

研究报告

# 两性 SPEEK 复合膜的制备及其质子交换膜 电解水制氢性能研究

陈福海<sup>1,2</sup>, 王丽华<sup>2\*</sup>, 韩旭彤<sup>1\*</sup>

(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:** 将带氨基的分子侧链接枝到磺化聚醚醚酮(SPEEK)上, 制备出分子链上同时含有磺酸基团和胺化基团的两性 SPEEK 聚合物(SNPEEK), 并通过调控 SPEEK 及 SNPEEK 的比例, 制备出系列两性 SPEEK 复合膜(AMPEEK)。测试 AMPEEK 膜的质子电导率、吸水率、溶胀率及机械性能等性能。结果表明, 当 SNPEEK 在溶质中的质量分数为 30% 时, AMPEEK-30 膜的综合性能最好, 将其组装成膜电极用于质子交换膜电解水制氢(PEMWE)中, 在 2 V 电压下可达 1.15 A/cm<sup>2</sup> 的高电流密度, 是 SPEEK 原膜的 2.3 倍, 是 Nafion115 膜的 3.3 倍, PEMWE 性能得到大幅度提升。

**关键词:** 磺化聚醚醚酮; 两性 SPEEK 聚合物; 复合膜; 电解水制氢

**中图分类号:** TQ317; TQ116.2+1 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-8924(2025)03-0001-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.001

随着国家“双碳”目标以及“十四五”规划的提出, 低碳减排目标要求日益增长, 氢能受到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。电解水制氢是一种高效、清洁的制氢技术, 其中质子交换膜电解水制氢(PEMWE)作为一种技术较成熟的制氢技术, 具有电流密度高、电解效率高、制备氢气纯度高优点<sup>[2-5]</sup>。质子交换膜(PEM)作为 PEMWE 的核心部件之一, 要求具备良好的质子传导性和机械强度、足够的稳定性和抗氢渗透性等特点<sup>[6]</sup>。目前, 质子交换膜主要为美国杜邦公司生产的 Nafion 系列膜, 虽然其具有优异的电导率和化学稳定性, 但也存在价格昂贵和气体阻隔

性较差等问题<sup>[7-8]</sup>。

聚醚醚酮(PEEK)具有良好的可加工性和机械性能以及价格低廉等优点, 一直以来都是研究的热门材料, 经磺化后的聚醚醚酮(SPEEK), 其质子电导率可随磺化度的增加而增加, 但吸水率和溶胀率也会逐渐增大, 使膜在水中极易溶胀<sup>[9-10]</sup>。通过在含有“酸性”磺酸基团的 SPEEK 中引入“碱性”基团分子, 制备成酸碱两性 SPEEK 复合膜, 在降低溶胀率的同时可保持高质子电导率<sup>[11]</sup>。目前, 酸碱两性 SPEEK 复合膜的研究主要集中在全钒液流电池上, 在电解水制氢方面的应用较少。制备两性 SPEEK

收稿日期: 2025-01-20; 修改稿收到日期: 2025-02-18

第一作者简介: 陈福海(1999-), 男, 山西大同人, 硕士研究生, 主要研究方向为质子交换膜。\* 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: 陈福海, 王丽华, 韩旭彤. 两性 SPEEK 复合膜的制备及其质子交换膜电解水制氢性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 1-8.

Citation: Chen F H, Wang L H, Han X T. Preparation and properties of amphoteric SPEEK composite membrane for hydrogen production from electrolytic water[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 1-8.

复合膜的方法主要有 3 种,分别是共价接枝<sup>[12-13]</sup>、非共价杂化<sup>[14-17]</sup>和多组分共混<sup>[18-19]</sup>。Wu 等<sup>[13]</sup>通过共价接枝的方法,将带氨基的腺嘌呤和胞嘧啶核碱基接枝到 SPEEK 的侧链上,并通过浸泡磷酸(PA)制备了掺杂 PA 的 SPEEK 两性膜,由酸性和碱性位点引起的离子交联增强了膜的化学稳定性和机械强度,在 80 °C 下膜表现出超高的质子传导率,为 220 mS/cm。非共价杂化的方法是在 SPEEK 中加入带碱性基团的无机填料,如 NH<sub>2</sub>-GO<sup>[14]</sup>、NH<sub>2</sub>-MOF<sup>[15]</sup>、NH<sub>2</sub>-COF<sup>[16]</sup>等。Long 等<sup>[17]</sup>在 SPEEK 中掺杂含有氨基和磺酸基侧基的双官能化 UiO-66 (UNCS),制备出两性 SPEEK 复合膜,其中 SPEEK/UNCS-3 的质子传导率最高,为 186.4 mS/cm(75 °C,100% RH),复合膜的尺寸稳定性和力学性能也得到提高。Wang 等<sup>[18]</sup>将磺化聚醚醚酮(SPEEK)与聚磷酸铵(APP)共混,将具有大量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>基团的交联 APP 引入到 SPEEK 膜中,制备的新型两性 SPEEK 复合膜有效增加了电池稳定性。

本研究通过共价接枝的方法制备两性 SPEEK 复合质子交换膜,先在 SPEEK 的侧链上引入二甲基乙二胺(DMEA)制备含氨基的 SNPEEK,考虑到接枝的 DMEA 会消耗掉 SPEEK 自身的磺酸基团数量,使得质子电导率下降,又将 SNPEEK 与 SPEEK 进行复合,制备出两性 SPEEK 复合膜(AMPEEK)。考察 SPEEK 与 SNPEEK 的不同比例对 AMPEEK 膜的热稳定性、质子传导率、机械性能及 PEMWE 电池性能的影响,以得到适合于 PEMWE 中使用的 SPEEK 质子膜。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

聚醚醚酮(PEEK),中研科技有限公司;硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,质量分数 98%),西陇科学股份有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),二甲基亚砜(DMSO),天津康科德科技有限公司;N,N'-羰基二咪唑(CDI),上海韶远试剂有限公司;N,N'-二甲基乙二胺(DMEA),阿法埃沙化学有限公司;铂/碳(Pt/C,Pt 的质量分数 60%),上海河森电气有限公司;二氧化铱(IrO<sub>2</sub>,质量分数 85%),中科科创科技有限公司;Nafion115 膜,美国杜邦公司。

红外光谱仪(VERTEX 70v),美国赛默飞公司;核磁共振波谱仪(AVANCE III HD),德国布鲁克公

司;扫描电子显微镜(S-4800),日本日立公司;热失重分析仪(TG 209 F1),德国 NETZSCH 公司;万能拉力机(INSTRON 3365),美国 TA Instruments 公司;电化学工作站(CHI-660E),上海辰华仪器有限公司;喷枪(HP-CH),日本阿耐思特岩田公司;电池测试系统(LAND CT2001A),武汉蓝电电子股份有限公司;脱泡机(TP-2),北京东方泰阳科技有限公司。

### 1.2 SPEEK 的制备

根据文献<sup>[20]</sup>的方法合成 SPEEK,在室温下,将 25 g 干燥的 PEEK 添加到装有 250 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的三口烧瓶中机械搅拌直至完全溶解。然后升温到 60 °C 继续搅拌 3 h,反应完成后将反应物在冰水里沉淀并用去离子水连续洗涤数次达到中性。最后将产物在 60 °C 的真空干燥箱中干燥 48 h,得到磺化聚醚醚酮(SPEEK)。通过核磁共振氢谱确定 SPEEK 磺化度为 63%。

### 1.3 SNPEEK 的制备

将 3.0 g 干燥的 SPEEK 加入到装有 30 mL DMSO 的三口烧瓶中,在 60 °C 下机械搅拌至 SPEEK 完全溶解。然后将 0.4021 g CDI 加入到聚合物溶液中,并在 60 °C 下反应 3 h,加入 0.2183 g DMEA,在 60 °C 下继续反应 3 h。反应完成后将反应物倒入去离子水中沉淀,并用去离子水反复洗涤数次以除去未反应的物质,放在 60 °C 的真空干燥箱中干燥 48 h,得到接枝了 DMEA 的聚醚醚酮(SNPEEK),反应方程式见图 1。

### 1.4 AMPEEK 膜的制备

将 SPEEK 和 SNPEEK 按照一定的比例溶解在 DMAc 中,在 80 °C 下搅拌 24 h 得到均一膜液,经脱泡后将聚合物溶液快速浇铸在玻璃板上,在 80 °C 下干燥 12 h 直到溶剂完全蒸发后,将膜从玻璃板上剥离,得到酸碱两性 SPEEK 复合膜,记为 AMPEEK-x,其中 x 为 SNPEEK 在溶质中的质量分数。将膜在 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 48 h 以充分质子化。

### 1.5 膜的性能表征方法

#### 1.5.1 结构性能表征

通过核磁共振氢谱、傅里叶红外光谱、热失重、扫描电子显微镜、机械性能、吸水率和溶胀率等测试方法表征膜的结构与性能,相关测试方法见文献<sup>[21]</sup>。

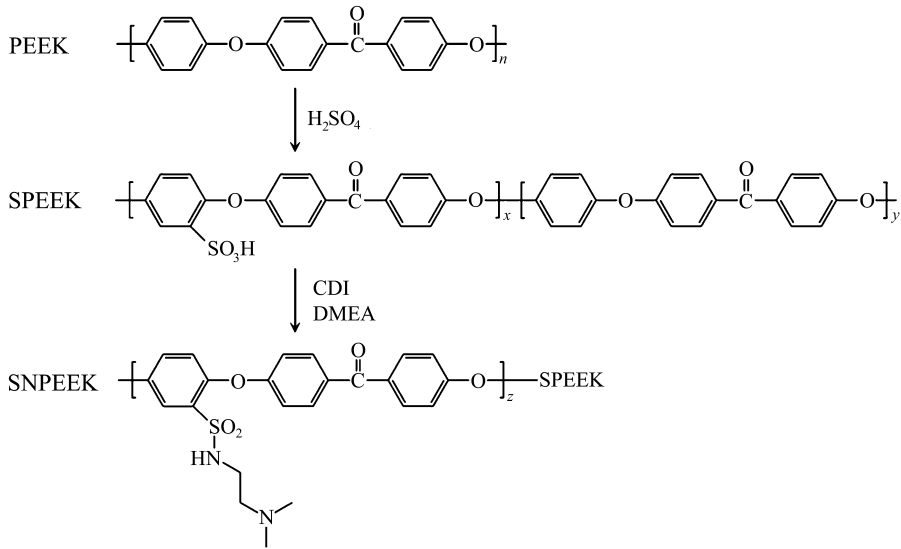


图 1 SNPEEK 的合成路线图  
Fig. 1 Synthesis of SNPEEK

### 1.5.2 面电阻和质子电导率

使用 CHI-660E 型电化学工作站,采用测试交流阻抗法,通过电化学工作站对膜样品的面电阻 ( $R$ ) 进行测试,测试频率范围为 1~100 kHz,测试在常温下进行,将样品隔膜放置在电导率装置的 2 个腔室之间,两边分别放入等体积的 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,将 2 个大小相同的铂电极夹在隔膜两端,膜的有效测试面积 ( $S$ ) 为  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ,每个样品测试 3 次取平均值。膜的质子电导率通过公式(1)计算:

$$\delta = \frac{L}{R \cdot S} \quad (1)$$

式中: $L$  为膜的厚度,cm; $S$  为膜的有效测试面积,  $\text{cm}^2$ ; $R$  为电化学工作站所测出的面电阻,  $\Omega$ ; $\delta$  为质子电导率,  $\text{mS/cm}$ 。

### 1.5.3 膜电极的制备及 PEMWE 电池性能测试

膜电极的制备:将样品膜裁剪为  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ ,使用喷枪将阴极催化剂 Pt/C 和阳极催化剂  $\text{IrO}_2$  分别喷涂到样品膜的两侧,确保阴极和阳极的催化剂负载量均为  $1.2\text{ mg/cm}^2$ ,将喷涂好的膜电极在烘箱中干燥 1 h 后备用。

使用 LAND CT2001A 型电池测试系统进行 PEMWE 电池性能测试,将膜电极安装在 PEMWE 电解槽后,在常温常压环境下进行 PEMWE 电池性能测试,具体测试内容包括:1) 在室温  $20\text{ }^\circ\text{C}$  恒流放电下,测试 PEMWE 电解槽的电压随电流密度变化的 LSV 极化曲线;2) 在室温  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{ A/cm}^2$  恒定电流密度下,测试 PEMWE 电解槽的电压稳

定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

SPEEK、SNPEEK 的分子结构通过  $^1\text{H-NMR}$  测试表征,结果如图 2 所示。 $\text{H}_a \sim \text{H}_d$  为 SPEEK 的共振峰,化学位移  $7.51(\text{H}_c)$  处为磺酸基团邻位苯环上的质子的特征峰,证明 SPEEK 磺化成功,并计算 SPEEK 磺化度为 63%。化学位移  $9.04(\text{H}_f)$  处为磺酰胺的质子 ( $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ) 的特征峰,2 个亚甲基的质子 ( $-\text{CH}_2-$ ) 的化学位移分别在  $3.14(\text{H}_g)$

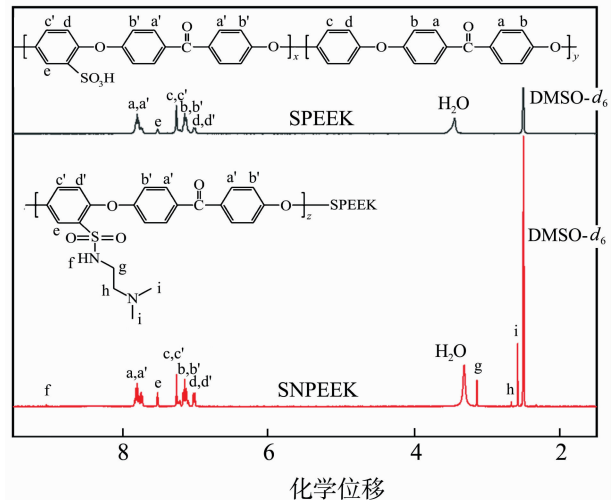


图 2 SPEEK 与 SNPEEK 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图  
Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of SPEEK and SNPEEK

和 2.67 (H<sub>b</sub>)处,化学位移 2.57 (H<sub>i</sub>)处为与叔胺连接的甲基(-CH<sub>3</sub>)的特征峰,证明 SNPEEK 的成功合成。

### 2.2 FTIR 分析

SPEEK、SNPEEK 和 AMPEEK 的 FTIR 谱图如图 3 所示。1 648 cm<sup>-1</sup>为 C=O 键的伸缩振动峰、1 258 cm<sup>-1</sup>和 1 082 cm<sup>-1</sup>处为 O=S=O 官能团的对称和非对称伸缩振动峰,证明 SPEEK 的成功合成,同时也说明 SNPEEK 和 AMPEEK 中存在未反应的磺酸基。在 3 450 cm<sup>-1</sup>处的 N-H 键的伸缩振动峰与 H<sub>2</sub>O 的伸缩振动峰重合,但从伸缩振动峰的强度来看,SNPEEK 和 AMPEEK 的峰强度明显比 SPEEK 大,说明 SNPEEK 和 AMPEEK 中均存在 N-H 键。在 2 810 cm<sup>-1</sup>处的 N-C 基团和 1 472 cm<sup>-1</sup>处的 SO<sub>2</sub>-NH 基团的伸缩特征峰表明 DMEA 被成功接枝在 SPEEK 上,且在 AMPEEK 中仍然存在,证明了 SNPEEK 和 AMPEEK 的成功制备。

### 2.3 SEM 及 EDS 分析

SPEEK、SNPEEK 和 AMPEEK 的 SEM 与 EDS 图如图 4 所示。SPEEK 膜、SNPEEK 膜和

AMPEEK 膜的表面和断面均光滑致密,制备的膜没有明显缺陷。图 4(f)SNPEEK 膜的断面 EDS 图中存在 N 元素,证明了 SNPEEK 的成功合成。图 4 (i)AMPEEK 膜的断面 EDS 图中不仅存在 N 元素,而且 S 元素的质量分数也从 SNPEEK 膜的 8.41% 增加到 9.25%,表明 AMPEEK 膜中磺酸基团数量有所增加,证明 AMPEEK 的制备成功。

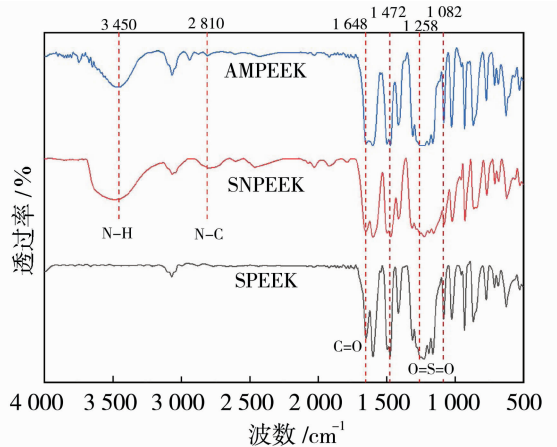


图 3 SPEEK、SNPEEK 和 AMPEEK 的 FTIR 光谱  
Fig. 3 FTIR spectra of SPEEK, SNPEEK and AMPEEK

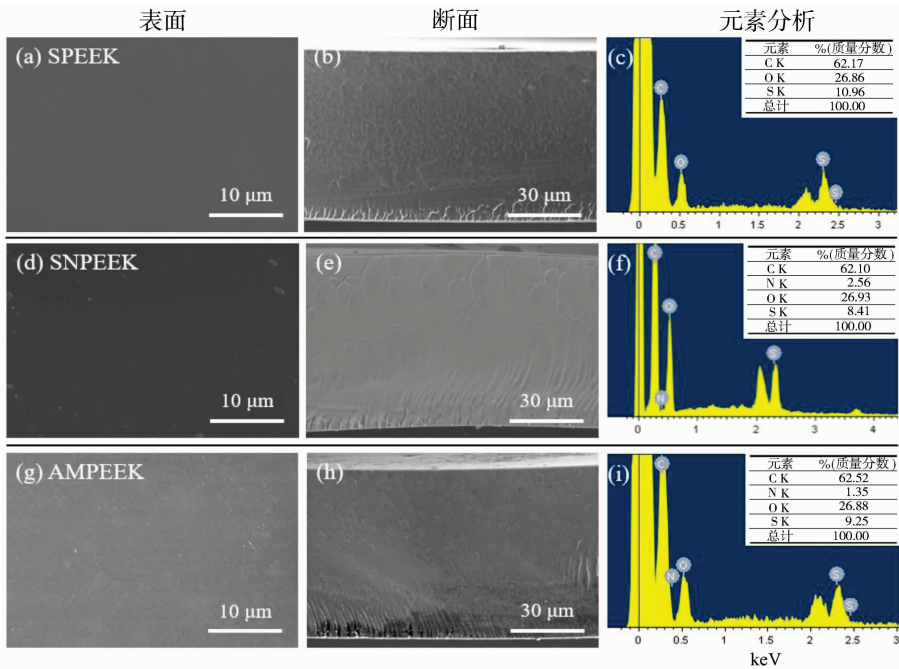


图 4 SPEEK 表面(a)和断面(b)的 SEM 图;SNPEEK 表面(d)和断面(e)的 SEM 图;AMPEEK 表面(g)和断面(h)的 SEM 图; SPEEK 断面(c),SNPEEK 的断面(f)和 AMPEEK 的断面(i)的 EDS 元素分析  
Fig. 4 SEM image; surface (a) and cross-sectional (b) of SPEEK; SEM image; surface (d) and cross-sectional (e) of SNPEEK; SEM image; surface (g) and cross-sectional (h) of AMPEEK; EDS element analysis of SPEEK cross-sectional (c), SNPEEK cross-sectional (f) and AMPEEK cross-sectional (i)

## 2.4 热稳定性与机械性能

SPEEK 膜、SNPEEK 膜和 AMPEEK 膜的 TGA 曲线如图 5(a)所示。SPEEK 膜显示出主要的 3 个分解阶段:第一阶段在 190~270 °C,为膜中少量水分和 DMAc 溶剂的挥发;第二阶段在 270~360 °C,为磺酸基的分解;第三阶段为 360 °C 以后,主要是聚合物主链的分解。SNPEEK 膜和 AMPEEK 膜均符合 SPEEK 膜的三段式分解规律,在第二阶段中磺酸基分解的同时,氨基也逐渐开始分解,同时此阶段 SNPEEK 膜和 AMPEEK 膜的质量损失均低于 SPEEK 原膜,表明接枝 DMEA 后膜的热稳定性有所增强。

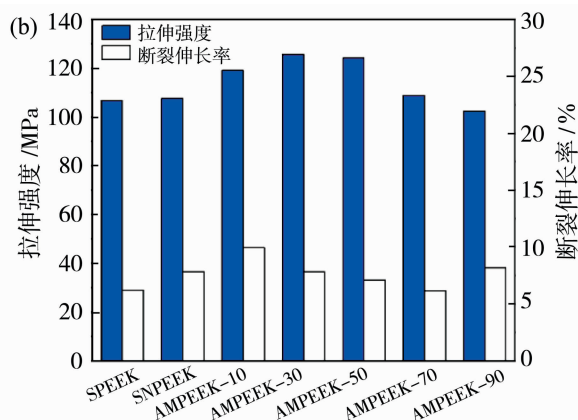
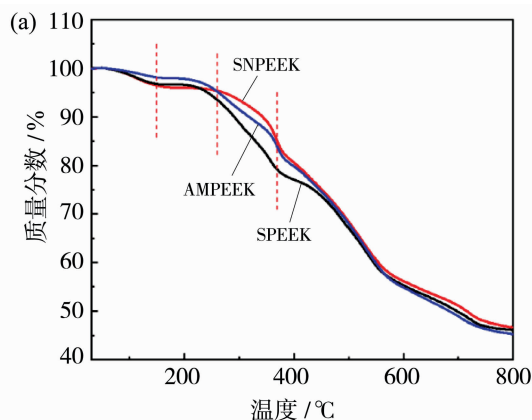


图 5 SPEEK 膜,SNPEEK 膜和 AMPEEK 膜的 TGA 曲线(a)和机械性能(b)

Fig. 5 TGA curve (a) and mechanical properties (b) of SPEEK, SNPEEK and AMPEEK membrane

## 2.5 吸水率、溶胀度及质子电导率

膜的物理化学性质(吸水率、溶胀比和质子电导率)影响着膜对 PEMWE 电池的适用性,其中溶胀率又是影响膜的质子传导率和机械稳定性的重要参数。对 Nafion115 膜、SPEEK 膜、SNPEEK 膜和所有 AMPEEK 膜进行吸水率和溶胀度测试,结果如表 1 所示。AMPEEK 膜的吸水率高于 SPEEK 膜和 SNPEEK 膜,同时 AMPEEK 膜的吸水率随着 SNPEEK 含量增加先升高后降低,吸水率的增加是由亲水性的磺酸基和氨基以及两者形成氢键网络的数量共同决定的,AMPEEK-30 膜的吸水率最大,磺酸基和氨基达到最佳平衡,而磺酸基团数量的下降和过多氢键网络的形成可能会限制分子链运动,从而使膜的吸水率降低<sup>[22]</sup>。相较于 SPEEK,SNPEEK 膜的溶胀率从 40.26% 下降到 37.76%,AMPEEK 膜的溶胀率与 SPEEK 膜和 SNPEEK 膜相比都增大,但溶胀率的增加幅度小于吸水率,出现这种现象的原因可能是 DMEA 作为长分子侧链被

良好的机械强度对于 PEMWE 电池的长期运行非常重要,如图 5(b)所示,SPEEK 原膜的拉伸强度为 106.58 MPa;AMPEEK 膜的拉伸强度随着 SNPEEK 含量的增加呈先上升后下降的趋势,AMPEEK-30 膜达到最大值(125.69 MPa),这归功于磺酸基团与碱性基团之间形成的“酸碱对”,使得复合膜内部的相互作用得到增强。在 AMPEEK-50 膜之后拉伸强度出现下降,其原因可能是随着 SNPEEK 含量的增加,导致未形成“酸碱对”的磺酸基数量增加,抑制了聚合物分子链的运动,使得拉伸强度降低。所有膜均满足 PEMWE 电池使用的基本要求。

接枝到 SPEEK 主链上,侧链长度的增加可能形成空间位阻,限制分子链的运动,从而降低了膜的溶胀率<sup>[23]</sup>;同时,磺酸基和亚氨基之间“酸碱对”的静电作用也会限制 SNPEEK 膜的溶胀。随着复合膜中 SNPEEK 含量的增加,膜的吸水率、溶胀率呈先上升后下降的趋势,该规律与拉伸强度的变化趋势相同。其中,AMPEEK-30 膜的吸水率和溶胀率最大,分别为 55.76% 和 50.43%。

SPEEK 膜、SNPEEK 膜和所有 AMPEEK 膜的质子电导率如表 1 所示。与 SPEEK 原膜相比,SNPEEK 膜在室温下的质子电导率从 32.93 mS/cm 增加到 40.74 mS/cm。从整体来看,所有制备的 AMPEEK 复合膜的面电阻刚开始随着 SPEEK 含量的减小而减小,后随着 SNPEEK 含量的增加而增加,其中 AMPEEK-30 膜的电导率最大,为 53.35 mS/cm,是 SPEEK 原膜(32.93 mS/cm)的 1.6 倍,接近 Nafion115 膜(57.62 mS/cm)。

质子的传输机理通常分为两类,包括跳跃机

理和运载机理,形成氢键网络和增加膜内亲水区域都会使跳跃机理和运载机理的作用大大增强,显著提升质子传导率<sup>[24]</sup>。本研究中,DMEA 的接枝降低了 SPEEK 膜的面电阻,SNPEEK 与 SPEEK 复合后,又进一步提高了质子电导率。AMPEEK 膜出现较高质子电导率的原因可能是:1)原始 SPEEK 膜中的磺酸基团提供了质子传输位点;2)制备成复合膜后,SNPEEK 中的叔胺基团与

SNPEEK 自身的磺酸基团和 SPEEK 中的磺酸基团形成复杂丰富的氢键网络,促进了质子传输;3) -NH- 与 -SO<sub>3</sub>H 通过静电作用形成的“酸碱对”增加了膜的亲水区域,改善膜的离子通道大小。在以上因素的共同影响下,两性 SPEEK 复合膜在膜内构建了连续的质子传输通道,从而提高了质子传导率。AMPEEK 膜质子传输机制示意图如图 6 所示。

表 1 Nafion 膜、SPEEK 膜、SNPEEK 膜和 AMPEEK-x 膜的基本性能

Table 1 Basic performance of Nafion, SPEEK, SNPEEK and AMPEEK-x membrane

膜名称	膜厚/ $\mu\text{m}$	吸水率/%	溶胀率/%	面电阻/ $\Omega$	电导率/ $(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$
Nafion115	130 $\pm$ 3	20.71 $\pm$ 0.1	21.71 $\pm$ 0.1	0.225 6	57.62 $\pm$ 1.4
SPEEK	121 $\pm$ 6	41.60 $\pm$ 0.7	40.26 $\pm$ 1.0	0.367 4	32.93 $\pm$ 1.1
SNPEEK	120 $\pm$ 7	41.11 $\pm$ 0.5	37.76 $\pm$ 0.6	0.294 5	40.74 $\pm$ 2.4
AMPEEK-10	120 $\pm$ 6	45.78 $\pm$ 1.1	43.38 $\pm$ 1.2	0.338 3	35.47 $\pm$ 1.8
AMPEEK-30	122 $\pm$ 6	55.76 $\pm$ 0.9	50.43 $\pm$ 0.5	0.228 6	53.35 $\pm$ 2.5
AMPEEK-50	125 $\pm$ 4	53.67 $\pm$ 0.7	46.94 $\pm$ 0.8	0.239 7	52.15 $\pm$ 1.6
AMPEEK-70	119 $\pm$ 6	52.01 $\pm$ 1.0	45.86 $\pm$ 0.9	0.272 4	43.67 $\pm$ 2.2
AMPEEK-90	121 $\pm$ 5	45.83 $\pm$ 0.7	39.28 $\pm$ 0.5	0.286 0	42.31 $\pm$ 1.9

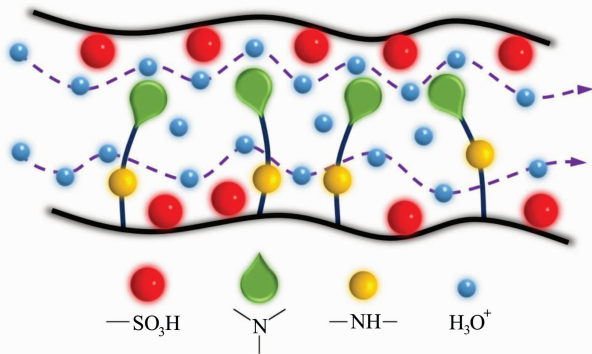


图 6 AMPEEK 膜质子传导机制图

Fig. 6 Proton conduction mechanism of AMPEEK membrane

### 2.6 PEMWE 电池性能测试

将不同 SNPEEK 添加量的 AMPEEK 膜制备成用于 PEMWE 电池的膜电极,并组装成 PEMWE 电池装置进行 LSV 极化曲线及电池稳定性测试,测试结果如图 7 所示。与 Nafion115 膜、SPEEK 原膜进行对比,AMPEEK 膜均表现出优良的电池性能。图 7(a)中 SNPEEK 膜在超过 1 500 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度后,电压突然显著增大,原因可能是接枝了 DMEA 的 SNPEEK 膜中磺酸基团的数量不足导致膜在高电流密度下的质子传输能力下降,从而导致电压瞬间增大,通过将 SNPEEK 与 SPEEK 复合可以改善这一现象。在室温下,当电压为 2 V 时,

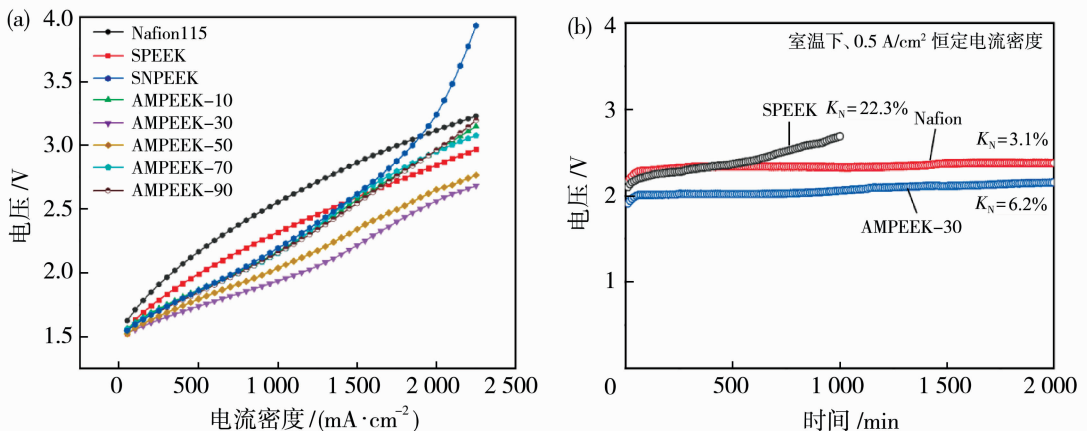


图 7 复合膜的 LSV 极化曲线(a)和 AMPEEK-30 膜的电池稳定性曲线(b)

Fig. 7 LSV polarization curve of composite membrane (a) and battery stability curve of AMPEEK-30 membrane (b)

AMPEEK-30 膜表现出最高的电流密度,为  $1\ 150\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ,是 SPEEK 原膜( $500\ \text{mA}/\text{cm}^2$ )的 2.3 倍,是 Nafion115 膜( $350\ \text{mA}/\text{cm}^2$ )的 3.3 倍,这与其高电导率高吸水率的特点相对应。

对于 PEMWE 电池稳定性,除了要求质子交换膜拥有高的质子传导率之外,也要求膜具有良好的尺寸稳定性。通过测试分析发现,AMPEEK-30 膜具有良好的机械性能且质子电导率最大,综合性能最佳,最终选择 AMPEEK-30 膜进行 PEMWE 稳定性测试。Nafion 膜、SPEEK 膜和 AMPEEK-30 膜在室温  $0.5\ \text{A}/\text{cm}^2$  的恒定电流密度下的电池稳定性曲线如图 7(b) 所示,SPEEK 膜电极在运行 1 000 min 后,电压变化幅度( $K_N$ )达到 22.3%,电池稳定性较差。Nafion 膜和 AMPEEK-30 膜电极在运行 2 000 min 后的  $K_N$  值分别为 3.1% 和 6.2%,具有良好的电池稳定性。与 SPEEK 原膜相比,制备的酸碱两性 SPEEK 复合膜的 PEMWE 电池性能得到了大幅提升。

### 3 结论

成功制备出分子链上同时含有“酸性”磺酸基团和“碱性”胺化分子侧链的两性 SPEEK 聚合物(SNPEEK),并通过调控 SPEEK 及 SNPEEK 的不同比例成功制备出一系列两性 SPEEK 复合膜(AMPEEK)。与 SPEEK 原膜相比,AMPEEK-30 膜的电导率增加了 1.6 倍。将 AMPEEK-30 膜组装成膜电极用于 PEMWE 中,在 2 V 的电解槽电压下可以达到  $1.15\ \text{A}/\text{cm}^2$  的高电流密度,是 SPEEK 原膜的 2.3 倍,是 Nafion 商业膜的 3.3 倍。最终在  $0.5\ \text{A}/\text{cm}^2$  的 PEMWE 电池稳定性测试系统下,AMPEEK-30 膜稳定运行了 2 000 min,电压变化幅度仅为 6.2%,具有良好的电池稳定性。这项工作作为两性 SPEEK 复合膜的设计和制备提供了新的思路,制备的 AMPEEK 膜在 PEMWE 中具有较好的应用前景。

### 参考文献:

[1] 程文姬,赵磊,郗航,等. “十四五”规划下氢能政策与电解水制氢研究[J]. 热力发电, 2022, 51(11): 181-188.

[2] Abdalla A M, Hossain S, Nisfindy O B, *et al.* Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review[J]. Energy Convers

Manage, 2018, 165: 602-627.

- [3] López-Fernández E, Sacedón C G, Gil-Rostrá J, *et al.* Recent advances in alkaline exchange membrane water electrolysis and electrode manufacturing[J]. Molecules, 2021, 26: 6326-6350.
- [4] Liu L, Ma H, Khan M, *et al.* Recent advances and challenges in anion exchange membranes development/application for water electrolysis: A review[J]. Membranes, 2024, 14: 85-109.
- [5] 万磊,徐子昂,王培灿,等. 电解水制氢的耐碱离子膜研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1556-1568.
- [6] Li X, Yao Y C, Tian Y R, *et al.* Recent advances in key components of proton exchange membrane water electrolyzers[J]. Mater Chem Front, 2024, 8: 2493-2510.
- [7] 尹卓毓,吴洪,姜忠义. 阴离子交换膜离子传导率与耐碱稳定性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(6): 112-112.
- [8] 马晓锋,张舒涵,何勇,等. PEM 电解水制氢技术的研究现状与应用展望[J]. 太阳能学报, 2022, 43(6): 420-427.
- [9] Zhang Y Q, Zhang A L, Wang S, *et al.* Investigation of sulfonation degree and temperature on structure, thermal and membrane's properties of sulfonated poly(ether ether ketone) [J]. Int J Hydrogen Energy, 2023, 48(37): 13791-13803.
- [10] 陈葛锋. 面向 PEM 电解水制氢的质子交换膜与膜电极性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2023.
- [11] Qian P H, Zhou W H, Zhang Y X, *et al.* Review and perspectives of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane for vanadium flow batteries [J]. Energy Fuels, 2023, 37: 17681-17707.
- [12] Ren J H, Xu J M, Ju M C, *et al.* Long-term durable anion exchange membranes based on imidazole-functionalized poly(ether ether ketone) incorporating cationic metal-organic framework[J]. Adv Powder Mater, 2022, 1(2):100017-100027.
- [13] Wu J, Nie S J, Liu H, *et al.* Design and development of nucleobase modified sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for high-performance direct methanol fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2022, 10: 19914-19924.
- [14] Liu B, Jiang Y H, Wang H X, *et al.* Sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with amphoteric graphene oxide nanosheets as interfacial reinforcement for vanadium redox flow battery [J]. Energy Fuels, 2020, 34: 2452-2461.
- [15] Zhang X C, Long J S, Wang M X, *et al.* Using bi-

- functionalized  $\text{NH}_2\text{-UiO-66-SO}_3\text{H}$  to improve the performance of sulfonated poly(ether ether ketone) in proton exchange membranes[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 61: 1495-1504.
- [16] Fan C Y, Wu H, Li Y, *et al.* Incorporating self-anchored phosphotungstic acid @ triazole-functionalized covalent organic framework into sulfonated poly(ether ether ketone) for enhanced proton conductivity[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 349: 115316-115325.
- [17] Long J S, Zhang X C, Zeng S Q, *et al.* Constructing a long-range proton conduction bridge in sulfonated polyetheretherketone membranes with low DS by incorporating acidbase bi-functionalized metal organic frameworks[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 2001-2012.
- [18] Wang G, Zhang M, He Z, *et al.* Novel amphoteric ion exchange membranes by blending sulfonated poly(ether ether ketone) with ammonium polyphosphate for vanadium redox flow battery applications[J]. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138:e50592.
- [19] Chen D J, Chen X L, Ding L F, *et al.* Advanced acid-base blend ion exchange membranes with high performance for vanadium flow battery application[J]. *J Membr Sci*, 2018, 553: 25-31.
- [20] Liu S, Wang L H, Li D, *et al.* Novel amphoteric ion exchange membranes by blending sulfonated poly(ether ether ketone)/ quaternized poly(ether imide) for vanadium redox flow battery applications [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 17590-17597.
- [21] 刘绪锴, 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.
- [22] Wang H X, Pang L, Li Y H, *et al.* Ultra-high selective SPEEK-based proton exchange membrane for vanadium flow battery enabled by homologous structuralized amphoteric poly(ether ether ketone) polymer[J]. *J Membr Sci*, 2025, 717:123662.
- [23] Wang X, Wang S, Liang D, *et al.* Low vanadium permeability membranes based on flexible hydrophilic side chain grafted polybenzimidazole/polymeric ionic liquid for VRFBs[J]. *Batteries*, 2023, 9: 141-154.
- [24] Ueki T, Watanabe M. Macromolecules in ionic liquids: Progress, challenges, and opportunities [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3739-3749.

## Preparation and properties of amphoteric SPEEK composite membrane for hydrogen production from electrolytic water

CHEN Fuhai<sup>1,2</sup>, WANG Lihua<sup>2</sup>, HAN Xutong<sup>1</sup>

- (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:** In this study, the aminated molecular side link branch was linked to sulfonated polyetheretherketone (SPEEK), and amphoteric SPEEK polymer (SNPEEK) containing sulfonic group and aminated group in the molecular chain was prepared. A series of amphoteric SPEEK composite membranes (AMPEEK) were prepared by adjusting the ratio of SPEEK and SNPEEK. The mechanical properties, proton conductivity, water absorption and swelling rate of AMPEEK membrane were tested. It was found that when the proportion of SNPEEK was 30%, the comprehensive performance of AMPEEK-30 membrane was the best. When it was assembled into a membrane electrode for proton exchange membrane water electrolysis (PEMWE), the high current density of 1.15 A/cm<sup>2</sup> was achieved at a voltage of 2 V, which was 2.3 times that of SPEEK membrane and 3.3 times that of Nafion115 membrane. The performance of pemwe was greatly improved.

**Key words:** sulfonated poly(ether ether ketone); amphoteric SPEEK polymer; composite membrane; electrolysis water for producing hydrogen