

聚合物燃料电池离子交换膜新进展

朱秀玲*, 刘 陟, 王光阜, 钱灌文, 潘海燕, 梁勇芳

(大连理工大学化工与环境生命学部化工学院高分子材料系, 大连 116024)

摘要: 聚合物离子交换膜是聚合物电解质燃料电池的关键部件之一, 根据聚合物携带反离子种类, 可分为质子交换膜燃料电池(PEMFC)和碱性阴离子交换膜燃料电池(APEFC)。本文着重阐述近年来研究热点: 高温低湿质子交换膜(HTPEM)和聚合物碱性阴离子交换膜(APE)的研究进展, 指出燃料电池中聚合物离子交换膜(HTPEM 和 APE)面临的主要问题, 介绍了我们在相关领域的研究进展。

关键词: 燃料电池; 聚芳醚酮; 离子交换膜; 离子传导率; 稳定性

引言

燃料电池是一种洁净高效新能源, 无污染, 可直接将贮存在燃料与氧化剂中的化学能直接转换成电能, 主要应用于电动汽车、洁净电站和便携式电源等领域。世界发达国家都投入巨资研发, 因此得到快速发展。离子交换膜是燃料电池的核心部件, 起传导离子作用, 并作为阴极和阳极之间隔膜。根据其传导离子性质不同, 可分为聚物质子交换膜(传导质子)和聚合物阴离子交换膜(传导氢氧根离子)。本文主要综述高温低湿燃料电池质子交换膜, 和燃料电池聚合物碱性阴离子交换膜研究进展, 同时介绍了我们在上述领域的研究工作。

1 高温低湿燃料电池聚物质子膜

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)具有启动快和高效节能等优势, 在航空航天、军事、电动汽车和区域性电站等领域有广泛应用前景。聚物质子交换膜(PEM)作为核心部件, 直接影响着 PEMFC 性能和效率。目前广泛使用杜邦公司的全氟磺酸型 Nafion 膜, 还有美国 Dow 公司的 Dow 膜、日本 Asahi Glass 公司的 Flemion 膜、Asahi 公司的 Aciplex 膜等。类聚四氟乙烯结构赋予它们许多优异性能, 但也存在价格昂贵(Nafion 膜约 $MYM800/m^2$), 甲醇渗透率高, 在高温和低湿时导电性能较差等问题, 制约了 PEMFC 的推广应用^[1-2]。提高燃料电池工作温度, 开发高温低湿的 PEMFC, 能够提高发电效率, 提高催化剂的抗 CO 能力, 还能够简化系统, 迫切需要研发高温低湿的燃料电池用质子交换膜(HT-PEMFC)。

芳烃膜聚合物主链由芳环和其它连接基团组成, 玻璃化温度比较高, 高温下热稳定性以及机械性能都比较好。不足的是, 与 Nafion[®] 膜类似, 在高温较低湿度下, 质子传导率不高; 另外, 芳烃膜高温下抗氧化性较差。近年来, 科学家研究了磺化聚醚醚酮(sPEEK)^[3,4]、磺化聚芳醚^[5-7]、磺化聚酰亚胺^[8-10]和聚苯并咪唑(PBI- H_3PO_4)^[11]等。在较高操作温度下($100^\circ C$), 多数烃类膜表现了较高质子传导率($10^{-2} \sim 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$)和良好的综合性能。

目前, 烃类膜要在 PEMFC 和 DMFC 中应用必须解决以下关键科学问题: (1) 高温和低湿度下, 质子传导率较低。Wilhelm 研究表明^[12], 在有水或无水存在下, 质子传递主要受磺酸基团密度, 以及末端连接

收稿: 2011-07-03; 修回: 2011-07-24;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50373005);

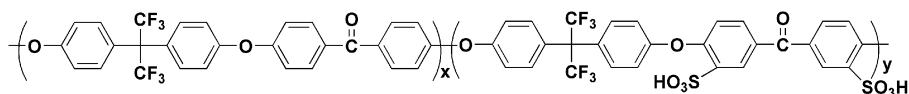
作者简介: 朱秀玲(1964-), 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物电解质膜及高性能高分子材料研究;

* 通讯联系人, Tel: 0411-84986095, E-mail: zhuxl@dlut.edu.cn.

基团的活动性(自由度)的影响。一般认为,在质子膜中质子传输符合 Hopping 机理,即质子在磺酸基和空穴之间传递,当质子与一分子水缔合时,传输位垒显著降低。磺酸基活性增强或分布密度增大,都有利于形成微相分离,降低质子传输位垒,从而质子传导率增大;(2) 烃类膜在高温下(100℃左右)的化学稳定性很差,使用寿命较短。一个重要原因,是质子传导膜(PEM)的稳定性不佳^[13]。燃料电池失效包括机械失效和化学失效(为主),后者产生机理尽管还不是很清楚,一般认为是阴极 O₂ 不完全还原产生自由基如[•]OOH 和[•]OH 进攻质子膜的聚合物分子链,导致 PEM 膜降解所致。温度升高,膜的降解速度加快,使用寿命大为缩短。本文着重介绍以下几类芳香聚合物烃类膜,在高温低湿燃料电池中有潜在应用前景。

(1) 磺化聚芳醚类

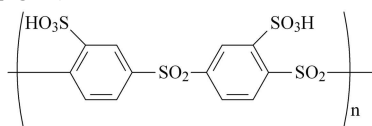
非氟芳烃质子传导膜耐高温、耐腐蚀、机械性能优良,近年来引起了广泛关注。Wang 等^[14]通过二氟二苯酮磺化合成了一系列磺化聚醚酮聚合物。其聚合物链的结构单元如式 1 所示,这种聚合物在 30℃ 时质子导电率大于 0.08 S/cm。



式 1 含六氟结构聚芳醚酮聚合物

Scheme 1 Structure of 6F-containing sulfonated poly(ether ketone)

Kreuer 等^[15]报道了由 3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟二苯砜和硫化钠缩聚生成的高磺化度的聚砜 SPSO₂, 结构式如式 2 所示。研究表明,膜的高磺化度使得分子内亲水孔道的微结构变得很窄,在低湿度下却有很高的 IEC 值(IEC=4.5 meq·g⁻¹),可用于高温低湿的质子交换膜。



式 2 SPSO₂-220 的化学式

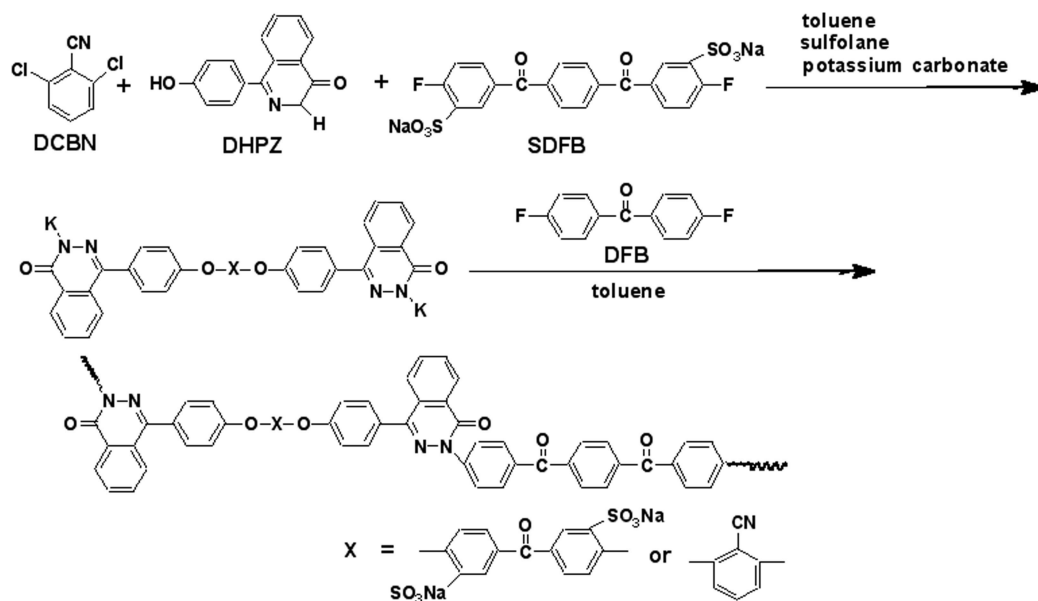
Scheme 2 Chemical structure of sPSO₂-220

对于目前磺化质子交换膜而言,当传导率较高时,溶胀率也过高。大连理工大学开发的 4-(4-羟苯基)-二氮杂萘酮类双酚单体,与双卤单体如磺化二氟酮,4,4'-二氟二苯酮等合成一个新系列的磺化杂萘聚醚酮。梁勇芳、王国庆等^[16,17]通过二次加料的方法,合成了磺化聚醚腈酮 SPPENK,其合成路线如式 3 所示。SPPENK 膜具有较高的质子交换容量同时具有很低的溶胀率。当磺化度为 0.8 时,IEC 达到 1.62 meq·g⁻¹,高于 Nafion 1135 的值 0.91 meq·g⁻¹,而其溶胀率(14%)却远小于 Nafion 1135(35%)及其它类似聚合物膜的溶胀率。这种新的离子聚合物表现出了优良机械性能和较高的质子传导率以及较低的溶胀性,在高温质子交换膜燃料电池中,有广阔应用前景。

潘海燕等^[18]通过亲核取代反应直接聚合方法合成了一系列不同磺化度高分子量的含氟磺化聚芳醚酮酮(SPPFEKK),聚合物的化学结构如式 4 所示。聚合物的特性粘度在 1.29~1.53 dL/g 之间,采用溶液铸膜法制备了聚合物膜,成膜性较好。结果表明,SPPFEKK 磺酸基的热分解温度在 340℃,主链分解温度在 550℃以上;膜的拉伸强度在 57~69 MPa 之间;磺化度(DS)为 1.2 的 SPPFEKK-120 膜的质子传导率(σ)达到 1.0×10⁻¹ S/cm(95℃);甲醇渗透系数在 1.58~2.76×10⁻⁷ cm²/s,比 Nafion[®] 117 膜(10⁻⁶ cm²/s)降低了一个数量级。

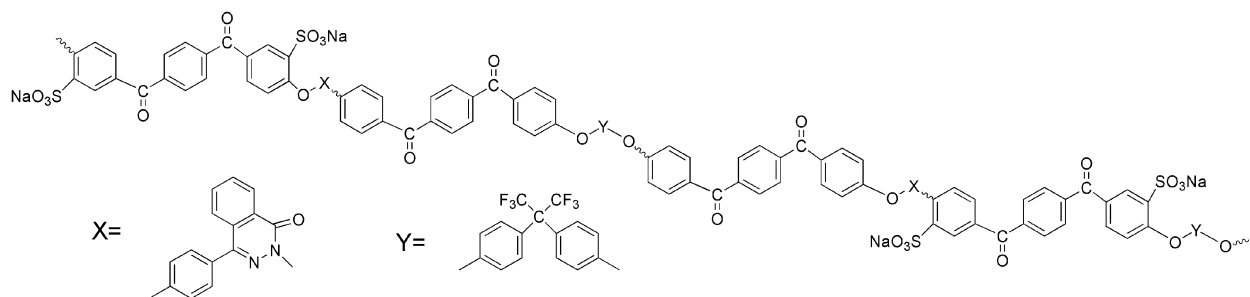
为降低质子膜的溶胀率,梁勇芳等^[19]基于酸-碱作用原理,在磺化聚芳醚树脂中加入碱性的聚醚酰亚胺(PEI)制备了酸-碱复合膜,结构示意如式 5 所示。红外光谱研究表明,磺化聚合物与 PEI 之间形成了分子间氢键作用力,使膜具有较高质子传导率,同时膜的溶胀率显著降低。

(2) 磺化聚酰亚胺类



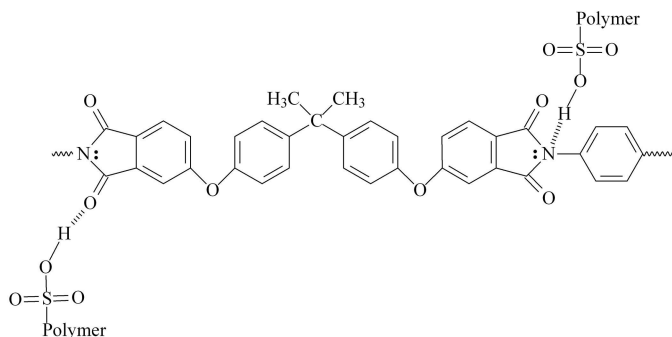
式 3 SPENK 的合成路线

Scheme 3 Synthesis of SPENK



式 4 含氟磺化聚醚酮的合成路线

Scheme 4 Synthesis route of sulfonated fluorinated copoly(ether ether ketone)

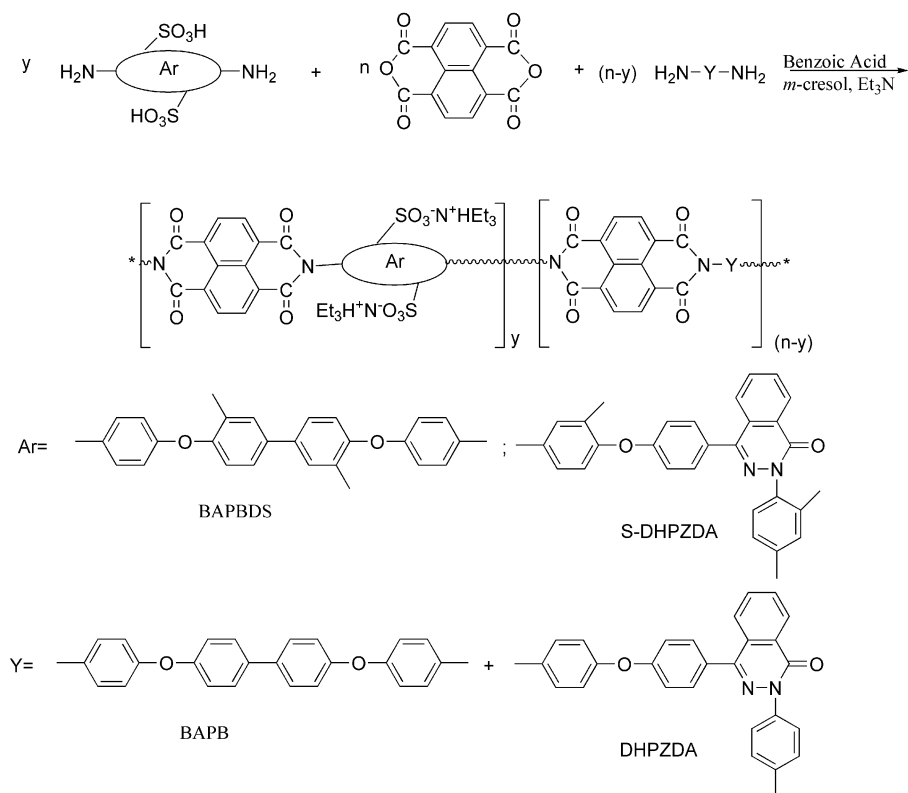


式 5 酸碱型膜的化学结构示意图

Scheme 5 Chemical structure of acid-base membrane

潘海燕等^[10, 20]以磺化联苯二氮杂萘酮二胺单体与萘酐聚合制得了一系列磺化聚酰胺(SPI)质子交换膜材料。系统考察了以自制磺化二胺单体、二胺单体与萘二酐进行三元或四元共聚反应,制备三元或四元磺化聚酰亚胺共聚物。当SPI磺化度超过60%时,质子传导率达到了 10^{-2} S/cm,而甲醇渗透率却比Nafion膜低1~2个数量级。

其中, SPI-5 是由 NTDA/BAPBDS/DHPZDA/BAPB 的共聚物, SPI-6 是由 NTDA /S-DHPZDA /DHPZDA /BAPB 生成的共聚物。聚合反应如反应式 6 所示。



SPI-5 和 SPI-6 在间甲酚中浇铸制得淡黄色韧性薄膜, 热失重分析 TGA(90~700℃)表明, SPI-5 和 SPI-6 膜具有较高热稳定性, 在 320℃左右发生脱掉磺酸基的降解反应。磺化度为 20%~100%的 SPI-5 和 SPI-6 膜, 具有很高机械强度, 其拉伸强度在 54.7~98.1 MPa。SPI-5 和 SPI-6 在 80℃下, SPI-5-120 (IEC=1.41 mmol/g) 表现出最大的溶胀度 9.0%, 与 Nafion(117) (IEC=0.91 mmol/g, 室温溶胀率 35%) 相比, 溶胀率显著降低, 这说明 SPI-5 和 SPI-6 具有优异的尺寸稳定性。图 1 和 2 分别为 SPI-5 和 SPI-6 在 95℃下的质子传导率随磺化度和随温度变化曲线。当磺化度大于 0.6 时, σ 达到 10^{-2} S/cm 以上。

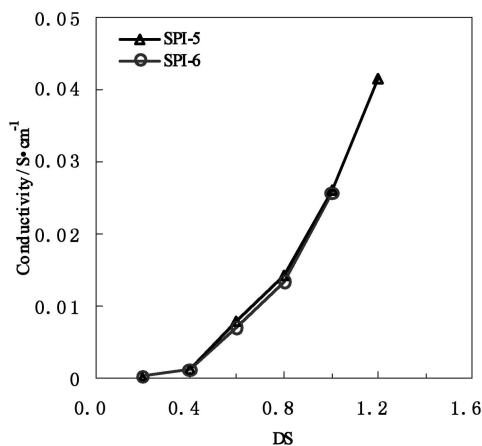


图 1 95℃下不同磺化度 SPI-5 和 SPI-6 的质子传导率
Figure 1 Proton conductivity of SPI-5 and SPI-6 at different temperatures

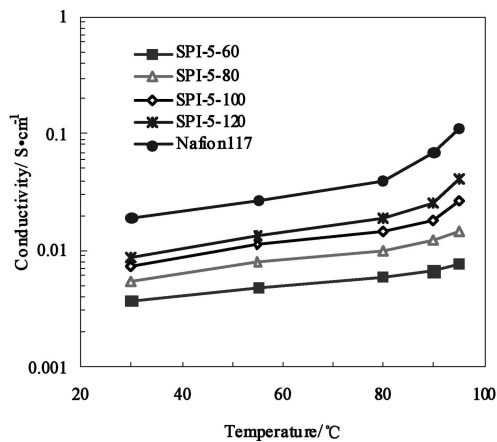


图 2 SPI-5 的质子传导率随温度的变化
Figure 2 Proton conductivity of SPI-5 with different DS at 95℃

(3) 离子液体基磺化聚芳醚杂化膜

离子液体(Ionic liquid)是由有机阳离子和无机阴离子构成的、在室温或室温附近温度下为液体的盐。与常规的有机溶剂和电解质相比,离子液体具有许多独特的优点,如较高的离子电导率、无蒸气压、宽电化学窗口等性质,良好的物理、化学稳定性;其性能可通过改变阴、阳离子的结构来调节。构成离子液体的阳离子主要有咪唑类、吡啶类、季磷类、季铵类等,其中最为常见而且研究较多的是 N, N' -二烷基取代咪唑阳离子。把离子液体和聚合物结合制备含离子液体的聚合物电解质,兼具离子液体和固体聚合物电解质的优点,吸引了研究者的关注^[21~24]。

Yan 等^[25]合成了 $[BMIM][BF_4]^-$ /聚苯乙烯膜,室温条件下, $[BMIM][BF_4]^-$ 电导率为 3.9 mS/cm , 含量 $5\%(\text{wt})$ $[BMIM][BF_4]^-$ 的 $[BMIM][BF_4]^-$ /聚苯乙烯膜电导率仅仅只有 $5.5\text{ }\mu\text{S/cm}$, 但是当离子液体含量达到 $30\%(\text{wt})$ 时,膜的电导率达到了 0.34 mS/cm , 升高温度,膜的电导率也随着升高, 120°C 为 9.5 mS/cm , 140°C 达到 14 mS/cm 。他们还合成了电导率更高的离子液体基聚合物^[26], 160°C 下电导率达到 0.1 S/cm , 是一种有应用潜力的中温燃料电池质子交换膜材料。

Ye 等^[27]合成了一种 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PMI}\text{H}_2\text{PO}_4/\text{PBI}$ 的[磷酸/离子液体/聚合物]的溶胶型质子交换膜,该均质膜具有韧性、良好的热稳定性和宽温度系列的独立相行为,在 150°C 无水条件下,质子传导率达到 $2.0 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$; Ronghuan He^[28]等合成了一种离子液体 $[\text{C}_3\text{H}_9\text{NH}_3]^+ [\text{CF}_3\text{COO}]^-$, 与磺化聚醚醚酮复合制备了一系列高温用质子交换膜,离子液体的引入提高了膜的质子传导率和机械强度,在无水的条件下,不同离子液体体系离子液体添加量和不同磺化度,质子传导率随温度的升高而增大,最高达到 0.019 S/cm 。

我们自制了 $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$, $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+ [\text{HSO}_4]^-$ 和 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸盐(EMIMES)等价格低廉的离子液体,并与磺化二氮杂萘酮聚芳醚(SPPEK)通过溶液浇注法进行复合,制备了一系列离子液体基磺化二氮杂萘酮聚芳醚复合质子膜^[29]。研究了各体系复合膜的质子传导率(高温无水条件下),机械性能和热稳定性能等,并对复合膜各组分间相互作用进行了分析。

采用一步合成法制备了 $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$ 离子液体(简称 $[\text{N}_{222}]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$)。将 SPPEK 溶解于 NMP 中,配成溶液。然后加入一定质量的离子液体,搅拌均匀,采用溶液浇铸的方法在 60°C 干净的玻璃板上刮制成膜,自然干燥,然后转移到真空烘箱中 80°C 烘 24h 脱除溶剂,然后将膜浸泡在去离子水中自然脱落,在真空烘箱中 100°C 烘 48h 即得。SPPEK/IL 复合膜记为 SPPEK X - Y , 其中 X 为 SPPEK 的磺化度, Y 为加入的离子液体百分质量含量,如 SPPEK120-10 表示 1g 磺化度为 1.2 的 SPPEK 中加入 0.1g 离子液体所得到的复合膜。

研究了不同离子液体含量的 SPPEK/IL 复合膜的质子传导率,结果如图 3 所示。

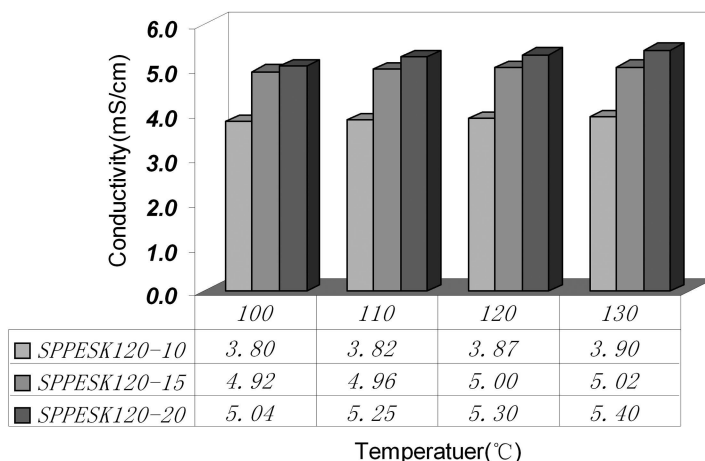


图 3 不同含量离子液体的 SPPEK 120/IL 复合膜的质子传导率

Figure 3 Proton conductivities of SPPEK 120/IL composite membranes with different content of IL

从图中可见,随着离子液体含量的提高,复合膜的质子传导率也随着提高,在 130℃下 SPPE SK 120-20 的质子传导率达到了 5.4mS/cm,虽然相比于 20℃下[N₂₂₂][CH₃COO] 的电导率 12.08mS/cm 还有一定差距,但是随着离子液体在聚合物中含量的增加和测试温度的提高,SPPE SK/IL 复合膜的质子传导率还具有提升的可能。

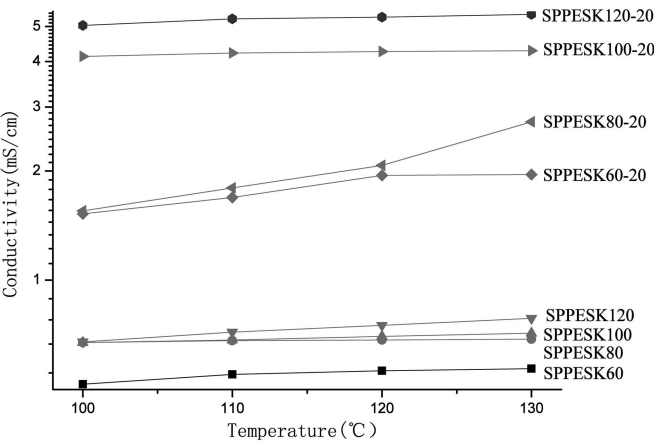


图 4 不同磺化度的 SPPE SK 及复合膜的质子传导率

Figure 4 Proton conductivities of SPPE SK and SPPE SK/IL composite membranes with different DS

图 4 是 SPPE SK/IL 复合膜与 SPPE SK 膜的质子传导率的比较。相比于 SPPE SK 纯膜,复合膜的质子传导率提高了一个数量级,并随着磺化度的增加,质子传导率增加,这与有水存在的情况相似。但实际上,在高温无水情况下,SPPE SK 中磺酸基团对质子传导率的影响并没有多大的促进作用,这一点从纯膜的质子传导率可以看出,质子传导率均在 0.5~0.8mS/cm 之间;但是加入离子液体之后,复合膜的质子传导率均在 1.5mS/cm 以上,可见对质子传导率起促进作用的主要是离子液体。从复合膜的结构表征来看,离子液体与聚合物的磺酸基团形成分子间氢键,而聚合物磺化度的增加表示磺酸基团数目增加,磺酸基团的增多则代表着能形成氢键的数目增多,符合 G r u t t h u s s 跳跃机理,因此有利于离子在膜中的传导,因此随着磺化度的增加,复合膜的质子传导率也在增加。

表 1 SPPE SK 膜及复合膜的机械性能

Table 1 The mechanical property of SPPE SK and SPPE SK composite membranes

膜样品	拉伸强度/MPa	最大伸长率/%	拉伸模量/MPa
SPPE SK 60	30.1	1.89	1708.8
SPPE SK 80	39.7	5.06	1232.6
SPPE SK 100	48.6	11.13	978.5
SPPE SK 120	57.0	8.32	1250.4
SPPE SK 60-20	28.6	2.28	994.0
SPPE SK 80-20	35.2	4.23	867.9
SPPE SK 100-20	50.2	15.89	857.3
SPPE SK 120-10	46.5	14.17	780.6
SPPE SK 120-20	58.1	11.16	857.2

机械性能是质子交换膜的基本性能指标之一,PEM 必须具有足够的机械强度才能组装入燃料电池中。表 1 是 SPPE SK 纯膜和 SPPE SK/IL 复合膜的机械性能图表,是在 INSTRON-1121 型材料试验机上测试所得,包括拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量。无论纯膜还是复合膜,它们都是脆性断裂,而且与纯膜相比,离子液体的加入使得复合膜的拉伸强度均有所降低(SPPE SK 120-20 则几乎没有变化),在 28.6~58.1MPa 之间,仍然高于 Nafion 112 的拉伸强度(26.6MPa);尽管杨氏模量随着离子液体的加入

而降低,但是均在 780MPa 以上,依然高出 Nafion 117 的杨氏模量(249MPa);虽然离子液体的加入导致了复合膜拉伸强度和杨氏模量的降低,但是从表中还可以看出,同样加入量的离子液体,复合膜的拉伸强度随着磺化度的增大而增强,可见离子液体与聚合物间的氢键作用使得体系分子链间的结合力提高,具有增塑剂效应,SPPEsk 120-20 复合膜的拉伸强度为 58.12MPa,与 SPPEsk 膜 57.03MPa 相比,并没有降低,反而略有升高。

由于离子液体易溶于水中,虽然测试条件是要求无水测试,但是作为燃料电池质子交换膜,将应用于燃料电池中,而电池运行的产物就是水,因此有必要测试复合膜中离子液体的溶出性能。

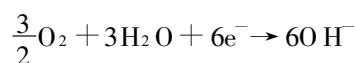
将复合膜浸泡在 30mL 去离子水中,测定水溶液的电导率,当电导率变化微小时取出烘干称量,计算出复合膜中离子液体的质量损失。经过 4 天电导率的测试,发现离子液体的溶出主要集中在第一天,后面几天溶出的很少,或者基本不溶出。

2 燃料电池碱性聚合物阴离子交换膜

碱性聚合物电解质膜燃料电池(Alkaline polymer electrolyte Fuel Cell, APEFC)是上世纪 60 至 70 年代,美国 NASA 开发用在宇宙空间站,现在主要用于航天飞机。传统碱性燃料电池是以液体 KOH 溶液作为电解质,但是 KOH 容易吸收系统中 CO₂,生成不溶碳酸盐析出,堵塞气体扩散电极,导致电池系统失效;此外,存在液体碱容易泄漏问题。因此近几年,固体聚合物电解质(Alkaline Polymer Electrolyte, APE)碱性燃料电池获得极大关注。作为核心部件的聚合物阴离子交换膜(APE)需要满足如下指标:较高的离子传导率,较好的机械强度,化学和热稳定性优良,价格较低廉,便于大规模使用等。

电极反应如下:

在阴极氧与水分子反应生成 OH⁻:



在阳极氢气或者甲醇与 OH⁻ 反应产生电子:



电子通过外电路做功由阳极到达阴极,OH⁻ 在阴离子膜内移动形成电流回路。与 PEMFC 相比, APEFC 主要优点如下:

(1) 相比于酸性介质,碱性介质中,电极氧化反应速度更快,因此可使用活性较低的催化剂,可用价格较低廉的镍或银等,代替贵金属 Pt,极大降低电池成本;

(2) 碱性介质腐蚀性较小,可降低对材料的要求,电极板、集流板、双极板及密封材料等电池材料的选择范围更大;

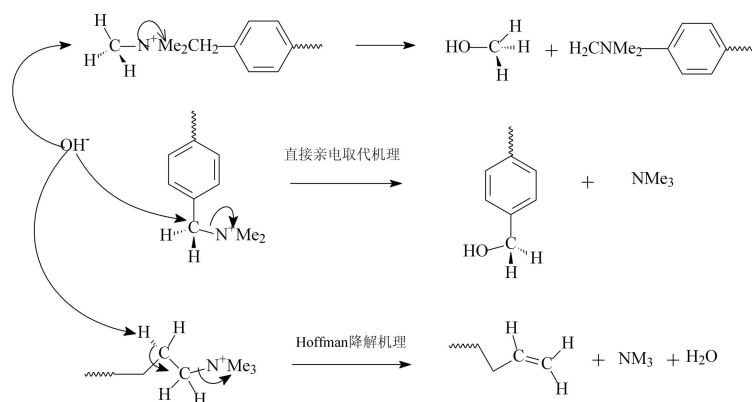
(3) OH⁻ 的传导方向与氢气(或甲醇)的传导方向相反,从而降低甲醇或者氢气在膜中的渗透性^[30-32]。

目前,还没有一种适合商业化的碱性聚合物电解质膜。国内外燃料电池的研究,更多的集中在质子交换膜燃料电池,及其相关磺酸型质子交换膜的制备(PEMFC)。随着 APEFC 研究的兴起,迫切需要具有耐久性碱性聚合物电解质膜(APE),但是关于碱性电解质膜制备研究还比较少。本节着重讨论近年来 APE 研究进展,并探讨阴离子交换膜的降解机理。

2.1 膜降解机理

在碱性条件下,温度升高时 APE 稳定性变差。温度升高利于 OH⁻ 亲核取代和 Hoffman 降解反应,导致极性基团被 OH⁻ 代替,造成膜的降解^[33,34]。如式 7 所示。

Yamaguchi 等^[35]对带有 N-甲基-吡啶和苄基三甲胺阴离子基团的碱性膜的耐碱稳定性进行了研究。结果显示,膜的降解主要包括骨架和离子交换基团的降解,同时,两种基团在热碱液中都会从骨架上脱落,而吡啶基团更加容易脱落,引起膜离子电导率的下降。



式 7 碱性阴离子膜的降解机理

Scheme 7 The degradation mechanism of AAEM

2.2 研究进展

目前碱性聚合物阴离子膜燃料电池研究远未成熟, 缺乏高离子电导率、高稳定性的碱性聚合物膜材料, 目前还没有商业化高性能碱性膜燃料电池的报道。碱性阴离子交换膜的制备材料与质子交换膜类似, 一般都选用含氟或者全芳结构的材料, 如部分氟化聚苯乙烯、聚酰亚胺、聚醚砜、聚醚酮等, 也有聚乙烯醇、聚环氧氯丙烷、壳聚糖、乙烯基咪唑等。常用的商业化燃料电池阴离子交换膜为 Tokuyama 公司生产的带季铵基团的 AHA、A-006、AMX 等系列膜^[36, 37]。AHA 膜性能如表 2 所示。Fujiwara 等^[37]使用 Tokuyama 公司的阴离子交换膜和 Nafion 膜用于直接乙醇和无酶葡萄糖燃料体系中, 考察燃料电池的不同性能, 以确定交换膜对电池的影响。在两种燃料电池体系中, 阴离子膜的最大功率密度均优于 Nafion 膜, 采用离子交换膜的电催化剂活性也优于采用 Nafion 膜。

表 2 AHA 膜的离子交换容量和含水率

Table 2 IEC and water uptake of AHA membrane

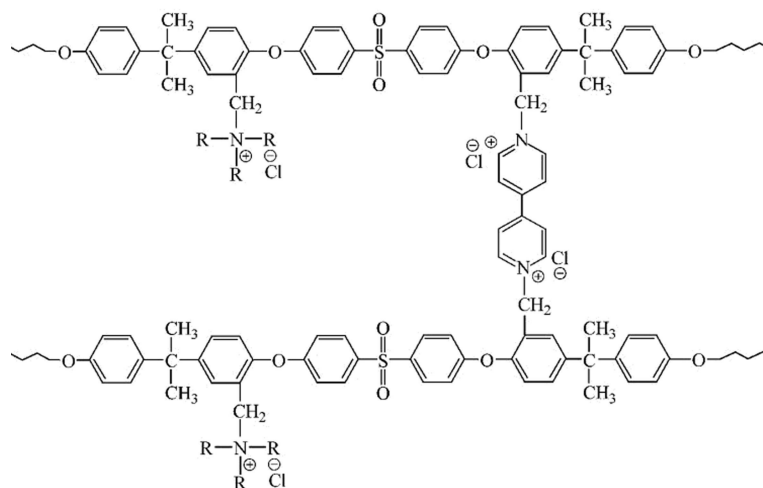
	AHA 膜(Cl ⁻ 型)	AHA 膜(OH ⁻ 型)
固定的离子基团	季铵盐	季铵盐
交换容量 (meq/g)	1.2~1.6	1.15~1.25
吸水率 (%)	20~30	20~30

2.2.1 聚醚酮和聚醚砜型阴离子交换膜 全芳结构的聚醚酮和聚醚砜具有很高热稳定性, 优异的机械物理性能、耐腐蚀、耐介质及优良电绝缘性能。通过氯甲基化、季铵化和碱性离子交换等步骤制备碱性阴离子交换膜。

李磊等^[38]选用酚酞型聚醚砜为基材, 通过氯甲基化等步骤生成一种季铵化酚酞型聚醚砜阴离子交换膜, 该膜在 1mol/L 的 NaOH 溶液中很稳定, 当在 70℃的 2mol/L 的热碱液中膜的降解很快, 由于大位阻的酚酞环引入, 一定程度上提高了膜的热稳定性。杜瑞奎等^[39]以 1,4-二氯甲氧基丁烷 (BCMB) 为氯甲基化试剂, 使聚砜发生氯甲基化反应, 并用三乙胺、三丙胺和三丁胺为季铵化试剂, 4,4'-联吡啶为交联剂制备了聚砜阴离子交换膜。如式 8 所示。结果表明, 膜性能与季铵化反应时间和叔胺的种类密切相关, 当反应条件相同时, 采用碳原子数少的叔胺具有高的 IEC 和较低的 R_m 。

针对碱性阴离子交换膜燃料电池用碱性膜存在的问题, 张宏伟等^[40]以二氮杂萘酮聚芳醚酮 (PPEK) 为基体, 制备出季铵化的聚芳醚酮膜, 80℃时膜电导率可达 $1.14 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 但是该膜在热碱液中稳定性较差, 膜在 80℃的 1mol/L 的热碱液中浸泡 35h 后, 膜降解出现破裂。Fang 等^[41]以甲醛和盐酸以氯甲基化试剂, 对 PPEK 进行氯甲基化, 制备出碱性阴离子交换膜, 该膜的离子电导率在 $5.2 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 之间, 热稳定性好 150℃不降解。

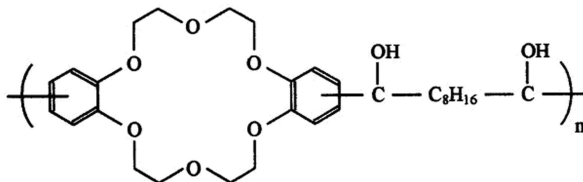
2.2.2 其它阴离子交换膜 庄林等^[42]将冠醚类聚合物引入高分子主链, 并利用冠醚将碱金属离子整合



式 8 碱性阴离子交换膜结构

Scheme 8 Chemical structure of AAEM

固定在聚合物链上制备出阴离子交换膜,如式 9 所示。该膜的耐碱性、离子电导率等方面性能优良。



式 9 碱性阴离子交换膜结构

Scheme 9 Structure of AAEM

2.2.3 交联型聚芳醚阴离子交换膜 杂萘联苯聚芳醚酮(PPEK)具有机械强度高、韧性好、具有优良的高温稳定性和化学稳定性,在极性非质子溶剂中可溶解。针对碱性阴离子交换膜存在机械性能欠佳、化学稳定性较差的问题,我们以 PPEK 为基体树脂,采用复合胺化方法对聚合物进行化学改性,制备交联型碱性阴离子交换膜^[43]。首先以氯甲基醚为氯甲基化试剂,对 PPEK 进行氯甲基化反应,制备了氯甲基化聚芳醚酮(CMPPEK),其氯甲基化度为 1.25 ~ 3.60mmol/g。采用复合胺化工艺,制备了交联型杂环聚芳醚阴离子交换膜。

以 *N*-甲基咪唑为胺化剂,四甲基乙二胺为交联剂,对不同氯甲基化度的杂萘联苯聚芳醚酮(CMPPEK)进行胺化反应,通过正交试验考察胺化条件对阴离子膜电导率影响,研究了碱性膜的各项性能。在较佳的胺化工艺条件下,制备的碱性膜的根据离子交换容量(IEC)不同,膜的吸水率 23% ~ 39%,溶胀率 8% ~ 19%,电导率可达 0.032S/cm(30℃)。膜的断裂强度为 15.8 ~ 28.9 MPa,最大伸长率为 16 ~ 29%,模量为 0.5 ~ 1.6GPa。膜的耐热性优良,在 200℃以下是膜中残留水分的失重。所以,膜的各项理化性能优良。图 5 是膜的热失重分析结果,说明膜的耐热稳定性优良。

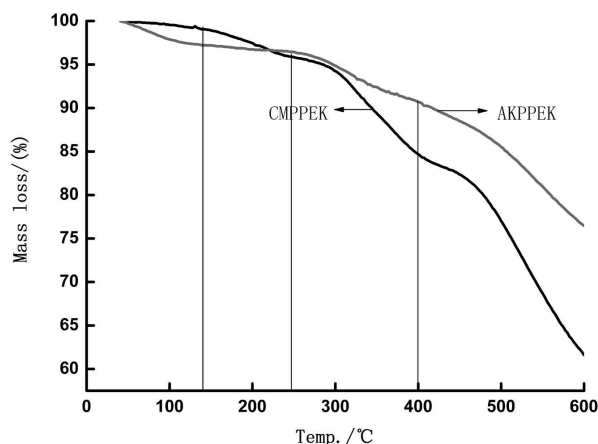


图 5 CMPPEK and AKPPEK-2 的热重分析曲线

Figure 5 The thermal stability of
CMPPEK and AKPPEK-2

140℃以下3%的失重为膜中残留的水分脱除造成;250~400℃为两种不同的季铵基团和未反应的氯甲基的脱除,与TMEDA型碱性膜相比较*N*-甲基咪唑型的膜的质量损失率较低,是由于*N*-甲基咪唑的季铵化得到的季铵基团相对稳定造成。将该膜浸泡在60℃6M的KOH浓溶液中,考察膜的耐热碱稳定性,结果表明,经过7天,膜出现裂痕发生破坏。

3 燃料电池离子交换膜中存在的问题及展望

燃料电池高温低湿质子交换膜的研究是近期PEMFC的研究热点,取得了长足的进展。基于磺化聚合物的质子传导机理,纯磺化聚合物膜在高温低湿时质子传导率很低,机械性能不佳等,这是目前该研究中存在的主要问题。本文将一步法制备的价廉离子液体基磺化聚合物膜,其质子传导率比纯磺化树脂膜提高了一个数量级,高磺化度树脂膜机械性能会变差,而与离子液体复合后相当于增韧效果,机械性能显著提高。由于离子液体与磺化聚合物间氢键作用力,离子液体,不易溶出。碱性阴离子交换膜燃料电池的研究方兴未艾,其面临的主要问题仍然是碱性膜的离子传导率不高,机械性能不佳和化学稳定性较差等,膜在强碱性环境下易于发生降解反应,而使燃料电池失效,上述问题限制了离子交换膜燃料电池的研究与应用。因此,开发机械性能好、具有较高离子传导率和化学稳定性的阴离子交换膜,和在高温低湿时有较高质子传导率、化学和机械稳定性好的质子交换膜,仍然是今后一段时间的目标。

参考文献:

- [1] 衣宝廉. 燃料电池—原理·技术·应用. 化学工业出版社, 2003, 1~529.
- [2] Kreuer K D. J Membr Sci, 2001, 185(1): 29~39.
- [3] Hickner M A, Ghassemi H, Kim Y S, Einsla B R, McGrath J E. Chem Rev, 2004, 104(10): 4587~4612.
- [4] Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, Guiver M D, Kaliaguine S. J Membr Sci, 2000, 173(1): 17~34.
- [5] Zhu X L, Liang Y F, Pan H Y, Jian X G, Zhang Y X. J Membr Sci, 2008, 312(1-2): 59~65.
- [6] Zhang H B, Pang J H, Wang D, Li A Z, Li X F, Jiang Z H. J Membr Sci, 2005, 264(1-2): 56~64.
- [7] Xing D M, Zhang H M, Wang L, Zhai Y F, Yi B L. J Membr Sci, 2007, 296(1-2): 9~14.
- [8] Asano N, Aoki M, Suzuki S, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. J Am Chem Soc, 2006, 128(5): 1762~1769.
- [9] Masaki Y, Arasaki H, Iwata M. Chem Lett, 2003, 32(1): 4.
- [10] Zhu X L, Pan H Y, Liang Y F, Jian X G. Eur Polym J, 2008, 44(11): 3782~3789.
- [11] Kim H J, An S J, Kim J Y, Moon J K, Cho S Y, Eun Y C, Yoon H K, Park Y, Kweon H J, Shin E M. Macromol Rapid Commun, 2004, 25(15): 1410~1413.
- [12] Wilhelm M, Jeske M, Marschall R, Cavalcanti W L, T?lle P, K?hler C, Koch D, Frauenheim T, Grathwohl G, Caro J, Wark M. J Membr Sci, 2008, 316(1-2): 164~175.
- [13] Zhou C, Guerra M A, Qiu Z M, Zawodzinski T A, Schiraldi D A. Macromolecules, 2007, 40(24): 8695~8707.
- [14] Wang F, Hickner M, Kim Y S, Zawodzinski T A, Grath J E M. J Membr Sci, 2002, 197(1-2): 231~242.
- [15] Araujo C C, Kreuer K D, Schuster M, Portale G, Mendil-Jakani H, Gebel G, Maier J. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11: 3305~3312.
- [16] 王国庆, 朱秀玲, 张守海, 梁勇芳, 蹇锡高. 高分子学报, 2006, 2: 209~212.
- [17] 梁勇芳, 潘海燕, 朱秀玲, 张耀霞, 张守海, 蹇锡高. 高分子学报, 2007, 8: 761~764.
- [18] Pan H Y, Zhu X L, Chen J W, Jian X G. J Membr Sci, 2009, 326(2): 453~459.
- [19] Zhu X L, Liang Y F, Pan H Y, Jian X G, Zhang Y X. J Membr Sci, 2008, 312(1-2): 59~65.
- [20] Pan H Y, Zhu X L, Jian X G. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 709~714.
- [21] 孙宁, 张锁江, 张香平, 李增喜. 过程工程学报, 2005, 5(6): 698~702.
- [22] 张雪红, 张云霄, 杨晓辉. 化工时刊, 2008, 22(2): 68~71.
- [23] Arvai R, Toulgoat F, Médebielle M, Langlois B, Alloin F, Iojoie C, Sanchez J Y. J Fluor Chem, 2008, 129(10): 1029~1035.
- [24] Anouti M, Caravanier C M, Dridi Y, Galiano H, Lemordant D. Phys. Chem. B, 2008, 112(42): 13335~13343.
- [25] Yan F, Yu S M, Zhang X W, Qiu L H, Chu F Q, You J B, Lu J M. Chem. Mater., 2009, 21(8): 1480~1484.
- [26] Che Q T, Sun B Y, He R H. Electrochimica Acta, 2008, 53(13): 4428~4434.
- [27] Ye H, Huang J, Xu J J, Kodiweera N K A C, Jayakody J R P, Greenbaum S G. J Power Sources, 2008, 178(2): 651~660.
- [28] Yu S M, Yan F, Zhang X W, You J B, Wu P Y, Lu J M, Xu Q F, Xia X W, Ma G L. Macromolecules, 2008, 41(10): 3389~3392.

- [29] 陈继威. 高温低湿离子液体基聚芳醚质子交换膜的研究. 大连理工大学, 2010 07.
- [30] Koffi R C, Coutanceau C, Garnier E. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(20): 4117 ~ 4127.
- [31] Yu E H, Scott K. *Electrochem Commun*, 2004, 6(4): 361 ~ 365
- [32] Varcoe J R, Slade R C T. *Fuel Cells*, 2004, 4(4): 1 ~ 14.
- [33] Varcoe J R, Slade R C T. *Fuel cells*, 2005, 5(2): 187 ~ 200.
- [34] Neagu V, Bunia I, Plesca I. *Polym Degrad Stab*, 2000, 70(3): 463 ~ 468.
- [35] Sata T, Tsujimoto M, Yamaguchi T, Matsusaki K. *J Membr Sci*, 1996, 112(2): 161 ~ 170.
- [36] Fujiwara N, Yanmzaki S I, Siroma Z, Ioroi T, Senoh H, Yasuda K. *Electrochem Commun*, 2009, 11(2): 390 ~ 392
- [37] Zhang X B, Yan J M, Han S, Han S, Shioyama H, Yasuda K, Kuriyama N, Xu Q. *J Power Sources*, 2008, 182(2): 515 ~ 519
- [38] Li L, Wang Y X. *J Membr Sci*, 2005, 262(1— 2): 1 ~ 4
- [39] 杜瑞奎, 高保娇, 李延斌, 王玲. 高分子学报, 2010, 7: 924 ~ 931
- [40] Zhan H W, Zhou Z T. *J Appl Polym Sci*, 2006, 269(1— 2): 142 ~ 151
- [41] Xing B, Savadogo O. *Electrochem Commun*, 2000, 2(10): 697 ~ 702.
- [42] 庄林, 黄爱宾, 卢善富, 陆君涛, 肖超渤. 中国专利, 200410012777. 6 2005, 01
- [43] 刘陟. 交联型燃料电池用阴离子交换膜的制备研究. 大连理工大学, 2011 07

Progress of Polymer Ion Conducting Membrane in Fuel Cells

ZHU Xiu-ling, LIU Zhi, WANG Guang-fu, QIAN Guan-wen, PAN Hai-yan, LIANG Yong-fang
(*Chemical, Environmental and Biological Science and Technology,*
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Polymer Ion Conducting Membranes are the most important parts in fuel cells. Generally, polymer electrolyte membrane fuel cells include proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and alkaline polymer membrane fuel cells (APEFC), according to the counter ions of polymers. In this article, we focus on the advance of PEM under high temperature and low humidity condition in fuel cell (HTPEM), and the alkaline polymer membranes (APE) recently. Then the key issues and the prospects of HTPEM and APE are illustrated in fuel cells, and the research work in HTPEM and APE in our lab is introduced accordingly.

Key words: Fuel cell; Poly(aryl ether ketone); Membrane; Conductivity; Stability