

研究简报

一种新型磺化聚酰亚胺质子交换膜的合成与表征

尚玉明, 谢晓峰, 刘 洋, 徐景明, 毛宗强
(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

关键词: 质子交换膜; 磺化聚酰亚胺; 直接甲醇燃料电池; 质子传导率

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2005) 12-2440-04

Preparation and characterization of novel sulfonated polyimide proton conductive membrane

SHANG Yuming, XIE Xiaofeng, LIU Yang, XU Jingming, MAO Zongqiang

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Proton conductive membrane plays a decisive role in polymer electrolyte membrane fuel cell systems. To prepare polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell (DMFC), a series of novel sulfonated polyimides (SPI) were synthesized from sulfonated diamine, 2,5-bis (4-aminophenoxy) benzene sulfonic acid (S-TBDA) with 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and non-sulfonated diamine (ODA) *via* direct polymerization in this study. The sulfonation degree of the polymers was controlled by changing the molar ratio of the monomers. The obtained SPI membrane was then characterized with FTIR and the influence of sulfonation degree on proton conductivity, methanol permeability and other properties were investigated. With the increase of sulfonation degree, the proton conductivity and methanol permeability increased gradually. The proton conductivity of the SPI membranes ranged from 3.9×10^{-3} to $3.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and the methanol permeability was less than $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The experiment result indicated the potential of such proton conductive membrane for fuel cell applications.

Key words: proton exchange membrane; sulfonated polyimides; DMFC; proton conductivity

引 言

质子交换膜是质子交换膜燃料电池膜电极的核心部件之一, 它的性能好坏对整个系统的运行起着至关重要的作用。目前在质子交换膜燃料电池中

普遍采用的质子交换膜材料是全氟磺酸系列薄膜, 这类材料具有较高的质子传导率、化学及机械稳定性, 但用于直接甲醇燃料电池 (DMFC) 时则存在甲醇渗透、导致燃料电池输出性能大大降低的问题, 这些成为了 DMFC 实用化应用的制约因

2005-03-08 收到初稿, 2005-05-09 收到修改稿。

联系人: 谢晓峰。第一作者: 尚玉明 (1975—), 男, 博士。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2003AA517070);

科技部国际科技合作重点项目计划 (2004DFB02500)。

Received date: 2005-03-08.

Corresponding author: Prof. XIE Xiaofeng. E-mail: xiexf@tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by the National High Technology Development Program of China (2003AA517070) and the Key Grant International Cooperation Project of China (2004DFB02500).

素^[1,2]。通过对一些无质子传导能力或质子传导能力很低但具有良好力学性能、化学稳定性和热稳定性的聚合物如芳环、芳杂环聚合物进行改性制备非氟质子交换膜成为近年来该领域最为活跃的课题之一^[3,4]。目前改性方法主要有两种：一是将基体聚合物（如聚苯并咪唑，PBI）与无机酸掺杂^[5]，其不足之处是当体系温度低于 100℃ 有液态水存在时，无机酸容易流失；另一方案是将基体聚合物（如聚醚醚酮，PEEK）用硫酸直接磺化^[6,7]，但此法磺化度难以控制，磺化度过低时，膜的质子传导率也较低，而磺化度过高，则会导致膜机械强度大大降低。

聚酰亚胺作为一种高性能工程塑料，具有优异的耐热性能和化学稳定性，近来有研究者将磺化聚酰亚胺（SPI）用作燃料电池用质子交换膜，具有良好的导电性和阻醇性能，在直接甲醇燃料电池中极具应用前景。这类材料大多是由磺化二胺单体与非磺化单体共聚得到的，由于可供选择的商品化的磺化二胺单体并不多，目前报道的 SPI 大多是以 2,2'-联苯二胺二磺酸为单体制备的，其缺点是高温水解稳定性欠佳。降低磺化二胺单体配比（即降低磺化度）或选用含氟的非磺化单体可以提高其水解稳定性，但会损失部分质子传导率^[8]。因此，有人提出采用柔性的磺化二胺单体或是磺化二胺单体的磺酸基不直接连接在胺基所在的苯环上，可以提

高所制备的 SPI 的耐水解性能^[9]。

在本研究中，采用一种柔性的且磺酸基与胺基不在同一苯环的新型含磺酸基二胺 2,5-双（4-胺基苯氧基）苯磺酸（S-TBDA）为单体，与其他非磺化二胺和二酐直接聚合制备 SPI，通过改变聚合体系中磺化单体与非磺化单体的比例来控制聚合物的磺化度，得到了一系列具有不同磺化度的新型 SPI 质子交换膜材料，并研究了材料的磺化度对质子传导率、吸水率与甲醇透过率等性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

S-TBDA 为本实验室自制。3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐（BTDA），A. R. 级，购自 Acros Organics。4,4'-二胺基二苯醚（ODA），间甲酚（*m*-cresol），二甲基乙酰胺（DMAC），乙醇，均为 A. R. 级，购自北京益利精细化学品有限公司。

红外光谱（FTIR）采用 Shimadzu-FTIR 8400 红外光谱仪测定；薄膜质子传导率采用两电极交流阻抗法，在 0.1 Hz~100 kHz 频率范围内测定；吸水率通过将干燥的薄膜样品于 25℃ 浸泡在去离子水中 24 h 后测量浸泡前后的质量差计算得到；甲醇透过率采用隔膜扩散池法测得；力学性能测试在 Instron 1122 万能实验机上进行；溶胀度的测试是将一定尺寸的干燥的薄膜样品于 25℃

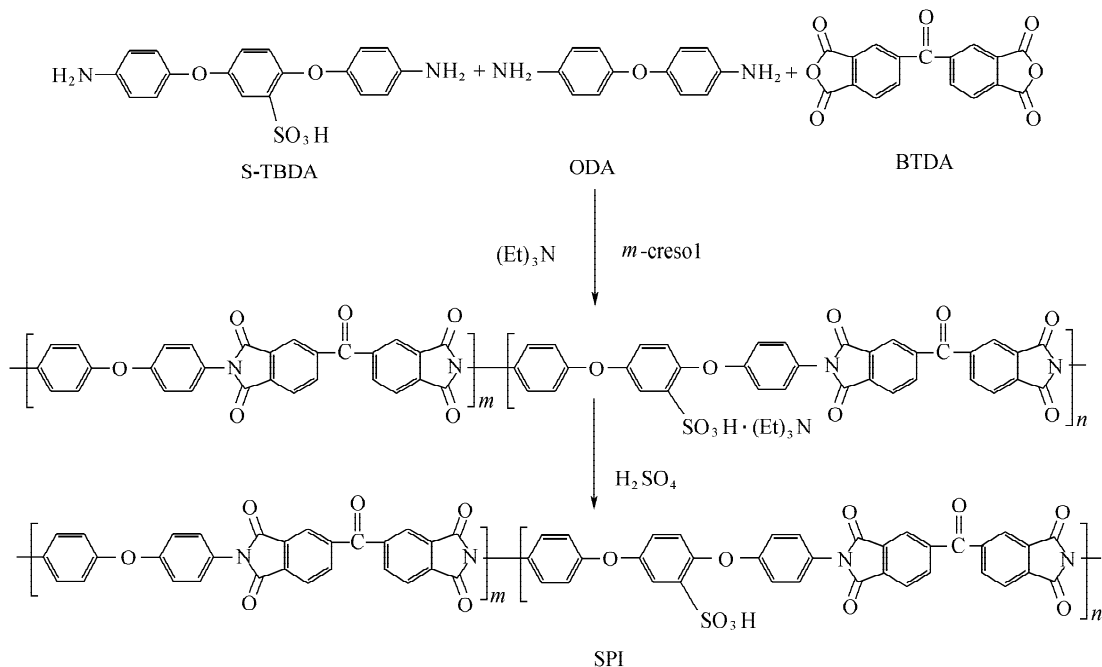


Fig. 1 Synthesis of sulfonated polyimide

浸泡在浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇/水溶液中 24 h 后测量浸泡前后的面积差计算得到；高温水解稳定性用膜浸泡于 80°C 水中的破裂时间表示。

1.2 SPI 的合成

SPI 的分子结构及其合成如图 1 所示。在 N_2 保护下向三口瓶中按比例加入 S-TBDA、ODA 及间甲酚，开启搅拌待其全部溶解后，加入适量的二酐单体 BTDA，分别于 80°C 反应 4 h， 180°C 反应 20 h。待温度降至 100°C 以下后，将聚合物溶液倾入乙醇中，过滤并收集丝状沉淀得到 SPI。

1.3 质子交换膜的制备

将以上制得的聚合物配制成 10% 的 DMAC 溶液，在玻璃板上流延成膜，分别于 80°C 、6 h， 120°C 、6 h， 150°C 、6 h 热处理除去溶剂，经剥离后得到 SPI 薄膜，用稀硫酸溶液浸泡 24 h，然后用去离子水洗涤数次后保存在去离子水中备用。

2 结果与讨论

2.1 SPI 的制备

以 S-TBDA 与非磺化二胺 ODA 及二酐 BTDA 为单体采用一步法高温聚合，通过控制单体配比，得到了 5 种具有不同磺化度的聚合物。所得到的聚合物中的磺酸基为三乙胺盐形式，并不具有导质子能力，需将之以稀硫酸水解转型得到质子酸型 SPI。采用红外光谱对其进行了表征（图 2）， 3500 cm^{-1} 附近的宽吸收带为磺酸基活泼氢及吸附水的吸收峰， 1250 cm^{-1} 及 1087 cm^{-1} 处的吸收峰为磺酸基的 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰， 1780 cm^{-1} 及 1724 cm^{-1} 处的吸收峰分别为亚胺环 $\text{C}=\text{O}$ 键的对称和不对称伸缩振动。以上各特征吸收峰表明聚合物中磺酸基与亚胺环的存在，说明所合成的 SPI 是成功的。

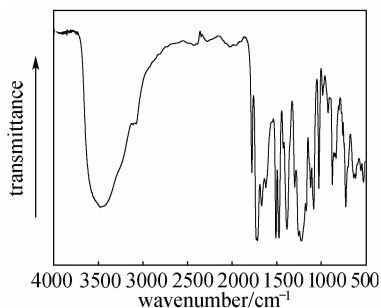


Fig. 2 FTIR spectrum of SPI

2.2 SPI 的质子传导率、吸水率与甲醇透过率

图 3 所示为 SPI 膜的质子传导率 (σ) 与吸水

率 (water uptake) 随磺化度 (SD) 的变化趋势，作为对比，在同样条件下测得了 Nafion 117 的这两项性能。可以看到当聚合物磺化度较低时，其质子传导率很小，如磺化度为 20% 的 SPI 其质子传导率仅为 $3.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；随磺化度的提高质子传导率逐渐增大，在起始阶段 σ -SD 曲线变化平缓；当磺化度超过 50% 时， σ -SD 曲线变陡，即质子传导率的增大速度显著提高。SPI 的吸水率随磺化度的变化趋势与质子传导率类似，在磺化度较低时，water uptake-SD 曲线上缓慢，当磺化度达到一定程度 (50%) 时快速上升。

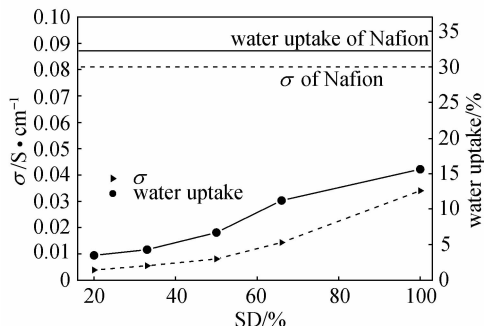


Fig. 3 Proton conductivity and water uptake of SPI with different SD

这一现象可由 SPI 的微相结构的变化来解释：可以认为 SPI 与 Nafion 具有类似的二元微相分离结构，即由主链构成疏水区，含磺酸基侧链构成亲水微区（离子簇），质子及水的传导是通过亲水微区进行的。当 SPI 磺化度较低时，所形成的亲水微区尺寸较小，且其间的连接程度很低，相当于疏水的连续相（主链）包围着亲水的分散相（离子簇），因而水分子很难透过连续的疏水相进入亲水相，吸水率较低，同时质子传导率也较小。随着磺化度的增大，亲水微区尺寸随之增大，其间的连接程度也逐渐提高，质子传导率和吸水率也随之增大。当亲水微区尺寸及其连接程度达到一定程度，体系内形成连续的物质传输通道后，材料的质子传导率和吸水率呈加速增大趋势。实验中制备的 SPI 磺化度为 60% 以上时，质子传导率可达 Nafion 的 10% 以上，而磺化度最高的 SPI 其质子传导率为 $3.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，相当于 Nafion 的 41%。

图 4 所示为不同磺化度的 SPI 膜的透醇性能，同样可以看到，材料的甲醇透过率 (MeOH permeability) 随磺化度的提高而增大，而最高磺化度的 SPI 其甲醇透过率也低于 $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot$

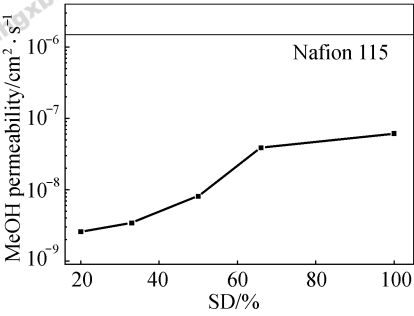


Fig. 4 MeOH permeability of SPI with different SD
s⁻¹, 仅相当于 Nafion 的 5%。

2.3 SPI 的力学性能、尺寸稳定性与水解稳定性

表 1 为 SPI 的力学性能、尺寸稳定性与水解稳定性数据。其拉伸强度（tensile strength）均大于 57.1 MPa，并随磺化度的降低而提高，最高可达 71.4 MPa，实验结果表明这类材料具有良好的力学性能。

Table 1 Tensile strength, swelling degree and water stability of SPI

Sample	Sulfonated degree / % (mol)	Tensile strength / MPa	Swelling degree / %	Water stability
SPI-1	20	71.4	2.4	112 h
SPI-2	33	64.2	6.3	41 h
SPI-3	50	60.1	9.8	15 h
SPI-4	66	61.3	11.2	4 h
SPI-5	100	57.1	12.6	5 min

材料的尺寸稳定性用溶胀度（swelling degree）表示，随磺化度的提高，SPI 的溶胀度逐渐增大，当磺化度增大到一定值（50%）时，溶胀度的变化程度趋缓，最高仅为 12.6%。这是由于聚酰亚胺极度刚性的分子链结构赋予了其优异的尺寸稳定性，阻止了材料的过度溶胀。

本文以将膜浸泡于 80℃ 水中的破裂时间来表示 SPI 的高温水解稳定性（water stability）。可以看到，磺化度对其水解稳定性影响较大。完全磺化的 SPI 在 80℃ 水中仅几分钟就已破裂，随磺化度的降低，水解稳定性逐渐提高，磺化度为 20% 的 SPI 其破碎时间达到 112 h。需指出的是，所制备的 SPI 的高温水解稳定性还有待提高，这主要是由于合成 SPI 选用的二酐单体为五元环型苯基二酐所

致，据文献报道^[9]采用六环型萘二酐合成萘酐型 SPI，可大幅提高其高温水解稳定性。因此，可以预见，若以萘二酐与本研究所采用的新型二胺 S-TBDA 来制备萘酐型 SPI，将获得具有良好高温水解稳定性的质子交换膜材料。

3 结 论

本研究以一种含磺酸基二胺单体 S-TBDA 与非磺化二胺 ODA 和二酐 BTDA 直接聚合，通过改变聚合体系中磺化单体与非磺化单体的比例来控制聚合物的磺化度，得到了一系列具有不同磺化度的新型 SPI 质子交换膜材料。所制备的 SPI 具有较好的质子传导率和较低的甲醇透过率：其质子传导率随磺化度的提高逐渐增大，最高可达 3.4 × 10⁻² S · cm⁻¹，相当于 Nafion 的 41%，而其甲醇透过率则均低于 1.0 × 10⁻⁷ cm² · s⁻¹，仅相当于 Nafion 的 5% 以下。初步研究结果表明，这类材料将是一种很有发展前途的 DMFC 用质子交换膜候选材料。

References

[1] Kreuer K D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Memb. Sci.*, 2001, **185**: 29—39

[2] Heinzel A, Barragan V M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *J. Power Sources*, 1999, **84**: 70—82

[3] Hobson L J, Nakano Y, Ozu H, Yasuhiro S. Targeting improved DMFC performance. *J. Power Sources*, 2002, **104**: 79—84

[4] Kerres Jochen A. Development of ionomer membranes for fuel cells. *J. Memb. Sci.*, 2001, **185**: 3—27

[5] Staiti P, Minutoli M, Hocevar S. Membranes based on polybenzimidazole for fuel cell application. *J. Power Sources*, 2000, **90**: 231—235

[6] Deborah J Jones, Jacques Rozière. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. *J. Memb. Sci.*, 2001, **185**: 41—45

[7] Li Lei, Zhang Jun, Wang Yuxin. Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. *J. Memb. Sci.*, 2003, **226**: 159—167

[8] Genies C, Mercier R, Sillion B. Soluble sulfonated polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer*, 2001, **42**: 359—373

[9] Okamoto Ken-ichi. Sulfonated polyimides for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2003, **16**: 247—254