

季铵盐化氧化石墨烯复合磺化聚磷腈 质子交换膜的制备与表征

付凤艳*,程敬泉,张杰,高志华,张素芳
(衡水学院化工学院,河北衡水053000)

摘要:制备了一系列含有季铵盐化氧化石墨烯(QGO)的磺化聚磷腈类复合质子交换膜。通过对复合膜的稳定性和电化学性能测试发现,复合膜(SP-x-QGO)的吸水率和溶胀度都低于纯磺化聚磷腈膜(SPFPP)。复合膜具有较好的抗氧化性能;复合膜SP-3-QGO在80℃完全吸水条件下的质子传导率为0.092 S/cm。结果表明,季铵盐化的氧化石墨烯(QGO)复合磺化聚磷腈类质子交换膜(SP-x-QGO)在燃料电池领域具有很大的发展前景。

关键词:质子交换膜;磺化聚磷腈;季铵盐化氧化石墨烯;复合膜

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)09-0148-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.030

Preparation and characterization of sulfonated polyphosphazene-based proton exchange membranes containing quaternized graphene oxide

FU Feng-yan*, CHENG Jing-quan, ZHANG Jie, GAO Zhi-hua, ZHANG Su-fang

(Department of Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

Abstract: A series of novel sulfonated polyphosphazene-based composite membranes containing quaternized graphene oxide (SP-x-QGO) are prepared. The properties of pure sulfonated poly[(4-fluorophenoxy)(phenoxy)phosphazene] (SPFPP) membrane and SP-x-QGO composite membrane are evaluated and compared. It is shown that the swelling ratio and water uptake of SP-x-QGO composite membranes are much lower than that of SPFPP membrane. Meanwhile, the composite membranes show higher oxidative stabilities. The proton conductivities of SP-3-QGO composite membrane is about 0.092 S·cm⁻¹ at 80℃ under fully hydrated conditions. These results suggest that SP-x-QGO composite membranes have a great potential application in proton exchange membranes for fuel cell.

Key words: proton exchange membrane; sulfonated polyphosphazene; quaternized graphene oxide; composite membrane

质子交换膜燃料电池因具有环境友好、高效率利用能源等性能而受到广泛研究^[1-2]。质子交换膜在燃料电池中起着关键的作用,如分离燃料和氧气、提供质子传输通道^[3]。杜邦公司生产的 Nafion 膜由于具有较高的质子传导率、较好的化学稳定性和抗氧化性能,是迄今为止研究最为广泛的质子交换膜材料^[4]。由于 Nafion 类质子交换膜的成本较高而限制了其商业化大批量生产^[5]。近几年人们在大量研究能替代 Nafion 的离子型聚合物材料,这些材料包括磺化的聚芳醚砜^[6-7]、磺化的聚芳醚酮^[8-9]、磺化的聚苯并咪唑^[10]和磺化的聚磷腈^[11-14]等,这些离子型聚合物由于具有较高的质子传导率、较低的成本而受到广泛关注。

聚磷腈是含有磷-氮骨架的杂化有机-无机聚合物,具有作为结构功能材料的巨大潜力。磺化的聚磷腈质子交换膜之前已有报道^[15-16]。人们研究发现将无机纳米材料填充入磺化的聚磷腈基质中

能够提高膜的质子传导率、机械性能和化学稳定性^[17-18]。氧化石墨烯(GO)和功能化的氧化石墨烯(FGO)由于具有—OH、—COOH和环氧基团等含氧官能团,是一种广泛研究的离子型聚合物填充材料^[19-22]。季铵盐化的氧化石墨烯(QGO)由于具有季铵盐基团使其能够更为广泛地应用于离子型聚合物的填充材料。QGO的季铵盐基团和磺化聚合物的磺酸基团之间能够形成离子交联网络结构,从而可以改善膜的稳定性^[23-24]。

笔者制备了磺化聚磷腈(SPFPP),将QGO与其复合制备了一系列的复合膜,并考察了复合膜的形貌、离子交换容量、稳定性和质子传导率。

1 实验方法

1.1 实验试剂和原料

六氯环三聚磷腈[(NPCL₂)₃, AR];四氢呋喃(THF, CR);1,4-二氧六环(CR);乙二醇二甲醚

收稿日期:2019-11-27;修回日期:2020-07-03

基金项目:河北省高等学校科学研究项目(BJ2019206);衡水学院高层次人才科研启动基金(2018GC10)

作者简介:付凤艳(1981-),女,博士,讲师,研究方向为高分子材料,通讯联系人,1374195561@qq.com。

(CR); *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, CR); 4-氟苯酚 (AR); 苯酚 (AR); 鳞片石墨 (AR); 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES, AR); 氯化缩水甘油基三甲铵 (GDTMAC, AR)。

1.2 磺化的聚[(4-氟苯氧基)(苯氧基)磷腈] (SPFPP)的合成

利用聚二氯磷腈与酚钠盐反应,然后与浓硫酸发生磺化反应制备 SPFPP^[25-26]。六氯环三磷腈在 250℃ 条件下开环聚合得到聚二氯磷腈 (PDCP),将 4-氟苯酚 (5.33 g, 43 mmol) 溶解在 60 mL 二氧六环中,然后加入 NaH (质量分数为 60%, 1.72 g, 43 mmol) 和正丁基溴化铵 (0.33 g, 1 mmol), 混合物加热回流反应 8 h 制备 4-氟苯酚钠盐溶液;得到的盐溶液在氮气保护下逐滴加入搅拌的聚二氯磷腈溶液中,反应物在氩气保护、60℃ 条件下反应 24 h。然后逐滴加入苯酚钠盐的二氧六环溶液。反应混合物在温度 115℃ 条件下加热回流 36 h。反应液减压蒸馏出大部分溶剂,加水析出沉淀,沉淀真空干燥 24 h,所得产物溶解在四氢呋喃中,加水沉淀,重复操作 2 次,最后将产物溶解在四氢呋喃中。加入正己烷沉淀,得到白色纤维状高分子聚[(4-氟苯氧基)(苯氧基)磷腈] (PFPP)。将 PFPP (2.0 g) 溶入 80 mL 的浓硫酸中,室温下搅拌 1 h,待聚合物完全溶解后,于 80℃ 搅拌 1 h。将溶液冷却至室温,将其倒入冰水中沉淀,抽滤,水洗至 pH = 7。PFPP 和 SPFPP 的结构如图 1 所示。

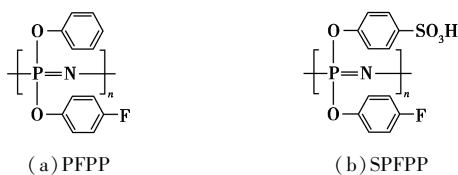


图 1 聚合物的结构

1.3 APTES 功能化氧化石墨烯 (AGO) 的制备

采用 Hummers 方法制备氧化石墨烯^[27]。AGO 的制备过程参照文献[23],具体的制备方法如下:将 GO (80 mg) 分散在 100 mL 去离子水中,超声 1 h;然后加入 APTES (18 mL),继续超声 1 h,得到的混合物在 60℃ 条件下搅拌 8 h;最后将得到的悬浊液过滤,分别用水和乙醇洗涤,将得到的固体在真空干燥箱中 50℃ 条件下干燥 24 h,得到目标产物。

1.4 季铵盐化的氧化石墨烯 (QGO) 的制备

QGO 的制备方法如下:将 AGO (0.25 g) 分散于 250 mL 去离子水中,超声分散 0.5 h,然后加入

GDTMAC (0.5 mL),继续超声 0.5 h,得到的混合物先在室温下反应 3 h,然后在 80℃ 条件下反应 6 h,最后得到的黑色混合物冷却到室温,抽滤,用去离子水和乙醇洗 3 次,真空干燥得到 QGO。

1.5 复合膜的制备

将 SPFPP 溶于 DMF 中得到质量分数为 10% 的溶液,然后将一定量的 QGO 分散于 DMF 中超声 0.5 h,将 QGO 的悬浊液加入到 SPFPP 溶液中,形成的混合物在室温下搅拌 24 h,将混合物浇铸在聚四氟乙烯模具上,在 80℃、真空条件下干燥 8 h,然后于 100℃ 条件下干燥 24 h。复合膜中 QGO 的质量分数分别为 3%、5% 和 10%,复合膜定义为 SP-*x*-QGO,其中 *x* 为 SPFPP 中 QGO 的质量分数。

1.6 复合膜的性能测试

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析:利用 Horiba FT-720 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 测定复合膜的吸收光谱;测试范围为 4 000 ~ 500 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹,扫描次数为 32。

热重分析:利用 TGA-Q500 热分析仪测试聚合物的热失重,测量条件为:在氮气氛围下,以 10℃/min 升温,测试范围:40 ~ 700℃。

离子交换容量 (IEC) 的测定:通过滴定法测定离子交换容量。以离子形式存在的膜于室温 50 mL 2 mol/L 的 NaCl 溶液中浸渍 24 h,然后以酚酞为 pH 指示剂,用邻苯二甲酸氢钾标定的浓度约为 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液对释放质子进行滴定。根据 NaOH 溶液的浓度和消耗的 NaOH 溶液的体积来进行计算。

吸水率 (WU) 的测定:吸水率的测定方法是将膜在室温下浸泡在去离子水中 24 h 以上以保证膜充分吸水,取出后将表面的水擦干净,然后迅速称量膜的质量,将膜烘干之后迅速称量此时膜的质量,根据质量增长的百分比计算吸水率。

溶胀度 (SW) 的测定:膜在室温下浸泡在去离子水中 24 h 以上以保证膜充分溶胀,测量其长度,然后将该膜干燥,测量其长度;溶胀度由膜吸水后的长度变化确定。

质子传导率的测定:质子传导率的测试是用 CHI660d 电化学工作站 (100 ~ 105 Hz) 来完成的。根据文献[11]中所述的方法进行测定。

2 结果和讨论

2.1 QGO 的表征

GO 由鳞片石墨根据改性的 Hummers 方法制

备。QGO 的制备步骤如图 2 所示。首先,GO 表面上的—OH 与 APTES 上的—Si(OC₂H₅)发生水解反应,制备出含有—NH₂ 基团的 AGO,然后 AGO 上的—NH₂ 与 GDTMAC 的环氧基之间发生开环反应得到 QGO。GO、A-GO 和 QGO 的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 中谱线 1 可以看出,位于 3 424 cm⁻¹ 的峰是—OH 的伸缩振动特征吸收峰,1 643 cm⁻¹

处的峰属于醚键和环氧键的伸缩振动峰^[23,28]。这些特征峰的存在证明石墨被成功地氧化为 GO。由图 3 中谱线 2 可以看出,3 070 cm⁻¹ 处的峰属于—CH₂ 的伸缩振动峰,在 1 475 cm⁻¹ 的峰属于—NH₂ 的伸缩振动特征吸收峰。由图 3 中谱线 3 可以看出,在 1 508 cm⁻¹ 处的特征峰说明有季铵盐基团的存在。

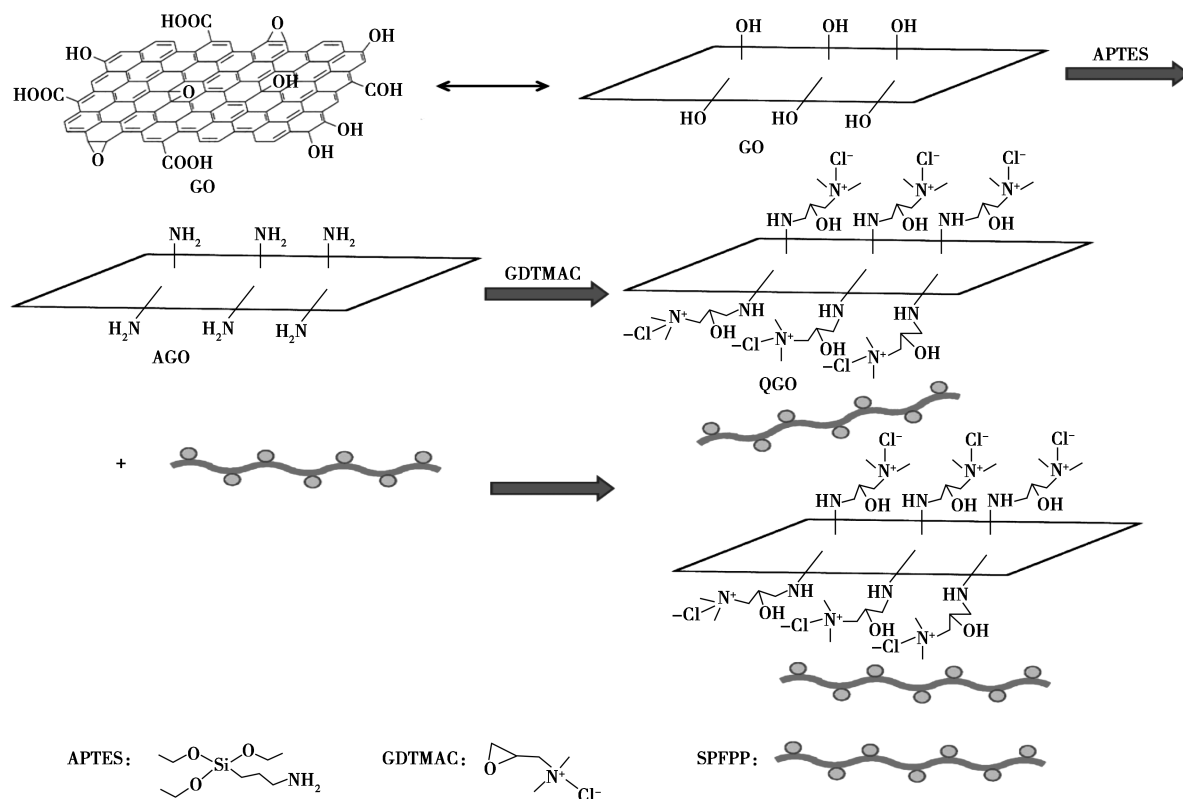
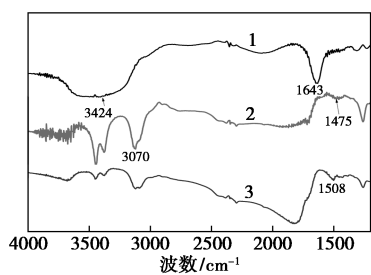


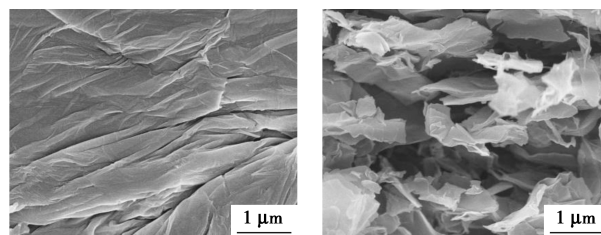
图 2 复合膜的制备方法



1—GO;2—AGO;3—QGO

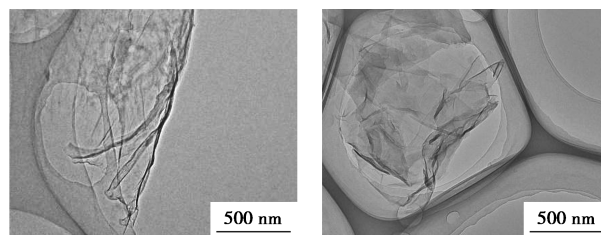
图 3 GO、AGO 和 QGO 的红外光谱

GO 和 QGO 的 SEM 图如图 4 所示。从图 4 中可看出,GO 为片层结构,虽然 QGO 表面比 GO 的表面粗糙,但 QGO 仍然为片状结构,这是由于功能化在 GO 的表面。GO 和 QGO 的 TEM 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,GO 为片层结构,表面有褶皱,这是由于层内间的相互作用使得 GO 产生的聚集。QGO 同样是层状结构,并没有损坏,表明制备的



(a) GO (b) QGO

图 4 GO 和 QGO 的 SEM 图谱



(a) GO (b) QGO

图 5 GO 和 QGO 的 TEM 图谱

QGO 与 GO 具有相同的形貌结构。QGO 的 X 射线光电子能谱(XPS)如图 6 所示,从图 6 中可以看出,在 399.47 eV 处出现了 N 1s 峰,证明 QGO 被成功的合成。

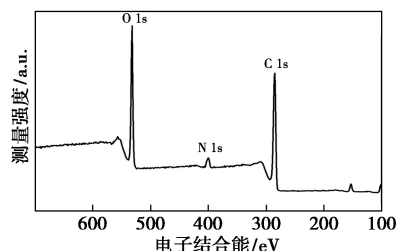
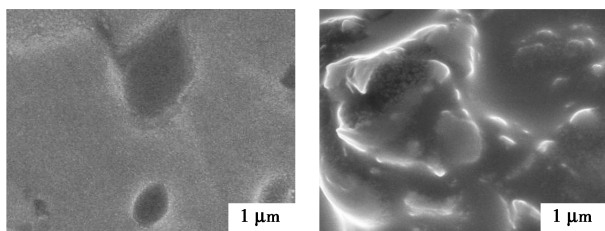


图 6 QGO 的 XPS 图谱

2.2 复合膜的性能

2.2.1 复合膜的结构分析

SP-x-QGO 复合膜的微观结构和 QGO 在膜中的分散可通过 SEM 进行研究。纯 SPFPP 膜和复合膜 SP-10-QGO 的断面 SEM 图如图 7 所示。由图 7 中可以看出,SPFPP 的断面光滑无裂纹,表明 SPFPP 膜具有较好的质量。SP-10-QGO 复合膜的表面粗糙,可看到一些团聚,归因于复合膜中 QGO 之间的较强的分子间作用力^[29]。



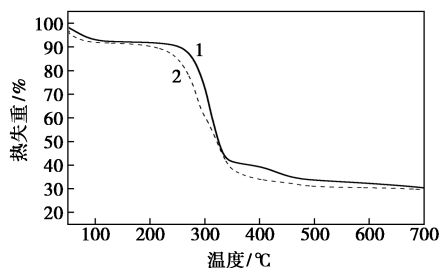
(a) SPFPP

(b) SP-10-QGO

图 7 SPFPP 和 SP-10-QGO 的 SEM 图

2.2.2 热失重分析

SPFPP 和复合膜的 TGA 曲线如图 8 所示。由图 8 中可以看出,膜在 25~100℃ 之间的失重由于离子型聚合物中水的分解;在 200℃ 附近的失重由于磺酸基团的分解;250℃ 附近的失重属于聚合物侧链



1—SPFPP;2—SP-5-QGO

图 8 膜的 TGA 曲线

的分解;最后在 350℃ 左右的失重属于聚磷腈骨架的分解。复合膜与 SPFPP 具有几乎具有相同的分解趋势。

2.2.3 离子交换容量(IEC)、吸水率(WU)和溶胀度(SW)

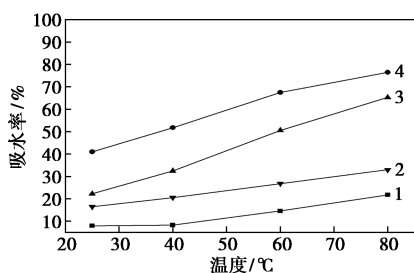
离子交换容量(IEC)、吸水率(WU)和溶胀度(SW)的测定结果如表 1 所示。离子交换容量(IEC)是反映质子交换膜中可交换的离子的数量,其数值很大程度影响了膜的质子传导率。从表 1 中可以看出,SPFPP 的 IEC 值为 1.20 meq/g,随着 QGO 质量分数的增加,复合膜的 IEC 值逐渐降低,如复合膜 SP-10-QGO 的 IEC 值最低,为 0.87 meq/g。这一方面是由于 SPFPP 的磺酸基团和 QGO 的季铵盐基团间存在静电作用,降低了膜中 -SO₃H 的浓度;另一方面由于 QGO 对 SPFPP 的磺酸基团的稀释效应。

表 1 膜的 IEC、吸水率(WU)、溶胀度(SW)、抗氧化性(RW)和质子传导率

膜	IEC/ (meq· g ⁻¹)	WU/%		SW/%		传导率/ (S·cm ⁻¹)		RW ^① / %
		25℃	80℃	25℃	80℃	25℃	80℃	
SPFPP	1.20	41.0	76.5	22.0	52.0	0.055	0.120	95
SP-3-QGO	1.05	22.3	65.3	9.5	22.2	0.041	0.092	100
SP-5-QGO	0.95	16.5	33.0	6.4	16.5	0.035	0.075	100
SP-10-QGO	0.87	8.0	21.8	3.5	9.2	0.032	0.068	100
Nafion 117	0.90	35.0	50.0	17.0	43.0	0.100	0.190	98

注:①测试条件为 80℃ 条件下在芬顿试剂(含有 2 μg/g FeSO₄ 的 3% H₂O₂ 溶液)中浸泡 1 h。

吸水率(WU)是检验质子交换膜稳定性能的一个重要因素。在质子交换膜中,如果吸水率过高会使膜过度溶胀,从而破坏聚合物膜的机械性能。从表 1 中可以看出,随着 QGO 质量分数的增大,复合膜的吸水率逐渐降低,复合膜 SP-10-QGO 在室温下的吸水率为 8%,在 80℃ 下的吸水率为 21.8%,低于 Nafion 117 膜。复合膜吸水率较低的原因是 QGO 的季铵盐基团与 SPFPP 的磺酸基团之间的离子间相互作用抑制了聚合物链的移动,降低了离子型聚合物中 -SO₃H 的水吸收能力。复合膜的吸水率随温度的变化关系如图 9 所示。由图 9 中可以看出,随着温度的升高,膜的吸水率逐渐增大,这主要是由于随着温度的升高,膜基质中的自由空间逐渐增大,从而使膜的水吸收性能增大。



1—SPFPP;2—SP-3-QGO;3—SP-5-QGO;4—SP-10-QGO

图 9 复合膜的吸水率随温度的变化

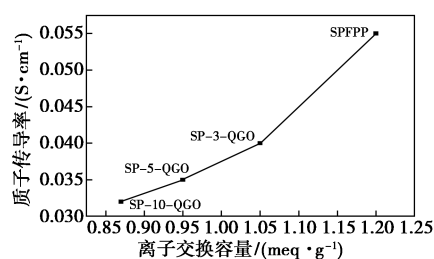
复合膜具有较低的溶胀度(SW)。从表 1 中可以看出,复合膜的溶胀度低于 Nafion 117 膜。随着 QGO 质量分数的增大,复合膜的溶胀度逐渐降低,表明 QGO 与 SPFPP 间形成的离子网络结构改善了膜的尺寸稳定性能。QGO 季铵盐基团与 SPFPP 的磺酸基团间形成的离子键抑制了聚合物链的移动,限制了其亲水区域,从而降低了膜的溶胀度。

2.2.4 抗氧化性能

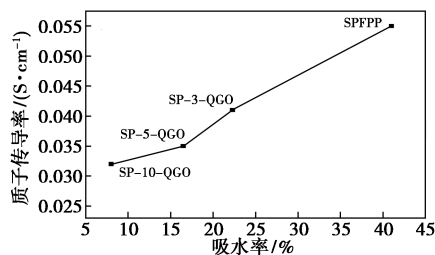
复合膜的抗氧化性能是通过膜在 80℃ 条件下浸泡在芬顿试剂中 1 h 后质量减少的百分数来表示。从表 1 中可以看出,所有的复合膜芬顿测试后没有质量损失,表示复合膜的抗氧化性能高于 SPFPP 膜。这一方面是由于聚磷腈骨架具有高度的化学稳定性能;另一方面是由于 QGO 的季铵盐基团和 SPFPP 的—SO₃H 基团间形成的离子网络结构能够有效地抑制氧自由基的攻击,从而使复合膜具有较高的抗氧化性能。

2.2.5 质子传导率

质子传导率是表征质子交换膜性能的重要指标,离子型聚合物类质子交换膜的质子传导率的影响因素有 IEC、吸水率等。从表 1 中可以看出,复合膜在 80℃ 条件下的质子传导率最大,为 0.092 S/cm。室温下膜的质子传导率随 IEC 的变化如图 10(a) 所示。从图 10(a) 中可以看出,随着 QGO 质量分数的增大,IEC 值降低,复合膜的质子传导率降低,这是由于 IEC 的降低,降低了质子跳跃位点,从而降低了质子传导率^[30]。质子传导率还与吸水率密切相关。复合膜的质子传导率随 WU 的变化情况如图 10(b) 所示。从图 10(b) 中可以看出,具有最低吸水率的 SP-10-QGO 膜具有最小的质子传导率,吸水率的降低减少了质子载体,从而减少了质子传导率。



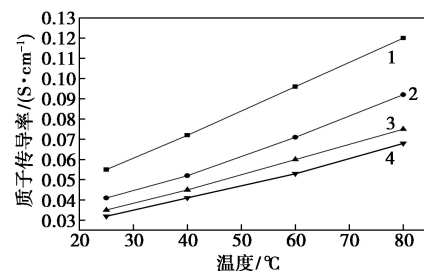
(a) 复合膜的质子传导率随 IEC 的变化



(b) 质子传导率随 WU 的变化

图 10 复合膜的质子传导率随 IEC、WU 的变化情况

复合膜的质子传导率随温度的变化关系情况如图 11 所示。从图 11 中可以看出,所有膜的质子传导率随温度的升高逐渐增大,表明高温能够加快膜中质子的传输。此外,随着 QGO 质量分数的增大,复合膜的质子传导率逐渐减小,这是由于 QGO 的季铵盐基团和 SPFPP 的磺酸基团间形成了离子网络结构,限制了 SPFPP 基质中链的移动,从而阻碍了质子传输。



1—SPFPP;2—SP-3-QGO;3—SP-5-QGO;4—SP-10-QGO

图 11 复合膜在完全吸水条件下的质子传导率随温度的变化

3 结论

(1) 制备了一系列 QGO 复合 SPFPP 质子交换膜。由于 SPFPP 的磺酸基团和 QGO 的季铵盐基团之间的相互作用,复合膜具有较好的性能。

(2) 复合膜 SP-x-QGO 具有较低的吸水率、溶胀度和较好的抗氧化性能。

(3) 复合膜的质子传导率低于 SPFPP,但在

80℃完全吸水条件下仍具有较高的质子传导率;因此,需要进行进一步研究提高复合膜的质子传导率。

参考文献

- [1] Hickner M A, Ghassemi H, Kim Y S, *et al.* Alternative polymer systems for proton exchange membranes [J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4587–4612.
- [2] Breitwieser M, Klingele M, Vierrath S, *et al.* Blended and cross-linked ionomer membranes for application in membrane fuel cells [J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(4): 1701257.
- [3] Kerres J A. Blended and cross-linked ionomer membranes for application in membrane fuel cells [J]. *Fuel Cells*, 2005, 5(2): 230–247.
- [4] Banergee S, Curtin D E. Nafion perfluorinated membranes in fuel cells [J]. *J Fluorine Chem*, 2004, 125(8): 1211–1216.
- [5] Smitha S, Sridhar S, Khan A A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review [J]. *J Membr Sci*, 2005, 259(1–2): 10–26.
- [6] Roy A, Hickner M A, Yu X, *et al.* Influence of chemical composition and sequence length on the transport properties of proton exchange membranes [J]. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 2006, 44(16): 2226–2239.
- [7] Yoon S J, Choi J H, Hong Y T, *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) ionomers incorporating perfluorohexylene units for DMFC membranes [J]. *Macromol Res*, 2010, 18(4): 352–357.
- [8] Wang J L, Song Y L, Zhang C, *et al.* Alternating copolymer of sulfonated poly(ether ether ketone-benzimidazole)s (SPEEK-BI) bearing acid and base moieties [J]. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209(14): 1495–1502.
- [9] Luo T W, Xu H L, Li Z, *et al.* Novel proton conducting membranes based on copolymers containing hydroxylated poly(ether ether ketone) and sulfonated polystyrenes [J]. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(34): 45205.
- [10] Hu Z X, Yin Y, Kamoto K, *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated polyimides derived from 2,2'-bis(4-sulfophenyl)-4,4'-oxydianiline as polymer electrolyte membranes for fuel cell applications [J]. *J Membr Sci*, 2009, 329(1–2): 146–152.
- [11] Fu F Y, Xu H L, Dong Y, *et al.* Design of polyphosphazene-based graft copolystyrenes with alkylsulfonate branch chains for proton exchange membranes [J]. *J Membr Sci*, 2015, 489: 119–128.
- [12] Luo T W, Zhang Y X, Xu H L, *et al.* Highly conductive proton exchange membranes from sulfonated polyphosphazene-graft-copolystyrenes doped with sulfonated single-walled carbon nanotubes [J]. *J Membr Sci*, 2016, 514: 527–536.
- [13] Fu F Y, Xu H L, Dong Y, *et al.* Polyphosphazene-based copolymers containing pendant alkylsulfonic acid groups as proton exchange membranes [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 278: 58–64.
- [14] Gao S T, Xu H L, Luo T W, *et al.* Novel proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated polyphosphazenes and poly(ether ether ketone) [J]. *J Membr Sci*, 2017, 536: 1–10.
- [15] Wycisk R, Lee J K, Pintauro P N. Sulfonated polyphosphazene-polybenzimidazole membranes for DMFCs [J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(5): A892–A898.
- [16] Guo Q H, Pintauro P N, Tang H, *et al.* Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes [J]. *J Membr Sci*, 1999, 154(2): 175–181.
- [17] Li X H, Yu Y F, Meng Y Z. Novel quaternized poly(arylene ether sulfone)/nano-ZrO₂ composite anion exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5(4): 1414–1422.
- [18] Fu F Y, Xu H L, He M L, *et al.* Composite polyphosphazene membranes doped with phosphotungstic acid and silica [J]. *Chinese J Polym Sci*, 2014, 32(8): 996–1002.
- [19] Yadav R, Subhash A, Chemmenchery N, *et al.* Graphene and graphene oxide for fuel cell technology [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(29): 9333–9350.
- [20] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B. Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442: 282–286.
- [21] Cai Y B, Yue Z Y, Xu S A. A novel polybenzimidazole composite modified by sulfonated graphene oxide for high temperature proton exchange membrane fuel cells in anhydrous atmosphere [J]. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(25): 44986.
- [22] 付凤艳, 张杰, 程敬泉, 等. 氧化石墨烯在燃料电池质子交换膜中的应用 [J]. *化工进展*, 2018, 38(5): 2233–2241.
- [23] Zhao Y X, Fu Y Q, Hu B, *et al.* Quaternized graphene oxide modified ionic cross-linked sulfonated polymer electrolyte composite proton exchange membranes with enhanced properties [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 294: 43–53.
- [24] Liu L D, Tong C Y, He Y, *et al.* Enhanced properties of quaternized graphenes reinforced polysulfone based composite anion exchange membranes for alkaline fuel cell [J]. *J Membr Sci*, 2015, 487: 99–108.
- [25] Allcock H R. *Chemistry and applications of polyphosphazenes* [M]. New York: Wiley-Interscience, 2003: 145.
- [26] Andrianov A K, Marin A, Chen J P, *et al.* Novel route to sulfonated polyphosphazenes: Single-step synthesis using “noncovalent protection” of sulfonic acid functionality [J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 4075–4080.
- [27] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339.
- [28] He Y, Tong C Y, Geng L, *et al.* Enhanced performance of the sulfonated polyimide proton exchange membranes by graphene oxide: Size effect of graphene oxide [J]. *J Membr Sci*, 2014, 458: 36–46.
- [29] Li Q, Liu L, Jin B, *et al.* Preparation and characterization of composite membranes with ionic liquid/polymer-functionalized multiwalled carbon nanotubes for alkaline fuel cells [J]. *RSC Adv*, 2013, 3(32): 13477–13485.
- [30] Liu Y H, Wang J T, Zhang H Q, *et al.* Enhancement of proton conductivity of chitosan membrane enabled by sulfonated graphene oxide under both hydrated and anhydrous conditions [J]. *J Power Sources*, 2014, 269: 898–911. ■