

磺化聚醚醚酮/三羧基丁烷膦酸锆 复合质子交换膜的研究*

黄绵延 王宇新 蔡雨泉 许 莉**

(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)

摘 要 通过在磺化聚醚醚酮(SPEEK)中掺杂 1,2,4-三羧基丁烷-2-膦酸锆($Zr(PBTC)$)制备出 SPEEK/ $Zr(PBTC)$ 复合质子交换膜.结果表明,与纯 SPEEK 膜相比, $Zr(PBTC)$ 的掺杂能降低复合膜的吸液量及甲醇透过系数,且随着 $Zr(PBTC)$ 含量的增加,这种作用越趋明显.在室温至 80℃范围内,复合膜的甲醇透过系数在 $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级上,远小于 Nafion[®] 115 膜.在饱和湿度下,当温度大于 90℃时,含 40 wt% $Zr(PBTC)$ 的复合膜电导率超过 Nafion[®] 115 膜,并在 160℃时达到 $0.36 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.使用温度的提高及在高温下的高电导率表明该复合膜适合在高温 DMFC 中使用.

关键词 磺化聚醚醚酮,膦酸锆,复合膜,直接甲醇燃料电池

直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)具有高效、清洁和燃料储运方便的优点,尤其适合作为移动电源和便携电池,因此成为 20 世纪 90 年代以来研究和开发的热点^[1~3].DMFC 技术尽管经过多年的发展后得到了很大的提高,但目前仍然存在两大难题.一是电极催化剂的活性和稳定性差,在阳极造成很大的过电位损失;另一个是商品质子交换膜 Nafion 等的阻醇性能差,甲醇从阳极渗透到阴极,不但造成燃料的浪费,还引起混合过电位导致电池性能下降^[4,5].提高操作温度是缓解 DMFC 这些难题的途径之一.在高温下,催化剂活性提高,并且对 CO 的耐受性增强.当操作温度高于 100℃时,甲醇和水以气态形式存在,甲醇透过会显著降低.另外,高温操作也会使燃料电池系统的水热管理变得简单^[6].但昂贵的全氟磺酸膜由于阻醇性能差、高温下失水造成电导率太低而无法在高温操作的要求,因此,开发出适合在高温下使用的电导率高、阻醇性能好、价格低廉的质子交换膜是当前研究热点.

磺化聚醚醚酮膜(SPEEK)因为具有高电导率和低甲醇渗透^[7~9]的特点而被广泛认为很有希望用作 DMFC 质子交换膜.SPEEK 膜的电导率、阻醇性能以及机械性能等都与其磺化度(DS)有很大关系.高磺化度虽然可以使膜提供高的电导率,但也造成高温下膜溶胀严重,甚至溶解.为了克服这个

缺点,一些研究者在 SPEEK 中掺杂无机物,例如 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 和 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 等^[10,11],尽管复合膜的阻醇能力以及高温下抗水溶胀性能有所提高,但由于掺杂的无机物本身不具备导电性或电导率太低,造成膜的导电性能不高.

为改善掺杂 SPEEK 膜的性质,本文以 $Zr(PBTC)$ 为掺杂物来制备复合膜.1,2,4-三羧基丁烷-2-膦酸锆($Zr(PBTC)$)是属于四价金属层状膦酸盐,它具有有机-无机复合型分子结构(图 1),这种复合型结构使得 $Zr(PBTC)$ 不但具有较高的化学和热稳定性,还具有不溶于水的优点^[12].另外,连接在主链上的多个羧基使得它又具有较高的质子电导率.Yamazaki 等^[13,14]的研究显示, $Zr(PBTC)$ 在 100 ~ 200℃区间内饱和湿度下的电导率在 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级.

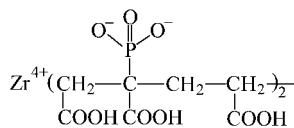


Fig. 1 Chemical structure of $Zr(PBTC)$

通过在 SPEEK 中掺杂高电导率的质子导体 $Zr(PBTC)$ 制备复合膜,我们希望该复合膜既能克服 SPEEK 膜高温溶胀严重的缺点,又有高电导率和低甲醇透过系数,以适合高温 DMFC 使用.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚醚醚酮(PEEK)购于吉林大学化学系,1,2,4-三羧基丁烷-2-膦酸(PBTC), $\text{HOOCCH}_2(\text{HOOC})\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,由常州科威精细化工厂提供,其它试剂均为分析纯,购于天大科威化学公司,热重分析仪(TGA,Shimadzu TA-50),环境扫描电镜(PHILIPS XL30 ESEM),频率响应分析仪(Autolab PG-STAT 20),示差折光仪(LCD201,WINOPAL)。

1.2 Zr(PBTC)的合成

参照 Yamazaki^[13] 和 Clearfield^[15] 的方法合成 Zr(PBTC)。首先,0.02 mol 的 $\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 30 mL 的去离子水中,然后加入 15 mL 48% 的氢氟酸,生成氟锆化合物。再于 80℃ 下往溶液中加入 0.04 mol 的 PBTC。随着 HF 不断挥发,Zr(PBTC)逐渐生成并结晶析出。4 天后,将结晶颗粒多次洗涤和过滤,直至滤液的 pH 值大于 3.5。最后 Zr(PBTC)颗粒经干燥和研磨后备用。

1.3 聚醚醚酮的磺化

称取 10 g PEEK 粉末溶于 100 mL 浓硫酸中,60℃ 下剧烈搅拌反应 2.5 h 后,将溶液倒入大量的冰水混合物中,搅拌后静置过夜,再用去离子水多次洗涤,直到溶液的 pH 接近 7 时过滤出沉降的磺化聚合物 SPEEK。所得磺化度为 55% 的 SPEEK 在 60℃ 下干燥 24 h 后备用。SPEEK 的磺化度采用酸碱滴定的方法来测定^[7]。

1.4 复合膜的制备

称取一定量 Zr(PBTC) 粉末放入制膜溶剂 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc),经搅拌和超声脱气后形成均匀的混合物。再按比例加入一定量 SPEEK,经搅拌和超声脱气后得到含 SPEEK 质量分数为 10% 的制膜液。把制膜液倒入玻璃板膜池内浇铸成膜,于 60℃ 下干燥 12 h,再在 100℃ 热处理 4 h 以蒸发残余溶剂。自然冷却至室温后,将膜池浸入去离子水中揭膜。将揭下的膜在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中浸泡 24 h,其后用去离子水多次洗涤以除去残留酸,最后把膜浸泡在去离子水中待用。测得干膜的厚度为 80~90 μm 。

1.5 膜的表征

Zr(PBTC) 粉末、纯 SPEEK 膜和 SPEEK/Zr(PBTC) 复合膜的热稳定性采用热重分析仪测定。取约 10 mg 样品放入石英坩锅中在氮气气氛下测

试,升温速度为 10 K/min,温度范围是从室温至 800℃。

为了观察膜的微观形态以及 Zr(PBTC)颗粒在膜内的分布情况,采用扫描电镜对膜的表面和断面进行观察。为观察膜的脆性断裂断面,将膜在液氮中冷冻打断。

SPEEK 膜及其复合膜在甲醇水溶液中的吸液量采用干湿重法测定。将制得的膜在一定温度下于 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇溶液中浸泡 24 h 后取出,用吸水纸擦干表面的液体,测定膜的湿重 W_w 。再把膜在 60℃ 的烘箱重烘干,快速称得膜的干重 W_d 。膜的吸液量按下式计算:

$$\alpha = (W_w - W_d) / W_d$$

膜在不同温度下水平方向上的质子电导率通过两电极交流阻抗法^[16,2] 用频率响应分析仪(frequency response analyzer,FRA)测定。测量时 FRA 的扫描频率范围取 0.1 Hz ~ 1 MHz,相对湿度为 100%,温度范围是从室温到 170℃。在阻抗谱图上,以曲线的线性部分与横轴的交点为质子交换膜的电阻 R 。膜的质子电导率由电阻通过 $\sigma = L/RA$ 算得,式中 L 为膜的长度, A 为膜的导电面积。不同温度下 Zr(PBTC) 质子电导率的测定是将其压成薄片后,按照文献^[7] 的描述进行。

采用隔膜池法对膜的甲醇透过系数(P , $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)进行测量^[16]。膜池由 A、B 两个对称的容积为 16.8 mL 的半室构成。待测膜夹于两半室间。开始时,A 室中加入一定浓度的甲醇-水溶液,B 室中加入纯水。测量时 B 室溶液送至示差折光仪(differential refractometer)内在线检测。通过 B 室甲醇浓度与测试时间的关系曲线,计算出甲醇透过系数。

2 结果与讨论

在 Zr(PBTC)的合成过程中,加入 HF 的作用是先生成溶于水的氟锆化合物(ZrF_6^{2-}),80℃ 下加入 PBTC 后,随着 HF 的挥发,不溶于水的 Zr(PBTC)慢慢生成并结晶析出。如不加 HF 而直接快速生成 Zr(PBTC),得到的是无定形的电导率很低的膦酸盐^[17]。

在磺化 PEEK 时,使用发烟硫酸或氯磺酸作磺化试剂可能造成其降解或交联^[18],因此采用浓硫酸对 PEEK 进行磺化。磺化反应在 60℃ 下进行,通过控制反应时间,可以得到不同磺化度的 SPEEK。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 60% 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, 磺化度很高的 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, 无法满足燃料电池的使用要求。基于综合考虑, 为得到较高的电导率, 我们选择了磺化度较高 ($DS = 55\%$, 每个重复单元含 0.55 个 $-SO_3H$) 的 SPEEK 来掺杂 $Zr(PBTC)$ 制备复合膜。该 SPEEK 为 $60^\circ C$ 磺化 2.5 h 所得产物。

$Zr(PBTC)$ 粉末、纯 SPEEK 膜及含 30 wt% 和 40 wt% $Zr(PBTC)$ 的复合膜的 TGA 分析结果见图 2。从图中可以看出, $Zr(PBTC)$ 和所有膜在 $250^\circ C$ 前的质量损失均小于 5%, 这部分质量损失是因为无机物里所含水及制膜时残留的少量溶剂挥发所致。 $Zr(PBTC)$ 的明显热失重发生在 $250 \sim 400^\circ C$ 和 $450 \sim 550^\circ C$ 两个温度范围内, 前面的质量损失是由 CH_2 有机组分的热分解引起, 而后面的热失重是由羧基的热分解造成。这与 Yamazaki 等^[13] 报道的结果是相符的。SPEEK 的明显热失重发生在 $250 \sim 350^\circ C$ 和 $450 \sim 550^\circ C$ 两个温度范围内, 前者是由于 $-SO_3H$ 的热分解造成而聚合物骨架的热降解引起后者。通过 TGA 分析结果可看出, $Zr(PBTC)$ 及 SPEEK/ $Zr(PBTC)$ 复合膜在 $250^\circ C$ 前都不会发生热降解。

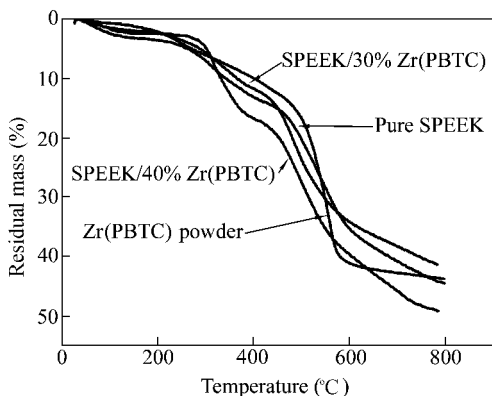


Fig. 2 TGA curves of SPEEK, SPEEK/ $Zr(PBTC)$ composite membranes and $Zr(PBTC)$ powder

含 40 wt% $Zr(PBTC)$ 复合膜断面的 SEM 照片见图 3。可以发现 $Zr(PBTC)$ 颗粒被 SPEEK 聚合物均匀分散并被很好地包埋, 没有发生团聚。 $Zr(PBTC)$ 颗粒尺寸约为 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ 。

膜的吸液(水)量不仅直接影响膜电导率的大小, 而且还能侧面反映出膜的溶胀程度。适量的水

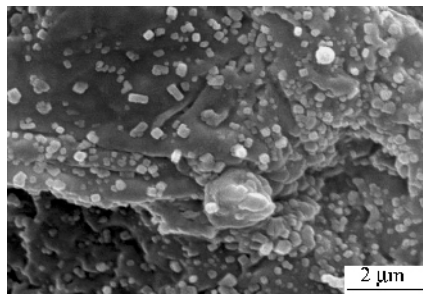


Fig. 3 Cross-section SEM image of composite membrane containing 40 wt% $Zr(PBTC)$

对膜保持高的电导率是必需的, 但过高的水含量则会导致膜过分溶胀而失去尺寸稳定性和机械强度。不同温度下不同 $Zr(PBTC)$ 含量的复合膜在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇水溶液中的吸液量结果见图 4。在相同温度下, 吸液量随着 $Zr(PBTC)$ 含量的升高而降低, 这是因为 $Zr(PBTC)$ 与聚合物在膜内依靠氢键交联形成网络状结构, 这种结构可以抑制膜的溶胀, 从而减少膜的吸液量^[10], 这种抑制效果在高温下更明显, 有利于复合膜在高温下保持尺寸稳定性及机械强度。 $60^\circ C$ 时, SPEEK 膜可以吸收 1.2 倍于自身重量的甲醇和水, 而含 40 wt% $Zr(PBTC)$ 的复合膜吸液量远小于 SPEEK 膜。

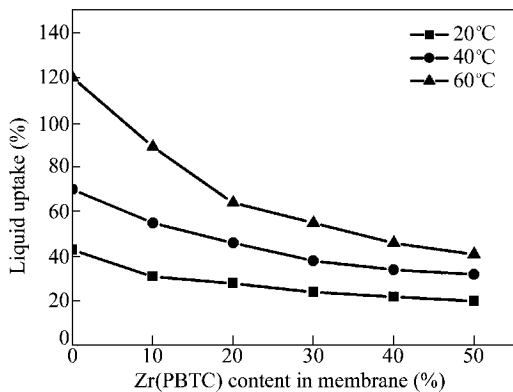


Fig. 4 Liquid uptake of the composite membranes in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ methanol solution as a function of $Zr(PBTC)$ content under different temperature

图 5 反映了 SPEEK 膜、SPEEK/20、30、40 wt% $Zr(PBTC)$ 复合膜、Nafion[®] 115 膜在不同温度下的甲醇透过系数。从图中可以看出, 各种膜的甲醇透过系数与温度的关系均符合 Arrhenius 方程。通过计算可得到膜的甲醇穿透活化能, 其中 SPEEK 膜及 SPEEK/ $Zr(PBTC)$ 复合膜的甲醇穿透活化能明显小于 Nafion[®] 115 膜。室温下, Nafion[®] 115 膜的甲醇透过系数为 $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 这和 Tricoli 等报道的

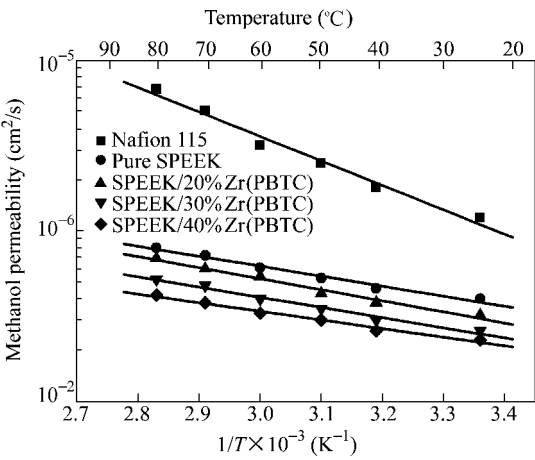


Fig. 5 Methanol permeability of membranes at different temperature

结果 $1.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 是基本一致的^[19]. 纯 SPEEK 膜室温下的甲醇透过系数是 $4.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 远小于 Nafion[®] 115 膜. 在整个测试温度范围内, SPEEK 膜及 SPEEK/Zr(PBTC) 复合膜的甲醇透过系数都比 Nafion[®] 115 膜小几倍甚至一个数量级. 这种差异由 SPEEK 膜和全氟磺酸膜之间的微观结构差异造成的. 全氟磺酸树脂分子结构(以 Nafion 为例)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 (ion clusters) 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连续通道, 质子可沿这些通道进行传输, 甲醇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 的分子结构不同. 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, 磺酸基团的酸性弱得多^[20]; 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, 离子簇通道也窄, 膜阻醇能力较强^[20].

从图 5 可以看出, 在相同温度下, 复合膜的阻醇能力随着 Zr(PBTC) 掺杂量的增加而增强, 这是因为 Zr(PBTC) 颗粒在 SPEEK 内占据了甲醇渗透的通道, 增大了通道的曲折度, 使得甲醇渗透的阻力加大. 另外, Zr(PBTC) 与聚合物可在膜内与聚合物由于氢键的交联形成网络状结构, 抑制聚合物的溶

胀, 并减小了水和甲醇在膜内的通量^[10, 11, 14]. 复合膜在甲醇水溶液中的吸液量 (见图 4) 也证实了这种抑制效果.

Zr(PBTC) 的电导率在室温饱和湿度下为 $0.0098 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 且随着温度的升高而增大, 在 120°C 下达到 $0.042 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这与 Yamazaki 等^[13] 报道的结果基本一致. SPEEK 膜、SPEEK/Zr(PBTC) 复合膜和 Nafion[®] 115 膜在饱和湿度、不同温度下电导率的测试结果见图 6. 从图 6 可以看出, 各种膜的电导率与温度的关系基本符合 Arrhenius 方程. 通过 Arrhenius 方程, 可计算出膜的质子迁移活化能. Nafion[®] 115 膜质子迁移活化能为 $8.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 SPEEK 膜由于其质子通道窄, 且存在很多带有死端的分支, 使得质子迁移的阻力加大^[8], 质子迁移活化能为 $32.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 Nafion[®] 115 膜大很多.

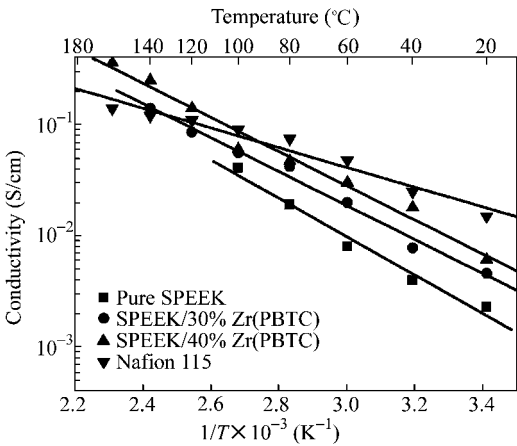


Fig. 6 Arrhenius plots of proton conductivity for membranes with different Zr(PBTC) content

纯 SPEEK 膜在更高温度下因为溶胀严重而失去机械强度, 所以电导率只测到 95°C . 纯 SPEEK 膜、复合膜及 Nafion[®] 115 膜的电导率都随着温度的升高而增大, 但 SPEEK 膜和复合膜电导率随温度升高而增加的趋势明显大于 Nafion[®] 115 膜. 这是因为 Nafion[®] 115 膜是一种强酸性膜, 在较低的温度下, 其磺酸基团就几乎离解完全 (所以在低温下它就有较高的电导率), 膜内质子的含量不会随温度的变化而增加, 温度的升高只是提高质子的移动速度, 对电导率影响不是很大^[2]. 但 SPEEK 是一种弱酸, 其磺酸根的解离程度随温度的升高而增加^[7, 20], 膜内的质子含量也随温度的升高而大幅度增加, 所以 SPEEK 膜及其复合膜的电导率随温度升高而增加的趋势远大于 Nafion[®] 115 膜. 对于复合膜来说, Zr(PBTC) 中的羧基的解离程度也是随温

度的升高而加大的. 含 40 wt% Zr(PBTC) 的复合膜的电导率在 90℃ 时超过 Nafion[®] 115 膜, 在 160℃ 时达到 $0.36 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 远大于相同条件下 Nafion[®] 115 膜的 $0.14 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

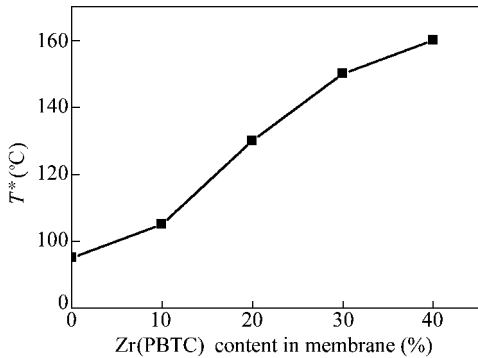


Fig. 7 Highest tolerable temperature of membranes with different Zr(PBTC) content

在电导率的测试过程中发现, 随着温度的升高, SPEEK 膜和复合膜的电导率并不是单调上升的, 而是存在一个极大值, 在该极大值后膜电阻突然增大. 这是因为膜在足够高的温度下会发生溶解, 致使通过电流的膜截面积减小, 从而电阻增加. 于是按溶解前的膜截面积计算得出的导电率变低. 换言之, 记录的膜电导率下降并非膜的真实性质, 而是膜发生溶解使其真实膜截面积变小所致. 我们

把膜电导率与温度关系测试中电导率极大值时的温度记为 T^* , 用以粗略反映质子交换膜的耐温性或可使用最高温度. SPEEK/Zr(PBTC) 复合膜的 T^* 随膜内 Zr(PBTC) 含量的变化结果见图 7. 可以看出, 复合膜的 T^* 高于相应的 SPEEK 膜, 且随着膜内 Zr(PBTC) 含量的增加, 复合膜的 T^* 呈上升的趋势. 这是由于加入的 Zr(PBTC) 在高温下有效地抑制了膜的溶胀和溶解, 从而提高了膜的可使用最高温度.

综上所述, 掺杂 Zr(PBTC) 能有效改善 SPEEK 膜的性能. 研究表明, 在相同温度下, 复合膜的甲醇透过系数和在甲醇水溶液中的吸液量均小于纯 SPEEK 膜, 且随着 Zr(PBTC) 含量的增加而减小, 其中复合膜的甲醇透过系数也远小于 Nafion[®] 115 膜. 纯 SPEEK 膜由于过分溶胀 95℃ 后就开始失去机械强度不能使用, 而含 Zr(PBTC) 的复合膜抗水溶胀能力明显增强, 使用温度得到很大提高. 复合膜的电导率在饱和湿度下随着温度的升高快速增加. 含 40 wt% Zr(PBTC) 的复合膜的电导率在 90℃ 时超过 Nafion[®] 115 膜, 并在 160℃ 下达到 $0.36 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 远大于相同条件下 Nafion[®] 115 的电导率 $0.14 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 高电导率, 低透醇系数, 以及明显提高了的可使用温度, 显示出 SPEEK/Zr(PBTC) 复合膜极有望用作高温 DMFC 质子交换膜.

REFERENCES

- Hogarth M P, Hards G A. *Platinum Met Rev*, 1996, 40(4): 150 ~ 157
- Li Lei (李磊), Xu Li (许莉), Wang Yuxin (王宇新). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (3): 452 ~ 455
- Li Lei (李磊), Xu Li (许莉), Wang Yuxin (王宇新). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (4): 465 ~ 468
- Ren X, Zawadzinski T A, Uribe F, Dai H. *Electrochem Soc Proc*, 1995, 95(23): 284 ~ 289
- Heinzel A, Barragan V M. *J Power Sources*, 1999, 84: 70 ~ 74
- Li Q F, Huang R H. *Chem Mater*, 2003, 15: 4896 ~ 4915
- Li L, Zhang J, Wang Y X. *J Membr Sci*, 2003, 226: 159 ~ 167
- Kreuer K D. *J Membr Sci*, 2001, 185: 29 ~ 39
- Bauer B, Jones D J, Roziere J, Tchicaya L, Alberti G, Casciola M, Massinelli L, Peraio A, Besse S, Ramunni E. *J New Mater Electrochem Syst*, 2000, 3: 87 ~ 92
- Silva V S, Ruffmann B, Silva H, Gallego Y A, Mends A, Madeira L M, Nunes S P. *J Power Sources*, 2005, 140: 34 ~ 40
- Silva V S, Schirmer J, Reissner R. *J Power Sources*, 2005, 140: 41 ~ 49
- Alberti G, Casciola M. *Annu Rev Mater Res*, 2003, 33: 129 ~ 136
- Yamazaki Y, Jang M Y, Taniyama T. *Sci and Tech of Advanced Material*, 2004, 5: 455 ~ 459
- Jang M Y, Yamazaki Y. *Solid State Ionics*, 2004, 167: 107 ~ 112
- Stein E W, Clearfield A, Subramanian M A. *Solid State Ionics*, 1996, 83: 113 ~ 124
- Li L, Xu L, Wang Y X. *Mater Lett*, 2003, 57(8): 1406 ~ 1410
- Kim Y T, Song M K, Kim K H, Park S B, Min S K. *Electrochimical Acta*, 2004, 50: 645 ~ 648
- Bishop M T, Karasz F E, Russo P S, Langley K H. *Macromolecules*, 1985, 18: 86 ~ 93
- Tricoli V, Carretta N, Bartolozzi M. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1286 ~ 1292

20 Kopitzke R W, Linkous C A, Anderson H R. J Electrochem Soc, 2000, 147: 1677 ~ 1682

SULFONATED POLY(ETHER ETHER KETONE)/ZIRCONIUM TRICARBOXYBUTYL-PHOSPHONATE COMPOSITE PROTON-EXCHANGE MEMBRANES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS

HUANG Mianyan, WANG Yuxin, CAI Yuquan, XU Li

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

Abstract Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) is a very promising alternative membrane material for direct methanol fuel cells. However, with fairly high degree of sulfonation (DS) SPEEK membranes can excessively swell or even dissolve at high temperatures. This restricts the membranes from working above a high tolerable temperature to get the high proton conductivity. To deal with this contradictory, insoluble zirconium tricarboxybutylphosphonate (Zr(PBTC)) powder was employed to make composite with SPEEK polymer with the attempt to improve the temperature tolerance of membranes. SPEEK/Zr(PBTC) composite membranes were obtained by casting homogeneous mixtures of Zr(PBTC) and SPEEK in *N,N*-dimethylacetamide on glass plates and then evaporating solvent at 60°C. Many characteristics of composite membranes were investigated, including thermal stability, liquid uptake, methanol permeability and proton conductivity. Results show that not only the temperature tolerance but also the methanol resistance of the SPEEK/Zr(PBTC) composite membranes was improved. The composite membranes with 30 wt% ~ 40 wt% of Zr(PBTC) have their methanol permeability around $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, which is one order of magnitude lower than that of Nafion[®] 115. High proton conductivity of the composite membranes can be also achieved because of the increased high tolerable temperature. Under 100% relative humidity the conductivity of the composite membrane with 40 wt% of Zr(PBTC) exceeded that of the Nafion[®] 115 membrane at 90°C and reached a high value of $0.36 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 160°C. Improved applicable temperature and high conductivity of the composite membrane indicate its promising application in DMFC operating at high temperature.

Key words Sulfonated poly(ether ether ketone), Zirconium phosphonate, Composite membrane, Direct methanol fuel cell