

SPEEK/PES-C、SPEEK/SPES-C 共混质子交换膜研究 *

高后君^{1,2} 王宇新^{1,2} 许 莉^{1**} 卫国强^{1,2} 王志涛^{1,2}

(天津大学¹ 化工学院² 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, DS = 61.68%)中分别混入酚酞型聚醚磺(PES-C)、磺化酚酞型聚醚磺(SPES-C, DS = 53.7%)制备出 SPEEK/PES-C、SPEEK/SPES-C 共混质子交换膜. 结果表明, 共混的两种聚合物之间均具有较好的相容性. PES-C、SPES-C 的混入能有效降低膜的溶胀及甲醇透过, 且随着共混量的增加, 这种作用越趋明显. 纯 SPEEK 膜在 75℃左右溶解, 而 SPEEK/PES-C(30 wt%)、SPEEK/SPES-C(30 wt%)共混膜在 80℃时溶胀度仅为 22.5%、26.32%. 在室温至 80℃范围内, 纯 SPEEK 及共混膜的甲醇透过系数都在 $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级上, 远小于 Nafion[®] 115 膜. 在饱和湿度下, 温度大于 90℃时, SPEEK/PES-C(20 wt%)共混膜电导率超过 Nafion[®] 115 膜. 温度大于 110℃时, SPEEK/SPES-C(30 wt%)共混膜电导率与 Nafion[®] 115 膜相当, 达到 $0.11 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 高电导率, 低透醇系数以及明显提高了的可使用温度表明该类共混膜有望在 DMFC 中使用.

关键词 磺化聚醚醚酮, 酚酞型聚醚磺, 磺化酚酞型聚醚磺, 共混膜, 直接甲醇燃料电池

质子交换膜是燃料电池的核心组件, 成为 20 世纪 90 年代以来研究和开发的热点^[1~8]. 磺化聚醚醚酮膜(SPEEK)因为具有高电导率和低甲醇渗透^[8,9]等特点而被广泛认为很有希望用作直接甲醇燃料电池(DMFC)质子交换膜. SPEEK 膜的电导率、阻醇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具有高的电导率, 但也导致膜高温下溶胀严重, 甚至溶解. 为了解决这个问题, 一些研究者在 SPEEK 中掺杂如 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 和蒙脱石等无机物制备复合膜^[10~14]. 另外, 也有研究者在 SPEEK 中混入碱性聚合物(如 PBI, PEI)^[15,16], 依靠酸碱之间的离子键作用提高膜的性能.

聚合物共混是对聚合物改性的一种有效方法. 通过共混, 可以得到综合各个聚合物组分优点的新材料. 为降低 SPEEK 膜的溶胀, 提高其使用温度, 本课题组及其他研究者分别尝试过制备 PES/SPEEK 共混膜^[17] 和 SPEEK/PVDF 共混膜^[18], 均取得一定效果. 本研究中, 我们在高磺化度的 SPEEK 中分别混入热稳定性好、成膜性能优异的酚酞型聚醚磺(PES-C)及磺化酚酞型聚醚磺(SPES-C), 制备出 SPEEK/PES-C 及 SPEEK/SPES-C 共混膜, 并测试了共混膜的性质, 包括共混聚合物的相容性, 膜的热稳定性、微观形貌、溶胀度, 甲醇

透过系数、电导率等.

1 实验部分

1.1 材料

聚醚醚酮(Victrex[®] PEEK, 450P, MW = 38300)及酚酞型聚醚磺(PES-C, MW = 65000)分别购于南京元邦工程塑料有限公司和中国科学院长春应用化学研究所, 试剂均为分析纯, 购于天大科威化学公司.

1.2 PEEK 及 PES-C 的磺化

PEEK 粉末 10 g 溶于 100 mL 浓硫酸中, PES-C 粉末 10 g 溶于 150 mL 浓硫酸中, 60℃下剧烈搅拌各反应一定时间后, 将溶液各自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 pH 接近 7 时过滤出沉降的磺化聚合物 SPEEK 及 SPES-C. 所得 DS 为 61.68% 的 SPEEK 及 DS 为 53.7% 的 SPES-C 在 60℃下干燥 24 h 后备用. DS 用酸碱滴定方法测定, 详细步骤见文献[8].

1.3 共混膜的制备

先称取一定量的 PES-C、SPES-C 分别放入制膜溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)中, 在 40℃下 PES-C、SPES-C 溶解后, 再在室温下搅拌至两种溶液完全透明. 接着按比例往溶液中分别加入

* 2008-04-02 收稿, 2008-05-13 修稿; 国家重点基础研究发展计划(项目号 2008CB617502)和国家自然科学基金(基金号 20606025)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xuli620@eyou.com

SPEEK,待 SPEEK 溶解后搅拌得到聚合物总质量分数均为 10% 的制膜液.把经超声脱气后的制膜液分别倒入玻璃板膜池内浇铸成膜,60℃ 下干燥 12 h,再于 100℃ 热处理 4 h 以蒸发残余溶剂.自然冷却至室温后,把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 以充分质子化,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.用螺旋测微器测得干膜厚度为 85 ~ 95 μm .

1.4 膜的表征

基于高聚物在玻璃化温度转变时热容增加这一性质,采用示差扫描量热仪(DSC, Shimadzu TA-50)测定聚合物玻璃化转变温度 T_g .取约 10 mg 样品放在铝坩埚中,氮气环境下测试,升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,温度测试范围为室温至 400℃.

为了观察膜的微观形态,采用环境扫描电镜(PHILIPS XL30 ESEM)对膜断面进行观察.为获得膜脆性断裂断面,将膜在液氮中冷冻打断.

PES-C、SPES-C、SPEEK 及 SPEEK/PES-C、SPEEK/SPES-C 共混膜的热稳定性采用热重分析仪(TGA, Shimadzu TA-50)测定.取约 10 mg 样品放入石英坩埚锅中在氮气气氛下测试,升温速度为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围从室温至 800℃.

将干膜浸入某溶液后,该膜可能会发生溶胀,引起其尺寸一定程度上的变化.用溶胀度(SD)来表征膜的溶胀行为.实验中,先将干膜剪裁成大小为约 $3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的长方形膜片(面积为 S_d),浸入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇水溶液中,充分溶胀 48 h 后取出,立即测定湿膜的尺寸,得到面积 S_w ,通过下式计算膜的溶胀度 SD:

$$\text{SD} = \frac{S_w - S_d}{S_d} \times 100\%$$

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^[8].膜池由 A、B 两个容积各为 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 室溶液由示差折射仪在线检测.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.

膜在不同温度下水平方向上的质子电导率通过交流阻抗法用频率响应分析仪(frequency response analyzer, FRA, Autolab PG-STAT20)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 160℃.

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 是膜的长度, A 为膜的导电面积.对于在 160℃ 前发生高温溶解的膜,通过测量电导率测量前后膜是否发生失重来验证膜是否溶解.膜称重之前在 70℃ 下干燥 24 h.

2 结果与讨论

2.1 SPEEK、SPES-C 的合成

磺化过程是一种亲电反应,受磺化试剂的亲电性和被磺化聚合物的给电子特性影响.由于 PEEK、PES-C 具有较高的磺化反应活性,因而可在较温和的环境中发生. PEEK、PES-C 的磺化一般用浓硫酸做磺化试剂^[8].在一定的温度下,磺化不同时间可得到不同 DS 的 SPEEK、SPES-C. SPEEK、SPES-C 的溶胀、溶解性能与其磺化度有直接关系.室温下,当 DS 大于 38% 时, SPEEK 可溶于 DMF、DMSO 等极性溶剂;当 DS 大于 60% 时, SPEEK 在甲醇水溶液中的溶胀度较大;当 DS 大于 70% 时, SPEEK 可溶于甲醇中;DS 大于 90% 时 SPEEK 则可直接溶于水.因此,DS 很高的 SPEEK 膜不适宜 DMFC 长期使用,而 DS 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.为使膜具有较高的电导率,本研究中选择高 DS 的 SPEEK 来改性,其 DS 为 61.68%,是在 60℃ 下磺化 3.5 h 所得.对于 SPES-C 而言,任意 DS 的聚合物都可溶于 DMF、DMSO 等极性溶剂中;即使 DS 高到 70%,其在沸水中的溶胀度仍相当小;只有 DS 大于 82% 时,聚合物在甲醇水溶液中的溶胀度才比较明显.但由于酚酞侧基的空间位阻较大,DS 太高的 SPES-C (DS > 65%) 干膜在室温下较脆,无法使用.通过 SPEEK 与 PES-C 或 SPES-C 的共混,可以得到综合各个聚合物组分优点的新材料.制备 SPEEK/SPES-C 共混膜时,为保持 SPEEK 高电导率的特性,选用 DS 为 53.7% 的 SPES-C 来共混,该 SPES-C 为 60℃ 下磺化 2.5 h 所得.需要指出的是,本文中膜所标注的磺化度为膜材料最终的磺化度;膜在表征前,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中浸泡 24 h 以充分质子化,以得到实际磺化度下的膜.

2.2 共混聚合物的相容性及膜形貌分析

通过测定共混聚合物的玻璃化温度来判断共混体系的相容性是一种简单可靠的方法^[19].具有不同玻璃化温度的两种聚合物共混后,若在各自

的玻璃化温度之间仅出现一个玻璃化温度,说明这两种聚合物之间具有较好的相容性^[19]. PES-C、SPEEK、SPEEK/PES-C (30%) 及 SPEEK/SPES-C (30%) (PES-C、SPES-C 质量含量为 30%, 不同 PES-C、SPES-C 质量含量的膜类似标记)膜的 DSC 测试结果见图 1. 由图 1 看出,SPES-C、SPEEK/PES-C (30%)、SPEEK/SPES-C (30%)、SPEEK 在 100℃ 左右都出现一个吸热峰,这是由于聚合物中所含水分吸热挥发所引起的. PES-C、PEEK 玻璃化温度分别在 260℃、143℃ 左右,聚合物 SPES-C、SPEEK 的玻璃化转化区分别在 276℃、205℃ 左右. 可见,聚合物磺化使其玻璃化温度升高了. 这是由于磺化引入吸电子基团—SO₃H 后,聚合物的分子间相互作用力增大所致. SPEEK/PES-C (30%) 及 SPEEK/SPES-C (30%) 膜分别在 SPEEK 与 PES-C 及 SPEEK 与 SPES-C 之间都仅出现一个玻璃化温度,表明具有相似聚芳醚结构的 SPEEK 与 PES-C 及 SPEEK 与 SPES-C 之间的相容性较好.

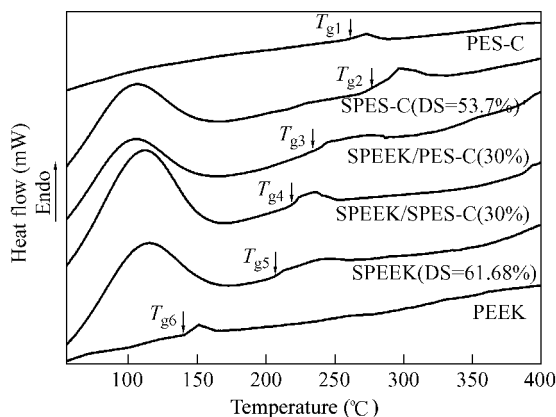


Fig. 1 DSC curves of PES-C, SPES-C, SPEEK, SPEEK/PES-C (30%) and SPEEK/SPES-C (30%) blend membranes

聚合物之间的相容性影响共混膜的形貌. 图 2 是 SPEEK/PES-C (30%) 及 SPEEK/SPES-C (30%) 共混膜的断面电镜扫描照片. 由于共混的两种聚合物之间的相容性好,成膜时没有发生各自的团聚而出现大尺度相分离. 所以微观上共混膜均匀致密,没有明显的相分离发生.

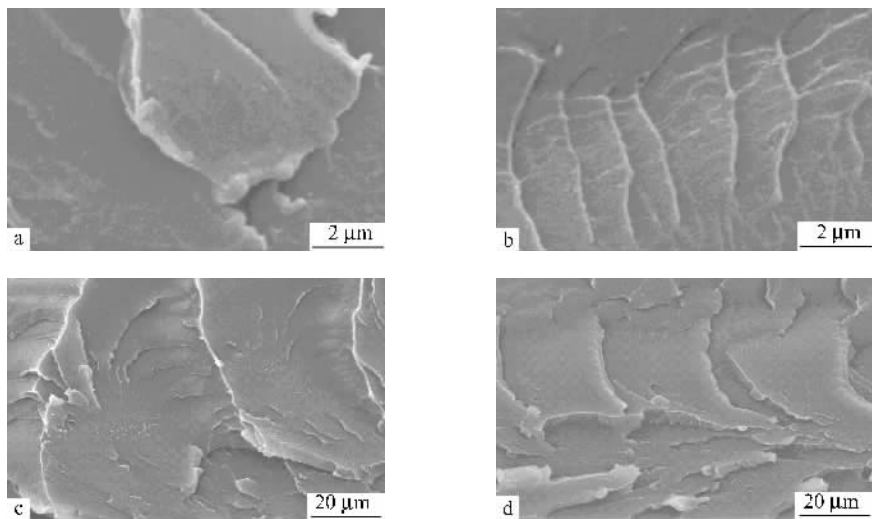


Fig. 2 Cross-section images of (a), (c) SPEEK/PES-C (30%) and (b), (d) SPEEK/SPES-C (30%) blend membranes

2.3 膜的热稳定性

图 3 是 PES-C、SPES-C、SPEEK、SPEEK/PES-C (30%)、SPEEK/SPES-C (30%) 膜的热重分析结果. 除 PES-C 膜外,其它膜在 40~200℃ 区间均有约 2%~3% 的失重,这是由于其内磺酸基团结合水的脱除所导致的. PES-C 不含磺酸基团,因此在该区间没有失重. 而且 PES-C 在 450℃ 前几乎没有热失重发生,可见具有很高的热稳定性. 其 450℃ 以后的热失重是由于聚合物主链的热分解造成. SPES-C、SPEEK/PES-C (30%)、SPEEK/SPES-C (30%)、SPEEK

的第一次明显热失重均发生在 300~400℃ 区间内,这是由磺酸基团的热分解造成^[4,17]. 由于它们的磺酸基团质量含量依次增加导致了其在该区间的失重依次增加. 由表 1 给出的膜在 300~400℃ 区间的热失重与其所含磺酸基团质量分数的对比可得到很好的验证. SPES-C、SPEEK/PES-C (30%)、SPEEK/SPES-C (30%)、SPEEK 的最后一次明显热失重发生在 450~550℃ 区间内,这是由聚合物主链的分解造成^[4,17]. SPEEK/PES-C (30%)、SPEEK/SPES-C (30%) 共混膜的热失重曲线与 SPEEK 的类似,发生

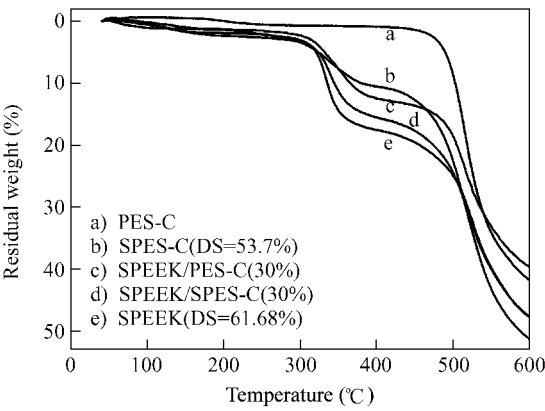


Fig. 3 TGA curves of PES-C, SPES-C, SPEEK, SPEEK/PES-C (30%) and SPEEK/SPES-C (30%) blend membranes

明显热失重的温度区间也相同.通过 TGA 分析结果可看出, PES-C、SPES-C、SPEEK、SPEEK/PES-C (30%) 及 SPEEK/SPES-C (30%) 共混膜在 250℃ 前都不会发生热降解.

Table 1 Mass loss of the membrane in the range of 300 ~ 400℃ and mass contents of the sulfonic groups

Samples	Mass loss (%) in the range of 300 ~ 400℃	Mass content of sulfonic groups (%)
a-PES-C	0.06	0
b-SPES-C (DS = 53.7%)	7.35	7.47
c-SPEEK/PES-C (30%)	10.02	10.18
d-SPEEK/SPES-C (30%)	12.28	12.42
e-SPEEK (DS = 61.68%)	14.37	14.54

2.4 PES-C、SPES-C 的混入对膜溶胀度的影响

图 4、图 5 反映了 Nafion® 115 膜、SPEEK 膜、SPEEK/PES-C 及 SPEEK/SPES-C 共混膜在 1 mol·L⁻¹ 甲醇水溶液中不同温度下的溶胀. 实验中, 干膜为长方形, 大小约为 3 cm × 4 cm, 溶胀度测量误差在 0.1% 内. SPEEK 膜在 70℃ 时溶胀度高达 177%, 几乎完全失去机械强度, 当温度升高到 75℃ 左右时就彻底溶解. 从图 4、图 5 可看出, PES-C、SPES-C 的混入能有效降低膜的溶胀. 且随着 PES-C、SPES-C 含量增加, 这种作用越趋明显. 此外, PES-C 由于本身不含亲水性的磺酸基团, 因而比 SPES-C 更有利于抑制膜的溶胀. 共混能够有效抑制 SPEEK 膜溶胀的原因在于一方面, 由于 PES-C 没有被磺化、SPES-C (DS = 53.7%) 磺化度相对较低, 使得共混体系的 IEC 降低; 另一方面, 共混体系中 SPEEK 分子链与 PES-C 或 SPES-C 分子链之间相互贯穿, 相互缠绕, 这样基本不溶胀的 PES-C、SPES-C 分子链能够阻碍 SPEEK 分子链的

伸缩, 从而有效抑制 SPEEK 的溶胀. SPEEK/SPES-C (20%, 30%) 共混膜在 80℃ 时溶胀度为 35%, 26.32%, 而 SPEEK/PES-C (20%, 30%) 共混膜在 80℃ 时溶胀度仅为 30.54%, 22.5%. 从电池实用角度看, 膜的溶胀度最好能小于 30%, 因此从降低膜溶胀来考虑, 膜中 PES-C、SPES-C 含量都应大于 20%.

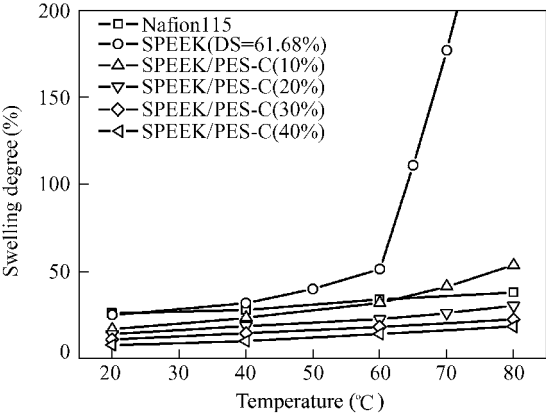


Fig. 4 Swelling degree of Nafion® 115, SPEEK membrane and SPEEK/PES-C blend membranes at different temperatures

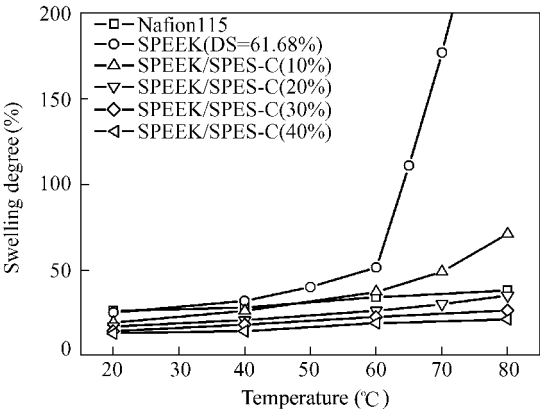


Fig. 5 Swelling degree of Nafion® 115, SPEEK membrane and SPEEK/SPES-C (DS = 53.7%) blend membranes at different temperatures

2.5 PES-C、SPES-C 的混入对膜中甲醇透过系数的影响

共混膜在室温下甲醇透过系数与膜中 PES-C、SPES-C 含量变化的关系见于图 6. 为比较, 图中也给出了 Nafion® 115 膜在室温下测得的甲醇透过系数 $1.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 这和 Tricoli 等报道的结果 $1.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 是基本一致的^[20]. 纯 SPEEK 膜室温下的甲醇透过系数是 $2.87 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 远小于 Nafion® 115 膜. 这种差异可由 SPEEK 膜和

全氟磺酸膜之间的微观结构差异来解释. 全氟磺酸树脂分子(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 的分子结构与 Nafion[®] 不同. 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, 而其中的磺酸基团的酸性弱于全氟磺酸基团^[9]. 而且苯环又使得 SPEEK 结构的刚性较强. 所以 SPEEK 的相分离尺度更小, 离子簇通道也窄, 膜阻醇能力较强^[9].

由图 6 可见, 随着共混膜内 PES-C、SPES-C 含量的增加, 共混膜甲醇透过系数逐渐减小. 其中 SPEEK/PES-C 共混膜的甲醇透过系数减小的速率要更大一些. 溶胀度的大小能直接影响膜内甲醇渗透通道的尺寸, 溶胀度减小, 通道尺寸也变小, 因而甲醇在膜内的透过阻力增大, 甲醇透过系数减小. 从图可以看出, 含 PES-C、SPES-C (20%, 30%) 共混膜室温下的甲醇透过系数分别为 $1.49 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1.09 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 及 $1.63 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1.25 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 这要比 Nafion[®] 115 膜小约一个数量级.

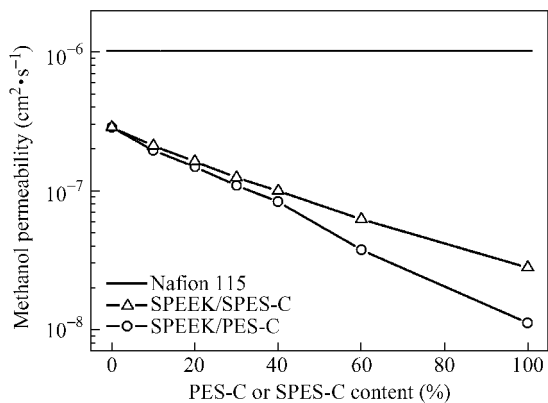


Fig. 6 Methanol permeability of Nafion[®] 115, SPEEK/PES-C and SPEEK/SPES-C blend membranes at room temperature

2.6 PES-C、SPES-C 含量对膜电导率的影响

图 7、图 8 反映了 Nafion[®] 115、SPEEK 膜、SPEEK/PES-C 及 SPEEK/SPES-C 共混膜饱和湿度不同温度下的电导率. 图中的直线是膜在溶解前的电导率趋势. 从图可看出, 各种膜的电导率(溶

解前)与温度的关系基本符合 Arrhenius 方程. 在室温下 Nafion[®] 115 膜的电导率高于 SPEEK 膜、SPEEK/PES-C 及 SPEEK/SPES-C 共混膜. 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 $9.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 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^[9], 质子迁移活化能为 $31.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 对于 SPEEK/PES-C、SPEEK/SPES-C 共混膜, PES-C、SPES-C 的混入抑制了膜的溶胀, 降低了其内的质子含量, 从而增大了质子迁移的阻力, 且随着共混量的增加, 这种作用越趋明显, 因此共混膜的质子迁移活化能随着共混量的增加而增大. SPEEK/SPES-C (40%) 共混膜的质子迁移活化能为 $33.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 SPEEK/PES-C (40%) 共混膜由于膜内质子迁移的阻力较 SPEEK/SPES-C (40%) 共混膜的要大, 所以该膜的质子迁移活化能也相对大些, 达到了 $34.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

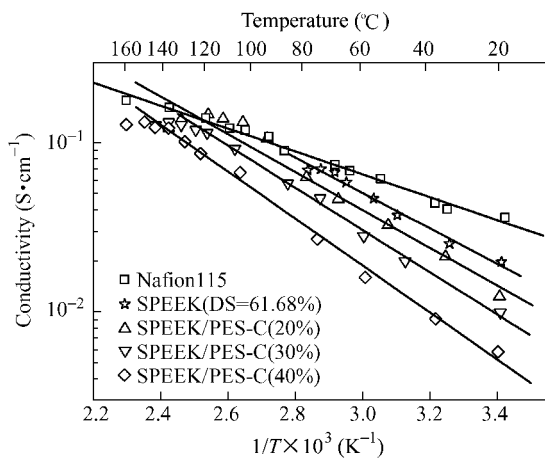


Fig. 7 Arrhenius plots of proton conductivity for Nafion[®] 115 and SPEEK/PES-C blend membranes

尽管各种膜的电导率都随着温度的升高而增大, 但 SPEEK 膜和共混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, 其磺酸基团几乎离解完全(所以在低温下就有较高的导电率), 膜内质子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^[8]; 但 SPEEK、SPES-C 均是弱酸, 其磺酸根的解离随温度的升高而增大^[8,9], 膜内质子含量也随温度的升高而大幅度增加, 所以 SPEEK 膜及共混膜的电导率随温度升高而增加的趋势远大于 Nafion[®] 115 膜. 从图 7、图 8 可见,

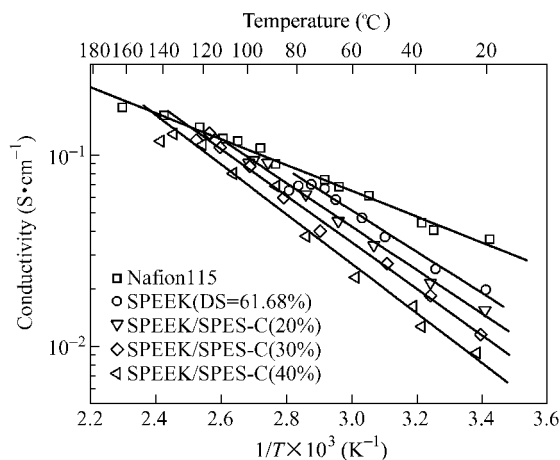


Fig. 8 Arrhenius plots of proton conductivity for Nafion[®] 115 and SPEEK/SPES-C (DS = 53.7%) blend membranes

SPEEK/PES-C(20%)共混膜在 90℃ 时的电导率为 0.099 S·cm⁻¹, 超过 Nafion[®] 115 膜; SPEEK/SPES-C(30%)共混膜在 110℃ 时的电导率为 0.11 S·cm⁻¹, 与 Nafion[®] 115 膜的相当。

在相同温度下, SPEEK/PES-C、SPEEK/SPES-C 共混膜的电导率分别随膜中 PES-C、SPES-C 含量的增加而减小, 而且 SPEEK/PES-C 共混膜电导率减小的幅度较 SPEEK/SPES-C 共混膜稍大一些。这是由于 PES-C 本身不导电, 而相同温度下 SPES-C 本身的电导率就低于 SPEEK 所致。当 PES-C 含量大于 40% 时, 电导率减小的幅度明显增大。这可能是因为低 PES-C 含量时, 膜的连续相为 SPEEK, PES-C 的混入只是减小了膜中的质子含量, 所以膜的电导率随 PES-C 的增加而按比例减小; 但当膜中 PES-C 含量增大到 40% 时, 膜的连续相由 SPEEK 部分地向 PES-C 转变, 此时, 部分质子通道被阻断, 质子迁移的阻力大幅度增大, 因而共混膜的电导率大幅度减小(见图 7 SPEEK/PES-C(40%)共混膜电导率)。

2.7 PES-C、SPES-C 含量对共混膜耐温性的影响

在电导率的测试过程中发现, 随着温度的升高, 纯 SPEEK 膜和共混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 S 减小, 根据 $R = \rho \cdot L/S$ 方程, ρ 、 L (L 为两电极间距离) 不变, 从而电阻 R 增加。于是按溶解前的膜截面积计算得出的电导率变低。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。本文是通过测量电导率测量前后膜是否发生失重来验证膜是否溶解的。研究发现, SPEEK(DS = 61.68%)膜在 75℃ 电导率连续测量 0.5 h 过程中, 膜电阻不断增大, 0.5 h 后膜失重为 26.85%; SPEEK/SPES-C(30%)共混膜在 120℃ 电导率测量 0.5 h 后膜失重为 19.73%。本文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/PES-C、SPEEK/SPES-C 共混膜的 T^* 分别随膜内 PES-C、SPES-C 含量的变化结果见图 9。可以看出, 纯 SPEEK 膜的 T^* 为 70℃, 而共混膜的 T^* 高于纯 SPEEK 膜, 且随着膜内 PES-C、SPES-C 含量的增加, 呈上升的趋势; 其中 SPEEK/PES-C 共混膜的 T^* 上升的趋势更明显。这是由于混入的 PES-C、SPES-C 在高温下有效地抑制了膜的溶胀及溶解, 且随着膜内 PES-C、SPES-C 含量的增加这种抑制作用更显著, 从而提高了膜的可使用最高温度, 这样使 SPEEK 在高的温度下高的电导率得以体现出来, 满足燃料电池高的操作温度、高电要率的使用要求。

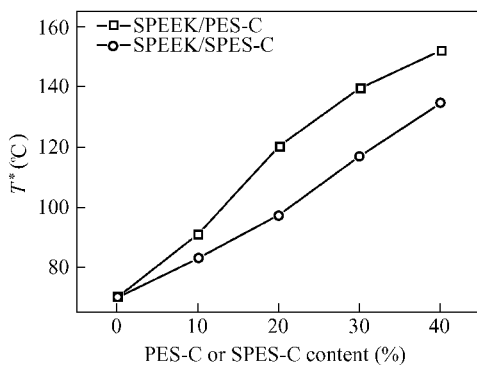


Fig. 9 Highest tolerable temperature (T^*) of SPEEK/PES-C and SPEEK/SPES-C blend membranes with different PES-C, SPES-C contents respectively

3 结论

SPEEK(DS = 61.68%)分别与 PES-C、SPES-C 共混时, 共混两聚合物之间均具有较好的相容性, 因而共混膜质地均匀、致密。PES-C、SPES-C 的混入均能有效降低共混膜的溶胀, 提高其最高可使用温度, 从而使 SPEEK 较高温度下高的电导率体现出来。较 SPES-C, 混入 PES-C 的作用更为显著。SPEEK/PES-C(20%)在 90℃ 时的电导率为 0.099 S·cm⁻¹, 超过 Nafion[®] 115 膜; SPEEK/SPES-C(30%)

在 110℃ 时的电导率为 0.11 S·cm⁻¹，与 Nafion[®] 115 膜的相当。共混膜的阻醇性能随着 PES-C、SPES-C 含量的增加而逐渐增强，共混膜在室温下的甲醇透过系数均比 Nafion[®] 115 膜约小一个数量级。这两种共混膜具有高电导率和低透醇系数，并且明显提高了可使用温度，表明 SPEEK/PES-C、SPEEK/SPES-C 有望用作 DMFC 质子交换膜。

REFERENCES

1 Hogarth M P, Hards G A. *Platinum Met Rev*, 1996, 40 (4) :150 ~ 159

2 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

3 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

4 Huang Mianyan(黄绵延), Wang Yuxin(王宇新), Cai Yuquan(蔡雨泉), Xu Li(许莉). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2007, (4) :337 ~ 342

5 Prakash S, Mustain W E, Park S, Kohl P A. *J Power Sources*, 2008, 175 :91 ~ 97

6 Cho C G, Kim S H, Park Y C, Kim H, Park J W. *J Membr Sci*, 2008, 308 :96 ~ 106

7 Matsumura S, Hlil A R, Lepiller C, Gaudet J, Guay D, Hay A S. *Macromolecules*, 2008, 41 :277 ~ 280

8 Li L, Zhang J, Wang Y X. *J Membr Sci*, 2003, 226 :159 ~ 167

9 Kreuer K D. *J Membr Sci*, 2001, 185 :29 ~ 39

10 Colicchio K H, Sanders D, Simon U, Weirich T E, Moeller M. *Fuel Cells*, 2006, 6 :225 ~ 236

11 Di Vona M L, Ahmed Z, Bellitto S, Lenci A, Traversa E, Licocchia S. *J Membr Sci*, 2006, 296 :156 ~ 161

12 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

13 Krishnan P, Park J S, Yang T H, Lee W Y, Kim C S. *J Power Sources*, 2006, 163 :2 ~ 8

14 Zhang G W, Zhou Z T. *J Membr Sci*, 2005, 261 :107 ~ 113

15 Zhang H Q, Li X F, Zhao C J, Fu T Z, Shi Y H, Na H. *J Membr Sci*, 2008, 308 :66 ~ 74

16 Mikhaillenکو S D, Zaidi S M J, Kaliaguine S. *J Polym Sci, Part B :Polym Phys*, 2000, 38 :1386 ~ 1395

17 Huang Mianyan(黄绵延), Chen Huayan(陈华艳), Guo Jianzhao(郭建钊), Wang Zhitao(王志涛), Xu Li(许莉), Wang Yuxin(王宇新). *Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)*, 2007, 23 (1) :44 ~ 49

18 Jung H Y, Park J K. *Electrochimica Acta*, 2007, 52 (26) :74647 ~ 468

19 Wu Peixi(吴培熙), Zhang Liucheng(张留城). *Polymer Blending Modification(聚合物共混改性)*. Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1996. 29 ~ 31

20 Tricoli V, Carretta N, Bartolozzi M J. *Electrochem Soc*, 2000, 147 :1286 ~ 1292

STUDIES ON SPEEK/PES-C AND SPEEK/SPES-C
BLEND PROTON-EXCHANGE MEMBRANES

GAO Qijun^{1,2}, WANG Yuxin^{1,2}, XU Li¹, WEI Guoqiang^{1,2}, WANG Zhitao^{1,2}

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, ² State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjing University, Tianjin 300072)

Abstract Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) is a very promising alternative membrane material for direct methanol fuel cells (DMFC). The demand of high proton conductivity calls for the membranes to have a high degree of sulfonation (DS) and work at elevated temperatures. However, with a fairly high DS, SPEEK membrane can swell excessively and even dissolve at high temperatures. To deal with this contradictory situation, phenolphthalein poly(ether sulfone) (PES-C) and sulfonated phenolphthalein poly(ether sulfone) (SPES-C, DS = 53.7%) were respectively blended into SPEEK polymer to prepare SPEEK/PES-C and SPEEK/SPES-C blend membranes. DSC results revealed that the two blended polymers showed good miscibility. The effect, that both PES-C and SPES-C can decrease effectively the swelling degree and methanol permeability of blend membranes, became evident with the increment of PES-C and SPES-C contents. Pure SPEEK membrane dissolved completely at 75℃, however, the swelling degree of SPEEK/PES-C (30%) and SPEEK/SPES-C (30%) were 22.5% and 26.32% at 80℃,

respectively. From room temperature to 80℃, the blend membranes presented methanol permeability of around $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, which was about one order of magnitude lower than that of Nafion[®] 115. Under 100% relative humidity, the proton conductivity of blend membranes with 20 wt% PES-C exceeded that of Nafion[®] 115 above 90℃, the proton conductivity of blend membranes with 30 wt% SPES-C reached $0.11 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ of Nafion[®] 115 at 110℃. The blend membranes are promising for DMFC application because of their improved applicable temperature, high conductivity and low methanol permeability.

Keywords Sulfonated poly(ether ether ketone), Phenolphthalein poly(ether sulfone), Sulfonated phenolphthalein poly(ether sulfone), Blend membrane, Direct methanol fuel cells