

PVDF 增强咪唑功能化聚芳醚酮膜的制备与研究

杨景帅, 王逸涵, 展思帆, 杨国浩
(东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了一种新型耐高温聚合物电解质膜的制备方法. 以聚偏氟乙烯(PVDF)为增强材料, 以甲基咪唑功能化聚芳醚酮(MeIm-PAEK)为基体材料, 通过两者共混制备了具有较高电导率和良好尺寸稳定性的膜材料, 并研究膜材料组分对膜材料性能的影响. ^1H NMR 证实了咪唑基团的接枝成功. 磷酸掺杂实验表明: 甲基咪唑的功能化, 使 MeIm-PAEK 膜具备较强的吸附磷酸能力; 随着咪唑基团接枝度的增加, MeIm-PAEK 膜的磷酸掺杂含量显著增加. 通过与 PVDF 复合, 显著地改善 MeIm-PAEK 膜在高温下、高浓度磷酸掺杂后的尺寸稳定性. 70MeIm-PAEK/PVDF 复合膜经 85% 磷酸溶液掺杂后, 膜材料的磷酸掺杂质量分数为 226%, 体积溶胀率为 248%, 180 °C 不加湿条件下的电导率为 0.141 S/cm, 适合做高温聚合物电解质膜材料.

关 键 词: 聚合物电解质膜; 燃料电池; 耐高温; 电导率; 尺寸稳定性

中图分类号: TQ 152 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)12-1800-05

Preparation and Investigation of PVDF Strengthened Imidazole Functionalized Poly(Aryl Ether Ketone) Membranes

YANG Jing-shuai, WANG Yi-han, ZHAN Si-fan, YANG Guo-hao
(School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG Jing-shuai, E-mail: yjs@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Novel polymer electrolyte membranes of thermostability with superior conductivity and improved dimensional stability have been proposed based on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) blended with methylimidazolium poly(aryl ether ketone) (MeIm-PAEK). The relationship between the properties and chemical components of membranes has been investigated. ^1H NMR spectra have confirmed the successful reaction of the imidazole function. Acid doping measurement indicates that grafting imidazole groups into PAEK makes the PAEK absorb phosphoric acid and the acid doping content increase with the increase of imidazole groups' grafting degree. The dimensional stability of MeIm-PAEK membranes in the concentrated phosphoric acid solution under elevated temperatures can be improved by blending PVDF. The 70MeIm-PAEK/PVDF membrane achieves an acid doping content of 226% and volume swelling of 248% after being immersed in the 85% phosphoric acid solution. This acid doped membrane exhibits a conductivity as high as 0.141 S/cm at 180 °C without humidifying.

Key words: polymer electrolyte membrane; fuel cell; thermo stability; conductivity; dimensional stability

随着全球能源和环境问题的日益突出, 急需寻找新能源和相应的存储转化装置. 工作温度在 100 °C 以上的高温质子交换膜燃料电池 (HT-PEMFC), 具有简化的水热管理系统、更高的 CO 耐受能力、更快的电极动力学等优势, 近年来受到国内外研究者的普遍关注^[1-2]. 作为 PEMFC 的

关键组件, 高温质子交换膜 (HT-PEM) 的性能直接影响着燃料电池的性能. 目前认为聚苯并咪唑 (PBI) 类膜材料是比较成功和接近实际应用的 HT-PEM^[2-5]. 然而该类膜材料的实际应用仍然面临着挑战. 比如, 合成 PBI 聚合物的原料四氨基联苯有致癌性, PBI 膜的电导率提高常以牺牲机

械性能或尺寸稳定性等为代价^[1,6]. 新型 HT - PEM 的研发将提高膜材料的理化性能,也是推动该类膜材料进一步发展的关键.

本文以具有良好热稳定性、有机溶剂溶解性、同时带有 4 个甲基基团的聚芳醚酮(PAEK)为基体材料. 通过调控溴甲基化反应条件,合成得到不同溴化度的聚合物,再通过和甲基咪唑(MeIm)的亲核反应使聚合物咪唑功能化,获得磷酸掺杂能力. 同时复合具有良好机械强度的聚偏氟乙烯(PVDF),来增强 MeIm - PAEK 膜的尺寸稳定性. 通过研究不同组分膜材料的性能,研究了膜材料的化学结构与膜性能的关系.

1 实验材料和实验方法

以物质的量比为 1:1 的 3,3',5,5' - 四甲基 - 4,4' - 联苯二酚和 4,4' - 二氟二苯甲酮在环丁砜溶剂中的缩合反应合成含有四甲基联苯结构的聚芳醚酮聚合物^[6]. 即在烧瓶中按比例加入两种单体和环丁砜,溶解后,加入碳酸钾和甲苯,反应在 N₂ 中进行,升温至 140 ~ 160 °C 除水 3 h,然后升温至 200 °C 反应 3 h. 反应结束后,将烧瓶内物质立即倒入去离子水中,析出淡黄色固体,以丙酮、去离子水各煮洗 2 h,置于 80 °C 真空干燥箱干燥 12 h,得到聚芳醚酮(PAEK).

以氯仿为溶剂,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,N - 溴代琥珀酰胺(NBS)为溴化试剂,在 N₂ 保护下,回流反应一定时间,将 PAEK 聚合物溴甲基化. 溴化反应结束后将混合物倾倒入乙醇溶液中,并以乙醇为洗液,洗涤 3 次,再置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h,得到橙黄色絮状固体产物溴化聚芳醚酮(Br - PAEK_m, *m* 为溴化度). 本研究中将溴化度定义为 Br - PAEK_m 聚合物中溴甲基占全部甲基的摩尔分数.

以甲基咪唑(MeIm)为功能化试剂,N,N - 二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,通过溶液浇铸法制备咪唑基团功能化聚芳醚酮(MeIm - PAEK)膜材料. 具体方法为:室温下将 Br - PAEK 在超声振荡条件下溶解在 DMAc 溶剂中,按照 MeIm 与溴甲基不同的物质的量比例关系,制备得到不同接枝程度的 *x*MeIm - PAEK 膜材料,其中 *x* 代表 Br - PAEK 聚合物中的溴甲基被甲基咪唑反应的摩尔分数. 将得到的均一铸膜溶液倒入培养皿中,于 70 °C 烘箱中蒸发溶剂 DMAc,24 ~ 48 h 后将膜材料从培养皿中揭下,于 80 °C 去离子水中水煮 1 h,再于 100 °C 烘箱中干燥 4 h,得到均一透明的膜材料. *x*MeIm -

PAEK 膜的制备过程如图 1 所示.

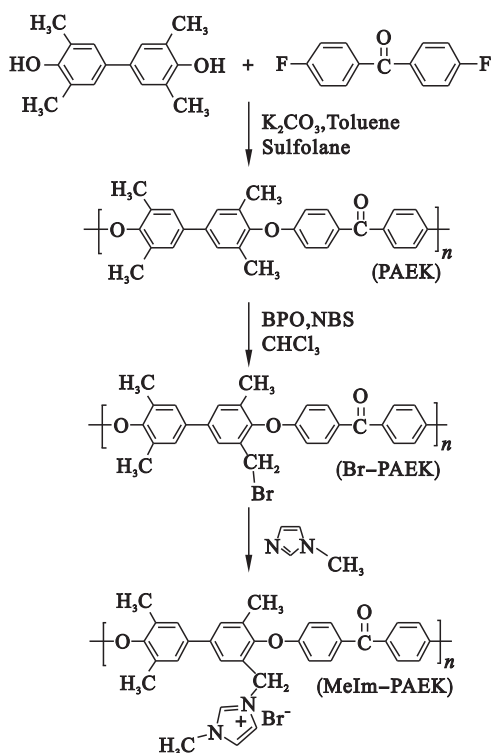


图 1 Melm-PAEK 膜的制备示意图

Fig. 1 Scheme for synthesis of Melm-PAEK membranes

以聚偏氟乙烯(PVDF)为增强材料,DMAc 为溶剂,通过溶液浇铸法制备 *x*MeIm - PAEK/PVDF 复合膜. 即室温下将 PVDF 在超声振荡条件下溶解在 DMAc 溶剂中,按照 PVDF 占复合膜质量分数 20% 的比例关系,将 PVDF/DMAc 溶液和 *x*MeIm - PAEK/DMAc 溶液于超声振荡条件下混合 30 min,后续成膜制备过程与上述 *x*MeIm - PAEK 膜材料制备过程相同.

室温下将复合膜浸泡在 85% 磷酸(H₃PO₄)溶液中 72 h,得磷酸掺杂的膜材料. 膜材料的磷酸掺杂含量定义为单位质量聚合物中的磷酸质量. 即通过酸掺杂过程前后膜材料的质量变化得到磷酸的增重,膜材料的酸掺杂量为

$$w(\text{酸}) = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:*m*₀ 为浸泡磷酸前干态膜的质量;*m*₁ 为浸泡磷酸后膜的质量. 同时通过测量膜材料掺杂磷酸前后的长、宽、厚的变化,计算得到膜材料的面积溶胀率(*A*)和体积溶胀率(*V*).

使用型号为 AVANCE - 600M 的超导核磁共振仪对聚合物进行核磁共振氢谱(¹H - NMR)分析. 实验中对于 Br - PAEK 和 MeIm - PAEK 分别选用氘代氯仿(CDCl₃)和二甲基亚砜(DMSO - *d*₆)为溶剂,四甲基硅烷为内标物质,测试前聚合

物在 100 ℃ 真空干燥箱中烘干至恒重. 采用四电极法测量膜材料的电导率. 将质子交换膜夹在两个玻璃板之间, Pt 电极固定在膜的两侧. Pt 电极连接交流电阻仪传导恒定电流, 同时接万用电表测量电压. 在测试过程中, 将测试装置放置于鼓风干燥箱中, 用来控制温度. 为了避免水分对测试结果的影响, 测试前将膜材料在 100 ℃ 条件下干燥 1 h, 再进行电导率的测试. 膜材料电导率为

$$\sigma = \frac{L}{RWD} \cdot$$

(2)

式中: L 为 Pt 电极间的膜长度; R 为膜材料的电阻; W 为膜的宽度; D 为膜的厚度.

2 结果与讨论

2.1 Melm-PAEK 膜的化学结构分析

如图 1 所示, 通过双酚单体和双卤单体间的亲核取代缩聚反应合成 PAEK 聚合物. 再以 NBS 为溴代试剂, 在 BPO 作引发剂条件下, 通过自由基取代机理, 使得 PAEK 发生溴甲基化反应, 从而在 PAEK 聚合物骨架中引入溴甲基基团. 溴化过程中, 通过控制溴化试剂与聚合物的比例关系和溴化条件(反应时间和反应温度), 合成了溴化度分别为 23% 和 43% 的聚合物, 即 Br-PAEK_{0.23} 和 Br-PAEK_{0.43}. 以上述两种聚合物为基体材料, 按照溴甲基基团与甲基咪唑 1:1 物质的量比分别与甲基咪唑反应, 合成得到咪唑基团功能化的聚合物 100MeIm-PAEK_{0.23} 和 100MeIm-PAEK_{0.43}.

以溴化度为 43% 的聚合物为例, 咪唑基团功能化前后相应聚合物的化学结构通过 ¹H NMR 加以表征, 如图 2 所示. 按照文献报道^[6-7], Br-PAEK_{0.43} 的 ¹H NMR 谱图中氢峰归属如图 2 所示. Br-PAEK_{0.43} 的 ¹H NMR 谱图中化学位移 4.48 × 10⁻⁶ 处, 可以明显观察到 -CH₂Br 基团中氢的吸收峰(H_b). 同时, 通过基团对应的峰积分面积来计算 Br-PAEK 的溴化度(BD)^[6]. δ = 2.21 × 10⁻⁶ 处对应的 Br-PAEK 联苯结构上的甲基(Ar-CH₃)的氢峰积分面积为 A ; δ = 4.5 × 10⁻⁶ 处溴亚甲基(Ar-CH₂-Br)的氢峰积分面积为 B , 依据式(3)计算得到 Br-PAEK 聚合物的溴化度为 43%.

$$BD = \frac{3B}{2A + 3B} \times 100\%$$

(3)

随着咪唑基团功能化的进行, 从图 2 可以看出, 聚合物对应的 ¹H NMR 谱图发生明显变化. 在

100MeIm-PAEK_{0.43} 的 ¹H NMR 谱图中可以明显看出在化学位移 3.72 × 10⁻⁶ 和 9.21 × 10⁻⁶ 处存在着甲基咪唑的甲基氢(H₂)、咪唑环氢(H₉)的吸收峰^[7]. 同时 100MeIm-PAEK_{0.43} 中亚甲基氢的吸收峰(CH₂, H₃, δ = 5.43 × 10⁻⁶) 比 Br-PAEK_{0.43} 中亚甲基氢的吸收峰(δ = 4.48 × 10⁻⁶) 向低场方向移动, 这是由于咪唑基团为吸电子基团^[7]. ¹H NMR 结果表明, 成功合成了聚合物 PAEK 和 Br-PAEK, 同时通过咪唑功能化过程, 成功地将溴甲基转化为咪唑基团, 从而得到咪唑基接枝聚芳醚酮(MeIm-PAEK).

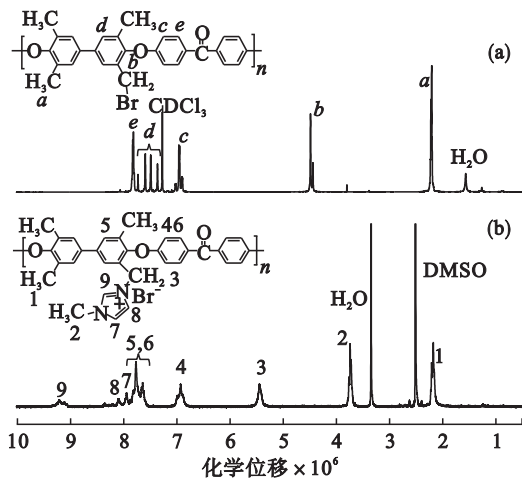


图 2 聚合物的¹H NMR 谱图
Fig. 2 ¹H NMR spectra of polymers
(a)—Br-PAEK_{0.43}; (b)—100MeIm-PAEK_{0.43}.

2.2 磷酸掺杂的 Melm-PAEK 膜的性能分析

图 3 为 100MeIm-PAEK_{0.23} 和 100MeIm-PAEK_{0.43} 两种膜材料室温下浸泡 85% 磷酸溶液前和平衡后的对比照片. 从图可知, 掺杂磷酸后两种膜材料的形貌均发生变化. 对于由低溴化度 Br-PAEK_{0.23} 聚合物制备的 100MeIm-PAEK_{0.23} 膜而言, 磷酸掺杂后膜仍然保持了完整的形貌, 磷酸掺杂质量分数为 120%, 面积和体积溶胀率分别为 22%, 112%, 同时膜材料具有一定的韧性和机械强度. 上述结果说明, 甲基咪唑基团的接枝将疏水性的 PAEK 膜转变为了亲水性材料, 显著地增加了膜材料的亲水性和磷酸掺杂能力. 图 4 为磷酸掺杂的 100MeIm-PAEK_{0.23}/PA 膜在不同温度下的电导率. 由图可知, 100MeIm-PAEK_{0.23}/PA 膜在 100 ℃ 以上不加湿条件下均具有高于 0.01 S/cm 的电导率; 且膜电导率随着温度升高而增大, 在 160 ℃ 时电导率达到最大值 0.031 S/cm. 但当温度超过 160 ℃ 时, 膜的电导率并未随着之前趋势大幅增加, 与膜在 160 ℃ 时的

电导率相近. 这可能是由于磷酸在 160 ~ 180 ℃ 的高温非水条件下发生脱水缩合而形成低电导率的磷酸低聚物或多聚物导致的^[8].

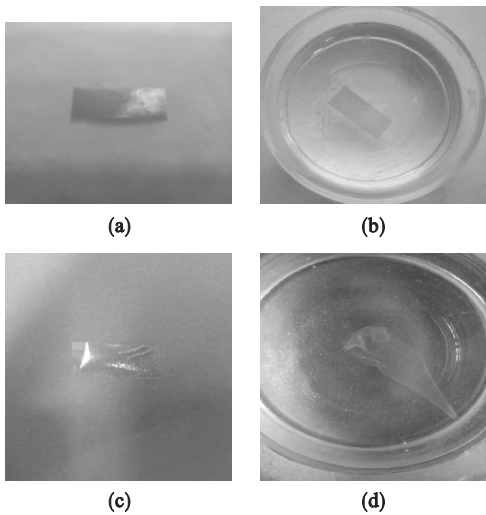


图 3 100MeIm-PAEK 膜室温下在磷酸溶液中浸泡 72 h 前后的照片
Fig. 3 Photos of 100MeIm-PAEK membranes before and after immersing in phosphoric acid solutions for 72 h at room temperature

- (a) —100MeIm-PAEK_{0.23} 膜浸泡前;
- (b) —100MeIm-PAEK_{0.23} 膜浸泡后;
- (c) —100MeIm-PAEK_{0.43} 膜浸泡前;
- (d) —100MeIm-PAEK_{0.43} 膜浸泡后.

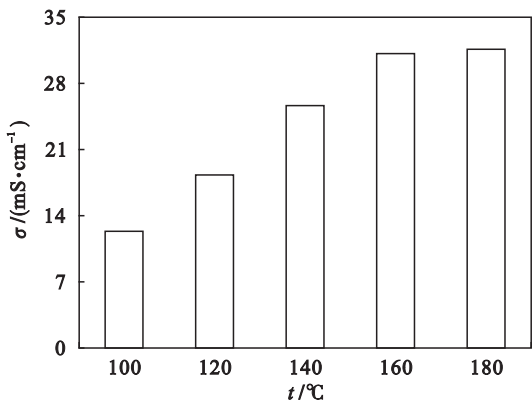


图 4 100MeIm-PAEK_{0.23}/PA 膜在不加湿条件下的电导率随温度的变化
Fig. 4 Conductivities of 100MeIm-PAEK_{0.23}/PA without humidifying as a function of temperature

大量研究表明,电解质膜的电导率主要由膜的磷酸掺杂含量决定^[8-9]. 提高膜材料电导率的一个最直接方法便是提高膜材料的磷酸掺杂能力. 对于 MeIm-PAEK 而言,甲基咪唑基团的接枝程度直接决定着膜材料的磷酸掺杂能力,其含量越高,膜材料的磷酸掺杂含量也越高. 为此,采用高溴化度 Br-PAEK_{0.43} 聚合物制备的 100MeIm-PAEK_{0.43} 膜无疑将具有更高的磷酸掺杂含量. 由图 3 可知,100MeIm-PAEK_{0.43} 膜室温

下浸泡磷酸溶液后,膜过度溶胀,几乎无法从磷酸溶液中取出,磷酸掺杂质量分数超过 1000%. 上述结果说明,尽管 100MeIm-PAEK_{0.43} 膜具有极强的磷酸掺杂能力,但由于形变严重,无法直接用作聚合物电解质膜材料. 本研究中采用与具有良好机械强度的聚偏氟乙烯 (PVDF)^[10] 复合的方式,制备了一系列具有良好尺寸稳定性的新型耐高温聚合物电解质膜材料.

2.3 PVDF 增强 MeIm-PAEK 膜的制备与性能分析

图 5 为 100MeIm-PAEK_{0.43} 膜浸泡磷酸前后的膜材料照片,其中 PVDF 在复合膜中的质量分数均为 20%,甲基咪唑基团的接枝度分别为 100%,90% 和 70%.

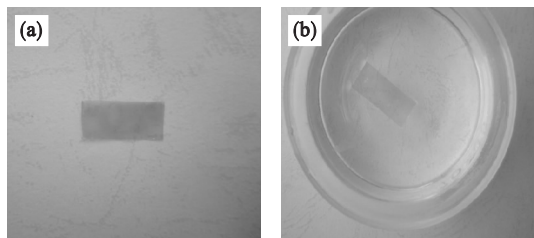


图 5 100MeIm-PAEK_{0.43}/PVDF 膜室温下在磷酸溶液中浸泡 72 h 前后的照片
Fig. 5 Photos of the 100MeIm-PAEK_{0.43}/PVDF membrane before and after immersing in phosphoric acid solutions for 72 h at room temperature
(a) —浸泡前; (b) —浸泡后.

如图 5 所示,所制备的 100MeIm-PAEK_{0.43}/PVDF 膜材料为均一的膜材料,同时由于 PVDF 的加入,膜材料的透明性变差. 室温下浸泡 85% 磷酸溶液后,复合膜均具有稳定的形貌,说明 PVDF 的加入明显改善 MeIm-PAEK 膜的尺寸稳定性. 不同组分复合膜的磷酸掺杂量、溶胀性和不同温度下电导率见表 1.

如表 1 所示,100MeIm-PAEK_{0.43}/PVDF/PA 膜相同磷酸掺杂条件下,与没有复合 PVDF 的 100MeIm-PAEK_{0.43}/PA 膜相比,具有稳定的形貌,其面积和体积溶胀率分别为 113% 和 337%. 同时由表 1 可知,随着咪唑基团接枝程度的降低,膜材料的磷酸掺杂含量、面积溶胀率和体积溶胀率均降低. 例如 100MeIm-PAEK_{0.43}/PVDF/PA 膜、90MeIm-PAEK_{0.43}/PVDF/PA 膜和 70MeIm-PAEK_{0.43}/PVDF/PA 膜的体积溶胀率分别为 337%,313% 和 248%. 说明通过复合 PVDF 和降低甲基咪唑基团接枝程度,能明显提高 MeIm-PAEK_{0.43} 膜的尺寸稳定性.

表 1 xMeIm – PAEK_{0.43}/PVDF 膜室温下浸泡磷酸后的酸掺杂量、溶胀性及其在高温不加湿条件下的电导率

Table 1 Acid doping contents, swellings and conductivities without humidifying under elevated temperatures of xMeIm-PAEK_{0.43}/PVDF membranes after immersing in phosphoric acid at room temperature

膜	w(酸)/%	A/%	V/%	$\sigma/(S \cdot cm^{-1})$			
				120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
100MeIm – PAEK _{0.43} /PVDF	504	113	337	0.131	0.151	0.174	0.200
90MeIm – PAEK _{0.43} /PVDF	442	89	313	0.124	0.149	0.169	0.179
70MeIm – PAEK _{0.43} /PVDF	226	50	248	0.093	0.107	0.123	0.141

另一方面,如表 1 所示,180 ℃不加湿条件下 100MeIm – PAEK_{0.43}/PVDF/PA 膜、90MeIm – PAEK_{0.43}/PVDF/PA 膜和 70MeIm – PAEK_{0.43}/PVDF/PA 膜的电导率分别为 0.200, 0.179 和 0.141 S/cm,高于文献中报道的同类型膜材料的电导率.例如:磷酸掺杂的二氨基二苯甲烷交联的三甲胺季铵化 PAEK 膜在 200 ℃的电导率为 0.045 S/cm^[6];磷酸掺杂的 PVDF 增强聚吡咯烷酮(PVP)复合膜(20% PVDF – 80% PVP/2.7PA)在 180 ℃的电导率为0.093 S/cm^[10]. 需要指出,三种膜材料中,仅有 70MeIm – PAEK_{0.43}/PVDF/PA 膜在电导率测试后保持了完整形貌,其余两种膜在电导率测试后均发生形变而无法继续使用.因此进一步提升该类复合膜高温下的尺寸稳定性将是未来重点研究方向.

3 结 论

- 1) 甲基咪唑基团的功能化,使 PAEK 膜获得较强的磷酸掺杂能力,且磷酸掺杂含量随着咪唑基团接枝程度的增加而增大.
- 2) 复合 PVDF 与调控咪唑基团接枝程度能显著提升 MeIm – PAEK 膜的尺寸稳定性,降低膜材料的溶胀率.
- 3) 70MeIm – PAEK_{0.43}/PVDF 膜具有最佳的理化性能,室温下经 85% 磷酸掺杂后,磷酸掺杂质量分数为 226%,体积溶胀率为 248%,180 ℃不加湿条件下的电导率为 0.141 S/cm,且电导率测试后膜保持完整形貌,适合做耐高温质子交换膜材料.

参考文献:

[1] Li Q, Jensena 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.

[2] Aili D,Zhang J, Jakobsen M T D, et al. Exceptional durability enhancement of PA/PBI based polymer electrolyte membrane fuel cells for high temperature operation at 200℃[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2016,4(11) :4019 – 4024.

[3] Quartarone E,Mustarelli P. Polymer fuel cells based on polybenzimidazole/H₃PO₄ [J]. *Energy & Environmental Science*,2012,5(4) :6436 – 6444.

[4] 杨景帅,李雪源,徐一鑫,等. 循环伏安法测定聚苯并咪唑膜电解质甲醇透过率[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015,36(5) :757 – 760.
(Yang Jing-shuai, Li Xue-yuan, Xu Yi-xin, et al. Measurement of the methanol permeability of polybenzimidazole membrane electrolytes with cyclic voltammetry[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*,2015,36(5) :757 – 760.)

[5] Yang J S,Gao L P,Wang J,et al. Strengthening phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes with siloxane networks for using as high temperature proton exchange membranes [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017,218(10) :1700009.

[6] Ma W,Zhao C,Yang J,et al. Cross-linked aromatic cationic polymer electrolytes with enhanced stability for high temperature fuel cell applications [J]. *Energy & Environmental Science*,2012,5(6) :7617 – 7625.

[7] Yang J S,Li Q F,Jensen J O,et al. Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*,2012,205 :114 – 121.

[8] Ma Y L,Wainright J S,Litt M H,et al. Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*,2004,151 (1) :A8 – A16.

[9] Yang J S, Aili D, Li Q F, et al. Benzimidazole grafted polybenzimidazoles for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Polymer Chemistry*,2013,4(17) :4768 – 4775.

[10] Guo Z, Xu X, Xiang Y, et al. New anhydrous proton exchange membranes for high-temperature fuel cells based on PVDF-PVP blended polymers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2015,3(1) :148 – 155.