

·研究简报·

酸碱型磺化聚芳醚腈酮质子交换膜材料的性能研究*

梁勇芳 潘海燕 朱秀玲** 张耀霞 张守海 蹇锡高**

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 以合成的一系列不同磺化度的磺化聚芳醚腈酮(SPPENKs)为 acidic 聚合物,以聚芳醚酰亚胺(PEI)为 basic 聚合物,并将其溶解在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中配成质量分数为 10% 的成膜液,60℃ 下刮制成膜,制得 acid-base 型磺化聚芳醚腈酮质子导电了聚合物膜.用红外(FT-IR)谱图表征了 acid-base 型质子导电聚合物的结构,并测试了 acid-base 型质子导电聚合物膜的溶胀率、含水率、水解、氧化和热稳定性以及膜材料的离子交换容量 IEC(IEC = meq SO₃H/g dry membrane)值等.测试结果初步表明新型质子导电聚合物膜具有良好的物化性能和较高的质子导电性,在 80℃ 下 acid-base 型质子导电聚合物膜的水解断裂时间除 SPPENK-40/PEI 外,都超过 2000 h. SPPENK-60/PEI 和 SPPENK-80/PEI 膜(IEC 分别为 1.08 mmol/g、1.32 mmol/g)与 Nafion117 相比,在具有较高质子交换能力的同时具有较低的溶胀率.

关键词 燃料电池,磺化聚芳醚腈酮,质子传导,膜材料,热稳定性

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为一种新型高效清洁能源被认为是未来交通、分布式电站及便携式电子产品等最主要的能源之一,其中质子交换膜(PEM)是其核心部件之一.鉴于 DuPont 公司商业化全氟磺酸 Nafion 膜存在的价格昂贵、高温下质子传导能力急剧下降以及甲醇渗透系数高等不足^[1],推进 PEMFC 商业化,寻找可以替代 Nafion 膜的新型膜材料势在必行.离子化聚芳醚作为高性能热塑性树脂具有优异的机械性能、热稳定性和抗氧化性,是目前公认的极有前途替代 Nafion® 膜的新型材料,但这类聚合物在磺化后一些性能会降低,为了改善磺化聚合物的机械性能、水溶胀、甲醇渗透以及解决膜在干燥后发脆等问题,制备酸碱型杂化聚合物膜被认为是有效方法之一^[2,3],Manea 等^[2]报道了磺化聚砜(polysulfone, PSF)与碱性聚合物聚苯并咪唑复合膜与 Nafion117 相比溶胀率和甲醇渗透率都降低,并且甲醇渗透率比磺化 PSF 膜降低了 2 倍. Kerres 等^[3]也报道过几种具有低溶胀率、低甲醇渗透率的酸碱型质子导电膜.

本课题组致力于质子交换膜材料的研究,含二氮杂萘酮类磺化聚芳醚材料是研究的重点之一.先后研究了磺化聚芳醚酮^[4]、磺化聚芳醚腈

酮^[5]、磺化聚芳醚腈砜酮^[6]等.其中磺化聚芳醚腈酮(SPPENKs)是一类性能较好的质子导电膜材料,为了解决其干膜发脆问题,本文通过把酸性磺化聚芳醚腈酮与碱性聚芳醚酰亚胺(PEI)混合刮膜,制备出了一类新型酸碱型质子导电聚合物膜材料.研究表明以自制的含二氮杂萘酮结构的磺化聚芳醚腈酮制备的酸碱型复合膜的热稳定性、机械尺寸稳定性、水解和抗氧化稳定性比复合前有了明显改善,质子交换能力略有降低但仍具有较高的 IEC 值,是很有前途的燃料电池质子交换膜材料.

1 试剂及仪器

磺化聚芳醚腈酮(SPPENKs)(如图 1 所示),自制^[5];PEI(如图 2 所示),市售;*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)减压蒸馏得到.双氧水(H₂O₂)市售.其他试剂均为分析纯.

聚合物的结构用红外光谱(FT-IR)由日本 JASCO 公司生产的型号为 FT/IR-430(波数范围 350~7800 cm⁻¹ S/N = 15000:1)光谱仪测试.膜试样的热稳定性测试用 TGA/SDTA 851e/1100 型热失重分析仪测定,温度从 90℃ 到 750℃,N₂ 气氛,升温速率为 10 K min⁻¹.

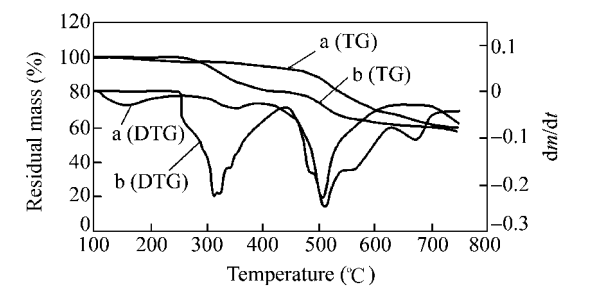


Fig. 5 TG and DTG curve of SPENK-80/PEI(a) and SPENK-80(b) membrane

80/PEI 复合膜的热分解曲线要平缓得多,且 5% 热失重温度 389℃ 比没复合前提高约 100℃. 而 500℃ 左右应该也是聚合物基体 SPENK-80 的大分子主链开始降解的温度.

5 膜的性能

表 1 所示为 SPENKs、SPENKs/PEI 膜的含水率,溶胀率,离子交换容量(IEC)以及水解、氧化稳定性数据.

应用干湿法^[8]测定了聚合物膜分别在常温和 80℃ 下的含水率与溶胀率. SPENKs 的含水率和

Table 1 Water uptake(WU),swelling ratio(SR),IEC and stability data of SPENKs and SPENKs/PEI membranes

Memb. materials	Memb. thickness <i>d</i> (μm)	OR ^a		HR ^d <i>T</i> ^e (h)	IEC (mmol/g)		Room temperature		80℃	
		<i>t</i> ^b (h)	<i>κ</i> ₁ ^c (h/μm)		Theoretical	Measured	WU (%)	SR (%)	WU (%)	SR (%)
SPENK-20 ^f	16	119.5	7.5	> 2000 ^e	0.48	0.13	9.5	1.7	14.3	4.1
SPENK-40	55	21.5	0.4	160	0.91	0.69	11.5	2.3	20.4	5.1
SPENK-60	15	8.5	0.6	1037	1.30	1.09	15.0	4.2	45.0	5.8
SPENK-80	40	16.5	0.4	> 2000	1.66	1.55	29.0	5.3	51.6	7.5
SPENK-20/PEI	23	185	8.0	> 2000	—	0.12	4.5	1.0	9.1	2.9
SPENK-40/PEI	35	17.5	0.5	208	—	0.57	10.5	2.0	12.6	4.1
SPENK-60/PEI	45	31	0.7	> 2000	—	1.08	13.9	3.0	33.3	4.4
SPENK-80/PEI	35	19	0.5	> 2000	—	1.32	23.1	4.9	46.2	6.2

^aOxidative resistance ;^bBroken time of membrane in Fenton reagent at room temperature ;^cOxidative resistance coefficient(*κ*₁) is the ratio of broken time (*t*) and membrane thickness(*d*) ;^dHydrolysis resistance ;^eBroken time of membrane in water at 80℃ ;^fDegree of sulfonation ;^gMembrane is not broken up to now ; — Not detected

溶胀率都是随着聚合物磺化度的增大呈现递增的趋势,无论复合前与复合后的离子膜在 80℃ 下均比室温下含水率有了大幅度提高,其中 SPENK-60、SPENK-80 和 SPENK-60/PEI、SPENK-80/PEI 提高最为显著,提高 2 倍左右.这主要是由于随着聚合物磺化度的增大,分子结构中的磺酸基团增多,膜的亲水性变好,含水率增大,并且受温度的影响较大.相同磺化度制得的酸碱型膜溶胀率要比纯 SPENKs 的小,初步表明酸碱型膜溶胀性减小,改善了质子导电膜材料的机械尺寸稳定性能.

根据 Kerres 等^[9]的报道,用滴定法测定了膜的 IEC.随着聚合物的磺化度越大,质子交换能力越高,IEC 值随聚合物中磺酸基团含量的增多而增大,要达到燃料电池质子交换膜的应用标准,聚合物的磺化度不能太低.表中数据显示实际测定的 IEC 值要比理论值低,这可能是因为在实验时间(48 h)内,有一部分磺酸基没有把 H⁺ 解离下来造成的.另外酸碱型聚合物膜的 IEC 值要比纯 SPENKs 膜的 IEC 值小一些,但是相差不是很大.与 Nafion117 (IEC = 0.91 mmol/g, 室温溶胀率 35%)相比较,酸碱型膜有其优点,SPENK-60、

SPENK-80/PEI 膜的 IEC 值分别为 1.08 mmol/g、1.32 mmol/g,都高于 Nafion 117,即质子交换能力要高于 Nafion 117,但是溶胀率较小,因此酸碱型膜具有较高的质子交换能力同时具有较低的溶胀率,这对其在质子交换膜燃料电池领域的应用具有一定的意义.

膜的水解、氧化稳定性可间接评价其在电池中使用寿命,是非常重要的评价指标.将一定大小的膜试样浸泡在 80℃ 的水浴和芬顿试剂(含有 3 × 10⁻⁶ g/mL FeSO₄ 的 30% 的双氧水)中,记录把膜轻轻对折就能断裂的时间(*T*, *t*),来测定膜的水解、氧化稳定性. SPENKs/PEI 膜的氧化稳定性比纯 SPENKs 有所提高.高磺化度的聚合物酸碱型膜在强氧化性芬顿试剂中的抗氧化性时间也可达到几十个小时.对于耐水解性能,除 SPENK-40 和 SPENK-40/PEI 由于特性粘度较低耐水解时间较短外,多数聚合物膜无论复合前或复合后均表现了优异的耐水解稳定性,较高磺化度的 SPENK-80、SPENK-60/PEI、SPENK-80/PEI 膜材料在 80℃ 水中的水解时间都超过 2000 h(到目前测试时间已持续 2000 h,但是膜仍保持良好,没有

断裂). 这说明了以 PEI 与 SPENKs 复合后提高了膜材料的耐水解和氧化稳定性. SPENK-60、SPENK-80 膜的质子传导率在 95℃ 时分别为 1.1×10^{-2} S/cm、 2.6×10^{-2} S/cm, SPENK-60/PEI、SPENK-80/PEI 膜质子传导率在 95℃ 时分别为 0.74×10^{-2} S/cm、 1.9×10^{-2} S/cm.

综合数据表明酸碱型聚合物膜在较高质子交换能力下,膜的机械尺寸稳定性能得到改善,耐水解、抗氧化性能提高,热稳定性能好,有望成为一种质子导电聚合物膜材料. 由于影响质子传导率大小的因素很多,将另文详细探讨.

REFERENCES

1 Karlsson L E, Jannasch P. J Membr Sci, 2004, 230 361 ~ 70
2 Manea C, Mulder M. Desalination, 2000, 147 179 ~ 182
3 Kerres J, Zhang W, Jörissen L, Gogel V. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2002, 5 97 ~ 107
4 Gao Y, Gilles P R, Michael D G, Jian X G. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 2003, 41 2731 ~ 2742
5 Wang Guoqing(王国庆), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Liang Yongfang(梁勇芳), Jian Xigao(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (2) 209 ~ 212
6 Liang Yongfang(梁勇芳), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Han Tiemin(韩铁民), Jian Xigao(蹇锡高). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2005, 15(Special 1) 205 ~ 209
7 Jochen K, Andreas U, Frank M, Thomas H. Solid State Ionics, 1999, 125 243 ~ 249
8 Gao Y, Gilles P R, Michael D G, Wang G Q, Jian X G, Serguei D M, Li X, Serge K. J Membr Sci, 2006, 278 26 ~ 34
9 Kerres J, Cui W, Disson R, Disson R, Neubrand W. J Membr Sci, 1998, 139 211 ~ 225

STUDIES ON PROPERTIES OF ACID-BASE SULFONATED
POLY(PHTHALAZINONE ETHER NITRILE KETONE)S
AS PROTON EXCHANGE MEMBRANES

LIANG Yongfang, PAN Haiyan, ZHU Xiuling, ZHANG Yaoxia, ZHANG Shouhai, JIAN Xigao
(Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract In this contribution novel acid-base sulfonated poly(phthalazinone ether nitrile ketone)s (SPPENKs) membranes are introduced. The membranes are composed of SPPENKs as the acidic compounds, and polyetherimide (PEI) as the basic compounds, furthermore, redissolving SPPENKs and PEI in *N*-methylpyrrolidone (NMP) then cast directly onto clean glass substrates in dust free environment at 60℃ aiming at enhancing membrane toughness and other relative properties. The chemical structures of acid-base polymers were characterized by FT-IR. The properties of acid-base membranes were detected by swelling ratio (SR), water uptake (WU), hydrolysis resistance (HR), oxidative resistance (OR), thermal stability and ion-exchange capacity (IEC) *et al.* The results indicate that membranes of acid-base SPPENKs have good physicochemical properties. The broken time of acid-base proton conducting polymer membranes at 80℃ in water is over 2000 h except for SPPENK-40/PEI membrane. The IEC value of acid-base membranes with SPPENK-60/PEI and SPPENK-80/PEI was 1.08 mmol/g and 1.32 mmol/g, respectively. The swelling ratios of SPPENK-60/PEI and SPPENK-80/PEI is lower than those of Nafion117. These data showed that the properties of SPPENK-60/PEI and SPPENK-80/PEI membranes were more promising compared to Nafion117. Accordingly, the acid-base SPPENKs membranes for fuel cell proton exchange membrane materials hold great potential in the long perspective.

Key words Fuel cell, Sulfonated poly(phthalazinone ether nitrile ketone)s, Proton conduction, Membrane material, Thermal stability