

燃料电池用聚砜/聚乙烯醇复合阴离子交换膜的制备及性能研究

乔宗文^{1*}, 陈 涛²
(1. 陕西国防工业职业技术学院化工学院, 西安 710300; 2. 中北大学化学工程学院, 太原 030051)

摘要:在制备氯甲基化聚砜(CPSF)的基础上,CPSF 与 4-(咪唑-1 基)苯甲醛反应制备得到侧链含有醛基的季铵化聚砜(PSF-BA),接着 PSF-BA 与聚乙烯醇(PVA)通过化学反应制备一种交联型聚砜/聚乙烯醇聚砜阴离子交换膜(PSF-VA),在用红外光谱(FT-IR)表征其化学结构的基础上,重点研究了阴离子交换膜的吸水率(water uptaking, WU)、尺寸稳定性和耐碱性等性能。本文的 PSF-VA 复合阴离子交换膜在高吸水率下仍能保持很好的尺寸稳定性、耐碱性和机械性能,其中 PSF-VA-3 膜的离子交换容量(IEC)高达 1.47 mmol/g,PSF-AC-3 膜在 25 和 85 ℃ 的吸水率(WU)达到了 29.9% 和 47.6%,相应的氢氧根离子传导率为 0.041 和 0.090 S/cm,但是溶胀率(SR)仅为 13.7% 和 36.8%。在强碱中浸泡 30 天的氢氧根离子传导率保留量达到了 84.7%,高传导率下保持很好的尺寸稳定性和耐碱性,克服了阴离子交换膜(AEM)在高离子传导率下尺寸稳定性和耐碱性差的问题。

关键词:聚砜; 聚乙烯醇; 季铵化; 交联结构; 尺寸稳定性; 耐碱性

阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)是一种绿色、高效的能量转化装置,它可将燃料气的化学能转化为电能而不产生废弃物,被认为是一种真正意义上的零污染能源^[1,2]。它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^[3,4]。阴离子交换膜(AEM)作为它的重要部件,起着传导氢氧根离子和阻隔燃料气和氧气的作用^[5,6]。为了使 AEM 具备很好的氢氧根离子传导能力,需在 AEM 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 AEM 的稳定性和耐碱性降低^[7,8]。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] AEM,依然无法彻底解决传导率与尺寸稳定性、耐碱性之间的不平衡问题。

芳香类聚合物是高性能高分子材料,成本低廉、耐酸碱腐蚀性和可塑性强,常被用来作为高性能膜膜材使用^[12]。对聚合物分子结构进行设计,在侧链键合较多的季铵基团,由于季铵基团远离聚合物主链,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^[13],通过交联反应形成一种三维网状结构,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,具有重要的应用价值^[14]。Wang 等^[15]利用小角度 X 射线衍射证明 AEM 能够形成明显的微相分离结构,与主链型膜材相比,侧链结构提升了氢氧根离子传导率、耐碱性和尺寸稳定性。Yang 等^[16]利用 TEM 和 SAXS 技术手段比较了交联型和非交联型聚芳醚酮 AEM 性能,交联后的 AEM 吸水率降低,尺寸稳定性和耐碱性有了大幅度提高。

本研究以高性能聚合物聚砜(PSF)为材料,构筑一种长侧链季铵化聚砜,接着通过交联反应制备一种聚砜/聚乙烯醇复合型聚砜 AEM,强亲水性的聚乙烯醇提高了复合膜的亲水性,增强了复合膜的氢氧根离子传导能力,化学交联使聚砜/聚乙烯醇形成一种三维交联网状结构,这种网状结构有效地阻止了氢氧根离子和自由基进入膜内部进行腐蚀,使得所制备的 AEM 在高离子传导率的情况下保持很好的尺寸稳定性、耐碱性能和机械性能,解决了传统 AEM 在高吸水率下尺寸稳定和耐碱性差的难题,对于高性能

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 11. 009
收稿:2021-08-10;修回:2022-03-14;
基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划(青年)项目(2019JQ-927),陕西省教育厅自认科学专项(18JK0069),陕西国防学院自然科学研究计划项目(Gfy12-01)和西安市科协青年人才托举计划项目资助;
* 通讯联系人:乔宗文,博士,研究方向为功能高分子的合成及性能研究。Tel:029-84968751;
E-mail: qiaozongwen@126. com.

AEM 的制备具有重要意义,有望用于碱性燃料电池的实际应用。

1 实验部分

1.1 反应试剂与仪器

实验材料:聚砜(P-1700),宁波德琦特种塑料有限公司;1,4-丁二醇(纯度 $\geq 99.5\%$),山西三维集团股份有限公司;甲醛(38%水溶液),石家庄有机化工厂;三氯化磷(分析纯),天津滨海化工厂;4-(咪唑-1基)苯甲醛,分析纯,天津市大港-中化工厂;聚乙烯醇(PVC),麦克利化学试剂有限公司;三氯甲烷(分析纯),天津市博迪化工股份有限公司;二甲亚砜(DMSO,分析纯),北京化学试剂厂。

实验仪器:1700 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR,美国埃尔默公司);N4S 型紫外-可见分光光度计(上海精科仪器有限公司)BP121S 型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);P230 型液相色谱仪(依利特分析仪器有限公司);CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

1.2 实验方案

(1) 氯甲基化聚砜(CPSF)的制备

将 250.00 mL 的 1,4-丁二醇和 100.00 mL 的甲醛混合均匀,在 0 °C 的条件下滴加 170.00 mL 的三氯化磷溶液,滴加结束后,在 10 °C 的条件下反应 12 h,结束后将混合液转移至分液漏斗中分层,将上清液经过无水硫酸镁干燥,得到 1,4-二氯甲氧基丁烷。

将 1.00 g 的 PSF 溶解在二氯甲烷中,待其溶解后加入 0.58 g 的催化剂 SnCl_4 ,同时用滴液漏斗滴加 5.60 mL 的氯甲基化试剂 1,4-二氯甲氧基丁烷,在 50 °C 的条件下反应 36 h,之后向反应混合液中加入 2 mol/L 的稀盐酸,再加入沉淀剂沉淀出产物,静置、分离、洗涤、干燥,得到氯甲基化聚砜(CPSF)。

(2) 侧链末端含有醛基的改性聚砜(CPSF-BA)的制备

将 1.00 g 干燥的 CPSF 溶解在 DMSO 中,加入 0.50 g 的 4-(咪唑-1 基)苯甲醛,在 50 °C 条件下反应 24 h,之后向反应混合液中加入沉淀剂沉淀出产物,静置、分离、洗涤、干燥,得到侧链末端含有醛基的改性聚砜(CPSF-BA),如图 1 所示;

(3) 聚砜/聚乙烯醇复合阴离子交换膜(PSF-AC)的制备

在 80~100 °C 的条件下,将 0.48 g 的聚乙烯醇(PVC)溶于二甲基亚砜中,充分溶解后,室温下加入 1.00 g 的 CPSF-BA,溶解后加入 0.08 g 的浓硫酸,搅拌均匀,在 25 °C 的条件下反应 15 h,将混合液放入 60 °C 真空干燥箱中进行干燥,待溶剂脱除后加入蒸馏水进行脱膜处理,得到聚砜/聚乙烯醇复合阴离子交换膜膜材(CPSF-AC)。

将 CPSF-AC 放入 1 mol/L 的 NaOH 溶液中,在 30~50 °C 条件下浸泡 24 h,取出后用蒸馏水进行洗涤,直到洗涤液的 pH 值不发生变化,得到聚砜/聚乙烯醇复合阴离子交换膜(PSF-AC);

测定 CPSF, CPSF-BA 和 PSF-AC 的红外图谱,通过红外特征吸收峰的变化来表征其结构,如图 2 所示。季铵基团的键合量通过 PSF-AC 的 IEC 进行衡量,如公式(1)所示。

1.3 性能测试

(1) IEC 的测试

采用返滴定法测试其 IEC,将 m g CPSF-HN 膜放在 0.01 mol/L 体积为 V_1 的稀盐酸中浸泡 36 h,结束后以酚酞作为指示剂,用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液滴定混合液,消耗的体积为 V_2 ,通过下面公式计算 IEC。

$$\text{IEC} = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{m} \quad (1)$$

(2) WU 和 SR 的测定

制备质量和边长一定干燥的 AEM 样品,放入水中充分吸水膨大,取出用吸水纸吸干表面水分,通过质量和边长变化量来衡量 WU 和 SW,计算方法如式(2)和式(3)所示。

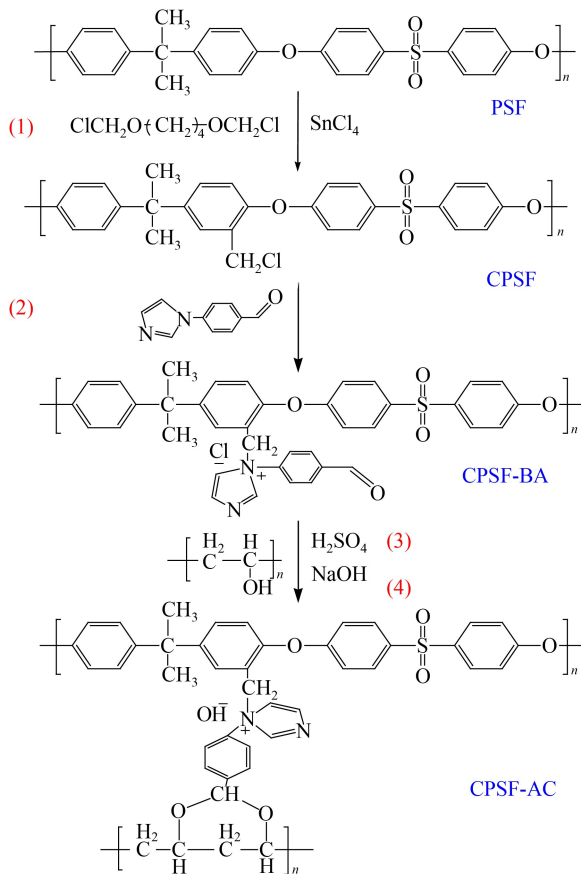


图 1 改性聚合物的化学制备路线

Figure 1 Chemical process of modified polymers

$$\text{WU}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{SW}(\%) = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中, m_1 和 m_2 分别是干膜和湿膜的质量(g), L_1 和 L_2 分别是干膜和湿膜的边长(m)。

(3) 氢氧根离子传导率的测定

制备横截面积为 A 的样品, 采用 CHI660E 型电化学工作站通过交流阻抗谱法, 在 $25 \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 测定 AEM 在去离子水中的阻抗值 R , 通过如下的公式计算 AEM 的氢氧根离子传导率 $\sigma(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ 。

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (4)$$

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

(4) 交联度的测定

将膜样品置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱烘干, 质量为 m_1 , 接着将膜置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的 DMSO 溶液浸泡 48 h, 浸泡后的膜样品置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱烘干, 质量为 m_2 , 通过下面公式计算交联度(DC, degree of crosslinking)。

$$\text{DC}(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中, m_1 和 m_2 分别膜样品浸入 DMSO 前后的质量。

2 结果与讨论

2.1 功能聚合物的结构表征

图 2 是 CPSF、BPSF-BA 和 PSF-AC 的红外图谱。在 CPSF 谱图中,1080、1325 与 1295 cm^{-1} 是 $-\text{SO}_2-$ 基团的特征吸收峰,1245 与 1015 cm^{-1} 是芳香醚的反对称与对称伸缩振动吸收峰;1585 与 1490 cm^{-1} 处的峰为苯环的特征吸收峰,670 cm^{-1} 处是氯甲基的特征吸收峰。在 CPSF-BA 图谱中,新出现的位于 2725、2840 和 1701 cm^{-1} 处的特征吸收峰属于羰基,1636 cm^{-1} 处的特征吸收峰是季铵基团 $\text{C}-\text{N}$ 键,1452 cm^{-1} 处的特征吸收峰属于双键。在 PSF-AC 图谱中,新出现的位于 1263、1096 和 1033 cm^{-1} 处的特征吸收峰属于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$,羰基的特征吸收峰已经消失,在 3441 cm^{-1} 出现的宽峰属于聚乙烯醇没有反应的羟基吸收峰。上述的红外图谱变化表明,本实验成功制备出 PSF-AC。

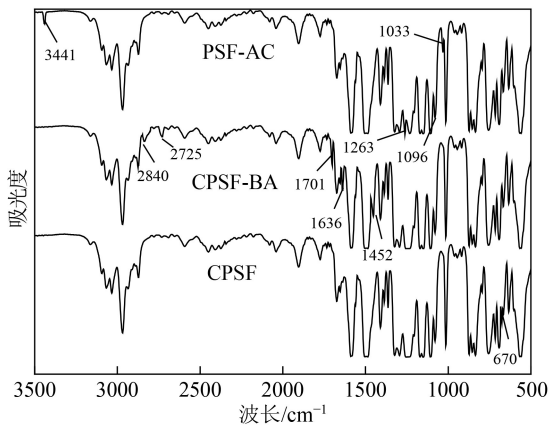


图 2 改性聚合物的红外光谱图
Figure 2 FT-IR spectra of modified polymers

2.2 工艺条件的优化

控制步骤 1 的反应时间制备氯甲基含量不同的 CPSF,接着分别制备 IEC 为 1.03、1.21 和 1.47 mmol/g 的膜,分别记为 PS-AC-1、PS-AC-2 和 PS-AC-3,以二氯甲烷(DCM)、二甲基酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)和二甲基亚砷(DMSO)为溶剂,研究它们的溶解性质,溶解性质和交联度(DC)如表 1 所示。

表 1 阴离子交换膜的溶解性质和交联度
Table 1 Solubility and degree of crosslinking of ACM

膜样品	DCM	THF	DMF	DMSO	DC(%)
PS-AC-1	—	—	—	—	61.5
PS-AC-2	—	—	—	—	73.6
PS-AC-3	—	—	—	—	90.1

表 1 我们可以看出,PS-AC 在不同的溶剂中最终不能够溶解,这与它们具有的交联结构有关,由于 PS-AC 能够形成一种交联网状结构,交联部分只能发生吸水溶胀而不发生溶解,但是没有交联的部分会溶于有机溶剂中,其中随着 IEC 的增加,它们的交联度增加,其中 PS-AC-3 的交联度达到了 90.1%。

(1)吸水率随温度的变化曲线

ACM 工作的环境是溶液,ACM 吸收水分,亲水基团与水分子结合形成水合离子簇进行离子的传

导,因此,吸水率对 PSF-AC 膜性能非常关键。如图 3 所示,由于聚乙烯醇的强吸水性,增强了复合膜的吸水能力,随着温度的升高,PSF-AC 膜的离子传导基团和水分的运动能力增强,更容易结合成水和离子簇进行离子的传导,同时氢氧根离子的运动能力增强,这些都有利于质子传导能力的提高。3 种 ACM 由于亲水基团远离高分子主链,吸水区域的范围很大,便于形成水和离子簇,使得膜材的吸水率很大,吸水能力最大的 PSF-AC-3 膜的含水率高达 29.9%和 47.6%,表现出很好的吸水能力^[17]。

(2)溶胀率随温度的变化

在 ACM 领域,高传导和高尺寸稳定是 ACM 追求的目标之一,为了获得较高的氢氧根离子传导率,需要键合较高的离子传导基团,但是过高的离子传导基团键含量会导致 ACM 尺寸稳定性差、耐碱性差的问题,严重影响了膜材的使用。如图 4 所示,虽然 PSF-AC 膜的吸水能力很强,但是相应的溶胀性比较低,在高吸水率保持很好的尺寸稳定性,这与 PSF-AC 的结构有关,其中一个原因是亲水基团键合在聚合物侧链末端,对主链的影响降低,减弱了主链的吸水溶胀率。另一个重要原因是聚砜和聚乙烯醇通过交联反应形成一种三维网状结构,同时,它们的交联密度大,使得 PSF-AC 膜保持很好的耐溶胀性,这些都有利于 PSF-AC 的尺寸稳定性的提高,随着交联度的增大,膜材的尺寸稳定性也在增大,其中 PSF-AC-3 膜在 25 和 85 °C 的溶胀率仅为 13.7%和 36.8%^[18]。

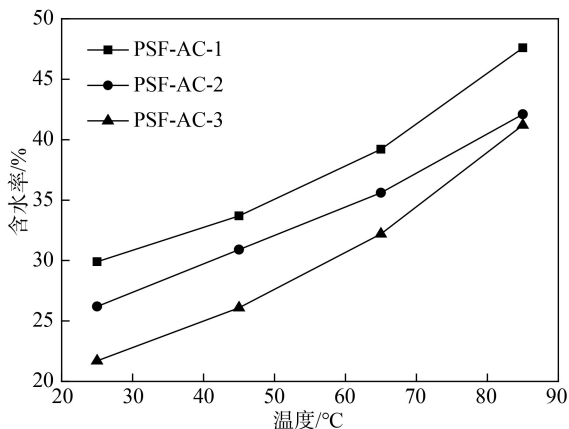


图 3 阴离子交换膜含水率随温度的变化关系
Figure 3 Variation of water uptaking of AEM with temperature

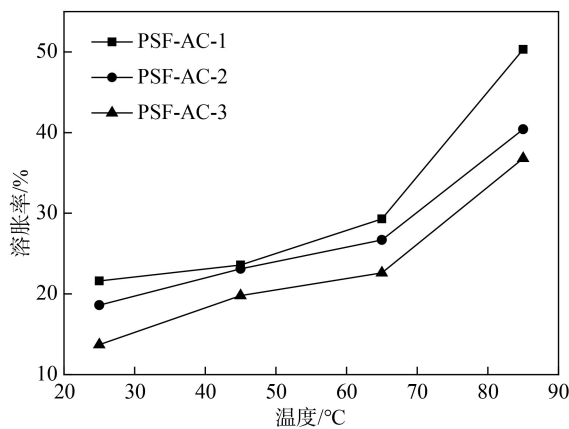


图 4 阴离子交换膜吸水溶胀率随温度的变化关系
Figure 4 Variation of swelling ratio of AEM with temperature

(3)离子传导率随温度的变化

氢氧根离子传导率作为 ACM 最核心的指标,它决定着在 ACM 的传导能力,它的大小与膜材的吸水能力成正相关。如图 5 所示,PSF-AC 膜表现出很好的离子传导能力,这与它们吸水能力有关,PSF-AC 吸收的水分多了,能够形成更多的水合离子簇,这些水合离子簇在传导氢氧根离子的过程中起着决定作用,这有利于离子传导能力的增加。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 PSF-AC-3 膜在 25 和 80 °C 的离子传导率达到了 0.41 和 0.090 S/cm,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^[19]。

(4)传导率保留率随时间的变化

将 PSF-AC 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剩余量来衡量 ACM 的耐碱性性能。如图 6 所示,PSF-AC-1,PSF-AC-2 和 PSF-AC-3 膜保持很好的耐碱性性能,碱性溶液中浸泡 30 天,它们的离子传导率保留率仍保持在 80%以上,这与它们的吸水溶胀性有关,吸水溶胀率低,膜的密实程度高,能够有效地阻止氢氧根和自由基进入膜内部进行腐蚀,有效地保持了很好的耐碱性性能。

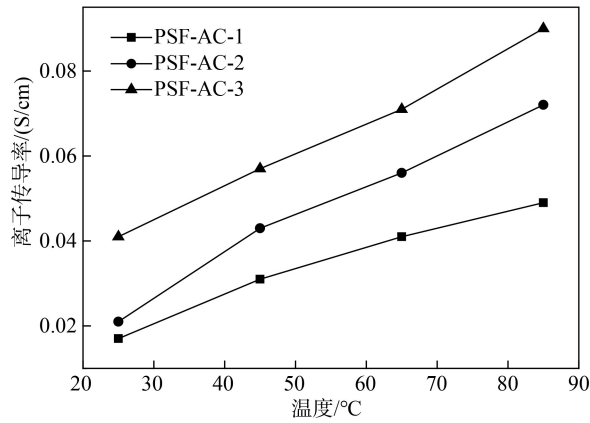


图 5 阴离子交换膜离子传导率随温度的变化关系
Figure 5 Relationship between ionic conductivity of AEM and temperature

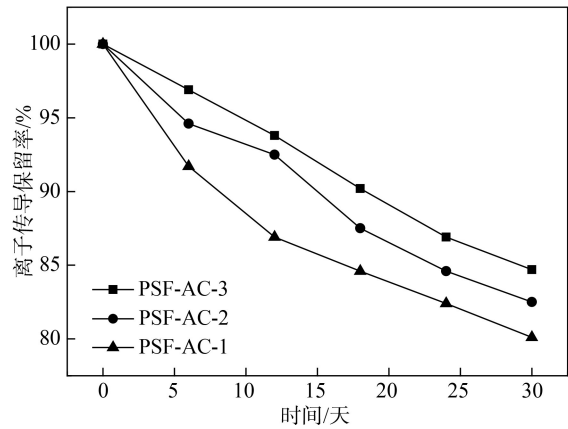


图 6 阴离子交换膜传导率保留率随时间的变化关系
Figure 6 Relationship between conductivity retention of AEM with time

3 结论

(1)以聚砜为材料,构筑一种长侧链季铵化聚砜,接着与聚乙烯醇通过交联反应制备一种聚砜/聚乙烯醇复合型聚砜 ACM。

(2)PSF-AC-3 膜在 25 和 85 °C 的吸水率为 29.9%和 47.6%,氢氧根离子传导率为 0.041 和 0.090 S/cm,但是溶胀率仅为 13.7%和 36.8%,在强碱中浸泡 30 天的氢氧根离子传导率保留量达到了 84.7%。

(3)解决了传统 ACM 在高吸水率下尺寸稳定和耐碱性差的难题,对于高性能 ACM 的设计具有借鉴意义,有望用于碱性燃料电池的实际应用。

参考文献:

[1] Chen W T, Wu X M, Li T T. Chem Eng Sci, 2021, 244: 116791.
[2] Rossi R, Wang X, Logan B E. J Power Sources, 2020, 475: 228633.
[3] 潘雪婷, 高琪, 朱雨昕, 宁丹, 胡朝霞. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(10): 122~128.
[4] 杜鑫明, 李铭卉, 王哲. 科学通报, 2019, 64(2): 180~186.
[5] 李紫芹. 提高阴离子传导性的膜材料的结构与性能研究. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
[6] Park H H, Chang K. Polymers, 2021, 13(10): 1669~1672.
[7] Zhang X J, Cao Y J, Zhang M. J Membr Sci, 2020, 596: 117700.
[8] Li S, Zhang H B, Wang K Q. J Membr Sci, 2020, 594: 117471.
[9] Yang Q, Li L, Lin C X. J Membr Sci, 2018, 560: 77~86.
[10] Li S, Zhang H B, Wang K Q. Polym Chem, 2020, 11(13): 2399~2407.
[11] Zhu Y, Chen C R, Zuo D Y. Electrochim Acta, 2015, 17: 128~136.
[12] Zhang X, Li Z W, Chen X L. Chinese J Polym Sci, 2020; 38: 185~193.
[13] Yang W H, Xu P, Li X Z. Int J Hydrogen Energy, 2021, 46:10377~10388.
[14] Li L, Wang J, Hussain M. J Membr Sci, 2021, 624: 119088.
[15] Wang Y, Zhang D Y, Liang X. J Membr Sci, 2020, 595: 117483.
[16] Yang K, Xu J M, Shui T M. React Funct Polym, 2020, 151: 104551.
[17] Chen S L, Bocarsly A B, Benziger J. J Power Sources, 2005, 152: 27~33.
[18] Ekström H, Lafitte B, Ihonen J. Solid State Ionics, 2007, 178: 959~966.
[19] Wang G G, Weng Y M, Chu D. J Membr Sci, 2009, 332: 63~68.

Preparation and Properties of Polysulfone/Poly(vinyl alcohol) Composite Anion 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. *Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

Abstract: A kind of quaternary ammonium polysulfone (PSF-BA) containing an aldehyde group on the side chain was obtained by the reaction of CPSF and 4-(imidazole-1-yl) benzaldehyde based on the preparation of chloromethylated polysulfone (CPSF). Subsequently, cross-linked polysulfone/poly(vinyl alcohol) anion exchange membrane (PSF-VA) was fabricated by the reaction of PSF-BA with polyvinyl alcohol (PVA). The chemical structure of modified polymer was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), and water uptaking (WU), size stability and alkali resistance were explored. PSF-VA composite AEMs keep excellent dimensional stability, alkali resistance and mechanical properties under high water absorption. The water absorption of PSF-AC-3 AEM (IEC is 1.47 mmol/g) at 25 and 85 °C is 29.9% and 47.6%, the hydrogen ion conductivity is 0.041 and 0.090 S/cm, but the swelling ratio is only 13.7% and 36.8%. The properties are even better than those of Nafion115 membrane under the same conditions. The PSF-AC AEM keeps good dimensional stability and alkali resistance at high conductivity, and the retention of ion conductivity is up to 84.7% after being soaked in strong alkali for 30 days, overcoming the problems of poor dimensional stability and alkali resistance of AEM under high ionic conductivity.

Key words: Polysulfone; Poly(vinyl alcohol); Quaternary ammonium; Crosslinked structure; Dimensional stability; Alkali resistance