

两性质子交换膜的研究进展

吴 凯, 张 祺, 王建黎*

(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

摘要:两性质子交换膜是一种含有酸、碱结构并具有质子传导功能的聚合物薄膜材料。由于其结构可设计性强, 分子链特殊的相互作用使之在导电的同时对甲醇或钒离子等具有优异的阻隔性能, 近年来引起了广泛的关注。本文对国内外相关的研究结果进行了评述, 并对两性质子交换膜进行了定义, 根据化学结构和制备方法将其分为三大类: (1) 碱性聚合物与高沸点酸掺杂型; (2) 酸、碱聚合物共混型; (3) 含有酸碱结构的聚合物本征型, 对其在质子交换膜燃料电池和全钒液流电池中的应用性能进行了讨论。

关键词:两性质子交换膜; 质子交换膜燃料电池; 全钒液流电池

引言

质子交换膜是质子交换膜燃料电池(PEMFC)和全钒氧化还原液流电池(VRB)的核心部件, 具有分隔正负极和传递内部电流载体(H^+)的作用^[1]。商品化全氟磺酸膜具有优异的化学稳定性和机械强度, 内含的亲水性磺酸基团吸水可形成相互连接的网络状离子团簇, 质子以水合氢离子的形式在膜内部传递, 在高湿度下具有优异的导电性能。但是全氟磺酸膜用于直接甲醇燃料电池(DMFC), 存在醇渗透系数高(约 40% 的甲醇会渗透到阴极)、中高温条件下因失水导电率下降显著等不足^[2~5]。全氟磺酸膜用于 VRB 时, 亲水的离子团簇导电通道使钒离子(VO^{2+})易渗透, 导致严重的自放电现象^[6,7]。此外, 全氟磺酸膜价格较高也是阻碍其在上述两类电池中使用的一个重要因素。磺化芳香族聚合物具有较好的热稳定性和机械性能, 是一类重要替代全氟磺酸聚合物的新材料。研究表明, 该类聚合物膜有较好的阻醇、阻钒性能, 并且可以通过控制磺化度调节磺化芳香族聚合物膜的质子导电性。存在的主要问题是磺化芳香族聚合物要获得与全氟磺酸膜媲美的导电性需要较高的磺化度, 但过高的磺化度($SD > 60\%$)会导致膜材料在水或者高湿态环境中过度溶胀, 甚至溶于水。

如何在维持高电导率的同时保证膜材料的机械性能是该领域的研究热点。研究发现, 制备含碱性结构和磺酸基团的两性质子交换膜(APEM)在具有高阻隔性能的前提下可保持较好的导电性能^[8]。在这一类材料中除了水簇通道的传导作用外, 聚合物碱性结构中氮原子含有孤对电子, 通过酸碱结构间氢键的断裂与形成也可以实现质子的传递(Grotthuss 机理)。在高温低湿度条件下, 该传导机理使这种具有两性结构特点的质子膜仍具有高电导率, 使中高温 PEMFC 的发展成为可能。此外, 酸碱交联结构减小离子传输通道的位阻效应和碱性正电荷结构的 Donnan 排阻效应, 可有效抑制 VO^{2+} 的穿透。

两性质子交换膜材料同时含有酸、碱结构, 具有结构易调控、阻醇、阻钒性能好的特点, 在电池领域表现出潜在的应用价值。本文根据化学结构及制备方法将两性质子交换膜分为三大类: (1) 碱性聚合物与高沸点酸掺杂型; (2) 酸、碱聚合物共混型; (3) 含有酸碱结构聚合物本征型, 并结合课题组的工作对国内外相关研究进展进行了评述。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.12.003

收稿: 2017-01-06; 修回: 2017-07-30;

基金项目: 国家自然科学基金(21374103); 浙江省自然科学基金(4080530);

作者简介: 吴凯(1991—), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料和膜分离;

* 通讯联系人, E-mail: wangjl@zjut.edu.cn.

1 掺杂型两性质子交换膜

掺杂型 APEM 是指难挥发的无机酸(如磷酸)通过氢键作用吸附在碱性聚合物薄膜上制备得到的质子膜。碱性聚合物一般有聚苯并咪唑(PBI)^[9]、聚酰亚胺^[10]、含咪唑结构的聚砜^[11]等,经过掺杂改性获得较好的质子导电性,可用于 PEMFC。其中,PBI 的热、化学、机械稳定性优异,具有广泛的研究基础。磷酸掺杂 PBI 的成膜方法主要有三种:(1)将 PBI 膜浸入磷酸溶液中进行掺杂^[12]; (2)以多聚磷酸(PPA)为反应溶剂和缩聚剂,单体聚合后在高温下直接浇铸成膜,PPA 水解成磷酸,得到 H₃PO₄/PBI 复合膜^[13]; (3)将 PBI 溶解在三氟乙酸/磷酸的溶液中浇铸制得复合膜^[14]。

PBI 膜的磷酸掺杂度可达到 2~5.6(磷酸摩尔量/PBI 重复单元),主要通过氢键作用吸附上去(如图 1 所示)^[15],在高温低湿度的条件下仍具有一定的导电能力。增加磷酸的掺杂量可以提高 PBI 膜的电导率。Xiao 等^[13]选择吡啶二羧酸和四氨基联苯共聚得到含吡啶结构的聚苯并咪唑(PPBI)。PPBI 的重复单元中有五个氮原子(如图 2 所示),磷酸掺杂度可达到 15,在 160℃时膜的电导率有 0.1S/cm。Ni 等^[16]则以 1,3,5-(4-羧基苯氧基)苯为支化单体,合成了系列超支化聚苯并咪唑。由于三维分子的结构中存在大量孔洞,有利于磷酸分子的吸附,掺杂度可增加到 10.5,在 180℃时膜的电导率有 0.043S/cm。Yang 等^[17]利用含烷基氯的硅氧烷对 PBI 进行共价交联改性,不仅可以改善 PBI 膜的氧化稳定性,形成的网络状结构还可以增加磷酸的掺杂度(13.6)。改性后的 PBI 膜,在 180℃时电导率为 0.13S/cm。

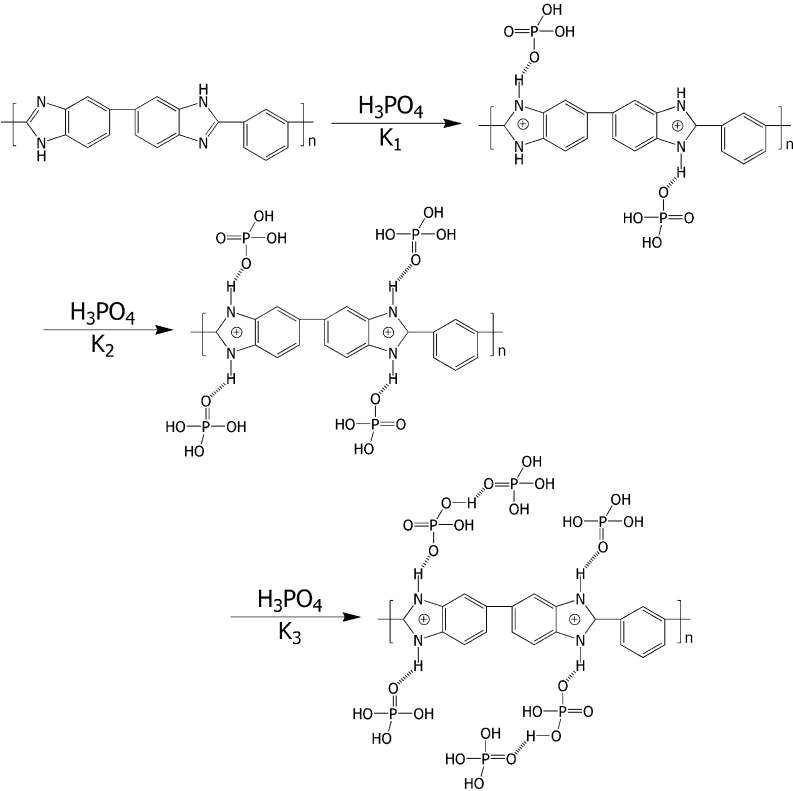
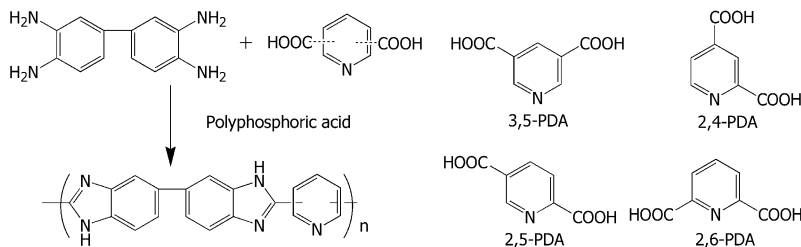


图 1 PBI 的磷酸掺杂示意图^[15]

Figure 1 Schematic representation of phosphoric acid doping of PBI^[15]

2 共混型两性质子交换膜

共混型 APEM 是指酸性聚合物和碱性聚合物按一定的比例共混制备得到的质子膜。共混是一种简

图 2 PPBI 聚合物的合成^[13]Figure 2 Synthesis of PPBI homopolymers^[13]

单常用的膜改性方法。全氟型 Nafion 膜的工作温度低 ($T < 80^{\circ}\text{C}$), 甲醇透过系数大 (25°C 时有 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), 通过酸碱聚合物共混改性的方法可以进一步提高膜的热稳定性, 减小质子传递对水的依赖性, 降低甲醇的渗透率。非全氟型磺化芳香聚合物的主链为刚性的芳香环, 需要较高的磺化度才能获得良好的导电性能。但是高磺化度使聚合物膜的尺寸稳定性变差, 与碱性聚合物共混改性, 依靠酸碱结构的交联作用, 可有效改善膜的机械性能, 同时保持高电导率。

2.1 Nafion 改性的两性质子交换膜

Park 等^[18] 首先将预处理的 Nafion 膜放入吡咯溶液中浸泡 5min, 再转移到 30% (wt) H_2O_2 中进行原位聚合, 得到聚吡咯/Nafion 共混膜。利用透射电镜可以观察到纳米尺寸的聚吡咯均匀分布在 Nafion 膜表面。由于酸碱离子的交联作用, 在保证高电导率的同时, 还可以显著降低甲醇的渗透率 (25°C 时为 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)。通过极化曲线的测试发现, 共混膜在 DMFC 中运行一个月的电池性能优于 Nafion115 膜。Nam 等^[19] 则采用正丁基锂试剂通过接枝在聚芳醚砜的砜基邻位上引入叠氮基团, 进一步还原得到侧链含氨基的聚芳醚砜。按一定的比例与 Nafion 配制成 5% (wt) 的铸膜液, 流延成膜。共混膜同样具有更小的溶胀率和甲醇渗透率。聚苯并咪唑也是一种良好的改性材料, Wycisk 等^[20] 制备了含 8% (wt) PBI 的共混膜。在 60°C 下, 其质子、甲醇选择透过率 (质子电导率/甲醇透过率) 比 Nafion117 膜高四倍, 具有良好的电池性能。

2.2 磺化芳香聚合物改性的两性质子交换膜

Kerres 研究小组在磺化芳香聚合物共混膜方面进行了深入的研究^[21,22], 他们以磺化聚醚醚酮或磺化聚醚砜作为酸性聚合物, 以砜基邻位双胺化的聚醚砜、聚(4-乙烯吡啶)、聚乙烯亚胺或聚苯并咪唑作为碱性聚合物, 共混成膜 (如图 3 所示), 利用红外光谱可以证实酸碱交联结构的存在。这些共混膜具有良好的热、化学稳定性, 其离子交换容量均在 1 meq/g 以上, 具有优良的质子导电性能。

我们合成了一种交替结构的聚苯并咪唑醚醚酮 (PEEK-alt-BI, 如图 4 所示)^[23~26]。PEEK-alt-BI 主链上既含有碱性苯并咪唑, 又含有与磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 相似的醚酮结构。苯并咪唑可以与磺酸基团形成离子交联, 改善 SPEEK 的性能。分子结构的相似性则可以提高两者的相容性, 缓解共混膜的相分离问题。SPEEK/PEEK-alt-BI 具有更小的吸水率和溶胀率, 且机械性能、热稳定性及阻醇性能均明显提高。含 5% (wt) PEEK-alt-BI 的共混膜在 50°C 下的电导率虽然低于 Nafion117 膜, 但是随着温度的升高, 芳环链运动加快, 共混膜中的酸碱相互作用促进质子的 Grotthuss 传递, 80°C 时电导率可达到 0.102 S/cm , 优于 Nafion117 膜。Song 等^[27] 则利用 PBI 对 SPEEK 进行共混改性。制备的 SPEEK/PBI 膜具有致密的微观结构, 无相分离现象, 而且使用温度范围宽, 在 $40 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 内均具有良好的电导率。

磺酸基团与苯并咪唑的交联结构, 虽然可有效改善膜的性能, 但是咪唑环上的 N—H 键在氧化环境中容易受到攻击^[28]。把苯并咪唑基团接枝在聚合物侧链上, 可以减小其对聚合物主链稳定性的影响, 而且侧链苯并咪唑与磺酸基团具有更小的交联空间位阻, 有利于质子的传递。Fu 等^[29] 首先缩聚得到含羧基的聚芳醚砜 (CPSf), 再利用羧酸与邻苯二胺的反应, 在 CPSf 侧链上引入苯并咪唑基团得到 PSf-BIm (如图 5 所示)。相比于 SPEEK 和 Nafion115 膜, SPEEK/PSf-BIm 在 90°C 和 100°C 测试条件下表现出更

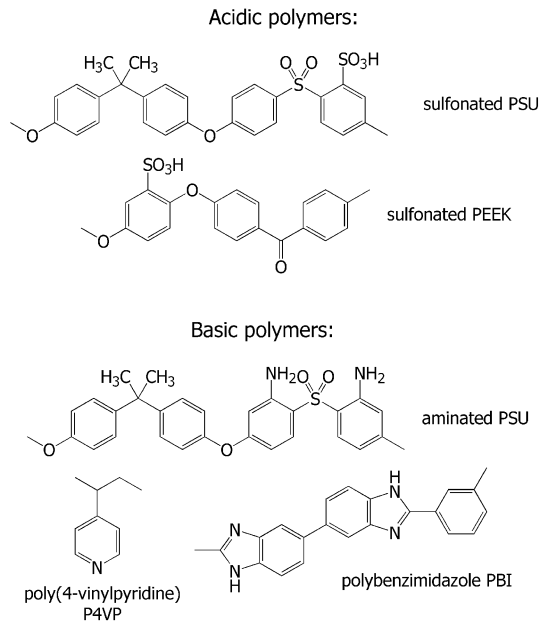


图 3 用于酸碱共混的碱性和酸性聚合物^[21]

Figure 3 Basic and acidic polymers for the acid-base blends^[21]

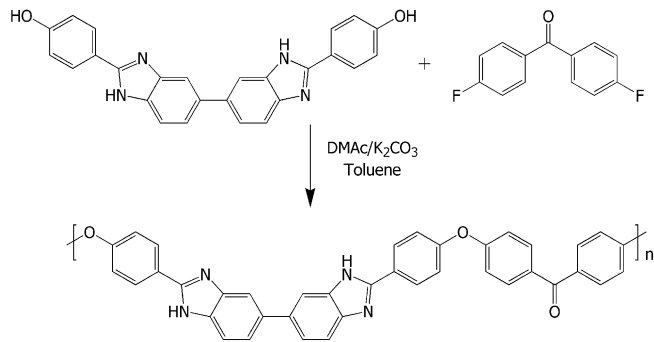


图 4 聚醚醚酮苯并咪唑的合成^[26]

Figure 4 Synthesis of poly(ether ether ketone-alt-benzimidazole)^[26]

好的电池性能。利用羧酸与氨基的反应,Fu 等^[30]又在 CPSf 的基础上,与 2-氨基苯并咪唑反应得到 PSf-ABI_m。2-氨基苯并咪唑含有三个氮原子,可以更好地促进质子的传递。SPEEK/PSf-BI_m 的电导率随温度升高而增大,在 100℃时有 10⁻³S/cm。

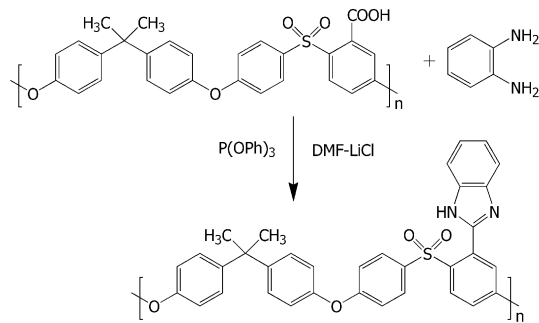
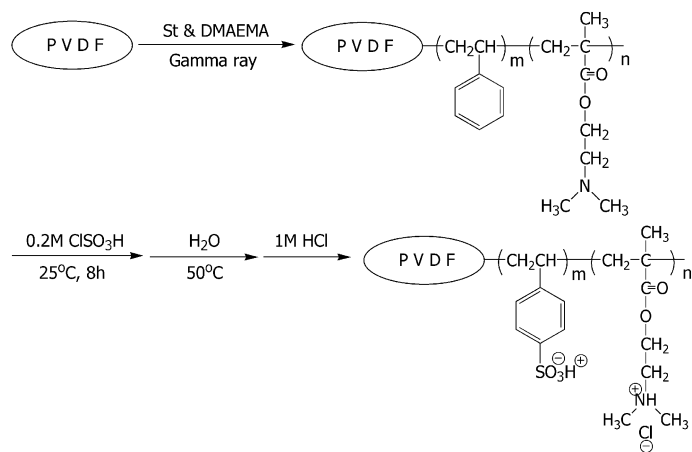
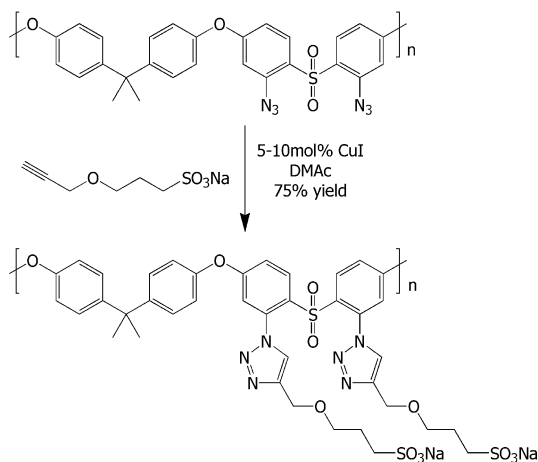


图 5 侧链含苯并咪唑聚砜的合成^[29]

Figure 5 Synthesis scheme of polysulfone bearing benzimidazole side group^[29]

图 7 PVDF-*g*-PS-*co*-PDMAEMA 的制备^[36]Figure 7 Preparation route of PVDF-*g*-PS-*co*-PDMAEMA^[36]

成膜后酸化处理得到 APEM。在 25℃ 下,其质子电导率有 0.023S/cm,甲醇渗透率为 $6.85 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。Gao 等^[39]则通过接枝法制备了含季铵化侧基和磺酸根基团的两性离子聚乙烯醇膜(PVA-ZW)。PVA-ZW 同样表现出良好的阻醇性能和质子导电性。

图 8 聚砜的点击化学功能化^[38]Figure 8 Click-functionalization of poly(sulfone)s^[38]

4 结语

综上所述,可以看出利用酸碱交联结构制备 APEM 可有效改善 Nafion 膜的甲醇渗透系数大、高磺化度芳香聚合物的膜材料机械性能差等问题。掺杂可以将高沸点的无机酸引入碱性聚合物中,使其具有良好的中高温质子导电性。酸碱聚合物共混是一种简单的膜改性方法,利用较少的碱性聚合物可极大地改善磺化芳香聚合物膜的尺寸稳定性。通过构建新型碱性聚合物,可以进一步改善共混型 APEM 的形态结构和性能。本征型 APEM 存在分子内和分子间交联,而且可以通过调节酸碱结构的比例控制膜材料的性能,表现出良好的发展前景。

参考文献:

- [1] Sedesheva Y S, Ivabov V S, Wozniak A I, Yegorov A S. Orient J Chem, 2016, 32(5): 2283~2296.
- [2] Zhang H, Shen P K. Chem Rev, 2012, 112: 2780~2832.

- [3] 宋义林. 直接甲醇燃料电池用磺化聚(醚醚酮-苯并咪唑)的合成与表征. 杭州:浙江工业大学硕士学位论文,2008.
- [4] 林形形. 含苯并咪唑结构聚醚醚酮的合成及其膜性能研究. 杭州:浙江工业大学硕士学位论文,2010.
- [5] 张胜刚. 磺化聚醚醚酮/聚醚醚酮-苯并咪唑共混质子交换膜的制备与性能研究. 杭州:浙江工业大学硕士学位论文,2011.
- [6] Li X, Zhang H, Mai Z, Zhang H, Vankelecom I. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1147~1160.
- [7] 廖俊斌. 两性离子交换膜的制备、表征及其在钒电池中的应用探索. 杭州:浙江工业大学博士学位论文,2015.
- [8] Zuo Z, Fu Y, Manthiram A. *Polymers*, 2012, 4: 1627~1644.
- [9] Quartarone E, Mustarelli P. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6436~6444.
- [10] Pu H, Qiao L, Liu Q, Yang Z. *Eur Polym J*, 2005, 41: 2505~2510.
- [11] Yang J, Li Q, Jensen J O, Pan C, Cleemann L N, Bjerrum N J, He R. *J Power Sources*, 2012, 205: 114~121.
- [12] Bouchet R, Siebert E. *Solid State Ionics*, 1999, 118: 287~299.
- [13] Xiao L, Zhang H, Jana T, Scanlon E, Chen R, Choe E W, Ramanathan L S, Yu S, Benicewicz B C. *Fuel cells*, 2005, 5(2): 287~295.
- [14] Savinell R F, Litt M H. US 5716727. 1998-02-10.
- [15] He R, Li Q, Jensen J O, Bjerrum N J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 2989~2997.
- [16] Ni J, Hu M, Liu D, Xie H, Xiang X, Wang L. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 4814~4821.
- [17] Yang J, Gao L, Wang J, Xu Y, Liu C, He R. *Macromol chem phys*, 2017, 218: 1700009~1700019.
- [18] Park H, Kim Y, Hong W H, Choi Y S, Lee H. *Macromolecules*, 2005, 38: 2289~2295.
- [19] Nam S, Park S, Choi W C, Lee J W, Kang Y. *Macromol Res*, 2013, 21(12): 1314~1321.
- [20] Wycisk R, Chisholm J, Lee J, Lin J, Pintauro P N. *J Power Sources*, 2006, 163: 9~17.
- [21] Kerres J, Ullrich A, Meier F, Häring T. *Solid State Ionics*, 1999, 125: 243~249.
- [22] Kerres J, Ullrich A, Häring T, Baldauf M, Gebhardt U, Preidel W. *J New Mat Electrochem Systems*, 2000, 3: 229~239.
- [23] Wang J, Song Y, Zhang C, Ye Z, Liu H, Lee M, Wang D, Ji J. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1495~1502.
- [24] Wang J, Yu H, Lee M, Zhang S, Wang D. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 3175~3183.
- [25] Liao J, Chu Y, Wang J, Zhou M, Cao Y. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132: 41289~41299.
- [26] Wang J, Liao J, Yang L, Zhang S, Huang X, Ji J. *J Membr Sci*, 2012, 415/416: 644~653.
- [27] Song M, Lu X, Li Z, Liu G, Yin X, Wang Y. *Int J Hydro Energy*, 2016, 41: 12069~12081.
- [28] Li Q, Jensen J O, Pan C, Bandur V, Nilsson M S, Schönberger F, Chromik A, Hein M, Häring T, Kerres J, Bjerrum N J. *Fuel Cells*, 2008, 8(3/4): 188~199.
- [29] Fu Y, Manthiram A, Guiver M D. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1386~1390.
- [30] Fu Y, Manthiram A, Guiver M D. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 905~910.
- [31] Xu H, Chen K, Guo X, Fang J, Yin J. *Polymer*, 2007, 48: 5556~5564.
- [32] Liao J B, Lu M Z, Chu Y Q, Wang J L. *J Power Sources*, 2015, 282: 241~247.
- [33] Wang Y, Wang S, Xiao M, Song S, Han D, Hickner M A, Meng Y. *Int J Hydro Energy*, 2014, 39: 16123~16131.
- [34] Ahn M, Lee S, Min C, Yu Y, Jang J, Gim M, Lee J. *J Membr Sci*, 2017, 523: 480~486.
- [35] Qiu J, Zhai M, Chen J, Wang Y, Peng J, Xu L, Li J, Wei G. *J Membr Sci*, 2009, 342: 215~220.
- [36] Qiu J, Zhang J, Chen J, Peng J, Xu L, Zhai M. *J Membr Sci*, 2009, 334: 9~15.
- [37] Ma J, Wang Y, Peng J, Qiu J, Xu L, Li J, Zhai M. *J Membr Sci*, 2012, 419/420: 1~8.
- [38] Norris B C, Li W, Lee E, Manthiram A, Bielawski C W. *Polymer*, 2010, 51: 5352~5358.
- [39] Gao L, Kong T, Guo G, Huo Y. *Int J Hydro Energy*, 2016, 41: 20373~20384.

Research Progress on Amphoteric Proton Exchange Membrane

WU Kai, ZHANG Qi, WANG Jian-li*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract:Amphoteric proton exchange membrane is a kind of polymer membranes with proton-conducting function, which contains both acidic and basic structure. Strong structural design and special interaction of molecular chains make it excellent blocking performance of methanol or vanadium ion while conducting, has caused wide attention in recent years. In this paper, the relevant research results at home and abroad were reviewed, and the amphoteric proton exchange membrane was defined. According to chemical structure and preparation methods, it was divided into three types: (1) alkaline polymer and high boiling acid doping type, (2) acid and alkaline polymer blends, and (3) the intrinsic properties of polymers containing the acid-base structure, and their applications in proton exchange membrane fuel cells and vanadium redox flow batteries were discussed.

Key words: Amphoteric proton exchange membrane; Proton exchange membrane fuel cell; Vanadium redox flow battery