

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.020

聚苯并咪唑 / 改性聚环氧氯丙烷阴离子交换膜的性能*

王琳琳, 储富强, 乔刚, 袁宁一, 丁建宁

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

摘要: 通过缩聚法制备了含氟聚苯并咪唑 (FPBI), 以 1-甲基咪唑和聚环氧氯丙烷为原料, 制备了咪唑盐修饰的聚环氧氯丙烷 (ImPECH), 并通过溶液浇铸法制备了 FPBI/ImPECH 复合膜。系统地研究了复合膜中 ImPECH 含量的不同对复合膜的力学性能、热稳定性、离子电导率、离子交换容量 (IEC)、吸水率、溶胀度等性能的影响。研究结果表明, 随着 ImPECH 含量的增加, 复合膜的吸水率、溶胀度、IEC、离子电导率逐渐增加, 依然能够保持良好的力学性能和热稳定性。FPBI/ImPECH 复合膜在 80℃ 下最高电导率达到 55.74 mS/cm, 并展示了优异的耐碱性, 该复合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: 燃料电池; 碱性阴离子交换膜; 聚环氧氯丙烷; 聚苯并咪唑; 耐碱性

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0090-04

Properties of Anion Exchange Membranes Based on Polybenzimidazole / Modified Polyepichlorohydrin

Wang Linlin, Chu Fuqiang, Qiao Gang, Yuan Ningyi, Ding Jianning

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract : Polybenzimidazole (FPBI) was prepared via polycondensation, and imidazolium functionalized polyepichlorohydrin (ImPECH) was obtained from the reaction of 1-methylimidazole and polyepichlorohydrin (PECH). The FPBI/ImPECH composite membranes were prepared by solution casting, and followed by anion exchange with OH⁻ anions. The mechanical property, thermal stability, ionic conductivity, ion exchange capacity (IEC), water uptake and swelling degree of composite membranes were thoroughly studied. The results show that the water uptake, swelling degree and ionic conductivity of FPBI/ImPECH composite membranes increase with increasing the content of ImPECH. The PBI/ImPECH composite membranes show good mechanical property, thermal stability, excellent alkaline stability, and its conductivity up to 55.74 mS/cm at 80℃. These properties make this type of composite membranes suitable for alkaline anion exchange membrane fuel cells.

Keywords : fuel cell ; anion-exchange membrane ; polyepichlorohydrin ; polybenzimidazole ; alkaline stability

燃料电池是一种电化学设备,它可以不经过燃烧直接将燃料中的化学能转化为电能。在过去 30 年里,基于 Nafion 膜的质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 已有很大的发展。然而,由于 PEMFCs 需要使用贵金属铂作催化剂,铂金属的高成本和有限储量限制了 PEMFCs 的进一步发展和应用。由于其可以使用非贵金属 (如 Ag, Ni 等) 作催化剂等优势,碱性阴离子交换膜燃料电池 (AAEMFC) 越来越得到人们的重视^[1-4]。

碱性阴离子交换膜 (AEM) 是 AAEMFC 核心组件,起到阻隔燃料和传导离子的双重作用。研究最多的 AEM 是季胺类阴离子交换膜^[5],通常,这类碱性阴离子交换膜的制备需要经过氯甲基化和季胺化过程。然而,氯甲基化反应产率普遍较低^[6-7],并且氯甲基化试剂特别是氯甲基醚具有很大的毒性,另

外,在季胺化反应的过程中常用的三甲胺 (TMA) 具有很强的挥发性,容易造成环境污染。除此之外,这种季烷基胺型的阴离子膜,在碱性环境下由于 OH⁻ 直接进攻引起的亲核取代反应和霍夫曼消除反应使其发生降解,导致膜的离子电导率下降^[8]。这些问题都限制了季胺盐类碱性阴离子交换膜的广泛应用,因此制备新型耐碱性阴离子交换膜是发展 AAEMFC 的关键。聚环氧氯丙烷是一种线性聚合物,其侧链上含有氯甲基基团,便于功能化修饰,并且避免了氯甲基化反应。咪唑盐具有优异的热稳定性和较高的离子电导率,并且其大 π 键的共轭结构

* 国家自然科学基金项目 (21476031, 51303017), 江苏省自然科学基金 (BK20151187)

联系人: 王琳琳, 硕士, 主要从事新能源材料及器件的研究

收稿日期: 2016-12-04

使其降低 OH^- 的亲核进攻,提高其耐碱性^[9-10]。聚苯并咪唑(PBI)^[11-12]是一种良好的成膜材料,其具有良好的热稳定性和优异的力学性能,特别是在高温条件下仍然可以保持优异的力学强度,是制备阴离子交换膜良好的基体材料^[13-16]。

笔者先通过缩聚法^[17]制备了含氟的聚苯并咪唑(FPBI),然后制备了1-甲基咪唑修饰聚环氧氯丙烷(ImPECH)离子型聚合物。最后通过溶液浇铸法制备了FPBI-ImPECH复合膜。并且对FPBI-ImPECH的结构进行了表征,探讨了不同ImPECH含量对复合膜的电导率,离子交换容量,力学性能等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚环氧氯丙烷:分子量 700 000,北京百灵威科技有限公司;

1-甲基咪唑:分析纯,美国 Aldrich 公司;

二甲基亚砜(DMSO):分析纯,国药集团上海化学试剂公司;

3,3'-二氨基联苯二胺:纯度>99%,阿拉丁试剂有限公司;

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%,上海凌峰化学试剂公司;

无水乙醚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钾(KOH):分析纯,美国 Aldrich 公司。

1.2 主要设备及仪器

核磁共振(^1H NMR)仪:DMX 500 型, Bruker 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet Avatar 370 型,美国 Nicolet 公司;

热重(TG)分析仪: NETZSCH 209 F3 型,德国耐驰公司;

拉伸试验机: Instron 3365 型,美国英斯特朗集团;

电化学工作站: CHI604E 型,上海辰华仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) FPBI 的制备。

称取 29.00 g 多聚磷酸(PPA),加入到装有机械搅拌和冷凝管的 100 mL 三口圆底烧瓶中。通入氮

气,在 140℃下搅拌除去气泡,继续搅拌直至固体完全溶解脱氧,溶液呈无色透明状。后将反应体系冷却至室温。加入 2.14 g (0.01 mol) 3,3'-二氨基联苯二胺,90℃下搅拌 30 min,固体完全溶解。后继续加入 3.92 g (0.01 mol) 2,2'-双(4-羧基苯基)六氟丙烷到三口瓶中,搅拌至固体溶解,冷却到室温,继续通氮气约 50 min,然后将反应体系温度升高至 90℃,反应 3 h,在 100,120,140℃下分别反应 12,12,6 h。最后得到棕褐色的黏稠溶液。趁热将反应物倒入去离子水中,析出棕褐色丝状聚合物,反复加热煮泡反应生成的聚合物,直至聚合物表面 pH 值显示为中性。最后在 110℃真空干燥箱中干燥 72 h 得到 PBI 聚合物^[18]。

(2) FPBI-ImPECH 复合膜的制备。

取 1.00 g 聚环氧氯丙烷在 80℃条件下溶于 15 mL 二甲基亚砜形成均相溶液。后在 60℃条件下滴加过量的 1-甲基咪唑,机械搅拌反应 72 h,得到产物为粘稠的黄褐色液体,用无水乙醚连续清洗反应产物,直至除去未反应的原料,得到 1-甲基咪唑修饰的聚环氧氯丙烷。取 FPBI 溶于 DMSO,同时将得到的 1-甲基咪唑修饰的聚环氧氯丙烷也溶于 DMSO,将两者按一定的比例混合,超声震荡以混合均匀,后将得到的混合溶液倒置于平整的玻璃板上,用刮膜器刮平整后,放置于 60℃烘箱中干燥至溶剂完全挥发,得到平整的复合膜。按 FPBI-ImPECH 复合膜中 ImPECH 的质量百分比 10%,20%,30%,40%,50%,将复合膜分别标记为 1[#],2[#],3[#],4[#],5[#]。

1.4 性能测试

采用 ^1H NMR 仪表征 1-甲基咪唑修饰的聚环氧氯丙烷 ImPECH 的结构。

采用 FTIR 仪表征 ImPECH 的特征官能团,测定范围 400~4 000 cm^{-1} 。

通过 TG 分析仪测试 FPBI-ImPECH 复合膜的热稳定性,升温速率为 10℃/min。

通过拉伸试验机以 5 mm/min 的拉伸速度测试 FPBI-ImPECH 复合膜的力学性能。

通过返滴定法测定复合膜的离子交换容量(IEC)。将 FPBI-ImPECH 复合膜浸泡于去离子水中 24 h,以测定其吸水率、溶胀率。

将 FPBI-ImPECH 复合膜浸泡在 1 mol/L 的 KOH 溶液中,测定其电导率随着浸泡时间的变化而变化的趋势,从而得到其耐碱性;通过四电极交流

阻抗技术测定 FPBI-ImPECH 复合膜的电阻,再根据公式计算出离子电导率。

吸水率计算公式: $\text{吸水率} = (W_d - W_w) / W_d \times 100\%$, 其中 W_d , W_w 分别为碱性阴离子交换膜干膜和湿膜的质量。

溶胀度计算公式: $\text{溶胀度} = (X_{\text{wet}} - X_{\text{dry}}) / X_{\text{dry}} \times 100\%$, 其中, X_{wet} , X_{dry} 分别为碱性阴离子交换膜在湿膜和干膜状态下的尺寸。

2 结果与讨论

2.1 核磁氢谱与红外光谱图分析

图1为 ImPECH 的核磁氢谱图。从图1可以看出,在 $\delta=6.8 \sim 7.6 \times 10^{-6}$ 的峰说明了咪唑环的存在, $\delta=3.36 \times 10^{-6}$ 归结于氯甲基上的亚甲基基团。 $\delta=3.73 \times 10^{-6}$ 和 $\delta=3.82 \times 10^{-6}$ 为 ImPECH 主链上次甲基和亚甲基的信号。核磁谱图证明 PECH 聚合物中含有咪唑盐结构,成功制备得到了 ImPECH。

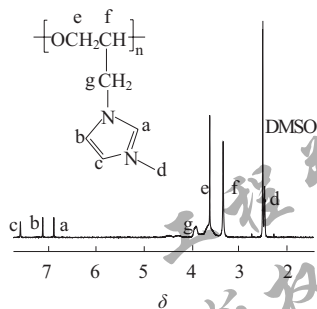


图1 ImPECH 的 ^1H NMR 谱图

图2为 FPBI-ImPECH 复合膜的 FTIR 谱图。从图2可以看出, $2925, 2846 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由聚环氧氯丙烷内甲基和亚甲基的 C—H 键的伸缩振动引起的, 3391 cm^{-1} 处的宽峰是由水中 O—H 键的伸缩振动引起的, 745 cm^{-1} 处的峰是由咪唑环的弯曲振动引起的, $1505, 1402 \text{ cm}^{-1}$ 是由咪唑环上 C=N 和 C—N 的吸收振动引起的。FTIR 谱图进一步证明咪唑盐被成功引入到聚合物当中。

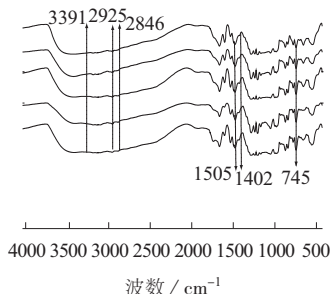


图2 FPBI-ImPECH 复合膜的 FTIR 谱图

2.2 吸水率、溶胀度、离子交换容量 (IEC) 测定

表1列出了不同 ImPECH 含量 FPBI-ImPECH

复合膜的离子交换容量、溶胀度和吸水率。从表1中可以看出,随着 ImPECH 含量的增加,复合膜的吸水率从 18.9% 增加到 37.4%。复合膜的 IEC 也从 0.28 提高到 1.23。同时 FPBI-ImPECH 复合膜的溶胀度从 5.6% 增加到 10.4%。这是因为随着 ImPECH 含量的增加,膜中的咪唑离子基团增多,复合膜中只有 ImPECH 提供了可以用于交换的离子,因此离子交换容量随之增大。而复合膜的吸水率和溶胀度也随着离子交换容量的增大而增大。

表1 FPBI-ImPECH 复合膜的离子交换容量、吸水率和溶胀度

试样	IEC	吸水率/%	溶胀度/%
FPBI	0.28 ± 0.04	18.9	5.6
1 [#]	0.47 ± 0.02	23.1	6.5
2 [#]	0.65 ± 0.02	27.6	8.2
3 [#]	0.83 ± 0.04	29.1	9.1
4 [#]	1.06 ± 0.02	33.8	9.7
5 [#]	1.23 ± 0.04	37.4	10.4

2.3 电导率

图3为所得的不同含量 FPBI-ImPECH 复合膜在不同温度下的电导率。从图3中可以看出,不同 ImPECH 含量的复合膜的电导率均随着温度的升高而增大,其离子电导率均在 80°C 时达到最大值。这是因为温度升高,聚合物膜的溶胀度增加,膜内的自由体积增大,同时,高温时 OH^- 阴离子在碱性阴离子交换膜内传递的速率增大,从而更有利于离子在膜内传递。另外,随着 ImPECH 添加量的增大,膜内的可电离基团数量也不断增多,FPBI-ImPECH 复合膜的吸水率变大,因此复合膜的电导率随着 ImPECH 含量的增加而提高。从图3中可以看出,在 80°C 时,不同比例复合膜的最大电导率分别为 37.01, 40.21, 45.74, 49.35, 55.74 mS/cm , 该复合膜的电导率满足燃料电池对聚合物电解质膜电导率的要求。

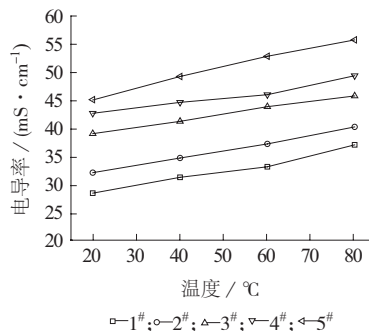


图3 FPBI-ImPECH 复合膜的离子电导率曲线

2.4 热稳定性 (TG) 表征

图4为纯 FPBI 膜与不同 ImPECH 含量的 FPBI-ImPECH 复合膜的 TG 曲线图。从图4可以

看出,复合膜的 TG 均分为三个阶段:第一阶段为 65 ~ 200℃,主要是由膜中所含水分子和残留溶剂的蒸发所引起的。第二阶段为 220 ~ 350℃,主要是膜中的聚环氧氯丙烷及咪唑基团的降解引起的。第三阶段为 500 ~ 600℃,为聚合物主链的热降解所引起的。比较图中曲线可以看出,不同 ImPECH 含量的复合膜,随着 ImPECH 含量的增大,阴离子交换膜在 220 ~ 350℃范围内的失重也逐渐增大,但整体失重曲线与 FPBI 趋势相同,这说明复合膜仍然保持了较高的热稳定性,满足燃料电池对碱性阴离子交换膜热稳定的要求。

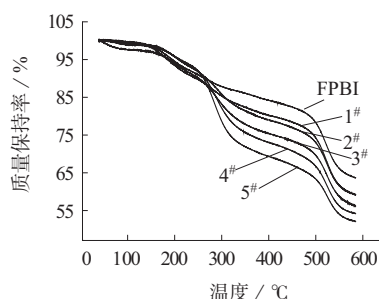


图4 FPBI 和 FPBI-ImPECH 复合膜在氮气保护下的 TG 曲线

2.5 力学性能

表 2 为所得的 FPBI-ImPECH 复合膜的力学性能。FPBI-ImPECH 的拉伸强度及其弹性模量随着 ImPECH 含量的增加而减小,断裂伸长率随着 ImPECH 含量的增加而增大。这是由于随着 ImPECH 含量的增加,膜的柔韧性增加,从而断裂伸长率变大,拉伸强度及其弹性模量变小。

表 2 FPBI 和 FPBI-ImPECH 复合膜的拉伸性能

试样	拉伸强度 /MPa	拉伸弹性模量 /%	断裂伸长率 /%
1 [#]	37.54	931.87	5.582
2 [#]	35.44	856.76	6.033
3 [#]	30.29	731.67	7.370
4 [#]	26.42	586.56	8.669
5 [#]	22.07	459.31	9.720

2.6 耐碱性表征

因为碱性阴离子交换膜需要在高温强碱的环境下工作,所以耐碱性是碱性阴离子交换膜的一项重要指标。分别测试了不同 ImPECH 含量的 FPBI-ImPECH 复合膜在 2 mol/L KOH 溶液中浸泡 15 d 的室温离子电导率变化,如图 5 所示。从图 5 可以看出,所有复合膜在碱液中浸泡 15 d 后仍然能保持原电导率的 85% 以上。并且泡碱之后复合膜并没有出现破碎情况,依然保持原来泡碱前形貌,这都表明 FPBI-ImPECH 复合膜有较为优良的耐碱性能。

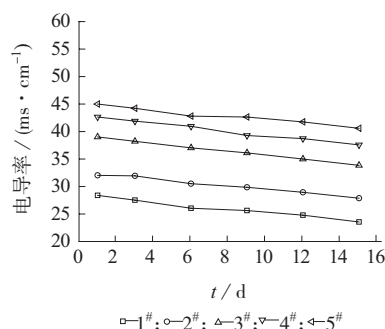


图5 FPBI-ImPECH 复合膜的电导率随浸泡时间的变化曲线

3 结论

研究了不同含量 ImPECH 的掺杂对 FPBI-ImPECH 复合膜性能的影响。研究结果表明,随着 ImPECH 含量的增加,复合膜的离子电导率、吸水率、溶胀度、IEC 均逐渐增加,同时其具有良好的热稳定性、力学性能、耐碱性和较高的电导率,在 80℃时复合膜的最高电导率为 55.74 mS/cm,该复合阴离子交换膜有望在燃料电池中得到应用。

参考文献

- [1] 夏朝阳,黄爱宾,汪洋,等. 碱性电解质膜直接甲醇燃料电池[J]. 电池,2004,34(3):227-228.
Xia Chaoyang, Huang Aibin, Wang Yang, et al. Alkaline electrolyte membrane direct methanol fuel cell[J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(3):227-228.
- [2] Varcoe J R, Slade R C T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low Temperature fuel cells[J]. Fuel Cells, 2005, 5:187-200.
- [3] Yu E H, Scott K. Direct methanol alkaline fuel cell with catalysed metal mesh anodes[J]. Electrochemistry Communications, 2004(6):361-365.
- [4] Varcoe J R, Slade R C T. Prospects for alkaline anion-exchange membrane in Low temperature fuel cell [J]. Fuel Cell, 2004, 4(4):1-14.
- [5] 张宏伟,刘潇芬,麻小挺,等. 碱性甲醇燃料电池用季铵化 PPEK 膜的研究[J]. 功能材料,2007,38:412-414.
Zhang Hongwei, Liu Xiaofen, Ma Xiaoting, et al. Quaternized poly(phthalazinone ether ketone) membranes for alkaline fuel cells[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38:412-414.
- [6] Xiong Ying, Liu Qinglin, Zeng Qinghua. Quaternized cardo polyetherketone anion exchange membrane for direct methanol alkaline fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2009, 193(2):541-546.
- [7] Yang Chunchen, Chiu Shwu Jer, Chien Wen Chen, et al. Quaternized poly(vinyl alcohol) / alumina composite polymer membranes for alkaline direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(8):2212-2219.

(下转第 107 页)

- 2012(12):51-54.
- [8] Agunsoye J O, Aigbodion V S. Bagasse filled recycled polyethylene bio-composites: Morphological and mechanical properties study[J]. Results in Physics, 2013(3):187-194.
- [9] 李学锋, 闫晗, 彭少贤, 等. PPR/甘蔗渣复合材料的力学性能[J]. 合成树脂及塑料, 2007(2):58-60.
- Li Xuefeng, Yan Han, Peng Shaoxian, et al. Mechanical properties of PPR/bagasse composites[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2007(2):58-60.
- [10] 张丽, 冯绍华, 王超, 等. 甘蔗渣聚丙烯复合材料的研究[J]. 塑料, 2007(4):18-21, 58.
- Zhang Li, Feng Shaohua, Wang Chao, et al. Bagasse / polypropylene composites[J]. Plastic, 2007(4):18-21, 58.
- [11] 江道海, 黄祖强, 胡华宇, 等. 机械活化甘蔗渣制备缓冲包装材料的研究[J]. 包装工程, 2011(3):1-4, 38.
- Jiang Haidao, Huang Zuqiang, Hu Huayu, et al. Research on cushion packing material prepared by mechanically activated bagasse[J]. Packing Engineering, 2011(3):1-4, 38.
- [12] 宗闪闪, 杨旭红. 甘蔗皮纤维的提取工艺初探[J]. 南通大学学报: 自然科学版, 2010(2):54-58.
- Zong Shanshan, Yang Xuhong. A preliminary research on the extraction process of sugarcane rind fiber[J]. Journal of Nantong University: Natural Science Edition, 2010(2):54-58.
- [13] 盛雨峰, 温变英, 胡笑千. 硅烷偶联剂对聚乳酸/甘蔗渣复合材料力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2012(1):87-92.
- Sheng Yufeng, Wen Bianying, Hu Xiaoqian. Effect of silane coupling agent on mechanical properties of PLA / bagasse composite[J]. China Plastics, 2012(1):87-92.
- [14] 张志成, 郑元锁. 短纤维复合材料应力传递理论研究进展[J]. 橡胶工业, 2003(2):116-122.
- Zhang Zhicheng, Zheng Yuansuo. Research progress on stress transfer theory of short fiber composite[J]. China Rubber Industry, 2003(2):116-122.
- [15] 王兴业, 唐羽章. 复合材料力学性能[M]. 北京: 国防科技大学出版社, 1988.
- Wang Xingye, Tang Yuzhang. Mechanical properties of composite[M]. Beijing: National University of Defence Technology Press, 1988.
- [16] Rosen B W. Mechanics of composite strengthening in fiber composite materials[M]. Metals Park, Ohio: ASM Publication, 1965:37-86.
- [17] 徐定宇. 聚合物加工与形态学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- Xu Dingyu. Polymer processing and morphology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1992.
-
- (上接第 93 页)
- [8] Couture G, Alaaeddine A, Boschet F, et al. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(11):1 521-1 557.
- [9] Ngo H L, LeCompte K, Hargens L, et al. Thermal properties of imidazolium ionic liquids[J]. Thermochimica Acta, 2000, 357-358(1):97-102.
- [10] Awad W H, Gilman J W, Nyden M, et al. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites[J]. Thermochimica Acta, 2004, 409(1):3-11.
- [11] Chu Fuqiang, Lin Bencai, Si Zhihong, et al. Polybenzimidazole / zwitterion-coated silica nanoparticle hybrid proton conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:18 411-18 417.
- [12] 赵晶, 盛丽, 徐宏杰, 等. 新型磺化聚苯并咪唑的合成及性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(3):645-648.
- Zhao Jing, Sheng Li, Xu Hongjie, et al. Synthesis and characterization of novel sulfonated polybenzimidazoles[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(3):645-648.
- [13] Chu Fuqiang, Lin Bencai, Feng Tianying, et al. Zwitterion-coated grapheme-oxide-doped composite membranes for proton exchange membrane applications[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 496(15):31-38.
- [14] Chu Fuqiang, Lin Bencai, Yan Feng, et al. Macromolecular protic ionic liquid-based proton-conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(5):1 807-1 813.
- [15] Lin Ben Cai, Qiu Lihua, Yan Feng, et al. Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(24):6 718-6 725.
- [16] Lin Bencai, Dong Huilong, Si Zhihong, et al. Alkaline Stable C2-Substituted imidazolium-based anion-exchange membranes[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(9):1 858-1 867.
- [17] 浦鸿汀, 叶盛. 聚苯并咪唑的合成、性能及在燃料电池膜材料中的应用[J]. 高分子通报, 2006(2):8-10.
- Pu Hongting, Ye Sheng. Progress in synthesis, properties, and application in fuel cells of polybenzimidazole[J]. Polymer Bulletin, 2006(2):8-10.
- [18] Chuang S W, Hsu S L C. Synthesis and properties of a new fluorine-containing polybenzimidazole for high-temperature fuel-cell applications[J]. Journal of Polymer Science, 2006, 44(15):4 508-4 513.