-PTPQ2F 的拉伸强度(TS)最高,但断裂



伸长率(E_b)最低,分别为 38.04 MPa 和 16.69%. 当将 AEM 浸泡在水中, TS 下降,而 E_b 上升.由此可见,长烷基链的引入增强了共聚物的灵活性,导致 AEM 的刚性降低,机械性能得以改善.

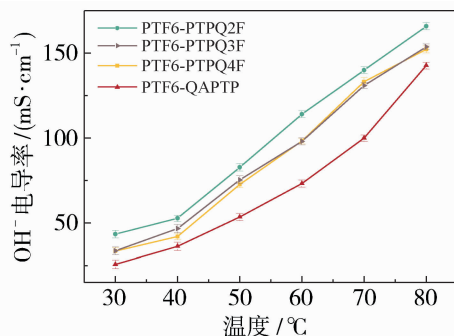


图 6 PTF6-PTPQ n F($n=2, 3$ 和 4)在 30~80 °C 的 OH^- 电导率(重复测试 3 次)

Fig. 6 PTF6-PTPQ n F($n=2, 3$ and 4) OH^- conductivity at 30~80 °C (repeated three times)

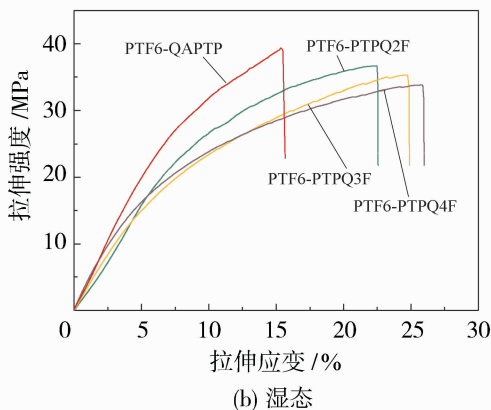


图 7 PTF6-QAFTP 和 PTF6-PTPQ n F($n=2, 3$ 和 4)的(a)干态拉伸测试和(b)湿态拉伸测试结果

Fig. 7 Tensile test of PTF6-QAFTP and PTF6-PTPQ n F ($n=2, 3$ and 4) in (a) dry state and (b) wet state

2.6 碱稳定性与热稳定性

将 AEM 浸泡在 80 °C 的 2 mol/L NaOH 溶液中 1 500 h,每 100 h 更换一次 NaOH 溶液.图 8(a) 为 PTF6-PTPQ n F($n=2, 3$ 和 4)随着时间推移的电导率保留情况,在前 360 h 电导率下降比较明显.测试 1 500 h 后,三者的电导保留率分别为 92.42%、91.88%和 90.65%.其中,同时具备最高离子电导率 and 最疏水的 PTF6-PTPQ2F 的碱稳定性最优异.虽有文献报道在 160 °C 的 6 mol/L NaOH 溶液中含有苜基的离子基团的半衰期较低,易受 OH^- 攻击而降解^[16].但 AEM 因引入的长烷基侧链提供了空间位阻保护,削弱了 OH^- 对功能基团的进攻,使 AEM 的耐碱性能优异.

测试了 OH^- 状态的 AEM 热稳定性,如图 8

(b) 所示,PTF6-PTPQ2F、PTF6-PTPQ3F 和 PTF6-PTPQ4F 均出现 3 个质量下降的阶段且失重的温度范围大致相同.在 277~359 °C 主要归因于阳离子基团的降解,离子液体中烷基链的降解出现在 359~520 °C,含氟聚合物主链的降解主要发生在 520 °C 以上.

2.7 单电池性能

相同条件下 PTF6-PTPQ2F 综合性能较出色,故将其组装成 MEA(膜电极组件)测试单电池性能,于 80 °C 的 H_2-O_2 环境下测试.如图 9 (a)所示,其开路电压为 1.13 V,略高于 PTF6-QAFTP(1.05 V). PTF6-PTPQ2F 的功率密度明显高于 PTF6-QAFTP,这可能是因为接枝离子液体后的 AEM 的离子电导率更高.其中,PTF6-PTPQ2F 的峰值功

率密度为 990 mW/cm^2 . 选取 PTF6-PTPQ2F 在 80°C 及 400 mA/cm^2 的恒定电流密度下测试单电池稳定性. 图 9(b) 为其稳定性测试曲线, 可以看出, 在测试 100 h 内电压下降缓慢, 其衰减速率为 0.88 mV/h ,

电压保留率为 86.7% . 这表明 PTF6-PTPQ2F 具有优异的拉伸性能和化学稳定性. 与近期报道的 AEM 性能比较 (见图 10), 本研究制备的 PTF6-PTPQ2F 和 PTF6-PTPQ3F 膜具有较高的离子电导率.

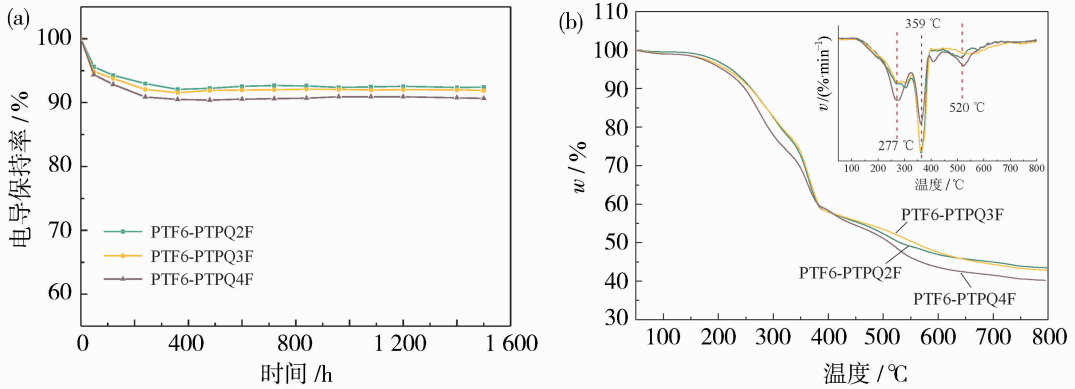


图 8 PTF6-PTPQ_nF ($n=2, 3$ 和 4) 的 (a) 碱稳定性曲线和 (b) 热稳定性测试曲线

Fig. 8 (a) Alkaline stability and (b) thermal stability test curves of PTF6-PTPQ_nF ($n=2, 3$ and 4)

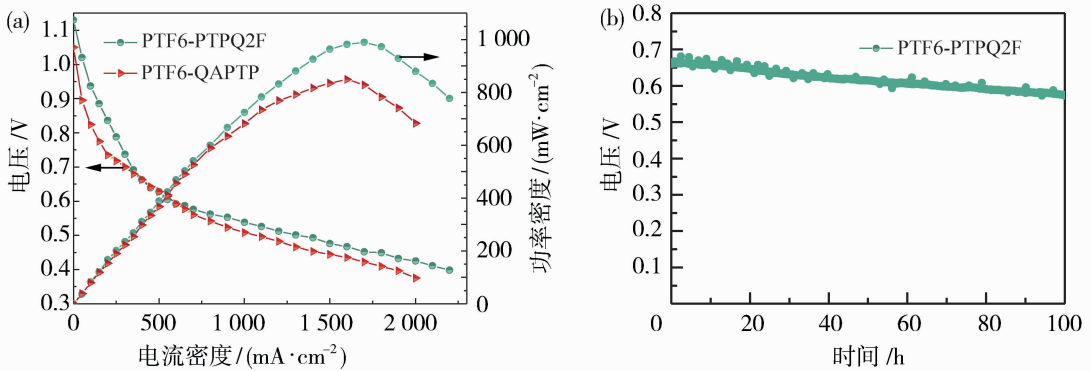


图 9 (a) PTF6-QAPTP 和 PTF6-PTPQ2F 的极化图和功率密度曲线; (b) PTF6-PTPQ2F 的稳定性测试曲线

Fig. 9 (a) The polarization diagrams and power density profiles of PTF6-QAPTP and PTF6-PTPQ2F;

(b) stability test curve of PTF6-PTPQ2F

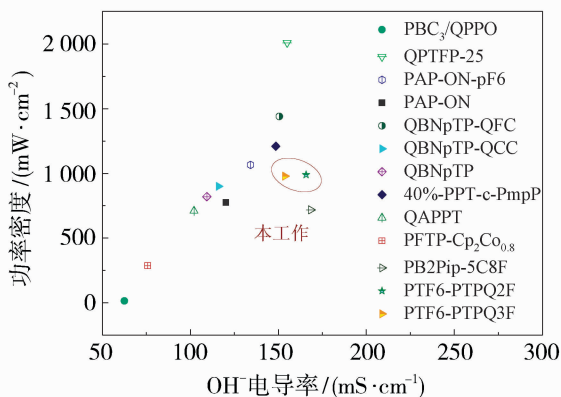


图 10 与近期报道的 AEM 进行性能比较

Fig. 10 Performance comparison with AEMs

recently reported in the literature

3 结论

含氟多阳离子侧链 PTF6-PTPQ_nF ($n=2, 3$ 和 4) 仍然保持着改善 OH^- 电导率和尺寸稳定性这两种性能之间 trade-off 关系的能力. 与主链型的 PTF6-QAPTP 相比, 多阳离子长烷基侧链的引入增强了共聚物结构的灵活性, 降低了 AEM 的刚性, 改善了其机械性能. 侧链氟原子位于多阳离子侧链末端苯环邻位的 PTF6-PTPQ2F 的 OH^- 电导率为 165.79 mS/cm (80°C), 其 SR 仅为 7.13% . 将其浸泡在 80°C 的碱性溶液中 (2 mol/L NaOH) 1500 h , 电导保留率为 92.42% . 在单电池测试中, PTF6-PTPQ2F 的峰值功率密度为 990 mW/cm^2 , 在

400 mA/cm²的恒定电流密度下测试 100 h, 电池的电压保留率高达 86.7%。PTF6-PTPQ2F 可平衡 AEM 尺寸稳定性和离子电导率, 以及改善 AEM 机械性能。

参考文献:

- [1] Jiao K, Xuan J, Du Q, *et al.* Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Nature*, 2021, 597 (7867): 361–369.
- [2] Hren M, Bozic M, Fakin D, *et al.* Alkaline membrane fuel cells; Anion exchange membranes and fuels[J]. *Sustain Energy Fuels*, 2021, 5 (3): 604–637.
- [3] Nicholas J R, Henry A, Kostalik I V, *et al.* Tunable high performance cross-linked alkaline anion exchange membranes for fuel cell applications[J]. *JACS*, 2010, 132 (10): 3400–3404.
- [4] Wang Y J, Qiao J L, Baker R, *et al.* Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cells applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 42 (13): 5768–5787.
- [5] Pham T H, Olsson J S, Jannasch P. Effects of the *N*-alicyclic cation and backbone structures on the performance of poly(terphenyl)-based hydroxide exchange membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7 (26): 15895–15906.
- [6] Pan D, Pham T H, Jannasch P. Poly(arylene piperidine) anion exchange membranes with tunable *N*-alicyclic quaternary ammonium side chains[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4 (10): 11652–11665.
- [7] Ono H, Kimura T, Takano A, *et al.* Robust anion conductive polymers containing perfluoroalkylene and pendant ammonium groups for high performance fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5 (47): 24804–24812.
- [8] Yan F, Xu G, Pan J, *et al.* High-performance poly(bi-phenyl piperidinium) type anion exchange membranes with interconnected ion transfer channels; Cooperativity of dual cations and fluorinated side chains[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(35): 2302364.
- [9] Zhang R, Zhao X, Li W, *et al.* Partially fluorinated poly(arylene-akane)s containing cobaltocenium for alkaline-stable anion exchange membranes[J]. *Chem Commun*, 2023, 59 (35): 5298–5292.
- [10] Xiao Y, Hu L, Gao L, *et al.* Enabling high anion-selective conductivity in membrane for high-performance neutral organic based aqueous redox flow battery by microstructure design[J]. *Chem Eng J*, 2022, 432: 134268.
- [11] Diaz A M, Zolotukhin M G, Fomine S, *et al.* A novel, one-pot synthesis of novel 3F, 5F, and 8F aromatic polymers[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(2): 183–187.
- [12] Riess J G. Understanding the fundamentals of perfluorocarbons and perfluorocarbon emulsions relevant to in vivo oxygen delivery[J]. *Artif Cells, Blood Substit Immobiliz Biotechnol*, 2005, 33 (1): 47–63.
- [13] Liu J, Yuan Q, Toste F. D, *et al.* Enantioselective construction of remote tertiary carbon-fluorine bonds[J]. *Nat Chem*, 2019, 11(8): 710–715.
- [14] Hickner M A, Zhu L, Pan J, *et al.* Multication side chain anion exchange membranes[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(3): 815–824.
- [15] Yu Z, Gao W T, Liu Y J, *et al.* Fluorinated poly(*p*-triphenyl piperidine) anion exchange membranes with robust dimensional stability for fuel cells[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 651: 404–414.
- [16] Marino M G, Kreuer K D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8 (3): 513–523.

Preparation of side-chain fluorine-doped poly(*p*-terphenylpiperidine) anion exchange membranes

ZHANG Guoliang, YU Ze, ZHANG Qiugen, ZHU Aimei, LIU Qinglin
(The College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: As the core component of anion exchange membrane fuel cell (AEMFC), anion-exchange membrane (AEM) has a trade-off effect between ionic conductivity and swelling, as well as insufficient mechanical properties, which hinder its commercial application. This study synthesized three types of

(下转第 25 页)

J, 2020, 123: 109460.

[13] 高海富, 刘四华, 库景国, 等. 胺类化合物对聚氯乙烯膜的亲水化改性研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(6):7–13.

[14] 汤 超, 刘四华, 张仁伟, 等. 改性 CNC 对聚氯乙烯超滤膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5):9–15.

[15] Shen J F, Huang W S, Wu L P, *et al.* Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2007, 38(5): 1331–1336.

[16] Deng J, Dai Z D, Yan J Q, *et al.* Facile and solvent-free fabrication of PEG-based membranes with interpenetrating networks for CO₂ separation[J]. J Membr Sci, 2019, 570: 455–463.

[17] Lei H, Zhan W, Peng S, A precise combined complete blocking and cake filtration model for describing the flux variation in membrane filtration process with BSA solution[J]. J Membr Sci, 2017, 542: 186–194.

Development of anti-pollution ultrafiltration membrane based on cross-linked molecular modification

DU Zhiyao, SHE Jingguo, GUAN Wangwang, YAN Hongjin, WU Chunrui, LYU Xiaolong

(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Aiming at the inherent hydrophobicity of polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes, which leads to membrane fouling and degradation of separation performance, a convenient and efficient “hydrophilic cross-linked network” strategy has been designed. During the dissolution of PES, 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) and polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDGE) were added, and both of them developed into long-chain molecules (A-P) by in situ ring-opening reaction in the casting solution. Subsequent hydrolytic condensation of A - P molecules during phase inversion generated Si-O-Si chemical cross-linking sites triggering the construction of hydrophilic cross-linking networks, and the PES ultrafiltration membrane was prepared. Focusing on the effect of A-P content on the structure and performance of PES membrane, the results showed that with the increase of A-P content, the hydrophilicity of PES membrane was significantly improved, the pore size increased, the percentage of the most available pore size increased. Under the test pressure of 0.1 MPa, the pure water flux was increased by nearly 4 times compared with the original membrane, and the BSA retention rate was increased to 98%.

Key words: polyethersulfone; ultrafiltration membranes; in-situ ring opening; cross-linked networks; fouling resistance

(上接第 17 页)

hydrophobic side-chain fluorine-containing AEMs with the fluorine atom located at the end of the side chain of the polycation and at the ortho, meta, and para positions of the aromatic ring, respectively, to investigate the influence of the position of the fluorine group on the performance of AEM. Among them, PTF6-PTPQ2F, whose side chain fluorine atom is located in the benzene ring at the end of the polycationic side chain, had the characteristics of low swelling (7.13%, 80 °C) and high ionic conductivity (165.79 mS/cm, 80 °C), and could maintain high ionic conductivity retention (92.42%, 80 °C, 2 mol/L NaOH, 1 500 h) in a harsh alkaline environment. In addition, PTF6-PTPQ2F offered advantages in terms of single-cell power density (990 mW/cm², 80 °C) as well as durability. Compared with PTF6-PTPQ3F and PTF6-PTPQ4F, PTF6-PTPQ2F had relatively better performance.

Key words: fuel cell; ion exchange membranes; fluorine-doped anion-exchange membranes