

磺化聚醚醚酮与壳聚糖共混制备直接甲醇燃料电池用质子交换膜^{*}

薛艳红^{1,2} 傅荣强² 徐铜文^{1**}

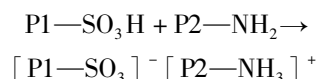
(¹ 中国科学技术大学化学与材料科学学院功能膜实验室 合肥 230026) (² 新加坡国立大学化学工程系 新加坡 119260)

摘 要 给出了不同磺化度下的磺化聚醚醚酮(SPEEK)用作质子交换膜的一系列性能,另外提出了一种新型的酸碱共混质子交换膜,其中,磺化聚醚醚酮和壳聚糖分别被选为酸性、碱性高分子电解质,并对所制备的质子交换膜的相关性能如质子传导性,甲醇渗透性,吸水率以及膜溶胀性、热稳定性等进行了表征,结果表明此种新型复合膜尽管在质子传导性能方面有所下降,阻醇性能改变不大,但是膜溶胀性和吸水率方面有了较大的改善.磺化度为71.4%的SPEEK与壳聚糖以5:1摩尔比共混制备的质子交换膜,其性质可以与商品化的Nafion 117相媲美,有望在甲醇燃料电池中得到应用.

关键词 质子交换膜,直接甲醇燃料电池,磺化聚醚醚酮,壳聚糖,共混膜

能源问题成为困扰未来经济发展的日益重要的问题,世界各国都在致力于新能源的开发.燃料电池作为一种高效、清洁的新型能源,是一种不经过燃烧直接以电化学方式将燃料及氧化剂内储存的化学能转变为电能的高效发电装置,具有高效率、环境友好等优点^[1].在众多的燃料电池分类中,直接甲醇燃料电池由于具有快速启动、可靠性高、结构简单、原料来源丰富、价格低廉、储存携带方便、可大规模生产、且可使用现有的加油系统等优点而吸引了众多学者的注意力^[2].质子交换膜作为直接甲醇燃料电池的关键部分,其性能直接影响到电池的输出功率和工作性能^[3].全氟磺酸系列膜是目前最广为应用的商品化质子交换膜,如杜邦公司生产的Nafion系列膜,其具有很好的质子传导性,很高的化学稳定性,热稳定性和较长的使用寿命,但是电池应用中却存在甲醇渗透性高、价格昂贵等缺点,所以国内外学者致力于对其改性或者寻找新的高分子聚电解质来替代它^[4].在众多的 高分子聚电解质中,磺化聚醚醚酮(SPEEK)由于具有很好的质子传导性、良好的机械强度和热稳定性、制备工艺简单、价格低廉等优点,成了最有潜力代替全氟磺酸膜的聚合物之一^[5].对于磺化聚醚醚酮膜,高磺化度才能保证较高的质子传导性,但是高磺化度会导致膜溶胀性增大,阻醇性下降,因此必须对其进行进一步处理.比如有报道指出混入一些无机组分可以降低

其阻醇性以及溶胀性等,但是在长时间应用的时候这些无机组分易于流失^[6].另外,酸碱高分子电解质共混是目前一种制备性能优异的质子交换膜的常用手段. Kerres 首先提出将酸碱聚合物混合,通过反应实现质子的转移^[7,8].如



与未交联的聚合物相比,此类酸碱共混膜在氢燃料电池和直接甲醇燃料电池中表现出良好的性能.壳聚糖作为一种天然的阳离子聚电解质,储量丰富,价格低廉,并且其结构单元上同时具有羟基和氨基,具有很灵活的反应适应性^[9].因此,我们期待通过磺化聚醚醚酮和壳聚糖共混,来制备一种具有一定的质子传导性、价格低廉、阻醇性和溶胀性都得到相对改善的质子交换膜.在本文中,我们制备了一系列不同磺化度的磺化聚醚醚酮,研究了反应条件对磺化度的影响,并研究了磺化聚醚醚酮和壳聚糖共混后所制备的质子交换膜的各方面性能,如吸水率、溶胀性、质子传导率和甲醇渗透性等.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚醚醚酮(PEEK), Victrex[®]公司,颗粒大小10 μm;壳聚糖,中等分子量,75%~85%脱乙酰度,购自 Sigma-Aldrich 公司;浓硫酸(95%~

^{*} 2009-03-02 收稿,2009-05-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974106)和高等学校博士点基金(基金号 200803580015)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: twxu@ustc.edu.cn

98%)、*N,N*-二甲基亚砜、对甲基苯磺酸均购于 Sigma-aldrich 公司. 所有试剂均没有经过进一步提纯处理, 直接使用.

傅立叶红外光谱仪, Shimadzu FTIR 8400; 热重分析仪, 日本 Shimadzu 公司 DTG-60AH; 场发射扫描电子显微镜, JEOL JSM-6700F; 核磁共振仪, Bruker Avance 500 (DRX500).

1.2 聚醚醚酮的磺化和共混膜的制备

将 5 g 的 PEEK 溶解在 200 mL 95% ~ 98% 浓硫酸中(水浴温度 30 ~ 60℃), 剧烈搅拌 24 ~ 48 h 后停止反应, 然后将产物倒入大量冰水中沉淀, 产物用去离子水多次水洗至 pH = 5 ~ 6, 80℃ 烘箱中烘干待用^[10], 磺化产物收率均在 95% 以上.

壳聚糖作为一种水溶性大分子, 由于其溶解性的限制, 目前为止尚鲜有人将其应用于非水体系, 在这里, 我们做了尝试. 取一定量的壳聚糖溶于对甲基苯磺酸的水溶液中, 搅拌直至透明澄清溶液, 先将上述溶液置于烘箱中去除所含水分, 然后放置于真空烘箱中进一步干燥待用, 为了方便, 称之为壳聚糖/对甲基苯磺酸混合物^[11].

以 *N,N*-二甲基亚砜为溶剂, 将不同比例的 SPEEK 和壳聚糖/对甲基苯磺酸共混物配制成浓度约为 0.05 g/mL 的均相溶液, 然后倒在干净平整的玻璃皿上, 首先在室温下放置 1 h, 然后在烘箱中 80℃ 放置 2 天, 最后在真空烘箱中 50℃ 放置 2 h. 随后, 往玻璃皿里注入少量去离子水, 使得聚合物共混膜易从玻璃皿中取出. 由于对甲基苯磺酸为小分子, 且极易溶于水, 因此将得到的膜浸泡于水中(> 2 天)并且不断换水来清洗膜. 在此过程中, 该小分子酸很易失去, 膜中就只有 SPEEK 和壳聚糖(CTS), 因此所制备的膜以 SPEEK/CTS *x-y* 来命名, 其中 *x-y* 为 SPEEK 和壳聚糖的摩尔比.

1.3 SPEEK 膜和 SPEEK/CTS 共混膜的性能表征

磺化聚醚醚酮的磺化度分别采用核磁共振谱和离子交换容量来确定. 其中, 核磁共振测试时选择氘代二甲基亚砜作溶剂. 离子交换容量(ion exchange capacities, IEC)通过滴定法来确定. 首先把氢型的质子交换膜浸泡在 1.0 mol/L 氯化钠水溶液中, 24 h 充分置换后, 将膜取出, 并用少量去离子水清洗膜表面. 然后用 0.01 mol/L 氢氧化钠标准液来滴定浸泡过膜的氯化钠溶液, 记录所用氢氧化钠体积 V_{NaOH} . 膜被重新酸化后清洗烘干

称重($W_{\text{dry,g}}$), 离子交换容量可以用下式来计算

$$\text{ICE} = \frac{c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \quad (1)$$

膜的热稳定性采用热重分析仪进行测试, 温度范围 30 ~ 800℃, 升温速率 10 K·min⁻¹, N₂ 保护. 膜的吸水率采用干湿重法测试, 将膜于 50℃ 真空干燥 48 h, 称重得到 W_{dry} , 然后将膜在去离子水中室温浸泡 24 h, 用滤纸拭去膜表面的水分, 迅速称重得到 W_{wet} , 含水量(water uptake, WU)由公式(2)进行计算:

$$\text{WU} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

膜的溶胀性通过干湿态膜长度的变化来衡量, 将膜(约 4 cm × 1 cm)置于 50℃ 真空干燥 48 h, 测量膜长度得到 L_{dry} , 然后将膜在去离子水中室温浸泡 24 h, 用滤纸拭去膜表面的水分, 测量得到 L_{wet} , 膜的溶胀度(membrane swelling, MS)由公式(3)进行计算:

$$\text{MS} = (L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}})/L_{\text{dry}} \times 100\% \quad (3)$$

膜的抗氧化性测量方法如下, 首先将膜置于去离子水中室温浸泡 24 h, 用滤纸拭去膜表面的水, 称取膜重得到 W_0 , 然后将膜浸泡在 Fenton 试剂(2×10^{-6} FeSO₄, 3% H₂O₂)中一段时间, 将膜取出, 同样用滤纸拭去表面的溶液, 称重得到 W_1 , 膜的抗氧化性可以通过膜降解率来表示. 膜降解越快, 膜质量损失越大, 抗氧化性越低. 膜质量损失率(weight loss, WL)可通过下式计算:

$$\text{WL} = (W_0 - W_1)/W_0 \quad (4)$$

膜的形态结构用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 型号 JEOL JSM-6700F)进行表征. FE-SEM 测试是将膜在液氮中冷冻脆断, 断面喷铂后在扫描电镜上观察其形态结构.

膜的电导率采用四端子交流阻抗法在频率响应分析仪上进行测试, 频率扫描范围为 1 MHz ~ 50 Hz, 交流信号振幅为 100 mV. 在测试之前, 膜样品置于室温去离子水中达饱和. 质子电导率(σ)可以用下面公式计算:

$$\sigma = L/RWd \quad (5)$$

其中, R 是所测膜阻抗, L 是电极间距离, W 和 d 分别是膜宽度和厚度.

采用隔膜扩散池来测试膜的阻醇性能. 将膜夹在两半室中间, 在 A 侧注入 50 mL 2 mol/L 甲醇, B 侧注入同体积的去离子水溶液. 利用气相色谱仪来检测 B 侧甲醇浓度的变化, 其中色谱柱采用的是 Shimadzu GC2010 毛细管色谱柱. 膜的

甲醇渗透系数采用式(6)进行计算:

$$c_B(t) = \frac{A \cdot P \cdot c_A \cdot t}{V_B \cdot L} \quad (6)$$

式中 c_B 是 t 时刻 B 侧的甲醇浓度(体积分数), c_A 是 A 侧的甲醇浓度, A 、 L 和 V_B 分别是膜的面积、厚度和 B 侧溶液的体积, t 为渗透的时间, P 为渗透系数。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 给出了磺化后聚醚醚酮的红外光谱图, 图中同时标明了一些主要峰的归属。其中位于 3480、1240、1050 cm^{-1} 的峰证明了磺酸基团的存在^[10,12]。3480 cm^{-1} 附近出现的宽吸收峰是由于磺酸基团中的—OH 振动, 1240 cm^{-1} 的吸收峰为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 不对称振动峰, 而 1050 cm^{-1} 的宽峰应该归结于 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的对称振动和 $\text{S}=\text{O}$ 拉伸振动, 由于两者的吸收峰位置很近, 因此在这里叠加, 显示出一个比较宽的吸收峰。磺酸基团的存在证明了磺化反应的发生。1490 cm^{-1} 和 1470 cm^{-1} 的吸收峰由于芳环上的 C—C 拉伸振动, 而 1650 cm^{-1} 的峰应归属于羰基^[10,13]。

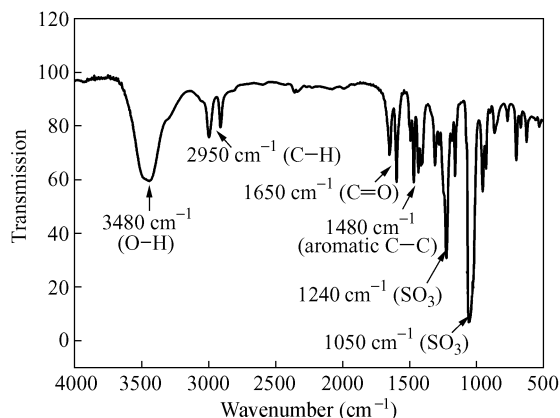


Fig. 1 FTIR spectrum of sulfonated PEEK

在一些情况下, FTIR 光谱是一种表征物质间相互作用发生与否的有效技术手段, 但是对于表征酸碱离子对的形成时具有很大的缺陷性^[14]。壳

聚糖与磺化聚醚醚酮共混前后的红外谱图很难确认酸碱离子对相互作用形成与否, 因此没有给出其对应谱图, 但是我们后面的结果会间接证实了酸碱离子对的存在。

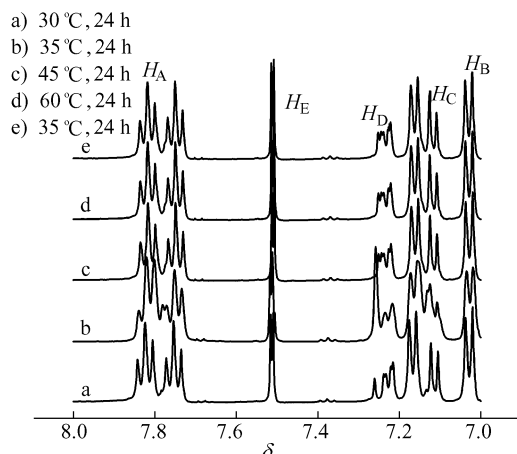


Fig. 2 The ^1H -NMR spectra of sulfonated PEEK prepared under different conditions

图 2 给出了不同磺化温度、不同磺化时间下的得到的磺化聚醚醚酮的氢核磁共振谱图, 各峰出现位置相同。由于聚醚醚酮不可溶, 所以没有做聚醚醚酮的核磁谱图来做对比。同时由于磺酸根中氢离子的游移性, 因此很难捕捉到其对应的核磁信号。本文观察了芳环中各质子的对应信号, 首先磺化聚醚醚酮芳环中各质子按照图 3 所示标明^[10], 其中, H_A 以三重峰形态出现在 $\delta = 7.87 \sim 7.92$ 间, H_B 以双峰出现在 $\delta = 7.00$ 左右, 而 H_C 和 H_D 分别以双峰和三重峰出现在 $\delta = 7.12$ 和 7.27 。由于磺酸根的出现, 使得 H_E 的化学位移相对于 H_C 和 H_D , 向低场移动, 出现在 $\delta = 7.50$ 左右^[10]。 H_E 峰面积可以估算出 H_E 含量, 而磺酸根含量正好等同于 H_E 含量, 因此我们可以通过下式来计算磺化度(sulphonation degree, DS)。

$$\frac{H}{(12 - 2n)} = \frac{AH_E}{\sum AH_{A,B,C,D}}, \text{ 其中 } n \text{ 是磺化聚}$$

醚醚酮每个重复单元中 H_E 数量。

$$\text{DS} = n \times 100(\%) \quad (7)$$

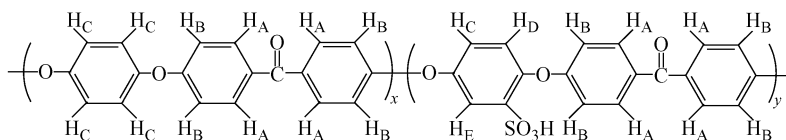


Fig. 3 The structure of SPEEK repeat unit^[10]

表 1 给出了不同条件下制备的磺化聚醚醚酮的磺化度. 从该表可以看出, 磺化度受温度以及反应时间的影响很大, 随着磺化反应时温度的升高, 磺化度逐步升高, 而同等温度下, 反应时间越长, 磺化度越高. 另外, 我们测定了该系列 SPEEK 膜的 IEC, 根据 IEC 推算出其对应的磺化度, 同样列于表 1, 可以看出, 通过 IEC 换算出的磺化度均低于由 NMR 计算所得磺化度, 可能是由于在实验时间 (24 h) 内, 有一部分磺酸基没有把 H^+ 解离下来, 导致所测 IEC 比实际偏小, 从而使得所换算的磺化度偏低. 另外, 第 4 个样品由于其磺化度过高, 几乎溶解于 NaCl 溶液里, 因此其离子交换容量不能被测量得到, 所以没有估算出对应的磺化度.

Table 1 The sulphonation degree of SPEEK prepared under different conditions

Sample	Experimental condition	DS (IEC)	DS (NMR)
1	30°C, 24 h	42.1	53.8
2	35°C, 24 h	69.8	71.4
3	45°C, 24 h	73.9	88.5
4	60°C, 24 h	—	94.4
5	35°C, 48 h	76.4	89.0

2.2 外貌形态

图 4 给出了单纯的 SPEEK 膜, SPEEK 和 CTS 的共混膜断面的 FESEM, 可以看出, 经过和壳聚糖 (CTS) 共混处理后, 膜断面形态变化不大, 没有出现相分离现象或者高分子电解质团聚等现象.

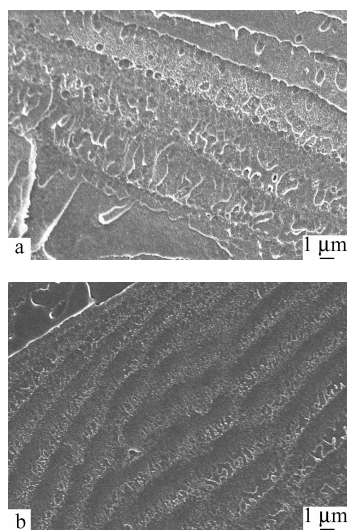


Fig. 4 The FE-SEM images of the crosssection of pure SPEEK (a) and SPEEK/CTS 5-1 composite membrane (b)

2.3 热稳定性和抗氧化性

图 5 给出了壳聚糖, 聚醚醚酮, 磺化聚醚醚酮, 以及磺化聚醚醚酮和壳聚糖共混后的热重分析曲线图. 从图中可以看出, 单纯的聚醚醚酮在 550°C 以后开始降解, 而且只有这么一个过程, 这是由于聚合物主链在此温度下开始断裂, 而磺化后的聚醚醚酮却经历了 30 ~ 270°C、270 ~ 500°C 以及 500°C 以上 3 部分降解过程, 这间接证明了磺化反应的发生. 磺化后的聚醚醚酮具有一定的亲水性, 会有一部分水分或者有机溶剂残留其中. 因此, 30 ~ 270°C 的失重就是由于残留潮气的失去所致; 270 ~ 500°C 期间的重量损失是由于磺酸基团的降解; 而 500°C 以后的降解才是由于高分子骨架的断裂所致^[10,15]. 单纯的壳聚糖在 100°C 和 250°C 两处出现失重现象, 前者是由于残留湿气所致, 后者可归结于壳聚糖骨架降解^[16]. 当磺化聚醚醚酮和壳聚糖共混后表现出来的热稳定性与单纯的磺化聚醚醚酮类似, 同样是三阶段降解, 共混膜的热稳定性很好.

为了探测壳聚糖的加入对膜抗氧化性的影响, 我们选择测量了 2 种复合膜在 Fenton 试剂中的质量变化, 另外为了便于比较, 同样测量了 SPEEK 膜和 Nafion 117 膜的质量变化, 如表 2 所示. 从表中可以看出, 尽管 SPEEK 膜及 SPEEK/CTS 复合膜在 Fenton 试剂中的质量损失都高于 Nafion 117, 但是, 随着壳聚糖的加入, SPEEK/CTS 复合膜的质量变化较单纯的 SPEEK 膜要低, 且随着壳聚糖含量增加, 其质量变化愈小, 表明壳聚糖的加入使得复合膜的抗氧化性增强, 这应该是复合膜内形成酸碱离子对的缘故.

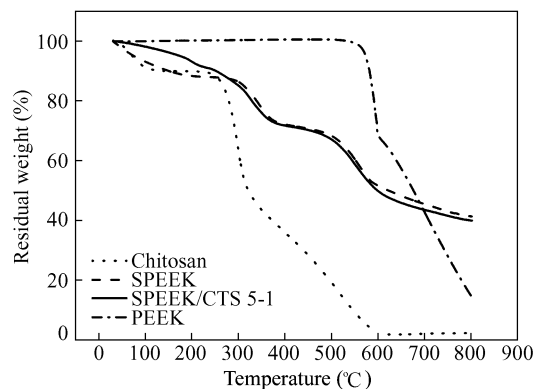


Fig. 5 The TGA curves of PEEK, SPEEK, chitosan and SPEEK/CTS 5-1

Table 2 Weight loss of different membranes when immersed in Fenton reagent for 24, 48, 72 h respectively

	24 h (%)	48 h (%)	72 h (%)
Nafion117	0.65	1.93	2.58
SPEEK	3.63	5.88	10.89
SPEEK/CTS 5-1	1.81	4.31	9.83
SPEEK/CTS 2-1	1.18	4.06	9.68

2.4 含水量和尺寸稳定性

图6给出了壳聚糖与磺化聚醚醚酮共混后所制备的质子交换膜的含水量和溶胀性. 由于质子交换膜中质子传递以水为介质, 因此含水量对其质子传导性有重大影响. 但是, 太高水含量会导致膜过度溶胀, 从而失去其机械强度^[17]. 在这里统一选择了磺化度为71.4%的磺化聚醚醚酮, 由于较高的磺化度, 单纯的磺化聚醚醚酮膜含水量很高, 随着壳聚糖组分含量的增加, 膜的含水量逐步下降, 从不加入壳聚糖时的64.3%逐渐降低为SPEEK/CTS 1-1时的23.8%. 我们曾经尝试过把壳聚糖单独成膜, 然后测量其吸水性, 发现壳聚糖膜遇水则变为凝胶状, 证明其具有很强的吸水性, 但是, 表中的数据却证明, 随着壳聚糖的加入, 共混膜的含水量进一步降低, 由此可以推断壳聚糖和磺化聚醚醚酮之间一定存在我们期望的酸碱离子对作用. 由于酸碱离子对的作用, 使得膜变的更为致密, 因此其吸水性才可能会降低.

在燃料电池的实际操作中, 膜的尺寸稳定性是一个比含水量更为重要的操作参数, 因为由溶胀而引起的过分的膜尺寸改变会导致膜表面不均匀受力从而最终导致膜的损坏. 从图6可以看出, 膜溶胀性的变化与含水量变化类似, 同样是随着壳聚糖的加入以及含量增加, 溶胀性逐渐变小, 由原来的23.2%将低为13.5%, 略低于Nafion 117. 这一点同样可以用上面提到的酸碱离子对相互作用来解释.

2.5 质子传导性

质子传导性是燃料电池用膜的一个至关重要的性质, 它直接取决于膜的含水量和离子交换容量^[18]. 图7给出了不同磺化度下的磺化聚醚醚酮膜以及其与壳聚糖在5:1摩尔质量比共混下制备的共混膜的质子传导性. 从图7可以看出, 随着磺化度的增加, SPEEK膜的质子传导率逐渐增大, 这一点很容易理解, 因为磺化度增大, 其成膜后含水量以及离子交换容量都会增加, 从而会使得质子传导性增加. 另外需要指出的是, 当磺化度增加

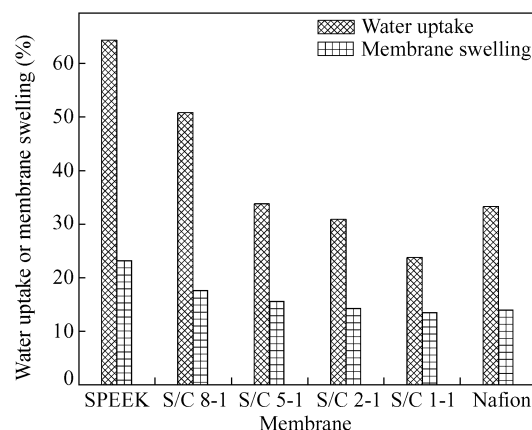


Fig. 6 The water uptake and membrane swelling of SPEEK, SPEEK/CTS (S/C) composite membrane, and Nafion 117

到一定阶段, 如表1中的第4个样品, 其磺化度为94.4%, SPEEK样品成膜以后, 浸入水中很容易过分溶胀, 使膜变得很脆, 因此其质子传导率不能测到. 图8给出了磺化度为71.4%的磺化聚醚醚酮与壳聚糖不同比例共混膜的质子传导率. 从图8可以看出, 随着壳聚糖含量的增加, 质子传导率逐步下降. 这可以通过下述两点解释, 首先随着壳聚糖含量增加, 必然会导致膜中磺化聚醚醚酮相对含量下降, 而磺化聚醚醚酮中的磺酸基团是质子的唯一来源, 并且用于质子传输; 其次壳聚糖含量增加, 会导致更多的磺酸根与壳聚糖中的氨基形成酸碱对离子对, 使磺酸根失去提供质子能力, 从而导致质子传导率降低. 另外, 正如上部分所提到的, 吸水率对质子传导性有重大影响, 随着壳聚糖含量增加, 吸水率下降, 从而也会使得质子传导率下降.

2.6 阻醇性

图7同时给出了不同磺化度下的SPEEK膜的甲醇渗透性. 从图7可以看出, 随着磺化度增大, SPEEK膜的阻醇性都有所降低. 众所周知, 在磺化聚醚醚酮的聚合物骨架中, 存在大量由磺酸基团和水强相互作用所形成的亲水通道, 尤其是在高磺化度的情况下^[19,20]. 这些亲水通道使得保证了质子的有效传递, 但同时, 也使得甲醇分子得以进入, 因此, 磺化度越高, 亲水通道越多, 而甲醇渗透性也越高. 图8给出了不同摩尔比例下制备的SPEEK/CTS共混膜的甲醇渗透性. 图8可以发现, 随着CTS含量的增加, 共混膜的甲醇渗透参数变化不大, 这或许是由于膜浸泡于水中时小分

子的对甲基苯磺酸流失时导致膜的致密性有所影响. 所制备的共混膜的阻醇性需要更进一步的改善, 我们会在以后的研究中进一步努力改善.

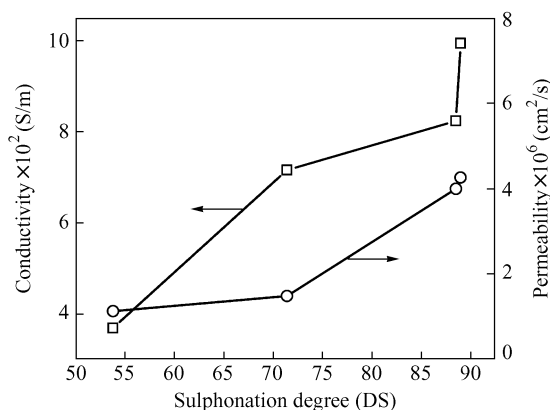


Fig. 7 The effect of sulphonation degree on proton conductivity (σ) and methanol permeability of SPEEK membrane

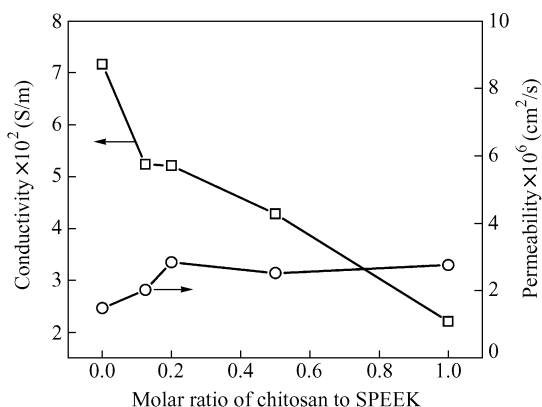


Fig. 8 The effect of chitosan content on proton conductivity (σ) and methanol permeability of SPEEK/CTS composite membrane

通过比较发现,磺化度 71.4% SPEEK 和 CTS

在 5:1 摩尔比下制备的共混膜的一系列性质比较接近现在广泛应用的商业化 Nafion 117, 如具有几乎相同的含水量和溶胀性, 以及比较接近的质子传导率和甲醇渗透性, 前者的含水量、溶胀性、质子传导性和甲醇渗透性分别为 33.8%、15.6%、 5.21×10^{-2} S/cm、 2.84×10^{-6} cm²/s, 而 Nafion117 的对应值则分别是 33.3%、14%、 6.5×10^{-2} S/cm、 2.6×10^{-6} cm²/s. 显然与 Nafion 相比, SPEEK/CTS 共混膜制备过程简单, 价格低廉, 因此很有潜力应用于直接甲醇燃料电池.

3 结论

探讨了不同条件对磺化聚醚醚酮膜制备的影响, 发现磺化反应时温度和反应时间对磺化度都有比较明显的影响. 另外研究了这些不同磺化度下的 SPEEK 膜的质子传导性和甲醇渗透性, 发现磺化度越高, 质子传导性越高, 而甲醇渗透性也会随之增高. 并通过引入壳聚糖与磺化聚醚醚酮形成酸碱离子对来改善所制备的质子交换膜的性质, 结果表明, 随着壳聚糖的加入, 其吸水率、溶胀性得到了很大改善, 其热稳定性也很好. 虽然质子传导率和阻醇性能都有所降低, 但通过比较发现, 磺化度为 71.4% 的 SPEEK 与壳聚糖以 5:1 摩尔比共混制备的质子交换膜, 与燃料电池有关的一些性质可以与商品化的 Nafion 117 相媲美, 有望在甲醇燃料电池中得到应用, 后续研究在进行中.

致 谢 作者薛艳红感谢国家留学基金委提供的奖学金, 以及新加坡国立大学化学工程学院的 Lee Jim yang 教授的指导和提供相关实验条件.

REFERENCES

- 1 Yi Baolian (衣宝廉). Principles, Technologies and Applications of Fuel Cell (燃料电池——原理·技术·应用). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003. 5 ~ 15
- 2 Yi Baolian (衣宝廉). Principles, Technologies and Applications of Fuel Cell (燃料电池——原理·技术·应用). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003. 336 ~ 382
- 3 Smitha B, Sridhar S, Khan A A. J Membr Sci, 2005, 259 (1-2): 10 ~ 26
- 4 Xu T W, Wu D, Wu L. Prog Polym Sci, 2008, 33 (9): 894 ~ 915
- 5 Wu H L, Ma C C M, Li C H, Lee T M, Chen C Y, Chiang C L, Wu C. J Memb Sci, 2006, 280 (1-2): 501 ~ 508
- 6 Mecheri B, D'Epifanio A, Traversa E, Licoccia S. J of Power Sources, 2008, 178 (2): 554 ~ 560
- 7 Kerres J A. J Membr Sci, 2001, 185 (1): 3 ~ 27
- 8 Kerres J A. Fuel Cells, 2005, 5 (2): 230 ~ 247
- 9 Smitha B, Sridhar S, Khan A A. Macromolecules, 2004, 37: 2233 ~ 2239
- 10 Muthu L, Choudhary V, Varma I K. J Mater Sci, 2005, 40 (3): 629 ~ 636

- 11 Sashiwa H, Shigemasa Y, Roy R. Chem Lett, 2000, (6): 596 ~ 597
- 12 Jung H Y, Cho K Y, Sung K A, Kim W K, Park J K. J Power Sources, 2006, 163(1): 56 ~ 59
- 13 Park J S, Krishnan P, Park S H, Park G G, Yang T H, Lee W Y, Kim C S. J Power Sources, 2008, 178(2): 642 ~ 650
- 14 Fu R Q, Julius D, Hong L, Lee J Y. J Membr Sci, 2008, 322(2): 331 ~ 338
- 15 Xing P X, Robertson G P, Guiver M D, Mikhailenko S D, Wang K P, Kaliaguine S. J Membr Sci, 2004, 229(1-2): 95 ~ 106
- 16 Thanpitcha T, Sirivat A, Jamieson A M, Rujiravanit R. Carbohydr Polym, 2006, 64(4): 560 ~ 568
- 17 Kim Y S, Dong L M, Hickner M A, Glass T E, Webb V, McGrath J E. Macromolecules, 2003, 36(17): 6281 ~ 6285
- 18 Jang W, Sundar S, Choi S, Shul Y G, Han H. J Membr Sci, 2006, 280(1 ~ 2): 321 ~ 329
- 19 Xue S, Yin G P. Eur Polym J, 2006, 42(4): 776 ~ 785
- 20 Herring A M. Polym Rev, 2006, 46(3): 245 ~ 296

PREPARATION OF SPEEK AND SPEEK/CHITOSAN COMPOSITE PROTON-EXCHANGE MEMBRANES FOR APPLICATION IN DIRECT METHANOL FUEL CELLS

XUE Yanhong^{1,2}, FU Rongqiang², XU Tongwen¹

(¹ Laboratory of Functional Membranes, School of Chemistry and Materials Science,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(² Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, 10 Kent Ridge Crescent 119260, Singapore)

Abstract For application in direct methanol fuel cells, a series of SPEEK (sulfonated polyether ether ketone) membranes with different sulfonation degrees were tested, and a novel acid-base composite proton exchange membrane was prepared. SPEEK and chitosan were chosen as acidic and basic polyelectrolytes respectively. The properties of composite membranes, such as proton conductivity, methanol permeability, water uptake, membrane swelling and thermal stability, were tested. Although the proton conductivity reduced to some extent and the methanol permeability wasn't improved, the water uptake and membrane swelling were significantly improved. Particularly, after chitosan was blended with SPEEK (sulfonation degree = 71.4%) at a molar ratio of 1:5, the prepared composite membrane exhibited comparable performances with Nafion 117, and such membranes are thus promising for application in fuel cells.

Keywords Proton exchange membrane, Direct methanol fuel cells, Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK), Chitosan, Blend membrane