

The Effect of Different Solvents on the Characteristics of Sulfonated Poly (Phthalazinone Ether Sulfone Keton) (SPPEK)

Li-guang Du¹, Gao-hong He¹, Xiao-ming Yan¹, Xue-mei Wu¹

¹ R & D Center of Membrane Science and Technology, State Key Laboratory of Fine Chemicals, DUT, Dalian, China

Email: 158 Zhongshan Road, Dalian, China, 116012

Abstract: Based on the solubility of SPPEK, we chose DMAc, NMP, DMF and DMSO as the solvents of SPPEK to produce proton exchange membranes for DMFC. The effect of solvents on the water uptake, swelling rate, conduction, ion exchange capability (IEC=mmol SO₃H/g dry membrane) and methanol permeability of SPPEK were investigated. ¹H-NMR spectroscopy revealed the information of a strong interaction between SPPEK and DMF. The membrane produced by NMP owned the best water uptake, swelling rate and conduction, lower methanol permeability. The NMP was chose for the solvent of SPPEK to producing proton exchange membrane for DMFC.

Keywords: SPPEK; DMFC; Methanol permeability; Conduction

铸膜溶剂对磺化聚芳醚砜酮质子交换膜性能影响

杜立广¹, 贺高红¹, 焉晓明¹, 吴雪梅¹

¹大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室膜科学与技术研究开发中心, 大连, 中国, 116012

Email: 中山路 158 号, 大连, 116012

摘要: 根据磺化聚芳醚砜酮 (SPPEK) 的溶解性能, 选取 DMAc、NMP、DMF 和 DMSO 作为铸膜溶剂, 采用浇铸法制备 SPPEK 质子交换膜。考察了溶剂对 SPPEK 质子交换膜水吸收率、水溶胀度、质子传导率和离子交换容量 (IEC)、甲醇渗透率的影响。H-NMR 测试表明 DMF 与磺酸根有较强的氢键作用, 致使膜质子传导率和 IEC 降低。NMP 作为溶剂制得的 SPPEK 膜具有最高的水吸收率、质子传导率, 较低的甲醇渗透率, 适宜为 SPPEK 的铸膜溶剂。

关键词: SPPEK; 溶剂; 甲醇渗透率; 质子传导率

1 引言

近年来质子交换膜燃料电池作为清洁能源成为人们研究的热点^[1]。其核心质子交换膜也成为人们研究的重点^[2]。磺酸根基团是传递质子的官能基团, 质子交换膜的制备方法中不论是聚合物磺化处理^[3-4], 还是带磺酸根基团的单体聚合^[5-6], 其实质是使聚合物最终带有磺酸根基团, 磺酸根基团形成反胶束离子簇^[7], 作为质子传递的通道。质子交换膜一般采用溶剂浇铸法制备。Gilles P. Roberson^[8] 等人研究了 DMAc 和 DMF 作为制膜溶剂对 SPEEK 膜性能的影响, 发现残留溶剂与 SPEEK 的磺酸根基团有氢键作用, 致使有效磺酸根基团减少, 降低膜的质子传导率。Rong Guan^[9]

等人研究了 DMF、DMAc 和 NMP 作为溶剂对 SPES 膜性能的影响, 同样发现氢键作用。

本文选取具有自主知识产权的磺化聚芳醚砜酮作为研究对象, 考察不同铸膜溶剂, 对 SPPEK 质子交换膜性能的影响。

2 实验部分

2.1 SPPEK 膜的制备

按照文献^[4]所述方法, 制备磺化度为80%的磺化聚芳醚砜酮 (SPPEK)。将干燥后的SPPEK分别溶于NMP、DMAc、DMF、DMSO中, 配成质量分数为8%的铸膜液, 离心分离后浇铸到表面光滑平整玻璃板上, 60℃度真空干燥, 脱除溶剂, 待膜冷却至室温, 泡在去离子水中, 将膜从玻璃板上揭下, 泡在去离子水中

资助信息: 国家自然科学基金资助项目 (20976027)

待用。

2.2 仪器测试

称量法测定膜的水吸收率和溶胀度；质子传导率采用 Ivium 电化学工作站，用两电极交流阻抗法进行测试；甲醇渗透系数采用隔膜扩散池法，甲醇浓度由 Shimadzu GC14-B 型气相色谱仪测得；H-NMR 谱由 Varian Unity Inova DLG400 核磁共振仪在 399.718 MHz 工作频率下记录。

3 结果与讨论

3.1 溶剂选择

选取常见溶剂 THF、DMAc、NMP、DMF、乙醇、DMSO、甲醇和水作为溶剂。SPPEsk 在 THF 溶胀，不溶解于甲醇、乙醇和水，在其他四种溶剂中溶解。因此 DMAc、NMP、DMF 和 DMSO 可以作为 SPPEsk 的铸膜溶剂。

Table 1. The Solubility of SPPEsk
表 1. SPPEsk 溶解性测试

溶剂	溶解性	溶剂	溶解性
THF (四氢呋喃)	+	乙醇	-
DMAc (N,N-二甲基乙酰胺)	++	DMSO (二甲基亚砷)	++
NMP (N-甲基吡咯烷酮)	++	甲醇	-
DMF (N,N-二甲基甲酰胺)	++	水	-

注：+：溶胀；++：溶解；-：不溶解。

3.2 SPPEsk 膜的水吸收和溶胀行为

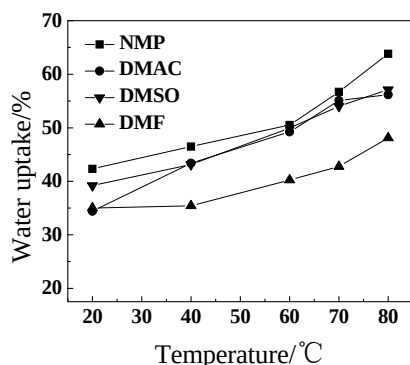


Fig.1 The effect of different solvents on water uptake of SPPEsk membranes

图 1 不同铸膜溶剂对膜水吸收率的影响

不同温度下，不同铸膜溶剂制备的 SPPEsk 膜水吸收率和溶胀度变化如图 1 和图 2 所示。

随温度升高，水吸收率和溶胀度增大。DMF 作为溶剂时，制得的膜的水吸收和溶胀度最低，由表 2 可见，其制得的膜的电导率也最低。根据文献报道^[8]，膜中残留 DMF 溶剂与磺酸根形成氢键，致使有效磺酸根数量减少，吸水能力降低。

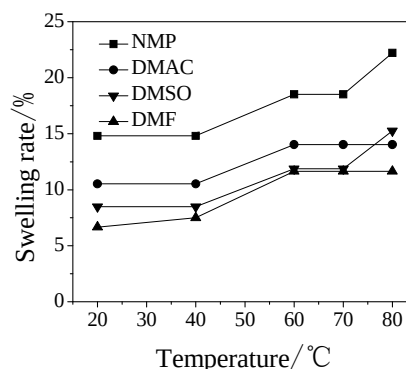


Fig.2 The effect of different solvents on swelling rate of SPPEsk membranes

图 2 不同铸膜溶剂对膜水溶胀度的影响

3.3 SPPEsk 膜的 H-NMR 表征

DMF 的电子对偏移及其与 SPPEsk 的作用如图 3 所示。H-NMR 测试采用氘代 DMSO 作溶剂，如图 4 所示，通过与纯 SPPEsk 及纯 DMF H-NMR 比较，发现 SPPEsk 膜中有溶剂 DMF 残留，残留溶剂与 SPPEsk 的磺酸根有氢键作用。

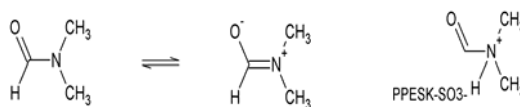


Figure 3. Resonance stabilization of DMF and the interaction of SPPEsk with DMF

图 3. DMF 电子对偏移及其与 SPPEsk 的氢键作用

由图 4 可见，由于 DMF 电子对偏移，DMF -N(CH₃)₂ 上的氢出现在 2.90 和 2.75ppm，-CH₀ 上的氢出现在 7.95ppm，由于 DMF 与磺酸根氢键作用，氢键作用抑制电子对偏移，使 -N(CH₃)₂ 上的氢向高场移动，移至 2.54ppm。

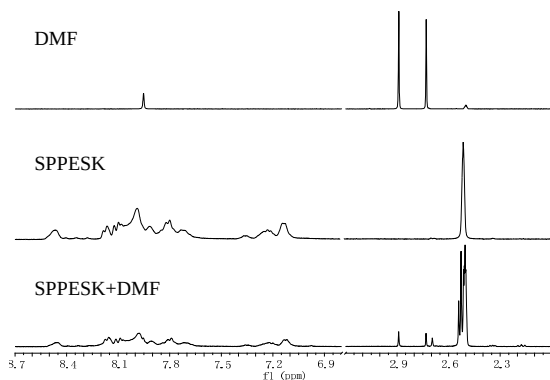


Fig.4 H-NMR spectra of DMF, SPPEsk and SPPEsk-DMF
图 4 DMF, SPPEsk, SPPEsk-DMF H-NMR 谱图

3.4 SPPEsk 膜的甲醇渗透性

不同铸膜溶剂制得的 SPPEsk 膜的常温 (13℃) 甲醇渗透率如表 2 所示。

Table 2. Methanol permeability of SPPEsk membranes from different solvents

表 2. 不同溶剂制 SPPEsk 质子交换膜甲醇渗透性 (13℃)

溶剂	甲醇渗透率/(cm ² /s)
DMAc	1.04*10 ⁻⁷
NMP	1.38*10 ⁻⁷
DMF	2.11*10 ⁻⁷
DMSO	3.35*10 ⁻⁷

几种铸膜溶剂制得的膜的甲醇渗透率在 10⁻⁷cm²/s 数量级, 比 Nafion 膜甲醇渗透率 (为 10⁻⁶cm²/s) 低一个数量级, 有良好的阻醇性。

3.5 SPPEsk 膜的电性能

Table3. Conductivity of SPPEsk membranes from different solvents (19℃)

表 3. 不同溶剂制 SPPEsk 质子交换膜电导率 (19℃)

溶剂	质子传导率/(mS/cm)	IEC/(mmol/g)
NMP	60	1.03
DMSO	43	1.34
DMAc	44	1.11
DMF	32	0.68

19℃不同铸膜溶剂制得 SPPEsk 膜的质子传导率和 IEC 如表 3 所示。质子传导率几乎与水含量成线性

关系^[10]。NMP 溶剂制得的 SPPEsk 膜水含量最大, 具有最高的质子传导率; DMSO 和 DMAc 制得 SPPEsk 膜具有相近水含量, 因此质子传导率相近; DMF 制得的 SPPEsk 膜水含量最低, 质子传导率最差。

使用 NMP、DMSO 和 DMAc 作溶剂制得的 SPPEsk 膜的 IEC 值均超过了 1.0mmol/g (Nafion 膜为 0.9mmol/g), 而 DMF 作溶剂制得的 SPPEsk 膜 IEC 值只有 0.68mmol/g, 说明质子传导基团磺酸根减少, 降低了离子交换能力。使用 NMP 作溶剂制得的 SPPEsk 膜 IEC 值比使用 DMAc 和 DMSO 作溶剂制得的 SPPEsk 膜 IEC 值低, 但质子传导率高, 由此推测使用 NMP 作溶剂制得的 SPPEsk 膜中磺酸根形成有效反胶束离子簇较多, 以致膜的电导率较高。

4 结论

本文考察了 DMAc、NMP、DMF 和 DMSO 四种溶剂作为铸膜溶剂, 对 SPPEsk 质子交换膜水吸收率、水溶胀度、质子传导率和离子交换能力、甲醇渗透率的影响。DMF 与 SPPEsk 中磺酸根基团发生氢键作用, 降低膜的电性能。80℃时 NMP 溶剂制得的 SPPEsk 膜水吸收率和水溶胀度分别为 63.8%和 22.2%, 常温 (19℃) 质子传导率为 60 mS/cm (Nafion 膜为 80 mS/cm), 为四种溶剂制得的膜中最高的; 常温 (13℃) 甲醇渗透率为 1.38*10⁻⁷cm²/s, 比 Nafion 膜 (10⁻⁶cm²/s) 低一个数量级。综合比较, NMP 适宜作为制备 SPPEsk 膜的铸膜溶剂。

References (参考文献)

- [1]. Yuyan Shao, Geping Yin, Zhenbo Wang, et al. [J]. Journal of Power Sources. 2007, 167:235-242.
- [2]. Vladimir Neburchilov, Jonathan Martin, Haijiang Wang, et al. [J]. Progress in energy and combustion science. 2009, 35: 275-292.
- [3]. Tae Wook Kim, Muhammad Sahimi, Theodore T. Tsotsis. [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48:9504-9513.
- [4]. Shuang Gu, Gaohong He, Xuemei Wu, et al. [J]. J Membr Sci, 2006, 281:121 -129.
- [5]. Tomoya Higashihara, Kazuya Matsumoto, Mitsuru Ueda. [J]. Polymer, 2009, 50:5341-5357.
- [6]. Ning Tan, Yan Chen, Guyu Xiao, et al. [J]. J Membr Sci, 2010, 356:70-77.
- [7]. T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson. [J]. Journal of polymer Science: Polymer Physics Edition.1981, 19:1687-1704.
- [8]. Gilles P. Robertson, Serguei D. Mikhailenko, Keping Wang, et al. [J]. J Membr Sci, 2003, 219:113-121.
- [9]. Rong Guan, Hua Dai, Cuihua Li, et al. [J]. J Membr Sci, 2006, 277:148-156.
- [10]. Baolian Yi. Fuel Cell-Efficient, Environmentally, Friendly power generation. Peking: Chemical Industry Press, 2000.18-19. 衣宝廉. 燃料电池-高效、环境友好的发电方式. 北京: 化学工业出版社, 2000.18-19.