

# 基于含氟聚苯并咪唑/磺化壳聚糖复合质子交换膜的制备与表征

李杏杏<sup>1</sup>, 祝缓缓<sup>1</sup>, 袁文森<sup>1</sup>, 储富强<sup>1,2</sup>, 袁宁<sup>1,2</sup>, 丁建宁<sup>1,2</sup>, 林本才<sup>1,2\*</sup>

(1.常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164;

2.江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213164)

**摘要:**通过磺化反应在壳聚糖(CS)上引入磺酸基团制得具备良好质子传导能力的磺化壳聚糖(SPCS)。以含氟聚苯并咪唑(FPBI)为基体材料,通过掺杂磺化壳聚糖制备得到FPBI-SPCS复合质子交换膜。研究了SPCS的质量分数对复合膜的机械性能、热稳定性、吸水率、溶胀度、质子电导率等性能影响。结果表明,复合膜的质子电导率随着SPCS质量分数的增加而增加,但是吸水率、溶胀度却随着SPCS质量分数的增加而下降,复合膜依然能够保持良好的机械性能和热稳定性。FPBI-SPCS复合膜在80℃下最高电导率达18.52 mS/cm,有望在质子交换膜燃料电池中得到应用。

**关键词:**燃料电池;质子交换膜;磺化壳聚糖;聚苯并咪唑

中图分类号:O633.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0096-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.022

## Preparation and characterization of composite proton exchange membranes based on fluorinated polybenzimidazole/sulfonated chitosan

LI Xing-xing<sup>1</sup>, ZHU Huan-huan<sup>1</sup>, YUAN Wen-sen<sup>1</sup>, CHU Fu-qiang<sup>1,2</sup>, YUAN Ning-yi<sup>1,2</sup>,  
DING Jian-ning<sup>1,2</sup>, LIN Ben-cai<sup>1,2\*</sup>

(1.School of Materials Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Sulfonated chitosan (SPCS) with excellent proton conductivity is made through adding sulfonic group onto chitosan (CS) by sulfonation reaction. Fluorinated polybenzimidazole-sulfonate chitosan (FPBI-SPCS) composite proton exchange membranes are obtained by doping SPCS into FPBI matrix materials. The effects of SPCS content on the properties of composite proton exchange membranes, such as mechanical properties, thermal stability, water absorbency, swelling degree and proton conductivity are well studied. It is found when SPCS content increases, the proton conductivity increases, the mechanical properties and thermal stability remain well but both water absorbency and swelling degree drop. The highest conductivity of FPBI-SPCS composite proton exchange membrane reaches 18.52 mS·cm<sup>-1</sup> at 80℃, which is expected to be used in proton exchange membrane fuel cells.

**Key words:** fuel cell; proton exchange membrane; sulfonated chitosan; polybenzimidazole

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)是一种能将燃料中的化学能转化为电能的能量转换装置,由于其高效率 and 零污染等优点,近年来受到广泛关注。质子交换膜(PEM)是PEMFCs的关键组件,目前PEMFCs中常用到的PEM是美国杜邦公司的Nafion膜,Nafion膜价格昂贵,且超过80℃时电导率急剧降低,这些缺点限制了PEMFCs更广泛的应用。因此,开发新型PEM成为PEMFCs领域的研究重点<sup>[1-4]</sup>。聚苯并咪唑(PBI)、聚酰亚胺(PI)、聚醚醚酮(PEEK)等芳香族聚合物由于具有容易成膜、机械性能高、热稳定性好等优点,已成为制备质子交换膜

的热门材料<sup>[5-7]</sup>。其中,PBI具有高的化学稳定性和热力学稳定性,在400℃时仍具有优异的力学性能、阻燃性、介电常数、耐强酸、耐强碱等性质<sup>[8-10]</sup>,被广泛用于工程塑料。PBI本身质子传导性能较弱,并不适合单独用来制备质子交换膜材料,通常需向PBI基体中添加质子导体来提高PBI的质子传导率。最常见的是PBI/磷酸复合质子交换膜具有较高的电导率,然而小分子水溶性的磷酸很容易从PBI复合膜中渗漏出来降低膜的电导率。磷酸的渗漏限制了PBI/磷酸复合膜更广泛的应用。壳聚糖(Chitosan,CS)是甲壳素脱N-乙酰化后的衍生物,

收稿日期:2018-01-15;修回日期:2018-07-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21476031,51303017);江苏省自然科学基金(BK20151187)

作者简介:李杏杏(1992-),女,硕士研究生,主要从事功能膜材料的研究,m18351217330@163.com;林本才(1984-),男,博士,副教授,主要从事功能高分子材料、聚合物电解质膜等方面的研究工作,通讯联系人,linbencai@cczu.edu.cn。

是一种天然丰富的多糖,广泛存在于螃蟹或虾贝壳等甲壳类动物或昆虫体内。在常态下的质子电导率很低,壳聚糖要想应用于质子交换膜中,必须通过自身改性或交联的方法来实现。通过磺化反应在聚合物主链上引入磺酸基团是一种有效提高聚合物质子传导能力的方法<sup>[11-13]</sup>。

笔者分别制备了含氟的聚苯并咪唑(FPBI)和磺化壳聚糖(SPCS)。然后通过溶液浇铸法制备了FPBI-SPCS复合膜。并且对FPBI-SPCS复合膜的结构进行了表征,探讨了不同SPCS质量分数对复合膜的电导率、溶胀度、吸水率、热稳定性、力学性能及微观结构的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

壳聚糖、1,3-丙烷磺内酯,上海麦克林有限公司生产;氢氧化钠、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂公司生产;冰醋酸,上海申博化工有限公司生产;3,3'-二氨基联苯二胺(DAB),阿拉丁试剂有限公司生产;多聚磷酸(PPA)、二甲基亚砜(DMSO),上海凌峰化学试剂公司生产;2,2'-双(4-羧基苯基)六氟丙烷,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司生产。

### 1.2 含氟聚苯并咪唑(FPBI)的制备

含氟聚苯并咪唑(FPBI)的制备<sup>[14]</sup>:称取27.00 g PPA,加到装有温度计、冷凝管及恒温磁力搅拌器的三口烧瓶中,在90℃下氮气保护搅拌去除气泡,继续搅拌至固体完全溶解且无气泡,呈现无色透明液体。加入1.20 g DAB(0.01 mol),90℃氮气保护下搅拌30 min,固体完全溶解。继续加入1.30 g 2,2'-双(4-羧基苯基)六氟丙烷(0.01 mol)到三口瓶中,搅拌至固体溶解形成均匀的溶液,继续通氮气50 min,在90℃下反应3 h,在100、120℃和140℃下分别反应12、12 h和6 h。将反应混合液倒入去离子水中,析出丝状聚合物,用去离子水反复洗涤,直至pH呈中性。最后干燥得到产物FPBI,含氟聚苯并咪唑的反应过程如图1所示。

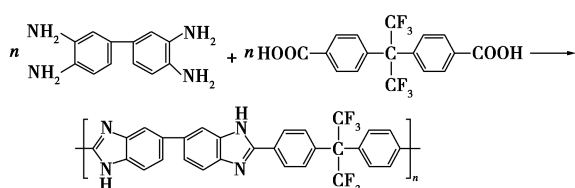


图1 含氟聚苯并咪唑反应过程示意图

### 1.3 磺化壳聚糖(SPCS)的制备<sup>[15]</sup>

取100 mL体积分数为2%的乙酸溶液,称取1.00 g CS加到乙酸溶液中溶解制得CS溶液。将CS溶液加入到装有温度计、冷凝管及恒温磁力搅拌器的三口烧瓶中,60℃下加入2 mL的1,3-丙烷磺内酯后反应24 h,得到黄色混合液。将混合液旋蒸浓缩至2~3 mL,加入过量无水乙醇使SPCS沉淀析出,离心、抽滤,再放入60℃的烘箱中干燥,得到产物SPCS。

该反应本质上是壳聚糖的烷基化反应,反应原理如图2所示。1,3-丙烷磺内酯开环后,优先与壳聚糖分子上的一NH<sub>2</sub>反应,最终,磺酸基团被接到了-NH上,使壳聚糖接枝上了磺酸基团。

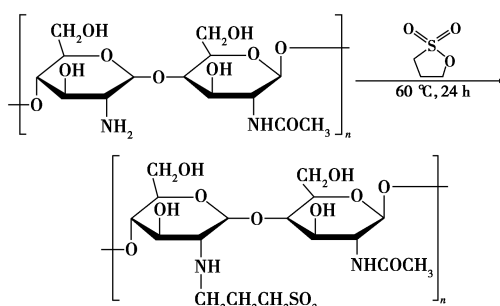


图2 壳聚糖的烷基化反应

### 1.4 FPBI-SPCS复合膜的制备

将FPBI溶解于DMSO中,配成一定浓度的溶液。均分成4份,分别将0、10%、20%、30%的SPCS加入到4个小槽内,采用超声分散技术使FPBI与SPCS混合分散均匀且颗粒完全溶解。在无尘操作间采用流延法将4种溶液涂敷在无尘玻璃板上,60℃真空干燥24 h后,于80℃下烘干5 h,得到干膜的FPBI-SPCS-X,其中X是SPCS质量占膜总质量的质量分数。

### 1.5 复合膜的表征方法

利用Bruker DMX 500 spectrometer核磁共振仪(<sup>1</sup>H-NMR)表征SPCS的结构。利用使用Nicolet Avatar 370傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定复合膜的结构,范围为4 000~400 cm<sup>-1</sup>。利用Nanosem 430扫描电子显微镜(SEM)观察复合膜的形态。利用Netzsch 209 F3热重(TG)分析仪分析样品从室温加到800℃时复合膜的热性能。在室温下利用Instron机械测试仪(Instron 3365)测定膜的机械性能,以5 mm/min的拉伸速率,取3次实验的平均值。

利用膜泡水前后尺寸与质量的差异,计算膜的

吸水率和溶胀度。电导率的测试是用电化学工作站 (CHI604), 交流阻抗法测量膜的电阻值, 样品在测试前需泡水 24 h, 测试温度为 30~80℃。

膜的吸水率 ( $WU$ )、溶胀度 ( $SR$ )、电导率 ( $\sigma$ ) 计算式分别为:

$$WU = [(W_w - W_d) / W_d] \times 100\%$$

式中:  $W_w$  为复合膜湿膜质量;  $W_d$  为复合膜干膜质量。

$$SR = [(L_w - L_d) / L_d] \times 100\%$$

式中:  $L_w$  为复合膜的湿膜尺寸;  $L_d$  为复合膜的干膜尺寸。

$$\sigma = L / RA$$

式中:  $\sigma$  为复合膜的质子电导率, mS/cm;  $L$  为两电极之间的距离, cm;  $A$  为膜厚与膜宽的乘积, cm<sup>2</sup>,  $R$  为膜电阻,  $\Omega$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 核磁表征与红外谱图分析

CS 与 SPCS 的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 3 443 cm<sup>-1</sup> 左右是 O—H 键伸缩振动吸收峰, CS 在 1 658 cm<sup>-1</sup> 和 1 593 cm<sup>-1</sup> 处出现壳聚糖典型的酰胺谱带, 1 074 cm<sup>-1</sup> 和 1 024 cm<sup>-1</sup> 为壳聚糖中 C—O 的伸缩振动。在 SPCS 的红外光谱图上, 1 600 cm<sup>-1</sup> 左右处出现的吸收峰是 N—H 的弯曲振动峰, 而在 CS 的红外光谱图上不存在此吸收峰, 说明壳聚糖结构中—NH<sub>2</sub> 上的一个 H<sup>+</sup> 被取代, 变成了—NH; 在 1 317、1 154 cm<sup>-1</sup> 左右为 S=O 的非对称及对称振动吸收峰; 1 033 cm<sup>-1</sup> 处出现 O=S=O 的对称振动吸收峰, 证明磺酸基团的存在, 说明成功制备了磺化壳聚糖。

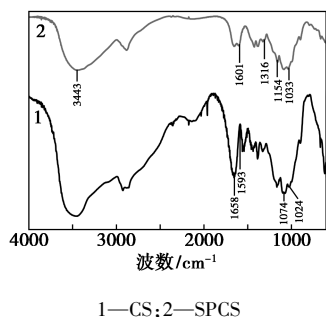


图 3 CS 与 SPCS 的红外光谱图

### 2.2 FPBI-SPCS 复合膜微观形貌

SPCS 质量分数分别为 10%、20% 及 30% 的 FPBI-SPCS 复合膜表面及横截面的 SEM 图如图 4 所示。由图 4 可以看出, 经过 FPBI 和 SPCS 共混处理后, 复合膜的表面致密, 没有裂缝、孔洞等缺陷, 无

论是复合膜的表面还是截面没有出现两相分离的现象, 也没有聚合物电解质团聚的现象发生, 说明 FPBI 和 SPCS 混合均匀。

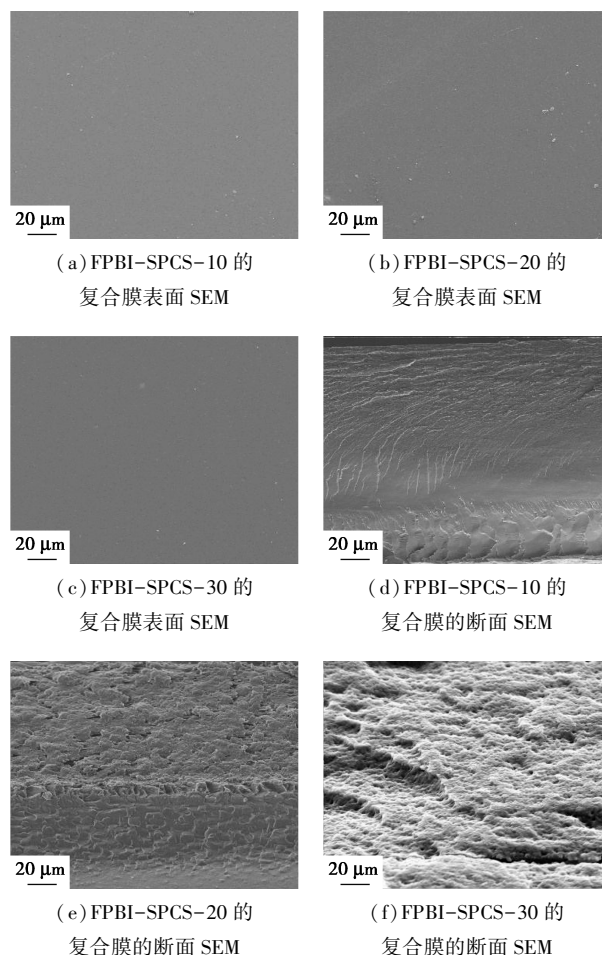


图 4 复合膜表面及断面 SEM

### 2.3 吸水率测定

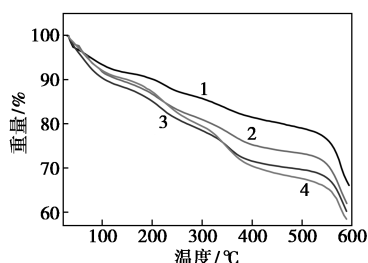
SPCS 质量分数分别为 0、10%、20% 及 30% 的 FPBI-SPCS 复合膜的吸水率和溶胀度如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 随着复合膜中 SPCS 质量分数的增大, 膜的吸水能力不但没有提升, 反而出现下降, 从 18.9% 逐步下降到 13.4%; 同时溶胀度也从 5.6% 降到 3.7%。这是因为 SPCS 与聚合物之间存在交联作用, 限制了膜的溶胀, 使吸水率下降。也是因为 SPCS 的磺酸基团与 FPBI 的碱性基团之间的相互作用以及单体聚合产生的半互穿网络缠结作用, 使膜的结构更加紧凑, 限制了 SPCS 中离子簇的运动, 阻止了部分磺酸基团吸收水分<sup>[16]</sup>。

表 1 纯 FPBI 与 FPBI-SPCS 复合膜的吸水率及膜溶胀度

膜	FPBI	FPBI-SPCS-10	FPBI-SPCS-20	FPBI-SPCS-30
吸水率/%	18.9	16.7	15.4	13.4
溶胀度/%	5.6	4.5	4.2	3.7

## 2.4 热重分析

在氮气保护下,加热速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的条件下,纯 FPBI 及 FPBI-SPCS 复合膜的热重分析图如图 5 所示。由图 5 可以看出,所有样品在  $200^{\circ}\text{C}$  之前有质量损失,这是由于膜中的水分被蒸发所致; $200^{\circ}\text{C}$  以后,聚合物侧链开始缓慢分解,出现第 2 个失重台阶; $550^{\circ}\text{C}$  以后聚合物主链开始分解,出现第 3 个失重阶段。并且随着 SPCS 质量分数的增加,第 2 个失重台阶质量损失越来越大,说明引入磺酸基团后,复合膜热稳定性开始呈下降趋势。但是复合膜的分解温度依然超过  $200^{\circ}\text{C}$ ,表明这种复合膜仍具有良好的热稳定性,因为 PEMFCs 的运行温度一般不会超过  $120^{\circ}\text{C}$ ,所以,复合膜热稳定性依然满足 PEMFCs 的使用要求。



1—FPBI;2—FPBI-SPCS-10;3—FPBI-SPCS-20;  
4—FPBI-SPCS-30

图 5 FPBI 和不同掺杂质量分数的 FPBI-SPCS 复合膜的热重分析曲线

## 2.5 机械性能

纯 FPBI 膜及掺杂不同 SPCS 质量分数的 FPBI-SPCS 复合膜在  $25^{\circ}\text{C}$  时的拉伸强度、拉伸模量及断裂伸长率如表 2 所示。

表 2 纯 FPBI 和 FPBI-SPCS 复合膜的  
拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率

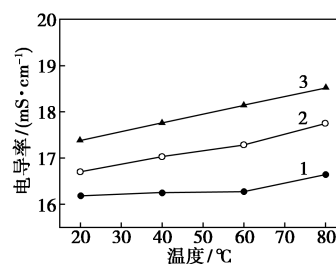
膜	拉伸强度/MPa	拉伸模量/MPa	断裂伸长率/%
FPBI	21.28	549.43	29.08
FPBI-SPCS-10	24.49	605.58	24.39
FPBI-SPCS-20	29.44	753.26	22.93
FPBI-SPCS-30	35.15	972.58	21.08

由表 2 可以看出,FPBI-SPCS 复合膜的拉伸强度随着 SPCS 质量分数的增加而增大,这是由于酸性基团和碱性基团之间的相互作用形成物理交联以及半互穿聚合物网络结构的双重作用,使膜内部结构变得更加紧密,膜对外力的承载能力也就相应提高。随着 SPCS 质量分数的增加,SPCS 和 FPBI 之间的网络缠结不断加剧,高分子链之间变得越来越紧密,使得复合膜的拉伸屈服应力随之增大。当

SPCS 质量分数为 30% 时,复合膜的拉伸强度达到最大  $35.15\text{ MPa}$ ,比纯的 FPBI 膜提高了  $65.18\%$ ,但断裂伸长率降低到  $21.08\%$ 。

## 2.6 电导率

不同质量分数 FPBI-SPCS 复合膜在不同温度下的电导率如图 6 所示。从图 6 中可以看出,FPBI-SPCS 复合膜的质子电导率随着 SPCS 质量分数的增加而增大。这是因为 SPCS 质量分数的增加,使得复合膜内部的磺酸基团增多,磺酸基团形成的离子簇结构使质子传输通道增多,有利于质子在膜内部传递,有利于提高膜的电导率。另外所有样品的电导率也随着温度的升高而增加,这是由于质子在高温时传递速率变快所致。



1—FPBI-SPCS-10;2—FPBI-SPCS-20;3—FPBI-SPCS-30

图 6 不同质量分数的 FPBI-SPCS 复合膜的电导率曲线

## 3 结论

分别合成了 SPCS 和 FPBI,并通过溶液浇铸法制备了 FPBI-SPCS 复合质子交换膜,研究了不同 SPCS 质量分数对 FPBI-SPCS 复合膜的性能影响。结果表明,复合膜的质子电导率随着 SPCS 质量分数的增加而增大,复合膜内部的物理交联作用使复合膜变得致密,导致其吸水率下降,复合膜的机械强度也随 SPCS 质量分数的增多而增大,但所有膜均有良好的热稳定性。SPCS 质量分数为 30% 的复合膜在  $80^{\circ}\text{C}$  下最高电导率达到  $18.52\text{ mS}/\text{cm}$ ,具有良好的综合性能,有望应用于 PEMFCs 中。

## 参考文献

- [1] 王洪建,许世森,程健,等.质子交换膜燃料电池膜电极性能特性研究[J].现代化工,2017,(1):140-143.
- [2] Liu L,Chen W,Li Y.An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis[J].Journal of Membrane Science,2016,504:1-9.
- [3] Xing B, Savadogo O. Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI) [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2 (10):697-702.

(下转第 101 页)

耐药性,从而可以通过人类的日常生活传播到人体自身<sup>[8]</sup>。因此,抗生素的末端处理势在必行。

据统计,2013年我国抗生素总使用量为16.2万t左右<sup>[9]</sup>。青霉素作为抗生素的一大类,其污染主要来自发酵残余营养物<sup>[10]</sup>。因其难降解性和难生化性,通常都采用物化法、生物法来处理<sup>[11-14]</sup>。又因物化工艺极易产生污染物遗留,以及抗生素自身的生物毒性,寻找新型处理工艺是大势所趋。铁炭微电解法以其适用范围广、成本低等优势,目前广泛用于高色度、高浓度有机废水及重金属废水的处理。铁炭填料的原材料大多选取铁屑和焦炭等价格低廉的物质,起到变废为宝的环保效果。王妍等<sup>[15]</sup>采用“铁炭微电解—混凝”法预处理制药废水,COD去除率接近80%,同时色度去除率达到85%。孙聪俐等<sup>[16]</sup>运用铁炭微电解法预处理印染废水,在pH=4,铁炭质量比为1:1,铁屑投加量为12g/L的条件下反应1h,废水的可生化性提高了300%。任拥政等<sup>[17]</sup>用铁炭微电解法对造纸废水进行脱色处理,反应30~40min后,色度的去除率达到94.2%。

为考察铁炭微电解法对青霉素类废水的处理效果,选取3种典型的青霉素类抗生素为研究对象(阿莫西林(AMX)、氨苄青霉素(AMP)和青霉素G钠(PG)),分别考察反应时间、初始pH、曝气条件、铁炭质量比等因素对其去除效果的影响;并通过设置对照实验,探究降解过程中存在的各种

反应。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验试剂

3种典型青霉素类抗生素的性质如表1所示;盐酸(HCl,分析纯,质量分数为36%~38%)、氢氧化钠(NaOH,分析纯,质量分数为96%)、还原铁粉(分析纯,质量分数为98%)、活性炭粉(分析纯,质量分数为98%)、乙二胺四乙酸(EDTA,分析纯,质量分数为99.5%)和磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,色谱级,质量分数为99.5%),上海国药集团化学试剂有限公司生产;甲醇(CH<sub>3</sub>OH,色谱级,质量分数为95%),Sigma-Aldrich公司生产。

表1 3种典型青霉素类抗生素的性质

名称	英文缩写	结构式	分子式	分子量
阿莫西林	AMX		C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	365.4
氨苄青霉素	AMP		C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	349.4
青霉素G钠	PG		C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> SNa	356.37

(上接第99页)

- [4] Yan Q, Toghiani H, Causey H. Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 492-502.
- [5] 荣倩, 顾爽, 贺高红, 等. SPEEK/P4VP 酸碱复合质子交换膜的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, (8): 126-129.
- [6] Fontanovana E, Brunetti A, Trotta F, et al. Stabilization of sulfonated aromatic polymer (SAP) membranes based on SPEEK-WC for PEMFCs[J]. *Fuel Cells*, 2013, 13(1): 86-97.
- [7] 魏英聪. 纳米晶纤维素/磺化聚合物复合质子交换膜的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2017.
- [8] Peron J, Ruiz E, Jones D J, et al. Solution sulfonation of a novel polybenzimidazole: A proton electrolyte for fuel cell application[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 314(1-2): 247-256.
- [9] Li Q, Jensen J O, Savinell R F, et al. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5): 449-477.

- [10] 唐艳芳, 王彪, 陆仙娟, 等. PBI及衍生物的合成及其溶解性能研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(6): 21-24.
- [11] 李静娟. MOFs/壳聚糖复合质子交换膜的制备及质子传输性能的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [12] Mukoma P, Jooste B R, Vosloo H C M. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136(1): 16-23.
- [13] Ramirez-Perez J. Preparation of chitosan membrane for proton exchange membrane application[J]. *Research Journal of Seed Science*, 2016, 5(11): 1-7.
- [14] 吴兴杰, 马列, 高长有. 磺化壳聚糖的制备及其对生长因子活性的保护作用[J]. *高分子学报*, 2012, (4): 418-426.
- [15] Sun Z, Shi C, Wang X, et al. Synthesis, characterization, and antimicrobial activities of sulfonated chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 155: 321-328.
- [16] 薛艳红, 傅荣强, 徐铜文. 磺化聚醚醚酮与壳聚糖共混制备直接甲醇燃料电池用质子交换膜[J]. *高分子学报*, 2010, (3): 285-291. ■