研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

燃料电池用季铵型聚砜阴离子交换膜的结构与性能

柴春晓，孙范忱，青艳，刘世钊，曹香雪，冯珍

（新疆科技学院石油化工学院，新疆维吾尔自治区 库尔勒 841000）

摘要： 采用三甲胺与氯甲基化聚砜（CMPSF）反应制备季铵型聚砜阴离子交换膜（QAPSF），系统地考察其结构特征、尺寸稳定性、氢氧根离子电导率及其耐碱稳定性和燃料电池性能。结果表明，成功引入季铵基团后，QAPSF膜具有良好的耐碱稳定性和离子传输性能，其离子交换容量（*IEC*）为1.21-2.22 mmol·g^{-1}。随着*IEC*的提高，膜的吸水率和溶胀度逐渐提高，机械性能逐渐降低。其中QAPSF-4膜在80 ℃时，其电导率达88.7 mS·cm^{-1}，并在强碱中浸泡800 h后，仍保持86.9%以上的初始电导率。在燃料电池性能测试中，当温度升至80 ℃时，峰值功率密度达205 mW·cm^{-2}，表明其在阴离子交换膜燃料电池（AEMFCs）领域具有良好的应用潜力。

关键词： 聚砜；三甲胺；膜；稳定性；燃料电池

中图分类号： TQ317.4　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-09

Structure and properties of quaternary ammonium polysulfone anion exchange membrane for fuel cells

CHAI Chunxiao, SUN Fanchen, QING Yan, LIU Shizhao, CAO Xiangxue, FENG Zhen

(*Petrochemical Engineering College*, *Xinjiang University of Science & Technology*, *Korla* 841000, *China*)

Abstract: Quaternary ammonium polysulfone anion exchange membranes (QAPSF) were prepared by reacting trimethylamine with chloromethylated polysulfone (CMPSF). Their structural characteristics, dimensional stability, hydroxide ion conductivity, alkali resistance, and fuel cell performance were systematically investigated. Successful introduction of quaternary ammonium groups endowed the QAPSF membrane with superior alkaline stability and ion transport capability, delivering an ion exchange capacity (*IEC*) of 1.21 - 2.22 mmol·g^{-1}. With increasing *IEC*, water uptake and swelling ratio gradually increased, while mechanical properties decreased. Notably, the QAPSF-4 membrane achieved a conductivity of 88.7 mS·cm^{-1} at 80 °C and retained over 86.9% of its initial conductivity after immersion in strong alkali for 800 h. Finally, the peak power density reached 205 mW·cm^{-2} at 80 °C, demonstrating its promising potential for anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs).

Keywords: polysulfone; trimethylamine; membranes; stability; fuel cells

收稿日期： 2026-08-23　　**修回日期：** 2026-09-23

通信作者： 孙范忱(1993—)，男，博士，讲师，1457720416@qq.com

第一作者： 柴春晓(1993—)，女，博士，讲师，chaichunxiao9305@126.com

基金项目： 新疆科技学院校级科研基金项目(2026-KYRC14)

引用本文： 柴春晓, 孙范忱, 青艳, 刘世钊, 曹香雪, 冯珍. 燃料电池用季铵型聚砜阴离子交换膜的结构与性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-9

Citation: CHAI Chunxiao, SUN Fanchen, QING Yan, LIU Shizhao, CAO Xiangxue, FENG Zhen. Structure and properties of quaternary ammonium polysulfone anion exchange membrane for fuel cells[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-9

引 言

阴离子交换膜燃料电池(Anion Exchange Membrane Fuel Cells,AEMFCs)是一种高效、清洁的新型能量转换装置,能够将燃料的化学能直接转化为电能,具有能量转换效率高、环境友好和零污染排放等优点,被认为是未来氢能利用的重要发展方向之一[1-3]。随着全球能源短缺和环境污染问题日益突出,发展绿色低碳能源已成为实现可持续发展的重要途径[4-5]。目前,固体聚合物燃料电池主要包括质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs)和阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)[6-8]。与PEMFCs相比,AEMFCs在碱性条件下运行,可采用Fe、Co、Ni等非贵金属催化剂,具有氧还原反应动力学更快、一氧化碳耐受性更强以及燃料渗透率更低等优势,在降低系统成本和提高燃料利用效率方面展现出广阔的应用前景[9-10]。

阴离子交换膜(Anion Exchange Membranes, AEMs)作为AEMFCs的核心部件,不仅承担着氢氧根离子(OH^-)传导的重要作用,而且能够有效隔离燃料与氧化剂,防止气体交叉渗透,其性能直接影响燃料电池的输出功率、运行效率和使用寿命[11-13]。为了提高膜的传导能力,通常需要提高固定阳离子基团的含量。然而,随着离子交换容量的增加,膜的吸水率和溶胀率也会相应提高,从而对膜的综合性能产生负面影响。因此,如何在高离子电导率与综合性能之间实现有效平衡,仍是当前AEMs研究面临的核心挑战[14-15]。肖等利用联苯醚和靛红超强酸催化反应,合成了聚(联苯醚靛红)聚合物(PEP),并通过接枝(6-溴烷基)-1-甲基哌啶对其进行了功能化,制备了梳状聚芳醚基阴离子交换膜。在80 ℃,1 mol·L^{-1}的KOH中溶液浸泡800 h后,梳状聚芳醚基AEMs的离子传导率保留了初始值的81.54%,体现出良好的耐碱性[16]。

PSF主链中的芳香环结构有利于维持聚合物骨架的结构稳定性,同时其分子结构具有较好的可功能化特性,可通过氯甲基化及后续季铵化反应引入固定阳离子基团,为调控膜的离子交换容量、亲水性及OH^-传输行为提供结构基础[17-19]。然而,AEMs中固定阳离子基团含量的增加通常会促进膜的水合和离子传输,同时可能引起过度吸水与溶胀以及机械性能下降,因此,如何通过功能化程度的调控协调离子传导性能与尺寸、机械稳定性之间的关系,是制备聚砜基AEMs的主要问题。因此,本文以氯甲基化聚砜(CMPSF)为聚合物基体,采用三甲胺进行季铵化改性,通过调控CMPSF的氯甲基含量制备具有不同固定阳离子含量的季铵型聚砜阴离子交换膜(QAPSF),重点考察功能化程度对膜微观结构、离子传输与稳定性直接的关系。系统研究QAPSF膜的化学结构、热稳定性、吸水率、溶胀度、OH^-电导率及机械性能,并进一步考察其耐碱稳定性和AEMFC性能,揭示了功能化程度、膜结构、离子传输能力和稳定性之间的关系,为聚砜基AEMs的结构设计及其在AEMFC中的应用提供理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 材料

聚砜(PSF, M_w: 80000),四氯化锡:($SnCl_4$, ≥98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二氯甲烷(CH_2Cl_2,分析纯),天津市大茂化学试剂厂;氯甲基乙醚(CMEE,65%),安徽泽升科技有限公司;三甲胺水溶液(33%),天津市博迪化工有限公司;氢氧化钠(NaOH,分析纯),氯化钠(NaCl,分析纯),无水硫酸钠(Na_2SO_4,分析纯),天津市大茂化学试剂厂;N-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;氘代二甲基亚砜(DMSO-d_6,分析纯),氘代四氯乙烷($C_2Cl_4D_2$,分析纯),安徽泽升科技有限公司。

1.2 季铵型聚砜阴离子交换膜的制备工艺

1.2.1 氯甲基化聚砜的制备:如图1所示,将4 g聚砜置于250 mL三口烧瓶中,加入120 mL二氯甲烷,搅拌溶解后加入6 mL氯甲基乙醚和0.25 mL四氯化锡,分别反应1-4 h后,在无水乙醇中沉淀,经抽滤、洗涤、干燥获得不同氯甲基含量(*DCM*)的氯甲基化聚砜(CMPSF)。

1.2.2 季铵型聚砜阴离子交换膜的制备:将干燥的CMPSF溶解于一定量的NMP中制成铸膜液,然后经过滤、减压脱泡、静置后,在60 ℃的玻璃板上刮膜,加热10 h使溶剂挥发,然后将玻璃板放入去离子水中使膜脱落,得到CMPSF均质膜,制得的CMPSF均质膜的膜厚为40 mm。如图1所示,将CMPSF膜浸入到33 wt%的三甲胺溶液中,在40 ℃下胺化48 h后。将膜在去离子水中洗涤数次,并在1 mol·L^{-1}的NaOH溶液中浸泡一段时间后待离子交

换完全后，再用去离子水多次洗涤至中性。

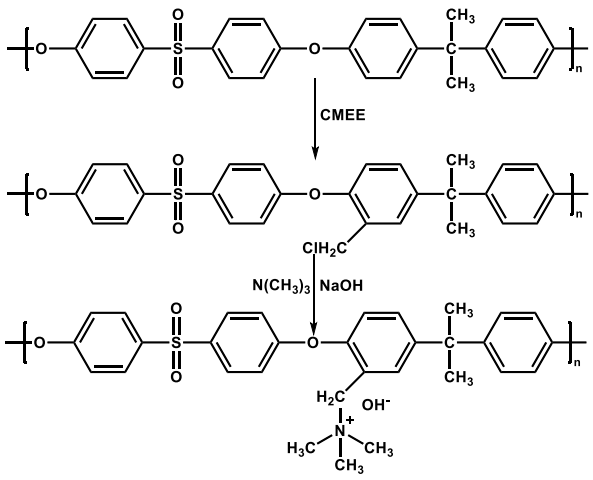


图1 碱性聚砜阴离子交换膜的制备

Fig.1 Preparation of alkaline polysulfone anion exchange membrane

1.3 分析测试仪器

核磁共振氢谱（^{1}H-NMR）分析：利用核磁共振波谱仪（Brucker spectrometer 500 NMR）进行测试，其中四甲基硅烷（TMS）为内标，PSF和CMPSF的测试溶剂为氘代四氯乙烷（$C_2Cl_4D_2$），QAPSF膜的测试溶剂为氘代二甲基亚砜（DMSO-d_6）。傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析：将聚合物制成一定厚度的薄膜，通过透射法利用NicoletAVATAR 330红外光谱仪对其进行表征，测试波数范围为400-4000 cm^{-1}。热稳定性能（TGA）测试：通过TGA（Mettler TGA/SDTA851）测试聚合物的热降解性能。测试在N_2气氛下进行，气体流速为50 mL·min^{-1}，升温速率为10 ℃·min^{-1}，温度范围为25-800 ℃。

离子交换容量（*IEC*）测试：在室温下，采用滴定法研究QAPSF膜的*IEC*。将干燥的QAPSF膜浸入25 mL的$NaNO_3$溶液（0.1 mol·L^{-1}）中48 h，然后用K_2CrO_4作为指示剂，以$AgNO_3$（0.01 mol·L^{-1}）滴定所得溶液。每个QAPSF膜的*IEC*通过测量三次求取平均值。X射线衍射（XRD）：使用日本理化Smart Lab 9 X射线衍射仪（WAXRD）记录QAPSF膜在25 °C，5-50°的衍射行为，以Cu-K为辐射源（45 kV；200 mA），扫描速率为20° min^{-1}。膜形貌及微观结构：使用美国Bruker公司MultiMode 8型原子力显微镜对膜表面微观形貌进行表征。在室温下采用tapping模式测试，扫描范围为500×500 nm。机械强度测试：样条的拉伸性能测试使用万能试验机（INSTRON 5567A）完成，试样尺寸为40×6 mm，实验拉伸速率：2 mm·min^{-1}。

吸水率和溶胀度测试：把膜裁剪成一定尺寸后，在60 ℃真空烘箱中进行干燥处理，直至恒重，称量其干重，并用游标卡尺测量干燥状态下的长度。随后，将膜样品分别在20 ℃至50 ℃的去离子水中浸泡24 h，取出后称取其湿重并测量湿态长度。离子传导率：膜的离子传导率是通过电化学工作站（CHI660C）采用交流阻抗法测得阻抗值*R*并计算得到的。测试过程为：取4 cm×1 cm的膜样品夹置在实验室自制的聚四氟乙烯模具中，以铂片作为对电极和工作电极，电极间距离为1 cm，将模具置于恒定温的去离子水中进行测试，测试频率为1-10^5 Hz。膜的传导率（σ）可根据下式计算得到：

$$\sigma = \frac{L}{AR}$$

其中，σ为传导率，单位为mS·cm^{-1}；*L*为两铂电极之间的距离，为1 cm；*A*为电场中膜的横截面积，单位为cm^2；*R*为测试所得膜的阻抗值，单位为Ω。

耐碱稳定性测试：膜的耐碱稳定性通过浸泡膜样品于碱性环境，监测其OH^-离子传导率变化进行评价。具体测试过程：在80 ℃恒温水浴箱中将膜样品浸泡在NaOH水溶液中，每间隔一段时间将样品取出，用去离子水多次浸泡洗涤除去膜表面的碱液，然后测量膜的OH^-离子传导率，与初始传导率值进行比较，获得离子传导率的保留率。AEMFCs单电池测试：膜电极的活性面积为5 cm^2，阳极和阴极的铂载量为0.50 mg·cm^{-2}。将组装后的膜电极组件（MEA），放置在AEMFCs单电池夹具中，以评估单电池性能。极化曲线是在70 °C下、测试气体相对湿度100%，背压250 kPa和气体流量200 mL·min^{-1}的条件下，以纯H_2和O_2供给单电池获得的。为评估温度对单电池性能的影响，操作温度依次设定为60、70和80 °C。

2 实验结果与讨论

2.1 QAPSF的离子交换容量

PSF的氯甲基化属于亲电取代反应，醚键邻近的苯环具有高密度的电子云，-CH_2Cl优先取代醚键邻近的苯环H[20]。通过控制不同的氯甲基化反应时间，可以得到不同氯甲基含量的CMPSF。从表1可以看出，随着氯甲基化反应时间从1 h增至4 h，CMPSF的*DCM*从1.39 mmol·g^{-1}增至2.74 mmol·g^{-1}。从表1可知，QAPSF-1到QAPSF-4的IEC_T值从1.30

mmol·g^{-1}增加到2.39 mmol·g^{-1}，QAPSF的IEC_M值从1.21 mmol·g^{-1}增加到2.22 mmol·g^{-1}。从IEC_T值和IEC_M值得知，CMPSF并没有被三甲胺完全胺化，胺化程度约为93%，采用三甲胺对氯甲基化基膜进行后胺化时，由于该过程本质上属于固态膜内的异相季铵化反应，三甲胺向膜内部活性位点的传质受限。同时，随着季铵基团的逐步生成，膜内局部微环境的变化会进一步抑制后续胺化反应[21]。

表1　QAPSF的氯甲基含量与离子交换容量

Table 1　*DCM* and *IEC* for QAPSF

膜	*DCM*/mmol·g^{-1}	IEC_T/mmol·g^{-1}	IEC_M/mmol·g^{-1}
QAPSF-1	1.39	1.30	1.21
QAPSF-2	1.83	1.68	1.56
QAPSF-3	2.25	2.01	1.87
QAPSF-4	2.74	2.39	2.22

注：IEC_T为理论离子交换容量；IEC_M为实际离子交换容量。

2.2　QAPSF的^{1}H-NMR谱图

PSF、CMPSF和QAPSF的^{1}H-NMR如图2所示。为了确定氯甲基化基团是否引入到PSF上，需要通过^{1}H-NMR来确定PSF及CMPSF的结构。其中，δ = 7.0-8.0区间出现的特征信号归属于苯环的质子峰。与PSF相比，CMPSF在δ =4.55出现了一个新的特征峰，这个峰归属于新引入的-CH_2Cl基团，这表明氯甲基基团接枝到了f的位置。当CMPSF被三甲胺功能化改性后，在δ =3.0-3.5处出现新的特征峰，δ = 3.3处的特征峰为DMSO-d_6中的水峰。QAPSF在δ = 4.7处出现了对应于亚甲基质子(f)的特征峰。此外，由于引入了季铵基团，甲基质子(g)峰出现在δ = 3.2处[22]。

2.3　QAPSF的FT-IR谱图

图3是PSF、CMPSF和QAPSF为例的FT-IR谱图。对比三者的FT-IR谱图，三种聚合物主链的苯环骨架伸缩振动峰1409 cm^{-1}、甲基弯曲振动峰1583 cm^{-1}和1487 cm^{-1}、-SO_2-基反对称伸缩振动峰1294 cm^{-1}和C-O-C的反对称伸缩振动峰1244 cm^{-1}基本一致，说明反应过程中聚合物的基本骨架没有发生变化[23]。与PSF相比，CMPSF在761 cm^{-1}处出现了一个新峰，是-CH_2Cl基团中C-Cl的伸缩振动峰，表明发生了氯甲基化反应。QAPSF在976 cm^{-1}处出现了新的C-N伸缩振动峰，表明季铵化反应已顺利进行[24]。QAPSF的核磁和红外共同证明三甲胺基团被成功引入。

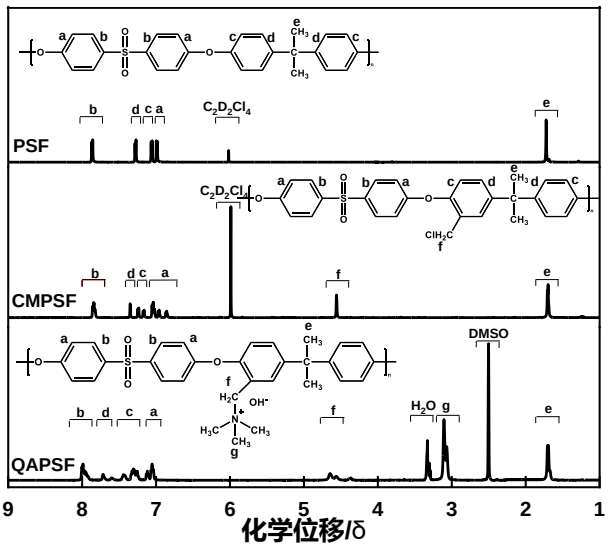


图2　PSF、CMPSF和QAPSF的^{1}H-NMR谱图

Fig.2　^{1}H-NMR spectra of PSF, CMPSF and QAPSF

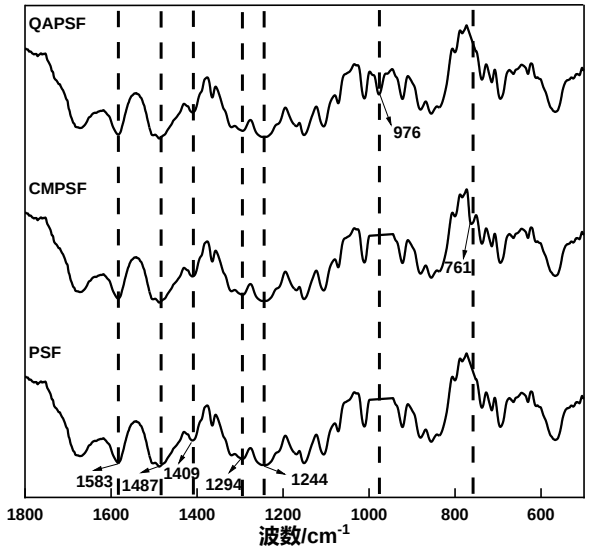


图3　PSF、CMPSF和QAPSF的FT-IR谱图

Fig.3　FT-IR spectra of PSF, CMPSF and QAPSF

2.4　QAPSF的热稳定性

图4为PSF、CMPSF和QAPSF的TGA曲线。PSF热降解失重阶段的5%热分解温度为500 ℃左右，此为聚合物主链的热分解温度，证实其具有极佳的热稳定性[25]。在CMPSF的TGA曲线上有两个分解步骤，第一个步骤是在约300 ℃时，由氯甲基降解引起的，第二个步骤是在460 ℃时聚合物主链的降解。一般认为，第一失重区间的5%热分解温度越高，聚合物的热稳定性越好。通过比较可以发现，氯甲基改性后PSF的热稳定性能明显下降。当对CMPSF进行胺化处理后，QAPSF的5%热分解温度降至约200 ℃[26]，这是由于季铵基团降解所致。

TGA曲线表明，QAPSF的热稳定性比CMPSF进一步降低。

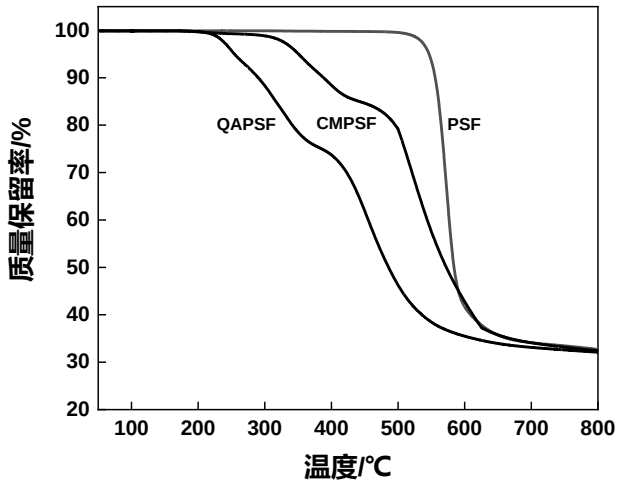


图4 PSF、CMPSF和QAPSF的TGA曲线

Fig.4 TGA curves of PSF, CMPSF and QAPSF

2.5 QAPSF的X射线衍射

采用广角X射线衍射仪对QAPSF的聚集态结构进行了表征，结果如图5所示。所有QAPSF均表现出宽而弥散的衍射峰，表明该系列聚合物均为无定形结构。随着季铵基团含量的增加，QAPSF的广角X射线衍射峰逐渐向低角度方向偏移，QAPSF由19.72°移动至16.38°，说明其对应的d间距逐渐增大，由0.450 nm增加至0.541 nm。聚合物分子链堆积趋于疏松，链间平均距离增大。这种变化主要与季铵基团含量增加所引起的空间位阻效应和静电排斥作用增强有关。随着*IEC*的提高，QAPSF分子链上季铵基团的密度逐渐增大，体积较大的离子侧基在聚合物链上的分布更加密集，从而增强了分子链之间的空间位阻，不利于链段的紧密堆积。同时，季铵基团数量的增加也使分子链间同种电荷之间的静电排斥作用进一步增强，从而削弱了链间相互作用，促使分子链彼此远离，最终导致d间距进一步增大[27]。这会削弱聚合物链间的紧密堆积，并增强QAPSF膜的亲水性，使更多水分子进入聚合物内部，导致自由体积和链间距增加，因此，膜的吸水率随*IEC*增加而提高。然而，较大的链间距会削弱聚合物链间相互作用，从而降低QAPSF膜的机械强度。

2.6 QAPSF的微观结构表征

图6为QAPSF膜的相结构，其中亮区和暗区分别代表疏水和亲水离子团簇。QAPSF膜具有很大的亲水-疏水两层交错结构，可以形成连续的离子传导通道，因此具有很高的离子传导能力。QAPSF膜的相行为随*IEC*的变化而变化。季铵基团是一种亲水基团，当引入分子链时，它增加了分子链的亲水性，使QAPSF膜的相结构更连续，亲水相结构更大。QAPSF-1膜的相分离最明显，这是因为QAPSF-1膜的*IEC*最低，是QAPSF膜中亲水域最小的膜，膜的亲水相离散而孤立。较大的疏水相中包含微小亲水结构，说明离子传导通道变窄，离子传导网络的连通性降低。随着季铵基团的增加，膜的亲水相从离散孤立变为更连续的相结构，这表明离子传导网络的连通性增加，亲水区域形成相互连接的离子传输通道。

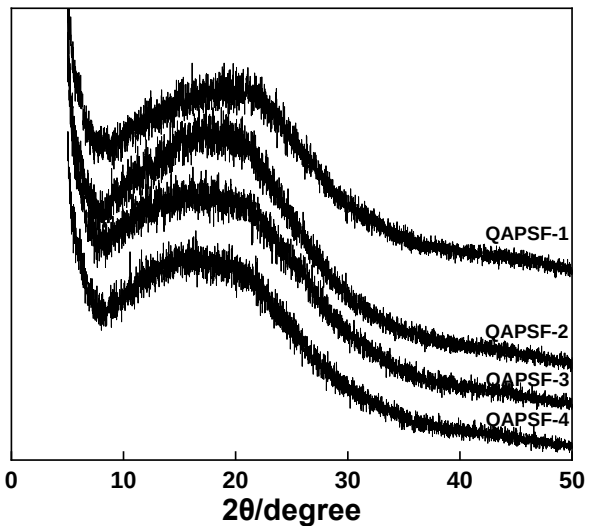


图5 QAPSF的X射线衍射谱图

Fig.5 The X-ray diffraction spectrum of QAPSF

2.7 QAPSF膜的尺寸稳定性及机械性能

从表2中可以看出在20 ℃时，当QAPSF膜的*IEC*从1.21 mmol·g^{-1}增加到2.22 mmol·g^{-1}时，其吸水率从28.3%增加到44.2%，溶胀度从13.1%增加到24.3%。季铵盐基团含量的增加，增强了其水合作用，导致更多水分子被吸附，因此提高QAPSF膜的亲水性[28-29]。此外，对QAPSF膜的机械性能进行测试，结果如表2所示。随着QAPSF膜*IEC*的增加，QAPSF膜的拉伸强度从34.8 MPa下降到27.5 MPa，断裂伸长率从3.4%下降至2.5%。QAPSF膜中的季铵盐基团引起相分离，使膜的微观结构变得粗糙，破坏了QAPSF膜的均匀性，降低了QAPSF膜的拉伸强度。另外由于加入的亲水基团降低了高强度分子链段之间的堆积密度，从而降低了QAPSF膜的机械性能。表2中的吸水率、溶胀度和机械性能进一步验证了图5中XRD所表征的结构特征。

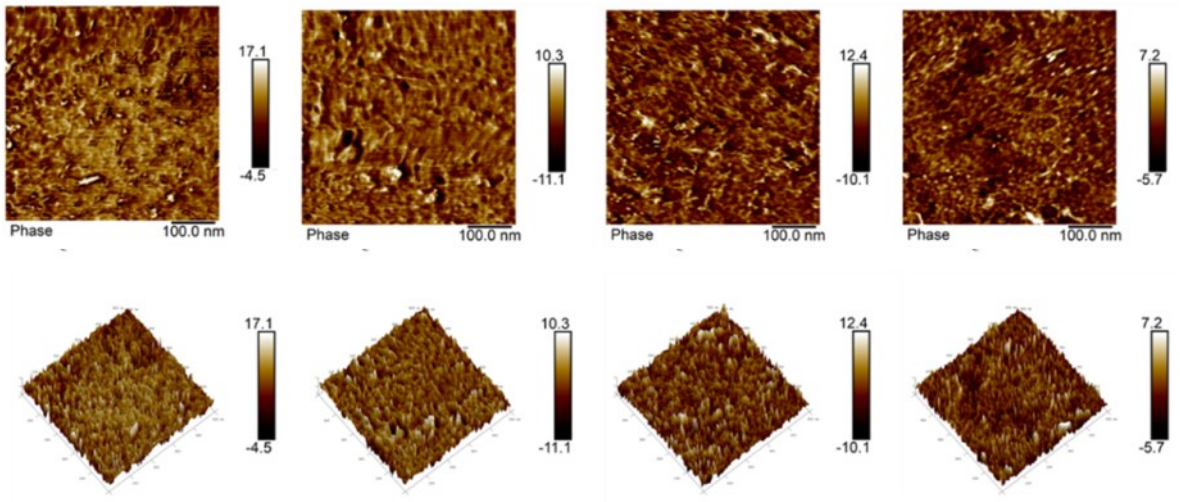


图6　QAPSF膜的表面相结构

Fig.6　The surface-phase morphology of QAPSF membranes

注:(a)QAPSF-1膜AFM图像 (b)QAPSF-2膜AFM图像 (c)QAPSF-3膜AFM图像 (d)QAPSF-4膜AFM图像

表2　QAPSF膜的尺寸稳定性及机械性能

Table 2　Dimensional stability and mechanical properties of QAPSF membranes

膜	IEC_M/ mmol g^{-1}	吸水率/%	溶胀度/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长度/%
QAPSF-1	1.21	28.3	13.1	34.8	3.4
QAPSF-2	1.56	33.6	16.5	32.1	3.1
QAPSF-3	1.87	37.8	20.5	29.6	2.7
QAPSF-4	2.22	44.2	24.3	27.5	2.5

2.8　QAPSF膜的离子传导率

图7展示了温度对QAPSF膜氢氧根离子电导率的影响。随着测试温度由20 ℃升高至80 ℃,所有QAPSF膜的氢氧根离子电导率均呈持续上升趋势,这与碱性阴离子交换膜的典型传导规律一致[30]。温度升高能够增强聚合物链段运动,提高OH^-迁移速率,同时促进膜内水化作用,使亲水离子传输通道更加连续,从而降低离子迁移阻力,提高膜的氢氧根离子电导率。同时,当温度高于50 ℃时,电导率增长幅度进一步增大,这主要归因于膜的吸水率和溶胀率明显增加,更多自由水进入膜内,增强了水化离子簇之间的连通性,进一步促进了OH^-的传输。随着*IEC*的提高,膜内固定电荷密度提高,形成更加连续的亲水离子通道,QAPSF膜的离子电导率逐渐增加,其中QAPSF-4表现出最高的电导率。当温度由20 ℃升高至80 ℃时,其电导率由33.8 mS·cm^{-1}提高至88.7 mS·cm^{-1}。相比之下,QAPSF-1由于*IEC*和吸水率较低,20 ℃和80 ℃时分别为20.1 mS·cm^{-1}和51.8 mS·cm^{-1},但仍高于燃料电池对离子传导率的最低要求(10 mS·cm^{-1}),表明所制备的QAPSF膜具有良好的氢氧根离子传导能力。

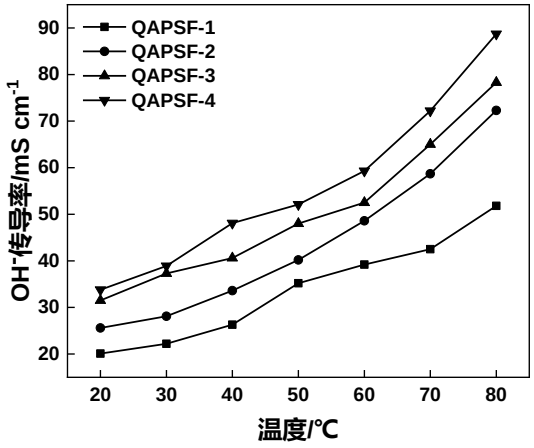


图7　温度对QAPSF膜离子传导率的影响

Fig.7　Effect of temperature on ionic conductivity of QAPSF membranes

2.9　QAPSF膜的耐碱稳定性

由于AEMFCs长期工作于强碱环境中,AEMs的化学稳定性直接影响其使用寿命和电池性能[31]。其中,季铵阳离子基团的稳定性决定膜的离子传导能力,而聚合物主链的稳定性则关系到膜的力学性能和结构完整性。因此,为评价QAPSF膜的耐碱稳定性,将OH^-型膜浸泡于1 mol·L^{-1} NaOH溶液中,在80 ℃条件下持续处理800 h,并每72 h更换一次新鲜NaOH溶液,同时定期测定膜的氢氧根离子电导率。如图8所示,在80 ℃、1 mol·L^{-1} NaOH溶液中浸泡240 h后,QAPSF-4膜的离子电导率基本保持稳

定。即使浸泡800 h后，QAPSF-4膜仍保持初始电导率的86.9%以上，表明其具有良好的耐碱稳定性，从而保持较高的氢氧根离子传导能力。

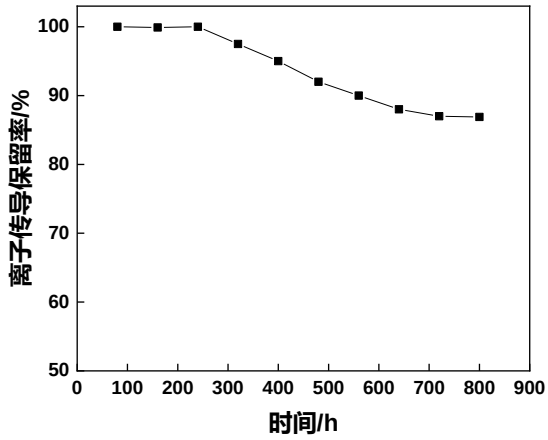


图8 阴离子交换膜传导率保留率随时间的变化关系

Fig.8 Relationship between conductivity retention rate of AEM with time

2.10 QAPSF膜的单电池性能

如图9所示，在燃料电池性能测试中，将电池工作温度设置为60、70和80 ℃时，QAPSF-4膜组装的单电池均表现出优异的输出性能，且峰值功率密度随温度升高而逐渐增加。在60 ℃时，峰值功率密度为144 mW·cm^{-2}；在70 ℃时提高至186 mW·cm^{-2}；当温度升至80 ℃时，峰值功率密度进一步提升至约205 mW·cm^{-2}。这种性能提升主要归因于温度升高能够显著增强阴离子交换膜的氢氧根离子电导率，加快电荷传输速率，同时促进电极反应动力学过程的进行。此外，较高温度有利于增强膜内水化作用，降低离子迁移阻力并改善膜/电极界面传质条件，从而整体提升电池的输出功率。从表3中可以看出，相较于具有羰基侧基的季铵型聚砜阴离子交换（PSf-DPC-TA）[32]、侧链的交联型聚砜阴离子交换膜（CPSF-CN）[33]和季铵型聚芳醚酮阴离子交换膜（TMA-PAEK）[34]，QAPSF膜具有更高的电导率、耐碱时间和燃料电池功率密度。

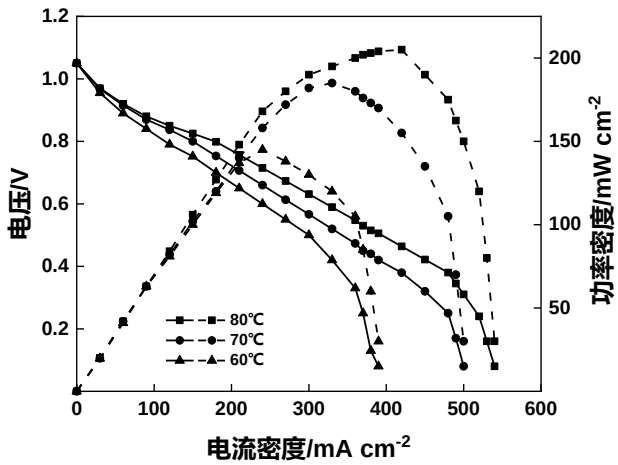


图9 QAPSF-4膜在60、70和80 ℃的AEMFCs性能测试

Fig.9 Performance tests of QAPSF-4 membrane at 60, 70 and 80 ℃ for AEMFCs

表3 QAPSF膜与其它季铵型聚砜/聚芳醚类阴离子交换膜的性能对比

Table 3 Performance comparison of QAPSF membranes with other quaternized polysulfone/polyether anion exchange membranes

膜	IEC_M/mmol·g^{-1}	电导率/mS·cm^{-1}	耐碱时间/h	功率密度/ mW·cm^{-2}	Ref.
QAPSF-4	2.22	88.7	800	205	This work
PSf-DPC-TA	3.89	48.3	240	204	32
CPS-HN-3	1.56	84.3	600	---	33
TMA-PAEK	1.14	83.7	576	151	34

3 结 论

通过对PSF进行氯甲基化反应，得到氯甲基含量可控的CMPSF，以三甲胺为季铵化试剂，制备了具有不同*IEC*的QAPSF膜，并对QAPSF膜的结构进行了表征，考察QAPSF膜的物化性能并对其电化学性能进行评价。此外，还测试了不同温度下QAPSF膜的单电池性能。

（1）考察了反应体系中氯甲基化时间对*DCM*的影响，通过调节反应时间来调控CMPPES的*DCM*，在得到CMPPES基膜后，以三甲胺为季铵化试剂，制备了*IEC*介于1.21-2.22 mmol·g^{-1}之间的QAPSF膜。^{1}H-NMR和FT-IR分析表明成功引入季铵基团。

（2）随着*IEC*的提高，膜的吸水率和溶胀度逐渐提高，机械性能由（34.8 MPa，3.4%）逐渐降低到（27.5 MPa，2.5%）。

（3）随着测试温度由20 ℃升高至80 ℃，所有QAPSF膜的氢氧根离子电导率均呈持续上升趋势，

其中QAPSF-4在80 ℃时，电导率达88.7 mS·cm^{-1}。并在强碱中浸泡800 h后，仍保持86.9%以上的初始电导率。

(4)在燃料电池性能测试中，峰值功率密度随温度升高而逐渐增加。当温度升至80 ℃时，峰值功率密度达205 mW·cm^{-2}，表明其在(AEMFCs)领域具有良好的应用潜力。

符号说明

A——膜的横截面积，cm^2

DCM——氯甲基含量，mmol·g^{-1}

IEC——离子交换容量，mmol·g^{-1}

IEC_M——实际离子交换容量，mmol·g^{-1}

IEC_T——理论离子交换容量，mmol·g^{-1}

L——两铂电极之间的距离，cm

R——膜的阻抗值，Ω

σ——传导率，mS·cm^{-1}

δ——核磁共振谱中的化学位移，ppm

参考文献

[1] Zeng W B, Guan B, Zhuang Z Q, et al. Comprehensive review on the advances and comparisons of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) and anion exchange membrane fuel cells (AFCs): From fundamental principles to key component technologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **102**: 222-246.

[2] Ge C, Li Z J, Li J, et al. Implanting atomically dispersed Fe atoms with dense active sites into carbon nanospheres for efficient oxygen reduction electrocatalysis in anion exchange membrane fuel cells[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13** (24): 8999-9008.

[3] Ren J T, Chen L, Wang H Y, et al. Hydrogen oxidation electrocatalysts for anion-exchange membrane fuel cells: activity descriptors, stability regulation, and perspectives[J]. Energy & Environmental Science, 2024, **17**(12): 3960-4009.

[4] Yang L, Ye W S. Landscape design of garden plants based on green and low-carbon energy under the background of big data[J]. Energy Reports, 2022, **8**: 13399-13408.

[5] Guo L J, Tan W Y. Analyzing the synergistic influence of green credit and green technology innovation in driving the Low-Carbon transition of the energy consumption structure[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2024, **63**: 103633.

[6] Sun X W, Cao D F, Liu M, et al. Poly(norbornane-co-aryl piperidinium) membranes and ionomers for anion exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2025, **717**: 123639.

[7] Ramaswamy N, Mukerjee S. Alkaline anion-exchange membrane fuel cells: challenges in electrocatalysis and interfacial charge transfer[J]. Chemical Reviews, 2019, **119**(23): 11945-11979.

[8] 付凤艳, 邢广恩. 碱性燃料电池用阴离子交换膜的研究进展[J]. 化工学报, 2021, **72**(S1): 42-52.
F F Y, X Guang′en. Progress of polymer-based anion exchange membrane for alkaline fuel cell application[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(S1): 42-52.

[9] Teppor P, Jäger R, Koppel M, et al. Unlocking the porosity of Fe - N - C catalysts using hydroxyapatite as a hard template en route to eco-friendly high-performance AEMFCs[J]. Journal of Power Sources, 2024, **591**: 233816.

[10] Hren M, Božič M, Fakin D, et al. Alkaline membrane fuel cells: Anion exchange membranes and fuels[J]. Sustainable Energy and Fuels, 2021, **5**(3): 604-637.

[11] Riemer M, Duval-Dachary S, Bachmann T M. Environmental implications of reducing the platinum group metal loading in fuel cells and electrolysers: Anion exchange membrane versus proton exchange membrane cells[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023, **56**: 103086.

[12] Gi M S, Lee K A, Lee D H, et al. Dual-layer porous-transport layer design for high-performance anion-exchange membrane unitized regenerative fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2026, **682**: 240339.

[13] Rana M M, Rajkumar P, Kang B S, et al. Optimizing membrane pretreatment for improved performance of anion exchange membrane-unitized regenerative fuel cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2024, **54**(1): 53-63.

[14] Jeevitha A, Arunkumar I, Asaithambi A, et al. Poly(biphenyl piperidinium)/Poly(vinyl alcohol) -Based Blended Anion Exchange Membrane for Fuel Cell Application[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, **7**(13): 8547-8557.

[15] Liu J, Gao L, Chen W T, et al. High-performance and scalable poly(terphenyl-furan piperidinium) membrane for anion exchange membrane fuel cell with 2 W cm^{-2} of peak power density[J]. Journal of Membrane Science, 2024, **692**: 122260.

[16] 肖庆扬, 周媛媛, 赵莹莹, 等. 梳状聚芳醚基阴离子交换膜的制备与性能研究[J]. 能源研究与利用, 2024(6): 9-14.
Xiao Q Y, Zhou Y Y, Zhao Y Y, et al. Preparation and properties of comb-like polyarylether-based anion exchange membrane[J]. Energy Research & Utilization, 2024(6): 9-14.

[17] 王开珍, 王书浩, 李韵浩, 等. 原位合成法制备高通量聚砜超滤膜及其性能研究[J]. 化工学报, 2021, **72**(3): 1712-1721.
Wang K Z, Wang S H, Li Y H, et al. Preparation and performance of high-flux polysulfone ultrafiltration membrane by *in-situ* synthesis[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(3): 1712-1721.

[18] Raval H D, Gohel S, Magiya U. Chitosan-zinc oxide supramolecular assembly over Polysulfone ultrafiltration membrane for antifungal membrane surface formation[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2025, **177**: 114351.

[19] Rawal A, Hazarika T, Kakati B, et al. Low-temperature DC argon plasma treatment of polysulfone membranes to enhance antifouling properties in oil-water emulsion separation[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, **64**: 106406.

[20] Wang Z Q, Zhang S H, Liu Q, et al. Preparation and characterization of the side-chain quaternized poly(phthalazinone ether ketone)s with phenyl groups for vanadium redox flow battery [J]. Journal of Membrane Science, 2021, **633**: 119416.

[21] Lu W T, Shao Z G, Zhang G, et al. Preparation of anion exchange membranes by an efficient chloromethylation method and homogeneous quaternization/crosslinking strategy[J]. Solid State Ionics, 2013, **245-246**: 8-18.

[22] Kumar S, Bhushan M, Shahi V K. Cross-linked amphoteric

membrane: Sulphonated poly(ether ether ketone) grafted with 2, 4, 6-tris(dimethylaminomethyl)phenol using functionalized side chain spacers for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2020, **448**: 227358.

[23] Song W, Guo M, Tang Y Y, et al. ZrO_2 nanofibers/sulfonated polysulfone-polysulfone composite membrane: Achieving efficient alkaline water electrolysis through multivariable synergistic regulation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, **735**: 124582.

[24] Yang K, Ni H Z, Du X M, et al. Improvement the hydroxide conductivity and alkaline stability simultaneously of anion exchange membranes by changing quaternary ammonium and imidazole contents[J]. International Journal of Energy Research, 2021, **45**(9): 13668-13680.

[25] Zhang Y X, Zheng L Y, 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.

[26] Sun F C, Liu Q, Li Z J, et al. Advanced anion exchange membrane for electrodialysis application based on quaternized poly (phthalazinone ether sulfone)[J]. Desalination, 2025, **613**: 119071.

[27] Yuan Y J, Zhang T Y, Wang Z. Preparation of an anion exchange membrane by pyridine-functionalized polyether ether ketone to improve alkali resistance stability for an alkali fuel cell[J]. Energy & Fuels, 2021, **35**(4): 3360-3367.

[28] Lee T K, Park J H, Im K S, et al. Enhanced durability of carbazole-based anion exchange membranes *via* crosslinking and pore filling: Fabrication and evaluation of anion exchange membrane water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **176**: 151441.

[29] Sun D, Gu B X, Huo H Q, et al. Polyamide modified anion exchange membrane by interfacial polymerization for nitrate and phosphate salt separation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, **717**: 123640.

[30] Dario R. D, Rasin I G, Brandon S. Predicting performance stability of anion exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2019, **420**: 118-123.

[31] Pang Y, Li Q J, Liu B H, et al. Bis-cationic crosslinked anion exchange membranes based on carbazole-containing polyaromatics with excellent ionic conductivity for alkaline water electrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **499**: 156473.

[32] 陈嘉佳. 聚砜基高耐碱性阴离子交换膜[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
Chen J J. Alkaline stability anion exchange membrane based on polysulfone[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.

[33] 乔宗文, 陈涛. 燃料电池交联型聚砜阴离子交换膜的性能研究[J]. 现代化工, 2022, **42**(7): 171-175.
Qiao Z W, Chen T. Study on properties of crosslinked polysulfone anion exchange membrane for fuel cell[J]. Modern Chemical Industry, 2022, **42**(7): 171-175.

[34] 刘嘉霏. 侧链型聚芳醚酮阴离子交换膜的制备与性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
Liu J F. Preparation and properties of side-chain-type poly (aryl ether ketone) anion exchange membrane[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.