

# 聚苯并咪唑的合成、性能及在燃料电池膜材料中的应用

浦鸿汀<sup>\*</sup>, 叶 盛

(同济大学材料学院功能高分子研究所, 上海 200092)

摘要: 讨论了聚苯并咪唑(PBI)的制备、种类及其性能, 综述了围绕PBI用作质子导电材料的改性、掺杂及质子输送机理的研究进展, 评述了PBI在质子交换膜中应用的进展。

关键词: 聚苯并咪唑(PBI); 质子导电; 掺杂; 燃料电池

## 引言

1959年 Keith 等<sup>[1]</sup>用二元酸与四胺反应制备了第一种含脂肪链的聚苯并咪唑(PBI)。两年后 Vogel 等<sup>[2]</sup>制备了多种热性能显著的PBI。此后新的高性能PBI在美、俄、日等国不断出现。1983年 Hoechst Celanese 公司将PBI纤维商品化, 用来制造耐热服和阻燃材料。上世纪80年代中期 Hoechst Celanese 公司和 Alpha Performance 公司开始研发PBI的模塑零件技术, 其商品名为 Celazole<sup>®</sup>。1995年 Alpha 公司继续完善 Celazole<sup>®</sup> 技术, 将PBI模塑零件用作高温腐蚀环境下的密封元件<sup>[3]</sup>。由于拥有独特的热性能, PBI在上世纪60~70年代刚问世时倍受瞩目。此后, 随着聚醚醚酮(PEEK)、液晶聚合物(LCPs)、聚酰亚胺(PI)和亚苯基硫化物(PPS)等高性能聚合物的出现, 加上PBI成本较高, 上世纪80~90年代对新型PBI的合成研究逐渐降温<sup>[3]</sup>。上世纪90年代末随着燃料电池研究热的兴起, 改性后具有质子导电性能的PBI引起了人们的注意。本文将综述PBI的制备方法、种类、性能及其在质子交换膜上的应用。

## 1 PBI的制备方法

PBI的制备方法按反应种类分, 大致有4种: 熔融缩聚法(包括二步法和一步法)、溶液缩聚法、母体法、亲核取代法, 其中对熔融缩聚和溶液缩聚的研究较多。PBI的合成方法按反应单体分大致有5种<sup>[1,2,4,5]</sup>: 四胺与二酸、四胺与二酯、四胺与二醛、四胺与二酰胺、四胺与二腈。其中, 四胺与二酯的反应最常用。

### 1.1 熔融聚合法

二步法熔融缩聚是将四胺、二元酸或其衍生物以等摩尔的量在220℃左右反应, 250℃以上产物开始发泡, 停止搅拌, 将发泡物在290℃左右保温约1.5h, 得到预聚物。将所得到的发泡状预聚物冷却至室温, 磨碎, 重新放入反应器中, 氮气保护, 在380℃下反应3h, 得到高分子量的PBI<sup>[6,7]</sup>。以商业化聚[2,2-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑](PBI)为例, 其反应方程式如图1所示。

一步法熔融聚合是将四胺、二元酸或其衍生物

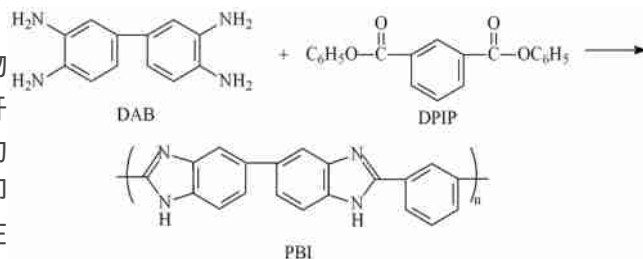


图1 聚[2,2-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑]的合成反应

Figure 1 Synthesis of poly [2,2-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole]

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金和国家自然科学基金资助项目(50103009);

作者简介: 浦鸿汀(1966), 男, 同济大学材料学院教授, 博士, 主要从事功能高分子材料的研究。E-mail: puhongting@mail.tongji.edu.cn, Tel: 021-65982461.

以等摩尔的量反应, 温度从 200 °C 升温至 310 °C, 此过程中搅拌速度随粘度增加而减缓, 最终停止搅拌, 并保温 45min。再升温至 415 °C 左右, 保温 1h, 即得到 PBI 产物<sup>[8]</sup>。一步法与二步法的区别如表 1 所示<sup>[9]</sup>。

表 1 熔融一步法与二步法聚合的主要区别  
Table 1 Differences between one-stage and two-stage polymerizations

|         | 一步法聚合                             | 二步法聚合                                |
|---------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 主要单体    | 3, 3', 4, 4'-四胺联苯(TAB), 间苯二酸(IPA) | 3, 3', 4, 4'-四胺联苯(TAB), 二苯基间苯酯(DPIP) |
| 反应温度与时间 | 400 °C, 1h                        | 第一步: 270 °C, 1.5h; 第二步: 360 °C, 1.0h |
| 副产物     | 水                                 | 苯酚和水                                 |
| 是否发泡    | 不发泡                               | 由反应过程决定                              |
| 催化剂     | 使用催化剂                             | 可选择是否使用催化剂                           |
| 成本      | 中等                                | 高                                    |

## 1.2 溶液聚合法

溶液聚合法是先将四胺或四胺盐酸盐加到多聚磷酸(PPA)中, 氮气保护, 加热搅拌使之溶解, 然后加入二元酸或其衍生物, 于 200 °C 保温反应 12h, 反应结束后将反应混合物倒入过量的水中沉析, 再经洗涤、干燥, 即得产物<sup>[9]</sup>。在溶液聚合中所用溶剂除 PPA 外, 也可以是硝基苯、对硝基苯酚、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷(DMSO)、二苯砜、*N, N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)及间甲酚<sup>[11]</sup>、*N, N*-二甲基甲酰胺(DMF)<sup>[10]</sup>, 但最常用的仍是 PPA。

与熔融聚合相比溶液聚合的优点有<sup>[12]</sup>: (1)一步法代替二步法; (2)对控温要求不严; (3)溶剂中的极性基团可以使过渡状态的产物溶剂化, 从而降低活化能, 使得反应可以在较低的温度和较短的时间内完成, 从而降低了交联的可能性; (4)在整个反应过程中都可以保证反应物充分混合, 从而使活性端基可以很好地接触, 而在熔融缩聚反应中端基有可能被包埋而不能接触; (5)反应的副产物, 如水、酚等可以通过沸腾的溶剂被带出反应体系, 而在熔融缩聚中则被包含在体系中, 影响聚合物分子量的提高; (6)溶液状态或悬浮状态中的单体比在熔融状态中更容易脱除。

## 1.3 母体法

母体法为在四胺单体合成还没有进行到最后一步之前, 即得到二元硝基和二元胺基取代产物时, 直接将该物质和二元酸进行反应, 得到 PBI 的母体, 之后对该物质进行还原, 使硝基还原为胺基, 再对该反应物进行高温热处理得到 PBI 的聚合物<sup>[13]</sup>。用 PBI 母体法合成 PBI 时, 虽然避开了四胺的合成, 但合成母体的实验条件较为苛刻, 且由 PBI 母体转化为 PBI 时所需温度较高。

## 1.4 亲核取代法

亲核取代法是通过先合成含有苯并咪唑环的有亲核取代位的中间体, 然后在碱性条件下和醇反应得到 PBI。亲核取代法的优点是反应单体较易制备, 扩大了可得到的 PBI 种类。缺点为相对直接缩聚法来说, 亲核反应法对反应过程中生成的小分子物质的去除要求更为严格。Harris 等<sup>[14]</sup>用可以自聚合的单体来合成聚苯并咪唑, 先合成出一种特定的单体, 其中含有卤素原子、羟基和苯并咪唑单元, 然后将这种单体自聚合, 羟基和卤素亲核取代反应得到聚苯并咪唑。

## 2 PBI 的种类

如图 2 所示 PBI 的结构主要有 4 类。表 2 列出了已合成的 PBI 结构与参考文献。

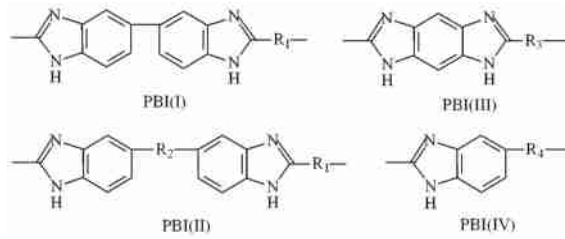
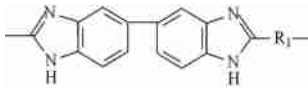


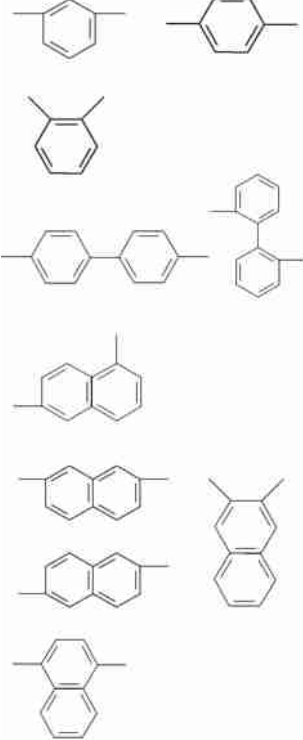
图 2 PBI 的主要结构和种类  
Figure 2 Main structures types of PBI

表 2 各种 PBI 的结构  
Table 2 Different structures of PBI

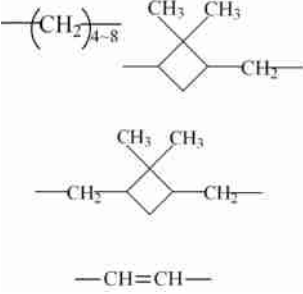


R<sub>1</sub> 为以下结构:

R<sub>1</sub> 为芳环结构:



R<sub>1</sub> 为脂肪链结构:



参考文献

[ 2 ]

[ 15 ]

[ 2 ]

[ 2 ]

[ 17 ]

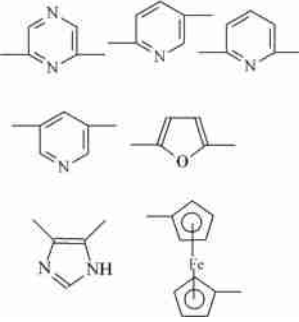
[ 15 ]

[ 2 ]

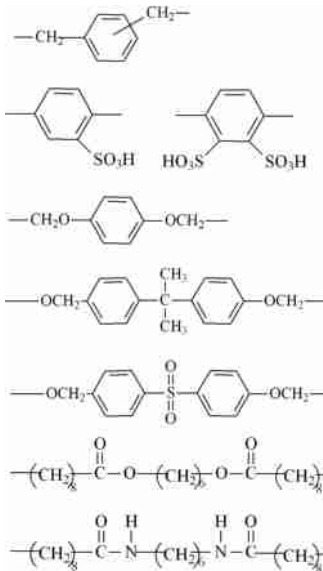
[ 2 ]

[ 16 ]

R<sub>1</sub> 为杂环结构:



R<sub>1</sub> 为其他结构:



参考文献

[ 15 ]

[ 2 ]

[ 16 ]

[ 21 ]

[ 22 ]

[ 23 ]

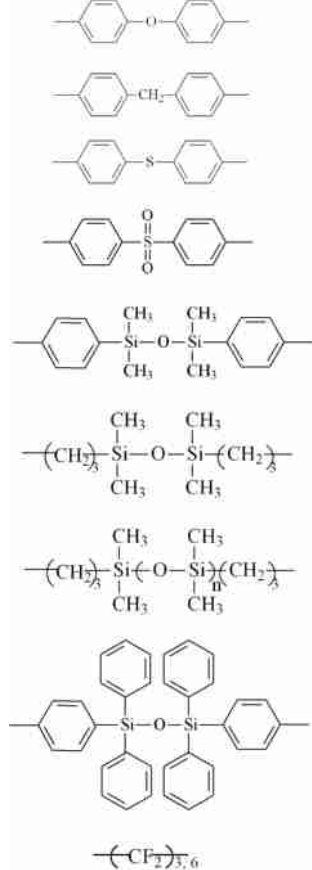
[ 23 ]

[ 23 ]

[ 24 ]

[ 24 ]

R<sub>1</sub> 含杂原子结构:



参考文献

[ 17 ]

[ 7 ]

[ 7 ]

[ 7 ]

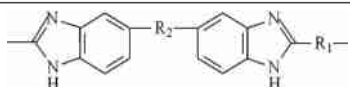
[ 18 ]

[ 18 ]

[ 19 ]

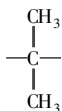
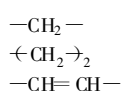
[ 20 ]

[ 16 ]

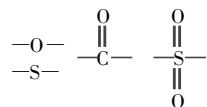


R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 为以下结构:

R<sub>1</sub> 为 ;  
 R<sub>2</sub> 为以下结构

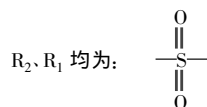


[ 7 ]

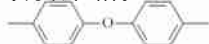


[ 7 ]

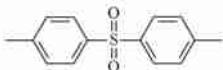
其它结构



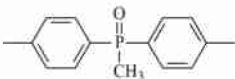
R<sub>2</sub> 为 -O- ;  
 R<sub>1</sub> 为以下结构



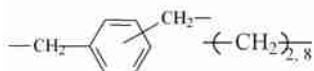
[ 17 ]



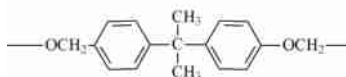
[ 25 ]



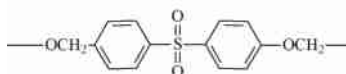
[ 26 ]



[ 23 ]



[ 23 ]

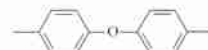


[ 23 ]

R<sub>2</sub>: -CH<sub>2</sub>-; R<sub>1</sub> 为以下结构



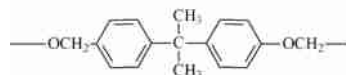
[ 21 ]



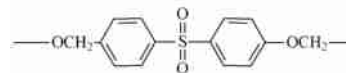
[ 21 ]



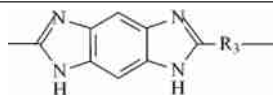
[ 23 ]



[ 23 ]



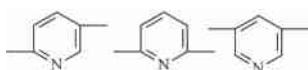
[ 23 ]



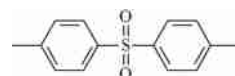
R<sub>3</sub> 为以下结构:



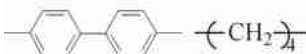
[ 2 ]



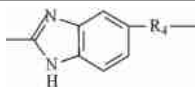
[ 15 ]



[ 25 ]



[ 2 ]



R<sub>4</sub> 为以下结构:



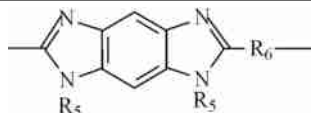
[ 2 ]



[ 27 ]

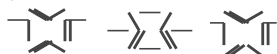


[ 28 ]



R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 为以下结构:

R<sub>5</sub> 为 ;  
 R<sub>6</sub> 为以下结构

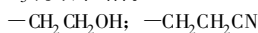


[ 29 ]

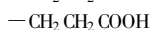


[ 29 ]

R<sub>6</sub>:  $\left\langle \text{CH}_2 \right\rangle_8$ ;  
 R<sub>5</sub> 为以下结构



[ 31 ]

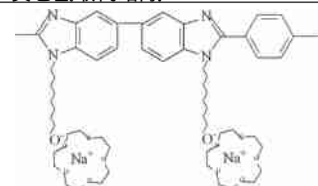


[ 31 ]

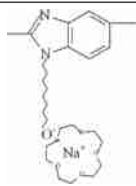
R<sub>5</sub>: CH<sub>3</sub>; R<sub>6</sub>: [ 30 ]

[ 30 ]

其它氯取代结构:



[ 33 ]



[ 32 ]

### 3 PBI结构与性能的关系

#### 3.1 结晶性

PBI的结晶性主要与分子链刚性、对称性、分子间力有关。Mavel等<sup>[2]</sup>对不同结构PBI的结晶性进行了研究。图2中PBI(III)的结晶性比PBI(I)好,所有PBI(III)结构的聚合物都结晶,而部分PBI(I)结构的聚合物结晶,这是由于(III)的分子链刚性比(I)大。PBI(I)由于引入脂肪链降低了分子链刚性。在PBI(I)结构中, $R_1$ 为对位苯撑或对位联苯撑时聚合物是结晶的, $R_1$ 为间位苯撑或2,2'位联苯撑时聚合物是无定形的。这是由于前者的对称性比后者好,链段运动空间位阻小。 $R_1$ 为吡咯或呋喃的PBI(I)聚合物是结晶的。这是由于N或O原子上的孤对电子含有极性,使分子间力上升,从而提高了结晶度<sup>[33]</sup>。

#### 3.2 溶解性

室温下PBI在多聚磷酸(PPA)、*m*-甲酚、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、苯酚、硫酸、富马酸等中有一定的溶解能力<sup>[16,34]</sup>。当温度达到400℃以上PBI不溶于任何溶剂,说明PBI在熔融前先发生了交联<sup>[33]</sup>。一般而言,分子链刚性大、结晶度高的PBI溶解性差。例如,PBI(I)的溶解性优于PBI(III)<sup>[2]</sup>,在PBI(I)结构中, $R_1$ 为间苯撑或2,2'位联苯撑的聚合物溶解性优于 $R_1$ 为对位苯撑或对位联苯撑的聚合物, $R_1$ 为吡咯或呋喃的PBI(I)聚合物溶解性优于不含杂原子的PBI,这些现象与其结晶度是相对应的。

PBI的溶解性对其纤维的制造非常重要。在主链中引入脂肪链可改善PBI的溶解性,但热稳定性下降<sup>[21]</sup>。在主链中引入砷的PBI溶于DMAc、富马酸、硫酸,但热稳定性下降,500℃空气中热失重19%<sup>[25]</sup>。在主链中引入醚键的PBI硬而脆,溶解性明显提高,100%溶于DMAc、DMSO、富马酸、硫酸,550℃空气中热失重约10%<sup>[17]</sup>。在主链中引入硅氧键和脂肪链的PBI溶于富马酸、硫酸、DMF、DMSO、乙醇,熔融温度约为220℃。引入硅氧键和芳环的PBI溶于DMSO、DMF、富马酸、硫酸,熔融温度约为450℃<sup>[18]</sup>。用甲基或芳环取代咪唑环上的氢,对溶解性没有明显影响<sup>[31]</sup>。大致上引入特定基团的PBI溶解性由弱到强依次为芳环、砷、醚、硅氧结构、脂肪链。

#### 3.3 热稳定性

PBI有着显著的热稳定性,分解温度高达400℃以上<sup>[35]</sup>。含脂肪链的PBI在370℃下完全降解,含芳环的PBI降解温度在500~600℃,这是由芳环良好的热稳定性所决定的<sup>[33]</sup>。对不同结构PBI(I)在氮气下600℃的热失重测定,4,4'联苯PBI(I)(3.5%)明显优于2,2'联苯PBI(I)(17.5%)<sup>[2]</sup>,这是由于前者对称性好,刚性高,引入间苯、吡啶、呋喃,热失重依次为4.5%、5.6%、10.0%<sup>[2]</sup>,引入萘结构,热稳定性由强变弱依次为2,6-萘基、2,3-萘基、2,7-萘基<sup>[19]</sup>,这与其分子链的对称性有关。相同结构的PBI在引入砷或醚键后热稳定性有所下降,氮气下900℃热失重依次为40%和35%<sup>[17,25]</sup>。引入硅氧结构热稳定性下降更明显,这是由于柔性基团的引入破坏了链的刚性。含相同引入基团的PBI(I)热性能略优于PBI(III)。在氮气下600℃热失重,间苯PBI(I)为4.5%,间苯PBI(III)为5.2%,对苯PBI(I)为4.7%,对苯PBI(III)为10.2%<sup>[2]</sup>。用甲基取代咪唑环上氢的PBI热稳定性下降,这是由于失去了氢键作用<sup>[31,33]</sup>。大致上引入基团的PBI热稳定性由好到差依次为芳环、醚、砷、脂肪链、硅氧结构。而在芳环结构中,对称性越好热稳定性越高。

#### 3.4 化学稳定性

PBI的化学稳定性较好,能耐酸性(如硫酸)和碱性(如氢氧化钾)介质<sup>[33]</sup>。但在剧烈条件下,如在250℃癸二酸中会发生酸解,在1,6-乙二胺溶液中会发生胺解<sup>[34,35]</sup>。用甲基取代咪唑环上的氢,可提高PBI的氧化稳定性<sup>[30]</sup>。

#### 3.5 力学性能

目前对于不同结构PBI力学性能的研究比较少,只有已商品化的聚[2,2'-(间苯撑)-5,5'-二苯并咪唑]有相关的力学性能报道,如表3所示<sup>[35]</sup>。

表 3 PBI 的力学性能  
Table 3 Mechanical properties of PBI

| 性能   | 单位    | 条件     | 数值   | 性能   | 单位    | 条件     | 数值  |      |
|------|-------|--------|------|------|-------|--------|-----|------|
| 杨氏模量 | N/tex | 稳定化纤维  | 39.6 | 拉伸强度 | N/tex | 稳定化纤维  | 2.3 |      |
|      |       | 未稳定化纤维 | 79.2 |      |       | 未稳定化纤维 | 2.3 |      |
|      | MPa   | 纤维级膜   |      |      | MPa   | 纤维级膜   |     |      |
|      |       | 未后处理   | 2750 |      |       | 未后处理   | 117 |      |
|      |       | 退火处理   | 3790 |      |       | 退火处理   | 186 |      |
|      |       | 塑化处理   | 2270 |      |       | 塑化处理   | 103 |      |
|      |       | 高分子量膜  |      |      |       | 高分子量膜  |     |      |
|      |       | 未后处理   | 3170 |      |       | 未后处理   | 96  |      |
|      |       | 塑化处理   | 2820 |      |       | 塑化处理   | 96  |      |
|      |       | 延后断裂   | %    |      |       | 纤维     | 30  | 延后断裂 |
|      |       |        |      |      |       | 未后处理   | 14  |      |
|      |       |        |      |      |       | 退火处理   | 24  |      |
|      |       |        |      |      |       | 塑化处理   | 20  |      |

### 4 PBI 在质子交换膜中的应用

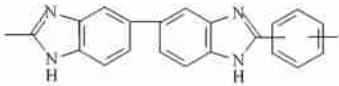
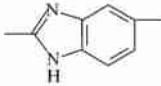
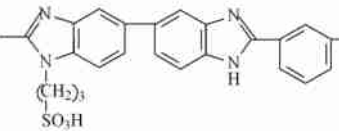
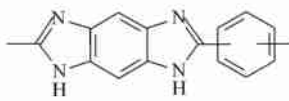
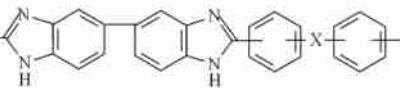
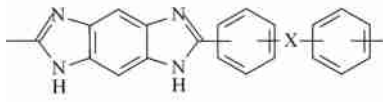
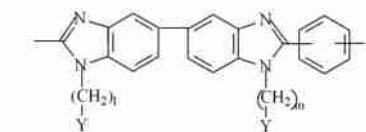
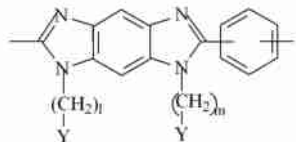
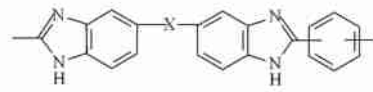
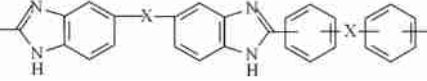
上世纪 90 年代以前 PBI 的应用主要集中在耐高温聚苯并咪唑胶粘剂、高性能聚苯并咪唑纤维、复合材料的基体材料、聚苯并咪唑共混物、聚苯并咪唑气体分离膜等<sup>[36~38]</sup>。上世纪 90 年代起随着聚合物电解质燃料电池 (PEMFCs) 研究热的兴起, PBI 在质子交换膜 (PEMs) 中的应用倍受瞩目<sup>[39]</sup>。

#### 4.1 被用作质子交换膜研究的 PBI 种类

表 4 列出了被用作质子交换膜研究的 PBI 主要结构与参考文献。也有少量文献对表 2 中其它结构 PBI 的质子导电性能进行了研究<sup>[43,44]</sup>。纯 PBI 膜的质子导电能力较低, 无法满足质子交换膜燃料电池的要求。大部分研究集中于通过酸掺杂或碱掺杂来提高质子导电能力<sup>[45]</sup>。

表 4 被用作质子交换膜研究的 PBI 的主要结构

Table 4 Main structure of PBIs used as proton exchange membrane

|  |       |  |       |
|--|-------|--|-------|
|  | [ 40] |   | [ 42] |
|  | [ 41] |  | [ 40] |
|  | [ 40] |  |       |
|  |       |  |       |
|  |       |  |       |
|  |       |  |       |

其中 X 为 O, S, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, CO; l, m 为 1~10; Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> 为 SO<sub>3</sub>H, OPO(OH)<sub>2</sub>, PO(OH)<sub>2</sub>

#### 4.2 酸掺杂 PBI

酸掺杂方法主要有以下 5 种<sup>[39, 40, 46~48]</sup> (1)膜浸泡法: 将纯 PBI 膜浸入不同浓度的酸溶液中, 得到不同

酸含量的复合膜; (2)混合溶液成膜法: 将 PBI 溶于合适的溶剂之中, 加入不同量的酸制备复合膜; (3)界面凝聚法: 将 PBI 溶于 DMAc, 溶液浇铸在 PTFE 膜上, 并将其浸入含酸的 THF 溶液中, 通过抽真空, 使含酸的 PBI 在两液相界面凝聚; (4)接枝反应法: 在 PBI 的苯环上或咪唑环上接枝磺酸基团, 得到含酸的 PBI; (5)共聚反应法: 含酸性基团聚合物与含咪唑环单体共聚, 得到含酸 PBI。用来掺杂 PBI 的酸主要有: HCl、HClO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HBr 等<sup>[49~52]</sup>。Xing 等<sup>[49]</sup>研究了掺杂酸的性质对 PBI 电导率的影响, 指出在高浓度的酸掺杂下 ( $\geq 11 \text{ mol/L}$ ), 电导率依次为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > HNO<sub>3</sub> > HClO<sub>4</sub> > HCl, 其结果如表 5 所示。

表 5 PBI 膜在酸溶液中浸泡 10 天后的室温电导率<sup>[49]</sup>

Table 5 Proton conductivity (25 °C) of PBI membrane after immersion in acid aqueous solutions 10 days

|                          | PBI/HCl<br>(11.8 mol/L) | PBI/HClO <sub>4</sub><br>(11.6 mol/L) | PBI/HNO <sub>3</sub><br>(15.8 mol/L) | PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>(14.4 mol/L) | PBI/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(16 mol/L) |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| 电导率(S·cm <sup>-1</sup> ) | 1.4 × 10 <sup>-3</sup>  | 1.6 × 10 <sup>-3</sup>                | 1.8 × 10 <sup>-3</sup>               | 1.9 × 10 <sup>-2</sup>                             | 6 × 10 <sup>-2</sup>                             |

Bouchet 等<sup>[51, 52]</sup>用红外谱图解释了酸掺杂 PBI 体系内离子的相互作用, 酸根阴离子在质子迁移过程中充当质子受体和给体, 成为控制电导率的主要因素, 同时认为不同阴离子导致了质子传输性能的差别。对 PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体系而言, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 是主要阴离子。而对 PBI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 而言, 掺杂度  $0 < x < 0.6$  时主要的阴离子为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 当  $0.44 < x < 0.67$  时主要的阴离子为 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 当  $x > 0.67$  时 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 不仅与 PBI 形成氢键, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 之间也形成氢键, 形成网络结构, 这是导致质子传输性能变化的主要原因。

Mecerreyes<sup>[53]</sup>通过邻苯二甲酸盐类和磷酸盐类等不同致孔剂改变 PBI 膜的结构, 从而提高电导率, 电导率随致孔剂使用量的增加而增加, 当致孔剂含量为 PBI 的 70% (wt) 时, 磷酸中的电导率达到  $5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Glipa<sup>[54]</sup>用 4-溴甲基苯磺酸钠作为磺化剂制备 *N*-苯磺酸 PBI, 发现室温下磷酸溶液中电导率随磺化度的增加而增加, 从  $2 \times 10^{-4}$  (接枝率 0%) 增加到  $1 \times 10^{-2}$  (接枝率 75%)。Bae<sup>[55]</sup>分别用 1, 3-丙磺酸内酯和 1, 4-丁磺酸内酯作为磺化剂制备 *N*-丙磺酸 PBI (PBI-PS) 和 *N*-丁磺酸 PBI (PBI-BS), 发现 PBI-BS 的电导率比 PBI-PS 的高两个数量级, 可以达到  $\sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 这主要是因为 PBI-PS 比 PBI-BS 中的亲水链要短, 不利于水的流通。

近年也有研究复合掺杂 PBI 的质子导电性能的工作, He<sup>[56]</sup>研究了 PBI/zrP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体系, 发现 200 °C 和相对湿度 5% 的条件下体系电导率为 0.09 S/cm。Staiti 等<sup>[57, 58]</sup>研究了 PBI/PWA/SiO<sub>2</sub> 和 PBI/SiWA/SiO<sub>2</sub> 体系, 发现导电性随相对湿度的增加而增加。PBI/PWA/SiO<sub>2</sub> 膜在 100 °C 和相对湿度 100% 时电导率可达  $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , PBI/SiWA/SiO<sub>2</sub> 膜在 160 °C 和相对湿度 100% 时电导率可达  $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ <sup>[58]</sup>, 对该体系进行磷酸掺杂后电导率达到  $2.23 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ <sup>[58]</sup>。二氧化硅在体系中的作用是为水的传输提供通道, 使 HPA 的质子导电能力发挥功效。

对酸掺杂 PBI 膜的质子导电机理不同的研究者有不同的观点。Fontanella 等<sup>[59]</sup>认为酸掺杂的 PBI 中质子输送主要是通过聚合物链段运动实现的, 电导率与温度符合 VTF 方程。Bouchet 等<sup>[52]</sup>认为酸掺杂的 PBI 中质子输送主要由质子的跃迁引起, 符合 Arrhenius 方程。国内 PBI 在质子导电应用方面的研究还不多。浦鸿汀等<sup>[47]</sup>运用活化体积的概念对 PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 PBI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系进行研究, 发现酸掺杂 PBI 的电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程, 相对电导率与体系压力呈线性关系, 根据这一关系计算出 PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体系的表观活化体积 ( $V^*$ ) 仅为  $3 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 这远远低于由聚合物链段运动主导的离子输送过程所需的表观活化体积 ( $V^*$ ) ( $20 \sim 60 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), 说明 PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体系中质子运动不是由聚合物链段运动引起的。在 PBI 的改性方面, 浦鸿汀等<sup>[60, 61]</sup>合成了咪唑氢被甲基和乙基取代的 PBI, 研究了磷酸掺杂后的质子导电性能和甲醇渗透性能。用苯乙烯马来酸酐和苯并咪唑亚胺共聚, 得到苯并咪唑位于支链的结构。

#### 4.3 碱掺杂 PBI

碱掺杂的方法主要有两种<sup>[43, 62, 63]</sup>, (1)膜浸泡法: 将纯 PBI 膜浸入不同浓度的碱溶液中, 得到不同碱含量的复合膜; (2)磺酸接枝 PBI 浸泡法: 将磺酸接枝的 PBI 膜浸入不同浓度的碱溶液中, 得到不同碱含量

的复合膜。Xing 等<sup>[6]</sup>将纯 PBI 膜在不同的无机碱溶液中浸泡 10 天, 电导率分别提高为  $2.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (LiOH),  $3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (NaOH) 和  $4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (KOH)。Roziere<sup>[6]</sup>发现 *N*-苯磺酸 PBI 与碱结合的速度非常快(15~60min), 并可达到满意的质子传输性能。在 25 °C 和 100% 湿度下电导率可达到  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此外, 经碱处理的膜暴露在干燥的空气中会变干并产生褶皱, 但将其浸入水中, 几秒钟内即可恢复柔韧性。表 6 总结了 *N*-苯磺酸 PBI (PBI-S) 经脱水和碱溶液处理后的电导率。碱掺杂 PBI 的导电机理仍没有比较全面的解释。

表 6 *N*-苯磺酸 PBI 经脱水和碱溶液处理后的电导率

Table 6 Proton conductivity (25 °C) of benzy sulfonated PBI after dehydration and immersion in basic aqueous solutions

|                          | PBI-S                | PBI-S/NH <sub>4</sub> OH | PBI-S/(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH | PBI-S/imidazole      | PBI/DABCO            |
|--------------------------|----------------------|--------------------------|--|----------------------|----------------------|
| 电导率(S·cm <sup>-1</sup> ) | $4.2 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-2}$     | $8.2 \times 10^{-3}$                     | $7.9 \times 10^{-3}$ | $1.2 \times 10^{-2}$ |
|                          | PBI/LiOH             | PBI/NaOH                 | PBI/KOH                                  | PBI/CsOH             |                      |
| 电导率(S·cm <sup>-1</sup> ) | $1.2 \times 10^{-2}$ | $1.2 \times 10^{-2}$     | $1.7 \times 10^{-2}$                     | $1.7 \times 10^{-2}$ |                      |

## 5 展望

与其它材料相比 PBI 作为 PEMFCs 用 PEMs 有以下优点: (1)增大了电池反应的速度; (2)减缓了因吸附 CO<sub>2</sub> 催化剂的中毒问题; (3)最大程度地解决了阴极被淹问题; (4)甲醇穿越 PBI 膜的量低于全氟磺酸膜一个数量级以上; (5)200 °C 时 PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 膜强度高于 Nafion 膜三个数量级, 所以可用更薄的膜以减小内阻; (6)出色的热稳定性(500 °C 以下稳定)和高的玻璃化转变温度(250~300 °C), 较高的电导率(经 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 处理后可达  $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )等。但同时商业化 PBI 膜也存在着室温机械性能不高等缺点。因此 PBI 作为 PEMs 的应用还有待于进一步的研究。其可能的研究方向有: (1)目前对 PBI 质子交换膜的研究主要集中在聚[2,2'-(间苯撑)-5,5'-二苯并咪唑]的掺杂上, 其它结构 PBI 的质子导电性能有待于进一步的研究; (2)为改善机械性能, 可以考虑以机械性能较好的线性聚合物为主链, 苯并咪唑或咪唑为支链的结构, 进行适当的分子设计, 如类似聚(4-乙烯基咪唑)的聚合物<sup>[64]</sup>; (3)从质子传输机理来看, 凡含有孤对电子 N 和质子 H 的结构, 或仅含有孤对电子 N 并进行酸掺杂的体系, 均有一定的质子导电能力, 此类结构的质子导电性能、机械性能、热稳定性及甲醇渗透性等综合性能还有待于进一步的研究。

## 参考文献:

- [1] Clark B K, Robinson I M. USP, 2, 895, 948, 1959.
- [2] Vogel H, Marvel C S. J Polym Sci, 1961, 50: 511.
- [3] Chung T S. Macromol Chem Phys, 1997, C37(2): 277.
- [4] Neuse E W, Loonat M S. Macromol, 1983, 16: 128.
- [5] Iwakura Y, Uno K, Imai Y. J Polym Sci, 1964, 2: 2605.
- [6] Choe E W, Conciatori A B. USP, 4 452, 972, 1984.
- [7] Choe E W, Conciatori A B, Ward B C. USP, 4 463, 167, 1984.
- [8] Choe E W. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 497.
- [9] Chung T S. Polybenzimidazoles. Handbook of Thermoplastics, Marcel Dekker, New York, 1997, P701.
- [10] 陆伟峰 虞鑫海. 绝缘材料通报, 2000, (5): 5.
- [11] Higgins J, Marvel C S. J Polym Sci; Part A-1, 1970, 8: 171.
- [12] Hedberg F L, Marvel C S. J Polym Sci, 1974, 12: 1832.
- [13] Kim S H, Pearce E M, Kwei T K. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31: 3167.
- [14] Harris F W, Ahn B H, Cheng S Z D. Polymer, 1993, 34: 3083.
- [15] Marvel C S, Aniz T, Vogel A. USP, 3, 174, 947, 1965.
- [16] Plummer L, Marvel C S. J Polym Sci; Part A, 1964, 2: 2559.
- [17] Foster R T, Marvel C S. J Polym Sci; Part A, 1965, 3: 417.
- [18] Mulvaney J E, Marvel C S. J Polym Sci, 1961, 50: 541.
- [19] Kovacs H N, Delman A D, Simms B B. J. Polym Sci; Part A, 1968, 6: 2103.

- [20] Nakajima T, Marvel C S. *J Polym Sci: Part A*, 1969, 7: 1295.
- [21] Tsu Y, Levine H H, Levy M. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1974, 12: 1515.
- [22] Uno K, Nieme K, Iwata Y, Toda F, Iwakura Y. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1977, 15: 1309.
- [23] Seariah K J, Krishnamurthy V N, Rao K V C. *J Polym Sci Polym Chem*, 1987, 25: 2675.
- [24] Levine H H. *Encycl Polym Sci Technol*, 1969, 11: 118.
- [25] Narayan T V L, Marvel C S. *J Polym Sci: Part A-1*, 1967, 5: 1113.
- [26] Koshak V V, Manucharova I F, Lzyneev A A. *Nauk I A. SSSR, Ser Khim*, 1964, 11: 2104.
- [27] Aharoni S M, Litt M H. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1974, 12: 639.
- [28] Conciatori A B, Choe E W, Hall Jr, Henry K. *USP*, 4 414, 383, 1983.
- [29] Koshak V V, Rusanov A L, Tugushi D S, Cherkasova G M. *Macromol*, 1972, 5(6): 807.
- [30] Foster R, Marvel C S. *J Polym Sci, Part A*, 1965, 3: 1661.
- [31] Trischler F D, Levine H H. *J Appl Polym Sci*, 1969, 13: 101.
- [32] Yamaguchi I, Osakada K, Yamamoto T. *Macromolecules*, 2000, 33: 2315.
- [33] Bajaj I, Venkataramani B. *J Scient Ind Res*, 1970, 29: 18.
- [34] Cassidy P E. *Themally Stable Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1980, P 163.
- [35] Welsh W J. *Poly(benzimidazole)*, *Polymer Data Handbook*, Mark and James E, New York, 1999, P288.
- [36] Levine H H. *Polybenzimidazole resin for high temperature reinforced plastics and adhesives*. Symp Sponsored by US Air Force Material Center, Dayton, Ohio, Dec. 1962.
- [37] Conciatori A B, Chenevey E C, Bohrer T C, Prince A E. *J Polym Sci, Part C*, 1967, 19: 49.
- [38] Chen P N. *USP*, 4, 628, 067, 1986.
- [39] Pu H T, Liu Q Z. *Polymer International*, 2004, 53(10): 1512.
- [40] Hiroshhi A, Teruaki K. *USP*, 0 013, 926, 2004.
- [41] Cabasso I, Yuan Y, Johnson F E. *USP*, 0, 028, 976, 2004.
- [42] Asensio J A, Bonos S, Romero P G. *Electrochem Comm*, 2003, 5: 967.
- [43] Li C, Lian K K, Eschbach F O. *USP*, 5, 688 613, 1997.
- [44] Yamamoto T. *WOP*, 0, 039, 202, 2000.
- [45] Pu H T, Meyer W H, Wegner G. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40: 663.
- [46] Hiroshhi A, Masao I, Masaru I, Katsutoshi N, Hlroyuki O. *EPP*, 0, 967, 674 A1, 1999.
- [47] Powers E J, Serad G A. *History and Development of Polybenzimidazoles*, *High Performance Polymers; Their Origin and Development*, Elsevier, Amsterdam, 1986, P355.
- [48] Gieselmann M, Reynolds J R. *Macromolecules*, 1992, 25: 4832.
- [49] Xing B, Savadogo O. *J New Mater Electrochem Syst*, 1999, 2: 95.
- [50] Glipa X, Bonnet B, Mula B, Jones D J, Roziere J. *J Mater Chem*, 1999, 9: 3045.
- [51] Bouchet R, Siebert E. *Solid State Ionics*, 1999, 118: 287.
- [52] Bouchet R, Miller S, Ducht M, Souquet J L. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 69.
- [53] Mecerreyes D, Grande H, Miguel O, Ochoteco E, Marcilla R, Cantero I. *Chem Mater*, 2004, 16: 604.
- [54] Glipa X, Haddad E M, Jones J D, Roziere J. *Solid State Ionics*, 1997, 97: 323.
- [55] Bae J M, Honma I, Murata M, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 147: 189.
- [56] He R, Li Q, Xiao G, Bjernum N J. *J Membrane Sci*, 2003, 226: 169.
- [57] Staiti P, Minutoli M, Hocevar S. *J Power Sources*, 2000, 90: 231.
- [58] Staiti P, Minutoli M. *J. Power Sources*, 2001, 94: 9.
- [59] Fontanela J J, Wintersgill M C, Wainright J S, Savinell R F, Litt M. *Electrochimica Acta*, 1998, 43: 1289.
- [60] Pu H T, Liu Q Z, Liu G H. *J Membrane Sci*, 2004, 241(2): 169.
- [61] Pu H T, Qiao L. *Proton Conductivity of Acid Doped Styrene-Maleic Imide Copolymer with Benzimidazole Side Group*, *Macromol Chem, & Phys*, in press.
- [62] Xing B, Savadogo O. *Electrochem Commun*, 2000, 2: 697.
- [63] Roziere J, Jones D J, Mamony M, Glipa X, Mula B. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 61.
- [64] Pu H T, Meyer W H, Wegner G. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 1478.

## 参考文献:

- [ 1 ] 宋才生, 蔡明中, 周丽云. 高分子学报, 1995, 1: 99 ~ 103.
- [ 2 ] 廖功雄, 蹇锡高, 何伟, 等. 高分子学报, 2002, 10: 641 ~ 646.
- [ 3 ] 阮汝祥, 姜振华, 王贵宾, 等. 高等学校化学学报, 2000 7: 1130 ~ 1132.
- [ 4 ] Zmmeman H J, Konnecke K. Polymer 1991, 32(17): 3162 ~ 3170.
- [ 5 ] 林权, 张万金, 吴忠文, 等. 高等学校化学学报, 1996, 8: 1322 ~ 1324.
- [ 6 ] 林权, 王一九, 张万金, 等. 高等学校化学学报, 1996, 12: 1965 ~ 1967.
- [ 7 ] 那 辉, 苑 晶, 倪宏伟, 等. 高等学校化学学报, 1997, 18(5): 826 ~ 828.
- [ 8 ] Umit T, Gurkan H. J Polym Sci, Part A, 2000, 38 2300 ~ 2305.
- [ 9 ] 刘百军, 陈春海, 呼微, 等. 高等学校化学学报, 2002, 2: 321 ~ 323.
- [ 10 ] Ohno M, Takata T, Endo T. Macromolecules 1994, 27: 3447 ~ 3448.
- [ 11 ] Aubert J H, Sylvster A P. Chemtech, 1991, 21(4): 234 ~ 238.
- [ 12 ] Aubert J H, Sylvster A P. Chemtech, 1991, 21(5): 290 ~ 295.
- [ 13 ] Hrobesh L W, Keene L E, Latorre V R. J Master Res, 1993, 8(7): 1736 ~ 1741.
- [ 14 ] Niime K, Toda F, Uno K. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1982 120: 1965.
- [ 15 ] 刘彦军 蹇锡高 刘圣军 张军 王植源. 高分子学报, 1999, 1: 37 ~ 39.
- [ 16 ] 盛寿日, 蔡明中, 宋才生. 高分子学报, 1998, (5): 616 ~ 619.
- [ 17 ] Meng Y Z, Tjong S C, Hay A S. Polymer, 1998, 39(10): 1845 ~ 1850.

## Advances in the Research of Novel Poly(arylether Ketone)s

WEI wei, TANG Xü-dong, CHEN Xiao-ting

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 30022, China)

**Abstract:** The article provides the synthesis and property of PAEK, and introduces new modification methods and development of the PAEK, such as copolymerizing and blending, inducting large side-group into the backbones to destroy the order of the chain, and the synthesis of fluorine-containing polymers.

**Key words:** PAEK; Modification; Dissolution; Crystallization

(上接第 17 页)

## Progress in Synthesis, Properties, and Application in Fuel Cells of Polybenzimidazole

PU Hong-ting, YE Sheng

(Institute of Functional Polymer, School of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

**Abstract:** Preparation and properties of polybenzimidazole(PBI) were discussed. The advance in modification, doping, and proton transport of polybenzimidazole are reviewed. The application in fuel cells of polybenzimidazole and modified polybenzimidazole is commented.

**Key words:** Polybenzimidazole; Proton Conductivity; Doping; Fuel Cells