

DMFCs 用磺化聚醚醚酮/功能化二氧化硅复合质子交换膜*

高启君^{1,2**} 王宇新³ 吕晓龙^{1,2**}

(¹ 天津工业大学生物化工研究所 ² 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地 天津 300160)

(³ 天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 在磺化度(DS)为55.1%的磺化聚醚醚酮(SPEEK)中掺杂功能化二氧化硅(吸湿性SiO₂溶胶及带有磺酸基团的二氧化硅(SiO_x-S)粒子)制备SPEEK/SiO₂和SPEEK/SiO_x-S复合质子交换膜.SiO₂和SiO_x-S的掺杂能有效提高复合膜的抗溶胀、阻醇性能及高温低湿情况下的电导率.纯SPEEK膜在80℃溶胀为52.6%,而SiO₂和SiO_x-S掺杂量为15%的复合膜在此温度下分别仅有26.2%和27.3%的溶胀.在室温至80℃范围内,SPEEK/SiO₂(20 wt%)和SPEEK/SiO_x-S(20 wt%)复合膜的甲醇透过系数比Nafion® 115膜小近2个数量级.在120℃、相对湿度(RH)为40%情况下,SPEEK纯膜的电导率仅为 $2.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,SPEEK/SiO₂(20 wt%)复合膜约为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而SPEEK/SiO_x-S(20 wt%)复合膜高达 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,与Nafion® 115相当.SPEEK/SiO₂(20 wt%)和SPEEK/SiO_x-S(20 wt%)2种复合膜的尺寸稳定性较高,膜电极无催化剂与膜分离现象,其DMFCs单电池性能好于SPEEK膜.

关键词 磺化聚醚醚酮,复合膜,功能化二氧化硅,直接甲醇燃料电池

直接甲醇燃料电池(DMFCs)是一种极具广泛潜在应用价值的燃料电池,其发展面临两大难题^[1,2],一是阳极催化剂对甲醇反应的催化活性低;二是通常使用的Nafion®等全氟磺酸质子交换膜的成本高且阻醇性能差.提高操作温度是缓解DMFCs这些难题的途径之一^[3,4].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的热点^[5,6].

大量的研究工作是围绕研发可替代的无氟聚合物膜^[7-9]及对全氟磺酸膜改性^[10,11].聚醚醚酮(PEEK)是一种价格较低、性能优良的聚芳醚酮类聚合物.其磺化后可用来制备DMFCs质子交换膜.用较高磺化度(DS)的SPEEK制备的质子交换膜不但具有高的电导率,还具有比Nafion® 115膜小的甲醇透过系数^[12,13].但在较高温度时,SPEEK膜会因失水而导致电导率急剧下降^[3].为了解决这个问题,一些研究者在SPEEK中掺杂如TiO₂,ZrO₂,Zr(HPO₄)₂和蒙脱石等无机粒子制备SPEEK复合膜^[14-17].但这些无机粒子的掺入,“稀释”了复合膜中—SO₃H,因此均导致复合膜电导率略有降低.

为改善SPEEK膜,本文以功能化二氧化硅

(吸湿性二氧化硅溶胶(SiO₂)及表面带有磺酸基团的二氧化硅(SiO_x-S)粒子)为掺杂物制备SPEEK/SiO₂和SPEEK/SiO_x-S复合膜.研究2种复合膜在高温不同湿度下的质子电导率,并对比二者的质子导电性能差异.选用液相溶胶SiO₂,是希望改善SiO₂粒子在聚合物中的分散性,从而提高掺杂量.选用带有磺酸基团的SiO_x-S是鉴于其具有以下特点:(1)不溶于水的、有机-无机复合型分子结构的SiO_x-S粒子具有较高的化学和热稳定性;(2)分布在SiO_x-S表面的大量羟基及磺酸基团使其与水分子之间有强的结合力,因此具有较强的吸湿能力^[18];(3)磺酸基团使SiO_x-S具有较高的质子导电性.通过掺杂SiO₂和SiO_x-S,希望增强复合膜在高温、低湿度情况下的吸水能力,从而提高其电导率.

1 实验部分

1.1 材料

聚醚醚酮(Victrex PEEK,450P,MW=38300)购于南京元邦工程塑料有限公司;液相溶胶SiO₂(35 wt%)购于浙江宇达化工有限公司,其溶剂为DMF,黏度≤20 mPa·s(20℃),粒径为8~20 nm;

* 2011-10-13 收稿,2011-12-13 修稿;国家重点基础研究发展计划(973计划,项目号2008CB617502)资助;** 通讯联系人, E-mail:

gqj2005@yahoo.cn, luxiaolong@263.net

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11326

4-乙基苯磺酰氯-功能化二氧化硅 (4-ethyl benzenesulfonyl chloride-functionalized silica, $\text{SiO}_x\text{-Cl}$) 购于 Sigma-Aldrich 公司, 其密度为 $0.46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $-\text{Cl}$ 的负载量为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 颗粒直径为 $40 \sim 65 \mu\text{m}$; 催化剂 Pt-Ru/C (Pt 为 20 wt%, Ru 为 10 wt%) 和 Pt/C (Pt 为 20 wt%) 均购于 Johnson Matthey 公司; 碳纸购于日本 Toray 公司; 试剂均为分析纯, 购于天大科威化学品公司。

1.2 SPEEK 的合成

PEEK 粉末 10 g 溶于 100 mL 浓硫酸中, 60°C 下剧烈搅拌反应一定时间后, 将溶液倒入大量的冰水混合物中, 聚合物沉淀后用去离子水反复漂洗至 pH 值接近于 7. 将聚合物取出, 60°C 干燥 24 h 后得到 SPEEK. 采用酸碱滴定法测 SPEEK 的离子交换量 (ion exchange capacity, IEC), 并由此计算其磺化度, 详细步骤见文献[12].

1.3 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 的制备

$\text{SiO}_x\text{-S}$ 的分子结构式如图 1 所示, 其制备参照文献[18]中的方法进行. 首先, 将 1 g 的 $\text{SiO}_x\text{-Cl}$ 超声分散在装有 10 mL 去离子水的三口烧瓶中, 通入氮气, 90°C 下回流 6 h, 使 $\text{SiO}_x\text{-Cl}$ 充分水解. 水解产物经洗涤、过滤, 直至滤液 pH 值为 7. 得到的水解产物经干燥和球磨后备用。

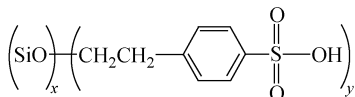


Fig. 1 Molecular structure of the functionalized silica with sulfonic acid groups ($\text{SiO}_x\text{-S}$)

1.4 复合膜的制备

称取一定量的 SiO_2 溶胶、 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 颗粒分别放入制膜溶剂 N,N -二甲基乙酰胺 (DMAc) 中, 经反复搅拌和超声脱气静置后形成均匀的混合物. 按比例分别向混合物中加入一定量 SPEEK, 搅拌 6 h 和超声脱气静置后得到含 SPEEK 均为 10 wt% 的制膜液. 把制膜液分别倒入玻璃板膜池内浇铸成膜, 于 60°C 下干燥 6 h, 再在 100°C 下热处理 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. 干膜的厚度用螺旋测微器测得为 $80 \sim 95 \mu\text{m}$. SiO_2 和 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 含量超过 20 wt% 的 SPEEK/ SiO_2 和 SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ 复合膜在干态时柔韧性均较差, 不

适合在燃料电池中使用. 因此, 本研究中 SiO_2 和 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 的最大掺杂量均为 20 wt%.

1.5 膜的表征

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. 被测膜经干燥处理后, 在液氮中冷冻打断, 然后固定在样品台上, 经离子溅射仪 (Eiko IB-3 ION COATER) 镀金后, 再进行 SEM 测试。

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 (swelling degree, 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:

$$\text{SD} = \frac{S_w - S_d}{S_d} \times 100\% \quad (1)$$

膜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^[19]. 膜在较高温度时的相对湿度通过一个自制的装置来控制 (图 2). 该装置为一个密闭容器, 顶部分别装有热电偶、压力传感器及微量进样口, 其中微量进样口用硅橡胶垫片密封. 测试时, 先敞开微量进样口并将整个装置浸在油浴中加热, 达到测试温度后再密封装置. 使用微量进样器扎透微量进样口中的硅橡胶垫片将水注入已密封的装置内. 当装置内相对湿度 (RH) 小于 100% 时, 在外部加热的情况下, 水会蒸发而使得水蒸气分压升高, 相对湿度增大. 装置内的相对湿度 RH 可以通过下式计算得到:

$$\text{RH} = \frac{P}{P_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中, P 为平衡后装置内的实际水蒸气分压; P_s 为测试温度下的饱和水蒸气压. 由于大气中也具

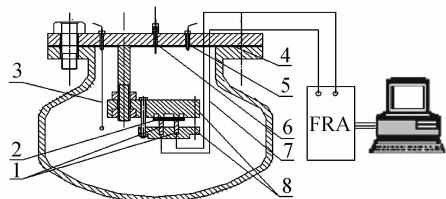


Fig. 2 Membrane conductivity measurement cell in horizontal direction under different relative humidities

1) Electrode; 2) Membrane; 3) Thermal couple; 4) Seal sheet; 5) Pressure transducer; 6) Micro injection; 7) Conducting wire; 8) Teflon brace

有一定的水蒸气压,因此在测试时要考虑当时大气环境的温度和相对湿度.测试时 P 应等于压力传感器的示值与大气中水蒸气分压之和.测试过程中,随着向装置内不断注入水,装置内的水蒸气分压逐渐升高,相对湿度也随之增大.室温至 130°C 范围内,饱和湿度下 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 的质子电导率按照文献[20]所描述方法进行测试.

采用隔膜池法对膜的甲醇透过系数进行测量^[12].膜池由 A、B 2 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 室加入纯水.测量时 B 室溶液由示差折射仪在线监测.通过 B 室甲醇浓度与测量时间的关系曲线计算出甲醇透过系数.

在自制的测试系统上对膜的 DMFC 单电池性能进行测试.膜电极采用涂膏热压法制备^[12].阳极和阴极催化剂分别为 Pt-Ru/C (Pt 为 20 wt%,Ru 为 10 wt%) 和 Pt/C (Pt 为 20 wt%),载

量为 $4\text{ mg Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$.热压温度为 120°C ,热压时间为 2 min. DMFC 的工作温度为 80°C ,阳极进料为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇水溶液,阴极进料为 0.1 MPa 的氧气,进料温度均为 80°C .

2 结果与讨论

2.1 复合膜的微观形貌分析

为了使膜既具有较高的电导率,又具有一定机械强度和尺寸稳定性,本文选择磺化度为 55.1% 的 SPEEK (每 100 个重复单元含 55.1 个 $-\text{SO}_3\text{H}$) 进行改性.该 SPEEK 是 PEEK 在浓硫酸中 60°C 下磺化 2.5 h 所得^[21].图 3 为 SiO_2 、 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 掺杂量均为 20 wt% 的 2 种复合膜的断面 SEM 照片.由图可知, SiO_2 、 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 颗粒大小分别为 $100\sim 200\text{ nm}$ 、 $100\sim 400\text{ nm}$;2 种复合膜的断面结构均致密无孔. SiO_2 和 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 含量达到 20 wt% 时,2 种粒子在膜内仍能被聚合物 SPEEK 均匀地分散,并紧密包裹,没有发生大的团聚.

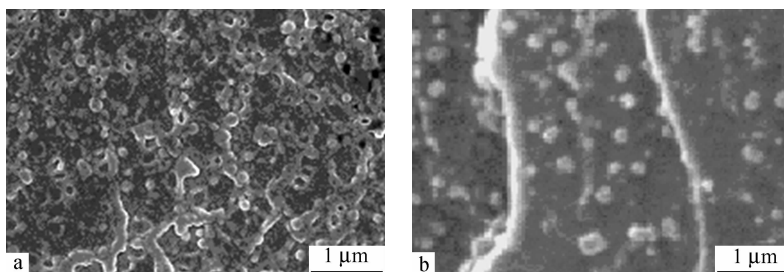


Fig. 3 Cross-section images of (a) SPEEK/ SiO_2 (20 wt%) and (b) SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (20 wt%) composite membranes

2.2 复合膜的溶胀性能

图 4 反映了 Nafion® 115、SPEEK 及其复合膜在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇溶液中的溶胀性能.随着 SiO_2 、 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 掺杂量的增加,复合膜的溶胀度均逐渐降

低.在 80°C 时,纯 SPEEK 膜的溶胀度为 52.6%,而 SPEEK/ SiO_2 (15 wt%) 和 SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (15 wt%) 复合膜的溶胀度仅分别为 26.2% 和 27.3%,均低于 Nafion® 115 的 31.0%.

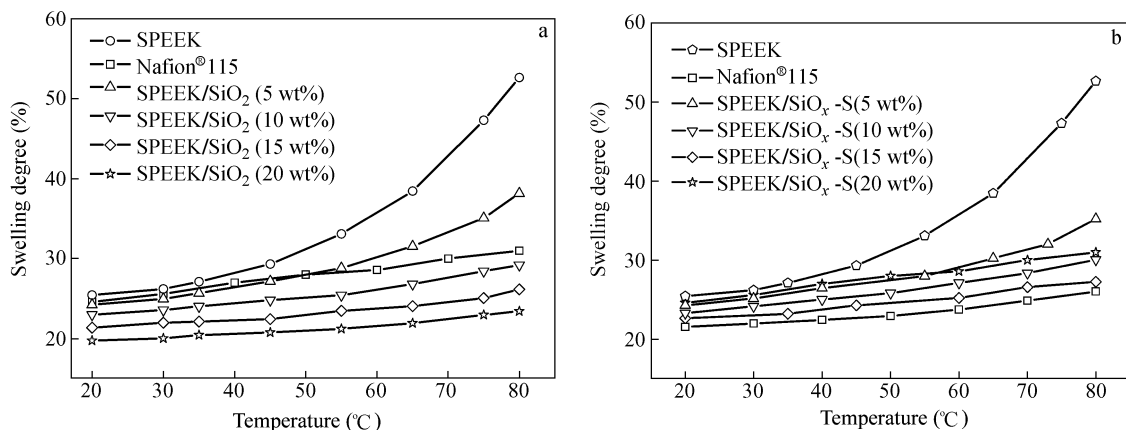


Fig. 4 The swelling degree of (a) SPEEK/ SiO_2 and (b) SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ composite membranes in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ methanol solution

复合膜溶胀度的有效降低一方面是由于 SiO_2 , $\text{SiO}_x\text{-S}$ 的存在使聚合物的吸液空间减少^[14-16]; 另一方面是由于 SiO_2 , $\text{SiO}_x\text{-S}$ 与 SPEEK 之间发生分子间作用力, 这种作用力使得聚合物链的伸缩受到一定限制, 溶胀也相应地被限制. 相同粒子含量时, $\text{SiO}_x\text{-S}$ 中的磺酸基团使得 SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ 复合膜中离子交换量 (IEC) 较 SPEEK/ SiO_2 膜中的大, 从而导致相同温度下 SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ 的溶胀度也要大一些.

2.3 复合膜的阻醇性能

图 5 反映了 Nafion®115, SPEEK 及其复合膜在不同温度下的甲醇透过系数. Nafion®115, SPEEK 膜及其复合膜的甲醇透过系数均随温度的升高而增大, 且与温度的关系均符合 Arrhenius 方程. Nafion®115 膜在室温下的甲醇透过系数为 $1.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 这和 Li 等报道的结果 $1.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 是基本一致的^[12]. 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. 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^[20]; 而且苯环又使得 SPEEK 结构的刚性较强. 所以 SPEEK 膜的相分离尺度更小, 离子簇通道也窄, 膜阻醇能力较强^[20].

在室温至 80°C 范围内, SPEEK/ SiO_2 (20 wt%), SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (20 wt%) 复合膜的甲醇透过系数比 Nafion®115 膜小近两个数量级. 随着 SiO_2 , $\text{SiO}_x\text{-S}$ 掺杂量的增加, 复合膜的甲醇透过系数均逐渐降低. SiO_2 , $\text{SiO}_x\text{-S}$ 颗粒在膜内对甲醇的渗透起阻挡作用, 增加了甲醇渗透通道的曲折度, 进而增大了甲醇渗透的阻力. 另外, SiO_2 , $\text{SiO}_x\text{-S}$ 依靠氢键与 SPEEK 发生作用, 这种作用可以限制膜的溶胀, 从而减小甲醇渗透通道的尺寸, 增大甲

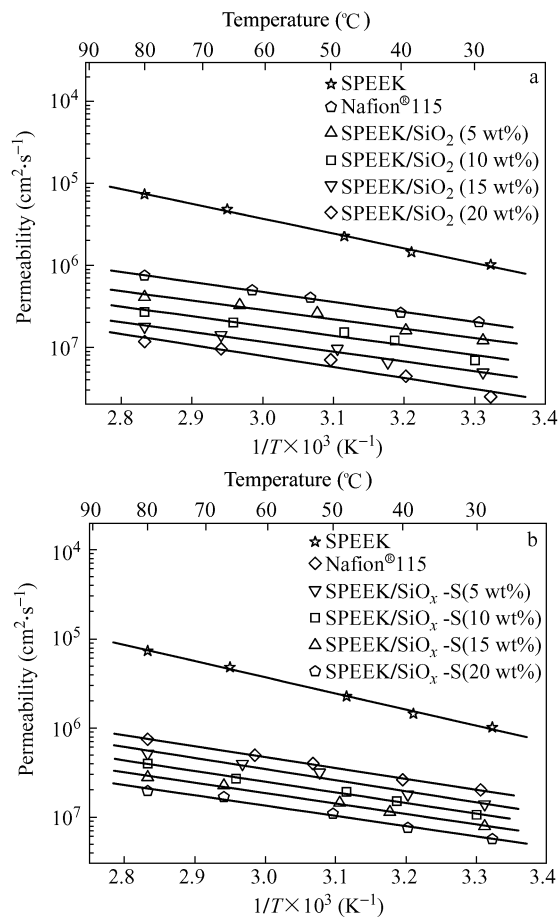


Fig. 5 The methanol permeability of (a) SPEEK/ SiO_2 and (b) SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ composite membranes at different temperatures

醇渗透的阻力. 相同温度下, 掺杂量相同的 SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ 与 SPEEK/ SiO_2 两复合膜相比, 前者的甲醇透过要高一些. 这是由于两膜溶胀性的差异造成的 (见图 4). 相比较, SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ 膜溶胀大, 因此透醇系数也相对要高.

2.4 复合膜的质子导电性能

在饱和湿度、不同温度下, $\text{SiO}_x\text{-S}$ 及不同膜质子电导率的测试结果见图 6. $\text{SiO}_x\text{-S}$ 在室温、饱和湿度下的电导率为 $0.018 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 且随着温度的升高而增大, 在 120°C 下达到 $0.086 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (见图 6(b)). 随着温度的升高, SPEEK 及其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逐渐增大, 电导率逐渐降低. 这是因为膜在高的温度下发生严重溶胀所致^[22].

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最高可使用温度. 复合膜的 T^* 随膜内 SiO_2 , $\text{SiO}_x\text{-S}$ 含量的变化结果见图 7.

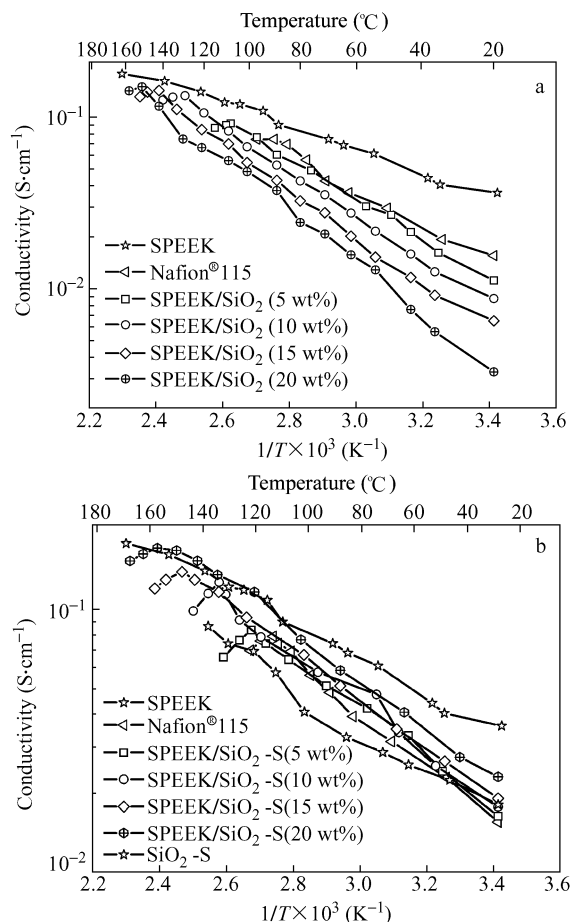


Fig. 6 Proton conductivity of (a) SPEEK/SiO₂ and (b) SPEEK/SiO_x-S composite membranes at different temperatures under 100% RH

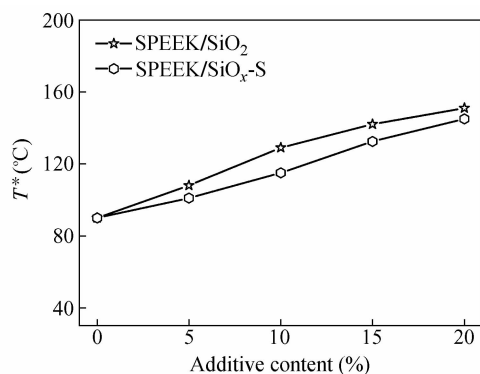


Fig. 7 The effect of additive content on the T^* of composite membranes

SPEEK 膜的 T^* 为 90℃, 复合膜的 T^* 均高于 SPEEK 膜, 且随着膜内 SiO₂, SiO_x-S 含量的增加, 呈上升的趋势. 这是由于膜内的粒子在高温下有效地抑制了膜的溶胀, 且随着粒子含量的增加, 这种抑制作用更加显著, 从而逐渐提高复合膜的 T^* . 相同粒子含量时, SiO_x-S 中的磺酸基团使得

相同温度下 SPEEK/SiO_x-S 复合膜的溶胀度较 SPEEK/SiO₂ 的大, 从而导致 SPEEK/SiO_x-S 的 T^* 也低一些.

Nafion®115、SPEEK 及其复合膜的电导率与温度的关系基本符合 Arrhenius 方程. 通过 Arrhenius 方程计算出 Nafion®115 膜质子迁移活化能 (E_{act}) 为 9.19 kJ·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^[23], 质子迁移活化能为 35.07 kJ·mol⁻¹, 比 Nafion®115 膜大很多. Nafion®115 膜的碳氟主链结构使膜中的磺酸基团具有强酸性, 在饱和湿度下磺酸基团完全质子化, 温度升高只能起到提高质子迁移速度的作用. 而 SPEEK 膜为碳氢主链结构, 连接在主链上的磺酸基团显弱酸性, 温度升高不仅使质子运动速度加快, 还使磺酸根解离度增大、膜内质子浓度增加, 这些均导致 SPEEK 及其复合膜的电导率快速升高, 质子迁移活化能高于 Nafion®115 膜.

Nafion®115、SPEEK 及其复合膜的电导率均随着温度的升高而增加. SPEEK/SiO₂ (20 wt%) 复合膜的电导率在 142℃ 时达到 0.14 S·cm⁻¹, 接近 Nafion®115 膜的 0.16 S·cm⁻¹; 而 SPEEK/SiO_x-S (20 wt%) 复合膜的电导率在 145℃ 下达到 0.172 S·cm⁻¹, 大于相同条件下 Nafion®115 的 0.163 S·cm⁻¹, 而纯的 SPEEK 膜在 90℃ 就溶解了. 复合膜能在高温下具有如此高的电导率, 一方面得益于膜使用温度的提高 (见图 7). 高温下膜中—SO₃H 的解离度大, 质子浓度高, 质子迁移速度快, 因而电导率也高. 另一方面是由于复合膜中产生了更利于质子迁移的结构, 这在文献 [24, 25] 中也有类似的报道. SPEEK/SiO₂ (20 wt%) 及 SPEEK/SiO_x-S (20 wt%) 复合膜的活化能分别为 31.15 kJ·mol⁻¹ 和 28.64 kJ·mol⁻¹, 与 SPEEK 膜相比均有所下降. 这种更利于质子迁移的结构, 如同文献 [25] 报道的一样, 可能也是发生在聚合物-颗粒的相界面处. 掺杂量相同的两种复合膜电导率的差异主要是由于膜内离子交换量的不同而造成的. 带有一—SO₃H 的 SiO_x-S 的掺杂, 没有明显降低膜的离子交换量, 其电导率因此也高一些.

SPEEK 及其复合膜在 120℃ 下不同相对湿度时的质子电导率见图 8. 在 120℃ 时, 由于 SiO₂, SiO_x-S 粒子的掺杂, 复合膜中 SPEEK 的溶胀被有效抑制, 电导率可测量到 100% 的相对湿度; SPEEK 膜在较高的相对湿度下, 溶胀严重, 最终

溶解,其电导率仅能测量到 83.6% 的相对湿度. 由图 8 可知,随着相对湿度的减小,高温下纯 SPEEK 膜的电导率由于膜失水严重而急剧减小. 当相对湿度小于 30% 时,其电导率小于 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 可见,聚合物 SPEEK 的电导率强烈依赖于膜所处的湿度环境. 湿度减小使膜内水分蒸发,导致电导率急剧下降. 虽然 2 种复合膜的电导率随着相对湿度的减小也呈明显的减小趋势,但减小的幅度均要小于 SPEEK 纯膜. 在相同的湿度条件下,复合膜的电导率随膜中 SiO_2 和 $\text{SiO}_x\text{-S}$ 含量的增加而增大. 在 120°C 、相对湿度为 40% 情况下, SPEEK 纯膜的电导率仅为 $2.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, SPEEK/ SiO_2 (20 wt%) 复合膜约为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而 SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (20 wt%) 复合膜高达 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,与 Nafion®115 相当. 在相对湿度小于 20% 时, SPEEK/ SiO_2 (20 wt%) 复合膜的电导率是 SPEEK 纯膜的 6 倍,而 SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (20 wt%) 膜的电导率略高于 Nafion®115,是 SPEEK 膜的 46 倍. 复合膜电导率的提高归因于 SiO_2 , $\text{SiO}_x\text{-S}$ 粒子的吸湿性能. SiO_2 , $\text{SiO}_x\text{-S}$ 含量增加,复合膜吸水能力增强,因而其电导率也相应提高. 掺杂量、温度、相对湿度相同的两种复合膜电导率的差异主要是由膜内的离子交换量及掺杂粒子吸液性能的差异造成的.

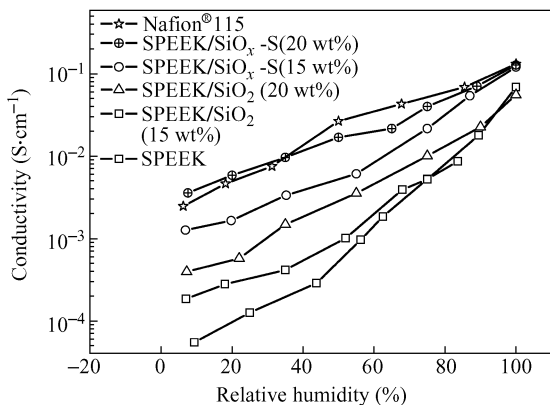


Fig. 8 Conductivity of SPEEK and its composite membranes under different RH at 120°C

2.5 复合膜的单电池性能测试

图 9 是以不同质子交换膜制备膜电极的液体甲醇溶液进料 DMFCs 单电池性能曲线图. 由图可知, SPEEK/ SiO_2 (20 wt%), SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (20 wt%) 复合膜的开路电压分别为 0.753 V, 0.744 V, SPEEK 膜为 0.686 V, 而 Nafion®115 膜仅为 0.667 V. 这是由膜的阻醇性能决定的. 复合膜的

阻醇性能好于 SPEEK 膜, 更好于 Nafion®115 膜, 所以复合膜的开路电压最高, Nafion®115 膜的最低. 在较高电流密度时, 相同电流密度下采用 Nafion®115 膜的电池具有最高的电池电压, SPEEK/ SiO_2 (20 wt%), SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (20 wt%) 复合膜的电池电压稍低, SPEEK 膜的最低. 这说明在其它条件相同时, Nafion®115 膜的 DMFCs 电池性能最好, SPEEK 膜的最差.

在较高电流密度下, 电池主要受欧姆极化控制, 即受电池各个组件的本体电阻及它们之间的接触电阻控制. Nafion®115 膜的电导率最高, 因此其 DMFCs 电池性能最好. 虽然 SPEEK 膜的电导率要高于 SPEEK/ SiO_2 (20 wt%) 复合膜, 但其电池性能却明显低于该复合膜. 实验运行两天结束后拆开电池, 发现 SPEEK 膜的膜电极中膜与催化层发生部分分离, 这增大了电池内阻, 导致电池性能差. 复合膜运行 2 周后, 其单电池性能未发生衰减, 具有较好的稳定性. 实验结束后拆开电池, 未发现膜与催化层分离现象. SPEEK/ SiO_2 (20 wt%), SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (20 wt%) 2 类复合膜单电池性能的差异主要是由其质子导电性的差异造成的. 该两类复合膜的 DMFCs 性能比 Nafion®115 膜差的原因, 一方面是由于其电导率比 Nafion®115 膜低, 另一方面可能是与 Nafion®115 膜相同的膜电极制备工艺不适合该复合膜. 在今后的研究工作中将改进膜电极的制备工艺, 改善复合膜的 DMFCs 性能.

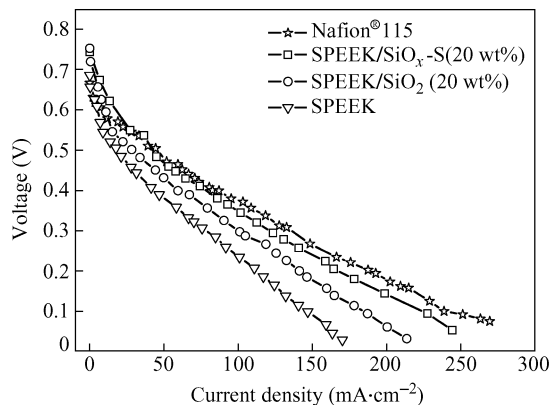


Fig. 9 Polarization curves of DMFCs at 80°C with SPEEK, SPEEK/ SiO_2 (20 wt%) and SPEEK/ $\text{SiO}_x\text{-S}$ (20 wt%) composite membranes

3 结论

掺杂功能化二氧化硅(吸湿性 SiO_2 溶胶及带

有磺酸基团的 SiO_x -S 粒子)能有效改善 SPEEK/ SiO_2 ,SPEEK/ SiO_x -S 2 种复合膜的抗溶胀性能、阻醇性能、可使用温度及高温低湿下的导电性能。 SiO_2 , SiO_x -S 粒子在膜内分散均匀,没有发生大的团聚。SPEEK/ SiO_x -S 复合膜的抗溶胀性能、阻醇性能、可使用温度不及 SPEEK/ SiO_2 复合膜,但具有更高的质子导电性。DMFCs 单电池性能测试中,SPEEK 膜由于溶胀严重,膜与催化剂发生分离,电池内阻增大,因此电池性能很差。而

SPEEK/ SiO_2 (20 wt%) 和 SPEEK/ SiO_x -S (20 wt%) 2 种复合膜由于溶胀度相对较低,膜的尺寸稳定性较高,无催化剂与膜分离现象,其单电池性能好于 SPEEK 膜。2 类复合膜单电池性能的差异主要是由其质子导电性的差异造成的。这 2 类复合膜具有较高的电导率和低的甲醇透过系数,并且明显提高了可使用温度,有望用作 DMFCs 质子交换膜。

REFERENCES

- 1 Ren X,Zawadzinski T A,Urube F,Dai H. *Electrochem Soc Proc*,1995,95(23):284~289
- 2 Heinzel A,Barragan V M. *J Power Sources*,1999,84:70~74
- 3 Li Q F,He R H,Jensen J O. *Chem Mater*,2003,15:4896~4915
- 4 Bose S,Kuila T,Thi X H N,Kim N H,Lau K T,Lee J H. *Progress in Polymer Science*,2011,36(6):813~843
- 5 Tasaki K,Desousa R,Wang H B. *J Membr Sci*,2006,281:570~580
- 6 Wang Y,Chen K S,Mishler J,Cho S C,Adroher X C. *Applied Energy*,2011,88(4):981~1007
- 7 Bi Huiping(毕慧平),Wang Jiali(王佳力),Chen Shouwen(陈守文),Hu Zhaoxia(胡朝霞),Gao Zhilin(高智琳),Zhang Xuan(张轩),Wang Lainjun(王连军),OKAMOTO Kenichi(冈本健一). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2010,(8):966~972
- 8 Wang Zhe(王哲),Wu Qinghai(吴清海),Ni Hongzhe(倪宏哲),Yang Xin(杨鑫),Zhang Huixuan(张会轩). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2010,(7):835~841
- 9 Roh D K,Koh J K,Chi W S,Shul Y G,Kim J H. *Journal of Applied Polymer Science*,2011,121(6):3283~3291
- 10 Park K T,Jung U H,Choi D W,Chun K,Lee H M,Kim S H. *J Power Sources*,2008,177:247~253
- 11 Neves L A,Sebastiao P J,Coelho I M,Crespo J G. *Journal of Physical Chemistry B*,2011,115(27):8713~8723
- 12 Li L,Zhang J,Wang Y X. *J Membr Sci*,2003,226:159~167
- 13 Xue Yanhong(薛艳红),Fu Rongqiang(傅荣强),Xu Tongwen(徐铜文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2010,(3):285~291
- 14 Divona M L,Sgreccia E,Donnadio A,Casciola M,Chailan J F,Auer G,Knauth P. *J Membr Sci*,2011,369(1-2):536~544
- 15 Silva V B,Silva V S,Madeira L M,Nunes S P,Mendes A. *Advanced Materials Forum iv;Materials Science Forum*,2008,587-588:926~930
- 16 Kozawa Y,Suzuki S,Miyayama M,Okumiya T,Traversa E. *Solid State Ion*,2010,181(5-7):348~353
- 17 Mohtar S S,Ismail A F,Matsuura T. *J Membr Sci*,2011,371(1-2):10~19
- 18 Martinelli A,Matic A,Jacobsson P. *Solid State Ion*,2006,177:2431~2435
- 19 Wang Changzhen(王常珍). *Solid Electrolyte and Chemical Sensors(固体电解质和化学传感器)*. Beijing(北京):Metallurgy Industry Press(冶金工业出版社),2000. 534~544
- 20 Kreuer K D. *J Membr. Sci*,2001,185:29~39
- 21 Gao Qijun,Wang YuXin,Xu Li,Wang Zhitao,Wei Guoqiang. *Chinese Journal of Chemical Engineering*,2009,17(6):934~941
- 22 Gao Qijun(高启君),Wang Yuxin(王宇新),Xu Li(许莉),Wei Guoqiang(卫国强),Wang Zhitao(王志涛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2009,(1):45~52
- 23 Zawodzinski T A,Springer T E,Davey J. *J Electrochem Soc*,1993,140:1981~1985
- 24 Nunes S P,Ruffmann B,Rikowski E. *J Membr Sci*,2002,203:215~225
- 25 Sambandam S,Ramani V. *J Power Sources*,2007,170:259~267

PROTON EXCHANGE SULFONATED POLY(ETHER ETHER KETONE)/ FUNCTIONALIZED SILICA COMPOSITE MEMBRANES IN DMFCs

Qi-jun Gao^{1,2}, Yu-xin Wang³, Xiao-long Lü^{1,2}

(¹ Institute of Biological and Chemical Engineering, ² State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160) (³ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The present paper focuses on improving the water-holding ability of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) (degree of sulfonation, DS = 55.1%) membranes. Functionalized silica (silica sol (SiO₂) and silica powder with sulfonic acid groups (SiO_x-S)) were chosen as the hygroscopic additive, respectively. SPEEK/SiO₂, SPEEK/SiO_x-S composite membranes were obtained by casting a homogeneous mixture of SiO₂ (or SiO_x-S) and SPEEK in *N,N*-dimethylacetamide onto glass plate and then evaporating the solvent at 60°C. The decrease in both the swelling degree and the methanol permeability and the improvement in the conductivity at a high temperature and a low humidity of the membranes were a dose-dependent result of addition of the SiO₂ and SiO_x-S powders. Pure SPEEK membranes swelled 52.6% at 80°C, whereas the SPEEK/SiO₂ (15 wt%) and SPEEK/SiO_x-S (15 wt%) membranes swelled only 26.2% and 27.3% at the same temperature, respectively. From room temperature to 80°C, SPEEK/SiO₂ (20 wt%) and SPEEK/SiO_x-S (20 wt%) membranes had methanol permeability of about two order of magnitude lower than that of Nafion®115. At 120°C and 40% relative humidity (RH), the conductivity of pure SPEEK membranes is only $2.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, and that of SPEEK/SiO₂ (20 wt%) membranes is about $2.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, while that of SPEEK/SiO_x-S (20 wt%) composite membranes reaches $1.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is close to that of Nafion®115. DMFCs single cell performance of SPEEK/SiO₂ (20 wt%) and SPEEK/SiO_x-S (20 wt%) membranes was better than that of pure SPEEK membranes because they had good dimensional stability and no separation of catalyzers and membranes in membrane electrode assemblies.

Keywords Sulfonated poly(ether ether ketone), Composite membrane, Functionalized silica, Direct methanol fuel cell