

后磺化法精确可控制备磺化聚芳醚砜及其质子交换膜性能

肖磊, 张晨, 何美玉, 陈康成
(北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488)

摘要 以不同配比 4,4'-二氟二苯砜、4,4'-联苯二酚和 4,4'-二羟基二苯砜为单体, 经共聚合得到具有不同分子量的聚芳醚砜。由于聚合物上联苯和苯砜片段的电子效应差异较大, 使磺化反应容易发生在电子云密度较高的联苯片段上。因此采用简单温和的后磺化法, 使磺化聚芳醚砜中的磺酸基团精确接入到主链联苯片段中的醚键邻位上, 并且磺化度可预测。研究表明, 制备的磺化聚芳醚砜(M-SPAES)中的磺酸基团被精确接入到主链上联苯片段中的醚键邻位, 其相对黏度均在 1.2 dL/g 以上。质子交换膜(PEM)的离子交换容量(IEC)测定值与理论值完全一致。膜的吸水率与尺寸变化率随 IEC 和温度的提高而显著增加, 并且膜平面方向的尺寸变化率小于膜厚方向。热重分析显示, 所制备的磺化聚芳醚砜在 280 °C 以上开始降解。在 20 °C, 20% 相对湿度(RH)下, 膜的最大拉伸强度均大于 50 MPa, 断裂伸长率在 15% 以上。PEM 在 Fenton's 试剂中的破碎时间随 IEC 的增加而缩短, 在 20 °C 时, IEC 较小的 PEM 的破碎时间可达到 200 h 以上。PEM 的质子传导率(σ)随温度和 IEC 的增加而显著提高。在 H₂/O₂ 燃料电池性能测试中, 电池温度为 60 °C, 加湿度为 80% RH, 背压为 0.1 MPa 时, 开路电压(OCV)为 1.0 V 以上, 最大功率可达 0.54 W/cm²。

关键词 磺化聚芳醚砜; 质子交换膜; 后磺化法; 可控磺化度

中图分类号 O631 **文献标志码** A

质子交换膜(PEM)在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中作为核心部件之一, 在隔离阴阳两极的同时具有传导质子的作用^[1,2]。目前, 广泛使用的 Nafion 系列全氟磺酸型 PEM 具有优异的质子传导性能和化学稳定性, 但使用温度较低和价格昂贵等缺点严重限制了其进一步应用^[3-5]。因此, 具有制备工艺简单、热稳定性高及成本低廉等优点的磺化芳香型 PEM 材料, 如磺化聚芳醚砜^[6,7](SPAES)、磺化聚酰亚胺^[8]和磺化聚苯并咪唑^[9]等备受关注。其中, 聚芳醚砜(PAES)具有较高的耐热性、良好的电绝缘性能、优异的机械性能和广泛的工业基础^[10-13]。通过在 PAES 中接入磺酸基团, 有望保持优良性能的同时使其具备质子传导能力, 具有潜在的应用前景。McGrath 等^[14]利用 SPAES 探讨了不同因素对 PEM 在 PEMFC 中性能的影响, 在 90 °C, 100% RH, 背压为 0.14 MPa 时, 开路电压(OCV)可达 0.95 V。Duk 等^[15]制备的 SPAES50 在 70 °C, 100% RH, 背压为 0 时, OCV 可达 1.0 V。Kim 等^[16]通过改变 3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟二苯砜(SDFDPS)和 4,4'-联苯二酚(BP)的聚合条件制备得到 BPS-e-20, 在 65 °C, 95%RH 下测得 OCV 可达 1.05 V, 最大功率为 0.55 W/cm²。Lee 等^[17]利用 SDFDPS 与可磺化单体交联制备的 SSPI-X 在 80 °C, 100%RH, 背压为 0 时, OCV 可达 1.0 V, 最大功率可达 0.77 W/cm²。

SPAES 可以采用后磺化法利用磺化试剂对 PAES 进行磺化制备。Hickner 等^[18,19]用发烟硫酸对 PAES 进行磺化, 所制备 SPAES 中的磺酸基团在大分子主链上随机分布, 磺酸基团接入芳香醚键的邻位上。Jin 等^[20]采用浓硫酸对 PAES 进行磺化制备了 SPAES。孟跃中等^[21]采用氯磺酸对聚芳醚砜进行磺化, 在其高分子侧基上接入磺酸基团。王雷等^[22]利用氯磺酸将磺酸基团接入聚合物的萘环侧链, 制

收稿日期: 2017-12-25. 网络出版日期: 2018-05-18.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(批准号: 21306010)和高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)(批准号: 20121101120037)资助。

联系人简介: 陈康成, 男, 博士, 讲师, 主要从事燃料电池用质子交换膜研究. E-mail: chenkc@bit.edu.cn

备得到磺化聚芳醚. 那辉等^[23]利用浓硫酸磺化 PEEK, 将磺酸基团接入聚合物主链制备得 SPEEK. 虽然用浓硫酸和氯磺酸等磺化试剂制备 SPAES 比较简单, 但磺化试剂的活性较强, 随着反应条件的微妙变化会导致磺化产物的磺化度差异较大. 因此, 后磺化法操作工艺虽然简单, 可实现大分子量磺化聚合物的制备, 但不能精确控制聚合物的磺化度和磺化位置, 可重复性较差.

为了能够精确控制聚合物的磺化度和磺化位置, 一般需在具有明确结构的磺化单体的基础上进行共聚, 根据磺化单体和非磺化单体的不同配比, 精确控制聚合物的磺化度. McGrath 等^[24]利用该方法, 采用 3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氯二苯砜 (SDCDPS)、4,4'-二氯二苯砜 (DCDPS) 和不同结构的二酚单体合成了一系列具有不同磺化度的 SPAES, 利用磺化单体 SDCDPS 和非磺化单体 DCDPS 的不同配比合成具有特定磺化度的聚合物, 探讨了不同双酚结构对 PEM 性能的影响. 但该方法需要复杂的有机合成和后处理才能得到纯度很高的磺化单体, 另外磺化单体需要彻底干燥和苛刻的反应条件来确保聚合的顺利进行. 本文以 4,4'-二氟二苯砜 (DFDPS)、4,4'-联苯二酚 (BP) 和 4,4'-二羟基二苯砜 (SDP) 为原料, 利用 BP 和 SDP 的不同配比制备了一系列聚芳醚砜 (M-PAES), 利用聚合物中 SDP 和 DFDPS 片段上砜基的吸电子效应的差异使与砜基相连的苯环上不接入磺酸基团, 在 BP 片段的醚键邻位上接入磺酸基团, 采用后磺化法在温和的条件下对聚合物进行磺化, 制得磺化聚芳醚砜 (M-SPAES), 从而达到精确控制磺化度和磺化位置的效果. 对聚合物及 PEM 的结构、相对黏度、离子交换容量 (IEC)、吸水率和尺寸变化率、质子传导率、抗氧化稳定性、机械性能以及电池性能进行了测定与表征.

1 实验部分

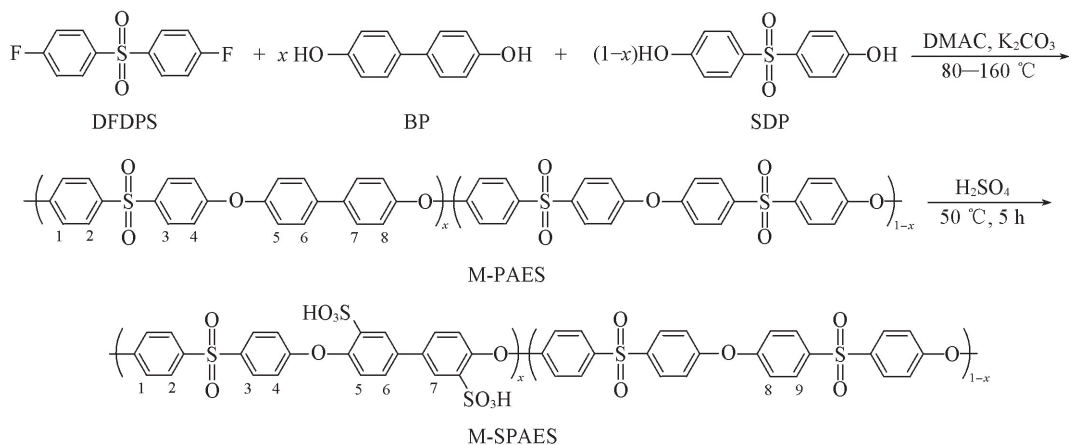
1.1 试剂与仪器

4,4'-二氟二苯砜 (DFDPS)、4,4'-联苯二酚 (BP) 和 4,4'-二羟基二苯砜 (SDP), Adamas 公司; *N,N'*-二甲基乙酰胺 (DMAC, 经氢化钙干燥, 减压蒸馏后备用) 和二甲基亚砜 (DMSO), 天津北辰方正试剂厂; 无水碳酸钾 (使用前在真空烘箱中 140 °C 下活化 2 h)、浓硫酸、丙酮和氢氧化钠, 北京化工厂; 氢化钙, 国药集团化学试剂有限公司.

德国 Bruker Avance 公司 Avance III HD 400 MHz 型核磁共振波谱 (NMR) 仪; 赛默飞世尔公司 NICOLET IS10 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪; Hioki 3532-80 型电化学阻抗仪; 美国英斯特朗公司 TRC-1150A 型拉伸试验机, 测定条件 20 °C, 拉伸速度为 2 mm/min, 相对湿度为 20% RH; Ubbelohde 黏度计, 测定温度 30 °C; 日本岛津 DTG-60 型热力学分析系统 (TGA), 测定温度 25~700 °C, 升温速率为 10 °C/min, 载流气体 N₂, 气体流量 40 mL/min.

1.2 M-SPAES 和 R-SPAES 的制备

以 DFDPS, BP 和 SDP 为单体, 利用 BP 和 SDP 的不同配比, 制备出一系列具有不同理论 IEC 的 M-SPAES, 其中 BP 和 SDP 的摩尔比分别为 4/11, 1/2, 3/5, 2/3, 3/4, 7/8, 1/1 和 3/2. 以 BP/SDP 摩尔比为 3/5 的制备过程为例, 合成路线如 Scheme 1 所示. 在 N₂ 保护下, 在装有磁力搅拌子的 100 mL



Scheme 1 Synthetic routes of M-SPAES polymer

三口瓶中依次加入 2.039 g (8 mmol) DFDPS, 0.561 g (3 mmol) BP, 1.254 g (5 mmol) SDP 和 15 mL DMAC, 待固体完全溶解后, 加入 2.31 g (16 mmol) K_2CO_3 , 常温下保持 0.5 h, 缓慢加热到 120 °C 保持 5 h, 升温至 160 °C 保持 12 h, 聚合体系冷却至室温后, 缓慢倒入水中, 得到白色纤维状固体产物, 经热水洗涤除去 K_2CO_3 后, 产物在 100 °C 下真空干燥 6 h, 得到 M3-PAES.

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入 2 g M3-PAES 和 10 mL 浓硫酸, 待完全溶解后, 升温至 50 °C 保持 5 h, 将反应体系降至室温, 缓慢倒入冰水中, 经去离子水洗涤至中性后, 于 100 °C 下真空干燥 12 h, 得到 M3-SPAES. 作为对比, 参照文献[21]方法, 以 SDFDPS, DFDPS 和 BP 为单体合成不同 IEC 的 R-SPAES, 其中 SDFDPS/DFDPS 的摩尔比分别为 5/9 和 5/7.

1.3 PEM 的制备

将 0.5 g 干燥的 M-SPAES 溶于 10 mL 的 DMSO 中, 制备质量体积比为 5% 的铸膜液, 经过滤和减压脱泡后, 将溶液浇铸在平底培养皿中, 于 70 °C 下恒温 24 h, 冷却至室温, 经去离子水浸泡脱膜, 将膜置于 1 mol/L 的 HCl 溶液中浸泡 5 h, 用去离子水洗涤至中性, 于 120 °C 真空干燥 3 h, 得到透明而强韧的 PEMs. 分别将 BP/SDP 的摩尔比为 4/11, 1/2, 3/5, 2/3, 3/4, 7/8, 1/1 和 3/2 所制备的 PEM 命名为 M1~M8, 将 SDFDPS/DFDPS 摩尔比为 5/9 和 5/7 制备的 PEM 分别命名为 R1 和 R2.

1.4 模型化合物 SDB 与 SDS 的制备

为了确认磺酸基团在聚合物中的定位位置, 利用 BP 和 SDP 分别与 DFDPS 合成相应的模型化合物 SDB 与 SDS. 以模型聚合物 SDB 的合成为例, 在 N_2 保护下, 在 100 mL 的三口瓶中依次加入 1.528 g (6 mmol) DFDPS, 0.560 g (3 mmol) BP, 0.852 g (6 mmol) K_2CO_3 和 12 mL DMAC, 常温下保持 0.5 h, 加热至 120 °C 保持 12 h, 升温至 160 °C 保持 6 h, 将反应体系冷却至室温, 缓慢倒入去离子水中, 得到白色固体产物, 用去离子水洗涤除去 K_2CO_3 , 于 100 °C 真空干燥 6 h, 得到化合物 DB, 收率为 95%.

在 100 mL 三口烧瓶中加入 2 g DB 与 10 mL 浓硫酸, 待完全溶解后, 升温至 50 °C 保持 5 h, 将反应体系冷却至室温, 缓慢倒入冰水中, 充分搅拌析出产物, 过滤并用饱和食盐水冲洗至中性. 将产物用乙醇/水体积比 3:1 的混合溶液重结晶 2 次, 得到磺酸钠盐形式的模型化合物 SDB, 收率为 93%. 采用同样的方法, 利用 SDP 与 DFDPS 合成的模型化合物 SDS, 磺化温度为 60 °C, 磺化前后的化合物质量几乎没有变化.

1.5 性能表征

参考文献[25,26]方法表征磺化聚芳醚砜和 PEM 的性能. 采用酸碱滴定法测定 PEM 的 IEC 值, 将干燥的 100~200 mg PEM 置于 50 mL 质量分数为 15% 的 NaCl 水溶液中浸泡 72 h, 置换出 PEM 中的 H^+ , 以酚酞作为指示剂, 用 0.02 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定. $IEC = V_{NaOH} c_{NaOH} / m_{polymer}$, 其中, V_{NaOH} 为 NaOH 标准溶液的体积, c_{NaOH} 为 NaOH 溶液的摩尔浓度, $m_{polymer}$ 为干膜的质量.

将 PEM 于 100 °C 下真空干燥 6 h 后, 快速称取干膜质量, 分别置于 30, 60 和 80 °C 的去离子水中浸泡 24, 6 和 5 h, 膜的吸水率 (WU) 按照 $WU = (m_s - m_d) / m_d \times 100\%$ 计算, 其中 m_s 和 m_d 分别为湿膜和干膜的质量. 膜平面的尺寸变化 (Δl_c) 由 $\Delta l_c = (l_1 - l_0) / l_0 \times 100\%$ 计算, 其中, l_1 和 l_0 分别为薄膜在干燥和完全湿润状态下 (于 30 °C 下 12 h, 于 60 °C 下 6 h) 的长度. 膜厚的尺寸变化 (Δd_c) 由 $\Delta d_c = (d_1 - d_0) / d_0 \times 100\%$ 计算, 其中 d_1 和 d_0 分别为薄膜在干燥和完全湿润状态下的厚度. 电池性能的测试方法参考文献[27]. 将三明治结构的电极/膜/电极在 120 °C 和 6 MPa 下热压 5 min 制成膜电极组件, 其中用于测试的 PEMs 的厚度为 35~38 μm , 热压之前膜的表面及 Pt/C 电极 (Johnson Matthey Plc., #45 372) 的表面先用少量的黏合剂 Nafion 溶液浸湿, 正负电极 Pt 催化剂的负载量均为 0.53 mg/cm^2 , 电极的有效面积为 5 cm^2 . 用燃料电池测试工作站 (日本 NF 公司 model As-510) 进行测试, 在电池温度为 60 °C, 加湿度为 80%RH, 背压为 0.1 MPa 的条件下评价 PEMFC 的电池性能.

2 结果与讨论

2.1 模型化合物的表征

图 1 为模型化合物 SDB 和 SDS 的 1H NMR 谱图. 图 1(A) 中, 将化合物 DB 与 SDB 进行对比, 在

δ 8.13 处为苯环上磺酸基团邻位氢原子的吸收峰, DB 和 SDB 的其它氢原子的吸收峰位置及积分面积一一对应. 通过计算吸收峰面积可以确定在 50 °C 浓硫酸的温和磺化条件下模型化合物 SDB 中 BP 片段的醚键邻位上可以完全接上磺酸基团. 通过比较图 1(B) 中模型化合物 SDS 与 DS 的核磁谱图, 发现吸收峰的位置及积分面积在磺化前后均未发生变化, 可判断磺酸基团未接入化合物 DS 的任何位置上. 由于聚合物上苯磺片段的电子云密度较低, 使磺化反应不易发生在苯磺片段上. 因此, 通过选用 DFDPS/BP/SDP 为单体原料, 利用单体间不同的配比, 采用后磺化法在聚合物主链中 BP 片段的醚键邻位上可以定量接入磺酸基团, 达到精确控制磺化度和磺化位置的效果.

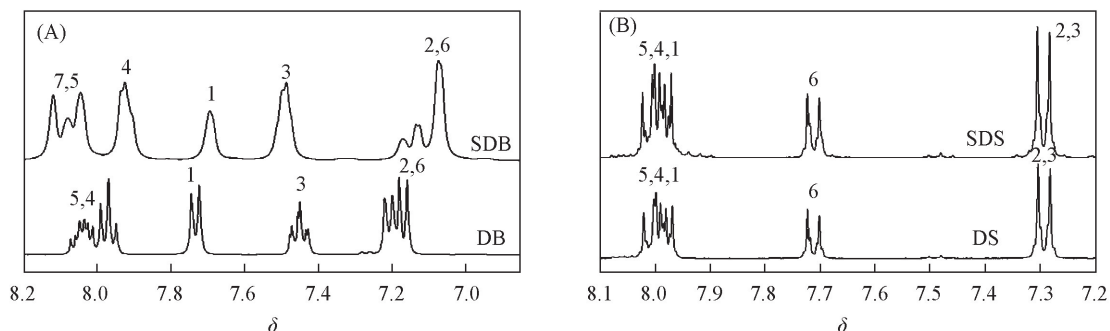
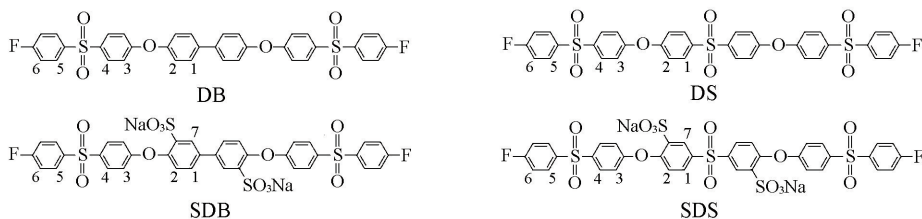


Fig.1 ^1H NMR spectra of DB, SDB before (A) and after sulfonation (B) in DMSO-d_6



2.2 聚合物的合成与表征

通过对磺化前后的模型化合物 SDB 与 SDS 的 ^1H NMR 谱图 (图 1) 分析可知, 在聚合物的 ^1H NMR 谱图 (图 2, 吸收峰标记位置与 Scheme 1 中一一对应) 中, δ 8.07 处为联苯结构上磺酸基团邻位氢原子的吸收峰, 非磺化聚合物 (M7-PAES) 在该处无特征峰. 通过比较理论 IEC 值分别为 1.50 (M3-SPAES), 1.70 (M5-SPAES) 和 1.95 (M7-SPAES) 的聚合物 ^1H NMR 图发现, 由于聚合物的结构相似, 所以不同聚合物的吸收峰位置无明显差异, 但由于聚合物间单体配比的不同, δ 8.07 处的特征峰面积占积分总面积的比例随理论 IEC 的增加而增加, 并且计算值和 IEC 的理论值一致, 结果见表 1.

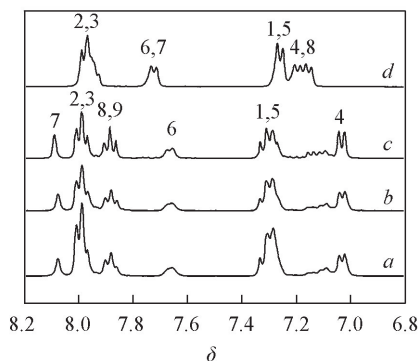


Fig.2 ^1H NMR spectra of copolymers in DMSO-d_6

a. M3-SAPES; b. M5-SAPES; c. M7-SAPES;
d. M7-PAES.

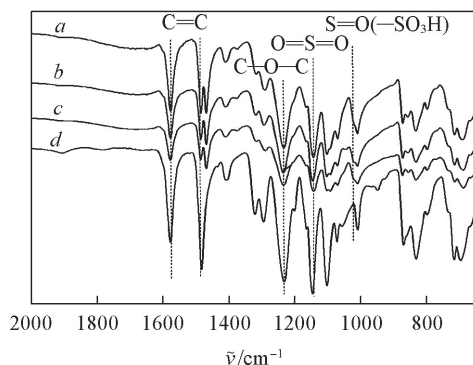


Fig.3 FTIR spectra of un-sulfonated and sulfonated copolymers

a. M3-SAPES; b. M5-SAPES; c. M7-SAPES; d. M7-PAES.

图 3 为 M-PAES 与 M-SPAES 的红外谱图. 聚合物的特征吸收峰分别出现在 1500, 1575, 1600 (苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动), 1150 (磺基的振动吸收峰) 和 1250 cm^{-1} (苯醚键的振动吸收峰). 对比 M7-PAES 的红外谱图可以发现, M7-SPAES 在 1030 cm^{-1} 处检测出磺酸基的振动吸收峰, 说明磺酸基团被接入聚

合物主链上,并且随着理论 IEC 的增大,磺酸基团的振动吸收峰越大.结合 ^1H NMR 谱图,说明采用特定的分子结构与后磺化法相结合,可以达到 SPAES 的磺化度和磺化位置精确可控的效果.

Table 1 Physical properties of polymers and membranes

Polymer	IEC/(mmol · g ⁻¹)			Water uptake(%)			Swell ratio(%)				η_i^f	λ^g
	Theo. ^a	Tit. ^b	NMR ^c	30 °C	60 °C	80 °C	30 °C		60 °C			
							Δl_c^d	Δl_e^e	Δl_c^d	Δl_e^e		
M1-SPAES	1.09	1.03	1.05	32	39	42	4	20	7	25	1.16	17
M2-SPAES	1.34	1.26	1.31	44	57	67	5	25	11	28	1.49	18
M3-SPAES	1.50	1.44	1.49	60	81	128	9	26	11	29	1.52	22
M4-SPAES	1.60	1.54	1.57	65	84	133	10	28	15	35	1.70	23
M5-SPAES	1.70	1.63	1.65	70	121	163	15	31	23	39	1.85	23
M6-SPAES	1.83	1.80	1.89	78	133	188	16	34	28	44	1.95	24
M7-SPAES	1.95	1.94	1.95	106	249	467	25	36	29	45	2.10	30
M8-SPAES	2.30	2.23	2.28	170	—	—	31	40	—	—	2.67	41
R1-SPAES	1.56	1.41	—	27	37	42	11	10	—	—	1.51	17
R2-SPAES	1.80	1.63	—	37	50	61	13	14	—	—	1.55	21

a. Theoretical value; b. experimental value by titration; c. NMR value; d. plane direction change ratio; e. thickness direction change ratio; f. reduced viscosity of polymers at 30 °C with 0.5% (mass fraction) solution in DMSO; g. hydration number at 30 °C.

2.3 离子交换容量、吸水率和尺寸变化率

聚合物的相对黏度和 PEM 的 IEC、吸水率和尺寸变化率的测定结果列于表 1. 作为对比,将利用磺化单体制备的 R-SPAES PEM 性能也列于其中. 由表 1 可知, PEM 的 IEC 滴定值略小于理论值,都在理论值的 94% 以上. 由 ^1H NMR 峰面积换算得到的 IEC 也接近于理论 IEC 值,在理论值的 96%~105% 之间. 说明将具有特定分子结构的单体进行共聚,所制备聚合物的磺化度在后磺化处理过程中是完全可控并可重复的. 同时,在 30 °C 时测得的聚合物的相对黏度都在 1.2 dL/g 以上,说明聚合物都具有较大的分子量. 吸水率是反映 PEM 性能的一个重要参数, PEM 中的水分子有利于质子的传输,然而过多的水分会导致 PEM 过分溶胀而不能保持形状,从而失去隔离阴阳两极的能力,因此 PEM 需要适当的吸水率保障机械性能的同时使其具备良好的质子传导能力. 由表 1 可以看出,随着 IEC 的增加, PEM 的吸水率也显著增加,在 30 °C 时,当 IEC 从 M1-SPAES 的 1.09 mmol/g 上升到 M3-SPAES 的 1.50 mmol/g,吸水率从 32% 增加到 60%; PEM 的吸水率随水温度的上升而增加,IEC 较低的 PEM 的吸水率变化没有较高 IEC 的明显, M2-SPAES 在 30 °C 时的吸水率为 44%, 80 °C 时的吸水率为 67%, 上升了 23%, 而 M6-SPAES 在上述温度时的吸水率分别为 78% 和 188%, 上升了 110%. 这是由于 IEC 的增加使 PEM 在高温水中的溶胀效应更加明显. 当 IEC 增加到 M8-SPAES 的 2.30 mmol/g 时, PEM 在 80 °C 时完全溶解在水中. 在整个温度测试范围内, M6-SPAES 的吸水率明显高于与其 IEC 相近的 R1-SPAES, 随着温度的增加,吸水率的差异逐渐增大,在 30 °C 时, M4-SPAES 的吸水率比 R1-SPAES 高 41%, 在 60 °C 时,二者吸水率的差异增大至 83%, 这可能由于磺酸基团接入位置的不同,聚合物的不同微观结构带来的影响.

从表 1 可以发现,从 M1-SPAES 到 M8-SPAES 的 λ (每个磺酸基团平均吸附的水分子数) 可分为 3 种类型,当 IEC 处于 1.09~1.34 mmol/g 时,由于 IEC 值很低, PEM 中磺酸基团产生的亲水区域并未有效相连, PEM 吸水后,由于相连的疏水区域的限制作用,因而 λ 值为 17 左右,随着 IEC 增加到 1.50~1.83 mmol/g, λ 值增加到 22, 这时膜的形态可以得到有效保持,相连的亲水区域可以有效地吸收水分,但 IEC 上升到 1.9 mmol/g 以上时,由于 PEM 的溶胀使 λ 值进一步增加,直到 PEM 溶解. 在 PEM 的吸水过程中伴随着膜的尺寸变化,主要表现为膜厚度方向和膜平面方向的尺寸变化,考虑到电池的性能所受到的影响,膜平面方向的尺寸变化会导致 MEA 上 PEM 和催化剂层产生剪切力而分离,因此考察膜平面方向的尺寸变化是必要的. 当 IEC 小于 1.60 mmol/g 时, PEM 平面方向的尺寸变化均低于 10%, 具有良好的形状保持能力,即使温度上升至 60 °C 也能保持良好的尺寸稳定性能. 当 IEC 大于该值时,膜平面方向的尺寸变化高于 10%. 由于磺酸基团接入位置的不同, M-SPAES PEM 呈现了膜平面方向的尺寸变化明显低于膜厚度方向各向异性,而 R-SPAES 的 2 种 PEM 则表现了各向同性,

M4-SPAES 在 30 °C 时的膜厚度方向的尺寸变化是膜平面方向的 2 倍, 而 R1-SPAES 在这 2 个方向上具有相近的尺寸变化. 通过控制磺酸基团接入主链的位置增强了膜的横向分子排列方式, 限制了横向的尺寸变化, 有利于 PEM 的稳定性, 虽然增加了纵向的尺寸变化, 但对 PEM 的性能影响较小.

2.4 热重分析、机械性能和抗氧化稳定性

利用 TGA 对 M-SPAES PEM 的热稳定性进行表征, 用 TGA 测定的 PEM 的降解温度列于表 2. 图 4 为 PEM 的热失重曲线. 由图 4 可以看出, 4 种不同 IEC 的 PEM 的热失重曲线都显示了 3 个降解阶段, 结合表 2 可以看出, 第一阶段在 40~150 °C, 为 PEM 中水分的去除; 第二阶段处于 280~310 °C, 主要是由于聚合物中磺酸基团的降解; 第三阶段处于 500 °C 前后, 为聚合物主链的降解温度. 从热重分析曲线可以看出, 聚合物在 280 °C 以上的高温才开始降解, 表明制备的 PEM 具有良好的热稳定性.

通过后磺化法制备的 M-SPEAS PEM 的力学性能于表 3. 所有的 PEM 具有 1.19 GPa 以上的杨氏模量, 51 MPa 以上的断裂强度和 15% 以上的断裂伸长率. 相较于相似 IEC 的 R-SPAES PEM, 显然 M-SPAES PEM 具有更高的力学性能, 说明采用本文所述的方法可以使聚合物具有更高的分子量, 而且合成更为简便. 将 PEM 置于 Fenton's 试剂 (3% H₂O₂, 2×10⁻⁶ mol/L FeSO₄) 中, 观察 PEM 在 20 和 80 °C 时的破碎时间 *t*, 并将结果列于表 3. 由表 3 可以看出, 绝大部分的 PEM 在 20 °C 时破碎时间基本

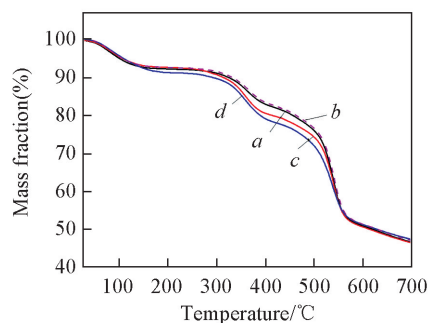


Fig.4 TGA curves of the membranes

a. M1-SPAES; b. M3-SPAES; c. M5-SPAES; d. M7-SPAES.

Table 2 TGA and proton conductivity of PEMs

Polymer	IEC/(mmol · g ⁻¹)	TGA		σ /(mS · cm ⁻¹)			E_a /(kJ · mol ⁻¹)
		$T_{d1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d2}/^{\circ}\text{C}$	40 °C	60 °C	80 °C	
M1-SPAES	1.09	298	494	31	57	94	26.7
M2-SPAES	1.34	290	463	44	68	99	19.1
M3-SPAES	1.50	293	506	48	74	110	18.9
M4-SPAES	1.60	287	488	57	89	129	19.5
M5-SPAES	1.70	286	499	87	129	175	17.2
M6-SPAES	1.83	283	491	102	142	184	14.5
M7-SPAES	1.95	306	483	108	161	188	17.5
M8-SPAES	2.30	311	496	126	178	211	15.1
R1-SPAES	1.56	—	—	68	85	117	14.0
R2-SPAES	1.80	—	—	107	133	158	9.6
SPAES40 ^[10]	1.51	—	—	71	83	127	6.8
SPES-20 ^[28]	1.61	—	—	100	111	142	4.6
Nafion	0.91	—	—	104	142	179	12.6

Table 3 Mechanical properties and oxidative stability of PEMs

Polymer	IEC/(mmol · g ⁻¹)	Y^a /GPa	S^b /MPa	E^c (%)	Oxidative stability ^d	
					t /h(20 °C)	t /min(80 °C)
M1-SPAES	1.09	1.19	56	15	216	84
M2-SPAES	1.34	1.32	61	28	209	65
M3-SPAES	1.50	1.26	60	15	198	57
M4-SPAES	1.60	1.25	57	26	183	43
M5-SPAES	1.70	1.36	52	18	175	24
M6-SPAES	1.83	1.23	58	28	167	17
M7-SPAES	1.95	1.29	54	24	167	9
M8-SPAES	2.23	1.34	51	16	112	5
R1-SPAES	1.56	0.91	50	15	—	—
R2-SPAES	1.80	0.96	54	11	—	—

a. Young's modules; b. maxium stress; c. elongation at break; d. break time of membranes in Fenton's reagent.

上都高于 160 h. 随着温度升高到 80 °C, PEM 的抗自由基的氧化时间急剧缩短, 这是由于温度升高一方面使自由基更加活泼, 另一方面因为 PEM 的溶胀, 从而导致自由基容易进入膜的内部, 其中 IEC 较低的 PEM 如 M1-SPAES~M3-SPAES 在 80 °C 时仍保持了 1 h 左右的抗氧化时间, IEC 较高的 PEM 如 M7-SPAES 和 M8-SPAES 在 80 °C 下分别在 9 和 5 min 内不断溶胀直到溶解, 因此未能记录分子链段明显降解的时间.

2.5 质子传导率

质子传导率是衡量 PEM 性能的最重要的参数之一, IEC 和温度均会对质子传导性能产生影响, 其中 IEC 的变化对 PEM 的质子传导性能影响尤为显著, IEC 值越高质子传导率越高. 而在相同 IEC 下, 一般温度越高质子传导性能越好. 表 2 列出了不同 IEC 的 PEM 分别在 40, 60 和 80 °C 超纯水中测定的质子传导率(σ)和活化能(E_a). 图 5 为 PEM 在不同温度超纯水中测定的质子传导率的变化趋势.

由图 5 可知, 质子传导率随 IEC 增大和温度升高而升高. M-SPAES PEM 的质子传导率在小于 60 °C 时要稍低于与之相近 IEC 的 R-SPAES PEM, 但水的温度高于 60 °C 时, 质子传导率反而会高于 R-SPAES PEM 和其它文献中的磺化 PEMs, 如 R1-SPAES 在 20, 30 与 40 °C 时的质子传导率分别为 47, 55 与 68 mS/cm, 而 M4-SPAES 的质子传导率分别为 34, 48 与 57 mS/cm, 但当温度上升到 60 °C 以上时, R1-SPAES 在 60 和 80 °C 时的质子传导率为 85 和 117 mS/cm, 而 M4-SPAES 则分别为 89 和 129 mS/cm, 这是由于 M-SPAES PEM 在高温时拥有更高的吸水率, 更有利于质子的运输, 因此在高温下 M4-SPAES 的质子传导率增加得更快. 当 IEC 上升到 1.95 mmol/g 以上时, 由于 PEM 的过度溶胀, 导致 PEM 的质子传导率增长速度变慢, 如 M7-SPAES 在 80 °C 时质子传导率为 188 mS/cm, 为 60 °C 时的 117%, 低于相应的 M6-SPAES 为 60 °C 时 130%.

从表 2 可以看出, 对于 M-SPAES PEM 来说, M1-SPAES (IEC = 1.09 mmol/g) 的活化能为 26.7 kJ/mol, IEC 较高的 M5-SPAES (IEC = 1.70 mmol/g) 的活化能为 17.2 kJ/mol, 说明较低 IEC 的 PEM 的质子传导率受温度影响更大. 通过比较其它文献中相近 IEC 的不同 PEM, 可以发现, M4-SPAES 的活化能可达 19.5 kJ/mol, 高于 SPAES40 的 6.8 kJ/mol, 说明制备的 M-SPAES PEM 的质子传导率受温度的影响较大. 这是由于本文中所制备的 SPAES 的磺酸基团连接在电子云密度较高的联苯片段上, 磺酸的酸性较弱, H^+ 的电离对温度更加依赖, 所以在低温时 M4-SPAES 的质子传导率虽然要低于 SPAES40, 但在高温时测得质子传导率反而要高于 SPAES40.

2.6 电池性能

图 6 为 M2-SPAES 和 M4-SPAES 的电池性能. 从电压极化曲线可以看出, 电池温度为 60 °C, 加湿度为 80% RH, 背压为 0.1 MPa 的条件下, M2-SPAES 和 M4-SPAES 的 OCV 均为 1.0 V 以上. 随着电流密度的增加, 两者的电池电压均出现缓慢的下降, 当电流密度为 0.5 A/cm² 时, M4-SPAES 的电池电压为 0.64 V, 高于 M2-SPAES 的 0.57 V. 当电流密度增加到 0.8 A/cm² 时, M4-SPAES 的电池电压为 0.6 V, 明显高于 M2-SPAES 的 0.4 V. 同时, M4-SPAES 的最大输出功率为 0.54 W/cm², 明显高于 M2-SPAES 的 0.34 W/cm². 在不同条件下,

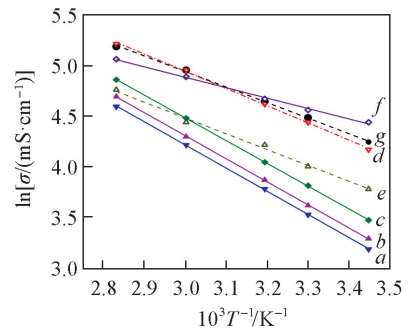


Fig.5 Temperature dependence of proton conductivity of membranes

a. M2-SPAES; b. M3-SPAES; c. M4-SPAES; d. M6-SPAES; e. R1-SPAES; f. R2-SPAES; g. Nafion.

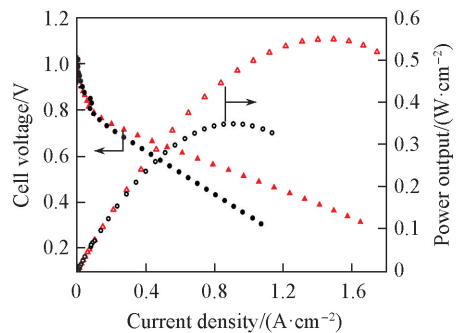


Fig.6 PEMFC performances for M2-SPAES (●, ○) and M4-SPAES (▲, △) membranes at 60 °C, 80% RH and 0.1 MPa back pressure

M4-SPAES 均表现出比 M2-SPAES 更高的电池性能,这主要是由于 M4-SPAES 的质子传导率大于 M2-SPAES.

3 结 论

通过单体 DFDPS, BP 和 SDP 的共聚合,利用聚合物主链基团的结构特点,通过调控单体 BP 和 SDP 的配比,采用后磺化法合成了一系列具有磺化位置和磺化度精确可控的磺化聚芳醚砜 PEM. 所制备的 PEM 结构均一,柔韧结实,其 IEC 为 1.09~2.30 mmol/g. 热重结果表明,所合成的磺化聚合物的降解温度均大于 280 °C,具有良好的热稳定性. PEM 的吸水率随着 IEC 和温度的升高而增加,30 °C 时的水合数为 17~30. 在 30~60 °C 的温度范围内,膜的尺寸变化表现出了横向变化率仅为纵向变化率的 20%~75% 的各向异性特性. 在 20 °C 的 Fenton's 试剂中,较低 IEC 的 PEM 破碎时间可达 200 h 以上,表明 PEM 具有优良的抗氧化性能. PEM 具有较高的质子传导性能, M4-SPAES 在 80 °C 的水中的质子传导率为 129 mS/cm. 同时,在电池性能测试中,在 60 °C, 80% RH, 背压为 0.1 MPa, OCV 可达 1.0 V, 最大功率为 0.54 W/cm². PEM 在燃料电池中具有潜在的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Kim K., Kim S. K., Park J. O., Choi S. W., *J. Membr. Sci.*, **2017**, 537, 11—21
- [2] Savadogo O., *J. Power Sources*, **2004**, 127(12), 135—161
- [3] Chen R., Li G., *New J. Chem.*, **2016**, 40(4), 3755—3762
- [4] Gong F. X., Qi Y. H., Xue Q. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(2), 433—439(宫飞翔, 齐永红, 薛群翔. 高等学校化学学报, **2014**, 35(2), 433—439)
- [5] Zhang Z., Wu. L., Xu T., *J. Membr. Sci.*, **2011**, 373(12), 160—166
- [6] Wei H., Chen R., Li G., *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40(41), 14392—14397
- [7] Pang J. H., Feng S. N., Zhang H. B., Jiang Z. H., Wang G. B., *RSC Adv.*, **2015**, 5(48), 38298—38307
- [8] Chen K. C., Bai W. X., Zhao Z. P., Liu W. F., Yang Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(4), 781—787(陈康成, 白文馨, 赵之平, 刘文芳, 杨智. 高等学校化学学报, **2015**, 36(4), 781—787)
- [9] Ren J., Zhang S., Liu Y., Wang Y., Pang J., Wang Q., Wang G., *J. Membr. Sci.*, **2013**, 434, 161—170
- [10] Wen P. S., Zhong Z., Li L., Shen F., Li X. D., Lee M. H., *J. Membr. Sci.*, **2014**, 463, 58—64
- [11] Daryaei A., Miller G. C., Willey J., Roy C. S., Vondrasek B., Kazerooni D., Burtner M. R., Mittelsteadt C., Lesko J. J., Riffle J. S., McGrath J. E., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(23), 20067—20075
- [12] Tang W. F., Ling Y., Chen S. S., Hu Z. X., Chen S. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(11), 2661—2666(唐卫芬, 凌瑛, 陈姗姗, 胡朝霞, 陈守文. 高等学校化学学报, **2013**, 34(11), 2661—2666)
- [13] Hu Z. X., Tang W. F., Zhang X. L., Bi H. P., Chen S. S., Geng H., Gao Y., Chen S. W., *J. Polym. Res.*, **2016**, 23(11), 230
- [14] Abhishek R., Hickner M. A., Ozma L., McGrath J. E., *J. Power Sources*, **2009**, 191, 550—554
- [15] Yu D. M., Yoon. S., Kim T. H., Lee J. Y., Lee J., Hong. Y. T., *J. Membr. Sci.*, **2013**, 446(11), 212—219
- [16] Lee S. Y., Yeonhye K., Kim H. J., *Solid State Ionics*, **2015**, 275, 92—96
- [17] Lee H. F., Benjamin B., Huang Y. C., *J. Mater. Sci.*, **2016**, 51, 9805—9821
- [18] Hickner M. A., Hossein G., Yu S. K., Brian R., Mcgrath J. E., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4587—4612
- [19] Chen D. Y., Kim S., Li L., Yang G., Hickner M. A., *RSC Adv.*, **2012**, 2(21), 8087—8094
- [20] Jin X., Bishop M. P., Ellis T. S., *J. British. Polym.*, **1985**, 17(1), 4—10
- [21] Kong L. H., Xiao M., Wang L., Meng Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2006**, 27(6), 1141—1144(孔令环, 肖敏, 王雷, 孟跃中. 高等学校化学学报, **2006**, 27(6), 1141—1144)
- [22] Tao D., Xiang X. Z., Wang L., *Acta Polymerica Sinica*, **2014**, 3(3), 326—332(陶丹, 向熊志, 王雷. 高分子学报, **2014**, 3(3), 326—332)
- [23] Zhuang Z., Qi D., Zhao C. J., Na H., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2016**, 236, 701—711
- [24] Wang F., Hickner M., Kim Y. S., Mcgrath J. E., *J. Membr. Sci.*, **2002**, 197, 231—242
- [25] Yue X., Wu W. J., Chen G. D., Yang C. R., Liao S. J., Li X. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(39), 45333
- [26] Lin C. X., Zhuo Y. Z., Hu E. N., Zhang Q. G., Zhu A. M., Liu Q. L., *J. Membr. Sci.*, **2017**, 539, 24—33
- [27] Chen K. C., Ji M. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(5), 989—995(陈康成, 纪梦蝶. 高等学校化学学报, **2016**, 37(5), 989—995)

[28] Zheng J. F., Wang J., Zhang S. B., Yuan T., Yang H., *J. Power Sources*, **2014**, 245(1), 1005—1013

Precise Controllable Post-sulfonation for Preparation of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s and Their Properties for Proton Exchange Membrane[†]

XIAO Lei, ZHANG Chen, HE Meiyu, CHEN Kangcheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institution of Technology, Beijing 102488, China)

Abstract A series of poly(arylene ether sulfone)s with high molecular weight was prepared from 4-fluorophenyl sulfone, 4,4'-biphenol and bis(4-hydroxyphenyl) sulfone with different mole ratio. Due to the large difference between the electronic effects of biphenyl fragment and phenyl sulfone fragment on the polymer, the sulfonation reaction is easily carried out on biphenyl fragments with higher electron cloud density. The sulfonic acid groups were introduced to ortho-position of the oxy ether group on the biphenyl and sulfonation degree were successfully predicted after post-sulfonation process. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES)-based proton exchange membranes (PEM) were prepared by solution casting method, of which relative viscosity, ion exchange capacity(IEC), water uptake and swell ratio, proton conductivity, oxidative stability, mechanical properties and cell performance were investigated. Relative viscosity of sulfonated copolymers was higher than 1.2 dL/g. The sulfonated copolymers showed that titration and ¹H nuclear magnetic resonance calculated value of IEC were accordingly to that of theoretical. Water uptake and swell ratio obviously increased with increasing of IEC and temperature, and the size change ratio of the thickness direction was larger than that of plane direction in the membranes. The thermal gravimetric analyse(TGA) results indicated that the PEMs have the decompose temperature at about 280 °C. All the PEMs showed maximum tensile strength above 50 MPa, and the elongation at break over 15% at 20 °C and 20% RH. Free radical oxidative stability test showed the PEMs with low IEC become brittle in Fenton's reagent over 200 h at 20 °C. The proton conductivity of PEMs were increased rapidly with the increase of the IEC and temperature, for example, the conductivity of M2-SPAES(1.34 mmol/g) and M4-SPAES(1.60 mmol/g) were 68 and 89 mS/cm at 60 °C in water, and 99 and 129 mS/cm at 80 °C in water, respectively. H₂/O₂ Fuel cell performance showed that the open circuit voltage and maximum power output were higher than 1.0 V and 0.54 W/cm² under 60 °C, 80% RH and 0.1 MPa back pressure, respectively.

Keywords Sulfonated poly(arylene ether sulfone); Proton exchange membrane; Post-sulfonation; Controlled sulfonated degree

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(No. 21306010) and the Specialized Research the Doctoral Program of Higher Education of China(New Teachers)(No. 20121101120037).