

用于燃料电池的磺化聚芳醚砜质子交换膜材料的 直接合成与性能研究*

张 妮 刘惠玲** 李君敬 夏 至 王向宇

(城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨工业大学市政环境工程学院 哈尔滨 150090)

摘 要 将磺化二氯二苯砜(SDCDPS)、二氯二苯砜(DCDPS)与4,4'-联苯酚(BP)通过亲核缩聚反应得到一系列具有不同磺化度的磺化聚芳醚砜(SPAES)共聚物.通过FT-IR、TGA和DSC等分析方法对其结构及性能进行表征.并用透射电镜对其内部形态进行分析,建立了结构与性能之间的关系.研究了不同磺化度对膜性能的影响.结果表明,聚合物中磺酸基团的增多导致了磺化聚芳醚砜膜的吸水率、离子交换容量、质子传导率和甲醇渗透系数的增加.通过对膜的综合性能评价发现,磺化度为0.8的磺化聚芳醚砜膜在80℃时的质子传导率为0.116 S/cm,100℃时的质子传导率为0.126 S/cm,均高于Nafion 117膜(0.114 S/cm和0.117 S/cm),且甲醇渗透系数为 $8.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,远远低于Nafion 117膜($2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

关键词 质子交换膜, 燃料电池, 磺化聚芳醚砜, 质子传导率, 甲醇渗透系数

近几年,质子交换膜燃料电池作为有发展前途的绿色能源装置已经引起人们的广泛关注.在质子交换膜燃料电池中,质子交换膜是其最重要的组成部分.传统的质子交换膜是全氟聚合物Nafion膜,Nafion膜在燃料电池的运行中($< 80^\circ\text{C}$)表现出了很好的电性能和长期的稳定性,但其存在着质子传导率不高(运行温度 $\geq 80^\circ\text{C}$ 时),价格昂贵等缺点,从而限制了其大规模的应用^[1-3].因此,近年来研究者们相继制备出磺化聚酮^[4-6]、磺化聚芳醚腈酮^[7]、磺化聚醚醚砜^[8]、磺化聚芳醚酮砜^[9]、磺化聚酰亚胺^[10]等聚合物膜以期替代现有的质子交换膜材料.而磺化聚芳醚砜膜以其较高的质子传导率、较好的热稳定性表现了良好的应用潜力^[11,12].

聚合物的磺化方法有两种,后磺化和单体的直接磺化.使用后磺化方法制得的磺化聚芳醚砜膜,因其在聚合物的重复单元中只能引入一个磺酸基团导致质子传导率低等缺点而限制了该膜在燃料电池中的应用;而直接磺化的方法更容易控制磺化度,且避免了交联和其它副反应的发生,与后磺化方法相比更具优越性^[13].但与Nafion膜相比,采用直接共聚方法合成磺化聚合物膜其包括质子传导率、机械性能等在内的综合性能指标尚有一定差距^[4-7].

有关直接共聚合成磺化聚芳醚砜质子交换膜

的研究目前已有相关报道^[11,12],但是对于膜的综合性能研究尚不系统,特别是膜的机械性能和阻醇性能研究鲜见相关报道.而良好的机械性能是质子交换膜实用化的起码条件,良好的阻醇性能是直接甲醇燃料电池中质子交换膜实用化的必要条件.为了进一步提高膜的综合性能,本文采用直接共聚的方法合成具有不同磺化度的磺化聚芳醚砜聚合物,通过FT-IR对聚合物的结构进行确认,并系统地研究了聚合物膜的热稳定性、机械性能、阻醇性能和质子传导率等性能,探讨了磺化度与膜的热性能、电性能、阻醇等性能之间的关系,并通过透射电镜分析其结构对其性能的影响,以期解决Nafion膜高温质子传导率低和甲醇渗透系数高的问题.

1 实验部分

1.1 试剂

50%发烟硫酸、氯化钠、氢氧化钠、碳酸钾和甲苯均为上海化学试剂公司产品.4,4'-二氯二苯砜(DCDPS)和4,4'-联苯酚(BP)分别为江苏吴江寅生公司和Panya公司产品,重结晶并干燥后备用.磺化二氯二苯砜(3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氯二苯砜,SDCDPS)自制.N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)经减压蒸馏后,加入氢化钙,在氮气保护

* 2008-09-12 收稿,2008-10-10 修稿;国家创新团队,国家自然科学基金(基金号 50821002)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

下干燥 24 h, 甲苯在使用前用分子筛干燥 24 h, 碳酸钾经研细后在 120℃ 干燥 10 h 备用, 试剂 NMP 和 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 均为分析纯。

1.2 聚合物的合成

按照方程式图 1 所示, 合成了一系列具有不同比值 (SDCDPS/DCDPS) 的磺化聚芳醚砜共聚物。单体磺化二氯二苯砜 (*n*) 与二氯二苯砜 (*m*) 的比值如表 1 所示。其中, 磺化度 (D_s) 通过表 1 所示的单体磺化二氯二苯砜 (*n*) 的摩尔分数来计算。合成步骤是在装有搅拌器、导气管、分水器和冷凝管的三口瓶中, 依次加入定量的 DCDPS、SDCDPS、BP、无水碳酸钾 (15% 过量), 以 NMP 为溶剂 (含固量为 25% ~ 30%), 甲苯为带水剂。160℃ 带水 4 h 后蒸出甲苯, 升温至 190℃ 继续反

应至少 16 h 直至反应产物很黏为止。产物降至室温后, 边搅拌边倒入去离子水中, 将沉淀的共聚物抽滤以除去盐。共聚物被移至沸腾的去离子水中煮数次, 之后再用去离子水清洗几次, 在 120℃ 条件下真空干燥 24 h。如表 1 所示, 聚合物均得到很高的产率。

Table 1 The data of SPAES copolymers

Polymer	SDCDPS	DCDPS	<i>n</i> / <i>m</i>	D_s^a	D_s^b	Yield (%)	$\eta_{sp/c}^c$
	<i>n</i> (mmol)	<i>m</i> (mmol)					
SPAES-0	0	10	0:10	0	0	92	0.49
SPAES-1	2	8	2:8	0.4	0.42	93	0.71
SPAES-2	4	6	4:6	0.8	0.77	90	1.52
SPAES-3	6	4	6:4	1.2	1.12	91	1.86

^aDegree of sulfonation obtained by calculation; ^bDegree of sulfonation obtained by titration; ^cThe $\eta_{sp/c}$ in DMAc at 25℃

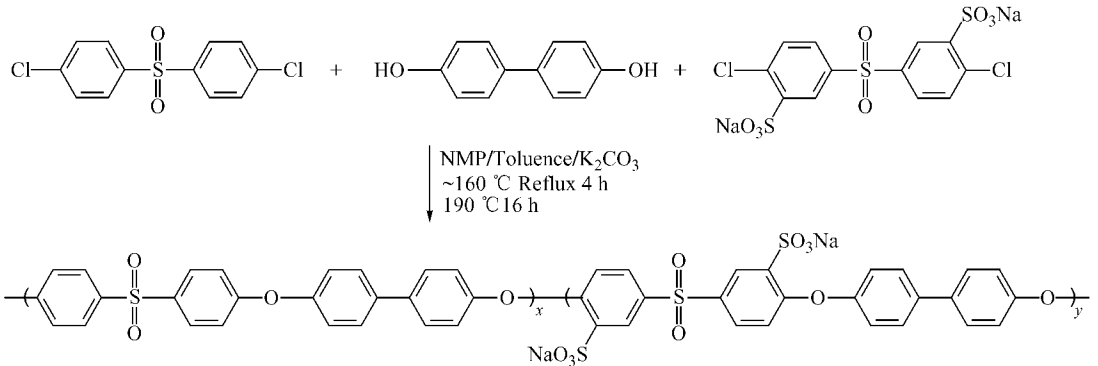


Fig. 1 Synthesis of SPAES copolymers

1.3 膜的制备

将聚合物溶于 DMAc (10 wt%) 中, 经 0.45 μm 的过滤器过滤后, 平铺于玻璃板上, 在真空的条件下逐渐升高温度进行干燥, 先升至 50℃ 干燥 24 h, 然后升至 100℃ 干燥 24 h。将膜冷却至室温后, 用去离子水浸泡, 得到 Na 型膜, 膜的厚度约为 50 ~ 100 μm 。然后将膜放入 2 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 24 h, 用去离子水洗去多余的 H_2SO_4 溶液, 在 100℃ 条件下真空干燥 24 h, 即可得到 H 型膜。

1.4 实验仪器

聚合物红外测试使用 Perkin Elmer Spectrum One B 型光谱仪。利用 ZRY-2P 型热分析仪进行热性能测试, 样品在测试前需在熔炉内 (150℃, 氮气保护) 预热 30 min, 以除去水分, 升温速度为 10 K/min。用在 SETARAM DSC-141 差热分析仪测定聚合物的玻璃化转变温度 (T_g)。透射电子显微镜为日本电子公司生产的 JEOL 2010 型透射电子显微镜。力学性能在日本 INSTRON 1121 型万能力学试

验机上测试, 拉伸速率为 2 mm/min, 气相色谱采用岛津 Shimadzu GC-2010 型气相色谱分析仪。

1.5 聚合物膜的性能测试

1.5.1 吸水率 (WU%) 膜的吸水率通过重量变化来分析。将膜在 100℃ 真空干燥 24 h 后称重得到膜干重 M_d , 然后将膜室温浸泡约 48 h, 迅速拭去表面的水分进行称重得到膜湿重 M_w , 吸水率由下式计算:

$$WU(\%) = (M_w - M_d) / M_d \times 100\% \quad (1)$$

1.5.2 离子交换容量 (IEC) 首先将 H 型膜放入 2 mol/L NaCl 溶液中浸泡 48 h, 用 Na^+ 置换 H^+ , 收集浸泡后的溶液, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定。离子交换容量按下式计算:

$$IEC = (c \times V) / M_d \times 1000 \quad (2)$$

c 为 NaOH 溶液的浓度 (mol/L), *V* 为 NaOH 溶液的体积 (L), M_d 为干膜的质量 (g)

离子交换容量的理论值是根据磺化度的值来计算, 如下式:

$$IEC = 1000D_s/(400 + 80D_s) \tag{3}$$

1.5.3 甲醇渗透系数 甲醇渗透系数的测定是在电解槽中进行的,甲醇含量由气相色谱得到.其中甲醇的渗透系数(DK)根据下面公式计算得到:

$$c_{B(t)} = \frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} c_A (t - t_0) \tag{4}$$

其中 $c_B(t)$ 为 B 槽甲醇浓度(mol/L); A 为膜的面积(cm^2); c_A 为 A 槽甲醇浓度(mol/L); L 为膜的厚度(cm).

1.5.4 膜的质子传导率 膜的阻抗通过电化学综合分析仪(Potentiostat/Galvanostat Model 263A)测定.频率范围为 10 mHz ~ 0.1 MHz,扰动交流电压 ± 5 mV.从交流阻抗谱图与 x 轴在高频端的截距可以读出膜的电阻 R .具体的操作过程参考以前的报道^[1].用下式计算出膜的电导率 σ (S/cm):

$$\sigma = L/RS \tag{5}$$

其中 L 为两电极间的距离 (cm); R 为电阻 (Ω); S 为膜的面积 (cm^2).

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

通过改变 SDCDPS 和 DCDPS 的摩尔比调节聚合物的磺化度,得到 3 种不同磺化度的磺化聚芳醚砜.从表 1 可以看出,所有共聚物都具有较高的比浓黏度,说明聚合物都具有较高的分子量,而且随着反应物中磺化单体含量的增加,聚合物的比浓黏度呈上升的趋势.这可能是由于磺酸钠基团是一强吸电子基团,降低了中间体的电荷密度,提高了中间体的稳定性,有利于亲核取代反应发生.从表 1 中还可以看出,实验所得的磺化度与理论计算值相差不大,这一结果表明磺化度可以通过调整反应物中磺化二氯二苯砜的比例来控制.图 2 为聚芳醚砜(PAES)与磺化聚芳醚砜(SPAES)的红外谱图. SPAES 中 1027 cm^{-1} 和 1095 cm^{-1} 处的吸收峰分别是磺酸钠基团中的非对称和对称伸缩振动峰,而在 PAES 中则不存在这两个伸缩振动峰,而且聚合物在 $1140\text{ cm}^{-1} \sim 1110\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有出现由交联副反应产生的特征吸收峰,说明在磺化聚合物中引入了磺酸基,而且采用磺化单体共聚的方式消除了直接磺化聚合物时发生的降解和交联副反应.

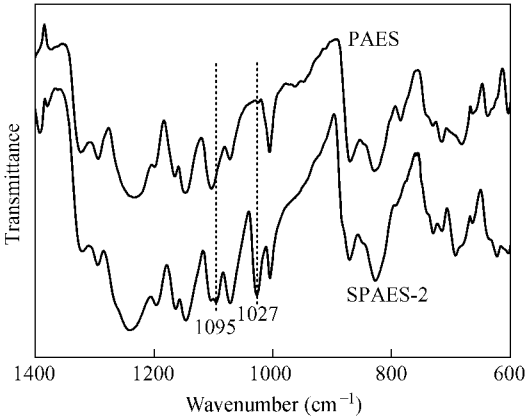


Fig. 2 RT-IR spectra of PAES and SPAES

2.2 热分析

从图 3 中可以看出,SPAES 膜的热分解温度变化趋势是一致的,在 TGA 曲线上出现两步降解.第一步归因于磺酸基团的降解,而且降解温度随着磺化度的提高而略有降低,但都在 260°C 以上.第二步归因于聚合物骨架的降解,而且降解温度都在 400°C 以上.同时从表 2 可以看出,SPAES 膜的 5% 失重温度随着磺酸基团含量的增加而略有降低,但都在 300°C 以上.上述结果表明该系列磺化聚芳醚砜膜具有较好的热稳定性能,能够满足燃料电池对质子交换膜材料的热性能要求.

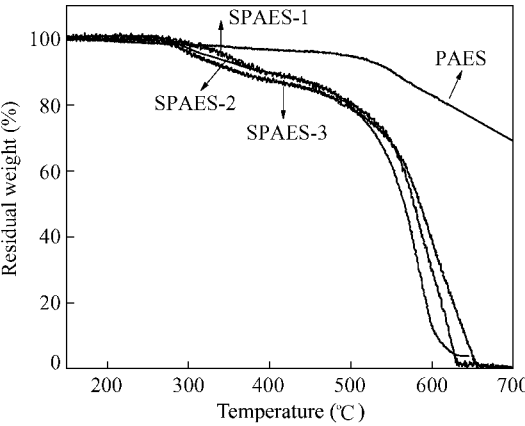


Fig. 3 TGA curves of SPAES membranes in hydrogen form

Table 2 TGA and DSC results of PAES and SPAES

Polymer	PAES	SPAES-1	SPAES-2	SPAES-3
T_g^a ($^\circ\text{C}$)	220	237	262	282
T_5^b ($^\circ\text{C}$)	516	347	323	308

^a Glass transition temperature of sodium form; ^b 5% weight loss temperature of hydrogen form

从表 2 中还可以看出,该系列聚合物的 T_g 随磺化度的提高而升高,这主要由于磺酸钠基团之

间存在的离子效应增加了分子链之间的相互作用力,磺酸钠基团含量越高,分子链间的相互作用力越强.同时,磺酸钠基团体积较大,阻碍分子链间的相对运动,从而导致聚合物的玻璃化转变温度随磺化度的升高而增加,亦可说明该系列共聚物具有较好的热稳定性.

2.3 吸水率、离子交换容量和甲醇渗透性

吸水率对质子交换膜的性能具有重要影响.一方面,膜的吸水率影响其质子传导能力,足够的含水量是保障高质子传导率的必要条件,因为质子交换膜在干态时几乎是绝缘的,只有在含水的条件下质子才能有效的传递,这正是 SPAES 膜的质子传导率随吸水率(或 D_s ,图 4)的增加而增加的原因;另一方面,含水量过高又会因膜的溶胀影响其机械性能.因此,性能良好的质子交换膜应具有适中的吸水率.

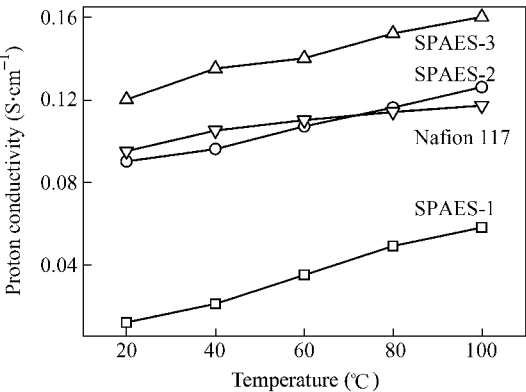


Fig. 4 Proton conductivity of SPAES membranes at different temperature

本研究合成的 SPAES 膜的吸水率随着磺化度的增加而增加(表 3).膜的吸水主要是由于聚合物中磺酸离子基团与水分子之间存在很强的相互作用,克服了聚合物骨架的憎水阻碍,形成了一定的水合分子.随着磺化度的提高,膜中吸水区域增多、增大,磺酸基周围水分子数目增多,聚合物骨架的憎水阻碍被大幅度减弱,聚合物膜吸水率迅速升高.另外,膜的离子交换容量也随着磺化度的增大而增加,且离子交换容量的实验值与理论值基本吻合,表明了利用亲核缩聚反应可以将磺化单体引入聚合物中,而没有发生降解和其它副反应,进而控制了聚合产物的磺化度.本文合成的 SPAES 聚合物中,SPAES-2 膜的吸水率(36%)与离子交换容量(1.53 meq/g)可以与 Nafion 117 膜相媲美,而 SPAES-3 膜的吸水率(87%)与离子交

换容量(2.19 meq/g)明显高于 Nafion 117 膜(38%和 0.92 meq/g).

Table 3 The properties of SPAES membranes

Polymer	IEC ^a	IEC ^b	WU (%)	Methanol diffusion (cm ² /s)
SPAES-1	0.93	0.76	19	2.7 × 10 ⁻⁷
SPAES-2	1.72	1.53	36	8.4 × 10 ⁻⁷
SPAES-3	2.42	2.19	87	4.6 × 10 ⁻⁶
Nafion 117	—	0.91	38	2.1 × 10 ⁻⁶

^aIEC obtained by caculation from D_s ; ^bIEC obtained by titration

Nafion 膜没有在商业上得到进一步应用的重要原因就是由于甲醇渗透系数太高.因此,性能优良的质子交换膜不但要可传递质子还应具有良好的阻醇性能.本研究采用文献[5]的方法对合成的 SPAES 膜的甲醇渗透系数进行测定.表 3 中的测试结果表明,SPAES 膜的甲醇渗透系数随着磺化度的升高而增加,其中 SPAES-1 膜与 SPAES-2 膜的甲醇渗透系数比 Nafion 膜低了一个数量级,但 SPAES-3 膜的甲醇渗透系数比 Nafion 膜略高,这是由于磺化度的提高能够提供更多的传输通道,从而使甲醇的渗透相对容易.

2.4 质子传导率

从应用的角度来看,质子传导率是质子交换膜最重要的性能指标.图 4 为 SPAES 膜在不同温度下的质子传导率.结果表明,由于系统中磺酸基团设计浓度的变化,SPAES 膜的质子传导率随着磺化度的增大而增加,且都表现出了较高的质子传导率(>0.01 S/cm),已经达到了质子交换膜燃料电池的要求,而且与 Nafion 117 膜相似,SPAES 膜的质子传导率也随着温度的升高而增加;且随着温度的升高,其质子传导率与 Nafion 117 膜相比表现出更明显的增加趋势.高磺化度 SPAES-3 膜的质子传导率在所有实验温度条件下均高于 Nafion 117 膜,SPAES-2 膜的质子传导率在 80℃ 和 100℃ 时高于 Nafion 117 膜.上述结果表明,直接合成的 SPAES 膜其质子传导率可以满足燃料电池中质子交换膜材料的要求.

2.5 膜的形态

SPAES 膜的电化学性能与其内在结构密切相关.膜中亲水相和疏水相的分布将决定着膜中质子传输通道的大小和连续性,进而决定膜的性能.许多研究表明,金属离子(例如 Ag^+ , Pb^+)能够与离子基团螯合形成离子簇.本文将 Ag^+ 置换共聚物中的 Na^+ ,然后通过透射电镜照片对其形态进

行分析.在图 5 的透射电镜照片中颜色较深的部分为亲水的银离子簇区域,而颜色较浅的部分为聚合物骨架所形成的憎水区域.从图 5 可以看出,随着磺化度的提高,颜色较深的亲水离子簇的密

度增加.上述实验结果表明,磺化度的提高增加了膜中离子基团的含量,并提供了更多的质子运输通道,从而提高了膜的质子传导率.

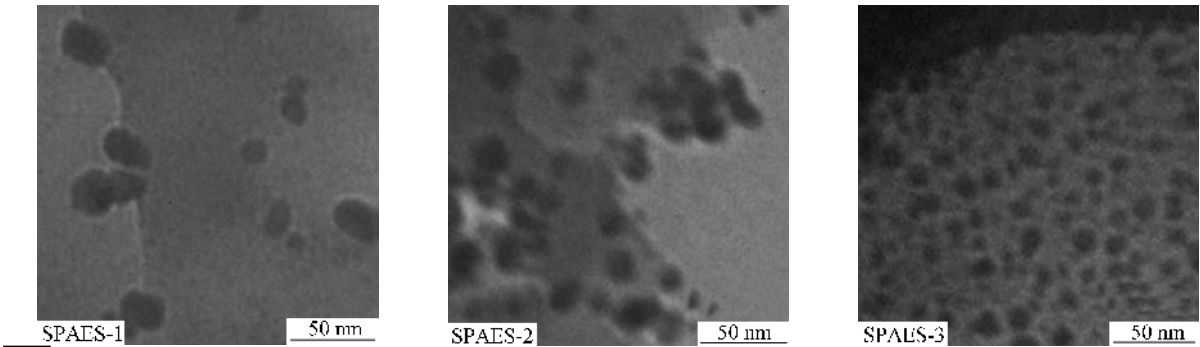


Fig. 5 TEM micrographs of SPAES polymers

2.6 机械性能

膜的机械性能如表 4 所示. SPAES 膜的拉伸强度随着磺化度的增加呈下降的趋势(41.27 ~ 32.58 MPa),其拉伸强度均高于 Nafion 117 膜,可以满足质子交换膜的要求.由于聚合物中苯环的刚性使得 SPAES 膜的断裂伸长率较 Nafion 膜低.而 SPAES 膜的杨氏模量(1.813 ~ 1.123 GPa)均远远高于 Nafion 117 膜(0.259 GPa).根据质子交换膜在燃料电池中的使用环境,高模量的膜在使用过程中有利于密封且不易变形,在动态情况下不易破裂.燃料电池主要用途之一是作为交通工具的动力装置,所以燃料电池中的配件必须具有优良的抗振性能,本文所制备的磺化膜能满足燃料电池对机械性能的使用要求.

Table 4 The mechanical properties of SPAES membranes and Nafion 117 membrane

Polymer	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Maximum elongation (%)
SPAES-1	41.27	1.813	6.444
SPAES-2	38.97	1.728	4.836
SPAES-3	32.58	1.123	3.047
Nafion 117	25.65	0.259	197.7

3 结论

所制备的磺化度为 0.8 的 SPAES 膜具有质子传导率高、甲醇渗透系数低、机械性能良好的特点,既解决了 Nafion 117 膜高温质子传导率低的问题,又解决了甲醇渗透系数高的问题,有望成为直接甲醇燃料电池质子交换膜材料的替代品.

REFERENCES

1 Kreuer K D. Solid State Ionics,1997,97 :1 ~ 15

2 Kreuer K D. J Membr Sci,2001,185 :29 ~ 39

3 Inzelt G, Pineri M, Schultze J W, Vorotyntsev M A. Electrochim Acta,2000,45 :2403 ~ 2421

4 Zhao C J, Li X F, Lin H D, Ke S, Na H. J Appl Polym Sci,2008,108 :671 ~ 680

5 Li X F, Liu C P, Lu H, Zhao C J, Wang Z, Xing W, Na H. J Membr Sci,2005,255 :149 ~ 155

6 Li J H, Yu H Y. J Polym Sci,2007,45 :2273 ~ 2286

7 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

8 Wang Z, Li X F, Zhao C J, Hong Z N, Na H. J Appl Polym Sci,2007,104 :1443 ~ 1450

9 Ni Hongzhe(倪宏哲), Wang Zhe(王哲), Zhu Mingli(褚明利), Zhang Mingyao(张明耀), Na Hui(那辉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (9) :868 ~ 874

10 Pan Haiyan(潘海燕), Liang Yongfang(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

11 Wang F, Hickner M, Kim Y S, Zawodzinski T A, McGrath J E. J Membr Sci,2002,197 :231 ~ 242

12 Wang F, Hickner M, Ji Q, Harrison W, Mechem J, Zawodzinski T A, McGrath J E. Macromol Symp,2001,175 :387 ~ 395

13 Sumner M J, Harrison W L, Weyers R M, Kim Y S, McGrath J E, Riffle J S, Brink A, Brink M H. J Membr Sci, 2004, 239: 199 ~ 211

DIRECT SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SULFONATED POLY(ARYLENE ETHER SULFONE) COPOLYMERS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANES IN FUELCELLS

ZHANG Ni, LIU Huiling, LI Junjing, XIA Zhi, WANG Xiangyu

(State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Department of Environmental Science and Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract A series of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES) copolymers with different degree of sulfonation (D_s) were synthesized by aromatic nucleophilic polycondensation of 3,3'-disulfonate-4,4'-dichlorodiphenylsulfone (SDCDPS), 4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DCDPS) and 4,4'-biphenol (BP). Synthesized sulfonated copolymers were characterized by FT-IR, TGA and DSC. Moreover, the microstructure of membranes was investigated by TEM, and the relationship between structure and performance was established. The influence of different D_s on the properties of SPAES membranes was studied, and it showed that the increase of sulfonated groups in the polymers led to the increase of water uptake, ion exchange capacity (IEC), methanol diffusion coefficient and proton conductivity of the membranes. Physical and electrochemical performances of all membranes were studied thoroughly. The results showed that the proton conductivity of SPAES-2 membrane was 0.116 S/cm at 80°C and 0.126 S/cm at 100°C, which were higher than those of Nafion 117 membrane (0.114 S/cm and 0.117 S/cm). However, the methanol diffusion coefficient of SPAES-2 membrane only reached $8.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and was much lower than that of Nafion 117 membrane ($2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). The new synthesized membranes displayed good potential in application as proton exchange membranes (PEM) in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and direct methanol fuel cells (DMFC).

Keywords PEM, Fuel cell, SPAES, Proton conductivity, Methanol diffusion coefficient