

聚丙烯腈/磺化聚苯醚质子交换膜的制备和性能^{*}

颜文艳¹ 于爱丽¹ 张秀菊² 杨华军² 蔡祥¹ 谭绍早¹

(1. 暨南大学化学系, 广州 510632; 2. 暨南大学材料科学与工程系, 广州 510632)

摘要 采用溶液共混浇铸法制备了一系列的聚丙烯腈/磺化聚苯醚(PAN/SPPO)共混质子交换膜。结果表明, 磺酸基团成功引入交换膜, 共混膜有较好的相容性, 没产生相分离, PAN/SPPO共混膜的吸水率和溶胀率明显降低, 其热性能稳定。与纯SPPO膜相比, 虽然其质子传导率有所下降, 但都在 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cm数量级范围内, 完全可以作为质子交换膜使用。

关键词 聚苯醚 磺化 质子交换膜 燃料电池

近年来, 人们对直接甲醇燃料电池(DMFC)的研究日益增多。DMFC具有对环境友好和能量转化率高等优点, 有望在不久的将来成为各个领域的动力源^[1]。质子交换膜是DMFC的心脏, 理想的质子交换膜应具有较高的质子传导率、较低的甲醇渗透性、较高的力学强度、化学稳定性和热稳定性^[2-3]。

目前使用最广泛的质子交换膜是杜邦公司生产的Nafion膜, 它具有良好的力学强度和化学稳定性, 但是Nafion膜的缺点也不容忽视: 较高的甲醇渗透性、昂贵的价格^[4-6]。这些缺点阻止了其商业推广。因此, 开发廉价、高性能的质子交换膜成为燃料电池行业研究的重点之一。

磺化聚苯醚(SPPO)作为具有高质子传导率的膜材料, 已有研究报道^[7-8]。研究发现, 为了获得高的质子传导率, 必须提高SPPO磺化度, 但是随着磺化度的升高, SPPO在水中的溶解度增大, 而且力学性能也会变差^[9]。开发SPPO的合金材料可以有效地解决这对矛盾, 在保证较高的质子传导率的同时, 又能获得较好的力学性能。有文献报道^[10], 聚丙烯腈(PAN)作为弹性体聚合物添加到聚腈腈中, 可以改善膜的力学性能、降低膜的甲醇渗透性。

为了改善SPPO在质子交换膜领域的应用效果, 笔者采用溶液共混法制备了一系列组成不同的52%磺化度的SPPO与PAN的共混膜, 考察了共混膜的质子传导率和理化性质。

1 实验部分

1.1 原料

聚苯醚(PPO): $M_w=30\,000 \sim 37\,000$, 山西蓝星化工新材料有限公司芮城分公司;

三氯甲烷: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

氯磺酸: 成都格雷西亚化学技术有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP): 分析纯, 精科化工科技有限公司;

PAN: $M_w=350\,000$, 广州卡本复合材料有限公司。

1.2 主要设备、仪器

傅里叶变换红外吸收光谱仪: EQUINOX55型, 德国Bruker公司;

热重分析仪器: Q500型, 美国TA仪器公司;

X射线衍射仪(XRD): D8 Advance型, 德国Bruker公司;

电化学工作站: Solartron SI1278-1255B型, 英国Solartron公司;

万能材料试验机: Zwick/Roell型, 德国Zwick公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL30型, 荷兰Philips公司。

1.3 样品的制备

(1) SPPO的制备

先分别用三氯甲烷溶解PPO和氯磺酸, 然后在25℃下, 将氯磺酸、三氯甲烷溶液在冰水中冷却一段时间后慢慢滴入到聚苯醚溶液中, 1 h滴加完毕, 继续反应4 h, 然后将沉淀物用去离子水洗涤至中性, 40℃真空干燥, 备用。

(2) 共混膜的制备^[11]

共混膜的制备采用溶液共混法: 以NMP为溶剂, 将不同比例的SPPO和PAN配制成约10%的溶液, 然后浇铸在干净的玻璃板上干燥成膜。其中

^{*} 国家自然科学基金项目(20871058, 20971028, 21006038); 省部(院)产学研项目(2008A010, 500005, 2010B090301036); 广东省自然科学基金重点项目(10251007002000000); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(21610102)

收稿日期: 2011-07-08

以 PAN/SPPO (a/b) 表示共混比例, a/b 为共混质量比。所制备的样品分别表示为: PAN/SPPO (5/95), PAN/SPPO (10/90), PAN/SPPO (20/80), PAN/SPPO (30/70) 和 PAN/SPPO (60/40)。

1.4 样品检测

(1) 磺化度和离子交换容量(IEC)的测试^[12-14]

采用酸碱滴定法测定氢离子含量,通过计算得到磺化度和 IEC 值。具体方法如下:

首先将膜在去离子水中浸泡 24 h 以除去表面多余的氢离子,并冲洗数次。然后在 NaCl 溶液中浸泡 24 h,冲洗数次,将洗液合并,用 NaOH 标准溶液滴定。

(2) 质子传导率的测试

用电化学工作站测试,相对湿度为 100%,采用两电极法测定,频率扫描范围为 1~10 MHz,交流信号振幅 100 mV。

(3) 热稳定性测试

采用热重分析仪进行测试,先将膜烘干以去除膜中吸收的水分,然后以 10℃/min 的升温速率升至 700℃,N₂ 保护。

(4) 吸水率和溶胀率的测试

将膜于 100℃ 真空干燥 24 h,称量得到 W_{dry} ,测量尺寸得到 L_{dry} ,然后在去离子水中室温浸泡 24 h,用滤纸拭去膜表面的水分,迅速称量得到 W_{wet} ,测量尺寸得到 L_{wet} 。吸水率和溶胀率分别由以下公式 1 和公式 2 计算。

$$\text{吸水率} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{溶胀率} = (L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}) / L_{\text{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

(5) 拉伸性能的测试

将膜在去离子水中浸泡 24 h 后用滤纸拭去膜表面的水,然后在 20℃ 测定膜的拉伸性能,标距 50 mm,拉伸速度 5 mm/min。

(6) 抗氧化性的测试

将膜置于去离子水中室温浸泡 24 h 后用滤纸拭去膜表面的水,然后在 25℃ 将膜浸泡在 Fenton 试剂 (30% H₂O₂ + 0.003% FeSO₄) 中,记录膜完全碎裂的时间。

(7) XRD 测试分析

采用 Cu K_α 射线,扫描速度为 1°/min,扫描范围 2θ 为 2°~35°。

(8) SEM 测试分析

膜的形态结构用 SEM 进行表征,将膜表面喷铂后在 SEM 上观察其形态结构。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱图分析

图 1 分别为 PPO 和 SPPO 的红外光谱图。其中, PPO 在 1190 cm⁻¹ 的强吸收带是芳醚 V_{c-o-c} 的典型吸收峰, 857 cm⁻¹ 和 1378 cm⁻¹ 分别是苯环上孤立的 H 变形振动和甲基变形振动吸收。磺化聚苯醚在 670 cm⁻¹ 和 1090 cm⁻¹ 处出现了中强吸收峰, 这是磺酸基的伸缩振动, 3400 cm⁻¹ 附近出现的宽吸收峰是羟基的振动吸收峰, 这些羟基基团是由于 SPPO 和水分子之间的氢键作用产生的。由红外光谱图上的磺酸基团的存在证实了磺化聚苯醚的成功制备。

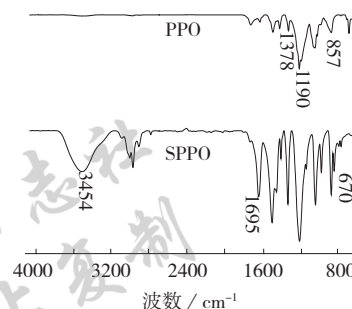
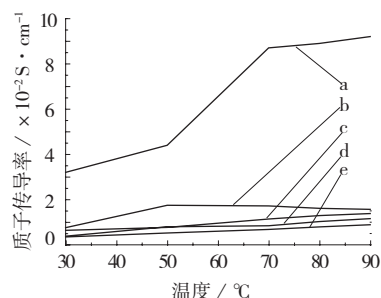


图 1 红外光谱图

2.2 质子传导率

图 2 为膜的质子传导率。从图 2 可以看出, PAN 的加入使膜的质子传导率下降, 且 PAN 的含量越高, 质子传导率下降越多。这是因为 PAN 中的腈基和 SPPO 中的磺酸基团通过共价键形成了离子交联结构, 这使得磺酸基团的数量减少, 且形成的交联结构阻止了质子的传输。SPPO 膜的质子传导率随着温度的升高而增加, PAN/SPPO 膜随着温度的升高增加的幅度很小, 可以说, 这种共混膜对水的依赖性较低, 这对质子交换膜很有利。从图 2 可以看出 PAN/SPPO 膜的质子传导率都在 10⁻³~10⁻² S/cm, 完全能够满足质子交换膜的要求。



a—PPO; b—PAN/SPPO (5/95); c—PAN/SPPO (10/90);
d—PAN/SPPO (20/80); e—PAN/SPPO (30/70)

图 2 膜的质子传导率

2.3 拉伸强度

表1列出了膜的各项理化性能。由表1数据可以看出,加入PAN后复合膜的拉伸强度均比纯SPPO的高,纯的SPPO为10.1 MPa,当复合膜中PAN含量为20%时,拉伸强度增加到16.0 MPa,增幅达到58.4%,这主要是因为PAN本身具有较高的力学性能所致。

表1 膜的理化性质

样品	拉伸强度 / MPa	吸水率 / %	溶胀率 / %	质子交换容量 / mequiv · g ⁻¹	抗氧化时间 / h
SPPO	10.1	47	35	2.25	4.5
PAN/SPPO (5/95)	13.9	10	10	1.35	5.5
PAN/SPPO (10/90)	14.8	33	10.5	1.30	5.7
PAN/SPPO (20/80)	16.0	28.5	13.5	1.13	6.0
PAN/SPPO (30/70)	12.3	27.4	14.3	0.81	> 72
PAN/SPPO (40/60)	14.7	6.6	3.0	0.62	3.7

2.4 吸水率和溶胀率

膜的质子传导率与膜的吸水率紧密相关。膜的吸水率可以通过磺化度的增加来提高。但是吸水率过高会使膜溶胀过度,从而大大降低其力学性能,而且也会使膜的甲醇渗透率增加,因此平衡膜的吸水率与溶胀率非常重要。

从表1中可以看出,随着PAN含量的增加,吸水率下降,这和质子传导率的结果是一样的。同样,随着PAN含量的增加,溶胀率下降。整体上来说,共混膜的吸水率和溶胀率比SPPO膜低很多,这对质子交换膜是有利的。降低的原因是由于PAN中的腈基和SPPO中的磺酸基发生相互作用,使得磺酸基的数量减少所致^[10]。

2.5 IEC值

IEC值是离子交换容量,可以反应膜的质子传导率。从理论上来说,IEC值和质子传导率的结果是一致的。从表1可以看出,PAN含量的增加,IEC值下降,原因和质子传导率下降相同,PAN中的腈基和SPPO中的磺酸基团发生作用,这样使得磺酸基团的数量减少。

2.6 抗氧化性

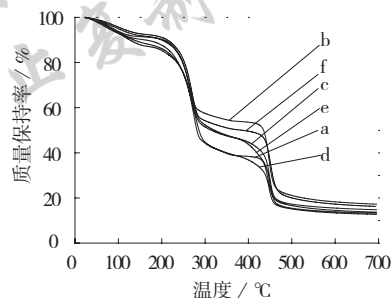
膜的抗氧化性能代表了膜的寿命,这对膜来说是至关重要的。膜的抗氧化性以抗氧化时间来表示,抗氧化时间越长,说明膜的抗氧化性越好,膜的使用寿命就越长,所以,膜的抗氧化性是非常重要的。

表1列出了各个膜的抗氧化时间,可以看出,PAN的加入使膜的抗氧化性有所增加。PAN含量

增加,膜的抗氧化时间增加,当PAN含量达到30%,膜的抗氧化时间超过了72 h。这与SPPO以及PAN本身的性质有很大关系。

2.7 热稳定性

图3所示为不同配比膜的热失重曲线图。从图3可以看出,SPPO膜和共混膜都有3个明显的失重阶段。100℃附近的降解是因为膜中的磺酸基团吸收空气中的水分造成的。第2个失重的过程是磺酸基团的降解,纯SPPO的磺酸基团降解温度是272℃,而共混膜5/95、10/90、20/80、30/70和40/60的磺酸基团降解温度分别是260、264、269、274℃和259℃。随着PAN含量增加,磺酸基团降解温度大致呈升高趋势;第3个阶段是高分子骨架的断裂,纯SPPO的分子主链降解温度是446℃,共混膜5/95、10/90、20/80、30/70和40/60的分子主链降解温度分别是439、447、449、448、450℃,与纯SPPO相差不大。总体来说,PAN的加入可以略微改善复合膜的热稳定性。

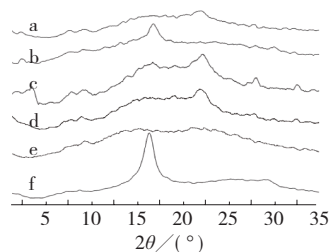


a—SPPO; b—PAN/SPPO (5/95); c—PAN/SPPO (10/90);
d—PAN/SPPO (20/80); e—PAN/SPPO (30/70);
f—PAN/SPPO (40/60)

图3 膜的热失重曲线图

2.8 XRD分析

图4示出膜的XRD图。从图4可以看出,PAN在(2θ)16.8°有一个很强的衍射峰,纯的SPPO表现为较宽的衍射峰,加入PAN后的复合膜也出现一个较宽的衍射峰,随着PAN含量的增加,复合膜中PAN的特征衍射峰更加明显。

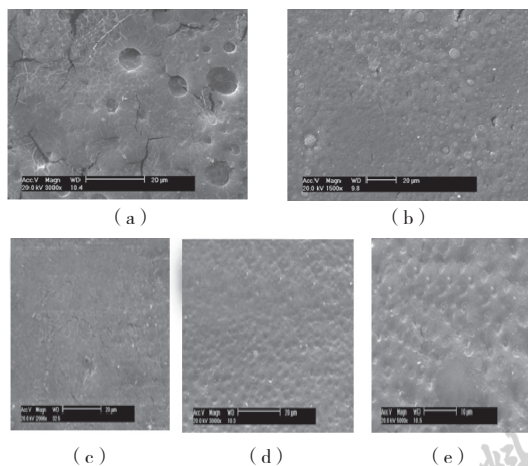


a—PAN/SPPO (30/70); b—PAN/SPPO (20/80);
c—PAN/SPPO (10/90); d—SPPO; e—PAN

图4 膜的XRD图

2.9 SEM 分析

膜的化学性质与膜的微观结构密切相关,图5示出不同组成复合膜表面的 SEM 照片。可以看出, PAN 在复合膜中分散较均匀,当 PAN 含量低于 30% 时,复合膜微观结构表现为明显的海岛结构,分散相 PAN 为球形颗粒,均匀分布在连续相 SPPO 中,随着 PAN 含量的增加,出现相反转现象。从两相界面看出, PAN 与 SPPO 具有良好的相容性。



a—PAN/SPPO(5N/95); b—PAN/SPPO(10N/90);
c—PAN/SPPO(20N/80); d—PAN/SPPO(30N/70);
e—PAN/SPPO(40N/60)

图5 膜的 SEM 照片

3 结论

采用溶液共混法制备了一系列不同比例的 PAN/SPPO 共混膜。研究发现,随着 PAN 的加入,共混膜的吸水率和溶胀率得到了较大改善,热稳定性也有所提高。虽然质子传导率有所下降,但仍可满足质子交换膜的使用要求。PAN/SPPO 共混膜

有望成为一种新型质子交换膜材料。

参考文献

- [1] 薛艳红,傅荣强,徐铜文.磺化聚醚醚酮与壳聚糖共混制备直接甲醇燃料电池用质子交换膜[J].高分子学报,2010(3): 285-291.
- [2] 龚春丽,管蓉,杨世芳,等.聚合物质子传导电解质膜的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2005,21(2): 42-46.
- [3] 张书香,蒋圣,李辉,等.磺化聚醚醚酮膜的制备和性能研究进展[J].济南大学学报,2009,23(1): 42-46.
- [4] 留启志,浦鸿汀,廖欣,等.直接甲醇燃料电池用 Nafion 膜及其改性研究进展[J].胶体与聚合物,2004,23(3): 28-30.
- [6] 唐铭军,何荣国,王晓琳,等.新型质子交换膜材料及其改性方法研究进展[J].膜科学与技术,2004,24(6): 44-50.
- [7] 龚春丽,文胜,周毅,等.磺化聚苯醚质子交换膜的制备与性能研究[J].工程塑料应用,2007,35(7): 43-46.
- [8] 吴宏,王宇新,王世昌,等.用于聚合物电解质膜燃料电池中的质子导电膜[J].高分子材料科学与工程,2001,17(4): 7-11.
- [9] 邓会宁,徐莉,王宇新,等.磺化杂萘联苯聚醚酮膜的制备及其阻醇和质子导电性能[J].膜材料与技术,2005,25(4): 13-20.
- [10] Wang Jinwen, Yue Zhongren. Preparation of proton-conducting composite membranes from sulfonated poly(ether ether ketone) and polyacrylonitrile [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 291: 210-219.
- [11] 宋文生,李磊,徐莉,等.磺化聚醚醚酮和聚砜共混膜到点与传质特性研究[J].膜科学与技术,2004,24(3): 15-19.
- [12] 汪传清,黄玉惠,丛广民.磺化聚苯醚的制备与表征[J].高分子学报,1995(4): 488-493.
- [13] 汪传清,黄玉惠,丛广民.电导滴定法测定磺化聚苯醚的磺化度[J].分析化学,1995(23): 488-493.
- [14] Wu dan, Fu Rongqiang. A novel protonconductive membrane with reduced methanol permeability prepared from bromomethylated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (BPPO) [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 310: 522-530.

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYACRYLONITRILE / SULFONATED POLY(PHENYLENE OXIDE) PROTON CONDUCTIVE MEMBRANES

Yan Wenyan¹, Yu Aili¹, Zhang Xiuju², Yang Huajun², Cai Xiang¹, Tan Shaozao¹

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Department of Atrial Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT A series of polyacrylonitrile / sulfonated poly(phenylene oxide) (PAN / SPPO) proton membranes was prepared by solution blending. The Fourier transform infrared spectrometer of SPPO indicated the introduce of sulfonic acid group. Scanning electron microscopy showed that the blend membrane had good compatibility, no phase separation. The physical and chemical properties of the membrane showed that PAN / SPPO blend membrane water absorption and swelling rate was significantly reduced, and its thermal stability was good. Contrast to SPPO, the blend membrane's proton conductivity decreased, but all ranged between 10^{-2} to 10^{-3} S/cm. So it could be completely used as proton exchange membrane.

KEYWORDS poly(phenylene oxide), sulfonation, proton exchange membrane, fuel cells