

非含氟型磺化聚物质子交换膜材料的研究进展(下)

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, 其中下篇主要综述了非含氟型磺化聚合物的性能与结构形态之间的关系。

关键词: 燃料电池; 质子交换膜; 磺化聚合物; 合成; 质子导电率

3.2 磺化聚合物膜的质子电导率

质子电导率是质子交换膜的一个重要性能指标。质子导电率高则燃料电池的内阻小, 燃料的化学能可以高效地转变为电能。相反, 如果膜的质子导电率过低, 则电池的内阻很大, 燃料的化学能大多消耗为无用的热能, 电池不能发电, 通常膜的质子导电率在燃料电池的工作条件下要达到 10^{-2} S/cm 以上, 才能满足实际使用要求, 理想情况下质子导电率应达到 0.1 S/cm 。

表 1 列出了各种磺化聚合物膜在 50°C 的液态水中或 100% 相对湿度下的电导率值。这些膜的离子交换容量(IECs) 大约为 $1.3 \sim 7.5 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 。磺化聚合物膜的质子导电率主要取决于其离子交换容量(IEC) 的高低。IEC 高的膜, 其质子导电率也高, 反之亦然。当膜的 IEC 在 $1.80 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上时, 大多数膜的质子导电率与 Nafion117 差不多甚至更高。磺化聚苯硫醚(S-PPS) 的 IEC 高达 $7.5 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$, 但质子导电率仅为 $0.02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这可能与膜高度溶胀有关。实际上, 这么高 IEC 的聚合物完全是水溶性, 其导电率数据只能作为参考。除了 IEC 之外, 磺酸基的酸度及磺化聚合物膜的形态对质子导电率也有很大影响。磺酸基的酸度越高, 越易发生电离。因而质子导电率越高, 具有微观相分离结构的膜, 亲水性的磺酸基互相团聚形成亲水相, 并进一步形成亲水通道, 这样有利于质子的传导。Nafion 等全氟类聚合物其磺酸基的酸度比普通非含氟型磺化聚合物高(氟原子具有最大的电负性) 同时又具有微观相分离结构。这就是这类膜具有比与其 IEC 相当的非含氟型磺化聚合物膜高得多的质子导电率的原因。

表 2 列出了各种 SPI 膜在水中的质子导电率, 这些膜的 IEC 在 $1.95 \sim 3.37 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内, 它们的质子导电率显著高于 Nafion117。磺化聚合物膜的一个重要特征是其质子导电率具有强烈的相对湿度依赖性, 即随着相对湿度(RH) 的降低, 膜的质子导电率大幅度下降。图 21 是各种磺化聚合物膜的质子导电率随相对湿度变化关系图。在低相对湿度($< 40\%$) 下, 磺化聚合物膜的质子导电率变得很低($< 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。这是磺化聚合物膜中存在的一个普遍现象。其原因是磺酸基只有完全发生电离, 并且周围有充足的水分子作为载体来传输质子, 才能实现质子导电。在很低的相对湿度下, 磺酸基可能不能发生完全电离, 即使完全电离, 也会因周围缺乏足够的水分子来传输质子, 而导致膜的质子导电率极低。这是磺化聚合物膜必须要解决的一个重要问题。

虽然如前所述, 在高相对湿度下或水中, 磺化聚合物膜的质子导电率主要取决于其 IEC 值。但在低相对湿度下, 膜的形态结构对其质子导电率有较大影响。例如 Litt 等报道说含有疏水性的大的体积基团的 SPI 嵌段共聚物在低相对湿度($15\% \sim 30\%$) 下显示出比无规共聚物和均聚物高得多的质子导电率。他

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号 50373026, 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.

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

们所合成的嵌段型SPI的化学结构如图 22 所示^[23, 24]。其中以 2,5-二(4-氨基苯基)-3,4-二(4-联苯基)联苯(DBPPDA)作为非磺化二胺共聚单体所制得的 SPI。在 15%相对湿度下的质子导电率高达 $1.4\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,比相应的均聚物高出 5 倍,比 Nafion117 高出一个数量级,但遗憾的是这些 SPI 的耐水性都很差。这个问题将在下文作详细说明。

表 1 各种磺化聚合物膜的质子交换容量室温下,吸水率和 100%相对温度、室温下质子导电率

Table 1 Ion exchange capacity (IEC), water uptake at room temperature, and proton conductivity (σ) at 100% relative humidity and room temperature of various sulfonated polymer membranes.				
Membrane	IEC[meq $^{\circ}$ g $^{-1}$]	Water Uptake[%w/w]	σ [S $^{\circ}$ cm $^{-1}$]	参考文献
S-PS	1. 41	—	0. 050	6
S-SEBSa	—	50	0. 032	81
Fluorinated Ether Copolymers	1. 31	~5. 0	0 0021	82
S-PSU	1. 40	12	0. 01	41
	1. 70	39	0. 08	45
	2. 40	148	0. 17	41
S-PSU (crosslinked)	1. 45	67 ^b	0. 053	49
	1. 57	193 ^b	0. 17	49
S-PAEK-6F-60	1. 93	157	0. 11	61
S-PPBP	2. 00	32	0. 010	61
S-PFS	7. 50	—	0. 020 ^c	7
S-POP	1. 40	48	0. 050	65
S-POP (crosslinked)	1. 40	33	0. 040	65
S-PP ^{*a}	2. 60	78	0. 090	62
S-PI	2. 72	222	0. 22	28
Nafion 117	0. 91	30	0 06 ^d	83, 65

^aS-SEBS and S-PP refer to Sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymer and sulfonated polyphenylene respectively;
^bMeasured at 80 $^{\circ}$ C; ^cMeasured at 94% relative humidity; ^dMeasured at 15 $^{\circ}$ C.
—: not available from the literature.

表 2 各种聚酰亚胺膜在 50 $^{\circ}$ C下水中的质子导电率

Table 2 Proton conductivity (σ) of various SPI membranes in water at 50 $^{\circ}$ C			
Membrane	IEC (meq $^{\circ}$ g $^{-1}$) ^a	σ (S $^{\circ}$ cm $^{-1}$)	参考文献
NTDA-ODADS	3. 37	0. 30	14
NTDA-2, 2'-BSPB	2. 89 (2. 72)	0. 22	28, 19
NTDA-3, 3'-BSPB	2. 89 (2. 80)	0. 21	19
NTDA- BAPFDS	2. 70	0. 21	15
NTDA-ODADS/ODA(3/1)	2. 70	0. 21	15
NTDA- BAPBDS	2. 63	0. 20	17
NTDA- <i>i</i> BAPBDS	2. 63	0. 21	30
NTDA- <i>m</i> BAPBDS	2. 63	0. 17	30
NTDA- <i>o</i> BAPBDS	2. 63	—	22
NTDA- BSPO B/ <i>m</i> BAPFS (9/1)	2. 40	0. 23	27
NTDA- BAPFDS /ODA(2/1)	2. 09	0. 17	15
NTDA- BAPFDS /ODA(2/1)- <i>s</i>	2. 09	0. 19	15
NTDA-DAPPS	2. 09 (1. 98)	0. 18	18
NTDA-ODADS/ODA(1/1)	1. 95	0. 12	14
Nafion 117	0. 91	0. 11	17

^aThe data in parenthesis are experimental values and others are calculated values.

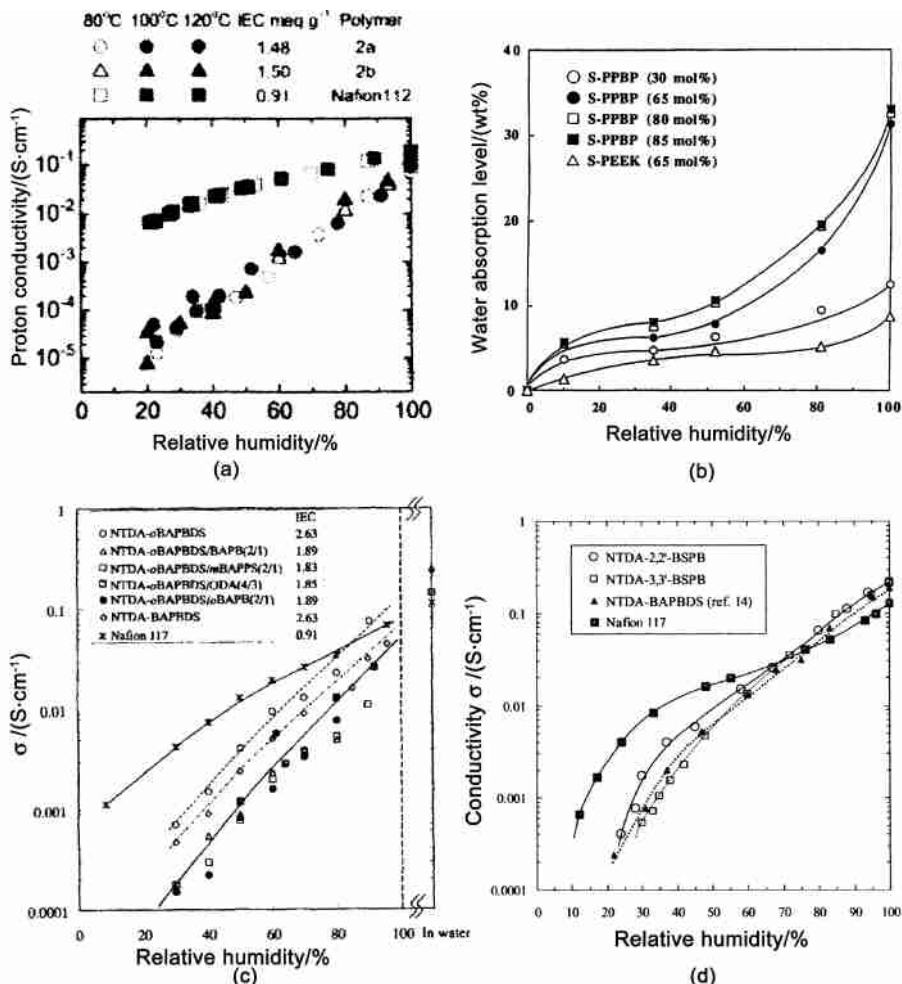


图 21 各种磺化聚合物膜的质子导电率随相对湿度变化关系图

Figure 21 Relative humidity dependence of the proton conductivity of various sulfonated polymer membranes; (a) main-chain type SPIs from ref.[22]; (b) side-chain type SPIs from ref.[19]; (c) SPSU from ref.[48]; (d) SPEEK and S PPBP from ref.[61]

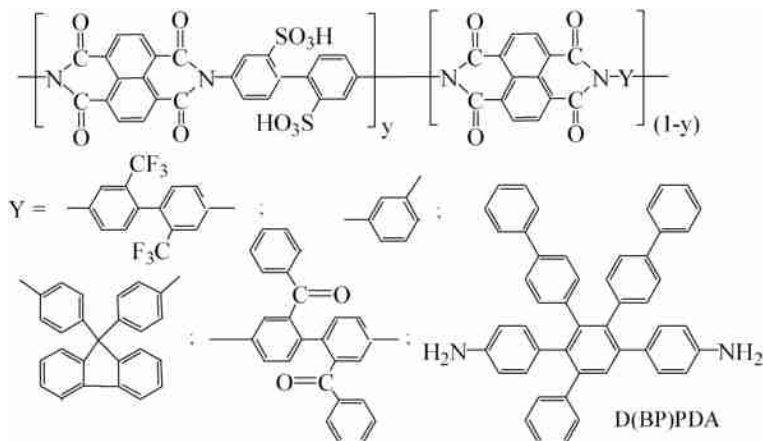


图 22 嵌段 SPI 的合成^[23,24]

Figure 22 Synthesis of sulfonated polyimides (sequenced)

温度对磺化聚合物膜的质子导电率也有较大影响。众所周知, Nafion 等全氟型磺化聚合物膜的一个缺点是在高温下(> 100 °C) 其质子导电率急剧下降。这是由于这类聚合物的主链都是高度疏水的 C—F

键,在高温下,膜的保水能力急剧下降的缘故。与全氟型磺化聚合物相反,非含氟型聚合物膜的质子导电率一般都随温度的升高而增大。这是因为这类聚合物主链上大多含有极性基团,与水分子之间的作用力较强,因而高温下的保水能力也较高。图 23 是多种 SPI^[15, 17~19]、SPSU^[48]、SPEEK 及 SPPBP^[61] 膜的质子导电率随温度变化的关系图。很明显,所有 SPI 膜的质子导电率随温度的升高而增大。

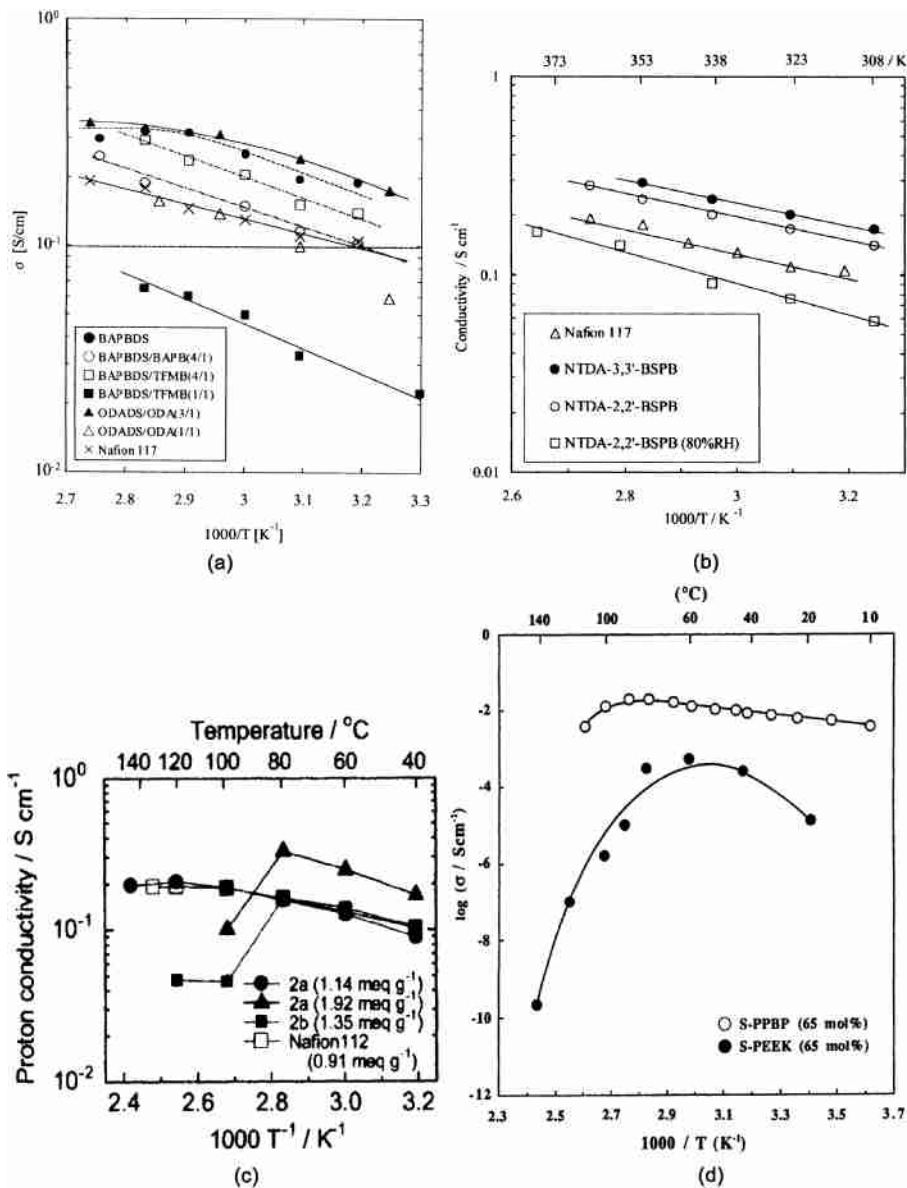


图 23 各种 SPI、SPSU、SPEEK 及 SPPBP 膜的质子导电率的温度依赖曲线
Figure 23 Temperature dependence of the proton conductivity of various sulfonated polymer membranes;
(a) main-chain-type SPIs from ref.[17] ; (b) side-chain-type SPIs from ref[19] ;
(c) SPSU from ref[48] ; (d) S-PPBP and S-PEEK from ref[61]

3.3 磺化聚合物膜的耐水性

如前所述,为了保证高的质子导电率,磺化聚合物膜必须具有较高的 IEC。但过高的 IEC 往往会导致膜在水或水蒸气中高度溶胀,甚至溶解,从而丧失力学强度。因此,膜的 IEC 必须控制在一定的范围内。有关研究表明磺化聚合物膜的耐水性与其化学结构和形态密切相关。相同 IEC 但结构不同的磺化聚合物,其耐水性可能会差别很大。虽然到目前位置,人们已经开发出了大量的非含氟型磺化聚合物,但耐水性得到深入研究的只有 SPI 类膜。至于其它类型的聚合物,文献中通常以膜的吸水率(water uptake) 大小来判断膜在水中能否保持一定的力学强度。有些文献还给出了膜的尺寸变化数据。膜的吸水率越高,通

常力学性能越差,反之亦然。但这种方法并不很准确。这是因为即使两种膜的吸水率差不多,其力学强度可能差别很大。例如表 1 中的 IEC 为 $2.40\text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ 的磺化聚醚砜(S-PSU),其在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的吸水率为 $148\text{ g}/(100\text{ g 聚合物})$ 。这种膜在热水($80\text{ }^{\circ}\text{C}$)中却是可溶的^[41]。而 IEC 为 $2.72\text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 SPI,其吸水率为 $222\text{ g}/(100\text{ g 聚合物})$,但这种膜在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水中完全不溶,且浸泡 4000h 后仍未完全丧失力学强度,表现出极高的耐水性^[28]。因此,仅仅用吸水率的大小,还不足以准确地表示膜的耐水性。作者在研究 SPI 的耐水性时,提出了两种方法:一是将膜浸在一定温度的去离子水中,观察膜开始丧失力学强度所经历的时间,以此作为膜的耐水性。判断膜开始丧失力学强度的标准是:该膜自然破碎掉(浸泡温度: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)或者轻轻弯曲便断裂(浸泡温度: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[14,15];第二种方法是将膜浸泡在一定温度的去离子水中,经过一定时间后,将膜取出并测定其力学强度^[17,85,89]。第一种方法操作上比较简单,第二种方法操作上没有第一种方法简便,且需要的样品也较多,但数据更加直观。

磺化聚合物膜的耐水性包含了如下的两方面的信息:

- (1) 膜吸水导致溶胀(物理过程),从而引起膜的力学强度下降(相对于干燥状态的膜)。极端情况是膜在水中发生溶解;
- (2) 膜在水中浸泡一定时间后发生化学降解(化学过程)从而导致膜的力学强度下降(丧失)。

对于第一种过程,膜由于吸水而发生溶胀,溶胀的程度不仅与膜的 IEC 有关,而且与聚合物的化学结构和形态有关。IEC 高,膜的溶胀度通常也高。但聚合物的结构对此也有很大影响。湿润膜中存在的三种作用力:聚合物链与链之间的相互作用,水分子与聚合物链之间的相互作用,以及水分子之间的相互作用。如果聚合物链与链之间的相互作用力远远大于聚合物链与水分子之间的作用力,则膜的溶胀度就很小,甚至完全不溶胀,反之聚合物则会高度溶胀,甚至溶解。从这个角度来看选择链与链之间有着强烈相互作用(高玻璃化转变温度)而与水分子之间的作用力较弱的聚合物对提高聚合物的耐水性是有益的。对于第二种过程,聚合物的降解往往与聚合物的主链结构中存在易水解的基团有关。例如亚胺环有水解的倾向,五元环型 SPI 的水解速度很快,因而不适合用作质子交换膜材料。此外 SPSU、SPEEK、SPPE 等聚合物中的醚键也是比较弱的键,在高温下也有断裂的倾向^[82]。从水解稳定性的角度考虑,SPBPB 应该是最合适的一类聚合物,这是因为主链上没有任何可水解的基团和弱的键存在。但 McGrath 等所制备的 SPBPB 的成膜性很差,他们的解释是这些聚合物的主链的刚性过强^[62]。但张所波等则成功地制得了具有良好力学强度的 SPBPB 膜^[64],原因可能是由于合成方法的不同而导致聚合物的形态结构不同,分子量大小可能也是其中的一个原因。

表 3 各种 SPI 膜的吸水性、耐水性和尺寸稳定性
Table 3 Water uptake, water stability, and dimensional changes of various SPI membranes

Membrane	IEC ^a ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	WU ^b [$\text{g}/100\text{g polymer}$]	Water stability		Dimensional changes (%) ^c		参考文献
			Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/h	ΔL	ΔA	
NTDA-ODADS	3.37	—	50	< 2 (dissolved)	NM	NM	14
NTDA-ODADS/ODA (1/1)	1.95	87 ^e	80	25	NM	NM	14
NTDA-BDSA/ODA (1/1)	1.98	79 ^e	80	5.5	NM	NM	14
NTDA-BAPFDS	2.70	122	80	<5 (dissolved)	NM	NM	15
NTDA-BAPBDS	2.63 (2.43)	107 ^e	100	1000	16	32	17
NTDA- <i>i</i> BAPBDS	2.63	213 ^e	80	80	NM	NM	30
NTDA- <i>m</i> BAPBDS	2.63	184	80	<2 (dissolved)	NM	NM	30
NTDA- <i>o</i> BAPBDS	2.63	—	r. t.	Dissolved	—	—	22
NTDA-DAPPS	2.09	105	80	200	12	15	18
NTDA-2,2'-BSPB	2.89 (2.72)	222	100	2500	220	2	19
NTDA-3,3'-BSPB	2.89 (2.80)	250	100	700	180	23	19
NTDA-BSFOB/ <i>m</i> BAPPS (9/1)	2.40	160 ^d	100	>2000	150 ^d	7 ^d	27

^aThe data in parenthesis are experimental values and others are calculated values; ^b50 $^{\circ}\text{C}$; ^c80 $^{\circ}\text{C}$; ^d100 $^{\circ}\text{C}$; ^eroom temperature; —: infinite (dissolution); NM: not measured.

表 3 列出了各种 SPI 膜的吸水性、水解稳定性和尺寸稳定性。可以发现 SPI 膜的水解稳定性在很大程度上受到磺化二胺单体的化学结构的影响。首先,侧链型 SPI 膜通常比主链型 SPI 膜具有更好的水解稳定性。例如,表 3 中列出的 NTDA-2,2'-BSPB 和 NTDA-BSPOB/*m*BAPPS(9/1) 两种侧链型 SPI 膜,尽管有很高的 IEC 值,却是具有最好的水解稳定性-在去离子水中浸泡 2000h 以上仍然没有机械性能损失。NTDA-BAPBDS 代表了最稳定的主链型 SPI 膜,尽管如此其稳定性仍然远低于 NTDA-2,2'-BSPB 和 NTDA-BSPOB/*m*BAPPS(9/1)。影响水解稳定性的第二个结构因素是磺化二胺的构型。线性构型有利于保持 SPI 膜的水解稳定性,而非线性构型则导致较差的耐水性。例如互为异构体的 BAPBDS、*m*BAPBDS 和 *o*BAPBDS,其中 BAPBDS 为线性结构,另外两个是非线性结构。如表 3 所示,由这三种二胺单体合成的 SPI 膜具有截然不同的耐水性。NTDA-*o*BAPBDS 在室温下就可溶于水,NTDA-*m*BAPBDS 要好一些,但同样可溶于热水中(80℃,2h)。与之形成鲜明对比的是 NTDA-BAPBDS 在 100℃的去离子水中浸泡 1000h 后仍然能够保持机械强度。这种同分异构效应同样存在于侧链型的 SPI 膜中,例如 2,2'-BSPB 和 3,3'-BSPB 同样互为异构体而且都是线性结构,然而 NTDA-2,2'-BSPB 的水解稳定性明显好于 NTDA-3,3'-BSPB。这可能是因为 3,3'-BSPB 中的磺酸丙氧基是邻位取代的,而这种取代方式不利于聚合物分子链的紧密堆砌,相反 2,2'-BSPB 则不存在这种情况。DAPPS 是另外一种侧链型单体,但是由于它是非线性的,由它得到的聚合物 NTDA-DAPPS 的耐水性甚至低于比它 IEC 值还高的 NTDA-2,2'-BSPB 和 NTDA-3,3'-BSPB。影响耐水性的第三种结构因素是磺化二胺的碱性,高碱性磺化二胺则会使得到的 SPI 膜具有更好的水解稳定性。BAPBDS 和 *i*BAPBDS 是一对互为异构体的磺化二胺且都是线性结构,但是前者由于磺酸基的强拉电子效应而比后者具有更强的碱性。高碱性(高电子密度)降低了亚胺环上羰基的正电荷密度,从而抑制了水解反应。这就是为什么 NTDA-BAPBDS 的耐水性要好于 NTDA-*i*BAPBDS 的原因。第四个结构因素是 SPI 材料的链柔顺性,因为柔顺的链比刚硬的链更容易松弛。这就是为什么基于 ODADS 的 SPIs 比基于 BDSA 的膜有更好的水解稳定性。

IEC 同样是影响膜水解稳定性的重要因素。通常较高的 IEC 会导致吸水性增强(溶胀),甚至导致膜可溶解于水中。不过 SPI 膜并没有简单地遵循这一规律。正如前面所提到的,磺化二胺单体对耐水性的影响比 IEC 更大。这表明我们只要通过对磺化二胺进行适当的分子设计,就可以得到同时具备高 IEC 值和高耐水解稳定性的材料。2,2'-BSPB,BSPOB 和 BAPBDS 都是通过成功的分子设计得到性能良好的 SPI 膜的例子。

表 4 SPI 膜在去离子水中浸泡前后机械性能的变化
Table 4 Changes of mechanical properties of sulfonated polyimide membranes before and after soaking in deionized water under different conditions

Membrane	Soaking Treatment Conditions	Maximum of Stress/MPa	Elongation at break/%	参考文献
NTDA-BSPOB/ <i>m</i> BAPPS(9/1)	No Treatment	80	2.5	27
	25℃, 6 h	27	7.5	27
	100℃, 12 h	14	6.5	27
	100℃, 100 h	12	2.7	27
NTDA-BAPBDS	No Treatment	54	58	17, 86
	100℃, 10 min	31	109	17, 86
	100℃, 10 h	22	64	17, 86
NTDA-ODADS/ODA(1/1)	No Treatment	103	102	17, 86
	100℃, 3 h	32	46	17, 86
	100℃, 10 h	—	—	27
NTDA-BAPFDS/ODA(2/1) a	No Treatment	65	39	86
	100℃, 10 min	18	25	86
	100℃, 30 min	12	11	86
	100℃, 2 h	—	—	86
NTDA-BDSA/ODA(1/1)	100℃, 10 min	—	—	86

—: could not be measured because the membrane became highly brittle.

拉伸试验同样可以表征 SPI 膜的耐水性。如表 4 所示,NTDA-BSPOB/*m*BAPPS(9/1) 浸泡前在空气中

的断裂强度为 80 MPa, 完全水合后(在室温下的去离子水中浸泡 6 h) 这个值为 27 MPa。当把这个膜在 100 ℃的去离子水中浸泡 12h 后, 断裂强度下降到 14 MPa。此后再延长浸泡时间, 断裂强度下降减慢, 继续在 100 ℃的去离子水中浸泡 100h 后断裂强度仍然有 12 MPa, 说明其具有优异的耐水解稳定性。NTDA-BAPBDS 也是如此, 它可以在去离子水中浸泡 10h 后仍然具有较高的拉伸强度(22 MPa)。NTDA-ODADS / ODA(1 /1) 和 NTDA-BAPFDS /ODA(2 /1) 的耐水解稳定性显著低于 NTDA-BSPOB /m BAPPS(9 /1) 和 NTDA-BAPBDS, 但是仍然高于 NTDA-BDSA /ODA(1 /1)。NTDA-BDSA /ODA(1 /1) 是以上所有 SPI 膜中耐水性最差的膜, 因为将此膜在 100 ℃的去离子水中浸泡 10min 后就自动降解成碎片而无法进行拉伸测试^[27]。因此拉伸测试的结果与上面结构分析的结果一致。有关磺化聚合物膜在更高温度下的耐水性研究不多, 需进一步加强。从中温燃料电池的使用温度范围(150 ~ 200 ℃) 来看, 磺化聚合物的耐水性还有待于进一步提高。

有趣的是象 NTDA-2, 2'-BSPB 和 NTDA-BSPOB /m BAPPS(9 /1) 这两种侧链型 SPI 膜在水中浸泡前后的尺寸变化是各向异性的^[19, 27]。在膜平面方向的尺寸改变很小, 可以忽略不计。这对于延长燃料电池使用寿命很有益, 因为这样就避免膜因为脱水或吸水而出现周期性的收缩和扩张现象。这种各向异性的尺寸变化可能是由于它们内部的微相分离结构和棒状的主链。其它大部分 SPI 膜的尺寸变化则基本上都是各向同性的。

3.4 抗自由基氧化性

如前所述, 燃料电池工作时, 在阴极发生氧气的还原并与从阳极传输过来的质子结合成水分子, 但有时氧气分子会发生不完全还原, 而形成 HOO°和 HO°自由基。这些自由基进攻磺化聚合物的主链可能会造成聚合物降解, 因此, 提高磺化聚合物的抗自由基氧化能力, 对延长燃料电池的使用寿命具有重要意义。

评价膜的抗自由基氧化能力的方法通常是 Fenton 试验, 即将膜浸泡在 Fenton 试剂(过氧化氢+痕量硫酸亚铁) 中, 观察膜开始丧失力学强度或开始溶解所经历的时间。表 5 列出了一系列磺化聚合物(主要是 SPI) 的 Fenton 试验结果, 从中可以看出非含氟型磺化聚合物的抗自由基氧化性能比 Nafion 要差得多, 这是非含氟类磺化聚合物的一个显著缺陷, 有待进一步提高。到目前为止聚合物的抗自由基氧化性与其化学结构之间的关系还远未搞清楚, 相关的研究不多, 在今后的研究中需加以注意。

表 5 各种磺化聚酰亚胺膜在室温下的芬顿试剂试验结果
Table 5 Results of Fenton's reagent test of various sulfonated polyimide membranes at room temperature

Membrane	Thickness/μm	τ ₁ [*] /h	τ ₂ [*] /h	参考文献
NTDA-ODADS/ODA(1/1)	29	20	24	14
NTDA-ODADS/BAPB(1/1)	37	29	32	14
NTDA-BDSA/ODA(1/1)	21	13	20	14
NTDA-BDSA/BAPF(1/1)	34	23	26	14
NTDA-BAPFDS/ODA(1/1)-r	23	18	22	15
NTDA-BAPBDS	35	22	25	17
NTDA-DAPPS	20	10	13	18
NTDA-2, 2'-BSPB	16	18	22	19
NTDA-3, 3'-BSPB	22	13	16	19
Fluorinated Ether Copolymers	100	4	6	82
Nafion 117	180	≫ 168 h		Unpublished data

* τ₁ and τ₂ refer to the elapsed time that the membranes became a little brittle and started to dissolve in the solution, respectively.

3.5 燃料电池性能评价

将磺化聚合物与电极材料匹配制成 Membrane Electrode Assembly (MEA) 然后装在燃料电池性能评价装置上测定 MEA 的极化曲线(polarization curve)。如果固定 MEA 的制作工艺条件, 则可以根据所测得的极化曲线来比较不同磺化聚合物膜的性能。图 24 是以氢气为燃料, 不同磺化聚合物作为质子交换膜所制得的 MEA 的极化曲线^[8]。

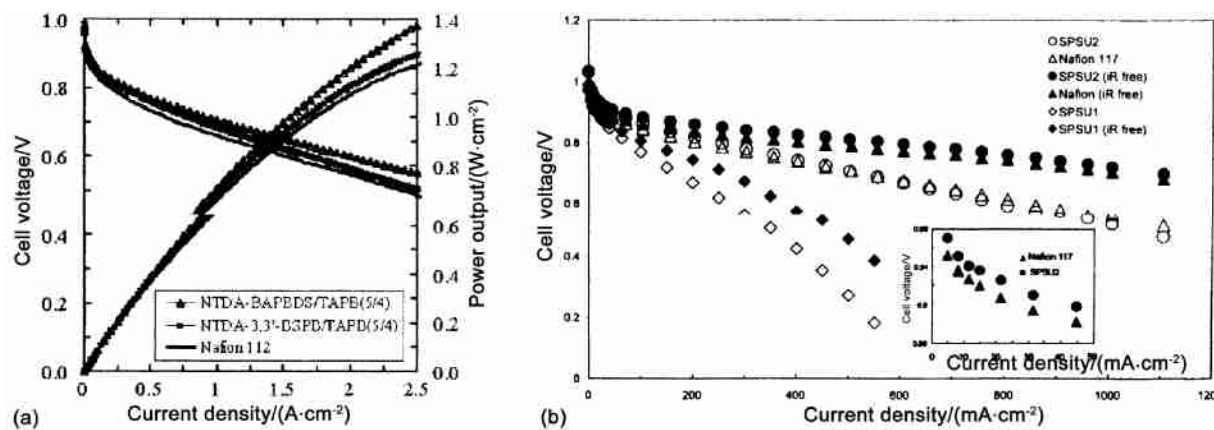


图 24 各种磺化聚合物膜在氢/氧燃料电池系统中的极化曲线^[50, 85]

Figure 24 Polarization curves of sulfonated polymers in a single H_2/O_2 fuel cell system at $90\text{ }^\circ\text{C}$:

(a) B/C SPIs and Nafion112^[85]; (b) SPSU and Nafion117^[50]

从图中可以看出,对于氢气/氧气体系由 BAPBDS, 2, 2'-BSPB, 3, 3'-BSPB 制得的一系列 SPI(膜厚: 26 ~ 35 μm) 其极化曲线显著优于 Nafion112。它们在 0.5V 电池电压处的电流密度高达 2.5 A/cm^2 以上, 显示出极高的燃料电池性能。由后磺化制得的 SPSU 作为质子交换膜所制作的 MEA, 当膜的 IEC 为 1.41 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 (SPSU2, 厚度为 90 μm), 其极化曲线与 Nafion117 相当^[50]。IEC 较低的膜 (SPSU1, IEC = 1.10 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$, 厚度为 55 μm), 其极化曲线比 Nafion117 要差得多。这是由于前者的质子导电率过低的缘故。Nafion112 和 Nafion117 的 IEC 相同, 但厚度前者是后者的 2/3 (Nafion112 厚度约 50 μm ; Nafion117 厚度约 180 μm)。因此在相同条件下 Nafion112 的极化曲线比 Nafion117 要好 (前者电池具有更低的内阻)。电池的内阻是由膜的质子导电率和膜的厚度决定的, 其中质子导电率是决定性因素, 为了保证膜的机械性能, 膜的厚度不能无限降低, 通常至少在 20 μm 以上。在制作 MEA 时, 膜的厚度的选择与所用的膜材料有关。SPI 具有优异的力学性能, 因此可使用较薄的膜 (如 20 μm 左右)。这是这一类膜材料的一个优点。

图 25 是一些直接甲醇燃料电池 (DMFC) 的极化曲线, 可以看出无论是 SPI 还是 SPSU, 其 DMFC 性能比 Nafion 要好得多。这是由于这些膜的甲醇透过率比 Nafion 低得多的缘故。

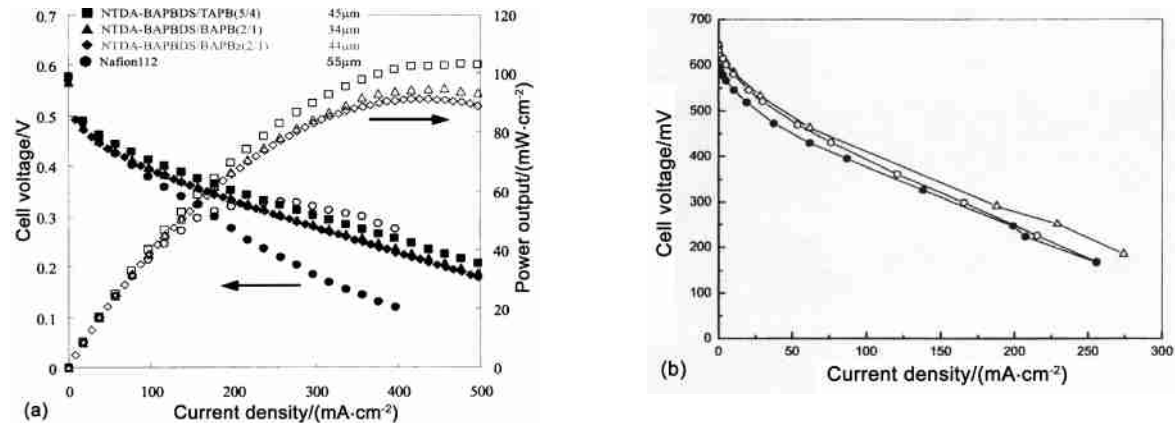


图 25 SPI、SPEEK 和 Nafion 112(5)膜的 DMFC 性能比较

Figure 25 DMFC performance of (a) various SPIs (operating conditions: $60\text{ }^\circ\text{C}$, 20wt% MeOH at 1 mL/min, O_2 at 150mL/min)^[84]

and (b) SPEEK (operating conditions: $80\text{ }^\circ\text{C}$, oxygen feed, 2M MeOH)^[53]

(b) (●) Nafion115; (Δ) SPEEK (DS= 47%); (○)SPEEK (DS= 39%)

有关燃料电池的寿命与质子交换膜材料之间的关系的研究报道很少。Mercier 等报道说基于 BDSA 的六元环型聚酰亚胺在 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 氢气/氧气体系燃料电池的寿命达到 3000h^[13]。但遗憾的是这个性能没有能被重复出来。Watanabe 等最近声称他们制成了寿命达到 5000h 的由侧链型 SPI 作为质子交换膜的燃料

电池^[87]。虽然他们使用了由 Okamoto 等首先报道过的磺化二胺单体及交联/支化结构,但这些电池的极化曲线比 Okamoto 等报道的要差,而且所谓的 5000h 寿命也仅仅以测定开路电压(OCV)而得到的。更准确的做法应该是在固定的电流密度下,观察电池连续工作或间歇工作时电压有无变化,或在固定的电压(如 0.5V)下,电流密度有无变化。今后须加强这方面的研究工作。

4 总结

本文概述了燃料电池用非含氟型磺化聚合物材料的合成方法及材料的化学结构和形态等与其质子导电率和耐水性等性质之间的关系。其中特别重点探讨了 SPI 材料的单体合成方法、聚合、质子导电率和耐水性等。

非含氟型磺化聚合物具有结构多样,价格低廉,原料来源广泛,废弃物易降解等优点。其中,SPSU、SPEEK、SPI 和 SPPBP 是研究的最多,最有希望获得应用的几大类材料。但磺化类聚合物普遍存在的一个共性问题是低相对湿度下,其质子导电率很低($\ll 0.01\text{ S/cm}$),不利于实际应用,在保持膜的稳定性的条件下,如何提高膜的质子导电率尤其是在低相对湿度下的质子导电率是此研究领域的一个重要研究方向。与 Nafion 相比,非含氟型磺化聚合物的耐水性尤其是抗自由基氧化性还有很大差距。有待于进一步提高。耐水性的改善可以通过优化材料的化学结构,形态和交联等方法来实现。抗自由基氧化性则需在对“结构-性能”关系进行深入研究的基础上找到提高的方法。燃料电池性能评价结果表明,由基于 BAPBDS、2,2'-BSPB、3,3'-BSPB 的 SPI 作为质子交换膜的燃料电池具有极高的性能(优于 Nafion112)。对于以甲醇为燃料的直接甲醇燃料电池(DMFC),非含氟型磺化聚合物由于其较低的甲醇透过率,因此在相同条件下其 DMFC 性能一般比 Nafion 要好得多。

综上所述,非含氟型磺化聚合物材料的研究在过去的十多年中已经取得了长足的进展,相信在不久的将来完全可以开发出价格低廉,性能完全可以满足实际使用要求的新型质子交换膜材料。

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, Horma 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, Gui 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] Miyakake 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: 1432.
- [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, Comet 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 (accepted).
- [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] Cánovas M J, Acosta J L, Linares A. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 680.
- [36] Rüdau 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 4413106. 1 November 1983.
- [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] Keres J, Cui W, Reichle S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1996, 34: 2421.
- [46] Benoit L, Lina E K, Patric J. Macromolecular Rapid Commun, 2003, 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] Keres 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, Kaliaguine 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] Kolle 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] Ariò 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(II)

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 relationship between polymer structure and the proton conductivity and water stability was discussed in detail. Sulfonated polymer membranes with high ion exchange capacities (IECs) generally have high proton conductivities at high relative humidities ($> 80\%$) but often suffer from their poor water stability because of over-swelling of the membranes. Some sulfonated polyimides and other sulfonated polymers with both high proton conductivity and water stability have been successfully developed and these membranes showed better fuel cell performance than the widely used sulfonated perfluoropolymer Nafion. However, there is still a common problem associated with all the sulfonated hydrocarbon polymers developed so far that their proton conductivities are too low (much smaller than $0.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) at low relative humidities ($< 30\%$) and this needs to be solved to meet the requirement for practical use. In addition, membrane stability including water stability and radical oxidative stability at high temperature is also needed to be further improved for medium temperature ($150 \sim 200^\circ\text{C}$) fuel cell application.

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