

燃料电池交联型聚砜阴离子交换膜的性能研究

乔宗文^{1*}, 陈涛²

(1. 陕西国防工业职业技术学院化工学院, 陕西 西安 710300;
2. 中北大学化学工程与技术学院, 山西 太原 030051)

摘要:以聚砜为基础材料,基于后磺化法构筑一种具有较长侧链的交联型聚砜阴离子交换膜,并通过 FT-IR 对其结构进行表征,研究了阴离子交换膜的吸水率、质子传导率和尺寸稳定性等性能与温度之间的变化关系。结果表明,由于亲水季铵基距离主链较远,强化了阴离子交换膜的相分离结构,同时形成一种三维网状结构,使得所制备的聚砜阴离子交换膜在高质子传导率下仍能保持很好的尺寸稳定性和耐碱性,其中 IEC 为 1.56 mmol/g 的 CPS-HN-3 膜在室温和 85℃ 的吸水率达到了 39.6% 和 61.6%,高于商业化 Nafion115 和 Nafion117 膜,但是吸水溶胀性仅为 5.1% 和 11.7%,氢氧根离子传导率达到了 38 mS/cm 和 89 mS/cm,该膜在强碱中浸泡 600 h 的传导率保留量达到了 83.9%。

关键词:聚砜;季铵化;交联结构;尺寸稳定性;耐碱性

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.033

Study on properties of crosslinked polysulfone anion exchange membrane for fuel cells

QIAO Zong-wen^{1*}, CHEN Tao²

(1.School of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China;

2.School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract:A crosslinked polysulfone (PSF) anion exchange membrane (AEM) with long side chain is constructed based on post-sulfonation method with PSF as substrate material. The structure of AEM is characterized by FT-IR. The relationship between water absorption, proton conductivity and dimensional stability of AEM respectively and temperature is deeply studied. It is found through experiment results that the phase separation structure of AEM is strengthened by locating the hydrophilic quaternary ammonium group far away from main chain. In addition, a three-dimensional network structure enables the prepared polysulfone AEM to maintain good dimensional stability and alkali resistance at high proton conductivity. The water absorption rates of CPS-HN-3 AEM with an IEC of 1.56 mmol·g⁻¹ at room temperature and 85℃ are 39.6% and 61.6%, respectively, which are higher than those of commercial Nafion115 and Nafion117 membranes. But the swelling ratio of CPS-HN-3 AEM are only 5.1% and 11.7%, respectively at room temperature and 85℃, and the hydroxide ions conductivity reaches 38 mS·cm⁻¹ and 89 mS·cm⁻¹. The conductivity of CPS-HN-3 AEM retains 83.9% after it has been soaked in strong alkali for 600 h.

Key words: polysulfone; quaternization; crosslinking structure; dimensional stability; alkali resistance

燃料电池是一种绿色、高效的能量转化装置,能高效地将燃料气的化学能转化为电能而不产生废弃物,是一种真正意义上的零污染能源^[1-2]。20世纪50年代,最早实用化的阴离子交换膜燃料电池已经被用于双子星和阿波罗飞船上的供能装置,在燃料电池领域具有不可替代的优势^[3],其具有可使用非铂金属作为催化剂、电极反应速度快和一氧化碳耐受性强等优点^[4]。作为其重要部件,燃料电池性能的好坏很大程度上取决于阴离子交换膜的性能指

标^[5-6]。高性能阴离子交换膜的研发面临氢氧根离子传导率和尺寸稳定性、耐碱性难以平衡的突出难题^[7],为了使阴离子交换膜具备很好的氢氧根离子传导能力,需在阴离子交换膜膜材分子结构上键合较多的离子传导基团,但是离子传导基团过多导致阴离子交换膜的稳定性和耐碱性大幅降低^[8]。近年来,通过分子结构设计制备超支化结构^[9]、有机-无机杂化结构^[10]、嵌段型结构^[11]阴离子交换膜,但依然无法彻底解决传导率与尺寸稳定性、耐碱性之

收稿日期:2021-08-10;修回日期:2022-05-04

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划(2019JQ-927);陕西省教育厅专项研究计划(18JK0069);陕西国防工业职业技术学院校本项目(Gfy21-01)

作者简介:乔宗文(1987-),男,博士,副教授,研究方向为功能高分子的合成与性能研究,通讯联系人,qiaozongwen@126.com。

间的不平衡问题^[12]。

芳香类高分子聚合物是高性能的功能高分子材料,成本低廉、耐热耐候性强、耐酸碱腐蚀性和可塑性强,常被作为高性能阴离子交换膜膜材使用^[13]。对聚合物分子结构进行定向修饰,在侧链键合较多的季铵基传导离子,由于季铵基远离聚合物主链,形成明显的微相分离结构,降低亲水区域对高分子聚合物主链的影响^[14],同时,通过交联反应形成一种三维网状结构,使得所制备的阴离子膜在高氢氧根离子传导下仍能保持很好的稳定性和耐碱性能,解决了离子传导率和稳定性、耐碱性之间难以平衡的难题,具有重要的应用价值^[15]。Wang 等^[16]制备了侧链型阴离子交换膜,通过小角度 X 射线衍射证明该阴离子交换膜形成明显的微相分离结构,与主链型膜材相比,侧链结构提升了阴离子交换膜氢氧根离子传导率、耐碱性和尺寸稳定性。Zhang 等^[17]制备一种长侧链交联型阴离子交换膜,该阴离子交换膜具有明显的相分离结构,提高了阴离子交换膜的离子传导率,同时增强了其尺寸稳定性和耐碱性,在 60℃ 的氢氧化钠溶液中处理 250 h 后,离子传导率保留率高于 90%。Yang 等^[18]通过 TEM 和 SAXS 实验比较了交联型和非交联型聚芳醚酮阴离子交换膜性能,交联后的膜材能够形成交联网状结构,吸水率降低,尺寸稳定性和耐碱性有了大幅度提高。

笔者以双酚 A 型聚砜为基础材料,通过分子设计构筑一种具有较长柔性侧链的交联型聚季铵化聚砜,通过注膜法制备一种交联型聚砜阴离子交换膜,由于亲水基团远离聚合物主链,同时具有一种三维网状结构,能够有效阻止自由基进入膜内部进行腐蚀,抑制了膜的吸水溶胀,提高了膜材力学性能,增强了阴离子交换膜在高离子传导率下的尺寸稳定性和耐碱性能。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料与仪器如表 1 所示。

表 1 实验材料与仪器

名称	型号	生产厂家
聚砜	P-1700	宁波德琦特种塑料有限公司
二甲亚砜	分析纯	北京化学试剂厂
三氯甲烷	分析纯	天津博迪化工股份有限公司
氯戊酰氯	工业纯	湖北万得化工有限公司
3-N,N 二甲氨基丙醇	工业纯	河南天孚化工有限公司

4,4'-二苯基甲烷二异 工业纯 山东陌仟化工有限公司
氰酸酯

傅里叶红外光谱仪 1700 型 美国 Perkin-Elmer 公司

电化学工作站 辰华 CHH660 上海辰华仪器公司

1.2 实验方案

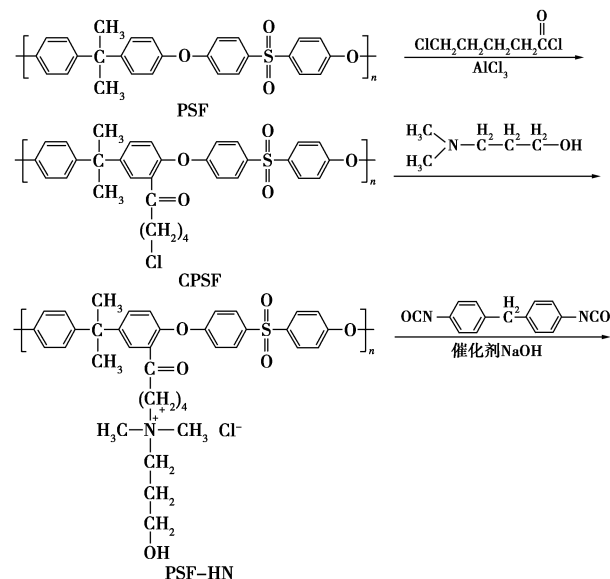
1.2.1 改性聚砜 BPSF 的制备

将 1.00 g 聚砜 (PSF) 溶解于三氯甲烷中形成均相溶液,待溶解后滴加 2.37 g 的氯戊酰氯和 0.45 g 的 AlCl₃ 催化剂的混合物,加热至 50℃ 反应 40 h,后加入 2 mol/L 的稀盐酸,用异丙醇沉淀出目标物,目标物用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤,干燥后得到氯代酰基化聚砜 (CPSF)。

将 1.00 g 干燥的氯代酰基化聚砜 (CPSF) 溶解在 DMSO 中,之后加入 0.83 g 的 3-N,N 二甲氨基丙醇,在室温下反应 24 h,反应结束后加入异丙醇沉淀剂进行沉淀,经过离心分离、洗涤和干燥,得到具有长柔性侧链的改性聚砜 BPSF。

1.2.2 聚砜阴离子交换膜 CPSF-HN 的制备与表征

称取干燥的 1.00 g 的 BPSF 溶解在 DMSO 中形成均相溶液,通入氮气 30 min 后,加入 0.70 g 的 4,4'-二甲苯二异氰酸酯和 0.02 g 的二月桂酸二丁基锡的混合液,混合均匀后倒入表面皿中,并置于 70℃ 真空干燥箱中干燥 20 h,待溶剂挥发后用蒸馏水脱模,将薄膜用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤 3 次,真空干燥后,得到交联型聚砜膜材 (CPSF-CN)。将 CPSF-CN 置于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中浸渍 24 h,得到长侧链交联型聚砜阴离子交换膜 CPSF-HN, CPSF-HN 的制备路线如图 1 所示。



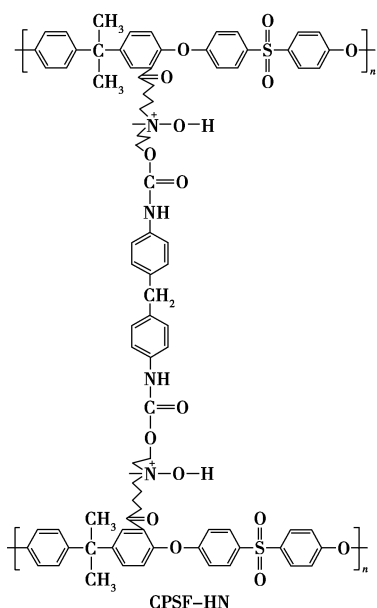


图1 改性聚合物的化学制备路线

通过红外特征吸收峰的变化来表征 CPSF、BPSF 和 CPS-HN 的结构。季铵基团的键合量通过阴离子交换膜的离子交换容量进行衡量。

1.3 性能测试

1.3.1 离子交换容量的测试

通过返滴定法测试阴离子交换膜(质量为 m)的离子交换容量 (IEC), 将 CPSF-HN 膜放在 0.01 mol/L 体积为 V_1 的稀盐酸中浸泡 36 h, 结束后以酚酞为指示剂, 用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液滴定混合液, 消耗的体积为 V_2 , IEC 计算式为:

$$IEC = (C_1 V_1 - C_2 V_2) / m \quad (1)$$

1.3.2 WU 和 SR 的测定

制备质量和边长一定的干燥 PEM 样品, 放入水中充分吸水膨大, 取出用吸水纸吸干表面水分, 测量质量和边长变化量来衡量吸水率 (WU) 和溶胀率 (SW), 其计算式分别为:

$$WU(\%) = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\% \quad (2)$$

$$SW(\%) = [(L_2 - L_1) / L_1] \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_1 和 m_2 分别为干膜和湿膜的质量, g; L_1 和 L_2 分别为干膜和湿膜的边长, m。

1.3.3 PC 的测定

在 100% 湿度下测试薄膜样品的电阻, 计算出离子传导率 (PC):

$$PC(S \cdot cm^{-1}) = L / (R \times A) \quad (4)$$

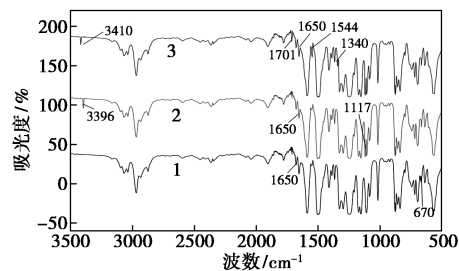
式中: A 、 L 和 R 分别是 PEM 样品的面积 (cm^2)、边长 (cm) 和电阻 (Ω)。

2 结果与讨论

2.1 功能聚合物的结构表征

CPS、BPSF 和 CPSF-HN 的红外图谱如图 2

所示。



1—CPSF; 2—BPSF; 3—CPSF-HN

图2 改性聚合物的红外光谱图

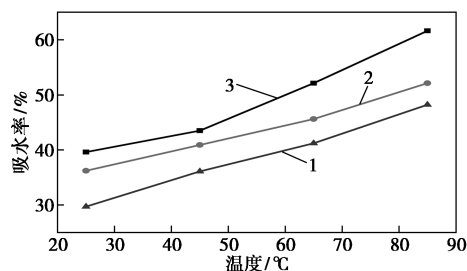
由图 2 谱线 1 中可以看出, 1490 cm^{-1} 与 1585 cm^{-1} 属于 PSF 主链苯环上碳原子的特征吸收峰, 1080 、 1295 cm^{-1} 和 1325 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别属于 $-\text{SO}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, 而 1245 cm^{-1} 与 1015 cm^{-1} 处的特征吸收峰是 PS 主链苯氧键的伸缩振动吸收峰, 1650 cm^{-1} 处出现羰基的特征吸收峰, 在 670 cm^{-1} 出现氯甲基的特征吸收峰; 由图 2 谱线 2 中可以看出, 1650 cm^{-1} 处属于羰基的特征吸收峰, 而氯甲基在 670 cm^{-1} 处的特征吸收峰消失, 在 1117 cm^{-1} 出现脂肪胺的特征吸收峰, 同时在 3396 cm^{-1} 出现羟基的特征吸收峰; 由图 2 谱线 3 中可以看出, 在 1340 、 1701 cm^{-1} 和 3401 cm^{-1} 处出现氨基甲酸酯的特征吸收峰, 同时在 1544 cm^{-1} 出现 1 个新的吸收峰, 其由 C—N 键的伸缩振动和 N—H 键的弯曲振动耦合引起。

2.2 工艺条件的优化

按照 1.2.1 的实验步骤分别制备了 IEC 不同的阴离子交换膜, 根据 IEC 不同分别记 CPS-HN-1 (IEC 是 1.11 mmol/g)、CPS-HN-2 (IEC 是 1.29 mmol/g) 和 CPS-HN-3 (IEC 是 1.56 mmol/g) 膜, 研究其性能变化。

2.2.1 吸水率随温度的变化情况

CPSF-HN 膜的吸水率随温度的变化曲线如图 3 所示。



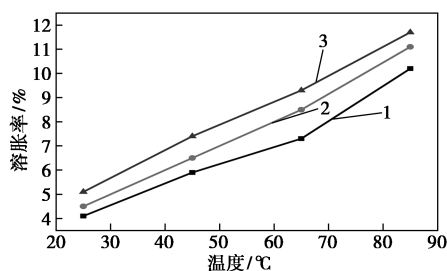
1—CPSF-HN-1; 2—CPSF-HN-2; 3—CPSF-HN-3

图3 阴离子交换膜吸水率随温度的变化关系

CPSF-HN 膜只有吸收水分才能进行离子传导,吸水率对 CPSF-HN 膜非常重要,3 种阴离子交换膜由于亲水基团远离高分子主链,吸水区域的范围很大,便于形成水合离子簇,使得膜材的吸水率很大。由图 3 中可以看出,随着 IEC 的增大,吸水增大,最大的 CPSF-HN-3 膜的吸水率高达 39.6% 和 61.6%,吸水率远高于商业化 Nafion115 (分别为 28.6% 和 42.7%) 膜的吸水率,表现出很好的吸水能力^[19]。

2.2.2 吸水溶胀率随温度的变化情况

阴离子交换膜的工作环境是电解质溶液,这需要其保持很好的尺寸稳定性,尺寸稳定性通过薄膜的吸水溶胀率衡量,吸水溶胀率越小,薄膜的尺寸稳定性越好,阴离子交换膜吸水溶胀率随温度的变化情况如图 4 所示。



1—CPSF-HN-1;2—CPSF-HN-2;3—CPSF-HN-3

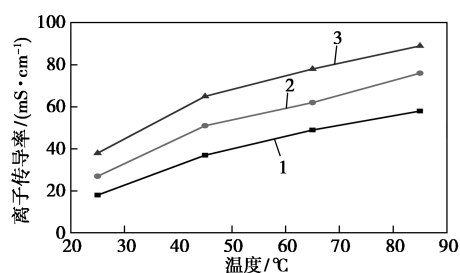
图 4 阴离子交换膜吸水溶胀率随温度的变化情况

由图 4 中可以看出,吸水溶胀率随着温度的升高而增大,这与吸水率增加有关,3 种阴离子交换膜具有很好的吸水率,这是保证其具有较高离子传导率的前提,但是其吸水溶胀率很低,其中吸水溶胀率最高的 CPSF-HN-3 膜在室温和 85°C 的吸水溶胀率仅为 5.1% 和 11.7%,远远低于 Nafion115 在相同条件下性能 (24.9% 和 55%)^[19-20],这与他们的结构有关,较长的柔性长链和致密的三维网状结构强化了膜材的相分离程度,吸收的水分被限制在亲水区域,降低了对膜材的影响,提高了膜材的尺寸稳定性。

2.2.3 离子传导率随温度的变化情况

CPSF-HN 膜的离子传导率随温度的变化曲线如图 5 所示。

由图 5 中可以看出,3 种阴离子交换膜表现出很好的离子传导能力,这是由其结构决定,由于侧链长度很大,离子传导基团与主链的距离很远,能够形成明显的微相分离结构,拓宽了离子传输通道,同时水合离子簇的体积增大,这些都有利于离子传导能



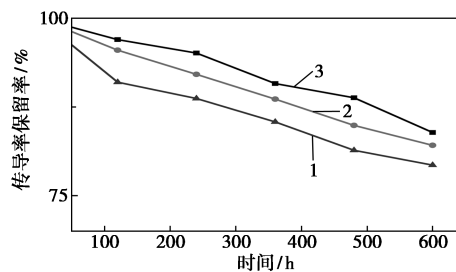
1—CPSF-HN-1;2—CPSF-HN-2;3—CPSF-HN-3

图 5 阴离子交换膜离子传导率随温度的变化情况

力的增加。随着阴离子基团含量的增加,离子传导能力增加,其中离子传导能力最高的 CPSF-HN-3 膜在室温和 85°C 的离子传导率达到了 38 mS/cm 和 89 mS/cm,可满足燃料电池对于膜材离子传导率的要求 (0.01 S/cm),表现出很好的离子传导能力^[20-21]。

2.2.4 传导率保留率随时间的变化情况

将 CPSF-HN 膜浸泡于 80°C 的 KOH 溶液中,控制浸泡时间,通过测量膜材的传导率的保留率来衡量阴离子交换膜的耐碱性性能。CPSF-HN 膜的耐碱稳定性曲线如图 6 所示。



1—CPSF-HN-1;2—CPSF-HN-2;3—CPSF-HN-3

图 6 阴离子交换膜传导率保留率随时间的变化关系

由图 6 中可以看出,3 种阴离子交换膜在碱性环境中保持很好的离子传导率能力,强碱中浸泡 600 h, CPSF-HN-3 膜离子传导率保留率在 80% 以上,这是由于其致密的交联网状结构有效阻止了氢氧根和自由基进入膜内部进行腐蚀,使得其保持很好的耐碱性,随着高交联度的增加,阴离子交换膜的耐碱性增强。

3 结论

以聚砜为基础,基于后磺化法构筑一种具有长侧链的交联型聚砜阴离子交换膜,由于季氨基基团远离聚合物主链,降低了其对主链的影响,同时通过

交联反应能够形成三维网状结构,使得所制备的阴离子交换膜在高质子传导率下仍能保持很好的尺寸稳定性和耐碱性,其中 CPS-HN-3 膜在室温和 85℃ 的吸水率高达 39.6% 和 61.6%,相应的吸水溶胀性仅为 5.1% 和 11.7%,氢氧根离子传导率达到了 38 mS/cm 和 89 mS/cm,在强碱中浸泡 600 h 的传导率保留率达到了 83.9%,高传导率下保持很好的尺寸稳定性和耐碱性,有望用于燃料电池的实际应用。

参考文献

- [1] 潘雪婷,高琪,朱雨昕,等.三乙烯二胺交联季铵化聚芳醚砜电解质膜的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2018,34(10):122-128.
- [2] 杜鑫明,李铭卉,王哲,等.侧链有序交联型咪唑功能化阴离子交换膜[J].科学通报,2019,64(2):180-186.
- [3] 杜鑫明.用于碱性膜燃料电池的阴离子交换膜的结构设计与性能研究[D].长春:长春工业大学,2021.
- [4] Chen W T, Wu X M, Li T T, *et al.* Structural contribution of cationic groups to water sorption in anion exchange membranes: A combined DFT and MD simulation study[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 244: 116791.
- [5] Rossi R, Wang X, Logan B E. High performance flow through microbial fuel cells with anion exchange membrane[J]. Journal of Power Sources, 2020, 475: 228633.
- [6] 朱秀玲,刘陟,王光阜,等.聚合物燃料电池离子交换膜新进展[J].高分子通报,2011,(9):128-138.
- [7] Kumar M A, Eun S Y, Boram J, *et al.* Partially crosslinked comb-shaped PPO-based anion exchange membrane grafted with long alkyl chains: Synthesis, characterization and microbial fuel cell performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(51): 27346-27358.
- [8] Cheng C W, He X H, Huang S M, *et al.* Novel self-cross-linked multi-imidazolium cations long flexible side chains triblock copolymer anion exchange membrane based on ROMP-type polybenzonorbornadiene[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(38): 19676-19690.
- [9] Yang Q, Li L, Lin C X, *et al.* Hyperbranched poly(arylene ether ketone) anion exchange membranes for fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 560: 77-86.
- [10] Li S, Zhang H B, Wang K Q, *et al.* Micro-block versus random quaternized poly(arylene ether sulfones) with highly dense quaternization units for anion exchange membranes[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(13): 2399-2407.
- [11] Zhu Y, Chen C R, Zuo D Y, *et al.* Hybrid anion-exchange membranes derived from quaternized polysulfone and functionalized titanium dioxide[J]. Electrochim Acta, 2015, 17: 128-136.
- [12] Zhang F, Li T, Chen W, *et al.* Highly stable electron-withdrawing CO link-free backbone with branched cationic side chain as anion exchange membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 624: 119052.
- [13] Tsehaye M T, Yang X, Janoschka T, *et al.* Study of anion exchange membrane properties incorporating N-spirocyclic quaternary ammonium cations and aqueous organic redox flow battery performance[J]. Membranes, 2021, 11(5): 367.
- [14] Li L, Wang J, Hussain M, *et al.* Side-chain manipulation of poly(phenylene oxide) based anion exchange membrane: Alkoxy extender integrated with flexible spacer[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 624: 119088.
- [15] Long Z, Miyake J, Miyatake K. Proton exchange membranes containing densely sulfonated quinquephenylene groups for high performance and durable fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 12134-12140.
- [16] Wang Y, Zhang D Y, Liang X, *et al.* Improving fuel cell performance of an anion exchange membrane by terminal pending bis-cations on a flexible side chain[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117483.
- [17] Zhang F, He X H, Cheng C W, *et al.* Bis-imidazolium functionalized self-crosslinking block polynorbornene anion exchange membrane[J]. International journal of hydrogen energy, 2020, 45: 13090-13100.
- [18] Yang K, Xu J M, Shui T M, *et al.* Cross-linked poly(aryl ether ketone) anion exchange membrane with high ion conductivity by two different functional imidazole side chain[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 151: 104551.
- [19] Zhang Y, Wan Y, Zhao C G, *et al.* Novel side-chain-type sulfonated poly(arylene ether ketone) with pendantsulfoalkyl groups for direct methanol fuel cells[J]. Polymer, 2009, 50: 4471-4478.
- [20] Ekström H, Lafitte B, Itonen J, *et al.* Evaluation of a sulfophenylated polysulfone membrane in a fuel cell at 60 to 110°C[J]. Solid State Ionics, 2007, 178: 959-966.
- [21] Wang G G, Weng Y M, Chu D, *et al.* Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 332: 63-68. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。