

燃料电池用新型磺化聚苯并咪唑交联膜的制备与性能

童晶晶, 房建华, 郭晓霞, 应黎彬

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 将四胺单体 4,4'- (3,4-二氨基苯氧基) 联苯 (BDAPB), 与一种二酸单体 4,4'-二苯醚二甲酸 (DCDPE) 及另一种四胺单体 3,3'-二氨基联苯胺 (DAB) 在伊顿试剂 (Eaton's reagent, 甲磺酸与五氧化二磷的质量比为 10:1) 中进行无规共聚, 合成了一系列聚苯并咪唑共聚物 PBI-x (x 指 BDAPB 在四胺单体中的摩尔分数)。然后进一步通过后磺化和共价交联剂双酚 A 型环氧处理制得了一系列磺化聚苯并咪唑交联膜 S-PBI-x-Cy (这里 y 指环氧基与咪唑基的物质的量之比)。研究了质子交换膜的热稳定性、力学性能、吸水率、溶胀率、质子电导率、抗自由基氧化稳定性能及电池性能。结果表明所制得的交联膜都显示出良好的力学性能, 膜的质子电导率随着 BDAPB 摩尔分数的增加而显著增大; 当 BDAPB 的摩尔分数达到 30 % 时, 其质子电导率高于 Nafion 212 的质子电导率。交联处理降低了膜的溶胀率, 且交联密度越高, 溶胀率降低越显著。由 S-PBI-30-C15 组装成的单电池 (H_2 - O_2 体系) 显示出优异的发电性能, 其在 90 °C 和 70% 相对湿度下的最大输出功率密度达到 1.11 W/cm², 高于相同条件下由 Nafion 212 组装成的单电池的最大输出功率密度 (0.95 W/cm²)。

关键词: 燃料电池; 磺化聚苯并咪唑; 交联膜

中图分类号: O631

文献标志码: A

Preparation and Properties of Novel Cross-Linked Sulfonated Polybenzimidazole Membranes for Fuel Cell Applications

TONG Jing-jing, FANG Jian-hua, GUO Xiao-xia, YING Li-bin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A tetraamine monomer, 4,4'-bis(3,4-diaminophenoxy)biphenyl (BDAPB) was randomly copolymerized with a dicarboxylic monomer, 4,4'-dicarboxydiphenyl ether (DCDPE), and another tetraamine monomer, 3,3'-diaminobenzidine (DAB) in Eaton's reagent (the mass ratio of methanesulfonic acid to phosphorus pentoxide was 10:1) yielding a series of polybenzimidazole copolymers (PBI-x, x refers to the molar fraction of BDAPB in

收稿日期: 2018-11-13

基金项目: 科技部 973 项目 (2014CB643600)

作者简介: 童晶晶 (1994-), 女, 浙江杭州人, 硕士生, 研究方向为燃料电池用质子交换膜材料。E-mail: 18818206076@163.com

通信联系人: 房建华, E-mail: jhfang@sjtu.edu.cn

the tetraamine monomers). The resulting PBI-x were further post-sulfonated and subsequently covalently cross-linked (cross-linker: bisphenol A epoxy resin) to give a series of covalently cross-linked sulfonated polybenzimidazole copolymer membranes (S-PBI-x-Cy, here, y refers to the molar ratio of epoxy groups to benzimidazole groups). The thermal stability, mechanical properties, water uptake, swelling ratio, proton conductivity, radical oxidative stability and single cell performance of the exchange proton membranes were investigated. The prepared cross-linked membranes exhibited good mechanical properties. With an increase in molar fraction of BDAPB moiety, the proton conductivities of the membranes increased remarkably. As the molar fraction of BDAPB reached 30%, its proton conductivity was higher than that of Nafion 212. The covalent cross-linking treatment led to reduction in membrane swelling ratio, and the higher cross-linking density, the more significant reduction in swelling ratio. The single cell assembled with the S-PBI-30-C15 membrane exhibited excellent performance ($\text{H}_2\text{-O}_2$), and its maximum output power density reached 1.11 W/cm^2 at 90°C and 70% relative humidity, which is higher than that of Nafion 212 (0.95 W/cm^2) under the same conditions.

Key words: fuel cell ; sulfonated polybenzimidazole; cross-linked membrane

能源短缺以及由化石能源燃烧所产生的环境污染问题已经成为制约人类社会进一步发展的重要因素。质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于其具有低污染、高效率的特点,成为近年来新能源技术的热点之一,在航天、潜艇、电动车、电站等领域具有广泛的应用前景^[1-5]。美国杜邦公司的全氟磺化聚合物膜 Nafion[®]是一种典型的质子交换膜,在燃料电池领域已经获得了广泛研究^[6-7]。然而, Nafion[®]膜仍存在价格昂贵、燃料(氢气、甲醇等)透过率高、高温保水性能较差、电池工作温度低等许多缺陷^[8],因此研发低成本、高性能质子交换膜一直是该领域的一个重要研究课题。

聚苯并咪唑(PBI)是一类芳杂环高分子,具有优异的耐热性能,出色的力学性能和阻燃性能,在强酸、强碱和强氧化剂介质中都具有很高的化学稳定性。PBI通过磷酸掺杂或引入磺酸基后可以用作燃料电池质子交换膜^[9-15]。磷酸掺杂 PBI 膜的一个重要特征是在高掺杂水平($>300\%$)下,即使在完全无水状态下,其质子电导率仍很高,并且随着温度的升高(可以高达 200°C),其质子电导率逐渐增大,使得其非常适用于高温质子交换膜燃料电池;但这种膜存在磷酸渗漏的风险及高掺杂水平下力学性能差的缺陷,从而阻碍了其实际应用。磺化聚苯并咪唑通常可用于中、低温(室温~ 120°C)质子交换膜燃料电池,其合成方法通常有三种。第一种方法是将商业化 PBI 先与氢化锂反应,再与磺化试剂(如 4-(溴甲基)苯磺酸钠^[16]或卤代烷基磺酸)^[17]反应。第二种方法是采用磺化二酸与四胺单体直接聚合得到磺化聚苯并咪唑^[18-19]。第三种方法是以浓硫酸或发烟硫酸为磺化试剂直接对聚苯并咪唑进行磺化^[20-22],这种方法的优点是合成路线简单,但商业化聚苯并咪唑和 ABPBI(一种由 3,4-二氨基苯甲酸自缩聚而成的聚苯并咪唑)用此方法磺化必须在

高温 (450~475 °C) 下才能进行, 且产物的磺化度很低^[20-21]。另一方面, 由于磺化聚苯并咪唑结构中酸性的磺酸基与碱性的咪唑基反应, 形成离子交联, 因此, 当磺化度较低时, 磺化聚苯并咪唑的质子电导率很低, 不能满足燃料电池的使用要求。为了提高磺化度并使磺化反应在较温和的条件下进行, 通常可以在聚苯并咪唑的结构中引入醚键等活性基团。例如, 由 4,4'-二苯醚二甲酸 (DCDPE) 与 3,3'-二氨基联苯胺 (DAB) 缩聚而成的聚苯并咪唑在浓硫酸或发烟硫酸介质中于 80 °C 下即可顺利磺化, 且产物的磺化度较高^[22]。为了进一步提高磺化度, 本文合成了一种四胺单体 4,4'-二(3,4-二氨基苯氧基)联苯 (BDAPB), 并将之与 DCDPE 及另一种四胺单体 DAB 进行无规共聚, 通过控制两种四胺单体的物质的量之比, 制得了一系列聚苯并咪唑共聚物。然后, 以发烟硫酸为磺化试剂在 100 °C 下对所制备的聚苯并咪唑共聚物进行后磺化, 合成了一系列新型的高度磺化聚苯并咪唑 (S-PBI), 同时, 为了抑制 S-PBI 膜过度溶胀, 采用双酚 A 二缩水甘油醚 (BADGE) 作为交联剂制备了一系列磺化聚苯并咪唑交联膜。最后对 S-PBI 膜的力学性能、吸水率、溶胀率、质子电导率和燃料电池发电性能等进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

5-氯-2-硝基苯胺: 分析纯, Adamas 公司; 4,4'-二羟基联苯: 分析纯, TCI 公司; DCDPE: 分析纯, 常州阳光药业股份有限公司; DAB: 分析纯, Acros 公司; 钯/碳 (Pd/C): 分析纯, 10%载量, Adamas 公司; 双酚 A 二缩水甘油醚 (BADGE): 分析纯, Admas 公司; 五氧化二磷、碳酸氢钠、亚硫酸氢钠、二甲基亚砷 (DMSO)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、1,4-二氧六环、水合肼、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、发烟硫酸($w_{s_{O_3}} = 20\%$)、冰醋酸、无水乙醇、浓硫酸: 分析纯, 国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 4,4'-二(3-氨基-4-硝基苯氧基)联苯 (BANPB) 的合成

BANPB 按照文献^[23]中所报道的方法制备, 具体过程如下: 首先, 在氮气的保护下向 500 mL 干燥的三颈瓶中依次加入 54.34 g (0.315 mol) 5-氯-2-硝基苯胺、27.90 g (0.15 mol) 4,4'-二羟基联苯以及 200 mL DMAc, 磁力搅拌, 待固体完全溶解后加入 45.54 g (0.33 mol) 无水 K_2CO_3 ; 接着, 在室温下搅拌 30 min 后, 升温至 120 °C 反应 8 h; 然后升温至 140 °C 反应 20 h 后, 将体系冷却至室温, 并将反应溶液倒入 1 L 甲醇-水溶液中 (体积比 1:4), 得到大量黄色固体; 最后, 反复用甲醇和去离子水交替洗涤固体产物, 抽滤, 收集固体产物, 并置于真空烘箱中于 60 °C 下干燥 10 h。将所得到的粗产物用 DMAc 进行重结晶, 得到晶状黄色固体, 产率为 71%。

1.3 4,4'-二(3,4-二氨基苯氧基)联苯 (BDAPB) 的合成

BDAPB 按照文献^[23]所报道的方法制备, 具体过程如下: 首先, 在氮气的保护下向 500 mL 干燥的三颈

瓶中,依次加入 18.32 g (40 mmol) BANPB、50 mL 乙醇、150 mL 1,4-二氧六环和 1.0 g 钯/碳;接着,室温下搅拌 30 min 后,升温至 90~95 °C,缓慢滴加 50 mL 水合肼和 50 mL 乙醇的混合溶液,在 5 h 内滴加完毕,并在该温度下继续反应 36 h;然后,冷却至室温,反应体系中开始出现白色沉淀,向反应体系中加入约 100 mL DMF,直至白色沉淀溶解,抽滤,将所得到的滤液倒入 2 L 去离子水中(去离子水中加入少量醋酸和 NaHSO_3 ,防止产物发生氧化),得到大量白色沉淀;最后用去离子水反复洗涤白色产物,抽滤,收集固体产物,并置于真空烘箱中于 60 °C 下干燥 10 h,产率为 82%。

1.4 聚苯并咪唑共聚物(PBI-x)的合成

在氮气保护下,向干燥的 250 mL 三颈瓶中依次加入 0.597 g (1.5 mmol) BDAPB、2.889 g (13.5 mmol) DAB 以及 90 mL 伊顿试剂(甲磺酸与五氧化二磷的质量比为 10:1)。在室温下搅拌 30 min 后,升温至约 80 °C 使固体完全溶解。冷却至室温后,加入 3.87 g (15 mmol) DCDPE,室温搅拌 30 min 后升温至约 80 °C 直至固体完全溶解。将反应体系升温至 140 °C 并在此温度下继续反应 20 min。停止加热,待反应体系冷却至约 80 °C 后倒入大量冰水混合物中,得到大量白色丝状产物。该丝状产物先用去离子水反复洗涤,再放在 $w=2\%$ 的碳酸氢钠水溶液中搅拌过夜,最后再用去离子水洗至中性。抽滤,收集固体产物,并置于真空烘箱中于 120 °C 下干燥 10 h。该聚苯并咪唑共聚物命名为 PBI-10,(这里数字‘10’指 BDAPB 所占四胺单体的摩尔分数为 10%)。

采用上述同样的方法合成了 PBI-20、PBI-30 和 PBI-40。

1.5 磺化聚苯并咪唑共聚物(S-PBI-x)的合成

在氮气保护下向干燥的 100 mL 三颈瓶中依次加入 4.0 g PBI-10 和 40 mL 发烟硫酸。在室温下搅拌 30 min 后,将反应体系升温至约 60 °C。待聚合物完全溶解后,将反应体系升至 100 °C,并在此温度下继续反应 12 h。反应结束后,将体系降温至约 60 °C,倒入大量冰水混合物中,得到丝状产物。该丝状产物先用去离子水反复洗涤,再在 $w=2\%$ 的碳酸氢钠水溶液中搅拌过夜,最后再用去离子水洗至中性。抽滤,收集固体产物,并置于真空烘箱中于 120 °C 下干燥 10 h。该磺化产物命名为 S-PBI-10,(这里数字‘10’指 BDAPB 所占四胺单体的摩尔分数为 10%)。

采用同样的方法合成了 S-PBI-20、S-PBI-30 和 S-PBI-40。

1.6 PBI-40 和 S-PBI-x 质子交换膜的制备

向 20 mL 充分干燥的锥形瓶中加入 0.5 g PBI-40 以及 10 mL DMSO,搅拌溶解后,将溶液过滤,并在负压条件下脱泡,然后浇铸在洁净的玻璃板上,置于鼓风烘箱中于 80 °C 下干燥 5 h。将膜从玻璃板上揭下,然后置于甲醇中室温下浸泡 24 h,以除去膜中任何可能的残余溶剂。将膜取出烘干,随后置于 1 mol/L H_2SO_4 溶液中于 80 °C 下浸泡于 24 h,进行质子交换。最后,将膜取出,用去离子水洗至中性,置于真空烘箱中于 120 °C 下干燥 10 h,得到 PBI-40 质子交换膜。

采用上述同样的方法制备了 S-PBI-10、S-PBI-20、S-PBI-30 和 S-PBI-40 质子交换膜。

1.7 交联膜 (S-PBI-x-Cy) 的制备与质子交换

向 100 mL 干燥的三颈瓶中加入 0.6 g S-PBI-10 以及 10 mL DMSO, 在氮气保护下升温至 120 °C, 磁力搅拌至完全溶解。将反应体系降至室温, 加入交联剂 BADGE, 控制所加交联剂环氧基的物质的量为聚合物结构中咪唑基的物质的量 (S-PBI-x 的数均分子量以所有磺化位点全部顺利磺化计算) 的 15%。充分搅拌均匀后, 将溶液过滤, 并在负压条件下脱泡, 然后浇铸在洁净的玻璃板上, 置于鼓风烘箱中于 80 °C 下干燥 5 h。

将膜从玻璃板上揭下, 置于 150 °C 真空烘箱中进行交联处理 10 h。将膜取出, 然后置于甲醇中室温下浸泡 24 h, 以除去膜中任何可能的残余溶剂。将膜取出烘干, 随后置于 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中于 80 °C 下浸泡 24 h, 进行质子交换。最后, 将膜取出, 用去离子水洗至中性, 置于真空烘箱中于 120 °C 下干燥 10 h。该磺化聚苯并咪唑交联膜命名为 S-PBI-10-C15, 其中 ‘15’ 指所加交联剂环氧基与咪唑基的物质的量之比。

S-PBI-10-C5、S-PBI-10-C10、S-PBI-20-C15、S-PBI-30-C15 和 S-PBI-40-C15 也按照相似的方法制得。

1.8 测试与表征

傅里叶变换红外光谱仪 (美国珀金埃尔默公司 Spectrum 100 型): 薄膜样品采用反射红外 (ATR) 测试; 电子万能材料试验机 (美国英斯特朗公司 Instron 4465 型): 测定所用样条宽度为 5 mm, 有效拉伸长度为 4 cm, 拉伸速度 2 mm/min, 测试温度为 30 °C, 湿度为 70%; 热重分析 (TG): 采用美国 TA 仪器公司 Perkin-Elmer TGA 2050 型热重分析仪在 N₂ 氛围中测定, 温度范围为 40~700 °C, 升温速率为 10 °C/min。

抗自由基氧化稳定性测试: 将一小片聚合物膜泡在 80 °C 的 Fenton 试剂 (3 µg/mL FeSO₄ 和 3% H₂O₂ 的水溶液) 中, 记录膜开始溶解破碎的时间 (τ₁) 和完全溶解的时间 (τ₂)。

由于磺酸基与碱性的咪唑基相互作用形成离子交联 (一个咪唑基结合一个磺酸基), 这部分质子处于束缚状态, 在水中不能自由解离。因此离子交换容量 (IEC) 采用两种方法测定, 方法一是测定样品的名义 IEC, 包括两部分贡献: 1) 与咪唑基结合的质子, 2) 未与咪唑基结合的质子。方法二是测定样品的有效 IEC, 即仅涉及未与咪唑基结合的那部分质子。具体操作过程如下:

方法一: 准确称量干燥的样品膜 0.2~0.3 g, 剪碎后放入 50 mL 已知浓度的氢氧化钠溶液 (约 0.02 mol/L) 中, 室温下搅拌 10 h。每次取 10 mL 溶液, 用标定好的盐酸溶液进行滴定 (采用自动电位滴定仪进行滴定), 平行测试 3 次, 取平均值。根据以下公式计算名义 IEC (mmol/g):

$$IEC = 5(10 \cdot C_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}) / m \quad (1)$$

其中 C_{NaOH} 为 NaOH 溶液的浓度, C_{HCl} 为 HCl 溶液的浓度, V_{HCl} 为 3 次滴定消耗的 HCl 溶液的平均体积, m 为干燥的聚合物膜的质量。

方法二: 准确称量干燥的样品膜 0.2~0.3 g, 剪碎后放入 50 mL 饱和氯化钠溶液中, 室温下搅拌三天。

将膜取出,并用少量去离子水洗涤三次,收集所有洗涤液,并与前述饱和氯化钠溶液合并,用已知浓度的氢氧化钠溶液对该混合液进行滴定。根据以下公式计算有效 IEC (mmol/g):

$$\text{IEC} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / m \quad (2)$$

膜电极 (MEA) 的制备:

将聚苯并咪唑交联膜和 Nafion 212 分别裁成 5 cm×5 cm 的正方形方块,电极 (Johnson Matthey, Pt 催化剂载量为 0.5 mg/cm²) 裁成 2.25 cm×2.25 cm 大小的方块。将聚苯并咪唑交联膜和 Nafion 212 膜分别夹在两片电极中间,在热压机上进行热压。对于聚苯并咪唑交联膜,热压条件为 150 °C, 6 MPa, 5 min; 对于 Nafion 212, 热压条件为 120 °C, 3 MPa, 3 min。

将上述 MEA 分别装在单电池制具上,用美国 Scribner 公司的 850e 燃料电池测试平台对单电池性能进行评价。阳极氢气流速为 100 cc/min, 化学计量比为 1.2; 阴极氧气流速为 200 cc/min, 化学计量比为 1.5。背压为 100 kPa。单电池温度控制在 70、90 °C, 阳极和阴极的相对湿度均为 70%。

2 结果与讨论

2.1 磺化聚苯并咪唑共聚物的合成与表征

聚苯并咪唑的合成通常由二元羧酸与芳香四胺在多聚磷酸或伊顿试剂中进行。后者所需反应温度 (120~140 °C) 比前者 (190~210 °C) 低。本文选用伊顿试剂为聚合反应介质,将二酸单体 DCDPE 与两种四胺单体 BDAPB 和 DAB 在 140 °C 下进行共缩聚 (图 1), 通过控制两种四胺单体的物质的量之比,成功地合成了一系列新型聚苯并咪唑共聚物 PBI-x。该聚合反应速率很快,反应 20 min 后聚合反应体系即形成高度黏稠的溶液。

以发烟硫酸为磺化试剂对所合成的聚苯并咪唑共聚物于 100 °C 下进行后磺化处理,制得了一系列新型磺化聚苯并咪唑 (S-PBI-x)。在发烟硫酸介质中,碱性的咪唑基与硫酸的质子结合 (质子化),形成具有强吸电子性质的咪唑鎓阳离子,从而使与之相连的苯环高度钝化。此外,由于 DAB 单元高度刚性,反应位点 (2、2') 空间位阻效应很强,因此, DAB 单元上的 2 个苯环很难发生磺化反应。相反,在 DCDPE 和 BDAPB 结构单元中,由于醚键具有一定的推电子性质,且醚键高度柔顺,醚键邻位的位阻效应较小,因此, DCDPE 和 BDAPB 结构单元中的苯环被活化,可以发生磺化反应。其中, BDAPB 结构单元中的联苯基最活泼,其醚键邻位优先发生磺化反应。DCDPE 结构单元中的 2 个苯环次之,但也可以顺利地发生磺化。BDAPB 结构单元中与咪唑基相连的 2 个苯环的活性最低,只有在较高温度 (如 100 °C) 下才能发生。根据以上分析可以推断, BDAPB 结构单元最多有 4 个磺化位点, DCDPE 最多有 2 个磺化位点 (图 1)。

图 2 是 PBI-40 及 S-PBI-10、S-PBI-20、S-PBI-30 和 S-PBI-40 的红外吸收光谱图。所有这些聚合物在 1 630 cm⁻¹ 处都出现了一个较强的吸收峰,该吸收峰归属为咪唑环上 C=N 的伸缩振动峰,表明了咪唑环的成功形成;而所有经过磺化后的聚合物都在 1 080 cm⁻¹ 及 1 020 cm⁻¹ 处出现了磺酸基团的不对称及对称伸缩振动峰,

证明了磺酸基团的成功引入。此外,所有磺化聚苯并咪唑共聚物在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处都有一个极宽且较强的吸收峰,归属于磺酸基和水分子(样品吸潮)的 O—H 伸缩振动及咪唑基的 N—H 伸缩振动。PBI-40 在 $3\,200\text{ cm}^{-1}$ 处有一个很宽但强度较弱的吸收峰,归属为咪唑基的 N—H 伸缩振动。

所合成的聚苯并咪唑共聚物 PBI-x 在室温下即可溶解于 DMSO、DMAc 和 NMP 等有机溶剂,显示出良好的溶解性。S-PBI-x 的溶解性与其结构中磺酸基上的阳离子有关, S-PBI-x 的钠盐不溶于 DMAc 和 NMP, 但可溶于热 DMSO。质子状态的 S-PBI-x 在 DMAc、NMP 和 DMSO 中均不溶解。

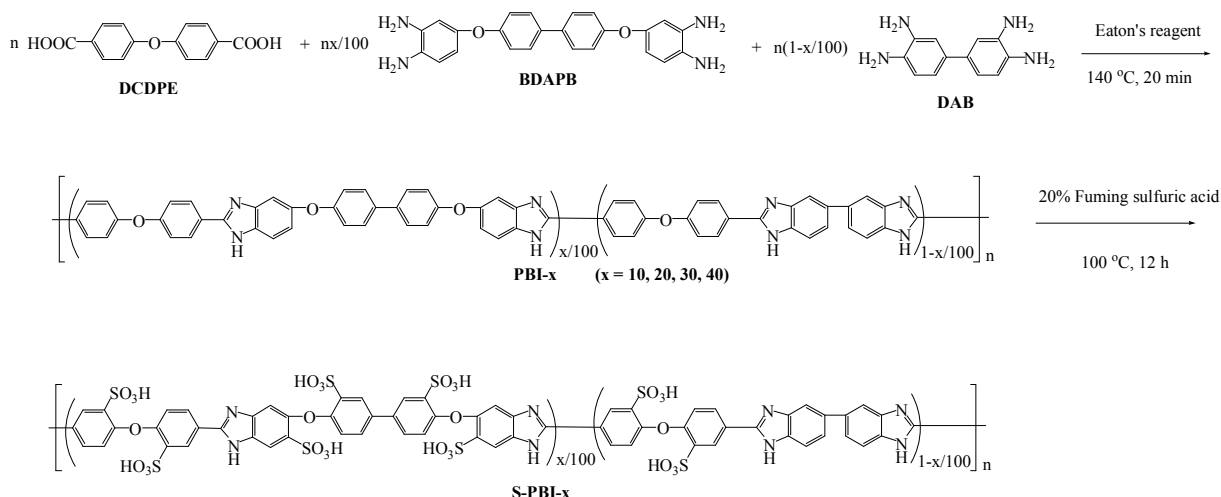


图 1 S-PBI-x 的合成路线示意图

Fig. 1. Synthetic route of S-PBI-x

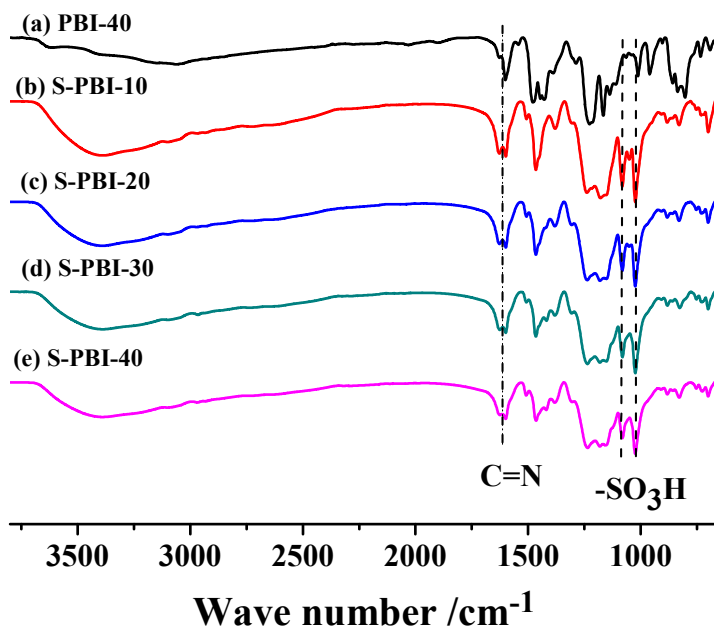


图 2 PBI-40 及 S-PBI-x 的红外吸收光谱图

Fig. 2. FT-IR spectra of PBI-40 and S-PBI-x

2.2 PBI-40 膜与 S-PBI-x 膜的热稳定性

图 3 是 PBI-40 膜及 S-PBI-10 膜、S-PBI-20 膜、S-PBI-30 膜和 S-PBI-40 膜的热重分析曲线。PBI-40 有 2 个热失重平台，40~150 °C 的失重源于样品中水分的挥发，而 500 °C 以上的失重则源于聚合物骨架的分解，达到 700 °C 时，PBI-40 仍有约 75% 的灰分残留，体现了聚苯并咪唑共聚物优异的热稳定性能。经过磺化后的共聚物 S-PBI-x 均出现了 3 个失重平台。第 1 个失重平台出现在 40~150 °C，由样品中水分的挥发导致。第 2 个失重平台出现在 300~450 °C，由磺酸基团的分解导致；第 3 个失重平台出现在 450 °C 以上，由聚合物主链的分解导致。达到 700 °C 时，S-PBI-x 的灰分残留在 40% 左右，比 PBI-40 的残碳率低，这是由聚合物中磺酸基团的热分解造成的。

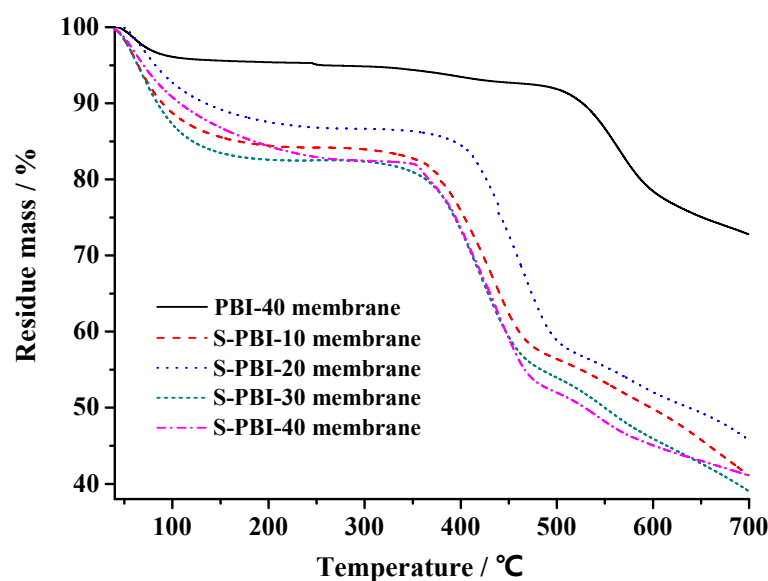


图 3 PBI-40 膜和 S-PBI-x 膜的热失重曲线

Fig.3 TG curves of PBI-40 membrane and S-PBI-x membranes

2.3 磺化聚苯并咪唑交联膜的制备

尽管磺化聚苯并咪唑 S-PBI-x 结构中存在由磺酸基与碱性的咪唑基之间相互作用所形成的离子交联，这些聚合物由于其磺化度很高，在水中依然发生高度溶胀。为了降低 S-PBI-x 的溶胀率，如图 4 所示，本文采用双酚 A 环氧化合物为交联剂，在较高温度（150 °C）下交联剂中的环氧基与 S-PBI-x 中的咪唑基发生化学反应，形成共价交联^[22, 24]，制得了一系列磺化聚苯并咪唑共价交联膜 S-PBI-x-Cy。需要指出的是，如前所述，质子状态的 S-PBI-x 不溶于 DMSO 等有机溶剂，因此，不能直接用来制备共价交联膜，需采用钠盐状态的 S-PBI-x。

为了研究交联反应发生的程度，本文将 1 g 聚合物置于 10 mL 80 °C 的 DMSO 中 12 h，然后测定其质量损失，结果如表 1 所示。由表 1 可知，所有膜的质量损失都在 9% 以下，表明交联反应较为充分。

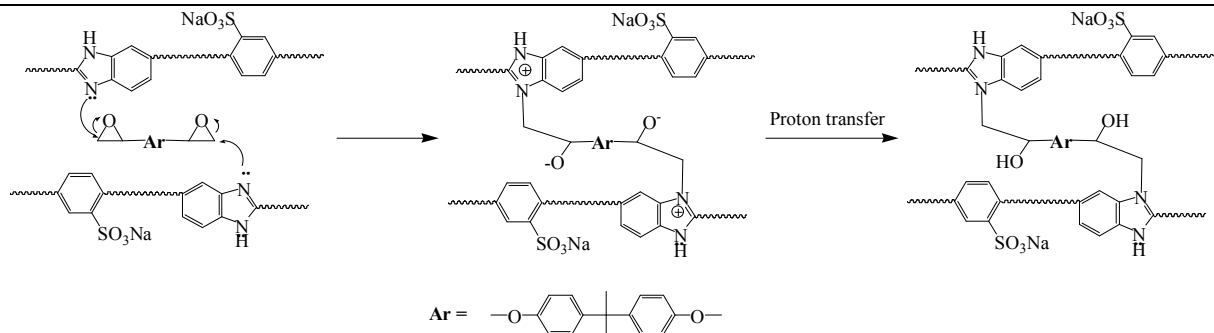


图 4 共价交联反应示意图

Fig.4 Schematic diagram of covalent cross-linking reaction

表 1 S-PBI-x-C15 交联膜在 DMSO 中 80 °C 下浸泡 12 h 后的质量损失

Table 1 Mass loss of S-PBI-x-C15 membranes after being soaked in DMSO at 80 °C for 12 h

Membranes	Mass loss / %
S-PBI-10-C15	5.8
S-PBI-20-C15	4.9
S-PBI-30-C15	7.7
S-PBI-40-C15	8.5

2.4 磺化聚苯并咪唑交联膜的力学性能

磺化聚苯并咪唑交联膜（质子状态）拉伸测试结果如表 2 所示。可以看出，这些交联膜都显示出良好的拉伸性能，其拉伸强度达到 72 ~ 80 MPa，断裂伸长率在 25 ~ 70%，可以满足质子交换膜的应用要求。

表 2 S-PBI-x-C15 膜的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of S-PBI-x-C15 membranes

Membranes	Tensile strength / MPa	Elongation at break / %
S-PBI-10-C15	79.1 ± 0.8	25.9 ± 0.4
S-PBI-20-C15	72.5 ± 2.5	50.8 ± 9.7
S-PBI-30-C15	80.0 ± 1.3	67.5 ± 3.7
S-PBI-40-C15	75.1 ± 3.7	49.7 ± 5.3

2.5 磺化聚苯并咪唑交联膜的 IEC、吸水率及溶胀率

表 3 给出了所制备的各种磺化聚苯并咪唑共价交联膜 S-PBI-x-Cy 的 IEC、溶胀率以及吸水率的数据。从表 3 可以看出，所有膜都具有很高的名义 IEC，其实测值高达 3.16 ~ 3.99 mmol/g 与理论值（3.37 ~ 4.17 mmol/g）较为接近。但这些膜的有效 IEC 仅为 0.56 ~ 1.85 mmol/g（理论值）或 0.35 ~ 1.60 mmol/g（实测值），

远远低于其名义 IEC。从表 3 还可以看出,无论是名义 IEC 还是有效 IEC 都随膜中 BDAPB 单元含量的增大而增大,这是由于 BDAPB 单元具有多个磺化位点。吸水率和溶胀率与 IEC 密切相关,IEC 越高,吸水率和溶胀率越高。对于同一种聚合物,交联密度对 IEC 和溶胀率的影响相对较大,交联密度越高,IEC 和溶胀率越低。对于所有膜,平面方向的溶胀率比厚度方向的溶胀率稍低,这可能与较为刚性的聚合物主链结构有关。

表 3 各种交联膜的 IEC 及 80 °C 下的吸水率和溶胀率 (平面方向: Δl ; 厚度方向 Δt)

Table 3 IEC, water uptake and swelling ratio (in-plane: Δl , through-plane: Δt) at 80 °C of various cross-linked membranes

Membranes	IEC / mmol • g ⁻¹		Water uptake / %	Swelling ratio / %	
	Theoretical ¹	Titration ²		Δl	Δt
S-PBI-10-C5	3.72 (0.63)	3.56 (0.46)	106.8	28.7	32.7
S-PBI-10-C10	3.54 (0.59)	3.40 (0.45)	101.6	25.6	27.2
S-PBI-10-C15	3.37 (0.56)	3.16 (0.35)	101.3	21.2	26.1
S-PBI-20-C15	3.67 (1.05)	3.48 (0.86)	116.9	22.2	32.7
S-PBI-30-C15	3.94 (1.48)	3.74 (1.28)	166.9	31.6	40.2
S-PBI-40-C15	4.17 (1.85)	3.99 (1.60)	197.0	44.3	54.1

¹ The data in parenthesis were calculated by deducting the protons bonded to imidazole rings (supposing that one proton is bonded to one imidazole ring).

² The data in parenthesis were obtained by method 2, while the rest were obtained by method 1.

2.6 磺化聚苯并咪唑交联膜的质子电导率

图 5 所示是各种磺化聚苯并咪唑交联膜的质子电导率 (去离子水中) 随温度变化的关系。可以看出,对于任何一种膜,其质子电导率都随着温度的升高而增大。此外,尽管 S-PBI-10-C15 和 S-PBI-20-C15 的有效 IEC 都很低 (< 1 mmol/g),但它们仍显示出较高的质子电导率 (约 0.1 S/cm, 80 °C),这说明与咪唑基结合的质子对电导率也有一定的贡献。膜的 IEC 越高 (BDAPB 投料比越高),质子传导位点越多,质子

电导率越高。当 BDAPB 的摩尔分数达到 30% 及以上时, 所制得的膜的质子电导率高于 Nafion 212 的质子电导率。

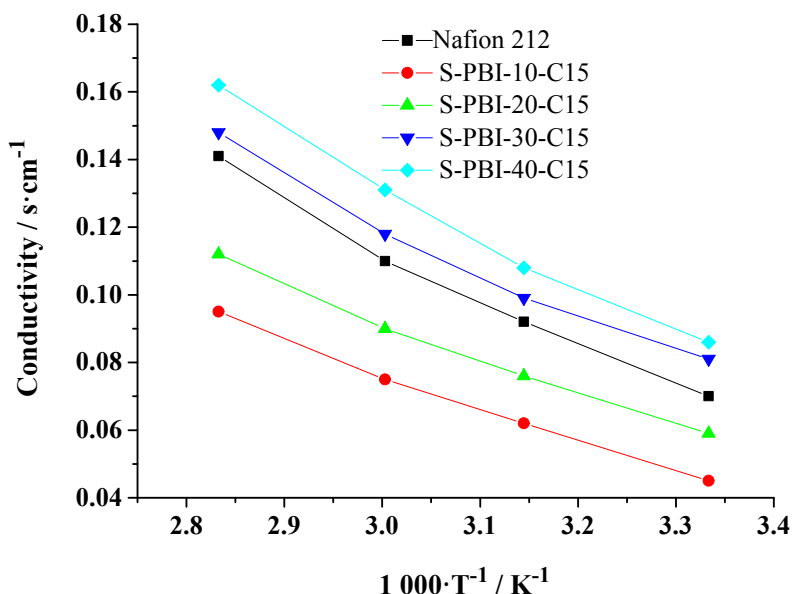


图 5 质子电导率随温度的依赖关系

Fig. 5. Temperature dependence of proton conductivity

2.7 磺化聚苯并咪唑交联膜的抗自由基氧化稳定性

质子交换膜的抗自由基氧化稳定性通常采用芬顿试验来评价。表 4 给出了所制备的各种磺化聚苯并咪唑交联膜的芬顿测试结果。这些膜开始溶解所需的时间 τ_1 为 24 ~ 63 min, 完全溶解所需的时间 τ_2 为 37 ~ 77 min。交联密度对抗自由基氧化稳定性有显著影响, 对于同一种聚合物 (S-PBI-10), 交联密度越高, τ_1 和 τ_2 越长, 表明共价交联非常有利于膜的抗自由基氧化稳定性的提高。对于交联密度相同的膜, τ_1 和 τ_2 均随膜中 BDAPB 单元含量的增大而减小。这表明 BDAPB 单元是聚合物主链上易受自由基进攻的部位。

表 4 磺化聚苯并咪唑交联膜的芬顿测试结果

Table 4 Fenton's test results of cross-linked sulfonated polybenzimidazole membranes

Membranes	IEC / mmol·g ⁻¹	Radical oxidative stability	
		τ_1 / min	τ_2 / min
S-PBI-10-C5	3.56	24	37
S-PBI-10-C10	3.40	44	65
S-PBI-10-C15	3.16	63	77
S-PBI-20-C15	3.48	48	60
S-PBI-30-C15	3.74	34	43
S-PBI-40-C15	3.99	32	42

2.8 磺化聚苯并咪唑交联膜 S-PBI-30-C15 的单电池性能

图 6 为分别由 Nafion 212 以及 S-PBI-30-C15 组装成的单电池的发电性能对比图。从图中可知, 当电池温度为 70 °C 时, 虽然 S-PBI-30-C15 的膜更薄 (21 μm), 但是该电池具有较高的内阻, 因此由 S-PBI-30-C15 膜组装成的单电池的最大输出功率密度低于由 Nafion 212 (膜厚: 53 μm) 组成的单电池; 但是当测试温度上升到 90 °C 时, S-PBI-30-C15 的电池性能显著上升 (最大输出功率密度为 1.11 W/cm^2), 而 Nafion 212 的电池性能却显著下降 (最大输出功率密度为 0.95 W/cm^2), 这主要是由于 S-PBI-30-C15 在较高温度下具有优异的保水性能, 而 Nafion 212 的保水性能很差。电池性能评价结果表明, S-PBI-30-C15 膜相对 Nafion 膜具有更为优异的耐热性和高温保水性能, 更适用于在较高温度下运行的质子交换膜燃料电池。

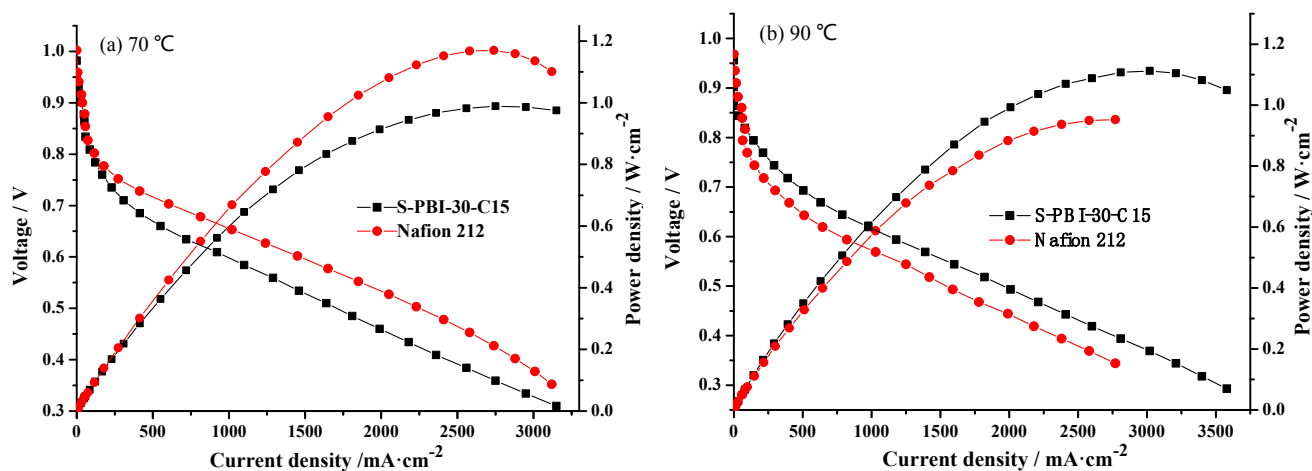


图 6 不同温度下由 S-PBI-30-C15 及 Nafion 212 组装的氢-氧单电池的极化曲线

Fig. 6. Polarization curves of the $\text{H}_2\text{-O}_2$ fuel cells assembled with S-PBI-30-C15 and Nafion 212 at different temperatures

3 结论

(1) BDAPB 作为四胺单体, 与 DAB 以及 DCDPE 共聚, 并用发烟硫酸进行后磺化, 成功合成了一系列具有不同 IEC 的磺化聚苯并咪唑共聚物 S-PBI-x。

(2) 采用 BADGE 作为交联剂, 成功制得了一系列磺化聚苯并咪唑共价交联膜, 交联处理有效地降低了膜的溶胀率。

(3) 在所制备的磺化聚苯并咪唑交联膜中, 由 S-PBI-30-C15 组装成的单电池表现出了较为优异的发电性能, 其在 90 °C, 70%相对湿度下最大输出功率达到 1.11 W/cm^2 , 高于 Nafion 212 在相同条件的最大输出功率 (0.95 W/cm^2), 在中高温质子交换膜燃料电池中有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] SMITHA B, SRIDHAR S, KHAN A A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications — A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 259(1/2):10-26.
- [2] HICKNER M A, GHASSEMI H, KIM Y S, et al. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10):4587-4612.
- [3] LI Q, JENSEN J O, SAVINELL R F, et al. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5):449-477.
- [4] HOGARTH W H J, DINIZ DA COSTA J C, LU G Q. Solid acid membranes for high temperature ($>140^{\circ}\text{C}$) proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 142(1):223-237.
- [5] BEUSCHER U, CLEGHORN S J C, JOHNSON W B. Challenges for PEM fuel cell membranes[J]. *International Journal of Energy Research*, 2005, 29(12):1103-1112.
- [6] COSTAMAGNA P, SRINIVASAN S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102(1):242-252.
- [7] LI Q, HE R, JENSEN J O, et al. PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells: Preparation, characterization and fuel cell demonstration[J]. *Fuel Cells*, 2004, 4(3):147-159.
- [8] LI Q, HE R, GAO J A, et al. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(12): A1599-A1605.
- [9] YUAN S, GUO X, AILI D, et al. Poly(imide benzimidazole)s for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454:351-358.
- [10] 梁乃强, 房建华, 郭晓霞, 等. 聚苯并咪唑-锂盐-聚乙二醇单甲醚共混全固态聚合物电解质的制备及性能[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(2):168-174.
- [11] XU H, CHEN K, GUO X, et al. Synthesis of novel sulfonated polybenzimidazole and preparation of cross-linked membranes for fuel cell application[J]. *Polymer*, 2007, 48(19):5556-5564.
- [12] WANG J, HALLETT F R. Spherical particle size determination by analytical inversion of the UV-visible-NIR extinction spectrum[J]. *Appl Opt*, 1996, 35(1):193-197.
- [13] QING S, HUANG W, YAN D. Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66(2):219-227.
- [14] MENCZEL J D. Thermal measurements on poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] fibers[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59(3):1023-1027.

- [15] HE R, LI Q, XIAO G, et al. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 226(1):169-184.
- [16] GLIPA X, EL HADDAD M, JONES D J, et al. Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: A highly conducting proton exchange polymer[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 97(1):323-331.
- [17] BAE J M, HONMA I, MURATA M, et al. Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 147(1):189-194.
- [18] QING S, HUANG W, YAN D. Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(7):1589-1595.
- [19] SHENG L, XU H, GUO X, et al. Synthesis and properties of novel sulfonated polybenzimidazoles from disodium 4,6-bis(4-carboxyphenoxy)benzene-1,3-disulfonate[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6):3039-3047.
- [20] ARIZA M J, JONES D J, ROZIERE J. Role of post-sulfonation thermal treatment in conducting and thermal properties of sulfuric acid sulfonated poly(benzimidazole) membranes[J]. *Desalination*, 2002, 147(1):183-189.
- [21] ASENSIO J A, BORRÓS S, GÓMEZ-ROMERO P. Sulfonated poly(2,5-benzimidazole) (SABPBI) impregnated with phosphoric acid as proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(25):4461-4466.
- [22] LI Q, PAN C, JENSEN J O, et al. Cross-linked polybenzimidazole membranes for fuel cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(3):350-352.
- [23] WANG J, LI N, ZHANG F, et al. Synthesis and properties of soluble poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] based on novel aromatic tetraamine monomers[J]. *Polymer*, 2009, 50(3):810-816.
- [24] WANG S, ZHANG G, HAN M, et al. Novel epoxy-based cross-linked polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14):8412-8421.