

综 述

非氟质子传导聚合物膜的制备与性能

侯士法^{1,2}, 何耀春², 丁孟贤¹, 高连勋^{1*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;

2. 承德石油高等专科学校, 承德 067000)

摘要:综述了燃料电池非氟聚合物质子传导膜的研究进展, 主要包括聚苯并咪唑、聚芳醚酮、聚酰亚胺、聚喹啉和聚砜体系的制备、性能及在燃料电池中的应用, 并预测了今后研究的发展方向。

关键词:非氟聚合物; 质子传导膜; 燃料电池

近 10 年来, 质子交换膜燃料电池(PEMFC)因简便、低温、安全可靠、能量效率和能量密度高的特点而受到高度重视^[1]。作为 PEMFC 核心器件的质子传导膜, 其技术性能要求甚高。它不仅要有很高的质子导电率($>10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 还要在电池工作条件下长期保持较高的机械性能、良好的热稳定性、抗氧化性和很好的气密性^[2~4]。最早使用的质子交换膜材料是聚苯乙烯磺酸膜, 因稳定性及导电性很差, 已不再用于 PEMFC。80 年代, 全氟磺酸质子交换膜(如 Nafion 膜和 Dow 膜)用于 PEMFC 并获得成功, 使 PEMFC 的研制成为热点^[5]。

Nafion 膜具有较高质子导电性、很好的化学稳定性和一定的机械强度而适宜于较低温度($<90^\circ\text{C}$)工作的氢氧 PEMFC^[6]。但其昂贵的价格(800 美元/ m^2)以及燃料氢气的不便携存限制了氢氧 PEMFC 的推广应用。直接甲醇燃料电池因使用易于存储的液体甲醇为燃料表现出广阔的发展前景, 但对质子传导膜也提出了更高的要求。传统的全氟磺酸膜不仅价格昂贵, 而且玻璃转化温度较低(128°C), 难以提高电池工作温度; 气密性较差, 不能有效阻隔有机燃料和水分子穿越膜层, 以致造成电池催化剂中毒和水平衡失调^[3,7]。即使使用偏氟乙烯接枝(或交联)聚苯乙烯磺酸膜也很难从根本上改善其价格性能比, 所以, 近年来越来越多的研究者转向非氟质子传导膜的研究^[2,8,9]。

非氟质子传导聚合物膜按质子传导机理主要分为二种类型^[10], 一类是基于水合氢离子迁移传导的磺化聚合物膜, 如聚芳醚酮磺酸膜、聚酰亚胺磺酸膜等。另一类是借助 XO_4 四面体($\text{X}=\text{P}, \text{S}$)或其他荷质体与质子相互作用而传导的含氧酸掺杂聚合物膜, 如苯并咪唑(PBI)/磷酸体系等。关于这些膜的研究报道很多, 本文旨在综述近几年非氟质子传导聚合物膜的研究进展, 主要是具有代表意义的聚合物膜材料体系在基础研究方面的进展。

基金项目:国家自然科学基金(29974030);

作者简介:侯士法(1961—), 男, 中国科学院长春应用化学研究所博士生, 承德石油高等专科学校副教授, 主要从事有机合成及高分子化学研究与教学工作;

* 通讯联系人。

1 聚苯并咪唑体系

聚苯并咪唑是一类高热稳定性材料^[11,12], 目前, 商售聚苯并咪唑是聚[2, 2'-(间亚苯基)-5, 5'-二苯并咪唑](PBI), 分子量约为 230, 000, 其结构式见图 1。PBI 膜在一定湿度下质子导电率(σ)仅为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[13,14], 不能用于燃料电池。PBI 具有碱性结构, 可与酸络合(掺杂)或经磺酸烷基接枝后改善其质子导电性, 但不能象其他聚芳族化合物那样直接磺化, 因为磺化度较低并会增加材料的脆性^[15]。

1.1 PBI/酸络合改性

系统研究 PBI/磷酸络合膜的热-氧化稳定性、质子导电性以及在各种燃料电池中的应用开始于 1994 年^[16]。PBI 酸络合改性通常是指将 PBI 膜浸于一定浓度的酸液中或溶于酸后直接浇铸成膜。浓酸浸渍掺杂的 PBI 在室温下 σ 可达 $1.4 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[17], PBI 的 σ 与浸渍酸种类、浓度、浸渍时间有关。浓酸浸渍(浸渍 10d)效应为: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4 > \text{HCl}$ 。对于 H_2SO_4 和 H_3PO_4 , 浸渍时间分别在 3h 和 11h 以上即可达到络合平衡, 其络合量和 σ 值随酸浓度增大而增大。若用 10 mol/L 的 H_3PO_4 或 H_2SO_4 浸渍, PBI 每重复单元分别络合 4.2 或 3mol 的 H_3PO_4 或 H_2SO_4 以及大约 4.6 或 3.8mol 的水, 其 σ 分别为 3×10^{-3} 或 $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。用高于 3mol/L 的 H_3PO_4 浸渍 PBI 致络合平衡, 其膜内磷酸浓度可达 14.2mol/L(计算值), 几乎接近浓磷酸的浓度, 说明改变浸渍酸浓度仅影响膜对酸的络合量和 σ 值, 而膜内磷酸浓度几乎不变。另外, 也有作者报道 PBI 对 H_3PO_4 的最高络合水平为 2.9mol/重复单元^[18], 在 80℃, 络合量为 1.9mol H_3PO_4 /重复单元时其 σ 仅为 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 大大低于上述报道值。

PBI 经酸络合后产生溶胀, 使膜的柔韧性增大, 并且 σ 值随温度升高而增大^[16]; 在 100~200℃ 范围内, 3.2mol H_3PO_4 /PBI 重复单元膜呈现相对稳定的储能模量, 达到 10^9 Pa , 高于 Nafion-117 膜(150℃)3 个数量级; 它的气体渗透性较低, 在 80℃ 对甲醇的渗透率仅是 Nafion 膜的 1/300, 对水的电渗透率更低, 几乎为零; 这些性质非常符合甲醇燃料电池的要求。一个含有 5mol H_3PO_4 /PBI 重复单元的膜, 用 Pt-Ru 合金电极(4mg/cm²)作阳极, Pt 黑电极(4mg/cm²)作阴极制成甲醇/氧燃料电池(101kPa 下, 甲醇/水(摩尔比)=2/1), 在 200℃, 500mA/cm² 电流密度下可获得 0.21W/cm² 的功率密度^[17]。

1.2 PBI 接枝改性

PBI 直接磺化则发生如图 1 所示的磺化反应, 生成质脆难溶的所谓“稳定 PBI”, 降低了材料性能^[15]。另一种磺化方法是将含有磺酸基的烃基(如对磺酸苄基)引入到咪唑氮上(如图 2 所示)。通过调节反应物的摩尔比例可以得到不同磺化度的 PBI(PBI-S)^[17]。PBI-S 性质比 PBI 有所改善, 50%磺化度(即平均每重复单元上一个-NH 被取代)的 PBI-S 其玻璃化转化温度为 447℃, 比 PBI 高 30℃, 在 200℃ 空气中, 90h 未检测到质量损失; PBI-S 的摄水量和导电率与磺化度密切相关, 磺化度分别为 50%, 65% 和 75% 的 PBI-S 其相应饱和水含量为 7, 9, 和 11 H_2O /PBI-S 重复单元, 每个磺酸基水合数为 7, 至少比 Nafion-117 和磺化聚芳醚酮低 2 倍。PBI-S 在 25℃, 大于 1mol/L 磷酸液中浸渍 8h, σ 值约为 $2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 明显高于同样条件下的 PBI 膜。PBI-S 膜随磺化度的增大风干后易于收缩和不可逆变脆, 其导电率也相应降低。

用无机碱溶液(8mol/L)浸渍原始 PBI 膜, 其 σ 增大 1 个数量级, 但浸渍时间较长(约 10d)^[17], 而 PBI-S 在室温下用 1mol/L CsOH 或 KOH 浸渍 15min, 其 σ 可达 $1.7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。就 σ 而言, 无机碱浸渍效果比有机碱好, 阳离子大的无机碱比阳离子小的无机碱好。经碱溶液浸渍的 PBI-S 风

干后收缩卷曲,但经二次水浸后其柔韧性可以恢复。红外光谱及电池性能测试证明,PBI-S 膜中存在二性基团($-\text{SO}_3^-$ 和质子化咪唑环),氢离子是 PBI-S 传导载荷体。

用丙磺酸内酯或丁磺酸内酯代替 4-溴甲基苯磺酸钠进行 PBI 接枝改性得到 PBI-PS 或 PBI-BS^[19](见图 2)。接枝后的 PBI 在咪唑氮上引入脂肪磺酸链,其 σ 受脂肪链长短影响较大,PBI-BS 的 σ 值在 80℃ 达到 $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比 PBI-PS 高 2 个数量级,在 100℃ 以上虽然有所下降,但仍能维持在 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右。PBI-BS 在 80℃ 和 100% 相对湿度下用于氢/氧电池($\text{P}_{\text{H}_2} = \text{P}_{\text{O}_2} = 101.3 \text{ kPa}$),可获得 0.2 W/cm^2 的功率密度(0.7 A/cm^2 电流密度,0.3V 电池电压)。

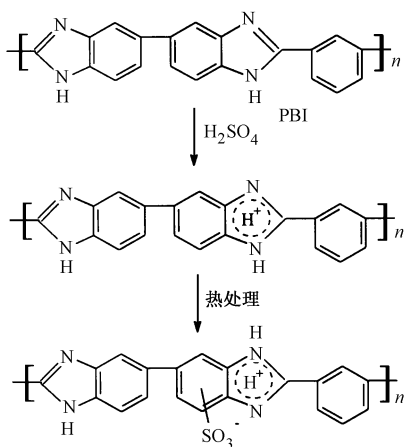


图 1 PBI 的磺化反应

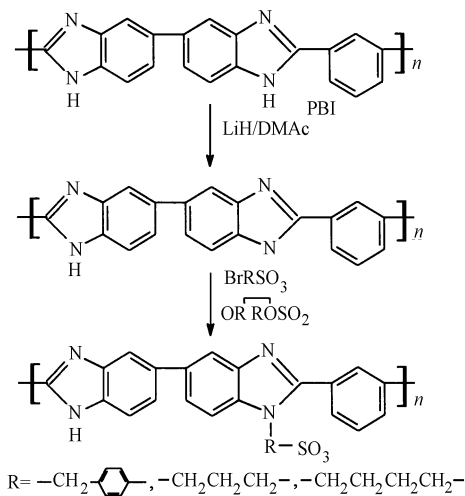


图 2 PBI 的接枝磺化反应

2 聚芳醚酮体系

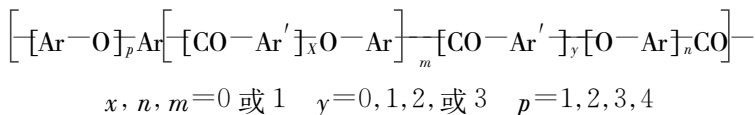


图 3 普通聚芳醚酮分子结构式

聚芳醚酮区分为富醚型 PEEK 或 PEEKK 和富酮型 PEK 或 PEEKK,其分子式见图 3。它们的氧化稳定性随酮链段增长(多)而增高。富酮型聚芳醚酮具有较高的热水解稳定性,在 400℃ 水饱和氢或 300℃ 水饱和和氧中基本稳定^[17]。

2.1 磺化聚芳醚酮

用浓硫酸可以直接磺化聚芳醚酮,其磺化度由反应时间和温度控制,但不适宜于制备低度磺化($<30\%$)产物^[20]。商售聚芳醚酮有 Victrex PEEK,它经磺化后(平均 0.6mol 酸基/重复单元),其热重分析显示在 400℃ 以下聚合物不发生降解,但在 240℃ 以上磺酸基发生分解^[17]。磺化度为 65% 的 PEEK,其离子交换容量(IEC)为 1.40mmol/g,大约与 Nafion-117 中磺酸基浓度相当。

磺化 PEEK(PEEK-S)的质子导电性与磺化度、温度、环境湿度以及热历史有关。在 100% 相对湿度(RH)下,PEEK-S 的 σ 值随温度和磺化度(在 20%~65% 范围)增大而增大,其中 65% 磺化度的 PEEK-S 膜在 100℃ 时 σ 可达 $0.04 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[17]。在其他条件不变的情况下,PEEK-S 膜的 σ 值随

RH 增大而增大,这种增大效应远大于 Nafion-117 对 RH 的增大效应,说明 PEEK-S 更依赖于相对湿度。另外,未经处理的 PEEK-S 膜与水煮 4 h 的 PEEK-S 膜在 RH=100% 时,其 σ 随温度的变化程度不同,后者随温度升高增加缓慢,前者则增加很快,并在 100℃ 以上超过前者。这一现象在 σ 对温度的热冷循环实验中表现为 σ 的降温曲线高于升温曲线^[2],说明 PEEK-S 膜在高温时的复合水在降温后仍能保持。PEEK-S 膜在干态下是脆性的,吸水后柔韧性增加甚至溶胀。当摄取多于 10 H₂O/SO₃H(Nafion-117 为 14H₂O/-SO₃H)时,PEEK-S 明显以二相形式存在^[21],其高导电性 ($10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)就是基于所生成的水相实现的。磺化度越高,PEEK-K 膜越易于吸水。75%磺化的 PEEK-S 在 80℃ 以下可摄取大约 20H₂O/-SO₃H,高于 80℃ 时其摄水量急剧增大,达到 50H₂O/-SO₃H 以上,而 Nafion-117 则发生在 140℃^[22]。过多的摄水量影响了 PEEK-S 的力学性能,使其不能简单地用于较高温度的燃料电池。

虽然 PEEK-S 价廉易得,并有较高的稳定性,但其质子导电性与 Nafion-117 相比仍有一定差别。究其原因,首先在微结构上 PEEK-S 极性较低,不象 Nafion-117 那样具有很高亲水性基团(-SO₃H)和极高疏水性的全氟主链。X 衍射实验表明:在水饱和的 PEEK-S 体内,油水分界面面积较大,所形成的水相通道细小且分布杂乱,并有许多“死角”存在,致使荷电水分子流通受阻,从而导致 PEEK-S 膜的导电性和水的渗透性均比 Nafion-117 低^[22]。这种较大的油水分界面,使 PEEK-S 的 -SO₃H 分布疏散,油水界面不够明晰,其水相介电常数($\epsilon=20$)也比 Nafion-117 低($\epsilon=64$)。另外,热力学研究显示 PEEK-S 的水合质子迁移率(D_o)比 Nafion-117 小,但随吸水量的增大而增加较快,说明 PEEK-S 在含水量高的情况下磺酸电离度增大较快,从而导致 D_o 迅速增大。所以,PEEK-S 的质子导电率比 Nafion-117 对水的依赖性更大,并在高水含量下才能与 Nafion-117 导电性相当。

Bauer 等报道了 PEEK-S 膜的燃料电池性能^[23],将一个 18 μm 的 PEEK-S 膜用于氢/空气电池 ($P_{\text{H}_2}=350\text{KPa}$, $P_{\text{air}}=400\text{KPa}$),在 90℃ 可获得 $0.57\text{W}/\text{cm}^2$ 的最大功率密度。若在 50℃,101.3KPa 下用于氢/氧电池,在 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 和 500mV 工作状态下,其耐久性达到 4300h^[17]。

2.2 磺化聚芳醚酮掺杂改性

PEEK-S 膜具有低的水渗透率和对甲醇较低的透过率适合于甲醇燃料电池。然而,它“离水不灵”,以及低的使用温度(低于 80℃)却限制了它在甲醇燃料电池中的应用。因此,有人提出了一些相应改性方法,如用毛状聚合物支持体或玻璃纤维编织物与 PEEK-S 共铸成膜,使膜的力学性能得到改善^[23]。用聚醚砜(PES)与 PEEK-S 复合所制备的膜在干态下柔韧性较好,并在一定程度上抑制了膜在水中的溶胀^[22]。例如,磺化 54% 的 PEEK-S 与 10% PES 掺杂在 90℃ 时仅摄取 20H₂O/-SO₃H,并保持较高的质子迁移率。

另一种方法是利用酸碱结合进行 PEEK-S 改性^[22]。这种方法基于 PEEK-S 的部分酸基与碱性聚合物相互作用所形成的内盐结构,在分子间产生库仑作用力,从而达到类似交联效果。常用的碱性聚合物有聚乙烯胺、PBI、胺化的聚砜和聚 4-乙烯基吡啶等。改性后的 PEEK-S 降低了在水中的溶胀性,但其离子交换容量也相应降低,不利于增大质子导电性。一种全磺化的 PEEK-S 与 10%PBI 掺杂在 80℃ 摄取 39H₂O/-SO₃H,升温至 120℃ 也不再进一步溶胀,说明这种掺杂既可以控制 PEEK-S 的过度溶胀,又能摄取足够量的水以保持良好的质子导电性。Kreuer 报道了用小分子芳杂环化合物,如咪唑、吡唑、苯并咪唑等掺杂以提升 PEEK-S 的使用温度^[10]。这些小分子芳杂环有机化合物沸点较高,具有碱性,与 PEEK-S 作用可产生二性基团,在其熔点以上使用能够起到类

似水一样的质子溶剂作用。经其掺杂的 PEEK-S, 在 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 无水状态下具有一定的质子导电性, 但其稳定性还有待进一步考察。

层状磷化锆(ZrP)和磷化锡(SnP)是已知的离子交换剂和质子导体, 将其引入 PEEK-S 中可以改善 PEEK-S 膜的力学性能和质子导电性^[24]。ZrP 和 SnP 的导电性与其结晶度和分散度有关, 质子传导发生在颗粒表面上, 所以 ZrP 或 SnP 颗粒越小越有利质子传导。将 ZrP 或 SnP 掺杂到 PEEK-S 中, 可以获得以纳米粒度均匀分布的 PEEK-S 掺杂体。PEEK-S 对 ZrP 或 SnP 具有很好的分散作用, 含有 20%ZrP 的 PEEK-S 膜柔软透明, 其 σ 达到 $0.04\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 高于它们任一单独组分的 σ 值, 并在 $0\%\sim 30\%$ 掺杂范围, 随 ZrP 含量增高而增大。将一个掺杂 25% 的 PEEK-S/ZrP 膜用于氢/氧电池, 在 260 KPa 下, 比较 85°C 和 100°C 条件下的电池性能, 结果电池在 100°C 条件下性能稳定, 功率密度明显提高, 说明 PEEK-S 掺杂后, 其耐热性和质子导电性得到改善。

3 磺化聚酰亚胺体系

众所周知, 聚酰亚胺(PI)是一类耐高温有机材料, 具有出色的力学性能, 很高的氧化稳定性以及较低的气体渗透率, 在过去的 20 年间得到很大发展。将磺化聚酰亚胺(SPI)质子传导膜用于燃料电池的研究始于 1997 年^[25]。制备这种 SPI 首先用磺酸基联苯二胺与二苯醚型二酐或萘型二酐缩聚, 制成亲水基链段, 然后接入疏水基链段(见图 4, 5), 通过调节每种链段长度和二种链段含量比例, 得到不同离子交换容量(或摩尔-SO₃H 质量)的 SPI。一个萘型二酐结构的 SPI 膜 G1, 在 $X=3$, 摩尔-SO₃H 质量(EW)为 793g/mol , 水饱和状态下, σ 为 $0.017\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[26]。在 60°C , $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 工作电流下, 300KPa 氢/氧电池电压为 0.6V, 耐久性超过 2000h。而二苯醚型 SPI, 在 70h 内则发生水解变脆, 电池电压也明显降低^[25]。

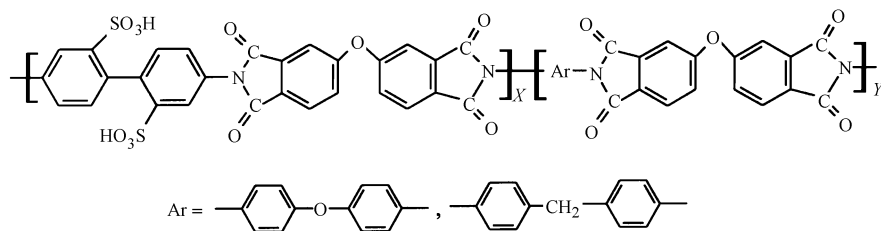


图 4 二苯醚型 SPI 结构式

Genies 等^[27]通过合成链段模型分子并测定其在 80°C 水中的分解行为, 解释了上述二种 SPI 性能差异, 指出二苯醚型酰亚胺易于水解, 其产物为酰胺中间体和二酸最终产物, 而萘型酰亚胺则在体系存在一个水解度不超过 12% 的水解平衡, 抑制了进一步水解, 使萘型酰亚胺相对稳定。

Cornet 等报道了萘型 SPI(G1)结构对摄水量和质子导电性的影响^[26], 发现这种非晶态 SPI 具有多孔性。它所摄取的水量(体积)明显高于膜溶胀后的体积增大量, SPI 膜的摄水量和孔隙度在 EW 不变的情况下, 随离子链段长度 X 增大而增大, 并在 $X=9$ 时, 达到 69.3% 的摄水量和 32% 的孔隙度。当 X 不变时, 摄水量随 EW 降低而升高, 但每摩尔-SO₃H 摄水量(λ), 却是一个常数, 说明疏水链段不发生溶胀, 膜的孔隙位于离子段区域。质子导电性能与 SPI 结构密切相关, 尽管 X 较大时(EW 不变), SPI 具有较高的摄水量, 但其 σ 却随 X 增大而降低。这一现象我们认为疏水链段过长(EW 不变, X 增大, 疏水链段也相应增大)是 σ 降低的主要原因。过长的疏水链段在 SPI 膜中降低了细微水相的连续性, 引起部分“断路”而使 σ 降低。

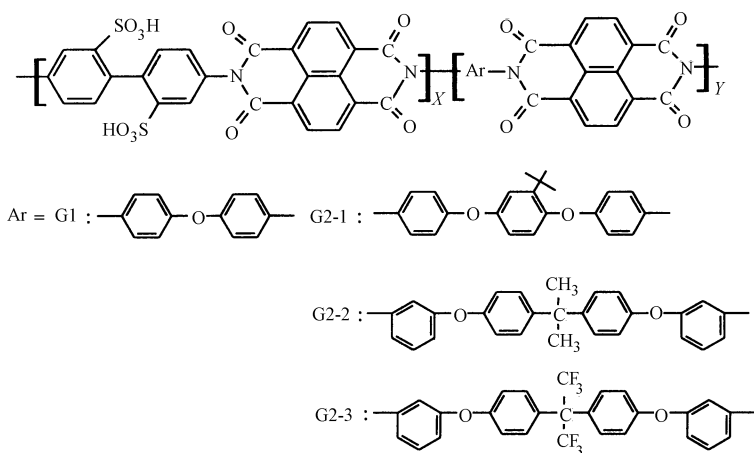


图 5 萘型 SPI 结构式

Genies 合成了 G2 系列 SPI(见图 5)^[28], 在 Y 区引入多芳环, 悬挂侧链及较大基团(甲基)的长链段或使用间位二胺以求改善 SPI 的溶解性。结果含有间位结构的 G2-2、G2-3 溶解性好于对位结构的 G2-1, 而含有一 CF₃ 结构的 G2-3 却和非氟 SPI G2-2 溶解度相近。σ 测定结果显示, 整个 G2 系列的 σ 值大约在 10⁻³ S·cm⁻¹ 量级, 明显小于 G1 结构的聚合物, 说明 Y 链段不宜过长。另外, X、EW 对 G2 系列 SPI 的摄水量和 σ 的影响规律与 G1 结构的 SPI 基本一致, 即 X 链段越长(EW 不变), 或 -SO₃H 含量越高(X 不变), 摄水量越大, 而 σ 则随 Y 链段相对含量降低(EW 不变, X 降低; 或 X 不变, EW 降低)而增大。

4 聚喹啉体系

聚喹啉(PQ)芳杂环高分子由 Stille 研究组首先合成^[29]出来。由于其出色的热稳定性、高机械强度、耐水解性、良好的溶解性能, 已成为许多功能高分子领域的研究热点^[30, 31]。关于聚喹啉质子传导性质的研究目前未见报道。作者研究组合成了含有吡咯结构单元的聚喹啉, 利用其分子单元

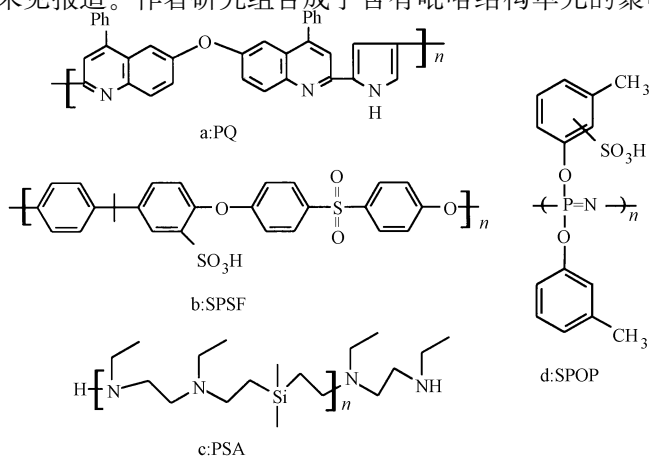


图 6 聚合物结构式

a—聚喹啉 PQ; b—磺化聚砜 SPSF;

c—聚硅胺 PSA; d—磺化聚磷腈 SPOP

中喹啉碱性和吡咯酸性,通过与无机酸配合实现质子传导。图 6a 是这类聚喹啉的一种结构式,它的玻璃化转变温度为 319°C ,热分解温度为 542°C (N_2),在 30°C 间甲酚中的对数比浓粘度为 1.41 dL/g 。

一个 $200\mu\text{m}$ 的聚喹啉浇铸膜,它的相关热力学性能如图 7 所示。可以看到,在 $30\sim 290^{\circ}\text{C}$ 范围内,PQ 膜的储能模量相对稳定,在 10^9 Pa 量级,与 6mol/L 磷酸掺杂可获得 3.8mol/ 重复单元的磷酸掺杂量。它的质子传导率随温度升高而增大(见图 8),在 157°C 达到 $1.5\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,是一类非常有潜在应用价值的质子传导聚合物体系。

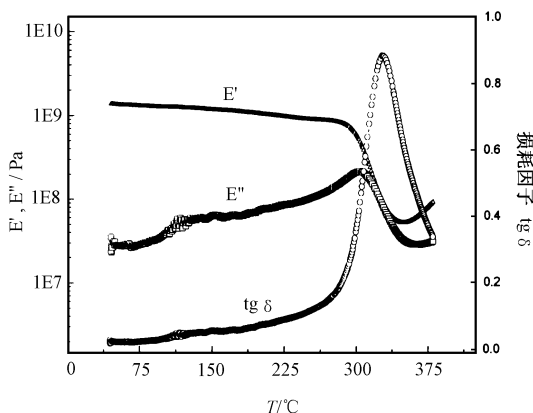


图 7 PQ 膜($200\mu\text{m}$)的动态模量

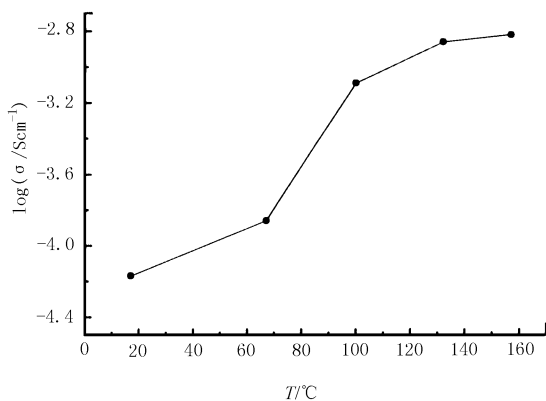


图 8 PQ/ H_3PO_4 掺杂膜的质子传导率

5 磺化聚砜体系

聚砜是一种热塑性聚合物,具有较好的热力学性质和水解稳定性,一般商售聚砜分子量约为 $20,000\sim 30,000$,玻璃化转变温度(T_g)约 190°C ,在空气中 400°C 以下稳定^[32]。

磺化聚砜(SPSF)(见图 6b)的 T_g 与磺化度有关,一般在 $200\sim 220^{\circ}\text{C}$ 范围,稳定性比未磺化聚砜低,在 $230\sim 250^{\circ}\text{C}$ 范围,磺基分解并随温度增高聚合物也相继分解。SPSF 膜的质子导电性在水饱和状态下比 Nafion-117 低,随温度或磺化度升高而增大。一个 IEC 为 1.25 mmol/g 的 SPSF 膜,在 25°C σ 为 $2.7\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。将其在 80°C , 300 KPa 下用于 H_2/O_2 电池,可得到很好的电池效率,功率密度为 $400 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。如用 $90\mu\text{m}$ SPSF 膜,可以达到 $210\mu\text{m}$ Nafion-117 膜的同样电池功效,并显示这种 SPSF 膜具有比 Nafion-117 低的气体渗透率^[32]。

制备 SPSF 不宜用氯磺酸直换磺化而是用氯磺酸三甲基硅烷 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_3\text{Cl}]$ 磺化。通过控制磺化时间、温度可以获得不同离子 IEC 的 SPSF^[32]。SPSF 与磷锑酸($\text{H}_n\text{Sb}_n\text{P}_2\text{O}_{(3n+5)}\cdot\text{XH}_2\text{O}$, $n=1$ 和 3)(H3)掺杂可以改善 SPSF 的质子导电性质^[9]。用大于 $10\mu\text{m}$ 粒径的 H3 以 8% 的含量掺杂到 IEC 为 1.1mmol/g 的 SPSF 中,所制备的膜对氧的渗透率比 Nafion-117 膜低 2 倍。在 80°C , 400KPa H_2/O_2 电池中运行 500h ,其电池功率为同条件下 Nafion-117 膜电池的 80%。这种掺杂膜的 σ 随 SPSF 的 IEC 增大而增大,在 80°C , $\text{IEC}=1.4\text{mmol/g}$ 时, σ 为 $5.0\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,是未掺杂膜的二倍。SPSF 膜的断裂强度受 IEC 和掺杂量影响较大,未掺杂膜的断裂强度随其 IEC 增大而减小。掺杂 H3 的 SPSF 膜,随 IEC 或掺杂量增大,断裂强度均相应减小。

以上是 5 种主要非氟质子传导膜体系的研究状况,作为燃料电池的质子传导膜材料,它们各自

具有不同的特点,表 1 给出了 Nafion-117 和主要非氟质子传导膜体系传导率(σ)实例及性能比较,虽然测定条件不尽相同,但其性质仍可见一斑。

表 1 Nafion-117 和主要非氟质子传导膜体系传导率实例及性能比较

膜体系	膜状态	T/℃	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	主要优点	主要缺点	文献
Nafion-117	IEC=0.91mmol/g RH=100%	60	0.03	质子传导率高,稳定	价格昂贵,不耐高温,隔离性差	17, 22
PBI	10mol/L H ₃ PO ₄ 浸渍	25	0.003	热力学性能和隔离性好	σ 不稳定,受制膜条件影响大	17
PEK-S	65%磺化度 RH=100%	60	0.025	质子传导率较高,稳定	易溶胀,热力学性能较差	15
SPI	X=5, EW=793g/eq	25	0.012	热力学性能和隔离性好	抗水解性较差	26
PQ	6mol/L H ₃ PO ₄ 浸渍	157	0.0015	热力学性能较好	质子传导率不高	
SPSF	IEC=1.25 mmol/g	80	0.043	质子传导率较高	易溶胀,不耐高温	32

6 其它聚合物体系

除上述主要 5 种体系外,还有一些其他可用于制备质子传导膜的聚合物基础材料,如聚磷腓、聚硅胺、聚乙烯醇等。另外,在制备方法上使用多种材料复合加工也可得到性能很好的质子传导膜。这些材料或方法目前研究报道不多,因此,仅作概括评述。

用 SO₃ 磺化聚二-(3-甲基苯氧基)磷腓($M=2.0\times10^6$)得到磺化聚磷腓(SPOP)(见图 6 d)。用 15 mol% 二苯酮作光敏引发剂进行交联得到交联 SPOP^[33]。一种离子 IEC 为 1.4mmol/g 的交联 SPOP, 对不同湿度条件下的水及甲醇在 30℃ 的吸收量均比 Nafion-117 (IEC=0.909mmol/g) 低,如在湿度为 100% 下,分别为 33% (13 H₂O/—SO₃H) 和 12.5% (2.8CH₃OH/—SO₃H)。在 30~60℃ 范围,交联 SPOP 膜的水及甲醇扩散系数分别小于 $1.2\times10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$, 和 $1.62\times10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$, 均比 Nafion-117 至少低一个数量级。交联 SPOP 的质子导电性在 30~65℃, 达到同样条件下 Nafion-117 的 70%, 最高为 $0.1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在 68℃ 3% H₂O₂ (含 4ppm Fe²⁺) 中, 24h 后仅失重 5%, 说明交联 SPOP 具有较高的抗氧化性。它的软化温度为 173℃, 比 SPOP 高出 106℃。可见交联 SPOP 是一种性能较好的质子交换膜材料。

聚硅胺(PSA)(见图 6c)质子交换膜材料是由 N,N'-二乙基乙烯二胺和二甲基二乙烯基硅烷聚合制成,与磷酸掺杂后具有一定的质子导电能力^[34]。一个掺杂量为 0.8H₃PO₄/单元的 PSA, 在 200℃ 以下稳定, 在 160℃ σ 接近 $10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 与其他体系相比, σ 显然很低。

聚乙烯醇与次磷酸掺杂所制备的质子传导膜在 90℃ σ 最高可达 $10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[35], 用于 H₂/O₂ 电池效果较差, 仅得到 0.436V 的最高电池电压。

利用一种材料的机械性能和另一种材料的电学性能制成复合膜, 是进行质子传导膜设计制备的另一种概念。Haufe^[8] 报道了一种用聚砜毛毡或微玻璃纤维作支持体, 浸渍硫酸或 Nafion 液制备复合膜的方法。所制备的质子传导膜具有很高的导电率, 有的甚至高于 Nafion-117 膜。其中, 填充 Nafion 液的微玻璃纤维膜在 40~60℃ 用于 H₂/O₂ 电池, 可获得 $60\sim65\text{mW}/\text{cm}^2$ 的功率密度, 与同样条件下 Nafion-117 膜电池功率密度相当。不过, 这种膜的稳定性还有待考察。

国内一些单位也开展了质子传导膜的合成与制备研究工作,邱新平^[36]研究组和吕龙^[37]研究组主要在含氟质子交换膜方面开展研究工作。肖谷雨^[38,39]和周震涛研究组^[40~42]则分别在磺化聚芳醚酮和有机硅掺杂等非氟质子交换膜方面开展研究工作。虽然这些研究尚处于起步阶段,但无论在理论上还是在应用上,对于发展我国 PEMFC 技术都具有重要意义。

7 结束语

研制价格低廉、性能优异的质子传导膜材料是今后 PEMFC 特别是直接甲醇 PEMFC 研究发展的必然要求。非氟质子传导膜价廉易得,性能优良,有望取代全氟磺酸膜并得到普遍应用。但是,目前非氟质子传导膜的研究仍处于基础阶段,在低温 PEMFC 中,还没有综合性能优于全氟磺酸膜的聚合物材料。而在中高温 PEMFC 中,可用的质子传导膜材料更是缺乏。所以,研制价格低廉、性能优异的质子传导膜材料具有很大的挑战性。质子传导膜对其质子导电性要求甚高,提高质子导电性,往往以牺牲热力学性能、气密性以及增大渗透率为代价。通过磺化改性还增大了膜对水的依赖性,限制了在中高温 PEMFC 中的应用。因此,作者认为仅靠单一方法对聚合物进行改性难以达到理想效果,运用多种材料或多种改性方法优化、设计、制备含多种功能基团的新型聚合物材料,将是今后质子传导膜研究发展的趋势。

参考文献:

- [1] Dhathathreyan K S, Sridhar P, Sasikumar G, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(11):1107.
- [2] Alberti G, Casciola M, Massinelli L, et al. J Membr Sci, 2001, 185:73.
- [3] Scott K, Taama W M, Argyropoulos P. J Membr Sci, 2000, 171(1):119.
- [4] Choi W C, Kim J D, Woo S I. J Power Sources, 2001, 91:411.
- [5] 陈延禧. 电源技术, 1996, 20(1):21.
- [6] Sams S R, Wasmus S, Savinell R F. J Electrochem Soc, 1996, 143(5):1498.
- [7] Sams S R, Wasmus S, Savinell R F. J Electrochem Soc, 1996, 143(4):1225.
- [8] Haufe S, Stimming U. J Membr Sci, 2001, 185:95.
- [9] Genova-Dimitrova P, Baradie B, Foscallo D, et al. J Membr Sci, 2001, 185:59.
- [10] Kreuer K D, Fuchs A, Ise M, et al. Electrochimica Acta, 1998, 43(10-11): 1281.
- [11] Vogel H, Marvel C S. J Polym Sci, 1961, 50:511.
- [12] Belohlav L R. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1974, 41:465.
- [13] Glipa X, Haddad M El, Jones D J, et al. Solid State Ionics, 1997, 97:323.
- [14] Aharoni S M, Litt M H. J. Polym. Sci. Polym Chem Edn, 1974. 12:639.
- [15] Linkous C A, Anderson H R, Kopitzke R W, et al. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23:525.
- [16] Wainright J S, Wang J-T, Savinell R F, et al. Proc Electrochem, Soc, 1994, 94:255.
- [17] Jones D J, Rozière J. J Membr Sci, 2001, 185:41.
- [18] Kawahara M, Morita J, Rikukawa M, et al. Electrochimica Acta, 2000, 45:1395.
- [19] Bae J-M, Honma I, Murata M, et al. Solid State Ionics, 2002, 147(1-2):189.
- [20] Bailly C, Williams D J, Karasz F E, et al. Polymer, 1987, 28:1009.
- [21] Kreuer K-D. Solid State Ionics, 1997, 97:1.
- [22] Kreuer K D. J Membr Sci, 2001, 185:29.
- [23] Bauer B, Jones D J, Rozière J, et al. J New Mater. Electrochem, Syst, 2000, 3:93.
- [24] Bonnet B, Jones D J, Rozière J, et al. J New Mater. Electrochem Syst, 2000, 3:87.
- [25] Faure S, Cornet N, Gebel G, et al. Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems,

Montre`al, 1997, p818.

- [26] Cornet N, Beaudoin G, Gebel G. Separation and Purification Technology, 2001, 22—23;681.
- [27] Genies C, Mercier R, Sillion B, et al. Polymer, 2001, 42(12);5097.
- [28] Genies C, Mercier R, Sillion B, et al. Polymer, 2001, 42(2);359.
- [29] Stille J K. Macromolecules 1981, 14, 870.
- [30] Ding M X, Stille J K. Macromolecules, 1983, 16, 839.
- [31] 侯士法, 姜劲越, 丁孟贤, 等. 高等学校化学学报, 2002, 23(3);486.
- [32] Lufrano F, Gatto I, Staiti P, et al. Solid State Ionics, 2001, 145(1—4);47.
- [33] Guo Qunhui, Sally P, Peter N, et al. J Membr Sci, 1999, 154(2);175.
- [34] Tsuruhara K, Rikukawa M, Sanui K, et al. Electrochimica Acta, 2000, 45;1391.
- [35] Vargas M A, Vargash R A, Mellander B-E. Electrochimica Acta, 1999, 44;4227.
- [36] 邱新平, 史萌, 苏兴业, 等. 中国专利, 2001;01129698.4.
- [37] 吕龙, 胡里清, 张卫星, 等. 中国专利, 2001;01132100.8.
- [38] 肖谷雨, 颜德岳, 孙国民, 等. 中国专利, 2001;01113257.4.
- [39] 孙国民, 肖谷雨, 颜德岳, 等. 中国专利, 2001;01113262.0.
- [40] 周震涛, 何燕. 中国专利, 2001;01129919.3.
- [41] 周震涛, 何燕. 中国专利, 2001;01129921.5.
- [42] 周震涛, 何燕. 中国专利, 2001;01129960.6.

Preparations and Properties of the Proton Conducting Membranes of non-Fluorinated Polymers for Fuel Cells

HOU Shi-fa^{1,2}, HE Yao-chun², DING Meng-xian¹, GAO Lian-xun¹

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. Chengde Petroleum College, Chengde 067000, China)

Abstract: The development of the proton conducting membranes of non-fluorinated polymers for fuel cells was reviewed. Preparations, properties, and applications of polybenzimidazole, polyaryletherketone, polyimide, polyquinoline and polysulfone systems were covered. The research trend in the field is predicted.

Key words: Non-fluorinated polymer; Proton conducting membrane; Fuel cell

《高分子通报》

《高分子通报》是中国化学会主办的学术刊物, 面向大专院校、科技人员, 综合报道高分子学科动态。其内容涉及学术成就、发展动向、科技成果、教学经验和国内外信息。《高分子通报》是我国高分子界学者开展学术交流的重要园地。

欢迎订阅。定价: 10 元/期, 全年 6 期, 共计 60 元。邮发代号: 18—109。

漏订的读者可在编辑部补订。

编辑部地址为: 北京中关村北一街 2 号《高分子通报》编辑部(邮编: 100080), 电话: 010—62588926。

从 2004 年起, 《高分子通报》接受电子投稿, 邮箱地址为: gfbtb@iccas.ac.cn。

《高分子通报》编辑部