

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.006

燃料电池用纳米改性聚苯并咪唑阴离子交换膜的制备*

汪称宇^{1,2}, 储富强^{1,2}, 林本才^{1,2}, 冯天英^{1,2}, 袁宁一^{1,2}, 丁建宁^{1,2}

(1. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164; 2. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏常州 213164)

摘要:以环氧氯丙烷和1-甲基咪唑为原料制备新型离子液体(IL),以IL为原料对氧化石墨烯(GO)进行表面修饰制备离子液体功能化氧化石墨烯(IL-GO),以IL-GO为添加剂制备基于含氟聚苯并咪唑(FPBI)复合膜。研究了IL-GO的含量对复合膜的热稳定性、力学强度、离子电导率、离子交换容量(IEC)、吸水率、溶胀度和耐碱性等性能的影响。研究表明,复合膜的IEC、离子电导率和拉伸性能都随着IL-GO含量的增加而增大,当IL-GO含量为30%时其拉伸应力和拉伸弹性模量分别达到77.5 MPa和1.95 GPa,在80℃下,其最大离子电导率可达72.3 mS/cm,然而复合膜的热稳定性并没随着IL-GO含量的增加而改变。FPBI/IL-GO复合膜具有良好的稳定性,该系列阴离子交换膜有望在碱性阴离子交换膜燃料电池中得到应用。

关键词:环氧氯丙烷; 离子液体; 聚苯并咪唑; 氧化石墨烯; 阴离子交换膜

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0027-04

Synthesis of Polybenzimidazole/Nano-Particles Hybrid Anion Conducting Membranes Used for Fuel Cell

Wang Chenyu^{1,2}, Chu Fuqiang^{1,2}, Lin Bencai^{1,2}, Feng Tianying^{1,2}, Yuan Ningyi^{1,2}, Ding Jianning^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract: Imidazolium-based ionic liquid (IL) was synthesized from epichlorohydrin and 1-methyl imidazole, and ionic liquid functionalized graphene oxide (IL-GO) was obtained from IL and graphene oxide (GO). Different content of IL-GO was incorporated into polybenzimidazole (FPBI) to investigate the content effect on the properties of composite membranes. The effect of content of IL-GO on the thermal stability, mechanical strength, ionic conductivity, ion exchange capacity (IEC), water absorption, swelling degree and alkali resistance performance of composite film were investigated. The results show that as the content of IL-GO increases, the properties of the composite membranes, such as proton conductivity, IEC and tensile properties present an increase variation. When IL-GO content is 30%, its tensile stress and tensile elastic modulus reach 77.5 MPa and 1.95 GPa respectively. Under 80℃, its maximum ionic conductivity reach up to 72.3 mS/cm. However, the thermal stability of the composite membranes don't dramatically change, and the composite membranes show an excellent alkaline stability. This investigation demonstrates that FPBI/IL-GO composite membranes may be promising for alkaline anion exchange membrane fuel cell applications.

Keywords: epichlorohydrin; ionic liquid; polybenzimidazole; graphene oxide; anion exchange membrane

近年来,聚合物电解质薄膜燃料电池以其优异的性能受到了越来越多的关注^[1-2],主要的研究材料有聚苯并咪唑(PBI)^[3-4],聚苯醚(PPE)等。氧化石墨烯(GO)具有优异的热力学性能和机械性能,因此在国内外获得了越来越多的关注,并且,聚合物和GO的复合材料已经广泛应用于超级电容器,电极和生物传感器领域^[5-7]。无机填充广泛应用于质子交换膜(PEMs)和碱性阴离子交换膜(AEMs)的制备过程中^[8],并且随着无机填充粒子含量的增大,离子电导率有了很大的提升。咪唑盐离子液体由于其优异的热力学稳定性、较低的挥发性、较高的电导率受到越来越多的关注,目前基于咪唑盐的离子液体已经被广泛应用于PEMs和AEMs^[9-12],并且在

AEMs中表现出良好的耐碱性。笔者通过溶液聚合法制备了含氟的聚苯并咪唑(FPBI),然后制备了咪唑盐的离子液体(IL),接着通过IL和GO反应,制备咪唑盐修饰的GO(IL-GO),最后制备出FPBI/IL-GO复合膜,并且对IL-GO进行了结构表征,探讨了不同含量IL-GO的掺杂对复合膜的力学性能、离子交换容量(IEC)、耐碱性、电导率等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧氯丙烷(EC)、乙醇、二甲基亚砜(DMSO):

* 国家自然科学基金项目(51303017,21476031)

联系人: 汪称宇, 硕士, 主要从事新能源材料及器件的研究

收稿日期: 2016-01-23

分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

1-甲基咪唑:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

3,3'-二氨基联苯二胺:纯度>99%,Aldrich公司;

2,2'-双(4-羧基苯基)六氟丙烷:纯度>98%,北京百灵威科技有限公司;

多聚磷酸(PPA):纯度>85%,上海凌峰化学试剂有限公司;

氢氧化钾:分析纯,国药集团上海化学试剂公司;

去离子水:自制。

1.2 主要设备与仪器

核磁共振(NMR)仪:德国Bruker公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Varian CP-3800型,美国Nicolet公司;

热重(TG)分析仪:Universal Analysis 2000型,德国耐驰公司;

拉伸试验机:Instron 3365型,美国英斯特朗集团。

1.3 FPBI的制备

在装有机机械搅拌器、导气管的100 mL三口圆底烧瓶中,加入27.00 g PPA,在140℃、氮气保护下进行搅拌脱氧,直至固体完全溶解,溶液呈现无色透明。氮气保护下,将混合体系冷却至室温。然后,将1.07 g (0.005 mol) 3,3'-二氨基联苯二胺和1.96 g (0.005 mol) 2,2'-双(4-羧基苯基)六氟丙烷加入到三口瓶中,在室温下通氮气约30 min,然后将反应温度升高至90℃,继续升高反应温度到170℃下反应12 h,最后得到黏稠的棕色溶液。将反应体系冷却到120℃后将该黏稠溶液倒入去离子水中,析出棕色丝状聚合物,在蒸馏水中反复浸泡聚合物以除去多余的酸,直至浸泡液成中性为止。最后在100℃下真空干燥48 h得到FPBI。

1.4 IL-GO及FPBI/IL-GO复合膜的制备

在单口圆底烧瓶中加入0.05 mol 环氧氯丙烷和1-甲基咪唑,常温下反应24 h,得到黏稠的黄色液体,加入乙醇清洗三次,以除去未反应的原料,得到离子液体IL,在0.001 g/mL KOH溶液中加入一定量的GO和IL,升高至30℃,反应24 h,通过离心分离出修饰的GO(IL-GO),然后将IL-GO均匀地分散于DMSO中,同时将0.1 g FPBI溶于2 g DMSO中,将得到的混合溶液置于60℃的烘箱中挥发溶剂,得到平整均匀的FPBI/IL-GO复合膜,将

IL-GO含量分别为5%,10%,20%,30%的FPBI/IL-GO复合膜分别标记为1[#],2[#],3[#],4[#]。

1.5 性能表征

将FPBI/IL-GO复合膜浸泡于去离子水中24 h,通过其质量的变化和边长的变化计算其吸水率和溶胀度;通过反滴定法测定复合膜的IEC;将复合膜浸泡在2 mol/L的KOH溶液中,通过不同时间内电导率的变化测定其耐碱性;通过交流阻抗技术测定出复合膜的电阻,再根据公式计算出离子电导率;采用NMR仪表征离子液体IL的结构;采用FTIR仪表征IL-GO的特征官能团,测定范围400~14 000 cm⁻¹;通过TG分析仪在氮气保护下测试FPBI复合膜的热稳定性,加热速率为10℃/min;通过拉伸试验机以5 mm/min的拉伸速度测试复合膜的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 ¹H NMR和FTIR分析

测得的IL的核磁峰位情况为¹H NMR(400 MHz, D₂O): δ: 3.23 (S, 1H), 7.35 (S, 1H), 6.83 (S, 1H), 7.01 (S, 1H), 3.57 (d, 2H), 2.77 (d, 2H), 3.71 (S, 3H)。图1为IL-GO的FTIR谱图。从图1可以看出,IL-GO在2800 cm⁻¹和2900 cm⁻¹处分别出现了亚甲基和甲基的伸缩振动峰,说明离子液体已经成功地和GO反应,同时在1444 cm⁻¹处出现的C—N的伸缩振动峰同样可以说明咪唑盐被成功接到了GO上。由于酸和酯的红外吸收峰集中在1600~1700 cm⁻¹,且GO上可能会有未反应的羧基,所以无法清晰地通过脂类的吸收峰判断反应的进行。而在3100 cm⁻¹处出现了由于N元素的引进而形成的氢键的特征吸收峰,这更加证明了已经成功制备了IL-GO。

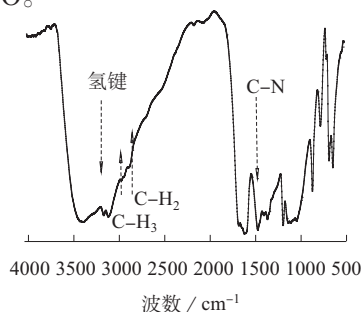


图1 IL-GO的FTIR谱图

2.2 热稳定性分析

图2为纯FPBI膜和不同的IL-GO含量的FPBI复合膜的TG分析曲线。在图2中可以明显看出三个阶段的热重损失:第一阶段为70~190℃,

主要是由膜中所含水分的蒸发所引起的;第二阶段为 220~310℃,为聚合物的侧链以及咪唑基团的降解所引起的;第三阶段为 480~590℃,为聚合物的热降解所导致的。对比图中曲线可以看出,随着 IL-GO 的引入,第二阶段 FPBI/IL-GO 的热降解温度几乎和 FPBI 相同,热损失也基本一样,说明 IL-GO 的加入并未对膜的热稳定性产生很大的影响,复合膜仍然保持了很高的热稳定性。

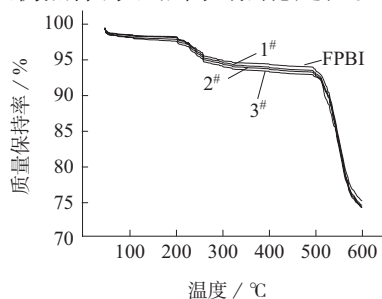


图2 FPBI 和不同掺杂比的 FPBI/IL-GO 复合膜的 TG 曲线

2.3 吸水率、溶胀度和 IEC 的测定

表 1 为不同含量 IL-GO 复合膜的离子交换容量 (IEC)、吸水率和水中溶胀度。高吸水率、IEC 和较低的溶胀度是理想的 AEMs 的性能要求,从表 1 中可以看出,虽然溶胀度从 5.28% 增加到了 9.72%,但随着 IL-GO 含量的增加,复合膜的 IEC 从 0.32 meq/g 提升到 2.30 meq/g,吸水率也有明显的增加。FPBI 本身虽然没有可电离基团,但 KOH 和 PBI 之间可能会形成氢键^[13],以形成可电离基团,所以 FPBI 的 IEC 也不会为 0。

表 1 FPBI 及 FPBI/IL-GO 复合膜的 IEC、吸水率和溶胀度

项目	FPBI	2 [#]	3 [#]	4 [#]
IEC/(meq·g ⁻¹)	0.32±0.04	1.17±0.06	1.81±0.04	2.30±0.04
吸水率/%	24.1	31.73	34.27	39.1
水中溶胀度/%	5.28	8.96	9.08	9.72

2.4 力学性能

力学性能是影响 AEMs 应用的一个重要因素。通过万能试样机研究复合膜的力学性能,测试结果列于表 2 中。

表 2 FPBI 和 FPBI/IL-GO 复合膜的拉伸性能

项目	FPBI	2 [#]	3 [#]	4 [#]
拉伸强度/MPa	18.1	39.5	59.2	77.5
拉伸弹性模量/GPa	1.35	1.61	1.72	1.95
断裂伸长率/%	28.9±2.0	21.9±2.0	18.5±2.0	16.8±2.0

从表 2 可以看出,FPBI 的拉伸应力和拉伸弹性模量分别为 18.1 MPa 和 1.35 GPa。当 IL-GO 的含量增大到 30%,其拉伸应力和拉伸弹性模量可以达到 77.5 MPa 和 1.95 GPa,然而它的断裂伸长率

却降到了 16.8%。正如文献 [14] 中提到的一样,聚合物中适当的纳米颗粒的掺杂可以增加其拉伸应力和拉伸弹性模量,然而当纳米颗粒的量达到一个临界点之后,继续增加会导致其脆性增大^[14]。

2.5 离子电导率

碱性阴离子交换膜的电导率决定着燃料电池性能的好坏,电导率大小通常和离子交换容量、吸水率以及温度有关。图 3 所示是相对湿度为 100% 条件下,复合膜在不同温度下的电导率。从图 3 中可以看出,随着 IL-GO 含量的增大,膜的可电离基团数量不断增多,同时复合膜的吸水率也逐渐增大,从而导致 OH⁻ 离子在膜内部的移动速率增大,电导率呈上升趋势。和 FPBI 在 80℃ 下电导率只有 3.93 mS/cm 相比,IL-GO 的掺杂使得电导率大大提升了,这是由于无机纳米颗粒的掺杂使得其自组装团簇,形成两相分离和连通的离子通道,进而提高了电导率。值得注意的是,复合膜的电导率随着温度的升高而增加,这是因为温度升高后 OH⁻ 在碱性离子交换膜中的移动速率加快,同时温度升高使得聚合物内部自由体积增加,更有利于 OH⁻ 的传递。可以明显地看到,4[#],3[#],2[#] 复合膜在 80℃ 的最大电导率分别为 72.3,63,49.9 mS/cm,满足燃料电池对聚合物电解质膜电导率的要求。

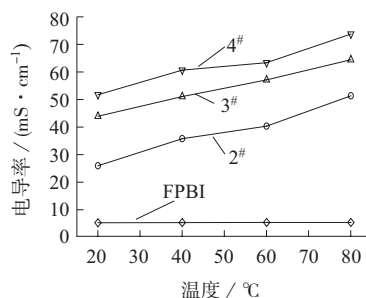


图3 FPBI 和 FPBI/IL-GO 复合膜的离子电导率曲线

2.6 耐碱性

AEMs 的稳定性,特别是高温高碱性浓度下的稳定性,是影响其应用于燃料电池的关键因素。笔者将复合膜浸泡于 2 mol/L KOH 溶液中,80℃ 条件下置于鼓风干燥箱中处理 192 h,每 24 h 将复合膜取出,将其浸泡在去离子水中 12 h 后,通过其常温下电导率变化来测定其耐碱性。图 4 是不同含量的 FPBI 复合膜在 KOH 溶液处理一定时间后的电导率测试结果。从图 4 可以看出,所有的复合膜在 192 h 泡碱处理后仍然保持了大约 90% 的电导率,同时复合膜的形貌仍然平整均匀,这体现了复合膜

优异的耐碱性。

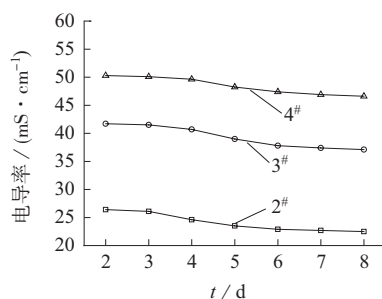


图4 FPBI/IL-GO复合膜泡碱不同时间的电导率变化曲线

3 结论

合成了一系列不同含量的FPBI/IL-GO复合膜,研究了IL-GO的含量对碱性阴离子交换膜性能的影响。研究结果显示,随着IL-GO含量的增加,复合膜的吸水率、力学性能和离子电导率都有了明显的升高。在80℃下,其最大离子电导率可达72.3 mS/cm,同时保持了可接受的溶胀度和优异的耐碱性,在碱性阴离子交换膜燃料电池领域具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Dhakate S R, Sharma S, Dhami T L. Development and characterization of expanded graphite-based nanocomposite as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. Energy Fuels, 2008, 22 (5):3 329-3 334.
- [2] Beydaghi Hossein, Javanbakht Mehran, Kowsari Elaheh. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) / sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53 (43):16 621-16 632.
- [3] Chu Fuqiang, Lin Bencai, Lu Jianmei. Polybenzimidazole / zwitterion-coated silica nanoparticle hybrid proton conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application[J]. J Mater Chem, 2012, 22:18 411-18 417.
- [4] Singha Shuvra, Jana Tushar. Structure and properties of polybenzimidazole / silica nanocomposite electrolyte membrane: influence of organic / inorganic interface[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6(23):21 286-21 296.
- [5] Wu Shixin, Yin Zongyou, Zhang Hua. Electrochemical deposition of semiconductor oxides on reduced graphene oxide-based flexible, transparent, and conductive electrode[J]. J Phys Chem C, 2010, 114 (27):11 816-11 821.
- [6] Zhang Jiali, Zhang Feng, Guo Shouwu. Graphene oxide as a matrix for enzyme immobilization[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2010, 26 (9):6 083-6 085.
- [7] Wang Hualan, Hao Qingli, Wang Xin. Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2010, 2(3):821-828.
- [8] Chen Dongyang, Hickner M A. Degradation of imidazolium-and quaternary ammonium-functionalized poly(fluorenyl ether ketone)sulfonate anion exchange membranes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4 (11):5 775-5 781.
- [9] Chu Fuqiang, Lin Bencai, Ding Jianning. Zwitterion-coated graphene-oxide-doped composite membranes for proton exchange membrane applications[J]. J Membr Sci, 2015, 496 (15):31-38.
- [10] Lin Bencai, Cheng Si, Lu Jianmei. Protic ionic liquid-based hybrid proton-conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application[J]. Chem Mater, 2010, 22 (5):1 807-1 813.
- [11] Lin Bencai, Qiu Lihua, Yan Feng. Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications[J]. Chem Mater, 2010, 22(24):6 718-6 725.
- [12] Lin Bencai, Dong Huilong, Yan Feng. Alkaline stable c2-substituted imidazolium-based anion-exchange membranes[J]. Chem Mater, 2013, 25 (9):1 858-1 867.
- [13] Kamarudin S K, Achmad F, Daud W R W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices[J]. Int J Hydrog Energy, 2009, 34 (16):6 902-6 916.
- [14] Namazi H, Ahmadi H. Improving the proton conductivity and water uptake of polybenzimidazole-based proton exchange nanocomposite membranes with TiO₂ and SiO₂ nanoparticles chemically modified surfaces[J]. J Power Sources, 2011, 196(5):2 573-2 583.

科莱恩色母粒浓缩液已获美食品和药物管理局批准

不久前,材料制造商科莱恩集团引入了一种新的液体添加剂——色母粒浓缩液,可以让回收PCR树脂制成的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)减少外观中的黄色和灰色,从而增加透明度。该新产品是科莱恩瑞士总部HiFromer产线的一部分,可以应用于大多塑料加工生产过程中,并且已经获得了美国食品和药物管理局的批准。

科莱恩首席执行官 Peter Prusak 在一个新闻发布会上表示,包装商们背负着沉重的压力,消费者和环保主义者们都更致力于用PCR来包装他们的产品。而回收利用主义者倾

向于减少PET的颜色或褪成无色使其变得透明。回收PET制成的瓶子外观呈现黄色总是不太好的。Prusak表示,该新的添加剂解决了这个问题,并在科莱恩工厂大规模生产的瓶用树脂中进行了测试。

(工程塑料网)

超滤膜首个国家标准即将实施

全国分离膜标准化技术委员会正式发布的国标委[2016]2号文件称,由天津膜天膜科技股份有限公司负责主编的推荐性国家标准《超滤膜测试方法》(GB/T 32360-2015)将在2016年6月1日正式实施。这是我国超滤膜测试领域发布的首个国家标准。

(中塑在线)