

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2026.21.010

秸秆水热炭与碳微球制备复合质子交换膜方法研究

牛文娟¹ 李泽阳^{1,2} 夏力¹ 杨懿³ 李嘉琪³ 张亚超¹ 王媛媛¹ 钟菲²

(1. 华中农业大学工学院/农业农村部水产养殖设施工程重点实验室, 武汉 430071;
2. 湖北工程学院化学与材料科学学院, 孝感 432000; 3. 湖北省农村能源办公室, 武汉 430071)

摘要: 为实现秸秆水热液高值化利用并提升 SPEEK 基质质子交换膜的综合性能,本研究以玉米秸秆为原料,通过液体循环和提质分别制备水热炭(HC)与碳微球(MC),并将其引入 SPEEK 基体中制备复合质子交换膜,系统考察填料形貌结构、膜稳定性、吸水溶胀行为、质子传导率、甲醇渗透率、选择性及单电池性能。结果表明,复合质子交换膜整体综合性能总体优于纯 SPEEK 膜。Fenton 试剂处理后质量损失率降至 4.80%~12.68%,抗氧化性能明显改善;接触角降至 66.3°~69.2°,亲水性显著改善。在 6 种复合质子交换膜中,柠檬酸介质碳微球复合质子交换膜(SPEEK/MC-CA)综合性能最优:80℃下吸水率为 64.03%,接触角为 66.3°;在 80℃、相对湿度 100% 条件下质子传导率 0.159 S/cm,较纯膜提升 109%;甲醇渗透率达到 $4.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,选择性指数为 $2.69 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$;单电池开路电压为 0.77 V,峰值功率密度达到 106.01 mW/cm²,较纯 SPEEK 膜和 Nafion-115 膜分别提高 59.05% 与 24.70%。柠檬酸介质液体产物衍生碳微球能够协同提升 SPEEK 膜的质子传导、甲醇阻隔和甲醇燃料电池的输出性能。

关键词: 水热炭; 碳微球; 质子交换膜; 磺化聚醚醚酮; 秸秆

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2026)21-0109-12

OSID: 

Preparation and Performance Investigation of Cycled Hydrothermal Carbon and Carbon Microspheres from Straw and Their Composite Proton Exchange Membranes

Niu Wenjuan¹ Li Zeyang^{1,2} Xia Li¹ Yang Yi³ Li Jiaqi³ Zhang Yachao¹ Wang Yuanyuan¹ Zhong Fei²

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University/Key Laboratory of Aquaculture Facility Engineering, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430071, China
2. College of Chemistry and Materials Science, Hubei Engineering University, Xiaogan 432000, China
3. Hubei Provincial Rural Energy Office, Wuhan 430071, China)

Abstract: Aiming to address the trade-off between proton conductivity and methanol barrier performance in sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK) proton exchange membranes while achieving high-value utilization of straw hydrothermal liquid, hydrochar (HC) and carbon microspheres (MC) were prepared from corn straw via liquid product recycling and upgrading, respectively, and incorporated into an SPEEK matrix at a doping content of 3% to fabricate composite proton exchange membranes via solution casting. The effects of the fillers on membrane morphology, thermal and oxidative stability, water uptake and swelling behavior, proton conductivity, methanol permeability, selectivity, and single-cell performance were systematically investigated. The results demonstrated that the composite membranes exhibited significantly superior comprehensive performance compared with the pristine SPEEK membrane. The mass loss rate after Fenton reagent treatment was decreased to 4.80%~12.68%, indicating markedly improved oxidative stability; and the water contact angle was decreased to 66.3°~69.2°, hydrophilicity was significantly improved. Among the six composite membranes, the citric acid-derived

收稿日期: 2026-07-14 修回日期: 2026-07-19

基金项目: 武汉市自然科学基金探索计划项目(晨光计划 2024040801020297)、湖北省自然科学基金联合基金项目(2024AFD368)和中央高校基本科研业务费项目(510325086)

作者简介: 牛文娟(1988—),女,副教授,博士,主要从事生物质资源与炭材料利用研究,E-mail: niuwenjuan234@mail.hzau.edu.cn

通信作者: 钟菲(1986—),男,副教授,博士,主要从事燃料电池用质子交换膜研究,E-mail: zhong4536188@hbeu.edu.cn

carbon microsphere composite membrane (SPEEK/MC - CA) exhibited the best comprehensive performance; the water uptake was 64.03% and the water contact angle was 66.3° at 80°C ; the proton conductivity reached 0.159 S/cm at 80°C under 100% relative humidity, which was 109% higher than that of the pristine SPEEK membrane; the methanol permeability was $4.51 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ and the selectivity index was $2.69 \times 10^4\text{ S}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$; the open circuit voltage of the single cell was 0.77 V and the peak power density reached $106.01\text{ mW}/\text{cm}^2$, which were 59.05% and 24.70% higher than those of the pristine SPEEK membrane and Nafion - 115, respectively. The carbon microspheres derived from citric acid-assisted hydrothermal liquid synergistically enhanced the proton conductivity, methanol barrier performance, and power output of SPEEK-based direct methanol fuel cells.

Key words: hydrochar; carbon microsphere; proton exchange membrane; sulfonated poly (ether ether ketone); straw

0 引言

水热炭 (Hydrochar, HC) 作为一种生物质衍生功能碳材料,具有较丰富的表面官能团和可调控的孔结构,在能源与膜材料领域具有良好的应用潜力^[1-2]。水热碳化适用于高含水生物质资源转化,所得碳材料在结构调控和表面化学性质方面具有较强可设计性^[3];同时,生物质衍生碳材料在低温燃料电池和聚合物电解质膜相关研究中也受到广泛关注^[4-5]。结合前期研究基础可知,相较于未循环体系,液体产物循环有利于提高水热炭的官能化程度与结构规整性,并提高液体产物中总有机碳含量,为后续提质合成结构更优的碳微球 (Carbon microspheres, MC) 提供条件。这说明秸秆水热液衍生水热炭与碳微球具备作为膜功能填料的材料基础。

磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 因性能稳定、合成简单且成本较低,已成为质子交换膜材料研究的热点^[6-7]。与商业化 Nafion 膜相比, SPEEK 具有成本低和制备简易的优势,但仍面临质子传导率、尺寸稳定性和甲醇阻隔性能之间难以兼顾的问题^[8-10]。围绕这一瓶颈,国内外研究普遍采用复合化改性策略,即在 SPEEK 基体中引入功能性填料,利用界面相互作用构建差异化的传质通道,以期同步优化质子传导与甲醇阻隔。但现有填料多为石墨烯、碳纳米管等高价值的纳米碳材料,难以建立两者的协同增效机制^[11-13]。

水热炭和碳微球具有突破上述瓶颈的潜力。其表面富含羟基、羧基、羰基等含氧官能团,可与 SPEEK 磺酸基团形成氢键网络,在低磺化度下提供额外的质子跳跃传输路径;同时,碳微球的规整球形貌有利于在基体中均匀分散并形成致密界面,延长甲醇分子扩散路径,有效抑制甲醇渗透^[14]。液体产物循环工艺可进一步提升官能化程度与结构规整性,而循环液体提质合成的碳微球分散更均匀,有望

克服常规填料因团聚导致选择性不足的缺陷^[15-16]。

基于此,本文以玉米秸秆为原料,通过液体产物循环制备水热炭 (HC),并提质合成碳微球 (MC),采用铸膜法将上述产物引入 SPEEK 基体制备复合质子交换膜,系统考察两类填料的形貌结构及复合质子交换膜的稳定性、质子传导、甲醇渗透和单电池性能,揭示 HC 与 MC 在膜内结构与传质性能上的差异机制,以期为秸秆水热液高值化利用及高性能生物质基质子交换膜设计提供参考^[17]。

1 材料与方法

1.1 秸秆的采集与制备

本研究以从湖北省孝感市孝昌县采集的玉米秸秆为原料。秸秆自然风干后,使用 DLF - 8 型粉碎机进行粉碎并过 100 目筛网,随后将粉碎过筛后的秸秆粉末置于 45°C 烘箱中干燥至质量恒定,取出密封保存。

1.2 水热炭与碳微球的制备

选取热解液 (Wood vinegar, WV)、沼液 (Biogas slurry, BS) 和柠檬酸 (Citric acid, CA) 作为水热介质,将玉米秸秆按液料比 12.5 mL/g 与上述介质均匀混合后置于微波萃取合成工作站中,在 180°C 下反应 120 min,反应结束后进行固液分离,收集所得液体产物。随后,将该液体产物按相同液料比与新鲜玉米秸秆重新混合,在相同条件下继续进行水热反应,并循环两次。经两次循环后所得固体产物记为水热炭 (HC),根据不同介质分别命名为 HC - WV、HC - BS 和 HC - CA。取循环两次后的液体产物 25 mL,在 180°C 下进一步反应 120 min,所得固体产物记为碳微球 (MC),根据不同介质分别命名为 MC - WV、MC - BS 和 MC - CA。

1.3 水热炭与碳微球复合质子交换膜的制备

1.3.1 SPEEK 的制备

本实验采用直接磺化法将 PEEK 苯环中的 H 原子用浓 H_2SO_4 中的磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 取代。称

取 PEEK 粉末 20 g 于 80℃ 烘箱干燥 12 h, 量取 250 mL 的 H_2SO_4 置于干净的三口烧瓶内, 在 20℃ 水浴锅中搅拌的同时缓慢地将干燥充分的 PEEK 粉末加入浓 H_2SO_4 , 随后将水浴锅加热至 70℃, 恒温搅拌 2 h, 然后将红色反应物移至分液漏斗, 再将反应物滴入冰水混合溶液中冷却以结束反应。将得到的淡黄色丝状物用去离子冰水搅拌 12 h 后洗至中性, 将丝状物置于 80℃ 烘箱干燥 48 h 即可获得磺化度为 60% 的 SPEEK。

1.3.2 复合质子交换膜的制备

首先称取 9.78 g 干燥的 SPEEK 溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (N, N-Dimethylformamide, DMF) 中, 在 80℃ 水浴下搅拌 4 h 至溶液呈淡黄色透明状。由于炭材料填料存在最佳添加量, 添加量过低时难以形成有效的质子传输网络, 而添加量过高则易发生团聚, 影响膜的均匀性和传输性能。因此, 本研究设置 0.5%、1%、3% 和 5% 共 4 个添加量进行优化筛选, 最终确定 3% 作为最佳添加量。取 4 mL SPEEK 溶液与 3% 的 HC-WV、HC-BS、HC-CA、MC-WV、MC-BS 和 MC-CA, 以铸膜法制备 SPEEK/HC 和 SPEEK/MC 复合质子交换膜。随后在 70℃ 的烘箱中干燥 24 h 得到复合质子交换膜, 分别命名为 SPEEK/HC-WV、SPEEK/HC-BS、SPEEK/HC-CA、SPEEK/MC-WV、SPEEK/MC-BS 和 SPEEK/MC-CA。将制备所得的复合质子交换膜分别置于 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中浸泡 24 h 以进行质子化, 随后取出复合质子交换膜用去离子水反复清洗至清洗液为中性, 以去除复合质子交换膜中残留的硫酸和其他杂质, 以备后续实验使用。复合质子交换膜制备流程如图 1 所示, 实际样品见图 2。

1.4 水热炭、碳微球及其复合质子交换膜的表征和性能测试

(1) 水热炭与碳微球及其复合质子交换膜材料表征

采用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜

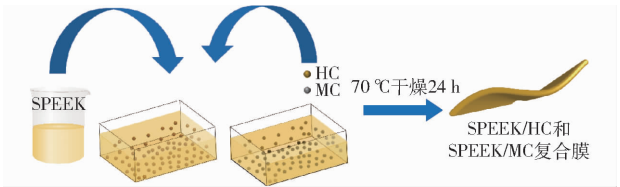


图 1 复合质子交换膜制备流程图
Fig.1 Flowchart of composite membrane preparation

(Scanning electron microscope, SEM) (日立公司, 日本) 观察水热炭表面微观形态; 采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction spectroscopy, XRD) (Bruker 公司, 德国) 对水热炭与碳微球表面进行结构分析; 采用 SDT600 型热重分析仪 (TA 设备公司, 美国) 测定水热炭与碳微球的热稳定性; 采用 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) (赛默飞公司, 美国) 分析水热炭与碳微球表面官能团。

(2) 复合质子交换膜的稳定性测试

复合质子交换膜的氧化稳定性是用 Fenton 实验来评估的。将一定质量的复合质子交换膜浸入 Fenton 溶液 (3.0% H_2O_2 和 4 mg/L FeSO_4) , 在 60℃ 的温度下水浴 5 h 后测量各复合质子交换膜的剩余质量以评估其氧化稳定性。采用热失重分析仪记录复合质子交换膜的热失重曲线以评估复合质子交换膜的热稳定性。

(3) 复合质子交换膜的界面理化性质测试

复合质子交换膜的吸水率 w_u 和溶胀率 S_r 分别由它们在干燥和湿润状态下的质量以及它们在干燥和湿润状态下的面积计算得出, 公式为

$$w_u = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\%$$
 (1)

式中 w_u ——复合质子交换膜的吸水率
 W_w ——复合质子交换膜湿润状态下的质量
 W_d ——复合质子交换膜干燥状态下的质量
溶胀率公式为

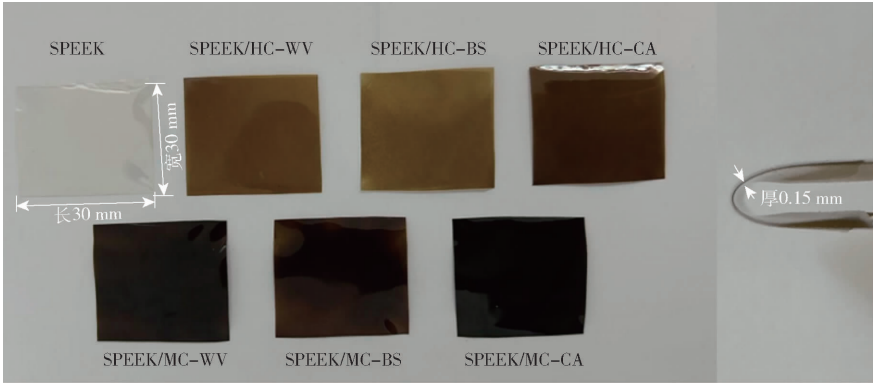


图 2 复合质子交换膜实际样品
Fig.2 Actual sample of composite membrane

$$S_r = \frac{A_w - A_d}{A_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中 S_r ——复合质子交换膜的面积溶胀率

A_w ——复合质子交换膜湿润状态下的面积

A_d ——复合质子交换膜干燥状态下的面积

复合质子交换膜的离子交换容量(IEC)通过酸碱滴定法测量。使用酚酞作为指示剂, NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 0.01 \text{ mol/L}$) 作为滴定溶液。在滴定之前, 将适量的干燥复合质子交换膜在 1 mol/L 氯化钠溶液中浸泡 24 h 以确保 Na^+ 离子充分置换复合质子交换膜中的 H^+ 。IEC 计算公式为

$$I_{\text{EC}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{W_d} \quad (3)$$

式中 C_{NaOH} ——NaOH 标准溶液的浓度

V_{NaOH} ——滴定过程中消耗的 NaOH 标准溶液体积

(4) 复合质子交换膜的传质传导性能

通过电化学工作站在频率 $0.1 \text{ Hz} \sim 1.0 \text{ MHz}$ 和相对湿度 100% 下, 在 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 的温度范围内测试复合质子交换膜的电化学阻抗 $R(\Omega)$, 然后将复合质子交换膜的阻抗 R 、工作电极和参比电极之间的距离 L_1 (此处为 2.50 cm) 以及复合质子交换膜的横截面积 $A_1 (\text{cm}^2)$ 代入公式计算得到复合质子交换膜的质子传导率 $\sigma (\text{S/cm})$, 计算公式为

$$\sigma = \frac{L_1}{RA_1} \quad (4)$$

式中 σ ——复合质子交换膜的质子传导率

L_1 ——两电压测量电极之间的有效距离

R ——复合质子交换膜的阻抗

A_1 ——复合质子交换膜的导电横截面积

甲醇渗透率是在一个自制的扩散池中测试的, 该扩散池由复合质子交换膜分隔成两个独立的玻璃隔间。然后, 将甲醇 (2 mol/L) 加入到 A 室, 将去离子水加入到 B 室, 并在 70°C 下搅拌。用带有火焰离子化检测器的气相色谱仪测定甲醇浓度的变化。甲醇渗透率计算公式为

$$P_m = \frac{V_B L_2}{A_2 C_A} \frac{dC_B}{dt} \quad (5)$$

式中 P_m ——复合质子交换膜的甲醇渗透率

V_B ——扩散池 B 室中溶液体积

L_2 ——复合质子交换膜厚度

A_2 ——复合质子交换膜有效渗透面积

C_A ——扩散池 A 室中甲醇溶液初始浓度

C_B ——扩散池 B 室中甲醇浓度

t ——甲醇渗透时间

复合质子交换膜的选择性指数是质子电导率和

甲醇渗透率之比, 其计算公式为

$$\beta = \frac{\sigma}{P_m} \quad (6)$$

式中 β ——复合质子交换膜的选择性指数

(5) 复合质子交换膜的燃料电池性能

复合质子交换膜被夹在阳极 (催化剂是 $\text{Pt} - \text{Ru}$, 4.0 mg/cm^2) 和阴极 (催化剂是 Pt , 2.0 mg/cm^2) 之间, 制备成膜电极组件 (MEA, $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)。然后在电化学工作站上进行测试。在测试过程中, O_2 以 100 mL/min 的流速提供给阴极, 甲醇 (2 mol/L) 以 1 mL/min 的流速提供给阳极。

2 结果与分析

2.1 水热炭与碳微球材料表征

利用 SEM 观察水热炭 (HC) 和碳微球 (MC) 的微观形态结构。如图 3 所示, 水热炭中都存在一定数量的碳微球, 高倍电镜 ($\times 5000$) 观察显示, 碳微球 (红色圆圈) 附着于水热炭基体表面 (蓝色圆圈)。HC-WV 微观结构以块状和碎片状结构为主, 表面粗糙, 颗粒之间结合松散, 局部区域可见少量粒径不均的碳微球。相较于 HC-WV 而言, HC-BS 的微观结构更为无序, 其形态仍以不规则块体与碎片化结构为主, 呈现出典型富含木质素的骨架结构, 从高倍数电镜图中未观察到明显的炭球结构, 这可能与纤维素或半纤维素无定形区域的消减抑制微球的形成有关^[18-19]。HC-CA 颗粒分布均匀, 形态趋于规则, 但仍主要以块状、碎片状为主, 微球数量极少。从高倍电镜图中可观察到 HC-CA 中球形颗粒粒径为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$, 尺寸分布较 HC-WV 和 HC-BS 更为均一。MC 则表现出显著的形貌优化特征, 这主要归因于液体产物中没有秸秆的加入, 已经不含复杂的木质纤维素结构, 仅存小分子物质作为前驱体, 这些小分子物质在水热过程中更容易发生缩合、芳构化和交联, 促进球形颗粒的形成^[20]。MC-WV 主要以离散分布的碳微球为主, 部分区域颗粒聚集度较低, 从高倍数电镜图像中观察到碳微球表面较粗糙, 但大部分区域仍保留炭块和碎片状结构。相较于 MC-WV 而言, MC-BS 中碳微球数量明显提高, 呈现密集的碳微球覆盖, 颗粒均匀性有所提升, 但是从高倍数图像中仍可以看出碳微球存在一些粘连现象。MC-CA 的视野范围内完全被规整碳微球覆盖, 粒径较为均一且分布致密。与 HC-CA 相比, MC-CA 中碳微球数量显著增多, 覆盖率接近 100%, 球形度更高, 表明液体产物经再次水热提质后能够有效去除木质纤维素残留物的干扰, 为规整碳微球的大量形成提供了有利条件。这可能与柠檬

酸介导的酸性环境促进缩合反应有关,合适 pH 值条件有利于形成尺寸均一的碳微球结构^[21]。

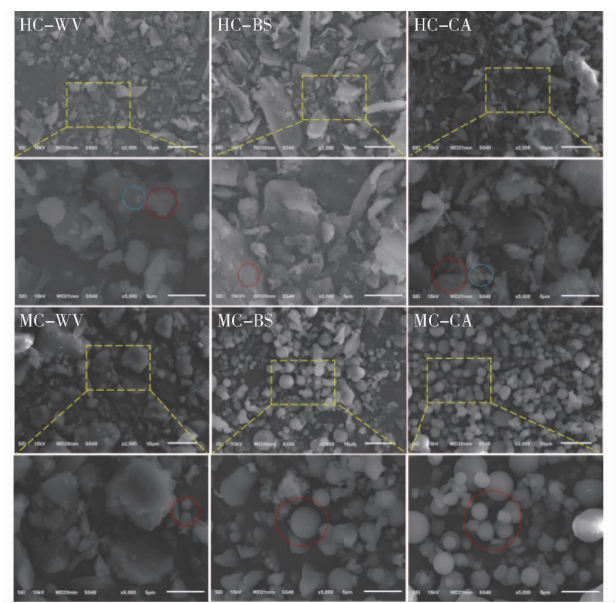


图 3 水热炭和碳微球的微观形貌

Fig. 3 Microscopic morphology of circulating hydrothermal carbon and carbon microspheres

HC 和 MC 的 FTIR 如图 4a 所示,在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处宽泛的特征峰来源于—OH 的伸缩振动。在 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰是由于脂肪族中—CH 的振动所引起。位于 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰归因于羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动。位于 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 处的两个特征峰,是由芳香环或共轭双键的振动所引起,此现象表明液体产物中的有机物在水热过程中发生了显著的芳构化反应。 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰是由 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动所引起。 $1\,025\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰是由羧酸、醚类或酯类等含氧官能团中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动引起。位于 750 cm^{-1} 处特征峰,归因于芳香族中 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动。

HC 与 MC 的 XRD 如图 4b 所示,HC 和 MC 的 XRD 图谱存在显著差异。可以观察到 HC 在 2θ 值 15.5° 、 22.7° 和 34.6° 出现明显的衍射峰,这些衍射

峰是水热炭的典型衍射峰,分别对应于纤维素中 (101)、(002) 和 (040) 晶面^[22]。表明秸秆中木质纤维素在水热过程中并未完全水解,其中的无定形 (半纤维素、提取物、木质素和无定形纤维素) 和结晶 (结晶纤维素) 结构共存。相比之下 MC 在 15.5° 与 34.6° 的衍射峰完全消失,这一现象与其制备过程中未引入生物质原料直接相关。同时,MC 在 22.7° 附近出现弥散宽化衍射峰,表明 MC 结晶度较低,其结构以无定形碳为主,并具有一定的短程有序结构^[23]。

HC 和 MC 的热稳定性测试结果如图 4c 所示。所有样品热失重曲线都展示出 3 个阶段的失重情况,MC 展示出较少的质量损失和较好的热稳定性。HC 和 MC 第 1 阶段 ($<150^\circ\text{C}$) 是由于水分的蒸发所引起质量损失,MC 在这个阶段的质量损失率略大于 HC,可能是由于 MC 更加容易吸收空气中水分。第 2 阶段的明显失重发生在 $220\sim450^\circ\text{C}$,主要是由于样品中各种挥发分气体的释放。从 TGA 曲线中可以明显观察到第 2 阶段 HC 的质量损失率远大于 MC,尤其是 HC-BS 表现出最高的质量损失率,表明其热稳定性最差,这是因为 HC 中残余半纤维素和纤维素大量分解所导致。与之相比,MC 在此阶段的质量损失较小,说明其在制备过程中挥发性成分已被进一步去除,从而提升了热稳定性。第 3 阶段是 $450\sim800^\circ\text{C}$,这是残渣的缓慢分解过程,主要生成焦炭和灰分。在此阶段,各样品的质量损失趋于稳定,表明主要的有机成分已分解完毕,仅剩少量无机残渣。MC 的残余质量普遍高于 HC,印证了其较好的热稳定性。总而言之,HC 和 MC 的热稳定性均满足燃料电池正常服役下的使用条件。

2.2 水热炭与碳微球复合质子膜表征与稳定性分析

将测试样品放在液氮中进行脆断,并使用 SEM 观察其断面微观形貌。如图 5 所示,纯 SPEEK 膜断面呈现均相致密结构,无明显相分离现象^[24]。

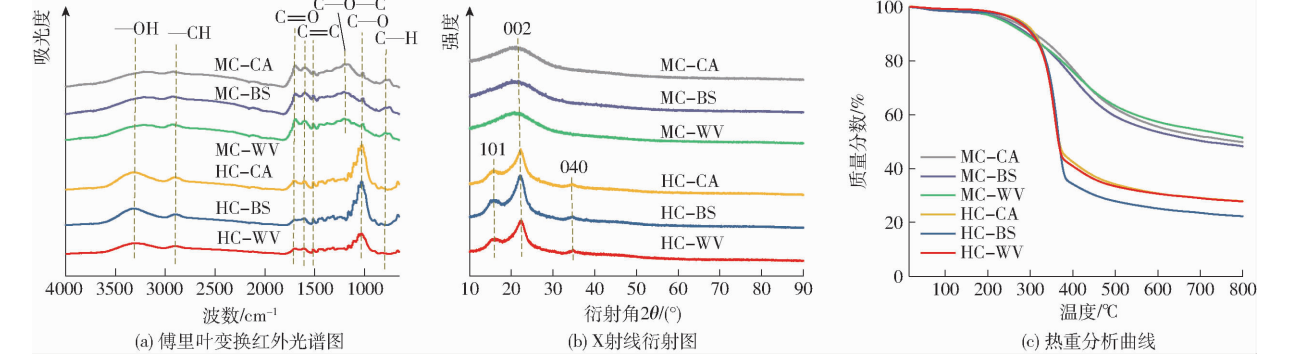


图 4 水热炭和碳微球的 FTIR 图、XRD 和 TGA 曲线

Fig. 4 Fourier transform infrared spectra, X-ray diffraction patterns and TGA curves of cyclic hydrothermal carbon and carbon microspheres

SPEEK/HC 的部分区域出现了较大的孔隙以及小颗粒结构,这表明 HC 在 SPEEK 基质中的分散性较差,并且出现了团聚现象。这种团聚现象可能与 HC 不规则的块状结构及其表面粗糙度较高有关,导致填料与 SPEEK 基体之间的界面相容性较差。SPEEK/HC-WV 的截面较为粗糙和轻微团聚,而 SPEEK/HC-BS 和 SPEEK/HC-CA 的截面更为粗糙,并伴随较大尺寸的颗粒结构。这可能是由于 HC-CA 在 SPEEK 基质中发生了团聚,从而形成了尺寸较大的颗粒。相较于 SPEEK/HC 而言,SPEEK/MC 展现出更规整的断面形态^[25],这种微观结构的改善可能归因于 MC 不含木质纤维素残留物且具有规整球形结构。具体而言,SPEEK/MC-WV 和 SPEEK/MC-BS 虽断面较为均匀,但 SPEEK/MC-BS 仍存在大颗粒团聚现象。与之相比,SPEEK/MC-CA 的断面呈现出较为平整和致密的结构,且未见明显团聚现象。这表明 MC-CA 规整的球形结构有助于其在 SPEEK 基体中均匀分散,填料与基体之间界面结合良好,有利于构建连续的质子传输通道,从而协同提升膜的综合性能。

SPEEK/HC 和 SPEEK/MC 的 FTIR 如图 6a 所示。复合质子交换膜的红外光谱与纯 SPEEK 膜的红外光谱相似,说明没有新的化学键形成。位于 1 650 cm⁻¹ 处的特征峰是由 SPEEK 骨架中 C—O 的

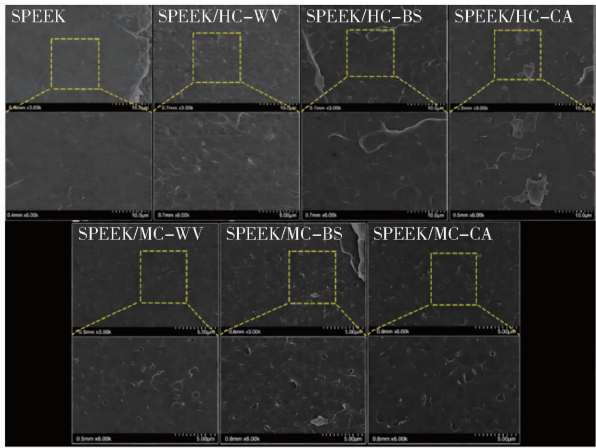
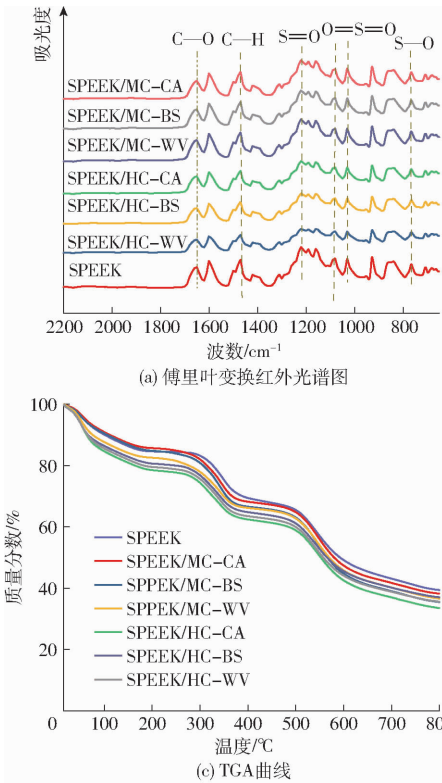


图 5 SPEEK 和复合质子交换膜 SEM 截面微观形貌
Fig.5 Microscopic morphology of SPEEK and composite membranes cross-section

伸缩振动所引起,位于 1 466 cm⁻¹ 特征峰是由于 C—H 的弯曲振动所引起。1 020 cm⁻¹ 和 1 070 cm⁻¹ 处的特征峰归因于 O=S=O 的拉伸振动,位于 700 cm⁻¹ 和 1 210 cm⁻¹ 处的特征峰是由 S—O 和 S=O 的拉伸振动所引起。以上特征峰都是 SPEEK 典型的特征峰,这表明 PEEK 成功被磺化^[26]。复合质子交换膜在 1 200 cm⁻¹ 附近的特征峰,较纯 SPEEK 膜出现了减弱,这归因于 HC 和 MC 与 SPEEK 之间的界面交互作用削弱了此处特征峰的强度。

图 6b 显示了纯 SPEEK 膜与复合质子交换膜的

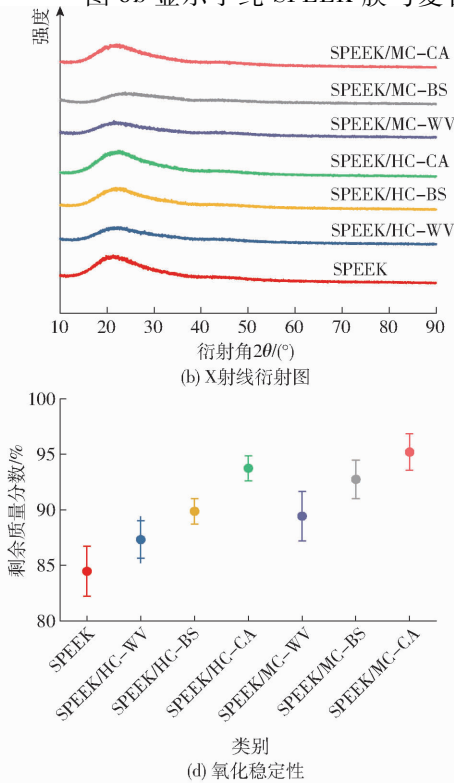


图 6 水热炭与碳微球复合质子交换膜表征与稳定性分析

Fig.6 Characterization and stability analysis of proton exchange membranes containing recirculated hydrothermal carbon and carbon microspheres

XRD 谱图。在 2θ 值 $15^{\circ} \sim 24^{\circ}$ 范围内观察到 SPEEK 的较宽衍射峰,对应于 SPEEK 中亲水主链的堆积。复合质子交换膜的衍射峰位置与 SPEEK 膜的衍射峰基本一致,这可以归因于 HC 和 MC 材料通常呈无定形结构,不具备明显的晶体结构^[27],使得其对 SPEEK 的结晶结构扰动较小^[28]。SPEEK/MC-BS、SPEEK/MC-WV、SPEEK/HC-WV 及 SPEEK/HC-BS 的复合质子交换膜中,在 $2\theta = 22^{\circ}$ 附近的衍射峰强度有所增强,这表明 MC 微球对 SPEEK 的结晶性有较为明显的影响,提升了其结晶度。

图 6c 的 TGA 曲线显示,所有样品均呈现典型的 3 个阶段失重行为。第 1 阶段失重 ($< 160^{\circ}\text{C}$) 归因于膜内部吸附水分子以及加工过程中残留溶剂的挥发。第 2 阶段失重 ($270 \sim 370^{\circ}\text{C}$) 是因为在这个温度区间内 $\text{-SO}_3\text{H}$ 基团分解和复合质子交换膜内 HC 和 MC 中各种挥发分气体的释放所引起质量损失。第 3 阶段 ($480 \sim 800^{\circ}\text{C}$) 则是由于复合质子交换膜中 SPEEK 的主链分解。SPEEK/HC 较 SPEEK/MC 的质量损失更快,曲线下降幅度更大,表明其热稳定性相对较低。所有膜在 240°C 下都具有良好的

热稳定性,证明其可以适用于正常工作温度范围。图 6d 显示了纯 SPEEK 膜和复合质子交换膜在 60°C 的 Fenton 试剂中浸泡 5 h 之后的测试结果,可以观察到明显的质量损失,纯 SPEEK 膜在此期间损失了 15.53% 的质量,与其他研究一致^[29]。相较之下,复合质子交换膜表现出显著的抗氧化性能。SPEEK/HC-WV、SPEEK/HC-BS、SPEEK/HC-CA、SPEEK/MC-WV、SPEEK/MC-BS 和 SPEEK/MC-CA,质量损失率分别为 12.68%、10.13%、6.26%、10.57%、7.26% 和 4.80%。SPEEK/MC 整体质量损失率更低,展示出较高的氧化稳定性。其中 SPEEK/MC-CA 表现出最低的质量损失,可能归因于 MC-CA 规整致密的碳微球结构与 SPEEK 结合更加致密,阻挡了 Fenton 试剂对基体膜主链的攻击。

2.3 循环水热炭与碳微球复合质子交换膜吸水溶胀性能、水接触角和离子交换容量

质子交换膜的吸水率与溶胀特性对其性能具有非常重要的影响,由于水分子是质子传导的优良介质,吸水率的提高有利于提升质子传导性能,但过度吸水可能引发尺寸稳定性劣化。如图 7a 所示,所有

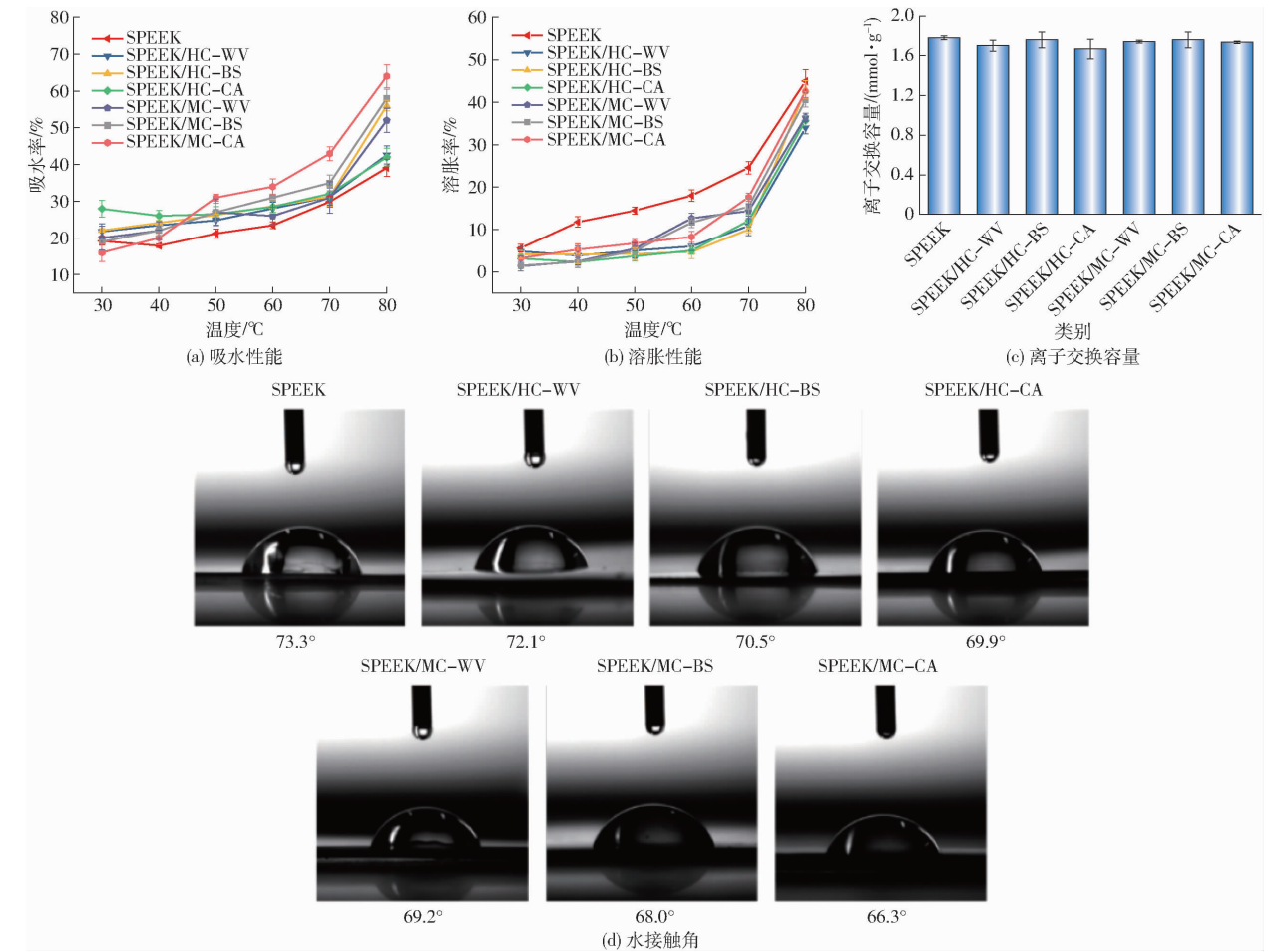


图 7 水热炭与碳微球复合质子交换膜吸水溶胀性能、水接触角和离子交换容量

Fig. 7 Water uptake, swelling ratio, water contact angle and ion exchange capacity of hydrochar and carbon microsphere composite proton exchange membranes

膜的吸水率均随温度升高而增加,这是由于聚合物链在较高温度下的迁移率更高。在 80℃ 测试条件下,所有复合质子交换膜的吸水率显著高于纯 SPEEK 膜。这一现象可归因于 HC 与 MC 固有的水分储存能力及其表面丰富的亲水官能团促进了复合质子交换膜对水分子的吸收。SPEEK/HC - WV、SPEEK/HC - BS、SPEEK/HC - CA、SPEEK/MC - WV、SPEEK/MC - BS 及 SPEEK/MC - CA 的吸水率分别达到 42.63%、55.63%、41.05%、52.00%、57.02% 和 64.03%,其中 SPEEK/MC 整体表现出更优的吸水性,这可能归因于 MC 对水分子较强的吸附能力。图 7b 展示了复合质子交换膜的溶胀率,其变化规律与温度呈正相关,并与吸水率保持一致。复合质子交换膜溶胀率都低于纯 SPEEK 膜,这可能源于 HC 和 MC 的加入增强了与 SPEEK 基体之间的界面作用,从而抑制了 SPEEK 主链的流动,使 SPEEK 与 HC 和 MC 之间的结构变得更加紧凑。进一步分析发现,SPEEK/MC 的变形量普遍略高于 SPEEK/HC,这与其较高的吸水率直接相关,过量水分渗透导致基体膨胀应力增大,最终表现为复合质子交换膜溶胀率的增长^[30]。

质子交换膜的 IEC 是评价其性能的关键指标,反映了单位质量膜材料中可交换离子基团的含量,结果如图 7c 所示。纯 SPEEK 膜 IEC 为 1.79 mmol/g,主要来源于其分子链中丰富的磺酸基团($-SO_3H$)官能团,该基团在水合状态下可有效解离并参与质子传导。与纯 SPEEK 膜相比,复合质子交换膜的 IEC 出现了不同程度的降低,这归因于 HC 或 MC 的引入对 SPEEK 基体中 $-SO_3H$ 基团产生的稀释效应,从而导致了复合质子交换膜 IEC 降低。SPEEK/MC 的 IEC 整体高于 SPEEK/HC,这可能与它们的微观结构差异有关。HC 中残留的木质纤维素组分可能阻碍离子传输通道的形成,同时影响磺酸基团与水分子的络合,使部分 $-SO_3H$ 官能团在质子交换过程中难以发挥作用。而 MC 因不含此类生

物质残留物,SPEEK/MC 复合质子交换膜中的离子传输路径的阻碍显著降低,所以 IEC 相对较高。SPEEK/MC - BS 及 SPEEK/MC - CA 的 IEC 较高,分别为 1.76 mmol/g 和 1.75 mmol/g,接近 SPEEK 膜。

为了评估质子交换膜的亲水性能,对复合质子交换膜的水接触角进行测试,结果如图 7d 所示。可以看出相较于 SPEEK 膜(73.3°),复合质子交换膜的水接触角出现了减小,这表明在 SPEEK 基体中引入 HC 与 MC 可以提高复合质子交换膜的亲水性能。与 SPEEK/HC 相比,SPEEK/MC 的水接触角出现了降低,其中 SPEEK/MC - WV、SPEEK/MC - BS 及 SPEEK/MC - CA 复合质子交换膜,分别为 69.2°、68.0°和 66.3°,这种水接触角的差异主要归因于 MC 较 HC 来说表面更加粗糙,这种粗糙的形貌增强了对水分子的吸附能力。

2.4 水热炭与碳微球复合质子交换膜质子传导率、甲醇渗透和选择性

质子传导率是评估质子交换膜性能的关键指标。如图 8a 所示,测试了不同温度下 SPEEK 膜和复合质子交换膜的质子传导性能。由于温度升高可以促进 SPEEK 链的流动性并增加吸水性,吸附的水分子也可以通过自解离过程生成质子,增加质子浓度,从而提高质子传导性。因此可以观察到所有膜的质子传导率随温度升高而增加。在 80℃,相对湿度 100% 下 SPEEK 膜质子传导率为 0.076 S/cm,HC 和 MC 的加入有效提高了复合质子交换膜的质子传导性能。SPEEK/HC - WV、SPEEK/HC - BS、SPEEK/HC - CA、SPEEK/MC - WV、SPEEK/MC - BS、SPEEK/MC - CA 的质子传导率分别为 0.092、0.121、0.108、0.125、0.133、0.159 S/cm。SPEEK/MC - CA 复合质子交换膜展示出最高的质子传导率,并且相较于 SPEEK 膜提高了 109%,这可能是由于 MC - CA 规整的球形结构使其分散于 SPEEK 基体中并与之紧密接触,为质子传递构筑了连续高

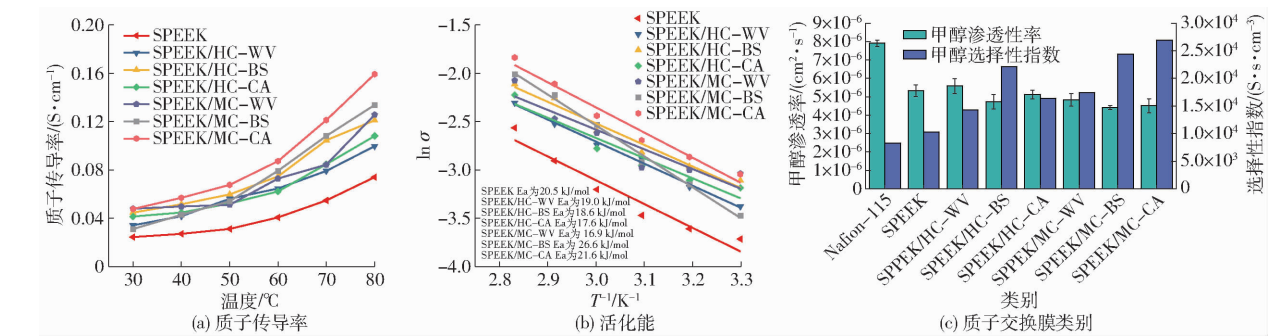


图 8 水热炭与碳微球复合质子交换膜质子传导率、甲醇渗透和选择性

Fig. 8 Proton conductivity, methanol permeability and selectivity of cyclic hydrothermal carbon/carbon microsphere composite membranes

效的传输位点^[31]。

为了研究质子的转移机制,将质子传导率与阿伦尼乌斯曲线进行拟合,并计算出质量转移的活化能(E_a),结果如图 8b 所示。纯 SPEEK 膜和复合质子交换膜的 E_a 位于 16 ~ 27 kJ/mol 的范围内,这与 Grotthuss 型质子传输所需的 16 ~ 40 kJ/mol 的范围高度吻合,这进一步表明,Grotthuss 机制可能主导质子的传导。然而,从图中可以看出拟合直线非线性偏离,这表明 Vehicle 机制也对质子的传导有一定的贡献。

甲醇渗透性是质子交换膜 (PEMs) 的一个关键参数,过高的甲醇渗透对直接甲醇燃料电池 (Direct methanol fuel cell, DMFC) 的性能有众多负面影响,如甲醇燃料浪费和催化剂“中毒”等。如图 8c 所示,在 70℃ 时,SPEEK/HC - WV、SPEEK/HC - BS、SPEEK/HC - CA、SPEEK/MC - WV、SPEEK/MC - BS、SPEEK/MC - CA 的甲醇渗透率分别为 5.58×10^{-6} 、 4.73×10^{-6} 、 5.12×10^{-6} 、 4.83×10^{-6} 、 4.42×10^{-6} 、 4.51×10^{-6} cm²/s。除 SPEEK/HC - WV 外,其余复合质子交换膜甲醇渗透率都低于纯 SPEEK 膜 (5.33×10^{-6} cm²/s) 与 Nafion - 115 膜 (7.91×10^{-6} cm²/s),SPEEK/MC 的甲醇渗透率均低于 SPEEK/HC,这可能是由于分散在 SPEEK 基体中形貌均匀的碳微球优化了复合质子交换膜的界面形态,形成致密的结构,从而阻挡了甲醇渗透。选择性指数也是 PEMs 的一个关键性质,它是质子传导率与甲醇透过性的比率,复合质子交换膜相对于纯 SPEEK 膜表现出更好的选择性。其中 SPEEK/MC - CA 表现出 2.69×10^4 S·s/cm³ 最高的选择性指数,这一数值分别是纯 SPEEK 膜和 Nafion - 115 膜的 3.2 倍和 2.6 倍,这可归因于 MC - CA 的引入使得复合质子交换膜质子传导性和甲醇屏障性能同步增强。

2.5 复合质子交换膜的燃料电池性能测试

将纯 SPEEK 膜和复合质子交换膜组装成 MEA,并在相对湿度 100%、80℃ 下进行单电池测试,验证其实际应用性能,结果如图 9a、9b 所示。与纯 SPEEK 膜 (0.65 V) 和 Nafion - 115 (0.63 V) 的开路电压相比,复合质子交换膜有着更高的开路电压,其中 SPEEK/MC - CA 的开路电压最高,为 0.77 V,这些结果表明复合质子交换膜比纯 SPEEK 膜具有更优秀的阻隔甲醇渗透的性能,因为甲醇渗透是降低 DMFC 在相同条件下开路电压的主要因素。功率密度测试中,高电流 (400 mA/cm²) 运行时,电化学反应生成热增加,Nafion - 115 会因脱水导致质子传导率的下降和欧姆电阻率的增加,这种现象最直

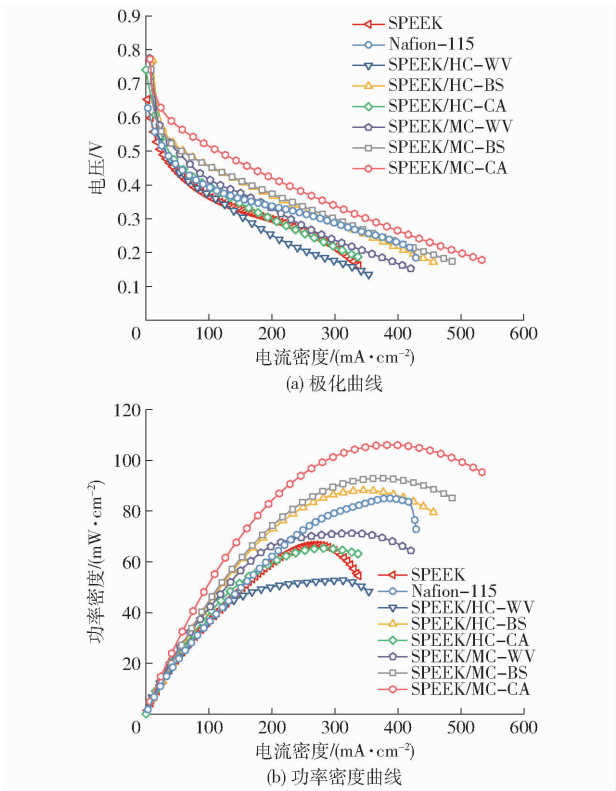


图 9 复合质子交换膜的单电池性能
Fig. 9 Single-cell performance of composite proton exchange membranes

接的表现为开路电压和功率密度降低。SPEEK/MC - CA的峰值功率密度高达 106.01 mW/cm²,较纯 SPEEK 膜 (66.65 mW/cm²) 与 Nafion - 115 膜 (85.01 mW/cm²) 分别提高了 59.05% 与 24.70%。这种大幅度功率密度的提升得益于 SPEEK/MC - CA 复合质子交换膜超高的质子传导性和良好的阻隔甲醇的能力,而 SPEEK/HC - WV 复合质子交换膜的峰值功率密度最低,仅有 52.8 mW/cm²,可能是由于较高的甲醇渗透会使电池功率密度严重下降。

为进一步评价本文制备的 SPEEK/MC - CA 复合质子交换膜性能,将其与近年来典型 SPEEK 基炭材料复合膜进行比较,结果见表 1。由表 1 可知,不同炭材料均能够在一定程度上改善 SPEEK 膜的质子传导性能,但提升效果存在明显差异。功能化碳纳米管 (PSSA - CNT、POH - CNT) 和功能化氧化石墨烯 (SDBS - GO、S - H - GO 等) 由于表面引入了磺酸基、羟基等亲水官能团,可与 SPEEK 基体形成连续的氢键网络和质子传输通道,从而提高膜的质子传导率。其中,POH - CNT 和 SDBS - GO 复合膜的质子传导率分别达到 0.160 S/cm 和 0.163 S/cm,为文献报道中的较高水平。富勒烯和磺化碳纳米纤维 (SCNF) 同样能够改善膜的质子传输性能,其质子传导率分别达到 0.096 S/cm 和 0.128 S/cm。

表 1 不同炭材料填充 SPEEK 复合质子交换膜性能比较
Tab.1 Comparison of performance of SPEEK composite
proton exchange membranes containing different
carbon fillers

炭材料	最佳添 加量/%	测试温 度/℃	质子 传导率/ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	峰值功率 密度/ ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	文献 序号
PSSA - CNT	0.5	60	0.101	—	[32]
POH - CNT	2	60	0.160	—	[33]
SDBS - GO	8	65	0.163	—	[34]
Histidine - GO	4	25	0.069	—	[35]
S - H - GO	5	25	0.091	—	[36]
S - Fullerene	0.5	60	0.096	103	[37]
SCNF	1	60	0.128	—	[38]
MC - CA	3	80	0.159	106.01	

相比之下,本文制备的 SPEEK/MC - CA 复合质子交换膜在 80℃ 下的质子传导率达到 0.159 S/cm,与 POH - CNT 和 SDBS - GO 等代表性炭材料复合膜处于相近水平,并高于多数已报道的 GO、CNT、SCNF 及富勒烯增强 SPEEK 复合膜。同时,本文复合膜的单电池峰值功率密度达到 106.01 mW/cm²,高于文献报道的 SPEEK/S-fullerene 复合膜(103 mW/cm²)。这说明 MC - CA 不仅能够提供丰富的含氧官能团和连续的质子传输路径,而且具有良好的界面相容性,可有效促进质子迁移,提高膜的电化学性能。

3 结论

(1)通过液体产物循环水热法制备的水热炭微观形貌以不规则颗粒状结构为主,XRD 图谱中 15.5°、22.7°和 34.6°处的衍射峰表明木质纤维素未完全分解,TGA 证实其热稳定性较差。相比之下,将循环水热后收集的液体产物再次进行水热反应所制备的碳微球,形貌显著优化,呈规整的微球状,为无定形结构。其中 MC - CA 形貌最优,TGA 显示其热稳定性显著提升。红外光谱分析表明,HC 与 MC 表面均富含亲水官能团。

(2)MC - CA 能够显著改善 SPEEK 复合质子交换膜的综合性能。其中,3% MC - CA 为最佳添加量,复合质子交换膜结构均匀致密,兼具良好的氧化稳定性、热稳定性及尺寸稳定性。SPEEK/MC - CA 在 Fenton 试剂中浸泡 5 h 后质量损失率仅 4.80%,接触角由 73.3°降至 66.3°,表明膜的亲水性得到改善。

(3)在 80℃、相对湿度 100% 条件下,SPEEK/MC - CA 的质子传导率高达 0.159 S/cm,较纯 SPEEK 膜(0.076 S/cm)提升 109%。燃料电池性能测试中 SPEEK/MC - CA 展示出 0.77 V 的开路电压与 106.01 mW/cm²的峰值功率密度,较纯 SPEEK 膜(66.65 mW/cm²)与 Nafion - 115(85.01 mW/cm²)分别提高了 59.05% 与 24.70%。这说明 MC - CA 能够有效促进质子传输并提升燃料电池输出性能。

参 考 文 献

[1] 钱黎黎,王彦鑫,倪俊,等. 生物质水热炭改性方法及应用研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(6): 2279 - 2290.
Qian Lili, Wang Yanxin, Ni Jun, et al. Research progress of modification method and application of biomass hydrochar[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(6): 2279 - 2290. (in Chinese)

[2] 蔡梦洁,饶俊,胡亚洁,等. 生物质多孔碳材料的水热合成及应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2023, 57(2): 79 - 88.
Cai Mengjie, Rao Jun, Hu Yajie, et al. Research progress on hydrothermal synthesis and application of biomass porous carbon materials[J]. Biomass Chemical Engineering, 2023, 57(2): 79 - 88. (in Chinese)

[3] 宋瑞珍,杨晓阳,张鹏,等. 低阶煤和生物质水热碳化特性及水热炭功能化改性研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(3): 72 - 85.
Song Ruizhen, Yang Xiaoyang, Zhang Peng, et al. Research progress on the hydrothermal carbonization characteristics of low rank coal and biomass and the functionalization modification of hydrochar[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(3): 72 - 85. (in Chinese)

[4] Guchhait S K, Khatana S, Saini R K, et al. Recent advances in biomass derived nano-structured carbon materials for low-temperature fuel cell application[J]. Applied Catalysis O: Open, 2024, 189: 206924.

[5] Tang X, Liu D, Wang Y J, et al. Research advances in biomass-derived nanostructured carbons and their composite materials for electrochemical energy technologies[J]. Progress in Materials Science, 2021, 118: 100770.

[6] 高倩,程丹,段曼华,等. 燃料电池用高性能质子交换膜研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2024, 37(4): 66 - 75.
Gao Qian, Cheng Dan, Duan Manhua, et al. Progress of high performance proton exchange membranes for fuel cells[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2024, 37(4): 66 - 75. (in Chinese)

[7] Maria M B, Sivasubramanian G, Sekar K, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone): efficient ion-exchange polymer electrolytes for fuel cell applications;a versatile review[J]. Materials Advances, 2022, 3(15): 6085 - 6095.

[8] 谢玉洁,张博鑫,徐迪,等. 燃料电池用新型复合质子交换膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(4): 177 - 186.

- Xie Yujie, Zhang Boxin, Xu Di, et al. Progress in novel composite proton exchange membrane for fuel cells[J]. Membrane Science and Technology, 2021, 41(4): 177 – 186. (in Chinese)
- [9] Segale M, Seadira T, Sigwadi R, et al. A new frontier towards the development of efficient SPEEK polymer membranes for PEM fuel cell applications: a review[J]. Materials Advances, 2024, 5(20): 7979 – 8006.
- [10] Asghar M R, Zhang W, Su H, et al. A review of proton exchange membranes modified with inorganic nanomaterials for fuel cells[J]. Energy Advances, 2025, 4(2): 185 – 223.
- [11] 付凤艳, 王晓红, 高志华, 等. 金属有机框架质子导体及其质子交换膜应用研究进展[J]. 人工晶体学报, 2024, 53(2): 218 – 230.
- Fu Fengyan, Wang Xiaohong, Gao Zhihua, et al. Research progress on metal organic frameworks proton conductor and their applications in proton exchange membranes[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2024, 53(2): 218 – 230. (in Chinese)
- [12] 王贝, 凌志伟, 周依琳, 等. 天然粘土矿物材料在质子交换膜中的应用进展[J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1166 – 1178.
- Wang Bei, Ling Zhiwei, Zhou Yilin, et al. Application progress of natural clays in proton exchange membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1166 – 1178. (in Chinese)
- [13] Li X, Ye T, Meng X, et al. Advances in the application of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and its organic composite membranes for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. Polymers, 2024, 16(19): 2840.
- [14] Huang H, Ma Y, Jiang Z, et al. Spindle-like MOFs-derived porous carbon filled sulfonated poly(ether ether ketone): a high performance proton exchange membrane for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119585.
- [15] Wu S, Wang Q, Luk H M, et al. Recent advances on hydrothermal carbonization of biomass for carbon-negative materials: from mechanistic insights to functional applications[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 237: 122142.
- [16] 王颖锋, 江坤, 张琳琳, 等. BaCe_{0.8}Al_{0.2}O₃ 掺杂的 SPEEK 复合质子交换膜制备与性能[J]. 高校化学工程学报, 2021, 35(4): 729 – 737.
- Wang Yingfeng, Jiang Kun, Zhang Linlin, et al. Preparation and properties of BaCe_{0.8}Al_{0.2}O₃ doped SPEEK composite membranes[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2021, 35(4): 729 – 737. (in Chinese)
- [17] Pal S, Choudhury A, Patnaik P, et al. Preparation of functional copolymer based composite membranes containing graphene oxide showing improved electrochemical properties and fuel cell performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(99): 41806 – 41819.
- [18] Lucian M, Volpe M, Gao L, et al. Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste[J]. Fuel, 2018, 233: 257 – 268.
- [19] Jung D, Zimmermann M, Kruse A. Hydrothermal carbonization of fructose: growth mechanism and kinetic model[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 13877 – 13887.
- [20] García-Bordejé E, Pires E, Fraile J M. Parametric study of the hydrothermal carbonization of cellulose and effect of acidic conditions[J]. Carbon, 2017, 123: 421 – 432.
- [21] Nizamuddin S, Qureshi S S, Baloch H A, et al. Microwave hydrothermal carbonization of rice straw: optimization of process parameters and upgrading of chemical, fuel, structural and thermal properties[J]. Materials, 2019, 12(3): 403.
- [22] Luo Y, Mi T, Huang F, et al. Hydrothermal carbonization of herbal medicine waste: process parameters optimization, secondary char formation and its effect on hydrochar properties[J]. Journal of Environmental Management, 2025, 379: 124819.
- [23] Wei P, Sui Y, Li X, et al. Sandwich-structure PI/SPEEK/PI proton exchange membrane developed for achieving the high durability on excellent proton conductivity and stability[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 644: 120116.
- [24] Qian P, Li L, Wang H, et al. SPEEK-based composite proton exchange membrane regulated by local semi-interpenetrating network structure for vanadium flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 662: 120973.
- [25] Sun X, Zhang T, Liu X, et al. Multi-functionalized acid-base double-shell nanotubes are incorporated into the proton exchange membrane to cope with low humidity conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(55): 30673 – 30688.
- [26] 宋赛鹰. 生物基炭微球的水热法制备及其电化学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- Song Saiying. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of bio-based carbon microspheres for lithium-ion batteries [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020. (in Chinese)
- [27] Moseenkov S I, Kuznetsov V L, Zolotarev N A, et al. Investigation of amorphous carbon in nanostructured carbon materials (a comparative study by TEM, XPS, raman spectroscopy and XRD)[J]. Materials, 2023, 16(3): 1112.
- [28] Li N, Araya S S, Kr S K. The effect of Fe³⁺ contamination in feed water on proton exchange membrane electrolyzer performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(26): 12952 – 12957.
- [29] Fu J, Ni J, Wang J, et al. Highly proton conductive and mechanically robust SPEEK composite membranes incorporated with hierarchical metal-organic framework/carbon nanotubes compound[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 22: 2660 – 2672.
- [30] García-Bordejé E, Pires E, Fraile J M. Carbon materials functionalized with sulfonic groups as acid catalysts[J]. Emerging

Carbon Materials for Catalysis, 2021; 255 – 298.

[31] Zhu L, Li Y, Zhao J, et al. Enhanced proton conductivity of Nafion membrane induced by incorporation of MOF-anchored 3D microspheres: a superior and promising membrane for fuel cell applications[J]. Chemical Communications, 2022, 58(17): 2906 – 2909.

[32] Rambabu G, Bhat S D. Simultaneous tuning of methanol crossover and ionic conductivity of sPEEK membrane electrolyte by incorporation of PSSA functionalized MWCNTs: a comparative study in DMFCs[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 517 – 525.

[33] Zhang W, Zheng H, Zhang C, et al. Strengthen the performance of sulfonated poly(ether ether ketone) as proton exchange membranes with phosphonic acid functionalized carbon nanotubes[J]. Ionics, 2017, 23(8): 2103 – 2112.

[34] Jiang Z, Zhao X, Fu Y, et al. Composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and SDBS-adsorbed graphene oxide for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(47): 24862 – 24869.

[35] Yin Y, Wang H, Cao L, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid membranes containing graphene oxide with acid-base pairs for direct methanol fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2016, 203: 178 – 188.

[36] Jiang Z J, Jiang Z, Tian X, et al. Sulfonated holey graphene oxide (SHGO) filled sulfonated poly(ether ether ketone) membrane: the role of holes in the SHGO in improving its performance as proton exchange membrane for direct methanol fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(23): 20046 – 20056.

[37] Rambabu G, Bhat S D. Sulfonated fullerene in SPEEK matrix and its impact on the membrane electrolyte properties in direct methanol fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 657 – 669.

[38] Liu X, Yang Z, Zhang Y, et al. Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 10275 – 10284.

(上接第 95 页)

[19] 杨慧华,刘红叶,张晗,等. 果菜秸秆生物炭吸附设施土壤硝态氮性能与机制研究[J]. 农业机械学报,2024,55(5): 386 – 394.

Yang Huihua, Liu Hongye, Zhang Han, et al. Adsorption of nitrate nitrogen by solanaceous vegetables straw-derived biochar [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(5): 386 – 394. (in Chinese)

[20] Wang Z W, Wang H, Zeng Z T, et al. Metal-organic frameworks derived Bi₂O₂CO₃/porous carbon nitride: a nanosized Z-scheme systems with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 267: 118700.

[21] Zuo S Y, Ding Y C, Cheng H S, et al. Confinement effect of FeMOFs glass enhances the proton coupled electron transfer reaction for the organic pollutants polymerization toward sustainable water purification[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 152170.

[22] Ye G J, Zhou Z W, Zha Z Y, et al. High-efficient M – NC single-atom catalysts for catalytic ozonation in water purification: performance and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 477: 135289.

[23] 刘红梅,刘冬,罗璟瀚. 天然富有机质含铵伊利石高温高压稳定性研究[J]. 地球化学, 2024, 53(1): 122 – 131.

Liu Hongmei, Liu Dong, Luo Jinghan. Stability of natural organic-rich NH₄⁺-illite under high temperature and high pressure [J]. GEOCHIMICA, 2024, 53(1): 122 – 131. (in Chinese)

[24] Dong Y L Xu D Y, Zhang J, et al. Enhanced antibiotic wastewater degradation by intimately coupled B – Bi₃O₄Cl photocatalysis and biodegradation reactor: elucidating degradation principle systematically[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 445: 130364.

[25] Bi C L, Zhang C H, Ma F Q, et al. Growth of a mesoporous Zr – MOF on functionalized graphene oxide as an efficient adsorbent for recovering uranium (VI) from wastewater[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 323: 111223.

[26] 贺清尧,廖婷,陈号迁,等. 畜禽粪污处理中氨气膜接触器回收的传质及选择性研究[J]. 农业机械学报, 2024, 55(2): 338 – 345.

He Qingyao, Liao Ting, Chen Haoqian, et al. Mass transfer and selectivity of ammonia recovery using membrane contactor during manure treatment[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(2): 338 – 345. (in Chinese)

[27] 李骅,朱振明,王居飞,等. 滚筒式堆肥反应器通风搅拌系统设计与试验[J]. 农业机械学报, 2024,55(5):395 – 404.

Li Hua, Zhu Zhenming, Wang Jufei, et al. Design and test of aeration and mixing system for rotary composting reactor[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(5): 395 – 404. (in Chinese)

[28] Lu B, Wang L, Zhu X Y, et al. Coral like g-C₃N₄/Br-Bi₂O₂CO₃ type-II heterojunction with efficient photocatalytic performance and mechanism for degradation of tetracycline[J]. Solid State Sciences, 2025, 160: 107765.