

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.02.002

高质子传导/低甲醇渗透型氨基酸固载磺化聚苯硫醚 质子交换膜

张马亮¹, 罗胜寒¹, 张萌恩¹, 隰奇洋¹, 李振环^{1,2}

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 沧州研究院, 河北 沧州 061000)

摘要: 为优化及构建高速质子传输孔道, 解决高质子传导率和低甲醇渗透率难以兼具的难题, 以规模化生产的熔喷聚苯硫醚(PPS)非织造材料为基材, 将氨基酸(酪氨酸、赖氨酸、甘氨酸、半胱氨酸)固载到磺化聚苯硫醚(SPPS)纤维膜上, 用 Nafion 溶液浸渍涂覆及功能化改性后得到高导低渗质子交换膜(PEM)。结果表明: 氨基酸上的大量极性基团诱导水分子形成 SPPS 三维网络连通结构, 赋予复合膜良好的尺寸稳定性; 通过氨基酸上氨基和羧基的功能化改性, 改善了基体/基质界面作用, 质子传输通道得到优化; 复合膜的电导率在很大程度上取决于所固载氨基酸的质子转移能力, 质子转移能力的顺序为—SH > —OH > —NH₂; 与 Nafion 膜相比, 固载氨基酸的复合膜的吸水率均显著提高, 溶胀率均显著下降, 质子传导率均提高, 而甲醇渗透率均降低; 80 °C 条件下负载半胱氨酸的 SPPS-Cys/Nafion 复合膜的质子传导率最高为 0.297 S/cm, 其甲醇渗透率为 $7.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 在 60 °C 和 100% 相对湿度(RH)条件下 SPPS-Cys/Nafion 复合膜单电池密度可达 104.8 mW/cm²。

关键词: 质子交换膜; 磺化聚苯硫醚; 氨基酸; 质子传导; 甲醇渗透

中图分类号: TB332; TQ324.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2026)02-0009-10

Amino acid solid-supported sulfonated polyphenylene sulfide proton exchange membrane combining high proton conductivity and low methanol permeability

Zhang Maliang¹, Luo Shenghan¹, Zhang Meng'en¹, Xi Qiyang¹, Li Zhenhuan^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Cangzhou Institute, Tiangong University, Cangzhou 061000, Hebei Province, China)

Abstract: To optimize and construct high-speed proton transport channels, and to address the challenge of achieving both high proton conductivity and low methanol permeability, the meltblown polyphenylene sulfide (PPS) nonwoven material produced on a large scale was used as the substrate, and amino acids (tyrosine, lysine, glycine, and cysteine) were solidly loaded onto the SPPS fibrous membranes, which were impregnated and coated with Nafion solution and functionalized to obtain the high-conductivity and low-permeability proton exchange membrane (PEM). The results showed that a large number of polar groups on amino acids induce water molecules to form an SPPS three-dimensional network connected structure, endowing the composite membrane with good dimensional stability; by functionalizing amino and carboxyl groups on amino acids, the substrate/matrix interface interaction has been improved, and proton transport channels have been optimized; the conductivity of composite membranes largely depends on the proton transfer ability of the loaded amino acids, with the order of proton transfer ability being —SH > —OH > —NH₂. Compared with Nafion membrane, the water uptake of the composite membranes loaded with amino acids was significantly increased, the swelling rate was significantly decreased, the proton conductivity was increased, and the methanol permeability was reduced. The proton conductivity of the SPPS-Cys/Nafion composite membrane loaded with cysteine at 80 °C is the highest at 0.297 S/cm, and its methanol permeability is $7.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Under 60 °C and 100% relative humidity (RH) conditions, the single-cell

收稿日期: 2024-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51603145;51873152)

通信作者: 张马亮(1987—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为特种纤维材料。E-mail: zhangmaliang@tiangong.edu.cn

density of the SPPS-Cys/Nafion composite membrane can reach 104.8 mW/cm².

Key words: proton exchange membranes; sulfonated polyphenylene sulfide; amino acids; proton conduction; methanol permeability

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有噪音小、环境污染低、效率高、燃料多样等优点^[1-2]。质子交换膜(PEM)是 DMFC 正常运行的重要组成部分^[3],它位于阳极和阴极之间,可以用于质子传输并阻止电池中气体和液体穿透^[4]。由于 Nafion 膜具有良好的质子传导性、吸水及保水性能、化学稳定性、耐久性等优点,成为近些年最成功的商业 PEM 之一。然而因其高昂的成本、较高的甲醇渗透率、复杂的制备工艺限制了它进一步发展。为了研制出性能更好、成本更低的 PEM,研究人员开始研发非氟质子交换膜。目前,非氟质子交换膜的膜材料主要是磺化聚醚砜(SPEK)^[5]、磺化聚芳醚酮(SPAEK)^[6]、磺化聚酰亚胺(SPI)^[7]、磺化聚苯并咪唑(SPBI)^[8]等非氟聚合物。其中研究最广泛的是磺化聚芳醚类聚合物如 SPEK、磺化聚醚砜酮(SPEEK)、磺化聚醚砜酮酮(SPEEKK)等芳香族聚合物。磺化聚芳醚类聚合物作为 PEM 具有高力学强度、良好的高温稳定性和化学稳定性、质子传导性、抗湿润性、低甲醇渗透性等优点。磺化聚苯硫醚(SPPS)是由聚苯硫醚直接磺化制得的聚电解质原料,具有耐高温性能、耐化学腐蚀性、优异的机械性能、火焰抑制性能等^[9-10]。SPPS 纳米纤维的引入有望实现复合膜力学稳定性和甲醇渗透性的同步提高。

近年来,生物分子如氨基酸正在受到越来越多的关注。生物体内普遍存在质子转移的过程,受活细胞离子通道的启发如细菌视紫红质^[11]、牛血清白蛋白^[12]和细胞色素 c 氧化酶^[13]等这些蛋白质,已被应用于增强质子在 PEM 中的转运。氨基酸是蛋白质的组成部分,它具有提高生物相容性、可操作性结构和材料性质的界面效应等特点。氨基酸是含有氨基和羧基功能的有机化合物,氨基酸中的羧基可以充当质子供体,而氨基可以充当质子受体^[14],从而降低质子传导能量阻力使质子高效转移。Zhao 等^[15]为了构建长程有序的三维网络纳米通道,将带有磺酸基团的聚砜作为基质,与碱性 L-精氨酸生物功能化水解聚丙烯腈纳米纤维复合成膜(A/PAN@SPSF),由于复合膜结构稳定且相容性良好,有利于促进质子运输。A/PAN@SPSF 在 80 °C、100%相对湿度(RH)条件下的质子传导率和功率密度分别为 0.216 S/cm 和 115.93 mW/cm²,并且甲醇渗透率降低到 7.0×10^{-7} cm²/s。Yin 等^[16]采用氨基酸功能化二氧化钛(TNC)和磺化聚醚砜酮(SPEEK),通过原位凝胶法合成复合膜(SPEEK/TNC),当 TNC 质量

分数为 15%时,复合膜的质子传导率是纯 SPEEK 膜的 3.5 倍,为 0.062 S/cm。Wu 等^[17]对氨基酸修饰二氧化钛掺杂磺化聚醚砜酮(SPEEK)进行了进一步研究,其在 60 °C 条件下的质子传导率高达 0.258 S/cm。Wang 等^[18]以氨基酸(半胱氨酸、丝氨酸、赖氨酸和甘氨酸)功能化二氧化硅与 Nafion 基质复合成膜,其复合膜在 80 °C 条件下,质子传导率最高为 0.242 S/cm。Leem 等^[19]用不同种类的氨基酸(赖氨酸、天冬氨酸、谷氨酸和蛋氨酸)修饰二氧化硅纳米颗粒与聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯为原料的多孔膜复合成膜,由于氨基酸的结构和纳米颗粒上形成的氨基酸-水表面层使能量转换效率得到提升。Wang 等^[20]通过将丝氨酸、精氨酸、赖氨酸和甘氨酸等 4 种氨基酸固定在壳聚糖(CS)纳米纤维与磺化聚砜(SPSF)复合成膜(AA-CSFM_s),AA-CSFM_s 纳米复合膜的甲醇交叉率均比纯 SPSF 膜低。丝氨酸功能化 CS 纳米纤维包埋的纳米复合膜在 80 °C 时质子传导率最高,为 0.192 S/cm。Wang 等^[21]将 3 种氨基酸(苏氨酸、谷氨酸和赖氨酸)分别连接到 MOFs 表面,与磺化聚砜骨架材料表面形成了一种新型的复合膜,用谷氨酸修饰的 MOF 质子交换膜在 80 °C、100% RH 下的质子传导率为 0.212 S/cm,甲醇渗透系数降低到 5.8×10^{-7} cm²/s。

本研究通过将氨基酸分子(酪氨酸、赖氨酸、甘氨酸、半胱氨酸)固载到 SPPS 纤维膜上,之后用 Nafion 溶液进行浇铸得到不同氨基酸固载的 SPPS 复合膜。通过纤维膜的三维网络连通结构,构筑长程连续的质子传导路径,并且通过氨基酸的—NH₂与 SPPS 的—SO₃H 通过氢键作用形成酸碱对,以及不同氨基酸上所带的亲水性极性基团进一步促进质子传导,从而实现高导低渗 PEM 膜的制备。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

原料与试剂:丙酮(CH₃COCH₃),天津市风船化学试剂科技有限公司;1,2-二氯乙烷、甲醇(≥99.5%),上海腾准生物科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),天津艾利安电子科技有限公司;氯磺酸,天津元立化工有限公司;全氟磺酸聚合物溶液(Nafion,质量分数 5%)、商业 Nafion 膜,芜湖二一材料科技有限公司;酪氨酸、甘氨酸、赖氨酸、半胱氨酸,上海阿拉丁

生化科技有限公司;聚苯硫醚熔喷纤维膜(PPS),天津津纶科技有限公司;催化剂 Pt/C(Pt 质量分数 60%)、Pt-Ru/C(Pt,Ru 质量比 2:1),英国庄信万丰公司;蒸馏水,自制。所有化学药品均为分析级。

仪器:Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司公司;Vertex80 型傅里叶红外光谱仪、D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;STA 409PC 型热重分析仪,德国耐驰公司;8890 GC 气相色谱仪,安捷伦科技公司;YG005 型单纤维拉伸试验机,温州百恩仪器有限公司;CH12-CHI600E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;Interface 1010E 型恒电位仪,美国 Gamry 公司;FCTS 型燃料电池测试系统,美国 Arbin 公司。

1.2 磺化聚苯硫醚(SPPS)纤维膜的制备

聚苯硫醚(PPS)纤维膜由熔喷方法制得。磺化聚苯硫醚(SPPS)纤维膜的制备流程及原理如图 1 所示。

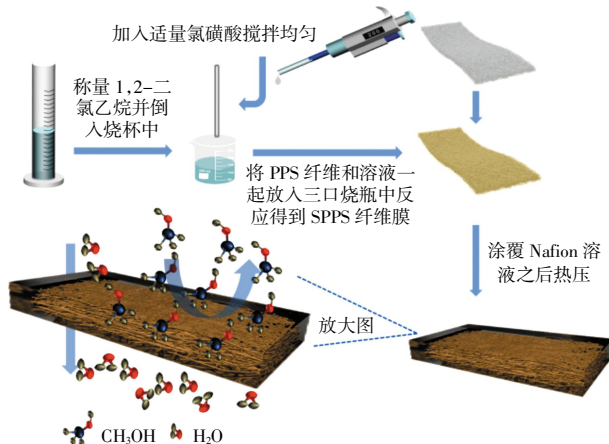


图 1 磺化流程及机理

Fig.1 Sulfonation process and mechanism

将一定量的 PPS 纤维膜用蒸馏水和无水乙醇清洗数次以除去其中杂质,之后进行烘干;取一定量的 1,2-二氯乙烷和氯磺酸,用玻璃棒搅拌均匀,倒入通有氮气和尾气处理的烧瓶中,并将烘干后的 PPS 纤维膜加入烧瓶中;在氮气保护下升温到一定温度进行磺化反应一段时间;磺化反应完成后,将 SPPS 纤维膜用 1,2-二氯乙烷和丙酮分别清洗 2 遍,之后放入真空烘箱在 60 °C 下烘干。

1.3 氨基酸表面改性 SPPS 纤维膜

分别取等量的酪氨酸、赖氨酸、甘氨酸、半胱氨酸放入 50 mL 吗啉乙磺酸(MES)溶液中(氨基酸分子结构如图 2 所示),之后超声振动 10 min 使氨基酸分散均匀;将制备好的 SPPS 纤维膜分别放入氨基酸溶液中,加入磁子,在室温下搅拌反应 12 h;反应结束后,将膜用蒸馏水冲洗数次,再将膜放入烘箱里烘干

后得到酪氨酸、赖氨酸、甘氨酸、半胱氨酸固载的 SPPS 纤维膜,分别记作 SPPS-Tyr、SPPS-Lys、SPPS-Gly、SPPS-Cys。

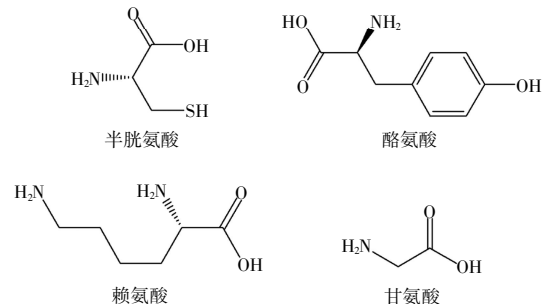


图 2 半胱氨酸、酪氨酸、赖氨酸、甘氨酸分子结构

Fig.2 Molecular structures of cysteine, tyrosine, lysine, and glycine

1.4 复合膜的制备

采用溶液浇铸法制备复合膜。首先,切割出厚度一致、大小相同的固载不同氨基酸的 SPPS 纤维膜并放入四氟乙烯模具中;用旋转蒸发器在 80 °C 条件下对质量分数为 5% 的 Nafion D520 溶液进行加热蒸发,以除去乙醇和水,得到黏稠的 Nafion D520 溶液;采用该溶液浇铸浸渍纤维膜,等待纤维膜自然干燥;干燥完全后,将复合膜放入 100 °C 烘箱中进行 3 h 热处理;取出纤维膜,用热压机在 85 °C、9 MPa 条件下热压 15 min,最终得到生物相容性和粘结强度较好的复合质子交换膜。

在制备复合膜的过程中,固载了不同氨基酸的 SPPS 纤维膜在复合膜中的质量分数控制在约 40%。将所制备的固载酪氨酸、赖氨酸、甘氨酸、半胱氨酸的 SPPS 纤维复合膜分别命名为 SPPS-Tyr/Nafion、SPPS-Lys/Nafion、SPPS-Gly/Nafion、SPPS-Cys/Nafion。此外,还采用溶液浇铸法制备了重铸 Nafion 膜(Recast Nafion)作为对比样品。在每次性能测试之前,固载不同氨基酸的 SPPS 纤维复合膜和重铸 Nafion 膜都需要浸入浓度为 2 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中,在室温下活化处理 24 h。然后,用蒸馏水清洗数次,晾干、静置最终得到需要的复合膜。

1.5 复合膜的表征

1.5.1 纤维及复合膜的结构与形态表征

使用 Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)对固载不同氨基酸的 SPPS 纤维及复合膜的表面形貌进行分析,并对其微观结构进行表征;使用 Vertex80 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对固载不同氨基酸的 SPPS 纤维膜上的化学官能团进行分析;使用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪(XRD)对固载不同氨

基酸的 SPPS 纤维及复合膜的晶形结构进行表征。

1.5.2 热重测试(TGA)

使用 STA 409PC 型热重分析仪(TGA)对固载不同氨基酸的 SPPS 纤维及复合膜的热稳定性进行研究。氮气氛围条件下,升温速率为 10 °C/min,温度范围为 50~800 °C。

1.5.3 拉伸测试

采用 YG005 型单纤维拉伸试验机测试了固载不同氨基酸的复合膜和商业 Nafion 膜的力学性能。测试条件为:拉伸速率 5 cm/min,间距 20 mm,试样尺寸 5 mm × 30 mm。每组试样至少测试 3 次,最终结果取平均值。

1.5.4 吸水率及溶胀率测试

吸水率和溶胀率可以表征复合膜和商用 Nafion 膜在干态和湿态下的质量和尺寸变化。测试前,样品需要在 80 °C 的真空烘箱中干燥 12 h,以除去膜中的水分。测试时,首先测量完全干燥样品的质量(m_1)和尺寸(S_1);然后将样品在一定温度的蒸馏水中浸泡 12 h;取出后,迅速用滤纸吸干样品表面的水分,记录湿态质量(m_2)和湿态下膜的尺寸(S_2)。每组样品测试 3 次求平均值。吸水率(W)和溶胀率(S_R)的计算公式分别为:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_R = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \times 100\% \quad (2)$$

1.5.5 离子交换容量(IEC)及磺化度(R_s)测试

离子交换容量(ion exchange capacity, IEC)通过酸碱滴定法进行测定,反映了聚合物膜中可进行离子交换的 SO_3^{2-} 离子的总量。将预先称量好的样品膜用 2 mol/L 氯化钠溶液浸渍 24 h,使 H^+ 与 Na^+ 发生离子交换而被完全取代。在 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液中,以酚酞试剂作指示剂,对含有解离后的 H^+ 的溶液进行滴定。每组样品至少测试 3 次取平均值,IEC 值(mmol/g)可通过式(3)计算得到:

$$\text{IEC} = \frac{0.01 \times 1\,000 \times V}{m_d} \quad (3)$$

式中: V 为所用 NaOH 的体积; m_d 为膜的干质量。

磺化度通过酸碱滴定法进行测定。用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定磺化后的 PPS 纤维膜,根据所消耗的 NaOH 的量计算膜的磺化率:

$$R_s = \frac{0.1V \times 108}{1\,000m_3} \times 100\% \quad (4)$$

式中: V 为消耗 NaOH 的体积(mL); m_3 为参加滴定的磺化后 PPS 纤维膜的质量(g)。

1.5.6 质子传导率(σ)测试

采用 CH12-CHI600E 型电化学工作站直接测量膜的阻抗,试验控制装置如图 3 所示。测试前,将塑料模具的顶部拆下,将测试样品放在铜板上,盖上塑料模具,并拧紧螺丝,以免测试时接触不良。实际测试过程中,将控制装置置于 100%RH 的环境下,在不同环境温度(20、40、60、100 °C)下进行交流输出阻抗测试。测试时频率范围和工作振幅分别为 0.1~10⁵ Hz、0.01 V。

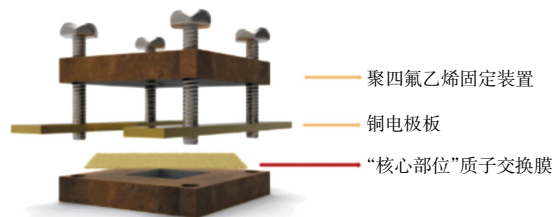


图 3 质子电导率测试装置示意

Fig.3 Schematic of proton conductivity testing device

1.5.7 甲醇渗透率测试

甲醇渗透率是衡量材料对甲醇渗透程度的指标。对于燃料电池来说,甲醇渗透率低意味着 PEM 对甲醇的渗透性较低,性能较好。用 2 个对称的、独立分开的 H 型电解槽装置进行测试。首先将膜样品裁剪成大小一致的试样,用该试样隔开 2 个扩散室,用夹子固定好。将等体积的 10 mol/L 甲醇溶液添加到扩散室 A 中,并向另外一个扩散室 B 中添加等量的蒸馏水,并搅拌 2 种扩散室中的溶液以确保均匀,每隔一段时间从扩散室 B 中取出一定量液体作为样品。采用气相色谱仪标定其中的甲醇含量,甲醇渗透率根据菲克第一定律计算得到:

$$D_K = \frac{C_{B(t)} \cdot A_e \cdot L}{d \cdot C_A \cdot (t - t_0)} \quad (5)$$

式中: D_K 为甲醇渗透率(cm^2/s); C_A 和 C_B 分别为扩散池 A 和扩散池 B 中的甲醇浓度(mol/L); $C_{B(t)}$ 是 B 侧溶液中甲醇在 t 时刻的浓度; t 为取样时间; t_0 为起始时间; d 为膜的厚度(cm); L 为扩散侧溶液的体积(L); A_e 为膜在装置中的有效截面积(cm^2)。

1.5.8 DMFC 单电池性能测试

为了进一步研究固载氨基酸复合膜在 DMFC 应用中的优势和整体性能,测试了 Nafion 膜和其他复合膜的极化曲线,并进行甲醇燃料单电池性能比较分析。膜电组件(MEA, 2 cm × 2 cm)的制备方法是使用静电喷涂机在样品膜的两侧喷涂 Pt/C 和 Pt-Ru/C 催化剂,2 种催化剂在膜上的总载量均为 5 mg/cm²。然后,将商用碳纸(气体扩散层)夹在装有催化剂的样品膜上,最后将组装好的 MEA 装入单孔夹具中,DMFC 主要组成部分如图 4 所示。测试参数设置为:甲醇流

速 2 mL/min,浓度 2 mol/L;氧气流速 0.5 L/min;测试环境 100% RH、60 °C。

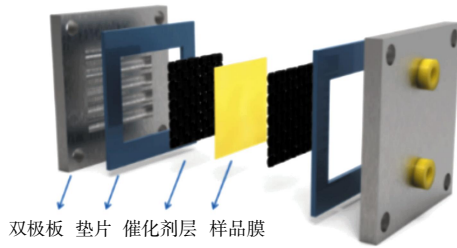


图 4 燃料电池膜电极(MEA)原件组成示意

Fig.4 Schematic of original composition of fuel cell membrane electrode (MEA)

2 结果与讨论

2.1 SPSS 离子交换容量及磺化度分析

1 g PPS 和 200 L 氯磺酸(≥98%)在不同反应温度(20、40、60、80 °C)、不同反应时间(0.5、1.0、1.5、2.0 h)下进行磺化反应制备 SPSS 膜,其离子交换容量和拉伸性能分别如表1 和表 2 所示。

表 1 不同条件下所制备 SPSS 膜的离子交换容量

Tab.1 Ion exchange capacity of SPSS membrane prepared under different conditions

温度/°C	反应时间/h			
	0.5	1.0	1.5	2.0
50	0.550	0.885	0.863	0.823
60	1.026	1.071	1.233	1.172
70	1.087	1.206	1.362	1.318
80	1.176	1.287	1.543	1.327

表 2 不同条件下所制备 SPSS 膜的拉伸强度

Tab.2 Tensile strength of SPSS membrane prepared under different conditions

温度/°C	反应时间/h			
	0.5	1.0	1.5	2.0
50	10.2	14.9	15.0	14.7
60	14.0	16.0	23.8	17.0
70	13.9	21.3	26.9	19.8
80	16.2	25.0	30.0	25.7

由表 1 和表 2 可知,在 80 °C 磺化反应 1.5 h 所制备 SPSS 膜的离子交换容量最高,拉伸性能最好,此时 SPSS 膜的磺化度为 18%。下文采用磺化度为 18%的 SPSS 纤维膜作为复合膜基膜。

2.2 复合膜的形貌及结构分析

固载不同氨基酸的 SPSS 纤维膜的表面形貌及纤维直径分布如图 5 所示。

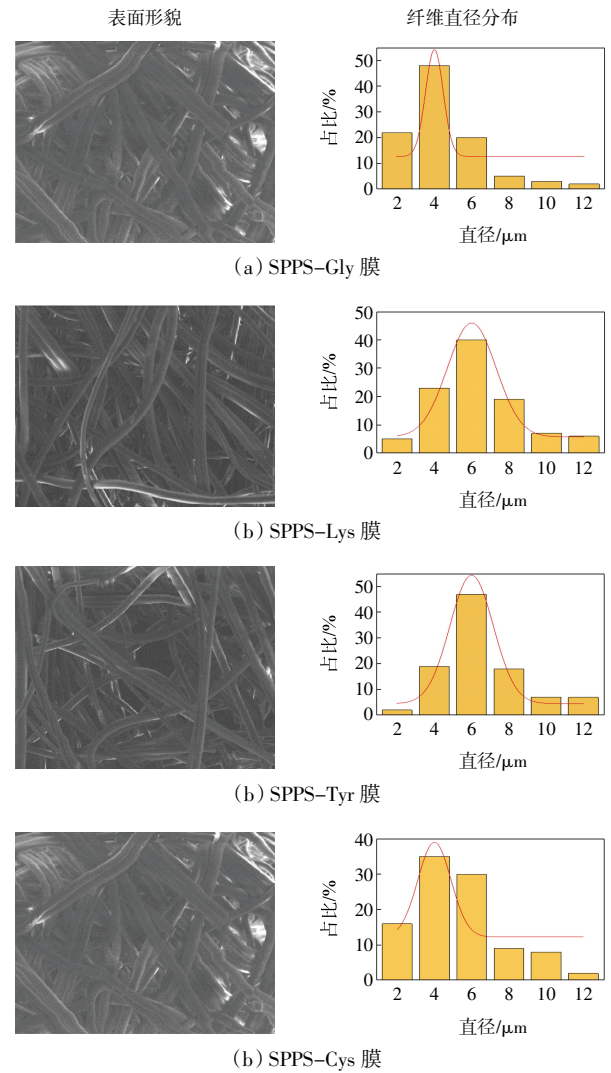


图 5 固载不同氨基酸的 SPSS 纤维膜的表面形貌及纤维直径分布

Fig.5 Surface morphology and fiber diameter distribution of SPSS fiber membranes loaded with different amino acids

由图5 可以看出,熔喷工艺所制备的 PPS 纤维膜表面光滑、孔隙率高、比表面积大,呈现出高度网络化的三维结构;纤维为圆柱形,形态连续且均匀。同时,固载不同氨基酸后,负载甘氨酸的 SPSS-Gly 膜中的纤维直径最小,负载赖氨酸的 SPSS-Lys 膜中的纤维直径最大。直径的不同可能是与所固载的氨基酸分子链有关,甘氨酸和赖氨酸的分子链分别是固载氨基酸里最短的和最长的。

由于纤维膜三维连通结构的孔隙率高,不能直接用作质子交换膜^[2]。本文通过浸渍 Nafion 溶液,使膜中纤维间的空隙被堵住,从而得到致密且无缺陷的复合膜。图 6 为固载不同氨基酸的复合膜的表面和断面 SEM 图。

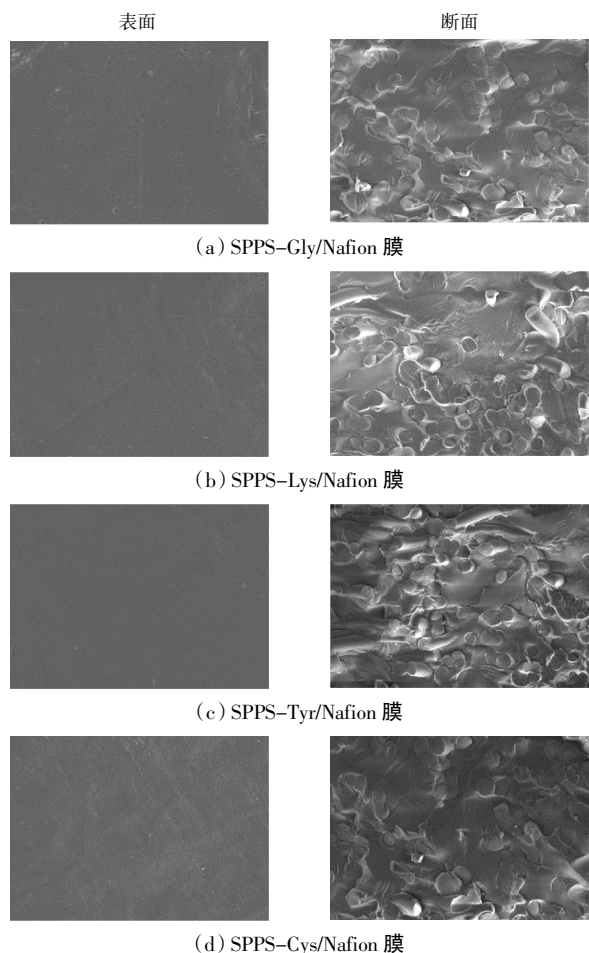


图 6 固载不同氨基酸的复合膜的表面、断面 SEM 图

Fig.6 SEM images of surface and cross sections of composite membranes solidly loaded with different amino acids

由图 6 可以清晰地看到,复合膜的表面呈现出一种极其光滑而致密的状态,其结构几乎不含任何孔隙和其他明显缺陷。这种结果充分说明了 Nafion 溶液在与纤维膜结合时展现出了极佳的协同效应,成功实现了两者之间的完美结合,构建了一个整体上完全致密的膜结构。由断面图可以看出,复合膜中的三维纤维结构被 Nafion 基体紧紧包裹住,均匀分散在 Nafion 基体中,两者之间并无明显的相分离现象,说明其具有良好的相容性,形成了均一且致密的复合膜^[23]。

2.3 复合膜的 FTIR 及 XRD 分析

图 7 所示为固载不同氨基酸的 SPPS 纤维膜的 FTIR 光谱图和 XRD 图。

由图 7(a)可以看出,所有纤维膜的 FTIR 光谱在 1700 cm^{-1} 处出现一个特征吸收峰,这对应于固载氨基酸上的一COOH 基团,证实了氨基酸的成功固载。由图 7(b)可知,Nafion 和固载不同氨基酸的 SPPS 纤维膜的 XRD 谱图中,基体和非晶结构的混合体的特征峰大约位于 17° 的位置。固载多种氨基酸后,复合膜的 X 射线衍射谱图基本一致,均在 17° 和 39° 处有特征峰。其峰

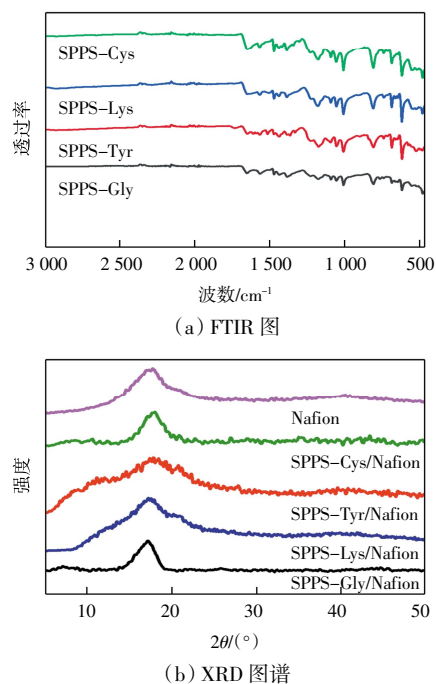


图 7 固载不同氨基酸的 SPPS 复合膜的 FTIR 及 XRD 图谱
Fig.7 FTIR and XRD patterns of SPPS composite membranes solidly loaded with different amino acids

的出现可能是因为固载不同氨基酸的 SPPS 纤维膜与 Nafion 之间作用导致聚合物结构的有序重排^[24]。

2.4 复合膜的热重分析(TGA)

图 8 为 Nafion 和复合膜的 TGA 曲线。

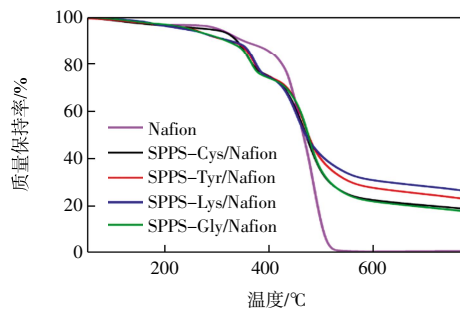


图 8 Nafion 和复合膜的 TGA 曲线

Fig.8 TGA curves of Nafion and composite membranes

由图 8 可以看出,Nafion 主要表现出 3 个降解阶段,而固载不同氨基酸的复合膜(SPPS-Tyr/Nafion、SPPS-Lys/Nafion、SPPS-Gly/Nafion、SPPS-Cys/Nafion)表现出 4 个降解阶段。所有膜质量损失的第 1 阶段都出现在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,这一阶段的质量损失是因为残余水和溶剂的蒸发^[25];在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,固载不同氨基酸的复合膜出现了质量损失,这是因为氨基酸上的羟基和羧基发生了分解^[26]; $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 之间所有膜都出现了质量损失,这是因为膜上磺酸基团的降解,随着温度的增加,复合膜及 Nafion 膜内的磺酸基团发生了转变,生成了 SO_2 和 SO_3 ^[27];发生在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的质量损

失是由于聚合物主链发生了分解。由图 8 可知,复合膜都具备比 Nafion 膜更好的热稳定性,这有益于复合膜在燃料电池中的应用。

2.5 复合膜的力学性能分析

图 9 为 Nafion 和复合膜的拉伸应力-应变曲线。

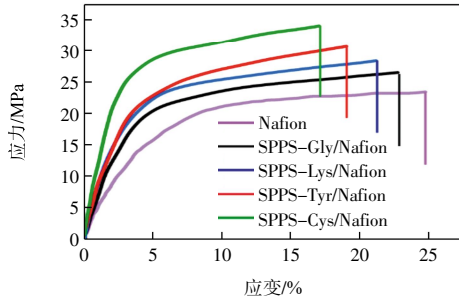


图 9 Nafion 和复合膜的应力-应变曲线

Fig.9 Stress-strain curves of Nafion and composite membranes

由图 9 可以看出,与 Nafion 膜相比,复合膜的拉伸强度更高,这是因为复合膜中 SPPS 纤维膜有三维网络连通结构,限制了聚合物链段的迁移,增强了复合膜的刚性。其中,负载半胱氨酸的 SPPS-Cys/Nafion 的拉伸强度最高,为 32.5 MPa。

2.6 复合膜的吸水率及溶胀率分析

质子交换膜的吸水率和溶胀率是评估其水合性能和尺寸变化的重要指标,对燃料电池的力学性能、质子导电率和性能有很大影响^[28]。吸水率的增加可以改善质子传导性能,但过高的吸水率会导致膜材料过度膨胀,从而使质子交换膜失去尺寸稳定性和力学强度。这可能会导致质子交换膜发生变形、破裂或其他机械损坏,降低其使用寿命和可靠性;而过高的溶胀率可能导致质子交换膜的体积增加过大,影响其在燃料电池中的使用效果。因此,平衡吸水率与溶胀率之间的关系至关重要。Nafion 膜与固载不同氨基酸复合膜在不同温度下的吸水率和在水中溶胀率如图 10 所示。

由图 10(a)可知,所有膜的吸水率都随着温度的升高呈现出增加的趋势;此外,在相同温度条件下,所有固载不同氨基酸复合膜的吸水率均比 Nafion 膜高。出现这一现象的原因可能是:具有三维连通网络结构的 SPPS 纤维膜本身带有亲水基团,可以结合更多的水分子;氨基酸有能与水分子形成氢键的亲水性基团(-OH 和-NH₂),从而促进了复合膜的亲水性。在本文温度范围内,复合膜的吸水率因所接枝的氨基酸不同而不同,按照吸水率从大到小对复合膜进行排序,依次为 SPPS-Cys/Nafion > SPPS-Tyr/Nafion > SPPS-Lys/Nafion > SPPS-Gly/Nafion > Nafion。这可能是由于半胱氨酸上的巯基比另外 3 种氨基酸上的官能团更亲水。

由此证明,复合膜的吸水率主要取决于氨基酸中官能团的亲水性强弱。

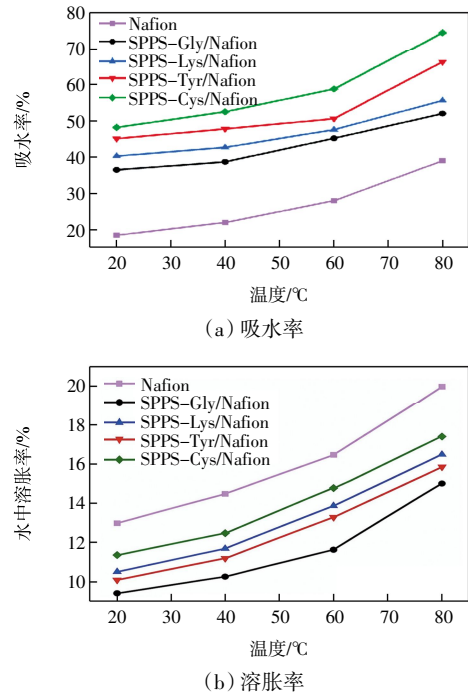


图 10 Nafion 膜与固载不同氨基酸复合膜在不同温度下的吸水率及水中溶胀率

Fig.10 Water absorption and swelling rate in H₂O of Nafion membrane and composite membranes solidly loaded with different amino acids at different temperatures

由图 10(b)可知,所有膜的溶胀率随着温度升高而显著增加,这种现象可能是因为吸水率随着温度的升高而增加从而引起的过度膨胀;值得注意的是,所有复合膜的溶胀率均低于 Nafion 膜,说明尽管复合膜的吸水率有所增加,但其溶胀率并未因此高于 Nafion 膜;固载不同氨基酸复合膜的溶胀率也不同,溶胀率最高的是 SPPS-Cys/Nafion,最低的是 SPPS-Gly/Nafion,这是因为固载氨基酸种类的不同导致其吸水能力不同,因此溶胀率随着吸水率的升高而变大。但是 SPPS 纤维膜的三维互连网络结构限制了 Nafion 聚合物链的运动,从而避免了由 Nafion 基质膨胀引起的尺寸增加,保证了膜的尺寸稳定性。由此表明,固载氨基酸的复合膜的尺寸稳定性满足燃料电池 PEM 的要求。

2.7 复合膜的质子传导率分析

质子传导率表征 PEM 转移质子的能力,对甲醇燃料电池至关重要。图 11 显示了所有样品膜在 100% RH 条件下质子传导率在不同温度下的变化曲线。

由图 11 可知,因为质子传递是一个热量活化过程,所以随着温度增加,所有膜的质子传导率均得到提升。Nafion 膜在 20、40、60、80 °C 的质子传导率分别

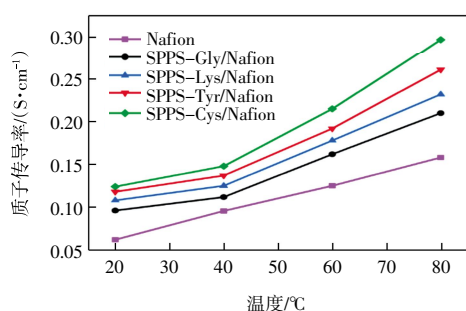


图 11 Nafion 膜及各种不同氨基酸固载复合膜在不同温度下的质子电导率

Fig.11 Proton conductivity of Nafion membrane and various different amino acid loaded composite membranes at different temperatures

为 0.062、0.096、0.125、0.158 S/cm。所有复合膜的质子电导率均比 Nafion 膜高,这是因为复合膜具有高保水性,且内部形成了具有规则排列的氨基酸通道。按照质子电导率大小对不同复合膜进行排序: SPPS-Cys/Nafion > SPPS-Tyr/Nafion > SPPS-Lys/Nafion > SPPS-Gly/Nafion > Nafion。其中, SPPS-Cys/Nafion 在 80 °C、100% RH 条件下的质子电导率最高,为 0.297 S/cm。这是因为巯基(-SH)中的硫原子能够形成更稳定的离子状态,使得巯基在接受和释放质子时更为快速和高效。巯基在失去质子后,形成更为稳定的硫氧羟基结构,进一步促进质子传递过程。更为重要的是巯基具有更强的极性,使得其与水分子和离子能够更好地相互作用,帮助质子传递过程的进行。因此,电导率在很大程度上取决于氨基酸的质子受体和供体的数量,以及这些氨基酸与 H⁺的结合和解离能力^[29],不受氨基酸长度的影响。可以得出,质子转移能力的顺序为: -SH > -OH > -NH₂。

图 12 揭示了复合膜内的质子传输路径及质子电导率提高的机理。

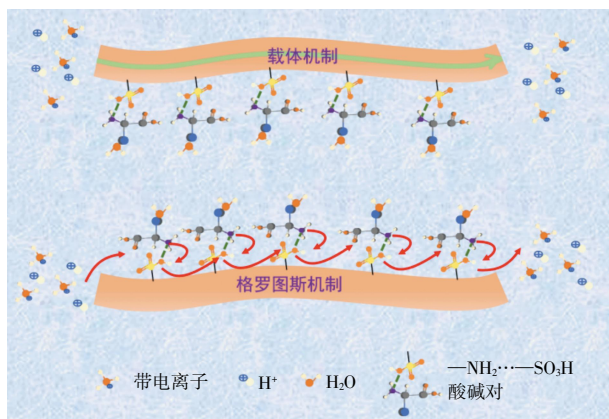


图 12 复合膜内部质子传递过程

Fig.12 Proton transfer process inside a composite membrane

一方面,固载氨基酸纳米纤维的引入使复合膜具有足够的保水性,提高了膜内“水运载体”的数量,促进质子沿“Vehicle-type”机理快速导电;另一方面,氨基酸的氨基与-SO₃H 有氢键作用形成酸碱对,加上氨基酸上-COOH 及 R 基上的极性基团能提供更多 H⁺的传输位点,提高了 H⁺的传递效率。

2.8 复合膜的甲醇渗透率及选择性分析

有效控制甲醇的渗透对于甲醇燃料电池的性能和稳定运行至关重要。如果甲醇能够通过质子交换膜快速渗透到阴极,会导致燃料污染、效率下降甚至失效^[30]。因此,设计高效的质子交换膜需要同时考虑到高质子电导率和低甲醇渗透性。表 3 显示了 40 °C 条件下 Nafion 膜和不同复合膜的甲醇渗透率(D_k)、质子电导率(σ)及其选择性(即质子电导率/甲醇渗透率)。

表 3 Nafion 膜和固载不同氨基酸复合膜的质子电导性、甲醇渗透性、选择性

Tab.3 Proton conductivity, methanol permeability, and selectivity of Nafion membrane and composite membranes loaded with different amino acids

PEMs	$\sigma/$ (S·cm ⁻¹)	$D_k/$ (10 ⁻⁷ cm ² ·s ⁻¹)	选择性/ (10 ⁴ S·s·cm ⁻³)
Nafion	0.095	12.4	7.66
SPPS-Cys/Nafion	0.148	7.5	19.73
SPPS-Tyr/Nafion	0.137	7.3	18.76
SPPS-Lys/Nafion	0.125	8.3	15.06
SPPS-Gly/Nafion	0.118	9.2	12.80

由表 3 可知,所有复合膜的甲醇渗透率均低于 Nafion 膜的甲醇渗透率(12.4 × 10⁻⁷ cm²/s)。复合膜甲醇渗透率比 Nafion 膜要低的原因归因于以下几点:①由于 SPPS 的三维互连网络结构形成了一个错综复杂的屏障,从而阻碍了甲醇渗透的运输途径;②纤维与 Nafion 聚合物基体之间形成的氢键和离子键使运输通道变窄,从而降低甲醇的渗透速率^[31]。由表 3 还可以看出, SPPS-Cys/Nafion 复合膜的选择性最好,其值为 19.73 × 10⁴ S·s/cm³。将本文所制备的 SPPS-Cys/Nafion 复合膜与之前文献中的其他复合膜在 80 °C 条件下进行性能比较,结果如表 4 所示。

表 4 SPPS-Cys/Nafion 与其他膜性能比较

Tab.4 Comparison of performance of SPPS-Cys/Nafion with other membranes

PEMs	$\sigma/$ (S·cm ⁻¹)	$D_k/$ (10 ⁻⁷ cm ² ·s ⁻¹)	选择性/ (10 ⁴ S·s·cm ⁻³)	参考文献
SPPS-Cys/ Nafion	0.297	7.6	39.08	本文
A/PAN@SPSF	0.216	7.0	30.86	[26]
SPEEK/TNC-15	0.062	5.8	10.69	[27]
Nafion-Cys	0.242	10.2	23.72	[29]
SerCSNFs/SPSF	0.192	11.3	16.99	[24]

由表 4 可以看出,本文所制备的 SPPS-Cys/Nafion 复合膜性能明显优于文献中的其他复合膜。

2.9 复合膜的 DMFC 单电池性能分析

不同膜的功率密度和极化曲线如图 13 所示,并进行甲醇燃料单电池性能比较分析。

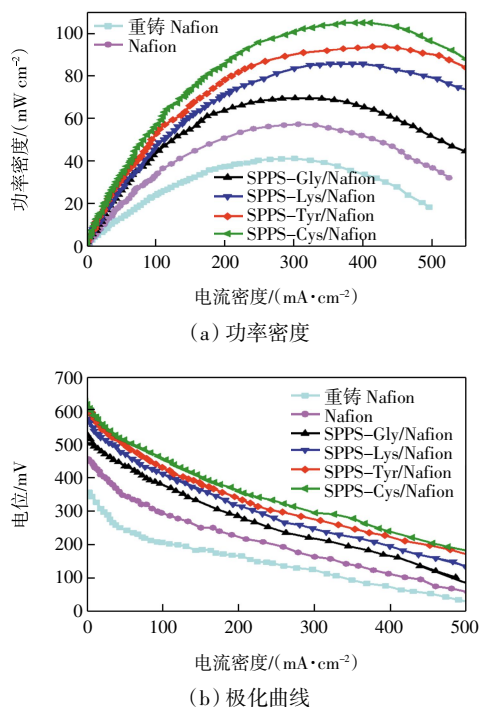


图 13 重铸 Nafion、商业 Nafion 膜与固载不同氨基酸复合膜的功率密度和极化曲线

Fig.13 Power density and polarization curves of recast Nafion, commercial Nafion membranes and composite membranes solidly loaded with different amino acids

由图 13 可知,与 Nafion 膜相比,氨基酸的加入提高了复合膜的单电池性能。SPPS-Cys/Nafion 复合膜的功率密度最高,为 104.8 mW/cm^2 ,比 Nafion 膜的 57.6 mW/cm^2 高出 1.8 倍。这表明氨基酸的负载使复合膜具有优秀的单电池性能,SPPS-Cys/Nafion 复合膜具有最佳的质子电导率和单电池性能。这些结果表明,固载氨基酸的 Nafion 膜在 DMFC 中具有潜在的应用前景。

3 结论

本文通过在 SPPS 纤维膜上固载不同氨基酸(酪氨酸、赖氨酸、甘氨酸、半胱氨酸)并与 Nafion 复合,成功制备出一类兼具高质子传导率与低甲醇渗透性的质子交换膜。该复合膜利用氨基酸分子中的极性亲水基团构建了连续高效的质子传输通道,同时 SPPS 纤维骨架对甲醇分子的扩散形成有效阻隔,实现了“高

导低渗”的协同优化。研究结果表明:

(1) 按照吸水率由小到大对复合膜进行排序为 Nafion < SPPS-Gly/Nafion < SPPS-Lys/Nafion < SPPS-Tyr/Nafion < SPPS-Cys/Nafion;按照溶胀率由小到大对复合膜进行排序为 SPPS-Gly/Nafion < SPPS-Tyr/Nafion < SPPS-Lys/Nafion < SPPS-Cys/Nafion < Nafion。

(2) 固载不同氨基酸的 SPPS 复合膜均比 Nafion 膜有更高的质子传导率和更好的单电池性能。其中,固载半胱氨酸的 SPPS-Cys/Nafion 复合膜表现最为优异,在保证较高吸水与传导性能的同时显著降低了甲醇渗透率,质子传导率为 0.297 S/cm ,甲醇渗透率为 $7.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,从而提升了 DMFC 单电池的输出性能与运行稳定性,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $100\% \text{ RH}$ 条件下采用 SPPS-Cys/Nafion 复合膜构建的 DMFC 单电池密度可达 104.8 mW/cm^2 。

综上所述,本研究为开发高性能直接甲醇燃料电池用质子交换膜提供了一种可行且有效的设计思路。

参考文献:

- [1] Wang Y F, Luo S J, Kwok H Y H, et al. Microfluidic fuel cells with different types of fuels: A prospective review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 141: 110806.
- [2] Xu K, Pierce D T, Li A Z, et al. Nanocatalysts in direct methanol fuel cell applications[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2008, 38(4): 394-399.
- [3] Li G Q, Kujawski W, Rynkowska E. Advancements in proton exchange membranes for high-performance high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC)[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2022, 38(3): 327-346.
- [4] Qu E L, Hao X F, Xiao M, et al. Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells: Challenges and perspectives[J]. Journal of Power Sources, 2022, 533: 231386.
- [5] Shadman P, Shakeri A, Zinadini S. Improving MFC efficiency in power generation and COD removal by using protic ionic liquid in MWCNT-CS-2-aminothiazole-SO₃H nanoparticle-infused sulfonated PES[J]. Energy Conversion and Management, 2024, 301: 118049.
- [6] Li G B, Ru C Y, Cheng F M, et al. Silane cross-linked network and concentrated flexible sulfoalkyl groups for forming a novel C-SPAEEK membrane with enhanced methanol resistance and proton conductivity for DMFC applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50: 1267-1278.
- [7] Li X S, Wang G, Zhang S W, et al. A sulfonated polyimide containing flexible aliphatic segments with high chemical stability for vanadium redox flow battery application[J]. Journal of

- Power Sources, 2024, 589: 233773.
- [8] Aref L, Fallahzadeh R, Gholamirjenaki N, et al. Elucidating proton conductivity performance of sulfonated polybenzimidazole polymer membranes: Lessons from molecular dynamics simulation[J]. Solid State Ionics, 2023, 399: 116310.
- [9] Rahate A S, Nemade K R, Waghuley S A. Polyphenylene sulfide (PPS): State of the art and applications[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2013, 29(6): 471-489.
- [10] Zhang M L, Gao Y, Zhang Y X, et al. Preparation and properties of polyphenylene sulfide/oxidized-polyphenylene sulfide composite membranes[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 160: 104842.
- [11] Xiang Y, Zhang J, Liu Y, et al. Design of an effective methanol-blocking membrane with purple membrane for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 367(1/2): 325-331.
- [12] Amdursky N, Wang X H, Meredith P, et al. Long-range proton conduction across free-standing serum albumin mats[J]. Advanced Materials, 2016, 28(14): 2692-2698.
- [13] Ho D, Chu B, Lee H, et al. Protein-driven energy transduction across polymeric biomembranes[J]. Nanotechnology, 2004, 15(8): 1084-1094.
- [14] Brown E R, Piscopo S. Ion channels in key marine invertebrates; their diversity and potential for applications in biotechnology[J]. Biotechnology Advances, 2011, 29(5): 457-467.
- [15] Zhao G D, Xu X L, Shi L, et al. Biofunctionalized nanofiber hybrid proton exchange membrane based on acid-base ion-nanochannels with superior proton conductivity[J]. Journal of Power Sources, 2020, 452: 227839.
- [16] Yin Y H, Xu T, He G W, et al. Fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid proton-conducting membranes containing carboxyl or amino acid-functionalized titania by in situ sol-gel process[J]. Journal of Power Sources, 2015, 276: 271-278.
- [17] Wu H, Shen X H, Xu T, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)/amino-acid functionalized titania hybrid proton conductive membranes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 213: 83-92.
- [18] Wang H, Li X J, Zhuang X P, et al. Modification of Nafion membrane with biofunctional SiO₂ nanofiber for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2017, 340: 201-209.
- [19] Leem H J, Dorbandt I, Rojas-Chapana J, et al. Bio-analogue amino acid-based proton-conduction wires for fuel cell membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(7): 2756-2763.
- [20] Wang S B, Shi L, Zhang S, et al. Proton-conducting amino acid-modified chitosan nanofibers for nanocomposite proton exchange membranes[J]. European Polymer Journal, 2019, 119: 327-334.
- [21] Wang S B, Luo H L, Li X, et al. Amino acid-functionalized metal organic framework with excellent proton conductivity for proton exchange membranes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(1): 1163-1173.
- [22] Sun J Y, Han D B, Dong R G, et al. Enhancing proton conductivity and dimensional stability of nanofiber proton exchange membranes through *in situ growth* of MOF-modified PVDF nanofibers[J]. Energy & Fuels, 2024, 38(8): 7322-7330.
- [23] Zhang J H, Liu H, Ma Y X, et al. Construction of dual-interface proton channels based on γ -polyglutamic acid@cellulose whisker/PVDF nanofibers for proton exchange membranes[J]. Journal of Power Sources, 2022, 548: 231981.
- [24] Wang H, Zhuang X P, Li X J, et al. Solution blown sulfonated poly(ether sulfone)/poly(ether sulfone) nanofiber-Nafion composite membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(38): 42572.
- [25] Wang S B, Shi L, Zhang S, et al. Proton-conducting amino acid-modified chitosan nanofibers for nanocomposite proton exchange membranes[J]. European Polymer Journal, 2019, 119: 327-334.
- [26] Li X M, Jia J C, Yang D T, et al. Construction of biomimetic proton transport channels in metal-organic framework[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(3): 108474.
- [27] Chen L, Sun L N, Zeng R, et al. Cross-linked zwitterionic polyelectrolytes based on sulfonated poly(ether sulfone) with high proton conductivity for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2012, 212: 13-21.
- [28] Pandey J, Shukla A. Synthesis and characterization of PVDF supported silica immobilized phosphotungstic acid (Si-PWA/PVDF) ion exchange membrane[J]. Materials Letters, 2013, 100: 292-295.
- [29] Xiang Y, Zhang J, Liu Y, et al. Design of an effective methanol-blocking membrane with purple membrane for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 367(1/2): 325-331.
- [30] Shabani I, Hasani-Sadrabadi M M, Haddadi-Asl V, et al. Nanofiber-based polyelectrolytes as novel membranes for fuel cell applications[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 368(1/2): 233-240.

本文引文格式:

张马亮, 罗胜寒, 张萌恩, 等. 高质子传导/低甲醇渗透型氨基酸固载磺化聚苯硫醚质子交换膜[J]. 天津工业大学学报, 2026, 45(2): 9-18.

Zhang Maliang, Luo Shenghan, Zhang Meng'en, et al. Amino acid solid-supported sulfonated polyphenylene sulfide proton exchange membrane combining high proton conductivity and low methanol permeability[J]. Journal of Tiangong University, 2026, 45(2): 9-18(in Chinese).

(责任编辑:程晓英)