

磺化聚芳醚酮砜/聚吡咯复合型直接甲醇燃料电池 用质子交换膜的制备与性能研究*

王 哲 吴清海 倪宏哲 杨 鑫 张会轩**

(长春工业大学化学工程学院 合成树脂与特种纤维工程研究中心 长春 130012)

摘 要 以高磺化度的磺化聚芳醚酮砜(SPAEKS)和吡咯(Py)为原料,通过原位聚合的方法制备了含有不同吡咯含量的 SPAEKS/PPy 复合膜.红外谱图表明 SPAEKS 聚合物中的磺酸基团与聚吡咯(PPy)中的亚氨基基团之间形成了强烈的相互作用.扫描电镜照片显示 PPy 能够均匀地分散在 SPAEKS 聚合物基体中,没有发生团聚现象.通过对复合膜的性能测试发现 PPy 的引入提高了复合膜的热稳定性,降低了复合膜的吸水率,改善了其水溶胀性.同时膜中水的脱附系数下降,提高了膜的保水能力. SPAEKS/PPy-3 复合膜的甲醇渗透系数达到了 $1.18 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,明显低于纯 SPAEKS 膜的 $8.52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,而其质子传导率虽有所降低,但在 25℃ 和 80℃ 仍然分别达到了 0.039 S/cm 和 0.061 S/cm,能够满足质子交换膜对质子传导率的要求.研究结果表明,聚吡咯与 SPAEKS 中磺酸基的摩尔比为 0.99 的复合膜有望在直接甲醇燃料电池中得到应用.

关键词 磺化聚芳醚酮砜,直接甲醇燃料电池,复合质子交换膜

质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有无污染、噪音低、效率高等许多优点^[1,2].因此,广泛应用在交通、移动电站、航天等领域.由于液态甲醇相对于别的燃料(如氢气)制造成本低、化学稳定性好,可以更安全地储存、处理、运输,目前使用甲醇作为燃料产生电能的直接甲醇燃料电池(DMFC)应用最为广泛^[3,4].而质子交换膜(PEM)作为 DMFC 的核心部件起着隔绝燃料和氧化剂与传递质子的双重作用^[5].近几年发展起来的质子交换膜材料主要有磺化聚芳醚酮、酮类^[6~9];磺化聚酰亚胺系列^[10,11];磺化聚苯并咪唑及其复合型质子交换膜^[12~14].本课题组合成了系列磺化聚芳醚酮砜质子交换膜材料^[15~17],表现出了良好的机械性能、热化学稳定性和较高的质子传导率.但该质子交换膜仍存在甲醇渗透系数较高的问题.为了降低膜的甲醇渗透系数,以便更好地在直接甲醇燃料电池中应用,本文中对高磺化度的磺化聚芳醚酮砜通过原位聚合的方法将含亚氨基的 PPy 引入到了 SPAEKS 膜中.利用磺酸基和亚氨基之间的作用,提高高磺化度膜的致密性,同时降低甲醇的渗透系数.该方法不仅克服了传统的共混方法引起的团聚现象,也可以通过改变吡咯单体的含量来更加灵活的调整和提高 PPy 的含量,以期达

到最理想的效果.

1 实验部分

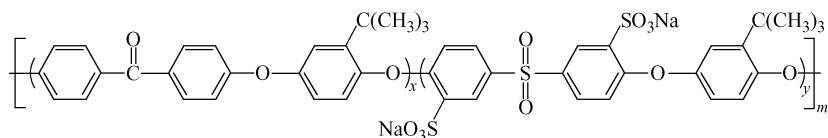
1.1 实验原料

吡咯单体购于国药集团化学试剂有限公司,磺化聚芳醚酮砜(SPAEKS,磺化度为 1.0)自制^[18].过氧化氢、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购于北京化学试剂厂.

1.2 复合膜的制备

将分子链中平均每个重复单元含有的磺酸基的个数(即磺化度)为 1.0 的磺酸钠型 SPAEKS 聚合物(结构式如示意图 1,其中 $x \approx y$) 在 2 mol/L 盐酸溶液中浸泡 24 h,使其转变成酸型,冲洗、烘干后使用.将聚合物溶解在 DMF 中,加入一定比例的吡咯单体,搅拌 1 h 后,加入与吡咯单体相同物质的量的 H_2O_2 (30 wt%) 溶液,搅拌 4 h 后,铺于玻璃板上,在 80℃ 真空烘箱中烘 48 h,然后在 100℃ 下烘 24 h,得到厚度为 80 ~ 90 μm ,聚吡咯与 SPAEKS 中磺酸基的摩尔比为 0.33 ~ 0.99 的 SPAEKS/PPy 复合膜.聚吡咯与 SPAEKS 中磺酸基的摩尔比分别为 0.33、0.66、0.99 的复合膜被依次记为 (SPAEKS/PPy-1)、(SPAEKS/PPy-2) 和 (SPAEKS/PPy-3).

* 2009-07-20 收稿,2009-10-15 修稿;吉林省教育厅重点项目(项目号 2008112)资助; ** 通讯联系人, E-mail: zhanghx@mail.ccut.edu.cn



Scheme 1 The structure of SPAEKS copolymers

1.3 实验仪器

红外测试使用德国 Bruker 公司生产的 Vector-22 型红外光谱仪,扫描范围 $4000 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数 128 次,分辨率 4 cm^{-1} ,样品溶液铺膜后测定;热性能测试使用 Pyris 1TGA (Perkin Elmer) 热分析仪,温度范围为 $50 \sim 700^\circ\text{C}$,升温速度 10 K/min ,空气气氛下测定;复合膜的形貌用扫描电子显微镜 (SHIMADZU SSX-550 SEM) 观测;电解槽中的甲醇含量使用气相色谱 (Shimadzu-8A) 测定;膜的电阻使用交流阻抗能谱 (AC impedance spectroscopy, Salton 1260, $1 \sim 10^7 \text{ Hz}$, $50 \sim 500 \text{ mV}$) 测试。

1.4 复合膜的性能测试

1.4.1 膜的吸水率和溶胀率 将完全烘干的酸型膜在蒸馏水中浸泡 48 h,使其达到平衡后,迅速用滤纸拭去膜表面的水分进行称量得到 W_{wet} ,测得膜的长度 L_{wet} ,厚度 D_{wet} 。然后将膜在 110°C 烘干 24 h 后称量得到 W_{dry} ,测得长度 L_{dry} ,厚度 D_{dry} 。重复实验 5 次,对其取平均值。吸水率 (water uptake) 通过以下公式计算得到:

$$\text{Water uptake} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\%$$

通过下式计算得到膜的溶胀率 (swelling ratio):

$$\text{Swelling ratio}(L) = \frac{L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \times 100\%$$

$$\text{Swelling ratio}(D) = \frac{D_{\text{wet}} - D_{\text{dry}}}{D_{\text{dry}}} \times 100\%$$

1.4.2 膜中水的脱附系数 在一定温度下,膜中水的含量随时间的变化曲线被称作膜中水的脱附曲线。膜中水的质量变化,使用 Pyris 1TGA (Perkin Elmer) 热分析仪,在 80°C 下恒温 1 h 测定。由文献 [8] 可知,该曲线的初始阶段符合 Ficker 扩散定律,通过下面公式得到膜中水的脱附系数:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi L^2} \right)^{1/2}$$

其中, D 为膜中水的脱附系数, M_t/M_∞ 为膜中水的含量随时间的重量变化, L 为膜厚。

1.4.3 甲醇渗透系数 采用隔膜池法对膜的

甲醇渗透系数进行测量^[19],甲醇含量由气相色谱 (Shimadzu-8A) 得到。其中甲醇的渗透系数根据下面公式计算得到:

$$c_{B(t)} = \frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} c_A (t - t_0)$$

其中, $c_{B(t)}$ 为 B 槽甲醇浓度 (mol/L); A 为膜的表面积 (cm^2); c_A 为 A 槽甲醇浓度 (mol/L); L 为膜的厚度 (cm)。

1.4.4 质子传导率 利用交流阻抗能谱 (AC impedance spectroscopy, Salton 1260, $1 \sim 10^7 \text{ Hz}$, $50 \sim 500 \text{ mV}$) 测试膜的电阻,所用电极是按照先前文献所报道^[20]的结构设计,在 100% 湿度水蒸汽下测得膜的横向电阻 R ,通过下式计算得到膜的质子传导率:

$$\sigma = \frac{L}{RS}$$

其中, L 为两电极之间的距离 (cm); S 为膜的表面积 (cm^2); R 为膜的电阻 (Ω)。

2 结果与讨论

2.1 复合膜的表征

利用吡咯和 SPAEKS 之间的相互作用,使吡咯单体均匀分散到 SPAEKS 的基体中,然后通过原位聚合的方法得到不同 PPy 含量的复合膜。利用红外光谱对复合膜的结构进行表征。

图 1 为 SPAEKS 膜和 SPAEKS/PPy 复合膜的

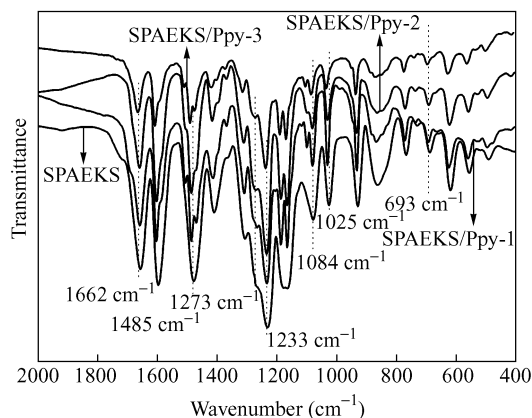


Fig. 1 The FTIR spectra of SPAEKS membrane and SPAEKS/PPy composite membranes

红外谱图,在 1400 cm^{-1} 到 1500 cm^{-1} 之间属于苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 键的特征峰. 其中 1273 cm^{-1} 和 1662 cm^{-1} 分别为吡咯环中 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 的特征吸收峰,而且 $\text{C}-\text{N}$ 的吸收强度随 PPy 含量的增加而有所增强. SPAEKS 聚合物的 $\text{C}=\text{O}$ 键在该区域的吸收峰是 1654 cm^{-1} , SPAEKS 聚合物的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰在 1485 cm^{-1} 和 1271 cm^{-1} . 同时发现所有复合膜磺酸基团中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 在 1084 cm^{-1} 和 1233 cm^{-1} 处的对称和非对称伸缩振动峰略有红移,而且随着 PPy 含量的增加红移幅度加大. 这是因为随着 PPy 含量的增加,PPy 与聚合物中的磺酸基团的作用点增多,相互作用力增强,导致磺酸基团的特征吸收峰明显红移. 说明磺酸基团与亚氨基之间产生了强烈的相互作用,证明 PPy 已被引入到 SPAEKS 聚合物体系中.

2.2 复合膜的形貌

聚吡咯粒子在 SPAEKS 膜中的分散情况对膜

的传导性能影响很大,因此通过扫描电子显微镜对复合膜的表面形态进行了观测,结果如图 2 所示. 可以发现,聚吡咯粒子均匀地分布在 SPAEKS 膜中,其中粒径大约在 150 nm 左右,随着聚吡咯含量的增加,粒子在膜中分布越来越密集,但没有发生团聚现象. 同时也能发现,很多聚吡咯的粒子镶嵌在膜中表现的比较模糊(图中圆圈标注),说明聚吡咯粒子不仅存在于膜表面,也存在于膜中间. 图(e)、(f)分别为对 SPAEKS/PPy-1 脆断面放大 5000 及 10000 倍的 SEM 照片,可以发现聚吡咯粒子复合膜中间分散也比较均匀. 这也充分证明了该方法的优点,利用磺酸基团和吡咯中亚氨基的相互作用,可以使吡咯单体均匀地分散到 SPAEKS 和 N,N -二甲基甲酰胺溶液中,进而通过原位聚合的方法得到聚吡咯分散均匀的 SPAEKS/PPy 复合膜.

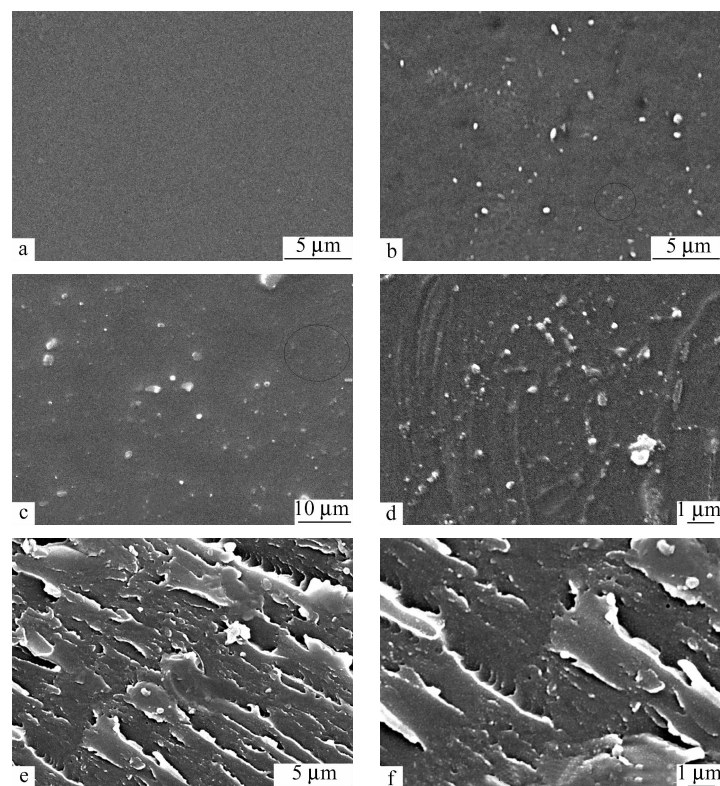


Fig. 2 The SEM surface morphologies of (a) SPAEKS, (b) SPAEKS/PPy-1, (c) SPAEKS/PPy-2, (d) SPAEKS/PPy-3 and cross-sectional morphology of (e) SPAEKS/PPy-1, (f) SPAEKS/PPy-1

2.3 复合膜的热性能

为了研究 PPy 的引入对复合膜热稳定性的影响,对其进行了热重分析. 图 3 为 SPAEKS 膜及其复合膜的 TGA 曲线.

从图 3 中可以看出,所有复合膜都含有两个

失重阶梯,这和纯的 SPAEKS 膜失重曲线类似,第一个失重阶梯对应于 SPAEKS 聚合物中磺酸基团的降解,开始降解的温度在 $270\sim 320^{\circ}\text{C}$ 左右. 同时能够发现在磺酸基团降解之前 SPAEKS 膜及其复合膜有少量的失重,这可能是由于聚合物膜在

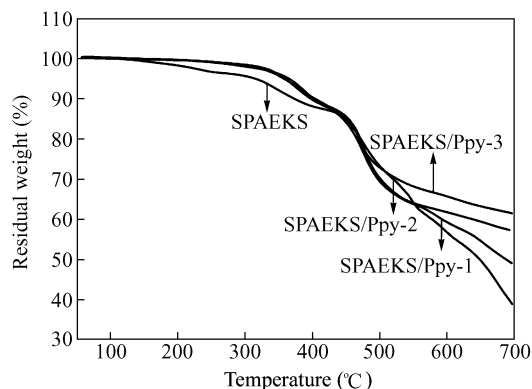


Fig. 3 The TGA curves of SPAEKS membranes and SPAEKS/PPy composite membranes

烘箱中干燥后还残留的水分和微量溶剂的离去所造成的,也证明了该系列膜中具有较好的保水能力.第二个失重阶梯是 SPAEKS 聚合物主链的降解,开始降解的温度在 450℃ 左右.虽然所有膜显示了类似的 TGA 曲线和热分解趋势,但可以明显地看出复合膜的热稳定性好于纯的 SPAEKS 膜. SPAEKS/PPy 复合膜在失重 5% 时所对应的失重温度在 357℃ 到 364℃ 之间,比 SPAEKS 膜失重 5% 所对应的失重温度 313℃ 高出了 40℃.这主要由于聚吡咯中的亚氨基与 SPAEKS 共聚物中的磺酸基团形成了强烈的相互作用(已由 FT-IR 和 SEM 中得到证实),使得复合膜中的磺酸基团更稳

定地存在复合膜中,同时降低了 SPAEKS 聚合物分子链的运动,提高了其耐热性能.

2.4 复合膜的吸水率和保水能力

在磺化聚合物中,憎水性的芳香主链结构保证了聚合物在吸水的情况下保持一定的机械强度,而亲水性的磺酸基团赋予了膜较强的吸水能力.由于质子交换膜只有在含水的条件下才能以水作为质子载体来实现质子在膜中的传递,而在干态的条件下几乎是绝缘的,所以膜的吸水性对其电导性能影响很大.足够的含水量是保障高的质子传导率的必要条件,但同时,过多的吸水会引起膜过度溶胀,机械性能降低,尺寸稳定性下降,甲醇渗透系数升高,失去了在 DMFC 中的应用价值.因此保持一个适当的含水量对于质子交换膜材料来说是至关重要的.复合膜的吸水率如表 1 所示,所有复合膜的吸水率都低于纯的 SPAEKS 膜,而且随着聚吡咯含量的增加,复合膜的吸水率逐渐下降.同时复合膜的尺寸稳定性数据 swelling ratio(L)和 swelling ratio(D)呈现了和吸水率相同的变化趋势.这主要是由于随着聚吡咯粒子在膜中含量的增加,与 SPAEKS 共聚物中磺酸基团相互作用位置增多,使得可吸水的磺酸基团相对减少,从而使膜的吸水率下降,改善了膜的水溶胀性.

Table 1 The analytical data of SPAEKS membrane and SPAEKS/PPy composite membranes

Samples	Water uptake (%)		Swelling ratio (L) (%)		Swelling ratio (D) (%)		Water diffusion coefficient (cm^2/s)	Methanol diffusion (25℃, m^2/s)
	20℃	80℃	20℃	80℃	20℃	80℃		
SPAEKS	27.9	29.3	5.26	6.81	5.32	7.13	9.89×10^{-9}	8.52×10^{-7}
SPAEKS/PPy-1	24.52	25.13	3.13	4.94	3.21	5.07	8.72×10^{-9}	4.78×10^{-7}
SPAEKS/PPy-2	21.62	22.52	1.67	2.52	1.59	2.64	5.86×10^{-9}	3.62×10^{-7}
SPAEKS/PPy-3	17.86	18.38	0.75	1.37	0.81	1.43	2.39×10^{-9}	1.18×10^{-7}

为测试膜的保水能力,通过热失重分析仪来记录 80℃ 温度下膜中水的含量随时间的变化,并利用 Ficker 扩散定律对水的脱附系数进行了计算,数据列于表 1 中.结果表明复合膜的保水能力好于纯的 SPAEKS 膜,同时水的挥发速度随 PPy 含量的增加而逐渐降低, SPAEKS/PPy-3 复合膜水的脱附系数为 $2.39 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,明显低于纯 SPAEKS 膜的 $9.89 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,这也是 SPAEKS 聚合物与 PPy 相互作用的结果.通常来讲, SPAEKS 质子交换膜通常包含两种区域,相对亲水区和相对憎水区.相对亲水区包含亲水的磺酸基团离子簇.在 SPAEKS 膜中引入 PPy 后,两者之

间的相互作用使亲水区变小,随 PPy 含量的增加,亲水区的面积减小,膜的结构变得更加致密.膜的微观结构阻碍了水的运动,这样复合膜中水的挥发变得困难,从而膜中水的脱附系数减小^[21].水的脱附系数越低,更多的水容易留在膜中,膜的保水能力越好,从而保障了膜在工作温度时能够保持较高的质子传导率.

2.5 复合膜的质子传导率和甲醇的渗透性能

甲醇渗透系数和质子传导率是质子交换膜在直接甲醇燃料电池中得以应用的两个最重要的性能指标.根据质子传输机理,质子能和甲醇或水分子结合,形成一个复杂的复合体.然后,质子以复

合离子形式传输. 质子也能在离子或极性基团(包括磺酸基团)间以跳跃机理进行传输,与此相对,甲醇分子也能从相对宽的亲水通道渗透过去. 甲醇在膜中的渗透直接影响着燃料电池的效率. 甲醇的渗透率越高,即膜的阻醇性能越不好,甲醇会穿过膜到达阴极,与氧直接反应而不产生电流,不但使其效率由于燃料的泄漏而变低,还造成燃料的浪费^[22]. 所以需要低甲醇渗透和高质子传导的膜.

从表 1 可以发现,相比于纯 SPAEKS 膜,复合膜的甲醇渗透系数随 PPy 含量的增加而显著降低. 这是由于甲醇在膜中的传输也需要相对宽的亲水通道,这些通道的形成依赖于离子簇的运动. SPAEKS 和 PPy 间的相互作用限制了离子簇的运动能力,减少了膜中甲醇的渗透通道,从而有效地抑制了甲醇在膜中渗透.

PPy 含量不同的复合膜在 25℃ 和 80℃ 温度下的质子传导率如图 4,随着聚吡咯的增多,膜的质子传导率逐渐有所下降. 质子传导率的降低主要是因为 PPy 的引入限制了 SPAEKS 中离子簇运动. 但由于所选用 SPAEKS 膜的磺化度较高,因此所有复合膜质子传导率都高于 0.038 S/cm,可以满足直接甲醇燃料电池对质子交换膜传导率的要求^[23].

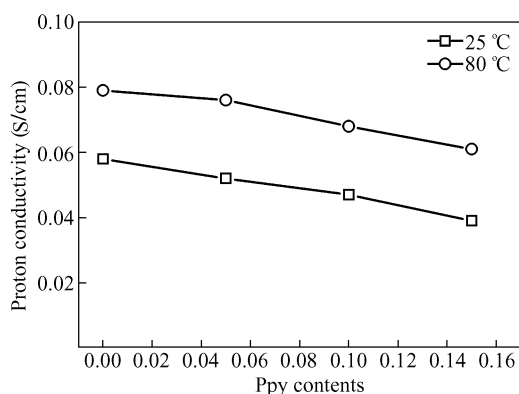


Fig. 4 The proton conductivity of SPAEKS membrane and SPAEKS/PPy composite membranes

从对甲醇渗透和质子传导率的研究可知,复合膜阻醇性能的提高是以损耗质子传导率为代价的. 因此在制备复合膜时,必须注意协调好膜阻醇性能的提高与质子传导率降低之间的矛盾,这样

才能达到提高膜综合性能的目的. 质子交换膜的综合性能常常用选择性(质子传导率/甲醇扩散系数)来表示,选择性越高,说明质子交换膜的综合性能越好^[24,25]. 图 5 给出了纯膜和复合膜在 25℃ 及 80℃ 的选择性.

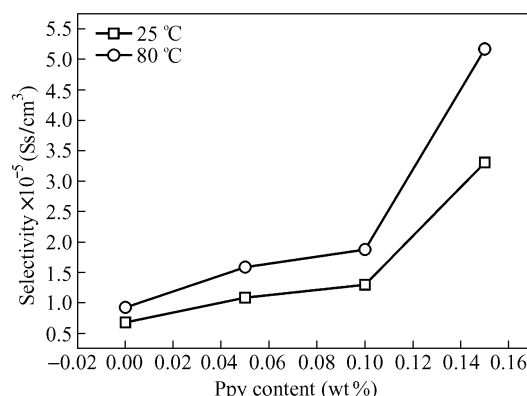


Fig. 5 Selectivity of SPAEKS membrane and SPAEKS/PPy composite membranes

PPy 的引入使得复合膜的质子传导率有所降低,但阻醇性能明显提高,而且从图 5 可以得到 SPAEKS/PPy 复合膜的选择性比 SPAEKS 纯膜高,并随着 PPy 含量的增加选择性呈上升的趋势. SPAEKS/PPy-3 复合膜的选择性明显高于纯膜与其他的 SPAEKS/PPy 复合膜,有望在直接甲醇燃料电池中得以应用.

3 结论

PPy 与高磺化度 SPAEKS(1.0) 聚合物通过原位聚合制备了 PPy 分散均匀而且含量较高的 SPAEKS/PPy 复合膜. PPy 的引入有效提高了复合膜的热稳定性,降低了膜的溶胀率,提高了其保水能力和阻醇性能. 而且复合膜的阻醇性能随着 PPy 含量的增加而逐渐增强. 虽然由于 PPy 的引入,复合膜的质子传导率有所下降,但都在 0.038 S/cm 以上,依然能很好地满足质子交换膜的应用要求. 同时聚吡咯与 SPAEKS 中磺酸基的摩尔比为 0.99 的复合膜的选择性明显高于纯膜与其他的 SPAEKS/PPy 复合膜,有望在直接甲醇燃料电池中得以应用.

REFERENCES

- 1 Harrison W L, Hicker M, Kim Y S. Fuel Cells, 2005, 5: 201 ~ 212
- 2 Wang E D, Shi P F, Du C Y. J Power Sources, 2008, 175: 183 ~ 188
- 3 Smitha B, Sridhar S, Khan A A. Macromolecules, 2004, 37: 2233 ~ 2239
- 4 Deluca N W, Elabd Y A. J Polym Sci, Part B: Polm Phys, 2006, 44: 2201 ~ 2225
- 5 Tsai J C, Kuo J F, Chen C Y. J Power Sources, 2007, 174: 103 ~ 113
- 6 Liu S Z, Chen T L. Polymer, 2001, 42: 3293 ~ 3296
- 7 Wang Guoqing(王国庆), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Ling Yongfang(梁勇芳), Jian Xigao(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2): 209 ~ 212
- 8 Wang F, Hickner M A, Kim Y S, Zawodzinski T A, McGrath J E. J Membr Sci, 2002, 197: 231 ~ 242
- 9 Harrison W L, Wang F, Mecham J B, Bhanu V A, Hill M, Kim Y S, McGrath J E. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41: 2264 ~ 2276
- 10 Fang J H, Guo X X, Harada S, Watari T, Tanaka K, Kita H, Okamoto K. Macromolecules, 2002, 35: 9022 ~ 9028
- 11 Pan Haiyan(潘海燕), Ling Yongfang(梁勇芳), Li Shengfeng(李健丰), Zhu Xiuling(朱秀玲), Jian Xigao(蹇锡高), Xuan Genhai(宣根海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (8): 742 ~ 745
- 12 Bae B C, Miyatake K J, Watanabe M. J Membr Sci, 2008, 310(1-2): 110 ~ 118
- 13 Tsai J C, Kuo J F, Chen C Y. J Power Sources, 2007, 174(1): 103 ~ 113
- 14 Sambandam S, Ramani V. J Power Sources, 2007, 1702: 259 ~ 267
- 15 Wang Z, Li X F, Zhao C J, Ni H Z, Na H. J Power Sources, 2006, 160: 969 ~ 976
- 16 Wang Z, Ni H Z, Zhao C J, Li X F, Zhang G, Shao K, Na H. J Membr Sci, 2006, 285: 239 ~ 248
- 17 Wang Z, Li X F, Zhao C J, Ni H Z, Na H. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 1443 ~ 1450
- 18 Ni Hongzhe(倪宏哲), Wang Zhe(王哲), Zhang Mingyao(张明耀), Na Hui(那辉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (9): 853 ~ 859
- 19 Li L, Zhang J, Wang Y X. J Membr Sci, 2003, 226: 159 ~ 167
- 20 Zawodzinski T A, Neeman M L, Sillerud O, Gottesfeld S. J Phys Chem, 1991, 95: 6040 ~ 6044
- 21 Jung B, Kim B Y, Yang J M. J Membr Sci, 2004, 245: 61 ~ 69
- 22 Kim D S, Liu B J, Guiver M D. Polymer, 2006, 47: 7871 ~ 7880
- 23 Zhao Chengji(赵成吉). Proton-conducting block sulfonated poly(arylene ether) membranes: synthesis and morphological studies (嵌段型磺化聚芳醚类质子交换膜材料的结构与性能研究). Doctoral Dissertation of Jilin University(吉林大学博士学位论文), 2008
- 24 Elabd Y A, Napadensky E, Sloan J M, Crawford D M, Walker C W. J Membr Sci, 2003, 217: 227 ~ 242
- 25 Xue S, Yin G P. Electrochim Acta, 2006, 52: 847 ~ 852

**PREPARATION AND PROPERTIES OF SULFONATED
POLY(ARYLE ETHER KETONE SULFONE)S/POLYPYRROLE
COMPOSITE MEMBRANES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS**

WANG Zhe, WU Qinghai, NI Hongzhe, YANG Xin, ZHANG Huixuan

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Engineering Research Center of Synthetic Resin and Special Chemical Fiber, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract In order to meet the requirement of proton exchange membranes in direct methanol fuel cells (DMFCs), sulfonated poly(aryle ether ketone sulfone)/polypyrrole (SPAEEKS/PPy) composite membranes with different contents of PPy were prepared in chemical *in situ* polymerization by means of ion-dipole interaction between the sulfonate groups of SPAEEKS and imino groups of polypyrrole. The incorporation of polypyrrole particles into the clusters, which was the transport pathway, could change the morphology of the SPAEEKS matrix. FTIR spectra suggested that the sulfonic acid groups on the copolymer backbone strongly interacted with amonium groups of PPy. SEM pictures showed that the PPy particles were uniformly distributed not only in regions near the surface but also in the internal space of the SPAEEKS membranes matrix. The composite membranes showed good thermal stability, low water uptake, low swelling ratio both at length and

thickness and relatively high proton conductive capability. The methanol diffusion coefficient ($1.18 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) of SPAEKS/PPy-3 composite membranes is much lower than that of pure SPAEKS membranes ($8.52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$). At the same time, the selectivity increased with increasing the molar ratio between PPy and the sulfonate groups, meaning that the composite membranes have more impact on the reduction of methanol diffusion coefficient than that on proton conductivity. The selectivity of SPAEKS/PPy-3 composite membranes is much higher than that of pure SPAEKS membranes and other composite membranes, which suggests that the composite membranes with 0.99 molar ratio between PPy and the sulfonate groups of SPAEKS are promising as proton exchange membranes for DMFC applications.

Keywords Sulfonated poly (aryle ether ketone sulfone), Direct methanol fuel cells, Composite proton exchange membrane