

基于咪唑类离子液体含氟阴离子的调控制备 高质子传导率的 OPBI 共混膜

孙冉鑫, 肖意明, 沈晓宇, 尹 振, 王松博, 张 蕾, 唐 娜*

(天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 磷酸掺杂聚苯并咪唑(PA-PBI)被认为是最具发展潜力的高温质子交换膜材料之一,但如何制备出高质子传导率的膜材料,仍是 PA-PBI 高温质子交换膜所面临的挑战性难题. 本文通过烷基化反应、离子交换反应,合成了阴离子为 PF_6^- 和 BF_4^- 的两种咪唑类离子液体($[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4$),通过与芳醚型聚苯并咪唑(OPBI)共混并采用流延法制备了 $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$ 和 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ 膜,进一步通过红外光谱、热重分析和 SEM 表征验证了离子液体与 OPBI 共混膜结构. 对共混膜进行高温质子交换膜性能研究,结果表明, $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$ 膜综合性能优于 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ 膜及原 OPBI 膜,特别是在质子传导率方面, $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$ 膜的质子传导率高达 37.6 mS/cm,分别是 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ 膜和原 OPBI 膜的 1.5 倍和 4.3 倍.

关键词: 离子液体; 聚苯并咪唑; 质子交换膜; 质子传导率

中图分类号: TM911.47; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2022)05-0008-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2022.05.002

氢能作为一种清洁、高效、安全且可持续的二次能源,不但符合我国碳减排的大战略,而且有利于解决我国能源安全问题,是我国能源战略的重要组成部分^[1]. 质子交换膜燃料电池(PEMFC)可通过电化学反应将氢气燃料中的化学能转化为电能,是实现氢能高效、绿色利用的最有效途径^[2]. 与传统的低温 PEMFC(运行温度 $<100\text{ }^\circ\text{C}$)相比,将运行温度提高到 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时的高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)可加速电极反应动力学,提高催化剂对杂质气体 CO 的耐受性和简化水/热管理系统等优势^[3]. 作为 HT-PEMFC 的核心部件,高温质子交

换膜必须具备良好的热稳定性、机械强度和优异的质子传导率^[4].

磷酸掺杂的聚苯并咪唑(PA-PBI)作为高温质子交换膜的典型代表材料,具有优异的力学性、热稳定性和耐化学性^[5]. 然而,PA-PBI 膜仅在磷酸掺杂量高的情况下才表现出高质子传导性^[6],当温度达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,磷酸开始大量聚合和流失^[7],这就导致了膜的质子传导率降低,同时 CO 的耐受性较差^[8]. 因此,传统 PA-PBI 膜不足以满足高温质子燃料电池应用需求,通过在 PBI 聚合物中混合有机或无机添加剂来改善 PA-PBI 膜的各项性能成为了

收稿日期: 2022-02-17; 修改稿收到日期: 2022-04-06

基金项目: 天津市高等学校创新团队培养计划项目(TD13-5008); 教育部科研创新团队培育计划项目(IRT-17R81)

第一作者简介: 孙冉鑫(1996-),女,辽宁大连人,硕士生,研究方向为燃料电池关键材料. * 通讯作者, E-mail: tjtangna@tust.edu.cn

引用本文: 孙冉鑫,肖意明,沈晓宇,等. 基于咪唑类离子液体含氟阴离子的调控制备高质子传导率的 OPBI 共混膜[J]. 膜科学与技术,2022,42(5):8-16.

Citation: Sun R X, Xiao Y M, Shen X Y, *et al.* Preparation of poly(aryl ether benzimidazole) blend membranes with high proton conductivity based on the regulation of fluorine-containing anions in imidazole ionic liquids[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2022, 42(5): 8-16.

研究重点^[9]. 离子液体(ILs)是室温或室温附近的熔盐,由有机阳离子(如咪唑、吡啶和四烷基)和无机阴离子(如 Cl^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^-)组成,具有优异的热稳定性、化学稳定性和电化学性质^[10-11]. Liu 等^[12]在含氟聚苯并咪唑(6FPBI)中掺杂咪唑类交联聚离子液体[ViBuIm]TFSI,在 170 °C 下测得复合膜质子传导率为 106 mS/cm,比原 6FPBI 膜质子传导率提高了近 2 倍(原膜在 170 °C 下的质子传导率为 59 mS/cm). Hooshyari 等^[13]制备了掺杂 1,6-二(3-甲基咪唑)己烷双(六氟磷酸盐)(PDC6)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(PMC4)的离子液体/聚苯并咪唑复合膜,在 180 °C 无水条件下,掺杂磷酸后 PBI/PDC6 复合膜的质子传导率和功率密度为 78 mS/cm 和 0.40 W/cm². Lin 等^[14]将质子型离子液体([MIm][TfO])、功能化氧化石墨烯([APMIm][Br]-GO)与共混聚合物(苯乙烯/丙烯腈、二乙烯基苯)交联制膜,160 °C 下,[APMIm][Br]-GO1.0 质子传导率高达 1.48×10^{-2} S/cm. Letícia 等^[15]将 ILs (Im. HSO_4 、MI. HSO_4 、BMI. HSO_4)作为掺杂剂添加到磺化聚醚醚酮(SPEEK)基体中,80 °C 时,SPEEK/MI. HSO_4 及 SPEEK/BMI. HSO_4 复合膜的质子传导率比原 SPEEK 膜提高了 50% 及 30%. Liu 等^[16]采用溶液浇铸法制备 PBI/[dema][TfO]膜,其质子电导率随着[dema][TfO]浓度的增加而增加,160 °C 时,OPBI/[dema][TfO]膜质子电导率最高可达 20.73 mS/cm. 以上研究为本文基于咪唑类离子液体含氟阴离子的调控,制备出高质子传导率的 PBI 共混膜奠定了基础.

目前将离子液体作为功能单元引入到质子交换膜中的研究主要集中在咪唑类阳离子中,而通过含氟阴离子结构的调控,可以增强共混膜与 PA 之间的氢键作用力构建氢键网络,加快质子跳跃传递,将柔性醚键引入到 PBI 主链分子中得到的 OPBI 聚合物,不仅可以提高 PBI 在溶剂中的溶解性,改善 PBI 的成膜性,还可以提高 PA-PBI 膜磷酸掺杂量和机械尺寸稳定性. 因此,本文从分子设计角度出发,基于咪唑类阳离子调控阴离子为 BF_4^- 、 PF_6^- 的离子液体并以 OPBI 为骨架聚合物,分别制备相应的 [ViEtIm] PF_6 /OPBI 和 [ViEtIm] BF_4 /OPBI 共混膜. 通过核磁共振、红外光谱、扫描电镜和热重分析对所制备的离子液体及共混膜进行了表征,并从机械强度、体积溶胀率和质子传导率等方面对膜的性质

能进行评价.

1 实验部分

1.1 材料及仪器

N-乙烯基咪唑(分析纯)、溴乙烷(分析纯)、四氟硼酸钠(NaBF_4 , 质量分数 99%)、六氟磷酸钾(KPF_6 , 99%)、3,3'-二氨基联苯胺(DAB, 97%)、4,4'-二苯醚二甲酸(OBBA, 98%)购自上海阿拉丁试剂公司;磷酸(PA, 85%)、乙酸乙酯(分析纯)购自天津市大茂化学试剂厂;二甲基亚砜(DMSO, 99%)购自天津市渤化化学试剂有限公司.

ME104T/02 型分析天平,瑞士 Mettler Toledo 公司;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;F-6050 型真空干燥箱,南京市先欧仪器有限公司;Phenompure 型扫描电子显微镜,荷兰 Phenom-World 公司;Q500 型热重分析仪,德国耐驰公司;TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司;AVANCE (400 MHz)型核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;SP-300 型 BioLogic 电化学工作站,法国 BioLogic 公司;DDS-307A 型电导率仪,上海精密科学仪器有限公司;HD-609 型万能材料试验机,海达国际仪器有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物 OPBI 的合成

聚合物 OPBI 的合成路线如图 1 所示,将 3,3'-二氨基联苯胺(3.24 g, 15 mmol)、4,4'-二苯醚二甲酸(3.94 g, 15 mmol)和 150 g 伊顿试剂加入到 250 mL 三口烧瓶中搅拌溶解,在氮气下加热至 100 °C,预聚合反应 1 h,升温至 140 °C 聚合反应 2 h;反应结束后,将聚合物溶液倒入去离子水中得到棕红色拉丝状聚合物,放入 10% 的碳酸氢钠溶液中搅拌 12 h,多次洗涤至中性,120 °C 干燥 24 h 得到最终产物. 在 30 °C 下,用乌氏黏度计对合成的 OPBI 聚合物进行特性黏度表征,测得聚合物 OPBI 的特性黏度为 1.39 dL/g.

1.2.2 中间体[ViEtIm]Br 的合成

中间体[ViEtIm]Br 的合成路线如图 2 所示,在 200 mL 四口烧瓶中加入 N-乙烯基咪唑(8.2 g, 0.3 mol),将温度升至 50 °C,在搅拌下缓慢加入溴乙烷(39.2 g, 0.4 mol),调节温度升至 60 °C,在氮气保护下回流 12 h,得到淡黄色粗产物[ViEtIm]Br,用乙酸乙酯对粗产物进行多次洗涤,将洗涤后的产物

在 60 ℃ 下干燥 24 h, 最后得到的目标产物为白色固体颗粒(产率 90%, 质量分数 94%)。

1.2.3 [ViEtIm]BF₄、[ViEtIm]PF₆ 的合成

在 150 mL 三口烧瓶中加入[ViEtIm]Br(10.3 g, 0.1 mol)、20 mL 去离子水, 在完全溶解后, 称取 NaBF₄(21.9 g, 0.2 mol) 溶于 30 mL 的去离子水中, 搅拌溶解后滴加到三口烧瓶中, 60 ℃ 反应 24 h 得到产物[ViEtIm]BF₄, 以 KPF₆ 为原料, 采用相同的方法制备[ViEtIm]PF₆。对产物分别进行提纯, 得

到最终产物[ViEtIm]PF₆(产率 74%, 质量分数 95%)、[ViEtIm]BF₄(产率 85%, 质量分数 96%)。

1.2.4 共混膜([ViEtIm]BF₄/OPBI、[ViEtIm]PF₆/OPBI)的制备

共混膜制备过程如图 3 所示, 分别称取 1 g OPBI 和 0.1 g 离子液体([ViEtIm]BF₄、[ViEtIm]PF₆) 分别溶于 20 mL 的 DMSO 中, 待完全溶解后, 将装有离子液体的二甲基亚砜溶液倒入 OPBI 聚合物溶液中, 搅拌 0.5 h 后, 将铸膜液倒入平板上进行

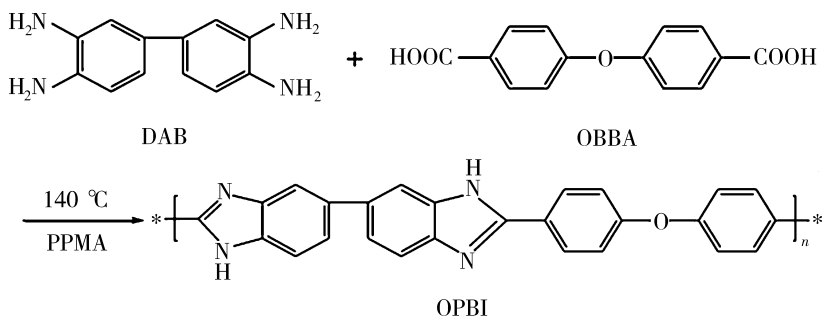


图 1 聚合物 OPBI 的合成路线

Fig. 1 The synthetic route of OPBI

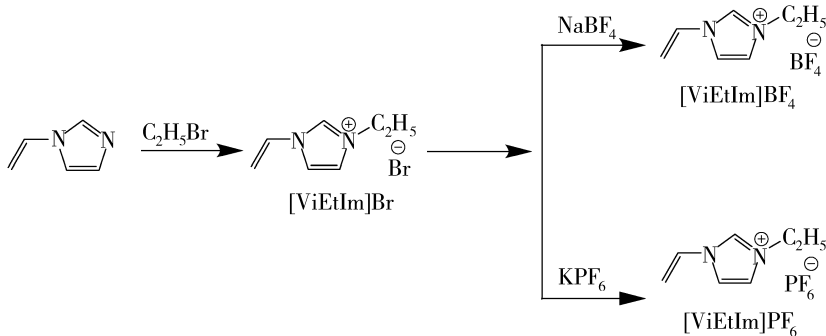


图 2 [ViEtIm]Br、[ViEtIm]BF₄、[ViEtIm]PF₆ 的合成路线

Fig. 2 Synthesis of the [ViEtIm]Br, [ViEtIm]BF₄ and [ViEtIm]PF₆

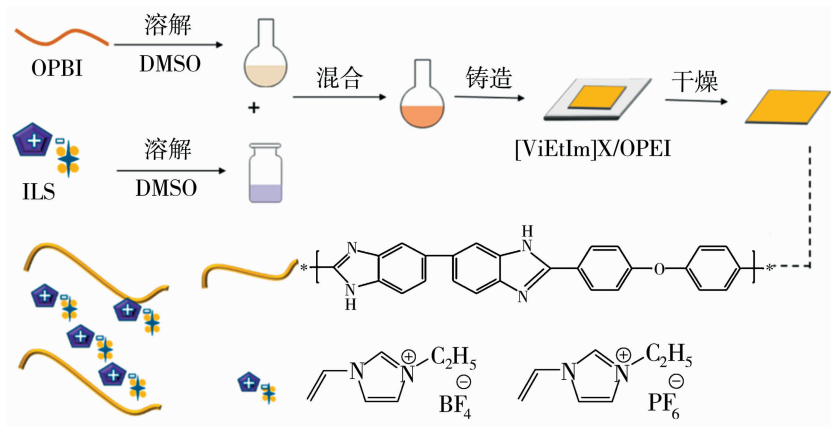


图 3 共混膜的制备流程

Fig. 3 The preparation process of blend membrane

流延,在 80 °C 下恒温 12 h 脱除溶剂固化成膜,将膜从平板上取出并进一步在 120 °C 下干燥 12 h,得到厚度为 25~30 μm 的共混膜($[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ 、 $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$)。

1.3 表征方法

1.3.1 结构表征

傅里叶红外光谱 (FTIR): 对离子液体的 FTIR 测试采用液膜法, OPBI 聚合物的 FTIR 测试采用溴化钾压片法, 测试的波数范围在 40 000~400 cm^{-1} 。

核磁共振氢谱 (^1H NMR): 用氘代二甲基亚砜作为溶剂对样品进行溶解, 以四甲基硅烷为内标, 在 400 MHz 的条件下进行测试。

1.3.2 形貌表征

对复合膜进行液氮淬断处理, 获得膜断面, 随后用离子溅射仪对膜断面进行喷金操作。待样品制备完成后, 利用 SEM 对膜断面形貌进行表征。

1.3.3 电导率测试

采用电导率仪在 25 °C 条件下对合成的 $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4$ 进行电导率测试。

1.3.4 热稳定性测试

离子液体、复合膜的热稳定性用热重分析仪进行测定, 温度条件范围从 40 °C 到 800 °C, 氮气保护下升温速率为 10 °C/min。

1.3.5 机械性能测试

将 OPBI 膜及 $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$ 、 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ 膜裁剪成哑铃形状, 在室温条件下用万能拉力试验机对膜进行机械强度的测试, 平行测样 6 次, 结果为 6 次数据的平均值。

1.3.6 磷酸掺杂测试

在 100 °C 掺杂磷酸 72 h 后测量膜样品的重量变化, 根据式(1)、式(2)计算膜磷酸掺杂水平和磷酸掺杂量。

$$ADL = \frac{(W_{\text{doped}} - W_{\text{undoped}}) / M_{\text{PA}}}{[W_{\text{undoped}} \times (1 - X\%)] / M_{\text{OPBI}}} \quad (1)$$

$$\text{磷酸掺杂量} = \frac{W_{\text{doped}} - W_{\text{undoped}}}{W_{\text{undoped}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $X\%$ 为复合膜中掺杂离子液体的质量百分比, M_{PA} 和 M_{OPBI} 分别为 PA 和 OPBI 重复单元的相对分子质量; W_{doped} 为浸泡 PA 后膜的质量, g; W_{undoped} 为浸泡 PA 前膜的质量, g。

通过测量所有膜样品浸入磷酸前后的体积变化, 根据式(3)计算体积溶胀率。

$$\text{体积溶胀率} = \frac{V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: V_{dry} 是膜浸泡磷酸前的体积, cm^3 ; V_{wet} 是膜浸泡磷酸后的体积, cm^3 。

1.3.7 质子传导率测试

将 OPBI 膜及 $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$ 、 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ 膜裁剪成尺寸为 50 mm×10 mm 的矩形片, 利用 BioLogic 电化学工作站, 在不加湿条件下, 采用两电极法对质子膜样品进行质子传导率的测试, 测试温度为 80~180 °C, 根据式(4)计算膜的质子传导率。

$$\sigma = \frac{L}{A \times R} \quad (4)$$

式中: σ 为膜的质子传导率, S/cm; L 是夹具上两个电极之间的有效距离, cm; A 是膜进行质子传导的有效面积, cm^2 ; R 是膜的电阻值, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 离子液体及共混膜的化学结构

通过核磁和红外对离子液体及共混膜的结构进行了表征, 结果如图 4 所示。

由图 4(a)可知, 在 $[\text{ViEtIm}]\text{Br}$ 的核磁氢谱中, 咪唑环上 3 种氢的化学位移在 7.8~10.0 ppm 之间, 5~7.5 ppm 处的化学位移属于乙烯基上的 3 种峰, 1.5~4.5 ppm 处对应的峰为乙基链上的两种峰, 由此可以看出乙基侧链已引入到咪唑环上, 证明成功合成了 $[\text{ViEtIm}]\text{Br}$ 。在 OPBI 聚合物的核磁氢谱中, 7.21~8.40 ppm 之间的化学位移代表芳族质子, 13.03 ppm 处的化学位移代表咪唑环—NH 中的活泼氢, 表明成功合成了 OPBI 聚合物。由图 4(b)可知, 离子液体与 OPBI 聚合物在 1 467 cm^{-1} 和 1 170 cm^{-1} 处的峰为咪唑环骨架上 C—N 和 C—H 伸缩振动峰, 表明 OPBI 聚合物和离子液体均含有主要官能团苯并咪唑基团。共混膜与 OPBI 聚合物在 1 227 cm^{-1} 处均含有芳醚键 Ar—O—Ar 的特征峰, 共混膜与离子液体在 1 570 cm^{-1} 处均含有咪唑环 C=C 伸缩振动峰, 这表明了 $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4$ 与 OPBI 共混成功。共混膜的内部微观形貌通过 SEM 图像表征, 结果如图 5 所示, 由于离子液体与 OPBI 具有较好的相容性, $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$ 、 $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ 共混膜的表面致密且断面形态结构规整无任何裂缝和孔洞。

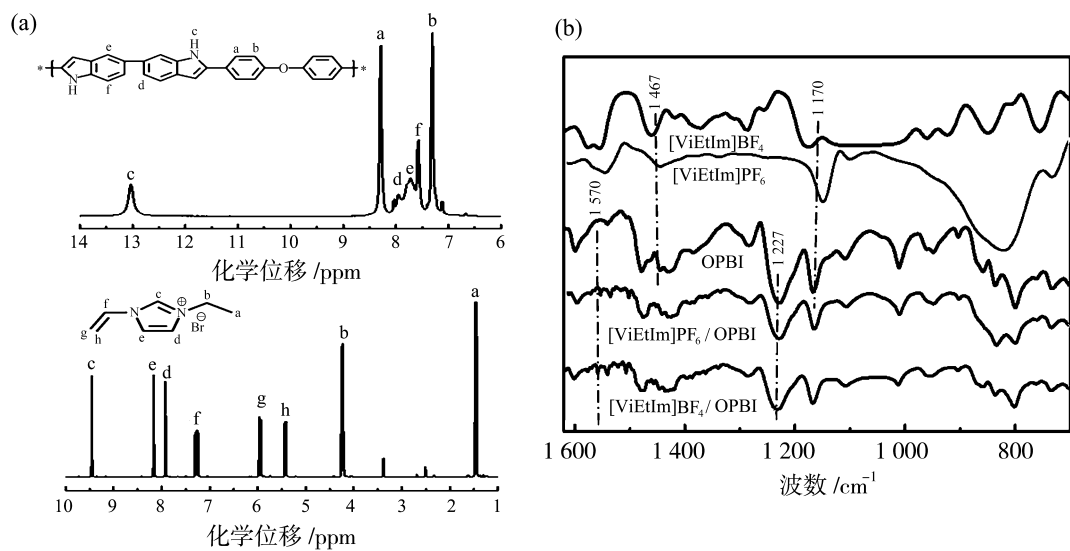


图 4 [ViEtIm]Br 和 OPBI 的核磁图(a)与[ViEtIm]BF₄、[ViEtIm]PF₆、OPBI、
[ViEtIm]BF₄/OPBI 和[ViEtIm]PF₆/OPBI 的红外谱图(b)

Fig. 4 ¹H NMR spectra of [ViEtIm]Br and OPBI (a) and FTIR spectra of [ViEtIm]BF₄, [ViEtIm]PF₆,
OPBI, [ViEtIm]BF₄/OPBI, [ViEtIm]PF₆/OPBI (b)

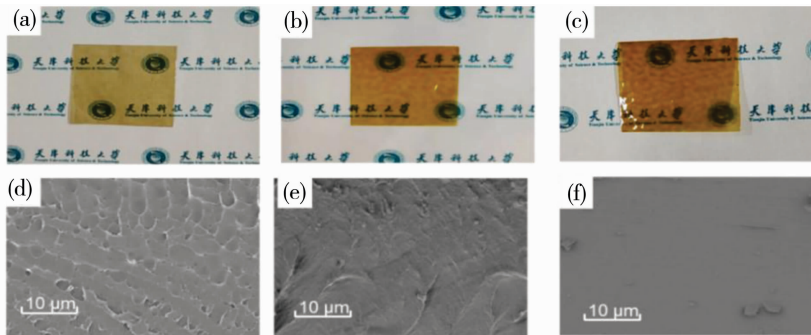


图 5 OPBI (a) (d), [ViEtIm]PF₆/OPBI (b) (e)和[ViEtIm]BF₄/OPBI (c) (f)膜的实物和断面图

Fig. 5 The photograph and cross-section SEM images of OPBI(a, d), [ViEtIm]PF₆/OPBI(b, e)
and [ViEtIm]BF₄/OPBI(c, f) membranes

2.2 离子液体电导率

电导率是衡量离子液体电化学参数的一个重要指标,实验对[ViEtIm]PF₆ 和[ViEtIm]BF₄ 进行了电导率测试,结果如表 1 所示.

表 1 [ViEtIm]BF₄ 和[ViEtIm]PF₆ 的电导率
Table 1 The conductivity for [ViEtIm]BF₄ and [ViEtIm]PF₆

离子液体	阴极极限 电位/V	阳极极限 电位/V	电化学 窗口/V	电导率/ (mS·cm ⁻¹)
[ViEtIm]BF ₄	1.5	1.8	3.3	1.43
[ViEtIm]PF ₆	1.6	2.0	3.6	1.51

表 1 中,离子液体[ViEtIm]PF₆ 具有较高的电导率 1.51 mS/cm,比离子液体[ViEtIm]BF₄ 的电导率高了 1.1 倍,这是因为 PF₆⁻ 可以和氢离子形成

更多的氢键网络,促进了质子的传递,进而提高了电导率.

2.3 热稳定性

共混膜在应用于 HT-PEMFC 时,高的热稳定性对于高温质子交换膜是必不可少的. 实验针对制备的两种共混膜进行了热重分析,结果如图 6 所示.

由图 6 可知,原 OPBI 膜突显出最佳的热稳定性,其主要的重量损失发生在约 520 ℃ 之后,这主要是由于 OPBI 主链的热降解造成的. 离子液体[ViEtIm]PF₆ 和[ViEtIm]BF₄ 在 270 ℃ 左右出现了失重峰,这主要是由于离子液体蒸发所造成的. 相对应的共混膜在 270 ℃ 左右也出现了失重峰,这进一步表明了离子液体成功共混到 OPBI 膜中. 共混膜在

200 °C 之前质量损失均低于 5%, 表明共混膜具有良好的热稳定性, 满足作为高温质子交换膜的操作温度(80~180 °C)要求。

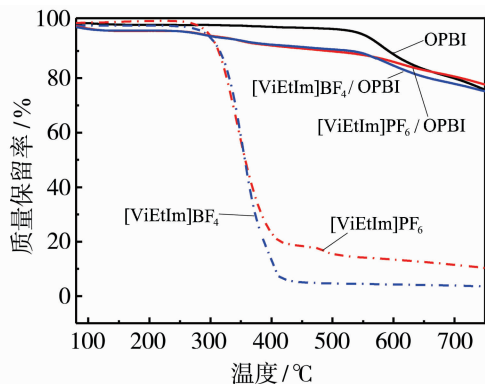


图 6 OPBI、[ViEtIm]PF₆、[ViEtIm]BF₄、

[ViEtIm]PF₆/OPBI 和 [ViEtIm]BF₄/OPBI 的热重图

Fig. 6 The TGA of OPBI, [ViEtIm]PF₆, [ViEtIm]BF₄, [ViEtIm]PF₆/OPBI and [ViEtIm]BF₄/OPBI

2.4 磷酸掺杂性能

磷酸掺杂水平是决定质子交换膜质子传导率的主要因素。实验将不同离子液体与 OPBI 共混膜浸泡在磷酸中, 获得磷酸掺杂的不同 OPBI 膜(膜厚度为 35~40 μm), 测定了膜内磷酸掺杂水平和掺杂磷酸前后膜的体积溶胀率, 结果如图 7 所示。

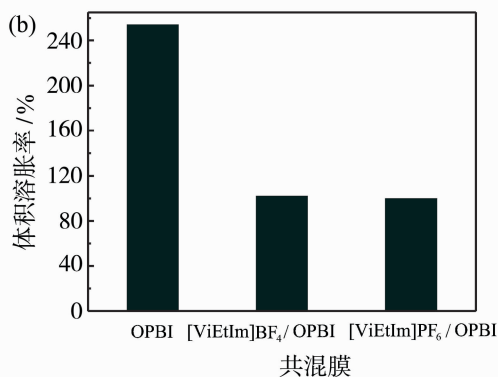
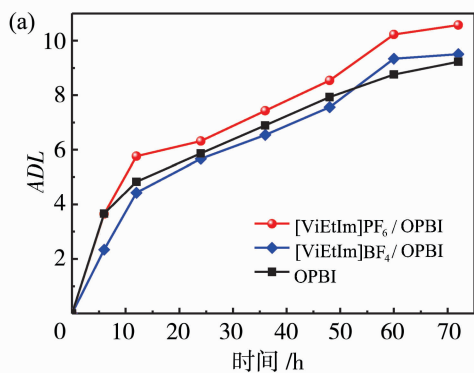


图 7 [ViEtIm]PF₆/OPBI 和 [ViEtIm]BF₄/OPBI 的磷酸掺杂水平(a)及 [ViEtIm]PF₆/OPBI 和 [ViEtIm]BF₄/OPBI 的体积溶胀率(b)

Fig. 7 The ADL of [ViEtIm]PF₆/OPBI and [ViEtIm]BF₄/OPBI (a) and the volume swelling rate (b)

2.5 机械性能

高温质子交换膜应该具有足够高的机械性能以确保其在高温燃料电池内部的长期运行。对膜在磷酸掺杂前后的拉伸强度进行了测试, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 在磷酸浸泡前, OPBI、[ViEtIm]PF₆/OPBI 和 [ViEtIm]BF₄/OPBI 膜的拉伸强度分

别为 120、117 及 115 MPa; 在磷酸浸泡后 OPBI、[ViEtIm]PF₆/OPBI 和 [ViEtIm]BF₄/OPBI 膜的拉伸强度分别为 20、17 及 18 MPa。两种共混膜在磷酸掺杂前后机械强度均与 OPBI 膜相近, 表明 PF₆⁻、BF₄⁻ 阴离子结构对复合膜的机械性能没有实质性的影响, 也表明了两种离子液体与 OPBI 相容性较好。另外, 在浸泡磷酸后, 所有膜的拉伸强度明显下

降,这主要是由于磷酸对膜的塑化作用引起的,但较文献中基于磷酸掺杂聚苯并咪唑的复合膜,如 OPBI/PVImBr(H)-g-SiNP(2.76 MPa)^[17]、OPBI/PAPE75/25(1.92 MPa)^[18]、cPBI-IL(7.8 MPa)^[10]相比,共混膜具有较好的机械强度。

2.6 质子传导率

质子传导率是评价动力电池最重要的性能指标。本研究在不加湿条件下,温度为 80~180 °C 的范围内,对磷酸掺杂的 OPBI、[ViEtIm]PF₆/OPBI、[ViEtIm]BF₄/OPBI 膜进行质子传导率的测试,结果如图 9 所示。

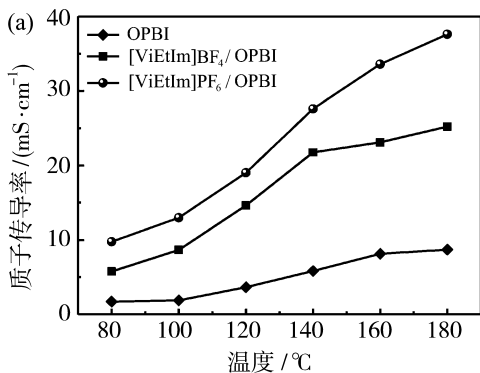


图 9 [ViEtIm]PF₆/OPBI 和 [ViEtIm]BF₄/OPBI 膜的质子传导率(a)及质子传导率的阿伦尼乌斯图(b)

Fig. 9 Proton conductivity for [ViEtIm]PF₆/OPBI, [ViEtIm]BF₄/OPBI (a) and Arrhenius plot of proton conductivity (b)

由图 9(a)可知,所有膜的质子传导率随温度的升高而增加,这是因为提高温度加快了质子运动,有利于质子在膜中的传递;与磷酸掺杂原 OPBI 膜相比,磷酸掺杂离子液体/OPBI 共混膜具有更高的质子传导率。其中,在温度 180 °C 时,[ViEtIm]PF₆/OPBI、[ViEtIm]BF₄/OPBI 膜的质子传导率分别为 37.6、25.2 mS/cm,是原 OPBI 膜(8.7 mS/cm)的 4.3 倍、2.9 倍,可见在离子液体共混后显著加快了质子的传递。根据膜的质子传导率与温度关系,可以得到其质子转移活化能(E_a),活化能为质子在跃迁时所需能量,反映了膜中质子传递的难易程度。图 9(b)显示了基于离子液体共混 OPBI 高温质子交换膜的 $\ln\sigma$ 对 $10^3/T$ (T 为绝对温度)的曲线图。膜的活化能在 17.5~21.4 kJ/mol 之间,其传导机制应归于跳跃机理(活化能介于 14~40 kJ/mol)^[19]。共混膜中离子液体的含氟阴离子结构可与掺杂在膜中的磷酸之间形成更多的氢键作用,这为质子的跳跃传递提供了更多的跳跃位点,促进了质子传递,因此

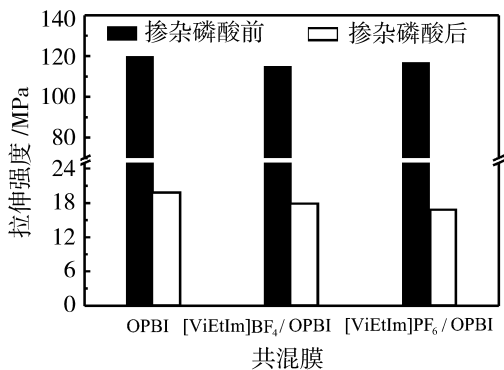
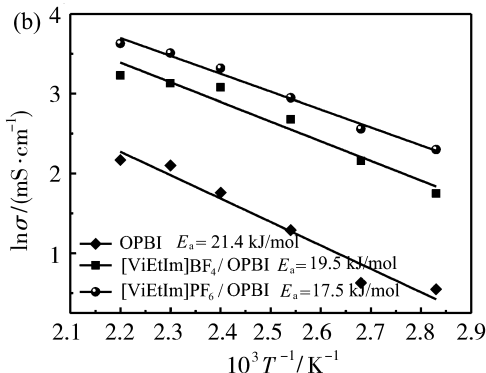


图 8 所有膜掺杂磷酸和未掺杂磷酸的拉伸强度

Fig. 8 Tensile strength of dry and PA-doped membranes



共混膜的活化能均低于原 OPBI 膜。另外,由于离子液体中 PF₆⁻ 中 F 含量要高于 BF₄⁻,从而可与磷酸之间形成更多的氢键结构,因此 [ViEtIm]PF₆/OPBI 活化能低于 [ViEtIm]BF₄/OPBI 活化能, [ViEtIm]PF₆/OPBI 膜的质子传导率是 [ViEtIm]BF₄/OPBI 的 1.5 倍。

3 结论

基于咪唑类阳离子调控阴离子为 BF₄⁻、PF₆⁻ 的离子液体,并以 OPBI 为骨架聚合物,采用流延法制备了相应的 [ViEtIm]PF₆/OPBI 和 [ViEtIm]BF₄/OPBI 共混膜。所制备的共混膜具有良好的热稳定性、机械强度,满足高温质子交换膜的工作要求。在磷酸掺杂 72 h 后,共混膜的磷酸掺杂水平较原 OPBI 膜略有增加,但体积溶胀率大幅度下降。180 °C 无水条件下,由于阴离子含更多氟结构的 [ViEtIm]PF₆ 可与磷酸之间形成更多的氢键,增加了质子跳跃传递位点,显著降低了质子传递活化能,

[ViEtIm] PF_6 /OPBI 膜的质子传导率高达 37.6 mS/cm,分别是 [ViEtIm] BF_4 /OPBI 膜和原 OPBI 膜的 1.5 倍和 4.3 倍。

参考文献:

- [1] Hang W, Jza B, Xin N, *et al.* Recent advances in designing and tailoring nanofiber composite electrolyte membranes for high-performance proton exchange membrane fuel cells[J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2021, 46(19):25225—25251.
- [2] Thangarasu S, Oh T H. Progress in poly(phenylene oxide) based cation exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries applications [J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2021, 46(77):38381—38415.
- [3] Xu M, Xue H, Wang Q, *et al.* Sulfonated poly(arylene ether)s based proton exchange membranes for fuel cells [J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2021, 46(62):31727—31753.
- [4] Maiti J, Kakati N, Woo S P, *et al.* Nafion (R) based hybrid composite membrane containing GO and dihydrogen phosphate functionalized ionic liquid for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. *Compos Sci Technol*, 2018, 155(11):189—196.
- [5] Ye H, Huang J, Xu J J, *et al.* New membranes based on ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures[J]. *J Power Sourc*, 2008, 178(2):651—660.
- [6] Wong C Y, Wong W Y, Ramya K, *et al.* Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review[J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2019, 44(12):6116—6135.
- [7] Ywa B, Xla B, Fan Y C, *et al.* Achieving high power density and excellent durability for high temperature proton exchange membrane fuel cells based on crosslinked branched polybenzimidazole and metal-organic frameworks[J]. *J Membr Sci*, 2021, 630(15):119288.
- [8] Niu B, Luo S, Lu C, *et al.* Polybenzimidazole and ionic liquid composite membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 361(17):115569.
- [9] 刘凤祥. 聚离子液体/聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备与性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021.
- [10] Xu W, Shuang W, Chang L, *et al.* Cage-like cross-linked membranes with excellent ionic liquid retention and elevated proton conductivity for HT-PEMFCs[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283(6):691—698.
- [11] 倪娜. 聚苯并咪唑/倍半硅氧烷/离子液体复合质子交换膜的制备与性能[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2016.
- [12] Liu F, Wang S, Chen H, *et al.* Cross-linkable polymeric ionic liquid improve phosphoric acid retention and long-term conductivity stability in polybenzimidazole based PEMs[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(12):16352—16362.
- [13] Hooshyari K, Javanbakht M, Adibi M. Novel composite membranes based on dicationic ionic liquid and polybenzimidazole mixtures as strategy for enhancing thermal and electrochemical properties of proton exchange membrane fuel cells applications at high temperature[J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2016, 41(25):10870—10883.
- [14] Lin B, Yuan W, Xu F, *et al.* Protic ionic liquid/functionalized graphene oxide hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 455(5):295—301.
- [15] Leticia G D T, Letícia Z, Souza J C, *et al.* Enhancement of sulfonated poly(ether ether ketone)-based proton exchange membranes doped with different ionic liquids cations[J]. *Ionics*, 2020, 26(11):5661—5672.
- [16] Liu S, Zhou L, Wang P J, *et al.* Ionic-liquid-based proton conducting membranes for anhydrous H_2/Cl_2 fuel-cell applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(5):3195—3200.
- [17] Koyilapu R, Singha S, Kutcherlapati S, *et al.* Grafting of vinylimidazolium-type poly(ionic liquid) on silica nanoparticle through RAFT polymerization for constructing nanocomposite based PEM [J]. *Polymer*, 2020, 195(3):122458.
- [18] Koyilapu R, Singha S, Sana B, *et al.* Proton exchange membrane prepared by blending polybenzimidazole with poly (aminophosphonate ester)[J]. *Polymer Testing*, 2020, 85(10):106414.
- [19] Yu S, Yan F, Zhang X, *et al.* Polymerization of ionic liquid-based microemulsions: A versatile method for the synthesis of polymer electrolytes[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(10):3389—3392.

Preparation of poly(aryl ether benzimidazole) blend membranes with high proton conductivity based on the regulation of fluorine-containing anions in imidazole ionic liquids

SUN Ranxin, XIAO Yiming, SHEN Xiaoyu, YIN Zhen,
WANG Songbo, ZHANG Lei, TANG Na

(College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: Phosphoric acid doped polybenzimidazole (PA-PBI) membrane is one of the most promising high-temperature proton exchange membrane materials. The preparation of membrane materials with high proton conductivity is a challenging problem of phosphoric acid doped polybenzimidazole high-temperature proton exchange membrane. In this work, two kinds of imidazole ionic liquids ($[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6$ and $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4$) with anions of PF_6^- and BF_4^- were synthesized through alkylation reaction and ion exchange reaction. The blend membrane were prepared by casting method via co-blending ionic liquids and poly(aryl ether benzimidazole) (OPBI). The structure of the blend membrane was characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and SEM. The proton conductivity of $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$ membrane is as high as 37.6 mS/cm, which is 1.5 times and 4.3 times that of $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ membrane and original OPBI membrane. In conclusion, the comprehensive performance of $[\text{ViEtIm}]\text{PF}_6/\text{OPBI}$ membrane containing more fluorine structure is better than $[\text{ViEtIm}]\text{BF}_4/\text{OPBI}$ membrane and original OPBI membrane, especially in proton conductivity.

Key words: ionic liquid; polybenzimidazole; proton exchange membrane; proton conductivity

我国学者实现高效率多形式盐差能发电

科技日报 9 月 5 日讯 4 日,记者从中国科学技术大学获悉,该校应用化学系徐铜文、杨正金团队研发了一种磺化的超微孔聚氧杂蒽基(SPX)离子膜,揭示了软物质限域下的离子传递特性,并利用膜内亚纳米的亲水微孔实现了极高的离子选择性,提高了盐差能发电的效率。该膜材料的设计理念也将盐差能发电的概念从海水-河水体系,拓展到无浓差盐溶液甚至工业废水体系。相关研究成果日前发表在《能源与环境科学》杂志上。

存在于河水与海水之间的盐差能是一种极具潜力的可再生能源。理论上,全球各河口区盐差能总储量高达 30 太瓦,可利用的有 2.6 太瓦。用于提取这种能量的方法主要有压力延迟渗透技术(PRO)和反向电渗析技术(RED)。尤其是 RED 技术使用离子交换膜,直接将化学势能转换为电能,具有投资成本更低、能量密度更高等优势。

但是 RED 过程存在两个主要挑战:一是缺乏能同时实现高功率密度和高转换效率的膜材料;二是盐差能提取的概念仅限于具有明显渗透压差、盐度差海水和河水的体系,从工业废水等其他水源中提取能源的研究很少,急需开发出受复杂盐组成、溶液 pH、温度等影响的能量提取过程,实现多种形式的盐差能提取。

基于上述两大挑战,团队设计了一种磺化的超微孔聚合物膜 SPX,用于提取储存在不同浓度溶液中的渗透能。SPX 膜具有大小为 5-9 埃的亲水微孔,表现出受表面电荷控制的离子传输和优异的阳离子选择性。在模拟海水和河水混合的情形下,能量转换效率保持在 38.5%以上。利用热梯度和浓度梯度的协同作用,该盐差能提取装置的能量转换效率进一步提高到 48.7%,接近 50%理论上限。这是目前为止在 50 倍氯化钠梯度下报告的最高效率。

该研究也揭示了亚纳米通道内的尺寸筛分效应,拓展了盐差能发电的概念。基于 SPX 膜的盐差能提取装置在连续运行模式下具有良好的长期稳定性。该研究成果将盐差发电的概念拓展到扩散发电,未来或可用于从工业废水中提取能量。