

磺化聚芳醚砜/磺化聚酰亚胺复合质子交换膜的制备与性能研究*

毕慧平¹ 王佳力¹ 陈守文^{1**} 胡朝霞¹ 高智琳¹ 张 轩¹ 王连军^{1**} 冈本健一²

(¹南京理工大学化工学院 南京 210094) (²山口大学工学部 宇部 日本 755-8611)

摘 要 利用溶液浇铸法制备了一系列双磺化型磺化聚芳醚砜/磺化聚酰亚胺(SPAES/SPI)复合质子交换膜. 扫描电子显微镜(SEM)结果显示复合膜不存在明显的相分离,表明二者具有很好的相容性. 由于SPI的引入,复合膜在甲醇中稳定性较纯SPAES具有大幅的提高,比Nafion112低得多的甲醇吸收率表明了这些复合膜具有比后者更低的甲醇透过率. 复合膜显示了与单组分膜相类似的高温分解稳定性,磺酸基团的分解温度达到了290℃以上. 复合膜显示出远高于纯SPAES膜的尺寸稳定性能,在130℃高温中200 h处理后,所有的复合膜均保持了高的机械性能,而此时纯SPAES膜已经溶解于水中. 而且由于两种磺化聚合物间的复合,复合膜维持了较高的IEC水平,显示了较高的质子导电率,在80%相对湿度时的质子导电率与Nafion112相近,而在水中的质子导电率均高于Nafion112.

关键词 复合质子交换膜, 磺化聚芳醚砜, 磺化聚酰亚胺, 燃料电池

质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有高功率密度、高能量转化效率、低温启动、环境友好等优点,在航空航天、军事、移动通讯器材及交通运输工具等领域作为能源供给具有广泛的应用前景^[1,2]. 质子交换膜是质子交换膜燃料电池的核心部件之一,目前已经商业化的质子交换膜主要为全氟磺酸膜(如杜邦公司的Nafion膜). 全氟磺酸膜具有较高的质子导电率、化学稳定性、热稳定性和机械稳定性,但高昂的价格、较低的使用温度(不高于100℃)、较高的甲醇透过率及含氟材料带来的环境问题等限制了其商业应用^[3,4]. 近十多年来,作为替代材料,大量的非氟全芳型高分子材料被开发出来,其中主要有磺化聚芳醚砜(sulfonated poly(arylene ether sulfone), SPAES)^[5~9],磺化聚酰亚胺(sulfonated polyimide, SPI)^[10~14],磺化聚苯并咪唑(sulfonated polybenzimidazole, SPBI)^[15~17]及磺化聚芳醚酮(sulfonated poly(arylene ether ketone), (SPEK))^[18~20]等. 其中,SPAES具有质子导电率高,化学及热稳定性好等优点^[21,22],但具有高离子交换容量(IEC)的SPAES膜在高湿度下尤其是水中极易膨胀甚至溶解,尺寸稳定性较差. 在电池运行过程中,存在吸水—脱水循环,如果膜的尺寸变化较大,容易引起电池内应力产生及累积,特别

是膜的径向方向,在电池吸水—脱水过程中,会产生膜与电极之间界面的剥离,导致电池性能明显下降. 所以抑制膜的尺寸变化,尤其是径向方向的尺寸变化,将会对提升电池性能有较大帮助. 而SPI也是一种很有前途的质子交换膜材料,除质子导电率高,热稳定性好外,在水中具有优异的尺寸稳定性^[12,23~25]. 因此在SPAES中引入SPI进行共混,就有可能降低SPAES膜在水中的膨胀,提高尺寸稳定性,同时拥有较高的电导率.

聚合物共混是对聚合物进行改性的有效方法之一. 通过共混,可以得到综合各个聚合物组分优点的新材料^[26]. 但是,只有少数聚合物能形成相容. Kallitsis等^[27]详细研究了磺化聚砜与聚苯并咪唑的共混性能,得到了相容性能较好的复合膜. 衣宝廉等^[28]将聚醚砜与磺化聚酰亚胺制成的共混膜,膜的尺寸稳定性、机械强度和水稳定性都得到显著提高. 一般而言,通过加入低磺化度或非磺化聚合物的方式制备的复合膜,虽然提高了稳定性,但极易造成膜的质子导电率下降,而且容易发生相分离.

为了提高复合膜的电导率,采用两种均为磺化的高分子材料以保证较高的IEC水平是有效方法之一. Kim等^[29]利用Nafion和SPAES进行复合,Chen等^[30]利用Nafion和SPEEK复合,所制

* 2009-08-05 收稿,2009-11-10 修稿;江苏省自然科学基金(基金号BK2007211)、教育部留学回国人员科研启动基金及南京理工大学留学回国人员科研启动基金资助; ** 通讯联系人, E-mail: shouwenchen@yahoo.com.cn; wanglj@njjust.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09275

得的复合膜表现了较高的电导率. 但遗憾的是, 这两类膜都出现了不同程度的相分离. 我们以前的研究表明^[23,31], 基于 3,3'-二磺化-4,4'-二氨基苯氧基联苯 (BAPBDS) 及 4,4'-二氨基苯氧基联苯 (BAPB) 与 1,4,5,8-萘四羧酸二酐 (NTDA) 制得的 NTDA-BAPBDS/BAPB 系 SPI 质子交换膜具有很高的水稳定性和尺寸稳定性. 同时, 我们的初步研究表明这类 SPI 与 SPAES 具有很好的相容性. 本文将详细报道 SPAES/SPI (NTDA-BAPBDS/BAPB) 复合质子交换膜的制备方法及其性质.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

4,4'-二氟二苯砜 (DFDPS), 浙江寿尔福化学有限公司; 3,3'-二磺化-4,4'-二氟二苯砜 (SDFDPS) 参照文献[32]合成; 4,4'-联苯二酚 (BP), 河南延化化工有限公司; BAPB, 东京化成工业株式会社; BAPBDS 参照文献[23]合成; NTDA, Aldrich; 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)、1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc), 国药集团化学试剂有限公司; 三乙胺 (TEA), 上海振兴化工二厂有限公司; 碳酸钾, 国药集团化学试剂有限公司; 间甲酚, 和光纯药株式会社. BP 及 BAPB 分别用丙酮和乙醇进行重结晶处理后使用, DFDPS 及 NTDA 通过升华纯化, 甲苯、DMSO 采用氯化钙脱水处理并蒸馏后使用; 甲醇 (水分 < 0.1%), 国药集团化学试剂有限公司.

1.2 聚合物的合成

本研究所使用的 SPAES 的合成参照文献[32]方法进行. 将摩尔比例为 5/5 的磺化单体 SDFDPS 与非磺化单体 DFDPS, 与 BP 通过高温亲核缩聚反应, 得到聚合物 SPAES. 合成的聚合物经过去离子水充分洗涤后, 用 2 mol/L 盐酸溶液在室温下质子交换 72 h, 洗至中性后得到质子型聚合物, 再用 TEA 水溶液在室温下离子交换 24 h, 得到 TEA 盐形式的 SPAES.

本研究所使用的 SPI 为 NTDA-BAPBDS/BAPB (2/1), 其合成方法参照文献[23]方法进行. 将摩尔比为 2/1 的 BAPBDS 及 BAPB 与 NTDA 在苯甲酸的催化下在间甲酚中直接高温缩聚, 得到 SPI. 在 SPI 的合成过程中, 加入 TEA 以促进磺化二胺单体的溶解及聚合反应的进行, 得到的聚合物为 TEA 盐形式的 SPI.

1.3 SPAES/SPI 复合膜的制备

将质量比分别为 4/6、5/5、6/4、7/3 的 TEA 盐形式的 SPAES 与 SPI 溶于间甲酚中, 待其完全溶解并过滤后, 浇注于干净的玻璃培养皿表面上, 在恒温干燥箱中在 80、100、120℃ 各干燥 2 h, 然后升温至 140℃ 继续干燥 15 h. 冷却后取出, 加入丙酮浸泡剥离, 并在丙酮中浸泡洗涤 48 h 将可能残留的溶剂洗净, 然后放入 2 mol/L 盐酸溶液中质子交换 72 h. 接着用纯水浸泡洗涤 48 h 直至水为中性. 在真空条件下, 于 110℃ 及 150℃ 分别干燥 2 h. 制备的膜厚度均匀, 膜厚控制为 40 ~ 70 μm.

本研究中复合膜的命名方法为 M(X/Y), 其中 X/Y 代表 SPAES 与 SPI 的质量比.

1.4 性能表征

1.4.1 谱图测试 采用 FTIR (MB1545, BOMEN)、利用 ATR 装置对本研究的质子型膜进行了红外光谱测定. 聚合物热稳定性通过热分析仪 (METTLER TOLEDO TGA/SDTA851[°]) 进行测试, 氮气氛围, 升温速率为 10 K/min. 采用 SEM (JEM-6380LV, JEOL) 对复合膜的平面和断面进行观察.

1.4.2 离子交换容量 (IEC) 和吸水率 (WU)

聚合物的 IEC 由两种方法得到. 理论值通过两种聚合物的质量比和它们各自的理论 IEC 值计算而得. 滴定值由以下方法测得, 将 100 ~ 200 mg 质子型磺化膜在 100 mL 的 15 wt% NaCl 溶液中 (30℃) 浸泡 72 h, 然后用 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液滴定被置换下的 H⁺, 通过消耗的 NaOH 量计算出 IEC 值.

WU 通过测量干燥膜和充分吸水后的膜重量计算而得. 将 100 ~ 200 mg 的样品放入真空烘箱, 120℃ 干燥 3 h, 称量干重 (W_d). 然后将膜在 30℃ 的去离子水中浸泡 5 h, 取出后, 快速将膜擦干并称量其湿重 (W_s). 增加的重量与干燥膜重量的百分比值即为膜的 WU, 如下式:

$$WU = (W_s - W_d) / W_d \times 100\%$$

80℃ 时膜的 WU 按照相同方法测定, 膜在去离子水中的浸泡温度为 80℃.

1.4.3 尺寸变化 将圆片型膜在 30℃ 水中浸泡 5 h, 以 70% 相对湿度下的尺寸为标准, 其膜厚度方向 (Δt_c) 和径向方向 (Δl_c) 的尺寸变化即为膜的尺寸变化值, 如下式:

$$\Delta t_c = (t - t_s) / t_s$$

$$\Delta l_c = (l - l_s) / l_s$$

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% 相对湿度下膜的厚度和直径.

采用同样的方法测定膜在 80℃ 和 130℃ 时的尺寸变化. 其中 130℃ 是在高压釜中进行, 浸泡时间为 24 h.

1.4.4 吸甲醇率(SU) 常温下将 100 ~ 200 mg 质子型膜在无水甲醇中浸泡 2 h, 置换磺酸基所吸附的水分子, 取出并在真空烘箱中 40℃ 干燥 8 h. 然后在 30℃ 下无水甲醇中浸泡 5 h, 取出后, 快速将膜擦干并称量其湿重 (W_s), 然后在真空烘箱中 80℃ 干燥 12 h, 称其干重 (W_d). 增加的重量与干燥膜重量的百分比值即为膜的吸甲醇率(SU), 如下式:

$$SU = (W_s - W_d) / W_d \times 100\%$$

60℃ 时膜的 SU 按照相同方法测定.

1.4.5 水解稳定性 取膜 0.1 g 左右, 真空烘箱 120℃ 烘 2 h. 然后, 将膜放入高压釜加 100 mL 蒸馏水, 130℃ 熟化 200 h. 取出高压釜, 室温晾干, 观测膜的强度, 膜强度等级划分为膜取出时可用手捏碎, 则为 I 级; 膜在对折期间断裂, 则为 II 级; 膜在对折时断裂, 则为 III 级; 膜在展开期间断裂, 则为 IV 级; 膜展开后仍没断裂, 则为 V 级^[31].

1.4.6 机械性能 膜的机械性能在通用拉伸试验机 (Oriental TENSILON RTC-1150A) 上完成. 测试条件为 30℃, 50% 相对湿度, 拉伸速度为 2 mm/min. 测试内容包括杨氏模量 (YM), 断裂应力 (SB) 以及断裂伸长 (EB).

1.4.7 质子导电率 膜平面方向的质子导电率采用电化学阻抗谱技术进行测定, 测量频率范围为 10 Hz 至 100 kHz (Hioki 3532-80). 电极之

间距离为 0.5 cm. 湿度控制通过高精度湿度控制装置 (SHINYEI SRI-01) 完成. 质子导电率 σ 由以下公式计算得到:

$$\sigma = d / (t_s w_s R)$$

其中, d 是两个电极之间的距离, t_s 和 w_s 分别表示待测膜在 70% 相对湿度的标准状态下的厚度和宽度, R 表示阻抗系数测定值. 在水中时, 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.

2 结果与讨论

2.1 SPAES/SPI 复合膜的制备

为了制备均一透明的复合膜, 浇膜溶剂必须选择对 SPAES 和 SPI 都具有很好溶解性的溶剂, 由于 SPI 溶解性较差, 其质子和钠盐及 TEA 盐形式一般不溶于常规有机溶剂 (如 NMP, DMSO, DMAc 等), 只有 TEA 盐形式能溶于间甲酚. 同时, SPAES 除 TEA 盐形式外, 其质子和钠盐形式均不溶于间甲酚. 因此, 我们在制备复合膜之前, 首先将质子形式的 SPAES 转换成 TEA 盐的形式, 同时直接使用 TEA 盐形式的 SPI 聚合物. 通过采用这种两种 TEA 盐形式的磺化聚合物的复合方式, 一方面期望两种组分具有相同的盐形式, 更加有利于他们在溶剂中的相互扩散; 另一方面期望借助 TEA 基团较大的空间位阻, 阻止磺酸基之间的相互凝聚, 使分子链尽量伸展. 通过两种 TEA 盐形式聚合物的间甲酚溶液浇注法, 得到的复合膜表面光洁, 无论在干态还是湿态, 均透明且呈浅棕色, 这两种聚合物表现出很好的相容性, 得到的复合膜没有明显的相分离.

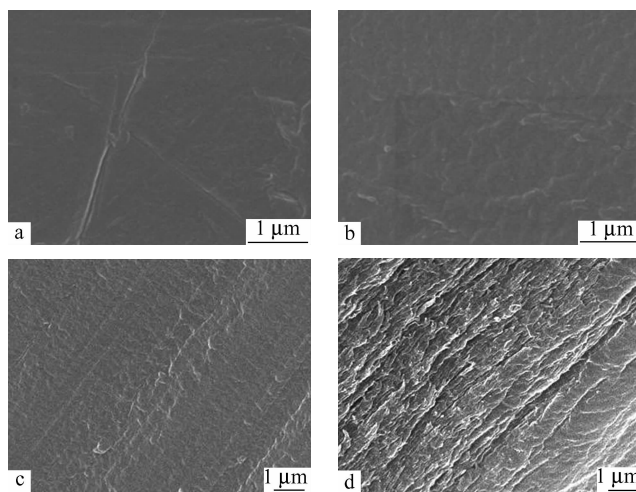


Fig. 1 SEM micrographs of blend membranes (a) M(4/6) in plane direction, (b) M(5/5) in plane direction, (c) M(4/6) in section direction, (d) M(5/5) in section direction

2.2 SPAES/SPI 复合膜的形貌分析

图 1 为两组复合膜平面和断面的 SEM 照片. 图 1(a)和图 1(b)是平面 SEM 照片,可见复合膜在平面方向光滑平整,质地均匀,说明两种聚合物相容性较好,而且浇注工艺控制适当. 图 1(c)和图 1(d)是横断面 SEM 照片,从图中可以看出,膜的横断面均匀致密,除了撕痕,没有出现明显的相分离区域,说明成膜时两种聚合物没有发生各自的团聚而出现的大尺度相分离^[29,30].

2.3 IEC 和吸水率

磺化聚合物质子交换膜的质子导电率与膜的 IEC 和吸水率密切相关^[33,34]. 表 1 列出了 SPAES/SPI 复合膜的 IEC 和 WU 数据. 从表中可以看出,所有通过滴定得到的 IEC 值都与计算值非常接近,是理论值的 89%~94%,说明膜的质子交换进

行的比较完全,而且复合处理对于 IEC 几乎没有产生影响. 表 1 列出了各膜中单位磺酸基所吸附的水分子数(λ)数据. SPAES 与 SPI 膜的 λ 值分别为 18.1 和 19.1,与文献值接近^[23,34]. 而所有的复合膜 λ 值均高于或接近于两种纯聚合物膜,而且随着复合膜中 SPAES 含量的增加而增加,比如 SPAES/SPI(7/3)膜的 λ 值为 20.6. 这表明与纯聚合膜相比,复合膜磺酸基的平均吸附水分子的能力增强了. 从表 1 中还可以看出,复合膜吸水率受温度的影响比相应的 SPAES 膜小,80℃时,所有复合膜的吸水率均小于相应的 SPAES 膜. 随着复合膜中 SPI 组分含量的增加,复合膜的吸水率逐渐减小. 例如,80℃时,纯 SPAES 的吸水率为 92%,随着 SPI 含量从 30% 增至 60%,复合膜的吸水率从 91% 下降至 76%.

Table 1 Properties of blend membranes

Code	IEC (meq/g)		Dimensional Change						WU (%)		λ	SU (%)			Proton Conductivity ^c (mS/cm)		
	Cal. ^a	Tit. ^b	30℃		80℃		130℃		30℃	80℃	30℃	30℃	60℃	50% RH	70% RH	In water	
			Δl_c	Δt_c	Δl_c	Δt_c	Δl_c	Δt_c									
M(4/6)	1.97	1.75	0.08	0.25	0.09	0.30	0.30	1.14	67	76	18.9	55	57	6.2	26	159	
M(5/5)	1.98	1.78	0.10	0.26	0.11	0.35	0.44	1.26	69	80	19.4	70	75	6.8	27	141	
M(6/4)	2.00	1.82	0.11	0.30	0.12	0.41	0.76	1.80	70	84	19.4	81	85	5.6	30	153	
M(7/3)	2.02	1.93	0.13	0.36	0.14	0.48	0.83	1.91	75	91	20.6	86	93	5.7	29	141	
M(10/0)	2.08	1.96	0.17	0.18	0.20	0.42	S ^d	S ^d	68	92	18.2	S ^d	S ^d	9.9	35	169	
M(0/10)	1.89	1.78	0.07	0.23	0.09	0.28	0.15	0.47	65	74	19.1	45	48	5.0	26	127	
Nafion112	0.91	0.89	0.11	0.10	0.12	0.15	— ^e	— ^e	33	42	20.1	122	192	22.9	48	139	

^a Calculated from the feed molar ratio of SPAES to SPI; ^b Determined by a titration method; ^c At 60℃; ^d Dissolved or unable to measure due to brittleness; ^e Not measured

2.4 吸甲醇率

各类膜在 30℃ 和 60℃ 下的吸甲醇率见表 1. 纯 SPAES 膜 M(0/10) 在甲醇中浸泡 5 h 以后已经极度溶胀,失去力学性能. 而 SPI 在 30℃ 和 60℃ 的甲醇中浸泡 5 h 后的 SU 分别仅有 45% 和 48%. SPAES 和 SPI 复合后,均表现了很好的甲醇溶液稳定性,不论在 30℃ 和 60℃ 的纯甲醇中,均保持了很好的尺寸稳定性和力学强度. 复合膜的 SU 随着 SPI 含量的增加逐渐减小,当 SPI 含量为 60% 时,复合膜在 30℃ 和 60℃ 的 SU 分别为 55% 和 57%,分别为相同条件下 Nafion112 膜的 1/2.2 和 1/3.4. 较低的 SU 说明了较低的甲醇透过率^[35],尽管 Nafion 膜的密度(2.4 g/cm³)比复合膜的密度(1.4 g/cm³)要大,复合膜的甲醇透过率仍然应该低于 Nafion112.

2.5 热分析

图 2 显示了复合膜 M(6/4) 及单组份膜 M

(0/10) 和 M(10/0) 的 TGA 曲线图. 由于膜内磺酸基团在空气中吸收水分,在 150℃ 以下为吸附水的解脱过程,因此在 150℃ 稳定 15 min 后再按 10 K/min 速率升温. 由图中可以看出,3 条曲线具有相似的三阶失重形态. 200℃ 以下的第一阶段的失重是由于聚合物通过物理键和化学键结合水分子被蒸发所引起的;第二阶段的失重归结于磺酸基团从主链的分解, M(6/4)、M(10/0) 及 M(0/10) 的磺酸基团分解温度分别为 299℃、298℃ 及 303℃,表明经过复合处理后的 M(6/4) 仍然维持较高的热稳定性.

2.6 尺寸变化及水解稳定性

在电池运行过程中,存在吸水—脱水循环,如果膜的尺寸变化较大,容易引起电池内应力产生及累积,特别是膜的径向方向,在电池吸水—脱水过程中,会产生膜与电极之间界面的剥离,导致电池性能明显下降. 所以抑制膜的尺寸变化,尤其是

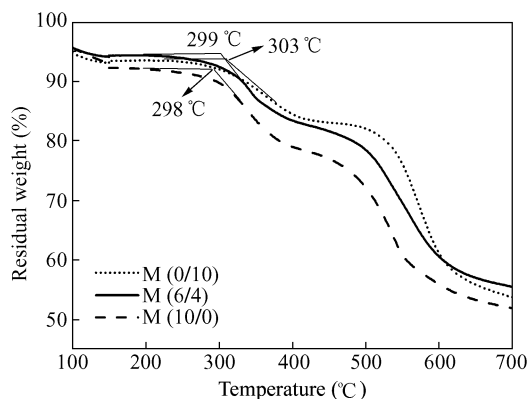


Fig. 2 TGA curves of membranes

径向方向的尺寸变化,将会对提升电池性能有较大帮助.我们先前的研究表明^[36],SPAES类的质子交换膜具有各向同性的尺寸变化特性,即膜的径向方向与厚度方向的尺寸变化相似,较大的径向变化对电池制作及耐久性是非常不利的,而SPI类的质子交换膜具有各向异性的尺寸变化特性,膜的径向方向尺寸变化较小,相对有利于与电池制作及耐久性^[12,23,24,31].通过与SPI复合的方式,复合膜的尺寸变化也呈现出类似于SPI膜各向异性尺寸变化特征.这是由于SPI的分子主链比较刚硬,分子间相互作用力强且分子主链主要在膜平面方向取向^[12],因此当它引入到相对比较柔软的SPAES体系中时,通过SPAES与SPI之间磺酸基的相互作用,可能使得SPAES的分子主链也更倾向于在膜平面方向取向.表1也列出了复合膜在不同温度下的尺寸变化.总体来说,各个温度下复合膜的尺寸变化,尤其是径向尺寸变化都小于相应的SPAES膜而略大于SPI膜.比如,80℃时,M(4/6)、M(5/5)和M(6/4)的径向尺寸变化分别为0.09、0.11和0.12,均小于相应的SPAES膜(0.20),而略大于或等于SPI膜(0.09).在130℃时,纯SPAES膜M(10/0)在水中浸泡24 h后已经溶解,而与SPI复合后,所有的复合膜经同等条件处理后,仍具有一定的力学强度.随着温度的升高,所有膜在水中的膨胀率都明显的增大.例如,M(6/4)在30℃、80℃和130℃下的径向和膜厚方向的尺寸变化分别为(0.11, 0.30)、(0.12, 0.41)和(0.76, 1.80).但是,随着复合膜中SPI含量的增加,复合膜不论在平面方向还是厚度方向的相对膨胀率都明显的减小.这主要是由于SPI具有更好的尺寸稳定性^[31],而且复合处理使得两种聚合物相互交错牵制,限制了

链的自由伸缩.由此可见,加入SPI后的复合膜在尺寸稳定性和水稳定性方面都有明显的提高.

Table 2 The hydrolytic stability of blend membranes^a

Code	M (4/6)	M (5/5)	M (6/4)	M (7/3)	M (10/0)	M (0/10)
Toughness	V	V	V	IV	d ^b	V

^a 130℃, 200 h in water; ^b 130℃, 24 h in water and extremely swelling

表2中列出了SPAES/SPI复合膜的水解稳定性数据.纯的SPAES膜M(10/0)在130℃水中浸泡24 h后,极度溶胀.而与SPI复合后,所有复合膜在130℃水中熟化200 h后,仍具有较高的力学强度,强度都达到了IV级以上.

2.7 机械性能

图3显示了复合膜及作为比较的Nafion112膜的应力-应变曲线.从图中可以看出,所有复合膜的杨氏模量和断裂伸长率均介于纯SPAES和纯SPI膜之间,无论是纯聚合物膜还是复合膜,它们均显示出远大于Nafion112膜的杨氏模量和最大应力以及相应的断裂应力.这说明复合膜具有比Nafion112更加优良的机械性能,同时复合的方式对膜的机械性能没有造成破坏,从另一个方面证实形成了相容性很好的复合体系.随着复合膜中SPI含量的增加,膜的杨氏模量和最大应力逐渐增大.例如,M(6/4)、M(5/5)和M(4/6)的杨氏模量分别为1.3 GPa、1.4 GPa和1.5 GPa,它们的最大应力分别是64 MPa、72 MPa和79 MPa,而Nafion112的杨氏模量和最大应力分别为0.24 GPa和40 MPa.

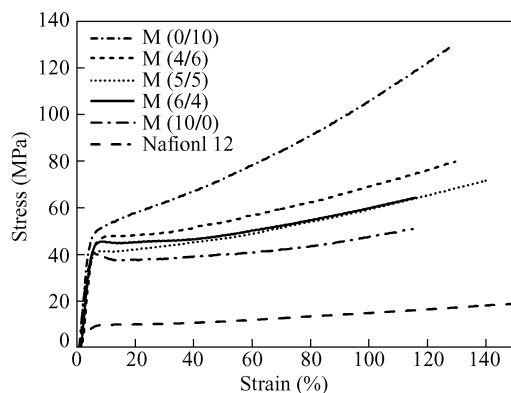


Fig. 3 Tensile stress-strain curves of membranes

2.8 质子导电率

表1中列出了在60℃下,50%、70%相对湿度和水中膜的质子导电率.作为参照,表1中同时列出了Nafion 112的质子导电率.图3显示了

几种复合膜及 Nafion 112 的质子导电率随湿度的变化关系曲线。

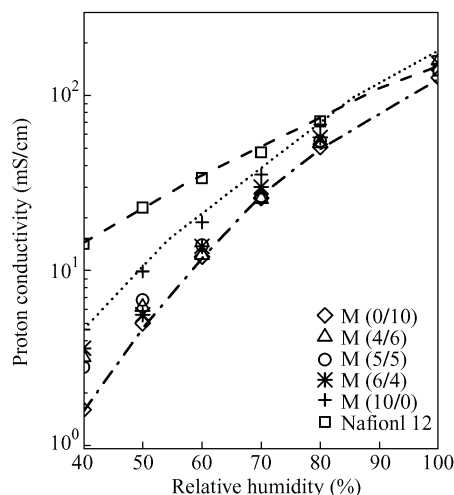


Fig. 4 Proton conductivity of blend membranes

由表 1 和图 4 可以看出,虽然 M(10/0) 和 M(0/10) 的 IEC 差异并不大(2.08 和 1.89),但 M(10/0) 比 M(0/10) 显示出更高的电导率. 当二者进行复合后,所有的复合膜 M(4/6)-M(7/3) 的质子导电率均大于 M(0/10). 随着相对湿度的增加,复合膜的质子导电率迅速的增大,当相对湿度达到 80% 时,复合膜的质子导电率基本接近于 Nafion 112,而且在水中所有的复合膜的质子导电

率值均高于 Nafion 112. 随着两组分在 30% ~ 70% 之间的变化,复合膜的质子导电率的变化并不明显,但随着复合膜中 SPAES 成分的增加,膜的尺寸稳定性相应的降低,因此 M(4/6) 及 M(5/5) 显示了更好的综合性能.

3 结论

以 SPAES 和 SPI 聚合物为原料,采用不同配比,合成了一系列 SPAES/SPI 复合质子交换膜. 复合膜质地均匀,表面光滑平整,且无明显相分离. 复合膜在甲醇中稳定性较纯 SPAES 具有大幅度的提高,比 Nafion 112 低得多的甲醇吸收率表明了这些复合膜具有比后者更低的甲醇透过率. 复合膜显示了与单组分膜相类似的高温分解稳定性,磺酸基团的分解温度达到了 290℃ 以上. 复合膜显示出远高于纯 SPAES 膜的尺寸稳定性能,在 130℃ 高温中 200h 处理后,所有的复合膜均保持了高的机械性能,而此时纯 SPAES 膜已经溶解于水中. 同时复合膜也表现出较高的质子导电率,60℃ 时,在 80% 相对湿度时的质子导电率与 Nafion 112 相近,而在水中的质子导电率均高于 Nafion 112.

致谢 此论文部分数据测试工作在日本山口大学工学部完成,在此感谢陈康成博士的协助.

REFERENCES

- Savado O. J Power Sources, 2004, 127(1-2): 135 ~ 161
- Gamburzev S, Appleby A J. J Power Sources, 2002, 107: 5 ~ 12
- Gao Peng(高鹏), Guo Xiaoxia(郭晓霞), Xu Hongjie(徐宏杰), Fang Jianhua(房建华). Polym Bull(高分子通报), 2007, (4): 1 ~ 13
- Jing Liwei(井丽巍), Liu Baijun(刘佰军), Guan Shaowei(关绍巍), Jiang Zhenhua(姜振华). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(5): 1074 ~ 1076
- Tigelaar D M, Palker A E, Jackson C M, Anderson K M, Wainright J, Savinell R F. Macromolecules, 2009, 42(6): 1888 ~ 1896
- Roy A, Yu X, Dunn S, McGrath J E. J Membr Sci, 2009, 327(1-2): 118 ~ 124
- Takamuku S, Akizuki K, Abe M, Kanesaka H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2009, 47(3): 700 ~ 712
- Bae B, Miyatake K, Watanabe M. Macromolecules, 2009, 42(6): 1873 ~ 1880
- Badami A S, Roy A, Lee H S, Li Y X, McGrath J E. J Membr Sci, 2009, 328(1-2): 156 ~ 164
- Chen X B, Yin Y, Chen P, Kita H, Okamoto K I. J Membr Sci, 2008, 313(1-2): 106 ~ 119
- Saito J, Miyatake K, Watanabe M. Macromolecules, 2008, 41(7): 2415 ~ 2420
- Sutou Y, Yin Y, Hu Z, Chen S, Kita H, Okamoto K I, Wang H, Kawasato H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2009, 47(5): 1463 ~ 1477
- Zhai F X, Guo X X, Fang J H, Xu H J. J Membr Sci, 2007, 296(1-2): 102 ~ 109
- Savard O, Peckham T J, Yang Y, Holdcroft S. Polymer, 2008, 49(23): 4949 ~ 4959
- Yuka O, Sounai A, Hori M. J Power Sources, 2009, 189(2): 943 ~ 949
- Xu H J, Chen K C, Guo X X, Fang J H, Yin J. Polymer, 2007, 48(19): 5556 ~ 564
- Zhang J L, Tang Y H, Song C J. J Power Sources, 2007, 172(1): 63 ~ 71
- Jeong M H, Lee K S, Lee J S. J Membr Sci, 2008, 314(1-2): 212 ~ 220
- Pang Jinhui(庞金辉), Zhang Haibo(张海博), Liu Baijun(刘佰军), Li Xuefeng(李雪峰), Jiang Zhenhua(姜振华). Chem J Chinese

- Universities(高等学校化学学报),2009,30(2):430~432
- 20 Zhao C J, Li X F, Haidan L, Ke S, Na H. J. Appl Polym Sci, 2008, 108(1): 671~680
 - 21 Harrison W L, Hickner M A, Kim Y S, McGrath J E. Fuel Cells, 2005, 5(2): 201~212
 - 22 Zhang Ni(张妮), Liu Huiling(刘惠玲), Li Junjing(李君敬), Xia Zhi(夏至), Wang Xiangyu(王向宇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (4): 375~380
 - 23 Watari T, Fang J H, Tanaka K, Kita H, Okamoto K I, Hirano T. J Membr Sci, 2004, 230(1-2): 111~120
 - 24 Yin Y, Fang J H, Watari T, Tanaka K, Kita H, Okamoto K I. J Mater Chem, 2004, 14(6): 1062~1070
 - 25 Pan Haiyan(潘海燕), Liang Yong Fang(梁勇芳), Li Jianfeng(李健丰), Zhu Xiuling(朱秀玲), Jian Xigao(蹇锡高), Xuan Genhai(宣根海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (8): 742~745
 - 26 Gao Qijun(高启君), Wang Yuxin(王宇新), Xu Li(许莉), Wei Guoqiang(卫国强), Wang Zhitao(王志涛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (1): 45~52
 - 27 Deimede V, Voyiatzis G A, Kallitsis J K, Qingfeng L, Bjerrum N J. Macromolecules, 2000, 33(20): 7609~7617
 - 28 Wang L, Yi B L, Zhang H M, Xing D M. J Phys Chem B, 2008, 112: 4270~4275
 - 29 Kim D W, Choi J, Hong Y T, Kim S C. J Membr Sci, 2007, 299: 19~27
 - 30 Tsai J C, Cheng H P, Kuo J F, Huang Y H, Chen C Y. J Power Sources, 2009, 189: 958~965
 - 31 Yin Y, Suto Y. Macromolecules, 2006, 39(3): 1189~1198
 - 32 Bi Huiping(毕慧平), Chen Shouwen(陈守文), Gao Zhilin(高智琳), Zhang Sha(张莎), Wang Lianjun(王连军). CIESC Journal(化工学报), 2009, 60(11): 2937~2942
 - 33 Xing P X, Robertson G P, Guiver M D, Mikhailenko S D, Kaliaguine S. Macromolecules, 2004, 37(21): 7960~7967
 - 34 Kim Y S, Wang F, Hickner M, McCartney S, Hong Y T, Harrison W, Zawodzinski T A, McGrath J E. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2003, 41(22): 2816~2828
 - 35 Bonis C, D' Eoifanio A, Di Vona M L, D' Ottavi C, Mecheri B, Traversa E, Trombetta M, Licoccia S. Fuel Cells, 2009, 9(4): 387~393
 - 36 Bi Huiping(毕慧平), Chen Shouwen(陈守文), Wang Jiali(王佳力), Zhang Xuan(张轩), Gao Zhilin(高智琳), Zhang Sha(张莎), Tao Yingyong(陶应勇), Wang Lianjun(王连军). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2009, 30(11): 1~4

PREPARATION AND PROPERTIES OF SULFONATED POLY(ARYLENE ETHER SULFONE)/SULFONATED POLYIMIDE BLEND PROTON EXCHANGE MEMBRANES

BI Huiping¹, WANG Jiali¹, CHEN Shouwen¹, HU Zhaoxia¹,
Gao Zhilin¹, ZHANG Xuan¹, WANG Lianjun¹, OKAMOTO Kenichi²
(¹ Chemical Engineering School, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)
(² Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube Japan 755-8611)

Abstract A series of sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated polyimide (SPAES/SPI) blend proton exchange membranes were prepared by solution casting method. The SEM results showed that no phase separation was found in the blend membranes, which indicated good miscibility between the two polymers. With the introduction of SPI, the blend membranes showed much higher stability in pure methanol than the corresponding SPAES membrane. The much lower methanol uptake of the blend membranes compared to that of Nafion 112 suggested the lower methanol permeability in the formers. The thermal stability of the blend membranes was similar with their pristine ones, and the desulfonation temperatures were above 290°C. The blend membranes displayed much higher dimensional stability than the corresponding SPAES membrane. After aging at 130°C for 200 h, the blend membranes maintained good mechanical properties, while the SPAES membrane was dissolved in the water. As a composite of two sulfonated polymers, the blend membranes maintained a high level of ion exchange capacity (IEC) and showed high proton conductivity. They displayed comparable proton conductivity with Nafion 112 at 80% relative humidity (RH), and higher proton conductivity than that of Nafion 112 in water.

Keywords Blend proton exchange membrane, Sulfonated poly(arylene ether sulfone), Sulfonated polyimide, Fuel cell