

燃料电池用质子交换膜的结构与性能研究

乔宗文^{1*}, 陈涛²

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

摘要:以聚砜为前驱体、氯磺酸和8-羟基-1,3,6-芘三磺酸钠为小分子试剂,基于后磺化方法分别制备了主链型膜材MPS-SA和侧链型膜材SPS-SA,通过FT-IR表征了其化学结构,并制备了相应的聚砜阳离子交换膜,比较了2种阳离子交换膜的性能差异。结果表明,MPS-SA和SPS-SA阳离子交换膜均表现出优异的吸水率、尺寸稳定性和质子传导性能。在相同的离子交换膜容量(IEC)下,MPS-SA由于亲水位点数多,吸水性能更优越。相反,SPS-SA阳离子交换膜由于具备长的柔性侧链,侧链末端磺酸基团的活动能力更强,使得SPS-SA显现出更好的尺寸稳定性、质子传导率和阻醇能力,其中SPS-SA-2在25℃和85℃的吸水溶胀率仅为24.4%和40.2%,相应地质子传导率达到了0.089 S/cm和0.139 S/cm,甲醇渗透率仅为 $7.21 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

关键词:聚砜;主链型;侧链型;柔性侧链;尺寸稳定性

中图分类号: O631

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0145-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.028

Structure and properties of proton exchange membrane for fuel cells

QIAO Zong-wen^{1*}, CHEN Tao²

(1. Department of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Bisphenol A type polysulfone (PSF) is selected as the precursor, main chain type cation exchange membrane materials MPS-SA and side chain type cation exchange membrane materials SPS-SA are prepared via post sulfonation method by using chlorosulfonic acid and trisodium 8-hydroxy-1,3,6-pyrene trisulfonate as small molecule reagents, respectively. Chemical structures of MPS-SA and SPS-SA are confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The corresponding sulfonated polysulfone cation exchange membranes are prepared. The performances of MPS-SA and SPS-SA cation exchange membranes are compared. It is shown that both MPS-SA and SPS-SA cation exchange membranes exhibit excellent water absorption, dimensional stability and proton conductivity. Under the same ion exchange capacity (IEC), MPS-SA cation exchange membrane shows better water absorption performance because it has more hydrophilic water points than SPS-SA. On the contrary, SPS-SA cation exchange membrane has stronger activity in its sulfonic acid groups at the end of side chain due to its longer flexible side chain, therefore, it shows better dimensional stability, proton conductivity and methanol resistance performance. The swelling ratios of SPS-SA-2 cation exchange membrane at 25℃ and 85℃ are only 24.4% and 40.2%, respectively. Accordingly, the proton conductivity of SPS-SA-2 cation exchange membrane reaches $0.089 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $0.139 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively while the methanol permeability of SPS-SA-2 cation exchange membrane at room temperature is only $7.21 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: polysulfone; main chain; side chain; flexible side chain; size stability

燃料电池(DMFCs)是一种将物质的化学能转化为电能能量转化装置,广泛用于可移动的动力装置、微型电源、航空航天供能装置等方面^[1]。DMFCs主要由电极、催化剂层和聚合物电解质膜等部分构成,其中聚合物电解质膜为阳极的质子运送到阴极开辟一条通道,其次,作为阴阳极之间的隔膜,有效降低了甲醇和氧化剂气体的混合,避免了甲醇的浪费^[2]。市场主流产品是美国杜邦公司开发的Nafion系列膜,一种以碳氟键为主链、磺酸基团为质子传导基团的聚合物膜材,优越的质子传输性能、尺寸稳定性和机械性能使其市场占有率高

不下,但是,高昂的使用成本、甲醇渗透性高和低湿下性能下降严重等缺点限制了其进一步使用,为了解决这些问题,一种重要的方法就是开发新型的非氟膜材^[3]。Lafitte等^[4]制备了苯磺酸型侧链磺化聚砜质子交换膜(PEM),通过分子结构设计制备了具有明显相分离结构的PEM,尺寸稳定性和抗氧化性能优越。Yin等^[5]通过引入侧链制备了一种脂肪侧链型磺化聚酰亚胺PEM,140℃的质子传导率高达0.4 S/cm,优于商业化的Nafion膜。Bae等^[6]对比了不同长度的脂肪侧链型磺化聚苯并咪唑PEM的性能,侧链长度的增加增强了PEM的质子传导率和

收稿日期:2023-02-07;修回日期:2023-09-08

基金项目:陕西省自然科学基金面上项目(2023-JC-YB-142);2018年西安市科协青年人才托举计划项目(201809);陕西国防学院自然科学基金计划重点项目(Gfy23-19)

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。

吸水率。

磺化芳香族聚合物膜材在质子传达率、热力学稳定性和机械加工性能方面能够比拟 Nafion 膜,在许多领域已经代替了 Nafion 膜的使用,聚砜是一种主链含有砜基的芳香族聚合物材料,具有优越的加工性能、机械性能和热力学稳定性,以其为基础制备磺化聚砜膜材,是制备高性能阳离子交换膜的重要方法^[7]。

磺化聚砜阳离子交换膜根据结构的不同有主链型和侧链型 2 种,结构的不同导致阳离子交换膜的性能差异,笔者以聚砜为基础材料分别制备了主链型(MPS-SA)和侧链型(SPS-SA)膜材,研究了温度在交换膜的吸水率、尺寸稳定性和质子传导率等性能的作用,同时探究了在相同的离子交换容量下其性能差异。

1 实验部分

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
无水四氯化锡	分析纯	上海麦克林生化科技公司
8-羟基-1,3,6- 苝三磺酸钠	分析纯	上海吉至生化科技有限公司
无水四氯化锡	分析纯	天津市元立化工有限公司
三氯化铝	分析纯	上海麦克林生化科技公司
氯磺酸	分析纯	沈阳从科化工有限公司
氯丁酰氯		江苏启东市北新镇华燕化工 经营部
二甲亚砜(DMSO)	分析纯	北京化学试剂厂
傅里叶红外光谱仪	1700 型	美国 Perkin-Elmer 公司
紫外-可见分光 光度计	UV-260 型	上海尤尼柯公司
电化学工作站	辰华 CHH660	上海辰华仪器公司
核磁共振仪	DRX300 型	瑞士 Bruker 公司

1.2 实验方案

1.2.1 MPS-SA 的制备过程

借鉴文献^[8]中的制备方法,在具备冷凝装置的三口烧瓶中加入 1.00 干燥的聚砜(PS)和 20.00 mL 的二氯甲烷,待聚砜充分溶解后,通入氮气除去空气,接着用滴液漏斗在 30 min 内滴加氯磺酸的混合液(0.30 mL 的氯磺酸+5 mL 的二氯甲烷),在 30℃

下反应 20 h,反应结束后用乙醇沉淀出沉淀物,沉淀物经过无水乙醇和蒸馏水交替洗涤数次,最后经过真空干燥得到 MPS-SA, MPS-SA 的化学反应方程式如图 1 所示。

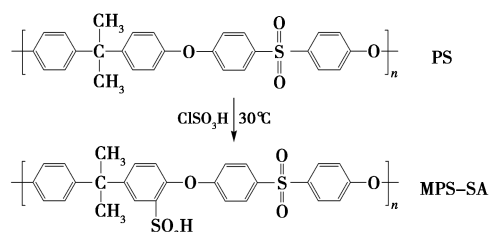


图 1 制备 MPS-SA 的化学反应方程式

1.2.2 SPS-SA 的制备过程

在盛有二氯甲烷(20.0 mL)的四口烧瓶中加入干燥的 PS(2.00 g),溶解后加入 $AlCl_3$ (4.50 mmol),滴加 1.14 mL 氯丁酰氯和 10.00 mL 二氯甲烷混合液,在 50℃ 下反应 12 h,结束后的混合液用盐酸除去催化剂,用无水乙醇(120.00 mL)将目标物沉淀出来,目标物经过洗涤干燥得到酰基化聚砜。用 50.00 mL 的二甲基亚砜溶解 1.00 g 的酰基化聚砜,溶解后加入碳酸钠缚酸剂、碘化钾催化剂和 8-羟基-1,3,6-苝三磺酸钠 3.80 g,在 110℃ 下反应 30 h,混合液用无水乙醇进行沉淀,经过真空干燥得到 SPS-SA, SPS-SA 的化学反应方程式如图 2 所示。

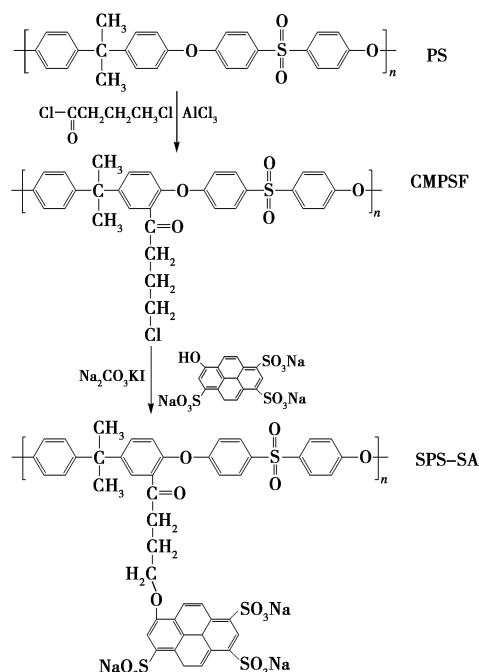


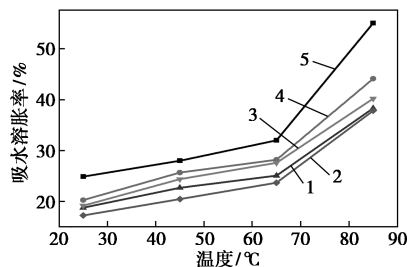
图 2 制备 SPS-SA 的化学反应方程式

1.3 FT-IR 分析

采用注膜法制备 MPS-SA 和 SPS-SA 薄膜,测

式中: L_1 和 L_2 分别为干膜和湿膜的边长(m)。

MPS-SA 和 SPS-SA 阳离子交换膜的 SW 和温度之间的关系曲线如图 5 所示。



1—SPS-SA-1;2—SPS-SA-2;3—MPS-SA-1;
4—MPS-SA-2;5—Nafion115

图 5 吸水溶胀率与温度之间变化关系

阳离子交换膜长期在水溶液中进行工作,很容易接触水分发生溶胀,有的膜材甚至发生破裂甚至溶解,降低了阳离子交换膜的性能,这就要求阳离子交换膜在溶液中要保持很好的尺寸稳定性,而聚合物主链在保持阳离子交换膜的尺寸稳定性方面起着决定作用,尺寸稳定性与阳离子交换膜的吸水溶胀性成负相关,吸水溶胀率越小表明其尺寸稳定性越好,温度的升高导致阳离子交换膜的吸水率增加,吸水率的增加导致相应的吸水溶胀率增加,对于 MPS-SA 和 SPS-SA 阳离子交换膜,结构的不同导致其吸水溶胀率差别很大。相同的 IEC 下,SPS-SA 阳离子交换膜的吸水率高,但是其吸水溶胀率反而小,这与侧链的结构有关系,由于 SPS-SA 阳离子交换膜的亲水磺酸基团距离聚砜主链较远,同时他们之间间隔 4 个刚性苯环,吸收的水分被局限在磺酸基团周围,水分对主链的影响降低,而主链的稳定在保持质子交换膜的尺寸稳定性方面起着决定性作用,使得阳离子交换膜保持很好的尺寸稳定性。从图 5 中可以看出,SPS-SA-2 在 25°C 和 85°C 的溶胀率仅为 24.4% 和 40.2%,甚至低于 Nafion115 的性能,显示出出色的尺寸稳定性^[9-11]。

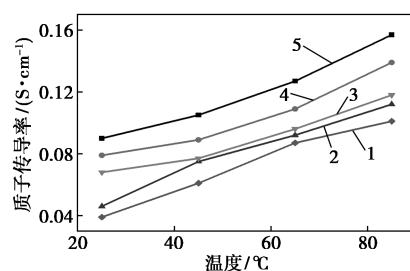
2.4 温度对质子传导率(PC)的影响

制备 MPS-SA 和 SPS-SA 阳离子交换膜膜样品,使用 CHH660 电化学工作站并采用交流阻抗谱法测试膜电阻,计算质子传导率 $PC(S/cm)$:

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

式中: A 、 L 和 R 分别为 AEM 样品的面积(cm^2)、工作电极之间的距离(cm)和阻抗(Ω)。

MPS-SA 和 SPS-SA 阳离子交换膜的 PC 和温度之间的关系如图 6 所示。



1—SPS-SA-1;2—SPS-SA-2;3—MPS-SA-1;
4—MPS-SA-2;5—Nafion115

图 6 质子传导率与温度之间变化关系

PC 是衡量阳离子交换膜最核心的指标,直接说明阳离子交换膜对质子传导能力的大小,阳离子交换膜燃料电池阳极产生质子,阳离子交换膜上的亲水磺酸基团通过结合水分子形成水合离子簇,水合离子簇将阳极产生的质子运输到阴极,而在运输过程中,水合离子簇相互连接形成一个质子传输通道,因此,阳离子交换膜传导质子的能力由阳离子交换膜中功能基团和传输通道两个方面决定。从图 6 中可以看出,阳离子交换膜传输质子的能力随着温度的升高而增大,这与磺酸基团的运动增强有关系,磺酸基团运动能力增强,有利于其与水分子形成水合离子簇,同时,温度的增加提高了水合离子簇运输质子的速率。相同的条件下,SPS-SA 阳离子交换膜的质子传导能力高于 MPS-SA 膜,这是因为相同温度下 SPS-SA 膜的侧链末端磺酸基团的运动能力更强,同时,由于亲水基团与主链的距离较远,磺酸基团附近聚集的水分子会更多,水合离子簇会更大,形成的质子传输通道更宽,这些都有利于阳离子交换膜对质子的传导,SSF-SA-2 膜在 25°C 和 85°C 质子传导率为 0.089 S/cm 和 0.139 S/cm,表现出很好的质子传导能力,满足燃料电池对交换膜最低的传导率要求^[9,12-13]。

2.5 抗氧化稳定性和阻醇性

直接甲醇燃料电池电极反应过程中会产生 $HOO\cdot$ 和 $HO\cdot$ 等活性自由基,这些活性自由基接触阳离子交换膜会腐蚀阳离子交换膜,使膜材发生破裂,降低了阳离子交换膜的尺寸稳定性,影响了阳离子交换膜的使用寿命。同时,如果阳离子交换膜的致密性不好,导致其阻醇性差,严重影响了甲醇的利用率,因此,抗氧化性和甲醇渗透率成为甲醇燃料电池的重要指标。将膜样品在 80°C 下 Fenton's 试剂中浸泡 1 h,通过浸泡前后的质量保留率 $RW(\%)$ 衡量抗氧化性能。用薄膜样品隔离 2 个玻璃半室的扩散池,玻璃半室分别加入初始浓度 C_0 和体积 V_B 甲醇

和蒸馏水,通过气相色谱测定时间 t 时的甲醇浓度为 c_t ,计算扩散系数(DK):

$$DK(\text{cm}^2/\text{s}) = \{(c_i V_B L) / [Ac_0(t - t_0)]\} \times 100\% \quad (5)$$

式中: A 和 L 为PSF-TS膜样品的有效面积(m^2)和厚度(m); c_0 、 c_t 和 V_B 为甲醇初始的浓度(mmol/L)、时间为 t (s)的浓度和体积(L)。

从表1中可以看出,MPS-SA和SPS-SA阳离子交换膜在Fenton试剂中浸泡1h,MPS-SA-1、SPS-SA-1和SPS-SA-2的质量保留率(RW)都在98%以上,其甲醇渗透率都低于Nafion115膜的甲醇渗透率,这与PS的结构有关^[10,14-15]。同时,在IEC下,阳离子交换膜的氧化性能越好,膜的密实程度越高,能够有效地阻止甲醇的通过,导致相应的阻醇性能越好,因此,MPS-SA和SPS-SA阳离子交换膜抗氧化性和阻醇能力的变化一致,都是SPS-SA>MPS-SA,这也与其尺寸稳定性变化一致,充分体现了侧链型阳离子交换膜SPS-SA在保持阳离子交换膜尺寸稳定性方面所显示出的优势。

3 结论

(1)以聚砜为基础材料,基于后磺化方法制备了主链型磺化聚砜MPS-SA和侧链型磺化聚砜SPS-SA,由于结构不同,MPS-SA和SPS-SA阳离子交换膜表现出不同性能。

(2)MPS-SA和SPS-SA阳离子交换膜的吸水率、吸水溶胀率和质子传导率随着温度的升高而增大,在相同的IEC下,通过直接对比主链型和侧链型质子交换膜的性能,与主链型相比,侧链型质子交换膜由于亲水基团远离聚合物主链,磺酸基团吸收的水分被限制在亲水区域,降低了其对主链的影响,使得侧链型质子交换膜在高吸水率下仍能保持很好的性能。

参考文献

- [1] 周亚文,俞红梅,谢峰,等.亲水短侧链离子交换树脂燃料电池性能研究[J].电源技术,2021,45(11):1389-1392.
- [2] 付志男,谈云龙,肖谷雨,等.含磺化苄基侧基的聚芳醚氧膦质子交换膜的合成与表征[J].功能高分子学报,2022,35(1):36-43.
- [3] 王颖锋,江坤,张琳琳,等.BaCe_{0.8}Al_{0.2}O₃掺杂的SPEEK复合质子交换膜制备与性能[J].高校化学工程学报,2021,35(4):729-737.
- [4] Lafitte B, Jannasch P. Proton-conducting aromatic polymers carrying hypersulfonated side chains for fuel cell applications[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17: 2823-2834.
- [5] Yin Y, Du Q, Qin Y Z, et al. Sulfonated polyimides with flexible aliphatic side chains for polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 367: 211-219.
- [6] Bae J M, Honma I, Murata M, et al. Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2002, 147: 189-194.
- [7] 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.
- [8] Zhang B P, Ni J P, Tang X Z, et al. Synthesis and properties of re-processable sulfonated polyimides cross-linked via acid stimulation for use as proton exchange membranes [J]. Journal of Power Sources, 2017, 337(1): 110-117.
- [9] Park H H, Chang K. Anion exchange membrane based on sulfonated poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) copolymers [J]. Polymers, 2021, 13(10): 1669-1672.
- [10] Zhu Y Q, Manthiram A. Synthesis and characterization of polysulfone-containing sulfonated side chains for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 7481-7487.
- [11] Zhang B P, Ni J P, Tang X Z, et al. Synthesis and properties of re-processable sulfonated polyimides cross-linked via acid stimulation for use as proton exchange membranes [J]. Journal of Power Sources, 2017, 337(1): 110-117.
- [12] Gong X, Yan X M, Li T T, et al. Design of pendent imidazolium side chain with flexible ether-containing spacer for alkaline anion exchange membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 523(1): 216-224.
- [13] Jin C H, Zhu X L, Zhang S, et al. Highly conductive flexible alkyl-sulfonated side chains poly(phthalazinone ether ketone)s for proton exchange membranes[J]. Polymer, 2018, 148(18): 269-277.
- [14] Ahnab M K, Lee S B, Min C M, et al. Enhanced proton conductivity at low humidity of proton exchange membranes with triazole moieties in the side chains[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 532, 480-486.
- [15] Kima K, Junga B K, Koa T, et al. Comb-shaped polysulfones containing sulfonated polytriazole side chains for proton exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 554(15): 232-243. ■
- [12] Hartrampf N, Saebi A, Poskus M, et al. Synthesis of proteins by automated flow chemistry[J]. Science, 2020, 368(6494): 980-987.
- [13] Knudsen K R, Ladlow M, Bandpey Z, et al. Fully automated sequence-specific synthesis of α -peptides using flow chemistry[J]. Journal of Flow Chemistry, 2014, 4(1): 18-21.
- [14] Fuse S, Mifune Y, Nakamura H, et al. Total synthesis of feglymycin based on a linear/convergent hybrid approach using micro-flow amide bond formation [J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 13491.
- [15] Chisholm T S, Clayton D, Dowman L J, et al. Native chemical ligation-photodesulfurization in flow[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(29): 9020-9024.
- [16] Ollivier N, Toupay T, Hartkoom R C, et al. Accelerated microfluidic native chemical ligation at difficult amino acids toward cyclic peptides[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2847.
- [17] Sieber P. Der 2-Trimethylsilyläthyl-Rest als selektiv abspaltbare carboxy-schutzgruppe[J]. Helvetica Chimica Acta, 1977, 60(8): 2711-2716.
- [18] Gerlach H. 2-(Trimethylsilyl) äthylester als carboxylschutzgruppe; Anwendung bei der synthese des (-)-(S)-curvularins [J]. Helvetica Chimica Acta, 1977, 68(8): 3039-3044. ■

(上接第144页)