

功能性高分子微球在质子交换膜中的应用性能研究进展

何光伟^{1,2}, 姜忠义^{1,2*}, 杨新林^{2,3*}, 张 伟^{2,3}

(1. 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300071; 3. 功能高分子材料教育部重点实验室, 南开大学高分子化学研究所, 天津 300071)

摘要:不同拓扑结构和化学结构的高分子微球具有不同的物理化学特性与功能。本文介绍了功能高分子微球的设计、制备、与表征;总结了高分子微球作为功能性组份与质子传导性聚合物膜进行共混而制备了复合膜,作为质子交换膜的应用性能方面的研究进展,解决了质子交换膜的阻醇性能差和质子传递率低的关键问题。通过功能性高分子微球分散于质子传导性聚合物膜基质中,使得复合膜不但具有高的甲醇阻透性能,而且在低湿度下具有良好的保水性能,从而在质子传递性能方面发挥着重要作用。

关键词:功能性高分子微球; 质子传导膜; 复合膜; 保水性; 质子传导性

质子交换膜燃料电池因其绿色、能量转化率高、燃料来源广等优点被誉为新一代的便携式能源,受到了广泛研究^[1]。质子交换膜是其核心部件,其主要功能是燃料池的功能和质子的传导,可以直接决定燃料电池的使用性能^[2]。质子交换膜在燃料电池中有两个主要的功能:燃料池的阻隔作用和质子的传输功能^[3]。因此,质子传导率和燃料阻透率是质子交换膜的核心参数。目前质子交换膜面临的关键问题是低湿度下质子传导率低,燃料阻透能力差^[4]。在燃料电池工作的过程中,质子从阴极传递到阳极,必须穿过质子交换膜^[5]。因此,质子交换膜必需具有高的质子传导性^[6]。质子在质子交换膜中的传递通常以两种模式进行:运载机理(Vehicle mechanism)和 Grutthuss 机理^[7]。依据运载机理,质子是通过以水合阳离子粒子(如 H_3O^+ 、 H_5O_2^+ 、 H_7O_3^+ 、 H_9O_4^+)扩散进行传递^[8];根据 Grutthuss 机理,质子是通过氢键的破坏和重组而从一个水分子或者功能基团跳跃至相邻的结构单元^[9]。通常,这两种机理都对质子传输有着贡献^[10]。依据这两种机理,质子的传递都需要借助水分子,因此质子交换膜的质子传导率将取决于其中的水含量和质子载体的数目^[11]。

目前,Nafion 膜体现出高质子传导率、化学稳定性和优异的机械性能,因此作为聚合物电解质膜燃料电池中的质子交换膜占着统治地位^[12~15]。在中等温度条件(70~100℃)下,运行质子交换膜燃料电池,将有效地提高铂电极的反应动力学,降低 CO 等气体对电极材料的毒化作用,这方面的研究日益受到研究者的关注^[16]。然而,Nafion 膜的质子传导率随着环境的相对湿度的增加而增加,在 80℃的操作条件下,由于膜的脱水,该质子传导率显著地下降,严重地制约了其性能的体现^[17]。因此,在实际操作的使用温度范围内(70~100℃),对于增强 Nafion 膜的保水特性,从而使得其保持特有的高质子传导率是非常值得关注的课题。其中,通过无机粒子(如二氧化硅、分子筛、二氧化钛、二氧化锆、氧化铝等)与 Nafion 膜基质材料进行机械混合,通过其表面的羟基与 Nafion 膜的表面悬挂的磺酸基之间的氢键相互作用,形成填充粒子均匀分散于 Nafion 基质材料中的复合膜,无机粒子表面羟基可通过氢键结合水分子,从而提高该类膜在高温条件下的保水和质子传递性能^[18~23]。通过在 Nafion 膜中掺杂空心二氧化硅微球,相当程度地提高了复合膜的质子传导率^[24]。然而,在质子交换膜中引入这些非质子传导性的无机组份,导致了质子传导率的降低^[22~24]。

为了解决这些问题,研究者们合成了一系列具有不同拓扑和化学结构的高分子微球,如核壳、空心、

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.011

收稿:2014-10-16;修回:2014-11-08;

基金项目:国家自然科学基金(21174065;21374049);

* 通讯联系人:E-mail: zhyjiang@tju.edu.cn (Z. Jiang); E-mail: xlyang88@nankai.edu.cn (X. Yang), Tel: +86-22-23502023, Fax: +86-22-23503510.

双层以及带有功能性聚合物刷等,将其作为功能性材料,与质子交换膜进行共混,形成功能性复合膜。其中,高分子微球的合成部分的工作进展在前述的综述中进行了系统的总结^[25]。本文系统地总结了具有不同的物理化学特性与功能的高分子微球与质子传导性聚合物共混制备复合膜,用于质子交换膜的应用性能的研究进展,研究结果表明了功能性微球显著地提升了质子交换膜的保水性能、质子传递性能和阻醇性能。本文着重介绍了该类功能性高分子微球的设计、合成及其表征以及高分子微球/质子传导性聚合物复合膜作为质子交换膜材料的应用性能方面的研究进展,探讨其结构与性能之间的关系。

1 功能高分子微球的设计、制备与表征

粒径单分散高分子微球由于具有比表面积大、吸附性强以及表面化学可控的特性,作为新型功能高分子材料,在多功能复合材料、生物化学、药物医学、分析化学、化学工业、微电子领域等领域有着广泛的应用。近年来多功能高分子微球的合成受到人们的广泛关注,一系列具有不同物理化学特性及功能的单分散高分子微球被开发出来,并在众多领域发挥着越来越重要的作用^[26]。

与乳液聚合、悬浮聚合和分散聚合等制备高分子微球的经典方法相比,蒸馏沉淀聚合反应体系简单,仅由溶剂、引发剂、单体组成,聚合过程中不需要添加任何稳定剂,所制备的高分子微球纯净,不需要用溶剂对这些助剂进行抽提等复杂过程。典型的蒸馏沉淀聚合的过程可概括如下:(1)将自由基引发剂(如偶氮二异丁腈和过氧化苯甲酰等)和含碳碳双键的单体(如甲基丙烯酸、乙烯基苯、乙烯基咪唑、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等)溶于合适的溶剂中(主要是乙腈),如果制备核壳或空心结构,需在该聚合体系中通过修饰反应,在模板表面引入碳碳双键(如硅球、碳纳米管等);(2)将含上述反应体系的烧瓶放置于带有分馏柱的加热套中进行加热,随着加热的进行,反应体系开始沸腾,溶剂不断蒸出反应体系,体系逐渐变为乳白色形成高分子微球;(3)在溶剂蒸馏到一定程度时停止加热,结束反应,然后通过离心的方法将高分子微球从反应体系中分离出来。

本课题组运用蒸馏沉淀聚合法制备了实心、核壳、空心、双层五种不同结构、不同尺寸和化学结构的高分子微球,用于燃料电池质子交换膜。合成具有这些不同结构的高分子微球的策略如图 1 所示。第一种策略无需模板,直接用交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)和功能单体甲基丙烯酸(MAA)在乙腈中共聚成球,通过控制 EGDMA 和 MAA 和偶氮二异丁腈(AIBN)在乙腈中的浓度可以调节 P(MAA-co-EGDMA)高分子微球的尺寸和交联度^[27]。第二到第五种策略都使用 3-(甲基丙基酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(MPS)修饰的二氧化硅(SiO_2)作为模板,MPS- SiO_2 表面或 MPS- SiO_2 -grafted-高分子表面的碳碳双键不断捕捉反应体系中的单体和低聚物,形成交联的高分子层,最后用稀 HF 酸溶液刻蚀 SiO_2 模板形成空腔结构。空腔尺寸由 SiO_2 模板尺寸决定,高分子层的厚度由单体类型、反应体系中单体浓度和引发剂浓度决定。所述的五种策略制备的微球,均可以进行后修饰反应,使微球修饰上合适的官能团,适用于质子交换膜;第二种策略以 MPS- SiO_2 为模板,单体(交联剂为 EGDMA 或二乙烯基苯(DVB),功能单体为 MAA、苯乙烯(St)、乙烯基磷酸二甲酯(DMVP)、磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯(SBMA)或 4-乙烯基吡啶(VPy))在 MPS- SiO_2 模板表面聚合形成交联的高分子层。对于 SiO_2 /P(St-co-DVB)微球,用浓硫酸磺化,修饰上磺酸根。对于 SiO_2 /P(VPy-co-EGDMA)微球,与氯苄反应,使吡啶转化为季铵基团^[28];第三种策略以 MPS- SiO_2 为模板,单体(交联剂为 EGDMA 或 DVB,功能单体为 MAA、St 或 4-乙烯基咪唑(VIm))在 MPS- SiO_2 模板表面聚合形成交联的高分子层,刻蚀模板形成空心结构高分子微球,或称为微囊。对于 P(St-co-DVB)微囊,用浓硫酸磺化,修饰上磺酸根。对于 P(DMVP-co-EGDMA)微囊,用浓盐酸水解,使磷酸二甲酯转化为磷酸基团^[29];第四种策略以 MPS- SiO_2 为模板,单体(交联剂为 EGDMA,功能单体为 MAA 或 VIm)在 MPS- SiO_2 模板表面聚合形成交联的高分子层 I,另一种单体(交联剂为 EGDMA,功能单体为 VIm 或 MAA)吸附在分子层 I 表面,进一步聚合形成高分子层 II,刻蚀模板形成高分子 I/高分子 II 双层空心结构微球^[30];第五种策略以 MPS- SiO_2 为模板,单体(交联剂为 EGDMA 或 DVB,功能单体为 MAA,PDVB 可后磺化,因此即可充当交联剂又可以作为功能单体)在 MPS- SiO_2

模板表面聚合形成交联的高分子层 I, 高分子层 I 表面水解缩聚形成 SiO_2 壳层, 修饰 MPS, 进一步聚合另一种单体(交联剂为 EGDMA 或 DVB, 功能单体为 MAA)形成高分子层 II, 刻蚀 SiO_2 模板, 形成高分子 I@高分子 II 双层空心结构微球^[31]; 该双层微囊与第 4 种策略中形成的双层微囊的区别在于: 第四种策略中, 两层高分子共价结合, 第五种策略中, 两层高分子之间有内腔。

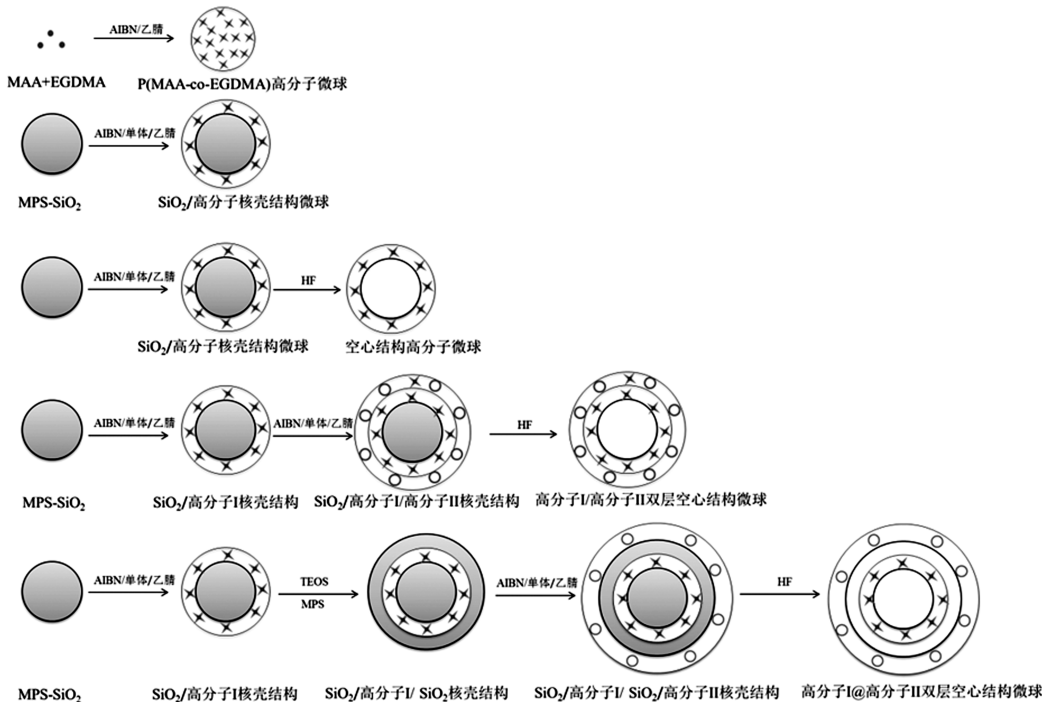


图 1 蒸馏沉淀聚合合成五种不同结构的高分子微球的策略

Figure 1 Routes for synthesis of five types of polymer microspheres with different structures via distillation precipitation polymerization

所使用的单体以及其它分子结构如示意图 2 所示。其中, 交联剂的用量(交联度)决定着聚合物微球的形貌^[32,33]、粒径大小^[32,33]、功能性聚合物微球中功能基团的含量^[34~36]。以带有不同功能基团的单体进行聚合, 分别可直接合成得到含有羧基^[30,31,37,38]、磷酸基^[39]、吡啶基^[28]、咪唑基等基团^[30,29], 芳环可以通过磺化反应^[31,28,40], 或者通过聚合物微球表面巯基的可控氧化反应^[41], 得到带有磺酸基的功能性聚合物微球。由于这些功能基团在酸性条件下可以电离(磺酸基、羧基、磷酸基)和碱性条件下可以质子化(吡啶基、咪唑基), 提供质子传递的通道; 同时能与质子交换膜的基质材料(壳聚糖(CS)、磺化聚醚醚酮(SPEEK)、全氟磺酸树脂(Nafion))中的强极性功能基团(磺酸、胺基)以及水分子之间产生强的氢键作用, 从而使得功能性聚合物微球能够在质子交换膜基质中均匀地分散, 质子交换复合膜有良好的机械性能, 还能够给复合膜带来保水功能。因此, 微球/质子交换膜的复合膜材料具有良好的稳定性和质子传导率。

高分子微球的形态结构及其在质子交换膜基质中的分布形态可分别通过透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)进行表征, 具有不同结构与形态的聚合物微球及其与质子交换膜基质材料形成复合膜的典型电镜照片如图 3 所示。图 3(a)-(e)显示的 TEM 照片分别为: 聚合物微球(a)、SiO₂/聚合物微球(b)、空心聚合物微球(c)、内外壁具有不同结构的双壁空心微球(d)、具有双层空心结构的双壁空心微球(e), 所有这些结果表明了合成得到的聚合物微球具有规则形态、尺寸(厚度)可控的特点; 图 3(f)-(j)显示的 SEM 照片分别为图 3(a)-(e)相对应结构的聚合物微球与质子交换膜形成的复合膜, 这些结果说明了聚合物微球能够均匀地分散于聚合物质子交换膜, 没有团聚, 聚合物微球的形态没有发生变化, 形成了均一而稳定的复合膜。所有这些, 为聚合物微球/质子交换复合膜的应用提供了可能。

表明所有这些微球的成功制备。图 4 显示的是具有双壁结构的 P(DVB-SO₃H)/PMAA 空心微球的红外吸收光谱,其中,3280cm⁻¹处是缔合的—OH 的吸收峰,而 2960cm⁻¹处则为烷基的伸缩振动吸收峰,由于羧酸分子中存在双分子缔合现象,C=O 的吸收峰出现在 1730cm⁻¹,1387cm⁻¹处为甲基的吸收峰。由于 MAA 壳层较厚,而且吸收峰较强,因此掩盖了苯环的吸收峰,但是从图 3.5 还是可以看出,在 712cm⁻¹和 833cm⁻¹处出现了三取代苯的吸收峰,证明了苯环的存在^[31]。

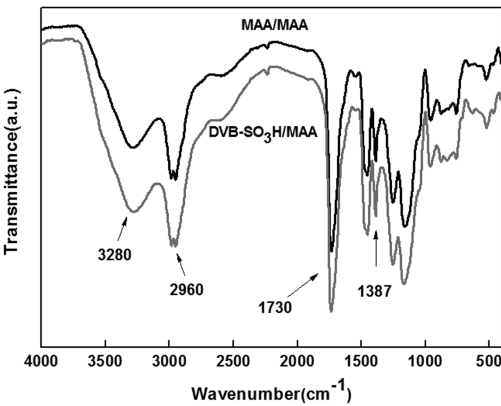


图 4 PMAA/PMAA 和 P(DVB-SO₃H)/PMAA 双壁空心结构的红外光谱^[31]

Figure 4 FT-IR spectra of hollow PMAA/PMAA and P(DVB-SO₃H)/PMAA with double-shelled structure^[31]

聚合物微球及其质子交换复合膜的热稳定性可以使用热失重(TGA)技术进行表征,该方法同时可以定量分析无机/高分子复合微球中的高分子含量以及高分子微球的热稳定性能。图 5 显示的为壳聚糖(CS)/SiO₂-聚合物微球的 TGA 谱图,该类杂化微球的表面分别带有吡啶基、羧基和磺酸基^[37],研究结果表明了复合膜表现出有两个主要阶段的热失重,即第一阶段于 50~100℃ 之间的热失重,这为吸附水的挥发;第二阶段为 210~300℃ 之间的失重,这可归于壳聚糖及聚合物壳层的热分解。其中,CS/silica-QPy 具有最低的热稳定性能,这可能源于该微球表面的吡啶基降低了壳聚糖内的氢键相互作用,同时与壳聚糖(胺基)基质产生静电排斥作用。所有 TGA 结果表明了聚合物微球及其质子交换复合膜在 200℃ 以上才逐步地热分解,说明了复合膜具有良好的热稳定性,显著地高于燃料电池膜通常使用的工作温度范围(70~100℃),这为其应用提供了良好的热稳定性能。

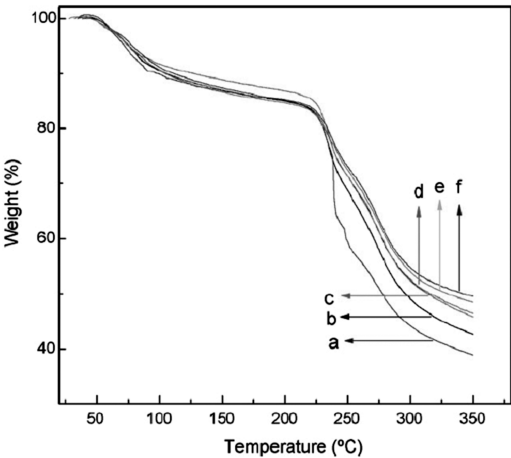


图 5 复合膜的热失重(TGA)曲线^[37]

(a) CS/silica-QPy; (b) CS; (c) CS/silica-Py; (d) CS/silica; (e) CS/silica-CO₂H; (f) CS/silica-SO₃H

Figure 5 Thermogravimetric analysis of composite membranes with functional microspheres^[37]

(a) CS/silica-QPy; (b) CS; (c) CS/silica-Py; (d) CS/silica; (e) CS/silica-CO₂H; (f) CS/silica-SO₃H

差示扫描量热法(DSC)可以用来测定聚合物微球及质子交换复合膜所吸附的水分子状态(结合水和自由水含量),以及微球的失水(Water release)、保水(Water retention)性能。Water release 与 Water retention 是可以分别通过公式(1): $\text{Water release} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{wet } t}) / (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) \times 100\%$; 公式(2): $\text{Water retention} = (W_{\text{wet } t} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}} \times 100\%$ 来计算;其中, W_{wet} 为一定量微球充分水合状态下的质量, $W_{\text{wet } t}$ 为该一定量微球在一定温度低湿度条件下保持时间为 t 时的质量, W_{dry} 为该一定量微球充分干燥后的质量。含有吡啶基、羧基、磺酸基的聚合物空心微球与壳聚糖形成的复合膜,DSC 研究结果表明了空心微球表面的功能基团对于复合膜的饱和吸附水量、自由水、结合水及结合水的比率有着显著的影响,具体结果可以从表 1 中得到体现^[28]。含有羧基的空心聚合物微球(PMC-C)能够吸附 176.8%的水;而含有羧基的 PM-C 微球只能吸附 63.5%的水,其中高达 58.87%是结合水。这些结果说明了空心微球(PMC-C)的空囊能够物理容纳大量的自由水分子,而其表面的羧基与水分子之间存在着很强的氢键相互作用。含有空心微球的壳聚糖复合膜的保水量顺序依次为:CS/PMC-C(a 羧基)>CS-PMC-S(磺酸基)>CS-PMC-N(吡啶基),这与其 Arrhenius 水合活化能相关,分别为-8.79、-5.19 和 -4.16kJ/mol。这种特有的性质为其作为质子交换膜的应用提供了很好的结构基础。

表 1 具有不同功能基团的空心微球及其复合膜对保水性能的影响^[28]

Table 1 The effect of hollow functional microspheres on the water-retention properties of composite membranes ^[28]				
复合膜组成	吸水量/%	自由水量/%	结合水量/%	结合水率/%
PM-C	63.51	26.12	37.39	58.87
PMC-C	176.8	109.5	67.30	38.07
PMC-S	154.7	106.1	48.60	31.41
PMC-N	131.3	102.8	28.50	21.71
CS	54.19	30.31	23.88	44.07
CS/PMC-C-2.5	62.05	36.19	25.86	41.68
CS/PMC-C-5.0	68.44	41.77	24.67	36.05
CS/PMC-C-10.0	72.74	50.15	22.59	31.06
CS/PMC-C-15.0	79.26	58.78	20.48	25.84
CS/PMC-S-2.5	61.79	36.85	24.94	40.36
CS/PMC-S-5.0	67.54	45.25	22.29	33.01
CS/PMC-S-10.0	72.11	51.45	20.63	28.64
CS/PMC-S-15.0	77.73	59.26	18.47	23.76
CS/PMC-N-2.5	61.16	40.44	20.72	33.88
CS/PMC-N-5.0	66.03	47.54	18.49	28.00
CS/PMC-N-10.0	70.09	52.94	17.15	24.47
CS/PMC-N-15.0	75.23	59.19	15.84	21.06

2 高分子微球/质子交换聚合物复合膜的材料的结构-性能之间的关系

本课题组在用蒸馏沉淀聚合法制备高分子微球,将其应用为质子交换膜的重要组份,开展了系列性的研究工作,对复合膜材料的结构与性能之间的关系进行了系统的研究。主要在抑制甲醇分子的传递控制和强化质子传递通道方面开展了系列性的研究,复合膜的制备过程如图 6 所示。选择适合的溶剂将高分子溶解,再向其中加入分散有微球的溶剂,充分混合后,将该铸膜液倒在玻璃板上,进行热处理成膜。

质子交换膜面临的共性关键问题是膜材料在低湿度下质子传导率低,燃料阻透能力差,而且二者难以同时提高。燃料分子-甲醇是通过溶解扩散机制在膜内传递。质子是通过运载机理(质子和水形成水 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.011

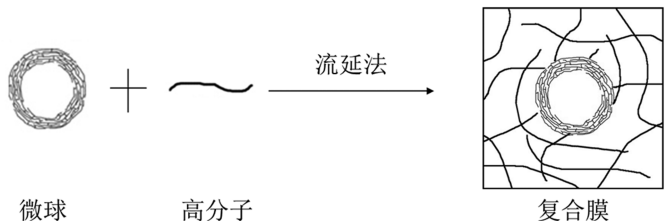


图 6 聚合物微球/质子交换复合膜的制备方法

Figure 6 Method for preparation of polymer microsphere/proton-exchange composite membranes

合氢离子扩散传递)和跳跃机理(质子在质子载体之间跳跃传递)在膜内传递。通过合理设计高分子微球的拓扑结构和化学组成,并将其填充到高分子中制备复合膜,在理解甲醇和质子的传递机理的基础上,通过调节高分子微球与质子传导性基质聚合物的相互作用,可有效地解决这些问题。高分子微球/质子传导性聚合物复合膜中所采用的聚合物主要有三种具有代表性的质子交换膜用基质材料:壳聚糖(CS)、磺化聚醚醚酮(SPEEK)、全氟磺酸树脂(Nafion)。

目前,为解决这些问题,主要采取了如下四种策略制备了高分子微球/聚合物质子交换复合膜:(1)抑制甲醇分子按照溶解扩散机理进行传递。针对特定高分子材料,该材料通常带有酸性或碱性官能团,设计带有相反电荷的微球,微球的填充可抑制界面处高分子链段的运动,减小界面处高分子的自由体积,从而抑制燃料分子(甲醇)的扩散,降低燃料渗透率。CS/磺化微球复合膜中由于磺酸基团与壳聚糖中的胺基相互作用,降低了部分自由体积,使得该复合膜表现出了较低的甲醇渗透率^[42];(2)通过强化运载机理来强化质子传递过程。质子交换膜材料在使用过程中,普遍存在于低湿度下(实际应用条件)水分快速散失,导致质子传导率急剧下降的难题。本课题组受植物细胞保水机制启发,设计了一系列表面含有不同亲水性功能基团的高分子微囊,将其与高分子混合制备复合膜。微囊内腔类似细胞液泡,充当蓄水池的作用,可储存大量自由水;微囊囊壁富含亲水性基团,如磺酸基、羧基和吡啶基等,可通过氢键或静电作用结合水分子,囊壁储存的水主要是结合水;在复合膜的使用条件下,由于亲水性囊壁能够高度地被溶胀而富含毛细孔道,进而可通过毛细管作用抑制水分的散失。基于以上机理,微囊填充型复合膜表现出了优异的保水性能,从而显著的提升了膜质子传导率^[28];(3)通过强化跳跃机理来强化质子传递过程。将无水质子载体和“酸碱对”质子传递促进机制引入到复合膜中。王等将含咪唑官能团的微囊与 SPEEK 共混制备复合膜,微囊表面咪唑与 SPEEK 的磺酸根构建“酸碱对”,同时咪唑基团可以提供无水质子传递位点,显著地增加了复合膜在低湿度下的质子传导率^[29];(4)通过同时强化运载机理和跳跃机理来强化质子传递过程。设计保水效果好(强化运载机理),同时富含快速传递质子载体的微囊,将其与高分子共混制备复合膜^[30]。

2.1 抑制甲醇分子按照溶解扩散机理进行传递

王等运用蒸馏沉淀聚合法设计制备了四种表面分别含有磺酸、羧酸、吡啶和季铵基团的 SiO₂/高分子核壳结构微球,将其分散到 CS 基质中制备复合膜^[37]。微球制备方法如示意图 7(a)所示,运用 Stöber 法制备硅球,修饰 MPS,进一步运用蒸馏沉淀聚合法在硅球表面聚合上各种高分子。对于 SiO₂/PDVB 微球,需用浓硫酸将其磺化;对于 SiO₂/PVPy 微球,通过与氯苄反应,将吡啶基团转化为季铵基团。微球的加入改变了膜主体的微观结构。所制备的复合膜微观结构示意图如图 7(b)所示,Case I 以 CS/silica-Qpy(季铵型)复合膜为代表:silica-QPy 微球的加入减少了 CS 链间的氢键相互作用,同时与 CS 链之间产生的强静电排斥力破坏 CS 主链有序的排列,使其排布松弛,因此 CS 的网络孔相比于纯 CS 膜变大(0.282nm)。Case II 对应 CS/silica-Py(吡啶型)复合膜:添加的 silica 或 silica-Py 亚微球与 CS 链形成氢键引力作用,抑制了 CS 链的运动性,使得界面区 CS 链硬化,从而使杂化膜较纯 CS 膜具有低的自由体积孔穴半径(约 0.271nm)。Case III 以 CS/silica-CO₂H 和 CS/silica-SO₃H 复合膜为代表:这种模型中高分子微球表面的一CO₂H 或一SO₃H 与 CS 链形成强的静电吸引作用,导致其在界面区链段排布更加紧密,

使得膜的自由体积更小(约 0.267nm)。Case III 中由于膜的自由体积更小,抑制了甲醇分子扩散,从而减小了甲醇渗透率,如图 4(c)所示。该研究通过调节界面相互作用精细调控膜的微观结构,为强化膜阻醇性能提供了新思路。

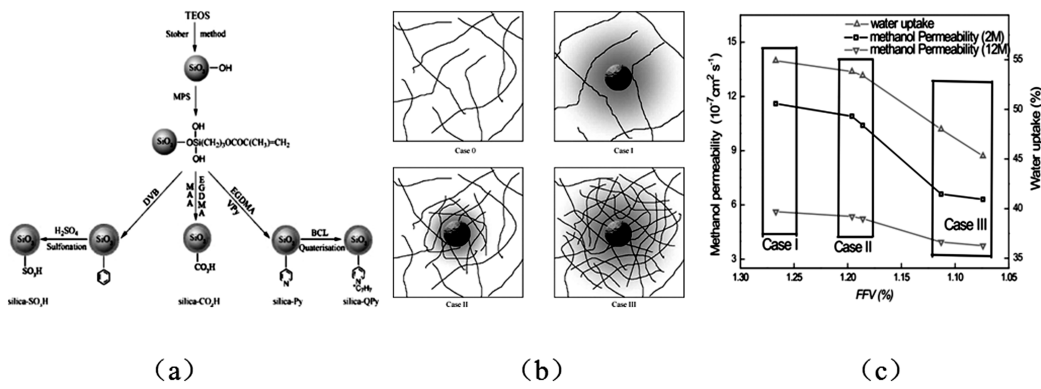


图 7 (a)SiO₂/高分子微球制备方法示意图;(b)复合膜高分子/微球界面微观结构示意图:Case 0,纯 CS 膜;Case I: CS/silica-QPy 膜;Case II:CS/silica-Py 和 CS/silica;Case III:CS/silica-CO₂ H 和 CS/silica-SO₃ H 膜;
(c)膜的吸水率和甲醇渗透与膜表观自由体积分数间相互关系
Figure 7 (a) Scheme for preparation of silica/polymer core-shell microspheres; (b) Scheme for the micro-structures of the interface between proton-exchange membrane and microsphere in the composite membranes; Case 0, neat chitosan (CS) membrane; Case I, CS/Silica-QPy composite membrane; Case II, CS/Silica-Py and CS/Silica composite membranes; Case III, CS/Silica-CO₂ H and CS/Silica-SO₃ H membranes; (c) The relationship between the water uptake, permeability of methanol and pseudo-free volume ratio for the composite membranes.

2.2 通过强化运载机理来强化质子传递过程

运载机理中,质子和水结合形成水合氢离子(H₃O⁺、H₅O₂⁺等)。质子交换膜在实际应用过程中,在低湿度环境下,水分散失,含水量低,导致膜通过运载机理传递质子受限制。如何提高膜在低湿度下的保水能力是质子交换膜面临的一大挑战。沙漠中植物在干旱条件下生存,优良的保水能力是其必备条件。沙漠中植物通过两种机理保水:(1)弹性存储机理:弹性储存机理是指水分子通过具有弹性的细胞壁进入并储存在细胞内;(2)毛细储存机理是指水分子通过毛细管作用里存储在两端栓化的细胞或者细胞间隙内。细胞空心结构赋予其高的储水能力,而壁上的亲水性基团和毛细孔使其具有强的保水能力。因此,高分子空心微球(高分子微囊)可能是一个理想的保水材料,其柔性的高分子链使壳层具有一定的弹性,同时在吸水溶胀时高分子网络形成无数的微通道,这些通道可借助毛细管力吸附并存储水分。高分子囊的空心内腔可储存大量水分。同时高分微囊容易引入亲水性和导质子的酸或碱性基团,从而提高囊内结合水的含量。基于上述分析,高分子微囊可能具有优异的保水能力,将其引入到膜中可提高膜的保水能力,强化膜通过运载机理传递质子。

Wang 等设计制备了羧酸型、磺酸型和吡啶型三种高分子微囊并将其与 CS 高分子共混,微囊制备方法和图 7(a)中相似,不同之处在于用氢氟酸刻蚀掉二氧化硅形成空心结构。微囊的 TEM 照片如图 8 (a)-(c)所示,照片呈现囊状结构,包括致密的壳层和大的内腔,所有微囊的内腔直径均为 400nm,PMC-C、PMC-S 和 PMC-N 微囊高分子壳层的厚度分别为 127、80 和 90nm^[27]。图 5(d)中为 CS/PMC-C 复合膜的 SEM 照片,可见微囊在膜中均匀分散。

Wang 等系统研究了微囊拓扑结构以及微囊所带基团型对微囊保水性能的影响^[27],研究结果表明了羧酸基团水和能最大,保水能力最佳;微囊空心结构可储存大量水分,壳层的亲水性官能团(羧酸、磺酸和吡啶)使自由水在通过壳层时转换为结合水,提高了结合水的含量,从而使微囊在低湿度下具有低的水分蒸发散失速度,如图 9(a)所示,PMC-C 具备最低的水分流失速度。微囊的填充显著提升了膜的保水性能,从而强化了低湿度下复合膜质子传递过程(相比纯膜提升一个数量级),如图 9(b,c)所示。

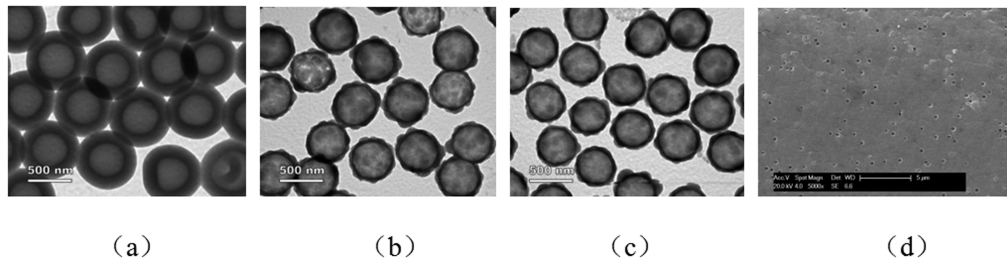


图 8 高分子微囊的 TEM

(a) P(MAA-co-DVB)羧酸型微囊(PMC-C);(b) 磺化 P(St-co-DVB)磺酸型微囊(PMC-S)和
(c) P(VPy-co-DVB)吡啶型微囊(PMC-N);(d)CS/PMC-C 复合膜 SEM 断面照片,PMC-C 含量为 10%(wt)

Figure 8 TE micrographs of hollow polymer microspheres

(a) P(MAA-co-DVB) hollow polymer microspheres with carboxyl groups (PMC-C); (b) Sulfonated P(St-co-DVB) hollow microspheres with sulfonate groups (PMC-S); (c) P(VPy-co-DVB) hollow microspheres with pyridyl groups (PMC-N); (d) SEM image of CS/PMC-C composite membranes with 10%(wt) of PMC-C

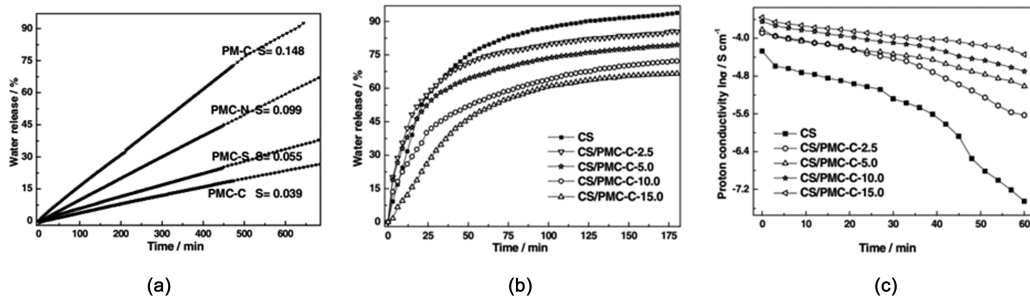


图 9 (a)PMC-C,PMC-S,PMC-N 微囊和 P(MAA-co-EGDMA)羧酸球(PM-C)在 40℃,20%湿度(RH)下的失水数据图;(b)CS/PMC-C-X(X 为填充量质量百分比)复合膜在 40℃,20%RH 下的失水数据图;

(c)CS/PMC-C-X 复合膜在 40℃,20%RH 下质子传导率随时间的变化

Figure 9 Water-release for the PMC-C, PMC-S, PMC-N and P(MAA-co-EGDMA) hollow microspheres at 40℃ and 20% relative humid (RH); (b)Water release of CS/PMC-C-X composite membranes at 40℃ and 20% RH;

(c) Time-dependent proton conductivity for the CS/PMC-C-X composite membranes at 40℃ and 20% RH

He 等通过调节蒸馏沉淀聚合配方中亲水交联剂 EGDMA 和疏水交联剂 DVB 的比例,制备了四种亲疏水性递变的羧酸型微囊,并将其与 SPEEK 共混制备复合膜^[43]。微囊的 TEM 如图 10 所示。研究发现,亲疏水性适宜的微囊 PMC-III 具备最佳的保水性能,PMC-III 具备较强的疏水性,抑制了水分从内腔扩散到外界,同时又不至于疏水性太强导致微囊无法吸水。该研究证明,通过调控微囊囊壁亲疏水性是一条增强微囊保水性能,从而提升膜低湿度下质子传导率的途径。图 11 为微囊的失水数据和复合膜低湿度质子传导数据,在 90min 时,SPEEK/PMC-III-15 质子传导高出 SPEEK 纯膜 13 倍。

2.3 策略三:通过强化跳跃机理来强化质子传递过程

Wang 等以 MPS 修饰的硅球为模板,运用蒸馏沉淀聚合法制备了含咪唑基团的 P(VIm-co-EGDMA)高分子微囊(IMC),将其与 SPEEK 混合制备复合膜^[29]。图 12(a,b)表明,随着复合膜中 SPEEK 磺化度增加或是咪唑基团含量增加,复合膜的质子传导率不断增加,质子传导活化能(质子传导能垒)不断降低,这是由于随着复合膜中 SPEEK 磺化度增加或是咪唑基团含量增加,更多的磺酸-咪唑“酸碱对”在 SPEEK/IMC 界面处被构建,酸性基团和碱性基团彼此协同促进质子的传递,IMC 壳层丰富的咪唑基团,可进一步提升质子传导率。由于质子传导率的提升,复合膜的表现出较好的电池性能,如图 12(c)所示。

2.4 策略四:通过同时强化运载机理和跳跃机理来强化质子传递过程

实现运载机理和跳跃机理的同时强化,目前所采用的方法有三种:(1)将羧酸微囊与咪唑微囊复合, 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.011

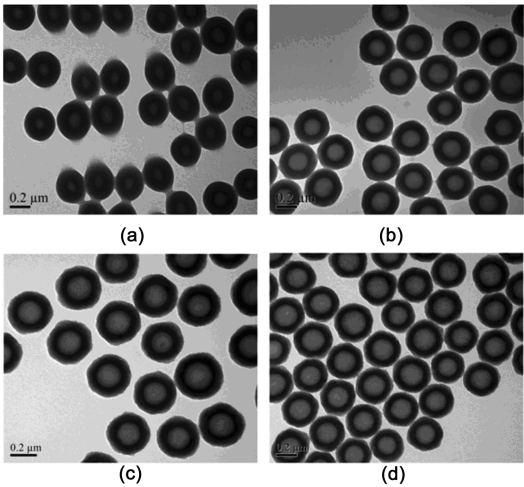


图 10 羧酸型微囊的 TEM

(a) PMC-I; (b) PMC-II; (c) PMC-III; (d) PMC-IV。微囊的疏水性 $\text{PMC-IV} > \text{PMC-I} > \text{PMC-II} > \text{PMC-III}$ ^[43]

Figure 10 TEM micrographs of hollow polymer microspheres with carboxyl groups

(a) PMC-I; (b) PMC-II; (c) PMC-III; (d) PMC-IV. The hydrophilicity of the hollow polymer microspheres $\text{PMC-IV} > \text{PMC-I} > \text{PMC-II} > \text{PMC-III}$ ^[43]

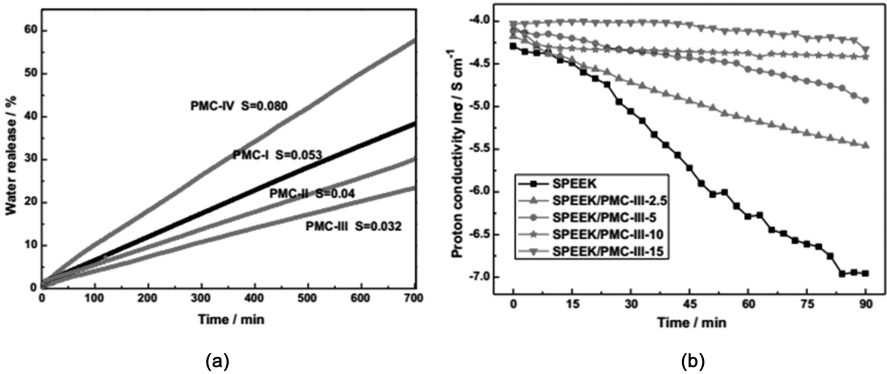


图 11 (a)四种羧酸型微囊在 40℃, 20% RH 下的失水数据图; (b)SPEEK/PMC-III 复合膜在 40℃, 20% RH 下的质子传导率随时间的变化^[43]

Figure 11 (a) Water-release of the composite membranes with four types of hollow microspheres with carboxyl groups at 40℃ and 20% RH; (b) T Time-dependent proton conductivity for the SPEEK/PMC-III composite membranes at 40℃ and 20% RH^[43]

制备羧酸-咪唑双层微囊,与 SPEEK 共混制备复合膜^[27]。从而结合羧酸微囊具备优异的保水性能,将咪唑微囊填充到 SPEEK 基质中能显著增强质子按照跳跃机理传递;(2)选择合适的功能单体,设计制备富含特定基团的微囊,该基团与水分子结合力强同时导质子能力强。目前所设计制备的这类微囊有磷酸型微囊和两性离子型微囊^[41]; (3)设计制备聚合物微球表面接枝分子刷型微囊^[44]。蒸馏沉淀聚合法制备的微囊的囊壁交联度极高,虽然有利于保水,但是链段运动和水分子在囊壁的传递受限,从而阻碍了质子传递。磺化聚苯乙烯分子刷富含高密度导质子能力强的磺酸基团,将其接枝到微囊表面可显著增强膜按照跳跃机理传递质子。

Wang 等制备了内层含羧酸,外层含咪唑基团的双层微囊,同时制备了羧酸型和咪唑型微囊作为对比,将其与 SPEEK 共混制备复合膜^[30]。图 13(a)表明,PMC-N 双层微囊与 PMC-C 保水能力相当。再者,PMC-N 表面的咪唑可以与 SPEEK 构建“酸碱对”,以及囊壁的咪唑也可作为质子跳跃位点,从而导致 SPEEK/PMC-N 复合膜质子传导率最优(同一条件下, SPEEK/PMC-N 为 $0.034\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{SPEEK/10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.011}$

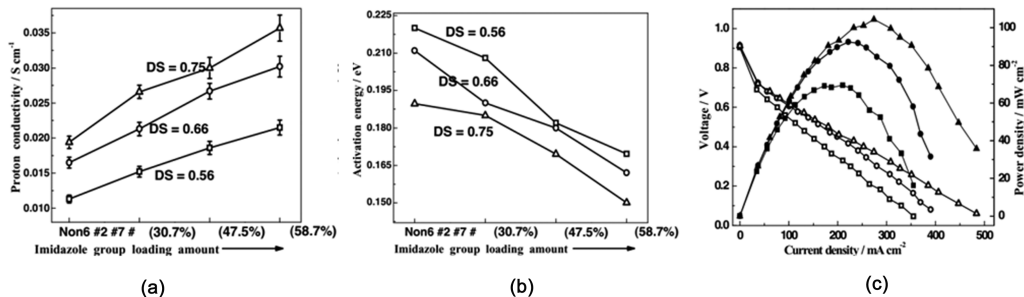


图 12 (a) 不同磺酸/咪唑比例的复合膜在 30℃, 100% RH 条件下的质子传导率; (b) 不同磺酸/咪唑比例的复合膜的质子传导活化能; (c) 膜以加湿 H_2/O_2 为燃料在 60℃ 的单电池性能 (矩形: SPEEK, 圆: SPEEK/IMC-I-10, 三角形: SPEEK/IMC-II-10)。

Figure 12 (a) Proton conductivity of the composite membranes containing microspheres with various ratios of sulfonate/imidazole groups at 30℃ and 100% RH; (b) The active energy of the proton-conductivity for the composite membranes containing microspheres with various ratios of sulfonate/imidazole groups; (c) The single-cell property of the composite membranes with the humidified H_2/O_2 as fuel at 60℃ (Square: SPEEK; Circle: SPEEK/IMC-I-10; Triangle: SPEEK/IMC-II-10).

PMC-C 为 $0.019 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, SPEEK/PMN-N 为 $0.028 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图 13(b) 表明, 90min 时, SPEEK/PMC-N-20%(wt) 的质子传导率高于纯膜 40 倍。图 13(c) 表明, PMC-N 微囊的填充显著强化了复合膜的阻醇性能, 这是由于微囊表面的咪唑基团可以与 SPEEK 中的磺酸根产生静电吸引作用, 抑制链段运动, 减小界面区自由体积, 从而抑制甲醇扩散 (原理同策略一)。

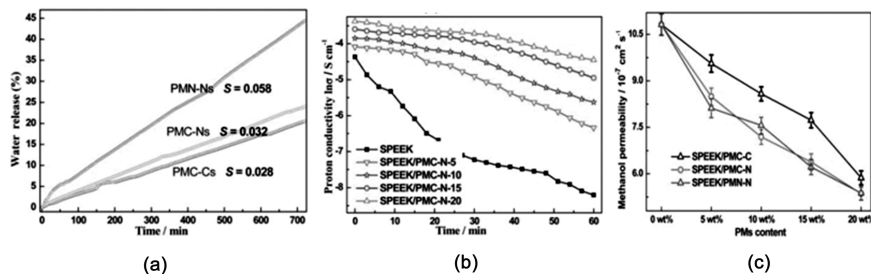


图 13 (a) 三种微囊在 40℃, 20% RH 下的失水数据图, 可见 PMC-N 与 PMC-C 有相当的保水性能; (b) SPEEK/PMC-N 复合膜在 40℃, 20% RH 下的质子传导率随时间的变化; (c) 复合膜的甲醇渗透率

Figure 13 (a) Water release of the composite membranes with three kinds of hollow microspheres at 40℃ and 20% RH, indicating that PMC-N and PMC-C had similar water-retention property; (b) Time-dependent proton conductivity for the SPEEK/PMC-N composite membranes at 40℃ and 20% RH; (c) Methanol permeability of the composite membranes

与磺酸、咪唑基团相比, 磷酸基团在无水条件下质子传导能力最优。因此, 磷酸基团是优异的无水质子载体, 同时具有良好的亲水性。聂等用 DMVP 为功能单体制备了磷酸型微囊, 微囊具备较好的保水性能, 基本与羧酸型微囊保水性能相当^[39]。由于磷酸型微囊赋予复合膜较好的保水能力并提供高效的质子跳跃位点, 复合膜呈现出优异的低湿度质子传导率 (高于 SPEEK 纯膜 12 倍, 如图 14 所示)。

增强微囊所带基团对水分子的结合力是实现微囊优秀的保水能力的一个重要方法, 引入高效的质子传递基团将实现微囊型复合膜按照跳跃机理传递质子过程强化。磺铵型两性离子基团复合这一标准。首先, 磺铵型两性离子基团充分解离, 可通过静电作用吸引大量水分子 (每个两性离子基团可结合 8 个水分子, 羧酸基团结合 3 个水分子), 比氢键作用结合水分子作用强 (羧酸基团主要采用氢键作用结合水分子); 其次, 磺铵型两性离子基团中的磺酸根导质子能力强, 并且可以进一步被季铵基团促进。He 等以 SBMA 为功能单体设计制备了两性离子微囊 (如图 15 所示), 与 Nafion 共混制备复合膜^[42]。两性离子微

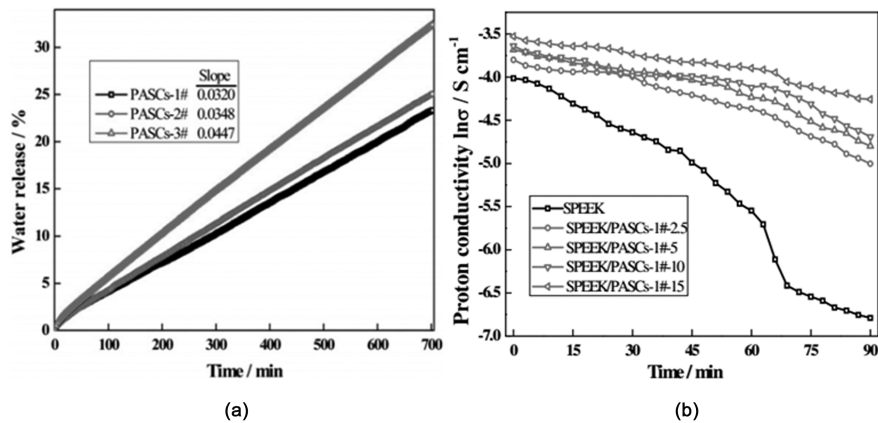


图 14 (a)磷酸型微囊在 40℃,20% RH 下的失水数据图;(b)SPEEK/磷酸型微囊复合膜在 40℃,20% RH 下的质子传导率随时间的变化

Figure 14 (a) Water-release of hollow microspheres with phosphoric acid groups at 40℃ and 20% RH; (b) Time-dependent proton conductivity for the composite membranes of SPEEK/Hollow microspheres with phosphoric acid at 40℃ and 20% RH

囊(ZMC)具备优异的保水能力(如图 16 所示,与其它微囊失水数据图对比可知,ZMC 的失水速率最低,保水效果最好)。ZMC 的填充显著增强了膜按照运载机理和跳跃机理传递质子,使复合膜低湿度下质子传导率显著提高(如图 16,90min 时,Nafion/ZMC-I-15 高于 Nafion 纯膜 21 倍)。

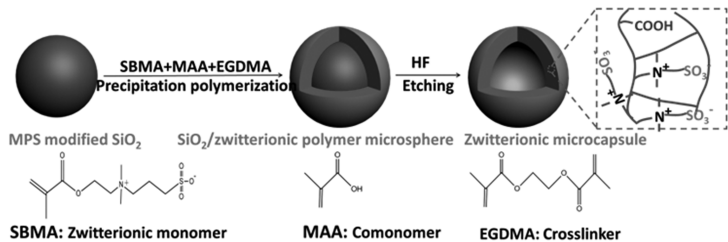


图 15 磺铵型两性离子微囊制备与分子结构示意图

Figure 15 Synthesis and structures of zwitterionic microcapsules containing sulfonate anions and ammonium cations

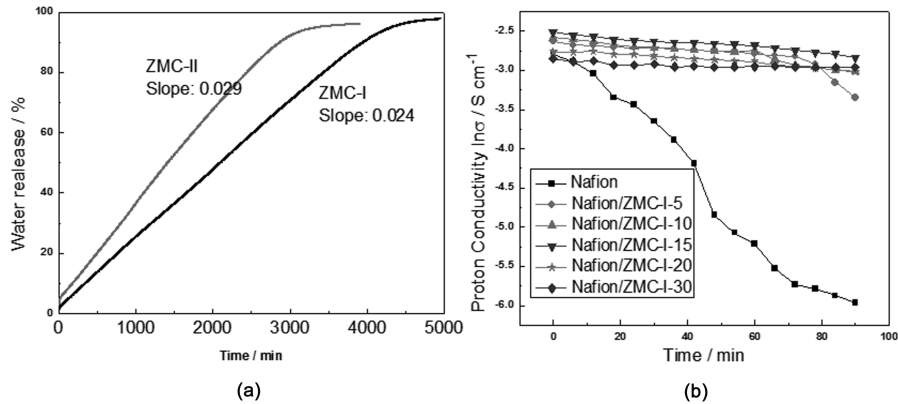


图 16 (a)两种不同结构的两性离子微囊在 40℃,20% RH 下的失水数据图;(b)Nafion/ZMC 复合膜在 40℃,20% RH 下的质子传导率随时间的变化。

Figure 16 (a) Water release of ZMCs as a function of time at 40℃ and 20% RH. (b) Time-dependent proton conductivity of the ZMC-I-based membranes at 40℃ and 20% RH.

4 结论与展望

本文总结了运用蒸馏沉淀聚合法设计制备不同拓扑结构与化学结构的高分子微球,并将其与高分子共混制备复合膜,用于质子交换膜的研究进展。高分子微球在强化复合膜低湿度条件下的保水能力和质子传递过程,以及强化阻醇性能方面表现出显著的优势。

通过结合蒸馏沉淀聚合法与其它化学方法,以高效解决质子交换膜面临的共性关键问题为目标,设计并合成不同拓扑结构与化学结构的高分子微球,制备实用型聚合物微球/质子交换复合膜依然是一个具有挑战性的课题,以解决质子交换膜面临的关键问题。

致谢:本工作是在国家自然科学基金资助下完成的,项目号:21174065;21374049。

参考文献:

- [1] Steele B C H, Heinzel A. *Nature*, 2001, 414: 345~352.
 - [2] Jorn R, Voth G A. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 10476~10489.
 - [3] Dupuis AC. *Prog Mater Sci*, 2011, 56: 289~327.
 - [4] Bose S, Kulia T, Nguyen TXH, Kim NH, Lau KT, Lee JH. *Prog Polym Sci*, 2011, 36: 813~843.
 - [5] Su YH, Liu YL, Wang DM, Lai JY, Guilver MD, Liu BJ. *J Power Sources*, 2009, 194: 206~213.
 - [6] Chen YB, Thorn M, Christensen S, Versek C, Poe A, Hayward RC, Tuominen MT, Thayumananvan S. *Nat Chem*, 2010, 2: 503~508.
 - [7] Weber J, Kreur, Maier J, Thomas A. *Adv Mater*, 2008, 20: 2595~2598.
 - [8] Pedersen BP, Buch-Pedersen MJ, Morth JP, Palmgren MG, Nissen P. *Nature*, 2007, 450: 1111~1114.
 - [9] Zawdzinski TA, Dawy J, Valerio J, Gottesfeld S. *Electrochim Acta*, 1995, 40: 297~302.
 - [10] Luderna GA, Kuhne TD, Sebastiani D. *Chem Mater*, 2011, 23: 1424~1429.
 - [11] Barique MA, Wu LB, Takimoto N, Kiden K, Ohira A. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 15291~15297.
 - [12] Iranzo A, Munoz M, Lopez E, Pino J, Rosa F. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 11437~47.
 - [13] Kim B, Jung B. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1263~1267.
 - [14] Pollet BG. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 11986~2004.
 - [15] Pan HY, Pu HT, Wan DC, Jin M, Chang ZH. *J Power Sources*, 2010, 195: 3077~3083.
 - [16] Alberti G, Casciola M. *Annu Rev Mater Res*, 2003, 33: 129~154.
 - [17] Sone Y, Ekdunge P, Simonsson D. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 1254~1259.
 - [18] Deng Q, Wikie CA, Moore RB, Mauritz KA. *Polymer*, 1998, 39: 5961~5972.
 - [19] Shao ZG, Xu H, Li M, Hsing IM. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 779~785.
 - [20] Nunes SP, Ruffmann B, Rikowski E, Vetter S, Richau K. *J Membr Sci*, 2002, 203: 215~225.
 - [21] Arico AS, Baglio V, Blasi AD, Creti P, Antonucci PL, Antonucci V. *Solid State Ionics*, 2003, 161: 251~265.
 - [22] Baglio V, Arico AS, Blasi AD, Antonucci V, Antonucci PL, Licocchia S, Traversa E, Fiory FS. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 1241~1246.
 - [23] Sancho T, Soler J, Pina MP. *J Power Sources*, 2007, 145: 101~107.
 - [24] Yuan JJ, Zhou GB, Pu HT. *J Membr Sci*, 2008, 325: 742~748.
 - [25] 张晗,杨新林. *高分子通报*, 2010 (7): 9~23.
 - [26] Li GL, Möhwalld H, Shchukin DG. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 3628.
 - [27] Wang JT, Jiang S, Zhang H, Lv WJ, Yang XL, Jiang ZY. *J Membr Sci*, 2010, 364: 253.
 - [28] Wang JT, Zhang H, Yang XL, Jiang S, Lv WJ, Jiang ZY, Qiao SZ. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 971~978.
 - [29] Wang JT, Yue XJ, Zhang ZZ, Yang Z, Li YF, Zhang H, Yang XL, Wu H, Jiang ZY. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4539~4546.
 - [30] Wang JT, Zhang ZZ, Yue XJ, Nie LL, He GW, Wu H, Jiang ZY. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2267~2277.
 - [31] Yan EW, Wang JT, Jiang ZY, Feng HL, Nie LL, Xu T, Yang XL, Zhang X. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11762.
 - [32] Bai F, Yang XL, Huang WQ. *Macromolecules*, 2004, 37: 9746~9752.
 - [33] Bai F, Yang XL, Huang WQ. *Eur Polym J*, 2006, 42: 2088~2097.
 - [34] Li SF, Yang XL, Huang WQ. *Chin J Polym Sci*, 2005, 23: 197~202.
 - [35] 鹿现永,黄达,杨新林,黄文强. *高分子学报*, 2007, 25: 103~107.
 - [36] Bai F, Yang XL, Li R, Huang B, Huang WQ. *Polymer*, 2006, 47: 5775~5784 (2006).
- 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.011

- [37] Wang JT, Zhang H, Jiang ZY, Yang XL, Xiao LL. J Power Sources, 2009, 108: 64~74.
- [38] Wang JT, Jiang S, Zhang H, Lv WJ, Yang XL, Jiang ZY. J Membr Sci, 2010, 364: 253~262.
- [39] Nie LL, Dong H, Han X, He GW, Wu H, Jiang ZY. J Power Sources, 2013, 240: 258~266.
- [40] Guo B, Tay SW, Liu ZL, Hong L. Polymers, 4: 1499~1516 (2012).
- [41] Yuan JJ, Pu HT, Yang ZL. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 2647~2665.
- [42] He GW, Li ZY, Li YF, Li Z, Wu H, Yang XL, Jiang ZY. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6: 5362~5366.
- [43] He GW, Li YF, Li ZY, Nie LL, Wu H, Yang XL, Zhao YN, Jiang ZY. J Power Sources, 2014, 248: 951:961.
- [44] Zhang W, Zhang B, He GW, Liu B, Jiang ZY, Yang XL. RSC Adv, Manuscript submitted for publication.

Progress of Application of Functional Polymer Microspheres in Proton-Exchange Membrane

HE Guang-wei^{1,2}, JIANG Zhong-yi^{1,2*}, YANG Xin-lin^{2,3*}, ZHANG Wei^{2,3}

(1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300071, China; 3. Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Polymer microspheres with different morphology and structure have various physico-chemical properties and functions. The design, synthesis and characterization of the functional polymer microspheres is briefly introduced. This paper summarizes the research progress on design, synthesis, characterization and application of the functional polymer microspheres incorporated proton exchange membrane for fuel cell. The resultant composite proton exchange membranes exhibit high proton conductivity, good methanol barrier property due to their high uptake and good water retention under low humidity.

Key words: Functional polymer microsphere; Proton exchange membrane; Composite membrane; Water-retention; Proton conductivity