

·研究简报·

聚偏氟乙烯-Nafion 共混膜的制备及阻醇质子导电性能研究*

吴 洪 王宇新 王世昌
(天津大学化工学院 天津 300072)

关键词 燃料电池, 直接甲醇燃料电池, 聚合物电解质膜, 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成为一类极具发展潜力的新型动力源.但目前DMFC中普通使用的全氟磺酸膜(如Nafion™系列膜)阻醇性能太差,导致大量甲醇从阳极穿过膜直接透到阴极,造成燃料的浪费和电池整体性能的下降.据文献报道,即使甲醇浓度低到1 mol/L,也有近40%的醇透过膜.缺乏高性能的阻醇质子导电聚合物电解质膜是制约DMFC发展的瓶颈之一.已有一些研究人员致力于新型膜材料的开发,如有人研制了聚苯并咪唑膜^[1]及各种掺杂膜和接枝膜^[2]等.

在电子导体材料的开发中,在非导电聚合物中混入一定量的导电材料(如金属^[3]、碳黑^[4]或其它本身具有导电能力的聚合物^[5])是一种常用的方法,它可使原聚合物导电性能大为改观.为使聚合物体系实现由非导电材料向导电材料的转变,需要填充足够多的导电物质,使之在混合体系中形成连续的导电网络. Sumita等^[6]对在高密度聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的混合物中掺杂碳黑后形成的导电聚合物进行了研究,提出了“双渗流”(Double percolation)的概念.他们指出掺杂CB的两聚合物混合体系的导电性能由两方面因素决定:一是CB富含相中CB的含量;二是CB富含相本身在结构上的连续性.该理论很好地解释了聚合物的导电行为.双渗流概念从聚合物结构上讲,可称之为“共连续”(Cocontinuous)结构^[7],即一条连续通路存在于另一条连续通路之中.

本研究将上述在聚合物中掺杂导电物质使之具有导电能力的做法引入质子导电膜的制备中,即在高阻抗聚合物中混入离子交换材料,使之形

成“共连续”结构,以提高膜的质子导电能力.另外,参照渗透蒸发膜的理论,我们认为DMFC用膜要想达到好的醇-水(质子)分离效果,膜内应达到适宜的亲水-疏水平衡,而这一平衡可通过共混材料的加入来调节. Lin等^[8]首次尝试将偏氟乙烯-六氟乙烯(VDF-HFP)共聚物与Nafion溶液共混后制膜,发现加入62.5 vol%的VDF-HFP后,膜的电导率下降了2个数量级;仅加入25 vol%的VDF-HFP时,共混膜的阻醇性能可提高6倍.如果以电导率和甲醇透过速率的比值来表征综合性能的话,共混膜的性能可达到Nafion膜的25%.这一结果给开发新型阻醇质子交换膜指出了新的方向.

研究中选用全氟磺酸离子交换材料(Nafion)和聚偏氟乙烯(PVDF)分别作为导电和非导电材料,同时以PVDF作为调节Nafion亲、增水性的材料,考察了共混膜的性能.

1 聚偏氟乙烯-Nafion 共混膜(PVDF-Nafion)的制备

Nafion是广泛用于聚合物电解质膜燃料电池中的质子导电膜材料.简单地说,它是由聚四氟乙烯骨架和末端带有磺酸基团的支链构成的一种离子交换材料.

将Nafion溶液(SE-5112, Nafion固体含量为5 wt%, Dupont公司出产)在60℃下蒸发掉溶剂得到Nafion固体后,溶于二甲基甲酰胺(DMF)中,配成5 wt%的Nafion-DMF溶液.另配制5 wt% PVDF-DMF溶液,将两种溶液按一定比例混合并搅拌均匀,在玻璃板上流延成膜.60℃下干燥2 h,再在100℃下热处理1 h,自然冷却至室温后,浸于去离子水中揭下.按此方法制备了纯PVDF膜、Nafion(DMF)重刮膜及Nafion含量分别为25%、50%、

* 2001-09-21 收稿, 2002-01-12 修稿; 国家973重大基础研究项目(项目号G20000264)和国家自然科学基金资助项目(基金号29976033)

67%、75%的共混膜,膜厚约为 $15\ \mu\text{m}$ 。

2 PVDF-Nafion 共混膜的 SEM 照片

从 PVDF-Nafion 共混膜的 SEM 照片(图 1)可以看到膜表面光滑均匀,膜结构致密均一。

3 共混膜的阻醇及导电性能测试结果及分析

膜的阻醇和导电性能分别用甲醇透过系数($P, \text{cm}^2/\text{s}$)和电导率($\sigma, \text{S}/\text{cm}$)表征。其中,甲醇透过系数通过隔膜扩散池法测定甲醇透过率得到;电导率则通过两电极法用交流低阻表(工作频率 $1000\ \text{Hz}$)测定^[9]。

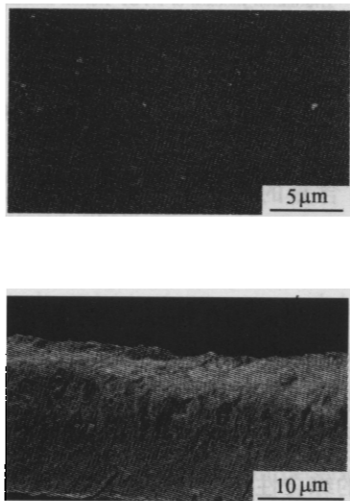


Fig. 1 SEM views of a PVDF-Nafion membrane

a) Surface; b) Cross-section

3.1 PVDF-Nafion 共混膜的导电性能 PVDF-Nafion 共混膜在 $1\ \text{mol}/\text{L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电导率示于图 2。由于 PVDF 是非导电材料,疏水性又很强,所以即使在 H_2SO_4 溶液中,其电导率也很低($\sim 10^{-8}\ \text{S}/\text{cm}$)。同是 Nafion 材料膜, Nafion117 商品膜的电导率是 Nafion(DMF)重刮膜电导率的 25 倍。导电性能的这种差异可能是由于制膜工艺的不同造成膜在微观结构上发生了改变。有机溶剂

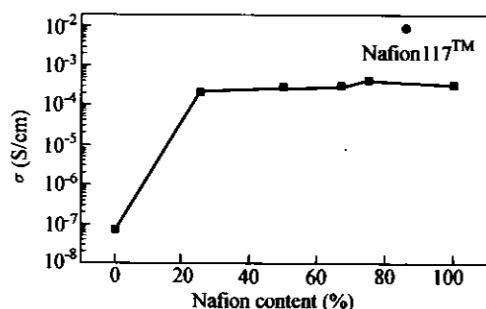


Fig. 2 Conductivity of PVDF-Nafion blend membranes versus nafion content

蒸发法的成膜过程中,极度的缺水状态可能使膜内磺酸基团难以形成象商品膜中存在的那种团簇结构或难以形成充分连通的团簇网络结构^[10-12]。即使后来将膜置于水中,也没能使已经形成的这种膜结构得到改善,因此,表现在电导率上,重刮膜对质子的传导能力较商品膜明显下降。

实验范围内,加入 25% 的 Nafion 后,电导率较纯 PVDF 膜有显著提高(增大了约 3 个数量级)。根据渗流(Percolation)理论,对于理想的三维连续无规混合体系,导电聚合物的渗流阈值为 15%^[13]。在实际体系中,渗流阈值还受导电相的分散状态、尺寸、形状和取向等诸多因素的影响。Nafion 含量为 25% 时,显然已经达到或超过了渗流阈值,因此,膜的导电性能较非导电的 PVDF 材料有明显提高。

与 Nafion117 膜相比,含 75% Nafion 的共混膜电导率大约降低了 2 个数量级, Nafion 含量在 75% ~ 25% 时,其电导率变化很小。对于共混膜导电性能随组成的这种变化,我们试用膜内共连续结构和结构相转变理论来解释。当全氟磺酸离子交换材料 Nafion 与少量 PVDF 共混时, Nafion 是连续相,保持着连续导电网络结构,而 PVDF 是分布其中的分散相,也就是说, PVDF 的加入等同于在导电体中掺杂了非导电杂质,显然这会使电导率有一定程度的下降。 Nafion 含量在 25% ~ 75% 范围内时,膜内两组分形成了共连续结构。 Nafion 材料内的连续导电网络依然存在,而 Nafion 连续相又存在于 PVDF 的连续相中。当 PVDF 含量高于 75% 后,膜内发生结构相转变, PVDF 成为连续相,而 Nafion 成为分散相。 Nafion 相的连续性及其导电网络的连续性都被破坏,从而导致电导率迅速下降。当然,这里要说明的是,以上从相转变角度来解释电导率的变化时,有一个前提假设,即假定只要 Nafion 相连续,其中的导电网络就是连续的。对于电子导电材料(如碳黑),只要其在连续富含相中的含量超过临界值,这一假设都是成立的。但对于象 Nafion 这样的离子导电材料,其导电性能不但受离子交换基团数量的影响,还受离子团簇连续性的影响,而离子团簇的连续性与膜内含水量密切相关。所以,针对本研究中出现的情况来说,当 PVDF 含量高于 75% 时,膜内 Nafion 相可能仍然是连续的,但由于 PVDF 的强疏水作用使膜的含水率降低致使其中的团簇之间可能已不再连通。这种连续相中导电通路的崩溃可能也是造成

共混膜电导率迅速降低的一个原因。

与 Nafion (DMF) 重刮膜比较, 加入 25% 的 PVDF 后, 电导率并无下降现象, 这是与 Nafion117 商品膜相比不同的地方。这是由于 PVDF 的加入一方面使膜的非导电物质质量增多, 不利于膜的导电, 但它同时使膜的微观结构向有利于导电的方向发生了改变, 两者的综合结果使总电导率无变化。

3.2 PVDF-Nafion 共混膜的阻醇性能 由图 3 可见, 在 1 mol/L 甲醇溶液中, Nafion(DMF)重刮膜的甲醇透过系数比 Nafion117 商品膜减小了 75%。共混膜的阻醇效果介于纯 PVDF 膜和 Nafion 膜之间。纯 PVDF 膜的阻醇效果相当好, 透过系数仅有 $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。随 Nafion 含量的增加, 共混膜的甲醇透过系数呈上升趋势。Nafion 含量为 25% 时, 透过系数为 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$; Nafion 含量增加到 75%, 透过系数增大到 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。虽然如此, PVDF-Nafion 共混膜的甲醇透过系数还是较 Nafion 商品膜减小了 1~3 个数量级, 这说明聚偏氟乙烯的加入极大地改善了膜的阻醇效果。

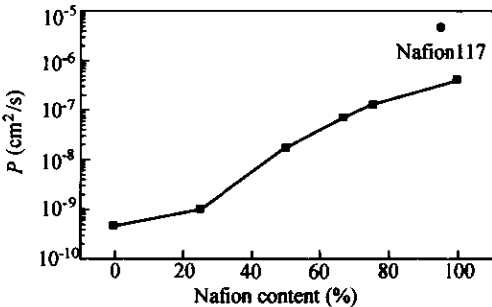


Fig.3 MeOH permeability of PVDF-Nafion blend membranes versus Nafion content

4 PVDF-Nafion 共混膜综合性能评价

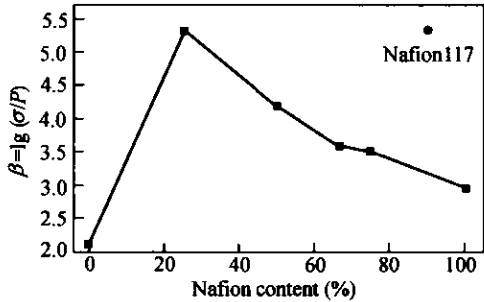


Fig.4 Evaluation indexes of PVDF-Nafion membranes

为便于对阻醇质子导电膜的综合性能评价及与 Nafion 商品膜对比, 在此定义了 $\beta = \lg(\sigma/P)$ 作为综合指标。PVDF-Nafion 共混膜的综合性能指标 β 与 Nafion 含量的关系示于图 4。纯 PVDF 膜虽然阻醇性能相当好, 但其极差的离子导电能力使其综合性能指标值很小。离子交换材料 Nafion 的混入使膜的综合性能提高。但 Nafion 含量高于 25% 后, 由于甲醇透过率增加的影响逐渐显著, 综合性能指标又开始降低。

实验中制备的 Nafion 含量为 25% 和 50% 的两种共混膜的综合性能指标均超过了 Nafion117 商品膜, 这主要得益于阻醇性能的大幅度提高。其中含 25% Nafion 的共混膜, β 值达到了 5.4。更直观地讲, 如果直接以 (σ/P) 值的大小来评价膜的综合性能, 该共混膜的综合性能超过了 Nafion 117 商品膜约 40 倍。就成本而言, PVDF-Nafion 共混膜也有希望低于 Nafion 商品膜。这些都预示着 PVDF-Nafion 型共混膜大有希望成为一种新型的直接甲醇燃料电池用聚合物膜。

REFERENCES

1 Wainright J S, Wang J T, Weng D, Savinell R F, Litt M. J Electrochem Soc, 1995, 142(7): L121 ~ L123

2 Wu Hong(吴洪), Wang Yuxin(王宇新), Wang Shichang(王世昌). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2000, 17(4): 7 ~ 11

3 Swapank Bhattacharya, Marcel Dekker. Metal-Filled Polymers: Properties and Applications. New York: 1986. 165 ~ 223

4 Gubbels F, Jerome R, Teyssie Ph, Vanlathem E, Deltour R, Calderone A, Parente V, Bredas J L. Macromolecules, 1994, 27: 1972 ~ 1874

5 Ouyang Meng, Chi Ming Chan. Polymer Engineering and Sci, 1996, 36(21): 2676 ~ 2682

6 Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y, Asai S, Miyasaka K, Tanemura M. Colloid and Polymer Science, 1992, 270: 134 ~ 139

7 Knackstedt M A, Roberts A P. Macromolecules, 1996, 29: 1369 ~ 1371

8 Lin Jung-Choun, Ouyang Meng, Fenton J M, Kuntz H R, Koberstein J T, Cutlip M B. J Appl Polymer Sci, 1998, 70: 121 ~ 127

9 Wu Hong(吴洪). A study on alcohol rejective proton exchange membranes for direct methanol fuel cell(直接甲醇燃料电池用阻醇质子导电膜的研究). Ph D thesis(博士论文), Tianjin University(天津大学). 2000

10 Eisenberg A. Macromolecules, 1970, 3: 147 ~ 150

- 11 Kenneth A M. *Macromol Chem Phys*, 1988, C28(1):65 ~ 98
- 12 Eisenberg A, Hird B, Moore R B. *Macromolecules*, 1990, 23:4098 ~ 4107
- 13 Stauffer D, Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. 2nd ed, London: Taylor and Francis, 1992. 138 ~ 140

STUDY ON THE PREPARATION AND PROPERTIES OF PVDF-BLEND-NAFION MEMBRANES

WU Hong, WANG Yuxin, WANG Shichang

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract In order to solve the methanol crossover problem caused by the poor alcohol rejecting ability of the Nafion™ membranes currently used in direct methanol fuel cell (DMFC), polyvinylidene fluoride (PVDF) was blended with Nafion material to prepare a new type of membrane for DMFC and its ionic conductivity and the methanol permeability was investigated. PVDF was used here to regulate the ratio between hydrophilic group and the hydrophobic group exist in the blend membranes according to the hydrophilic-hydrophobic balance theory proposed in pervaporation. The adding of PVDF lead to a great improvement of the membrane's MeOH rejection. When PVDF content was increased from 25% to 75%, the MeOH permeability was reduced from $\sim 10^{-7}$ to $\sim 10^{-9}$ cm²/s, 1 to 3 orders of magnitude lower than that of Nafion117. The membrane conductivity decreased, although remaining at high value ($\sim 10^{-4}$ S/cm), with the increase of PVDF content. Compared with the Nafion117 membrane, the PVDF-Nafion blend membrane with only 25% of Nafion showed an improvement in performance by about 40 times, if the ratio (σ/P) was adopted to characterize the performance of a membrane for DMFC. Percolation theory, cocontinuous morphology features and phase transition model were applied to explain the behavior of membrane conduction.

Key words Fuel cell, Direct methanol fuel cell, Polymer electrolyte membrane, Proton conductivity, Methanol permeability