

## Preparation and properties of naphthalenesulfonic acid type polysulfone proton exchange membrane

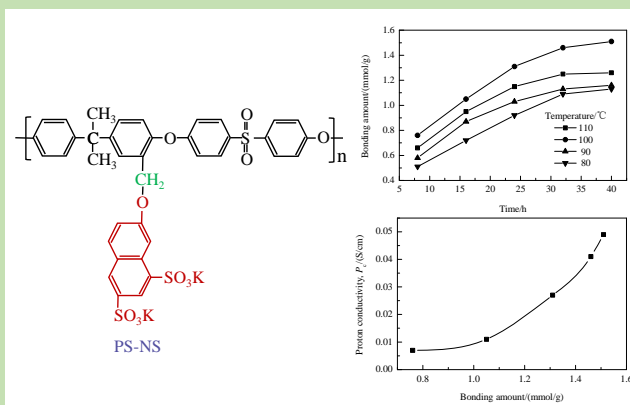
Zongwen QIAO<sup>1\*</sup>, Long MENG<sup>1</sup>, Tao CHEN<sup>2</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an, Shaanxi 710300, China

2. Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan, Shanxi, 030000, China

**Abstract:** With 1,4-bis(chloromethoxy) butane as chloromethylated reagent, the chloromethylated polysulfone (CPS) was obtained by introducing chloromethyl group onto main chain of bisphenol type A polysulfones (PS) according to Friedel-Crafts alkylation reaction. Subsequently with 2-naphthol-6,8-disulfonic acid dipotassium (HNS) as nucleophilic reagent, the naphthalenesulfonic acid type side chain sulfonated polysulfones (PS-NS) were prepared by nucleophilic substitution reaction. Their chemical structures were characterized by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. The relationship between nucleophilic substitution reaction and factors was explored and the appropriate reaction conditions were found. The corresponding proton exchange membranes (PEMs) were fabricated by solution casting method and the basic properties of PEMs including water uptaking and proton conductivity were explored. The results showed that the nucleophilic substitution reaction was S<sub>N</sub>1 reaction. The appropriate reaction solvent was dimethyl sulfoxide (DMSO) which had strong polarity, the appropriate reaction temperature was 100 °C and the appropriate reaction time was 40 h. The bonding amount of sulfonate acid group reached up to 1.51 mmol/g at the appropriate reaction conditions. The corresponding PEMs indicated excellent water uptaking and proton conductivity due to the side chains structure enhancing the degree of micro-phase by locating the sulfonic acid groups far away from the hydrophobic polysulfone main chains. The water uptaking and proton conductivity of PEMs increased with the bonding amount of sulfonic acid group increasing. The water uptaking and proton conductivity of PEMs reached up to 21.3% and 0.049 S/cm at room temperature, respectively. The properties of PEMs could meet the demand of actual application of proton exchange membrane fuel cells, and these properties were very close to the commercialized Nafion117 series proton exchange membranes.

**Key words:** polysulfone; nucleophilic substitution reaction; naphthalenesulfonic acid; dimensional stability; water uptaking



收稿: 2018-07-03, 修回: 2018-08-16, 网络发表: 2018-09-19, Received: 2018-07-03, Revised: 2018-08-16, Published online: 2018-09-19  
基金项目: 陕西省教育厅自然科学专项基金资助项目(编号: 18JK0069); 2018 年西安市科协青年人才托举计划项目资助  
作者简介: 乔宗文(1987-), 男, 江苏省连云港市人, 博士, 讲师, 从事功能高分子的合成与性能研究, E-mail: qiaozongwen@126.com.

**引用格式:** 乔宗文, 孟龙, 陈涛. 萘磺酸型磺化聚砜的制备及质子交换膜基本性能. 过程工程学报, 2019, 19(2): 413-418.  
Qiao Z W, Meng L, Chen T. Preparation and properties of naphthalenesulfonic acid type polysulfone proton exchange membrane (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(2): 413-418, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218235.

# 萘磺酸型磺化聚砜的制备及质子交换膜基本性能

乔宗文<sup>1\*</sup>, 孟龙<sup>1</sup>, 陈涛<sup>2</sup>

1. 陕西国防工业职业技术学院化工学院, 陕西 西安 710300

2. 中北大学化工学院, 山西 太原 030000

**摘要:**以 1,4-二氯甲氧基丁烷(BCD)为氯甲基化试剂, 通过 Fridel-Crafts 烷基反应在双酚 A 型聚砜主链上引入氯甲基基团, 制备氯甲基化聚砜(CPS); 以 2-萘酚-6,8-二磺酸钾(HNS)为小分子试剂, 通过大分子反应制备了侧链含萘环的磺化芳香聚合物 PS-NS, 对其结构进行了红外光谱和核磁氢谱表征, 优化了反应条件。通过注膜方法制备功能聚合物质子交换膜 PEMs, 考察了 PS-NS 膜的吸水率和质子传导率。结果表明, 合成反应是单分子亲核取代反应, 极性大的二甲基亚砜为适宜的溶剂, 在 100 °C 下反应 40 h, 磺酸基团键含量可达 1.51 mmol/g。由于亲水基团远离疏水主链, 强化了相分离结构, 使 PEMs 具有较好的吸水率和质子传导率, 随磺酸基团含量增加, PEMs 的吸水率和溶胀率增加, 室温时的吸水率和质子传导率最高达 21.3% 和 0.049 S/cm, 满足燃料电池的实际应用要求, 与商业化 Nafion117 膜的性能十分接近。

**关键词:**聚砜; 亲核取代反应; 萘磺酸; 尺寸稳定性; 吸水率

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)02-0413-06

## 1 前言

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)是绿色能源, 由于其环境友好性, 已在微型移动电源、武器系统、笔记本电脑供能系统等方面实际应用<sup>[1]</sup>。PEMFCs 主要由阳极、阴极和高分子聚电解质膜(质子交换膜, PEMs)组成, 其功能主要由 PEMs 决定。PEMs 是阴阳极间的一层隔膜, 能形成分子通道, 供阳极质子传递, 同时阻止燃料气体与氧化剂气体接触, 避免其发生反应造成浪费<sup>[2,3]</sup>。美国杜邦公司生产的全氟磺酸膜特别是 Nafion 系列膜具备杰出的综合性能(质子传导能力、吸水能力和稳定性)。但膜材制备路线复杂、价格偏高、耐高温性和耐甲醇扩散性差等问题, 使其使用范围受限。制备廉价高能膜代替 Nafion 膜是一种较好的提高膜性能的方法<sup>[4]</sup>。

芳香聚合物是一种分子主链含苯环的高性能聚合物, 芳环的结构决定了其优越的综合性能(耐热性、耐水解性和耐酸碱性等), 在分子上引入亲水基团就可作为 PEM 使用, 且效果良好<sup>[5]</sup>。在聚合物分子上引入磺酸基团的方法有很多, 亲水部分的位置有主链和侧链之分, 将亲水部分直接引入聚合物主链成为主链型膜材, 而在疏水主链引出一小段侧链, 侧链引入亲水部分就成为侧链型膜材。主链型膜材由于亲水部分与疏水部分紧密结合, 水分子对主链的溶胀性影响很大, 吸水多导致溶胀性高, 不利于 PEM 实际应用, 所以用主链型膜材很难得到高性能 PEM<sup>[6,7]</sup>。而侧链膜材亲水部分与疏水部分距离较远, 水分子很难影响主链, 亲疏水部分各司其职, 使高含水量下膜仍能保持稳定<sup>[8,9]</sup>。Kobayashi 等<sup>[10]</sup>比较了侧链型与主链型磺化聚苯醚(S-PPBP)质子交换膜, 显示侧链型 S-PPBP 膜的相分离程度高, 导致其吸水溶胀

性和质子传输能力更好, 验证了侧链型膜材的优势。Zhang 等<sup>[11]</sup>研发了一种侧链型磺化聚苯醚酮膜材, 由其制备的 PEM 与主链型 PEM 相比, 相同条件下吸水溶胀性、尺寸稳定性、质子传输能力和吸水率能力更强。

本研究以高性能芳香族聚合物聚砜(PS)为原材料, 通过设计合成路线, 采用两步大分子反应, 在聚合物主链引出一个含刚性萘环的侧链, 制备了侧链含萘环的萘磺酸型磺化聚砜 PS-NS。采用溶液浇注法制备相应的 PEMs, 考察了膜性能。侧链引入刚性萘环导致功能聚合物的亲水和疏水部分距离较远, 吸收的水分子对聚砜主链影响降低, 所制 PS-NS 薄膜虽然吸水性很强, 但吸水溶胀性和抗氧化稳定性仍优越, 类似于相同条件下的 Nafion117 膜。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

聚砜(PS, 上海塑料工业联合公司), 2-萘酚-6,8-二磺酸钾(NSK, 湖北巨胜科技有限公司), 无水 SnCl<sub>4</sub>(分析纯, 天津元立化工有限公司), 氯甲基化试剂(BCD, 自制), 三氯甲烷(CHCl<sub>3</sub>, 天津市华东试剂厂), 无水乙醇(天津市天大化学试剂厂), 稀盐酸(天津市天大化学试剂厂), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(天津大茂化学试剂厂), KI(天津市大茂化学试剂厂), 所有溶剂使用前均用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥处理。

### 2.2 材料的制备与表征

#### 2.2.1 聚砜的氯甲基化过程

制备氯甲基化聚砜(CPS): 将一定量氯仿加入烧瓶中, 加入一定量 PS, 搅拌溶解, 加入 Lewis 酸催化剂(SnCl<sub>4</sub>) 0.26 mL 和氯甲基化试剂 BCD, 升温至 50 °C 进行反应, 得到混合溶液。混合溶液经盐酸处理, 用无水

乙醇沉淀出目标物。目标物经分离、用蒸馏水和乙醇洗涤,干燥得到质子交换膜 CPS。

用 1700 型红外光谱仪(美国铂金埃尔默公司)和 DRX300 型核磁氢谱仪( $^1\text{H-NMR}$ , 瑞士布鲁克公司)分析 CPS 的分子结构,确定目标物结构。将 CPS 在纯氧燃烧瓶中燃烧,经返滴定确定氯含量。

### 2.2.2 功能聚合物的合成及表征

将适量 CPS 加入含 50 mL 溶剂二甲基亚砜(DMSO)

的四口烧瓶中,四口烧瓶配备冷凝管和电动搅拌装置,CPS 溶解后加入适量缚酸剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 KI,加入 2.41 g NSK,加热至  $100^\circ\text{C}$  使氯甲基与羟基反应,得目标混合液 50 mL。用无水乙醇沉淀出目标物,经洗涤、真空干燥得到功能性聚合物 PS-NS,该聚合物侧链含一个刚性萘环。分离得到的上清液用于分析。

PS-NS 的化学制备过程如图 1 所示。

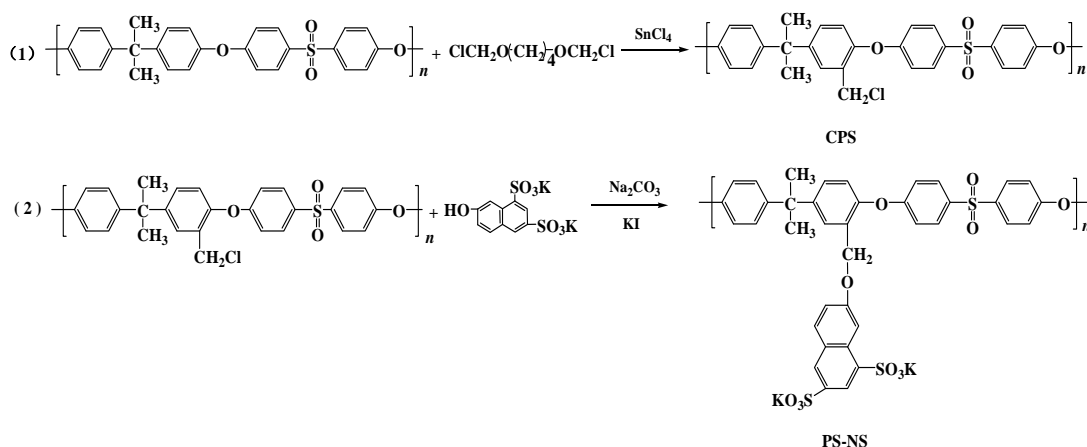


图 1 功能聚合物的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of functional polymers

采用流延成膜法制备 PS-NS 薄膜,用红外光谱和  $^1\text{H-NMR}$  分析其结构,用紫外-可见分光光度计(上海尤尼柯公司)测定萘磺酸的吸光度,吸收峰位于 289 nm 处。配制溶液测定萘磺酸的标准曲线,计算目标混合液中萘磺酸含量,由 NSK 起始量计算 PS-NK 的萘磺酸含量<sup>[12]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外光谱分析

所制 CPS 和 PS-NS 薄膜的红外光谱见图 2。从图可以看出,PS 的苯环碳原子的化学位移在 1490 和  $1585\text{ cm}^{-1}$  处,  $-\text{SO}_2-$  的化学位移在 1080, 1295 和  $1325\text{ cm}^{-1}$  处,苯氧键的吸收峰在 1245 和  $1015\text{ cm}^{-1}$  处;CPS 的红外光谱中新出现了 2 个在 1440 和  $670\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰,是侧链碳氯键的吸收峰;PS-NS 红外光谱中新出现了 1499 和  $1050\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰,是萘磺酸基团的吸收峰,红外光谱变化表明已成功制备了 PS-NS。

### 3.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

以氘代氯仿为溶剂,测定 PS, CPS 和 PS-NS 的  $^1\text{H-NMR}$  谱,结果见图 3。PS 在 6.831~7.883 ppm 处有一组吸收峰,是聚合物主链的质子化学位移重叠造成

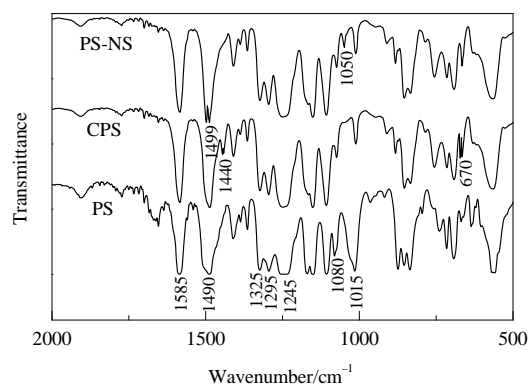


图 2 聚合物的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of polymers

的,每个质子的吸收峰都出现;CPS 中相互重叠的峰出现在 6.831~7.883 ppm 处,由于引入侧链氯甲基,在 4.541 ppm 处出现了新质子的化学位移,是氯甲基存在的标志;PS-NS 中相互重叠的吸收峰出现在 6.782~8.016 ppm 处,侧链 m, n, l 的化学位移分别是 7.802, 7.312 和 7.963 ppm,而 4.557 ppm 处是侧链亚甲基的质子化学位移。核磁谱的变化有力地证明生成了产物 PS-NS。

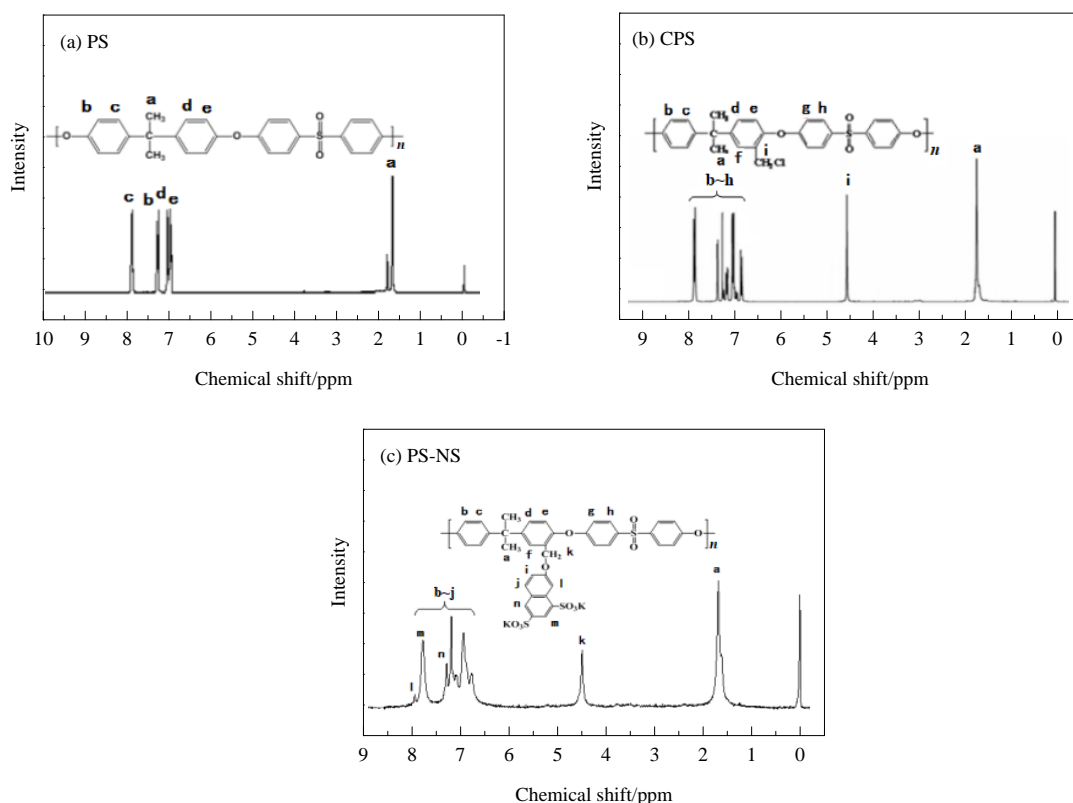


图 3 功能聚合物的核磁谱

Fig.3  $^1\text{H}$ -NMR spectra of functional polymers

### 3.3 反应条件优化

聚砜的Friedel-Crafts烷基化反应已有研究<sup>[2]</sup>, NSK羟基与氯甲基的反应还未见报道。本实验主要考察氯甲基与NSK之间的反应与反应时间、反应溶剂的极性、反应温度之间的关系, 寻找合适的反应条件。

#### 3.3.1 反应时间优化

图 4 是 PS-NS 的磺酸基团键合量随时间的变化, 可见磺酸基团键合量与时间成正比, 符合化学反应的一般动力学特征。反应时间大于 40 h 后, 磺酸基团的键合量反而降低, 实验观察到反应体系变得浑浊, 这可能是因为产物 PS-NS 侧链的磺酸基团之间形成了离子键, 出现附加交联导致凝胶效应。因此, 40 h 为适宜的反应时间。

#### 3.3.2 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应

亲核取代反应根据机理不同分为  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应和  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应两种, 与反应物分子结构、溶剂种类、反应条件等因素有关。适宜条件下, 保持反应体系体积不变, 改变反应物苯磺酸的加入量, PS-NS 的磺酸基团键合量见图 5。从图可以看出, 磺酸基团增多并未导致 PS-NS 侧链苯磺酸键合量升高, 几乎未发生变化, 可以认为该亲核取代反应的速率不受苯磺酸量影响, 与  $\text{S}_{\text{N}}1$  的反应特征吻合。原因可能是在 CPS 脱去 Cl 形成氯甲基的同时, 刚性苯磺酸基团由于空间位阻过大, 阻碍了其对于碳正离子的进

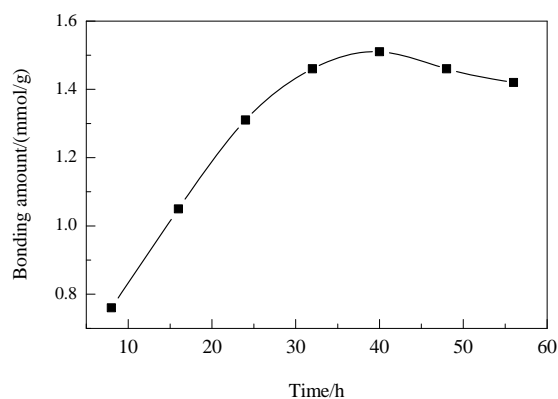


图 4 磺酸基团键合量与时间的关系

Fig.4 Relationship between bonding amount of sulfonic acid group and time

攻, 导致碳正离子形成过程和 NS 对碳正离子的进攻过程无法同时进行, 只能是分步进行, 所以属于  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应。

#### 3.3.3 溶剂极性对反应的影响

二甲基亚砜(DMSO)、二甲基乙酰胺(DMA)、二甲基甲酰胺(DMF)和 1,4-二氧六环是常见的溶剂, 具有不同的极性。分别用其进行反应, 研究溶剂性质对反应的影响, 结果见图 6, 表明溶剂极性对反应影响较大。PS-NS 中苯磺酸含量与溶剂极性正相关, 最终变化趋势不明显, 符合化学反应的动力学特征。同时发现, 相同反应

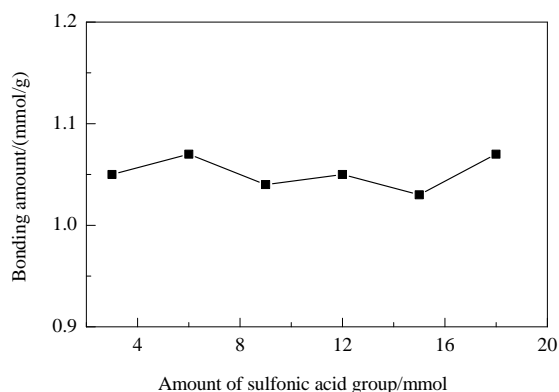


图5 磺酸基团键合量与磺酸基团量的关系

Fig.5 Relationship between bonding amount of sulfonic acid group and amount of sulfonic acid group

时间内, 反应速率随溶剂极性变化很大, 反应速率为  $\text{DMSO} > \text{DMA} > \text{DMF} > 1,4\text{-二氧六环}$ , 与溶剂的极性一致。S<sub>N</sub>1 反应的速率由第一步碳正离子形成速率控制, 以极性最大的 DMSO 为反应溶剂, 萘磺酸与溶剂之间会发生偶极-偶极相互作用, 极性越大作用越强, 失去氯离子易使碳正离子稳定, 导致生成碳正离子的反应速率增加。本研究以 DMSO 为反应溶剂。控制化学反应条件, 磺酸基团的键合量最高可达 1.51 mmol/g。

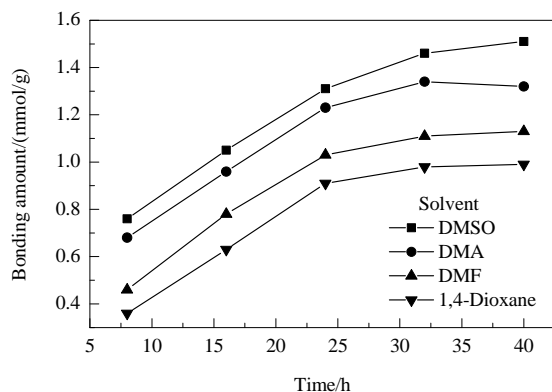


图6 不同溶剂中磺酸基团键合量与时间的关系

Fig.6 Relationship between bonding amount of sulfonic acid group and reaction time in different solvents

### 3.3.4 反应温度的确定

温度对反应的影响见图7。在 80~100℃ 范围内, 反应时间相同时, 磺酸基团的键合量与温度成正比, 可能是因为温度高, 化学反应的活化分子数增多, 分子之间有效碰撞增多, 从而使反应速率增大。该化学反应在 80~100℃ 范围内属于动力学控制, 超过 100℃ 后由热力学控制, 温度的影响变小, 导致大于 100℃ 时反应速率反而降低。实验中发现, 温度超过 100℃, 溶液中白色絮状物明显增多, 温度越高, 絮状物越多。因此, 100℃ 为该反应适宜的温度。

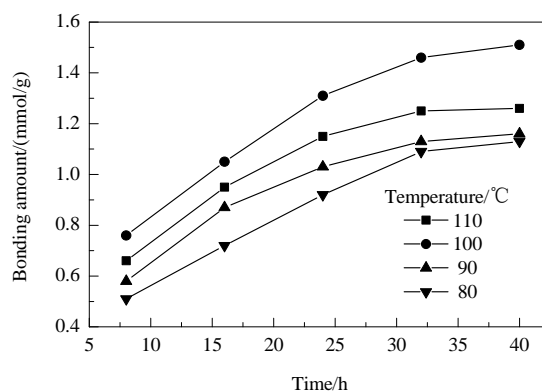


图7 不同温度下磺酸基团键合量与反应时间的关系

Fig.7 Relationship between bonding amount of sulfonic acid group and time at different temperatures

## 3.4 质子交换膜的基本性能

### 3.4.1 吸水率

通过溶液浇注法制备系列 PS-NS 薄膜, 将所制样品置于蒸馏水中浸泡, 控制浸泡时间。取出薄膜, 将表面水分用吸水纸吸干(质量为  $W_1$ ), 真空干燥一段时间, 待其质量恒定(质量为  $W_2$ ), 通过公式  $W_u(\%) = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100\%$  得薄膜的吸水率  $W_u$ 。图8为 PS-NS 膜吸水率与萘磺酸含量的关系, 二者正相关。这可能是因为磺酸基团键合量增多, 可结合更多的水分子形成水和离子簇, 最终导致吸水率增大。其中磺酸基团含量为 1.5 mmol/g 的质子交换膜的吸水率高达 21.3%, 比相同条件下商业化 Nafion117 的吸水率(18.3%)<sup>[13]</sup>还高。

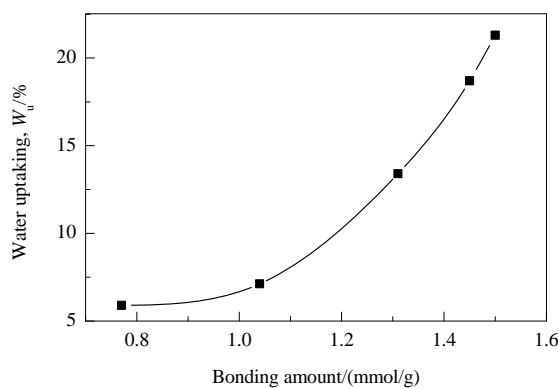


图8 质子交换膜的吸水率与磺酸基团键合量的关系

Fig.8 Relationship between water uptaking and bonding amount of sulfonic acid group

### 3.4.2 质子传导率

质子传导率是质子交换膜最重要的性能指标, 决定膜对质子的运输能力。制备面积  $A$ 、厚度  $L$ 、膜电阻  $R$  的 PS-NS 薄膜( $R$  采用交流阻抗谱方法用电化学工作站测定), 通过公式  $P_c = L / (RA)$  计算质子传导率  $P_c$ 。图9为质子传导率与磺酸基团键合量的关系。从图可以看出,

质子传导率与磺酸基团含量正相关,这主要与薄膜的吸水能力增加有关。质子传导率由质子传输通道决定,传输通道越多、越宽,质子传导率效果越好。磺酸基团相互连接形成传输通道,形成的水和离子簇增加,质子传导变得容易。磺酸含量最高时,PS-NS 薄膜的质子传导率也达到最高值 0.049 S/cm,与相同条件下 Nafion117 膜的质子传导率(0.076 S/cm)接近,而燃料电池对质子交换膜质子传导率的最低要求是 0.01 S/cm<sup>[14,15]</sup>,所制 PS-NS 膜有望用于燃料电池中。

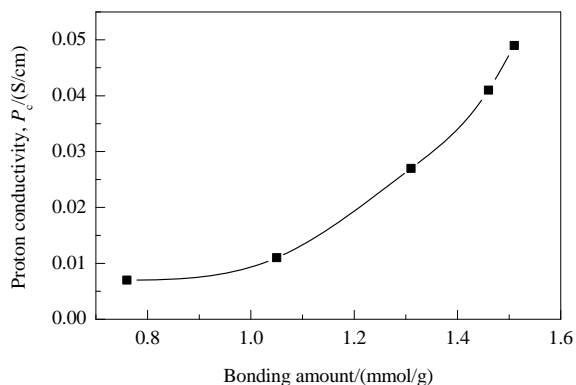


图 9 质子传导率与磺酸基团含量的关系

Fig.9 Relationship between proton conductivity and bonding amount of sulfonic acid group

## 4 结 论

通过大分子反应制备了萘二磺酸型磺化聚砜 PS-NS, 对其进行表征, 优化反应条件, 采用流延成膜法制备质子交换膜, 研究其吸水率和质子传导率, 得到以下结论:

(1) 以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 在 100℃下反应 40 h, 磺酸基团含量高达 1.51 mmol/g。

(2) 磺酸基团含量为 1.51 mmol/g 时, 质子交换膜 25℃下的吸水率和质子传导率分别为 21.3% 和 0.049 S/cm, 满足燃料电池使用要求。

## 参考文献

- [1] 宫飞祥, 齐永红, 薛群翔. 含氟磺化双三蝶烯型聚芳醚砜质子交换膜的制备及性能 [J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(2): 433–439.  
Gong F X, Qi Y H, Xue Q X. Synthesis and properties of fluorinated poly(arylene ether sulfone)s with sulfonated pentaerythritol pendants as proton exchange membranes [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(2): 433–439.
- [2] 乔宗文, 高保娇, 陈涛. 侧链磺化型聚砜质子交换膜的设计与制备及其性能研究 [J]. 高分子学报, 2015, (5): 571–580.  
Qiao Z W, Gao B J, Chen T. Design and preparation of proton exchange membrane of sulfonated polysulfone with side chain-type and studies on its properties [J]. Acta Polymerica Sinica, 2015, (5): 571–580.
- [3] Pan T J, Zuo X W, Wang T, et al. Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2016, 302: 180–188.
- [4] 陶丹, 向雄志, 王雷. 磺酸基在侧链萘环上的磺化聚芳醚砜质子交换膜的制备与性能研究 [J]. 高分子学报, 2014, (3): 326–332.  
Tao D, Xiang X Z, Wang L. Synthesis and characterization of poly(arylene ether)s proton exchange membranes with sulfonic groups attached on pendent naphthyl rings [J]. Acta Polymerica Sinica, 2014, (3): 326–332.
- [5] 马丽, 程海龙, 徐晶美, 等. 磺化聚芳醚砜/聚芳醚砜噁二唑复合质子交换膜的制备与性能 [J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(3): 639–644.  
Ma L, Cheng H L, Xu J M, et al. Preparation and performance of sulfonated poly(aryl ether ketone sulfone)/poly(aryl ether sulfone oxadiazole) composite proton-exchange membranes [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(3): 639–644.
- [6] 荣倩, 顾爽, 贺高红, 等. SPEEK/P4VP 酸碱复合质子交换膜的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(8): 126–129.  
Rong Q, Gu S, He G H, et al. Preparation and performance of sulfonated polyether ether/ketone/poly(4-vinylpyridine) acid-base composite proton exchange membrane [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(8): 126–129.
- [7] Padmavathi R, Karthikumar R, Sangeetha D. Multilayered sulphonated polysulfone silica composite membranes for fuel cell applications [J]. Electrochimica Acta, 2012, 71: 283–293.
- [8] Chen S L, Bocarsly A B, Benziger J. Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes [J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 27–33.
- [9] Cheng H L, Xu J M, Ma L, et al. Preparation and characterization of sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers with pendant sulfoalkyl groups as proton exchange membranes [J]. Journal of Power Sources, 2014, 260: 307–316.
- [10] Kobayashi T, Rilukawa M, Sanui K, et al. Proton conducting polymers derived from poly(etheretherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene) [J]. Solid State Ionic, 1998, 106: 219–225.
- [11] Zhang Y, Wan Y, Zhao C J, et al. Novel side-chain-type sulfonated poly(arylene ether ketone) with pendant sulfoalkyl groups for direct methanol fuel cells [J]. Polymer, 2009, 50: 4471–4478.
- [12] 王明娟, 高保娇, 杜俊玫. 萘甲磺酸功能化聚砜的制备及其与 Eu(III) 稀土离子配合物的荧光发射特性 [J]. 应用化学, 2013, 30(3): 283–289.  
Wang M J, Gao B J, Du J M. Preparation of naphthoic acid-functionalized polysulfone and preliminary exploration of fluorescence emission of formed polymer-rare earth eu complexes [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(3): 283–289.
- [13] Bose S, Kuila T, Nguyen T X, et al. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36: 813–843.
- [14] Ekström H, Lafitte B, Ihonen J, et al. Evaluation of a sulfophenylated polysulfone membrane in a fuel cell at 60 to 110℃ [J]. Solid State Ionics, 2007, 178: 959–966.
- [15] Wang G G, Weng Y M, Chu D, et al. Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 332: 63–68.