

新型萘酐型磺化聚酰亚胺质子交换膜的合成

尚玉明¹, 谢晓峰¹, 刘洋¹, 徐景明¹, 毛宗强¹, 周其凤²

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084;

2. 教育部高分子化学与物理重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 以新型磺化二胺单体, 1,4-双(4-氨基-2-磺酸基苯氧基)苯(DS-TBDA)与非磺化单体 1,4'-二氨基二苯醚(ODA)、1,4,5,8-萘四酸二酐(NTDA)为原料, 采用高温聚合法, 制备了一系列具有不同磺化度的萘酐型磺化聚酰亚胺(S-PI)质子交换膜材料, 并研究了材料性能与结构的关系. 磺化度超过33%时, 质子传导率可达到与 Nafion 膜同一数量级的水平, 而甲醇透过率均在 $2.85 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下, 比 Nafion 膜低 1~2 个数量级. 研究表明, 该膜有望在直接甲醇燃料电池(DMFC)中获得应用.

关键词 磺化聚酰亚胺; 磺化二胺; 质子交换膜; 直接甲醇燃料电池

中图分类号 O631; TM911.4

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)06-1153-04

质子交换膜是直接甲醇燃料电池(DMFC)的核心组件, 目前大部分 DMFC 系统中普遍采用的质子交换膜是以 Nafion 膜为代表的全氟磺酸系列薄膜, 但其较高的甲醇渗透性极大降低了电池系统的输出性能, 并成为制约 DMFC 发展的瓶颈之一. 为了制备具有良好导电率和阻醇性能的质子交换膜, 人们进行了大量的研究^[1~4]. 吴洪等^[5]将 Nafion 以 PVA(聚乙烯醇)共混改性, 提高了 Nafion 的阻醇性能. 徐维林等^[6]人将没有导质子能力的基础聚合物如 PVA 等材料与无机酸(杂多酸等)掺杂, 获得的新膜具有较高的导电率和优异的阻醇性能. 通过对具有良好机械性能、化学稳定性和热稳定性的芳环、芳杂环聚合物进行磺化改性制备新型质子交换膜是另一条可行的研究路线. 通常的磺化方法是将基体聚合物(如聚醚醚酮 PEEK、聚砜 PSU、聚苯醚 PPO 等)用浓硫酸等直接磺化^[7,8], 但磺化度不易控制, 磺化度过低时, 膜的质子传导率也较低, 而磺化度过高, 则会导致膜机械强度下降. 从磺化单体出发直接聚合制备磺化聚合物^[9,10]是解决这一问题的有效途径之一, 这不仅可以精确地调节材料的磺化度, 还可以有效地控制磺酸基团在聚合物链中的分布. Youngtai 等^[11]以磺化二胺单体、非磺化二胺单体与二酐单体为原料合成了磺化度可控的磺化聚酰亚胺(S-PI)质子交换膜材料, 具有较好的阻醇性能, 在直接甲醇燃料电池中具有潜在的应用前景. 目前, 报道的 S-PI 大多是以 2,2'-二磺酸基-联苯二胺(SDTA)为磺化单体制备的, 但合成 SDTA 的原料为剧毒的联苯二胺, 不适合大规模生产应用; 同时, 一种聚合物的性能与其所采用的单体结构密切相关, 由于可供选择的商品化磺化二胺单体不多, 人们大多通过改变非磺化二胺单体的结构调控 S-PI 的性能^[12,13]. 因此合成新型结构的磺化二胺单体以制备具有良好综合性能的 S-PI 是当前该领域的重要方向^[14].

本文合成了新型含磺酸基二胺单体, 1,4-双(4-氨基-2-磺酸基苯氧基)苯(DS-TBDA), 将其与其它非磺化二胺和萘二酐直接聚合, 得到了一系列具有不同磺化度的萘酐型 S-PI, 并对材料的质子传导率、吸水率与甲醇透过率等性能进行了初步研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-氨基-2-磺酸基-氯苯(自制); 对苯二酐、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、苯甲酸, A. R. 级, 北京化

收稿日期: 2005-07-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50573041)、科技部“八六三”计划(批准号: 2003AA517070)、科技部国际科技合作重点项目计划(批准号: 2004DFB02500)资助.

联系人简介: 谢晓峰(1960年出生), 女, 博士, 副教授, 主要从事燃料电池及相关材料研究. E-mail: xiexf@tsinghua.edu.cn

学试剂公司; 三乙胺、间甲酚(*m*-Cresol)、二甲基亚砜(DMSO), A. R. 级, 北京益利精细化学品有限公司; 1,4,5,8-萘四酸二酐(NTDA), A. R. 级, Acros Organics 公司.

Shimadzu-FTIR-8400 红外光谱仪; Varian Unity 核磁共振仪(500 MHz, 溶剂 DMSO- d_6); 吸水率通过将真空干燥后的薄膜样品于 30 °C 浸泡在去离子水中 24 h 后测量浸泡前后的质量差计算得到; 薄膜质子传导率是采用两电极交流阻抗法, 在 0.1 Hz ~ 100 kHz 频率范围内测定其电阻值后计算得到; 甲醇透过率采用隔膜扩散池法测得.

1.2 磺化单体的合成

在 N_2 气保护下向一装有分水器的 100 mL 三口瓶中加入 1.10 g (0.01 mol) 对苯二酚、4.16 g (0.02 mol) 4-氨基-2-磺酸基-氯苯、3.0 g K_2CO_3 、20 mL DMF 及 10 mL 甲苯, 搅拌并升温至回流温度, 由甲苯通过分水器将生成的水带出反应体系. 回流反应 4 h 后, 减压蒸除大部分甲苯, 升温至 130 ~ 140 °C, 继续反应 15 h 后结束反应. 将反应混合物倾入 100 mL 10% HCl 溶液中, 过滤收集产生的白色沉淀. 将此沉淀以 NaOH 中和后用 50% 的乙醇水溶液重结晶得到 DS-TBDA 的钠盐, 再以 HCl 酸化, 过滤, 水洗后得到酸型产物, 经 80 °C 真空干燥 20 h, 得 DS-TBDA 3.51 g (产率 72%).

1.3 S-PI 的合成及其膜的制备

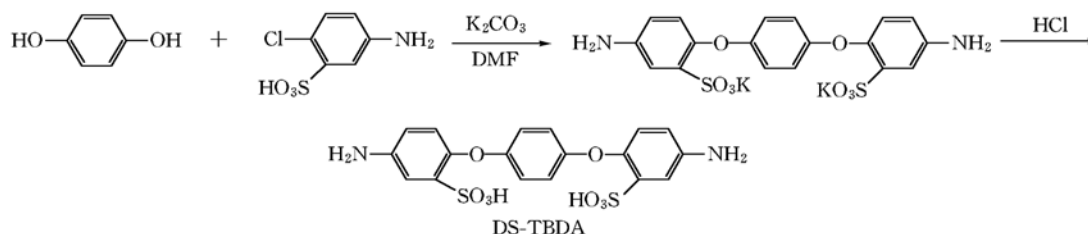
在 N_2 气保护下向干燥的 100 mL 三口瓶中加入 0.466 1 g (1 mmol) DS-TBDA, 0.200 2 g (1 mmol) ODA, 0.202 g (2 mmol) 三乙胺及 10 mL 溶剂(间甲酚), 室温搅拌, 待单体全部溶解后, 加入 0.536 1 g (2 mmol) 二酐单体 NTDA 及 0.3 g 苯甲酸. 将体系分别升温至 60 °C 反应 4 h, 120 °C 反应 2 h, 180 °C 反应 20 h, 得到粘稠的聚合物溶液. 待温度降至 100 °C 以下后, 将聚合物液倾入 100 mL 乙醇中得到丝状聚合物沉淀. 过滤收集丝状沉淀, 用乙醇多次洗涤除去残存溶剂后, 于 120 °C 真空干燥过夜得到 S-PI-3.

通过改变 DS-TBDA 与 ODA 的投料配比, 按照上述方法得到其它具有不同磺化度的 S-PI. 将上述所得聚合物配制成 10% 的 DMSO 溶液, 在玻璃板上流沿成膜, 分别于 60 °C, 10 h; 120 °C, 8 h 和 160 °C, 6 h 条件下热处理除去溶剂, 剥离后得 S-PI 膜, 经去离子水反复浸泡除去残存溶剂, 用 10% 稀硫酸溶液浸泡 24 h, 然后用去离子水洗涤数次后保存在去离子水中备用.

2 结果与讨论

2.1 磺化单体的合成

以甲苯为脱水试剂, 用对苯二酚和 4-氨基-2-磺酸基-氯苯, 经芳环亲核取代反应可以合成磺化二胺单体 DS-TBDA (Scheme 1), 用 FTIR 及 1H NMR (图 1) 对其进行了结构表征. FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3 388, 3 339, 3 241 (NH_2), 1 643, 1 494 (C=C), 1 231, 1 085 (O=S=O), 1180 (Ar—O—Ar), 1 030 (S=O); 1H NMR (DMSO- d_6), δ : 7.06 (s, 2H), 6.73 (s, 4H), 6.50 (d, 2H), 6.47 (d, 2H).



Scheme 1 Synthesis of DS-TBDA

2.2 S-PI 的制备及表征

S-PI 的制备见 Scheme 2, 采用高温一步法聚合. 其中, 苯甲酸为催化剂, 三乙胺起到中和 DS-TBDA 的磺酸基及释放活性氨基的作用. 通过调节磺化单体 DS-TBDA 与非磺化单体 ODA 的比例, 可以很容易地控制聚合物的磺化度, 得到了 4 种不同磺化度的 S-PI, 其单体组成列于表 1. 所得到的聚合物中的磺酸基为三乙胺盐形式, 需将其以稀硫酸水解转型得到质子酸型 S-PI 以获得导质子能力.

图 2 为 S-PI-1 的 FTIR 谱图, 3 500 cm^{-1} 附近的宽吸收带为磺酸基活泼氢及吸附水的吸收峰,

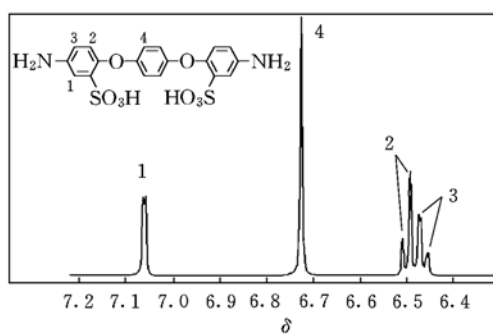
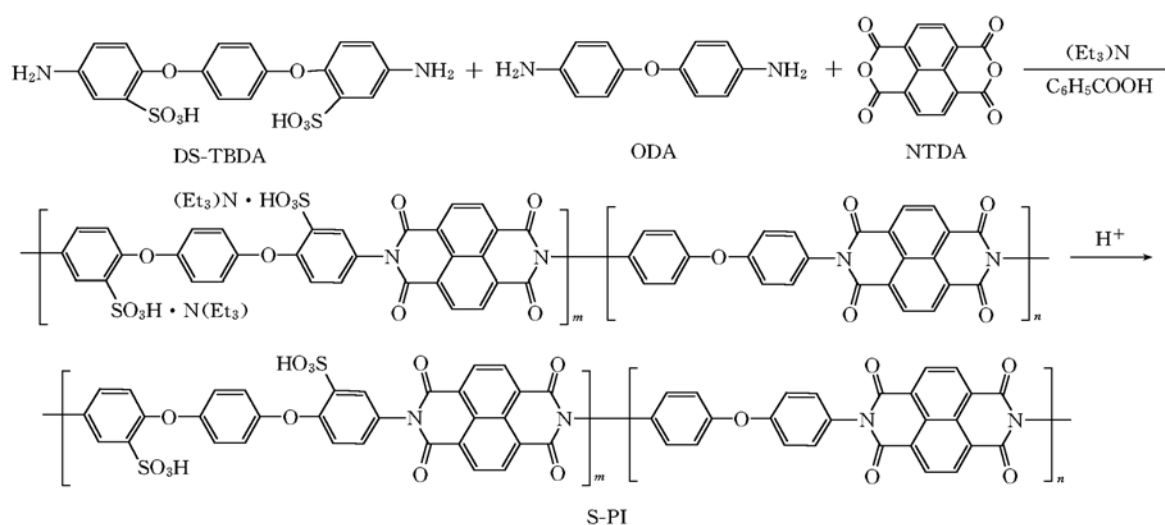


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of DS-TBDA

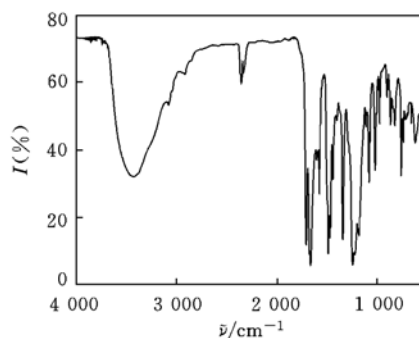


Fig. 2 FTIR spectrum of S-PI-3

$1\ 075\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为硫氧键的伸缩振动峰, $1\ 713$ 及 $1\ 671\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为萘酐型亚胺环的 $\text{C}=\text{O}$ 键对称和不对称伸缩振动, 表明聚合物中存在磺酸基与亚胺环, 说明合成了磺化聚酰亚胺。

2.3 S-PI 的性能

作为 DMFC 用质子交换膜, 其吸水率、质子传导率、甲醇透过率列于表 1。可见本文所制备的一系列 S-PI 膜的吸水率在 18% ~ 63% 之间, 随磺化度的提高, 即聚合物中亲水性基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 含量的提高, 其吸水率呈显著增大趋势。

Table 1 Monomer molar ratio and properties of SPIs

Sample	$n(\text{DSTBDA}):n(\text{TBDA}):n(\text{NTDA})$	Sulfonated degree (%)	Proton conductivity/ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	MeOH permeability/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Water uptake (%)
STB-PI-1	1:0:1	100	0.072 0	2.85×10^{-7}	63
STB-PI-2	2:1:3	66	0.049 0	1.31×10^{-7}	49
STB-PI-3	1:1:2	50	0.031 0	9.12×10^{-8}	38
STB-PI-4	1:2:3	33	0.007 9	2.37×10^{-8}	18
Nafion	—	—	0.084 0	1.42×10^{-6}	25

在 $30\ ^\circ\text{C}$ 及 100% 湿度条件下测得了转型后的 S-PI 膜的质子传导率。同样条件下, Nafion117 的质子传导率为 $0.084\ \text{S}/\text{cm}$ 。结果表明, S-PI 膜的磺化度超过 33% 时, 具有较高的质子传导率, 可接近或达到与 Nafion 同一数量级的水平, 其值随磺化度的提高而增大, 如磺化度为 50% 时, 其质子传导率为 $0.031\ \text{S}/\text{cm}$, 当磺化度增至 100% 时, 质子传导率可达 $0.072\ \text{S}/\text{cm}$, 相当于 Nafion 的 84%。

S-PI 膜的阻醇性能用甲醇透过率表示, 其值随磺化度的变化趋势与质子传导率类似, 当磺化度为 50% 时, 其甲醇透过率为 $9.12 \times 10^{-8}\ \text{cm}^2/\text{s}$, 比 Nafion 低一个数量级以上, 当磺化度增至 100% 时, 该值增至 $2.85 \times 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$, 也仅相当于 Nafion 的 20% 左右, 说明 S-PI 膜具有比 Nafion 更为优良的阻醇性能。这可由 S-PI 与 Nafion 的内部结构的差异来解释。一般认为, 磺化聚合物的内部具有微相分离结构, 由聚合物主链形成的疏水相构成材料的主体, 磺酸基侧链构成相互连通的亲水微区作为质子及甲

醇的传输通道. 由于 S-PI 亲水微区是由直接连在刚性芳杂环主链上的磺酸基形成的, 而 Nafion 的亲水微区是由长的含磺酸基侧链连在柔性的碳氟主链上, 导致两者的相分离程度的差异, 即 S-PI 形成的亲水微区尺寸更小, 且亲水微区之间的连接程度低于后者, 这种相分离结构使 S-PI 具有更好的阻醇性能.

参 考 文 献

- [1] Deborah Jones, Jacques Rozière. *J. Memb. Sci.* [J], 2001, **185**: 41—45
- [2] FU Xian-Zhu(符显珠), LI Jun-Lu(李俊卢), CHENG Hui(成 慧) *et al.*. *Progress in Chemistry(化学进展)* [J], 2004, **16**: 79—81
- [3] Kerres Jochen A. *J. Memb. Sci.* [J], 2001, **185**: 3—27
- [4] XIE Xiao-Feng(谢晓峰), ZHANG Di(张 迪), MAO Zong-Qiang(毛宗强) *et al.*. *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)* [J], 2005, **25**: 44—50
- [5] WU Hong(吴 洪), WANG Yu-Xin(王宇新), WANG Shi-Chang(王世昌). *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities(高校化学工程学报)* [J], 2002, **16**: 28—30
- [6] Xu Wei-Lin, Liu Chang-Peng, Xue Xin-Zhong *et al.*. *Solid State Ionics* [J], 2004, **171**: 121—127
- [7] Ponce L., Prado L., Ruffmann B. *et al.*. *J. Memb. Sci.* [J], 2003, **217**: 5—15
- [8] XING Dan-Min(邢丹敏), LIU Fu-Qiang(刘富强), YU Jing-Rong(于景荣) *et al.*. *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)* [J], 2002, **22**: 12—16
- [9] LIU Sheng-Zhou(刘盛洲), WANG Feng(王 烽), CHEN Tian-Lu(陈天禄). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2001, **22**(2): 494—497
- [10] LI Xian-Feng(李先锋), NA Hui(那 辉), LU Hui(陆 辉). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(11): 2157—2160
- [11] Youngtai Woo B., Se Young Ohb, Yong Soo Kanga. *J. Memb. Sci.* [J], 2003, **220**: 31—45
- [12] Geniesca C., Merciera R., Silliona B. *et al.*. *Polymer* [J], 2001, **42**: 359—373
- [13] Kenji Miyatake, Naoki Asano, Masahro Watanabe. *Journal of Polymer Science, Part A* [J], 2003, **41**: 3901—3907
- [14] Okamoto Ken-ichi. *Journal of Photopolymer Science and Technology* [J], 2003, **16**: 247—254

Preparation of Novel Naphthalenic Sulfonated Polyimide Proton Conductive Membrane

SHANG Yu-Ming¹, XIE Xiao-Feng^{1*}, LIU Yang¹, XU Jing-Ming¹,
MAO Zong-Qiang¹, ZHOU Qi-Feng²

- (1. *Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;*
2. *Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education,
College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract To prepare proton conductive membrane for DMFC, a novel sulfonated diamine 1,4-bis(4-amino-2-sulfonic-phenoxy)-benzene (DS-TBDA) was synthesized and polymerized with a non-sulfonated diamine (ODA) and naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride(NTDA) to get a series of naphthalenic sulfonated polyimides(S-PI). The sulfonation degree of the polymers was controlled by changing the molar ratio of the monomers. The obtained SPI membrane was characterized by FTIR and the properties, such as water uptake, proton conductivity and methanol permeability, were investigated. With the increase of sulfonation degree, the proton conductivity and methanol permeability raise gradually. The proton conductivities of the SPI membranes are in a range of from 0.007 9 to 0.072 S/cm and the methanol permeability is less than 2.85×10^{-7} cm²/s. The experiment result indicats they are great potential candidates for fuel cell applications.

Keywords Sulfonated polyimides; Sulfonated diamine; Proton conductive membrane; DMFC

(Ed.: W, Z)