

磺化度可调控的三氟甲基聚酰亚胺 质子交换膜的性能研究

穆 鹏¹, 李 斌², 张柏原¹, 王闻宇^{1*}

(1.天津工业大学纺织科学与工程学院,天津 300387; 2.天津工业大学材料科学与工程学院,天津 300387)

摘要:聚酰亚胺凭借其分子结构的可设计性,成为理想的质子交换膜材料。以 1,4,5,8-萘四甲酸酐(NTDA)、联苯胺双磺酸(BDSA)和 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚(6FODA)为单体,通过调控磺化与非磺化单体的摩尔比,制备了一系列 $\text{CF}_3\text{-ESPI}_x$ ($x=50, 60, 70, 80$ 和 90) 质子交换膜。系统地研究了薄膜的力学性能、吸水率、溶胀率、化学稳定性及质子电导率。结果表明,磺化度调控可有效构建高效质子传输通道,薄膜在 80°C 时质子电导率最高达 249 mS/cm ; 三氟甲基的引入显著抑制膜的溶胀现象, 80°C 时平面溶胀率仅为 $3.8\%\sim 7.4\%$,尺寸稳定性优异。该系列膜同时表现出优异的热稳定性与机械性能,证明其作为燃料电池质子交换膜材料具备良好应用潜力。

关键词:磺化聚酰亚胺; 质子交换膜; 三氟甲基; 质子电导率

中图分类号:TB324;O63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)08-0164-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.028

Study on the properties of sulfonated trifluoromethyl polyimide proton exchange membranes with controllable sulfonation degree

MU Peng¹, LI Bin², ZHANG Bo-yuan¹, WANG Wen-yu^{1*}

(1.School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2.School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Polyimide, with its molecular structure's designability, has become an ideal material for proton exchange membranes. A series of $\text{CF}_3\text{-ESPI}_x$ ($x=50, 60, 70, 80$, and 90) proton exchange membranes were prepared using 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride (NTDA), bisphenylamine disulfonic acid (BDSA), and 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminodiphenyl ether (6FODA) as monomers, by regulating the molar ratio of sulfonated and non-sulfonated monomers. The mechanical properties, water absorption rate, swelling rate, chemical stability, and proton conductivity of the films were systematically studied. The results indicated that the sulfonation degree regulation could effectively construct efficient proton transport channels, and the proton conductivity of the membrane reached up to 249 mS/cm at 80°C . The introduction of trifluoromethyl groups significantly suppressed the swelling of the membrane, with the planar swelling rate being only $3.8\%\sim 7.4\%$ at 80°C , demonstrating excellent dimensional stability. This series of membranes also exhibited outstanding thermal stability and mechanical properties, proving their promising application potential as proton exchange membrane materials for fuel cells.

Key words: sulfonated polyimide; proton exchange membrane; trifluoromethyl; proton conductivity

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)因其无污染、零温室气体排放、能量转换效率高以及运行安静等特点,被认为是极具前景的清洁能源转换装置^[1]。而质子交换膜(PEM)在提高 PEMFCs 性能方面起着关键作用,它能够促进质子高效传导,同时有效隔开燃料和氧化剂^[2]。目前, Nafion 膜作为最成功的全氟磺酸聚合物(PFSAs)之一,已在 PEMFCs 领域实现商业化应用^[3]。然而,由于 Nafion 膜在苛刻条件下性能不稳定,合成工艺的复杂性、高成本和废物管理方面等的挑战降低了 Nafion 膜的适用性^[4-6]。

近些年,磺化芳烃聚合物已成为 PEM 领域的研

究热点。聚合物主链的高密度磺酸化处理可有效构建质子传输通道,大幅度提升其质子传导性能^[7-9]。目前,磺化聚醚砜(SPES)^[10-11]、磺化聚醚醚酮(SPEEK)^[12-13]和磺化聚酰亚胺(SPI)^[14-16]有所报道。其中, SPI 具有分子结构可设计性、卓越的机械性能、突出的热稳定性,可以用作 PEMFCs 的高性能 PEM。然而,由于 SPI 的磺化度对 PEM 的各项性能有着显著的影响,提高磺化度(DS)可以显著增加 PEM 的质子传导率,但若磺化度过高也会导致 PEM 吸水过多,造成严重的溶胀并降低机械性能,影响了 PEM 的性能和寿命。因此, Mandal 等^[17]设计并合

收稿日期:2025-10-30;修回日期:2026-06-01

作者简介:穆鹏(2000-),男,硕士生,研究方向为质子交换膜,192613910@qq.com;王闻宇(1972-),男,博士,教授,研究方向为智能纳米纤维及能源储能材料,通讯联系人, wangwenyu@tiangong.edu.cn。

成了一种新型含三氟甲基和氧化膦结构的二胺单体 (DFPPO),并将其与 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸 (DSDSA) 和 1,4,5,8-萘四甲酸二酐 (NTDA) 共聚,制备了一系列磺化共聚酰亚胺 (DFPNH-XX)。借助疏水性三氟甲基和极性氧化膦基团的协同作用,有效提高了膜的氧化稳定性、水解稳定性和质子传导性。Fan 等^[18]通过主链与分子网络协同工程策略,合成了由含四氟苯乙烯基团的交联磺化聚酰亚胺 (CSPI-Ts、CSPI-Bs) 组成的质子交换膜,通过刚性主链和疏水交联网络的协同作用,显著降低了膜的溶胀率,同时提高了质子传导率和尺寸稳定性。由此可见,如何合理设计 SPI 分子结构,平衡 PEM 的质子传导率、溶胀率和机械性能之间的关系成为了至关重要的问题。

基于上述情况,为了获得高性能的 SPI 基质子交换膜,本研究考察了聚合物的磺化度及骨架对膜性能的影响。首先,选用含有三氟甲基的 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚 (6FODA) 和联苯胺双磺酸 (BDSA) 二胺单体,通过调控两者的摩尔比与六元环 1,4,5,8-萘四甲酸酐合成了 5 种不同磺化度的 SPI。然后,将其制备成质子交换膜,对薄膜的结构和性能进行分析。探究了聚合物磺化度与骨架结构对 SPI 基质子交换膜性能的协同影响机制。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

1,4,5,8-萘四甲酸酐 (NTDA, 99%)、二甲基亚砩 (DMSO, 99.9%),凯玛特 (天津) 化工科技有限公司;联苯胺双磺酸 (BDSA, 75%),上海迈瑞尔生化科技有限公司;2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚 (6FODA, 99.89%),天津众泰材料科技有限公司;三乙胺 (TEA),合肥正帆电子材料有限公司;苯甲酸 ($\geq 99.9\%$),重庆澍翔科技有限公司;异喹啉 (97%),天津麦丁科技有限公司。所有化学试剂均未经过进一步纯化,直接使用。

液体核磁共振波谱 (¹H NMR),德国 Bruker 公司;Gemini SEM 500 型热场发射扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司公司;Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;DMA242E 型热失重分析仪,德国耐驰制造公司;Chi 660 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.2 磺化聚酰亚胺的制备

SPI 的合成步骤如图 1 所示。本实验通过高温一步法合成磺化聚酰亚胺,通过调节磺化二胺

BDSA 和非磺化二胺 6FODA 的摩尔比来精准控制聚合物的磺化度,制备得到 5 种具有不同磺化度 (DS) 的 SPI 样品,反应配比如表 1 所示。在氮气条件下,将一定量的 BDSA、间甲酚和三乙胺加入装有冷凝管和转子的 100 mL 三颈烧瓶中,升温至 80℃,磁力搅拌使固体溶解,此时溶液成透明状态。再加入 6FODA 继续磁力搅拌 15 min,最后分别加入 NTDA、异喹啉和苯甲酸,在 80℃ 条件下继续反应 4 h,再于 180℃ 条件下反应 20 h。反应结束后待降温至 70℃,加入 10 mL 间甲酚稀释溶液,将溶液倒入 250 mL 的乙醇溶液中,得到丝状固体,在乙醇溶液中反复洗涤,直至过滤无色,将聚合物放置在 120℃ 的真空烘箱中干燥 24 h,最终得到聚合物,命名为 CF₃-ESPI_x ($x = 50、60、70、80$ 和 90)。

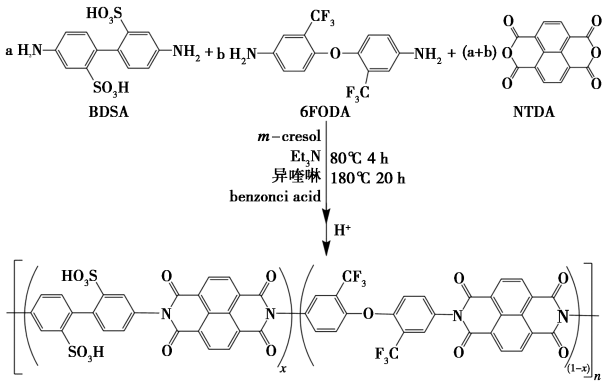


图 1 CF₃-ESPI_x 的合成图

表 1 CF₃-ESPI_x 的反应配比

质子交换膜	DS/%	BDSA/mmol	6FODA/mmol	NTDA/mmol
CF ₃ -ESPI50	50	2.0	2.0	4
CF ₃ -ESPI60	60	2.4	1.6	4
CF ₃ -ESPI70	70	2.8	1.2	4
CF ₃ -ESPI80	80	3.2	0.8	4
CF ₃ -ESPI90	90	3.6	0.4	4

1.3 磺化聚酰亚胺质子交换膜的制备

将丝状 SPI (0.3 g) 溶解于 DMSO 中,在 80℃ 下搅拌至完全溶解,配制成质量分数 5% 的溶液。将溶液浇铸在玻璃板上,放置于真空烘箱中,80℃ 下加热 4 h、120℃ 下加热 12 h,然后待烘箱降至室温,即得到磺化聚酰亚胺质子交换膜。使用前在乙醇溶液中进行洗涤去除残余溶剂,随后将薄膜放置于 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中浸泡 24 h,使其充分质子化,最后用去离子水将薄膜洗至中性,移入真空烘箱中,在 120℃ 条件下干燥 12 h,即可得到 CF₃-ESPI_x

($x=50, 60, 70, 80$ 和 90) 质子交换膜。

1.4 测试与表征

热稳定测试:将 12 mg 的样品放入 Al_2O_3 坩埚中,在氮气条件下进行升温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度为室温 800°C 。

力学性能:将薄膜在 80°C 下真空干燥 12 h,裁剪成长 $\times$ 宽为 $4\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的矩形,使用薄膜拉伸试验机以 $5\text{ mm}/\text{min}$ 的速度进行拉伸,对样品拉伸强度及断裂伸长率进行了测定。

离子交换容量(IEC):采用酸碱滴定法测定薄膜的离子交换容量(IEC)。酸化后的薄膜在真空烘箱中 120°C 真空干燥 12 h,并及时测量其质量(W_{dry})。随后,将样品浸泡在 $2\text{ mol}/\text{L}$ 的 NaCl 溶液中 48 h,使膜样品中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 上的 H^+ 与 Na^+ 充分交换,用 $0.01\text{ mol}/\text{L}$ NaOH 溶液进行滴定,同时记录消耗的氢氧化钠溶液的体积(V_{NaOH})。薄膜的 IEC 值用式(1)计算。

$$\text{IEC} = (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}) / W_{\text{dry}} \quad (1)$$

吸水率:将 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的样品于 120°C 真空烘箱中干燥 12 h 后,测定样品的重量,记为 W_{dry} 。随后,在 80°C 的蒸馏水中浸 8 h 后,使用滤纸去除每个样品上多余的表面水分,然后在 1 min 的时间内测量它们的重量,记为 W_{wet} 。通过式(2)计算出薄膜的吸水率(W_{U})。

$$W_{\text{U}} = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100\% \quad (2)$$

尺寸稳定性:将磺化聚酰亚胺质子交换膜裁剪成矩形,在 120°C 真空烘箱中干燥 12 h,测量薄膜干燥状态下的平面长度(L_{dry})和厚度(T_{dry})。随后将薄膜置于 80°C 蒸馏水中 8 h,再测量薄膜湿润状态下的平面长度(L_{wet})和厚度(T_{wet})。以薄膜平面和厚度方向上的尺寸变化,通过式(3)、(4)计算来评价薄膜的尺寸稳定性。

$$\Delta L = [(L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}) / L_{\text{dry}}] \times 100\% \quad (3)$$

$$\Delta T = [(T_{\text{wet}} - T_{\text{dry}}) / T_{\text{dry}}] \times 100\% \quad (4)$$

水解稳定性:为了研究膜的水解稳定性,将膜在 120°C 的真空干燥箱中干燥 12 h 以获得其重量。随后将薄膜在 80°C 的去离子水中放置 12 h,从水中取出,并在 120°C 的真空烘箱中干燥 12 h,从而得到新的膜重。最后,通过浸泡前后的质量损失率来衡量质子交换膜的耐水解性能。

化学稳定性:将 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的薄膜在 80°C 的 Fenton 试剂($3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 、 $1.975\times 10^{-5}\text{ mol}/\text{L}$ FeSO_4)中浸泡,记录薄膜开始溶解的时间和完全溶解的时间,以确定薄膜的抗自由基氧化性能。

质子电导率:采用两电极交流阻抗法,在干扰电压为 50 mV ,频率范围为 $1\text{ Hz}\sim 1\text{ MHz}$ 的条件下,来检测 PEM 的阻抗。采用式(5)计算质子电导率(σ , mS/cm)值。

$$\sigma = L / (R \times d \times b) \quad (5)$$

式中, L 为两电极间的距离, cm ; R 为测得的阻抗, Ω ; d 和 b 为样品膜的宽度和厚度, cm 。

2 结果与讨论

2.1 ^1H NMR 和 FT-IR 分析

如图 2 所示,为了鉴定制备的聚合物膜的化学结构,使用 ^1H NMR 图谱和 FT-IR 光谱表征 $\text{CF}_3\text{-ESPI}x$ ($x=50, 60, 70, 80, 90$)。如图 2(a) 所示,在 ^1H NMR 图谱中, $9.20, 3.06\text{ ppm}$ 及 1.16 ppm 处出现的特征峰归属为三乙胺与磺酸基所成盐中的氢; BDSA 和 6FODA 中的芳族质子分别出现在 $8.01, 7.52, 7.02\text{ ppm}$ 和 6.58 ppm 处; NTDA 苯环的质子峰出现在 8.90 ppm 附近。 2.5 ppm 和 3.33 ppm 分别归属 $\text{DMSO}-d_6$ 溶剂残留峰和水分峰。

如图 2(b) 所示,在 FT-IR 谱图中, $\text{CF}_3\text{-ESPI}x$ 膜由一个萘酰亚胺环组成,在 1680 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 附近处有 $\text{C}=\text{O}$ 对称和不对称振动^[19]。在 1026 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 处分别有一 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的对称和不对称伸缩振动,证明了磺酸基团的成功引入。

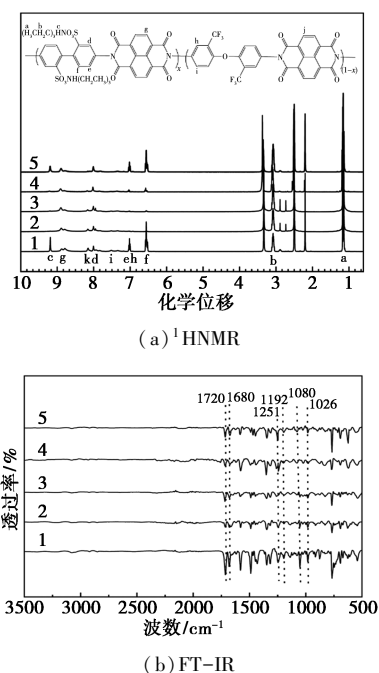


图 2 $\text{CF}_3\text{-ESPI}x$ 的核磁共振谱图和红外光谱

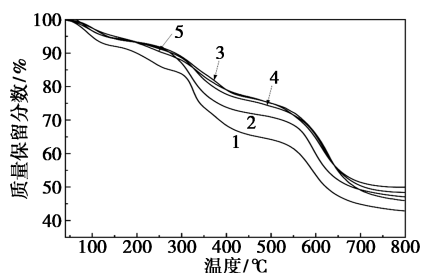
在 $1\,192\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{CF}_3$ 基团的振动, $1\,251\text{ cm}^{-1}$ 处芳香醚的伸缩振动, 证实了 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{O}-$ 的存在。在 $1\,345\text{ cm}^{-1}$ 处有典型的酰亚胺环 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 基团的伸缩振动, 表明聚酰亚胺的合成成功^[20]。

2.2 SEM 分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 研究了 CF_3 -ESPI70 质子交换膜的表面形貌。 CF_3 -ESPI70 膜的表面形貌相对平整光滑, 表面呈现均匀连续相结构, 无明显相分离、孔洞和裂纹缺陷, 表明单体 (NTDA、BDSA 与 6FODA) 通过一步法共聚形成了致密的聚合物网络。而这种致密化可归因于刚性和柔性单体组合的分子结构设计和溶液浇铸法的工艺优化的结果。符合高性能质子交换膜对形貌与功能的要求。

2.3 TG 分析

通过热重分析研究了 CF_3 -ESPIx (50~90) 膜在氮气保护下的热稳定性能。随着处理温度的升高, 薄膜的热稳定性呈现规律性变化。所有膜大致分为 3 个阶段失重, 如图 3 所示。第 1 次失重在 $70\sim 150^\circ\text{C}$ 左右, 由于体系中存在亲水性磺酸基团, 主要是水分蒸发, 同时还有残留溶剂 (DMSO) 的挥发。第 2 阶段, 在 350°C 左右磺酸基团发生热降解。第 3 阶段, 直至 600°C 左右聚酰亚胺主链降解。所有薄膜的残余量均超过 40%, 表明薄膜具备优异的热稳定性能。



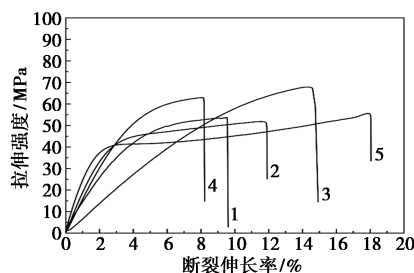
1— CF_3 -ESPI50; 2— CF_3 -ESPI60; 3— CF_3 -ESPI70;
4— CF_3 -ESPI80; 5— CF_3 -ESPI90

图 3 CF_3 -ESPIx 的 TG 曲线

2.4 力学性能分析

质子交换膜的机械性能对其长期耐久性具有决定性影响。本研究通过拉伸测试系统评估了不同磺化度 CF_3 -ESPIx 膜的力学性能, 如图 4 所示。 CF_3 -ESPIx 系列膜凭借独特的分子结构设计, 展现出优异的机械性能, 薄膜的拉伸强度介于 $55.61\sim 67.86\text{ MPa}$ 之间, 均显著高于 Nafion 117 膜 (26.7 MPa), 这主要归因于萘单元有利于提供良好的机械性能^[21]。然而, 力学性能随磺化度的增加呈现非线性变化规

律, 拉伸强度在磺化度 70 时达到峰值 67.86 MPa , 较磺化度 50 (55.61 MPa) 提升 22%。断裂伸长率 $8.22\%\sim 18.05\%$, 且显著低于 Nafion 117 ($\sim 300\%$)。这说明刚性主链虽然赋予了薄膜的高模量, 但限制了分子链的延展。这些测试结果证明了 CF_3 -ESPIx 膜具有作为高性能 PEM 所需的机械特性。



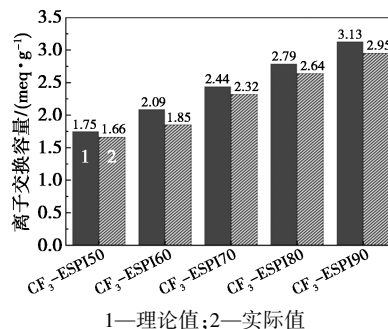
1— CF_3 -ESPI50; 2— CF_3 -ESPI60; 3— CF_3 -ESPI70;
4— CF_3 -ESPI80; 5— CF_3 -ESPI90

图 4 CF_3 -ESPIx 的拉伸强度和断裂伸长率

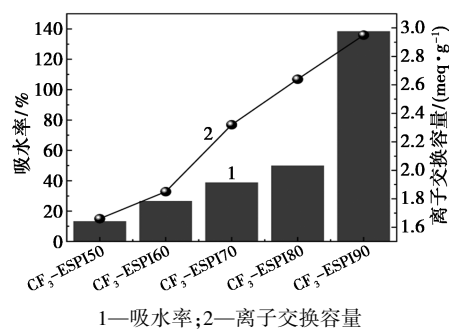
2.5 IEC、吸水和尺度稳定性分析

离子交换容量 (IEC) 是衡量单位质量的膜中所能交换出离子的物质的量, 其理论值通过每个重复单元中磺酸基团数计算获得, 而实际值则通过酸碱滴定法测定。由图 5(a) 可知, CF_3 -ESPIx (50~90) 的实际 IEC 值在 $1.66\sim 2.95\text{ meq/g}$ 之间, 与理论值相近, 且随着膜内亲水性磺酸基团密度的增加而增长。而实际值略低于理论值主要归因于薄膜预处理过程中质子未完全转化为 H^+ 形态, 导致部分 SO_3H 未参与反应。

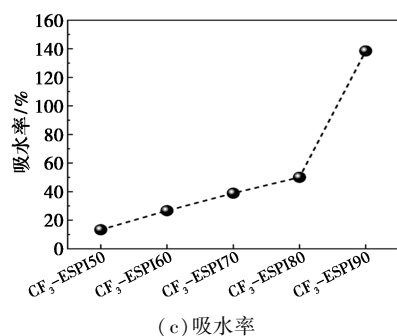
IEC 与薄膜的吸水率及尺寸稳定性呈现出显著的相关性。如图 5(b)、(c) 所示, 随着磺化度的增加, IEC 从 1.66 meq/g 增至 2.95 meq/g , 薄膜的吸水率从 13.33% 上升至 138.46% 。同时, 平面方向和厚度方向的溶胀率分别从 3.8% 和 17.1% 增至 7.4% 和 88.9% [图 5(d)], 这一变化规律归因于磺酸基团的亲水效应, 水分子的过量吸附导致聚合物网络发生膨胀, 引发各向异性溶胀。值得注意的是,



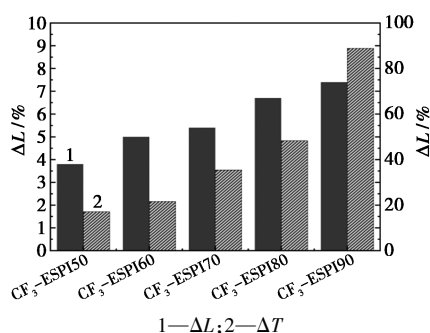
(a) 实际和理论离子交换容量



(b) 吸水率和离子交换容量之间的关系



(c) 吸水率



(d) 长度及厚度方向的溶胀率

图 5 $\text{CF}_3\text{-ESPI}_x$ 的物理性能测试结果

厚度方向的溶胀性明显高于平面方向,这种差异性可能是因为溶液成膜过程中,主链与含疏水性三氟甲基($-\text{CF}_3$)的支链协同作用,使支链在平面方向优先取向排列,共同形成机械增强骨架,从而有效抑制平面膨胀。与商业化 Nafion 117 膜(平面溶胀率为 11.7%)相比, $\text{CF}_3\text{-ESPI}_x$ 系列膜展现出更优异的尺寸稳定性(平面溶胀率 $<8\%$)。

2.6 水解和抗自由基稳定性分析

水解稳定性是决定 PEM 的寿命的重要因素之一,这是因为酰亚胺环上电子云密度较低的 C—N 键容易受到水分子的亲核攻击而发生断裂^[22]。通过分子设计策略调控氮原子和羰基碳原子的电子云密度,可以显著提高磺化聚酰亚胺 PEM 的水解稳定性。对于芳香族氨基单体,引入强供电子基团,如醚键,能够增强酰亚胺环的电子云密度,从而降低水解反应活性^[23]。如表 2 所示,以 6FODA 为去磺化二

胺单体制备的质子膜展现出优异的水解稳定性,在 80℃ 去离子水中浸泡 8 h 后,磺化度 50% 的膜仅显示 3.3% 的水解率,即使磺化度上升至 90% 时,水解率仍控制在 53.8%。这归因于 6FODA 单体中的疏水性 $-\text{CF}_3$ 基团的疏水屏障效应,阻断水分子与酰亚胺环活性位点的接触。

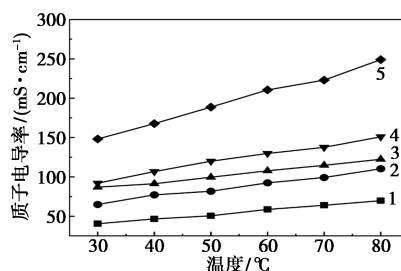
磺化度的高低对薄膜的氧化稳定性有着显著的影响。测试结果如表 2 所示。高磺化度膜($\text{CF}_3\text{-ESPI90}$)在 2 h 内完全溶解,而低磺化度膜($\text{CF}_3\text{-ESPI50}$)的完全溶解时间延长至 11.5 h。所有薄膜的机械破碎时间均随磺化度增加而显著降低。

表 2 $\text{CF}_3\text{-ESPI}_x$ 膜的水解和抗自由基稳定性

样品名称	抗自由基氧化稳定性		耐水解稳定性
	t_1^a/h	t_2^b/h	
$\text{CF}_3\text{-ESPI50}$	6.5	11.5	3.3
$\text{CF}_3\text{-ESPI60}$	4.5	8.0	6.7
$\text{CF}_3\text{-ESPI70}$	3.5	6.0	16.7
$\text{CF}_3\text{-ESPI80}$	2.0	4.0	27.3
$\text{CF}_3\text{-ESPI90}$	1.0	2.0	53.8

2.7 质子电导率分析

质子电导率是评估质子交换膜性能的关键因素之一。通过调控磺化度(50%~90%),系统研究了聚酰亚胺质子交换膜的结构与性能之间的关系,将其在 100% 相对湿度和不同温度(30~80℃)下进行了质子电导率的测试,结果如图 6 所示。在 30~80℃ 时, $\text{CF}_3\text{-ESPI}_x$ 系列膜的质子电导率随着温度的升高呈单调递增趋势,这说明更高的温度赋予质子更多的能量去解离^[24]。随着磺化度从 50% 提升至 90%,亲水性磺酸基团通过氢键网络促进水分子的吸附,形成连续的质子传输通道,质子电导率也显著增加,在 80℃,100% 相对湿度条件下,其 $\text{CF}_3\text{-ESPI90}$ 膜达到最高值 249 mS/cm,较 $\text{CF}_3\text{-ESPI50}$ 膜的 69.8 mS/cm 提升 3.5 倍,证实高磺化度通过优

1— $\text{CF}_3\text{-ESPI50}$; 2— $\text{CF}_3\text{-ESPI60}$; 3— $\text{CF}_3\text{-ESPI70}$;
4— $\text{CF}_3\text{-ESPI80}$; 5— $\text{CF}_3\text{-ESPI90}$ 图 6 $\text{CF}_3\text{-ESPI}_x$ 的电导率

化亲水通道连通性能够降低了质子迁移能垒。

3 结论

通过调控联苯胺双磺酸(BDSA)、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚(6FODA)2种二胺的摩尔比,与1,4,5,8-萘四甲酸酐合成了一系列含—CF₃的不同磺化度聚酰亚胺,并用其制备了一系列质子膜。结果表明,CF₃-ESPI_x膜具备优异的力学性能,最大拉伸强度可达67.86 MPa,是Nafion 117膜(23 MPa)的2.95倍。同时,尺寸稳定性、耐水解和抗氧化性能优良。CF₃-ESPI50平面溶胀率最低至3.8%;在80℃水中浸泡12 h质量损失仅为3.3%。CF₃-ESPI90的IEC值为2.95 meq/g,在80℃、100%相对湿度时质子电导率可达0.249 S/cm。证实了通过分子结构设计,开发高性能质子交换膜的可行性。

参考文献

- [1] Rohilla T, Husain A, Singh N, *et al.* Atomistic simulation and synthesis of novel sulfonated Polyimide polymer electrolyte membranes with facile proton transport [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145623.
- [2] Jiao K, Xuan J, Du Q, *et al.* Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells [J]. *Nature*, 2021, 595(7867): 361–369.
- [3] 赵腾腾, 李慧莹, 严汝桐, 等. Nafion 质子交换膜改性的研究进展 [J]. *化学研究*, 2024, 35(5): 455–464.
- [4] Karimi M B, Mohammadi F, Hooshyari K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(54): 28919–28938.
- [5] Prykhodko Y, Fatyeyeva K, Hespel L, *et al.* Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 127367.
- [6] Berber M R, Hafez I H. Boosting the proton conductivity, chemical stability, and fuel cell performance of nafion membrane at high operating temperatures and low humidity levels by incorporating phytic acid [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 57: 1126–1138.
- [7] Cui W, Sun P, Li P, *et al.* Sulfonated polyphosphazene-blended self-cross-linked polybenzimidazole-based high-temperature proton exchange membranes: High efficiency in proton transport at low humidity [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(9): 11526–11539.
- [8] Chen Y B, Xu F, Li J, *et al.* Poly(fluorenyl terphenyl piperidinium) with sulfonated side chains for the application of high-temperature proton exchange membranes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(4): 2594–2601.
- [9] Li P, Zhang L, Guo H, *et al.* Bifunctional acid proton conductor doping to improve the comprehensive properties of a cross-linked polybenzimidazole high-temperature proton exchange membrane [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(4): 4956–4969.
- [10] Mabrouk W, Charradi K, Kacem I B, *et al.* Significant augmentation of proton conductivity in low sulfonated polyether sulfone octyl sulfonamide membranes through the incorporation of hectorite clay [J]. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2024, 13(1): 69–79.
- [11] Nazerifar M, Younesi H, Pontie M, *et al.* Bioelectricity harvesting via a microbial fuel cell with sulfonated hypercrosslinked polyphenols and polyethersulfone composite proton-conducting membrane [J]. *Renewable Energy*, 2026, 256: 120098.
- [12] Andra S, Gao K, Cai J, *et al.* Covalent integration of NH₂-MIL-53 (Al) into SPEEK for enhanced proton exchange membrane performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 638: 236792.
- [13] Song J, Lan T, Wang K, *et al.* Crystalline poly(ether ether ketone) nanofiber-reinforced composite proton exchange membranes with dual proton channels [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 718: 123789.
- [14] Qu E, Cheng G, Xiao M, *et al.* Composite membranes consisting of acidic carboxyl-containing polyimide and basic polybenzimidazole for high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(24): 12885–12895.
- [15] Yang J, Guo Y, Liu L, *et al.* Preparation of proton exchange membrane with intrinsic micropores constructing efficient ion transport channels based on segmented copolymer (sulfonated polyimide) [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108396.
- [16] Wang X, Zhao S, Wang S, *et al.* Facile preparation of high-performance sulfonated polyimide proton exchange membrane by doping nano carbon sulfonic acid [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 717: 123716.
- [17] Mandal A K, Bisoi S, Banerjee S, *et al.* Sulfonated copolyimides containing trifluoromethyl and phosphine oxide moieties: Synergistic effect towards proton exchange membrane properties [J]. *European Polymer Journal*, 2017, 95: 581–595.
- [18] Fan H, Xie T, Pang Y, *et al.* Sulfonated polyimide membranes constructed by main-chain and molecular-network engineering strategy for direct methanol fuel cell [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 45(3): 2300789.
- [19] Chen Y, Tseng Y, *et al.* Organosoluble Co-polynaphthalimides based on 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 9,9-bis(4-aminophenyl) fluorene and various bis(ether amine)s [J]. *Polymer Science, Series B*, 2020, 62(6): 671–677.
- [20] Balasubramanian A, Gunasekaran M, Kannan T. Photo crosslinked stilbene-containing sulfonated polyimide membranes as proton exchange membranes in fuel cell [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 176: 111421.
- [21] Wang G, Lee K H, Lee W Y, *et al.* Soluble sulfonated polybenzothiazoles containing naphthalene for use as proton exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 490: 346–353.
- [22] Perrot C, Gonon L, Marestin C, *et al.* Hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 379(1/2): 207–214.
- [23] Sarkar P, Mohanty A K, Bandyopadhyay P, *et al.* Proton exchange properties of flexible diamine-based new fluorinated sulfonated polyimides [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(23): 11798–11808.
- [24] Li P, Chen Y, Xiao F, *et al.* Efficient proton exchange membranes based on bifunctional metal-organic frameworks [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(35): 14154–14176. ■