

共价交联型质子交换膜的研究进展*

张胜刚, 廖俊斌, 林彤彤, 王建黎*, 计建炳

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘要: 共价交联可以限制质子交换膜在水中的过度溶胀, 提高质子交换膜的机械强度和化学稳定性, 改善阻醇性能, 是提高质子交换膜综合性能的一种简便有效方法。介绍了共价交联的方法及对于质子交换膜综合性能的影响。重点介绍了国内外共价交联型质子交换膜的研究进展。

关键词: 共价交联; 质子交换膜; 直接甲醇燃料电池

引言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有能量转化效率高、环境友好、室温快速启动、寿命长等优点, 在便携式电源方面有广泛的应用前景^[1]。质子交换膜(PEM)是质子交换膜燃料电池的关键部件, 直接影响电池性能和寿命, 具有传导质子和隔离燃料与氧化剂的作用。目前, 常用的质子交换膜是全氟磺酸膜, 以杜邦公司的 Nafion 膜为代表。Nafion 膜具有质子电导率高、机械强度高、化学稳定性好等优点。但是 Nafion 膜价格高昂, 应用于直接甲醇燃料电池(DMFC)中甲醇渗透严重, 不仅增加阴极极化和燃料消耗, 而且会降低电池的能量转化效率。为了克服这些缺点, 各国研究者一直致力于研究开发可以替代 Nafion 的新型聚合物质子交换膜。磺化芳香聚合物具有较好的阻醇性能、热稳定性与化学稳定性, 并且质子电导率较高, 被认为是最有希望取代 Nafion 的材料。磺化聚合物的磺化度对质子交换膜的性能有重要影响。高磺化度虽然可以使膜具有较高的质子电导率, 但也造成膜溶胀严重, 甚至溶解, 无法在质子交换膜燃料电池长期使用。

为了克服磺化芳香聚合物的缺点, 研究者采取了聚合物共混、无机材料掺杂、化学交联等方法对其进行改性。聚合物共混是将几种不同聚合物以适当比例在一定温度与剪切应力条件下, 通过物理混合, 得到具有各种组分优点的新材料^[2]。共混可以改进质子交换膜的综合性能; 但是共混对于组分之间相容性有一定要求, 相容性不好的组分共混反而可能降低质子交换膜的性能。无机材料掺杂可以提高质子交换膜的热稳定性和阻醇性能, 有些无机酸掺杂还可以提高质子交换膜的电导率, 但要注意聚合物中无机材料分布的均匀程度; 同时有机-无机相之间相互作用力大多为氢键等弱相互作用, 有待提高。化学交联包括离子交联和共价交联。离子交联主要通过磺化聚合物中酸性基团与其它聚合物的碱性基团形成酸碱离子交联实现, 结合力较小。在中低温下离子交联膜溶胀率下降, 但在高温(大于 80℃)下这种酸碱相互作用会减弱, 交联对于溶胀的限制作用也会减小。而共价交联则是通过共价键使线性聚合物形成三维交联网络结构, 结合力最强。

共价交联包括对单一聚合物的交联改性和对聚合物共混体系中的某一种组分进行交联改性。对单一聚合物进行交联, 交联活性点的选择会直接影响共价交联型质子交换膜的性能。而对共混体系进行交联, 除了关注共价交联对于质子交换膜性能的影响, 交联形成的特殊结构及其对共混体系各个组分之间作用力、相容性等方面的影响也值得重视。

国内, 杨洁^[3]、吴雪梅等^[4]曾分别对质子交换膜的交联改性和化学交联法制备质子交换膜做过介绍。近年来, 国内外对共价交联型质子交换膜的研究更为深入, 报道了许多新型的共价交联型质子交换膜。

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4080530);

作者简介: 张胜刚(1985—), 男, 硕士研究生, 从事高分子膜材料研究;

* 通讯联系人: E-mail: wangjl@zjut.edu.cn.

本文从交联体系和交联结构的角度对近年来报道的共价交联型质子交换膜材料的制备方法、综合性能和存在的问题进行了综述,并未来研究方向进行了展望。

1 单一聚合物的共价交联

在共价交联型质子交换膜中,目前研究比较全面的方法是对单一一种聚合物进行共价交联,制备质子交换膜。但是交联活性点的不同会影响共价交联型质子交换膜的性能。尤其是将聚合物上的磺酸基团作为交联活性点进行共价交联,直接减少了磺酸基团的数量,会明显降低膜的质子电导率。因此单一聚合物的共价交联可以分成以磺酸基团作为交联活性点的共价交联和以其它基团作为交联活性点的共价交联。对磺酸基团作为交联活性点的共价交联而言,共价交联对质子交换膜溶胀的改善和阻醇性能、机械性能的提高是以牺牲部分质子电导率为代价的。如何平衡这两者之间的关系需要进一步研究。而以其它基团作为交联活性点的共价交联,质子电导率的损失相对较小,已经成为研究重点。

1.1 磺酸基团作为交联活性点的共价交联

磺化芳香聚合物上的磺酸基团具有较高反应活性,易于进行交联,但是交联会消耗部分磺酸基团,不可避免地会造成质子电导率的下降。

1.1.1 酯型交联 酯型交联是指聚合物上的磺酸基团与多元醇直接发生酯化反应形成交联。

Mikhailenko 等^[5]利用小分子多元醇作为交联剂对磺化聚醚醚酮(SPEEK)进行交联。他们研究了不同交联剂对于膜性能的影响,发现乙二醇交联的 SPEEK 膜具有最高的机械强度。随着交联剂用量增加,SPEEK 膜在水中溶胀逐渐减小,吸水率逐渐降低,室温下溶于水的 SPEEK 膜经过乙二醇交联后吸水率降到 70%以下。由于交联消耗部分磺酸基团,质子电导率从 27mS/cm 降至 14mS/cm。

Gu 等^[6]利用聚乙烯醇(PVA)为交联剂对磺化杂萘联苯聚醚醚酮(SPPEEK)进行交联。研究发现,PVA 交联膜的水解稳定性优于小分子多元醇交联膜,因为长分子链的 PVA 可以使更多的 SPPEEK 交联形成网络结构,从而提高了膜的水解稳定性。在 80℃水中,交联 SPPEEK 膜的溶胀率均低于 36%,研究者认为这是因为交联限制了 SPPEEK 分子链段的运动,抑制了膜的溶胀。

1.1.2 砜型交联 Fang 等^[7~9]对磺化聚酰亚胺(SPI)、磺化聚硫醚砜(SPSSF)等磺化聚合物进行交联改性。在以多聚磷酸(PPA)、五氧化二磷等催化剂作用下,磺酸基团同苯环活泼氢发生缩合反应,生成砜型交联。研究发现,部分交联膜的机械性能显著提高,不但膜的拉伸强度增加,而且断裂伸长率增加 5%到 10%。交联 SPSSF 膜的吸水率从交联前的 161%降到 80%,甲醇渗透系数从 $1.0 \times 10^{-6} \text{ s/cm}^2$ 降到 $0.43 \times 10^{-6} \text{ s/cm}^2$,电导率从 120mS/cm 降到 65mS/cm。另外,交联 SPI 膜用 80℃Fenton 试剂处理,开始破碎的时间从 3h 提高 8h,表明交联提高了膜的化学稳定性。

Kerres 等^[10,11]利用官能团转换的方法,先对磺化聚砜(SPSU)、磺化聚醚醚酮(SPEEK)的磺酸基团进行氯磺化-亚磺化处理,再以二卤代烷为交联剂,利用亚磺酸基团烷基化反应实现砜型交联(见图 1)。交联不但降低膜的吸水率,有效地抑制膜的溶胀,而且提高膜的热稳定性和水解稳定性。温度高于 100℃时,交联膜的电池性能可以与 Nafion 膜媲美^[12]。Kerres 等还将这种共价交联方法与酸碱离子交联、聚合物共混等方法相结合,制备了一系列共价-离子交联型质子交换膜,这些质子交换膜的性能要均优于单纯的酸碱离子交联膜^[12~16]。这种共价交联方法的缺点是交联膜会出现变脆现象和交联工艺复杂繁琐。

1.2 其它基团作为交联活性点的共价交联

为了减少因磺酸基团参与交联而造成的质子电导率的损失,研究者尝试通过合成的方法将一些可以交联基团(羧酸基团、特殊端基等)引入聚合物中,并对这些基团进行交联。这些交联质子交换膜的电导率损失较小,同时质子交换膜的溶胀、机械性能和化学稳定性有明显改善。

1.2.1 羧酸基团为交联活性点的共价交联 研究者合成了含羧酸基团的聚合物,并以多元醇为交联剂,对羧酸基团进行酯型交联。由于磺化聚合物中的磺酸基团也可以进行酯化反应,可能引起交联副反应。利用这种方法交联要注意控制交联反应的温度、时间,选择合适的交联剂及其用量。

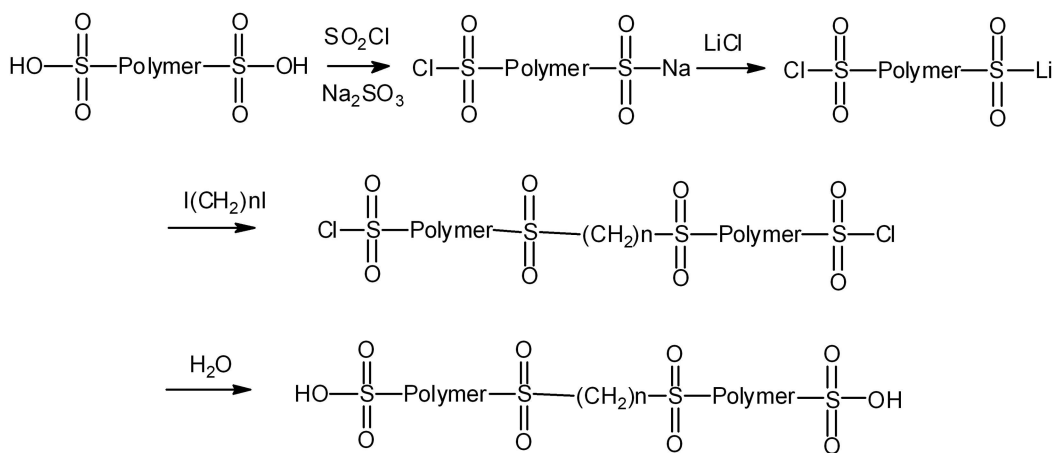


图1 SPEEK 共价交联流程图

Figure 1 The covalently cross-linking procedure of SPEEK

Liu 等^[17] 合成了含羧酸基团的聚芳醚醚酮(PFEEK-COOH)和聚芳醚醚酮酮(PFEEKK-COOH), 经过磺化后以聚乙烯醇(PVA) 交联剂对羧酸基团进行酯化交联。交联有效抑制了高磺化度膜的过度溶胀, 提高膜的尺寸稳定性, 高磺化度膜室温下吸水率从 240% 降到 80%; 溶胀率也从 64% 降到 30%。同时, 膜电导率损失很小, 65℃ 时交联 SPFEEKK 膜电导率达到了 150 mS/cm。这种交联方法保持了较高的电导率, 但是交联膜在 80℃ 的 Fenton 试剂中处理 15min 就开始碎裂, 说明交联膜化学稳定性有待提高。

Lee 等^[18] 合成了含羧酸基团的磺化聚酰亚胺(SPI), 利用交联剂 *N,N'*-二(2-羟乙基)氨基乙磺酸(BES)的羟基与 SPI 的羧酸基团形成酯型交联。交联剂 BES 本身含有一个磺酸基团, 因此交联膜的质子电导率没有明显降低。90℃ 时交联膜的电导率为 100 mS/cm, 甲醇渗透系数为 $0.163 \times 10^{-6} \text{ s/cm}^2$ 。交联提高了膜的水解稳定性和化学稳定性, 在 80℃ 水中处理 40 天后外观无明显变化, 室温下 Fenton 试剂中处理 37h 后才碎裂。

1.2.2 特殊端基为交联活性点的共价交联 端基交联是近几年出现的新型共价交联方法, 特点是交联只发生聚合物分子链的两端; 交联度小; 含特殊可交联端基的聚合物的合成有一定难度。

Oh 等^[19,20] 合成了端基为羟基的磺化聚醚砜, 先对端羟基进行烯丙基化, 再利用二叠氮化合物进行交联。在 100℃ 下交联膜的电导率达到了 790 mS/cm, 远远高于同条件下 Nafion 膜的电导率 480 mS/cm。交联膜的甲醇渗透系数仅为 Nafion 的 17%。

Lee 等^[21] 合成了端基为乙炔基的含氟磺化聚芳醚, 在 250℃ 下三个端位乙炔基发生交联形成一个苯环。研究发现, 交联时间从 0 到 100min, 膜的离子交换容量和质子电导率没有明显下降, 吸水率从 86% 降到 42%, 溶胀率从 31% 降到 13%。交联膜的甲醇渗透系数也只有 Nafion117 膜的 1/2。交联膜在 80℃ 下 Fenton 试剂中的耐受时间从 80min 延长到 4h。通过原子力显微镜(AFM) 观察发现, 交联后, 膜的亲水相区尺寸从 20~50nm 减少到 5~20nm, 表明能够保存水分的磺酸基团的自由体积缩小。这些微观形态的变化可能是交联膜性能提高的原因。

1.2.3 其它非磺酸基团为交联活性点的共价交联 Phu 等^[22] 设计并合成了磺化聚苯硫醚砜腈(sPPSSFN), 以 4,4'-二苯醚二甲酸(OBBA) 为交联剂, 利用 OBBA 的羧酸基团与苯环在 160℃ 下发生傅克反应实现交联。交联膜的拉伸强度增加, 但断裂伸长率降低。交联结构限制了聚合物分子链的移动, 减小了聚合物的亲水区域。交联膜的吸水率明显下降, 尺寸稳定性提高。交联膜保持了原有的电导率, 高温下的电导率甚至略高于未交联膜。

Lee 等^[23] 合成了三嵌段共聚物聚苯乙烯-聚丙烯酸羟乙酯-聚苯乙烯磺酸(PS-*b*-PHEA-*b*-PSSA) 和聚苯乙烯-聚丙烯酸羟乙酯-聚甲基丙烯酸磺酸丙酯(PS-*b*-PHEA-*b*-PSPMA), 利用磺基琥珀酸(SSA) 为交联剂与其中的聚丙烯酸羟乙酯(PHEA) 通过酯化反应进行交联。交联膜吸水率随交联剂用量增加而降

低。交联剂含有磺酸基团,增加了膜的离子交换容量。质子电导率随着交联剂用量增加而升高,在交联剂用量 3.8% 时达到最高,但当交联剂用量大于 3.8% 时又会下降。

2 聚合物共混体系的共价交联

共混是提高膜材料性能的常用方法,通过共混可以综合不同组分的优点,弥补各自的缺点,制备综合性能优良的膜材料。同单一聚合物进行共价交联改性一样,通过对共混膜中某种组分进行交联可以提高膜的机械性能,控制溶胀,减少甲醇渗透。同时,值得注意的还有在共混体系中形成共价交联还可以形成一些特殊结构,这些特殊结构增强共混体系不同组分之间的相互作用,增加共混体系的相容性和稳定性。对聚合物共混体系进行共价交联时,交联条件的优化(时间、温度和交联剂用量等)和不同共混组分比例的调节有助于提高膜的综合性能。

2.1 缩醛环结构交联

研究者利用多元醛为交联剂对共混组分中的多元醇发生缩醛反应,形成缩醛环结构交联。这种交联方法简单方便,可以保持较高的电导率。缩醛环结构有利于加强共混组分之间的相互作用。但是交联形成的缩醛环温度较高时会分解,交联膜热稳定性有待提高。

Qiao 等^[24,25]先制备了聚乙烯醇(PVA)/聚 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PAMPS)共混膜和聚乙烯醇(PVA)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/聚 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PAMPS)共混膜,再将膜浸入二元醛中进行交联。研究发现,随着交联时间延长膜吸水率降低,电导率略微下降,机械性能增强。他们通过调节各组分的比例,得到电导率较高的共混膜。共混膜在 50℃ 的水中处理 1 个月外观无明显变化。膜的甲醇渗透系数只有 Nafion117 膜的 1/3。

Kang 等^[26]先制备了 PVA/聚苯乙烯磺酸-马来酸(PSSA-MA)共混膜,再将膜浸入戊二醛中进行交联。研究发现,膜在纯甲醇中的溶胀率只有 Nafion117 的 1/3。调节不同组分的质量比和 PSSA-MA 中磺酸基团与马来酸基团的摩尔比,得到质子电导率高(95 mS/cm)、阻醇性能好(甲醇渗透系数为 0.253×10^{-6} s/cm²)的共混膜。共混膜具有中等的水解稳定性,可以相对温和条件下的使用。

2.2 半互穿聚合物网络结构交联

互穿聚合物网络(interpenetration polymer network, 简称 IPN)是由两种或两种以上聚合物通过网络的互相贯穿缠结而形成的一类独特的聚合物共混物。IPN 的聚合物组分之间通常不存在化学键,但存在交联网络的相互贯穿、缠结,因此不同于一般机械共混物^[27]。构成互穿网络 IPN 的两种聚合物中,如果一种聚合物构成化学交联网络,与另一种线型聚合物互相缠结则称为半互穿聚合物网络(sIPN)。研究者通过化学交联可以在聚合物共混体系中形成这种特殊的 sIPN 结构,改善共混质子交换膜组分的相容性,增强机械性能和阻醇能力。

Wu 等^[28]制备了磺化杂萘联苯聚醚砜酮(SPPEsk)/聚丙烯酸(PAA)半互穿聚合物网络膜。以亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,丙烯酸通过原位聚合形成交联网络,而 SPPEsk 贯穿其中。羧酸基团的引入提高了的 sIPN 膜吸水率和电导率。sIPN 膜只有一个玻璃化温度。在显微镜下观察表面,sIPN 膜没有相分离出现。这表明半互穿聚合物网络结构增强了两组分之间的相互作用,提高了共混体系的相容性。

Lin 等^[29]制备了交联聚乙烯醇(PVA)/聚苯乙烯磺酸-马来酸(PSSA-MA)半互穿聚合物网络膜。以磺基琥珀酸(SSA)为交联剂,对 PVA 进行交联,形成交联网络,而 PSSA-MA 贯穿其中(见图 2)。sIPN 膜的电导率和阻醇性能优于 Nafion115 膜。提高共混组分 PSSA-MA 质量比和 PVA 的分子量可以提高膜的性能。

Seo 等^[30]制备了磺化聚酰亚胺(SPI)/聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)半互穿聚合物网络膜。PEGDA 与交联剂 4,4'-偶氮二(4-氰)戊酸(ACVA)形成交联网络,而 SPI 贯穿其中。sIPN 结构提高了膜的机械强度。随着 PEGDA 比例增加,膜的吸水率、电导率与水解稳定性明显提高。

形成 sIPN 结构还可以改善 Nafion 膜的阻醇性能和机械强度。Matsuguchi 等^[31]制备了交联二乙烯

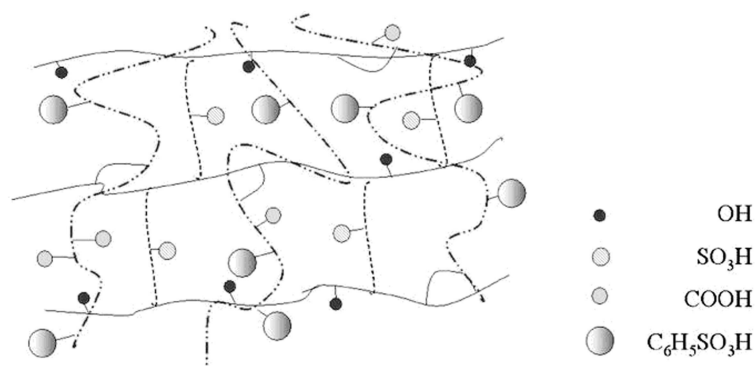


图2 交联聚乙烯醇/聚苯乙烯磺酸-马来酸半互穿聚合物网络结构图

Figure 2 PVA/SSA/PSSA-MA semi-interpenetrating polymer network

基苯(DVB)/Nafion 半互穿聚合物网络膜。Kundu 等^[32]制备了交联磺化聚苯乙烯/Nafion 半互穿聚合物网络膜。研究发现, sIPN 结构提高了 Nafion 膜的阻醇性能,限制了膜的溶胀,但是降低了质子电导率。

3 总结与展望

共价交联提高了质子交换膜的性能,特别在抑制质子交换膜的过度溶胀和减少甲醇渗透方面效果显著。共价交联型质子交换膜为 DMFC 用质子交换膜研究与开发提供了新思路。但同时目前共价交联型质子交换膜也存在一些问题,比如质子电导率下降,难以精确控制交联度,交联膜稳定性较差等。

未来共价交联型质子交换膜的研究重点应该集中在以下几个方面:

- (1)减少共价交联造成的质子电导率损失,尽量不要将磺酸基团作为交联活性点;
- (2)研究交联度可控、交联结构分布均匀、适用对象广的交联方法;
- (3)将化学交联与共混,掺杂、酸碱离子交联等方法相结合,平衡质子交换膜的电导率、溶胀、阻醇性能和化学稳定性、机械性能;
- (4)研究共价交联对于质子交换膜微观形态的影响及其性能变化。

参考文献:

- [1] 衣宝廉. 燃料电池:原理·技术·应用,北京:化学工业出版社,2003,68.
- [2] 吴培熙,张留诚. 聚合物共混改性,北京:中国轻工业出版社,1996,1.
- [3] 杨洁,潘牧,袁润章,等. 材料导报,2005,19(F05):242~244.
- [4] 吴雪梅,贺高红,顾爽,等. 高分子材料科学与工程,2006,22(4):28~35.
- [5] Mikhailenko S U D, Wang K P, Kaliaquine S, et al. J Membr Sci, 2004, 233(1-2):93~99.
- [6] Gu S, He G H, Wu X M, et al. J Membr Sci, 2008, 312(1-2):48~58.
- [7] Fang J H, Zhai F X, Guo X X, et al. J Mater Chem, 2007, 17(11):1102~1108.
- [8] Zhang C, Guo X X, Fang J H, et al. J Power Sources, 2007, 170(1):42~45.
- [9] Zhang G M, Guo X X, Fang J H, et al. J Membr Sci, 2009, 326(2):708~713.
- [10] Kerres J, Cui W, Junginger M. J Membr Sci, 1998, 139(2):227~241.
- [11] Zhang W, Gogel V, Friedrich K A, et al. J Power Sources, 2006, 155(1):2~12.
- [12] Kerres J A. Fuel Cells, 2005, 5(2):230~247.
- [13] Kerres J, Zhang W, Jorissen L, et al. J New Mat Electrochem Syst, 2002, 5(2):97~107.
- [14] Kerres J, Zhang W, Ullrich A, et al. Desalination, 2002, 147(1-3):173~178.
- [15] Kerres J, Hein M, Zhang W, et al. J New Mat Electrochem Syst, 2003, 6(4):223~229.
- [16] Kerres J. Fuel Cells, 2006, 6(3-4):251~260.
- [17] Liu B J, Hu W, Robertson G P, et al. J Mater Chem, 2008, 18(39):4675~4682.
- [18] Lee C H, Park H B, Chung Y S, et al. Macromolecules, 2006, 39(2):755~64.

- [19] Oh Y S, Lee H J, Yoo M, et al. Chem Commun, 2008, 17): 2028~2030.
- [20] Oh Y S, Lee H J, Yoo M, et al. J Membr Sci, 2008, 323(2): 309~315.
- [21] Lee K S, Jeong M H, Lee J P, et al. Macromolecules, 2009, 42(3): 584~590.
- [22] Phu D S, Lee C H, Park C H, et al. Macromol Rapid Commun, 2009, 30(1): 64~68.
- [23] Lee D K, Lee K J, Kim Y W, et al. Desalination, 2008, 233(1-3): 104~112.
- [24] Qiao J L, Hamaya T, Okada T. Polymer, 2005, 46(24): 10809~10816.
- [25] Qiao J L, Hamaya T, Okada T. Chem Mat, 2005, 17(9): 2413~2421.
- [26] Kang M S, Kim J H, Won J, et al. J Membr Sci, 2005, 247(1-2): 127~135.
- [27] 沈家瑞, 贾德民. 聚合物共混物与合金, 广州: 华南理工大学出版社 1999, 193.
- [28] Wu X M, He G H, Gu S, et al. J Membr Sci, 2007, 295(1-2): 80~87.
- [29] Lin C W, Huang Y F, Kannan A M. J Power Sources, 2007, 171(2): 340~347.
- [30] Seo J, Jang W, Lee S, et al. Polym Degrad Stab, 2008, 93(1): 298~304.
- [31] Matsuguchi M, Takahashi H. J Membr Sci, 2006, 281(1-2): 707~715.
- [32] Kundu P P, Kim B T, Ahn J E, et al. J Power Sources, 2007, 171(1): 86~91.

Progress in Covalently Cross-linked Proton Exchange Membranes

ZHANG Sheng-gang, LIAO Jun-bin, LIN Xing-xing, WANG Jian-li^{*}, JI Jian-bing

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University
of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Covalently cross-linking is a feasible and effective method to modify proton exchange membranes, which can not only suppress water swelling and methanol permeability but also enhance mechanical properties and chemical stability of membranes. The methods of covalent cross-linking and the properties of cross-linked membranes are discussed in details. The latest development of covalently cross-linked proton exchange membranes is also reviewed.

Key words: Covalently Cross-linking; Proton Exchange Membranes; Direct Methanol Fuel Cells