

综 述

非含氟型磺化聚物质子交换膜材料的研究进展(上)

高 鹏, 郭晓霞, 徐宏杰, 房建华*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要:概述了近十年来非含氟型磺化聚物质子交换膜材料的研究进展, 包括各种材料的制备和性质, 详细地讨论了材料的化学结构、形态与其性能(质子导电率、耐水性、尺寸稳定性、吸水率、抗自由基氧化性、甲醇透过率等)之间的关系, 其中结合作者在磺化聚酰亚胺方面的研究工作, 重点对这类材料进行了系统、深入的介绍和讨论。最后, 本文还对今后燃料电池用质子交换膜材料的研究提出了一些设想和展望。本文分为上下两篇, 其中上篇主要综述了各种非含氟型磺化聚合物的制备方法。

关键词:燃料电池; 质子交换膜; 磺化聚合物; 合成; 质子导电率

1 质子交换膜燃料电池工作原理简介

燃料电池是一种将燃料的化学能直接转化成电能的装置, 具有高效、清洁、安静以及环境友好等特点。所用的燃料为氢气、甲醇和烃类等富氢物质。早在 1839 年 Grove 就建立了世界上第一个以氢气为燃料的燃料电池模型^[1]。但这项技术直到上个世纪 60 年代, 特别是 1973 年的能源危机后才受到人们的高度重视。根据所用电解质的不同, 燃料电池可分为碱性燃料电池(通常用氢氧化钾)、酸性燃料电池(主要用磷酸)、熔融碳酸盐燃料电池(碳酸锂和碳酸钾的混合物)、固体氧化物燃料电池(如氧化锆)和质子交换膜燃料电池(PEMFC)。其中质子交换膜燃料电池由于在电动汽车、电子设备和军事领域的巨大应用前景而在过去十年中得到了广泛的研究。其工作原理如图 1 所示。质子交换膜夹在两个多孔电极(阳极和阴极)之间, 形成三明治结构。燃料在阳极与膜的界面上发生氧化反应产生质子和电子。质子在膜中进行传输到达阴极/膜界面并与氧气反应形成水, 电子则通过外线路“流向”阴极形成电流。燃料电池的工作效率取决于电极的催化活性和质子交换膜的性能。对于以氢气或甲醇为燃料的电池, 其电极材料的制作工艺已经相当成熟。目前主要的研究工作是在保证催化效率的前提下, 如何进一步降低贵金属(铂)的含量, 从而进一步降低成本。质子交换膜材料则仍有许多问题要解决, 从而构成了整个 PEMFC 研究领域的主体和热点。

2 质子交换膜材料的发展概况

质子交换膜是 PEMFC 的核心部件。其作用是: (1) 分隔阳极和阴极, 阻止燃料和空气(氧气)直接混合发生化学反应; (2) 传导质子, 质子导电率越高, 膜的内阻越小, 燃料电池的效率越高; (3) 电绝缘体, 阻止电子在膜内传导, 从而使燃料氧化后释放出的电子由阳极通过外线路向阴极流动, 产生外部电流供人们使用。通常, 燃料电池用质子交换膜材料必须满足以下要求^[2]: (1) 低成本; (2) 高质子传导率(燃料电池工作条件下); (3) 良好的力学强度(抗溶胀)和尺寸稳定性; (4) 优异的化学稳定性和电化学稳定

基金项目:国家自然科学基金面上项目(编号: 50373026 和 20474037);

作者简介:高鹏(1980—), 男, 上海交通大学化学化工学院研究生, 主要研究领域是燃料电池用质子交换膜电解质材料;

* 通讯联系人, E-mail: jhfang@sjtu.edu.cn.

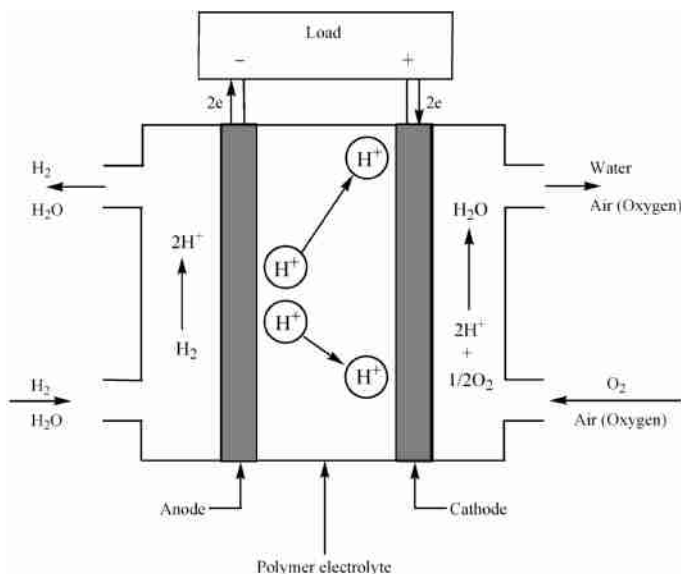


图 1 质子交换膜燃料电池工作示意图

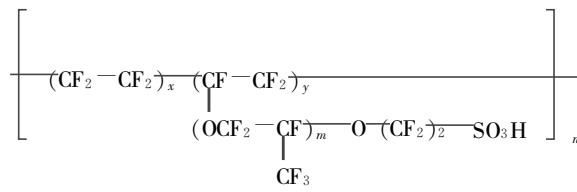
Figure 1 Schematic picture of PEMFC

性; (5) 很低的气体(H_2 和 O_2)或甲醇透过率; (6) 与催化剂层的匹配; (7) 长期使用稳定性。

到目前为止,人们已经开发出了大量的质子交换膜材料。从膜的结构来看,质子交换膜大致可分为三大类:(1) 磺化聚合物膜(sulfonated polymer membranes)^[3~66]; (2) 复合膜(composite membranes)^[67~70]; (3) 无机酸掺杂膜(acid-doped membranes)^[71~79]。其中复合膜有两种形式即无机酸(如磷钨酸,硅钨酸等)分散(溶解)在聚合物介质中形成的膜和电解质充填在惰性多孔支持体上复合而成的膜。复合膜一般制作工艺简单,但膜的性能重要取决于所用的电解质。无机酸掺杂膜是特指无机酸(如磷酸,硫酸等)掺杂在碱性聚合物(典型的聚合物为聚苯并咪唑 PBI)中形成所谓的给体-受体相互作用的质子交换膜。磷酸掺杂聚苯并咪唑是由美国 Case Western Reserve University 的 Litt 和 Savinell 于 1995 年首次报道的。其突出的优点是这种膜在很低的相对湿度($<10\%$)甚至完全无水的情况都能保持很高的质子导电率,而且质子导电率随着温度的升高而增大。因此这类膜非常适用于中温($120\sim 200^\circ\text{C}$)燃料电池,近年来越来越受到人们的重视。但困扰这类膜的一个非常致命的缺点是膜中掺杂的磷酸会渐渐渗漏出去(阴极反应产生水蒸气,冷凝后变成液态水),导致膜的质子导电率逐渐下降,这是为什么这类膜没有能获得实际应用的主要原因。限于篇幅,本文对此不作过多描述。磺化聚合物是质子交换膜研究领域研究得最多的一类材料,它可以分为三类:(1) 全氟型磺化聚合物;(2) 部分含氟型磺化聚合物;(3) 非含氟型磺化聚合物。

2.1 全氟型磺化聚合物

这类材料具有较高的质子传导率,良好的力学强度,优异的化学和电化学稳定性以及足够长的使用寿命等优点,是目前获得实际应用的材料,并广泛地用于质子交换膜燃料电池的电解质。其化学结构如图 2 所示。聚合物的主链由高度疏水的饱和 C-F 键组成。侧基形成亲水相,这些亲水相相互连接(hydrophilic domain),形成有利于质子传输的亲水通道,这是这类材料在水中具有很高的质子导电率的一个重要原因。此外,由于氟原子的强电负性,磺酸基的酸性很强,这是全氟型聚合物具有高质子导电率的另外一个原因。美国的杜邦(Dupont)公司、陶氏(Dow)公司和日本的旭化成(Ashahi)公司先后开发了商品名为 Nafion, Dow's membrane 和 Flemion, Aciplex 的全氟型磺化聚合物。这些聚合物的主要差异在于侧基的长短和磺酸基的含量。Nafion 是最为典型且使用最多的全氟型磺化聚合物。美国通用电气公司在 1966~1969 年期间采用这种膜,并在燃料电池中取得了使用寿命超过 57000h 的记录。然而在大规模商业应用上这些材料仍然会遇到问题,例如成本过高,使用温度过低($<100^\circ\text{C}$)高温下质子导电率急剧下降,燃料尤其是甲醇透过率高,以及难降解的废弃物会对环境造成污染等等。因此近年来新型质子交换膜的研究热点是开发成本低廉能够在高温或低相对湿度下使用的非含氟型磺化聚合物。



Nafion: $x=6-10$; $y=m=1$; Dow's membrane: $x=3-10$; $y=1$; $m=0$; Flemion and Aciplex: $x=6-8$; $y=0-1$; $m=1$
(x and y refer to the molar compositions)

图 2 全氟磺酸聚合物的一般化学结构

Figure 2 Chemical structure of perfluorinated polymers

与全氟型聚合物相比非含氟型聚合物有许多优点:(1)非含氟型聚合物比全氟型聚物要便宜得多,并且很多材料都可以直接买到;(2)含有极性基团的非含氟型聚合物可以在相当宽的温度范围内具有较高的亲水能力,吸收的水分聚集在聚合物主链上的极性基团周围,膜保水能力较高;(3)通过适当的分子设计,非含氟型聚合物的稳定性可以得到大幅度改善;(4)废弃的非含氟型聚合物易降解,不会造成环境污染。

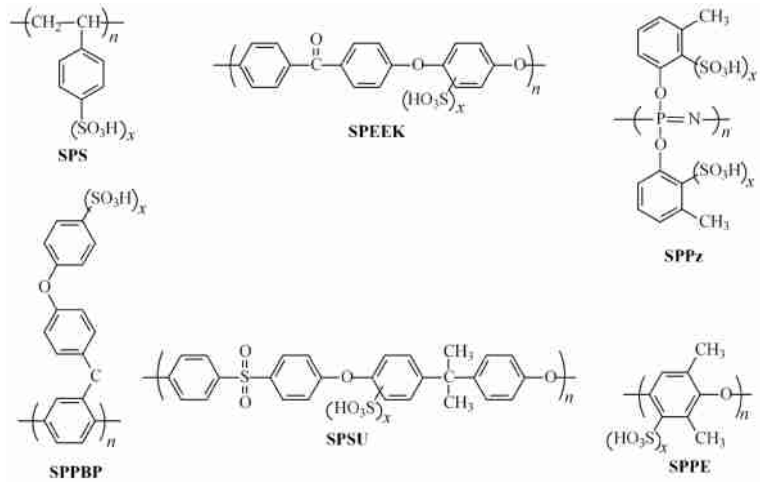
到目前为止,人们已经开发出了大量的非含氟型磺化聚合物材料。下面就非含氟型磺化聚合物材料的制备、质子传导率和耐水性等性质分别加以介绍,并结合作者自己的研究工作,对于这些材料的性能进行分析评价。

3 非含氟型磺化聚合物的质子传导聚合物电解质膜

3.1 非含氟型磺化聚合物的合成

非含氟型磺化聚合物的合成主要有两种方法:(1)对母体聚合物进行后磺化处理;(2)由磺化单体直接聚合。

3.1.1 聚合物的后磺化 后磺化方法具有合成方法简单,母体聚合物大多已实现大规模工业生产,可以直接买到等优点。使用的磺化剂通常为浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、硫酸乙酰酯等。用发烟硫酸和氯磺酸甚至浓硫酸作磺化剂时往往易造成聚合物的降解。这是后磺化方法的一个致命缺点。另一个缺点是磺化度难以精确控制。硫酸乙酰酯是比较温和的磺化剂,适用于反应活性高的聚合物,如聚苯乙烯等。用后磺化法,人们已经成功地合成了磺化聚苯乙烯及其衍生物(SPS)^[3~6],磺化聚苯醚(SPPE)^[31~38],磺化聚醚砜(SPSU)^[39~50],磺化聚醚醚酮(SPEEK)^[51~57],磺化聚苯(SPPBP)^[58~64]和磺化聚膦腈(sulfonated polyphosphazene, SPPz)^[65,66]等。这些磺化聚合物的化学结构如图 3 所示。



(C)1994-2021 China Academic Electronic Journal Publishing Rights Reserved. http://www.cnki.net

Figure 3 Chemical structures of various sulfonated hydrocarbon polymers by post-sulfonation method

聚醚醚酮(PEEK)是半晶态高分子材料,它不溶解于有机溶剂但溶于强酸。聚(4-苯氧苯甲酰基-1,4-亚苯)(PPBP)可溶于少数有机溶剂如氯仿和二氯甲烷,但其磺化得到的产物却不溶。所以 PEEK 和 PPBP 的磺化通常采用直接溶解在浓硫酸或发烟硫酸中进行。Bishop 等^[55]发现 PEEK 在硫酸中的磺化度可以通过改变反应时间和硫酸浓度来控制,并可以得到磺化度为 30%~100%的磺化聚合物而不会发生化学降解和交联反应。PPBP 的磺化度亦可以控制在 30%~85%^[62, 63]。

和 PEEK 与 PPBP 不同,聚醚砜(PSF)可溶于二氯乙烷等有机溶剂,因此可以在均相介质中进行磺化。有关研究表明,使用三氧化硫和磷酸三乙酯的混合物对 PSF 进行磺化更加可靠并能减少副反应的发生^[39, 42~44]。但反应高度放热,且三氧化硫的毒性很大,因此,这种方法实际使用起来比较困难。Lufrano 等发现用氯磺酸三甲硅酯 $[(CH_3)_3SiSO_3Cl]$ 作为磺化剂,可使 PSF 顺利磺化而不发生降解。这是磺化 PSF 比较好的方法^[50]。

这样的直接磺化反应,无论是均相还是非均相都是亲电反应,也就是说具有供电子性的苯环易发生磺化反应。对于 PSF 和 PEEK 磺化反应总是发生在二元酚单元的苯环上。对于 PPBP,总是末端的苯环被磺化。

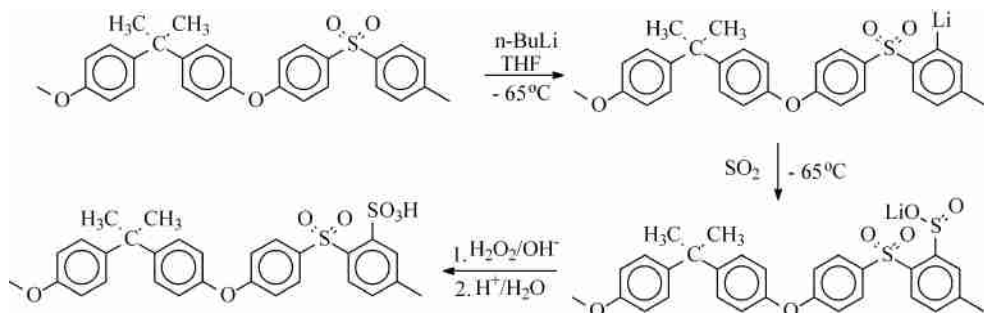


图 4 主链型聚醚砜的合成^[45]

Figure 4 Synthesis of main-chain-type SPSU^[45]

除了用磺化试剂对母体聚合物直接进行磺化处理之外,还可先用对聚合物进行改性处理,然后再将磺酸基引入到聚合物的结构中,这一方法也可以看成是后磺化法的一种特殊形式。例如: Kerres 等报道了对商品名为 Udel 的聚醚砜先用正丁基锂处理使得与砜基相连的苯环上的氢原子被锂离子取代,然后再与二氧化硫反应形成亚磺酸锂,最后再用氧化剂(过氧化氢,次氯酸盐等)氧化成磺酸基,从而得到 SPSU(见图 4)^[45]。用这种方法制得的 SPSU 其磺酸基是连在与砜基相连的苯环上的。而用普通后磺化方法所制得的 SPSU,其磺酸基只能连在二元酚单元的苯环上(二元酚单元上苯环的反应活性比二苯砜单元上的苯环要高得多)。Jannasch 等用正丁基锂与商品名为 Udel 的聚醚砜反应,然后再与 2-磺基苯甲酸酐反应得到了侧链型 SPSU(见图 5)^[46]。将由正丁基锂处理过的 Udel 与 SO_2 反应,然后再与溴乙烷磺酸钠、溴丙烷磺酸钠或磺酸丁内酯反应得到侧基为脂肪链的 SPSU(见图 6)^[47]。

3.1.2 聚合 由适当的磺化单体直接聚合成聚合物的方法是制备磺化聚合物的一个重要的方法,它具有可精确控制磺化度和聚合物的形态结构等优点,这种方法已经被成功地用于制备很多磺化

聚合物。McGrath 等用对氯二苯砜、磺化对氯二苯砜和二元酚在碳酸钾存在下聚合得到了一系列具有不同磺化度的 SPSU(见图 7)^[41]。Guiver 等以对氯二苯砜、磺化对氯二苯砜和二元酚为单体,合成了一系列磺化聚醚砜(见图 8)^[57]。McGrath 等以 2,5-二氯苯甲酸为原料通过多步反应制备了多种 2,5-二氯二苯砜

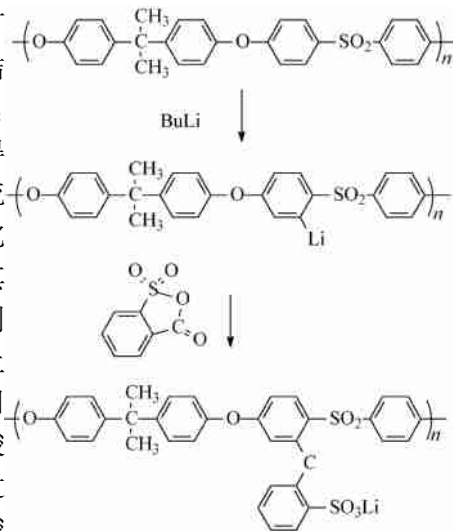


图 5 芳香侧链型磺化聚醚砜的合成^[46]

Figure 5 Synthesis of side-chain-type SPSU with pendant sulfoaryl groups^[46]

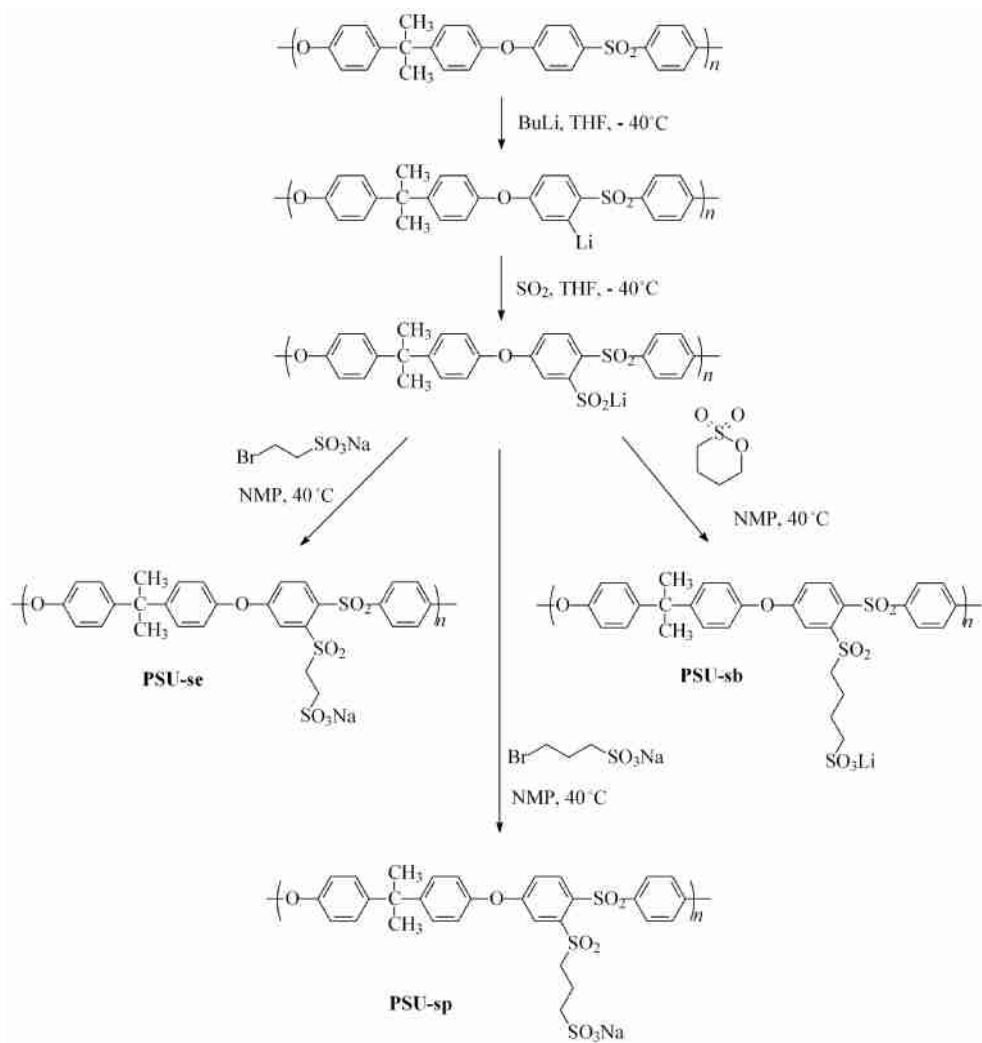
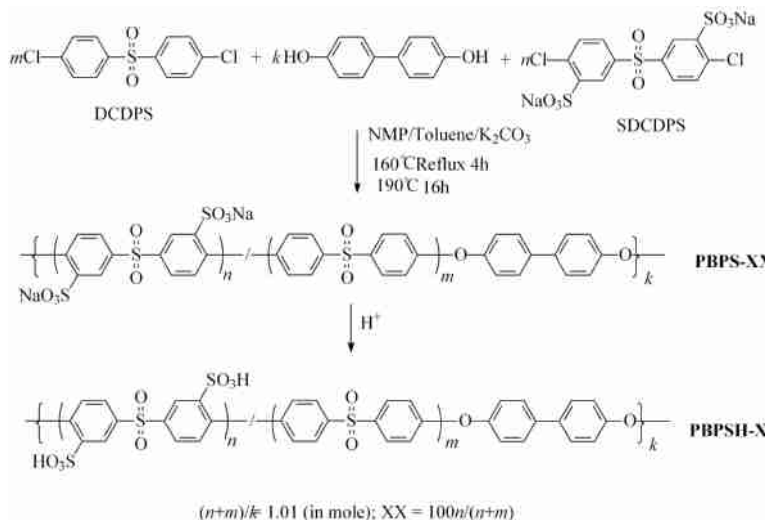
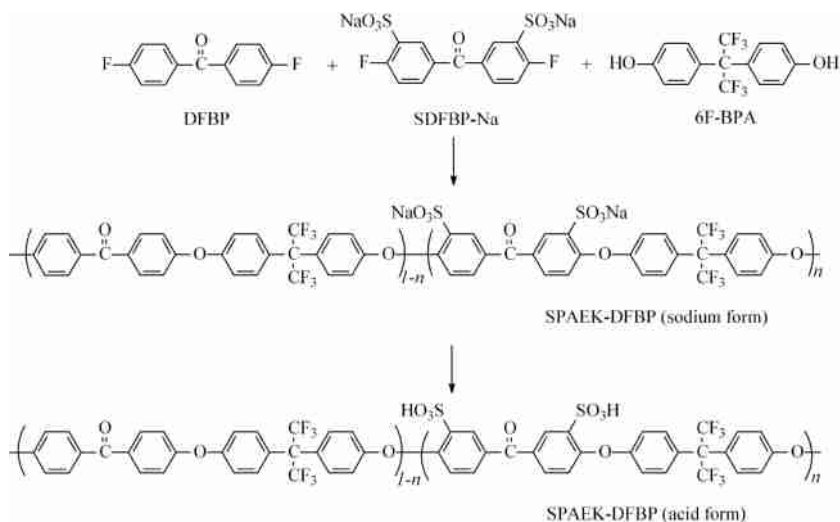


图 6 脂肪烃侧链型磺化聚醚砜的合成^[47]
Figure 6 Synthesis of side-chain-type SPSU with pendant sulfoalkyl groups^[47]

衍生物单体,并将这些单体在催化剂地存在下聚合成具有较高分子量地侧链型聚苯,然后用浓硫酸对聚合物磺化或用接枝法在聚合物的结构中引入磺酸基(见图 9)^[62]。但这些聚合物的成膜性很差,不能制成具有良好力学强度的自支撑膜。与 McGrath 的工作不同,张所波等合成了一种新的磺化单体,2',5'-二氯二苯酮-3-磺酸钠,他们将这种磺化单体直接聚合成 SPPBP,得到了高分子量的聚合物,用这种方法制得的聚合物具有良好的溶解性能和成膜性(见图 10)^[64]。

聚酰亚胺由于其亚胺环有水解的倾向,因此磺化聚酰亚胺(SPI)的制备不能采用后磺化法,而必须采用由磺化单体聚合的方法,聚酰亚胺通常由二酸酐与二胺缩合而成,二胺单体的合成通常比二酸酐的合成容易实现。因此,人们已经开发出的二胺单体的种类要比二酸酐单体多得多。可用作燃料电池质子交换膜材料的是六元环型 SPI,它是由六元环型二酸酐单体与磺化二胺单体缩聚而成。已商品化的六元环型二酸酐单体只有两种:1,4,5,8-萘二酸酐(NTDA)和 3,4,9,10-~~二~~二酸酐(PTDA),它们的化学结构如图 11 所示。PTDA 的反应活性很低,与二胺缩合很难生成高分子量的聚合物。NTDA 的反应活性则比较高。因此,到目前为止,制备六元环型 SPI 所用的二元酸酐单体全部是 NTDA。商品化的二胺单体主要有三种:2,5-二氨基苯磺酸(DABS),2,2'-联苯胺二磺酸(BDSA)及 3,3'-二甲基联苯胺二磺酸(DMBDSA)。它们的化学结构式如图 12 所示。其中由 DABS 所制得的 SPI 的性质很差,因而很少使用。BDSA 是用得最多的一种商品化的磺化二胺单体,但由 BDSA 和 DMBDSA 所制得的 SPI 膜的耐水性很差,远不能满足实际使用的要求。为了改善 SPI 的耐水性和质子导电率(下文将作详细讨论),作者及原来所在的日本山口大学

图 7 通过无规共聚方法合成 SPSU^[41]Figure 7 Synthesis of sulfonated polysulfone via random polymerization method^[41]图 8 磺化聚醚酮的合成^[57]Figure 8 Synthesis of sulfonated poly(aryl ether ketone)^[57]

冈本研究室等合成了大量结构新颖的磺化二胺单体^[14~19, 22, 26~30] (见图 13, 图 14, 图 15)。

这些磺化二胺单体可以按磺化位置分为两类：其一为主链型磺化二胺，由这类单体制得的 SPI 其磺酸基直接连在大分子的主链上；另一种为侧链型磺化二胺，其磺酸基连接在侧链上。典型的主链型磺化二胺单体包括 BDSA 和 9,9-二(4-氨基苯基)苄-2,7-二磺酸(BAPFDS)^[15]、4,4'-二氨基二苯醚-2,2'-二磺酸(ODADS)^[14]、4,4'-二(4-氨基苯氧基)-3,3'-二磺酸(BAPBDS)^[16]、2,2'-二(4-氨基苯氧基)-5,5'-二磺酸(oBAPBDS)^[22]、4,4'-二(4-氨基-2-磺酸基苯氧基)联苯(iBAPBDS)^[30]、4,4'-二(3-氨基苯氧基)-3,3'-二磺酸(mBAPBDS)^[30]、4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯砜-3,3'-二磺酸(BAPPSDS)^[26]和 4,4'-二(3-氨基苯氧基)二苯砜-3,3'-二磺酸^[84]等。侧链型磺化二胺有 2,4-二氨基苯氧基丙磺酸(DAPPS)^[18]、2,2'-二(3-磺酸基丙氧基)联苯胺(2,2'-BSPB)^[19, 28]、3,3'-二(3-磺酸基丙氧基)联苯胺(3,3'-BSPB)^[19, 28]和 3,3'-二(4-磺酸基苯氧基)联苯胺(3,3'-BSPOB)^[27]、2,2'-(4-磺酸基苯氧基)联苯胺(2,2'-BSPOB)^[27]、3,5-二氨基-3'-磺酸基-4'-(4-磺酸基苯氧基)二苯酮(DASSPB)^[29]、3,5-二氨基-3'-磺酸基-4'-(2,4-二磺酸基苯氧基)二苯酮(DASDSPB)^[29]和二[4-(4-氨基苯氧基)-2-磺酸基苯甲酰基]二苯砜(BAPSBPS)^[80]等。

磺化二胺是通过用发烟硫酸直接磺化相应的未磺化二胺或者通过多步反应制得的。直接磺化的方

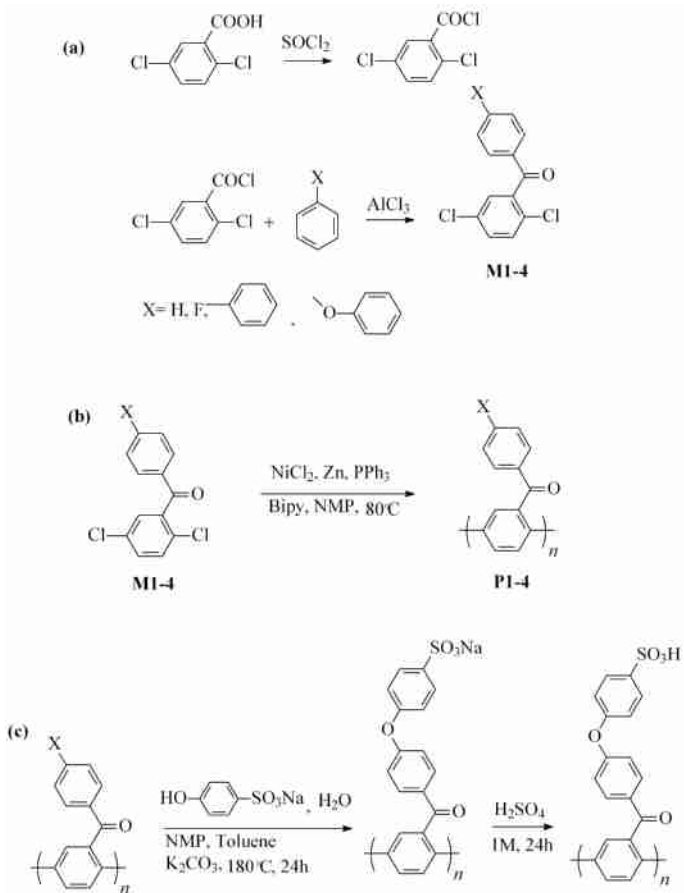


图 9 SPPBP 的合成:(a) 单体合成;(b) 聚合;(c) 磺化^[62]

Figure 9 Synthesis of sulfonated polyphenylenes: (a) monomer synthesis; (b) polymerization; (c) sulfonation^[62]

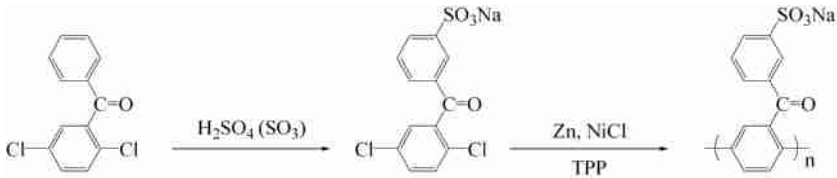


图 10 磺化单体直接合成聚苯^[64]

Figure 10 Synthesis of sulfonated polyphenylenes from a sulfonated dihalide monomer^[64]

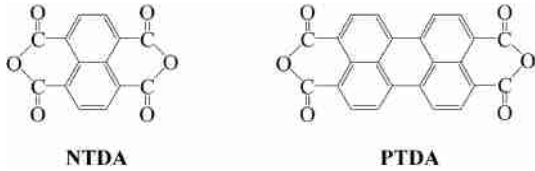


图 11 1,4,5,8-萘二酸酐及 3,4,9,10-菲二酸酐的化学结构

Figure 11 Structure of commercially available six-membered ring dianhydrides

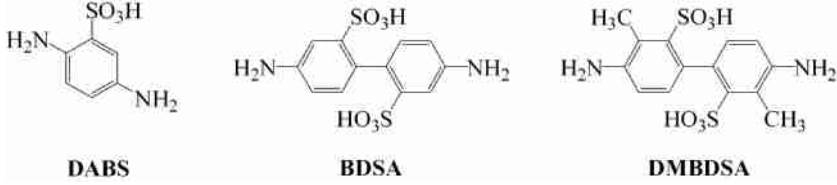
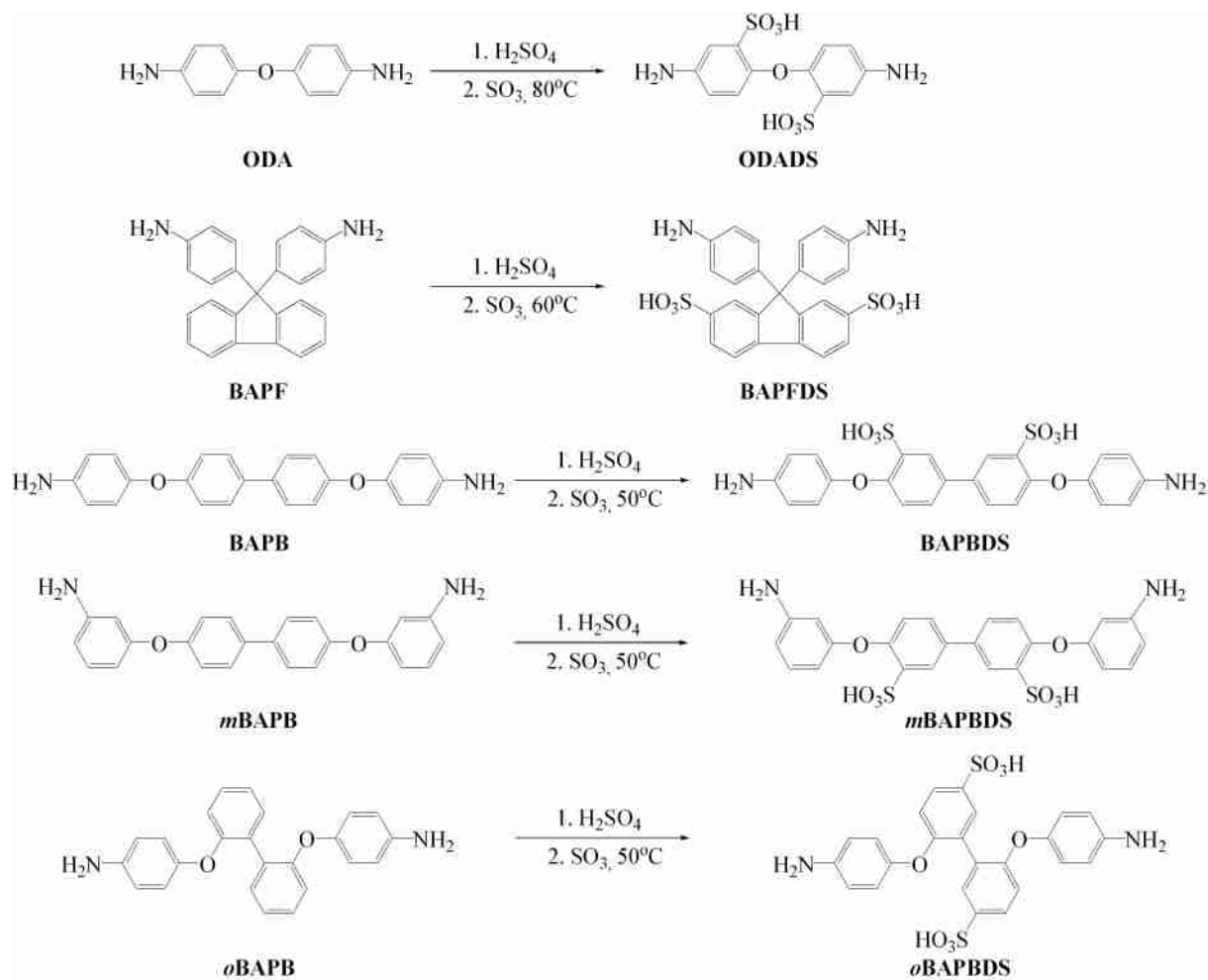
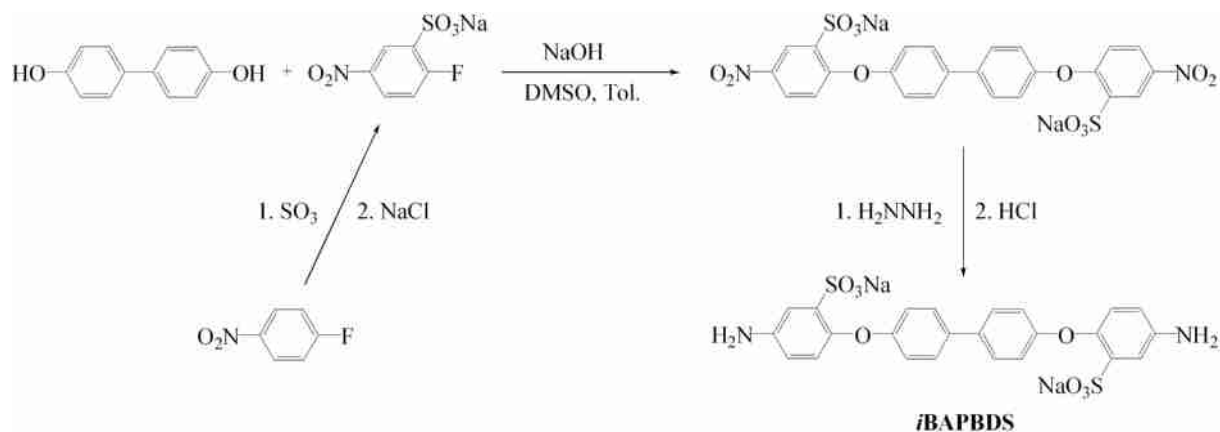


图 12 2,5-二氨基苯磺酸、2,2'-联苯胺二磺酸及 3,3'-二甲基联苯胺二磺酸结构图

Figure 12 Structure of commercially available sulfonated diamines

图 13 直接磺化法合成磺化二胺单体^[14, 15, 17, 22, 30]Figure 13 Synthesis of various sulfonated diamines via direct sulfonation approach^[14, 15, 17, 22, 30]图 14 磺化二胺 iBAPBDS 单体的合成^[30]Figure 14 Synthesis of a new sulfonated diamine iBAPBDS^[30]

法已经被成功地用来制备许多主链型磺化单体, 如 ODADS, BAPFDS, BAPBDS, mBAPBDS 和 oBAPBDS (见图 13) 在反应的初始阶段可以在冰浴下将未磺化的二胺溶于浓硫酸, 通过这一步将氨基质子化以避免在磺化过程中可能发生的氨基被氧化现象。质子化的氨基是一个间位定位基团, 对与氨基直接相连的苯环有钝化作用, 因此 ODA 的磺化发生在 2,2'-位, 而且反应在 80℃ 以上才能顺利进行。BAPF 和 BAPB 的磺

化则更容易发生在中间的芴环和联苯上,反应在较低温度(50~60℃)下即可发生,这是因为这些位置的苯环具有更高的活性。*m*BAPBDS 和 *o*BAPBDS 磺化时的情形大致差不多,只不过这两种未磺化二胺并不能直接买到,而是要通过如文献报道的两步反应得到^[12]。当磺化反应在较高的稳定下进行(>80℃),磺化反应可能会进一步在直接连着质子化二胺的苯环上发生。要想得到在被钝化的苯环上连有磺酸基的二胺,则需要有已经将磺酸基连在预定位置的中间体存在。例如 *i*BAPBDS 的合成是通过 2-氟-5-硝基苯磺酸钠与 4,4'-二羟基联苯反应生成二硝基化合物,最后再将硝基化合物还原成二胺而制得的(见图 14)。*BAPPSDS* 不能用常规的直接磺化法对 4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯砜磺化制得,但可以通过多步反应制得(见图 15)。

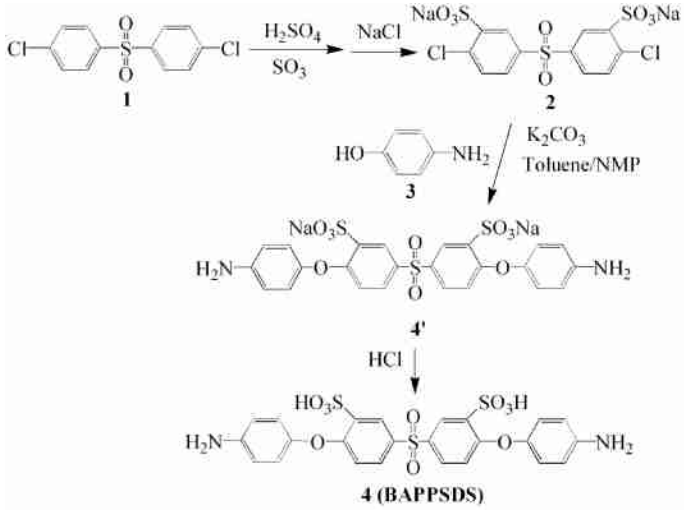


图 15 4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯砜-3,3'-二磺酸的合成^[26]

Figure 15 Synthesis of 4,4'-bis(4-aminophenoxy)diphenyl sulfone-3,3'-disulfonic acid (BAPPSDS)^[26]

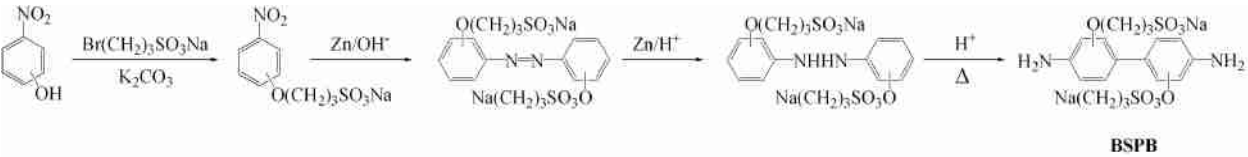


图 16 侧链型磺化二胺 BSPB 的合成^[19,28]

Figure 16 The synthesis of branch type sulfonated diamine BSPB^[19,28]

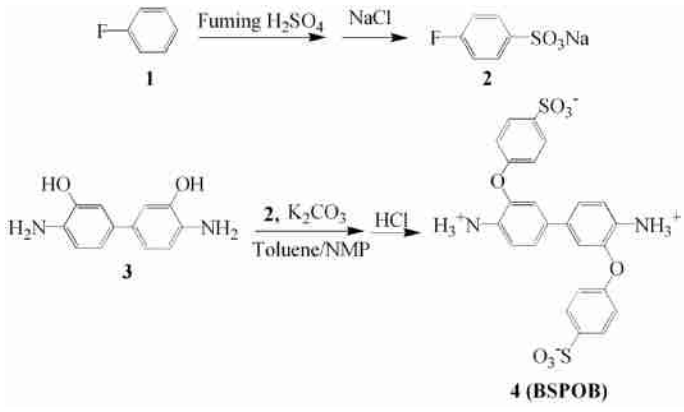


图 17 2,2'-(4-磺酸基苯氧基)联苯胺的合成^[27]

Figure 17 Synthesis of 3,3'-bis(4-sulfophenoxy)benzidine (BSPOB)^[27]

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

侧链型的二胺通常都是经由多步反应合成的。例如 2,2'-BSPB 和 3,3'-BSPB 都是通过大致相似的方法经过四步反应合成的^[19,27]。首先 2-硝基苯酚或 3-硝基苯酚与 3-溴丙烷磺酸钠反应得到钠盐形式的硝

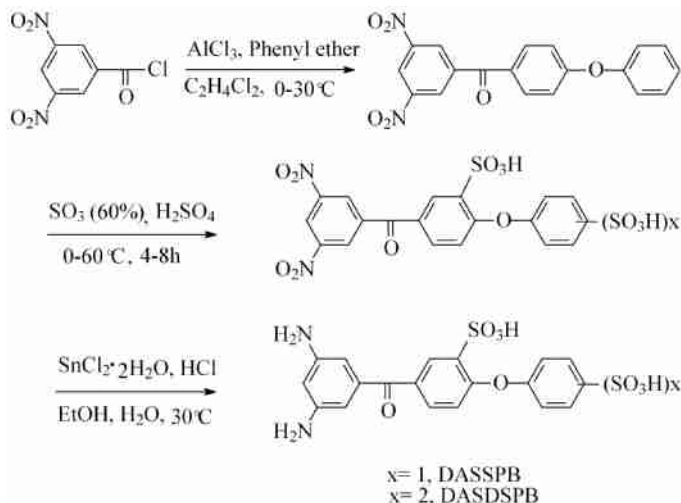


图 18 3,5-二氨基-3'-磺酸基-4'-(4-磺酸基苯氧基)二苯酮和
3,5-二氨基-3'-磺酸基-4'-(2,4-二磺酸基苯氧基)二苯酮的合成^[29]

Figure 18 Synthesis of 3,5-diamino-3'-sulfo-4'-(4-sulfophenoxy)benzophenone (DASSPB) and
3,5-diamino-3'-sulfo-4'-(2,4-disulfophenoxy)benzophenone (DASDSPB)^[29]

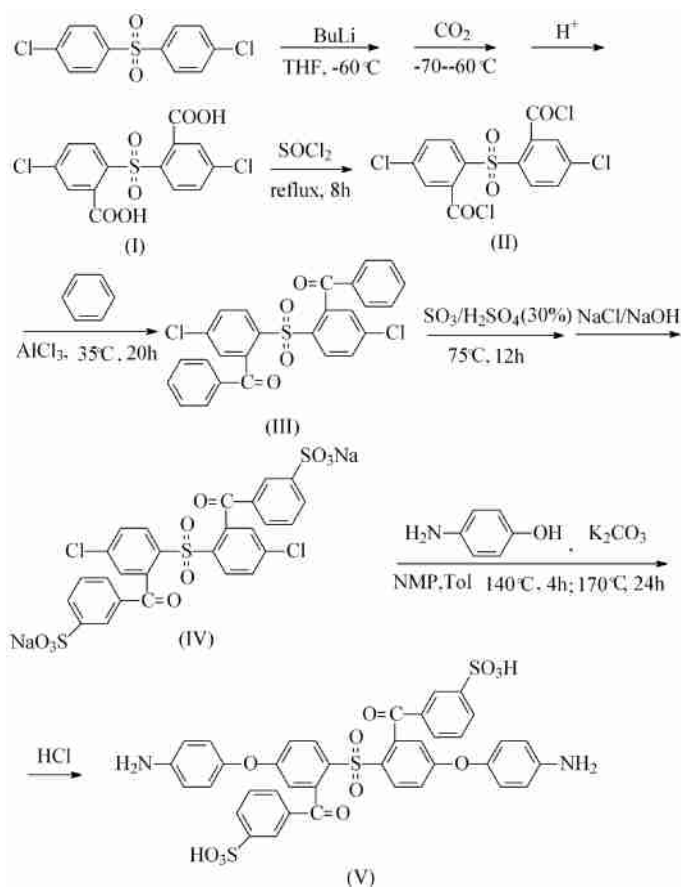


图 19 二[4-(4-氨基苯氧基)-2-磺酸基苯甲酰基]二苯砜的合成^[80]

Figure 19 Synthesis of bis[4-(4-aminophenoxy)-2-(3-sulfobenzoyl)]phenyl sulfone (BAPSBS)^[80]

基磺酸钠中间体,然后在碱性条件下用锌粉将其还原成磺化的偶氮化合物。接着第三步用锌粉在弱酸性条件下将这偶氮化合物进一步还原并得到联胺衍生物。最后联胺衍生物在盐酸中通过重排反应转化为2,2'-BSPB或3,3'-BSPB(见图16)。BSPOB是由3,3'-二羟基联苯与4-氟苯磺酸钠反应制得的(见图17)。

DASSPB、DASDSPB 和 BAPSBPS 的合成路线分别见图 18 和 19。

磺化聚酰亚胺(SPIs)由 NTDA 与磺化二胺单体缩聚而成。聚合方法是由 Mercies 等首先报道的^[11, 12, 25], 聚合反应是以间甲酚为溶剂, 在三乙胺和苯甲酸的存在下进行的。三乙胺的作用是解放磺化二胺中被质子化的氨基, 以便与 NTDA 反应, 而苯甲酸则是起催化剂的作用。可以通过调节非磺化二胺与磺化二胺的摩尔比来控制聚合物的磺化度。不同的聚合方式可以得到不同形态的共聚产物: 一种被称为无规共聚, 就是将磺化和非磺化的二胺同时加入反应器中与 NTDA 进行反应; 另一种方法是先将磺化二胺与 NTDA 反应得到具有一定聚合度的酸酐封端的预聚物, 接着再加入非磺化二胺进一步反应得到嵌段共聚物^[12, 15, 23, 24]。此时嵌段的长度可以通过调节磺化二胺和 NTDA 的比例来控制。

还有一种特殊的磺化方法。Tsuchida 等采用这种方法合成了磺化度最高为每个亚苯单元含两个磺酸根的磺化聚苯硫醚(见图 20)^[7]。他们先在硫酸中将 4-(甲基亚硫酸基)二苯硫醚聚合成聚钨阳离子聚合物, 然后再用发烟硫酸磺化, 最后再用氯化钾和氢氧化钾处理转化为相应的磺化聚苯硫醚。磺化度是通过反应时间, 温度和 SO₃ 的浓度来控制的。

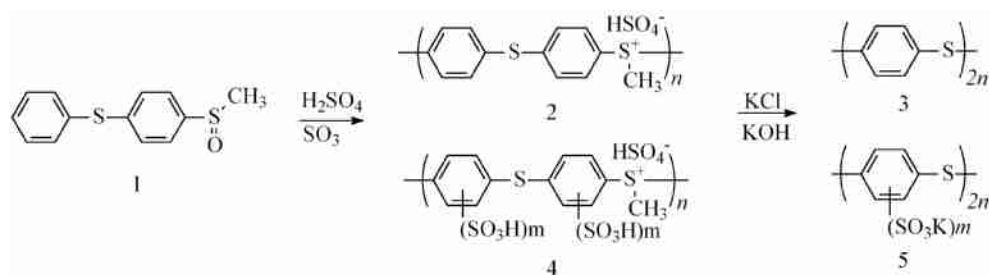


图 20 磺化聚苯硫醚的合成^[7]

Figure 20 The synthesis of sulfonated Poly(penylene sulfide)^[7]

参考文献:

- [1] 衣宝廉: 燃料电池—高效、环境友好的发电方式, 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] Savadogo O. J New Mat Electrochem Syst, 1998, 1; 47.
- [3] Ding J, Chuy C, Holdcroft S. Macromolecules, 2002, 35; 1348.
- [4] Gupta B, Buchi F N, Scherer G G. Solid State Ionics, 1993, 61; 213.
- [5] Flint S D, Slade R C T. Solid State Ionics, 1997, 97; 299.
- [6] Carretta N, Tricoli V, Picchioni F. J Membr Sci, 2000, 166; 189.
- [7] Miyatake K, Shouji E, Yamamoto K, et al. Macromolecules, 1997, 30; 2941.
- [8] Bae J M, Honma I, Murata M, et al. Solid State Ionics, 2002, 147; 189.
- [9] Glipa X, Haddad M E, Jones D J, et al. Solid State Ionics, 1997, 97; 323.
- [10] Vallejo E, Porucelly G, Gavach C, et al. J Membr Sci, 1999, 160; 127.
- [11] Cornet N, Diat O, Gebel G, et al. J New Mat Electrochem Syst, 2000, 3; 33.
- [12] Genies C, Mercier R, Sillion B, et al. Polymer, 2001, 42; 359.
- [13] Besse S, Capron P, Diat O, et al. J New Mat Electrochem Syst, 2002, 5; 109.
- [14] Fang J, Guo X, Harada S, et al. Macromolecules, 2002, 35; 9022.
- [15] Guo X, Fang J, Watari T, et al. Macromolecules, 2002, 35; 6707.
- [16] Watari T, Wang H, Kuwahara K, et al. J Membr Sci, 2003, 219; 137.
- [17] Watari T, Fang J, Tanaka K, et al. J Membr Sci, 2004, 230; 111.
- [18] Yin Y, Fang J, Cui Y, et al. Polymer, 2003, 44; 4509.
- [19] Yin Y, Fang J, Watari T, et al. J Mater Chem, 2004, 14; 1062.
- [20] Miyatake K, Zhou H, Uchida H, et al. Chem Commun, 2003, 3; 368.
- [21] Miyake K, Asano N, Watanabe M. J Polym Sci Polym Chem Ed, 2003, 41; 3901.
- [22] Guo X, Fang J, Tanaka K, et al. J Polym Sci Polym Chem Ed, 2004, 42; 132.
- [23] Zhang Y, Litt M, Saviell R F, et al. Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem), 1999, 40; 480.
- [24] Kim H, Litt M. Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem), 2001, 42; 486.

- [25] Faure S, Cornet N, Gebel G, Mercier R, et al. in: Savadogo O, Roberge PR, editors. *Proceedings of Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, 1997, July 6-10; 818.
- [26] Guo X, Fang J, Okamoto K. *Trans Mater Res Soc Jpn*, 2004, 29(6); 2579.
- [27] Fang J, Guo X, Litt M. *Trans Mater Res Soc Jpn*, 2004, 29(6); 2541.
- [28] Yin Y, Fang J, Kita H. *Chem Lett*, 2003, 32; 328.
- [29] Hu Z, Yin Y, Chen S, et al. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 44; 2862.
- [30] Fang J, Guo X, Xu H, et al. *J Power Sources*, 2006, 159; 4.
- [31] Acosta J L, Garcia F J L, Linares A, et al. *Polym Int*, 2000, 49; 1534.
- [32] Jung B, Kim B, Yang J M. *J Membr Sci*, 2004, 245; 61.
- [33] Kim B, Jung B. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25; 1263.
- [34] Kosmala B, Schauer J. *J App Polym Sci*, 2002, 85; 1118.
- [35] C novas M J, Acosta J L, Linares A. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206; 680.
- [36] Richau K, Kudela V, Schauer J R. *Macromol Symp*, 2002, 188; 73.
- [37] Smitha B, Sridhar S, Khan A A. *J Membr Sci*, 2003, 225; 63.
- [38] Guan R, Gong C, Lu D, et al. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98; 1244.
- [39] Noshay A, Robeson L M. *J Appl Polym Sci*, 1976, 20; 1885.
- [40] Coplan M J, Götz G. *USP* 4,413,106. 1983—11—1.
- [41] Wang F, Hickner M, Kim Y S, et al. *J Membr Sci*, 2002, 197; 231.
- [42] Johnson B C, Yilgor I, Tran C, et al. *J Appl Polym Sci*, 1984, 22; 721.
- [43] Hasiotis C, Deimede V, Kontoyannis C. *Electrochem Acta*, 2001, 46; 2401.
- [44] Genova-Dimitrova P, Baradie B, Foscallo D, et al. *J Membr Sci*, 2001, 185; 59.
- [45] Kerres J, Cui W, Reichle S. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1996, 34; 2421.
- [46] Lafitte B, Karlsson L E, Jannasch P. *Macromolecular Rapid Commun*, 2002, 23; 896.
- [47] Lina E K, Patric J. *J Membr Sci*, 2004, 230; 61.
- [48] Chikashige Y, Chikyu Y, Miyatake K, et al. *Macromolecules*, 2005, 38; 7121.
- [49] Kerres J, Cui W, Disson R. *J Membr Sci*, 1998, 139; 211.
- [50] Lufano F, Gatto I, Staiti P, et al. *Solid State Ionics*, 2001, 145; 47.
- [51] Jiang R, Kunz H R, Tenton J M. *J Power Sources*, 2005, 150; 120.
- [52] Alberti G, Casciola M, Massinelli L, et al. *J Membr Sci*, 2001, 185; 73.
- [53] Li L, Zhang J, Wang Y. *J Membr Sci*, 2003, 226; 159.
- [54] Xing P, Robertson G P, Guiver M. *J Membr Sci*, 2004, 229; 95.
- [55] Bishop M T, Karasz F E, Russo P S, et al. *Macromolecules*, 1985, 18; 86.
- [56] Mikhailenko S D, Wang K, Kaliaquine S, et al. *J Membr Sci*, 2004, 233; 93.
- [57] Xing P, Robertson G P, Guiver M D. *Macromolecules*, 2004, 37; 7960.
- [58] Poppe D, Frey H, Kreuer K D, et al. *Macromolecules*, 2002, 35; 7936.
- [59] Ghassemi H, McGrath J E. *Polymer*, 2004, 45; 5847.
- [60] Child A D, Reynolds J R. *Macromolecules*, 1994, 27; 1975.
- [61] Kobayashi T, Rikukawa M, Sanui K, et al. *Solid State Ionics*, 1998, 106; 219.
- [62] Ghassemi H, McGrath J E. *Polymer*, 2004, 45; 5847.
- [63] Rikukawa M, Sanui K. *Prog Polym Sci*, 2000, 25; 1463.
- [64] 吴叔青, 张所波. 磺化聚苯质子传输膜的制备及性能研究, 全国高分子年会, 北京, 2005 年 10 月
- [65] Guo Q, Pintauro P N, Tang H, et al. *J Membr Sci*, 1999, 154; 175.
- [66] Tang H, Pintauro P N, Guo Q, et al. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71; 387.
- [67] Kolde J A, Bahar B, Wilson M S, Zawodzinski T A, Gottesfeld S, in: Gottesfeld S, Halpert G, Landgrebe A (Eds.), *Proceedings of the 1st International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, The Electrochemical Society Proceedings, Advanced Composite Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes, 95-23, 1995; 193.
- [68] Aric A S, Creti P, Antonucci P L, et al. *Electrochem Solid State Lett*, 1998, 1; 66.
- [69] Jang M Y, Yamazaki Y. *Solid State Ionics*, 2004, 167; 107.
- [70] Ganthier Luneau J, Denoyelle A, Sanchez J Y. *Electrochim Acta*, 1992, 37; 1615.
- [71] Wainright J S, Wang J T, Savinell R F. Acid doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte, in: *Proceedings of the Electrochemical Society Spring Meeting*, Vol. 94-1, Extended Abstracts, San Francisco, 22-27 May 1994, pp. 982-983.
- [72] Wang J T, Wasmus S, Savinell R F. *J Electrochem Soc*, 1996, 143; 1233.

- [73] Wainright J S, Wang J T, Weng D, et al. J Electrochem Soc, 1995, 142; L121.
- [74] Samms S R, Wasmus S, Savinell R F. J Electrochem Soc, 1996, 143; 1225.
- [75] Bouchet R, Siebert E. Solid State Ionics, 1999, 118; 287.
- [76] Savadogo O, Xing B. J New Mater Electrochem Systems, 2000, 3; 345.
- [77] Savadogo O, Xing B. Electrochem Commun 2000, 2; 697.
- [78] He R, Li Q, Xiao G, et al. J Membr Sci 2003, 226; 169.
- [79] Li Q, He R, Jensen J O, et al. Fuel Cells, 2004, 4; 147.
- [80] Chen S, Yin Y, Tanaka K, et al. Polymer, 2006, 47; 2660.
- [81] Kim J, Kim B, Jung B. J Membr Sci, 2002, 207; 129.
- [82] Miyatake K, Oyaizu K, Tsuchida E, et al. Macromolecules, 2001, 34; 2065.
- [83] Dimitrova P, Friedrich K, Stimming U, et al. Solid State Ionics, 2002, 150; 115.
- [84] Ogo T, Yamada O, Yin, Y, et al. Polym Prepr Jpn, 2005, 54(2); 4601.
- [85] Yin Y, Hayashi S, Yamada O, et al. Macromolecular Rapid Commun, 2005, 26; 696.
- [86] Okamoto K. J Photopolym Sci Technol, 2003, 16; 247.
- [87] Asano N, Aoki M, Suzuki S, et al. J Am Chem Soc, 2006, 128, 1762.

Recent Progress in the Development of Sulfonated Hydrocarbon Polymers for Fuel Cell Application (I)

GAO Peng, GUO Xiao-xia, XU Hong-jie, FANG Jian-hua

(800 Dongchuan Road, School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: This article reviews recent progress in the development of sulfonated hydrocarbon polymers as electrolyte membrane materials for fuel cell application. The syntheses of various sulfonated hydrocarbon polymers such as sulfonated poly(ether sulfone)s, sulfonated poly(ether ether ketone)s, sulfonated polyphenylenes and six-membered ring sulfonated polyimides via post-sulfonation and/or direct polymerization approach from the related sulfonated monomers are discussed.

Key words: Fuel cells; Proton exchange membrane; Sulfonated polymer; Synthesis; Proton conductivity