含双阳离子梳型聚芳醚砜阴离子交换膜的合成与性能

陶正旺, 汪称意*, 徐常, 赵晓燕

常州大学材料科学与工程学院, 江苏省环境友好高分子材料重点实验室, 常州 213164

* 联系人, E-mail: wangcy@cczu.edu.cn

2020-02-29 收稿, 2020-04-15 修回, 2020-04-29 接受, 2020-05-07 网络版发表

摘要 为了提高聚合物阴离子交换膜的电导率、碱稳定性和尺寸稳定性, 本研究通过分子结构设计, 利用4-氟-2,2,2-三氟苯乙酮、3,5-二甲基苯酚、苯酚为起始原料, 经两步有机反应合成了含二甲基苯氧基苯侧基的新型活性双酚单体: 1,1-二(4-羟基苯基)-1-(4-(3,5-二甲基苯氧基)苯基)苯基-2,2,2-三氟乙烷(2), 并将其与联苯二酚、4,4'-二氟二苯砜经芳香亲核共缩聚、溴代、季铵化反应制备了两类具有梳型结构的聚芳醚砜阴离子交换膜材料(2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx)。利用核磁共振光谱对制备的活性双酚单体、含甲基结构初始聚芳醚砜、溴化聚芳醚砜及离子化聚合物的结构进行了表征和分析; 详细研究了2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx膜的吸水率、尺寸稳定性、离子电导率、热稳定性、机械性能、耐碱稳定性等, 并进一步比较了不同类型阴离子交换膜(AEM)的结构与性能之间的关系。得到的AEM表现出了较好的综合性能, 60°C时膜的OH⁻电导率分别为35.9~51.6和32.6~44.9 mS/cm。代表性的2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60的OH⁻电导率在80°C的4 mol/L NaOH中浸泡336 h后分别保持初始值的79.7%和88.5%。本研究为梳型AEM材料的设计制备提供了新策略。

关键词 双阳离子, 阴离子交换膜, 侧链梳型, 电导率, 碱性稳定性

21世纪以来, 能源与环境问题备受关注。传统的化石能源如石油、天然气等资源日渐枯竭, 与此同时, 其燃烧过程中会产生大量有害气体和其他污染物, 对环境及气候产生破坏作用。正是由于能源资源的过度开发以及大规模消耗, 使得人们对清洁和高效能源的需求不断增长^[1,2]。寻求一种可重复利用, 对环境友好且能源转换效率高的新能源技术是亟需解决的问题^[3]。燃料电池(fuel cell, FC)被认为是最有前景的环保电源和常规化石燃料的替代品, 是使用氢气、甲醇、乙醇等可再生能源方面的重要选择^[4,5]。作为一种具有巨大潜力的新能源, FC可以不断地通过外界输入燃料, 将化学能直接转化成电能并持续向外供电, 从而有效缓解能源危机和减小环境污染^[6,7]。离子交换膜(ion exchange membrane, IEM)是FC的重要部件, 在FC内部肩

负着传递离子、形成完整FC回路的作用^[8]。按照传导离子的种类, 可以将IEM分为质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)和阴离子交换膜(anion exchange membrane, AEM), 分别应用于质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)和碱性阴离子交换膜燃料电池(alkaline anion exchange membrane fuel cell, AAEMFC)中^[9]。与PEMFC相比, AAEMFC具有可使用非贵金属催化剂、电极反应速率高、燃料纯度要求低等优点, 受到广泛关注^[10]。然而, 现有商品化有机阳离子的AEM的碱性稳定性较差、氢氧根离子传导率(hydroxide conductivity)低, 严重阻碍了AAEMFC的发展应用, 亟须设计开发新型高性能聚合物AEM材料^[11~13]。

与其他阴离子交换膜材料相比, 季铵盐型聚合物

引用格式: 陶正旺, 汪称意, 徐常, 等. 含双阳离子梳型聚芳醚砜阴离子交换膜的合成与性能. 科学通报, 2020, 65: 2279–2291

Tao Z W, Wang C Y, Xu C, et al. Synthesis and properties of dication-containing poly(aryl ether sulfone) anion exchange membranes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2279–2291, doi: 10.1360/TB-2020-0199

是目前研究较多的一类阴离子交换膜材料^[14]。按照阳离子在聚合物骨架中的位置可以将AEM材料分为主链型、短侧链型和长侧链型等类型^[15]。其中,主链型AEM中的季铵盐离子直接连接在主链上,短侧链型AEM中的季铵盐离子主要通过一个卞甲基与主链相连接。在这两类膜材料中,由于季铵离子和主链相隔太近,对主链苯环会产生较强的电子诱导效应,降低了主链结构的耐碱稳定性(alkaline stability)。与此同时,由于季铵离子与主链紧密连接,缺乏一定的运动灵活性,从而难以形成较好的亲水/疏水相分离结构,使得膜材料表现出较低的离子传导率^[16,17]。在长侧链AEM中,由于季铵阳离子通过长侧链与主链相连接,因此对主链的电子诱导较小,并具有一定的运动灵活性,从而使膜材料表现出更好的耐碱稳定性和离子传导率。此外,通过引入长侧链结构将亲水性的季铵阳离子与疏水性的聚合物主链结构分隔开来,可以进一步改进膜材料的尺寸稳定性。Zhu等人^[18]设计报道了含有不同长度的烷基侧链离子型AEMs,其中含较长侧链季铵离子的AEM不仅具有明显改善的离子传导率(室温下OH⁻传导率最高达99 mS/cm),其在80°C碱性溶液中处理500 h后还表现出了良好的耐碱稳定性。

由于长侧链型AEM相比主链型和短侧链型AEM具有更好的综合性能,因此进一步设计开发含有不同长侧链结构的AEM并研究其结构与性能之间的关系具有重要的意义。本研究首先设计合成了一种含有二甲基苯氧基苯结构的新型双酚单体,进一步由该双酚单体分别与联苯二酚、二氟二苯砜进行缩聚,得到含有长侧基结构的前驱体聚芳醚砜;然后经过溴化和季铵化反应制备得到一系列含有不同双阳离子化苯氧基苯结构的长侧链型聚芳醚砜AEM。本工作分别对单体和聚合物的结构进行了详细的表征,对聚合物膜材料的吸水率、尺寸稳定性、离子传导率、耐碱稳定性、力学性能等进行了研究,并进一步与其他已报道的季铵盐型聚合物AEM材料进行了对比研究。

1 实验

(i) 实验原料。4-氟-2,2,2-三氟苯乙酮(98%)购自上海致化化学科技有限公司,3,5-二甲基苯酚(99.0%)、苯酚(AR)、三氟甲磺酸(98%)、N-溴代丁二酰亚胺(NBS, 99%)、过氧化苯甲酰(BPO, AR)、三甲胺溶液(30wt%)、1-甲基咪唑(98%)、1,1,2,2-四氯乙烷(98%)等购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,其他试剂均

为市售级,直接使用。

(ii) 单体的合成。在装有回流冷凝管,机械搅拌器和氮气保护的100 mL三口烧瓶内,分别加入11.53 g(60 mmol)4-氟-2,2,2-三氟苯乙酮、7.33 g(60 mmol)3,5-二甲基苯酚、9.12 g(66 mmol) K₂CO₃以及40 mL的*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)。搅拌至原料完全溶解后,升温至110°C反应3~4 h。橙黄色透明液逐渐变成乳白色浑浊液,继续反应5~6 h,反应结束后,将乳白色浑浊液倒入水中沉降得到乳白色油状产物。用去离子水多次洗涤以除去K₂CO₃以及溶剂DMF,得到中间体产物4-((4-3,5-二甲基苯氧基)苯基)苯基三氟甲酮(**1**),收率86%。

在装有回流冷凝管、机械搅拌器和氮气保护的100 mL三口烧瓶内,分别加入17.66 g(60 mmol)中间体(**1**)和33.88 g(360 mmol)苯酚。升温至60°C搅拌溶解,待完全溶解后冷却至室温,向三口烧瓶中滴加5.40 g(36 mmol)三氟甲磺酸;反应体系继续于60°C反应6~8 h后,将溶液倒入水中沉降,得到淡黄色粉末状固体;粗产物干燥后用甲苯重结晶,得到白色晶体状产物1,1-二(4-羟基苯基)-1-(4-(3,5-二甲基苯氧基)苯基)苯基-2,2,2-三氟乙烷(**2**),产率86%, m.p.: 138~139°C。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO, δ): 9.60(s, 2H, H₈), 7.01(d, *J*=8.0, 2H, H₄), 6.94(d, *J*=8.0, 2H, H₅), 6.83(d, *J*=8.0, 1H, H₁), 6.80(s, 4H, H₆), 6.74(d, *J*=8.0, 4H, H₇), 6.67(s, 2H, H₃), 2.24(s, 6H, -CH₃)。 ¹³C NMR(100 MHz, DMSO, δ): 156.73, 156.41, 155.48, 139.48, 134.64, 130.92, 130.47, 130.05, 125.59, 117.29, 116.96, 114.97, 62.66, 20.85。

(iii) 含二甲基苯氧基苯侧基结构聚芳醚砜的合成。以2-PAES-Me-xx(*xx*=60: 双酚单体2/BP = 60/40)的合成过程为例:在装有回流冷凝管、分水器、机械搅拌器以及氮气氛围保护的100 mL三口烧瓶中,分别加入1.5255 g(6.0 mmol)4,4'-二氟二苯砜(DFDPS)、1.6721 g(3.6 mmol)双酚单体**2**、0.4469 g(2.4 mmol)联苯酚、1.9902 g(14.4 mmol)无水碳酸钾、11 mL *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和3 mL甲苯。加热至140°C搅拌共沸反应2 h脱除甲苯和水后,将反应温度升至160°C,继续反应6~8 h,反应体系变黏稠后,加入适量NMP以降低溶液黏度,将反应溶液边搅拌边倒入至500 mL乙醇水溶液中(乙醇:水=1:1, v:v)沉降,得到白色纤维状产物,用加热的去离子水多次洗涤后置于真空烘箱中,抽真空100°C干燥12 h,得到聚芳醚砜2-PAES-Me-60。

(iv) 含溴甲基苯氧基苯侧基结构聚芳醚砜的合成。以2-PAES-Br-60的合成过程为例:在装有回流冷凝

管、机械搅拌器以及氮气氛围保护的100 mL三口烧瓶中, 分别加入1.0 g(2.1149 mmol)2-PAES-Me-60聚合物和30 mL的1,1,2,2-四氯乙烷, 升温至60°C搅拌使聚合物完全溶解, 冷却至室温, 再向三口烧瓶中分别加入0.0768 g(0.3172 mmol)BPO和1.2192 g(6.3446 mmol)NBS, 升温至80°C反应5 h左右, 将反应液倒入乙醇中沉降, 得到白色絮状物, 用乙醇多次洗涤后置于真空烘箱中抽真空100°C干燥12 h, 得到溴代聚芳醚砜2-PAES-Br-60.

(v) 含溴甲基苯氧基苯侧基结构聚芳醚砜的合成. 以季胺化梳型聚芳醚砜2-PAES-QA-60的合成过程为例: 在装有回流冷凝管、机械搅拌器的100 mL三口烧瓶中, 分别加入1.0 g(1.8125 mmol)2-PAES-Br-60溴代物和19 mL NMP, 升温至60°C搅拌使聚合物完全溶解, 冷却至室温; 再向三口烧瓶中加入30%三甲胺水溶液1.4041 g(7.2498 mmol), 室温下搅拌反应72 h后将反应液倒入异丙醇中沉降, 得到白色絮状物, 用过量异丙醇多次洗涤后置于真空烘箱中抽真空100°C干燥12 h, 得到季胺化聚芳醚砜2-PAES-QA-60.

以咪唑化梳型聚芳醚砜2-PAES-Im-60的合成过程为例: 在装有回流冷凝管、机械搅拌器的100 mL三口烧瓶中, 分别加入1.0 g(1.8125 mmol)2-PAES-Br-60溴代物和19 mL NMP, 升温至60°C搅拌使聚合物完全溶解, 冷却至室温, 再向三口烧瓶中加入1-甲基咪唑溶液0.7441 g(9.0625 mmol), 于室温下搅拌反应48 h后将反应液倒入异丙醇中沉降, 得到白色絮状物, 用过量异丙醇多次洗涤后置于真空烘箱中抽真空100°C干燥12 h, 得到咪唑化聚芳醚砜2-PAES-Im-60.

(vi) 阴离子交换膜的制备. 分别取约0.6 g的离子化梳型聚芳醚砜, 完全溶解于10 mL二甲基亚砜中, 溶液经针式漏斗过滤后平铺于玻璃模具上, 在80°C下干燥12 h后将玻璃板浸泡在去离子水中, 剥离得到薄膜, 然后在室温下将膜浸泡在1.0 mol/L NaOH溶液中48 h以充分置换Br⁻. 最后, 将膜浸泡在去离子水中48 h以彻底除去膜表面残留的NaOH, 得到碱性聚芳醚砜AEM, 膜的厚度约50~60 μm.

(vii) 结构表征及测试方法. 采用Bruker DMX-400型核磁共振谱仪(Bruker, 瑞士)测定活性双酚单体、含甲基结构初始聚芳醚砜、溴化聚芳醚砜及离子化聚合物的结构, 使用氘代氯仿(CDCl₃)或者氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)作为溶剂, 内标为四甲基硅烷. 采用Pyris 8500型量热示差扫描分析仪(DSC, Perkin Elmer, 美国)

对所制活性双酚单体进行熔点测试, 在氮气氛围下, 温度范围为50~300°C, 升温速率为10°C/min. 利用WATERS 515型高效液相色谱仪(WATERS, 美国)检测所制活性双酚单体的纯度, 流动相为DMF. 将聚合物溶解于NMP中, 配成0.5 g/dL的溶液, 在30°C恒温水槽中使用乌氏黏度计对含甲基结构初始聚芳醚砜的特性黏度进行测定. 以DMF为溶剂, 窄分布线型聚苯乙烯作标样, 常温下采用WATERS 515型凝胶渗透色谱仪对含甲基结构初始聚芳醚砜聚合物的分子量进行测试. 采用WDT II-5型电子万能试验机(深圳市凯强利机械有限公司, 中国)测定Br⁻形式AEM的力学性能, 测试条件设置为拉伸载荷5 kN, 拉伸速率5 mm/min, 测试样条为1 cm×5 cm, 且每个AEM准备5个样品, 测量结果取平均值. 采用TGA-2型热重示差扫描量热仪(Perkin Elmer, 美国)对Br⁻形式阴离子交换膜的热稳定性进行测试, 测试条件为N₂氛围, 温度设置范围为50~850°C, 升温速率为20°C/min. 利用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, 日本电子株式会社)观察膜的形貌, 取适量的Br⁻形式AEM溶解于二甲基亚砜溶剂中, 铜网浸入配好的溶液中1~2次后, 置于烘箱中烘干, 随后将铜网浸泡在二水合钨酸钠水溶液中24 h进行染色, 烘干后在100 kV加速电压下观察.

利用莫尔滴定法测定离子交换容量(ion exchange capacity, IEC). 每个具有已知干重(W_{dry})的完全干燥的样品在室温下浸入1 mol/L NaCl溶液中24 h, 转化为Cl⁻形式. AEM在接下来的24 h内用去离子水洗涤, 以除去残留的Cl⁻. 之后, 将样品浸入0.5 mol/L Na₂SO₄水溶液中24 h以完全释放Cl⁻. 然后, 以K₂CrO₄为指示剂, 用0.01 mol/L AgNO₃水溶液滴定溶液. IEC值根据下式计算:

$$\text{IEC} = \frac{0.01 V_{\text{AgNO}_3}}{W_{\text{dry}}}, \quad (1)$$

其中, V_{AgNO_3} 为滴定过程中消耗的AgNO₃水溶液的体积(L), W_{dry} 为干膜的质量(g), 测量结果取3个样品的平均值.

吸水率(WU)和溶胀率(SR)测试方法如下: 取1 cm×5 cm OH⁻形式的AEM测试样条, 置于60°C真空烘箱中干燥12 h除去膜中的水分, 测量干膜的质量(W_{dry})和尺寸(L_{dry}). 将干膜浸泡在不同温度的装有去离子水的烧杯中12 h, 取出并擦去膜表面的水, 快速测量湿膜的质量(W_{wet})和尺寸(L_{wet}), 测量结果取3个样品的平均值. 膜

的吸水率及溶胀率通过下式计算:

$$WU = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$SR = \frac{L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \times 100\%. \quad (3)$$

利用电化学工作站(Solartron 1287)采用四电极法交流阻抗法测试离子电导率,所用频率为0.1~100 kHz.测试前,样品在去离子水中浸泡24 h,分别测量膜的宽度 $L(\text{cm})$ 和厚度 $W(\text{cm})$,其中, W 是通过数字千分尺在样品的不同区域进行几次测量后得到的平均值.再将样品放入测试夹具中,在恒温水槽中测试不同温度下的离子电导率.其中, $d(\text{cm})$ 为测试电极间的距离, $R(\Omega)$ 为膜的电阻,测量结果取3个样品的平均值.离子电导率由下式计算:

$$\sigma = \frac{d}{LWR}. \quad (4)$$

将1 cm×5 cm的样条于80℃浸泡在4 mol/L NaOH溶液中测试AEM的耐碱稳定性.每隔一定时间观察样

条的形貌,取出样条浸泡在去离子水中12 h以去除膜表面残留的NaOH,随后测定膜的离子交换容量以及 OH^- 电导率,测量结果取3个样品的平均值.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

通过两步有机反应成功合成了一种含有二甲基苯氧基苯长侧基结构的新型活性双酚单体1,1-二(4-羟基苯基)-1-(4-(3,5-二甲基苯氧基)苯基)苯基-2,2,2-三氟乙烷(2),反应过程如图1(a)所示.首先,在 K_2CO_3 的催化下,以4-氟-2,2,2-三氟苯乙酮和3,5-二甲基苯酚反应合成得到中间体化合物4-(4-(3,5-二甲基苯氧基)苯基)苯基三氟甲酮(1),该反应为典型的芳香亲核取代反应,产物1具有较高的产率.再以中间体1和苯酚在三氟甲磺酸的催化作用下反应制得新型活性双酚单体2.利用核磁共振波谱对2的结构进行了分析表征.图1(b), (c)为双酚单体2的核磁共振氢谱和碳谱.在图1(b)中,对双酚单体2的各个氢质子的化学位移进行归属,可以看到苯环上

图1 (网络版彩色)双酚单体2的合成路线(a)、核磁共振谱(b)、核磁共振谱(c)和 ^1H - ^{13}C 相关谱图(d)
Figure 1 (Color online) Synthesis (a), ^1H NMR spectra (b), ^{13}C NMR spectra (c) and ^1H - ^{13}C COSY spectrum (d) of 2

的氢质子峰的化学位移出现在6.50~7.10间,甲基上的氢质子峰化学位移出现在2.24处,羟基质子峰化学位移出现在9.60.在图1(c)中,甲基上碳原子峰的化学位移出现在21处,其他碳原子峰的化学位移出现在113~158.图1(d)为单体2的核磁共振碳氢相关谱,从图中可以看到, H_1 、 H_2 、 H_3 、 H_4 、 H_5 、 H_6 、 H_7 分别与 C_a 、 C_b 、 C_d 、 C_g 、 C_h 、 C_m 、 C_n ——对应.双酚单体2的核磁共振谱图的分析结果表明成功合成了新型活性双酚单体2.经高效液相色谱测试,其纯度均高于98%.

2.2 聚合物的合成与表征

以4,4'-二氟二苯砜、双酚单体2、联苯二酚为原料, K_2CO_3 为催化剂,通过调节双酚单体2和联苯二酚的投料比,经芳香亲核取代一步高温缩聚反应,合成了一系列含二甲基苯氧基苯长侧基结构聚芳醚砜初始聚合物2-PAES-Me-xx.以2-PAES-Me-xx为原料,1,1,2,2-四氯乙烷为溶剂, BPO为引发剂, NBS为溴代剂,进行溴代

反应,制备一系列含溴甲基苯氧基苯侧基结构聚芳醚砜2-PAES-Br-xx.进一步将2-PAES-Br-xx溶于NMP,分别加入三甲胺水溶液或1-甲基咪唑于室温下反应,可以制备得到一系列季铵化或咪唑化聚芳醚砜(2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx),反应过程如图2所示.由于长侧链离子间的强相互作用,更高离子含量的聚合物(2-PAES-QA-70)在离子化反应中出现凝胶,未能合成得到.对聚芳醚砜2-PAES-Me-xx的特性黏度和分子量进行了测试,其特性黏度(η_{inh})为0.75~0.83 dL/g,数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)分别在 $5.5 \times 10^4 \sim 6.2 \times 10^4$ g/mol及 $10.4 \times 10^4 \sim 12.4 \times 10^4$ g/mol之间,分子量分布系数(PDI)为1.8~2.0.测试结果表明所合成聚芳醚砜具有较高的分子量及适中的分子量分布.

利用核磁共振光谱对含甲基结构初始聚芳醚砜、溴化聚芳醚砜及离子化聚合物的结构进行了表征.图3为2-PAES-Me-60和2-PAES-Br-60的核磁氢谱图,从聚合物2-PAES-Me-60的核磁氢谱图(图3(a))可以看到,甲

图2 2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx的合成

Figure 2 Synthesis of 2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx

基上的氢质子峰化学位移出现在2.18处, 苯环上的氢质子峰的化学位移出现在7.0~8.0之间. 以过量NBS和BPO作为溴化剂和引发剂, 在聚芳醚砜聚合物2-PAES-Me-60的苯甲基位置进行溴代反应, 通过控制NBS的添加量以及反应的时间和温度来控制溴代反应程度, 尽可能将 $-\text{CH}_3$ 转变为 $-\text{CH}_2\text{Br}$, 添加2倍摩尔比的NBS, 80°C 反应5 h左右得到溴化聚芳醚砜. 图3(b)为2-PAES-Br-60的核磁氢谱图, 对比2-PAES-Me-60的核磁氢谱图, 原来出现在2.22处的甲基上的氢质子峰完全消失, 而在4.50处出现了 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 的氢质子峰, 且无其他新的峰出现, 表明溴代反应完全, 成功合成了溴代聚芳醚砜. 再将溴代聚合物2-PAES-Br-60溶于NMP中, 分别加入过量的三甲胺水溶液或1-甲基咪唑, 室温下反应, 可得到梳型季铵化或咪唑化聚合物2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60. 图3(c), (d)分别给出了季铵化和咪唑化聚芳醚砜的核磁氢谱, 对比2-PAES-Br-60的核磁氢谱图, 在图3(c)中的4.81处出现了 $-\text{CH}_2\text{N}-$ 上的氢质子峰, 3.0~3.2之间出现了 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 基团上的氢质子峰, 表明成功合成了季铵化聚芳醚砜2-PAES-QA-60. 在图3(d)中的5.55处出现了 $-\text{CH}_2\text{N}-$ 上的氢质子峰, 3.83处出现了 $-\text{NCH}_3$ 基团上的氢质子峰, 9.15处出现了 $-\text{N}=\text{CH}-$ 基团上的氢质子峰, 在7.35和7.57处出现了 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基团上的氢质子峰, 表明成功合成了咪唑化聚芳醚砜2-PAES-Im-60.

2.3 膜的离子交换容量、吸水率

采用莫尔滴定测定了 Br^- 形式梳型聚芳醚砜阴离子交换膜的离子交换容量(IEC), 如表1所示, 2-PAES-QA-xx膜的IEC值介于1.28~1.62 mmol/g之间, 2-PAES-Im-xx膜介于1.24~1.56 mmol/g之间. 水分子在离子传输中起到运输载体的作用, 对膜的尺寸稳定性、机械性能及电化学性能等也有很大的影响. 过高的吸水率会导致膜的过度溶胀, 使得薄膜的尺寸稳定和力学性能变差. 因此, 阴离子交换膜应用于燃料电池要求膜具有高的离子电导率和好的尺寸稳定性, 并要求在尽可能低的吸水率和溶胀率下具有较好的离子传导率^[19]. 阴离子交换膜2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx的吸水率测试结果分别如表1和图4(a), (b)所示. 从图表中可以看到, 制得的阴离子交换膜的吸水率均随着IEC值的增大和温度的升高而不断增加, 60°C 时两类膜的吸水率分别在15.2wt%~24.4wt%和12.1wt%~21.2wt%. 表1的结果表明, 在IEC值相近的阴离子交换膜2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx中, 2-PAES-QA-xx膜的吸水率比2-PAES-

Im-xx膜高, 且温度越高吸水率增加得越明显. 60°C 时, 2-PAES-Im-60膜(1.56 mmol/g)的吸水率为24.4wt%, 2-PAES-QA-60膜(1.62 mmol/g)的吸水率为21.2wt%, 这是由于侧基苯环上咪唑基团的引入, 共轭咪唑环可以削弱与水分子之间的相互作用, 从而抑制过度的水吸收^[20]. 两类阴离子交换膜的溶胀率如表1和图4(c)所示, 其结果与吸水率相似, 咪唑盐阴离子交换膜的溶胀率比季铵阴离子交换膜低, 60°C 时两类膜的溶胀率分别为5.3%~7.5%和4.3%~6.7%.

与一些芳香聚合物膜相比, 这两类膜均具有良好的尺寸稳定性. 比如, 60°C 时, 2-PAES-QA-60膜(1.62 mmol/g)的溶胀率为7.5%, 2-PAES-Im-60膜(1.56 mmol/g)的溶胀率为6.7%, 低于柔性侧链含两个季铵离子的NPPO-2QA-1.85膜(1.85 mmol/g, 10.0%)^[21], 侧链含多季铵基团的聚芳醚酮TQPAEK-0.81膜(1.75 mmol/g, 20.8%)^[22]和含柔性季铵的QAPIB膜(1.23 mmol/g, 13.4%)^[23]. 60°C , 2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx以及其他膜的溶胀率与水合数的关系如图4(d)所示, 可以看出2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx具有较低的水合数, 同时具有低的溶胀率. 这可能归因于将季铵盐及咪唑盐阳离子基团引入聚合物的长侧基上, 使亲水离子基团远离疏水性的聚合物主链, 从而将水分子控制在亲水区域, 抑制了膜的溶胀率^[24]. 阴离子交换膜2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx均具有良好的尺寸稳定性, 且咪唑盐阴离子交换膜2-PAES-Im-xx拥有更优异的尺寸稳定性.

2.4 膜的离子电导率和形貌

离子电导率是决定AEM性能优劣的关键因素, AEM应用于AAEMFC中不仅要求其具有较低的溶胀率, 还要求其 OH^- 电导率必须高于10 mS/cm^[19]. 本研究测试了制备得到的梳型聚芳醚砜AEM的 OH^- 电导率, 结果如表2所示. 两类AEM的 OH^- 电导率均随着IEC的增大而增大, 且随温度的升高而增大(图5(a)). 60°C , 两类膜的电导率分别在35.9~51.6和32.6~44.9 mS/cm之间, 均超过了10 mS/cm, 可满足AAEMFC的要求. 进一步研究发现, 当温度相同、IEC相近时, 咪唑盐阴离子交换膜2-PAES-Im-xx的离子电导率比2-PAES-QA-xx略低, 可能是咪唑之间的 $\pi-\pi$ 相互作用所致^[20]. AEM的 Br^- 电导率(图5(b))变化趋势与 OH^- 电导率相似, 由于 Br^- 的离子淌度比 OH^- 低, 因此AEM的 Br^- 电导率低于 OH^- 电导率. 60°C , 与已报道的刚性侧链型B-110-PSU-NMe₃

图 3 2-PAES-Me-60(a)、2-PAES-Br-60(b)、2-PAES-QA-60(c)和2-PAES-Im-60(d)的核磁氢谱
Figure 3 ^1H NMR spectra of 2-PAES-Me-60 (a), 2-PAES-Br-60 (b), 2-PAES-QA-60 (c) and 2-PAES-Im-60 (d)

表 1 2-PAES-QA-xx、2-PAES-Im-xx膜的IEC值、吸水率、溶胀率、离子电导率及活化能(E_a)

Table 1 IEC values water uptake, swelling ratio, OH⁻ conductivity and activation energy (E_a) of 2-PAES-QA-xx, 2-PAES-Im-xx

膜	IEC _{cal} ^{a)} (mmol/g)	IEC _{tit} ^{b)} (mmol/g)	吸水率(wt%)		溶胀率(%)		$\lambda_{60^\circ\text{C}}$	OH ⁻ 传导率(mS/cm)		E_a (kJ/mol)
			20°C	60°C	20°C	60°C		20°C	60°C	
2-PAES-QA-40	1.29	1.28	9.1	15.2	3.7	5.3	10.5	15.4	35.9	16.7
2-PAES-QA-50	1.48	1.47	12.6	19.5	4.5	6.2	11.2	18.2	39.7	15.5
2-PAES-QA-60	1.64	1.62	16.8	24.4	5.5	7.5	14.5	24.4	51.6	15.0
2-PAES-Im-40	1.25	1.24	7.8	12.1	2.7	4.3	9.0	13.9	32.6	17.4
2-PAES-Im-50	1.43	1.42	10.9	17.2	3.4	5.2	10.4	16.8	37.4	16.8
2-PAES-Im-60	1.58	1.56	13.4	21.2	4.7	6.7	13.6	21.6	44.9	15.3

a) IEC理论值由投料比计算得到; b) IEC实验值由滴定方法确定

图 4 (网络版彩色)60°C时, 2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx膜的吸水率、溶胀率与IEC的关系(a), 吸水率(b)、溶胀率(c)与温度的关系及溶胀率与水合数(λ)的关系(d)

Figure 4 (Color online) WU and SR of 2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx with different IEC values at 60°C (a); WU (b), SR (c) of 2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx as a function of temperature, and λ as a function of swelling ratio (d)

表 2 2-PAES-Me-60、2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx膜的力学性能与热性能

Table 2 Mechanical and thermal properties of 2-PAES-Me-60, 2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx membranes

膜样品	TS ^{a)} (MPa)	TM ^{b)} (GPa)	EB ^{c)} (%)	T_{d10} ^{d)} (°C)	R_w ^{e)} (%)
2-PAES-QA-40	58.3	1.36	13.8	238	44.1
2-PAES-QA-50	55.9	1.25	17.7	234	43.7
2-PAES-QA-60	49.7	0.93	19.1	230	43.4
2-PAES-Im-40	57.1	1.29	7.5	336	44.9
2-PAES-Im-50	54.7	1.14	10.5	325	43.6
2-PAES-Im-60	50.5	1.02	14.2	302	43.2

a) 拉伸强度; b) 拉伸模量; c) 断裂伸长率; d) 在N₂中10%质量损失时的温度; e) 在N₂中800°C时质量残留率

图5 (网络版彩色) 2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx膜的电导率。OH⁻电导率(a)、Br⁻电导率(b)与温度的关系; (c) 2-PAES-QA-xx, 2-PAES-Im-xx以及其他膜的OH⁻电导率与溶胀率的关系; (d) 阿勒尼乌斯曲线

Figure 5 (Color online) Conductivity of 2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx. OH⁻ conductivity (a) and Br⁻ conductivity (b) as a function of temperature; (c) OH⁻ conductivity of 2-PAES-QA-xx, 2-PAES-Im-xx and other membranes as a function of swelling ratio; (d) Arrhenius plots of the 2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx membranes

膜(1.79 mmol/g, 33 mS/cm)^[25]和主链型PSQNOH-50膜(1.85 mmol/g, 32 mS/cm)^[4]相比, 2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60虽然IEC值较低, 但表现出了较高或与它们相当的OH⁻电导率。图5(c)进一步给出了2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60以及已报道的AEM的OH⁻电导率(在60°C)与溶胀率的关系。2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60膜具有较高或相当OH⁻电导率的同时, 表现出更低的溶胀率。

图5(d)为两类AEM的离子电导率的阿勒尼乌斯曲线, 其表现的是离子电导率与温度的关系。随着温度的升高, 聚合物的自由体积增大, 离子在膜中的迁移和扩散速率加快; 且随着温度的升高, 聚合物主链变得更柔韧, 膜能够吸收更多的水分子, 从而离子电导率变大。通过线性拟合其斜率得到, 两类阴离子交换膜的OH⁻电传导活化能 E_a 在15.0~17.4 kJ/mol之间。同类阴离子交换膜大致满足膜的IEC值越高, 膜传导OH⁻离子的活化能越低的规律, 说明膜的离子交换阻力越低, 越有利于OH⁻离子的传导。

两类AEM能够获得较低的吸水率和较高的离子电导率与其结构紧密相关, 利用TEM对AEM的形貌进行

观察。图6(a)显示了用二水合钨酸钠染色的2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60膜的TEM图像。两类膜均表现出非常相似的相分离形态, 其中白色区域代表聚合物主链形成的疏水域, 黑色区域代表包含季铵或咪唑基团的亲水域。亲水性和疏水性域均为球形, 平均直径约2 nm。图6(b)为两类AEM的结构模型图, 它们之所以能够形成如此好的“亲水-疏水”纳米相分离结构, 归因于接在侧基苯环上的季铵基团或咪唑基团使亲水的阳离子功能基团和疏水的聚合物主链分离, 而分布均匀且互相连通的离子通道有利于OH⁻离子的传导, 从而提高阴离子交换膜的离子电导率。

2.5 膜的机械性能和热稳定性

机械性能的好坏会直接影响AEM在AAEMFC中能否长期使用。利用电子万能试验机在室温下对Br⁻形式的梳形聚芳醚砜阴离子交换膜2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx的机械性能进行测试, 测试结果如表2所示。2-PAES-QA-xx的拉伸强度(tensile strength, TS)为49.7~58.3 MPa, 拉伸模量(tensile modulus, TM)在0.93~1.36 GPa之间, 断裂伸长率(elongation at break,

图6 (网络版彩色)2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60膜的TEM图(a)、结构模型图(b)、TGA曲线(c)
Figure 6 (Color online) TEM images (a), structural model (b) and TGA curves (c) of 2-PAES-QA-60 and 2-PAES-Im-60

EB)为13.8%~19.1%。2-PAES-Im-xx的TS=50.5~57.1 MPa, TM=1.02~1.29 GPa, EB=7.5%~14.2%。且由表2可知,同类阴离子交换膜的TS和TM随着IEC值的增大而减小,这是因为随着IEC值的增大,AEM的吸水率增大,水的塑化作用使TS和TM降低。这两类AEM具有相同的疏水性主链,因此EB的差异归因于亲水性组分。相同含量下,具有较高吸水能力的2-PAES-QA-xx膜能吸收更多的水分,使季铵型膜的EB比咪唑型膜高。结果表明两类AEM均具有较好的机械性能。

AEM用于AAEMFC时,升高温度可以增强反应动力学、降低热力学电压损失,这就要求AEM具有良好的热稳定性。利用TGA对所合成的Br⁻形式的梳型聚芳醚砜AEM 2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx的热学性能进行测试。表2显示了膜样品在N₂氛围中质量损失达到10%所对应的温度(T_{d10})以及800°C时膜样品的质量残留率(R_w)。2-PAES-QA-xx膜的 T_{d10} >230°C, R_w >43%;而2-PAES-Im-xx膜的 T_{d10} >302°C, R_w >43%, 2-PAES-Im-xx的热稳定性相对更好,主要归因于咪唑盐离子比季铵盐离子具有更好的热稳定性。图6(c)为阴离子交换膜2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60在氮气氛围下的热失重曲线,随着温度的升高,两种膜均出现了3个降解过程。

第一阶段质量损失发生在200°C之前,与膜中结合水的蒸发以及一些小分子的降解有关。2-PAES-QA-60热降解第二阶段质量损失发生在190~370°C,对应的是季铵基团的降解;而2-PAES-Im-60第二阶段质量损失发生在220~360°C,对应的是咪唑基团的降解。2-PAES-QA-60第二阶段降解比2-PAES-Im-60膜多,这是由于咪唑阳离子基团的热稳定性优于季铵盐阳离子基团。第三阶段质量损失均发生在高于400°C,其质量损失则是由聚合物主链的降解所致。阴离子交换膜2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60主链的分解温度与聚芳醚砜原始聚合物2-PAES-Me-60的分解温度接近,说明将季铵基团和咪唑基团引入阴离子交换膜的侧链上后,阳离子功能基团的降解并没有触发聚合物主链的分解,两类阴离子交换膜均具有良好的热稳定性。

2.6 膜的耐碱稳定性

AEM应用于AAEMFC,尤其在强碱性和高温条件下,其长久的耐碱稳定性是一个至关重要的因素。在高温强碱环境下,阴离子交换膜会出现两种形式的降解现象:首先是离子功能基团的降解,表现为阴离子交换膜IEC值和离子电导率的下降;其次是聚合物主链的降

表 3 2-PAES-QA-xx、2-PAES-Im-xx膜的耐碱稳定性^{a)}

Table 3 Alkaline stability of 2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx membranes

膜样品	IEC(mmol/g)		IEC保留率 (%)	80°C传导率(mS/cm)		传导率保留率 (%)
	测试前	测试后		测试前	测试后	
2-PAES-QA-40	1.28	1.07	83.9	49.6	42.4	85.4
2-PAES-QA-50	1.47	1.21	82.6	53.9	45.0	83.5
2-PAES-QA-60	1.62	1.27	78.1	69.5	55.4	79.7
2-PAES-Im-40	1.24	1.11	89.8	46.4	42.2	91.0
2-PAES-Im-50	1.42	1.26	88.5	54.2	48.9	90.3
2-PAES-Im-60	1.56	1.37	88.0	62.8	55.6	88.5

a) 在80°C的4 mol/L NaOH溶液中浸泡336 h

解, 表现为阴离子交换膜变硬、变脆甚至发生溶解. 为了模拟高温强碱环境, 本研究在80°C分别将阴离子交换膜2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx浸泡于4 mol/L的NaOH溶液中2周(336 h). 浸泡后测试其IEC值和离子电导率, 用于研究其耐碱稳定性, 结果列于表3. 浸泡后的咪唑盐阴离子交换膜的IEC值和离子电导率只发生轻微下降, 均不超过12%; 而季铵盐阴离子交换膜2-PAES-QA-xx的IEC值和离子电导率下降略多, 且同系列阴离子交换膜随着其离子交换容量的增大, 其IEC值和离子电导率下降越多, 其中2-PAES-QA-60膜的离子电导率降低了20.3%. 两类膜材料中, 咪唑化膜较高的耐碱稳定性可能归因于咪唑环的共振稳定性^[9,26]. 与其他类主链型聚合物阴离子交换膜材料相比, 如PSf135-ImOH^[1](IEC=2.46 mmol/g, 在60°C 3 mol/L NaOH中浸泡24 h, 电导率降低23.3%)、QA-PFEKS^[2](IEC=1.80 mmol/g, 在80°C 1 mol/L NaOH中浸泡48 h, 电导率降低22.2%)、Im-PFEKS^[2](IEC=1.64 mmol/g, 在80°C 1 mol/L NaOH中浸泡48 h, 电导率降低57.3%), 本研究制备的两类阴离子交换膜的耐碱稳定性得到了明显改

善. 这主要归因于梳型结构的引入有效降低了离子基团和聚合物骨架之间的相互作用以及膜材料的溶胀性, 提升了膜材料整体结构的耐碱稳定性.

3 结论

采用两步有机反应, 设计并合成了一种含二甲基苯氧基苯侧基的新型活性双酚单体, 通过缩聚、溴代、离子化反应, 制备了两类在苯氧基侧基间隔基上带有两个三甲基季铵或咪唑阳离子的聚芳醚砜膜2-PAES-QA-xx和2-PAES-Im-xx. 它们表现出良好的尺寸稳定性、氢氧根离子传导性和增强的碱稳定性. 80°C时, 它们均具有低于10%的溶胀率. 此外, 具有较高IEC值的2-PAES-QA-60和2-PAES-Im-60膜在80°C下的离子电导率分别为69.5和62.8 mS/cm; 在80°C 4 mol/L NaOH溶液中浸泡336 h后, 氢氧根离子电导率分别保持79.7%和88.5%. 其良好的综合性能主要归因于长的苯氧基侧基间隔基以及局部的三甲基季铵或咪唑阳离子的同时引入. 该结构修饰方法和合成途径可为制备高性能梳型AEM提供有价值的参考.

参考文献

- 1 Zhang F, Zhang H, Qu C. Imidazolium functionalized polysulfone anion exchange membrane for fuel cell application. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12744–12752
- 2 Chen D, Hickner M A. Degradation of imidazolium- and quaternary ammonium-functionalized poly(fluorenyl ether ketone sulfone) anion exchange membranes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 5775–5781
- 3 Xing Y, Liu L, Wang C, et al. Side-chain-type anion exchange membranes for vanadium flow battery: Properties and degradation mechanism. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 22778–22789
- 4 Wang J, Zhao Z, Gong F, et al. Synthesis of soluble poly(arylene ether sulfone) ionomers with pendant quaternary ammonium groups for anion exchange membranes. *Macromolecules*, 2009, 42: 8711–8717
- 5 Wang C, Shen B, Dong H, et al. Sulfonated poly(aryl sulfide sulfone)s containing trisulfonated triphenylphosphine oxide moieties for proton exchange membrane. *Electrochim Acta*, 2015, 177: 145–150

- 6 Wang C, Shen B, Zhou Y, et al. Sulfonated aromatic polyamides containing nitrile groups as proton exchange fuel cell membranes. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40: 6422–6429
- 7 Wang C, Zhou Y, Shen B, et al. Proton-conducting poly(ether sulfone ketone)s containing a high density of pendant sulfonic groups by a convenient and mild post-sulfonation. *Polym Chem*, 2018, 9: 4984–4993
- 8 Liu L, Chu X M, Li N W. Recent development in polyolefin-based anion exchange membrane for fuel cell application (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 123–133 [刘磊, 褚晓萌, 李南文. 碱性燃料电池用聚烯烃类阴离子交换膜的研究进展. 科学通报, 2019, 64: 123–133]
- 9 Qiu B, Lin B, Qiu L, et al. Alkaline imidazolium- and quaternary ammonium-functionalized anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1040–1045
- 10 Zhang X, Cao Y, Zhang M, et al. Enhancement of the mechanical properties of anion exchange membranes with bulky imidazolium by “thiol-ene” crosslinking. *J Membr Sci*, 2020, 596: 117700
- 11 Xue B X, Zheng J F, Zhang S B. Advances in alkaline stable guanidinium based anion exchange membranes (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 134–144 [薛博欣, 郑吉富, 张所波. 耐碱的胍盐阴离子交换膜研究进展. 科学通报, 2019, 64: 134–144]
- 12 Cheng J, He G, Zhang F. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40: 7348–7360
- 13 Ran J, Wu L, He Y, et al. Ion exchange membranes: New developments and applications. *J Membr Sci*, 2017, 522: 267–291
- 14 Si J J, Lu S F, Xiang Y. Progress of polymer chain structure regulation of alkaline anion-exchange membranes for fuel cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 153–164 [司江菊, 卢善富, 相艳. 燃料电池用碱性阴离子交换膜链结构调控研究进展. 科学通报, 2019, 64: 153–164]
- 15 Wang C, Shen B, Xu C, et al. Side-chain-type poly(arylene ether sulfone)s containing multiple quaternary ammonium groups as anion exchange membranes. *J Membr Sci*, 2015, 492: 281–288
- 16 Gao L, Wu X M, Yan X M, et al. Alkali stability of anion exchange membrane (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 145–152 [高莉, 吴雪梅, 焉晓明, 等. 碱性阴离子交换膜的碱稳定性. 科学通报, 2019, 64: 145–152]
- 17 Wang C, Tao Z, Zhao X, et al. Poly(aryl ether nitrile)s containing flexible side-chain-type quaternary phosphonium cations as anion exchange membranes. *Sci China Mater*, 2020, 63: 533–543
- 18 Zhu L, Yu X, Hickner M A. Exploring backbone-cation alkyl spacers for multi-cation side chain anion exchange membranes. *J Power Sources*, 2018, 375: 433–441
- 19 Liu F H, Lin C X, Hu E N, et al. Anion exchange membranes with well-developed conductive channels: Effect of the functional groups. *J Membr Sci*, 2018, 564: 298–307
- 20 Lim H, Lee B, Yun D, et al. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)s with various head groups: Effect of head groups on the properties of anion exchange membranes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 41279–41292
- 21 Wang Y, Zhang D, Liang X, et al. Improving fuel cell performance of an anion exchange membrane by terminal pending bis-cations on a flexible side chain. *J Membr Sci*, 2020, 595: 117483
- 22 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 [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]
- 23 Zhang S, Zhu X, Jin C. Development of a high-performance anion exchange membrane using poly(isatin biphenylene) with flexible heterocyclic quaternary ammonium cations for alkaline fuel cells. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 6883–6893
- 24 Wang C, Zhou Y, Xu C, et al. Synthesis and properties of new side-chain-type poly(arylene ether sulfone)s containing tri-imidazole cations as anion-exchange membranes. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43: 20739–20749
- 25 Mohanty A D, Lee Y B, Zhu L, et al. Anion exchange fuel cell membranes prepared from C–H borylation and suzuki coupling reactions. *Macromolecules*, 2014, 47: 1973–1980
- 26 Yang C, Wang S, Ma W, et al. Comparison of alkaline stability of quaternary ammonium- and 1,2-methylimidazolium-based alkaline anion exchange membranes. *J Membr Sci*, 2015, 487: 12–18

Summary for “含双阳离子梳型聚芳醚砜阴离子交换膜的合成与性能”

Synthesis and properties of dications-containing poly(aryl ether sulfone) anion exchange membranes

Zhengwang Tao, Chenyi Wang^{*}, Chang Xu & Xiaoyan Zhao

Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

^{*} Corresponding author, E-mail: wangcy@cczu.edu.cn

Since the 21st century, energy and environmental issues have become the focus of global attention. Traditional fossil energy resources such as oil and natural gas are drying up. Meanwhile, a large number of harmful gases and other pollutants would be produced in the use of traditional energy, which has a serious damage to the environment and climate. With the rapid increase of energy consumption and the need of environmental protection, the demand for clean and efficient energy is growing. Fuel cell (FC) is considered as one of the most promising energy conversion technologies that can replace conventional fossil fuels, and it is also an important choice in the use of hydrogen, methanol, ethanol and other renewable energy. As a new energy with great potential, FC can reduce the energy crisis and environmental pollution effectively by directly converting the chemical energy of the external input fuel into electrical energy and continuously supplying power to the outside. Ion exchange membrane (IEM) is an important component of FC, which is responsible for transferring ions and forming a complete FC circuit. According to the types of conducting ions, IEM can be divided into proton exchange membrane (PEM) and anion exchange membrane (AEM), which are applied to proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and alkaline anion exchange membrane fuel cell (AAEMFC), respectively. Compared with PEMFC, AAEMFC has the advantages of using non noble metal catalyst, high electrode reaction reactivity, and low fuel purity requirements and so on. However, the commercial AEM with organic cations often has low ionic conductivity and poor alkali and dimensional stability, which seriously hinders its development and application in AAEMFC. Therefore, it is urgent to design and develop new high-performance AEM materials.

In order to improve the conductivity, alkali stability and dimensional stability of AEMs, a novel reactive bisphenol monomer with pendant dimethylphenoxybenzene group, 1,1-bis (4-hydroxyphenyl)-1-(4-(3,5-dimethylphenoxy) phenyl) phenyl-2,2,2-trifluoroethane (**2**), was synthesized based on molecular design using 4-fluoro-2,2,2-trifluoroacetophenone, 3,5-dimethylphenol and phenol as starting materials by a two-step organic reaction. Then, two series of poly(aryl ether sulfone) anion exchange membranes (2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx) with comb structure were prepared through aromatic nucleophilic copolycondensation, bromination and quaternization reaction based on monomer **2**. The structures of the active bisphenol monomer, the poly(aryl sulfone) containing methyl groups, the brominated poly(aryl ether sulfone)s and the ionized polymers were characterized systematically by nuclear magnetic resonance spectroscopy, respectively. The water uptake, swelling ratio, ionic conductivity, thermal stability, mechanical properties, and alkaline resistance stability of the prepared 2-PAES-QA-xx and 2-PAES-Im-xx membranes were studied in detail. The relationship between the structure and properties of different types of AEMs is further compared. The obtained AEMs showed good overall performance, and the OH⁻ conductivity of these membranes at 60°C is 35.9–51.6 and 32.6–44.9 mS/cm, respectively. The IEC values of the representative 2-PAES-QA-60 and 2-PAES-Im-60 maintained at 79.7% and 88.5% of the initial values after immersion in 4 mol/L NaOH at 80°C for 336 h, respectively. This work provides a new strategy for the design and preparation of comb-type AEM materials.

dication, anion exchange membrane, comb-shaped side-chain, conductivity, alkaline stability

doi: [10.1360/TB-2020-0199](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0199)