离子型聚合物在质子交换膜中的应用

付凤艳

(衡水学院,衡水 053000)

摘 要 保护环境,开发环保型能源,对人类和社会具有重要意义。质子交换膜燃料电池由于其能量转化率高,可实现零排放,近年来引起了电池领域研究者们的兴趣。质子交换膜是燃料电池的重要组成部分,离子型聚合物膜具有质子传导率高、稳定性能好等优点,作为质子交换膜具有良好的应用前景,主要综述了离子型聚合物在燃料电池质子交换膜方面的研究进展,详细介绍了此类质子交换膜的类型、结构和性能,同时对其应用前景做了评论和展望。

关键词 燃料电池,质子交换膜,质子传导率

Application of ionic polymer in proton exchange membrane

Fu Fengyan

(Department of Applicative Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000)

Abstract Environment protection and environment-friendly energy development are very important for human and society. Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) has attracted much interest from battery researchers due to its high energy conversion rate and zero emissions in recent years. Proton exchange membrane (PEM) as an ionic polymer is an important part of fuel cells. The ionic polymer membranes with high proton conductivity and good stability has good application prospects for proton exchange membranes. Some recent progresses in the application of ionic polymer membranes in PEMs for fuel cell were studied, introduced the types, structures and properties, and discussed the developmental trend.

Key words fuel cell, proton exchange membrane, conductivity

质子交换膜燃料电池由于其燃料可再生、能量转化率高、可实现零排放等优点,受到了人们的广泛关注。燃料电池中的质子交换膜具有非常重要的功能:它分离了阴极和阳极;为质子传输提供了传输通道。现阶段研究最为广泛的质子交换膜为 Nafion 膜,Nafion 膜具有很多优点,如:化学稳定性和机械强度较好、质子传导率较高[1-2]。但由于 Nafion 膜也有一定的缺陷使其不能广泛地应用于燃料电池,这些缺点包括高温低湿度条件下的质子传导率较低、成本较高等[3]。因此,人们研究出了许多种类型的离子型聚合物材料,如磺化聚苯乙烯类[4]、磺化聚醚醚酮类[5-6]、磺化聚苯醚砜类[7-8]、磺化聚酰亚胺类[9]等可以作为质子交换膜应用于燃料电池。这些磺化聚合物由于具有成本较低、高温下的质子传导率较高等优点,在提高质子交换膜性能方法具有广阔的前景[10-11]。笔者根据离子型聚合物分类的不同,分别对含有磺酸基团的离子型聚合物磺化聚苯乙烯、磺化聚醚醚酮、磺化聚醚砜和磺化聚磷腈类质子交换膜材料在燃料电池中的应用进行概述,主要介绍了离子型聚合物膜的类型和性能。

1 磺化聚苯乙烯类

人们研究发现,聚苯乙烯尤其是其含氟结构的衍生物代替全氟磺酸结构,既能节省成本,又可以设计成疏水相-亲水相的相分离结构,从而可以保持膜具有高的质子传导率,是一种适合作为质子交换膜的材料[12]。基于此原理,Holdcroft 等[13]通过聚(偏二氟乙烯-共聚-三氟氯乙烯)[P(VDF-co-CTFE)]大分子引发剂和聚苯乙烯的原子转移自由基聚合作用、后磺化作用合成了磺化的接枝共聚物磺化的聚(偏二氟乙烯-共聚-三氟氯乙烯)-接枝-苯乙烯[P(VDF-co-CTFE)-g-SPS]。这种聚合物的结构含有疏水性的氟骨架和亲水性的磺化聚苯乙烯结构,从而形成了相分离结构。聚合物的纳米相分离结构

基金项目:河北省科技计划项目(16214906);河北省高等学校科学研究项目(BJ2019206);衡水学院高层次人才科研启动基金项目(2018G10)
作者简介:付凤艳(1981-),女,博士,讲师,主要研究方向为高分子材料。

决定了离子聚合物的性能，接枝共聚物形成的膜即使在离子浓度很高的条件下也不会溶胀或者溶解，从而使膜具有较高的稳定性能，研究发现聚合物的形貌与质子传导率之间存在一定的关系。

此外，本课题组还合成了含有氟片段的磺化的嵌段共聚物磺化的聚(偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯)-嵌段共聚-苯乙烯[P(VDF-co-HFP)-b-SPS][14]，此聚合物是通过含氟的大分子引发剂与聚苯乙烯发生原子转移自由基聚合作用，然后得到的聚合物与磺化试剂发生磺化反应，从而制备出目标聚合物。具有相分离结构的嵌段共聚物具有长程有序的离子序列，从而使膜在离子交换容量(IEC)较低的条件下具有较高的溶胀度，高的溶胀度稀释了离子浓度，限制了 IEC 的增长。此外，具有嵌段共聚物结构的质子交换膜在平面方向的质子传导率较低。

Ueda 等[15-17]合成了含有烷基磺酸侧链的聚苯乙烯类质子交换膜。制备的交联质子交换膜具有明显的疏水相和亲水相的相分离结构，从而使膜在低湿度条件下的质子传导率较高，在湿度为 30%～95%范围内的质子传导率与 Nafion 的质子传导率相当；此外，由于发生了交联反应，交联膜的机械性能较好，抗氧化性也很好。

Jana 等[18]制备了磺化聚偏氟乙烯类纳米杂化膜(PVDF)，杂化膜中的亲水相和疏水相形成的纳米通道有利于质子传输，使膜的质子传导率达到了 3.5S/m，膜在甲醇燃料电池中测试的最大功率密度为 440W/m^2。

2 磺化聚醚醚酮类

磺化的聚醚醚酮类离子型聚合物由于制作成本较低，能够保持膜在高温下的质子传导率而受到人们的广泛研究[19]。

Hayes 等[20]合成了磺化的嵌段聚醚醚酮聚合物质子交换膜，制备的质子交换膜具有较好的机械性能、低的溶胀度、明显的相分离结构，使膜在湿度 100%，温度 80℃ 的条件下的质子传导率为 63 mS/cm，而 Nafion 117 在此条件下的质子传导率为 136mS/cm。

Kim 等[21]制备了具有相分离结构的嵌段磺化聚醚醚酮类质子交换膜，与无规聚合物膜相比较，在相同的吸水率条件下，嵌段聚合物膜的质子传导率大于无规聚合物膜，这是由于嵌段聚合物膜的疏水相和亲水相的相分离结构更明显；小角 X 射线散射(SAXS)分析表明嵌段聚合物膜的离子簇尺寸大于无规聚合物膜；嵌段聚合物膜的抗氧化性能大于无规聚合物膜。

Na 等[22]合成了含有烷基磺酸侧链的聚醚醚酮类质子交换膜。制备的质子交换膜具有较好的稳定性能，吸水率和溶胀度较低，甲醇渗透性能优于 Nafion117，选择性能高于 Nafion117，透射电镜(TEM)结果显示膜具有明显的疏水相和亲水相的相分离结构，从而使膜的质子传导率和 Nafion 具有可比性。

Lee 等[23]制备了含氟低聚物的嵌段共聚磺化聚醚醚酮类(SPEAK)质子交换膜，此类膜在 90℃，100%相对湿度(RH)条件下质子传导率为 131～154mS/cm，而在此条件下 Nafion 115 的质子传导率为 131mS/cm[24]。在 90℃，80% RH 条件下膜的最大质子传导率为 140.7mS/cm，高于 Nafion 115 的质子传导率 102mS/cm；原子力显微镜(AFM)测试表明，膜的质子传输通道随着亲水性低聚物长度的增加而增加，这也是膜质子传导率较高的原因之一；SPEAK 膜在 60℃，100% RH 条件下的最大功率密度为 324mW/cm^2，高于 Nafion115 的 291mW/cm^2。

3 磺化聚醚砜类

磺化的聚醚砜类离子型聚合物由于高温条件下较稳定，成本较低受到了人们的广泛研究[24-25]。Guiver 课题组[26]合成了含有柔性烷基磺酸侧链的聚醚砜类质子交换膜，此类质子交换膜具有明显的疏水相和亲水相的相分离结构，这种骨架结构形成了离子的传输通道，从而使膜在常温完全吸水的条件下的质子传导率为 0.061～0.209S/cm，高温条件下的质子传导率为 0.146～0.365S/cm，在高温低湿度条件下 SPAES-39 膜的质子传导率高于 Nafion；膜的阻醇性能优于 Nafion(甲醇的渗透系数范围为 3.22～13.1×10^{-7}cm^2/s)；膜还具有较好的稳定性能，吸水率和溶胀度较低。

Kim 等[27]制备了交联的磺化聚醚砜类质子交换膜，由于具有交联结构的相分离形貌形成了离子通道，交联膜的质子传导率较高，在 90℃，50% RH 条件下，电压为 0.65V 时交联膜的最大功率密度为 1.17W/cm^2。Lee 等[28]制备了磺化聚醚砜类聚合物质子交换膜(S4PH-x-PSs)，此类膜具有较好的稳定性能、低的吸水率和高的质子传导率，膜在室温下完全吸水的条件下的质子传导率范围为 0.004～0.110S/cm，通过 AFM 分析发现此类膜具有较好

的吸水相和亲水相相分离形貌，这也是膜质子传导率较高的原因。S4PH-35-PS 膜在 80℃，53% RH 条件下的最大功率密度是 234.9mW/cm^2，高于 Nafion 212 的 214.0mW/cm^2。

4　磺化聚磷腈类

本课题组[29]制备了一系列含有烷基磺酸侧链的磺化聚磷腈类质子交换膜。TEM 结果显示制备的交联膜具有良好的疏水相和亲水相的纳米相分离结构，这种结构形成狭窄的离子通道使膜的质子传导率较高：在完全吸水的条件下 80℃下最高的质子传导率为 0.284S/cm，高于 Nafion117；此外，交联膜的甲醇渗透率范围为 $1.60\times10^{-7}\sim10.4\times10^{-7}$ cm^2/s，低于 Nafion117(15.8×10^{-7} cm^2/s)；交联膜表现出良好的热稳定性和抗氧化性。

本课题组 Luo 等[30]还合成了含有烷基磺酸侧链的聚磷腈类结构聚合物与磺化碳纳米管的复合质子交换膜 CF_3-PS_x-$PSBOS_y$-SCNT，制备的复合膜的质子传导率高于 Nafion117，CF_3-PS_{11}-$PSBOS_{33}$-SCNT 和 CF_3-$PSBOS_{45}$-SCNT 膜在 100℃下的质子传导率分别为 0.46S/cm 和 0.55S/cm，是 Nafion117 的 2.2～2.6 倍；膜的阻醇性能要好于 Nafion117，选择性优于 Nafion117。

5　结语与展望

离子型聚合物类质子交换膜由于相分离比较明显，形成了离子的传输通道，使膜的质子传导率明显提高，且这种相分离结构使膜在高 IEC 的条件下膜的吸水率和溶胀度较低，从而使膜具有较高的稳定性能；此外，此类质子交换膜具有很好的阻醇性能。虽然此类质子交换膜具有很好的质子传导率和阻醇性能，但对于其研究还需要进一步深入，如合成步骤较为繁琐，在合成过程中容易引起高分子的交联，从而不能很好地得到目标产物或产物的产率很低。针对此类质子交换膜的研究目前只是在实验室中，为了达到工业化生产以实现其应用价值，还需要科研工作者们进一步的努力。

参考文献

[1] Yin C, Wang L, Li J, et al. Positron annihilation characteristics, water uptake and proton conductivity of composite Nafion membranes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19: 15953-15961.

[2] Yin C S, Li J J, Zhou Y W, et al. Phase separation and development of proton transport pathways in metal oxide nanoparticle/Nafion composite membranes during water uptake[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(17): 9710-9717.

[3] Ito H, Maeda T, Nakano A, et al. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(17): 10527-10540.

[4] Elabd Y A, Napadensky E. Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities[J]. Polymer, 2004, 45(9): 3037-3043.

[5] Li Z H, Xi J Y, Zhou P, et al. Preparation and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(vinylidene fluoride) blend membrane for vanadium redox flow battery application[J]. Journal of Power Sources, 2013, 237: 132-140.

[6] 朱星烨，钱汇东，蒋晶晶，等. 咪唑接枝交联型磺化聚醚醚酮质子交换膜的制备及在直接甲醇燃料电池中的应用[J]. 高等学校化学学报，2018，39(9)：2046-2053.

[7] Kazeroonian F K, Iranagh S A, Modarress H. Molecular dynamics simulation study of carboxylated and sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(46): 15690-15703.

[8] 刘闪闪，侯敬贺，肖振雨，等. SPTES-b-PI 质子交换膜的制备及表征[J]. 化工进展，2018，37(9)：3502-3507.

[9] Pan H Y, Chen S X, Zhang Y Y, et al. Preparation and properties of the cross-linked sulfonated polyimide containing benzimidazole as electrolyte membranes in fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 476: 87-94.

[10] Houchins C, Kleen G J, Spendelow J S, et al. US DOE progress towards developing low-cost, high performance, durable polymer electrolyte membranes for fuel cell applications[J]. Membranes, 2012, 2(4): 855-878.

[11] Venkatesan S V, Lim C, Rogers E, et al. Evolution of water sorption in catalyst coated membranes subjected to combined chemical and mechanical degradation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17, 13872-13881.

[12] Chang Y, Mohanty A D, Smedley S B, et al. Effect of superacidic side chain structures on high conductivity aromatic polymer fuel cell membranes[J]. Macromolecules, 2015, 48, 7117-7126.

[13] Narimani R, Holdcroft S, Frisken B J, et al. Controlling water content and proton conductivity through copolymer morphology[J]. Macromolecules, 2013, 46(24): 9676-9687.

[14] Tsang E M W, Shi Z Q, Holdcroft S, et al. Ionic purity and connectivity of proton-conducting channels in fluorous-ionic diblock copolymers[J]. Macromolecules, 2011, 44(22): 8845-8857.

[15] Zhang X, Sheng L, Ueda M, et al. Polymer electrolyte membranes based on poly(m-phenylene)s with sulfonic acid via long alkyl side chains[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(4): 1235-1242.

[16] Sheng L, Higashihara T, Ueda M, et al. Block copolystyrene derivatives having flexible alkylsulfonated side chains and hydrophobic alkoxy chains as a proton exchange membrane for fuel cell application[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51: 2216-2224.

[17] Sheng L, Higashihara T, Ueda M, et al. Polystyrenes containing flexible alkylsulfonated side chains as a proton exchange membrane for fuel cell application[J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(12): 3289-3295.

[18] Jana K K, Prakash O, Shahi V K, et al. Poly(vinyliden fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene) nanohybrid membrane for fuel cell[J]. ACS Omega, 2018, 3: 917-928.

[19] Kang K H, Kim D J. Comparison of proton conducting polymer electrolyte membranes prepared from multi-block and random copolymers based on poly(arylene ether ketone)[J]. Journal of Power Sources, 2015, 281: 146-157.

[20] Smith D W, Oladoyinbo F O, Hayes W, et al. A microblock ionomer in proton exchange membrane electrolysis for the production of high purity hydrogen [J]. Macromolecules, 2013, 46(4): 1504-1511.

[21] Kang K, Kim D. Comparison of proton conducting polymer electrolyte membranes prepared from multi-block and random copolymers based on poly(arylene ether ketone)[J]. Journal of Power Sources, 2015, 281: 146-157.

[22] Zhang L Y, Zhang G, Na H, et al. Cross-linked tri-side chains poly(arylene ether ketone)s containing pendant alkylsulfonic acid groups for proton exchange membranes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 201: 142-150.

[23] Lee K H, Chu J Y, Kim A R, et al. Enhanced performance of a sulfonated poly(arylene ether ketone) block copolymer bearing pendant sulfonic acid groups for polymer electrolyte membrane fuel cells operating at 80% relative humidity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20835-20844.

[24] Shin D W, Lee S Y, Lee Y M, et al. Sulfonated poly(arylene sulfide sulfone nitrile) multiblock copolymers with ordered morphology for proton exchange membranes[J]. Macromolecules, 2013, 46(19): 7797-7804.

[25] Weiber E A, Takamuku S, Jannasch P, et al. Highly proton conducting electrolyte membranes based on poly(arylene sulfone)s with tetrasulfonated segments[J]. Macromolecules, 2013, 46(9): 3476-3485.

[26] Wang C Y, Lee Y M, Guiver M D, et al. Fluorene-based poly(arylene ether sulfone)s containing clustered flexible pendant sulfonic acids as proton exchange membranes[J]. Macromolecules, 2011, 44(18): 7296-7306.

[27] Kim K, Heo P, Hwang W, et al. Cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone) containing a flexible and hydrophobic bishydroxy perfluoropolyether cross-linker for high-performance proton exchange membrane[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(26): 21788-21793.

[28] Lee S W, Chen J C, Wu J A, et al. Synthesis and properties of poly(ether sulfone)s with clustered sulfonic groups for PEMFC applications under various relative humidity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(11): 9805-9814.

[29] Fu F Y, Xu H L, Zhu C J, et al. Design of polyphosphazene-based graft copolystyrenes with alkylsulfonate branch chains for proton exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 489: 119-128.

[30] Luo T W, Xu H L, Zhu C J, et al. Highly conductive proton exchange membranes from sulfonated polyphosphazene-graft-copolystyrenes doped with sulfonated single-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 527-536.

收稿日期: 2018-12-27

(上接第 62 页)

[39] 余珊, 王敏, 宁瑞. 介孔锡碳复合微球负极材料的原位合成及锂电性能[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(4): 46-51.

[40] Su Wei, Zhou Yaping, Wei Liufang, et al. Effect of microstructure and surface modification on the hydrogen adsorption capacity of active carbons[J]. New Carbon Materiaks, 2007, 22(2): 135-140.

[41] 李铁虎, 常天杰, 冀勇斌, 等. 活性中间相炭微球的制备及机理研究[J]. 新型炭材料, 2008, 23(4): 374-377.

[42] Xu B S, Guo J J, Jia H S, et al. Electrocatalytic properties of platinum on hard carbon spherules derived from deoiled asphalt for methanol oxidation[J]. Catalysis Today, 2007, 125(3/4): 169.

[43] Rincon M E, Trujillo-Camacho M E, Cuentas-Gallegos A K, et al. Sol-gel titanium oxides sensitized by nanometric carbon blacks: comparison with the optoelectronic and photocatalytic properties of physical mixtures[J]. Catalysis Today, 2005, 107-108: 606-611.

[44] Rincon M E, Trujillo-Camacho M E, Cuentas-Gallego A K, et al. Surface characterization of nanostructured TiO_2 and carbon blacks composites by dye adsorptionand photoelectrochemical studies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 69(1/2): 65-74.

[45] Leskey M Cele, Kartick C Mondal, Michael J Witcomb. Carbon microsphere supported Pd catalysts for the hydrogenation of ethylene[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(4): 494-498.

[46] 任文芳. 碳微球的催化合成和自组装研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.

[47] Zhu H W, Wei J Q, Wang K L, et al. Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(9): 1461-1470.

[48] 任建喜. Ag/碳微球抗菌 PET 功能母粒的制备及其结构与性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.

收稿日期: 2019-01-16
修稿日期: 2020-01-19