



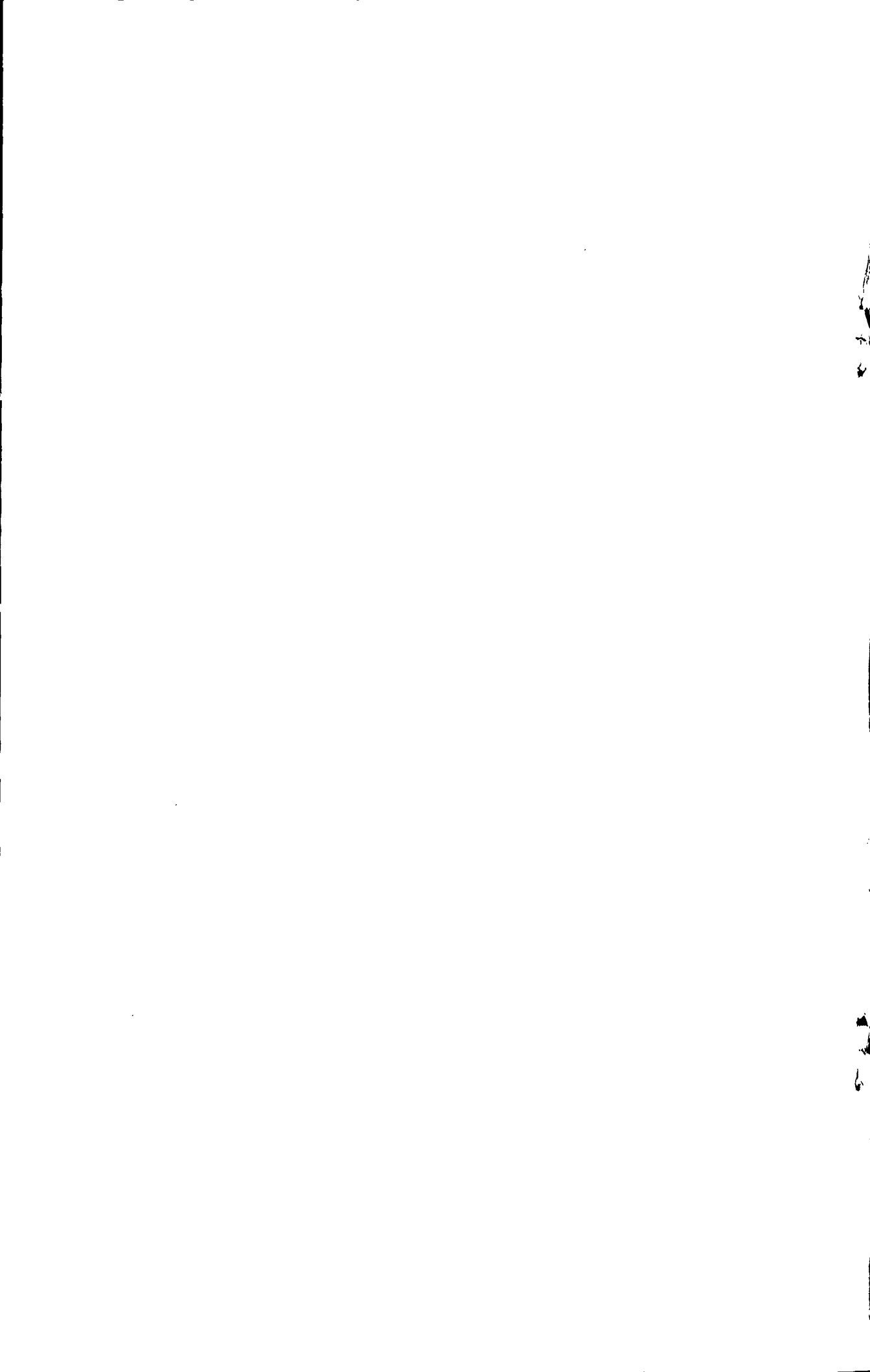
附件一：

## 东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：唐艳慧

日期：2009年1月12日



附件二:

## 东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 2 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名:

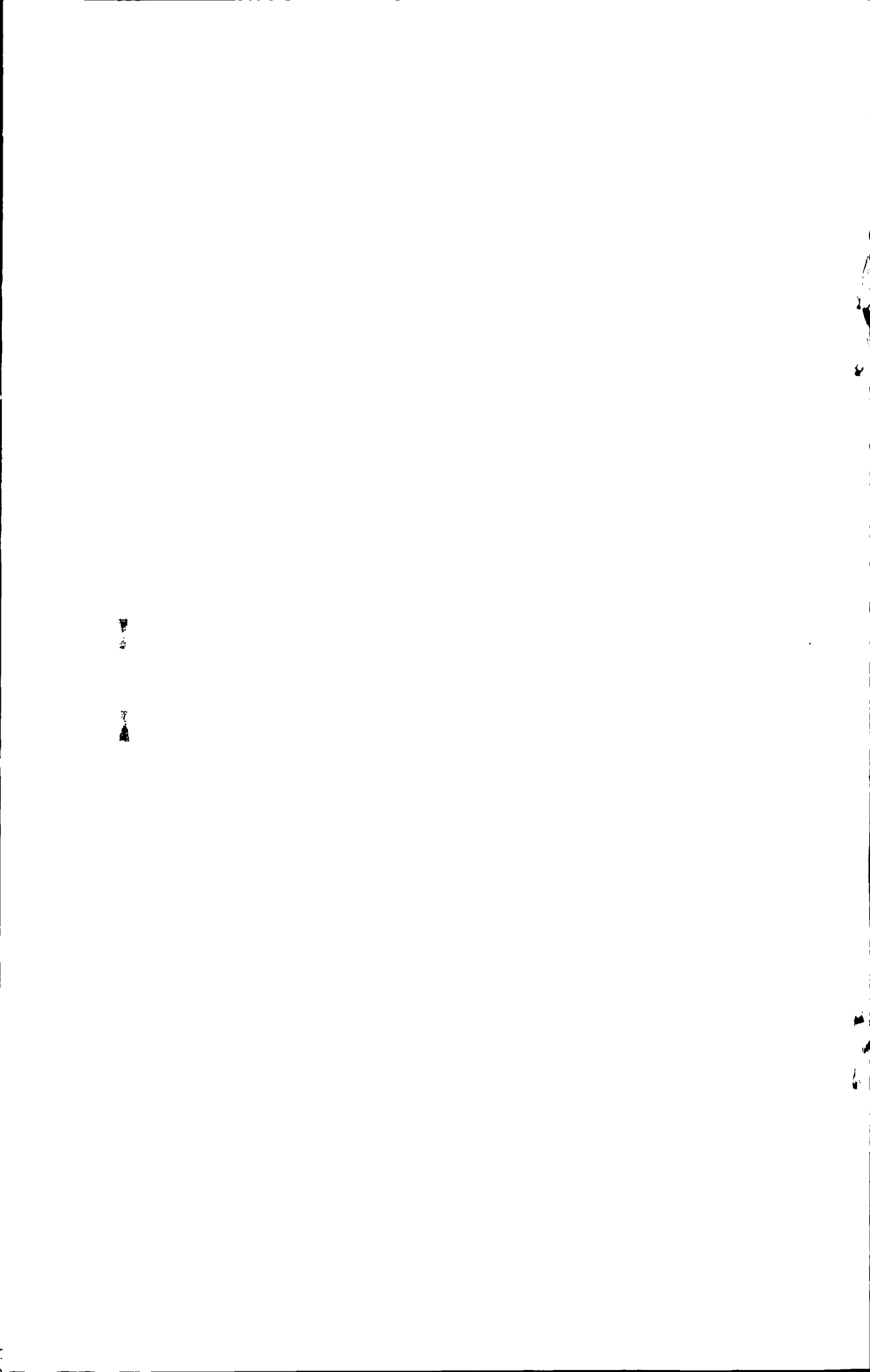
唐艳基

指导教师签名:

王月

日期: 2009年1月12日

日期: 2009年1月12日



# 聚苯并咪唑固体电解质材料的研究

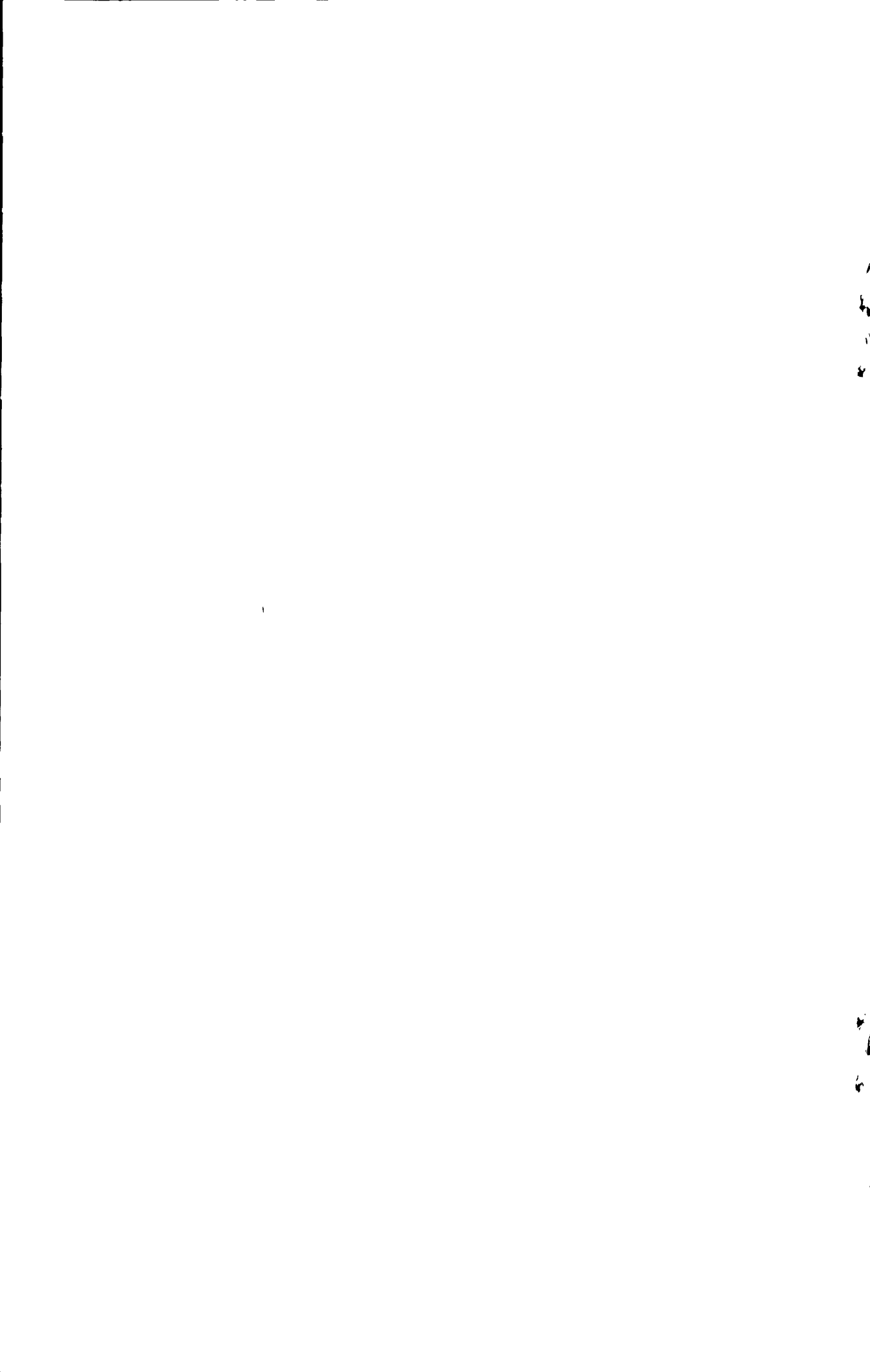
## 摘 要

聚苯并咪唑 (PBI) 是一种耐强酸、耐强碱和耐高温的芳香族杂环聚合物, 被广泛应用于阻燃材料、高温树脂、黏合剂、泡沫材料等。近年来, 酸掺杂的PBI膜可用作低成本、高性能燃料电池的质子交换膜, 这种燃料电池可在120 °C条件下稳定运行, 大大提高了电池的性能。然而, 商业化PBI的特性粘度仅为0.9 dL/g, 拉伸强度和模量较低, 限制了其在燃料电池上的应用。PBI在常规有机溶剂中的溶解度很低, 造成PBI的成形加工非常困难, 尤其是高分子量的PBI。

针对以上问题, 我们用溶液缩聚的方法制备了聚[2,2'-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑] (mPBI) 和其衍生物聚(2,5-苯并咪唑) (ABPBI), 并研究了反应温度、单体纯度和反应时间等因素对聚合物分子量的影响, 采用粘度测试、FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR和TGA对其结构和性能进行了表征。在此基础上研究了mPBI在不同离子液体中的溶解行为, 探讨了mPBI在离子液体中的溶解机理, 最后, 制备了碱性离子液体(BMIMOH)掺杂的mPBI膜, 并采用交流阻抗法测试了其导电性能。

通过以上研究工作, 我们得到了如下结论:

- (1) 通过反应条件的优化, 可以获得较高分子量的 mPBI 和 ABPBI。以间苯二甲酸 (IPA) 和 3,3',4,4'-二氨基联苯胺 (TAB) 为单体, 在多聚磷酸 (PPA) 体系中通过溶液缩聚, 140 °C 预反应 3 小时, 200 °C 反应 20 小时, 制备出特性粘度为 1.12 dL/g 的 mPBI; 同时利用提纯后的单体 3,4-二氨基苯甲酸 (DABA) 在 PPA 体系中自缩聚, 210 °C 反应 10 小时, 得到特性粘度为 2.3 dL/g 的 ABPBI。
- (2) 通过亲电取代反应将季铵基团引入到 ABPBI 的分子链中, 为后续接枝型 OH<sup>-</sup> 导电膜的制备提供了实验基础。
- (3) mPBI 可以溶解在具有氢键受体阴离子的离子液体中, 如 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 (BMIMCl) 和 1-丁基-3-甲基咪唑氢氧化物 (BMIMOH) 中, 在 140 °C 时, 其溶解度分别达到 12%、8%, 比 DMAc 体系中高 4 倍以上。而无氢键受体阴离子的离子液体如 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 (BMIMBF<sub>4</sub>) 中则不能



溶解 mPBI。微波加热不仅可以加快溶解速度，也可以提高聚合物的溶解度，mPBI 在 BMIMCl 中微波加热，1 ~ 2 分钟便可得到最大溶解度为 15% 的 mPBI/BMIMCl 溶液。

- (4) 采用 12% 的 mPBI/BMIMCl 溶液，通过溶液挤出、凝固浴再生、牵伸和清洗，得到了表面光滑的 PBI 丝，通过粘度测试、FT-IR、TGA 等表征发现再生丝的稳定性及化学结构没有明显变化。
- (5) 通过 BMIMOH 掺杂的 mPBI 膜，在室温下，掺杂量为 5 的 BMIMOH/mPBI 电解质膜的离子电导率达到  $4.75 \times 10^{-3}$  S/cm。有可能用作碱性燃料电池的电解质膜，其导电机理有待进一步研究。

关键词：聚[2,2'-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑] (mPBI)，聚(2,5-苯并咪唑) (ABPBI)，溶液缩聚，溶解，离子液体，离子电导率。





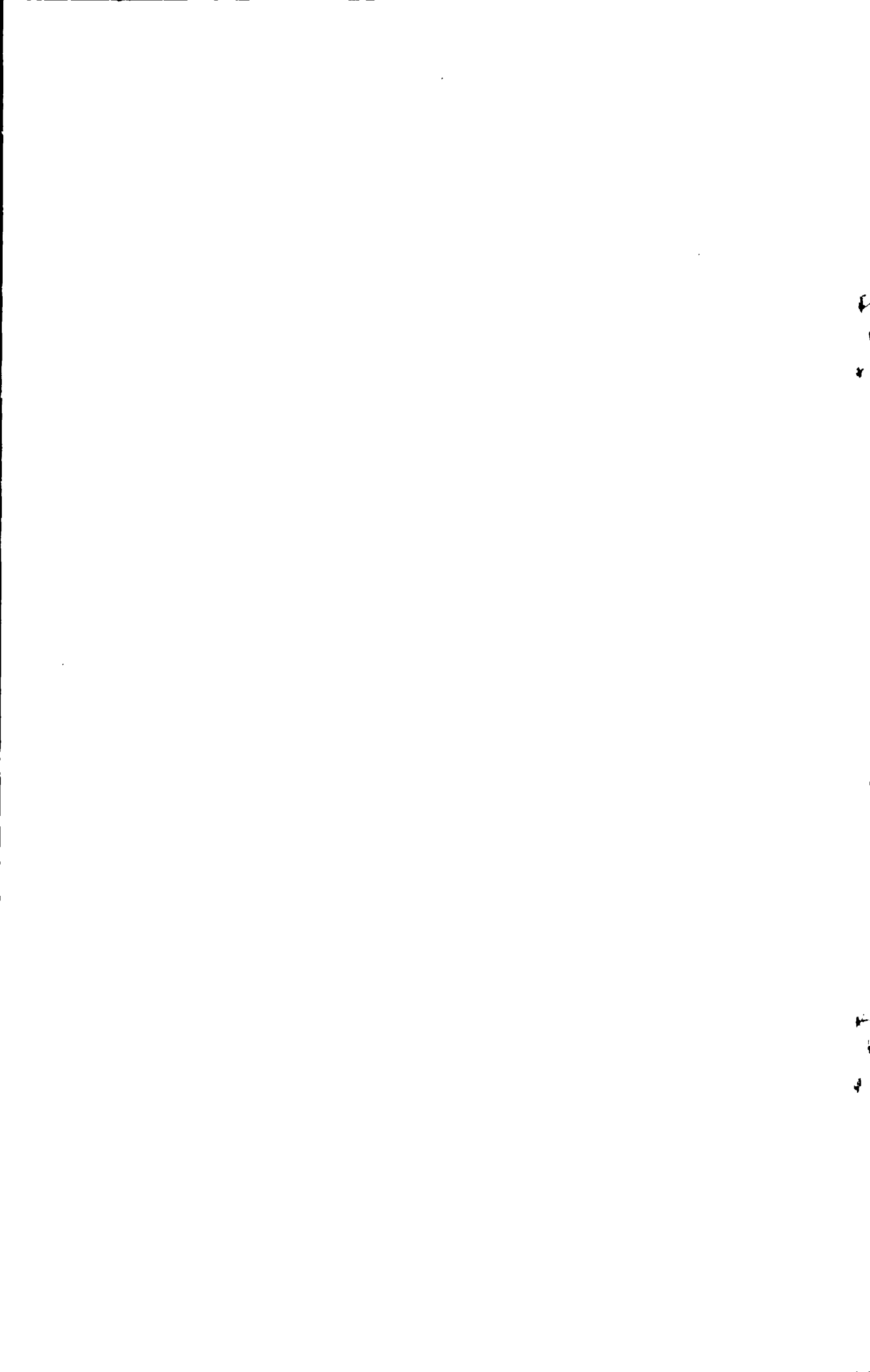
# Studies on the solid electrolyte materials of polybenzimidazole

## Abstract

Polybenzimidazole (PBI) is a class of aromatic heterocyclic polymers, which has excellent thermal and chemical resistance, fire retarding capacity. Duing to its excellent performance, PBI has been used as textile fibers, high temperature matrix resins, adhesives, foams and so on. Recently, acid doped PBI membranes were found to be the most promising materials as polymer electrolyte membranes in low-cost, high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). However, the lack of either solubility or mechanical stability of these materials is the main factors of impeding its industrial processing and application in fuel cell. We want to synthesize the PBI with higher molecular weight and try to improve its forming process using new solvent system to relatively overcome the problem mentioned above.

In this work, poly [2, 2-(*m*-phenylene)-5, 5-bibenzimidazole] (mPBI) and poly (2, 5-benzimidazole) (ABPBI) with higher molecular weight were obtained by optimizing reaction conditions. Then, quaternary ammonium groups were successfully introduced into the chain of ABPBI. FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, TGA and SEM were used to characterize the structure and properties of the obtained polymers. Furthermore, the solubility of ABPBI and mPBI in various ionic liquids was investigated, and the dissolution mechanism of mPBI in ionic liquids was also discussed. The main conclusions of our work are summarized as follows:

- (1) mPBI with the intrinsic viscosity of 1.12 dL/g was synthesized by polycondensation of 3,3',4,4'-tetraminobiphenyl (TAB) and isophthalic acid (IPA) in polyphosphoric acid (PPA). (3 h pre-reaction at 140°C, and then 20 h reaction at 200°C). ABPBI with the intrinsic viscosity of 2.3 dL/g was prepared by polycondensation of 3,4-diaminobenzoic acid (DABA) in PPA at 210°C for



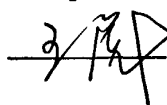
10 h.

- (2) A novel quaternary ammonium salt, ABPBI containing quaternary ammonium groups, and functionalized ABPBI with tertiary amino side groups were designed and synthesized, which could be used as the electrolyte membrane for alkaline fuel cell.
- (3) Ionic liquids can be used as nonderivatizing solvents for mPBI. Ionic liquids incorporating anions which are strong hydrogen bond acceptors, such as 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) and 1-butyl-3-methylimidazole hydroxide (BMIMOH), were most effective, especially when combined with microwave heating. The highest solubility of mPBI in BMIMCl reached 12% by heating in an oil bath at 140°C and 15% by microwave heating. The solubility of mPBI in BMIMOH was 8% when heated in an oil bath at 140°C and 10% by microwave heating. However, ionic liquids containing 'noncoordinating' anions, like 1-butyl-3-methyl tetrafluoroborate (BMIMBF<sub>4</sub>) were nonsolvents for mPBI.
- (4) mPBI fibers were prepared by extruding mPBI/BMIMCl solution into water, stretching, cleaning, and drying. The surface of the obtained fibers was very smooth, which indicated that ionic liquids could be used to replace the traditional organic solvent for wet-spinning of mPBI fibers. The stability and chemical structure of the mPBI weren't shown obvious changes after regenerating.
- (5) BMIMOH doped mPBI membranes were prepared by one step method. The ionic conductivity of the obtained BMIMOH/mPBI membranes with mass ratio of 5 was  $4.75 \times 10^{-3}$  S/cm at room temperature. BMIMOH/mPBI membranes may be the potential materials as the electrolyte membranes for alkaline fuel cell.

**KEY WORDS:** Poly[2,2-(*m*-phenylene)-5,5-benzimidazole]( mPBI ), Dissolution, Poly(2, 5-benzimidazole)(ABPBI), Polycondensation, Ionic liquids, Ionic conductivity.

Yanfang Tang (Macromolecule chemistry and physics)

Supervised by



2009.11.12



# 目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 燃料电池.....	1
1.1.1 质子交换膜燃料电池.....	2
1.1.2 碱性离子交换膜燃料电池.....	3
1.2 聚合物电解质膜.....	4
1.3 PBI 固体电解质膜的研究进展.....	5
1.3.1 PBI 的合成方法.....	7
1.3.2 PBI 基离子交换膜的分类.....	9
1.3.3 PBI 的成膜工艺.....	13
1.3.4 PBI 膜主要存在的问题.....	15
1.4 本论文的研究意义和主要内容.....	15
参考文献: .....	17
第二章 mPBI 及衍生物的合成.....	23
2.1 引言.....	23
2.2 实验部分.....	23
2.2.1 主要试剂、仪器和测试方法.....	23
2.2.2 ABPBI 的合成.....	25
2.2.3 mPBI 的合成.....	26
2.3 结果与讨论.....	27
2.3.1 ABPBI 的结构表征与分子量影响因素.....	27
2.3.2 mPBI 的结构表征与分子量影响因素.....	31
2.3.3 ABPBI 和 mPBI 的热稳定性.....	37
2.4 小结.....	37
参考文献.....	38
第三章 聚(2,5-苯并咪唑)的季铵化改性.....	40
3.1 引言.....	40
3.2 实验部分.....	41
3.2.1 实验原料及仪器.....	41
3.2.2 含叔铵基团的功能 ABPBI (F-ABPBI) 的合成.....	41
3.2.3 F-ABPBI 的季铵化.....	42
3.3 结果与讨论.....	43
3.3.1 ABPBI 的改性.....	43
3.3.2 F-ABPBI 和 Q-ABPBI 的 FT-IR.....	44
3.3.3 F-ABPBI 和 Q-ABPBI 的 <sup>1</sup> H-NMR.....	44
3.4 小结.....	46
参考文献: .....	46
第四章 聚苯并咪唑及衍生物的溶解行为.....	48
4.1 引言.....	48
4.2 实验部分.....	49
4.2.1 实验原料及仪器.....	49
4.2.2 ABPBI 和 mPBI 在离子液体中溶解性能的观察.....	50
4.2.3 溶解度的测定.....	50

4.2.4 微波溶解.....	50
4.3 结果与讨论.....	50
4.3.1 ABPBI 和 mPBI 在常规溶剂中溶解性能的研究.....	50
4.3.2 ABPBI 及 mPBI 在离子液中溶解性能的研究.....	52
4.3.3 mPBI 在离子液体中的溶解机理.....	56
4.4 小结.....	57
参考文献: .....	58
第五章 mPBI 的再生及掺杂 .....	60
5.1 引言.....	60
5.2 实验.....	60
5.2.1 实验原料.....	60
5.2.2 mPBI 在离子液体中的再生.....	61
5.2.3 mPBI 的掺杂 .....	61
5.2.4 表征.....	62
5.3 结果与讨论.....	67
5.3.1 再生 mPBI 丝的形态 .....	67
5.3.2 再生 mPBI 的结构与性能的研究.....	67
5.3.3 一步法制备 BMIMOH/mPBI 电解质膜.....	69
5.3.4 BMIMOH/mPBI 电解质膜的电导率.....	70
5.4 小结.....	70
参考文献: .....	71
第六章 结论.....	73
研究生期间发表论文及专利.....	75
致    谢 .....	76

# 第一章 绪论

## 1.1 燃料电池

燃料电池 (Fuel Cell, FC) 是一种将燃料和氧化剂中的化学能连续不断地转化为电能的电化学装置。不同于常规意义上的电池, 燃料电池最大的特点是等温地按电化学方式直接将化学能转化为电能。它不经过热机过程, 因此不受卡诺循环的限制, 同时不排放二氧化碳、氮氧化物和硫氧化物等有害物质, 具有能量转化效率高, 环境友好等优点, 是 21 世纪首选的洁净、高效的发电技术<sup>[1-3]</sup>。

燃料电池按电解质类型可分成五大类, 即碱性燃料电池 (AFC)、磷酸燃料电池 (PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)、固体氧化物燃料电池 (SOFC) 和聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC)。由于电解质不同, 各 FC 的电极反应和工作温度等也有所不同, 图 1.1 显示了这五类电池的燃料、反应机理和工作温度等特性<sup>[4]</sup>。PEMFC 可在室温下快速启动, 并可按负载要求快速改变输出功率, 是目前电动车、不依赖空气推进的潜艇动力源和各种可移动电源的最佳选择<sup>[5]</sup>, 由此在全球范围内掀起了研发高潮。

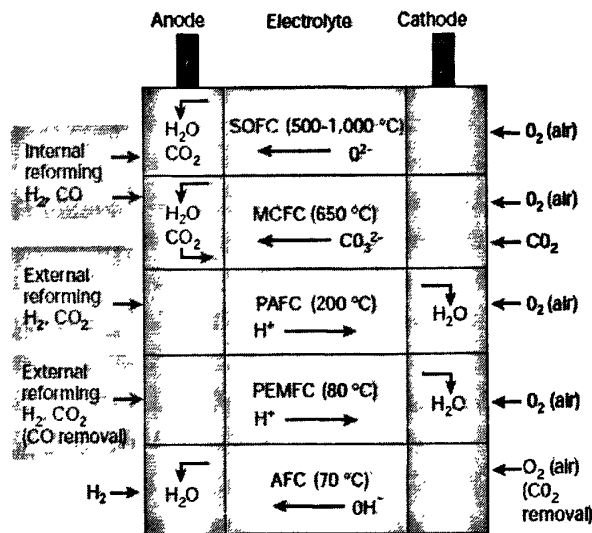


图 1.1 燃料电池的分类

根据聚合物电解质膜的酸碱环境和导电机理的不同, PEMFC 又可分为酸性  $H^+$  导电的质子交换膜燃料电池和碱性  $OH^-$  导电的碱性离子交换膜燃料电池。由于甲醇燃料来源丰富、储运简单安全等优点而广受关注, 以甲醇为燃料的聚合物电



解质膜燃料电池称为直接甲醇燃料电池（DMFC）。下面我们以甲醇为燃料来简单介绍一下质子交换膜燃料电池和碱性离子交换膜燃料电池。

### 1.1.1 质子交换膜燃料电池

#### 1.1.1.1 质子交换膜燃料电池的基本构成

质子交换膜燃料电池主要由阳极、阴极和固体聚合物电解质膜三部分构成（如图 1.2）。电极由扩散层和催化剂层组成，催化剂层是电化学反应发生的场所，常用的阳极和阴极电催化剂分别为 Pt/Ru/C 和 Pt/C 贵金属；扩散层起到支撑催化层、收集电流及传导反应物的作用，一般由导电的多孔材料制成，现在使用的多为表面涂有碳粉的碳纸或碳布。目前质子交换膜大都采用美国杜邦公司生产的全氟磺酸 Nafion 系列膜。扩散层、催化层和聚合物膜合称为膜电极（MEA），它是质子交换膜燃料电池的核心，是决定 FC 性能的关键。

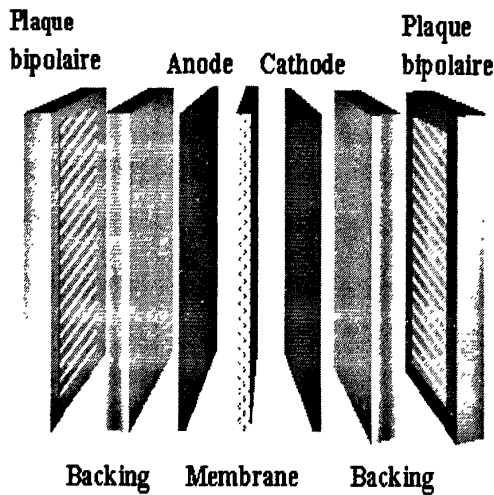
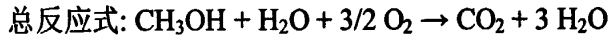
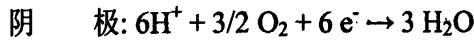
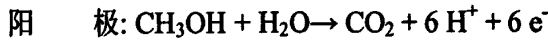


图 1.2 PEM-DMFC 的基本构成

#### 1.1.1.2 质子交换膜燃料电池的工作原理

质子交换膜燃料电池的工作原理如图 1.3（左）， $\text{CH}_3\text{OH}$  水溶液注入到阳极后，通过扩散层到达催化层在催化剂的作用下与水发生氧化反应生成二氧化碳，并释放出电子和  $\text{H}^+$ ；阳极产生的  $\text{H}^+$  穿过电解质膜迁移至阴极与氧气反应生成水，产生的电子从阳极经外电路通过负载流向阴极形成电流；与此同时少量的甲醇在扩散和电渗作用下，从阳极渗漏到阴极，部分甲醇又在阴极催化剂层与氧气发生反应生成二氧化碳和水。电极总反应式为<sup>[6]</sup>：



目前, 质子交换膜燃料电池存在的主要问题是: 系统复杂、催化剂的催化效率不高、价格昂贵等。在质子交换膜的强酸性环境中, 迄今为止只有铂基贵金属催化剂才能稳定存在, 催化剂的选择空间非常有限<sup>[7,8]</sup>。从甲醇在碱性介质中的氧化特点及非贵金属在碱性介质中的高活性出发, 有人<sup>[9,10]</sup>提出从改变电池酸碱环境的角度来克服存在的问题, 并进行了有关阳极催化剂、动力学等方面的研究, 实验表明, 碱性离子交换膜燃料电池相对质子交换膜燃料电池在甲醇氧化动力学与甲醇渗透方面有明显优势。

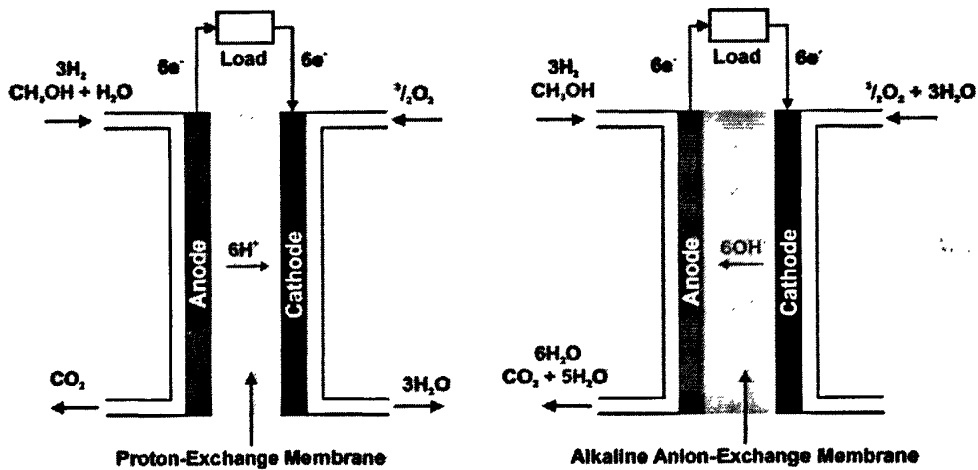
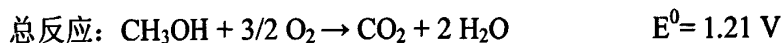
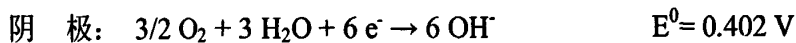
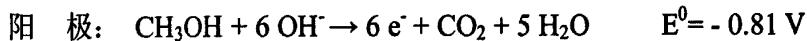


图 1.3 质子交换膜燃料电池(左)和碱性离子交换膜燃料电池(右)的工作原理

### 1.1.2 碱性离子交换膜燃料电池

#### 1.1.2.1 碱性离子交换膜燃料电池的工作原理

碱性离子交换膜燃料电池的工作原理见图1.3 (右), 电极反应式为<sup>[11]</sup>:



首先, 碱性离子交换膜燃料电池的阴、阳极反应不同于质子交换膜燃料电池。在阴极氧与水分子反应生成 $\text{OH}^-$ , 在阳极甲醇与 $\text{OH}^-$ 反应产生电子, 电子通过外电路由阳极到达阴极, 同时对电子负载做功,  $\text{OH}^-$ 在阴离子膜内移动形成电池内

电流。可见，两种电池的电极反应不同，离子膜内移动的离子不同，其中重要的是甲醇的电氧化并非是甲醇与水分子的反应，而是与 $\text{OH}^-$ ，改变了甲醇电氧化反应历程，使甲醇的氧化沿着另一条途径进行，从而有可能化解因甲醇电氧化催化剂导致的FC比功率低下问题。此外，以 $\text{OH}^-$ 替代 $\text{H}^+$ 在电解质内移动，改变了粒子运动方向和电池内电渗析的方向，从而从根本上避免了甲醇的电渗析渗透。

#### 1.1.2.2 碱性离子交换膜燃料电池的优点<sup>[12,13]</sup>。

- 1) 碱性燃料电池对催化剂的要求低，可使用银<sup>[14]</sup>或镍<sup>[15]</sup>来代替贵金属铂做催化剂，降低了成本，同时，较容易找到针对氧气的还原反应起催化作用，而不对有机燃料（渗透到阴极的甲醇）的氧化反应起催化作用的阴极催化剂，来提高阴极电动势，为燃料电池的快速商业化提供可能。
- 2) 传统的AFCs的缺点是由于 $\text{OH}^-$ 和 $\text{CO}_2$ 发生反应生成 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ，从而使电极和电解质降解。碱性离子交换膜燃料电池，虽然也还会生成 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ，但没有金属离子不会结合生成固体结晶的碳酸盐类（ $\text{K}^+/\text{Na}^+$ ），解决电极和电解质降解的问题。同时由于电解质膜中离子电迁移引起的水迁移指向阳极，有利于燃料电池的水平衡，可避免DMFC因阴极遭水淹而造成的电池性能下降。
- 3) 碱性膜阳离子固定在聚合物上，没有腐蚀性的电解液，电极被淹和组件腐蚀等现象也得到了减缓。
- 4) 在碱性离子交换膜燃料电池中， $\text{OH}^-$ 从阴极传递到阳极，与质子交换膜的传递恰好相反，如图1.3所示<sup>[13]</sup>。因为电渗析方向与甲醇渗透方向相反，从而可消除电渗析产生的甲醇渗透。

## 1.2 聚合物电解质膜

聚合物固体电解质膜（PEM）是PEMFC的关键材料。PEM是一种选择透过性的功能高分子膜<sup>[16]</sup>，它的作用是：（1）传输离子，即离子导电；（2）起隔膜的作用，将阴极和阳极分开。按聚合物电解质膜酸碱环境的不同，PEM又可分为酸性的质子交换膜和碱性的碱性离子交换膜。

最初使用的PEM是一种C-H链高聚物（聚苯乙烯磺酸膜），由于经不起强烈的化学及电化学氧化和腐蚀，已被后来的C-F链高聚物（全氟磺酸膜）所取代，

其中,可供 PEMFC 使用的全氟磺酸膜商品仅有 Dupont 公司开发的 Nafion 系列。Nafion 膜具有较高的质子传导率 (0.05 ~ 0.2 S/cm) [17], 好的化学稳定性及机械强度, 工作寿命高达 57000 h, 远远高于聚苯乙烯磺酸膜 (500 h) [18]。其结构式如图 1.4 所示。

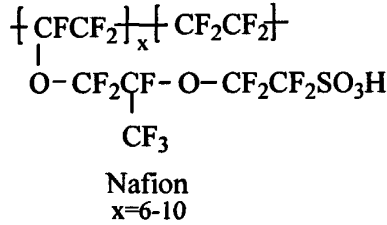


图 1.4 Nafion膜的化学结构

随着 DMFC 的问世, Nafion 膜已不能满足高效率高密度 PEMFC 的要求, 其缺陷也越来越明显, 主要表现为[19,20]:

- (1) 膜的离子电导强烈地依赖于水含量, 在水含量较低或温度较高, 特别是大于100℃ 时, 电导率明显下降。
- (2) 为降低膜电阻, 希望使用更薄的膜, 但膜厚度过薄更容易引起水或甲醇的渗透和膜的破损。
- (3) 甲醇电池中, 甲醇分子或CO易于透过, 引起阴极催化剂中毒。
- (4) 成本太高, 每平方米700美元, 限制了实际应用。

聚苯并咪唑 (PBI) 在600 ℃以下稳定, 具有很好的热稳定性和化学稳定性, 掺杂后PBI固体电解质膜在中高温, 低湿度或干燥的条件下仍具有较好的电导率而成为中高温燃料电池的研究重点。下面对PBI固体电解质膜的研究进展做一些介绍。

### 1.3 PBI 固体电解质膜的研究进展

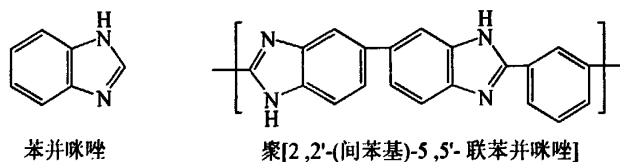


图 1.5 苯并咪唑和聚[2,2'-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑]的化学结构

PBI是一种线性无定形聚合物,它具有高的玻璃化转变温( $T_g = 425\sim 436^\circ\text{C}$ ) [21], 熔点达到600 ℃。不掺杂的PBI的离子传导率大约为 $10^{-12}$  S/cm, 是离子和电子的

绝缘体，掺杂后的PBI聚合物是离子导体，但仍是电子绝缘体，这种性质决定了其可以用做燃料电池的聚合物导电膜。一种典型的聚苯并咪唑结构单元如图1.5所示。每个咪唑基团都是质子的给体和接受体，从而通过掺杂可以导电。这种分子结构使得PBI具有优异的机械和热稳定性能，也具有一定的刚性。PBI是一种碱性聚合物 ( $pK_a = 5.5$ )，能与稳定酸或酸性聚合物形成复合物，复合物结构(以硫酸，磷酸为例)如图1.6所示。

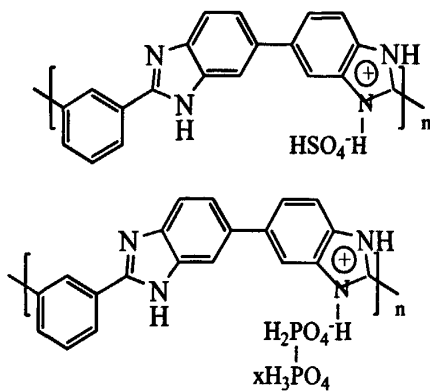


图 1.6 酸掺杂的PBI化学结构

1959年, Brinker等<sup>[22]</sup>用二元酸与四胺反应制备了第一种含脂肪链的聚苯并咪唑。两年后, Illinois大学的Vogel等<sup>[23,24]</sup>合成出芳香族聚苯并咪唑。1983年Hoechst Celanese公司将PBI纤维商品化, 用来制造防热服和阻燃材料。商业化的PBI为聚[2,2'-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑](见图1.5), 其商品名为PBI<sup>®</sup>。在本论文中, 为了区别于其它的聚苯并咪唑, 聚[2,2'-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑]简称为mPBI。PBI<sup>®</sup>在其它方面也有应用<sup>[21, 25]</sup>, 如膜材料、泡沫材料、粘合剂、离子交换树脂、微孔吸附剂等。由于拥有独特的热性能, PBI在上世纪60~70年代刚问世时倍受瞩目, 然而上世纪80~90年代, 基于PBI的研究和应用逐渐降温, 主要是因为存在以下缺点<sup>[21]</sup>: (1) 成本较高; (2) 聚醚醚酮(PEEK)、液晶聚合物(LCPs)、聚酰亚胺(PI)和亚苯基硫化物(PPS)等高性能聚合物的出现; (3) 四胺衍生物的毒性及对环境的污染, 例如, 常用试剂3,3',4,4'-二氨基联苯胺被检测出是一种致癌物质。因此, 目前PBIs的主要应用局限于高温隔热材料。

1995年Wang<sup>[26]</sup>等人发现酸掺杂的聚苯并咪唑具有以下优点:

- (1) 在高温下具有较高的质子导电率;
- (2) 与Nafion膜比较, 酸掺杂的PBI聚合物膜的电渗曳力系数为0, 而前者为0.6~2.0, 这说明酸掺杂的PBI膜可以在无水的条件下实现质子传导, 可作

为高温质子交换膜材料；

- (3) 较低的甲醇渗透率，厚度为0.008 cm的PBI膜的甲醇渗透率仅是厚度为0.021 cm Nafion膜的十分之一！

上述优点引起了人们对PBI膜的广泛重视。

### 1.3.1 PBI 的合成方法

目前，一般通过溶液或熔融缩聚四元胺和二元羧酸衍生物<sup>[21,23,24]</sup>制备PBI，合成路线如图1.7所示。在过去的几十年里，至少有18种四胺和60种二元酸用于合成PBI，表1-1给出了其中一些二元羧酸和四元胺<sup>[27]</sup>。

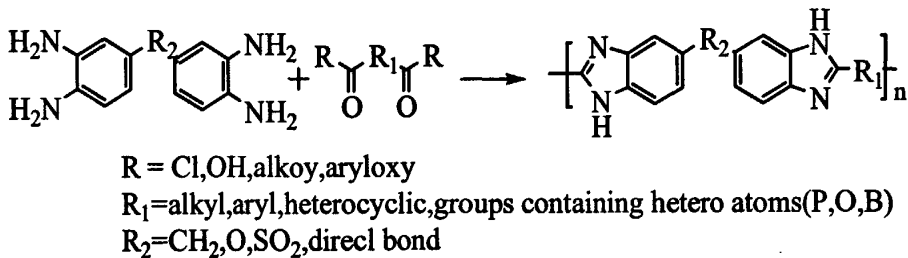
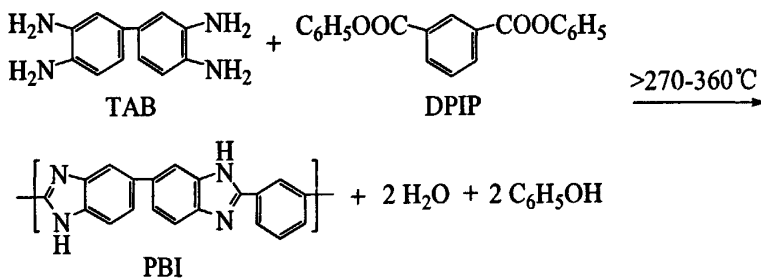


图1.7 PBI合成路线示意图

工业上，主要采用两步熔融缩聚的方法<sup>[28]</sup>，选用3,3',4,4'-二氨基联苯胺（TAB）和间苯二甲酸苯酚酯（DPIP）作为单体来制备mPBI，两步反应的合成工艺和反应路线主要描述如图1.8。

两步聚合工艺：



反应条件：

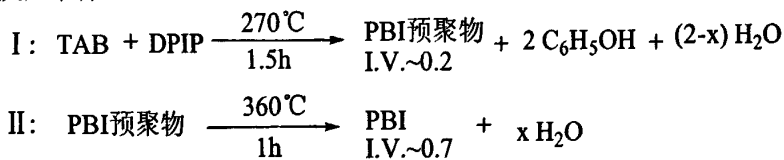
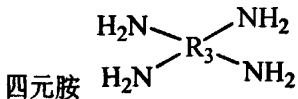

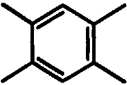
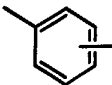
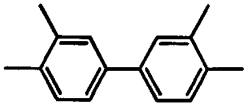
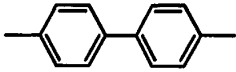
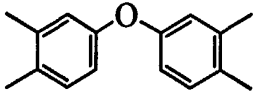
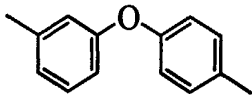
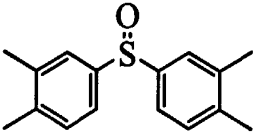
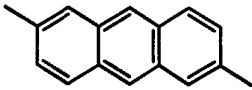
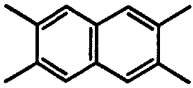
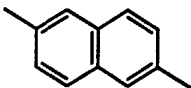
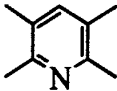
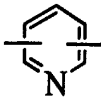
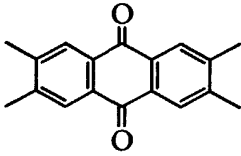
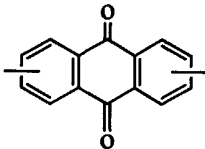
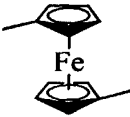


图1.8 工业化PBI的聚合方法：两步固相聚合mPBI

表1-1 用于PBI合成的二元羧酸和四元胺的化学结构

 四元胺		 二元羧酸	
R <sub>3</sub> =		R <sub>1</sub> =	
	Benzene		Benzene
	Diphenyl		Diphenyl
	Diphenylether		Diphenylether
	Diphenylsulfone		Anthracene
	Naphthalene		Naphthalene
	Pyridine		Pyridine
	Anthraquinone		Anthraquinone
			Ferrocene

聚(2,5-苯并咪唑) (ABPBI) 是PBI聚合物中结构最简单的一种聚合物, 其重复单元只由一个苯并咪唑组成, 可由单一单体聚合而成。ABPBI最早是在1961年Vogel等<sup>[23]</sup>用3, 4-二氨基苯甲酸通过熔融缩聚而合成。1965年, Imai等<sup>[29]</sup>最早在

多聚磷酸体系中采用溶液缩聚的方法合成ABPBI。由于ABPBI在甲磺酸中的良好的溶解性能, Kim等<sup>[30]</sup>等将3,4-二氨基苯甲酸在甲磺酸/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中自缩聚0.5个小时合成出ABPBI聚合物, 大大缩短了反应时间。并在无水, 110℃条件下, 磷酸掺杂的ABPBI膜的质子电导率为0.02 ~ 0.06 S/cm, 膜的拉伸强度接近100 MPa。表1-2是不同研究小组合成的ABPBI, 合成条件及ABPBI的特性粘度<sup>[31]</sup>。

表1-2 不同实验室的聚合条件及粘度

聚合条件	特性粘度/dL g <sup>-1</sup>	参考文献
200℃, 2 h 重结晶 DABA DABA/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PPA:1/7/3.22	[η] = 7.33	[32]
200℃, 5 h, N <sub>2</sub> 重结晶 97%DABA DABA/ PPA:2.4/50	[η] = 2.4	[33]
160℃, 1.5 ~ 12 h, DABA/ PPA:1/35	[η] = 0.86	[34]
200℃, 2 h 重结晶 DABA DABA/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MSA:2/3/20 150℃, 40min, N <sub>2</sub>	[η] = 1.81	[30]

### 1.3.2 PBI 基离子交换膜的分类

#### 1.3.2.1 酸掺杂型PBI膜

早在二十世纪九十年代, Wainright等<sup>[35]</sup>首次提出将磷酸掺杂的PBI膜用于燃料电池。Kawahara等<sup>[36]</sup>将PBI浸泡在磷酸、硫酸、盐酸等强酸与甲醇的混合溶液中制备酸掺杂PBI膜, 图1.6为质子化后PBI膜的结构, 研究证实了咪唑环上的N与酸分子形成氢键。在诸多酸掺杂PBI膜中, PBI与H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>间具有相对较弱的作用力, PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>掺杂膜具有较高的质子电导率和热稳定性, 热分解温度在500 ℃以上, 60 ℃, 膜的质子电导率为10<sup>-4</sup> S/cm。Glipta等<sup>[37]</sup>的研究也表明PBI更易被磷酸掺杂, 随着时间的增加, 膜内酸的浓度增大, PBI膜的质子电导率从10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> S/cm增大到>10<sup>-3</sup> S/cm。酸掺杂后的PBI膜电导率和热稳定性同时提高。膜的电导率与磷酸的掺杂量有关, 在一定的温度和湿度条件下, 聚合物膜中磷酸的掺杂量



越高,膜的质子电导率越高。当酸掺杂量较低时,膜中的酸主要以氢键的方式与聚合物结合,质子的传递是酸和苯并咪唑共同作用的结果,而非磷酸的单独贡献;当酸掺杂量较高时,部分酸在膜中与聚合物的作用较小,质子的传递可在未与聚合物结合的酸之间传递,因而电导率增大<sup>[38]</sup>。

He等<sup>[39]</sup>合成了不同分子量的PBI,研究表明当聚合物平均每mol重复单元吸收5 mol的磷酸时,可得到较好的质子电导率。聚合物膜的体积溶胀达到118%,结果导致聚合物主链的分散,从而降低了膜的机械强度,尤其在高温下降低更快,也增加了燃料和O<sub>2</sub>的渗透性。研究还表明提高分子量可以改善膜的机械性能,但对电导率的影响相对较少。

Jiang等<sup>[40]</sup>将十三烷基磷酸盐(TP)掺杂到PBI膜,研究发现在140℃,PBI/1.8TP膜的电导率约为10<sup>-4</sup> S/cm,并且随着TP含量的增加而增加。但是由于TP的热稳定性较差,在145℃开始热分解,大大降低了掺杂膜的热稳定性。

### 1.3.2.2 碱掺杂型 PBI 离子交换膜

提高PBI膜的离子电导率,不仅可以通过酸掺杂来实现,也可通过碱掺杂来实现,而且K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>存在的情况下有利于碱对PBI膜的掺杂。选择不同的碱对聚苯并咪唑进行掺杂,相同的掺杂时间内PBI分子中碱的浓度不同,且经过相同掺杂时间后所得的离子交换膜的电导率差异也很大。Xing等<sup>[41]</sup>将纯PBI膜在不同的无机碱溶液中浸泡10天,电导率分别提高为2.5×10<sup>-2</sup> S/cm(LiOH),3×10<sup>-2</sup> S/cm(NaOH)和4×10<sup>-2</sup> S/cm(KOH)。Roziere等<sup>[42]</sup>发现*N*-苯磺酸PBI与碱结合的速度非常快(15~60 min),并可达到满意的离子传输性能。在25℃和100%湿度下电导率可达到10<sup>-2</sup> S/cm。此外,经碱处理的膜暴露在干燥的空气中会变干并产生褶皱,但将其浸入水中,几秒钟内即可恢复柔韧性。碱掺杂的PBI膜与酸掺杂的PBI膜具有相同的缺点,即掺杂在PBI膜中的碱不稳定,如果用于燃料电池离子交换膜,随着燃料电池的运行引起电导率的波动。

### 1.3.2.3 无机吸水性物质及无机质子导体掺杂型 PBI 离子交换膜

在PBI基体中掺杂无机吸水性物质,例如SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等也可提高聚合物的电导率。当聚合物膜负载了这些无机吸水物质后,膜可以通过这些物质吸收水分,阴极产生的水回渗增加,而通过电渗电力从阳极到阴极的水量减少,从而实现了

膜在低温下的自润湿。Chuang 等<sup>[43]</sup>的研究表明 PBI 掺杂 10 wt% 的 SiO<sub>2</sub> 可使 PBI 聚合物膜的甲醇渗透率降低 58%，同时还提高了 PBI 膜的机械性能（提高 37%）。由于 SiO<sub>2</sub>/PBI 复合膜所具有的毛细现象大大提高了其在高温下的保水性能，确保 PBI 膜在高温下的质子电导率。二氧化硅掺杂 PBI 膜有望成为中高温燃料电池的质子交换膜。

某些固体无机质子导体本身就具有质子导电性，常用的有磷酸锆（Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O）、杂多酸（磷钨酸/硅钨酸<sup>[44]</sup>）及氢硫酸盐类。其中，磷酸锆一直被认为是非常有用的无机离子交换体，其掺杂膜在室温下的电导率为 10<sup>-2</sup>S/cm。杂多酸常以水合物的形式存在，表现出很出色的电极反应速率，在电极和电解质接触的表面几乎没有 CO 中毒现象，它们的水溶液已经被研究用于燃料电池的电解质。氢硫酸盐类最值得关注的是 CsHSO<sub>4</sub>，它具有较高的耐热性（T<sub>d</sub>=212 °C）和高的电导率（10<sup>-2</sup>S/cm），电导率不依赖外界环境。它的结构中不含水，具有电化学稳定性。用这些物质掺杂的 PBI 膜则可以很好地解决 PBI 膜质子电导率低的缺点<sup>[45]</sup>。

Staiti 等<sup>[46,47]</sup>将磷钨酸负载在 SiO<sub>2</sub> 上与 PBI 掺杂制得 30μm 的聚合物膜，其耐水解性好，热稳定性优良，400 °C 仍未发生降解。在 100 °C，相对湿度为 100% 条件下，膜中含有 60 wt% 的 PWA/SiO<sub>2</sub> 时电导率出现最大值 3.0×10<sup>-3</sup> S/cm。其中 SiO<sub>2</sub> 起着保持膜中的水份，改善 PBI 膜的电导率以及类似“缚酸剂”的作用，避免杂多酸物质在水中分散。他们对无机掺杂体系的研究还发现<sup>[44,46]</sup>，如果将此复合膜进一步用磷酸掺杂，其电导率还可以进一步提高。

#### 1.3.2.4 共混型 PBI 离子交换膜

高的电导率可以通过提高磺化度来获得，但高的磺化度往往会导致膜的溶胀加剧，降低膜的机械强度，特别是在高温下。减小碳氢高分子膜的溶胀一直是这个领域的关键问题。加强聚合物的交联是一个有效的方法，通过酸碱聚合物的反应使聚合物通过离子交联形成柔韧的网络结构，可以得到性能良好的质子交换膜。基于 PBI 的共混膜报道得比较多的有 sPSF/PBI 膜<sup>[48]</sup>、sPPO/PBI 膜<sup>[49]</sup>、和 sPEEK/PBI 膜<sup>[50]</sup>等，这类膜具有较好的热稳定性和较高的质子电导率。Kerres 等<sup>[51]</sup>研究了 sPATE/PBI 膜，该膜在室温下的电导率为 0.12~0.22 S/cm，与 Nafion 117 膜的电导率相当，而其吸水率和溶胀率远远小于纯 sPATE 膜，且共混膜的化

学稳定性远远大于 sPATE 膜。Zhai 等<sup>[52]</sup>发现  $H_3PO_4$ /Nafion-PBI 复合膜 (PBI 与 Nafion 的质量比为四比一) 用于燃料电池后其耐久性比  $H_3PO_4$ /PBI 膜好, 提高了燃料电池的使用寿命。这主要是因为 Nafion 膜中的磺酸基与 PBI 中的 N 形成氢键, 增强了聚合物间的相互作用力。

### 1.3.2.5 接枝型 PBI 离子交换膜

酸、碱掺杂型 PBI 膜虽然可以获得较高的电导率, 但因为掺杂物与 PBI 分子间仅仅是以氢键而非化学键相连, 因此所得的掺杂体系不稳定。为了避免酸、碱掺杂 PBI 膜电导率不稳定的缺点, 可通过化学反应将导电活性基团接枝到 PBI 分子主链上。一般采用两步方法来进行, 首先用碱金属氢化物 (LiH 或 NaH) 将苯并咪唑环上的氮去质子化以增强其活性, 然后用导电活性基团进行接枝, 以化学键的方式与主链相连, 得到接枝型 PBI。其中接枝的导电活性基团有  $-NO_2$ <sup>[53]</sup>,  $-CH_3$ <sup>[54]</sup>,  $-CH_2CH_2P(O)(OH)_2$ <sup>[55]</sup>,  $-CH_2Si(Me)_2R$  (其中 R=甲基, 苯基, 乙烯基, 稀丙基, 己基, 癸基)<sup>[56]</sup>,  $-CH_2C_6H_4SO_3$ <sup>[57]</sup>等。其接枝型 PBI 的改性路线及结构如图 1.9 所示。该聚合物膜具有更好的热稳定性 (降解温度达 400 °C)、化学稳定性及力学稳定性, 并且产物的接枝度可以通过反应物的摩尔比及反应时间来控制。

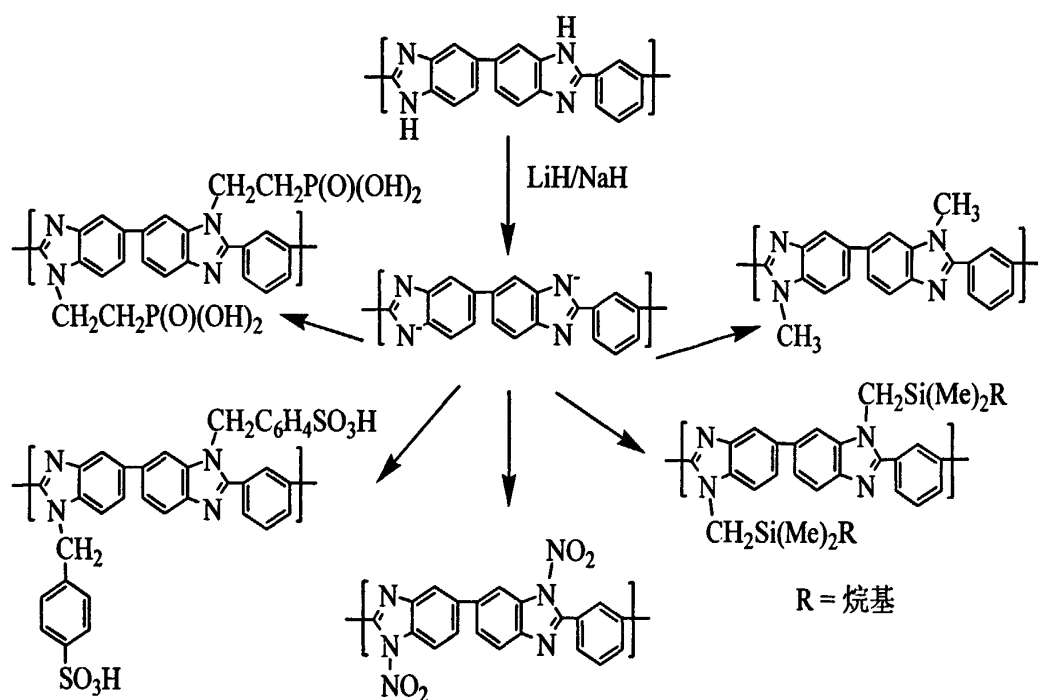


图 1.9 接枝型 PBI 的改性路线

值得一提的是由于 PBI 中氮原子之间存在强烈的氢键作用以及咪唑环的极性,造成了 PBI 的溶解性能很差。该接枝的方法取代了 PBI 骨架上氮原子上的活泼氢,极大地改善了 PBI 的溶解性<sup>[54-57]</sup>。

### 1.3.3 PBI 的成膜工艺

到目前为止,很多文献报道了质子导电PBI膜的制备方法。这些制备方法主要分为:

#### 1) 溶液浇注法

溶液浇注法是将PBI粉末溶解在溶剂中,浇铸热处理后,通过浸泡在酸性溶液中进行酸掺杂,使其具有一定的质子导电能力。目前报道的制备酸掺杂的PBI膜的溶液浇注法主要有三种:

(1) DMAc/LiCl (DMSO, NMP等) 溶液浇铸成膜;

(2) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/NaOH溶液浇铸成膜;

(3) TFA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液浇铸成膜。

详细的步骤如图1.10所示。通常DMAc和DMSO这两种溶剂使用较多,他们的熔点分别为:166 °C和189 °C。PBI粉末的溶解非常困难,尤其是在低温下,因而采用搅拌和升高温度可以加速PBI的溶解。Xiao等<sup>[58,59]</sup>采用溶胶-凝胶法,直接浇铸高分子量的PBI/PPA溶液,再将PPA转化为磷酸(PA)。PBI分子主链上的咪唑N原子与溶剂分子之间有强的相互作用力,对整个溶解及成形过程起到了重要的作用。经过文献总结发现没有报道在粉末溶解过程中,对溶液进行脱气。在溶解搅拌过程中可能在聚合物溶液中带入空气。如果在浇注之前没有将这些气泡消除,那么就可能增加膜的多孔性。

Shogbon等<sup>[60]</sup>首次采用静态光散射来研究PBI在DMAc/4 wt % LiCl溶液中的分子参数和分子链的构造,当LiCl浓度为固定值4 % 时,链的构造与聚合物的浓度(0.1~20 mg/mL)有关,当聚合物的浓度为固定值0.3 mg/mL时,链的构造就与盐的浓度(0.05 ~ 7%)有关。随着聚合物或盐的浓度的增加,链就开始塌陷,尺寸开始波动,但不会对平均尺寸的减少造成影响。研究表明随着聚合物浓度增加,链的塌陷是由聚合物从无规卷曲链到蠕虫伸长链的构象转变而引起的。这对今后通过溶胶-凝胶工艺制备聚电解膜提供了很好的参考价值。

2) 相反转法

相反转法是PBI溶液在PBI溶液和不良溶剂（过量时出现）表面凝固。不良溶剂里含有强酸（如磷酸）。一种典型的不良溶剂就是50wt%磷酸的乙醇溶液。通常，PBI流体首先浇注，再直接浸泡在不良溶剂中，马上出现掺杂和PBI凝固成固体膜。掺杂量和溶剂的去除依赖于浸泡时间。

这种方法提供了一种与溶液浇注法完全不同的形态。因为非溶剂分子与PBI流体之间的相互作用导致了多孔膜的形成。同时这些孔被酸溶液填充着。在干燥去除残留的非溶剂时多孔结构破坏，酸去除而形成紧密的膜。但是对于密度尤其是热处理后的密度报道很少。

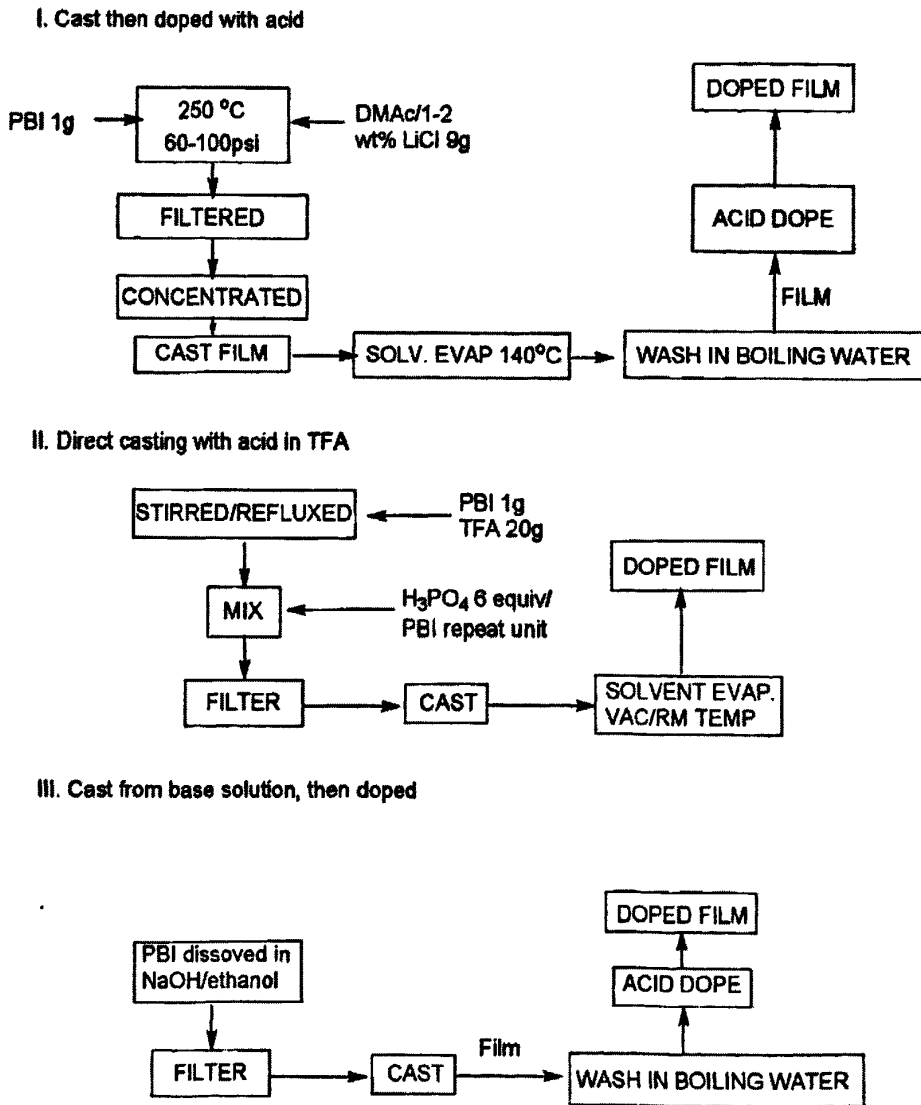


图 1.10 传统酸掺杂PBI膜的制备方法

### 3) 其它方法

文献中还有报道一些其它的方法, 比如溶液共混法、化学接枝法、聚合物共混法等。溶液共混法是按一定配比将强酸和PBI混合在同一溶剂中, 这种溶剂要求不仅能溶解含咪唑环的聚合物和掺杂剂, 同时也能溶解酸掺杂的聚合物。所以, 像DMAc、DMSO和N-甲基-2-吡咯烷酮不能用于这种方法, 因为他们对酸掺杂后的聚合物溶解度非常低。最好的溶剂是三氟乙酸, 它的沸点为72 °C。与溶液浇注方法相比, 这种方法可得到一种电导率更好的掺杂聚合物膜。

#### 1.3.4 PBI膜主要存在的问题

通过上面的分析我们发现, 目前PBI膜主要存在以下几个问题:

(1) 商业化的PBI特性粘度仅为0.9 dL/g, 分子量较低, 掺杂后机械性能大幅下降, 不能满足燃料电池的需要。同时因为近年来Aldrich不再销售PBI粉体, 目前PBI一般为实验室合成。

(2) PBI的杂环刚性结构使得其溶解性能较差, 在常规极性溶剂如DMAc/4 wt %LiCl中, 溶解度仅为3%, 同时成形非常困难。

(3) PBI膜必须通过掺杂才能获得电导率, 并且掺杂工艺复杂, 掺杂率不高且不易控制, 膜的导电率依赖膜中的掺杂率, 因而导电率不高, 一般在 $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$  S/cm之间。

(4) 在碱性燃料电池反应中, 产生的 $\text{CO}_2$ 与 $\text{OH}^-$ 结合产生碳酸根或碳酸氢根, 由于碱掺杂的PBI膜在聚合物膜中引入了金属阳离子, 容易与碳酸根或碳酸氢根生成碳酸盐类沉淀, 从而导致电极和电解质降解的问题。

## 1.4 本论文的研究意义和主要内容

正是针对以上问题, 本论文采用溶液缩聚的方法制备聚[2,2'-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑](mPBI)和其衍生物聚(2,5-苯并咪唑)(ABPBI), 并讨论聚合物分子量的影响因素, 同时对他们的结构和性能进行了表征。在此基础上研究mPBI在不同离子液体中的溶解行为, 探讨mPBI在离子液体中的溶解机理, 最后, 制备碱性离子液体BMIMOH掺杂的mPBI膜, 采用交流阻抗法测试了其导电性能。

具体研究内容及意义如下:

(1) 溶液缩聚制备高分子量的 PBI。

以间苯二甲酸 (IPA) 和 3,3',4,4'-二氨基联苯胺 (TAB) 为单体, 在多聚磷酸 (PPA) 中通过逐步升温溶液缩聚的方法, 讨论反应温度、反应时间和添加剂等因素对聚合物分子量的影响, 优化反应条件, 制备高分子量的 mPBI; 同时, 以 3,4-二氨基苯甲酸 (DABA) 在 PPA 中自缩聚制备高分子量的聚 (2,5-苯并咪唑) (ABPBI), 讨论单体纯度、反应时间和温度对聚合反应的影响; 并通过粘度测试、FT-IR、TGA 等对聚合物的结构和性能进行了表征。

(2) ABPBI 的季铵化改性。

用 ABPBI 作为分子支架, 在去氢试剂 NaH 的作用下形成氮负离子, 再用 N,N-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐进行接枝, 将叔胺基团以化学键的方式与主链相连, 再通过与  $\text{CH}_3\text{I}$  反应制备季铵化的聚 (2,5-苯并咪唑) (Q-ABPBI), 并通过 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$  对其结构进行分析。为后续接枝型  $\text{OH}^-$  导电膜的制备提供了实验基础。

(3) mPBI 和 ABPBI 在离子液体中的溶解性能研究。

通过热台偏光显微镜观察 mPBI 和 ABPBI 分别在不同温度 (80 °C、100 °C、140 °C) 和不同离子液体 (BMIMCl、BMIMOH 和 BMIMBF<sub>4</sub>) 中的溶解现象; 同时, 还比较 mPBI 在常规溶剂和离子液体中的溶解度大小以及微波加热的方法对溶解的影响, 探讨 mPBI 在离子液体中的溶解机理。为 mPBI 的溶解需求一种新的溶剂和溶解方法, 解决 mPBI 的溶解困难的瓶颈。

(4) mPBI 在 BMIMCl 中成形性能的探讨

采用 mPBI/BMIMCl 溶液, 通过溶液挤出、凝固浴再生、牵伸和清洗, 制备再生 mPBI 丝, 通过 SEM 观察再生 mPBI 丝的形态, 并采用粘度测试、FT-TR 和 TGA 等表征方法对再生前后 mPBI 的结构和性能进行了比较。为 mPBI 的成形提供了一种新的思路。

### (5) BMIMOH/mPBI 膜的制备和电导率的测试

采用一步成型的方法(溶液共混法)将 BMIMOH 直接加入到 mPBI/DMAc 溶液中,混合均匀后,通过流延,蒸发溶剂,制备不同掺杂量的 BMIMOH/mPBI 膜,并采用交流阻抗法对其进行电性能测试。掺杂工艺相对简单,掺杂率容易控制,同时, BMIMOH 中不含金属阳离子,避免了由于金属阳离子的引入而引起的电极和电解质降解的问题,有望作为碱性阴离子导电材料用于碱性离子交换膜燃料电池。

### 参考文献:

- [1] Pu C, Huang W, Kevinll, etc., A methanol impermeable proton conducting composite electrolyte system[J], J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 119-120
- [2] Vincenzot, Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs and H cations[J], J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 3798-3801
- [3] 衣宝廉, 燃料电池--原理, 技术, 应用[M], 北京: 化学工业出版社, 2004
- [4] Brian C H, Heinzl S A, Materials for fuel-cell technologies[J], Nature, 2000, 414: 346
- [5] Tero H, Olli H, Peter L, Effect of cathode structure on planar free-breathing PEMFC [J], J. Power Sources, 2004, 138: 207-209
- [6] 徐维正, 国外甲醇燃料电池技术开发概况[J], 精细与专用化学品, 2006, 14: 26-29
- [7] Wasmus S, Küver A, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review[J], J. Electroanal. Chem., 1991, 461(1-2): 14-31
- [8] 庄林, 碱性离子膜直接液态有机物燃料电池[P], CN: 1402370A, 2003
- [9] Yue H, Scottk K, Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membrances[J], J. Power Sources, 2004, 137: 248-256
- [10] Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, etc., Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane[J], J. Power Sources, 2005, 150(1): 27-31
- [11] 刘勇, 刘世斌, 张忠林等, 阴离子膜直接甲醇燃料电池[J], 电源技术, 2006,



- 30(2): 125-129
- [12] 王瑾, 王诚, 董国君, 毛宗强, 碱性直接甲醇燃料电池的研究进展[J], 电池, 2007, 37(4): 315-317
- [13] Varcoe J R, Slade R C T, Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells[J], Fuel Cells, 2005, 2 (5): 187-200
- [14] Meng H, Shen P K, Novel Pt<sub>2</sub> free catalyst for oxygen electroreduction[J], Electrochem. Commun., 2006, 8 (4): 588-594
- [15] Abdel R M A, Abdel H R M, Khalia M W, Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium [J], J. Power Sources, 2004, 134 (2): 16-169
- [16] 刘建平, 郑玉斌, 杜杰, 燃料电池用质子交换膜的研究进展[J], 膜科学与技术, 2005, 25: 75-79
- [17] Haile S, Fuel cell materials and components[J], Acta Mater., 2003, 51: 5981-6000
- [18] Jochen K A, Development of ionomer membranes for fuel cells[J], J. Membr. Sci., 2001, 185: 3-27
- [19] Hogarth W H J, Diniz J C, Lu G Q, Solid acid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J], J. Power Sources, 2005, 142: 223-237
- [20] 浦鸿汀, 乔磊, 中温燃料电池用质子交换膜的研究进展[J], 材料导报, 2005, 19(3): 89-92
- [21] Chung T S, A critical review of polybenzimidazoles: historical development and future R&D[J], J. Mater. Sci. Macromol. Rev. Macromol. Chem. Phys., 1997, 37(2): 277-301
- [22] Brinker K C, Robinson I M(E.I. du Pont de Nemours & Co.), Polybenzimidazoles [P], US: 2895948, 1959
- [23] Vogel H, Marvel C S, Polybenzimidazoles: new thermally stable polymers[J], J. Polym. Sci., 1961, 154 (50): 511-539
- [24] Vogel H, Marvel C S, Cross-linked polybenzimidazole membrane for gas separation [J], J. Polym. Sci., 1963, 1531-1541
- [25] Wolfe J F, Polybenzothiazoles and polybenzoxazoles[J], Encycl. Polym. Sci.

- Eng., 1988, 11: 601-635
- [26] Wang J T, Wainright J S, Savinell R F, Litt M, A direct methanol fuel cell using acid-doped polybenzimidazole as polymer electrolyte[J], *J. Appl. Electrochem.*, 1996, 26: 751-756
- [27] Cassidy P E, *Thermally Stable Polymers: Synthesis and Properties*[M], Marcel Dekker Inc., New York, 1980
- [28] Choe E, Catalysts for the preparation of polybenzimidazoles[J], *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 53: 497-506
- [29] Imai Y, Uno K, Iwakura Y, etc., Polybenzoxazoles and Polybenzthiazoles[J], *Makromol. Chem.*, 1965, 83: 167-179
- [30] Kim H J, Sung Y C, Sung J A, etc., Synthesis of poly(2,5-benzimidazole) for use as a fuel-cell membrane[J], *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, 25: 894-897
- [31] Asensio J A, Gómez-Romero P, Recent development on proton conducting poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J], *Fuel Cells*, 2005, 5(3)
- [32] Wainright J S, Litt M H, Savinell R F, in *Handbook of Fuel Cell, Fundamentals, Technology, and Applications*, Vol.3(Eds. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger ), John Wiley & Sons, New York, 2003
- [33] Zhang H F, Novel phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells(D), Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, 2004, 12
- [34] Akita H, Ichikawa M, Iguchi M, etc., European: 0967674A1, 1999
- [35] Wainright J S, Wang J T, Weng D, etc., Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte[J], *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 121-123
- [36] Kawahara M, Morita J, Rikukawa M, etc., Synthesis and proton conductivity of thermally stable polymer electrolyte poly(benzimidazole) complexes with strong acid molecules[J], *Electrochim. Acta*, 2000, 45: 1395-1398
- [37] Glipe X, Bonnet B, Mula B, etc., Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole[J], *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 3045-3049

- [38] Savadogo O, Emerging membranes for electrochemical systems Part II : High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications[J], *J. Power Sources*, 2004, 127: 135-161
- [39] He R, Li Q, Bach A, etc., Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells[J], *J. Membr. Sci.*, 2006, 277(1-2): 38-45
- [40] Jiang F, Pu H, Meyer W H, A new anhydrous proton conductor based on polybenzimidazole and tridecyl phosphate[J], *Electrochim. Acta*, 2008, 53: 4495-4499
- [41] Xing B, Savadogo O, Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI) [J], *Electrochem. Commun.*, 2000, 2: 697-702
- [42] Roziere J, Jones D J, Marrony M, etc., On the doping of sulfonated polybenzimidazole with strong bases[J], *Solid State Ionics*, 2001, 145(1-4): 61-68
- [43] Chuang S W, Hsu S L, Liu Y H, Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/silica nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells[J], *J. Membr. Sci.*, 2007, 305: 353-363
- [44] Staiti P, Proton conductive membranes based on silicotungstic acid/silica and polybenzimidazole[J], *Mater. Lett.*, 2001, 47: 241-246
- [45] Gómez-Romero P, Asensio J A, Borros S, Hybrid proton-conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells phosphomolybdic acid doped poly(2,5-benzimidazole)-(ABPBI- $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) [J], *Electrochim. Acta*, 2005, 50: 4715-4720
- [46] Staiti P, Minutoli M, Hocevar S, Membranes based on phosphotungstic acid and polybenzimidazole for fuel cell application[J], *J. Power Sources*, 2000, 90: 231-235
- [47] Staiti P, Minutoli M, Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes[J], *J. Power Sources*, 2001, 94: 9-13

- [48] Hasiotis C, Deimede V, Kontoyannis C, New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole[J], *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 2401-2406
- [49] Kosmala B, Schauer J, Ion-exchange membranes prepared by blending sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with polybenzimidazole[J], *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 85: 1118-1127
- [50] Zhang H Q, Li X F, Zhao C J, etc., Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: morphology characteristics and performance[J], *J. Membr. Sci.*, 2007, 45: corrected proof
- [51] Lee J K, Kerres J, Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene thioether)s and their blends with polybenzimidazole for proton exchange membranes[J], *J. Membr. Sci.*, 2007, 294: 75-83
- [52] Zhai Y, Zhang H, Zhang Y, etc., A novel H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Nafion-PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells[J], *J. Power Sources*, 2007, 177(2): 259-264
- [53] Lyoo W S, Choi J H, Han S S, etc., Preparation of organo-soluble poly[(2,2'-m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] with high yield by homogeneous nitration reaction[J], *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 78: 43-445
- [54] Pu H, Liu Q, Liu G, Methanol permeation and proton conductivity of acid-doped poly(*N*-ethylbenzimidazole) and poly(*N*-methylbenzimidazole) [J], *J. Membr. Sci.*, 2004, 241: 169-175
- [55] Sukumar P R, Wu W, Markova D, etc., Functionalized poly(benzimidazole)s as membrane materials for fuel cells[J], *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, 208: 2258-2267
- [56] Klaehn J R, Luther T A, Orme C J, etc., Soluble *N*-substituted organosilane polybenzimidazoles[J], *Macromol.*, 2007, 40: 7487-7492
- [57] Glipa X, Haddad M E, Jones D J, etc., Synthesis and characterization of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer[J], *Solid State Ionics*, 1997, 97: 323-331

- [58] Xiao L, Zhang H, Scanlon E, etc., High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process[J], Chem. Mater., 2005, 17: 5328-5333
- [59] Xiao L, Zhang H, Jana T, etc., Synthesis and characterization of pyridine-based polybenzimidazoles for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell applications[J], Fuel Cells, 2005, 5: 287-295
- [60] Shogbon C B, Brousseau J L, Zhang H, etc., Determination of the molecular parameters and studies of the chain conformation of polybenzimidazole in DMAc/LiCl[J], Macromol., 2006, 39: 9409-9418

## 第二章 mPBI 及衍生物的合成

### 2.1 引言

聚苯并咪唑 (PBI) 是一种耐强酸、耐强碱和耐高温的芳香族杂环聚合物。常被广泛用于阻燃材料、高温树脂、黏合剂、泡沫材料等<sup>[1-3]</sup>。近年来, 酸掺杂的 PBI 膜可用作低成本、高性能燃料电池的质子交换膜而备受关注。虽然酸掺杂的 PBI 在 160°C 下, 其质子的电导率达到 0.13 S/cm, 是很好的中高温燃料电池的膜材料<sup>[4]</sup>, 但其机械性能不能满足燃料电池的需要。膜的机械性能主要依赖于聚合物的特性粘度或相对分子量<sup>[5]</sup>, 商业化 PBI 的特性粘度仅为 0.9 dL/g<sup>[6]</sup>, 分子量较低, 从而拉伸强度和模量较低, 限制了其在燃料电池膜上的应用。通过改善工艺条件制备高分子量的 PBI 是提高聚合物机械性能的一个有效途径。

本研究拟采用间苯二甲酸 (IPA) 和 3,3',4,4'-二氨基联苯胺 (TAB) 两种单体在多聚磷酸 (PPA) 溶剂中溶液缩聚, 制备不同分子量的聚[2,2'-(间苯基)-5,5'-联苯并咪唑] (mPBI), 同时利用单一单体 3,4-二氨基苯甲酸 (DABA) 在 PPA 中缩聚制备出不同分子量的聚(2,5-苯并咪唑) (ABPBI)。通过讨论 ABPBI 和 mPBI 分子量的影响因素, 优化反应条件, 制备高分子量的 ABPBI 和 mPBI。利用 FT-IR 和 <sup>1</sup>H-NMR 分别对聚合物的结构进行了表征, 采用乌氏粘度法测定聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 。同时还对 mPBI 和 ABPBI 的热稳定性进行了研究。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 主要试剂、仪器和测试方法

实验所用试剂见表 2-1。

表 2-1 实验试剂一览表

实验原料	规格	产地
TAB	化学纯, 99%	Aldrich
DABA	化学纯, 99%	上海元吉化工有限公司
IPA	化学纯, ≥99%	国药集团化学试剂有限公司
亚磷酸三苯酯(IPP)	化学纯, 99%	国药集团化学试剂有限公司
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	分析纯, ≥98%	上海凌峰化学试剂有限公司
PPA	化学纯, ≥80%	国药集团化学试剂有限公司
水合肼	化学纯, 85%	国药集团化学试剂有限公司
活性炭	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
浓硫酸	分析纯, 95~98%	上海试剂四厂昆山分厂
乙酸	分析纯, ≥99.5%	国药集团化学试剂有限公司
氘代硫酸	化学纯, ≥90%	上海诺泰化学试剂有限公司

主要仪器和测试方法

红外光谱: AVATAR370 傅里叶红外-拉曼光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司, 采用 KBr 压片法, 测试范围 4000 ~ 400cm<sup>-1</sup>, 分辨率 < 0.09 cm<sup>-1</sup>;

核磁共振: Bruker DRX-500 型核磁共振仪

测试频率为 500MHz, 以氘代硫酸为溶剂, 以 TMS 为内标;

DSC: 采用美国 PerkinElmer 的 Diamond 差示扫描量热仪

升温速率: 0.1 °C/min

特性粘度: 直径为 1.0-1.1 mm 的乌氏粘度计

以96%的浓硫酸为溶剂, ABPBI配成0.5 g/dL的稀溶液, mPBI配成 1 g/dL的稀溶液, 于30°C恒温水浴槽里采用稀释法测定聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 。

聚合物mPBI的重均分子量 ( $M_w$ ) 由Mark-Houwink方程式求得<sup>[7]</sup>:

$$[\eta] = 1.94 \times 10^{-4} M_w^{0.791}$$

聚合物ABPBI的重均分子量( $M_w$ )由Mark-Houwink方程式求得<sup>[8,9]</sup>:

$$[\eta] = 8.7 \times 10^{-3} DP^{1.10} \quad DP = M_w / 116$$

热失重: TG 209 F1 Iris 热重分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司

在氮气流速为90 mL/min的气氛中进行了聚合物的热失重分析,升温速率为20 °C/min。

### 2.2.2 ABPBI 的合成

本实验装置是采用油浴自动控温聚合装置,见图 2.1:

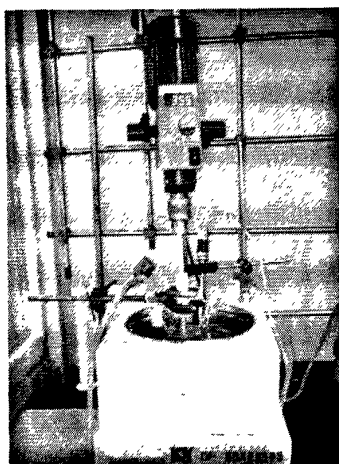


图 2.1 实验装置图

它由集热式磁力搅拌器和机械搅拌器组成,在油浴中放置圆底三口烧瓶。

#### (1) 单体预处理<sup>[10]</sup>

称取 50 g DABA 分散在装有 500 mL 去离子水的大烧杯中,70 °C 下搅拌,加入水合肼直至溶液呈均相。再往烧杯中加入 20 g 活性炭,搅拌,70 °C 加热 30 分钟,过滤,收集滤液,待滤液冷却至室温,缓慢滴加乙酸,直至出现淡黄色针状晶体,停止滴加。静置 24 小时后,抽滤,收集晶体,70 °C 下真空干燥 36 小时,备用。

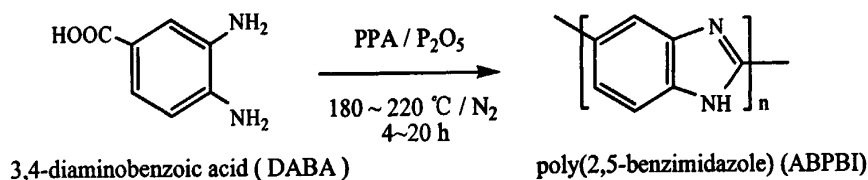


图 2.2 ABPBI的合成路线



(2) 聚合

将 2 g DABA, 25 mL PPA 和 3 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入到装有搅拌器和导气管的 100 mL 圆底三口烧瓶中 (见图 2.1), 在流速为 50 mL/min 的氮气保护下于 180~220℃ 反应 4~12 小时, 得到墨绿色粘稠状熔融物。缩聚路线如图 2.2 所示。

(3) 后处理

反应结束后, 迅速将圆底三口烧瓶中的熔融物倒在热的玻璃板上, 用玻璃棒刮膜, 再浸入去离子水中冷却脱膜, 得到膜状固体聚合物, 再用 0.1 M 的氢氧化钠溶液中和, 然后用索氏提取器提取 1~2 天, 索氏提取装置见图 2.3, 在沸水中反复浸泡以除去无机盐杂质, 直至冲洗液 pH 值呈中性, 得到金黄色膜状聚合物, 如图 2.4 所示。剪成碎片, 100 °C 下真空干燥 12 小时, 备用。

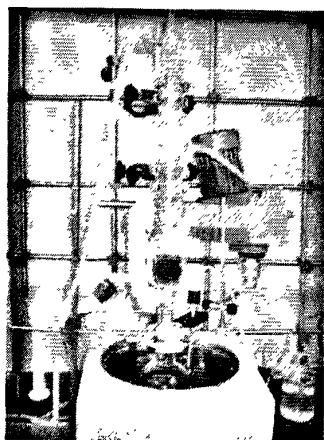


图 2.3 索氏提取装置图

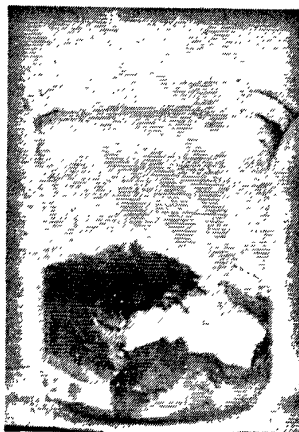


图 2.4 后处理后的金黄色 ABPBI

2.2.3 mPBI 的合成

(1) 聚合<sup>[8,11]</sup>

本实验室采用在 PPA 溶液中聚合得到较高分子量的线性聚合物 mPBI。合成工艺和合成路线分别如图 2.5, 图 2.6 所示。在装有搅拌器和氮气出、入口的 100 mL 圆底三口烧瓶中加入 2.14 g (0.01 mol) TAB、1.66 g (0.01 mol) IPP、42.1 g PPA 和一定质量分数的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0%, 9%, 11%), 室温下通入高纯氮气, 氮气流速为 50 mL/min, 搅拌半小时以脱除圆底烧瓶内的空气, 升温 140 °C 持续反应 2~4 小时, 再升温至 180~220 °C 反应 18~30 小时, 得到棕褐色粘稠状熔融物。

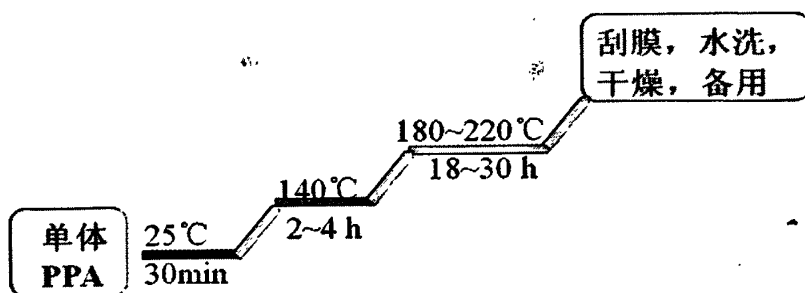


图 2.5 mPBI 的聚合工艺路线

## (2) 后处理

反应结束后，迅速将圆底三口烧瓶中的棕褐色粘稠状熔融物倒在玻璃板上用玻璃棒刮膜，经水浴冷却制得膜状固体聚合物，用去离子水洗至弱酸性后，再用 0.1 M 的氢氧化钠溶液中和，然后用索氏提取 1~2 天，直至膜成中性后取出。剪成碎片，100 °C 下真空干燥 12 小时，得到金黄色的聚苯并咪唑，备用。

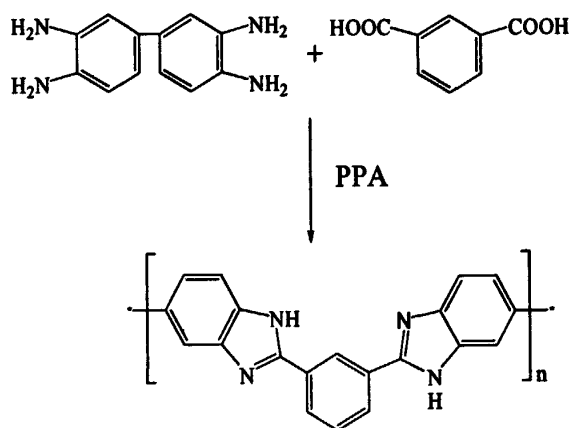


图 2.6 mPBI 的合成路线

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 ABPBI 的结构表征与分子量影响因素

#### 2.3.1.1 <sup>1</sup>H-NMR 谱图分析

在核磁共振中，氢谱可以提供化合物分子中氢原子所处的不同化学环境和他们之间相互关联的信息，依据这些可确定分子的组成，连接方式和其空间结构等<sup>[12]</sup>。由于本文合成的 ABPBI 在常用的氘代试剂中溶解性较差，同时在硫酸中具有较好的溶解性能，因此选择氘代硫酸作为溶剂进行氢谱的核磁共振检测，并通

过氢原子的化学位移对 ABPBI 的结构进行分析判断。

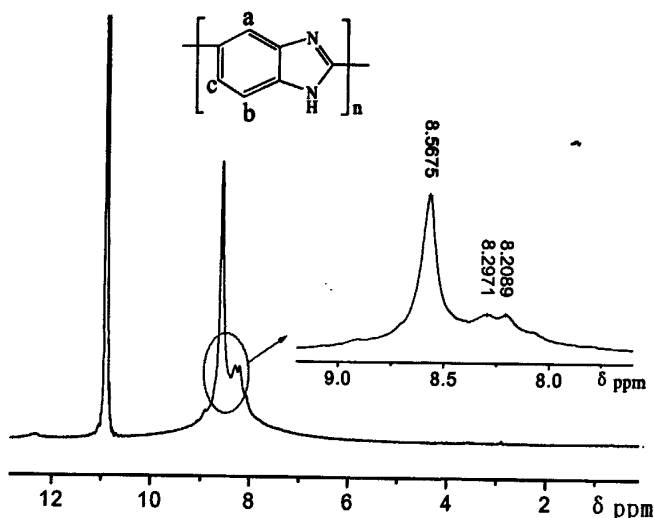


图 2.7 ABPBI 在  $D_2SO_4$  中的  $^1H$ -NMR 谱图 ( $D_2SO_4$  的溶剂峰的化学位移在 10.9 ppm)

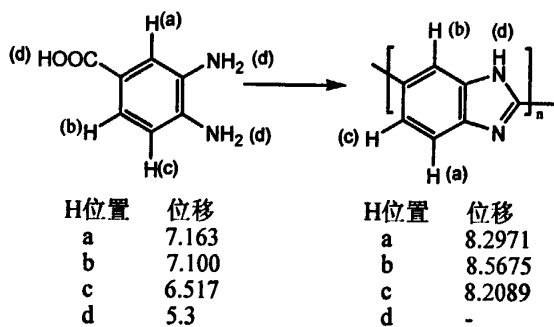


图 2.8 ABPBI 和 DABA 的  $^1H$ -NMR 的化学位移

ABPBI 在氘代硫酸中的  $^1H$ -NMR 谱图如图 2.7 所示,  $D_2SO_4$  的化学位移为 10.9 ppm, ABPBI 的结构单元为苯并咪唑, 对应的三个质子的化学位移分别为 8.20 ppm (c-H), 8.29 ppm (a-H), 8.57 ppm (b-H)。文献中很少报道 ABPBI 的核磁谱图, 这可能是因为它的溶解性能非常差, 一般的氘代试剂如氘代氯仿, 氘代 DMSO 等无法溶解 ABPBI。Zhang<sup>[6]</sup>选用氘代硫酸作为氘代试剂, 研究了 ABPBI 的  $^1H$ -NMR 谱图, 结果表明 ABPBI 中三个质子的化学位移在 8.0 ~ 8.5 ppm 之间, 与本文结论基本一致。ABPBI 与 DABA 单体的化学位移如图 2.8 所示。

### 2.3.1.2 红外光谱谱图分析

本文合成的 ABPBI 红外光谱图如图 2.9 所示, 特征红外数据及其归属参见

表 2-2, 借此来讨论聚合物的结构。在  $2400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  之间强的宽峰带为聚合物上  $\text{N-H}\cdots\text{H}$  的吸收峰,  $1630 \text{ cm}^{-1}$  为 ABPBI 上的  $-\text{C}=\text{N}-$  伸缩振动吸收峰;  $1430 \text{ cm}^{-1}$  为 ABPBI 苯环上  $-\text{C}=\text{C}-$  的伸缩振动吸收峰,  $1070 \text{ cm}^{-1}$  和  $814 \text{ cm}^{-1}$  分别是 ABPBI 苯环上的 C-H 的平面内和平面外弯曲振动。以上峰的位置与 ABPBI 分子结构中的特征官能团吸收峰位置基本一致<sup>[13]</sup>。

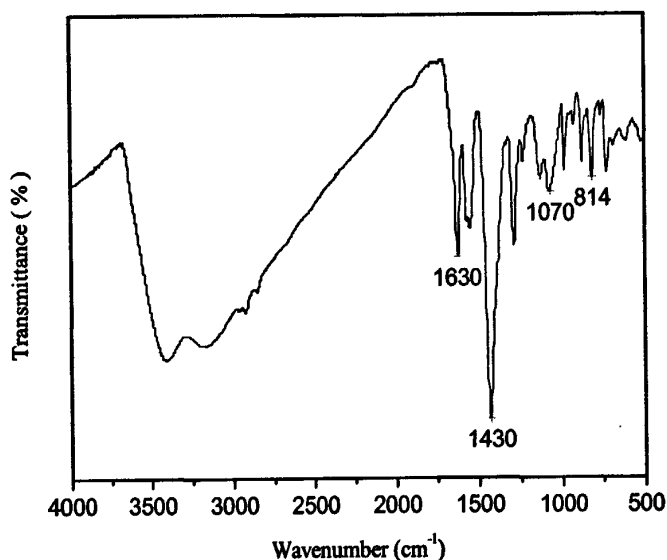


图 2.9 ABPBI 的红外谱图

表 2-2 ABPBI 红外光谱数据和键的归属

ABPBI 的特征峰位	基团
$2400\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$	$\text{N-H}\cdots\text{H}$ 的吸收峰
$1630 \text{ cm}^{-1}$	$-\text{C}=\text{N}-$ 伸缩振动吸收峰
$1430 \text{ cm}^{-1}$	苯环上 $-\text{C}=\text{C}-$ 的伸缩振动吸收峰
$1070 \text{ cm}^{-1}$	苯环上的 C-H 的平面内弯曲振动
$814 \text{ cm}^{-1}$	苯环上的 C-H 的平面外弯曲振动

### 2.3.1.3 ABPBI 分子量的影响因素

在所有聚苯并咪唑聚合物中, ABPBI 的结构最简单, 其重复单元只由一个苯并咪唑组成, 可由单一单体 3,4-二氨基苯甲酸聚合而成。DABA 的价格便宜, 容

易提纯，制备工艺简单，可降低燃料电池膜电极装置的价格，从而为燃料电池的商业化提供可能。

### 1) 单体纯度对 ABPBI 相对分子质量的影响

单体的纯度直接影响到聚合物分子量的高低，文献报道<sup>[15]</sup>的不同纯度的 DABA 制备出特性粘度为 1.4~2.4 dL/g 的 ABPBI。我们对 DABA 初产品和预处理后 DABA 做了 DSC 分析，结果发现 DABA 初产品的熔点为 197 °C，重结晶后的 DABA 的熔点升高至 208 °C，这说明了采用 2.2.2 中单体预处理的方法，DABA 的纯度得到一定的提高。将提纯前后的 DABA 分别在相同的反应条件下（2 g DABA、3 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 25 mL PPA 中，210 °C 反应 10 h）聚合，得到 ABPBI 的特性粘度分别为 1.76 和 2.3 dL/g。这说明提高单体纯度，有利于增大聚合物 ABPBI 的分子量。

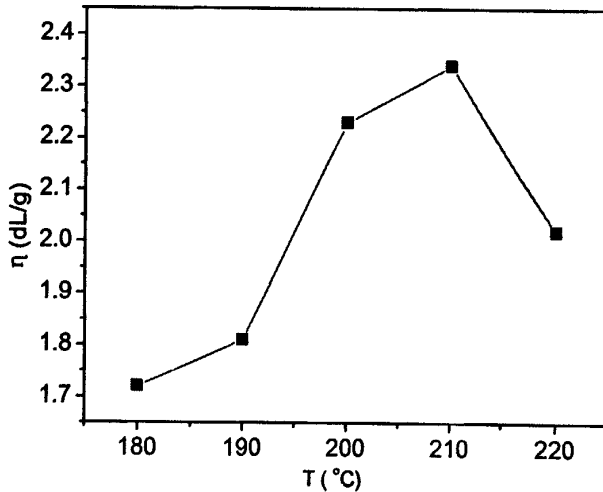


图 2.10 反应温度对 ABPBI 分子量的影响

### 2) 反应温度对 ABPBI 相对分子质量的影响

根据前人的研究经验，ABPBI 的反应一般在 200 °C 左右进行，本试验设定聚合温度分别为 180 °C，190 °C，200 °C，210 °C，220 °C，将 2 g 提纯后的 DABA 和 3 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 25 mL PPA 中，分别在上述温度下反应 10 h，通过乌氏粘度法测其相对分子质量。反应温度较低时，体系粘度较大，从而限制了聚合物分子链的移动和链的增长，不利于聚合物分子量的提高；从图 2.10 中可以看出，在同一反应时间内，随着反应温度的提高，ABPBI 的分子量呈现增大趋势。直至温度为 210 °C，得到的聚合物分子量最大。

### 3) 反应时间对 ABPBI 相对分子质量的影响

为了讨论反应时间对聚合物分子量的影响,我们将 2 g 提纯后的 DABA 和 3 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 25 mL PPA 中, 210 °C 下分别反应 4 h, 6 h, 8 h, 10 h, 12 h, 20 h, 并采用乌氏粘度法测其相对分子质量。聚合物特性粘度与反应停留时间的关系如图 2.11 所示, 我们可以发现反应时间对 ABPBI 分子量的影响也是非常明显, 随着反应时间的延长, ABPBI 的相对分子质量显著提高, 这是因为延长反应时间, 单体间的缩聚反应继续进行, 分子量不断增加。当反应 10 小时时, 反应基本完全, 分子量达到最大值, 测得此时的特性粘度为 2.3 dL/g, 继续延长反应时间, 分子量变化不再明显, 甚至有所下降, 这可能是因为反应到一定时间后, 反应不再进行。

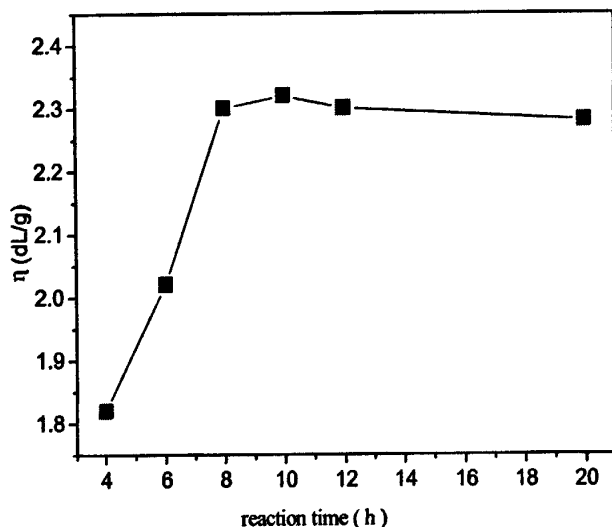


图 2.11 反应时间对 ABPBI 分子量的影响

### 2.3.2 mPBI 的结构表征与分子量影响因素

#### 2.3.2.1 <sup>1</sup>H-NMR 谱图分析

与 ABPBI 一样, 常用的氘代试剂无法溶解 mPBI, 而硫酸能够较好的溶解, 因此选择氘代硫酸作为溶剂进行氢谱的核磁共振检测, 并通过氢原子的化学位移对 mPBI 的结构进行分析判断。

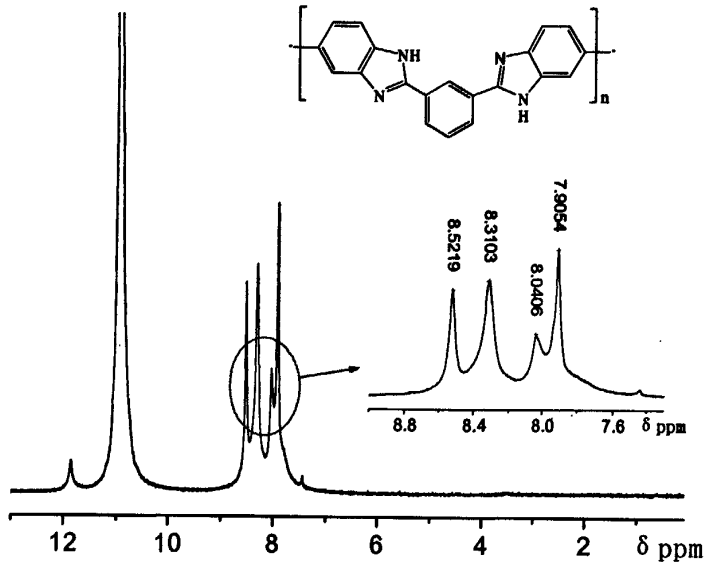


图 2.12 mPBI 在  $D_2SO_4$  中的  $^1H$ -NMR 谱图。(  $D_2SO_4$  溶剂的化学位移为 10.9ppm )

mPBI 在氘代硫酸中的  $^1H$ -NMR 谱图如图 2.12 所示,  $D_2SO_4$  的化学位移为 10.9 ppm, 聚合物在化学位移为 7.9 ~ 8.5 ppm 区域间显示多重峰。根据文献报道<sup>[14]</sup>, mPBI 在氘代 DMSO- $d_6$  溶剂中, 化学位移为 8.0、7.8 和 7.7 ppm 处的三组峰属于间苯基上的质子峰, 9.2 和 8.4 ppm 的峰为苯并咪唑环上的质子峰, 图 2.12 中苯并咪唑环的质子峰为 8.3 和 8.5 ppm 处的尖峰, 间苯基团的质子峰的化学位移出现在 7.9 ppm 和 8.0 ppm, 11.9 ppm 处为苯并咪唑环的 N-H 上的质子峰, 与文献报道的 mPBI 在氘代 DMSO 溶剂中的化学位移有所不同, 这可能是因为氘代硫酸溶剂对苯并咪唑环的化学位移的影响。

### 2.3.2.2 红外光谱谱图分析

本文合成的 mPBI 红外光谱图如图 2.13 所示, 特征红外数据及其归属参见表 2-3, 借此来讨论聚合物的结构。在  $2400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  之间强的宽峰带为聚合物上 N-H...H 的吸收峰,  $1630 \text{ cm}^{-1}$  为 mPBI 上的  $-C=N-$  伸缩振动吸收峰;  $1450 \text{ cm}^{-1}$  为 mPBI 苯环上  $-C=C-$  的伸缩振动吸收峰,  $1080 \text{ cm}^{-1}$  和  $802 \text{ cm}^{-1}$  分别是 mPBI 苯环上的 C-H 的平面内和平面外振动。以上峰的位置与 mPBI 分子结构中的特征官能团吸收峰位置基本一致<sup>[15]</sup>。

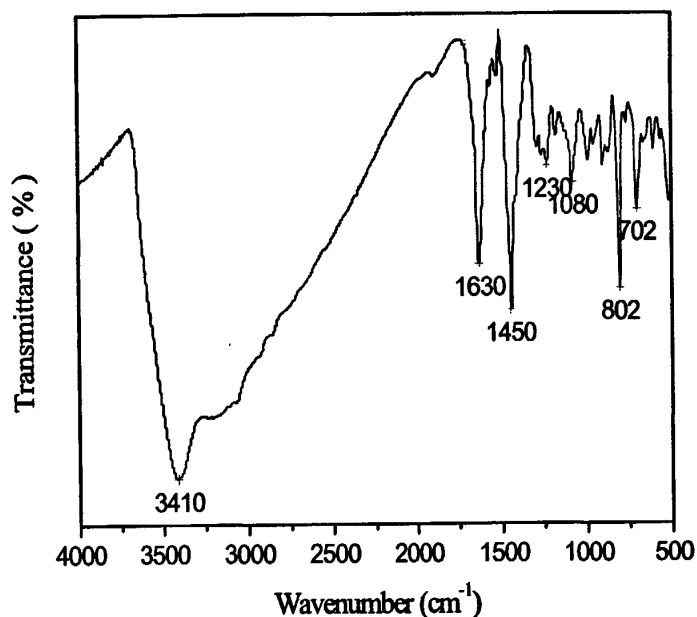


图 2.13 mPBI 的红外谱图

表 2-3 mPBI 红外光谱数据和键的归属

mPBI 的特征峰位	基团
2400~3500 $\text{cm}^{-1}$	N-H...H 的吸收峰
1630 $\text{cm}^{-1}$	-C=N-伸缩振动吸收峰
1450 $\text{cm}^{-1}$	苯环上-C=C-的伸缩振动吸收峰
1080 $\text{cm}^{-1}$	苯环上的 C-H 的平面内振动
802 $\text{cm}^{-1}$	苯环上的 C-H 的平面外振动

### 2.3.2.3 mPBI 相对分子质量的影响因素

mPBI缩聚的反应过程可以分为两个阶段：首先是TAB与PPA反应，活化单体；在升温过程中，聚合体系由茶色粘稠状逐渐变为褐色粘液；温度升高到140℃时，能观察到明显的蓝紫色搅拌荧光，表现出明显的液晶性。其次是高温聚合阶段，体系粘度急剧增加，最终得到金黄色的mPBI聚合物。

在实验过程中发现，TAB+IPA体系大多为墨绿色，这主要是因为TAB在高



温下极易氧化，因此，控制好氮气的流速非常重要。同时，将IPA粉碎，增加其在PPA中的溶解性，也有利于增加聚合反应速度，从而减少TAB的氧化程度，进而提高聚合物的分子量。除此之外，反应温度，时间以及添加剂等都是影响聚合物分子量的重要因素。

### 1) 温度对 mPBI 聚合物相对分子质量的影响

#### 1、140 °C 恒温对 mPBI 聚合物分子量的影响

我们分别将 0.01 mol TAB、0.01 mol IPP 、42.1 g PPA 和质量分数为 11%的  $P_2O_5$  在 140 °C 时停留 0 h 和 2 h，再升温到 200 °C 反应 20 h，通过乌氏粘度法分别测其相对分子质量。有趣的是，我们发现在 140 °C 控温为 0 h 时，根本无法聚合得到 mPBI 聚合物，这主要是因为多聚磷酸在此温度下与 IPA 进行活化，形成中间体，引发反应。可见，140 °C 预反应是 mPBI 聚合的关键。

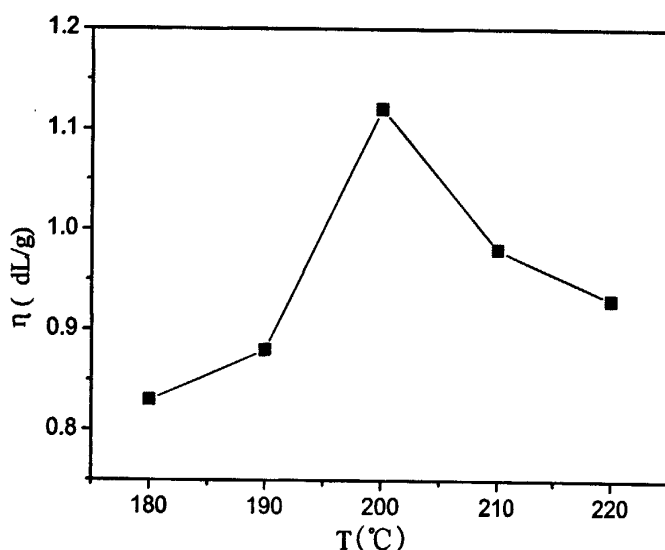


图 2.14 反应温度对 mPBI 分子量的影响

#### 2、180 ~220 °C 控温 20 小时对 mPBI 聚合物相对分子质量的影响

我们分别将 0.01 mol TAB、0.01 mol IPP 、42.1 g PPA 和质量分数 11%的  $P_2O_5$  在 140 °C 时停留 3 h，后期聚合温度分别在 180 °C，190 °C，200 °C，210 °C，220 °C 下反应 20 h，通过乌氏粘度法分别测其相对分子质量。当反应温度较低，体系粘度较大，限制了聚合物分子链的移动，不利于聚合物分子量的提高；升高反应温度有利于分子量的增加。从图 2.14 中可以看出，在同一反应时间内，随着反

应温度的提高，mPBI 的分子量呈现增大趋势。直至温度大于 200 °C，分子量不再升高。

## 2) 反应时间对 mPBI 聚合物相对分子质量的影响

### 1、140 °C 控温 2~4 h 对 mPBI 聚合物分子量的影响

我们分别将 0.01 mol 的 TAB、0.01 mol 的 IPP、42.1 g PPA 和质量分数为 11% 的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 140 °C 时停留 2 h、3 h 和 4 h，再升温到 200 °C 反应 20 h，通过乌氏粘度法分别测其相对分子质量。图 2.15 是 140 °C 时反应停留时间对聚合物分子量影响的关系图。从图 2.15 中可以看出分子量随着停留时间的延长有所增加，这主要是因为在此过程中，多聚磷酸逐渐与 IPA 在 140 °C 活化形成中间产物，起到催化作用。当时间达到 3 h 以后分子量变化也不再明显甚至有所降低。这可能是由于随着时间的延长，多聚磷酸跟 IPA 反应也越来越完善，若没能在有效的时间内提供缩聚脱水的条件（180~200 °C），反而会导致活化中间产物失活，从而不利于聚合物分子量的提高。

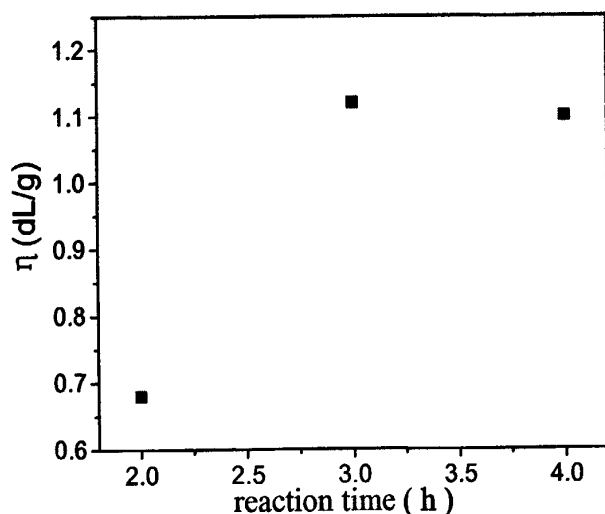


图 2.15 140 °C 下停留反应时间对 mPBI 分子量的影响

### 2、200 °C 控温 10~30 h 对 mPBI 聚合物分子量的影响

我们分别将 0.01 mol 的 TAB、0.01 mol 的 IPP、42.1 g PPA 和质量分数为 11% 的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 140 °C 时停留 3 h，再升温到 200 °C 分别反应 10、18、19、20、22、30 h，通过乌氏粘度法分别测其相对分子质量。如图 2.16 所示，后期反应时间对聚合物分子量的影响相对比较明显，反应 10 h 后聚合物的特性粘度只有 0.7 dL/g，

随着反应时间的延长，缩聚反应继续进行，mPBI 分子量提高，20 h 反应基本完全，分子量达到最大值，此时特性粘度为 1.12 dL/g。继续延长反应时间，分子量变化不再明显。

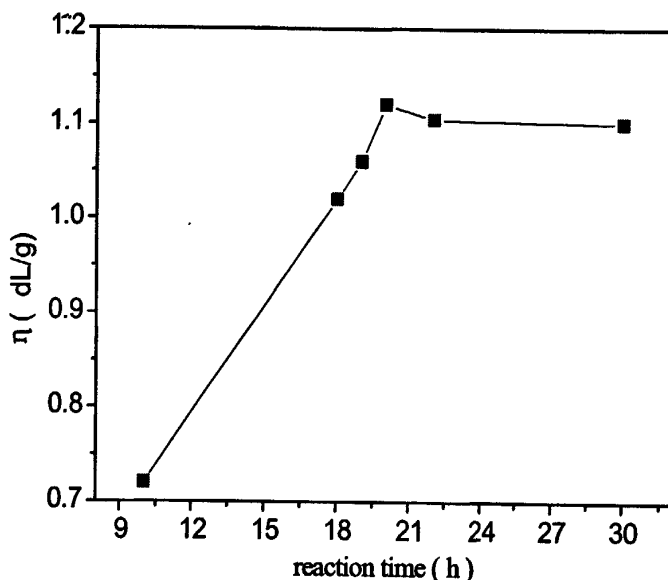


图 2.16 200 °C 下反应时间对 mPBI 分子量的影响

### 3) 添加剂 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对 mPBI 聚合物分子量的影响

聚合反应中PPA既作为环化剂参与反应，同时又是单体及聚合物的溶剂，缩聚过程中所产生的H<sub>2</sub>O会使PPA发生水解而严重影响聚合反应，因此聚合过程中应补加P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以吸收缩聚反应中所产生的水，以保证有效地发挥PPA的作用<sup>[16]</sup>。在相同合成条件下（0.01 mol TAB、0.01 mol IPP、42.1 g PPA在140 °C时停留 3 h，再升温到200°C反应20 h），P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的质量分数为0%，9%，11%得到的mPBI的特性粘度分别为0.83、0.94、1.12 dL/g，实验表明当P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的浓度为11%时得到的聚合物分子量较高。这是因为1 mol TAB 和1 mol IPA在聚合反应中产生4 mol 的H<sub>2</sub>O，在实验配比条件下生成的H<sub>2</sub>O被P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>完全吸收所需的理论含量为11%，保证了PPA有效地发挥其作用。

通过对聚合反应条件的优化，合成了特性粘度为1.12 dL/g的mPBI，分子量比Celanese公司的商业化mPBI高聚物（0.9 dL/g）高。

### 2.3.3 ABPBI 和 mPBI 的热稳定性

mPBI和ABPBI粉末在N<sub>2</sub>中的TGA试验结果如图2.17所示, 聚合物在600 °C以下均具有优良的热稳定性, TGA曲线表明, ABPBI和mPBI聚合物在600 °C以后才发生热分解, 且mPBI的降解速率大于ABPBI, 同时, ABPBI在900 °C仅有28%的失重, 而mPBI在900 °C时有将近33%的热失重。这表明ABPBI的热稳定性优于mPBI, 与聚合物本身的分子主链结构相一致。mPBI的重复单元比ABPBI多一个苯环, 使得mPBI的分子链更柔顺, 从而热稳定性下降。Asensio<sup>[17]</sup>等研究了磷酸掺杂的多种PBI膜的稳定性, 表明聚合物在N<sub>2</sub>中可稳定至600 °C, 结果与本文结论基本一致。

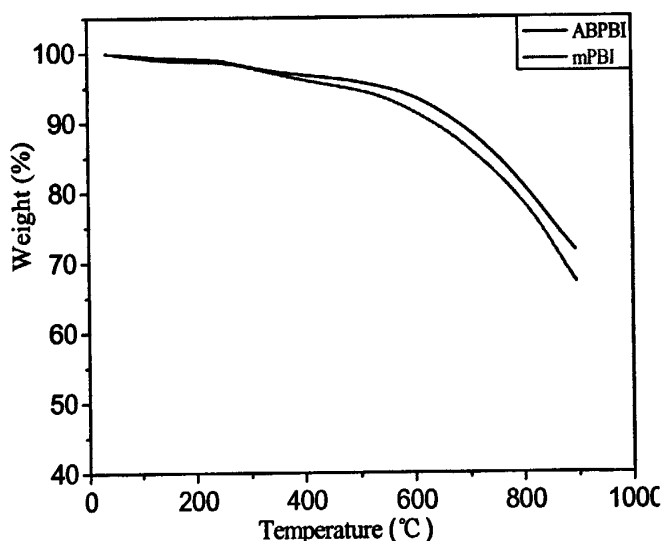


图 2.17 ABPBI 和 mPBI 的热重分析曲线

## 2.4 小结

1. 以 0.01 mol IPA 和 0.01 mol TAB, 在 42.1 g PPA 中, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的质量分数为 11% 时, 采用逐步升温 (140 °C 反应 3 h, 200 °C 反应 30 h) 溶液缩聚的方法合成了特性粘度为 1.12 dL/g 的 mPBI, 分子量比 Celanese 公司的商业化 mPBI 聚合物 (0.9 dL/g) 高, 并用 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 对其进行了结构表征。
2. 讨论了反应温度, 反应时间, 添加剂等因素对 mPBI 分子量的影响。140 °C 预反应关系着整个聚合反应的成败, 预反应时间为 3 h 时为最佳停留时间; 后

期反应温度对分子量的影响相对较小, 200℃制备的聚合物分子量较高; 后期反应时间对聚合物分子量的影响较大, 20 h 后聚合物的分子量变化不再明显。

3. 通过溶液缩聚的方法制备出高分子量的 ABPBI, 同时讨论了 ABPBI 分子量的影响因素。单体纯度对 ABPBI 的分子量影响较大, 因而此反应的关键是提纯; ABPBI 的聚合可通过一步升温而实现, 2 g 提纯后的 DABA 与 3 g  $P_2O_5$  在 25 mL PPA 中 210 ℃下反应 10 h, 可制备出特性粘度为 2.3 dL/g 的 ABPBI。并采用 FT-IR,  $^1H$ -NMR 对聚合物的结构进行了表征。
4. mPBI 和 ABPBI 的热稳定性分析结果表明 ABPBI 的热稳定性优于 mPBI, 且两者在 600 ℃均具有较好的热稳定性, 可作为中温燃料电池的电解质膜材料。

### 参考文献

- [1] Powers E J, Serad G A, High performance polymers: their origin and development [J], Elsevier: Amsterdam, 1986, 2: 355-373
- [2] Wolfe J F, Encycl, Polybenzothiazoles and polybenzoxazoles[J], Encycl. Polym. Sci. Eng., 1988, 11: 601-635
- [3] Chung T S, A critical review of polybenzimidazoles: historical development and future R&D[J], J. Mater. Sci. Macromol. Rev. Macromol. Chem. Phys., 1997, 37(2): 277-301
- [4] Li Q, Hjirker H A, Bjerrum N J, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes [J], J. Appl. Electrochem., 2001, 31: 773-779
- [5] Wainright J S, Wang J T, Weng D, etc., Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte[J], J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 121-123
- [6] Zhang H F, Novel phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells(D), Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, 2004, 12
- [7] He R, Li Q, Jensen J O, etc., Physicochemical properties of phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes for fuel cells[J], J. Membr. Sci., 2006, 277: 38-45
- [8] Wainright J S, Litt M H, Savinell R F, in Handbook of Fuel cell, Fundamentals, Technology, Applications, Vol.3 (Vielstich EW, Lamn A, Gasteiger H A), John

Wiley & Sons, New York, 2003

- [9] Asensio J A, Gómez-Romero P, Recent development on proton conducting poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J], Fuel Cells, 2005, 5(3): 335-343
- [10] Krishnan P, Park J S, Kim C S, Performance of a poly(2,5-benzimidazole) membrane based high temperature PEM fuel cell in the presence of carbon monoxide [J], J. Power Sources, 2006, 159: 817-823
- [11] Lobato J, Canizares P, Rodrigo M A, etc., Synthesis and characterisation of poly[2,2-(*m*-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs [J], J. Membr. Sci., 2006, 280: 351-362
- [12] 裘祖文, 裴奉奎, 核磁共振波谱 (M), 科学出版社, 1989年2月第1版
- [13] Asensio J A, Borrós S, Gómez-Romero P, Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved materials for proton-exchange membranes and PEM fuel cells[J], Electrochem. Commun., 2003, 5: 967-972
- [14] Klaehn J R, Luther T A, Orme C J, etc., Soluble N-substituted organosilane polybenzimidazoles[J]. Macromol., 2007, 40: 7487-7492
- [15] Lobato J, Cañizares P, Rodrigo M A, etc., Improved polybenzimidazole films for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped PBI-based high temperature PEMFC[J], J. Membr. Sci., 2007, 306: 47-55
- [16] 金俊弘, 李光, 江建明, 聚苯撑苯二噁唑(PBO)的合成[J], 东华大学学报, 2002, 6(28): 122-125
- [17] Asensio J A, Borrós S, Gómez-Romero P, Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles [J], J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2002, 40: 3703-3710

### 第三章 聚(2,5-苯并咪唑)的季铵化改性

#### 3.1 引言

碱掺杂的 PBI 膜虽然可以获得较高的电导率<sup>[1~3]</sup>, 但因为掺杂物与 PBI 分子间仅仅是以氢键而非化学键相连, 所得的掺杂体系不稳定。为了避免掺杂型 PBI 膜电导率不稳定的缺点, 可通过化学反应将导电活性基团接枝到 PBI 及其衍生物分子主链上。同时, PBI 及其衍生物分子主链上的咪唑环上具有活性的 N 原子, 能够进行氮取代(或接枝)改性。改性方法主要分两步进行, 首先用强碱(如 LiH 或 NaH)与苯并咪唑环氮原子上的活泼氢反应, 去质子化后形成氮负离子, 然后将导电基团接枝到分子主链上去, 改性路线如图 3.1 所示<sup>[4~6]</sup>。

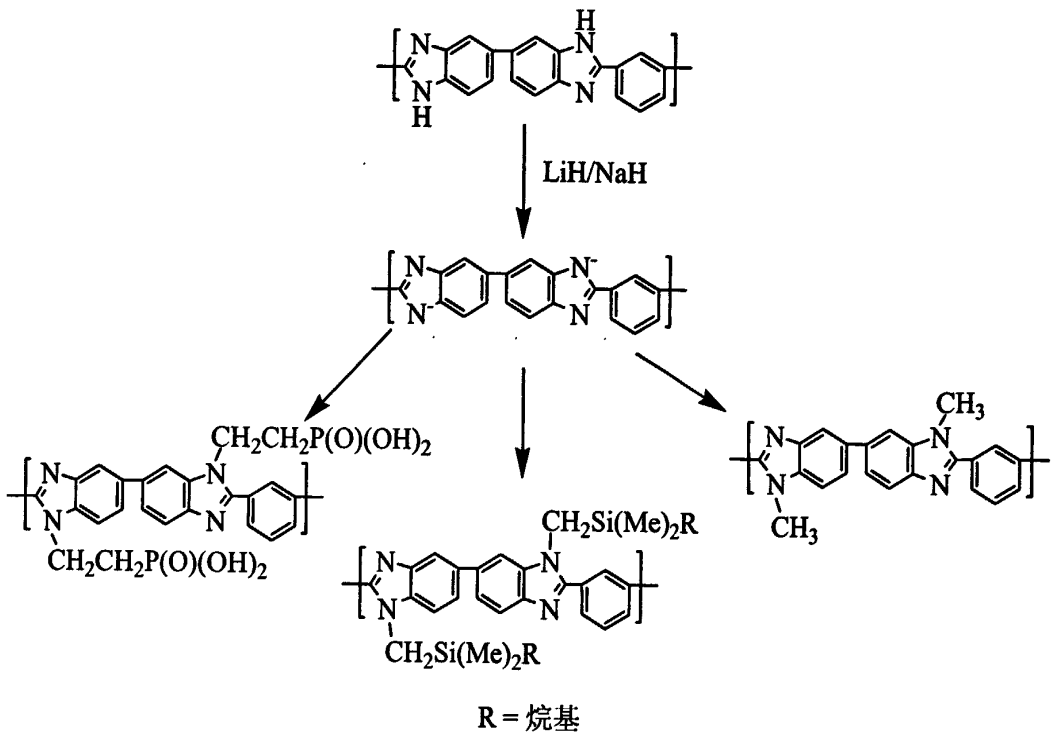


图 3.1 接枝型 mPBI 的改性路线

在所有的苯并咪唑聚合物中, 聚(2,5-苯并咪唑)的结构最简单, 其重复单元只由一个苯并咪唑组成, 可由单一单体 3,4-二氨基苯甲酸聚合而成<sup>[7]</sup>。本章通过亲电取代反应将季铵基团引入到 ABPBI 的分子链中, 为后续接枝型 OH<sup>-</sup>导电

膜的制备提供了一定的实验基础。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验原料及仪器

实验原料如表 3-1 所示:

表 3-1 实验试剂一览表

实验原料	规格	产地
N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)	化学纯, ≥98%	国药集团化学试剂有限公司
ABPBI	[η]=2.3 dL/g	本实验自制
NaH	化学纯, ≥60%	Sigma-Aldrich Chemie
N,N-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐	化学纯, 99%	国药集团化学试剂有限公司
LiCl	分析纯, ≥98%	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	化学纯, 99%	国药集团化学试剂有限公司
分子筛	--	国药集团化学试剂有限公司

#### 主要仪器和测试方法

红外光谱: AVATAR370 傅里叶红外-拉曼光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司;  
采用 KBr 压片法, 测试范围 4000 ~ 400cm<sup>-1</sup>, 分辨率 < 0.09 cm<sup>-1</sup>。

核磁共振: Bruker DRX-500 型核磁共振谱仪;

测试频率为 500MHz, 以氘代硫酸为溶剂, 以 TMS 为内标。

热失重: TG 209 F1 Iris 热重分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司;

在氮气流速为 90 mL/min 的气氛中进行了聚合物的热失重分析, 升温速率为 20 °C/min。

### 3.2.2 含叔铵基团的功能 ABPBI (F-ABPBI) 的合成

在 100 mL 圆底三口烧瓶中加入 0.3 g ABPBI 粉末, 再加入 30 mL 用分子筛处理的 DMAc, 升温至 160 °C 回流溶解 24 h, 得到质量分数约为 1 % ABPBI/DMAc 溶液。缓慢小心的加入 0.5 g NaH (ABPBI 和 NaH 的摩尔比约为 1 : 10)。反应混



合物在  $N_2$  保护下  $75\text{ }^\circ\text{C}$  磁力搅拌反应 18 h。为方便描述,此反应混合物记为混合液 1。

称取过量的 N,N-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐 0.75 g (ABPBI 和 N,N-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐的摩尔比约为 1 : 2.5), 加入到 10 mL DMAc 中, 同时再加入稍过量的 NaH 0.15 g (NaH 与 N,N-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐的摩尔比稍大于 1), 常温下磁力搅拌半小时, 以中和氯化物中的盐酸, 活化反应, 得混合液 2。

然后将混合液 2 缓慢加入至混合液 1 中,  $85\text{ }^\circ\text{C}$  反应 24 h。反应结束后, 将反应液倒入乙醇水混合物中沉析, 超声, 抽滤, 反复洗涤至滤液为无色, 收集滤渣, 真空  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 12 h, 得到黄色-黄褐色的 F-ABPBI, 备用。操作流程如图 3.2, 反应式如图 3.3:

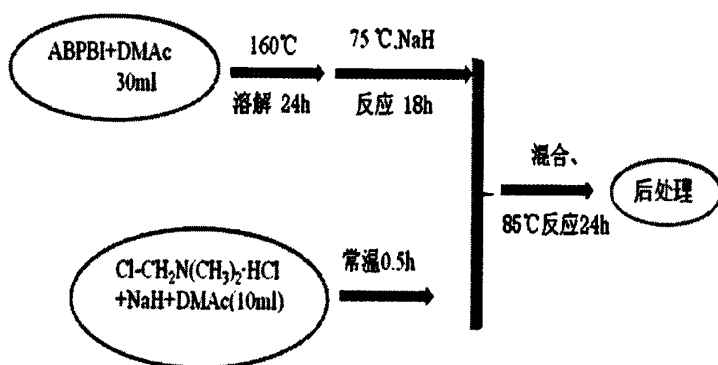


图 3.2 F-ABPBI 合成的操作流程示意图

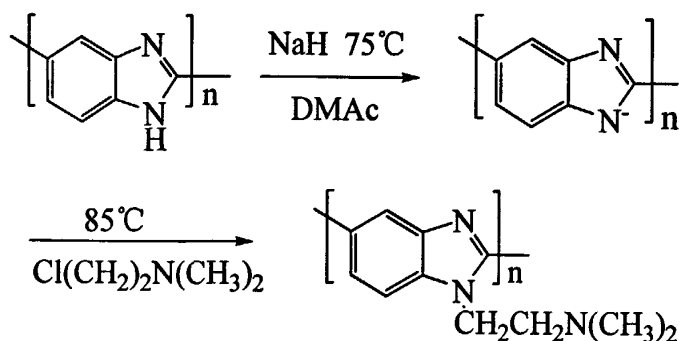


图 3.3 含叔铵基团的 F-ABPBI 的改性路线

### 3.2.3 F-ABPBI 的季铵化

在装有导气管, 冷凝管的 100 mL 圆底三口烧瓶中加入 0.3 g F-ABPBI (3.2.2 中制备), 30 mL DMAc,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、氮气保护、磁力搅拌反应 24 h, 聚合物完全溶解,

降温至40℃，继续通氮气、搅拌，然后向反应液中加入0.4 g CH<sub>3</sub>I (F-ABPBI与CH<sub>3</sub>I的摩尔比约为1:2)，反应24 h后，将褐色反应液缓慢倒入乙醇水的混合液中沉析，超声，抽滤，反复洗涤至滤液为无色，滤渣于真空100℃下干燥12 h，得到黄色-黄褐色的季铵化ABPBI (Q-ABPBI)。反应式如图3.4:

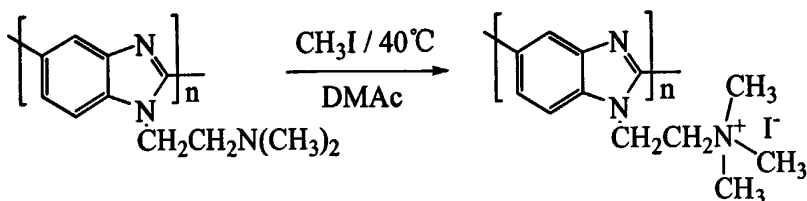


图 3.4 F-ABPBI 的季铵化路线

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 ABPBI 的改性

本论文所设计的聚合物改性中使用的去氢试剂为 NaH，所以改性所使用的溶剂应该为非质子溶剂，ABPBI 在 DMAc 中具有一定的溶解能力，所以聚合物的改性在 DMAc 中进行。

因为 ABPBI 的溶解困难，将 ABPBI 树脂在 DMAc 中 160℃下回流溶解 24 h 后，可得到约 1 wt% 的 ABPBI/DMAc 溶液。但冷却至室温，放置几个星期后，在烧瓶底部仍可观察到少许深褐色 ABPBI 沉淀。这些未溶解的 ABPBI 对改性反应的进一步进行有较大的影响，故所有的溶液用 0.45 μm 过滤器过滤。过滤后的溶液在室温下进行去氢反应。经过 3~6 h，NaH 完全消耗，得到一种深红/紫罗兰的粘稠液，这与 Reynolds 和 Geiselman 报道的现象一致<sup>[8,9]</sup>。这个改性的关键是采用 NaH 来完成取代反应。大约需要聚合物浓度的 10 倍当量的 NaH 才能完全取代，得到可溶解的产物。然后向圆底三口烧瓶中加入 N,N-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐，反应 24 h 后，溶液的颜色由微红-紫色变回到黄褐色，与原 ABPBI/DMAc 溶液颜色类似。改性聚合物通过沉淀法用不良溶剂（水和乙醇的混合液）沉析，得到黄色-黄褐色的粉末。

### 3.3.2 F-ABPBI 和 Q-ABPBI 的 FT-IR

图 3.5 是 ABPBI、F-ABPBI 和 Q-ABPBI 的红外光谱谱图, 已有大量文献<sup>[10]</sup>报道了 ABPBI 及其衍生物的红外光谱, 本论文在第二章也采用红外光谱对 ABPBI 进行了结构分析, 在  $2400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  之间强的宽峰带为聚合物上  $\text{N-H}\cdots\text{H}$  的吸收峰,  $1630\text{ cm}^{-1}$  为 ABPBI 上的  $\text{-C=N-}$  伸缩振动吸收峰;  $1450\text{ cm}^{-1}$  为 ABPBI 苯环上  $\text{-C=C-}$  的伸缩振动吸收峰,  $1082\text{ cm}^{-1}$  和  $802\text{ cm}^{-1}$  分别是 ABPBI 苯环上的 C-H 的平面内和平面外振动。从图 3.5 中可以看出, F-ABPBI 的红外图谱中出现了  $2927\text{ cm}^{-1}$  和  $2856\text{ cm}^{-1}$  两处峰, 它们分别是 F-ABPBI 中  $\text{NCH}_2\text{-}$  和  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-}$  伸缩振动,  $1336\text{ cm}^{-1}$  为 F-ABPBI 支链上的甲基的伸缩振动吸收峰<sup>[11,12]</sup>。Q-ABPBI 的红外图谱中出现了  $1124\text{ cm}^{-1}$  和  $1287\text{ cm}^{-1}$  两处新的吸收峰<sup>[12]</sup>, 这是支链季铵基团中甲基的伸缩振动吸收峰。

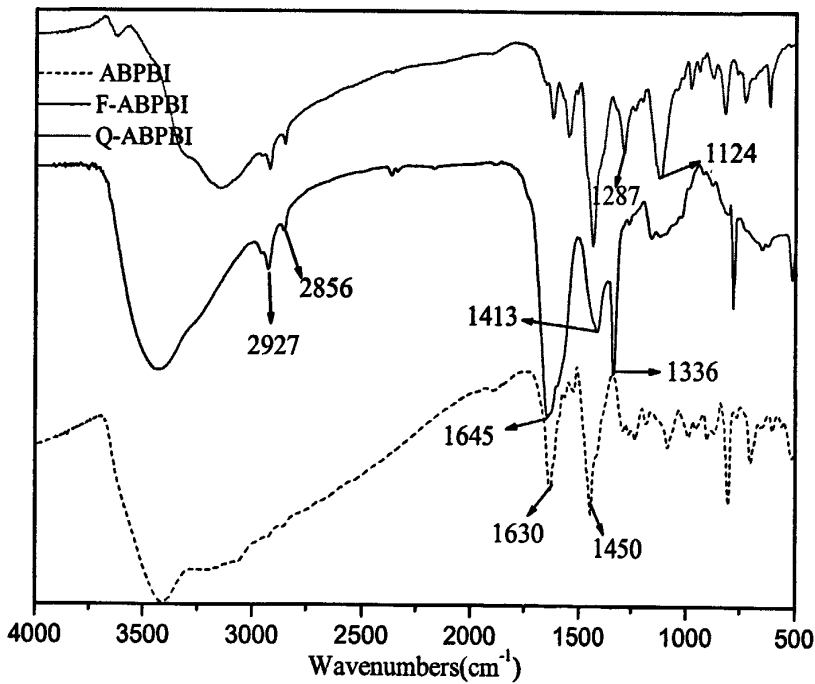


图 3.5 ABPBI、F-ABPBI 和 Q-ABPBI 的红外光谱谱图

### 3.3.3 F-ABPBI 和 Q-ABPBI 的 $^1\text{H-NMR}$

本文对含有叔铵基团的 F-ABPBI 和含季铵基团的 Q-ABPBI 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图进行了分析, 并对各化学位移进行了归属, 借此来讨论聚合物的结构,  $^1\text{H-NMR}$  谱图和化学位移归属分别参见图 3.6 和表 3-2。

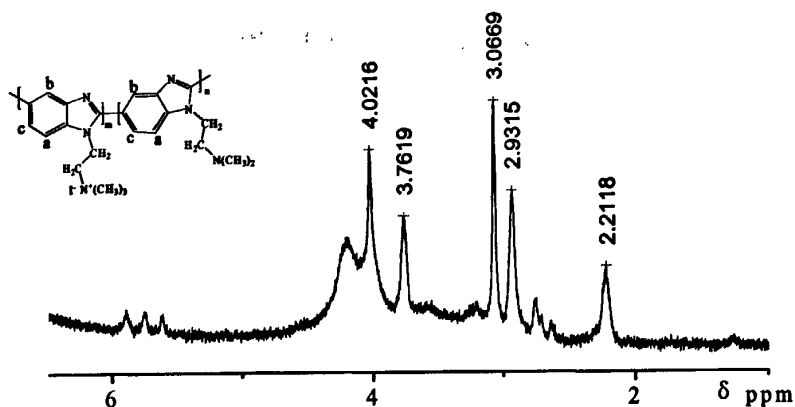


图 3.6 Q-ABPBI的<sup>1</sup>H-NMR谱图

在第二章中我们也讨论了 ABPBI 的核磁谱图, 苯并咪唑环上对应的三个质子的化学位移分别为 8.20 ppm (c-H), 8.29 ppm (a-H), 8.57 ppm (b-H), 在高场区没有化学位移, 而 F-ABPBI 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图上在高场区出现了多处化学位移, 其中在化学位移为 2.14 ~ 2.23 ppm 处发现了 -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的质子峰, 化学位移为 3.26 ppm 处为 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 的质子峰, 4.84 ppm 处为 NCH<sub>2</sub>- 的质子峰<sup>[13]</sup>。这表明叔铵基团已经引入到 ABPBI 中。在 F-ABPBI 的侧链上接入甲基, 从而使得 -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 上氢的化学位移向低场移动, 即出现在 2.93~3.07 ppm<sup>[13]</sup>, 表明 F-ABPBI 已被季铵化, 同时在 Q-ABPBI 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图上仍存在化学位移为 2.2 ppm 的质子峰, 这可能是因为 F-ABPBI 没有完全被季铵化, 支链中仍存在一部分叔胺基团。

表 3-2 F-ABPBI 和 Q-ABPBI 的核磁谱图数据

归属	F-ABPBI Data ( ppm )	Q-ABPBI Data ( ppm )
a-H	8.59	8.59
b-H	8.31	8.32
c-H	8.22	8.23
NCH <sub>2</sub> -	4.07	4.02
NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	3.26	3.76
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.14~2.23	---
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	---	2.93~3.07

### 3.4 小结

1. 以 ABPBI 为原料, DMAc 为溶剂, 在 NaH 作用下进行去氢反应, 再与 N,N-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐进行接枝, 成功地改性出了支链中含有叔胺基团的 F-ABPBI, 其结构得到了 FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  图谱的确认。后处理后可用于后续的改性反应。
2. 将 F-ABPBI 在碘甲烷的作用下, 叔胺基团转化为季铵基团, 制备出季铵化的 ABPBI (Q-ABPBI), 结构得到了 FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  图谱的证实。
3. Q-ABPBI 中导电基团通过共价键与基体相连, 不易发生迁移, 电导率较稳定, 可能作为碱性阴离子导电材料用于碱性离子交换膜燃料电池。为后续 OH<sup>-</sup> 导电膜的制备提供了实验基础。

### 参考文献:

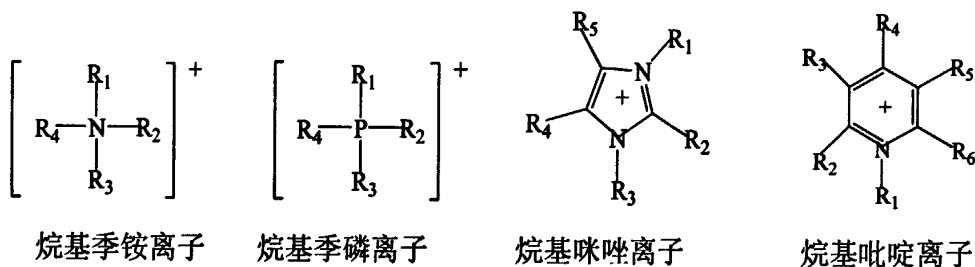
- [1] Glipa X, Bonnet B, Mula B, etc., Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole[J], The Royal Society of Chemistry, 1999, 9: 3045-3049
- [2] Xing B, Savadogo O, Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI) [J], Electrochem. Commun., 2000, 2: 697-702
- [3] Chuang S W, Hsu S L, Liu Y H, Synthesis and properties of fluorine-containing Polybenzimidazole/silica nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells[J], J. Membr. Sci., 2007, 305: 353-363
- [4] Klaehn J R, Luther T A, Orme C J, etc., Soluble N-substituted organosilane polybenzimidazoles[J], Macromol., 2007, 40(21): 7487-7492
- [5] Pu H, Liu Q, Methanol permeability and proton conductivity of polybenzimidazole and sulfonated polybenzimidazole[J], Polym. Int., 2004, 53: 1512-1516
- [6] Sukumar P R, Wu W, Markova D, etc., Functionalized poly(benzimidazole)s as membrane materials for fuel cells[J], Macromol. Chem. Phys., 2007, 208: 2258-2267
- [7] Asensio J A, Gómez-Romero P, Recent development on proton conducting

- poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J], *Fuel Cells*, 2005, 5(3): 336-343
- [8] Gieselmann M B, Reynolds J R, Water-soluble polybenzimidazole-based polyelectrolytes[J], *Macromol.*, 1992, 25(18): 4832-4834
- [9] Gieselmann M B, Reynolds J R, Aramid and imidazole based polyelectrolytes: physical properties and ternary phase behavior with poly(benzobisthiazole) in methanesulfonic acid[J], *Macromol.*, 1993, 26(21): 5633-5642
- [10] Asensio J A, Borrós S, Gómez-Romero P, Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved materials for proton-exchange membranes and PEM fuel cells[J], *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 967-972
- [11] Pu H, Liu Q, Liu G, Methanol permeation and proton conductivity of acid-doped poly(*N*-ethylbenzimidazole) and poly(*N*-methylbenzimidazole) [J], *J. Membr. Sci.*, 2004, 241: 169-175
- [12] Pu H, Liu G, Preparation and proton conductivity of poly(*N*-methylbenzimidazole) doped with acid[J], *Polym. Adv. Technol.*, 2004, 15: 726-730
- [13] Kang J, Li W, Lin Y, etc., Synthesis and ionic conductivity of a polysiloxane containing quaternary ammonium groups[J], *Polym. Adv. Technol.*, 2004, 15: 61-64

## 第四章 聚苯并咪唑及衍生物的溶解行为

### 4.1 引言

离子液体 (ionic liquids 简称 ILs) 又称室温熔融盐, 在室温或室温附近的温度下呈液态的由离子构成的物质, 是近年来兴起的一类极具应用前景的绿色溶剂。离子液体种类繁多, 北爱尔兰贝尔法斯特女王大学的化学家 Kennech 的实验室已合成了超过 130 种离子液体。其中离子液体的阳离子主要有以下几种:



阴离子主要包括  $Cl^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2C^-$  的一种。

与传统的有机溶剂和电解质相比, 离子液体具有一系列突出的优点<sup>[1-3]</sup>:

- (1) 具有较大的稳定温度范围,  $-96\text{ }^\circ\text{C} \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- (2) 几乎没有蒸汽压, 不挥发, 无色, 无臭;
- (3) 是许多有机、无机物、高分子的优良溶剂, 通过阴阳离子的设计可调节其对水、无机物、有机物及聚合物的溶解性;
- (4) 离子液体易于循环利用, 减少对环境的污染。

正是由于这些优良的性质, 离子液体被广泛应用于电化学<sup>[4]</sup>、有机反应<sup>[5,6]</sup>、化工分离<sup>[7]</sup>、材料制备<sup>[8]</sup>等领域的研究, 被公认为是替代易挥发溶剂的环境友好型溶剂。

近年来, 离子液体在聚合物中的应用研究又成为新的热点, 有不少文献报道了离子液体成功溶解生物高分子材料如纤维素<sup>[9,10]</sup>、蚕丝蛋白<sup>[11]</sup>、木材<sup>[12]</sup>等, 为利用离子液体的良溶解性制备高性能纤维提供了可能。作者在研究 mPBI 成膜性能时, 发现离子液体可以很好的溶解 mPBI。故对 mPBI 在离子液体中的溶解行

为进行了研究。本章首先通过热台偏光显微镜观察 ABPBI 和 mPBI 在各种离子液体中的溶解现象,同时比较了 mPBI 在一般常规溶剂和离子液体中的溶解性能,分析了 mPBI 溶解度与离子液体种类之间的关系,阐明了 mPBI 在离子液体中的溶解机理。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验原料及仪器

实验原料见表 4-1:

表 4-1 实验试剂一览表

实验原料	规格	产地
BMIMCl	99%	实验室自制
BMIMOH	化学纯, ≥99%	上海成捷化学有限公司
BMIMBF <sub>4</sub>	化学纯, 98%	上海成捷化学有限公司
N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)	分析纯, 98%	国药集团化学试剂有限公司
二甲亚砜(DMSO)	分析纯, ≥99%	国药集团化学试剂有限公司
甲磺酸(MSA)	分析纯, 98-99%	国药集团化学试剂有限公司
N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)	分析纯, 99%	国药集团化学试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	化学纯, 98%	国药集团化学试剂有限公司
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	化学纯, 99%	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	化学纯, 99%	国药集团化学试剂有限公司
LiCl	化学纯, ≥97%	国药集团化学试剂有限公司
ABPBI	[η]=2.3 dL/g	实验室自制
mPBI	[η]=1.12 dL/g	实验室自制

#### 主要仪器和测试方法

热台偏光显微镜: BX51 型热台偏光显微镜, 日本奥林巴斯株式会社。



### 4.2.2 ABPBI 和 mPBI 在离子液体中溶解性能的观察

取微量 ABPBI 和 mPBI 粉体于载玻片上, 在粉体上滴加少量离子液体, 在热台偏光显微镜下观察, 热台的加热温度分别为 80 °C、100 °C、140 °C。每隔 30 s 自动采集聚合物的溶解照片。

### 4.2.3 溶解度的测定

首先配制 1 wt % 的聚合物溶液。取八份 0.025 g 的聚合物于八个烧瓶中, 分别以 0.5 mL DMSO、DMAc、NMP、DMF、CH<sub>3</sub>OH、H<sub>2</sub>O 和 2.5 g BMIMCl、BMIMOH 为溶剂检验聚合物的溶解性, 其中 DMAc 和 NMP 的样品瓶各加入 4 wt% LiCl。逐步升温, 详细记录每次升温前聚合物的溶解情况。若完全溶解, 再加入 0.025 g 的聚合物, 继续溶解, 重复以上实验, 直到不溶解为止, 记录下聚合物的溶解度。

### 4.2.4 微波溶解

分别配制不同质量分数的 mPBI/离子液体的共混物于不同样品瓶中(其中离子液体包括 BMIMCl、BMIMOH、BMIMBF<sub>4</sub>), 放入微波炉中, 用 120 Hz 的频率缓慢加热, 为防止过热和聚合物下沉, 中途多次取出轻轻摇晃, 记录聚合物在离子液体中的溶解度。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 ABPBI 和 mPBI 在常规溶剂中溶解性能的研究

mPBI 在一般的有机溶剂中溶解性很差, 它只有在加热的条件下溶解于强极性的非质子有机溶剂中, 如: DMSO、DMAc、DMF 和 NMP, 但溶解度仍然很低。Shogbon 等<sup>[13]</sup>在 DMAc 中加入少量 LiCl 可提高 mPBI 的溶解性能。这主要是因为 DMAc 与 Li<sup>+</sup> 形成一个复合大阳离子, 从而使得氯阴离子不能被溶剂化, 因为这个裸露的阴离子没有受到溶剂的阻碍, 变为活性的亲核剂<sup>[14]</sup>, Cl<sup>-</sup> 的浓度和活性大大提高, 更容易破坏聚合物分子内和分子间的氢键, 从而提高 mPBI 在

DMAc 中的溶解性能。

表格 4-2 mPBI 及 ABPBI 在不同溶剂中的溶解性

聚合物	溶解性, 质量百分数 (%)								
	MSA	NaOH /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	DMAc	NMP	DMSO	DMF	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	THF	丙酮
ABPBI	~2% <sup>a</sup>	~1% <sup>b</sup>	+	+	-	-	-	-	-
mPBI	++	>2% <sup>b</sup>	~3% <sup>c</sup>	~4% <sup>d</sup>	+	+	-	-	-

a: 60°C 加热溶解 24 h;

b: 70°C 加热回流溶解 24 h;

c: 160 °C 加热回流 24 h, 4% LiCl;

d: 250 °C 加热回流 24 h, 4% LiCl.

++ 溶解    + 微溶    - 不溶解

mPBI 与 ABPBI 在不同溶剂中的溶解性能的比较如表 4-2 所示, 从表中可以看出 PBI 的溶解性能优于 ABPBI, ABPBI 仅溶解在 NaOH/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 和 MSA 中, 在 DMAc 等极性非质子溶剂中溶解度非常小。这主要是因为两种聚合物的分子主链结构的差异, 它们的分子主链结构分别如图 4.1, 图 4.2 所示<sup>[15]</sup>, ABPBI 主链中 C-C 键绕主链旋转的耦合角为 150~165°, 限制了分子链的运动, 从而溶解性能较差; 而 mPBI 聚合物的 C-C 键绕主链旋转的耦合角小于 150°, 相对于 ABPBI 来说, 分子链更柔顺, 有利于链的运动, 从而溶解性能提高。不论是提高溶解温度, 改变溶剂, 还是加入添加剂, ABPBI 和 mPBI 的溶解度仍然比较低, 这将不利于此类聚合物的成膜及改性, 因此, 在聚合过程中加入柔性的第二, 第三单体共聚, 改变大分子的柔顺性, 进而改善溶解性能, 或者继续寻求新的溶剂和溶解方法来改善聚合物的溶解性。

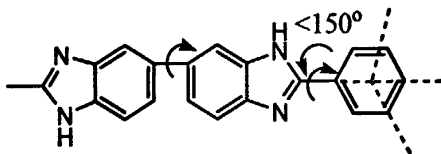


图 4.1 mPBI 的化学结构

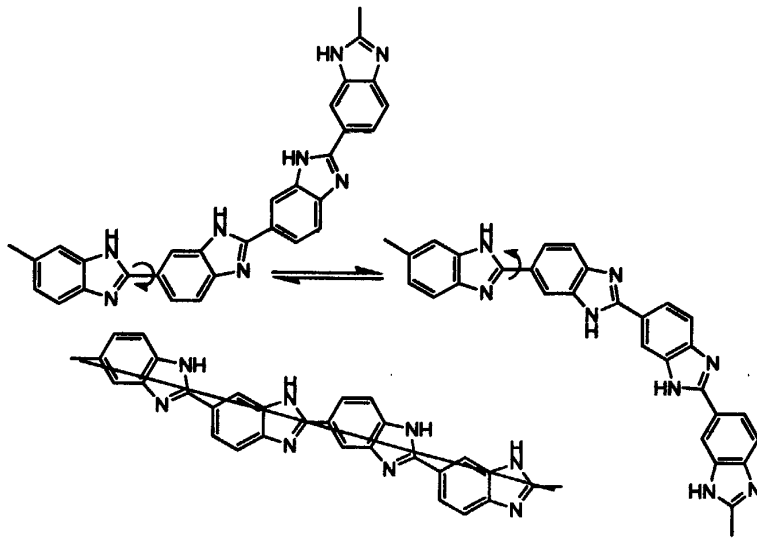


图 4.2 ABPBI 的化学结构

### 4.3.2 ABPBI 及 mPBI 在离子液中溶解性能的研究

#### 4.3.2.1 ABPBI 及 mPBI 在离子液中溶解现象

首先将 ABPBI、mPBI、BMIMCl, BMIMOH 和 BMIMBF<sub>4</sub> 在 100 °C 真空干燥 12 h, 去除溶质和溶剂中的水分, 再在热台偏光显微镜下分别观察 ABPBI 和 mPBI 在不同极性的离子液体中的溶解现象。图 4.3 是 ABPBI 在 BMIMCl 中 140 °C 下溶解的热台偏光显微镜图, 从图中我们可以发现, 1 h 后聚合物的形态没有发生任何改变, 且随着温度的升高, 仍没有溶胀等现象出现, 在其他两种离子液体中我们也观察到了相同的现象。说明 ABPBI 不溶于 ABPBI 在 BMIMCl, BMIMOH 和 BMIMBF<sub>4</sub> 等离子液体中。

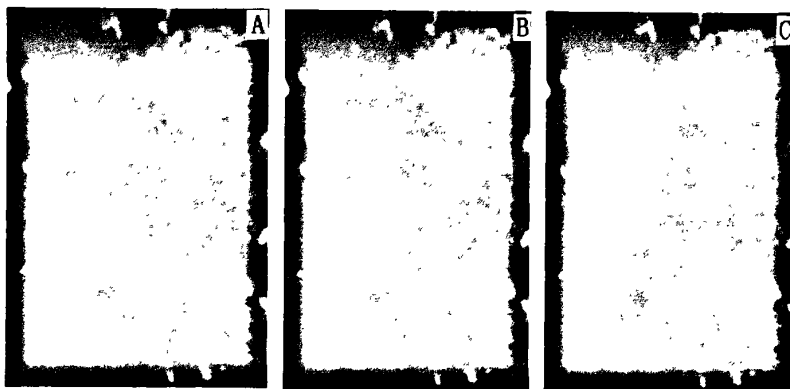


图 4.3 ABPBI 在 BMIMCl 中, 140 °C 下溶解的热台偏光显微镜图  
(从 A 到 C: 初始, 5 分, 1 小时)

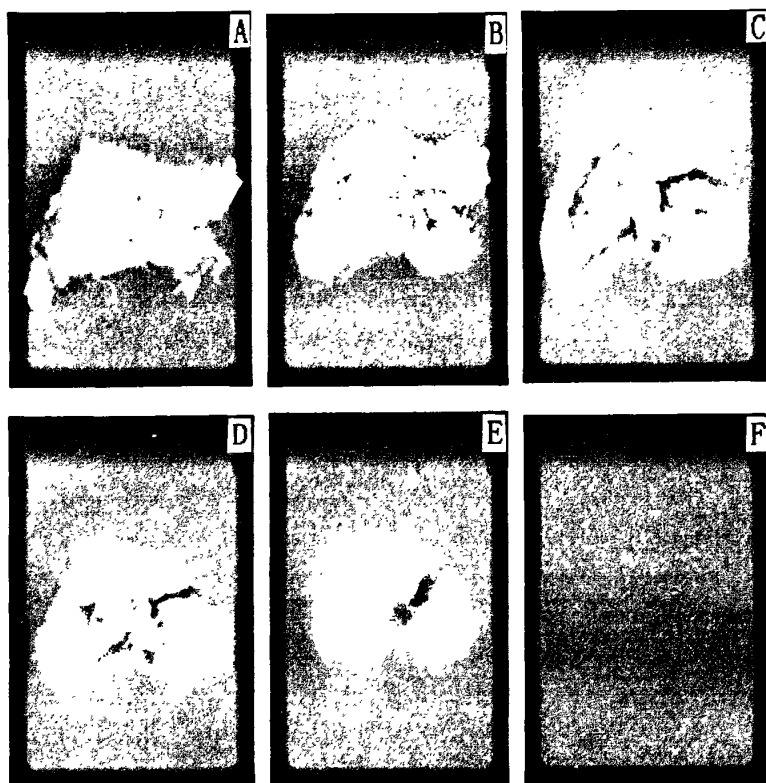


图 4.4 mPBI在BMIMCl中，100 °C下溶解的热台偏光显微镜图  
(从A到F：初始，4分，10分，11分，13分，16分)

同时，我们也观察了 mPBI 在不同离子液体不同温度下的溶解现象。实验发现，在室温下，mPBI 在 BMIMCl 中只发生溶胀，不溶解；80 °C mPBI 在 BMIMCl 中慢慢溶解；随着温度的升高，mPBI 聚合物的溶解速率也越来越快。图 4.4 和图 4.5 分别是 mPBI 在 BMIMCl 中在 100 °C 和 140 °C 下溶解的热台偏光显微镜图。从图中我们可以非常直观地观察到整个溶解过程，100 °C 时 mPBI 在 BMIMCl 完全溶解需要 16 分钟，而 140 °C 时仅需要 7 分钟，初步说明升高温度可以提高聚合物的溶解速率。

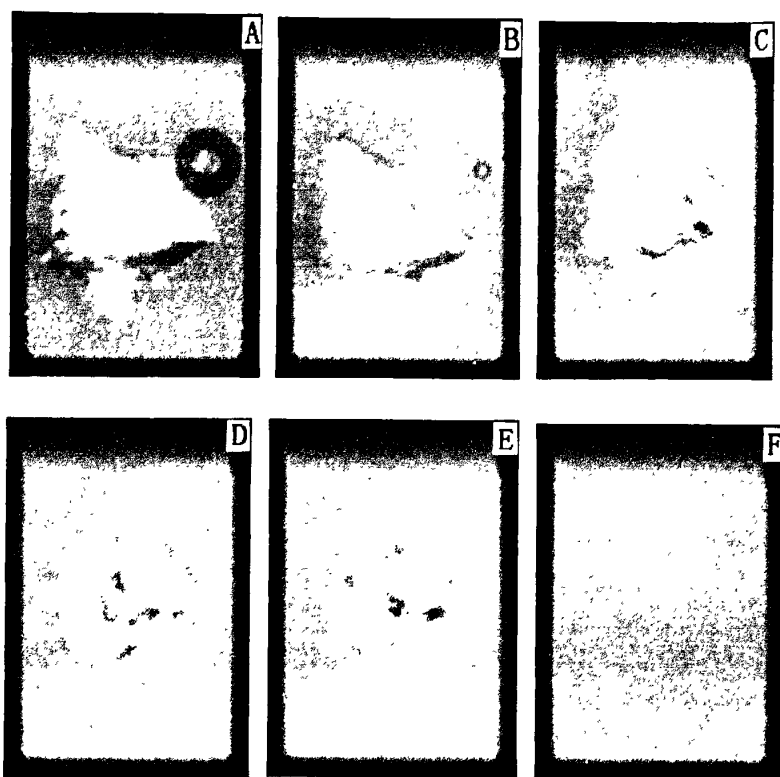


图 4.5 mPBI在BMIMCl中, 140 °C下溶解的热台偏光显微镜图  
(从A到F: 初始, 30秒, 2分, 4分, 6分, 7分)

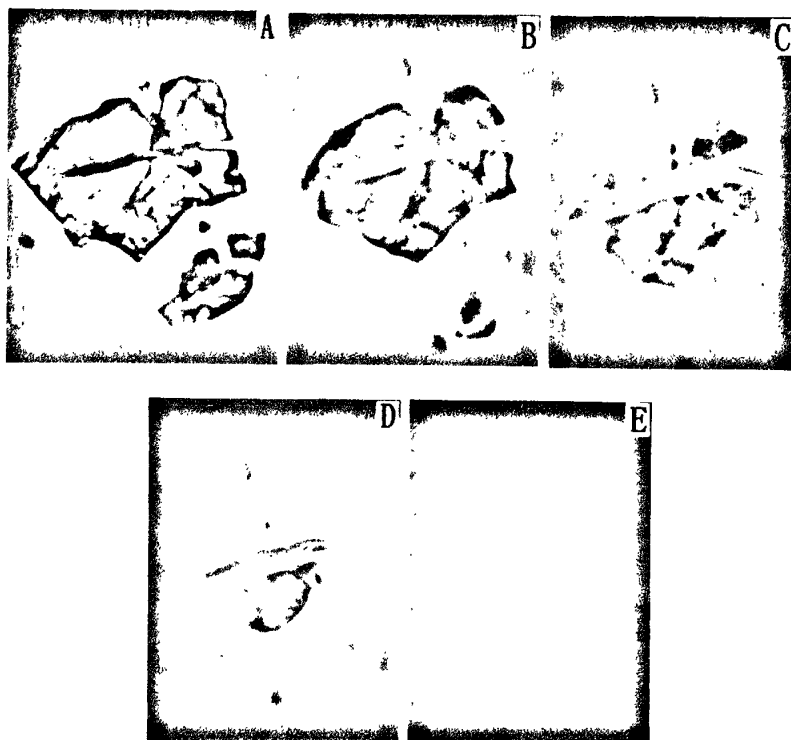


图 4.6 mPBI在BMIMOH中, 140 °C下溶解的热台显微镜图  
(从A到E: 初始, 2分, 5分, 8分, 10分)

图 4.6 是 mPBI 在 BMIMOH, 140℃ 下溶解的热台显微镜图。从图中我们可以发现, mPBI 在 BMIMOH 具有一定的溶解性, 10 分钟后聚合物完全溶解, 相对于 BMIMCl 来说, 相同条件下 mPBI 在 BMIMOH 中的溶解时间更长, 这可以初步判断 mPBI 在 BMIMCl 中的溶解性更好。图 4.7 是 mPBI 在 BMIMBF<sub>4</sub> 中 140℃ 下溶解的热台显微镜图, 40 分钟后聚合物的形貌没有发生任何变化, 且没有溶胀现象发生, 说明 mPBI 在 BMIMBF<sub>4</sub> 中不溶解。



图 4.7 mPBI 在 BMIMBF<sub>4</sub> 中, 140℃ 下溶解的热台显微镜图 (从 A 到 C: 初始, 5 分, 20 分, 40 分)

#### 4.3.2.2 mPBI 在不同离子液体中的溶解度

表 4-3 mPBI 在离子液中的溶解性

离子液体	溶解条件	溶解度(wt%)
BMIMCl	油浴加热, 80℃	4%
BMIMCl	油浴加热, 100℃	5%
BMIMCl	油浴加热, 140℃	12%
BMIMCl	微波	~15%
BMIMOH	油浴加热, 140℃	8%
BMIMOH	微波	10%
BMIMBF <sub>4</sub>	油浴加热或微波	不溶解

根据 4.3.2.1 中观察的结果, 我们对 mPBI 在 BMIMCl, BMIMOH 中的溶解做了进一步的研究。mPBI 在不同离子液体中的溶解度及条件如表 4-3 所示, 实验表明, mPBI 在 BMIMCl 中 80℃ 下加热搅拌可溶解 4 wt %, 随着温度的升高, 溶解度也越来越大, 140℃ 时, mPBI 的溶解度可达到 12 wt %, 是一般的极性非

质子溶剂的溶解度的 3 倍以上, 并且还需加入 LiCl 等小分子盐, 同时因为加热温度在沸点左右, 需回流, 溶解装置复杂。采用离子液体溶解即简化了溶解工艺, 也提高了聚合物的溶解度, 是一种新型的溶剂, 一定程度上解决了 mPBI 溶解性差的瓶颈。

我们还讨论了离子液体中阴离子的种类对 mPBI 溶解度的影响, 从表 4-3 中可以看出, 相同条件下, Cl<sup>-</sup>的溶解度最大, 其次是 OH<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>不能溶解 mPBI。Cl<sup>-</sup>的离子半径小, 电负性强, 是非常强的氢键受体阴离子, 破坏氢键的能力最大, 因而溶解度也最大。BF<sub>4</sub><sup>-</sup>的电负性非常弱, 无氢键受体, 没能破坏 mPBI 分子内和分子间的氢键作用, 因而不能溶解 mPBI。文献也报道了不同离子液体的溶解性能大小, 研究结果表明 BMIMCl 的溶解能力最好, BMIMBr 有所降低, BMIMBF<sub>4</sub> 中最差<sup>[10]</sup>。与本文的结论基本一致。

微波溶解是一种快速方便的溶解方法, 采用微波加热不仅可以加速聚合物溶解速率, 而且可以提高其溶解度。5% 的 mPBI/BMIMCl 在 100 °C 油浴加热, 12 小时后才完全溶解, 而相同质量分数的 mPBI/BMIMCl 采用微波方法, 用最大功率, 10~15 秒就可以完全溶解。同时我们还发现, mPBI 在 BMIMCl 中微波溶解时, 溶解度约为 15%, 其只需 1~2 分钟就可完全溶解, 而一般油浴加热 140 °C 下溶解度为 12%, 溶解度和溶解速率都有了较大的提高。

### 4.3.3 mPBI 在离子液体中的溶解机理

mPBI 的溶解过程就是 mPBI 分子内和分子间氢键的破坏过程, 对于 DMAc/LiCl 溶剂体系, DMAc 与 Li<sup>+</sup> 形成一个复合大阳离子, 使得 Cl<sup>-</sup> 的浓度和活性大大提高, 从而破坏 mPBI 的氢键, 加速 mPBI 的溶解<sup>[13]</sup>。10 wt % LiCl/DMAc 溶液中, 自由 Cl<sup>-</sup> 的浓度约为 6.7 mol %, 然而, BMIMCl 中自由 Cl<sup>-</sup> 的浓度是 LiCl/DMAc 溶液的 3 倍, 达到 20 mol %。所以高的氯离子浓度和活性是 BMIMCl 比 LiCl/DMAc 溶剂具有更好溶解性的主要原因<sup>[10]</sup>。阳离子的化学结构对聚合物的溶解也是有一定的影响的, 例如, DMAc/LiCl 是 mPBI 和纤维素很好的溶剂, 而其它氯化盐, 如钠, 钾, 钙, 锌和钡等阳离子的氯化物加入到 DMAc 中, 并没有表现出好的溶解性能<sup>[9]</sup>, 所以我们认为 mPBI 在 BMIMCl 中的溶解是离子液体中阴阳离子共同作用的结果。溶解机理如图 4.8 所示, 当 BMIMCl 加热到其临

界温度以上时, BMIMCl 的离子对游离成  $\text{BMIM}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 然后自由的  $\text{Cl}^-$  与 mPBI 咪唑环中氮上的活泼氢结合, 自由的  $\text{BMIM}^+$  与 mPBI 咪唑环上的氮原子结合, 从而破坏了 mPBI 的氢键, 最终导致聚合物的溶解。当然, mPBI 在 BMIMCl 中的溶解机理还需要通过一些更有效的表征手段如 NMR 和拉曼光谱作进一步的研究探讨。

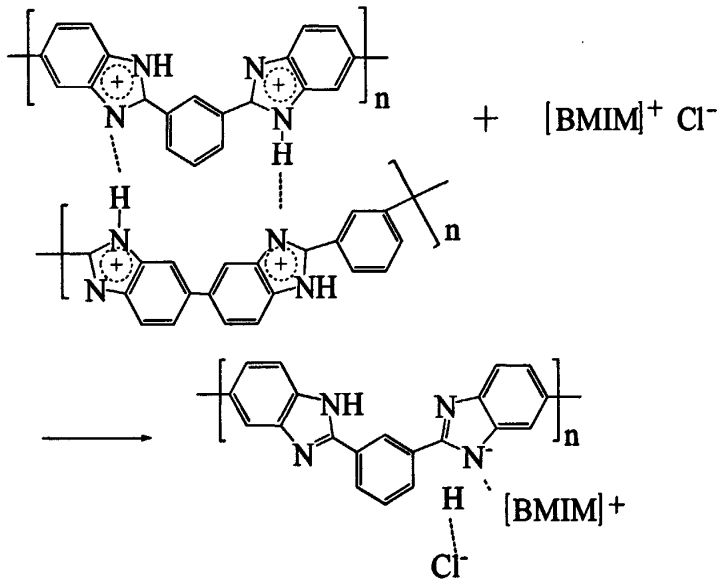


图 4.8 mPBI 在 BMIMCl 中的溶解机理

#### 4.4 小结

1. mPBI 在常规溶剂如 DMAc, DMSO 等中的溶解性能优于 ABPBI, 加入 LiCl 可增加聚合物在溶剂中的溶解性能, 但溶解度仍只有 3% 左右。要提高聚合物的溶解性能, 还需对它们进行改性或选择新的溶剂和溶解方法。
2. 通过热台偏光显微镜观测发现 ABPBI 不溶于 BMIMCl、BMIMOH、和 BMIMBF<sub>4</sub> 中。
3. mPBI 可以溶解在具有氢键受体阴离子的离子液体中, 如 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 (BMIMCl) 和 1-丁基-3-甲基咪唑氢氧化物 (BMIMOH), 在 140 °C 时, 其溶解度分别达到 12%、8%, 比 DMAc 体系中高 4 倍以上。而离子液体中不含氢键受体的阴离子如 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 (BMIMBF<sub>4</sub>) 则不能溶解 mPBI。



4. 采用微波溶解的方法, mPBI 在 BMIMCl 中的溶解度提高到 15 %, 并且只需 1~2 分钟, 说明微波溶解不仅可以加速 mPBI 的溶解速率, 而且可以提高 mPBI 的溶解度, 简化溶解工艺, 是一种快速方便的溶解方法。

### 参考文献:

- [1] Sirieix-Plenet J, Gaillon L, Letellier P, Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and water potentiometric and conductimetric studies [J], *Talanta.*, 2004, 63: 979-986
- [2] Rebelo L P N, Najdanovic-Visak V, Visak Z P, etc., A detailed thermodynamic analysis of  $[C_4mim]^+ [BF_4]^-$  water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions [J], *Green Chem.*, 2004, 6: 369-381
- [3] Wu X, Liu Z, Huang S, etc., Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of  $[bmim][BF_4]$  and acetonitrile by a refined force field [J], *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7: 2771-2779
- [4] Carlin R T, Osteryoung R A, Wilkes J S, etc., Studies of titanium(IV) chloride in a strongly lewis acidic molten salt: electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy [J], *Inorg. Chem.*, 1990, 29: 3003-3009
- [5] Welton T, Room-temperature ionic liquids, Solvents for synthesis and catalysis [J], *Chem. Rev.*, 1999, 99: 2071-2082
- [6] Chiappe C, Pieraccini D, Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity [J], *Phys. Org. Chem.*, 2005, 18: 275-297
- [7] Huddleston J G, Willauer H D, Swatloski R P, etc., Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction [J], *Chem. Commun.*, 1998, 1765-1766
- [8] Kubisa P, Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes [J], *Prog. Polym. Sci.*, 2004, 29: 3-12
- [9] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J, 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for

- cellulose [J], *Macromol.*, 2005, 38: 8272-8277
- [10] Richard P, Swatloski, Scott K, etc., Dissolution of cellose with ionic liquids [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 4974-4975
- [11] David M, Phillips, Lawrence F, Drummy, etc., Dissolution and regeneration of bombyx mori silk fibroin using ionic liquids [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 14350-14351
- [12] Kilpelainen I, Xie H, King A, etc., Dissolution of wood in ionic liquids [J], *Agric. Food Chem.*, 2007, 55: 9142-9148
- [13] Shogbon C B, Brousseau J L, Zhang H, et c., Determination of the molecular parameters and studies of the chain conformation of polybenzimidazole in DMAc/LiCl [J], *Macromol.*, 2006, 39: 9409-9418
- [14] Solomons T W G, *Organanic chemistry*[M], Wiley: New York, 1984
- [15] Zhang H F, Novel phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells(D), Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, 2004, 12

## 第五章 mPBI 的再生及掺杂

### 5.1 引言

PBI 的杂环刚性结构使其溶解性能较差, 在常规极性溶剂中的溶解度低, 成形非常困难<sup>[1]</sup>。离子液体是近年来兴起的一类极具应用前景的绿色溶剂, 以其独特的良溶剂性、强极性、不挥发、对水和空气稳定等优良性能而广泛应用于电化学<sup>[2]</sup>、有机反应<sup>[3,4]</sup>、化工分离<sup>[5]</sup>、材料制备<sup>[6]</sup>等领域的研究, 被公认为能在许多领域替代易挥发溶剂的环境友好型溶剂。本论文利用 mPBI/BMIMCl 溶液, 通过溶液挤出、凝固浴再生、牵伸和清洗, 制备再生 mPBI 丝, 通过粘度、FT-IR、TGA 等对再生丝的结构进行了表征, 并采用 SEM 观察了 mPBI 丝的表面形态。初步探讨了 mPBI 在 BMIMCl 中的成形性能。

碱掺杂的 PBI 膜通常采用先溶液成膜, 后浸泡掺杂的方法制备, 存在掺杂工艺复杂, 掺杂率不高且不易控制等缺点。膜的导电率依赖膜中的掺杂量, 因而导电率也不高, 一般在  $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$ S/cm 之间。Xing B.等<sup>[7]</sup>将纯 mPBI 膜在不同的无机碱溶液中浸泡 10 天, 电导率分别为  $2.5 \times 10^{-2}$  S/cm (LiOH),  $3 \times 10^{-2}$  S/cm (NaOH) 和  $4 \times 10^{-2}$  S/cm (KOH)。虽然取得了较好的电导率, 但在聚合物膜中引入了金属阳离子, 在碱性燃料电池反应中,  $\text{CO}_2$  与  $\text{OH}^-$  结合产生碳酸根或碳酸氢根, 容易与金属阳离子生成碳酸盐类沉淀, 从而导致电极和电解质降解的问题。BMIMOH 即含有  $\text{OH}^-$ , 又不含有金属阳离子, 可避免上述电极和电解质降解的问题。本论文采用一步成形溶液共混的方法直接将 BMIMOH 加入到 mPBI/DMAc 溶液中, 通过流延, 蒸发溶剂, 制备 BMIMOH/mPBI 膜, 并采用交流阻抗法对其进行电性能测试。

### 5.2 实验

#### 5.2.1 实验原料

主要原料如表5-1:

表 5-1 实验试剂一览表

实验原料	规格	产地
DMAc	分析纯, 98%	国药集团化学试剂有限公司
mPBI	$[\eta]=1.02$ dL/g	本实验自制
BMIMOH	化学纯, 99%	上海成捷化学有限公司
AgNO <sub>3</sub>	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
LiCl	化学纯, $\geq 97\%$	国药集团化学试剂有限公司

### 5.2.2 mPBI 在离子液体中的再生

采用微波溶解配置12%的mPBI/BMIMCl溶液, 通过溶液注射挤出、60 °C凝固浴去离子水中再生、牵伸, 然后分别浸泡在去离子水中, 继续加热脱去BMIMCl, 用AgNO<sub>3</sub>检测, 直至BMIMCl去除完全, 收集mPBI丝, 真空100 °C干燥12 h。得到棕黄色的再生mPBI丝。再生装置如图5.1所示。

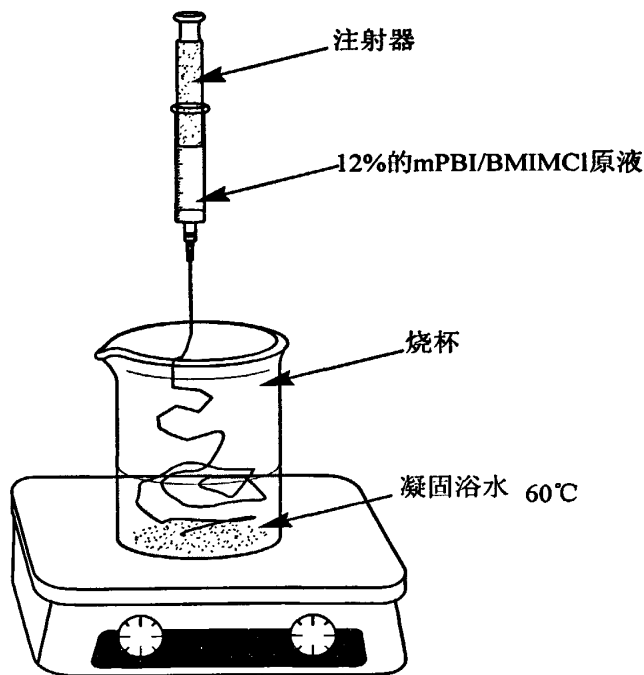


图 5.1 再生实验装置图

### 5.2.3 mPBI 的掺杂

将 mPBI和经过分子筛处理的DMAc按w:v = 1:30的比例加入到100 mL圆底

三口烧瓶中, 在温度为160 °C的油浴锅中磁力搅拌回流至mPBI完全溶解, 形成棕褐色混合液体。掺杂量定义为BMIMOH和mPBI的质量比, 将BMIMOH加入到上述mPBI均相溶液中, 超声0.5 h, 形成均一棕黄色粘液, 将此粘液浇铸在玻璃板上, 60 °C真空干燥3 h, 80 °C真空干燥3 h, 100 °C真空干燥3 h, 120 °C真空干燥12 h, 缓慢逐步脱去DMAc, 得到棕黄色的有一定强度的电解质膜, 其制膜工艺流程如图5.2所示。

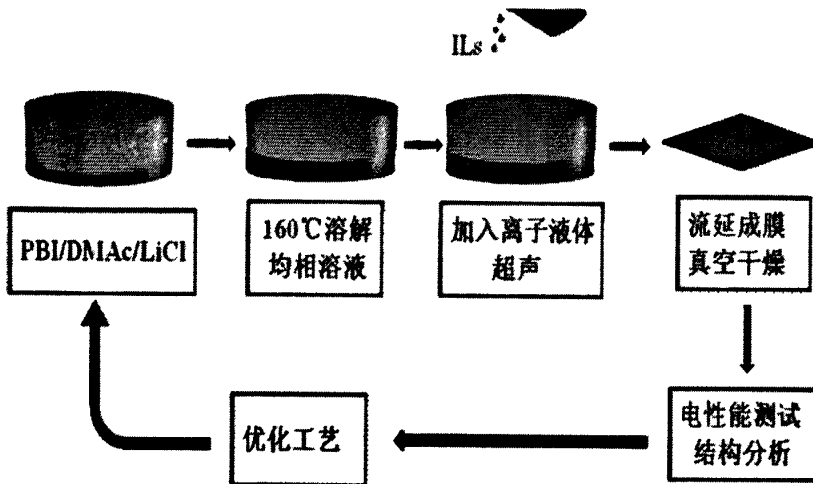


图 5.2 BMIMOH/mPBI 膜的制备工艺流程示意图

## 5.2.4 表征

### 5.2.4.1 再生丝的表征

扫描电镜: JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope), 日本 JEOL 公司

红外光谱: AVATAR370 傅里叶红外-拉曼光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司  
采用 KBr 压片法, 测试范围  $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ , 分辨率  $< 0.09 \text{cm}^{-1}$ ;

热失重: TG 209 F1 Iris 热重分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司  
在氮气流速为  $90 \text{mL/min}$  的气氛中进行了聚合物的热失重分析, 升温速率为  $20 \text{°C/min}$ 。

特性粘度: 直径为  $1.0\text{-}1.1 \text{mm}$  的乌氏粘度计;

以 96% 的浓硫酸为溶剂, mPBI 和再生后 mPBI 都配成  $1 \text{g/dL}$  的稀溶液, 于  $30 \text{°C}$  恒温水浴槽里测定聚合物的粘度。

聚合物 mPBI 的重均分子量 ( $M_w$ ) 由 Mark-Houwink 方程式求得<sup>[8]</sup>:

$$[\eta] = 1.94 \times 10^{-4} M_w^{0.791}$$

### 5.2.4.2 BMIMOH/mPBI 电解质膜的电性能测试

#### 1) 电性能测试简介

本实验室的测试采用双电极体系，采用石墨电极，把电解质膜片夹在两电极中间后使其两端封闭。装配好测试电极后，采用上海辰华仪器公司 CHI660A 型电化学工作站测量出电化学性质。电解质测试系统装置外形如图 5.3 所示。

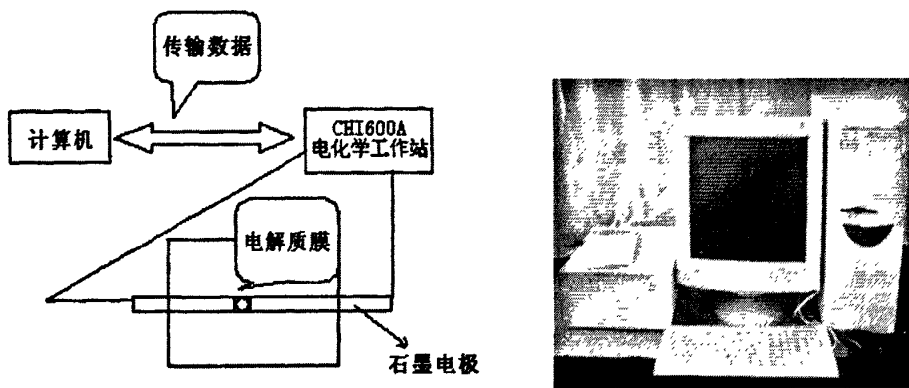


图 5.3 电极测试系统装配图

#### 2) BMIMOH/mPBI 电解质膜电导率的确定<sup>[9,10]</sup>

聚合物电导率的测定有直流法和交流法两种方法。直流技术是测定聚合物离子电导率的最直接的方法。将聚合物电解质夹在两电极之间，施加一恒定电压，在回路及电池中就有一恒定电通过。这种测试过程看似简单，但也存在一些困难。这种方法并不能给出准确的电解质电阻值。通过另加两支电极(即四探针法)有可能消除界面对测量的影响，从而直接给出电解质电导率。这种可测量方法的优点是电导率可直接测量，装置简单。然而要想得到完全可逆并且在较宽温度范围内稳定的电极不太容易，而且四探针电池比两电极电池更难组装。基于上述不利因素，测量聚合物电解质电导率一般更常用交流技术。交流阻抗法是控制电极电位(或电流)使之按正弦波规律随时间变化，同时测量作为其影响的电极电流(或电位)随时间的变化规律。

应用交流阻抗法不仅求出聚合物电解质体系的电导率，而且能够给出聚合物电解质与电极界面的信息，是一种研究聚合物电解质体系的理想方法。其具体测试方法是：将待测的电解质膜置于两个惰性电极之间，测定电池的阻抗特性曲线。

实验时对电池施加一正弦电压信号，系统就会输出一个同频率的正弦信号。主要涉及两个参数：其中一个代表对电流的阻抗，其值等于  $U_{max}/I_{max}$ ，与直流测试中的电阻相似；另一个参数  $\phi$  为电压与电流的相位差、一般情况下，对一个电化学电池来说，阻抗的模值  $|Z|=U_{max}/I_{max}$  及相角都是频率的函数。一般要测量大范围内不同频率下的阻抗值，通过等效电路（图 5.4）分析，给出电解质及其与电极界面的信息。图中  $R_b$  为固体电解质材质电阻； $R_{ct}$  为与电极反应过程有关的电荷传递电阻； $C_d$  为电极界面双层电容； $Z_w$  为传质过程有关的 Warburg 阻抗。因此，电路的总阻抗为：

$$Z = R_b + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + j\omega C_d}$$

式中： $Z_F = Z_w + R_{ct}$

恒定浓度和恒电位条件下，复阻抗作为频率的函数，典型的复阻抗谱特性随频率变化有两种情况（如图 5.5）：低频区，为一条直线（Warburg 阻抗），与固体电解质/电极界面的电化学反应，即与  $R_{ct}$  相关；高频区，为一半圆（法拉第阻抗），与固体电解质本体特征有关，通过半圆与实轴的交点可以得到固体电解质本体电阻。

电导率可以列出下列方程式计算得出：

$$\sigma = \frac{1}{R_b} \times \frac{d}{S}$$

式中， $\sigma$  为电导率（S/cm）； $R_b$  为聚合物本体电阻； $d$  为聚合物电解质膜的厚度； $S$  为电极和电解质膜接触的面积，在本论文中为  $0.5024 \text{ cm}^2$ 。

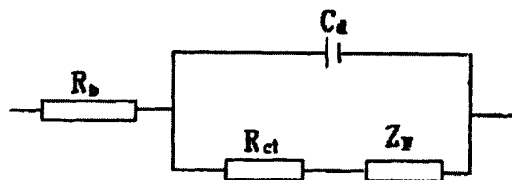


图 5.4 交流阻抗谱的等效电路图

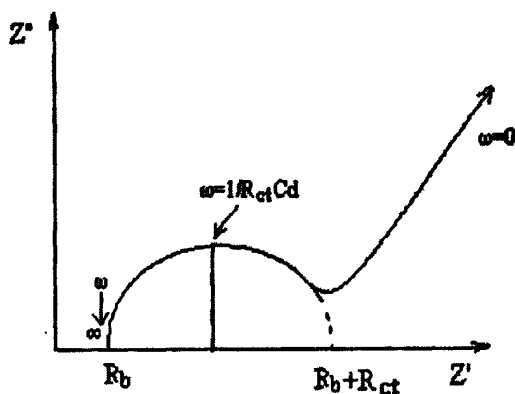


图 5.5 混合控制的复平面阻抗谱图

但实际得情况往往比较复杂,有时在较大的频率范围内出现两种阻抗同时存在的情况,因而引起图形畸变。畸变的程度取决于  $R_{ct}$  和  $C_d$  的相对值。若  $R_{ct}$  恒定,双层电容越大,引起畸变越大(如图 5.6)。若  $C_d$  恒定,则  $R_{ct}$  的变化也将引起复阻抗的变化。当  $R_{ct} = \infty$  时,  $Z = R_b + \frac{1}{j\omega C_d}$ , 那么复阻抗平面图就成为一通过  $Z' = R_b$  与虚轴( $Z''$ )平行的直线。反之,当  $R_{ct}$  降低时(如电化学反应物浓度加大的情况)则偏离垂线越大。

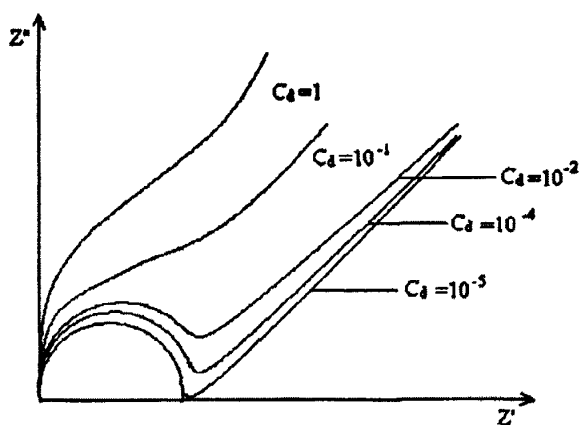


图 5.6 双层电容值对复阻抗的影响



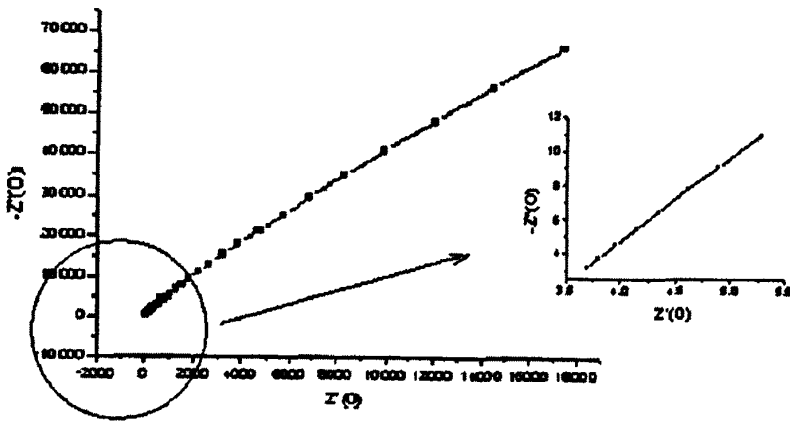


图 5.7 SS/ASPE/SS 测试电池交流阻抗典型谱图

本实验用交流阻抗法测定其电导率，典型的阻抗谱图如图 5.7，理想情况谱图应为垂直于实轴的一条直线，但由于电极表面粗糙、电解质不是均一体系等因素影响，在高频区会出现弧线或整条谱线发生倾斜现象，但这不影响电导率的测定。首先是从阻抗谱图中计算出电解质的本体电阻，计算本体电阻有以下两种方法：

(1) 等效电路法

在交流阻抗的 Nyquist 曲线图中，一般用等效电路来分析数据。利用等效电路法可求出电解质的电解质电阻 ( $R_b$ )、反应电阻 ( $R_{ct}$ )、Warburg 阻抗、界面电容等详细的动力学参数，电解质电阻（本体电阻）为等效电路中的一个元件，通过拟合，能够得到本体电阻值，从而计算出离子电导率。但本实验体系在模拟时猜测数据较复杂，且模拟出的曲线和实验所得的曲线较难吻合。

(2) 直线外推法

出于本实验所配比的电解质 Nyquist 曲线相似，在低频处是一条与实轴相交的斜线，在高频处出现弧线，与典型的图谱有一定的差距。如果在理想状态下，电解质与电极反应过程有关的电荷传递电阻  $R_{ct}$  为无穷大，阻抗谱直线与实轴相交的点值既是固体电解质和电极接触面产生钝化层的缘故，但这对于求本体电阻没有影响，而且我们在用等效电路拟合曲线的过程中，也发现所研究体系的电解质本体电阻值与斜线和实轴相交点的值相差不大。因此我们取斜线部分外推与实轴的交点为电解质的本体电阻。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 再生 mPBI 丝的形态

图 5.8 是所制备的再生 mPBI 丝的 SEM 图。从图中可以看出, 再生 mPBI 丝具有光滑的表面, 初步说明 mPBI 在离子液体中可以纺丝。为 mPBI 的纺丝提供了一种新的思路。由于时间的关系, 本论文没有对 mPBI 的纺丝工艺做进一步的研究。

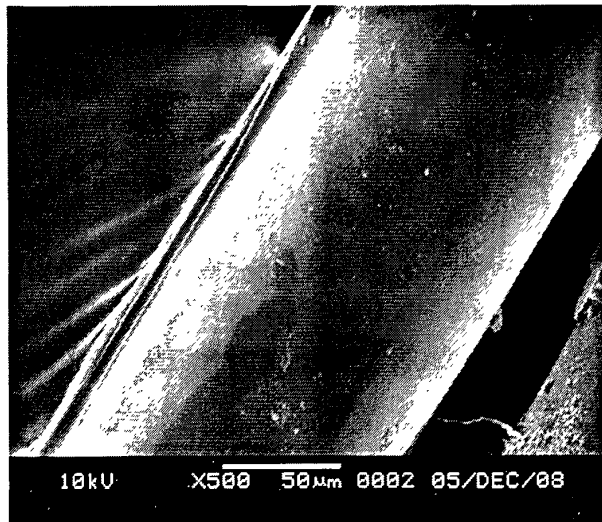


图 5.8 再生 mPBI 丝的 SEM 图

### 5.3.2 再生 mPBI 的结构与性能的研究

#### 5.3.2.1 特性粘度

通过乌氏粘度法测得 mPBI 与再生 mPBI 的特性粘度分别是 1.02 dL/g 和 1.10 dL/g, 结果表明 mPBI 溶解于 BMIMCl 后, 聚合物分子量基本上没有变化, 离子液体对 mPBI 无明显的降解作用, 不存在衍生化反应。可以推测, mPBI 在离子液体中的溶解, 主要是由于离子液体中具有氢键受体的阴离子与 mPBI 大分子中的氢相互作用, 从而破坏了 mPBI 分子内及分子间的氢键作用力, 导致溶解的发生。

#### 5.3.2.2 FT-IR

mPBI 与再生后 mPBI 的 FT-IR 谱图如图 5.9 所示, 从第二章的分析中我们得知, 在  $2400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  之间强的宽峰带为聚合物上  $\text{N-H}\cdots\text{H}$  的吸收峰,  $1630 \text{ cm}^{-1}$  为

mPBI上的-C=N-伸缩振动吸收峰；1440  $\text{cm}^{-1}$ 为mPBI苯环上-C=C-的伸缩振动吸收峰，1080  $\text{cm}^{-1}$ 和800  $\text{cm}^{-1}$ 分别是mPBI苯环上的C-H的平面内和平面外振动。这些特征峰在再生后mPBI的红外谱图上都仍然可以找到，两者的谱图非常相似，没有出现新的峰位，这说明离子液体是mPBI的直接溶剂，不存在衍生化反应。mPBI的N-H特征振动峰为2400~3500  $\text{cm}^{-1}$ 的宽峰，比完全自由的N-H峰要宽，是因为mPBI分子间及分子内的氢键作用<sup>[11]</sup>，再生mPBI的N-H特征振动峰变得尖而窄，说明氢键在一定程度上被破坏了。

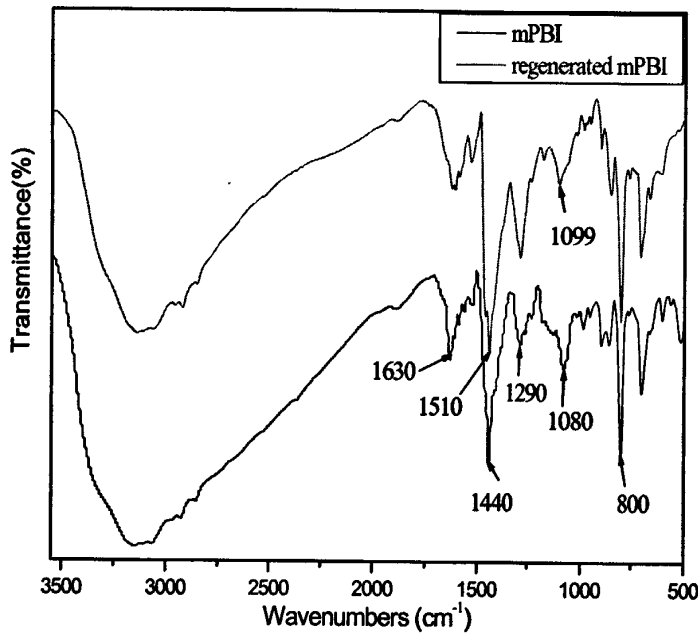


图 5.9 mPBI和从BMIMCl/mPBI溶液中再生的mPBI的FT-IR谱图

### 5.3.2.3 TGA

mPBI和再生后mPBI在 $\text{N}_2$ 中的热失重试验(TGA)结果如图5.10所示。TGA曲线表明，mPBI和再生后mPBI在600 $^{\circ}\text{C}$ 以下具有优良的热稳定性，mPBI在589 $^{\circ}\text{C}$ 以后发生热分解，而再生后mPBI在602 $^{\circ}\text{C}$ 才开始发生热降解，并且再生后mPBI在900 $^{\circ}\text{C}$ 时只有近25%的热失重，而mPBI有将近35%的热失重，这说明聚合物再生后并没有发生降解，并且再生后mPBI的热稳定性比再生前的mPBI热稳定性更好，这可能是因为在再生的过程中，聚合物链中的一些小分子或短链分子扩散出来，从而使得聚合物具有更好的热稳定性。

### 5.3.3 一步法制备 BMIMOH/mPBI 电解质膜

按照 5.2.3 的一步法制膜工艺制备出不同掺杂量的 BMIMOH/mPBI 膜。此方法直接将 BMIMOH 掺入到膜中，掺杂量容易控制，无须通过再浸泡掺杂，简化了制膜工艺。干燥后将膜取出，我们发现膜较脆，且粘在玻璃板上，无法脱膜。将其置于空气中自然冷却吸潮后，膜的强度有了很大的提高，并且可以直接将膜从玻璃板上取下，得到厚度为 20~40 微米的 BMIMOH/mPBI 膜。图 5.11 是不同掺杂量的 BMIMOH/mPBI 膜的光学照片，从图中我们可以看出，我们制备出具有一定强度，结构均一的 BMIMOH 掺杂的 mPBI 膜，且膜的颜色随着 BMIMOH 含量的增加而逐渐加深。

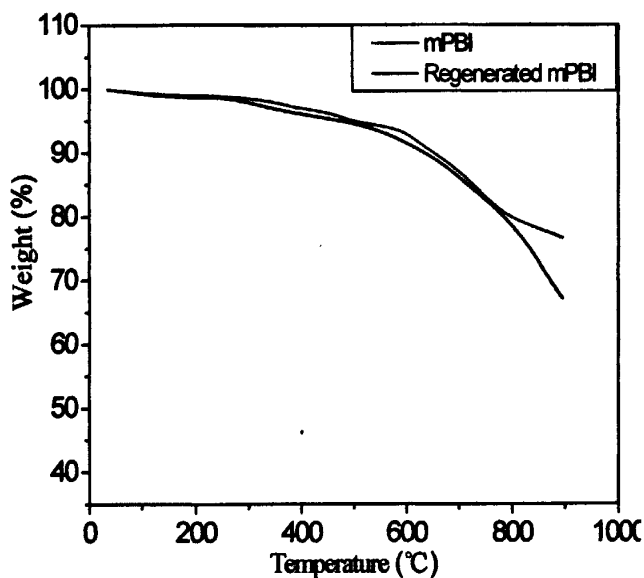
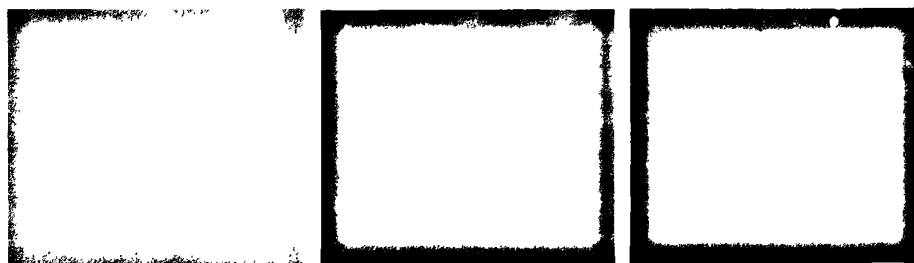


图 5.10 再生mPBI和初始mPBI的热重分析曲线



BMIMOH:mPBI(W:W)=0.4 BMIMOH:mPBI=3:1 BMIMOH:mPBI=5:1

图 5.11 不同质量比的 BMIMOH/mPBI 电解质膜的光学照片

### 5.3.4 BMIMOH/mPBI 电解质膜的电导率

本文主要采用干膜测试，暴露在空气中，由于碱性离子液体的强吸水性，使得膜中含有部分水，因而对电导率有一定的影响。不同掺杂量的 BMIMOH/mPBI 电解质膜的电导率如图 5.11 所示，从图中我们可以发现，膜的电导率依赖膜中碱性离子液体的掺杂量，掺杂量越高，电导率越大。在室温下，掺杂量为 5 的 BMIMOH/mPBI 电解质膜的电导率高达  $4.75 \times 10^{-3}$  S/cm。同时，我们测得的电导率波动较大，可能是因为膜的致密性不好，对成膜工艺还需做进一步的探讨。

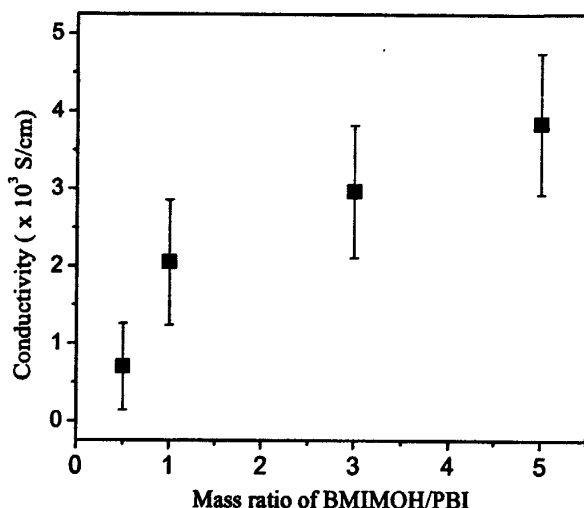


图 5.11 不同质量比的 BMIMOH/mPBI 电解质膜的电导率

在碱性离子交换膜燃料电池工作过程中，OH<sup>-</sup>离子在 BMIMOH/mPBI 电解质膜中的传输应该与质子在酸性质子交换膜中的传输<sup>[12]</sup>相似，即 OH<sup>-</sup>要么随膜内从阴极向阳极扩散的水迁移，要么从一个 OH<sup>-</sup>离子交换位“跃迁”到下一个 OH<sup>-</sup>离子交换位。其具体的导电机理有待进一步研究。

## 5.4 小结

1. 采用 12% 的 mPBI/BMIMCl 溶液，通过溶液注射挤出、凝固浴再生、牵伸和清洗，得到再生 mPBI 丝，通过 SEM 观察发现再生 mPBI 丝具有光滑的表面，初步表明 mPBI 在 BMIMCl 中具有较好的成形性能，为 mPBI 的纺丝提供了一种新的思路。
2. 通过粘度测试、FT-IR、TGA 等表征发现再生丝的热稳定性及化学结构没有

有明显变化, 说明 BMIMCl 是 mPBI 的良溶剂。

3. 采用一步成型的方法将 BMIMOH 直接加入到 mPBI/DMAc 溶液中, 通过流延、蒸发溶剂的方法制备出不同掺杂量的 BMIMOH/mPBI 膜。室温下, 掺杂量为 5 的 BMIMOH/mPBI 电解质膜的离子电导率达到  $4.75 \times 10^{-3}$  S/cm。有可能用作碱性燃料电池的电解质膜, 其导电机理有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] Sannigrahi A, Arunbabu D, Sankar R M, etc., Aggregation behavior of polybenzimidazole in aprotic polar solvent[J], *Macromol.*, 2007, 40, 2844-2851
- [2] Carlin R T, Osteryoung R A, Wilkes J S, etc., Studies of titanium( IV) chloride in a strongly lewis acidic molten sal: electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy [J], *Inorg. Chem.*, 1990, 29: 3003-3009
- [3] Welton T, Room-temperature ionic liquids, Solvents for synthesis and catalysis [J], *Chem. Rev.*, 1999, 99: 2071-2082
- [4] Chiappe C, Pieraccini D, Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity [J], *Phys .Org. Chem.*, 2005, 18: 275-297
- [5] Huddleston J G, Willauer H D, Swatloski R P, etc., Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction [J], *Chem. Commun.*, 1998, 1765-1766
- [6] Kubisa P, Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes [J], *Prog. Polym. Sci.* , 2004, 29: 3-12
- [7] Xing B, Savadogo O, Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI) [J], *Electrochem. Commun.*, 2000, 2: 697-702
- [8] He R, Li Q, Jensen J O, etc., Physicochemical properties of phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes for fuel cells[J], *J. Membr. Sci.*, 2006, 277: 38-45
- [9] 王海红, 氧化铈薄膜的电致变色性能研究[D], 博士学位论文, 复旦大学, 2002, 5

- 
- [10] 李月丽, 碱性固体聚合物电解质制备及电性能的研究[D], 硕士学位论文, 昆明理工大学, 2006, 3
- [11] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J, 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose [J], *Macromol.*, 2005, 38: 8272-8277
- [12] Ramani V, Kunz H R, Fenton J M, etc., Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation [J], *J. Membr. Sci.*, 2004, 232: 31-44

## 第六章 结论

通过以上章节的实验及结果讨论分析得出如下主要结论:

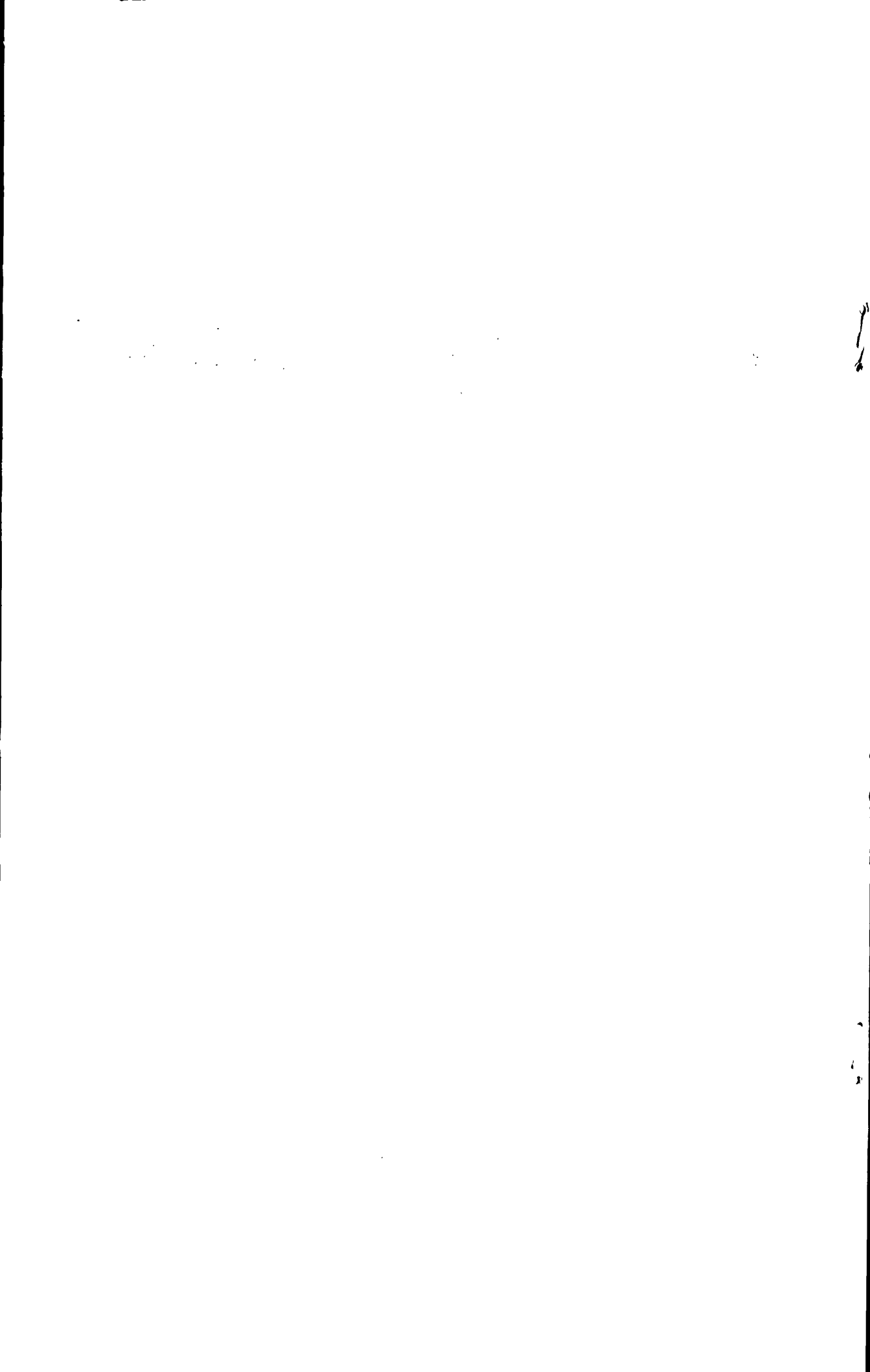
1. 通过反应条件的优化, 可以获得较高分子量的 mPBI 和 ABPBI。以 IPA 和 TAB 为单体, 在 PPA 体系中通过溶液缩聚合, 140°C 预反应 3 h 时, 200°C 反应 20 h, 制备出特性粘度为 1.12 dL/g 的 mPBI; 同时利用提纯后的单体 DABA 在 PPA 体系中自缩聚, 210°C 反应 10 h 时, 得到特性粘度为 2.3 dL/g 的 ABPBI。并采用 FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR 和 TGA 对聚合物的结构和性能进行了表征。
2. ABPBI 的热稳定性优于 mPBI, 且两者在 600 °C 均具有较好的热稳定性, 可作为中温燃料电池的电解质膜材料。
3. ABPBI 在 NaH 作用下进行去氢反应, 改性出了支链中含有叔铵基团的 F-ABPBI 和含有季铵基团的 Q-ABPBI; 成功地将导电基团引入到 PBI 主链上, 为后续接枝型 OH<sup>-</sup>导电膜的制备提供了实验基础, 有望作为碱性阴离子导电材料用于碱性离子交换膜燃料电池。
4. mPBI 在常规溶剂如 DMAc, DMSO 等中的溶解性能优于 ABPBI, 加入 LiCl 可增加聚合物的溶解性能, 但溶解度仍只有 3% 左右, 还需对它们进行改性或选择新的溶剂和溶解方法。
5. 通过热台偏光显微镜观测发现 ABPBI 不溶于 BMIMCl、BMIMOH、和 BMIMBF<sub>4</sub> 中。
6. mPBI 可以溶解在具有氢键受体阴离子的离子液体中, 如 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 (BMIMCl) 和 1-丁基-3-甲基咪唑氢氧化物 (BMIMOH), 在 140°C 时, 其溶解度分别达到 12%、8%, 比 DMAc 体系中高 4 倍以上。而离子液体中不含氢键受体的阴离子如-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 (BMIMBF<sub>4</sub>) 则不能溶解 mPBI。
7. 采用微波溶解的方法, mPBI 在 BMIMCl 中的溶解度提高到 15%, 并且只需 1~2 分钟, 说明微波溶解不仅可以加速 mPBI 的溶解速率, 而且可以提高 mPBI 的溶解度, 简化溶解工艺, 是一种快速方便的溶解方法。



8. 采用 12% 的 mPBI/BMIMCl 溶液, 通过溶液挤出、凝固浴再生、牵伸和清洗, 得到了表面光滑的 mPBI 丝, 为纺丝提供了一种新的思路; 通过粘度、FT-IR、TGA 等表征发现再生丝的稳定性和化学结构没有明显变化, 说明 BMIMCl 是 mPBI 的良溶剂。
9. 通过一步法掺杂制备 BMIMOH/mPBI 膜, 室温下, 掺杂量为 5 的 BMIMOH/mPBI 电解质膜的离子电导率达到  $4.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。有可能用作碱性燃料电池的电解质膜, 其导电机理有待进一步研究。

## 研究生期间发表论文及专利

- [1] 唐艳芳, 王彪, 陆仙娟, 王华平, 朱方亮, PBI 及衍生物的合成及其溶解性能研究, 材料导报, 2009 (已接收)
- [2] Yanfang Tang, Biao Wang, Xianjuan Lu, Huaping Wang, Quaternized Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) for Anion Exchange Membrane Fuel Cells, (12<sup>th</sup> APCCChE Congress, Dalian, 2008, 8)
- [3] Biao Wang, Yanfang Tang, Yumei Zhang, Huaping Wang, Dissolution of PBI with Ionic Liquids, SCI, 投稿
- [4] 陆仙娟, 王彪, 唐艳芳, 竹秀玲, 王华平, W/O 型反相微乳液法制备形貌可控的铁基纳米粒子, 材料导报, 2009 (已接收)
- [5] Xianjuan Lu, Biao Wang, Yangfang Tang, Xiuling Zhu, Huanping Wang, Preparation of iron-based nanoparticles by Reverse Micelles Technology. (12<sup>th</sup> APCCChE Congress, Dalian, 2008, 8)
- [6] 一种季铵化聚苯并咪唑及其制备方法, CN:200810201421.5
- [7] 机器人摄像头, CN:200830068007.2



## 致 谢

本论文是在王彪老师的悉心指导和不断鼓励下完成的。两年半来，王老师在学术上对我付出了辛勤的劳动，在生活上对我关怀有加，不仅使我的论文顺利完成，同时，还使我逐渐地学会了严谨、求实的科研乃至人生的积极态度。我谨向我的导师王彪副教授表示衷心的感谢和诚挚的敬意！

特别感谢王华平教授、陈仕艳老师对我实验工作的热心指导和支持，感谢赵鹏飞老师和李岚老师等在分析测试方面给予的诸多帮助。同时衷心感谢张玉梅教授、王朝生副教授、蔡老师等对我热心的指导和关心。非常感谢师兄陈小军、室友陆仙娟等在学习、科研、生活上对我的关心和帮助。

感谢我的家人，是他们一直辛勤劳作默默支持着我，使我顺利地完成学业；最后我要感谢陈威在精神上对我一如既往的支持和鼓励。在此我向他们表示我最真挚的谢意！

唐艳芳

2009年1月于东华大学

