

·快 报·

磺化酚酞型聚醚砜膜的制备及其阻醇和质子导电性能*

李 磊 许 莉 王宇新**

(天津大学化工学院化学工程研究所 化学工程联合国家重点实验室 天津 300072)

关键词 直接甲醇燃料电池, 磺化酚酞型聚醚砜, 质子交换膜, 电导率, 甲醇透过率

直接甲醇燃料电池(Direct methanol fuel cell, DMFC)以高效、清洁和燃料储运方便等优点适宜于作为各种用途的可移动动力源,成为20世纪90年代以来研究与开发的热点^[1,2]。目前,这种电池的研究难点主要集中在催化剂不稳定和质子交换膜透醇上。一张好的DMFC膜不但要可传递质子、绝缘电子,还应具有良好的阻醇性能。如果膜的阻醇性能不好,甲醇会穿过膜到达阴极,与氧直接反应而不产生电流,不但造成燃料的浪费,同时也影响阴极的正常反应,使电池效率下降^[3]。目前广泛应用于燃料电池中的Nafion®系列膜是由美国Du Pont公司生产的一种全氟磺酸膜。它具有较高的电导率、化学稳定性、热稳定性和机械稳定性,但其阻醇性能相当差^[4]。另外,全氟磺酸膜的价格昂贵(~800 US\$/m²)也是致使燃料电池成本过高的主要原因之一。因此,开发新型阻醇质子交换膜成为DMFC研究的热点之一。为此,国内外学者开发合成了一些新型阻醇质子交换膜,包括共混膜^[5-7]、无机-有机复合膜^[8,9]、接枝膜^[10]等。

酚酞型聚醚砜(PES-C)是一种新型热塑性功能材料,它的耐热性能好,同时具有优良的机械性能和化学稳定性。当将其磺化后,可使SPES-C成为离子导体。为此,我们制备了不同磺化度的SPES-C膜,考察了这类膜的阻醇和导电性能,探讨了其用于燃料电池的可行性。

1 磺化酚酞型聚醚砜(SPES-C)的合成

PES-C粉末购于徐州工程塑料厂。为将其磺化,称取一定量PES-C粉末溶于浓硫酸中,室温搅拌,反应一定时间后,将溶液倒入大量冰水混合物中,搅拌1 h后,静置过夜,再用去离子水多次洗涤,直到溶液的pH接近7时过滤出沉降的聚合

物,60℃下干燥24 h后得到磺化产物SPES-C。SPES-C的磺化度(离子交换容量IEC)采用酸碱滴定的方法来测定。具体方法是准确称取1~2 g SPES-C,研碎后放入30 mL的NaOH(0.5 mol/L)水溶液中浸泡1天,然后以酚酞做为指示剂,用1.0 mol/L的HCl水溶液进行反滴,计算出SPES-C的磺化度或离子交换容量IEC。

2 SPES-C膜的制备

将一定量SPES-C溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,搅拌均匀,制成10 wt%制膜液。取制膜液在洁净的玻璃板上流延成膜,60℃下干燥6 h后,再在100℃下热处理4 h,自然冷却至室温后,浸入去离子水中,揭下。然后将膜在室温下、1 mol/L H₂SO₄水溶液中浸泡24 h后取出,再用去离子水多次洗涤以除去膜中残留的H₂SO₄,浸泡在去离子水中待用。

3 红外光谱图

采用傅立叶变换红外光谱仪(BIO-RAD FTS3000)对PES-C和不同磺化度的SPES-C聚合物进行测试,谱图见图1。图中1583 cm⁻¹处是苯环的特征峰,1244 cm⁻¹处是—Ar—O—基团的特征峰,1487 cm⁻¹处是季碳的特征峰,1768 cm⁻¹处是酚酞基中C=O伸缩振动的特征峰。无论是SPES-C还是PES-C均有这些特征吸收峰,表明SPES-C其主要结构和PES-C有相似之处。

另外,在PES-C和SPES-C的FT-IR谱图中,1321 cm⁻¹、1286 cm⁻¹处是O—S—O键的反对称伸缩振动峰;1082 cm⁻¹处是O—S—O键的对称伸缩振动峰。而在SPES-C的FT-IR谱图中,在1024 cm⁻¹处发现S=O键的伸展吸收峰,且其吸收强度随磺化度的增加而增强。

* 2003-04-14 收稿;2003-05-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 29976033),科技部“973”计划(项目号 G20000264)和天津市自然科学基金(基金号 023607011)资助项目; ** 通讯联系人

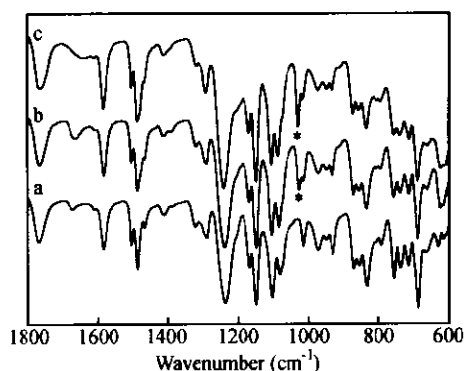


Fig. 1 FT-IR spectra of PES-C and SPES-C

a) PES-C; b) SPES-C ($DS = 54.94\%$); c) SPES-C ($DS = 70.21\%$)

4 TGA 的测试

利用北京光学仪器厂的 LCT-2 差热天平, 在 N_2 气氛下对 PES-C 和 SPES-C 进行热重分析 (TGA), 测试结果见图 2. 从图中可明显看到经预先在 $80^\circ C$ 干燥的 PES-C 膜直到 $465^\circ C$ 时才开始有质量损失, 具有良好的耐热性能.

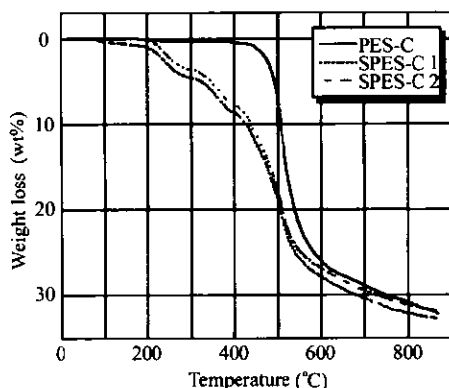


Fig. 2 TGA curves of PES-C and SPES-C membranes

SPES-C 1: pre-dried at $80^\circ C$ for 24 h; SPES-C 2: pre-dried at $100^\circ C$ for 24 h in vacuum oven

在 $80^\circ C$ 预先干燥 24 h (SPES-C 1) 和在 $100^\circ C$ 经抽真空干燥 24 h (SPES-C 2) 的 SPES-C 膜的 TGA 测试结果见图 2 所示. 与 PES-C 相比, 在两种 SPES-C 膜的 TGA 测试结果中可明显发现两次质量损失, 分别对应于 $-SO_3H$ 基团的分解 ($240 \sim 300^\circ C$) 和 SPES-C 聚合物主链上酚酞侧基的热解 ($350 \sim 460^\circ C$). 另外还可发现, 经过 $80^\circ C$ 预先干燥 24 h 的 SPES-C 膜中仍有少量吸附水分和制膜溶剂 (DMF) 存在 ($90 \sim 150^\circ C$); 而经抽真空干燥处理的 SPES-C 膜中却没有水分和 DMF 存在.

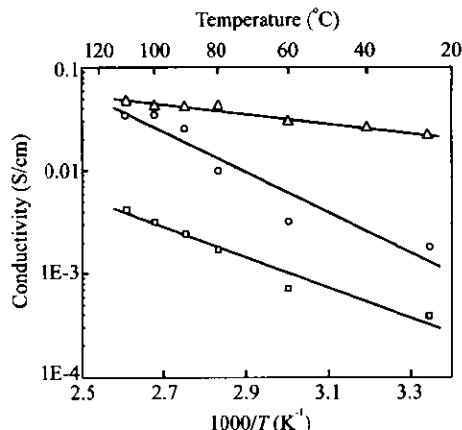


Fig. 3 Arrhenius plots of proton conductivity for samples.

$\triangle$ Nafion® 115 membrane; $\square$ SPES-C membrane ($DS = 54.94\%$); $\circ$ SPES-C membrane ($DS = 70.21\%$)

5 SPES-C 膜的导电性能

膜的导电性能用质子电导率 (σ , S/cm) 表征^[8,9]. 电导率通过两电极法用频率响应分析仪 FRA (Netherlands, Autolab PGSTAT20) 测定, 扫描频率为 $40\text{ k} \sim 1\text{ Hz}$. 测量温度范围是室温至 $110^\circ C$, 湿度为 100% RH.

磺化度为 54.94% (IEC 值为 0.95 meq/g) 和 70.21% (IEC 值为 1.19 meq/g) 的 SPES-C 膜在不同温度下的电导率数值见图 3 所示. 为了进行比较, 将相同条件下 Nafion® 115 膜的电导率也加入到图中. 从图中可以发现, 在室温下两种 SPES-C 膜的电导率均较低, 但随着温度的升高, 电导率则随之变大; 其中磺化度为 70.21% 的 SPES-C 膜在温度高于 $90^\circ C$ 后电导率可达到 $0.0257 \sim 0.0345\text{ S/cm}$, 与相同条件下 Nafion® 115 膜的导电性能相差不多. 在图中还可发现, 三种膜的电导率与温度变化关系均符合 Arrhenius 方程. 通过计算得到 Nafion® 115 膜的质子迁移活化能为 9.04 J/mol , 与 Lufrano 等^[11] 报道的 9.71 kJ/mol 和 Yeo^[12] 得到的 9.42 kJ/mol 基本一致. 磺化度为 54.94% 和 70.21% 的 SPES-C 膜的质子迁移活化能分别为 27.93 kJ/mol 和 35.87 kJ/mol , 均大于 Nafion® 115 膜的活化能. 在磺化聚醚醚酮膜、磺化聚砜膜中也有类似的报道^[13,14]. 这可能是由于 Nafion® 115 膜在室温下已被完全质子化, 其膜内质子载流体浓度不变, 因此温度对其电导率的影响不大, 质子迁移活化能较小; 而在制膜过程中, 碱性制膜溶剂 (DMF) 可与 SPES-C 膜内磺酸基团相互作用 (这点可由 TGA 的测试结果证实, 见图 2), 使得 SPES-C

膜在室温下没有完全质子化,电导率较低,随着温度的升高,SPES-C 膜将逐渐被质子化,膜内质子载流体的浓度也逐渐增加,使其导电性能受温度影响较大,质子迁移活化能较大。

6 SPES-C 膜的阻醇性能

膜的阻醇性能用甲醇透过系数 (P , cm^2/s) 表征. 甲醇透过系数采用隔膜扩散池测得^[6]。

图 4 是磺化度分别为 54.94% 和 70.21% 的 SPES-C 膜和 Nafion[®] 115 膜在不同温度下甲醇透过系数测试结果. 从图中可发现这三种膜的甲醇透过系数与温度变化关系均符合 Arrhenius 方程, 通过计算可得到两种 SPES-C 膜的甲醇穿透活化能, 分别为 10.39 kJ/mol 和 12.64 kJ/mol, 均小于 Nafion[®] 115 膜 (22.44 kJ/mol). 随着温度的升高, 膜的透醇系数逐渐变大. 80℃ 下, 两种 SPES-C 膜的透醇系数分别为 $1.67 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $2.47 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 均比 Nafion[®] 115 膜 ($4.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) 小十几倍. 在整个测量温度范围内, SPES-C 膜的甲醇透过系数均比 Nafion[®] 115 膜低一个数量级, 具有很好的阻醇性能. 导致 SPES-C 和 Nafion 膜阻醇性能不同的主要原因是两者内部微观结构有很大的不同. Nafion 膜是一种梳型结构, 由较强憎水性的全氟骨架和较强亲水性的磺酸侧链组成. 在有水存在的情况下, 全氟磺酸膜内部存在微相分离, 磺酸基团并非均匀分布于膜内, 而是以离子簇的形式与憎水性碳-氟骨架产生微观相分离. 离子簇之间通过水分子相互连接形成通道, 质子沿这些通道进行传输, 甲醇等极性小分子也可在这些通道中运动. 从而使得 Nafion 膜的阻醇性能较差。

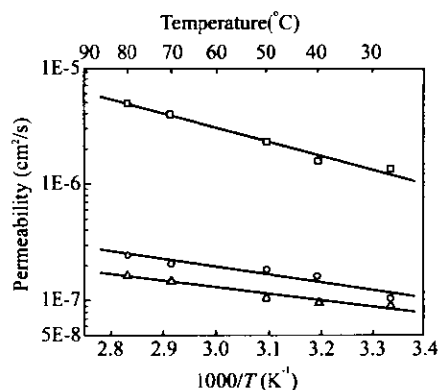


Fig. 4 Arrhenius plots of the methanol permeability for samples

□ Nafion[®] 115 membrane; △ SPES-C membrane (DS = 54.94%); ○ SPES-C membrane (DS = 70.21%)

而 SPES-C 膜的结构却完全不同, 一方面 SPES-C 的主链是碳-氢结构, 且含有醚键、砜基和酚酞环, 使其骨架的憎水性比 Nafion 的全氟结构要弱得多; 另一方面, 苯环的存在又使得 SPES-C 结构的柔韧性不如 Nafion 的直链状结构. 因而导致在 SPES-C 膜内憎水区和亲水区不十分明显, 不存在明显的微相分离, 从而使得 SPES-C 膜具有良好的阻醇性能。

总之, SPES-C 膜导电率较高而甲醇透过系数又低于 Nafion 膜, 且成本低、强度高、热稳定性好, 满足 DMFC 使用条件, 有望成为一种新型 DMFC 用质子交换膜. 目前, 电池实验正在进行中, 结果将在以后报道。

REFERENCES

- 1 Dhar H P. J Electroanal Chem, 1993, 357: 237 ~ 250
- 2 Shoesmith J P, Collins R D, Oakley M J, Stevenson D K. J Power Sources, 1994, 49: 129 ~ 142
- 3 Wang J T, Wasmus S, Savinell R F. J Electrochem Soc, 1996, 143(4): 1233 ~ 1239
- 4 Samma S R, Wasmus S, Savinell R F. J Electrochem Soc, 1996, 143(5): 1498 ~ 1504
- 5 Wu H, Wang Y X, Wang S C. J New Mat Electrochem Systems, 2002, 5: 251 ~ 254
- 6 Li Lei (李磊), Zhang Jun (张军), Wu Hong (吴洪), Wang Yuxin (王宇新). Electrochemistry (电化学), 2002, 8: 177 ~ 181
- 7 Wu Hong (吴洪), Wang Yuxin (王宇新), Wang Shichang (王世昌). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (4): 540 ~ 543
- 8 Li L, Wang Y X. Chinese J Chem Eng, 2002, 10: 614 ~ 617
- 9 Li L, Xu L, Wang Y X. Materials Letters, 2003, 57(8): 1406 ~ 1410
- 10 Kreuer K D. J Membr Sci, 2001, 185: 29 ~ 39
- 11 Lufrano F, Gatto I, Staiti P, Antonucci V, Passalacqua E. Solid State Ionics, 2001, 145: 47 ~ 51
- 12 Yeo R S. J Electrochem Soc, 1983, 130: 533 ~ 538
- 13 Li Lei (李磊), Xu Li (许莉), Wang Yuxin (王宇新). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (3): 452 ~ 454
- 14 Kopitzke R W, Linkous C A, Anderson H R, Nelson G L. J Electrochem Soc, 2000, 147(5): 1677 ~ 1681

STUDY ON THE PREPARATION AND PROPERTIES OF SULFONATED PHENOLPHTHALEIN POLY(ETHER SULFONE) MEMBRANES

LI Lei, XU Li, WANG Yuxin

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering, Chemical Engineering Research Center,
School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract Sulfonated phenolphthalein poly(ether sulfone) (SPES-C) with various sulfonation degree were synthesized by reaction of PES-C with sulfonic acid as sulfonating agent and solvent. Their proton conductivity and methanol permeability as a function of the degree of sulfonation were investigated. For 70.21% degree of sulfonation, proton conductivity was 3.45×10^{-2} S/cm at 100°C, which is closed to or superior to that of Nafion® 115 membrane at the same conditions (4.19×10^{-2} S/cm). Methanol permeability of SPES-C was considerable smaller than that of Nafion® 115 membrane. Because of their high conductivity and low methanol permeability, SPES-C membranes appear to be excellent candidate for use in DMFC applications.

Key words Direct methanol fuel cell, Sulfonated phenolphthalein poly(ether sulfone), Proton exchange membranes, Proton conductivity, Methanol permeability