

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)04-0312-10

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024040312

## 面向电催化CO<sub>2</sub>还原应用的季铵化聚酰亚胺膜的制备及性能研究\*

张博, 张心爱, 刘雪铃, 陈良, 李劲超\*\*, 张亚萍\*\*

(环境友好能源材料国家重点实验室, 生物质材料教育部工程研究中心,  
西南科技大学材料与化学学院, 绵阳 621010)

**摘要:** 开发可应用于电催化CO<sub>2</sub>还原 (ECR) 的高性价比离子交换膜, 对于实现碳资源高效利用至关重要。基于此, 以合成的聚酰亚胺为骨架, 通过开环反应引入含季铵基团的柔性烷基侧链, 制备一系列季铵化聚酰亚胺 (QAPI) 膜, 详细研究其化学结构、微观形貌、理化性能及 ECR 性能。在所有 QAPI 膜中, QAPI-70 膜展现出最优的 OH<sup>-</sup> 传导能力和 ECR 性能。此外, QAPBI-70 膜在 ECR 环境中可保持良好的稳定性。结果表明, 制备的 QAPBI-70 膜在 ECR 方面具有较好的应用前景。

**关键词:** 膜, 聚酰亚胺, 季铵化, 电催化CO<sub>2</sub>还原

**中图分类号:** O63 **文献标志码:** A

### 1 前言

随着社会经济的不断发展, 化石能源的消耗量越来越大, 导致大气中的CO<sub>2</sub>浓度不断增大, 从而引起全球变暖、海洋酸化和极地冰川融化等诸多环境问题<sup>[1-4]</sup>。基于此, 我国提出明确的碳达峰碳中和 (简称“双碳”) 战略目标。但如何有效地降低大气中CO<sub>2</sub>浓度, 并将其转化为高附加值产品, 已经成为当前重要的研究课题<sup>[5]</sup>。电催化CO<sub>2</sub>还原 (ECR) 技术是一种利用电催化方式将CO<sub>2</sub>转化为具有经济价值的含碳化合物的技术, 可有效助力低碳社会的发展<sup>[6-8]</sup>。ECR 技术具有下列主要优势: (1) 能量利用率高<sup>[9]</sup>。相比传统化学合成方法, ECR 过程需要的能量更少, 反应时间更短, 可有效降低生产成本。(2) 产物种类多样<sup>[10]</sup>。通过调节催化剂、反应条件等因素, 可以选择性地合成多种产物。

(3) 可控性强<sup>[11]</sup>。可以通过调节电位、电流密度等参数精确控制反应过程, 提高反应速率。在众多 ECR 产物中, CO 因具备以下优势而备受关注: 一方面 CO 作为合成气的重要组成, 可与氢气反应生成甲醇、甲醛、丙酮等化学品; 另一方面 CO 具有还原性, 在冶金工业中得到广泛应用。

离子交换膜作为 ECR 装置的重要组件, 功能主要包括以下 2 方面: (1) 将阴阳极隔开, 防止 ECR 产物的交叉和二次氧化; (2) 对特定载荷离子进行选择传递, 同时阻挡其他离子的渗透, 构建完整回路<sup>[12]</sup>。目前, 用于 ECR 装置的膜材料既有阳离子交换膜, 又有阴离子交换膜。阳离子交换膜通过传导质子实现电荷平衡, 阴离子交换膜则通过传导 OH<sup>-</sup>。目前报道的阳离子交换膜主要为具有优异质子传导能力和稳定性的 Nafion 系列膜, 但在其使用过程中, 质子

\* 收稿日期: 2023-09-26

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 U20A20125)。

作者简介: 张博 (1996—), 硕士研究生。

\*\*通信作者: 李劲超, E-mail: lijinchao@swust.edu.cn; 张亚萍, E-mail: zhangyaping@swust.edu.cn。

引用本文: 张博, 张心爱, 刘雪铃, 陈良, 李劲超, 张亚萍. 面向电催化CO<sub>2</sub>还原应用的季铵化聚酰亚胺膜的制备及性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 312-321.

**Citation:** ZHANG Bo, ZHANG Xin-ai, LIU Xue-ling, CHEN Liang, LI Jin-chao, ZHANG Ya-ping. Preparation and Properties of Quaternized Polyimide Membranes for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Application [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 312-321.

会从阳极流向阴极, 致使阴极pH值发生变化, 并加剧析氢反应<sup>[13]</sup>。透过阴离子交换膜的是OH<sup>-</sup>, 因此相比于阳离子交换膜, 前者引起析氢反应的可能性更小, 更有利于ECR<sup>[14]</sup>。理想的阴离子交换膜应满足OH<sup>-</sup>传导率高、机械性能强和碱稳定性优异等多方面要求<sup>[15-16]</sup>。目前报道的阴离子交换膜主要包括Sustainion和Fumasep膜, 它们具备有效抑制析氢反应和钾离子渗透的优点, 但是存在OH<sup>-</sup>传导率低和稳定性弱等问题, 限制了其大规模商业化应用于ECR。因此, 仍需设计并开发面向ECR应用的新型阴离子交换膜, 以提高其综合性价比。

为此, 本文采用分子结构设计和修饰策略, 利用聚酰亚胺作为阴离子交换膜的疏水性骨架, 将含有季铵基团的亲水性侧链接枝于主链, 构建具有新型分子结构的季铵化聚酰亚胺离子交换膜; 将其应用于ECR, 获得CO主产物, 可以有效地促进ECR性能的提升, 为ECR隔膜提供新的选择。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

十氟联苯 (99%, AR)、对硝基苯酚 (98%,

AR)、4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐 (6FDA, 99%, AR)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑 (APABI, 98%, AR) 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵 (EPTMA-Cl, ≥95.0%, AR) 购于上海麦克林生化科技有限公司; 无水碳酸钾 (95%, AR)、碳酸氢钾 (95%, AR)、氢氧化钾 (85%, AR)、三乙胺 (AR)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc, 99.5%, AR)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.5%, AR)、无水乙醇 (AR) 购于成都金山化学试剂有限公司; 乙酸酐 (98%, AR) 购于成都市科隆化学有限公司; 二氧化铈 (IrO<sub>2</sub>, 99.9%, AR, 苏州晟尔诺科技有限公司); 银纳米粉 (Ag, 99.5%, <100 nm, Sigma-Aldrich, 德国); FAA溶液 (质量分数5%, Fumasep, 德国)。

### 2.2 季铵化聚酰亚胺膜的制备

根据本课题组前期工作<sup>[17]</sup>, 以十氟联苯和对硝基苯酚为原料, 采用亲核取代和硝基还原合成二胺单体4,4'-双(4-氨基苯氧基)八氟联苯 (OFBAPB)。随后, 利用OFBAPB、APABI和6FDA单体, 并调控OFBAPB和APABI的物质的量之比, 制备不同咪唑基团含量的季铵化聚酰亚胺 (QAPI) 膜, 制备路线如图1所示。以QAPI-70膜为例, 合成步骤如下。

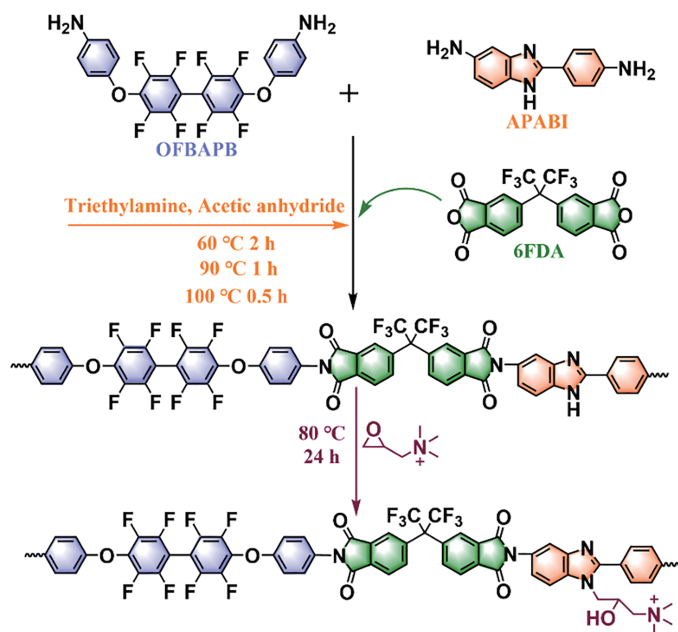


图1 QAPI膜的合成路线.

Figure 1 The synthesis route of QAPI membranes.

(1) 首先, 在含 20.0 mL DMAc 的 250 mL 三颈烧瓶中加入 0.61 g (1.2 mmol) OFBAPB 和 0.63 g (2.8 mmol) APABI, 室温下搅拌 1 h 至固体溶解。然后加入 1.78 g (4.0 mmol) 6FDA, 在室温继续反应 24 h 后, 加入 5.0 mL 三乙胺和 10.0 mL 乙酸酐, 在 60 °C 下反应 2 h、90 °C 下反应 1 h、100 °C 下反应 0.5 h。最后, 将反应液冷却至室温, 缓慢倒入乙醇中, 过滤, 将得到的纤维状产物在 80 °C 下干燥 24 h, 即得聚酰亚胺 PI-70。

(2) 将 1.00 g PI-70 溶于 20.0 mL DMF 中, 得棕色黏稠溶液, 然后加入 0.18 g EPTMA-Cl, 于 80 °C 持续搅拌反应 24 h 倾倒在干燥且洁净的玻璃板上流延成膜, 随后在 80 °C 干燥 24 h, 得到氯化季铵化聚酰亚胺膜。将所得膜在乙醇中浸泡 24 h 去除残留溶剂, 再置于 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 KOH 溶液中浸泡 24 h, 实现氯离子和氢氧根的交流。最后, 用去离子水对膜进行反复洗涤、干燥, 即得到 QAPI-70 膜。经过实验室初步估算, QAPI-70 膜的制备成本约为 169 美元·m<sup>-2</sup>, 远低于 ECR 常用的商用阴离子交换膜 Fumasep 膜(1400~1600 美元·m<sup>-2</sup>) 和阳离子交换膜 Nafion 膜(500~700 美元·m<sup>-2</sup>) 的售价。

### 2.3 膜的结构和形貌表征

利用 Nicolet-6700 型全反射傅里叶变换红外光谱仪 (ATR-FTIR, 美国尼高力仪器公司) 和 Bruker Acance 600 型超导核磁共振波谱仪 (NMR, 瑞士布鲁克公司) 确定膜的化学结构。其中, ATR-FTIR 的扫描范围和分辨率分别为 400~4000 cm<sup>-1</sup> 和 4 cm<sup>-1</sup>, NMR 测试所用溶剂和内标物分别为氘代二甲亚砷和四甲基硅烷。采用 Regulus 8220 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司) 和 SPA-300HV 型原子力显微镜 (AFM, 日本精工株式会社) 对膜的表/断面微观形貌进行表征。在进行膜断面表征前, 需利用液氮对其进行脆断处理。

### 2.4 膜的理化性能表征

膜的吸水率 ( $U_w$ ) 和溶胀率 ( $R_s$ ) 测试方法如下: 将一定大小的膜样品在 50 °C 下干燥 6 h 取出, 测得干膜的质量与厚度; 然后将其浸泡在去离子水中 24 h, 取出膜后迅速用滤纸吸干膜表面的水分, 并测试湿膜的质量与厚度, 分别根据公式(1)和公式(2)计算膜的  $U_w$  和  $R_s$ :

$$U_w = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_s = \frac{d_{\text{wet}} - d_{\text{dry}}}{d_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $W_{\text{wet}}$  和  $W_{\text{dry}}$  分别为湿膜与干膜的质量, g;  $d_{\text{wet}}$  和  $d_{\text{dry}}$  分别是湿膜与干膜的厚度,  $\mu\text{m}$ 。

使用 CHI660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 测试膜的 OH<sup>-</sup> 传导率。将膜浸泡于 1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液中 24 h。然后, 用 1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液填充 H 型电解池, 分别测量有膜和无膜时 H 型电解池的电阻值  $R_1$  和  $R_0$  ( $\Omega$ )。根据公式(3) 计算隔膜的 OH<sup>-</sup> 传导率:

$$\sigma = \frac{d}{(R_1 - R_0) \times A} \quad (3)$$

其中,  $\sigma$  是膜的 OH<sup>-</sup> 传导率, mS·cm<sup>-1</sup>;  $A$  是隔膜的有效面积, cm<sup>2</sup>;  $d$  是隔膜的厚度, cm。

此外, 在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH、0.1 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中, 分别测得膜的 OH<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的传导率, 测试装置如图 2 所示。每张膜独立进行 OH<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 传导率测试, 3 种离子之间不存在竞争关系。类似的定义方法也可用于其他电化学器件膜材料, 例如质子和钒离子都可以透过的全钒液流电池隔膜材料。在全钒液流电池隔膜材料的研究中, 研究者广泛采纳以质子传导率除以钒离子渗透率的方式定义膜的质子选择性。受到这种方法的启发, 本文根据公式 (4) 计算隔膜的 OH<sup>-</sup> 选择性:

$$x_{\text{OH}^-} = \frac{\sigma_{\text{OH}^-}}{\sigma_{\text{OH}^-} + \sigma_{\text{HCO}_3^-} + \sigma_{\text{CO}_3^{2-}}} \times 100\% \quad (4)$$

其中,  $\sigma_{\text{OH}^-}$ 、 $\sigma_{\text{HCO}_3^-}$  和  $\sigma_{\text{CO}_3^{2-}}$  分别为膜的 OH<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的传导率, mS·cm<sup>-1</sup>。

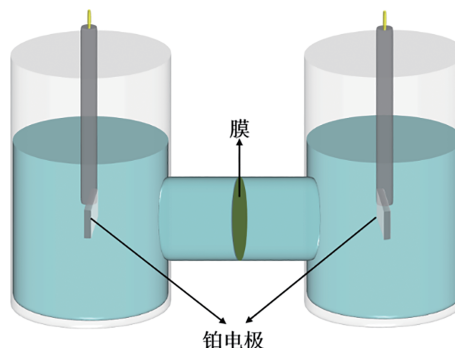


图 2 膜离子传导率测量装置示意。

Figure 2 Diagram of the measurement device of ion conductivity of membrane.

用于 ECR 的膜需要具有较好的机械性能, 其力学性能使用 QJ-210A 型电子万能试验机 (上海倾计仪器仪表科技有限公司) 测试, 测试过程的拉伸速度为  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。根据公式 (5) 和公式 (6) 分别计算膜的最大拉伸强度和断裂伸长率:

$$S = \frac{F}{d \times W} \quad (5)$$

$$E = \frac{L'}{L} \quad (6)$$

其中,  $S$  为膜的最大拉伸强度, MPa;  $d$  为膜厚度,  $\mu\text{m}$ ;  $W$  为膜宽度, mm;  $F$  为膜在断裂时的最大应力, N;  $E$  表示膜的断裂伸长率, %;  $L$  表示膜长度, mm;  $L'$  表示膜断裂时膜的绝对伸长量, mm。

## 2.5 ECR 性能测试

**H 型电解池:** 将膜 (有效面积为  $1.76 \text{ cm}^2$ ) 用去离子水浸泡, 安装于 H 型电解池中作为隔膜; 在该电解池两极室中加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$  溶液作为电解液, 并以  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速向阴极电解液中通入  $\text{CO}_2$ , 排出电解液中的空气, 使电解液达到  $\text{CO}_2$  饱和状态。将厚度为  $0.5 \text{ mm}$  的银箔作为阴极催化材料, 以  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极, 铂片为对电极。以  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率向阴极电解液中持续通入  $\text{CO}_2$ , 采用恒压计时电流法进行 ECR 性能测试。利用气相色谱 (GC 9790 Plus, 浙江福立分析仪器有限公司) 对  $\text{CO}_2$  还原产物的组成进行分析。此外, 在恒定电压下进行长时间电解, 探究膜在 H 型电解池中的 ECR 稳定性。

**膜电极 (MEA) 反应器:** 将  $5.0 \text{ mg Ag}$  粉分散在  $1.0 \text{ mL}$  乙醇与  $50 \mu\text{L}$  FAA 的混合溶剂中, 超声处理  $30 \text{ min}$ , 制备阴极催化剂油墨。将  $5.0 \text{ mg IrO}_2$  分散在  $1.0 \text{ mL}$  乙醇与  $50 \mu\text{L}$  FAA 的混合溶剂中, 超声处理  $30 \text{ min}$ , 制备阳极催化剂油墨。将阴、阳极催化剂油墨分别喷涂在碳纸上, 烘干备用。将负载阴、阳极催化剂的碳纸与膜结合, 制备膜电极。将膜电极与气体流场和集流板组装, 得到 MEA 反应器。阴极  $\text{CO}_2$  流速为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 通过蠕动泵使  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KHCO}_3$  溶液流过阳极。膜有效面积为  $1.0 \text{ cm}^2$ 。采用恒定电流法进行 ECR 性能测试。利用气相色谱对  $\text{CO}_2$  还原产物的组成进行分析。此外, 在恒定电流进行长时间电解, 探究膜在 MEA 反

应器中的 ECR 稳定性。

利用橡胶管将 H 型电解池、MEA 反应器的阴极出气口与气相色谱相连, 将每次产生的气态产物直接输入气相色谱中进行在线检测, 以此确定产物中  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的含量, 从而计算其法拉第效率。气相色谱检出限介于  $10 \sim 100000 \text{ ppm}$ ; 使用的色谱柱为 5A 分子筛、Propak N 和 Propark Q 柱。色谱柱为  $60 \sim 80 \text{ m}$  目色谱固定相填充的内径为  $3.0 \text{ mm}$  的不锈钢管。

分别根据公式 (7) 和公式 (8) 计算  $\text{CO}$  法拉第效率和  $\text{CO}$  分电流密度:

$$FE_{\text{CO}} = \frac{\alpha n F}{Q} \times 100\% \quad (7)$$

$$j_{\text{CO}} = FE_{\text{CO}} \times j_{\text{total}} \quad (8)$$

其中,  $\alpha$  为  $\text{CO}_2$  还原成  $\text{CO}$  转移电子数 2;  $n$  为  $\text{CO}$  的物质的量, mol;  $F$  为法拉第常数,  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $Q$  为阴极转移的总电荷, C;  $j_{\text{total}}$  为总电流密度,  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $FE_{\text{CO}}$  为  $\text{CO}$  的法拉第效率, %;  $j_{\text{CO}}$  为  $\text{CO}$  分电流密度,  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 ATR-FTIR 分析

PI 和 QAPI 膜的 ATR-FTIR 光谱如图 3 所示。 $1367 \text{ cm}^{-1}$  和  $1602 \text{ cm}^{-1}$  处的峰可分别归属于酰亚胺环上 C—N 伸缩振动和咪唑环的振动<sup>[18]</sup>;  $1720 \text{ cm}^{-1}$  和  $1780 \text{ cm}^{-1}$  处的峰来源于酰亚胺环 C=O 的对称与不对称伸缩振动; —O—的伸缩振动峰位于  $1249 \text{ cm}^{-1}$  处;  $1143 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属于— $\text{CF}_3$ 。相比于 PI 膜的 ATR-FTIR 光谱, QAPI 膜在  $1621 \text{ cm}^{-1}$  处出现了新峰, 可归属于开环接枝反应后羟基的 O—H 面内弯曲振动;  $950 \text{ cm}^{-1}$  处的峰可归属于季铵基团。以上结果说明, PI 膜已通过缩聚反应成功合成, 且含季铵基团的侧链已接枝于 PI 主链, QAPI 膜亦成功制备。

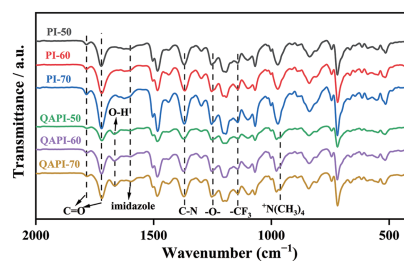


图 3 PI 和 QAPI 膜的 ATR-FTIR 光谱。

Figure 3 ATR-FTIR spectra of PI and QAPI membranes.

### 3.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

PI-70 和 QAPI-70 膜的  $^1\text{H-NMR}$  光谱如图 4 所示。7.20~8.40 ppm 的峰来自 PI 主链芳香环的质子。此外，13.26 ppm 处的峰可归属于咪唑环的氢。随着接枝反应的完成，13.26 ppm 处的峰

完全消失，且羟基的氢峰出现在 4.35 ppm 处 (图 4(b))。3.12 ppm 和 3.28 ppm 的峰则对应于柔性烷基侧链亚甲基和甲基的氢。根据  $^1\text{H-NMR}$  结果可以进一步确定含季铵基团的侧链已接枝到 PI 主链，成功获得 QAPI-70 膜。

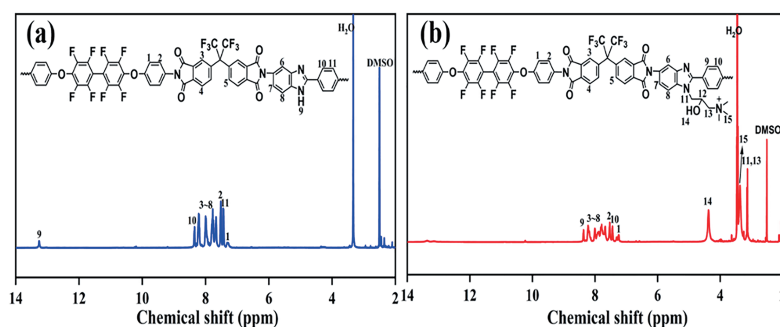


图 4 (a) PI-70 和 (b) QAPI-70 膜的  $^1\text{H-NMR}$  光谱。

Figure 4  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (a) PI-70 and (b) QAPI-70 membranes.

### 3.3 微观形貌分析

QAPI-70 膜的表/断面微观形貌如图 5(a)~(d) 所示。QAPI-70 膜的表面光滑平整，且具有较好的均一性。此外，经过脆断的截面也是致密的，且无微观裂纹出现。基于此，在 ECR 应用过程中，QAPI-70 膜的致密结构能有效阻止  $\text{CO}_3^{2-}$  和

$\text{HCO}_3^-$  的渗透，以及正负极两侧产物的交叉污染，有利于该膜获得优异的性能。PI-70 和 QAPI-70 膜的 AFM 效果如图 5(e) 和图 5(f) 所示。PI-70 和 QAPI-70 膜的表面粗糙度分别为 1.541 nm 和 2.527 nm，说明接枝反应的发生可略微增大膜表面的粗糙度，相似的结果也有其他文献报道过<sup>[19]</sup>。

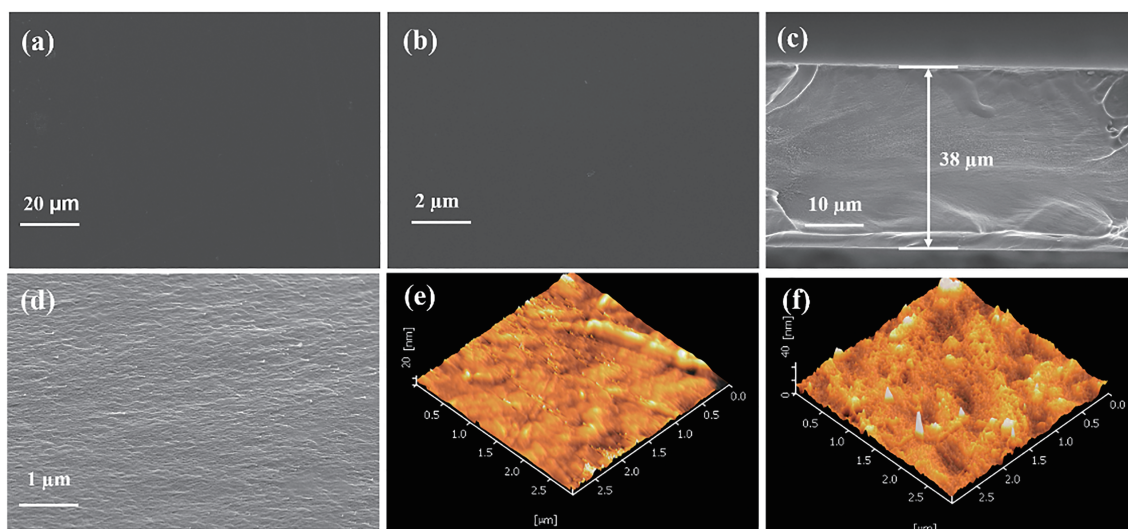


图 5 (a-b) QAPI-70 膜的表面形貌; (c-d) QAPI-70 膜的断面形貌; (e) PI-70 膜的 AFM 形貌; (f) QAPI-70 膜的 AFM 形貌。

Figure 5 (a-b) Surface morphology of QAPI-70 membrane; (c-d) cross-sectional morphology of QAPI-70 membrane; (e) AFM image of PI-70 membrane; (f) AFM image of QAPI-70 membrane.

### 3.4 理化性能分析

PI 和 QAPI 膜的理化性能见表 1。在所有 PI 和 QAPI 膜中，QAPI-70 膜具有最大的  $U_w$  (13.8%)。随着咪唑单体含量的增加，PI 膜的  $U_w$  逐渐增加，这是由于咪唑基团具有较强的亲水性。同时，具

有相同 OFBAPB 和 APABI 比例的 QAPI 膜的  $U_w$  均高于 PI 膜的，这归因于 QAPI 上的季铵基团可有效增强膜的亲水性<sup>[20]</sup>。此外，PI 和 QAPI 膜的  $R_s$  与其  $U_w$  具有相似的趋势。由于 PI 膜不含季铵基团，其离子交换容量 (Ion Exchange Capacity,

表1 PI和QAPI膜的理化性能.

Table 1 Physico-chemical properties of PI and QAPI membranes.

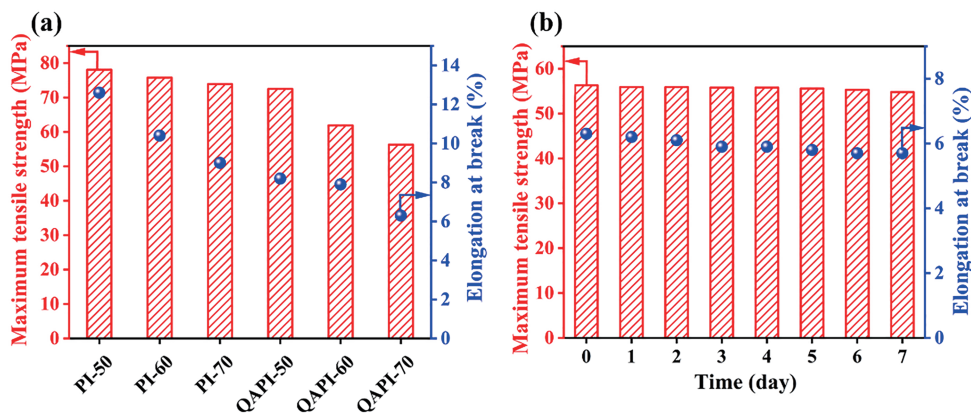
Membrane	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	$R_s$ (%)	$U_w$ (%)	$C_i$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$\text{OH}^-$ conductivity (25 °C, $\text{mS cm}^{-1}$ )
PI-50	38±2	4.3±0.2	7.4±0.2	—	—
PI-60	37±2	5.8±0.2	9.6±0.2	—	—
PI-70	38±2	7.8±0.2	11.1±0.2	—	—
QAPI-50	39±2	4.9±0.2	9.1±0.2	0.63±0.03	9.85±0.1
QAPI-60	39±2	6.3±0.2	10.3±0.2	0.78±0.03	10.74±0.1
QAPI-70	39±2	9.6±0.2	13.8±0.2	0.96±0.04	14.77±0.2

IEC) 值  $C_i$  无法检出。此外, 随着 APABI 含量增加, 接入的季铵基团含量也进一步增加, 导致 QAPI 膜的  $C_i$  水平逐渐提高。因此, QAPI-70 膜具有最大的  $C_i$  值, 为  $0.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 说明其具有较强的  $\text{OH}^-$  传导能力。

### 3.5 机械性能分析

PI 和 QAPI 膜的机械性能分析结果如图 6(a) 所示。随着刚性咪唑单体 APABI 含量增加, PI 和 QAPI 膜的机械性能展现出逐渐降低的趋势。此外, 随着 EPTMA-Cl 使用量的增加, QAPI 膜的机械强度逐渐降低, 可能因为侧链接枝程度

的增加会使分子链段之间距离增大, 作用力减小<sup>[21]</sup>。同时, 与具有相同 OFBAPB 和 APABI 比例的 PI 膜相比, QAPI 膜的机械性能较弱。此外, 为了探究 QAPI-70 膜在 ECR 使用环境中的稳定性, 将其在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$  溶液中浸泡后测试机械性能, 结果如图 6(b) 所示。在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$  溶液中浸泡 7 d, QAPI-70 膜的最大拉伸强度和断裂伸长率与原膜相比基本无变化, 说明其在 ECR 环境中具有良好的机械稳定性。综上所述, QAPI 的机械性能可以满足 ECR 膜的应用要求。

图6 (a) PI和QAPI膜的机械性能; (b) QAPI-70膜在浸泡于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ 溶液中1~3 d的机械性能.Figure 6 (a) Mechanical properties of PI and QAPI membranes. (b) Mechanical properties of QAPI-70 membrane after immersion in a  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$  solution for 1~3 days.

### 3.6 OH<sup>-</sup>传导率分析

ECR用阴离子交换膜不仅需具有良好的机械性能, 而且应具有较高的 $\text{OH}^-$ 传导率。QAPI膜的 $\text{OH}^-$ 传导率随着EPTMA-Cl用量的增加而逐渐增大, 其中QAPI-70膜的 $\text{OH}^-$ 传导率最大, 为  $14.77 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  (表1)。这是由于季铵基团本身能够有效地传递 $\text{OH}^-$ , 且季铵基团和羟基的亲水性也能够提高膜的水合程度, 构建更多的水通道,

从而促进 $\text{OH}^-$ 的传导<sup>[22]</sup>。所有膜的 $\text{OH}^-$ 传导率均随着温度的升高而逐渐增大(图7(a)), 这是因为温度越高, 离子迁移速率越大, 同时膜的骨架振动频率和溶液中水分子的运动也会随着温度的升高而加剧, 从而有效提高 $\text{OH}^-$ 的传导率。

此外, 对QAPI膜分别在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CO}_3$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$  溶液中的传导率进行测定, 结果如图 7(b) 所示。

QAPI-70膜的OH<sup>-</sup>传导率明显高于QAPI-50膜的和QAPI-60膜的,而QAPI-70膜的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>传导率仅略高于QAPI-50膜的和QAPI-60膜的。因此,计算得出的QAPI-70膜的OH<sup>-</sup>选择性(58.2%)高于QAPI-50膜的(51.3%)和QAPI-60膜的(53.3%)。在含有CO<sub>2</sub>水溶液的阴极中,CO<sub>2</sub>不可避免地会与OH<sup>-</sup>发生中和反应,生成HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>[23]。该中

和反应速率非常大,在30 min内几乎所有的OH<sup>-</sup>都将转化为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>[24]。然而,QAPI-70膜可以高选择性地传导OH<sup>-</sup>,有效地抑制副反应(CO<sub>2</sub>+OH<sup>-</sup>→HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>+2OH<sup>-</sup>→CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>O)的发生,从而使CO<sub>2</sub>还原成CO,而不是形成HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。因此,QAPI-70膜可以有效防止HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的形成,从而提高ECR性能。

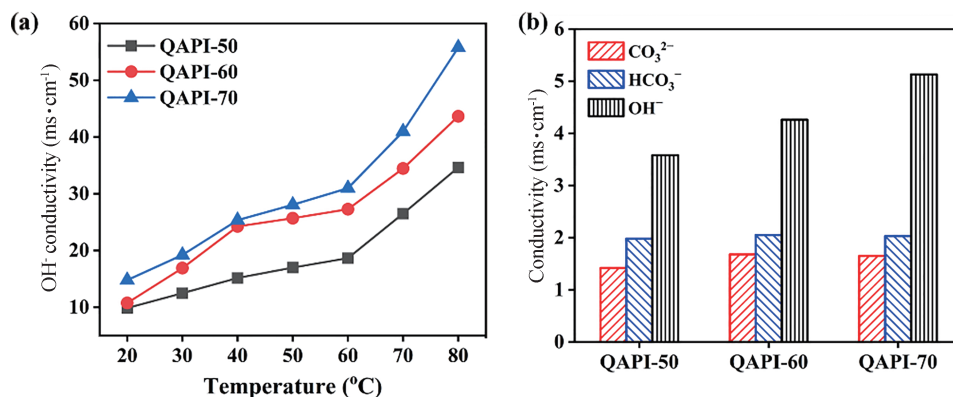


图7 (a) QAPI膜在不同温度下的OH<sup>-</sup>传导率; (b) QAPI膜的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>传导率。

Figure 7 (a) OH<sup>-</sup> conductivities of QAPI membranes at different temperatures; (b) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> conductivities of QAPI membranes.

### 3.7 ECR性能分析

QAPI膜在H型电解池中的ECR性能如图8(a)和图8(b)所示。在电压-1.4 V下, QAPI-70膜的CO法拉第效率和CO分电流密度分别为95.7%和-20.6 mA·cm<sup>-2</sup>,均高于QAPI-50膜的(92.4%, -16.5 mA·cm<sup>-2</sup>)和QAPI-60膜的(93.4%, -18.4 mA·cm<sup>-2</sup>)。此外,在相同电位,随着接枝

量的增大, QAPI膜的CO分电流密度逐渐增大,这是因为OH<sup>-</sup>传导率逐渐提升,能够更好地将OH<sup>-</sup>传递到阳极。随着电位的增加, QAPI膜的CO法拉第效率呈现先增加后减小的趋势,这归因于随电位的增大ECR反应得到加速,导致其性能得到提升,但是在过高的电位,析氢反应也更加剧烈,导致CO法拉第效率反而有所降低。

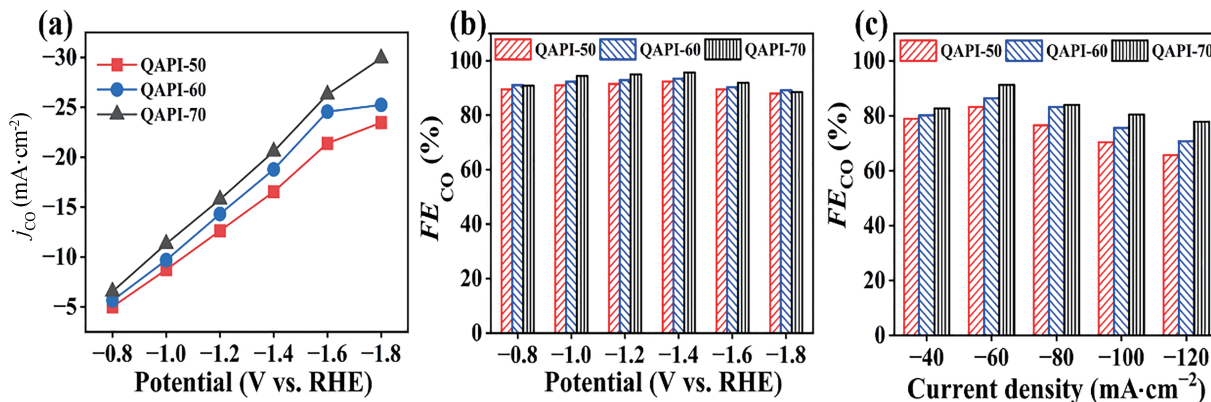


图8 (a-b) 使用QAPI膜的H型电解池的ECR性能; (c) 使用QAPI膜的MEA反应器的ECR性能。

Figure 8 (a-b) ECR performance of H-type cell with QAPI membrane; (c) ECR performance of MEA reactor with QAPI membrane.

目前, MEA反应器被认为是最有前途的ECR大规模应用装置,也更适合评价膜对ECR性能的影响[25]。在MEA反应器中, QAPI膜的

ECR性能如图8(c)所示。在相同的电流密度下, QAPI-70膜的CO法拉第效率均高于QAPI-50膜的和QAPI-60膜的。此外,在分电流密度

-60 mA·cm<sup>-2</sup>, QAPI-70膜的CO法拉第效率达到最大, 为91.3%, 亦明显高于QAPI-50膜的(83.2%)和QAPI-60膜的(86.4%), 这主要归因于QAPI-70膜具有最高的OH<sup>-</sup>传导率和选择性。

### 3.8 ECR稳定性分析

膜稳定性是ECR实际应用中一个非常重要的指标。在电压-1.4 V, QAPI-70膜在H型电解池中可稳定电解48 h(图9(a)), 且CO法拉第效

率基本维持在95%附近。在MEA反应器中, QAPI-70膜能在-60 mA·cm<sup>-2</sup>稳定运行12 h, 其CO法拉第效率未发生衰减(图9(b))。同时, 对稳定性测试后的QAPI-70膜进行ATR-FTIR光谱测试, 结果如图9(c)所示。QAPI-70膜在长时间连续电解后, 其ATR-FTIR光谱无吸收峰的改变与移动, 说明其化学结构未发生变化。这些结果说明QAPI-70膜能够满足ECR的长期应用需求。

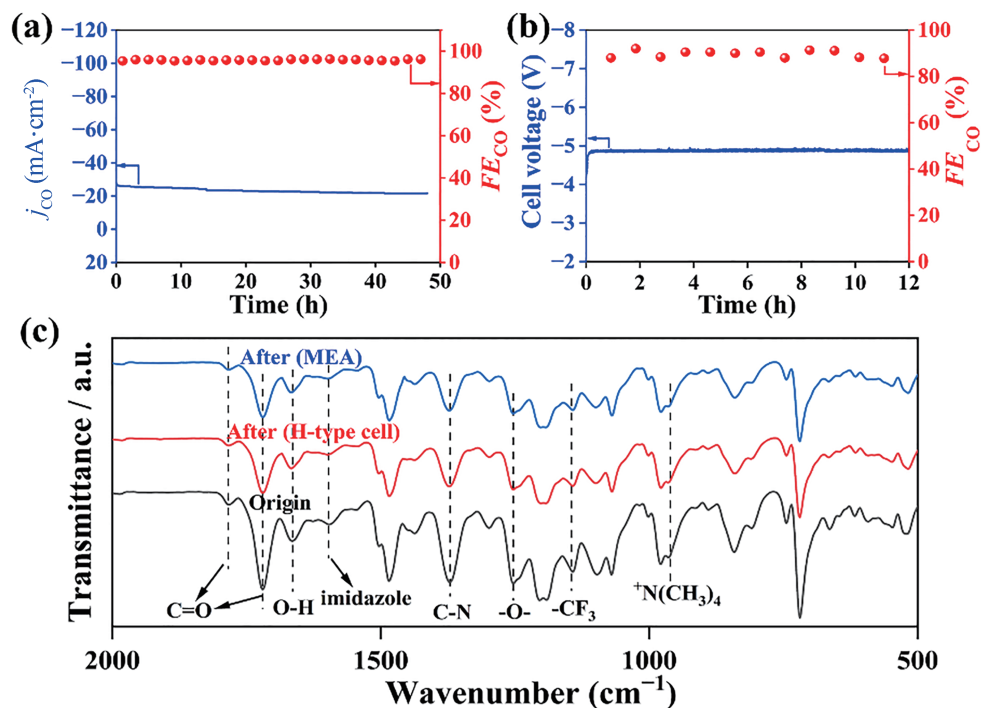


图9 (a)在电压-1.4 V下,使用QAPI-70膜的H型电解池的ECR稳定性;(b)在分电流密度-60 mA·cm<sup>-2</sup>下,使用QAPI-70膜的MEA反应器的ECR稳定性;(c)QAPI-70膜在H型电解池和MEA反应器中稳定性测试前后的ATR-FTIR光谱。

Figure 9 (a) ECR stability of H-type cell with QAPI-70 membrane at potential -1.4 V; (b) ECR stability of MEA reactor with QAPI-70 membrane at partial current density -60 mA·cm<sup>-2</sup>; (c) ATR-FTIR spectra of QAPI-70 membrane before and after stability test in H-type cell and MEA reactor.

## 4 结论

本文利用自主合成的含氟二胺单体OFBAPB、含咪唑基团二胺单体APABI和含三氟甲基的二酐单体6FDA, 成功合成了PI高分子。此外, 通过开环接枝反应, 利用含有季铵基团的侧链对PI主链进行修饰, 以构建出具有新型分子结构的QAPI膜。季铵基团的引入可以显著地提高QAPI膜的离子交换容量和OH<sup>-</sup>传导率, 并可使其高效应用于ECR。在电压-1.4 V, 使用QAPI-70膜的H型电解池的CO法拉第效率和CO分电

流密度分别可达95.7%和-20.6 mA·cm<sup>-2</sup>; 在分电流密度-60 mA·cm<sup>-2</sup>, 使用QAPI-70膜的MEA反应器的CO法拉第效率为91.3%。QAPI-70膜在H型电解池和MEA反应器中均能保持良好的稳定性。综上, QAPI-70膜在电催化CO<sub>2</sub>还原应用方面具有良好的前景, 并为阴离子膜材料提供了新的选择。然而, QAPI-70膜的OH<sup>-</sup>传导率需进一步提升, 以更有效地提升ECR性能。因此, 拟采取分子结构调控(例如: 支化、交联等)和/或与功能填料复合等策略解决上述问题。

## 参考文献

- 1 TUFA R A, CHANDA D, MA M, AILI D, DEMISSIE T B, VAES J, LI Q F, LIU S H, PAN D. Towards highly efficient electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: cell designs, membranes and electrocatalysts [J]. *Applied Energy*, **2020**, 277: 115557.
- 2 ZHANG X Y, ZHANG Z, LI H B, GAO R, XIAO M L, ZHU J B, FENE M, CHEN Z W. Insight into heterogeneous electrocatalyst design understanding for the reduction of carbon dioxide [J]. *Advanced Energy Materials*, **2022**, 12: 2201461.
- 3 WU Z Z, GAO F Y, GAO M R. Regulating the oxidation state of nanomaterials for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Energy Environmental Science*, **2021**, 14:1121-1139.
- 4 胡胜哲, 张华丽. 离子液体改性埃洛石吸附CO<sub>2</sub>性能分析 [J]. *离子交换与吸附*, **2021**, 37(6): 543-553.
- 5 RONG W F, ZOU H Y, ZANG W J, XI S B, WEI S T, LONG B H, HU J H, LI Y F, DUAN L. Size-dependent activity and selectivity of atomic-level copper nanoclusters during CO/CO<sub>2</sub> electroreduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60: 466-472.
- 6 华亚妮, 冯少广, 党欣悦, 郝文斌, 张保文, 高展. CO<sub>2</sub>电催化还原产合成气研究进展 [J]. *化工进展*, **2022**, 41: 1224-1240.
- 7 KUHL K P, HATSUKADE T, CAVE E R, ABRAM D N, KIBSGAARD J, JARAMILLO T F. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136: 14107-14113.
- 8 XU D Z, LI K K, JIA B H, SUN W P, ZHANG W, LIU X, MA T Y. Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction towards industrial applications [J]. *Carbon Energy*, **2023**, 5: e230.
- 9 VARELA A S, JU W, STRASSER P. Molecular nitrogen-carbon catalysts, solid metal organic framework catalysts, and solid metal/nitrogen-doped carbon (MNC) catalysts for the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Advanced Energy Materials*, **2018**, 8: 1703614.
- 10 JOHNSON D, QIAO Z, DJIRE A. Progress and challenges of carbon dioxide reduction reaction on transition metal based electrocatalysts [J]. *ACS Applied Energy Materials*, **2021**, 4: 8661-8684.
- 11 赖洁, 杨楠, 袁健发, 曾嘉瑛, 马丽. 电化学催化还原二氧化碳研究进展 [J]. *新能源进展*, **2019**, 7: 429-435.
- 12 孙璇, 王曙光, 张蓉, 江小松, 胡磊, 焉晓明, 贺高红. 两性聚醚醚酮离子交换膜制备及应用 [J]. *膜科学与技术*, **2023**, 43:17-23.
- 13 LEE W H, KIM K, LIM C, Y-JKO, HWANG Y J, MIN B K, LEE U, H-SOH. New strategies for economically feasible CO<sub>2</sub> electroreduction using a porous membrane in zero-gap configuration [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, **2021**, 9: 16169-16177.
- 14 GUO D, LIN C X, HU E N, SHI L, SOYEKWO F, ZHANG Q G, ZHU A M, LIU Q L. Clustered multi-imidazolium side chains functionalized alkaline anion exchange membranes for fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, **2017**, 541: 214-223.
- 15 SALVATORE D A, GABARDO C M, REYES A, O'BRIEN C P, HOLDCROFT S, PINTAURO P, BAHAR B, HICKNER M, BAE C, SINTON D, SARGENT E H, BERLINGUETTE C P. Designing anion exchange membranes for CO<sub>2</sub> electrolyzers [J]. *Nature Energy*, **2021**, 6: 339-348.
- 16 LEI T, ZHANG X, JUNG J, CAI Y X, HOU X F, ZHANG Q, QIAO J L. Continuous electroreduction of carbon dioxide to formate on Tin nanoelectrode using alkaline membrane cell configuration in aqueous medium [J]. *Catalysis Today*, **2018**, 318: 32-38.
- 17 XU W J, LONG J, LIU J, WANG Y L, LUO H, ZHANG Y P, LI J C, CHU L Y, DUAN H. Novel highly efficient branched polyfluoro sulfonated polyimide membranes for application in vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, **2021**, 485: 229354.
- 18 XIA Z J, YING L B, FANG J H, DU Y Y, ZHANG W M, GUO X X, YIN J. Preparation of covalently cross-linked sulfonated polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of membrane science*, **2017**, 525: 229-239.
- 19 LEJARAZU-LARRAÑAGA A, ZHAO Y, MOLINA S, GARCÍA-CALVO E, VAN DER BRUGGEN B. Alternating current enhanced deposition of a monovalent selective coating for anion exchange membranes with antifouling properties [J]. *Separation and Purification Technology*, **2019**, 229: 115807.

- 20 杨宏欣, 葛亮, 徐铜文. 含双阳离子侧链结构阴离子交换膜的制备及酸回收性能研究 [J]. *离子交换与吸附*, **2022**, 38(3): 193-204.
- 21 XIAO Y M, WANG S H, TIAN G Y, XIANG J, ZHANG L, CHENG P G, ZHANG J P, TANG N. Preparation and molecular simulation of grafted polybenzimidazoles containing benzimidazole type side pendant as high-temperature proton exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 620: 118858.
- 22 XIE Y J, LI S, PANG J H, JIANG Z H. Micro-block poly(arylene ether sulfone)s with densely quaternized units for anion exchange membranes: effects of benzyl N-methylpiperidinium and benzyl trimethyl ammonium cations [J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 669: 121333.
- 23 LIU Z C, YANG H Z, KUTZ R, MASEL R I. CO<sub>2</sub> electrolysis to CO and O<sub>2</sub> at high selectivity, stability and efficiency using sustainion membranes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, **2018**, 165: J3371.
- 24 DEAVIN O I, MURPHY S, ONG A L, POYNTON S D, ZENG R, HERMAN H, VARCOE J R. Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium and benzylmethylimidazolium head groups [J]. *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5: 8584.
- 25 GE L, RABIEE H, LI M R, SUBRAMANIAN S, ZHENG Y, LEE J H, BRUDYNY T, WANG H. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction in membrane-electrode assemblies [J]. *Chemistry*, **2022**, 8: 663-692.

## Research paper

## Preparation and Properties of Quaternized Polyimide Membranes for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Application

ZHANG Bo, ZHANG Xin-ai, LIU Xue-ling, CHEN Liang, LI Jin-chao\*, ZHANG Ya-ping\*  
(State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Engineering Research Center of Biomass Materials (Ministry of Education), School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract** The development of high cost-effective ion exchange membrane that can be applied in electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction (ECR) is very crucial for efficient carbon resource utilization. Herein, a series of quaternized polyimide (QAPI) membranes were successfully prepared by introducing flexible alkyl side chain containing quaternary ammonium groups into synthesized polyimide backbone through ring-opening reaction. The chemical structure, morphology, physico-chemical properties and ECR performance of QAPI membranes were investigated in detail. Among all QAPI membranes, the QAPI-70 membrane exhibits the highest OH<sup>-</sup> conductivity and ECR performance. Besides, the QAPI-70 membrane has excellent stability in the ECR environment. These results demonstrate the QAPI-70 membrane has a promising application in electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO.

**Keywords** Membrane, Polyimide, Quaternization, Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction

\* Corresponding author: LI Jin-chao, E-mail: lijinchao@swust.edu.cn; ZHANG Ya-ping, E-mail: zhangyaping@swust.edu.cn.