

·研究简报·

磺化聚醚醚酮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, 磺化聚醚醚酮, 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(~US\$800/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.

最近,若干研究者以H₂/O₂型质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)为目标研究了磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜^[5-7],发现其不仅有较高的质子电导率,还有良好的热稳定性和机械强度.Kreuer等^[8]还发现SPEEK膜中的甲醇吸附量少于Nafion膜.这些显示非常有必要探索将SPEEK膜用于DMFC的可行性.为此,本文制备了不同磺化度的SPEEK膜,并考察了这些膜的甲醇透过率和质子导电率等性能.

1 磺化聚醚醚酮(SPEEK)的合成

PEEK购于吉林大学化学系.为将其磺化,称取一定量PEEK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SPEEK.SPEEK的磺化度(离子交换容量IEC)采用酸碱滴定的方法测定^[9].

2 SPEEK膜的制备

将一定量SPEEK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 反应时间对合成SPEEK的影响

PEEK可在浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸等多种磺化试剂中进行磺化反应.但在浓硫酸中可避免PEEK发生降解和交联反应^[10],为此,选用浓硫酸作为磺化试剂.

室温下,PEEK在浓硫酸中反应24~120 h, SPEEK磺化度(DS)为38%~90%,IEC值为1.2~2.4 meq/g(图1所示).从图中可发现,随着反应时间的不断延长,聚合物的磺化度和IEC值也不断变大.

4 SPEEK的红外光谱图

采用傅立叶变换红外光谱仪(BIO-RAD FTS3000)对PEEK粉末和SPEEK聚合物进行测试,结果见图2.在1650 cm⁻¹处是—Ar—C(=O)—Ar—基团的特征峰,在1240 cm⁻¹处是—Ar—O—基团的特征峰.无论是SPEEK还是PEEK均

* 2002-12-16 收稿,2003-01-23 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

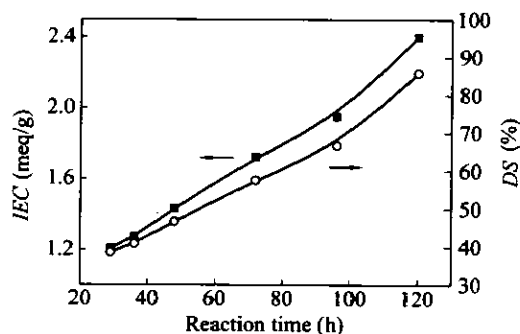


Fig. 1 Influence of reaction time on the degree of sulfonation (DS) and ion exchange content (IEC) values of PEEK sulfonated at room temperature

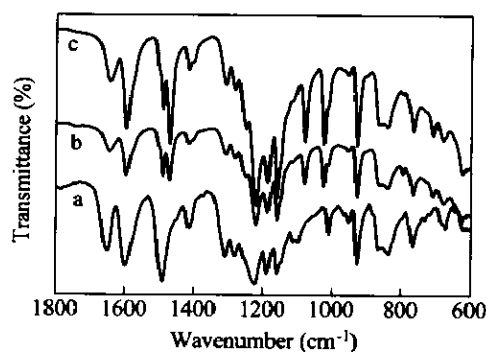


Fig. 2 FTIR spectra of PEEK and SPEEK
a) PEEK; b) SPEEK (DS = 38.57%); c) SPEEK (DS = 46.71%)

有这两个强吸收峰,表明 SPEEK 其主要结构和 PEEK 有相似之处。

在 SPEEK 的 IR 谱图中, 1252 cm^{-1} 是 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 键的不对称伸缩振动峰; 1080 cm^{-1} 是 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 键的对称伸缩振动峰; 1024 cm^{-1} 是 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸展吸收峰; 709 cm^{-1} 是 $\text{S}-\text{O}$ 键的对称伸缩振动峰,且它们随着磺化度的增加而增强。

5 SPEEK 膜的导电性能

膜的导电性能用质子导电率 (σ , S/cm) 表征^[11,12]. 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°C ,湿度为 100% RH.

不同磺化度的 SPEEK 膜室温下电导率见图 3 所示. 为了进行比较,我们将 Nafion[®] 115 膜的电导率也加入到图中. 从图中可以发现,随着 IEC 值增加, SPEEK 膜的电导率不断变大. 这是由于磺化度的增大,一方面可提高膜内质子载流体的浓

度;另一方面也可增加膜内含水量. 当 IEC 值为 2.4 meq/g (磺化度为 85%) 时, SPEEK 膜的电导率为 $5.05 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$. 但与 Nafion[®] 115 膜 ($1.89 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$) 相比,还有一定差距.

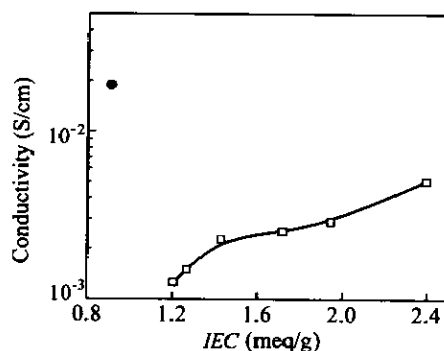


Fig. 3 Conductivity of SPEEK membranes at room temperature
● Nafion[®] 115 membrane; □ SPEEK membranes

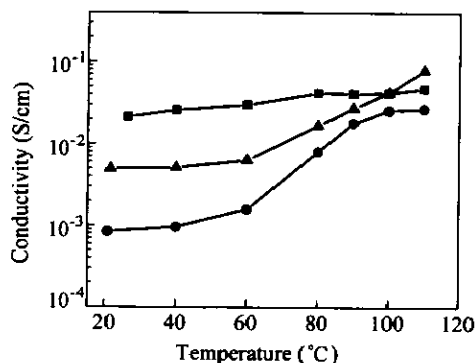


Fig. 4 Conductivity for samples at different temperature
■ Nafion[®] 115 membrane; ▲ SPEEK membrane (DS = 46.71%); ● SPEEK membrane (DS = 38.57%)

实验中发现, SPEEK 的溶胀、溶解性能与其磺化度有直接关系. 当磺化度大于 30% 时, 聚合物可溶于 DMF、DMSO 等极性溶剂中; 当磺化度大于 55% 时, 聚合物在甲醇水溶液中的溶胀度较大; 当磺化度大于 70% 时, 聚合物可溶于甲醇中; 大于 90% 时则可直接溶于水中. 因此, 磺化度较高的 SPEEK 膜不适宜 DMFC 长期使用; 而磺化度较低又导致膜的电导率较低. 基于综合考虑, 我们主要考察了磺化度适中的 SPEEK 膜的性能.

磺化度分别为 38.57% 和 46.71% 的 SPEEK 膜和 Nafion[®] 115 膜在不同温度下的电导率见图 4 所示. 从图中可以发现, 尽管 SPEEK 膜室温下电导率较低, 但温度高于 80°C 后, SPEEK 膜具有较高的电导率, 其导电性能与 Nafion[®] 115 膜性能相

当甚至更好. 另外还可发现, SPEEK 膜的电导率随温度的升高而变大的速率大于 Nafion[®] 115 膜. 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; 而 SPEEK 膜在制膜过程中制膜溶剂(DMF)可与膜内磺酸基团相互作用, 使得 SPEEK 膜在室温下没有完全质子化, 电导率较低, 随着温度的升高, SPEEK 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.

6 SPEEK 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^[13]. 全氟磺酸膜是一种梳型结构, 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. 而 SPEEK 膜的结构却完全不同, 一方面 SPEEK 的主链是碳-氢结构, 且含有醚键和羰基, 使其骨架的憎水性比 Nafion 的全氟结构要弱得多, 磺酸基团的酸性(pK_a : $-1 \sim -2$)也比 Nafion (pK_a : -6)弱得多^[8,14]; 另一方面, 由于苯环的存在又使得 SPEEK 结构的柔韧性不如 Nafion 的直链状结构. 因而导致在 SPEEK 膜中不存在明显的微相分离, 其憎水区和亲水区不是十分明显. 从而使得 SPEEK 膜具有良好的阻醇性能.

不同磺化度的 SPEEK 膜和 Nafion[®] 115 膜在室温下的甲醇透过系数见图 5 所示. 从图中可发现, SPEEK 膜的阻醇性能与其导电性能十分相似, 也是随着磺化度的增大, 甲醇透过系数不断变大. 当 IEC 值为 2.4 meq/g (磺化度为 85%) 时, 膜的甲醇透过系数为 $9.07 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. 与 Nafion[®] 115 膜 ($1.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) 相比, SPEEK 膜有很好的阻醇性能.

图 6 是磺化度分别为 38.57% 和 46.71% 的 SPEEK 膜和 Nafion[®] 115 膜甲醇透过系数与温度

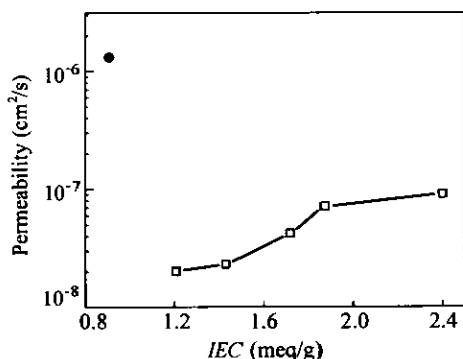


Fig. 5 Methanol permeability of SPEEK membranes at room temperature

● Nafion[®] 115 membrane; □ SPEEK membranes

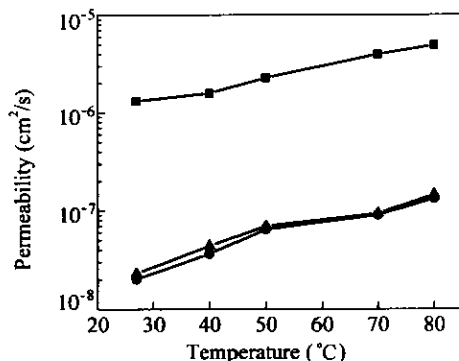


Fig. 6 Methanol permeability for samples at different temperature

■ Nafion[®] 115 membrane; ▲ SPEEK membrane (DS = 46.71%); ● SPEEK membrane (DS = 38.57%)

的变化关系图. 从图中可发现三种膜的甲醇透过系数均随温度的升高而变大. 80°C 下, 两种 SPEEK 膜的透醇系数分别为 $1.32 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.45 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 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, SPEEK 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.

总之, SPEEK 膜电导率较高而甲醇透过系数又低于 Nafion 膜, 且成本低、强度高, 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 Bauer B, Jones D J, Rozière J, Tchicaya L, Alberti G, Casciola M, Massinelli L, Peraio A, Besse S, Ramunni E. J New Mat Electrochem Systems, 2000, 3: 93 ~ 98
- 6 Jones D J, Rozière J. J Membr Sci, 2001, 185: 41 ~ 58
- 7 Soczka-Guth T, Baurmeister J, Frank G, Knauf R. Der Pat, WO patent, C08J, 29763. 1999-06-17
- 8 Kreuer K D. J Membr Sci, 2001, 185: 29 ~ 39
- 9 Zeng Fandi (曾繁涤), Yi Huiyang (易回阳), Tan Xiaohong (谈晓宏). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1997, (2): 131 ~ 135
- 10 Bishop M T, Karasz F E, Russo P S, Langley K H. Macromolecules, 1985, 18: 86 ~ 93
- 11 Li Lei (李磊), Wang Yuxin (王宇新). Chinese J Chem Eng, 2002, 10(5): 614 ~ 617
- 12 Li L, Xu L, Wang Y X. Materials Letters, 2003, 57(8): 1406 ~ 1410
- 13 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
- 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 POLYETHER ETHER KETONE 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 polyether ether ketone (SPEEK) with various degree of sulfonation (*DS*) were synthesized by reaction of PEEK 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 46.71% *DS*, proton conductivity was 1.68×10^{-2} S/cm at 80°C and 4.25×10^{-2} S/cm at 100°C, which is closed to or superior to that of Nafion® 115 membrane at the same conditions. Methanol permeability of SPEEK was considerable smaller than that of Nafion® 115 membrane. Because of their high conductivity and low methanol permeability, SPEEK membranes appear to be excellent candidate for use in DMFC applications.

Key words Direct methanol fuel cell, Sulfonated polyether ether ketone, Proton exchange membranes, Proton conductivity, Methanol permeability