

# 全氟磺酸聚合物限域空间乳液聚合 及全氟离子膜应用研究

徐康伟<sup>1</sup>, 张安旻<sup>1</sup>, 薛 帅<sup>2</sup>, 王 丽<sup>2</sup>, 陈 越<sup>2</sup>, 邹业成<sup>2</sup>,  
魏 刚<sup>2</sup>, 裴素朋<sup>3</sup>, 刘 烽<sup>1,2\*</sup>, 张永明<sup>1,2\*</sup>

(1. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240; 2. 含氟功能膜材料全国重点实验室, 淄博 256401;  
3. 上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418)

**摘要:** 全氟磺酸(PFSA)聚合物在燃料电池和氯碱工业中具有重要应用,但传统合成方法在分子量和磺酸基团调控方面存在诸多问题。本研究提出了一种“限域空间单活性中心自由基聚合”的新方法,通过设计合成全氟聚醚羧酸铵(PFPE-NH<sub>4</sub>)作为乳化剂进行乳液聚合,实现了四氟乙烯(TFE)和全氟乙烯基醚磺酰氟(PSVE)单体的高效可控聚合。采用多种物理和化学表征方法对聚合分散状态及聚合物性能进行了详细分析。结果显示,新制备方法显著提高了PFSA聚合物的分子量及其分布( $M_n=272\ 000$ ,  $M_w/M_n=1.65$ ),并且离子交换容量可通过单体组成比例进行调控。此外,大分子聚合物显著增强了材料的拉伸强度(34.6 MPa)。进一步,制备的离子交换膜在燃料电池和氯碱电解池中表现出优异的性能,包括高功率密度(1.59 W/cm<sup>2</sup>)、低开路电压(OCV)衰减率(0.16 mV/h)以及低电解槽电压增长率(0.91 mV/月)。本研究为高品质PFSA聚合物的制备提供了新的途径。

**关键词:** 全氟质子交换膜; 全氟磺酸聚合物; 自由基聚合; 氯碱电解池; 燃料电池

**中图分类号:** TQ325.3; TQ425.23 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-8924(2025)02-0012-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.002

含氟聚合物具有优异的热稳定性、化学惰性和低表面能等特性,是重要的特种功能材料<sup>[1-3]</sup>。全氟磺酸(PFSA)聚合物是离子型含氟树脂,具有优异的机械强度、化学惰性和质子传导性能,是电化学电池器件应用最为广泛的离子传输膜材料<sup>[4]</sup>。这类聚合物主链结构是聚四氟乙烯(PTFE),赋予了材料卓越的机械强度和化学惰性,功能结构是磺化侧链,在水合状态下提供了优越的质子传输能力<sup>[5]</sup>。凭借

这些独特的优势,由PFSA聚合物制备的离子交换膜在燃料电池、氯碱工业、电解水制氢、传感器及能源储存等领域应用广泛<sup>[6-11]</sup>。

PFSA聚合物的合成,是高分子化学领域的难点之一。PFSA聚合物的合成主要通过四氟乙烯(TFE)与全氟乙烯基醚磺酰氟(PSVE)单体的自由基共聚反应体系实现。然而,在聚合反应中,TFE( $r_{TFE}=8.0$ )与PSVE单体( $r_{PSVE}=0.08$ )之间

收稿日期: 2025-02-13; 修改稿收到日期: 2025-02-26

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3808900, 2022YFB3808902)

第一作者简介: 徐康伟(1998-),男,山东莱阳人,博士研究生,主要研究方向为含氟功能材料合成及应用。\* 通讯作者, 刘 烽, E-mail: Fengliu82@sjtu.edu.cn; 张永明, E-mail: ymzhang@sjtu.edu.cn

引用本文: 徐康伟, 张安旻, 薛 帅, 等. 全氟磺酸聚合物限域空间乳液聚合及全氟离子膜应用研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 12-19.

Citation: Xu K W, Zhang A Y, Xue S, *et al.* Emulsion polymerization and application of perfluorosulfonic acid polymers in confined space[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 12-19.

的反应活性存在显著差异,且两者的沸点相差 210 ℃。因此,要获得高分子量的聚合物并实现高分子链组成的均匀性极具挑战性。现有报道的合成方法主要包括溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合等<sup>[12-16]</sup>,均存在一定的局限性。在聚合过程中,溶液聚合因溶剂残留难以彻底去除,悬浮聚合则因分散剂难以完全去除,均可能导致 PFSA 聚合物纯度不足。相比之下,乳液聚合因聚合速度快、反应条件较温和、产物分子量高等优点而成为最常用的合成方法之一,但仍面临诸多挑战,其核心是乳液体系分散性能不足。传统乳化剂(如十二烷基硫酸钠、全氟辛酸盐等)<sup>[17-18]</sup>虽然具有较强的表面活性,能够有效稳定常见的乳液体系,但对于大密度氟材料分散效率有限;而且,传统乳化剂残留物在高温或强酸条件下易发生降解,进一步加剧了 PFSA 聚合物性能的劣化,限制了其在燃料电池膜等应用中的表现。更为严峻的是,全氟辛酸盐类乳化剂存在生物累积性和环境持久性风险,其毒性残留问题与绿色化工的发展需求相悖,目前已经被逐步禁止使用。

乳液聚合方法合成 PFSA 聚合物的关键是高稳定性分散体系,其核心难点在于油相密度远大于水相密度,乳液稳定性不高。利用高稳定性、强乳化能力和低表面张力的乳化剂,实现油水界面的高效乳化,形成高稳定性超细微乳液,通过控制引发剂含量,使得单颗粒乳液中引发剂活性种含量尽可能少,引发过程将被精确限制在微乳液内,实现这一设想,就可以克服乳液聚合方法制备 PFSA 聚合物的难点,提升聚合物分子量,降低分子量分布,获得高品质 PFSA 聚合物。为此,提出了一种“限域空间单活性中心自由基聚合”的思路,空间限制可以有效抑制自由基的随机扩散,减少链终止反应,延长活性链的寿命,从而提高聚合的可控性。同时,通过构建单活性中心引发体系,实现高分散的引发活性位点,确保活性位点的近单一分布,避免多活性中心引发的副反应,进一步提高引发效率和链增长的均一性。该方法的核心是高稳定性超细胶束的制备,这里对表面活性剂性能提出了新的要求。通过对比研究,发现全氟聚醚羧酸铵(PFPE-NH<sub>4</sub>)可以作为支撑 PFSA 乳液聚合的乳化剂。PFPE-NH<sub>4</sub> 具有生物毒性低和环境友好特性,并且在乳液聚合中表现出优异的乳化分散性能,不仅能够有效提高反应速率,还能显著提升乳液的固含量和乳液稳定性。为了验证“限域空间单活性中心自由基聚合”的设想,本研

究设计并合成了 PFPE-NH<sub>4</sub> 作为乳化剂,在此基础上,研究了 TFE 和 PSVE 单体的乳液聚合反应,并对合成的 PFSA 聚合物进行了一系列的物理和化学表征。此外,进一步将合成的 PFSA 聚合物制成离子交换膜,评估了其在燃料电池与氯碱工业中的实际应用性能。

## 1 实验

### 1.1 原料和试剂

三氟乙酰氟、六氟环氧丙烷、四氟乙烯气体、全氟乙烯基醚磺酰氟单体、塑化剂 A、塑化剂 B 均由山东东岳未来氢能材料股份有限公司提供;过氧化苯甲酰(BPO)、氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 质量分数 25%)、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%)、无水乙醇、异丙醇均购自国药集团化学试剂有限公司;纳米二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )购自江西赛瓷材料有限公司;去离子水来自 Millipore 系统。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 PFPE-NH<sub>4</sub> 的合成

采用三氟乙酰氟、六氟环氧丙烷为主要原料,通过加成齐聚得到全氟醚酰氟化合物,再经水解和精馏后获得全氟聚醚羧酸,最后,将全氟聚醚羧酸进行氨解得到 PFPE-NH<sub>4</sub>,合成路线如图 1 所示。

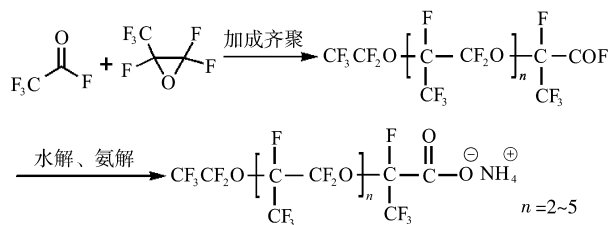


图 1 全氟聚醚羧酸铵合成路线

Fig. 1 The synthetic route of ammonium perfluoropolyether carboxylate

PFPE-NH<sub>2</sub> 作为一类新型非 C8 乳化剂,其分子结构中通过引入醚键(C—O—C)显著提升了生物降解性,有效降低了生物累积风险。此外,该化合物在乳化性能方面较全氟辛酸盐具有明显优势,这主要归因于其分子链更长、柔性更好,能有效降低界面张力,便于形成稳定细小乳液。

### 1.2.2 PFSA 的合成

PFSA 聚合物是由四氟乙烯和全氟乙基醚磺酰氟单体共聚而成,合成过程如下:

在 10 L 高压反应釜中依次加入 8 L 去离子水及 550 g PFPE-NH<sub>4</sub> 乳化剂,经 3 次氮气置换使体

系氧含量 $\leq 1$  mg/L。抽真空至 $-0.095$  MPa 后,注入 1 370 g PSVE 单体,通入 TFE 单体至体系压力达 5.2 MPa。升温至  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,通过计量泵以 6.94 g BPO 为引发剂引发聚合,期间持续补加 TFE 维持 5.2 MPa 恒压。反应 10 h 后停止引发剂进料,继续反应 2 h 完成链终止。待体系冷却至室温,回收未反应单体,得到接近无色透明的聚合乳液。经 8 000 r/min 高速剪切破乳、 $0.22\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤后,于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  真空干燥获得全氟磺酰氟聚合物。随后,用 20% (质量分数) 的氢氧化钠溶液将全氟磺酰氟聚合物转化为磺酸钠型,再用 5% (质量分数) 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液氢化成磺酸型,用纯水洗至中性,得到 PFSA 聚合物,反应过程机理如图 2 所示。

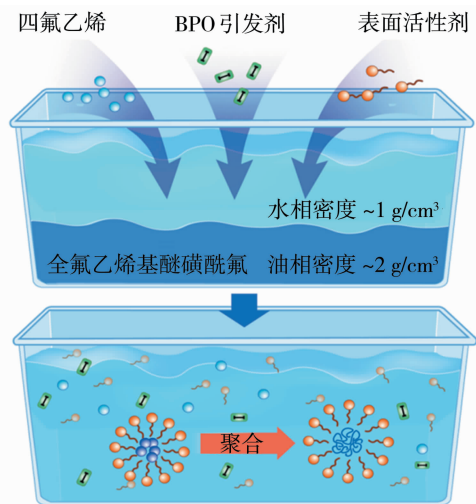


图 2 “限域空间单活性中心自由基聚合”反应过程机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the mechanism of single-active-site radical polymerization in confined space

通过采用 PFPE- $\text{NH}_4$  乳化剂,成功实现大比重全氟乙烯基功能单体(油相密度为  $2\text{ g/cm}^3$ )在水介质中的乳化分散,形成无色透明的乳液分散体系,可以预期乳液粒径十分微小,在百纳米级尺度内。由于聚合中引发剂含量极低,且引发剂主要溶于水,按照平均浓度计算预估,单颗液滴内仅包含个位数的有效引发活性种,因此,该乳液聚合可以称为“限域空间准单活性中心自由基聚合”。该方法合成的 PFSA 聚合物具有以下显著特征:分子量且分布窄,离子交换容量可控,且可通过调节乳化剂、引发剂、单体投料比实现性能调控。这种高分子量特性确保了聚合物的机械强度,而可调的离子交换容量则为其在离子交换膜等领域的应用提供了理想的化

学环境。

### 1.2.3 全氟磺酸离子交换膜的制备

#### (1) 燃料电池离子交换膜

采用水/乙醇/异丙醇(5%/45%/50%,均为质量分数)混合溶剂溶解 PFSA(H 型)聚合物,室温搅拌 72 h 制得 20% (质量分数) 的 PFSA 分散液。将该 PFSA 分散液均匀刮涂于玻璃基板,经  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  预烘干 30 min 后升至  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温处理 3 h,冷却后剥离制得离子交换膜,密封保存备用。

#### (2) 氯碱全氟离子交换膜

将 PFSA(Na 型)聚合物分散液、纳米  $\text{ZrO}_2$ 、塑化剂 A、塑化剂 B、乙醇分别以 15% (质量分数,下同)、16%、3.5%、23% 和 42.5% 比例配置得到混合液,然后球磨 24 h 得到均匀分散的喷涂乳液。之后,将氯碱全氟离子交换膜裁剪成  $30\text{ cm} \times 25\text{ cm}$ ,四个角固定在平面上,设定喷涂压缩空气压力为  $0.4\text{ MPa}$ ,然后用手持喷枪将喷涂乳液均匀地喷涂在膜的一侧。喷涂的厚度可以通过喷涂的次数进行调节,膜的一侧喷涂结束后,将膜在  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  下放置在烘箱中 20 min 去除残留溶剂,膜另一侧喷涂按上述工艺重复进行。

### 1.3 PFSA 聚合物的表征

#### 1.3.1 动态光散射分析

利用动态光散射(DLS)测试了 PFSA 聚合反应乳液的流体动力学半径。具体方法为取一滴乳液以 10 mL 去离子水稀释后进行测量。

#### 1.3.2 低温扫描电镜分析

使用扫描电子显微镜(FEI Quanta 250 FEG-VP-SEM 结合 Alto 2500 低温转移系统)观察了不同取样时间的 PFSA 乳液的形态。样品通过液氮冷冻后,放置在低温扫描电镜的制备单元中,温度保持在  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。随后,用刀片将样品断裂,并在  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  下使用 SEM 冷级模块将其转移至观察室。

#### 1.3.3 凝胶渗透色谱分析

使用凝胶渗透色谱法(Malvern 270 max GPC, Malvern Instruments, UK)测定合成的 PFSA 聚合物分子量。

#### 1.3.4 核磁共振 $^{19}\text{F}$ 谱分析

将 PFSA 聚合物以  $0.2\text{ mg/mL}$  的浓度溶解于氘代 DMF 中,并使用 Bruker Ultrashield 400 Plus 核磁共振仪测定其 $^{19}\text{F}$  NMR 谱。

#### 1.3.5 傅里叶红外变换光谱分析

将 PFSA 聚合物经挤压成膜后,采用 Bruker

VERTEX 70v 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行表征。

### 1.3.6 离子交换容量测试

称取 1~2 g 干燥的 PFSA(H 型)聚合物,置于去离子水中煮沸 2 h,使其充分溶胀。随后将溶胀后的聚合物转移至 2 mol/L 的 NaCl 溶液中,静置 48 h 以进行离子交换。过滤收集交换液,以酚酞为指示剂,用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定至粉红色终点。根据以下公式计算离子交换容量(IEC, mmol/g):

$$IEC = \frac{CV}{m} \quad (1)$$

式中: $C$ 、 $V$ 、 $m$  分别为 NaOH 溶液体积(mL)、浓度(mmol/mL)和 PFSA(H 型)聚合物的质量(g)。

### 1.3.7 热稳定性测试

采用 PerkinElmer 热重分析仪(TGA)测定质子交换膜的热稳定性,测试条件为:氮气氛围、10 °C/min 的升温速率,温度范围为 30~600 °C。

### 1.3.8 力学性能测试

制备的膜样品(1.5 cm×6 cm)在室温和 50% 相对湿度下平衡后,使用通用拉伸试验机以 50 mm/min 的速率进行测试。

## 1.4 燃料电池膜电极制备及电池性能测试

燃料电池膜电极组件(MEA)的制备包括两个步骤:首先,在 1.0 MPa、145 °C 条件下热压 105 s,将 PTFE 基底上的催化剂层转印至离子交换膜,形成催化剂涂层膜(CCM);其后,将 CCM 夹于气体扩散层(GDL, JNT, 韩国)之间,完成 MEA 组装。采用有效面积为 25 cm<sup>2</sup> 的 MEA 在燃料电池试验台(100 W, 850Es, Hephas Energy Co., Ltd., 中国台湾)进行性能测试。测试前,在 80 °C、95% RH、1.6 A/cm<sup>2</sup> 条件下对 MEA 活化 16 h。

极化曲线测试在 95% RH、80 °C 的测试条件下进行。测试中,阳极氢气与阴极空气流速分别为 2 SLPM 和 5 SLPM,背压分别为 150 kPa 和 140 kPa。每个电流条件下稳定 3 min,记录电压值。

制备的全氟磺酸膜的化学耐久性通过开路电压(OCV)测试评估,测试在 Hephas Energy Co., Ltd. (中国台湾) HS-1000s 燃料电池试验台上进行,MEA 有效面积 50 cm<sup>2</sup>,条件为 90 °C、30% RH,氢气和空气流速分别为 3.4 SLPM 和 8.2 SLPM,无背压。测试期间同步进行透氢电流测试,条件为 75 °C、100% RH,氢气和氮气流速均

为 3.936 SLPM。

## 1.5 氯碱全氟离子交换膜电池性能测试

采用零极距电解槽进行氯碱电解实验。阳极采用 RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> 涂层钛网电极(5×10 cm<sup>2</sup>),阴极采用 Pt 涂层镍网电极(5×10 cm<sup>2</sup>),均由江苏安凯特科技股份有限公司提供。待测膜置于两电极之间,阳极室通入 5.13 mol/L 饱和 NaCl 溶液,以 3 mL/min 的流速循环;阴极室通入 32% (质量分数) NaOH 溶液,以 0.15 mL/min 的流速循环,循环介质为超纯水。通过蒸汽夹套加热维持体系温度在 (85±1) °C,并采用数字温度计实时监控。实验采用恒流模式,逐步增加电流至设定值,待温度与电流稳定后,使用万用表测定槽电压。

## 2 结果与讨论

### 2.1 全氟磺酸聚合物的合成

为了研究乳液的分散性,在合成 PFSA 聚合物的过程中,对乳液颗粒进行动态光散射粒径尺寸测试,结果如图 3 所示,液滴胶束样品澄清透明,胶粒尺寸测量平均值~40 nm,其中数百纳米的低含量粒子信号可能为测量中进入的灰尘杂质。该结果证明 PFPE-NH<sub>4</sub> 乳化剂具有极好的分散性能。进一步,使用冷冻电镜(cryo-TEM)对反应完成后的乳液体系进行乳胶粒子尺寸分析(图 4)。结果显示,乳胶粒呈现出均匀的近球形结构,粒径平均值约为 55 nm,分布范围在 30~60 nm 之间,未观察到明显的团聚融合现象。

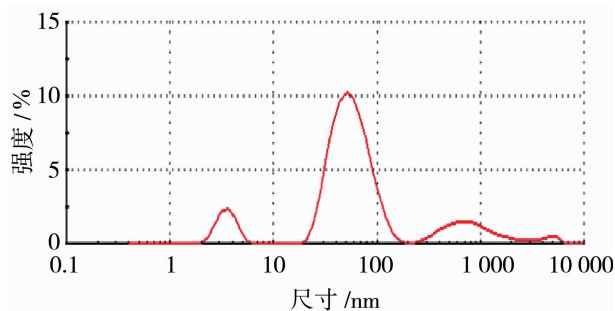


图3 乳液液滴尺寸动态光散射表征

Fig. 3 The DLS characterization of the micelle size in emulsion polymerization

实验结果表明,通过精确控制聚合反应的空间限域效应和活性中心数量,成功实现了聚合过程的高度可控性,制备出超细且高度稳定的分散乳液。该策略的核心在于:通过 PFPE-NH<sub>4</sub> 乳化剂构建的限域微环境与 BPO 引发剂形成的准单活性中心



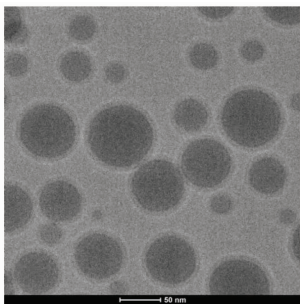


图 4 全氟磺酸聚合物乳液冷冻电镜图

Fig. 4 Cryo-TEM of the perfluorosulfonic acid polymer emulsion

协同作用,实现了聚合反应的精准调控。与传统乳液聚合方法相比,这种策略具有以下优势:首先,限域空间效应显著降低了链转移反应的概率,确保了聚合物分子量分布的均一性;其次,准单活性中心的精确控制使磺酸基团在分子链上的分布更加规整;最后,独特的反应环境有效减少了副反应的发生,降低了杂质残留。这些特性共同促进了乳液体系的均匀性和长期稳定性的显著提升。具体而言,PFPE-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 通过其两亲性结构在乳胶粒表面形成稳定的吸附层,有效降低了界面张力,从而阻止了颗粒间的聚集。其稳定机制可以通过 DLVO 理论解释,即静电斥力和范德华引力的平衡<sup>[19]</sup>。当乳胶粒之间间距较小时,静电斥力占主导,防止颗粒聚集。具体公式如下:

$$V_T = V_A + V_R \quad (2)$$

$$V_A = -\frac{A}{r^6} \quad (3)$$

$$V_R = \frac{ZF^2}{2\epsilon r} \quad (4)$$

式中: $V_T$ 、 $V_A$ 、 $V_R$  分别为总势能、范德华引力势能和静电斥力势能; $A$  为 Hamaker 常数(J); $Z$  为电荷数; $F$  为法拉第常数(C/mol); $\epsilon$  为介质的介电常数; $r$  为两个乳胶粒之间的距离(m)。

其次,单活性中心引发剂 BPO 被均匀地分散在乳胶粒内,引发单体发生均匀可控聚合。

此外,采用<sup>19</sup>F NMR 和 FTIR 对 PFSA(H 型)聚合物的化学结构进行了表征。如图 5 所示,<sup>19</sup>F NMR谱中,-123 和 -139 处的化学位移峰分别对应于主链 -CF<sub>2</sub>- (a 位)和侧链 -CF- (b 位)的 F 原子。此外,-80 和 -118 处的化学位移峰分别归属于侧链 -OCF<sub>2</sub>- (c 位)、-CF<sub>3</sub>- (e 位)、-OCF<sub>2</sub>- (f 位)和 -SCF<sub>2</sub>- (g 位)基团的 F 原子<sup>[20]</sup>。这些化学

位移峰的出现证实了 PFSA(H 型)聚合物的成功合成。

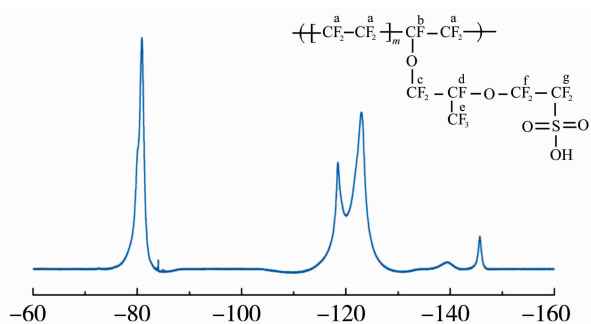
图 5 全氟磺酸(H 型)聚合物的<sup>19</sup>F 核磁共振谱图Fig. 5 <sup>19</sup>F NMR of the perfluorosulfonic acid(H type) polymer

图 6 为合成的 PFSA(H 型)聚合物的 FTIR 光谱图。从图 6 中可以看出,1 143 cm<sup>-1</sup> 和 1 055 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别是 -CF<sub>2</sub>- 和 -SO<sub>3</sub>H 基团的振动产生的;而 981 cm<sup>-1</sup> 和 968 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 C-O-C 键的伸缩振动导致的<sup>[7]</sup>。此外,1 201 cm<sup>-1</sup>、625 cm<sup>-1</sup> 和 509 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰均由聚合物主链中 -CF<sub>2</sub>- 基团的振动引起,这些吸收峰的存在进一步证实了 PFSA 聚合物的成功合成。

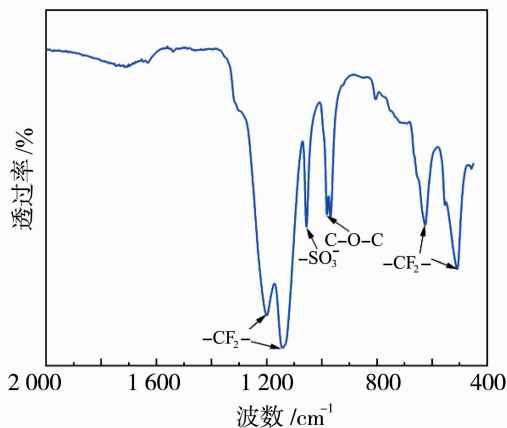


图 6 全氟磺酸(H 型)聚合物的红外谱图

Fig. 6 FTIR of the perfluorosulfonic acid(H type) polymer

聚合物的分子量及其分布是决定材料性能的关键因素,显著影响其热力学特性、机械强度、加工性能和化学稳定性等物理化学性质。凝胶渗透色谱(GPC)结果(表 1)显示,合成的 PFSA 聚合物的  $M_n = 272\,000$ ,分子量分布较窄( $M_w/M_n = 1.65$ ),显著高于商业 PFSA 聚合物的分子量,表现出良好的可控性。

表 1 全氟磺酸聚合物的分子量及其分布  
Table 1 Molecular weight and distribution of the perfluorosulfonic acid polymer

样品	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
PFSA	272 000	448 800	1.65

PFSA 聚合物的离子交换容量(IEC 值)是评估膜质子传导能力的关键参数,其数值与聚合物中磺酸基团的数量密切相关,通过反滴定法测试了合成的 PFSA(H 型)聚合物的 IEC 值,其 IEC 值达到 1.05 mmol/g,明显高于商业化的高性能 PFSA 聚合物(Nafion<sup>TM</sup> 117),如表 2 所示。结果表明,合成的 PFSA 聚合物在质子传导方面具有潜在的优势。

表 2 全氟磺酸(H 型)聚合物的 IEC 值  
Table 2 IEC value of the perfluorosulfonic acid(H type) polymer

样品	IEC/(mmol · g <sup>-1</sup> )
PFSA 聚合物	1.05
Nafion <sup>TM</sup> 117	0.91

在氮气氛围下,对合成的 PFSA(H 型)聚合物进行了热重分析,如图 7 所示。从曲线可以看出,合成的 PFSA(H 型)聚合物在 400 ℃之前能够保持很好的热稳定性,当达到 410 ℃时,聚合物的质量保持率在 99%,聚合物开始出现热分解。当温度达到 438 ℃时,聚合物的质量保持率仍在 95%左右。当温度达到 495 ℃以上时,聚合物炭化分解,质量保持率迅速下降,这阶段的主要的质量损失是由聚四氟乙烯主链骨架热分解造成的。这表明合成的 PFSA 聚合物具有良好的热稳定性。

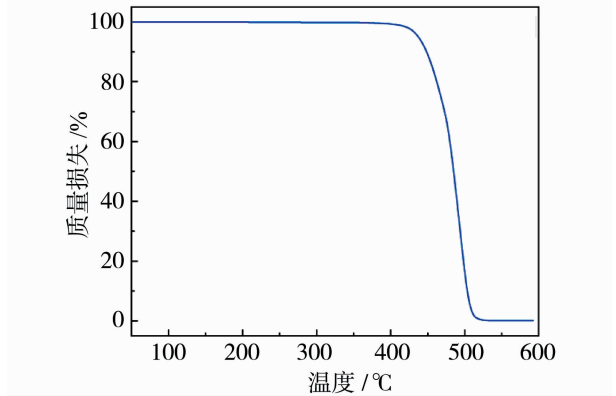


图 7 全氟磺酸(H 型)聚合物的 TGA 曲线  
Fig. 7 TGA curve of the perfluorosulfonic acid(H type) polymer

此外,为了进一步探究 PFSA 聚合物的机械性能,对合成的 PFSA 膜进行了拉伸测试,如表 3 所

示。膜的拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率分别为 34.6 MPa、472.1 MPa、236.8%。结果表明,合成的 PFSA 聚合物具有良好的机械性能,可满足不同应用的需求。

表 3 全氟磺酸膜的机械性能

Table 3 Mechanical properties of the perfluorosulfonic acid membrane

样品	拉伸强度/ MPa	弹性模量/ MPa	断裂伸长 率/%
PFSA 膜	34.6±3.1	472.1±17.9	236.8±21.6

2.2 燃料电池膜电极性能

将制备的全氟离子交换膜作为 MEA 中的质子交换膜,组装成单电池进行电化学性能测试,如图 8 所示。结果显示,在低温高湿(80 ℃,95% RH)测试条件下,单电池的最大功率密度达到了 1.59 W/cm<sup>2</sup>(2 600 mA/cm<sup>2</sup>),表明其在高电流密度下具有优越的性能。

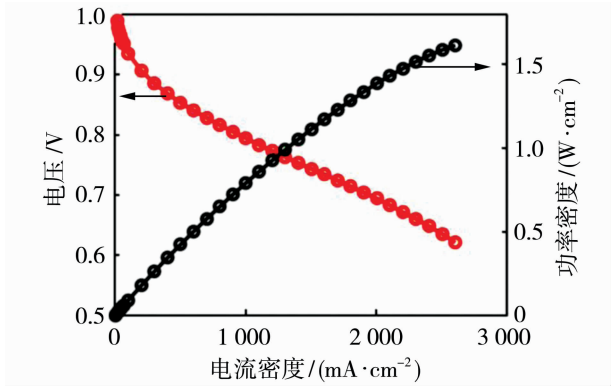


图 8 燃料电池膜电极极化曲线和功率密度

Fig. 8 Polarization curve and power density of MEA

此外,还通过开路电压(OCV)测试评估了单电池在 90 ℃、30% RH 条件下的耐久性,结果如图 9 所示。经过 1 000 h 的 OCV 测试,电压从 0.98 V 下降至 0.82 V,OCV 衰减率仅为 0.16 mV/h,充分证明了全氟磺酸离子交换膜具有较高的耐久性。这些性能归因于制备的全氟磺酸离子交换膜的高质子传导率以及良好的机械和化学稳定性。

2.3 氯碱膜电解及稳定性能

对制备的氯碱全氟离子交换膜进行了工业化长周期运行监测。如图 10 所示,系统监测了该膜材料在氯碱电解槽连续运行 22 个月期间的槽电压和氯气纯度的变化规律。在 5.23 kA/m<sup>2</sup> 的电流密度条件下,氯气纯度均值为 98.4%,平均槽电压从

2.80 V增长至2.82 V,槽电压的月均增幅仅为0.91 mV,这证实了该全氟离子交换膜具有低能耗特性和长周期运行的可靠性。

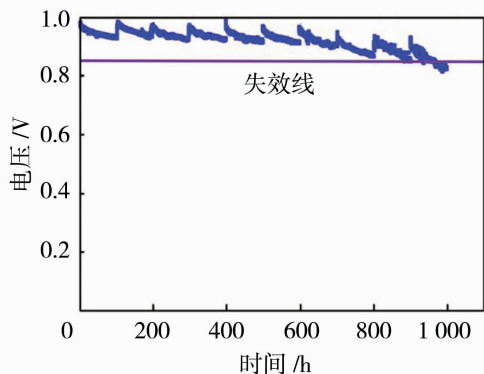


图9 燃料电池膜电极耐久性测试

Fig. 9 Open circuit voltage (OCV) test of MEA

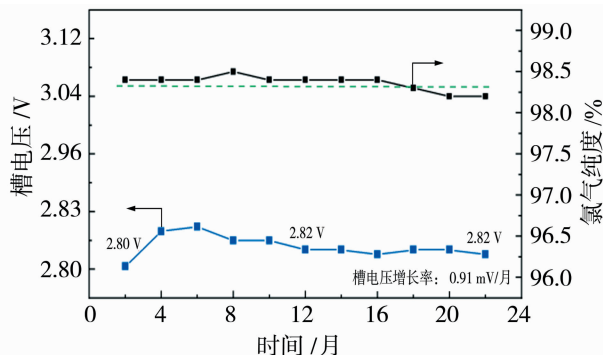


图10 氯碱膜连续运行22个月的槽电压及Cl<sub>2</sub>纯度变化情况

Fig. 10 Changes in cell voltage and chlorine purity of chloralkali membrane in continuous operation for 22 months

### 3 结论

本研究采用“限域空间单活性中心自由基聚合”策略,设计合成了PFPE-NH<sub>4</sub>乳化剂,并采用BPO作为单活性中心引发剂,成功实现了TFE和PSVE单体的高效可控聚合。该新型乳化剂具有很好的分散性质,促进了纳米尺度的乳液颗粒形成;合成的乳胶粒呈近球形结构且分散良好,平均粒径约为55 nm,表明PFPE-NH<sub>4</sub>乳化剂是乳液聚合制备高品质PFSA聚合物的关键材料。此外,GPC测得合成的PFSA聚合物的 $M_n=272\ 000$ ,分子量分布 $M_w/M_n=1.65$ 。并测得其离子交换容量(IEC值)为1.05 mmol/g。TGA分析结果显示PFSA聚合物具有良好的热稳定性,力学性能测试表明其拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率分别为34.6 MPa、472.1 MPa和236.8%。燃料电池膜电极测试显示,在

80 °C、95% RH条件下,最高功率密度为1.59 W/cm<sup>2</sup>,1 000 h的OCV测试的电压衰减率仅为0.16 mV/h,证明了膜的高电池性能和耐久性。长达22个月的氯碱膜电解及稳定性测试表明,氯气纯度均值为98.4%,槽电压的月均增幅仅为0.91 mV,证实了膜的低能耗和长期运行的可靠性。综上所述,采用新方法制备的PFSA聚合物具有优异的物理化学性能,制备的全氟离子膜在燃料电池和氯碱工业应用中表现突出,具有广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Han S, Wen P, Wang H, *et al.* Sequencing polymers to enable solid-state lithium batteries[J]. *Nat Mater*, 2023, 22:1515-1522.
- [2] Wang Y, Wu Z, Azad F M, *et al.* Fluorination in advanced battery design[J]. *Nat Rev Mater*, 2024, 9:119-133.
- [3] Zhang C, Yan K, Fu C, *et al.* Biological utility of fluorinated compounds: from materials design to molecular imaging therapeutics and environmental remediation [J]. *Chem Rev*, 2022, 122:167-208.
- [4] Kusoglu A, Weber A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers[J]. *Chem Rev*, 2017, 117 (3): 987-1104.
- [5] Mauritz K A, Moore R B. State of understanding of Nafion[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10):4535-4586.
- [6] Primachenko O N, Marinenko E A, Odinovok A S, *et al.* State of the art and prospects in the development of proton-conducting perfluorinated membranes with short side chains: a review[J]. *Polym Adv Technol*, 2021, 32(4):1386-1408.
- [7] Xu K, Pei S, Zhang W, *et al.* Ce(Ⅲ)-terephthalic acid metal-organic frameworks as highly efficient •OH radical scavengers for fuel cells and investigation of its antioxidant mechanism[J]. *Mater Today Energy*, 2023, 31:101195.
- [8] Lei J, Liu X, Chen X, *et al.* Ultra-bubble-repellent sodium perfluorosulfonic acid membrane with a mussel-inspired intermediate layer for high-efficiency chlor-alkali electrolysis[J]. *J Membr Sci*, 2022, 644:120181.
- [9] Kim J Q, So S, Kim H T, *et al.* Highly ordered ultra-thin perfluorinated sulfonic acid ionomer membranes for vanadium redox flow battery[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 6(1):184-192.
- [10] Noh Y S, Jeong H Y, Yoon S J, *et al.* Well-dispersed radical scavengers for highly durable hydrocarbon-based proton exchange membranes in water electrolysis

- [J]. *Eur Polym J*, 2024, 216:113283.
- [11] Parshina A, Yelnikova A, Kolganova T, *et al.* Perfluorosulfonic acid membranes modified with polyaniline and hydrothermally treated for potentiometric sensor arrays for the analysis of combination drugs[J]. *Membranes*, 2023, 13(3), 311.
- [12] 孟庆文, 余国军, 何 华. 全氟磺酸树脂的合成与应用[J]. *有机氟工业*, 2023, (3):31-34.
- [13] 张永明, 张 恒, 秦 胜, 等. 高交换容量全氟离子交换树脂及其制备方法和用途[P]. CN 101709101. 2009-12-15.
- [14] 邵春明, 郦 聪, 陈振华, 等. 一种全氟磺酸树脂的溶液聚合制备方法[P]. CN 114085309. 2021-11-22.
- [15] 邵春明, 陈振华, 郦 聪, 等. 一种全氟磺酸树脂的悬浮聚合制备方法[P]. CN 114213569. 2021-11-22.
- [16] 窦增培, 白富栋, 邢 航, 等. 氟表面活性剂和氟聚合物(IX)—全氟磺酸树脂和全氟磺酸离子交换膜[J]. *日用化学工业*, 2016, 46(9):494-501.
- [17] 袁茂文, 柏槐基, 茹小飞, 等. 一种乳液聚合三元共聚物的制备方法及其产物和应用[P]. CN 118684806. 2024-08-22.
- [18] 袁茂文, 杨大伟, 柏槐基. 一种用于制备全氟磺酸树脂的新型磺酰氟单体及其制备方法、全氟磺酸树脂[P]. CN 118851954. 2024-09-26.
- [19] Kolb C G, Lehmann M, Kulmer D, *et al.* Modeling of the stability of water-based graphite dispersions using polyvinylpyrrolidone on the basis of the DLVO theory [J]. *Heliyon*, 2022, 8(12).
- [20] Guan P, Lei J, Xu K, *et al.* Origins of water state and ionic cluster morphology for high proton conductivity of short side-chain perfluorinated sulfonic acid membranes[J]. *Chem Mater*, 2022, 34(17):7845-7857.

## Emulsion polymerization and application of perfluorosulfonic acid polymers in confined space

XU Kangwei<sup>1</sup>, ZHANG Anyang<sup>1</sup>, XUE Shuai<sup>2</sup>, WANG Li<sup>2</sup>,  
CHEN Yue<sup>2</sup>, ZOU Yecheng<sup>2</sup>, WEI Gang<sup>2</sup>, PEI Supeng<sup>3</sup>,  
LIU Feng<sup>1,2</sup>, ZHANG Yongming<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;  
2. State Key Laboratory of Fluorinated Functional Membrane Materials, Zibo 256401, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** Perfluorosulfonic acid (PFSA) polymers are essential in fuel cells and the chlor-alkali industry, but traditional synthesis methods are limited in controlling molecular weight and sulfonic acid group distribution. This study introduces a novel approach called “confined space single-active-site radical polymerization”. By designing and synthesizing ammonium perfluoropolyether carboxylate (PFPE-NH<sub>4</sub>) as an emulsifier for emulsion polymerization, efficient and controllable polymerization of tetrafluoroethylene (TFE) and perfluorovinyl ether sulfonyl fluoride (PSVE) monomers was achieved. Various physical and chemical characterization techniques were used to analyze the polymerization dispersion state and polymer properties. The results showed that this new method significantly enhanced the molecular weight and distribution of PFSA polymers ( $M_n=272\ 000$ ,  $M_w/M_n=1.65$ ), with ion exchange capacity tunable through monomer composition ratios. Additionally, the macromolecular polymers markedly improved the material’s tensile strength (34.6 MPa). Furthermore, the prepared ion exchange membranes exhibited exceptional performance in fuel cells and chlor-alkali electrolysis, including high power density (1.59 W/cm<sup>2</sup>), low open circuit voltage (OCV) decay rate (0.16 mV/h), and minimal electrolyzer voltage increase rate (0.91 mV/month). This study offers a new pathway for the preparation of high-quality PFSA polymers.

**Key words:** perfluorinated proton exchange membrane; perfluorosulfonic acid polymer; free radical polymerization; chlor-alkali electrolysis cell; fuel cell