

磺化聚苯醚酮质子交换膜的制备与表征

毕伟辉^{a,b} 郑吉富^a 张所波^{a,c,*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所,生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022; ^b中国科学院大学 北京 100039; ^c江苏国家先进材料协同创新中心 南京 211816)

摘要 设计、合成了一种含氟基双氯单体,其结构特点是氟基分布在3个以间位醚键相连的苯环上。以此单体和2,5-二氯-3'-磺酸钠二苯甲酮为原料,利用Ni(0)催化偶联反应制备了微嵌段型质子交换膜材料(中等长度磺化聚苯-三氟基聚苯醚酮共聚物(*m*-SPP-co-PAEK 3CN *x*),*x*代表聚合物的离子交换容量)。结果表明,与相同离子交换容量的磺化聚合物相比,该类聚合物膜表现出较低的吸水、溶胀率和较低的甲醇渗透性能。以离子交换容量2.16为例,80℃下,*m*-SPP-co-PAEK 3CN 2.16的吸水率、溶胀率分别为29.7%、28.2%,而SPP-co-PAEK MO 2.33的吸水率、溶胀率分别为80.2%、37.2%。25℃下,二者的甲醇渗透系数分别为2.38和7.20。聚合物骨架结构中存在丰富的氟基基团,导致膜具有良好的尺寸稳定性和较低的甲醇渗透性能。基于这些优异的性能,新制备的膜材料在燃料电池领域显示了潜在的应用前景。

关键词 磺化聚苯醚酮;质子交换膜;微嵌段;溶胀率;甲醇渗透率

中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)10-1117-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.10.170026

燃料电池(FC)是将储存于燃料(氢气、甲醇、乙醇等)中的化学能直接转变为电能的一种电化学反应装置,具有高能量密度和高能量转化效率、燃料储运和补充方便、启动快捷、清洁和环境友好等优点,被认为是理想的新一代电源。在各种类型的燃料电池中,直接甲醇燃料电池(DMFC)简化了传质的输运及温控设备,适合用作移动式电源或便携式电源,具有十分广阔的应用前景^[1-3]。质子交换膜(PEMs)是DMFC的核心部件,它既是导电离子的载体,担负传递质子的作用;同时又是隔膜材料、阻隔燃料和氧化剂,它的性能直接影响着DMFC的性能。杜邦公司开发的全氟磺酸系列膜材料,例如:萘酚膜(Nafion)117、Nafion 212等,由于具有良好的化学稳定性,优异的尺寸稳定性和较高的质子传导效率,被广泛应用。然而,Nafion系列膜材料的成本较昂贵,其甲醇渗透率亦较高。尤其是,甲醇渗透严重不仅会引起阴极催化剂中毒,而还能够导致混合电位,进而严重影响DMFC的性能,成为制约DMFC规模化应用的主要瓶颈之一^[4-6]。目前,降低Nafion膜甲醇渗透率的策略主要集中在:(1)通过层层组装技术,在聚电解质表面构筑纳米阻醇层^[7-9];(2)聚合物体相引入交联剂或共混,形成互穿(半互穿)网络^[10-11];(3)纳米材料掺杂以降低水的亲和力^[12-13]等方面的研究,但是这些方法并没有摆脱使用昂贵的Nafion膜。近年来,多种具有低甲醇渗透性能的非氟或部分含氟PEMs不断被报道,并成为当前质子交换膜领域研究的热点和主要方向^[2,5-6,14]。这些膜材料在某些方面的性能已经超过Nafion膜,但是在综合性能方面超越Nafion膜,并能够满足DMFC实际应用要求的PEMs材料却很少。因此,迫切需要开发具有良好抗甲醇透过能力和化学稳定性的、价格低廉的PEMs材料。

在各种非氟或部分含氟的PEMs材料中,聚苯及其衍生聚合物由于具有较高的C—C键解离能(高达 478.6 ± 6.3 kJ/mol)表现出良好的氧化稳定性,同时该类聚合物的制备可以通过简单调节共聚单体的结构和控制共聚单体比例的方法实现聚合物性能的调控,引起了广泛关注^[4,15-22]。McGrath等^[16]采用后磺化方法将磺酸基引入到poly(2,5-benzophenone)s中,将聚苯的应用延伸到了PEMs领域。但是

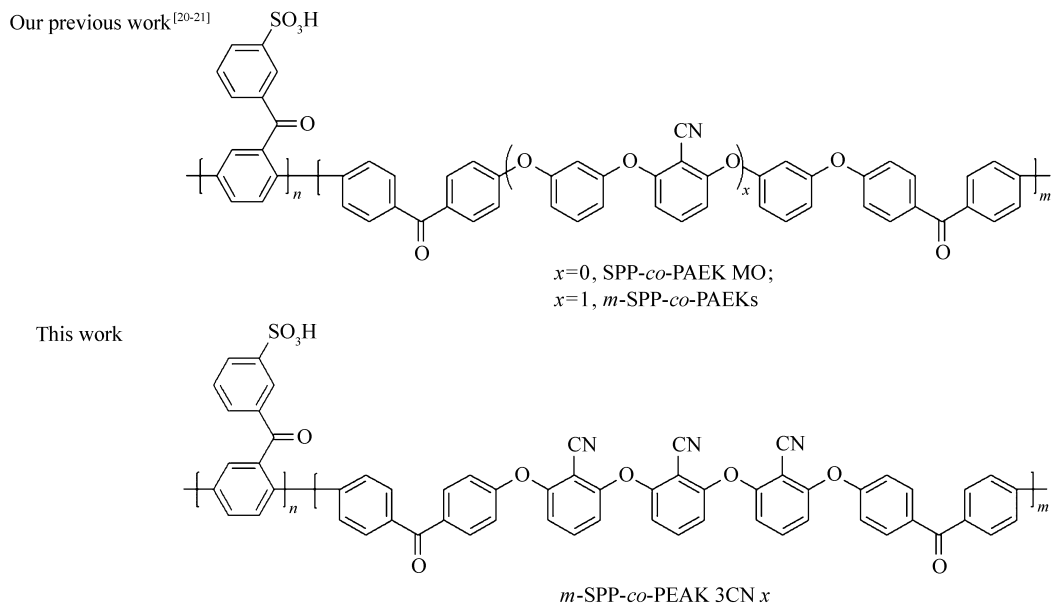
2017-01-23 收稿,2017-02-16 修回,2017-04-19 接受

国家重大基础研究“973”计划项目(2015CB655302)、国家自然科学基金项目(51473163)和吉林省科学发展计划基金项目(20160101316JC)资助

通讯联系人:张所波,研究员; Tel:0431-85262118; Fax:0431-85262117; E-mail:sbzhang@ciac.ac.cn; 研究方向:高分子分离膜材料

该方法制备的聚合物其离子交换容量(IEC)不能被准确地控制。Zhang 等^[17]首先利用发烟硫酸将 2,5-二氯二苯酮磺化,然后通过 Ni(0)催化的方法与非磺化的 2,5-二氯二苯酮单体共聚得到 IEC 可控的磺化聚苯,所得到的聚合物具有较高的质子传导率和优异的氧化稳定性。Ohira 等^[18]将对位含有不同长度烷基链的 2,5-二氯二苯酮分别引入到磺化聚苯体系中,并系统地研究了不同长度的烷基侧链的引入对磺化聚苯溶解性与电导率的影响。Okamoto 等^[19]制备了一种氯封端的聚醚砜低聚物,并将其引入到磺化聚苯体系中,得到了一种磺化聚苯-聚芳醚砜嵌段共聚物。相比于无规的磺化聚苯砜酮聚合物,该类嵌段型共聚物在高温低湿环境中表现出更高的质子电导率。虽然聚苯及其衍生聚合物的相关研究较多且集中在氢氧燃料电池方向,但是该类聚合物在 DMFC 中的应用却未见报道。最近,Zheng 等^[20-22]利用 Ni(0)催化偶联反应制备了新型微嵌段型 PEMs 材料(磺化聚苯-聚苯砜酮共聚物(SPP-co-PAEKs),Scheme 1),系统研究了疏水链段结构和长度对聚合物膜材料性能的影响,并将其应用于 DMFC 性能的研究。结果显示,SPP-co-PAEKs 系列膜表现出较低的甲醇渗透率和较高的 DMFC 性能。室温条件下,其甲醇渗透率比 Nafion117 膜降低了 3.8 ~ 11 倍;其功率密度达到 30.1 mW/cm²,优于 Nafion 117 (24.3 mW/cm²)和 Nafion 212 (29.3 mW/cm²)膜。尤其是^[23-25]这种微嵌段聚合物疏水片段结构中的氰基基团,显著影响着聚合物的吸水率、溶胀率和甲醇渗透性能。

为进一步深入研究位于聚合物疏水片段结构中氰基基团的数量和分布等因素对聚合物膜的吸水率、溶胀率和甲醇渗透性能的影响规律。我们设计、合成了一种双氯单体,并利用 Ni(0)催化偶联反应制备了新颖微嵌段型 PEMs 材料(*m*-SPP-co-PAEK 3CN *x*,其中 *x* 代表聚合物的离子交换容量,Scheme 1)。本文还详细对比研究了聚合物的玻璃化转变温度、热分解温度等性能,以及质子传导率的变化规律。



Scheme 1 Chemical structures of *m*-SPP-co-PAEK 3CN *x* (*x* represents the ion exchange capacity of the polymer)

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

AVANCE III 500 MHz 型核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司);Bio-Rad FTS-80 型红外光谱仪(美国伯乐公司);Ubbelohde 型毛细管粘度计(测试溶液为聚合物的质量分数为 0.5% 的 *N,N*-二甲基乙酰胺溶液,测试温度(30 ± 0.1) °C)(上海思尔达科学仪器有限公司);Perkin-Elementer TGA-2 型热失重分析仪(样品重 10 ~ 30 mg,升温速率 10 °C/min)(美国珀金-埃尔默公司);Instron-1211 型静态力学测试仪(拉伸速率 5 mm/min,每张膜取 3 个样品,取 3 次测试结果的平均值)(美国英斯特朗公司);Rheometric

Scientific DMTA V 型动态热机械性能分析仪(测试样品厚 50 μm 左右,测试频率 1 Hz,恒定拉力,空气中升温速率 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (美国流变科技公司);Solartron 1255B 型频谱仪(FRA)/Solartron 1470 电池测试单元(英国 Solartron Inc. 公司);IEEE 488 型界面卡(美国 National Instruments 公司)。

4-氯-4'-羟基二苯甲酮、2-氟-6-甲氧基苯腈、2,6-二氟苯腈和锌粉(Zn)从 Acros 公司购买,溴化镍(NiBr_2)、三苯基膦(PPh_3)和 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)从国药集团化学试剂有限公司购买,以上试剂均为分析纯。其中,溴化镍经 220 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥得无水溴化镍; PPh_3 在正己烷中重结晶;锌粉在醋酸中回流后用乙醚反复清洗后真空干燥。干燥的 DMAc,首先需要使用氢化钙干燥,然后再经减压蒸馏得到。2,5-二氯二苯酮-3'-磺酸钠(SBJT)按照文献[17]方法合成。其它的试剂为市售分析纯,不经过特殊的提纯。

1.2 中间体 1 的制备

将 4-氯-4'-羟基二苯甲酮(11.6 g, 50 mmol)、2-氟-6-甲氧基苯腈(7.7 g, 51 mmol)和碳酸钾(7.6 g, 55 mol)溶解到 150 mL 的 DMAc 中。于 150 $^{\circ}\text{C}$ 和 N_2 气保护条件下,反应 12 h。然后将反应液冷却,倾倒入 500 mL 水中,有白色固体析出。再经过滤,水洗,真空干燥,得到 16.7 g 目标中间体 1,收率:92.0%。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.83 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz), 7.75 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz), 7.49 ~ 7.45 (m, 3H), 7.14 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz), 6.76 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 6.69 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 3.98 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 194.2, 163.0, 159.2, 138.8, 135.8, 134.8, 133.3, 132.4, 131.3, 118.7, 113.0, 110.6, 106.5, 95.0, 56.5; ESMS: 386.2 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 。

1.2.1 中间体 2 的制备 将上一步得到的中间体 1(16.3 g, 45 mmol)溶解在 200 mL 的二氯甲烷中。 N_2 气保护下,向反应体系缓慢滴加三溴化硼 25 mL。室温条件下反应 12 h,然后将反应液倾倒入 500 mL 的冰水中,有白色固体析出,过滤,干燥,得目标产物 15.1 g,产率 96.5%。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.84 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz), 7.75 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz), 7.48 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz), 7.38 (t, 1H), 7.15 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz), 6.79 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 6.54 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 194.5, 160.2, 159.4, 158.7, 139.1, 135.7, 134.9, 133.3, 132.5, 131.4, 128.8, 118.8, 113.1, 111.7, 110.1, 93.5; ESMS: 372.0 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 。

1.2.2 双氯单体 3 的制备 将中间体 2(13.96 g, 40 mmol)、2,6-二氟苯腈(2.78 g, 20 mmol)和碳酸钾(6.1 g, 44 mmol)溶于 100 mL 的 DMAc 中。于 150 $^{\circ}\text{C}$ 和 N_2 气保护条件下,反应 12 h,然后将反应液冷却至室温,并倾倒入 500 mL 水中,析出白色沉淀,过滤,真空干燥,经柱层析分离得到 13.8 g 目标双氯单体 3,产率 86.6%。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.88 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz), 7.77 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz), 7.61 (t, 1H), 7.54 (t, 2H), 7.49 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz), 7.23 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz), 6.93 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz), 6.85 ~ 6.82 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 194.0, 160.0, 158.7, 139.1, 135.7, 135.2, 135.1, 134.0, 132.5, 131.3, 128.8, 119.2, 114.9, 114.0, 113.4, 111.8, 98.1; ESMS: 820.1 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 。

1.2.3 聚合物 *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN *x* 的制备 以 IEC 为 1.75 的聚合物合成为例: N_2 气保护条件下,向干燥的三口瓶(100 mL)中迅速加入 NiBr_2 (0.156 g, 0.71 mmol)、 PPh_3 (1.30 g, 5.00 mmol)和 Zn(2.56 g, 40.00 mmol),随后再将干燥的 DMAc(20 mL)加入混合物体系当中。机械搅拌下,加热至 85 $^{\circ}\text{C}$,然后再逐次加入双氯单体 3(2.39 g, 3.00 mmol)和 SBJT(2.46 g, 7.00 mmol),在此温度下,继续反应 12 h。然后再加入 DMAc(10 mL)稀释,过滤。混合液冷却后,将反应液倒入 300 mL 的 1 mol/L 的盐酸溶液中。过滤得到纤维状的聚合物,用乙醚反复清洗,真空干燥,产率 92.5%。

1.3 膜的制备与性能表征

1.3.1 膜的制备 将聚合物配制成质量分数为 8% 的 DMAc 溶液,在玻璃板上流延成膜,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热 8 h,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,真空干燥 12 h。然后用 1 mol/L 的硫酸溶液浸泡 24 h,完成离子交换,用去离子充分洗涤后,最后保存在去离子水中待用。膜的厚度控制在 40 ~ 55 μm 之间。

1.3.2 性能表征 将膜裁成圆形样品,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 10 h 至恒重,得到干态膜的质量 m_d 和直径 l_d ,然后将膜泡在不同温度的去离子水中,保持 4 h,用滤纸快速擦干表面上的水,测试在该温度下的质

量 m_w 和直径 l_w , 用式(1)计算膜的吸水率。

$$\text{Water uptake}/\% = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100 \quad (1)$$

用式(2)计算膜的溶胀率。

$$\text{Swelling ratio}/\% = \frac{l_w - l_d}{l_d} \times 100 \quad (2)$$

离子交换容量(IEC)用酸碱滴定法进行测试。将膜在 1 mol/L 硫酸溶液中浸泡 48 h, 取出, 以去离子水漂洗数次, 除去表面多余的硫酸, 真空干燥。然后将 0.2 g 干态聚合物膜放入 0.1 mol/L 的 NaCl 浸泡 24 h 以上, 使膜中的 H^+ 与 Na^+ 得到充分交换。以酚酞作指示剂, 用 0.1 mol/L NaOH 水溶液进行滴定, 使用了 V mL NaOH 水溶液。用式(3)计算 IEC。

$$\text{IEC}(\text{mmol/g}) = \frac{0.1V_{\text{NaOH}}}{0.2} \quad (3)$$

用电化学阻抗仪测定膜的电阻, 用式(4)计算离子电导率。实验在 Solartron 1255B 频谱仪(FRA)/Solartron 1470 电池测试单元上进行。频谱仪和电池测试单元通过 IEEE 界面卡和计算机相连, 使用软件为 ZPlot/Zview(Scribner Associates Inc.)。待测膜为宽 1 cm 长大于 4 cm 的试样, 夹在四氟测试池里, 与 4 个金电极良好接触, 置于去离子水中, 测试温度范围为 25 ~ 80 °C。阻抗谱在 $1 \sim 1 \times 10^6$ Hz 的频率范围内测得, 扰动信号为 10 mV。膜的电阻值取相角最大时频率对应的电阻值。

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (4)$$

式中, σ 为电导率(S/cm); l 为膜的厚度(cm); R 是膜的电阻值(Ω); A 是膜的测试有效面积(cm^2)。

膜的氧化稳定性通过两种方式进行评价: 1) 在 Fenton's 试剂中(质量分数为 3% H_2O_2 , 2×10^{-6} mol/L $FeSO_4$), 80 °C 条件下保持 1 h, 通过测量膜的残余质量(RW)来衡量它的氧化稳定性。2) 在 25 °C 的 Fenton's 试剂中(质量分数为 30% H_2O_2 , 3×10^{-5} mol/L $FeSO_4$), 记录膜开始破碎的时间 ζ_1 (h) 和完全溶解的时间 ζ_2 (h) 来衡量它的氧化稳定性。甲醇渗透率是在 H 型测试装置中进行的, 在一个池中装有 2 mol/L 的甲醇溶液, 另外一边则是纯水, 中间用测试膜隔开, 两边用磁力搅拌器搅拌以确保溶液浓度均匀。隔 30 min 取纯水侧的溶液, 用 SHIMADZU GC-1020A 气相色谱仪来测量在纯水池中甲醇的浓度, 甲醇渗透率根据下面方程计算得到:

$$c_B(t) = \frac{A}{V_B} \cdot \frac{DK}{L} \cdot c_A \cdot (t - t_0) \quad (5)$$

式中, A 代表膜面积(cm^2), V_B 是纯水池中水的体积(cm^3), $c_B(t)$ 是纯水在不同时间段里甲醇的浓度(mol/L), c_A 是初始甲醇浓度(mol/L), L 是膜厚度(cm), DK 是甲醇渗透率(cm^2/s)。

2 结果与讨论

2.1 双氯单体 3 的制备与表征

与其它种类的磺化聚合物相比, 磺化聚苯由于具有全芳香结构, 表现出优异的水解稳定性和氧化稳定性, 是一类具有潜在应用价值的 PEMs 材料^[2,4]。不仅如此, 磺化聚苯及其衍生聚合物的制备条件温和、制备方法简便易行, 并且可以通过简单调节共聚单体的结构和控制共聚单体的比例的方法进行性能调控^[4]。因此, 制备高效的质子交换膜材料, 对其共聚单体结构的合理设计具有重要意义。基于前期的研究工作, 我们发现聚合物的疏水片段结构中引入氰基基团不仅能够显著抑制聚合物的吸水溶胀性能和甲醇渗透性能, 同时还能够改善聚合物膜的质子电导率^[20-21]。为此, 我们设计、合成了新型双氯单体 3(见 Scheme 2), 增加了单体结构中氰基基团的数量, 并且控制氰基分布在 3 个以间位醚键相连的苯环上。首先, 以 4-氯-4'-羟基二苯甲酮和 2-氟-6-甲氧基苯腈为原料, 然后经亲核取代、脱保护和亲核取代三步反应制备得到, 总产率达到 76.8%。关键中间体 1、2 和双氯单体 3 的结构均经核磁共振氢谱(见图 1)、碳谱以及质谱表征, 证实为目标结构化合物。

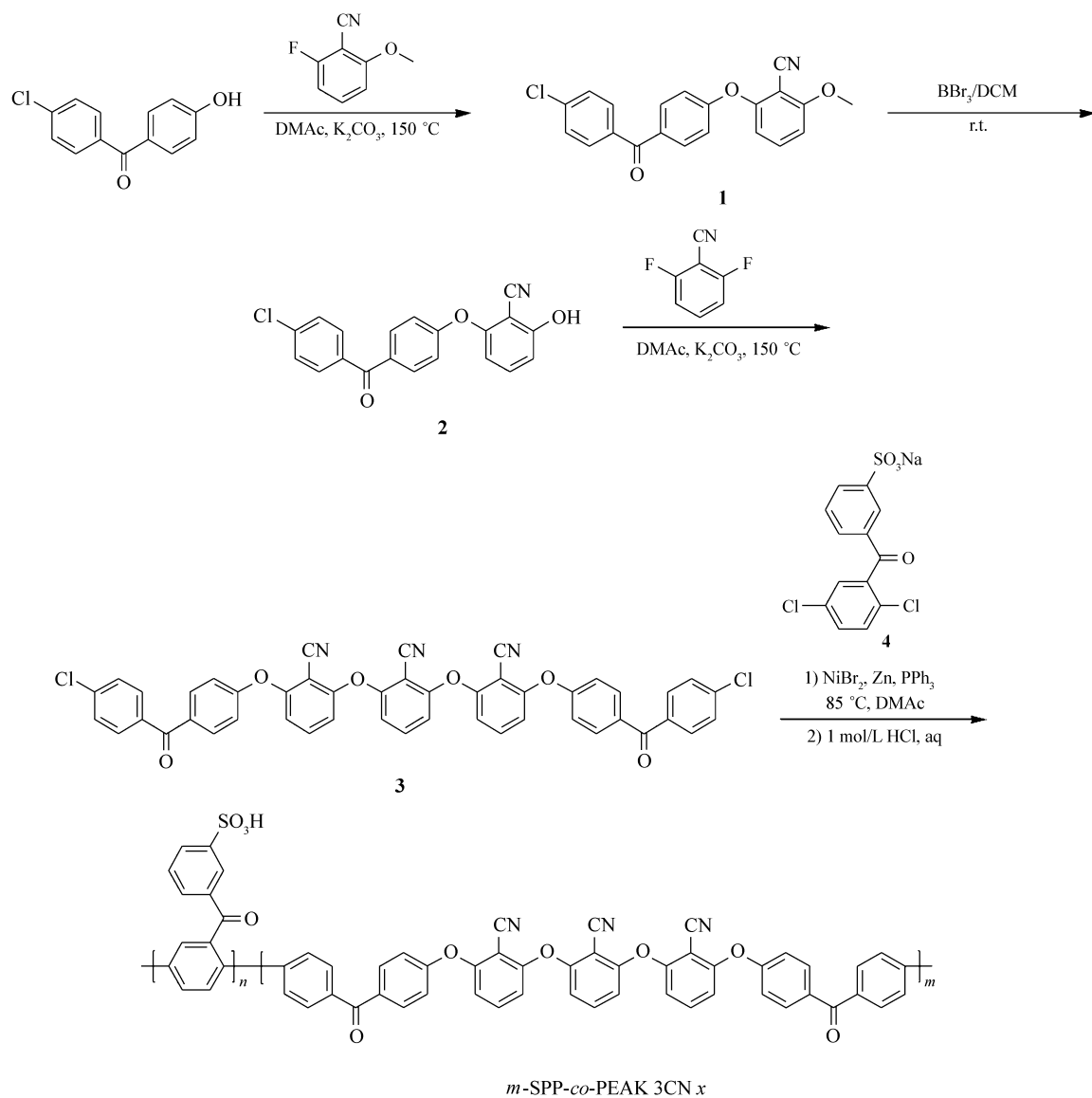
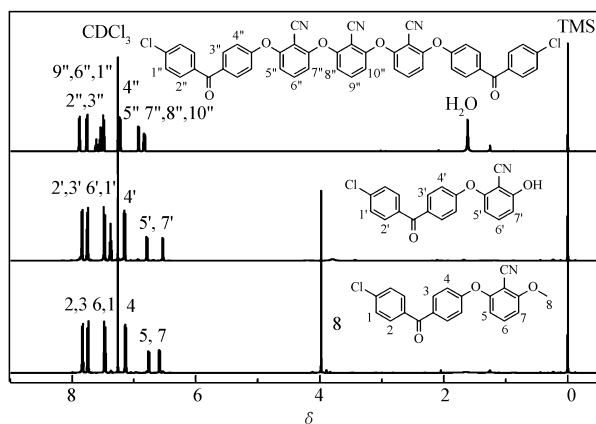
Scheme 2 Synthetic routes for monomer 3 and *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN *x*

图 1 关键中间体 1~2 与单体 3 的核磁共振氢谱

Fig. 1 ^1H NMR spectra of key intermediate 1, 2 and monomer 3

2.2 聚合物的制备与表征

利用上述制备的双氯单体 **3** 作为原料,制备了新颖的微嵌段型共聚物 *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN *x*,制备方法参照文[20],聚合反应的产率大于 92%。以 *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 为例。首先,利用红外光谱对其结构进行了表征,见图 2A。波数为 2235 cm^{-1} 是氰基基团的伸缩特征峰,1572 cm^{-1} 处的信号峰则是羧基的伸缩振动峰,而 1206 和 1028 cm^{-1} 处的信号峰归属于磺酸基团的对称和不对称伸缩振动峰^[20,22]。图 2B 为 *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 的核磁共振氢谱,所有信号均与共聚单体的特征化学位移相吻合。另外,所制备的共聚物均溶于极性溶剂,如 DMAc, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 和二甲基亚砜 (DMSO) 等,并显示了良好的成膜能力。得到共聚物的粘度在 0.98 ~ 1.06 dL/g 之间 (表 1),该系列聚合物的理论 IEC 值与实测 IEC 值相接近 (表 1),这些数据都充分表明了聚合反应的顺利进行,得到了预期的磺化聚合物。

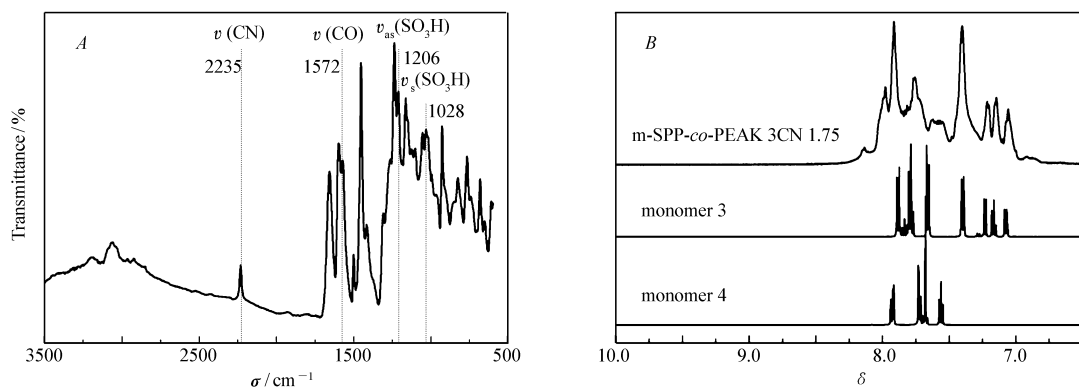


图 2 *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 膜的红外光谱(A);单体 **3**、**4** 和 *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 膜的核磁共振氢谱 (溶剂: DMSO- d_6) (B)

Fig. 2 FT-IR spectrum of *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 membrane (A); ^1H NMR spectra of monomers **3**, **4** and *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 membrane (solvent: DMSO- d_6) (B)

表 1 聚合物的粘度、IEC 值、玻璃化转变温度 (T_g) 和机械性能对照

Table 1 Inherent viscosity, IEC value, glass-transition temperature (T_g) and mechanical property of polymers

Sample	$\eta^a / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	IEC / (mequiv g)		$T_g / ^\circ\text{C}$	Tensile strength / MPa ^c	Young's modulus / GPa ^c	Elongation at break / % ^c
		Theoretical	Experimental ^b				
SPP- <i>co</i> -PAEK MO 2.33 ^d	1.19	2.17	2.12	192.6	26.3	0.28	30
<i>m</i> -SPP- <i>co</i> -PAEK 1.80 ^e	1.10	1.80	1.81	192.8	45.2	1.27	30
<i>m</i> -SPP- <i>co</i> -PAEK3CN 1.75	0.98	1.75	1.72	259.5	90.2	1.57	16
<i>m</i> -SPP- <i>co</i> -PAEK3CN 2.16	1.06	2.16	2.13	262.6	96.8	1.86	11

a. Inherent viscosity measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30 $^\circ\text{C}$; b. IEC from titration; c. samples were dried at ambient conditions for one day and tested at 30 $^\circ\text{C}$, 50% Relative Humidity; d. previously reported and added for comparison^[20]; e. previously reported and added for comparison^[21].

2.3 热稳定性和力学性能

通过 N_2 气氛下的热失重分析 (TGA) 来衡量聚合物的热稳定性,如图 3 所示。以 *m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 为例,共聚物经历了 3 步的热失重过程:第 1 个阶段,温度低于 135 $^\circ\text{C}$ 时的失重主要归因于聚合物吸附的少量水以及聚合物中残留的有机溶剂;第 2 阶段在 308 $^\circ\text{C}$ 左右,聚合物中磺酸基团的降解是造成的本阶段失重的主要原因;第 3 阶段,当温度高于 500 $^\circ\text{C}$ 时,聚合物失重对应其主链的降解。此外,由于多个氰基基团的引入,使得聚合物链段的运动或自由旋转受到抑制,进而导致了聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 得到明显提高,如表 1 所示。*m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 与 *m*-SPP-*co*-PAEK 1.80 具有相类似的 IEC 值和化学结构,但是前者的 T_g (259.5 $^\circ\text{C}$) 远高于后者 (192.8 $^\circ\text{C}$)。这些结果表明,*m*-SPP-*co*-PAEK 3CN 1.75 具有良好的热稳定性。

具有良好力学性能的质子交换膜是满足燃料电池使用需要的前提条件。如表 1 所示,新制备膜的拉伸强度达到 90.2 ~ 96.8 MPa,杨氏模量为 1.57 ~ 1.86 GPa,断裂伸长率为 11% ~ 16%。与 SPP-co-PAEK MO 2.33 (IEC = 2.12)^[20] 和 *m*-SPP-co-PAEK 1.80 相比,*m*-SPP-co-PAEK 3CN *x* 显示出更优异的力学性能。这归因于聚合物疏水片段结构中多个氰基基团的引入,氰基基团之间、氰基基团与其它极性基团之间的相互作用力增大,进而使得聚合物链间的作用力增大。

2.4 吸水率、溶胀率和氧化稳定性

吸水率和溶胀率对质子交换膜的质子电导率和力学性能有显著的影响。当膜内部存在适当含量水分子时,有利于促进膜内质子的传输;但是当水含量过高时,会导致膜过度溶胀,进而导致膜的尺寸稳定性变差以及力学性能恶化。因此,对于质子交换膜材料来说,控制适当的吸水率和溶胀率十分重要。如表 2 所示,在相当的 IEC 值前提下,SPP-co-PAEK MO 2.33 (IEC = 2.12)^[20] 和 *m*-SPP-co-PAEK 3CN 2.16 相比,后者表现出更低的吸水率和溶胀率。尤其是在较高的温度(80 °C)条件下,SPP-co-PAEK MO 2.33 的吸水率高达 80.2%,而 *m*-SPP-co-PAEK 3CN 2.16 的吸水率仅为 29.7%。*m*-SPP-co-PAEK 1.80 与 *m*-SPP-co-PAEK 3CN 1.75 相比,二者虽具有相当的 IEC 值和相类似的化学结构,但后者的吸水率和溶胀率明显低于前者。这些结果充分说明,聚合物疏水片段结构中引入氰基基团,不仅能够显著影响聚合物的吸水溶胀性能,而且还能够通过调节氰基基团的分布和数量实现对聚合物的吸水溶胀性能进行进一步的调控。

氧化稳定性是评价质子交换膜材料性能的重要参数之一,直接影响燃料电池的寿命。本文采用两种方法对 *m*-SPP-co-PAEK 3CN *x* 膜的氧化稳定性进行评价,结果如表 2 所示。a) 将干态的膜浸泡在 80 °C 的 Fenton's (质量分数 3% H₂O₂, 2 × 10⁻⁶ mol/L FeSO₄) 试剂中保持 1 h,膜的外观几乎没有什么变化,且质量保持率均在 99.0% 以上。b) 将干态的膜浸泡在 25 °C 的 Fenton's (质量分数 30% H₂O₂, 3 × 10⁻⁵ mol/L FeSO₄) 试剂中,分别记录膜开始破碎的时间和完全溶解的时间。与不含氰基基团的对照膜 SPP-co-PAEK MO 2.33^[20] 相比,*m*-SPP-co-PAEK 3CN *x* 膜开始溶解和完全溶解的时间均明显延长。上述两种实验方法均表明:*m*-SPP-co-PAEK 3CN *x* 系列聚合物具有良好的氧化稳定性。这可能是由于 *m*-SPP-co-PAEK 3CN *x* 系列聚合物膜具有相对较低的吸水率和溶胀率,能有效的阻止氧化剂进入膜内部,进而降低了氢氧自由基进攻主链的几率。

表 2 聚合物 *m*-SPP-co-PAEK 3CN *x* 的吸水率和溶胀率

Table 2 Water uptake, and swelling ratio of *m*-SPP-co-PAEK 3CN *x*

Sample	Oxidative stability/%			Water uptake/%		Swelling ratio/%	
	(RW) ^a	ζ ₁ (h) ^b	ζ ₂ (h) ^b	30 °C	80 °C	30 °C	80 °C
SPP-co-PAEK MO 2.33 ^c	—	9	27	35.1 ^e	80.2	28.3 ^e	37.2
<i>m</i> -SPP-co-PAEK 1.80 ^d	98.8	—	—	22.1	27.1	22.6	27.3
<i>m</i> -SPP-co-PAEK 3CN 1.75	>99.0	44	180	18.5	24.3	15.8	20.6
<i>m</i> -SPP-co-PAEK 3CN 2.16	>99.0	31	135	21.6	29.7	22.9	28.2

a. Residue after treatment with Fenton's reagent (mass fraction 3% H₂O₂ aqueous solution containing 2 × 10⁻⁶ mol/L FeSO₄) at 80 °C for 1 h; b. ζ₁ and ζ₂ refer to the elapsed times at which the membranes started to dissolve and dissolved completely in the solution (mass fraction 30% H₂O₂ aqueous solution containing 3 × 10⁻⁵ mol/L FeSO₄) at 25 °C, respectively; c. previously reported and added for comparison^[20]; d. previously reported and added for comparison^[21]; e. our unpublished results.

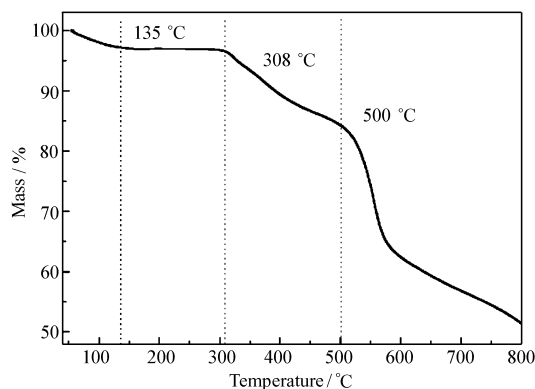


图 3 N₂气氛下,*m*-SPP-co-PAEK 3CN 1.75 膜的热失重曲线

Fig. 3 TGA curve of *m*-SPP-co-PAEK 3CN 1.75 membrane under nitrogen atmosphere

2.5 质子电导率和甲醇渗透率

质子电导率是影响燃料电池性能的重要因素,也是评价质子交换膜材料性能的重要参数。一般情况下,拥有较高离子交换容量(IEC)的聚合物,通常具有较高的质子电导率。但是,较高的 IEC 值通常会引起聚合物膜过度溶胀,甚至溶于水而丧失机械性能。设计、制备嵌段共聚物、梳状聚合物、磺酸区域集中型或微嵌段型共聚物,是获得良好尺寸稳定性、高质子电导率的质子交换膜材料的有效的方法和途径,其目的是构建膜内连续贯通的离子传输通道。本文采用 SBJT 与双氯单体 3 在 Ni(0) 催化偶联条件下,制备了新型微嵌段共聚物 m -SPP-*co*-PAEK 3CN x 。表 3 分别列出了 m -SPP-*co*-PAEK 3CN x 膜在 30 和 80 °C 的质子电导率。30 °C 条件下,SPP-*co*-PAEK MO 2.33 (IEC = 2.12) 与 m -SPP-*co*-PAEK 3CN 2.16 具有相当的质子电导率,达到 60.1 mS/cm。而在 80 °C 条件下, m -SPP-*co*-PAEK 3CN 2.16 的质子电导率略低于前者,这主要是因为 m -SPP-*co*-PAEK 3CN 2.16 膜结构中存在着氰基与极性基团的相互作用,聚合物链的运动受到抑制,进而表现出更低的吸水率。虽然质子电导率略有降低,但是优异的尺寸稳定性对于制备稳定、高效的膜电极(MEA)极为有利。

表 3 m -SPP-*co*-PAEK 3CN x 的质子电导率、甲醇渗透率和选择性系数

Table 3 Proton conductivity, methanol permeability and selectivity parameter of m -SPP-*co*-PAEK 3CN x

Sample	Proton conductivity ^a /(mS·cm ⁻¹)		Methanol permeability 10 ⁻⁷ /(cm ² ·s ⁻¹) ^b	Selectivity parameter 10 ⁴ /(S·s·cm ⁻³)
	30 °C	80 °C		
SPP- <i>co</i> -PAEK MO 2.33 ^c	62.0	153.1	7.20	8.6
m -SPP- <i>co</i> -PAEK 1.80 ^d	41.5	96.2	4.18	9.9
m -SPP- <i>co</i> -PAEK 3CN 1.75	43.3	110.6	1.65	26.2
m -SPP- <i>co</i> -PAEK 3CN 2.16	60.1	138.7	2.38	25.3

a. Measured under 100% relative humidity environment; b. at 25 °C; c. previously reported and added for comparison^[20]; d. previously reported and added for comparison^[21].

甲醇渗透性与膜的吸水率密切相关,一般情况下,吸水率降低,甲醇透过亦减少。正如预期, m -SPP-*co*-PAEK 3CN x 膜的表现出比 SPP-*co*-PAEK MO 2.33 膜和 m -SPP-*co*-PAEK 1.80 膜更低的甲醇渗透性,甲醇渗透率低至 1.65×10^{-7} cm²/s,比 Nafion 117 膜低一个数量级(2.40×10^{-6} cm²/s),结果见表 3。主要原因是在聚合物的疏水片段引入多重氰基,使得聚合物链间的作用力增大,聚合物链运动受阻,从而有效地阻止甲醇分子渗透。选择性系数通常用于评价质子交换膜的质子传导性与阻醇性能,可由膜的质子传导率(σ)与甲醇渗透率(DK)的比值 σ /DK 得到,见表 3。结果显示, m -SPP-*co*-PAEK 3CN x 膜的选择性系数明显提升。总之, m -SPP-*co*-PAEK 3CN x 膜表现出较高的质子电导率、低的甲醇渗透性以及优异的质子选择性系数,为高效质子交换膜材料的开发和面向实际应用的直接甲醇燃料电池提供重要的实验依据。

3 结 论

以新型的双氯单体 3 和 2,5-二氯二苯酮-3'-磺酸钠为原料,利用 Ni(0) 催化偶联反应制备了新型微嵌段型质子交换膜材料 m -SPP-*co*-PAEK 3CN x 。由于 m -SPP-*co*-PAEK 3CN x 膜内氰基基团之间或氰基基团与其它极性基团之间强的相互作用,使得膜展现了较低的吸水率和甲醇渗透性能。这种通过控制氰基基团在聚合物的疏水片段的分布和数量的方法,不仅可以方便地对聚合物的吸水、溶胀性能进行调控,而且还能够有效提升膜内质子的选择透过性。为高效阻醇型质子交换膜材料的结构设计提供了有益借鉴。

参 考 文 献

- [1] Kreuer K D. On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells[J]. *J Membr Sci*, 2001, **185**: 29-39.

- [2] Zhang H W, Shen P K. Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**: 2780-2832.
- [3] Kakati N, Maiti J, Lee S H, *et al.* Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells in Acidic Media; Do We Have Any Alternative for Pt or Pt-Ru? [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**: 12397-12429.
- [4] Zheng J F, Zhang S B. Polyphenylenes and Their Derivatives for Direct Methanol Fuel Cells Applications[J]. *Adv Mater Sci Res*, 2017, **27**(5): 127-158. ISBN: 978-1-53610-558-2.
- [5] Park C H, Lee C H, Guiver M D, *et al.* Sulfonated Hydrocarbon Membranes for Medium-Temperature and Low-Humidity Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) [J]. *Prog Polym Sci*, 2011, **36**: 1443-1498.
- [6] Pang J H, Zhang H B, Li X F, *et al.* Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(arylene Ether) with Sulfoalkyl Pendant Groups for Proton Exchange Membranes [J]. *J Membr Sci*, 2008, **318**: 271-279.
- [7] Argun A A, Ashcraft J N, Hammond P T. Highly Conductive, Methanol Resistant Polyelectrolyte Multilayers [J]. *Adv Mater*, 2008, **20**: 1539-1543.
- [8] Xiang Y, Lu S F, Jiang S P. Layer-by-Layer Self-Assembly in the Development of Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices from Fuel Cells to Supercapacitors [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**: 7291-7321.
- [9] Yuan T, Pu L J, Huang Q H, *et al.* An Effective Methanol-Blocking Membrane Modified with Graphene Oxide Nanosheets for Passive Direct Methanol Fuel Cells [J]. *Electrochim Acta*, 2014, **117**: 393-397.
- [10] Lee K S, Jeong M H, Lee J P, *et al.* End-Group Cross-Linked Poly(arylene ether) for Proton Exchange Membranes [J]. *Macromolecules*, 2009, **42**: 584-590.
- [11] Zheng J F, He Q Y, Liu C L, *et al.* Nafion-Microporous Organic Polymer Networks Composite Membranes [J]. *J Membr Sci*, 2015, **476**: 571-579.
- [12] Chen Z W, Holmberg B, Li W Z, *et al.* Nafion/Zelite Nanocomposite Membrane by *In Situ* Crystallization for a Direct Methanol Fuel Cell [J]. *Chem Mater*, 2006, **18**: 5669-5675.
- [13] Pandey R P, Thakur A K, Shahi V K. Sulfonated Polyimide/Acid-Functionalized Graphene Oxide Composite Polymer Electrolyte Membranes with Improved Proton Conductivity and Water-Retention Properties [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**: 16993-17002.
- [14] Li N W, Guiver M D. Ion Transport by Nanochannels in Ion-containing Aromatic Copolymers [J]. *Macromolecules*, 2014, **47**: 2175-2198.
- [15] Zhang X, Higashihara T, Ueda M, *et al.* Polyphenylenes and the Related Copolymer Membranes for Electrochemical Device Applications [J]. *Polym Chem*, 2014, **5**: 6121-6141.
- [16] Ghassemi H, McGrath J E. Synthesis and Properties of New Sulfonated Poly(*p*-phenylene) Derivatives for Proton Exchange Membranes I [J]. *Polymer*, 2004, **45**: 5847-5854.
- [17] Wu S Q, Qiu Z M, Zhang S B, *et al.* The Direct Synthesis of Wholly Aromatic Poly(*p*-phenylene)s Bearing Sulfo benzoyl Side Groups as Proton Exchange Membranes [J]. *Polymer*, 2006, **47**: 6993-7000.
- [18] Seesukphronrarak S, Ohira K, Kidena K, *et al.* Synthesis and Properties of Sulfonated Copoly(*p*-Phenylene)s Containing Aliphatic Alkyl Pendant for Fuel Cell Applications [J]. *Polymer*, 2010, **51**: 623-631.
- [19] Chen S W, Chen K C, Zhang X, *et al.* Poly(Sulfonated Phenylene)-Block-Poly(arylene ether sulfone) Copolymer for Polymer Electrolyte Fuel Cell Application [J]. *Polymer*, 2013, **54**: 236-245.
- [20] He Q Y, Zheng J F, Zhang S B. Preparation and Characterization of High Performance Sulfonated Poly(*p*-phenylene-*co*-aryl ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells [J]. *J Power Sources*, 2014, **260**: 317-325.
- [21] He Q Y, Xu T, Qian H D, *et al.* Enhanced Proton Conductivity of Sulfonated Poly(*p*-phenylene-*co*-aryl ether ketone) Proton Exchange Membranes with Controlled Microblock Structure [J]. *J Power Sources*, 2015, **278**: 590-598.
- [22] Zheng J F, Bi W H, Dong X, *et al.* High Performance Tetra-sulfonated Poly(*p*-phenylene-*co*-aryl ether ketone) Membranes with Microblock Moieties for Passive Direct Methanol Fuel Cells [J]. *J Membr Sci*, 2016, **517**: 47-56.
- [23] Song Y, Jin Y H, Liang Q J, *et al.* Novel Sulfonated Polyimides Containing Multiple Cyano Groups for Polymer Electrolyte Membranes [J]. *J Power Sources*, 2013, **238**: 236-244.
- [24] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, *et al.* Synthesis of Copoly(aryl ether ether nitrile)s Containing Sulfonic Acid Groups for PEM Application [J]. *Macromolecules*, 2005, **38**: 3237-3245.
- [25] Kim D S, Kim Y S, Guiver M D, *et al.* High Performance Nitrile Copolymers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells [J]. *J Membr Sci*, 2008, **321**: 199-208.

Preparation and Characterization of Sulfonated Poly(*p*-phenylene-co-aryl ether ketone) for Proton Exchange Membranes

BI Weihui^{a,b}, ZHENG Jifu^a, ZHANG Suobo^{a,c*}

(^aKey Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bUniversity of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

^cJiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing, 211816, China)

Abstract A novel monomer was designed and synthesized, in which the cyano groups were distributed on three benzene rings linked by meta ether linkages. Then using this monomer and 2,5-dichloro-3'-sulfobenzophenone as raw materials, a series of novel micro-block copolymer proton exchange membranes (middle length-sulfonated polyphenylene-co-poly aryl ether ketone 3CN (*m*-SPP-co-PAEK 3CN *x*), *x* represents the ion exchange capacity of the polymer) was prepared by nickel (0) catalyzed coupling copolymerization. The experimental results show that these membranes exhibit low water uptake and swelling ratio as well as methanol permeability under similar ion exchange capacity. As the ion exchange capacity is equal to 2.16 and the temperature is 80 °C, the water uptake and swelling ratio of *m*-SPP-co-PAEK 3CN 2.16 are 29.7% and 28.2%, respectively, while the water uptake and swelling ratio of SPP-co-PAEK MO 2.33 are 80.2% and 37.2%, respectively. At 25 °C, the methanol permeability of the two membranes is 2.38 and 7.20, respectively. The good dimensional stability of the as-synthesized membrane can be attributed to the introduction of the polar-CN groups into the skeleton. With these properties, the prepared membranes are promising proton exchange membrane materials in fuel cell applications.

Keywords sulfonated poly(*p*-phenylene-co-aryl ether ketone)s; proton exchange membranes; microblock; swelling ratio; methanol permeability

Received 2017-01-23; Revised 2017-02-16; Accepted 2017-04-19

Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2015CB655302), the National Natural Science Foundation of China (No. 51473163), the Development of Scientific and Technological Project of the Jilin Province (No. 20160101316JC)

Corresponding author: ZHANG Suobo, professor; Tel: 0431-85262118; Fax: 0431-85262117; E-mail: sbzhang@ciac.ac.cn; Research interests: polymer membranes for separation