

高密度磷酸化纳米洋葱碳/磺化聚芳醚砜复合膜的制备与性能

刘莉莉, 杨佩, 田益嘉, 黄逸瑜, 张正东, 闫伟, 张原原, 史林兴

(江苏海洋大学理学院, 江苏省先进材料功能调控技术重点实验室, 连云港 222005)

摘要 将纳米金刚石进行热退火反应得到尺寸约 5 nm 的准球形纳米洋葱碳(CNOs), 利用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 混合酸的强氧化性在 CNOs 表面引入羧酸基团, 得到羧酸化 CNOs(C-CNOs). 进一步对 C-CNOs 进行酰基化和亲核取代反应, 制备了高度磷酸化的 CNOs(P-CNOs). 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析结果表明—COOH 和— PO_3H_2 基团的引入, P-CNOs 的离子交换量(IEC)达到 1.85 mmol/g. P-CNOs 与磺化聚芳醚砜(SPAES)共混后, 通过溶液浇铸法制备了一系列均质、完整且致密的 SPAES/P-CNOs 复合膜. 吸水溶胀、抗氧化稳定性、质子传导率和电池性能等测试结果表明, 与纯 SPAES 膜相比, SPAES/P-CNOs 复合膜的各种性能均有提升. 这是由于 P-CNOs 上的—COOH 和— PO_3H_2 基团与 SPAES 上的— SO_3H 基团通过氢键相互作用, 不仅可以形成更加稳定的网状结构, 增强复合膜机械性能和化学稳定性, 还可以促进 H^+ 在膜内的转移, 提升其传导率. 在 90 °C 时, SPAES/P-CNOs-1.5 的质子传导率高达 220 mS/cm; 在 80 °C/100% 相对湿度(RH)下, SPAES/P-CNOs-1.5 复合膜在 H_2/O_2 燃料电池中的最大功率密度达到了 650 mW/cm², 与纯 SPAES 膜相比提高了 36%, 且机械性能好, 热-尺寸-化学稳定性高, 具有很好的应用前景.

关键词 磺化聚芳醚砜; 磷酸化纳米洋葱碳; 有机-无机复合; 质子交换膜; 燃料电池

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250256

Preparation and Properties of High-density Phosphorylated Carbon Nano-onions/Sulfonated Poly(aryl ether sulfone) Composite Membranes

LIU Lili*, YANG Pei, TIAN Yijia, HUANG Yiyu, ZHANG Zhengdong,

YAN Wei, ZHANG Yuanyuan, SHI Linxing*

(Jiangsu Key Laboratory of Function Control Technology for Advanced Materials, School of Science, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract Quasi-spherical carbon nano-onions(CNOs) with a size of *ca.* 5 nm were synthesized *via* thermal annealing of nanodiamonds. Subsequent oxidation using concentrated $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ introduced —COOH groups, yielding carboxylated CNOs (C-CNOs). Further functionalization through acylation and nucleophilic substitution produced highly phosphorylated CNOs (P-CNOs). High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the successful introduction of —COOH and — PO_3H_2 groups, with P-CNOs exhibiting an ion exchange capacity(IEC) of 1.85 mmol/g. Homogeneous, intact,

收稿日期: 2025-09-09. 网络首发日期: 2025-12-10.

联系人简介: 刘莉莉, 女, 博士, 讲师, 主要从事燃料电池聚合物电解质方面的研究. E-mail: liulili@jou.edu.cn

史林兴, 男, 博士, 教授, 主要从事新能源与环境功能材料方面的研究. E-mail: shilinxing@jou.edu.cn

基金项目: 江苏省高等学校自然科学基金(批准号: 23KJB430011)、江苏海洋大学江苏省先进材料功能调控技术重点实验室研究基金(批准号: jsklfctam202301)和江苏海洋大学研究生科研与实践创新计划项目(批准号: KYCX202503)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions, China(No.23KJB430011), the Open-end Funds of Jiangsu Key Laboratory of Function Control Technology for Advanced Materials, Jiangsu Ocean University, China(No.jsklfctam202301) and the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Ocean University, China(No.KYCX202503).

and dense SPAES/P-CNOs composite membranes were prepared *via* solution casting by blending P-CNOs with sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES). Compared to pristine SPAES, the composite membranes show enhanced properties including water uptake/swelling, oxidative stability, and proton conductivity. This improvement stems from hydrogen-bonding networks between the $\text{—COOH/—PO}_3\text{H}_2$ groups in P-CNOs and the $\text{—SO}_3\text{H}$ groups in SPAES, forming a more stable network structure that bolsters mechanical properties and chemical stability while facilitating proton transfer. The SPAES/P-CNOs-1.5 membrane achieves a high proton conductivity of 220 mS/cm at 90 °C. At 80 °C and 100% relative humidity (RH), its maximum power density reaches 650 mW/cm², 36% higher than that of SPAES. It also shows excellent mechanical property and high thermal-dimensional-chemical stability, indicating significant application potential.

Keywords Sulfonated poly(aryl ether sulfone); Phosphorylated carbon nano-onions, Organic-inorganic composite; Proton exchange membrane; Fuel cell

质子交换膜燃料电池(PEMFC)因具有污染低、易启动、能量转换效率高等优点,被认为是电动汽车、便携式和固定式应用装备中最有潜力的功率转换设备之一^[1,2]。质子交换膜(PEM)作为PEMFC的关键组件,兼具质子传导和阻隔燃料/气体交叉的双重作用^[3]。为满足PEMFC高效稳定运行,PEM需具有良好的物化稳定性、低燃料渗透性、高质子传导率以及较低的制造成本^[4]。当前市场主导的全氟磺酸膜(PFSA,如Nafion[®])存在生产成本低、湿度依赖度高、燃料渗透性高及制备工艺复杂等问题,限制了其在燃料电池中的广泛应用^[1,5]。聚芳醚砜是一种热塑性工程材料,其磺化衍生物——磺化聚芳醚砜(SPAES)因具有优异的加工性能、良好的成膜性能和优良的热化学稳定性而备受关注^[6]。但SPAES膜的质子传导率-稳定性的平衡关系难以突破,因此需要对其进行深入研究。近年来,无机纳米材料因其尺寸效应和良好的物化稳定性在掺杂改性方面表现出巨大潜力,尤其是分子尺度掺杂(2~10 nm)为同时提高PEM的质子传导率和稳定性提供了可能^[7-9]。这是因为填料的尺寸与质子传输通道的直径很好地匹配,有助于构建连续的质子传输通道。Zhang等^[8]在SPAES聚合物基体中引入了聚多巴胺改性的磺化多面体低聚倍半硅氧烷(D-sPOSS,粒径1~3 nm)纳米颗粒,提高了复合膜的物化稳定性和质子传导率。改性后的复合膜具有清晰的微相分离结构和高度连通的质子传递通道,在80 °C时的质子传导率高达243 mS/cm,是原始膜的2.4倍。Min等^[9]合成了含有亲水官能团的N掺杂碳量子点(CQD,粒径2~5 nm),并以Nafion为基体制备了一系列CQD-cNafion纳米复合膜。由于CQD的亲水性和独特的纳米结构,其与Nafion的亲水簇具有极高的相容性,复合膜表现出优异的化学稳定性和质子传导率,并且其电池性能较原始膜提高了120%。

纳米洋葱碳(CNOs)由多层同心石墨壳组成,尺寸约为5 nm。由于其小尺寸、准球形、高活性位点和独特的笼状结构,在催化、储能、传感和水净化等领域具有巨大的应用潜力,同时具有优异的机械性能和热-化学稳定性^[10,11]。SPAES聚合物含有刚性双酚芬结构,具有较低的离子交换量(IEC,低于1.5 mmol/g)和优良的稳定性。本文通过引入大量的 $\text{—PO}_3\text{H}_2$ 基团改善CNOs的表面性质和相容性,制备了一系列磷酸修饰CNOs(P-CNOs)掺杂磺化聚芳醚砜复合膜(SPAES/P-CNOs),考察了SPAES/P-CNOs复合膜的形貌结构、力学性能、吸水溶胀特性、物化稳定性、质子传导率和燃料电池性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

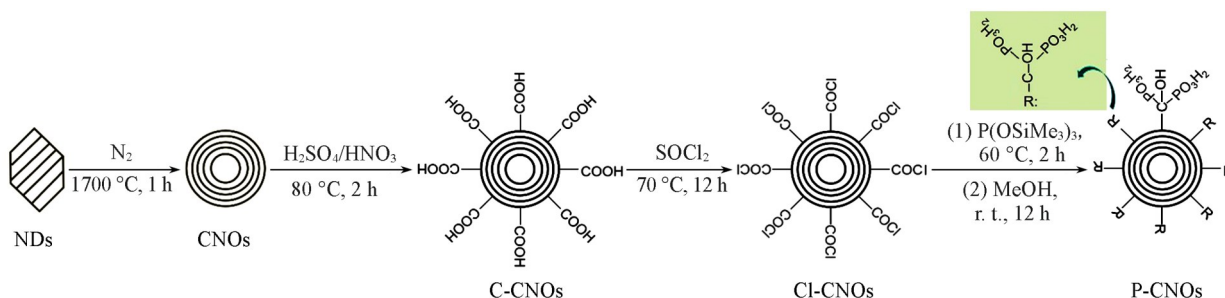
9,9'-双(4-羟苯基)芬(BHPF,纯度99%),上海源叶生物科技有限公司;4,4'-联苯二酚(BP,纯度99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;4,4'-二氟二苯砜(DFDPS,纯度99%),郑州阿尔法化工有限公司;碳酸钾(K_2CO_3 ,纯度99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司,于120 °C真空干燥后使用;发烟硫酸($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 30\% \text{SO}_3$),天津渤海化工集团供销有限公司;二甲基亚砜(DMSO)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、甲苯、乙醇、丙酮、正己烷、二氯亚砜和亚磷酸酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸、浓硝酸、盐酸和过氧化氢,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;纳米金刚石粉末(NDs,纯度

98%), 江苏金海丰硬质材料科技有限公司; 铂碳催化剂(0.5 mg_{Pt}/cm²), 庄信万丰(上海)化工有限公司. BHPF, BP 和 DFDPS 使用前分别使用乙醇、丙酮和甲苯进行重结晶.

X'pert Powder 型 X 射线衍射仪(XRD), 荷兰帕纳科公司; JEM-F200 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 日本电子株式会社; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)和 Nicolet-iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; STA 449 F3 型热重分析仪(TGA), 德国耐驰仪器公司; CTM6000 型微机控制电子万能材料试验机, 协强仪器制造(上海)有限公司; Scribner 890e 型燃料电池测试系统, 广州群翌能源股份有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 高密度磷酸化纳米洋葱碳(P-CNOs)的合成 合成过程如 Scheme 1 所示. 参照文献[12, 13]方法, 以 NDs 为原料, 通过热退火方法得到纳米洋葱碳(CNOs). 首先将 2.000 g NDs 放入管式炉中, 在 N₂ 气氛下分别以 10, 5, 2 和 1 °C/min 的升温速率, 将 NDs 从室温逐步加热至 800, 1400, 1600 和 1700 °C; 于 1700 °C 保温 1 h 后, 以 5 °C/min 的降温速度冷却至室温; 随后在 500 °C 的空气气氛中处理 30 min, 除去多余的无定形碳, 最后得到 1.650 g CNOs.



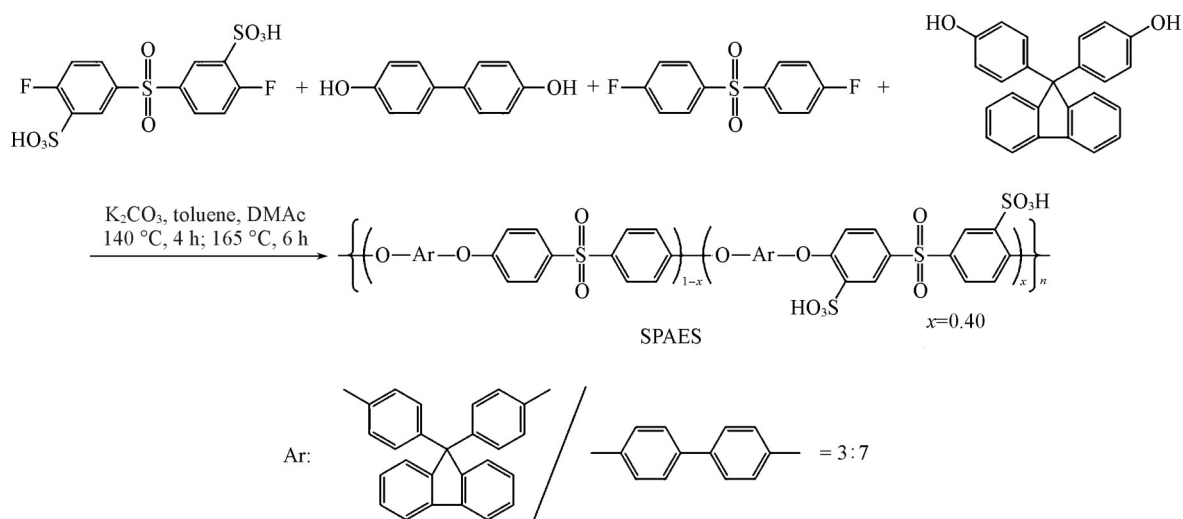
Scheme 1 Synthetic route of phosphorylated carbon nano-onions(P-CNOs)

在 100 mL 三颈烧瓶中加入 25 mL 浓硫酸, 在常温不断搅拌下缓慢加入 0.400 g CNOs, 充分反应 24 h 后, 缓慢滴加 45 mL 浓 H₂SO₄/HNO₃ 混合酸 [V(H₂SO₄):V(HNO₃)=1.25:1]; 滴加完毕后, 缓慢升温至 80 °C 反应 1 h; 将反应液倒入冰水中, 静置沉淀 1 h 后, 用乙醇和蒸馏水各洗涤一次; 离心后于 60 °C 真空干燥 10 h, 得到 0.365 g 羧酸化 CNOs(C-CNOs).

将 0.100 g C-CNOs 充分分散于 20 mL 二氯亚砷中, 升温至 70 °C 回流反应 12 h, 然后减压蒸馏挥发除去多余溶剂, 得到酰氯化 CNOs(Cl-CNOs); 将 0.100 g Cl-CNOs 溶于 20 mL 正己烷中, 缓慢加入 1.0 mL 亚磷酸酯, 升温至 60 °C 回流反应 2 h; 反应完毕后再加入 10 mL 甲醇, 室温搅拌 12 h; 离心分离并用丙酮洗涤数次, 于 80 °C 真空干燥约 12 h, 得到 0.186 g 磷酸化 CNOs(P-CNOs).

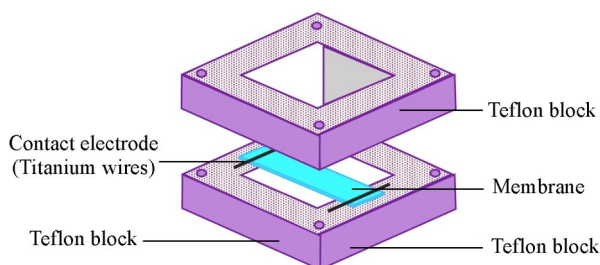
1.2.2 磺化 4,4'-二氟二苯砜(SDFDPS)及 SPAES 的合成 参照文献[14]方法, 利用发烟硫酸直接磺化 DFDPS 合成 SDFDPS. 通过亲核缩聚法合成 SPAES 聚合物, 合成路线如 Scheme 2 所示. 在装有油/水分离器、氮气导气装置、冷凝管及磁力搅拌装置的三口烧瓶中, 依次加入 0.466 g(2.5 mmol)BP、0.876 g(2.5 mmol)BHPF、0.763 g(3 mmol)DFDPS、0.917 g(2 mmol)SDFDPS 和 15 mL DMAc, 完全溶解后加入 10 mL 甲苯作为除水剂, 加入 0.795 g(2.5 mmol)K₂CO₃ 作为催化剂; 将混合物缓慢升温至 140 °C 并保持 4 h, 再升温至 165 °C 继续反应 6~8 h, 直到反应液变得黏稠; 待反应液冷却至室温后, 将其缓慢倒入去离子水中, 析出白色纤维状固体; 过滤后用去离子水反复洗涤固体, 于 100 °C 真空干燥约 12 h, 得到 40% 磺化度的 SPAES 聚合物, 理论离子交换量(IEC)值为 1.42 mmol/g.

1.2.3 SPAES/P-CNOs 复合膜的制备 将 0.500 g SPAES 溶于 13 mL DMAc 中, 充分搅拌使其完全溶解, 得到溶液 a; 将相对于 SPAES 的质量分数分别为 0, 1.0%, 1.5% 和 2.0% 的 P-CNOs 加入至 3 mL DMAc 中, 搅拌并超声处理 2 h, 得到溶液 b; 混合溶液 a 和溶液 b, 搅拌并超声得到均匀铸膜液; 将铸膜液倒入干净平整的玻璃皿中, 在程序设定的温度(60 °C, 4 h; 80 °C, 12 h; 120 °C, 2 h)下干燥成膜; 将膜剥离后置于 1 mol/L 的盐酸中浸泡 3 d, 并用纯水冲洗至中性, 自然晾干, 即得到 SPAES 膜和 SPAES/P-CNOs 复合膜. 得到的复合膜分别命名为 SPAES/P-CNOs-x(x=1.0, 1.5, 2.0).



Scheme 2 Synthetic route of SPAES

1.2.4 膜的性能测试 在 N_2 气氛下进行TGA测试, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $50\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$; 用万能材料测试仪测试膜的力学性能, 包含拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速率为 $2\text{ mm}/\text{min}$; 将膜在15%(质量分数)氯化钠水溶液中浸泡72 h, 用酸碱滴定法测定膜的离子交换量(IEC, mmol/g); 通过测量膜在干、湿状态下的质量变化和面积变化得到膜的吸水率(WU, %)和面积溶胀率(SR, %); 膜的抗氧化性在芬顿试剂($3\%\text{H}_2\text{O}_2+2\text{ mg}/\text{LFe}^{2+}$)中进行, 测试膜在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸渍1 h后的失重率以及膜的破裂时间; 膜面方向的质子传导率(σ , mS/cm)通过双电极交流阻抗谱技术进行测试(Scheme 3), 测试频率为 $0.1\sim 100\text{ kHz}$; H_2/O_2 燃料电池性能在多量程测试站中进行, 采用热压法制备了膜电极组件, 测试电池温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度(RH)为100%, 阳极和阴极分别为 H_2 ($200\text{ mL}/\text{min}$)和 O_2 ($200\text{ mL}/\text{min}$), 背压为 0.2 MPa .



Scheme 3 Schematic diagram of in-plane conductivity testing device

2 结果与讨论

2.1 P-CNOs的表征

图1(A)和(B)分别为P-CNOs的HRTEM照片与P元素的EDS Mapping图. 由图1(A)可以看出, P-CNOs的微观结构呈现出类似洋葱状的层状结构, 且最外层呈现扩散的状态, 可能是改性对其结构产生一定影响. 由图1(B)可以看出, 在层状结构的周围布满了磷元素, 这主要来源于P-CNOs中的一 PO_3H_2 基团, 表明CNOs被成功功能化.

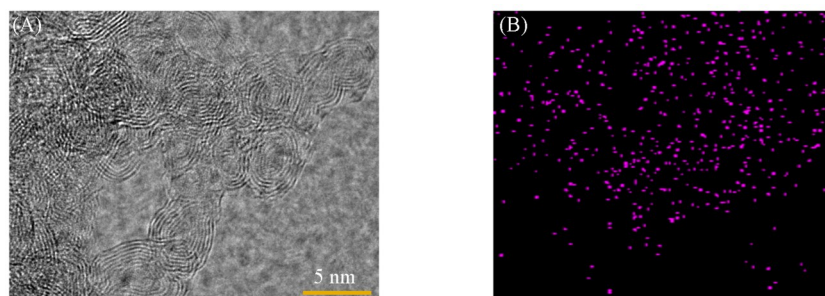


Fig. 1 HRTEM image(A) and EDS mapping of P element(B) of P-CNOs

图2为NDs, CNOs和P-CNOs的XRD谱图. 由图2可以看出, NDs在 $2\theta \approx 43^\circ$ 和 75° 处有两个特征峰, 分别对应NDs的(111)和(220)晶面, 表明NDs具有较好的晶体结构. 经热处理后, CNOs在 $2\theta \approx 25^\circ$ 和 43° 处出现2个特征峰, 分别为石墨(002)和(100)晶面的衍射峰, 表明CNOs具有石墨碳结构^[15]. 相比之下, P-CNOs的衍射峰变得宽而弱, 这是由于官能团的引入导致石墨相结晶度降低.

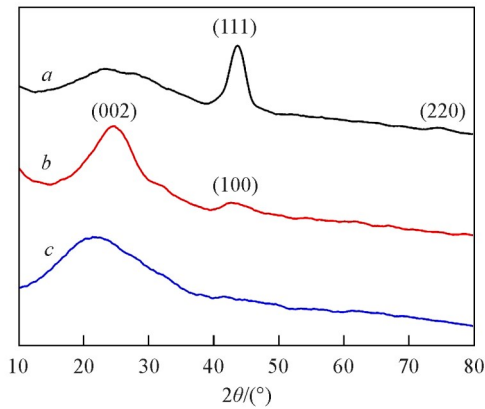


Fig. 2 XRD patterns of NDs(a), CNOs(b) and P-CNOs(c)

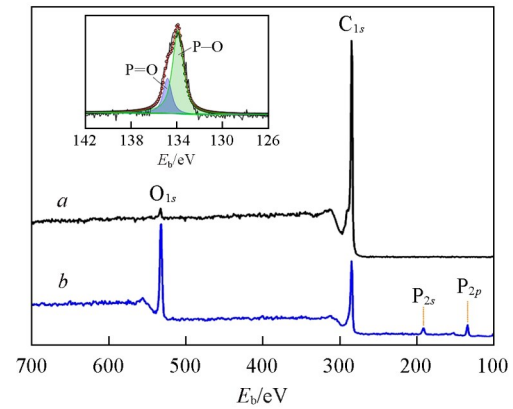


Fig. 3 XPS spectra of CNOs(a) and P-CNOs(b)
Inset: high resolution XPS of the P_{2p} of P-CNOs.

图3为CNOs和P-CNOs的XPS谱图. 由图3可以看出, CNOs和P-CNOs均在284.5和531.6 eV处出现两个特征峰, 分别为 C_{1s} 和 O_{1s} 的结合峰(C和O元素的原子分数分别为97.8%和2.2%). 在功能化后, P-CNOs中的 O_{1s} 含量增大为35.9%, 这是由于CNOs表面接入了大量的含氧基团(如 $-COOH$ 和 $-PO_3H_2$). P-CNOs在133.5和191.2 eV处出现2个新的特征峰, 分别对应于 P_{2p} 和 P_{2s} 成分. 在132.1 eV处的 P_{2p} 峰与 $P=O$ 和 $P-OH$ 电子结合能有关. 此外, P-CNOs中P元素的含量(原子分数)为1.6%, 通过计算得到功能化CNOs上 $-PO_3H_2$ 基团的质量分数约为8.9%, 表明CNOs表面接枝了丰富的 $-PO_3H_2$ 基团^[16].

2.2 复合膜的形貌与结构表征

图4(A₁)~(D₁)为SPAES和SPAES/P-CNOs膜的光学照片. 可以看出, SPAES膜呈无色透明状, 随着P-CNOs掺杂量的增加, 复合膜的颜色逐渐加深; 当P-CNOs掺杂量达到2.0%(质量分数)时, 膜上有

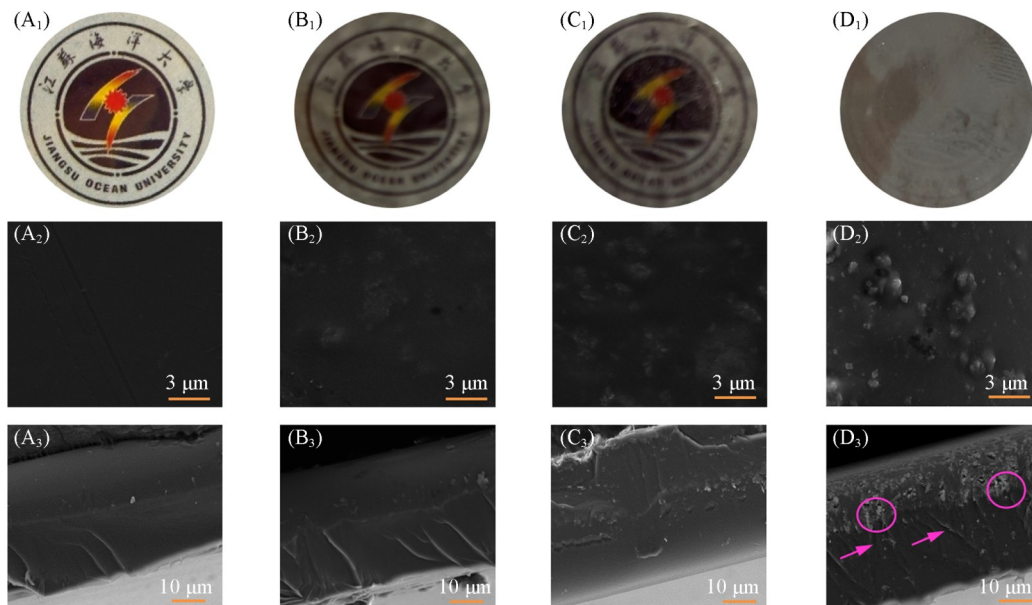


Fig. 4 Digital photographs(A₁—D₁), surface SEM images(A₂—D₂) and cross-sectional SEM images(A₃—D₃) of SPAES(A₁—A₃), SPAES/P-CNOs-1.0(B₁—B₃), SPAES/P-CNOs-1.5(C₁—C₃) and SPAES/P-CNOs-2.0(D₁—D₃)

明显的分布不均的黑色颗粒,且膜表面凹凸不平,说明P-CNOs掺杂量过多时会导致复合膜的相容性变差.图4(A₂)~(D₂)示出了对应膜的表面微观形貌.由图4(A₂)可见,纯SPAES膜表面光滑致密.然而,在加入P-CNOs纳米粒子后,复合膜表面变得粗糙,甚至有少量团簇出现[图4(B₂)~(D₂)].这是由于过多的掺杂会导致P-CNOs纳米粒子在SPAES基质内的不均匀分散.

为了进一步评估无机填料和聚合物之间的相容性,通过SEM分析了复合膜的内部结构和微观形貌.由图4(A₃)~(D₃)可见,随着P-CNOs的加入,复合膜的横截面图像变得更粗糙,但大多数P-CNOs被紧密包裹在SPAES基质中.当P-CNOs质量分数不超过1.5%时,在SPAES/P-CNOs膜中观察到致密、均匀和无缺陷的基质,表明SPAES和P-CNOs具有优异的相容性.这是因为SPAES和P-CNOs之间形成了很强的相互作用,促进了P-CNOs纳米颗粒在SPAES基质中更好地分散.当P-CNOs质量分数达到2.0%时,观察到明显的不均匀分布和缺陷结构[图4(D₃)中的箭头和圆圈],表明复合膜基质中发生了颗粒聚集,这可能会影响膜的整体性能.

通过红外光谱分析了膜的化学结构和相互作用.在图5中,所有膜的FTIR光谱中均出现了磺基(*ca.* 1147 cm⁻¹)和苯基(*ca.* 1582 cm⁻¹)的伸缩振动吸收峰;位于1015, 1069和1236 cm⁻¹处的吸收峰归属于磺酸基中的S=O=S和S—O伸缩振动.复合膜中未出现新的吸收峰,这表明纳米颗粒与聚合物基体发生了均匀的物理混合,或者它们的吸收峰发生了重叠^[17].与SPAES相比,复合膜的O—H伸缩振动吸收峰强度减弱,这是由于在SPAES/P-CNOs膜的界面上形成了氢键(O—H...O—S=O)^[8].

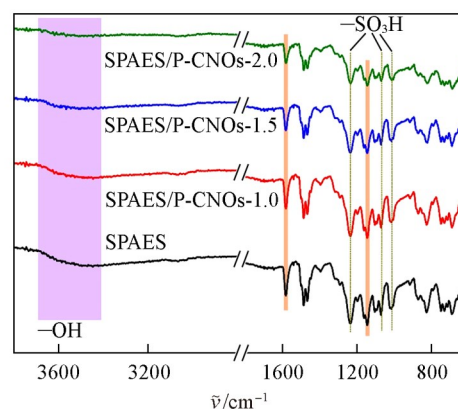


Fig. 5 FTIR spectra of the SPAES and composite membranes

2.3 复合膜的热稳定性、机械性能和抗氧化性能

质子交换膜的热稳定性是评估其使用性能和寿命的重要指标,通过TGA-DTG对膜掺杂改性前后的热性能影响进行分析.由图6(A)可见,所有膜均展现了3个阶段失重过程:第一阶段发生在200 °C之前,是由膜内吸附水的蒸发引起的;第二个阶段发生在250~450 °C,是由于聚合物链中—SO₃H基团的分解所致;第三个阶段发生在470 °C以上,该阶段的质量损失主要源于聚合物骨架的降解.通过DTG曲线分析可知,复合膜在第一阶段的脱水过程慢于SPAES膜,表明P-CNOs纳米颗粒有利于提高膜的保水能力.所有膜在温度不高于250 °C时均表现出优良的热稳定性,满足了其在实际应用中的耐热需求.

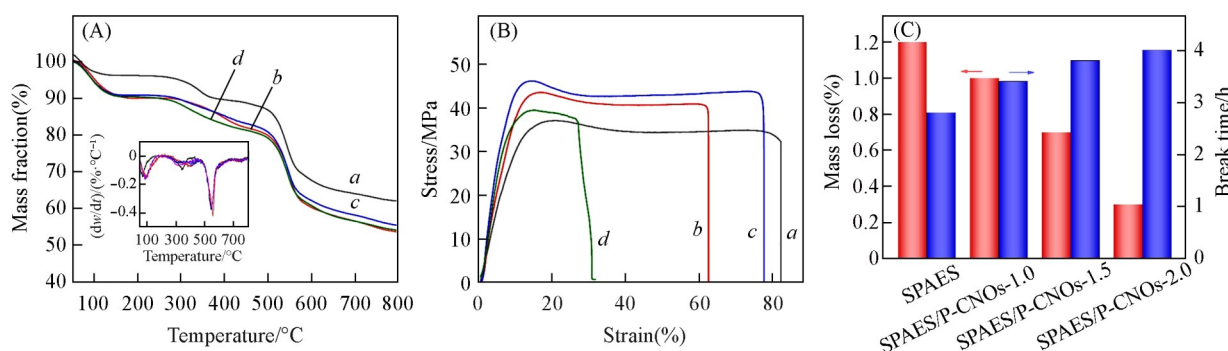


Fig. 6 TGA curves(A), stress-strain curves(B) and oxidative stability(C) of the SPAES and composite membranes

Inset of (A): DTG curves of the membranes. (A, B) a. SPAES; b. SPAES/P-CNOs-1.0; c. SPAES/P-CNOs-1.5; d. SPAES/P-CNOs-2.0.

膜的机械性能主要从拉伸强度和断裂伸长率两个方面体现,图6(B)为膜的应力-应变曲线图.SPAES具有刚性苧基结构,本身具有良好的机械性能,其拉伸强度和断裂伸长率分别为37.1 MPa和

82.4%。随着P-CNOs掺杂量的增加,复合膜的拉伸强度逐渐从39.3 MPa增加到46.1 MPa,但断裂伸长率却呈负相关趋势,从77.8%减小到31.8%。这是由于分散均匀的P-CNOs纳米颗粒在膜内充当“交联剂”作用,同时也限制了聚合物链的迁移^[18]。以上结果表明,所制备的膜具有足够的强度和韧性,可以有效避免制备膜电极的故障,满足电池应用的要求。

通常,燃料电池在运行时,由于电极催化和燃料渗透的作用,膜会受到HO·和HOO·自由基的攻击而发生化学降解^[19]。通过比较非原位芬顿氧化条件下膜的质量损失及开始破裂的时间来评估膜的化学稳定性。由图6(C)可以看出,膜的失重率随着P-CNOs掺杂浓度的增加而下降,破裂时间随着P-CNOs掺杂浓度的增加而延长,这表明复合膜的抗氧化性能得到很好的提升。一方面,P-CNOs作为无机碳材料,本身具有较好的抗氧化稳定;另一方面,加入的P-CNOs与聚合物之间形成氢键网络结构,使膜的内部结构更加紧密,从而可有效减缓自由基在复合膜内的扩散速率^[20]。

2.4 复合膜的IEC、吸水率及溶胀特性

IEC(mmol/g)代表膜内可交换的H⁺的数量,它与吸水率和质子传导率密切相关。通过酸碱滴定测得膜的实际IEC,结果如表1所示。纯SPAES膜的IEC值为1.40 mmol/g,与理论值相接近。随着P-CNOs掺杂量的逐渐增加,复合膜的IEC值也从1.44 mmol/g增大1.52 mmol/g。复合膜的IEC值增大是由于P-CNOs上的—COOH和—PO₃H₂基团提供了额外的可解离的H⁺^[21]。

Table 1 IEC(mmol/g), water uptake(WU, %) and swelling ratio(SR, %) the SPAES and composite membranes

Membrane	IEC ^a /(mmol·g ⁻¹)	WU(%)		SR(%)	
		30 °C	90 °C	30 °C	90 °C
SPAES	1.40	17.1	41.4	2.3	19.7
SPAES/P-CNOs-1.0	1.44	30.4	50.0	0.1	24.8
SPAES/P-CNOs-1.5	1.50	33.2	61.7	0.6	28.3
SPAES/P-CNOs-2.0	1.52	32.0	57.9	1.4	27.4
Nafion 112	0.90	21.8	31.1	20.4	26.5

* By titration.

充足的含水量对质子的快速传递起着关键作用,但过高的吸水率可能会导致膜过度溶胀而引起机械性能的劣化^[22]。由图7(A)可见,所有膜的吸水率均随着温度的升高而增加,这是由于聚合物链迁移率和水扩散率的提高所致。同时,复合膜的吸水率均高于纯SPAES膜。SPAES/P-CNOs-1.5复合膜的吸水性能最佳,在30~90 °C时吸水率为33.2%~61.7%,是纯SPAES膜的1.5~2.0倍。这是由于P-CNOs中丰富的亲水和保水基团以及多孔纳米颗粒与聚合物界面处的额外空腔提供了更多的水结合位点^[23,24]。但过量的P-CNOs会降低吸水能力,因为局部聚集会导致膜中的自由体积减少。图7(B)示出了在30~90 °C时膜的溶胀率变化。膜的溶胀率变化趋势与吸水率一致,这是由于吸水更多,膜的溶胀率更大。在90 °C时,复合膜的吸水率显著提升,但其溶胀率(24.8%~28.3%)仅略高于纯SPAES膜

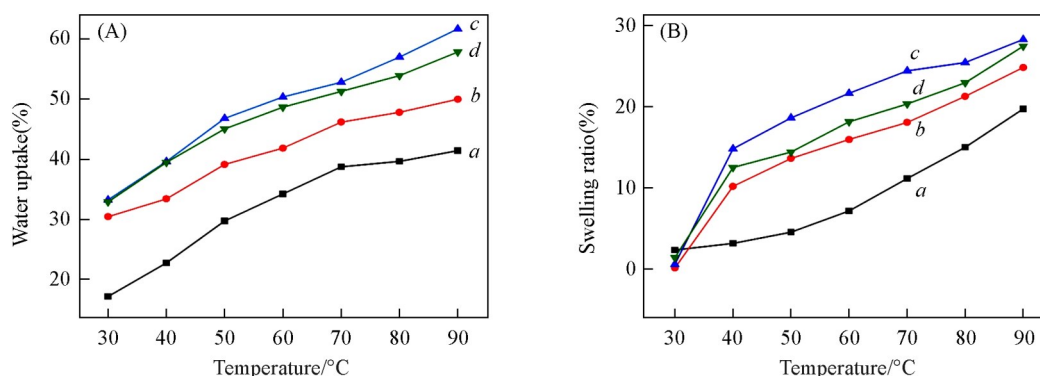


Fig. 7 Water uptake(A) and swelling ratio(B) of the SPAES and composite membranes at 30—90 °C in water

a. SPAES; b. SPAES/P-CNOs-1.0; c. SPAES/P-CNOs-1.5; d. SPAES/P-CNOs-2.0.

(19.7%)。这可能是由于P-CNOs与SPAES界面之间的强相互作用抑制了聚合物链的移动,提高了膜的抗溶胀行为^[25]。

2.5 复合膜的质子传导率与燃料电池性能

质子传导率作为核心的特征参数之一,直接影响燃料电池的性能。图8为膜的面向传导率与温度的关系图。由图8可以看出,随着温度的升高,膜的传导率也随之升高。同时,复合膜的质子传导率随着P-CNOs掺杂量的增加呈现先增大后减小的趋势,在P-CNOs掺杂质量分数为1.5%时质子传导率达到最高。在90℃时,SPAES/P-CNOs-1.5膜的质子传导率为220 mS/cm,是纯SPAES膜(137 mS/cm)的1.6倍。这意味着添加P-CNOs纳米颗粒对膜的质子传导有积极作用。SPAES/P-CNOs复合膜的质子传导路径如Scheme 4所示。一方面,P-CNOs上的-COOH, -PO₃H₂和SPAES上的-SO₃H之间形成了密集连续的氢键网络,H⁺通过Grotthuss机制沿着重新排列的路径快速地跳跃传递;另一方面,亲水的P-CNOs可以与更多的水结合以扩大离子域/通道,有助于形成“水桥”,H⁺将通过车辆机制以水合氢离子的形式迅速扩散。然而,过量的P-CNOs纳米颗粒会在膜内团聚,从而堵塞质子传输通道^[26]。

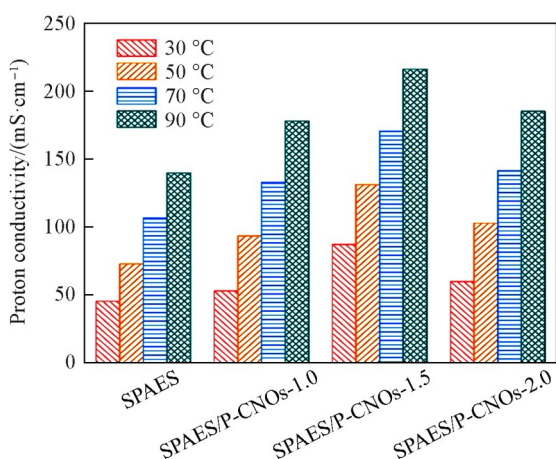
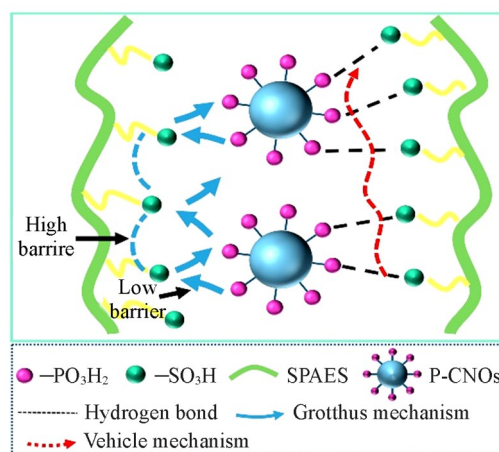


Fig. 8 Proton conductivity values of SPAES and composite membranes at 30–90 °C in water

鉴于综合性能,选取SPAES/P-CNOs-1.5复合膜(厚度为52 μm)进行H₂/O₂燃料电池性能测试,并与纯SPAES膜(厚度为50 μm)进行了比较。图9为两种膜的*I-V*极化曲线和功率密度图。由图9可见,SPAES和SPAES/P-CNOs-1.5膜的开路电压均大于1.0 V,表明膜具有优异的气体阻隔性能和电极活性。在80℃/100%RH下,SPAES/P-CNOs-1.5复合膜在燃料电池中的最大功率密度达650 mW/cm²,比纯SPAES膜(478 mW/cm²)高出36%,表现出优异的电池性能。这主要是由于SPAES/P-CNOs-1.5膜在高温下具有更好的质子传导性和保水能力。

3 结 论

通过对纳米金刚石进行热退火、羧酸化和磷酸化反应制备了高磷酸化纳米洋葱碳(P-CNOs),然后与SPAES共混制备了一系列SPAES/P-CNOs复合膜。P-CNOs表面丰富的官能团提高了与SPAES聚合物的相容性,增强了复合膜的物理和化学稳定性。同时,SPAES和P-CNOs之间存在强烈的相互作用,复合膜表现出更大的亲水性和更连续的质子传导途径。在90℃的水中,SPAES/P-CNOs-1.5膜具有最佳



Scheme 4 Schematic illustration of proton transfer in the SPAES/P-CNOs membranes

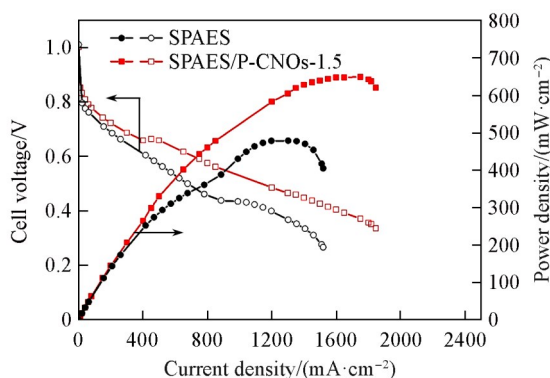


Fig. 9 Single-cell performance of SPAES and SPAES/P-CNOs-1.5 at 80 °C under 100%RH

的质子传导率(220 mS/cm)和吸水率(61.7%)。在80℃和100% RH条件下, SPAES/P-CNOs-1.5膜在燃料电池中的最大功率密度达650 mW/cm², 比纯SPAES膜高出36%。

参 考 文 献

- [1] Li Q. Q., Gao W. M., Zhang N. N., Gao X. N., Wu D., Che Q. T., *J. Membr. Sci.*, **2025**, 713, 123306
- [2] Yang Y., He X. Y., Zhang P. H., Andaloussi Y. H., Zhang H. L., Jiang Z. Y., Chen Y., Ma S. Q., Cheng P., Zhang Z. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 3678—3684
- [3] Zeng L. P., Lu X. L., Yuan C. L., Yuan W., Chen K., Guo J. J., Zhang X. X., Wang J. C., Liao Q., Wei Z. D., *Adv. Mater.*, **2024**, 36, 2305711
- [4] Tang H. Y., Geng K., Wu L., Liu J. J., Chen Z. Q., You W., Yan F., Guiver M. D., Li N. W., *Nat. Energy*, **2022**, 7, 153—162
- [5] Li L., Wei G. L., Liu H. J., Guo Y. D., Ma Y. Y., *J. Membr. Sci.*, **2024**, 697, 122525
- [6] Hamedani M. P., Ataei M. S., *Des. Monomers Polym.*, **2016**, 20, 54—65
- [7] Wu W. J., Li Y. F., Liu J. D., Wang J. T., He Y. K., Davey K., Qiao S. Z., *Adv. Mater.*, **2018**, 30, 1707516
- [8] Zhang P. P., Li W., Wang L., Gong C. L., Ding J. H., Huang C. S., Zhang X. D., Zhang S. J., Wang L., Bu W. F., *J. Membr. Sci.*, **2020**, 596, 117734
- [9] Min K., Munsur A. Z. A., Paek S. Y., Jeon S., Lee S. Y., Kim T. H., *ACS Appl. Mater. Interface*, **2023**, 15, 15616—15624
- [10] Majumder M., Thakur A. K., Bhushan M., Mohapatra D., *Electrochim. Acta*, **2021**, 370, 137659
- [11] Lucherelli M. A., Stiegler L. M. S., Steiger F., Åhlgren E. H., Requena-Ramírez J., Castro E., Echegoyen L., Hirsch A., Peukert W., Kotakoski J., Walter J., Perez-Ojeda M. E., Abellan G., *Carbon*, **2024**, 218, 118760
- [12] Palkar A., Melin F., Cardona C. M., Elliott B., Naskar A. K., Edie D. D., Kumbhar A., Echegoyen L., *Chem. Asian J.*, **2007**, 2, 625—633
- [13] Liu L. L., Lu Y., Pu Y. Y., Li N., Hu Z. X., Chen S. W., *J. Membr. Sci.*, **2021**, 640, 119823
- [14] Li N. W., Shin D. W., Hwang D. S., Lee Y. M., Guiver M. D., *Macromolecules*, **2010**, 43, 9810—9820
- [15] Camisasca A., Giordani S., *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 468, 67—76
- [16] Zhang H. X., Hu Q. T., Zheng X. W., Yin Y. H., Wu H., Jiang Z. Y., *J. Membr. Sci.*, **2019**, 570/571, 236—244
- [17] Zhao S. J., Yang Y. T., Zhong F., Niu W. J., Liu Y. S., Zheng G. W., Liu H., Wang J., Xiao Z. F., *Polymer*, **2021**, 226, 123800
- [18] Liu Q. T., Ling Z. W., Wang X. H., Fu X. D., Wu W. Z., Xiong C. Y., Wang B., Zhang R., Li X., Zhao F., Bao X. J., Hu S. F., Yang J., *Compos. Sci. Technol.*, **2023**, 242, 110199
- [19] Pu Y. Y., Ning C., Lu Y., Liu L. L., Li N., Hu Z. X., Chen S. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(6), 2002—2007(蒲阳阳, 宁聪, 陆瑶, 刘莉莉, 李娜, 胡朝霞, 陈守文. 高等学校化学学报, **2021**, 42(6), 2002—2007)
- [20] Hooshyari K., Rezaia H., Vatanpour V., Rastgoo-Deylami M., Rajabi H. R., *Int. J. Energy Res.*, **2021**, 45, 21274—21292
- [21] Feng K. R., Zhao P. Y., Meng L. X., Li N., Chen F. L., Wang J. Y., Xu J. M., *ACS Appl. Mater. Interface*, **2024**, 16, 34156—34166
- [22] Zhao P. Y., Meng L. X., Xu J. M., Lei J. X., Feng K. R., Lan T., Wang Z., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 202, 112605
- [23] Shabani M., Entezari M. H., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 202, 112641
- [24] Salarizadeh P., Javanbakht M., Askari M. B., Hooshyari K., Moradi M., Beydagh H., Rastgoo-Deylami M., Enhessari M., *Sci. Rep.*, **2021**, 11, 4926
- [25] Zhang X. C., Long J. S., Wang M. X., Liu Y. R., Ma H. X., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, 61, 1495—1504
- [26] Li L. W., Zhao J. L., Zhang Y. J., Wang Y., Wang Y. M., Su B. H., Li F. B., Shi L. L., Li P., Zhang Z. X., Zhang X. L., Mu J. B., Dong Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2025**, 97, 419—430

(Ed.: W, K, M)