侧链含多季铵基团聚芳醚酮阴离子交换膜的制备与性能

赵成吉¹, 卜凡哲^{1,2}, 那辉^{1*}

1. 吉林大学化学学院, 长春 130012;

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022

* 联系人, E-mail: huina@jlu.edu.cn

2018-07-18 收稿, 2018-08-22 修回, 2018-08-28 接受, 2018-09-11 网络版发表

国家自然科学基金(21474036)资助

摘要 成功合成了一个同时带有季铵基团和烷基溴的小分子(1-溴-6-(三甲基铵)己基溴化物), 通过季铵化反应, 将其接枝在三乙烯二胺季铵化的聚芳醚酮上, 制备了带有柔性侧链且侧链上含有多季铵基团的聚芳醚酮(TQPAEK). 利用溶液流延的方法, 并经碱化处理制备得到OH⁻型阴离子交换膜. 通过改变起始聚合物的溴代度, 可有效调控阴离子交换膜的离子交换容量, 其范围在1.75~2.57 meq/g. 膜的溶胀度、吸水率与离子传导率均随着离子交换容量的增加而增大. 该阴离子交换膜具有良好的热稳定性和机械性能, 特别是柔性侧链的引入, 显著地提高了聚合物膜的柔韧性, 其断裂伸长率最高可达103.2%, 拉伸强度仍在28 MPa以上. 引入多季铵化柔性侧链, 有利于高局部离子基团的富集程度, 在膜内形成了明显的相分离结构. 80℃下最高离子电导率可达74.35 mS/cm. 这些结果表明多季铵化聚芳醚酮阴离子交换膜有望应用于燃料电池.

关键词 阴离子交换膜, 侧链, 多季铵化, 燃料电池, 离子传导率

阴离子交换膜(AEM)作为碱性燃料电池发生电化学反应的固态聚合物电解质, 应具备优异的离子传导性、良好的机械性能、突出的化学稳定性以及较低的气体渗透率^[1,2]. 因此, 寻求具有优良的导电性能兼具高的化学与机械稳定性的阴离子交换膜日益成为国内外科学家关注的热点. 选用高耐热性和机械、化学稳定性的芳香族离聚物作为阴离子交换膜的骨架材料是这些研究中的重点. 以季铵盐为代表的阳离子基团以共价键的形式接枝到芳香族聚合物主链上, 成为聚合物主链结合氢氧根等阴离子的位点. 于是, 一系列季铵化的聚醚砜、聚芳醚酮、聚苯并咪唑和聚苯醚等被相继开发出来, 近年来已有大量报道^[3~8]. 但综合来看, 由于作为传导介质的OH⁻的离子淌度明显低于质子, 阴离子交换膜的传导率不高, 一般为10⁻³~10⁻² S/cm. 为了提高传导率, 势必需要

在聚合物主链上接枝更多的离子基团, 提高离子交换容量(IEC), 以获得高的离子浓度. 但是, 随着离子化程度的提高, 膜的亲水性增强, 含水量和溶胀率大幅度增加, 以至膜丧失了力学强度, 甚至会在高温下溶解于水中, 无法组装成三合一膜电极使用. 这种膜的离子传导性能与膜的力学强度相互制约、难以兼得的问题成为了芳香族离聚物型阴离子交换膜研发所面临的最大挑战.

通过对AEM分子结构进行有效调控, 促进增加膜内亲疏水相分离程度, 是提高其离子传导率的有效手段之一^[9~13]. 促进膜的亲疏水相分离的方法主要有几种, 如引入疏水含氟主链、制备嵌段或梳型聚合物等. 这些方法都可以有效地促使离子基团聚集, 形成更大的离子簇或离子传输通道, 但是制备过程相对复杂. 一种相对简单的方法是将若干聚合物侧链

引用格式: 赵成吉, 卜凡哲, 那辉. 侧链含多季铵基团聚芳醚酮阴离子交换膜的制备与性能. 科学通报, 2019, 64: 172~179

Zhao C J, Bu F Z, Na H. Preparation and properties of anion exchange membranes based on multiple quaternary ammonium groups (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 172~179, doi: 10.1360/N972018-00716

功能化使其含有多个离子传导基团,提高局部离子基团的富集程度,从而在保持较低吸水溶胀率的前提下,有效地提高膜的传导率^[14-16]。

本文设计合成了一端为烷基溴、另一端为三甲胺季铵盐的小分子化合物1-溴-6-(三甲基铵)基溴化物(BTAH)。利用季铵化反应,将其接枝在三乙烯二胺(DABCO)季铵化的聚芳醚酮(MQPAEK)上,获得了侧链含有3个季铵基团的聚芳醚酮(TQPAEK),实现了引入柔性长侧链和侧链多官能化的目标。

1 实验

(i) BTAH的合成。用移液管向烧瓶中加入20 mL 1,6-二溴己烷,再加入200 mL四氢呋喃充分混合。将体系升温至40℃,用恒压滴液漏斗逐滴加入10 mL三甲胺甲醇溶液,持续反应24 h。将烧瓶内全部液体倒入400 mL乙醚中,静置有白色固体析出,过滤即得到BTAH的粗产物。将粗产物用丙酮重结晶2次,最终得到白色针状晶体,产率约为63%。

(ii) MQPAEK的合成。在100 mL三口瓶中加入过量的DABCO,使其在*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中充分溶解。将溴代度分别为0.81, 1.02, 1.25, 1.50的溴甲基化聚芳醚酮(BrPAEK)的NMP溶液逐滴地加入到三口瓶中,升温到40℃并继续反应12 h。然后将所得到的溶液倒入丙酮中,使聚合物析出,过滤收集析出的聚合物并用乙醇洗涤数次后,放入烘箱中烘干,所制得的产物即为MQPAEK。

(iii) TQPAEK的合成及AEM的制备。将2 g MQPAEK溶解在20 mL二甲基亚砜(DMSO)中,然后将10 mL BTAH的DMSO溶液(含1.5 g BTAH)加入反应体系中,室温搅拌12 h后升温至40℃反应12 h。随后将聚合物溶液出料于丙酮中,过滤析出的浅黄色固体,用乙醇洗涤析出物若干次后放入烘箱烘干,所制得的产物即为TQPAEK。取1 g TQPAEK在10 mL DMSO中溶解,将聚合物溶液倾倒在10 cm×10 cm水平光滑玻璃板上,并放入6℃烘箱中烘干12 h,再在80℃烘箱中烘干12 h完全除去溶剂。将所制备聚合物膜浸泡于1 mol/L NaOH溶液中48 h,使聚合物中的平衡离子Br⁻被完全置换为OH⁻。合成过程如图1所示。

(iv) 表征。用Bruker Avance 510型500 MHz核磁共振仪对BTAH和TQPAEK的化学结构进行表征;热失重分析(TGA)采用PerkinElmer Pyris 1 TGA型热重分析仪,测试前将样品放入100℃真空烘箱真空干

燥除去水分和溶剂,测试的温度范围为100~700℃,升温速率为10℃/min,测试气氛选用氮气,流量为50 mL/min;采用岛津AG-1 1kN万能电子拉力机测试所制备AEMs的机械性能,拉伸速率为2 mm/min,测试10次,取平均值;利用使用Aligent公司的SPM 5100型原子力显微镜(AFM)表征膜的微观形貌,测试采用tapping模式。

吸水率(WU)和溶胀率(SR)测试方法如下:将干燥后的膜样品浸泡于不同温度的去离子水中24 h使膜充分吸水至饱和,测量膜泡水前后的质量和长度,分别记为 W_{dry} , W_{wet} 和 L_{dry} , L_{wet} 。计算方法见下式:

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$SR = \frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100\%. \quad (2)$$

IEC通过反滴定法测到,具体如下:将干燥后的膜样品浸泡于30 mL的盐酸标准溶液中,封口放置2 d,使用标定过的氢氧化钠溶液滴定剩余的盐酸溶液,用酚酞作为指示剂,记录消耗的氢氧化钠的体积。具体计算方法见式(3):

$$IEC = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl} - C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W_{dry}}, \quad (3)$$

其中, C_{HCl} , V_{HCl} 分别代表盐酸标准溶液的浓度与体积, C_{NaOH} , V_{NaOH} 分别代表氢氧化钠标准溶液的浓度与体积。

氢氧根离子传导率通过Princeton Applied Research 2273电化学工作站采用四电极法交流阻抗法测得,测试频率为0.1 Hz~100 kHz,温度范围为30~80℃,计算方法如下:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}, \quad (4)$$

其中, σ 为离子传导率, L 为电极间距离, R 为阻抗, S 为膜样品的截面积。

AEM的耐碱稳定性测试是将膜浸泡于60℃, 1 mol/L氢氧化钠溶液中,每隔一定时间测量其在80℃下的离子传导率的变化得到。

2 结果与讨论

2.1 BTAH与TQPAEK的合成与表征

图2(A)为BTAH的核磁氢谱。目标产物中三甲胺季铵盐中甲基氢的特征峰出现在 δ 3.07处,烷基链中

图1 TQPAEK的合成
Figure 1 The synthesis of TQPAEK

6个亚甲基上H的特征峰分别出现在 δ 3.55(Ha), 3.30(Ha'), 1.8 (Hb), 1.69(Hb'), 1.45(Hc)和1.30(Hc')处。这些亚甲基峰的面积相等,证明产物中已不含双季铵化副产物,只有单季铵化小分子化合物

BTAH.

利用BTAH中的烷基溴与单季铵化MQPAEK中的三级胺发生季铵化反应,将BTAH引入到聚合物的侧链上,制备出侧链含有3个季铵基团的TQPAEK.

图2 BTAH(A)和TQPAEK(B)的核磁氢谱
Figure 2 ^1H NMR spectrum of BTAH (A) and TQPAEK (B)

其核磁谱图如图2(B)所示. 在 δ 1.35(H_{12} , H_{13})和1.73 (H_{11} , H_{14})处出现了归属于聚合物烷基侧链上H的特征峰; 三甲铵基团中甲基H(H_{16})的特征峰出现在 δ 3.09处, 与小分子化合物BTAH一致. DABCO中 H_8 , H_9 的特征峰出现在 δ 3.95左右, 苄基位 H_7 的特征峰出现在 δ 4.43处. 通过对比各个特征峰位的积分面积, 确定小分子BTAH的接枝率约为70%. 通过选择不同溴代度的MQPAEK, 制备了一系列的三季铵化聚芳醚酮TQPAEK-X, X代表了初始聚合物的溴代度^[17]. 利用乌氏黏度计测定了TQPAEK的比浓黏度, 均在0.79 dL/g以上, 说明均有较高的分子量, 保证了较好的成膜性.

2.2 热性能和机械性能

图3是所制备的TQPAEK系列膜在氮气氛围下的TGA曲线图. 4种TQPAEK聚合物膜在260℃左右开始出现明显的质量损失, 说明此温度下聚合物的侧链开始出现热降解. 在400℃之前4条曲线的差别不大, 但是在第1个热失重平台结束后的剩余质量不同, 侧链占聚合物比例越高的聚合物剩余质量越低, 这也佐证了这一部分失重是由侧链热分解引起的. 第2个热失重平台约从470℃开始至600℃结束, 这个阶段对应聚合主链的分解, 所有TQPAEK聚合物的5%热分解温度均在300℃以上, 说明其可以应用在碱性阴离子交换膜燃料电池中.

利用万能试验机对TQPAEK系列膜进行拉伸测试, 测试结果如表1所示. 膜的拉伸强度为28~35 MPa, 拉伸模量为341~539 MPa, 断裂伸长率为78.3%~

图3 TQPAEK的热失重曲线
Figure 3 TG curves of TQPAEK membranes

表1 TQPAEK膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率

Table 1 Tensile strength, Young's modules and elongation at break of TQPAEK

膜	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 (MPa)	断裂伸长率 (%)
TQPAEK-0.81	35±3	539±14	78.3±8.6
TQPAEK-1.02	33±1	464±38	79.3±7.0
TQPAEK-1.25	30±2	356±40	93.1±10.8
TQPAEK-1.50	28±2	341±41	103.2±15.2

103.2%. 随着聚合物中柔性侧链含量的增加, 膜的断裂伸长率呈现增加的趋势, 拉伸强度呈现下降的趋势. 这是因为聚合物主链为刚性结构, 强度大, 而侧链为烷基柔性结构, 柔性大. 随着侧链含量的增加, TQPAEK-1.50的断裂伸长率高达103.2%, 具有良好的韧性. 其拉伸强度虽有下降, 但也达到了28

MPa, 满足组装膜电极对膜的强度要求(>10 MPa).

2.3 离子交换容量, 吸水率和溶胀度率

表2列出了TQPAEK膜的IEC, 吸水率和溶胀度. 随着侧链含量的增加, 离子基团含量也相应增加, 膜的IEC也逐渐增加. TQPAEK膜的离子交换容量可以很简单地通过改变起始聚合物的溴代度来调控, 其实测值范围在1.75~2.57 meq/g, 与理论值相近. 随着IEC的增加, 膜的亲水性逐渐增加, TQPAEK膜在30℃的吸水率由31.13%增加到50.9%, 在30℃的溶胀率由11.30%增加至24.50%. 另外, 随着温度的升高, 膜的吸水率和溶胀率也呈现增大的趋势. 例如, TQPAEK-1.25膜的吸水率由30℃的45.55%增加至80℃的76.63%, 溶胀率由30℃的19.33%增加至80℃的42.23%.

2.4 离子传导率

TQPAEK的氢氧根离子传导率如图4所示. 随着温度升高, 4种TQPAEK膜的离子传导率均相应升高. TQPAEK-1.50在30℃的离子传导率为39.96 mS/cm, 在80℃下的离子传导率增加至74.35 mS/cm. 这是因为随着温度升高, 离子的迁移运动速率增加, 离子传导率相应增加. 在相同温度下, 膜的离子传导率随膜的IEC的增加而增大. 例如, 30℃下IEC最低的TQPAEK-0.81膜的离子传导率为25.64 mS/cm, 而IEC最高的TQPAEK-1.50膜的离子传导率达到39.96 mS/cm. 这是因为随着IEC值的增加, 聚合物内离子基团浓度增加, 易聚集形成连续的离子传输通道, 提高离子的传输效率, 从而增加离子传导率.

为了证明这一点, 采用AFM对TQPAEK-1.25和TQPAEK-1.50的微观形貌进行了表征. 如图5所示, 颜色较暗的区域代表聚合物的“软”结构, 对应亲水的多季铵化侧链; 颜色较亮的区域代表聚合物的

“硬”结构, 对应聚合物的刚性主链. 随着IEC值的增加, 聚合物的明暗区域区分得越来越明显, 即出现了明显的亲-疏水相分离结构. 并且暗区域之间的联系越来越紧密, 说明聚合物的亲水相形成更明显的聚集, 亲水相的聚集使离子传输通道尺寸更大, 离子传输受到的阻碍更少, 因而离子传导率得到了提高^[18]. 从分子设计角度, 在制备离子型聚合物时, 将柔性侧链引入聚合物并且提高局部离子基团的富集程度, 可以在膜材料中形成明显的相分离结构, 有效地提高AEM的离子传导率.

2.5 耐碱性

TQPAEK膜浸泡在60℃, 1 mol/L氢氧化钠溶液中, 每隔一段时间记录其离子传导率的变化情况, 如图6所示. 其离子传导率的下降对应于膜内离子基团或聚合物主链在高温强碱性条件下的降解. 随着在碱液中浸泡时间的增加, 在最开始的一段时间, 膜的离子传导率下降较快, 降解速率快. 但在96 h以后, 膜的离子传导率基本保持恒定. TQPAEK-1.50膜在碱液处理96 h后的离子传导率由最初的74.35 mS/cm降低至41.21 mS/cm, 离子传导率损失率为44.57%. 浸泡96~120 h后, 离子传导率仍保持39.27 mS/cm, 仅损失4.7%. 需要指出的是, 柔性侧链的引入是通过DABCO季铵化聚芳醚酮的进一步反应得到的. 但据文献[19]报道, 聚合物苣基位的DABCO在高温碱性条件下易受OH⁻的亲核进攻而失去电荷, 并不稳定. 从本文的研究结果也证实了这一点. 在今后的研究中, 我们将寻求更加稳定的连接基团以引入多季铵化侧链, 在提高离子传导率的同时, 提高所制得阴离子交换膜的耐碱稳定性.

3 总结

本文成功合成了一个同时带有季铵基团和烷基

表2 TQPAEK膜的离子交换容量、吸水率与溶胀率

Table 2 Ion exchange capacity, water uptake and swelling ratio of TQPAEK membrane

膜	IEC(meq/g)		WU(%)		SR(%)	
	理论值 ^{a)}	实验值 ^{b)}	30℃	80℃	30℃	80℃
TQPAEK-0.81	1.83	1.75±0.09	31.13±1.60	44.10±2.21	11.30±0.80	20.83±1.04
TQPAEK-1.02	2.15	2.05±0.10	33.84±1.69	55.38±2.78	14.33±0.92	31.86±1.74
TQPAEK-1.25	2.42	2.33±0.12	45.55±2.73	76.63±4.61	19.33±1.16	42.23±2.52
TQPAEK-1.50	2.66	2.57±0.13	50.91±3.03	110.63±7.78	24.50±1.37	58.23±3.45

a) IEC理论值由核磁氢谱计算得到; b) IEC实验值由酸碱滴定方法确定

图4 TQPAEK膜的离子传导率随温度变化曲线

Figure 4 The hydroxide conductivity of TQPAEK as a function of temperature

图6 TQPAEK的离子传导率随泡碱时间变化曲线

Figure 6 The change of ionic conductivity of TQPAEK after treatment in 1 mol/L NaOH with immersing time

图5 TQPAEK-1.25(a)和TQPAEK-1.50(b)的原子力显微镜相图

Figure 5 The phase images of atomic force microscope of TQPAEK-1.25 (a) and TQPAEK-1.50 (b)

溴的小分子BTAH, 并通过季铵化反应制备了带有柔性侧链且侧链上含有3个季铵基团的聚芳醚酮

(TQPAEK). 该系列聚合物具有较高的分子量、良好的热和机械稳定性. 柔性侧链的引入显著地提高了聚合物膜的断裂伸长率. 其中, TQPAEK-1.50的断裂伸长率为103.2%. TQPAEK膜的离子交换容量可以很简单地通过改变起始聚合物的溴代度来调控, 其范围在1.75~2.57 meq/g. AFM结果证明, 将柔性侧链引入聚合物并且提高局部离子基团的富集程度, 在膜内形成了明显的相分离结构. 膜的离子传导率随其IEC的增加而增大, 其中TQPAEK-1.50膜的离子传导率在30℃时为39.96 mS/cm, 在80℃时为74.35 mS/cm. 由此可见, 多季铵化柔性侧链的引入提高了阴离子交换膜的柔韧性、离子交换容量和离子传导率.

参考文献

- Varcoe J R, Atanasov P, Dekel D R, et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3135–3191
- Hickner M A, Herring A M, Coughlin E B. Anion exchange membranes: Current status and moving forward. *J Polym Sci Polym Phys*, 2013, 51: 1727–1735
- Tanaka M, Fukasawa K, Nishino E, et al. Anion conductive block poly(arylene ether)s: Synthesis, properties, and application in alkaline fuel cells. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10646–10654
- Lee K H, Cho D H, Kim Y M, et al. Highly conductive and durable poly(arylene ether sulfone) anion exchange membrane with end-group cross-linking. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 275–285
- Kim Y, Moh L C H, Swager T M. Anion exchange membranes: Enhancement by addition of unfunctionalized triptycene poly(ether sulfone)s. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 42409–42414
- Wright A G, Fan J, Britton B, et al. Hexamethyl-*p*-terphenyl poly(benzimidazolium): A universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2130–2142
- Hibbs M R, Fujimoto C H, Cornelius C J. Synthesis and characterization of poly(phenylene)-based anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *Macromolecules*, 2009, 42: 8316–8321
- Li N, Leng Y, Hickner M A, et al. Highly stable, anion conductive, comb-shaped copolymers for alkaline fuel cells. *J Am Chem Soc*,

- 2013, 135: 10124–10133
- 9 Yang Z, Zhou J, Wang S, et al. A strategy to construct alkali-stable anion exchange membranes bearing ammonium groups via flexible spacers. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 15015–15019
- 10 Shukula G, Shahi V K. Poly(arylene ether ketone) copolymer grafted with amine groups containing long alkyl chain by chloroacetylation for improved alkaline stability and conductivity of anion exchange membrane. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 1175–1182
- 11 Dang H S, Jannasch P. Exploring different cationic alkyl side chain designs for enhanced alkaline stability and hydroxide ion conductivity of anion-exchange membranes. *Macromolecules*, 2015, 48: 5742–5751
- 12 Dang H S, Weiber E A, Jannasch P. Poly(phenylene oxide) functionalized with quaternary ammonium groups via flexible alkyl spacers for high-performance anion exchange membranes. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5280–5284
- 13 Zhao Z, Wang J, Li S, et al. Synthesis of multi-block poly(arylene ether sulfone) copolymer membrane with pendant quaternary ammonium groups for alkaline fuel cell. *J Power Sources*, 2011, 196: 4445–4450
- 14 Liu L, Huang G, Kohl P A. Anion conducting multiblock copolymers with multiple head-groups. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 9000–9008
- 15 Zhu L, Pan J, Wang Y, et al. Multication side chain anion exchange membranes. *Macromolecules*, 2016, 49: 815–824
- 16 He Y, Si J, Wu L, et al. Dual-cation comb-shaped anion exchange membranes: Structure, morphology and properties. *J Membr Sci*, 2016, 515: 189–195
- 17 Zhang N, Wang B, Zhao C, et al. Quaternized poly(ether ether ketone)s doped with phosphoric acid for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13996–14003
- 18 Zhang M, Shan C, Liu L, et al. Facilitating anion transport in polyolefin-based anion exchange membranes via bulky side chains. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 23321–23330
- 19 Mohanty A D, Bae C. Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17314–17320

Summary for “侧链含多季铵基团聚芳醚酮阴离子交换膜的制备与性能”

Preparation and properties of anion exchange membranes based on multiple quaternary ammonium groups

Chengji Zhao¹, Fanzhe Bu² & Hui Na^{1*}

¹ College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

² Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

* Corresponding author, E-mail: huina@jlu.edu.cn

Anion exchange membrane fuel cell (AEMFC) has attracting great attention as one of the most clean energy conversion technologies, because it has a facile electrochemical kinetics under alkaline condition and enables the use of non-precious metal catalysts. The reported anion exchange membranes were usually prepared by tethering quaternary ammonium groups (QA) to the backbone of chloromethylated or bromomethylated aromatic polymers by immersing in trimethylamine solution. However, they exhibit much low ionic conductivity and poor alkaline stability, which hinders the further development of AEMFC technology. In order to improve the ionic conductivity of anion exchange membranes, we located multi QA groups on one side chains for enhancing the local density of ionic groups. Therefore, we synthesized a type of small molecule with a quaternary ammonium group and an alkyl bromide. After getting it onto 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-functionalized poly(arylene ether ketone) by a quaternization reaction, tri-quaternized poly(arylene ether ketone) (TQPAEK) was successfully prepared with flexible side chains containing multi quaternary ammonium groups. Then a series of anion exchange membranes in OH⁻ form were obtained by solution casting and then alkaline treatment. The ionic exchange capacity of these membranes in the range of 1.75–2.57 meq/g could be adjusted by controlling the degree of bromination of the precursor polymer. The water uptake, swelling ratio and hydroxide conductivity of TQPAEK membranes increased with the increasing IEC values. They also showed good thermal and mechanical stabilities. Especially, the introduction of flexible side chains significantly improved the elongation at the break of membranes, which reached up to 103.2%. Meanwhile, the tensile stress was still higher than 28 MPa. AFM images showed that the hydrophilic/hydrophobic phase-separation morphology was formed in these TQPAEK containing multi-quaternized flexible side chains. Therefore, TQPAEK exhibited high ionic conductivity of 74.35 mS/cm at 80°C. The results indicated that TQPAEK membranes had the potential to be used in alkaline AEMFCs.

anion exchange membrane, side chain, multi quaternary ammonium, fuel cell, ionic conductivity

doi: 10.1360/N972018-00716