

新型直接交联磺化聚芳醚砜燃料电池用 质子交换膜的合成及性能

毕慧平, 陈守文, 王佳力, 张 轩, 高智琳, 张 莎, 陶应勇, 王连军
(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要 以4,4'-二氟二苯砜、4,4'-联苯二酚、3,3'-二磺化-4,4'-二氟二苯砜二钠盐和三羟基苯为原料,经高温溶液缩聚反应,制备了一系列不同磺化度的新型交联磺化聚芳醚砜(CSPAES).利用¹H NMR和FTIR对聚合物结构进行表征.采用溶液浇铸法制备了聚合物膜.对膜的离子交换容量、吸水率、尺寸变化、机械性能和质子导电率进行了分析.结果表明,通过交联处理的磺化聚芳醚砜的水溶胀性明显降低,当IEC为2.43时,CSPAES膜M(6/4-5)在水中的质子导电率达到260.5 mS/cm,约为相同条件下Nafion112的2倍.

关键词 交联;磺化聚芳醚砜;质子交换膜;水溶胀性;燃料电池

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2306-05

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为一种清洁、高效、安静和便携的能源形式,在汽车、电子器件(如手机和笔记本电脑等)及军事等领域具有广泛的应用前景^[1~3].质子交换膜是PEMFC的关键部件之一,目前应用的是以Nafion膜为代表的全氟类磺化聚合物.这类膜材料具有较高的质子导电率及优异的化学稳定性,但高昂的价格、较低的工作温度、较高的甲醇透过率以及含氟材料带来的环境问题等限制了其商业应用^[4,5].近年来,大量非氟全芳型高分子材料被开发出来,磺化聚芳醚砜(SPAES)便是其中很有希望的材料.McGrath等^[6]的研究表明,SPAES膜具有导电率高、热稳定性和化学稳定性较好等优点.SPAES的合成工艺成熟,原料便宜易得,是一种很有希望的新型质子交换膜^[7~11].但SPAES膜在水中尤其是高温水中的溶胀性能和水解稳定性都存在较大的问题.因此,必须从结构上对SPAES膜进行完善,才能使其更好地应用于高温燃料电池.目前基于SPAES质子交换膜的研究十分活跃,采用共混改性^[12,13]、嵌段共聚^[14~17]、交联处理^[18]和加入无机纳米材料^[19]等方式提高其性能.对于提高导电率,或改善稳定性都具有较好的效果.但要兼顾高导电率和高稳定性两个方面,以及在更加苛刻的工作环境(如120℃)下保持优良的性能,仍然需要开展进一步的研究.本文合成了一种水溶胀性较低和质子导电率较高的新型交联磺化聚芳醚砜[Crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone),CSPAES]质子交换膜,并研究了膜的水溶胀性、机械性能和质子导电率.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-二氟二苯砜(DFDPS),浙江寿尔福化学有限公司;4,4'-联苯二酚(BP),河南延化化工有限公司;1,3,5-三羟基苯(THB),杭州浙大泛科化工有限公司;50%发烟硫酸,上海振兴化工二厂有限公司;甲苯,南京化学试剂有限公司;二甲亚砜(DMSO),国药集团化学试剂有限公司;磺化单体3,3'-二磺化-4,4'-二氟二苯砜(SDFDPS)参照文献[20]方法,通过发烟硫酸磺化而得.BP及DFDPS分别用丙酮及甲苯重结晶后使用,DFDPS采用升华方法纯化,DMSO采用氯化钙脱水处理并蒸馏后使用.

JEOL EX270(270 MHz)核磁共振仪,溶剂为DMSO-d₆,样品质量分数约为10%;Bruker Vector 22

收稿日期:2009-03-06.

基金项目:江苏省自然科学基金(批准号: BK2007211)、教育部留学回国人员和南京理工大学留学回国人员科研启动基金资助.

联系人简介:陈守文,男,博士,副研究员,主要从事燃料电池用质子交换膜研究. E-mail: shouwenchen@yahoo.com.cn

王连军,男,博士,教授,主要从事环境工程和应用化学研究. E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

红外光谱仪. 奥氏黏度计, 测试条件为 35 °C, 浓度为 0.005 g/mL 的 DMSO 溶液.

1.2 直接交联磺化聚芳醚砜质子交换膜的合成

聚合物的命名方法为 M(X/Y-Z), 其中 X/Y 代表磺化单体 SDFDPS 与非磺化单体 DFDPS 的摩尔比, Z 代表交联剂 THB 占磺化单体及非磺化单体总和的摩尔比.

以聚合物 M(5/5-5) 的合成为例. 在一个装有氮气进口及出口、油水分离器、分液漏斗和温度计的四口烧瓶中, 在氮气保护下, 加入 1.3960 g SDFDPS(3.00 mmol) 及 16 mL DMSO, 待 SDFDPS 完全溶解后, 依次加入 0.7628 g DFDPS(3.00 mmol), 1.0335 g BP(5.55 mmol), 0.0378 g THB(0.30 mmol), 0.9060 g 碳酸钾(6.56 mmol) 及 16 mL 甲苯. 缓慢升温至 140 °C 回流 4 h, 反应产生的水以甲苯/水共沸物的形式去除. 然后缓慢升温度到 165 °C, 保持此温度恒定反应 15 h. 反应结束后, 停止加热并冷却到室温. 将产物缓慢倒入水(约 500 mL)中, 析出白色纤维状聚合物产物. 聚合物经过去离子水的充分洗涤后, 过滤, 在 120 °C 的烘箱中干燥 24 h, 得到聚合物 M(5/5-5)(产率 >95%). 按照上述方法, 改变 SDFDPS 和 DFDPS 的投料比以及 THB 的量, 制得具有不同磺化度和交联程度的共聚物.

1.3 膜的制备与质子交换

将干燥的聚合物溶于 DMSO 中, 完全溶解后过滤, 浇铸于玻璃表面上, 在 80, 100 和 120 °C 各干燥 1 h, 然后升至 140 °C 干燥 15 h. 冷却后取出, 加入纯水浸泡剥离. 纯水浸泡洗涤 48 h 后, 放入 2 mol/L 盐酸溶液中质子交换 72 h. 用纯水浸泡洗涤 48 h, 在真空条件下, 于 110 及 150 °C 分别干燥 2 h.

1.4 性能表征

1.4.1 离子交换容量 聚合物的离子交换容量(IEC)由两种方法得到. 计算值通过聚合物中磺化部分和非磺化部分的投料比计算得到. 滴定值由以下方法测得. 将 100 ~ 200 mg 质子型磺化膜在 100 mL 的质量分数为 15% 的食盐水中(30 °C)浸泡 72 h, 然后用 0.02 mol/L NaOH 溶液滴定被置换的 H⁺, 通过消耗的 NaOH 量计算出 IEC 值.

1.4.2 吸水率和尺寸变化 吸水率通过测量干燥膜和充分吸水后的膜重计算而得. 将 100 ~ 200 mg 样品在 25 °C 去离子水中浸泡 5 h 后, 快速将膜擦干并称重(W_s). 然后将膜放入真空烘箱中, 于 120 °C 干燥 3 h, 称重(W_d). 按下式计算膜的吸水率(WU): $WU = [(W_s - W_d)/W_d] \times 100\%$.

将圆片膜在 25 °C 水中浸泡 5 h, 以在 70% 湿度下的尺寸为标准, 其膜厚度方向(Δt_c)和径向(Δl_c)的尺寸变化即为膜的尺寸变化值, 即: $\Delta t_c = (t - t_s)/t_s$, $\Delta l_c = (l - l_s)/l_s$, 其中 t 和 l 分别表示水中膜的厚度和直径, t_s 和 l_s 分别表示 70% 湿度下膜的厚度和直径. 130 °C 时尺寸变化在高压釜中进行, 采用类似方法测定, 浸泡时间 24 h.

1.4.3 质子导电率 平行于膜平面方向的质子导电率采用电化学阻抗谱进行测定, 仪器为 Hioki 3532-80, 频率范围为 10 Hz ~ 100 kHz. 电极之间距离为 0.5 cm. 湿度控制在高精度湿度控制装置(SHINYEI SRI-01, 日本)上完成. 质子导电率 σ 由公式 $\sigma = d/(L_s w_s R)$ 计算得到. 式中 d 是 2 个电极之间的距离, L_s 和 w_s 分别表示待测膜在 70% 湿度的标准状态下的厚度和宽度, R 表示阻抗系数测定值. 湿度为 100% 时, 质子导电率 σ 计算公式中膜厚数据采用膜在水中的实际测量值^[21].

1.4.4 机械性能 膜的机械性能在万能材料试验机(Orientic TENSILON RTC-1150A)上完成. 测试条件为 25 °C, 50% 相对湿度, 拉伸速度为 2 mm/min. 测试杨氏模量、断裂应力以及断裂伸长.

2 结果与讨论

2.1 SDFDPS 的合成与表征

SDFDPS 参照文献[20]方法通过 DFDPS 与发烟硫酸反应而得. 本文在合成方法上有所改进, 将反应时间延长至 20 h, 发烟硫酸的量也所增加. 图 1 为 SDFDPS 的 ¹H NMR 谱, 可以看出, 磺酸基团位于 F 的邻位, 没有其它杂质峰的出现, 表明 SDFDPS 具有较高的纯度.

2.2 膜的合成与表征

Scheme 1 为聚合物的合成过程示意图. 交联型磺化聚芳醚砜通过芳香族亲核取代反应, 在摩尔分数为 3% ~ 7% 的 THB 存在下缩聚而成. 通过调节 DFDPS 与 SDFDPS 的投料比以及三官能团单体 THB

的加入量合成了一系列不同磺化度和交联度的共聚物。表 1 列出了各聚合物的黏度数据, 由表 1 可见, 聚合物黏度均大于 3.5 dL/g, 说明聚合物具有较高的分子量^[22]。加入 THB 后所合成的聚合物与未加入交联剂的聚合物相比, 分子量没有下降, 说明交联结构被成功引入到聚合物中。另外, 在反应中需要严格控制反应条件, 否则产物容易形成凝胶而不溶于任何溶剂, 造成不能浇膜。

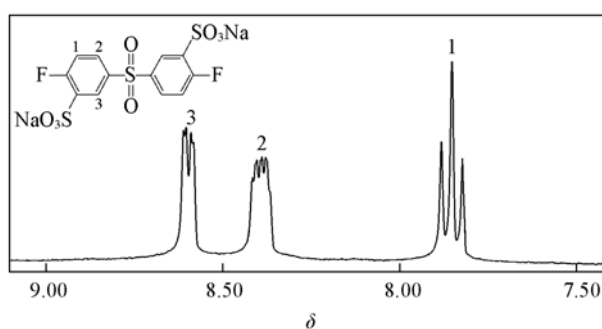
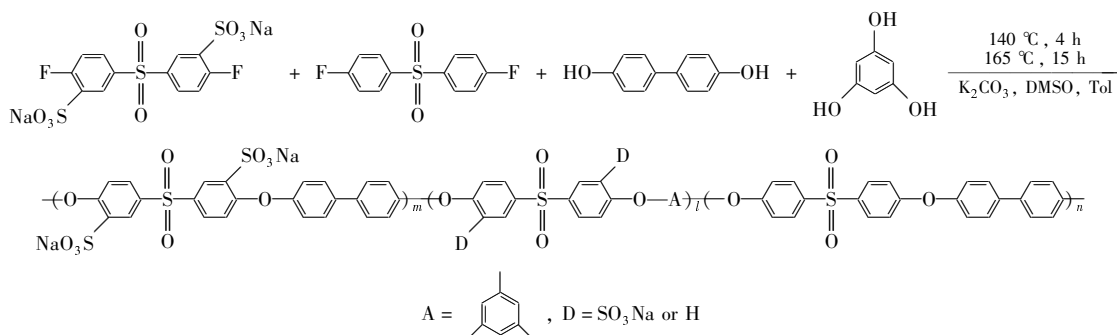


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of SDFDPS



Scheme 1 Syntheses route of the CSPAES

Table 1 Properties of CSPAES membranes

Polymer	$n_{\text{SDFDPS}}:n_{\text{DFDPS}}$	THB (%)	$\eta_r^a / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	IEC/ $(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1})$		Dimensional change				WU ^d (%)	Proton conductivity/ $(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})^e$		
				Cal. ^b	Tit. ^c	25 °C		130 °C			50% RH	70% RH	100% RH
M(5/5-0)	5:5	0	3.6	2.08	1.96	0.14	0.15	s ^f	s ^f	68.4	9.9	35.4	168.6
M(5/5-3)	5:5	3	3.7	2.10	1.91	0.13	0.12	—	—	60.2	—	—	—
M(5/5-5)	5:5	5	4.2	2.11	2.08	0.12	0.12	1.04	1.14	60.5	11.9	38.3	268.3
M(5/5-7)	5:5	7	4.3	2.13	1.94	0.12	0.07	—	—	59.8	—	—	—
M(6/4-3)	6:4	3	6.0	2.44	1.98	0.20	0.24	—	—	156.9	23.7	63.8	231.2
M(6/4-5)	6:4	5	6.9	2.46	2.43	0.10	0.66	0.98	2.88	123.5	17.4	59.7	260.5
M(7/3-5)	7:3	5	5.6	2.77	2.75	0.46	0.57	s ^f	s ^f	293.8	22.4	74.3	251.0
M(7/3-7)	7:3	7	4.3	2.79	1.94	0.12	0.06	s ^f	s ^f	59.8	13.2	44.2	153.8
Nafion 112	—	—	—	0.91	—	0.12	0.13	—	—	—	22.9	47.5	139.0

a. With a 0.5 g/dL DMSO solution of CSPAES in a salt form at 35 °C; b. Calculated from the feed molar ratio of sulfonated sulfone to non-sulfonated sulfone; c. determined by a titration method; d. at 25 °C; e. determined at 60 °C and 50%, 70%, 100% relative humidity; respectively; f. dissolved or swelled beyond measure.

用 ^1H NMR 和 FTIR 对聚合物进行了结构表征。聚合物 M(5/5-5) 和 M(5/5-0) 的核磁谱和芳环上质子的化学位移归属标示于图 2。可见, M(5/5-5) 中 THB 交联基团上质子的化学位移在 6.85 处(j 峰), 而未进行交联反应的 M(5/5-0) 在此处没有质子峰出现, 说明聚合物 M(5/5-5) 成功实现了交联

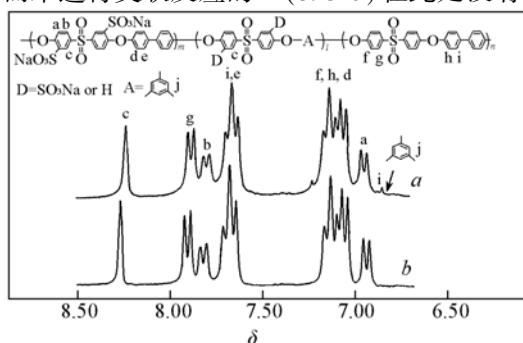


Fig. 2 ^1H NMR spectra of polymers M(5/5-5) (a) and M(5/5-0) (b)

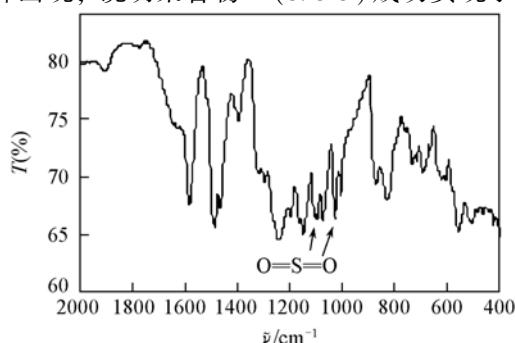


Fig. 3 IR spectrum of polymer M(5/5-5)

反应. 各个峰的积分面积比与聚合物分子中相应的质子比相吻合, 表明了聚合反应是定量完成的. 图 3 为聚合物 M(5/5-5) 的红外光谱图. 磺酸基团中 $O=S=O$ 键对称和非对称伸缩振动吸收峰分别出现在 1030 和 1102 cm^{-1} 处, 1249 cm^{-1} 处的吸收峰是主链砜结构中 $O=S=O$ 键的伸缩振动吸收峰.

由表 1 可以看出, 除 M(6/4-3) 和 M(7/3-7) 外, 所有聚合物膜的 IEC 滴定值与计算值都非常接近 ($>90\%$), 表明质子交换过程较为完全. M(6/4-3) 的滴定值与计算值相比虽然相差较多, 但仍然达到了 81% 以上. M(7/3-7) 的滴定值约为计算值的 69% , 可能是由于交联度较高, 位于网状结构内部的磺酸基团不太容易发生质子交换所致.

2.3 吸水率和尺寸变化

由表 1 可以看出, 膜的吸水率和尺寸变化主要由 IEC 值和交联度的大小决定. 在相同条件下, IEC 相对较高的膜吸水率较高, 在 IEC 相近的条件下, 交联度越高的膜吸水率越小, 尺寸稳定性越好. M(5/5-0), M(5/5-3) 和 M(5/5-7) 具有比较接近的 IEC 值, 其吸水率和尺寸变化随着交联剂加入量的增加而呈减小趋势. 同样, 对于具有相似 IEC 的 M(6/4-5) 与 M(6/4-3) 以及 M(7/3-5) 与 M(7/3-7), 随着交联剂含量的增加, 膜的吸水率及尺寸变化率都有所下降. 这可能是因为是在聚合物分子之间引入交联结构后, 限制了分子伸缩, 分子之间的空间结合更加紧密, 从而相应地降低了膜的溶胀性和吸水率.

在水溶胀性方面, 未经交联的 M(5/5-0) 在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中浸泡 24 h 后, 已经溶解, 而加入 5% 交联剂的 M(5/5-5), 以及尽管 IEC 达到了 2.43 的 M(6/4-5), 在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中浸泡 24 h 后, 仍具有一定力学强度. 由此可以看出, 经过直接交联反应制备的 CSPAES 膜较未交联的膜在稳定性方面有了很大提高. 但对于 M(7/3-5) 和 M(7/3-7) 来说, 尽管具有较高的交联度, 由于理论 IEC 分别达到 2.77 和 2.79 meq/g , 尽管在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的溶胀较小, 但 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时均溶于水.

2.4 机械性能

图 4 为 CSPAES 膜和 Nafion112 膜的应力-应变曲线. 由图 4 可以看出, CSPAES 膜的杨氏模量和最大应力以及相应的断裂应力远大于 Nafion112 膜的. 低交联度 CSPAES 膜的杨氏模量小于高交联度膜. 例如未交联的 M(5/5-0) 的杨氏模量为 1.26 GPa , 而相同磺化度但加入了 5% 交联剂的 M(5/5-5) 的杨氏模量为 1.52 GPa . 同样, 加入 7% 交联剂的 M(7/3-7) 的杨氏模量 (1.40 GPa) 大于加入 5% 交联剂的 M(7/3-5) (1.34 GPa). 由此可以看出, 由于交联剂的引入, 有效地提高了膜的机械性能.

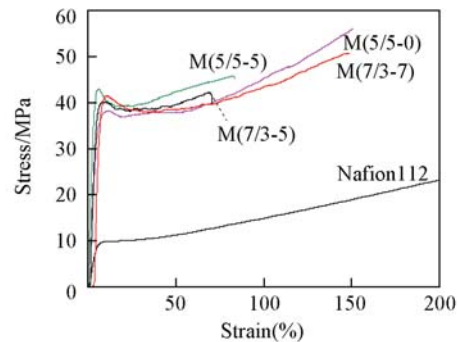


Fig. 4 Tensile stress-strain curves of membranes

2.5 质子导电率

表 1 列出了 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50% 和 70% 湿度下及水中膜的质子导电率, 同时列出了 Nafion 112 的质子导电率. 图 5 为几种 CSPAES 膜及 Nafion112 的电导率随湿度的变化关系曲线. CSPAES 膜的相对湿度依赖性较强, 例如, M(6/4-5) 在水中的质子导电率为 260.5 mS/cm , 几乎是相同条件下 Nafion 112 膜

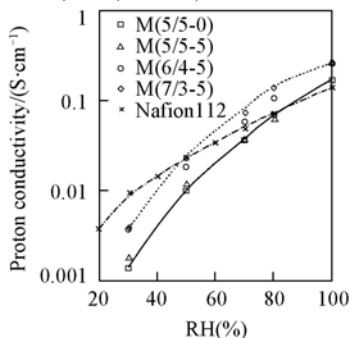


Fig. 5 Proton conductivity of CSPAES membranes and Nafion112 at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

(139.0 mS/cm) 的 2 倍, 而在 50% 相对湿度下的导电率只有 17.4 mS/cm , 低于 Nafion 112 膜 (22.4 mS/cm). 总之, 随着 IEC 的增高, 在相同湿度下膜的电导率会明显增大. 但相对于低 IEC 的非交联的 M(5/5-0), M(6/4-Z) 系列膜在整个湿度范围内的电导率都有明显的提高, 由此可见, 在保证稳定性的条件下, 提高 IEC 水平是提高质子电导率的有效方式之一. 需要说明的是, M(7/3-5) 和 M(7/3-7) 在水中的电导率明显低于预期值, 这主要是由于 IEC 太高, 在水中膨胀较大, 从而影响了测量的结果所致, 因此失去了和其它 2 个系列的可比性.

部分数据测试工作在日本山口大学工学部完成,在此感谢冈本健一教授及胡朝霞博士的协助。

参 考 文 献

- [1] Savadogo O. J. *New Mater. Electrochem. Syst.* [J], 1998, **1**(1): 47—66
- [2] Rikukawa M., Sanui K. *Prog. Polym. Sci.* [J], 2000, **25**(10): 1463—1502
- [3] Steele B. C. H., Heinzel A. *Nature*[J], 2001, **414**: 345—352
- [4] GAO Peng(高鹏), GUO Xiao-Xia(郭小霞), XU Hong-Jie(徐宏杰), *et al.* *Polym. Bull. (高分子通报)*[J], 2007, **4**: 1—13
- [5] JING Li-Wei(井丽巍), LIU Bai-Jun(刘佰军), GUAN Shao-Wei(关绍巍), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2008, **29**(5): 1074—1076
- [6] Wang F., Hickner M., Kima Y. S., *et al.* *J. Membr. Sci.* [J], 2002, **197**: 231—242
- [7] XING Dan-Min(邢丹敏), LIU Fu-Qiang(刘富强), YU Jing-Rong(于景荣), *et al.* *Membr. Sci. Technol. (膜科学与技术)* [J], 2002, **22**(5): 12—16
- [8] WANG Zhe(王哲), LI Xian-Feng(李先锋), ZHAO Cheng-Ji(赵成吉), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(11): 2149—2153
- [9] Zhang X., Liu S., Yin J. *J. Membr. Sci.* [J], 2006, **275**: 119—126
- [10] Gogel V., Jörissen L., Chromik A., *et al.* *Sep. Sci. Technol.* [J], 2008, **43**: 3955—3980
- [11] Badami A. S., Roy A., Lee H. S., *et al.* *J. Membr. Sci.* [J], 2009, **328**: 156—164
- [12] Sanker N., Mecham J., Goff R., *et al.* *Smart Mater. Struct.* [J], 2006, **15**: 200—203
- [13] Zhu X., Zhang H., Liang Y., *et al.* *J. Mater. Chem.* [J], 2007, **17**: 386—397
- [14] Lee H., Roy A., Lane O., *et al.* *Polymer*[J], 2008, **49**: 715—723
- [15] Roy A., Lee H., McGrath J. *Polymer*[J], 2008, **49**: 5037—5044
- [16] Schönberger F., Kerres J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* [J], 2007, **45**: 5237—5255
- [17] Badami A. S., Roy A., Lee H. S., *et al.* *J. Membr. Sci.* [J], 2009, **328**(1/2): 156—164
- [18] Chikashige Y., Chikyu Y., Miyatake K., *et al.* *Macromol. Chem. Phys.* [J], 2006, **207**: 1334—1343
- [19] Lee C., Min K., Park H., *et al.* *J. Membr. Sci.* [J], 2007, **303**: 258—266
- [20] Sankir M., Bhanu V., Harrison W., *et al.* *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 2006, **100**: 4595—4602
- [21] Chen S., Yin Y., Kita H., *et al.* *J. Polym. Sci., Part: A: Polym. Chem.* [J], 2007, **45**(13): 2797—2811
- [22] PANG Jin-Hui(庞金辉), ZHANG Hai-Bo(张海博), LIU Bai-Jun(刘佰军), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2009, **30**(12): 430—432

Syntheses and Properties of Directly Crosslinked Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

BI Hui-Ping, CHEN Shou-Wen*, WANG Jia-Li, ZHANG Xuan, GAO Zhi-Lin,
ZHANG Sha, TAO Ying-Yong, WANG Lian-Jun*

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract A series of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone)s were synthesized from 4,4'-difluorodiphenyl sulfone (DFDPS), 4,4'-biphenol(BP), 3,3'-disulfonate-4,4'-difluorodiphenyl sulfone (SDFDPS) and 1,3,5-trihydroxy benzene(THB) by nucleophilic substitution polycondensation reactions. The trifunctional crosslinker of THB was in the mass fraction range of 3%—7%. The structures of the polymers were confirmed by ¹H NMR and FTIR. The membranes were obtained by solution casting. The properties of the membranes including the ion exchange capacity(IEC), water uptake, dimensional change, mechanic property and proton conductivity were investigated. The results show that the water swelling is decreased after the cross-linking treatment. For the CSPAES membrane of M(6/4-6), with IEC of 2.43 meq/q, it show proton conductivity of 260.5 mS/cm in water at 60 °C, which is almost twice to that of Nafion 112.

Keywords Crosslink; Sulfonated poly(arylene ether sulfone); Proton exchange membrane; Water stability; Fuel cell

(Ed.: D, Z)