

磺化聚醚醚酮/磷钨酸复合膜的导电和甲醇渗透性能*

薛松 尹鹤平**

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

摘要 通过磺化反应制备了磺化聚醚醚酮, $^1\text{H-NMR}$ 测试表明其磺化度分别为 0.65 和 0.73. 用共混的方法制备了磺化聚醚醚酮/磷钨酸复合质子交换膜. 研究了磺化聚醚醚酮的磺化度和磷钨酸的含量对复合膜的吸水性能、电导率、甲醇渗透性能的影响. 随着磺化度和磷钨酸含量的增加, 电导率逐渐增大, 最高达到 $1.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (20°C), 高于相同测试条件下 Nafion[®] 117 膜的电导率 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$). 对复合膜的横向和纵向电导率进行了测试和比较, 两者相差接近一个数量级. 磷钨酸的掺杂虽然没有降低复合膜的甲醇渗透系数, 但是仍然都低于相同条件下测得的 Nafion[®] 117 膜的甲醇渗透系数.

关键词 磺化聚醚醚酮, 磷钨酸, 质子交换膜, 甲醇渗透

作为便携式电源的直接甲醇燃料电池 (DMFC) 由于其具有结构简单, 比能量高, 燃料 (甲醇) 储存方便等优点, 正在成为人们研究的热点^[1]. 质子交换膜是 DMFC 的重要部件之一, 一方面它能够能够提供质子传递的通道, 另一方面它还应该能够有效的阻止甲醇的渗透. 目前广泛应用于 DMFC 研究的质子交换膜主要是由杜邦公司生产的 Nafion[®] 系列膜, 另外还有 Asahi Glass 和 Dow Chemical 公司生产的高分子膜, 它们具有相似的结构和性能^[2]. 尽管全氟磺酸结构的 Nafion[®] 膜具有化学稳定性好和质子电导率高等优点, 但是当应用于 DMFC 中时甲醇渗透严重, 导致电池的性能下降较多, 另外其成本也比较高, 这些原因使得 Nafion[®] 膜不适合应用于 DMFC 中, 同时也阻碍了 DMFC 的产业化发展. 为了解决质子交换膜甲醇渗透这一难题, 国内外学者进行了多种尝试, 力图在保证膜具有一定高的电导率的前提下尽可能的降低甲醇渗透. 这其中包括对 Nafion[®] 膜的改性处理, 如用聚乙烯醇和聚偏氟乙烯对 Nafion[®] 膜进行改性^[3,4], 以及制备新的非氟质子交换膜, 如磺化聚酰亚胺、磺化聚苯乙烯, 磺化酚酞型聚醚砜等^[5-7]. 另外对有机/无机复合质子交换膜的研究也取得了一定的成果^[8,9]. 这些新型非氟质子交换膜都不同程度的降低了甲醇渗透, 但是质子导电性能都有所降低, 从而影响了质子交换膜性能的提高. 因此 DMFC 的快速发展迫切需要开发出同时具有高质子导电性能以及低甲醇渗透性能的质子交换膜.

最近磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 因其成本低且具有高的化学和热稳定性而引起了研究者的广泛兴趣^[10-12]. 磷钨酸 (PWA) 是一种强质子酸, 具有良好的导电性能, 天津大学李磊^[13] 等用磺化度为 46.71% 的 SPEEK 和 PWA 制备复合膜 (PWA 的掺杂量为 60%), 并对其甲醇渗透和质子导电性能进行了初步研究. 结果表明复合膜具有较好的质子导电和阻醇性能. 因此有必要对此类复合膜做更进一步的研究. 本文通过共混制备了 SPEEK/PWA 复合膜, 比较详细地考察了 SPEEK 的磺化度以及 PWA 的掺杂量对复合膜的吸水率、伸长率、质子导电性能, 甲醇渗透性能的影响. 另外对室温下复合膜的横向和纵向电导率分别进行了测试, 并将这两个方向所测得的电导率数值进行了比较.

1 实验部分

1.1 原料

聚醚醚酮 (Victrex[®]) (PEEK) 真空 373 K 干燥 12 h 后使用, PWA (天津市光复精细化工研究所)、浓硫酸 (95% ~ 98%) (天津市东丽区天大化学试剂厂), 二甲基乙酰胺 (天津市博迪化工有限公司) 直接使用.

1.2 试样制备

1.2.1 SPEEK 的制备 将一定量的 PEEK 在浓 H_2SO_4 中进行磺化, 反应温度为 38°C . 反应过程中, 通入氩气保护且不停的搅拌. 反应一定时间后, 将其用 0°C 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega$) 进行沉淀, 并洗

* 2005-08-27 收稿, 2005-11-17 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: snowpine978@yahoo.com.cn

漆沉淀至其 pH 值为 6~7,然后在空气中自然晾干数日,再用真空干燥箱在 100℃ 下恒温干燥 12 h.

1.2.2 SPEEK/PWA 复合电解质膜的制备 将上述方法制备的 SPEEK 溶于二甲基乙酰胺中,配制成 10% 的溶液,再按照配比准确称取一定量的 PWA 加入此溶液中,搅拌一定时间后,浇铸在玻璃板上延流成膜.在空气中自然晾干数日后,再放入真空干燥箱中于 80℃ 下真空干燥 12 h,取出后在超纯水中脱膜,得到 SPEEK/PWA 复合电解质膜.

1.3 表征和性能测试

采用 Bruker Avance 600 MHz 核磁共振仪,用 DMSO-*d*₆ 作溶剂, TMS 为内标物进行 ¹H-NMR 测试.红外光谱在 Nicolet Avatar 370 傅立叶红外光谱仪上进行测试.膜的吸水率计算公式如下:

$$\text{吸水率} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

W_w 和 *W_d* 分别为膜完全水合和干燥状态下的质量.膜的溶胀率计算公式为:

$$\text{溶胀率} = \frac{l_w - l_d}{l_d} \times 100\% \quad (2)$$

l_w 和 *l_d* 分别为膜完全水合和干燥状态下的长度.以上测试都在常温条件下进行.膜的横向电导率测试采用两电极交流阻抗法,利用不锈钢惰性电极在 EG&G PARC Potentiostat/Galvanostat Model 273 上对制备的复合膜以及 Nafion[®] 117 膜进行测试,工作频率为 10 Hz ~ 100 kHz.复合膜的纵向电导率采用文献[14]中的方法进行测试.利用中间可以固定质子交换膜的扩散池对制备的复合膜和 Nafion[®] 117 膜进行甲醇渗透性能测试,用 SP-2000 型气相色谱仪检测甲醇浓度随时间的变化,并利用文献[15]中的公式:

$$C_B(t) = \frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} C_A(t - t_0) \quad (3)$$

求得甲醇的渗透系数 *P* (*P* = *DK*).

2 结果和讨论

2.1 SPEEK 磺化度的确定

SPEEK 的磺化度(DS)用¹H-NMR 来确定,图 1 是反应时间分别为 6.5 h 和 10 h 试样的¹H-NMR 谱图,图中标出了重复单元中的各个氢质子峰所对应的 δ 值.

随着反应时间的增加,引入 PEEK 中的磺酸

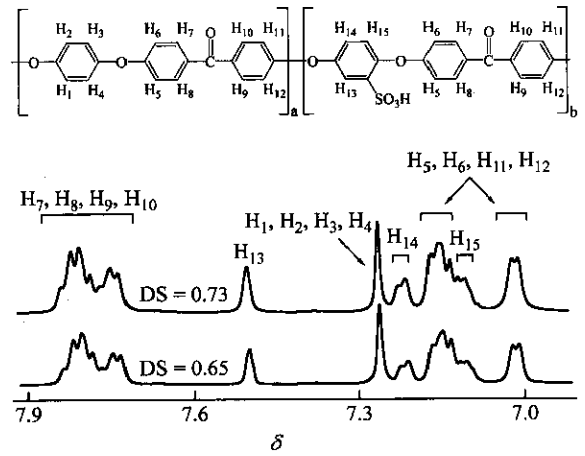


Fig. 1 Chemical structure and ¹H-NMR spectra of SPEEK samples

根基团的数量也逐渐增加,导致高分子重复单元中苯环上的 H₁₃ (δ = 7.5) 所对应的峰面积相对增加.通过苯环重复单元中各个氢质子峰的面积和文献[16]中的公式:

$$\frac{n}{12 - n} = \frac{S_{H13}}{\sum S_{H(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,14,15)}} \quad (4)$$

可以计算 DS, 其中 *n* 表示 DS, *S_{H13}* 表示 H₁₃ 在 ¹H-NMR 谱图上对应的峰面积, $\sum S_{H(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,14,15)}$ 表示除 H₁₃ 以外重复单元结构中所有质子氢所对应的峰面积之和.通过计算得知两试样的磺化度分别为 0.65 和 0.73.

2.2 复合膜组成的确定

图 2 是 PEEK、SPEEK (DS = 0.73), SPEEK (DS = 0.73)/PWA (质量比率为 1:0.3) 复合膜以及 PWA 的对比 FT-IR 谱图.

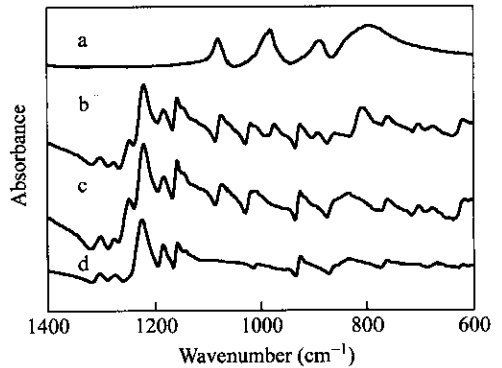


Fig. 2 FT-IR spectra of samples
a) PWA; b) SPEEK (DS = 0.73)/PWA composite membrane (mass ratio = 1:0.3); c) SPEEK (DS = 0.73); d) PEEK

在 SPEEK(DS = 0.73)的谱图上可以观察到由于磺酸根的引入而引起的在 1020、1075、1250 cm^{-1} 处的特征吸收峰,表明了 PEEK 中成功的引入了磺酸根基团.在 PWA 谱图上可以观察到 PWA 的 Keggin 结构的 4 个特征吸收峰,分别为 808 cm^{-1} (W-O_c-W); 892 cm^{-1} (W-O_c-W), 975 cm^{-1} (W = O_i) 以及 1076 cm^{-1} (P-O).从 SPEEK/PWA 复合膜的谱图里面可以看到以上两种物质的特征吸收峰,表明了 SPEEK 和 PWA 两种物质的主要结构并没有发生变化.

2.3 复合膜的吸水率和伸长率

由图 3 和图 4 可知, SPEEK 的磺化度和 PWA 含量对复合膜的吸水率和伸长率有一定的影响,当 SPEEK 的磺化度为 0.73 时,随着 PWA 含量的增加,其吸水率以及伸长率分别从 49% 和 20% 增加到 73% 和 39%,而当 SPEEK 的磺化度为 0.65 时复合膜的吸水率和伸长率分别从 28% 和 12% 增加到 35% 和 19%.这是由于随着磺化度和亲水性的 PWA 含量的增加,复合膜中亲水性的官能团含量也逐渐增加,导致膜的亲水能力增强.另外掺杂 PWA 后,吸附水与复合膜基体之间的相互作用得到增强^[17],从而提高了复合膜的吸水能力.

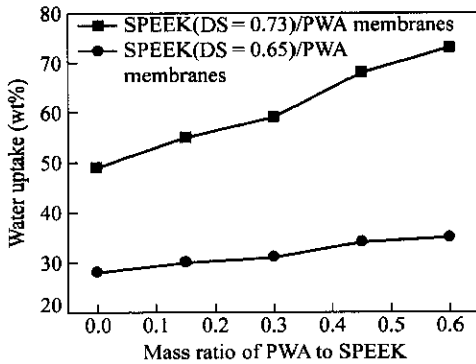


Fig. 3 Water uptake of sulfonated polyetheretherketone (SPEEK)/phosphotungstic acid (PWA) composite membranes

2.4 SPEEK/PWA 复合膜电导率的测试

质子电导率在很大程度上依赖于质子交换膜中的亲水性磺酸根团簇的数量.当团簇的数量达到一定程度时,在复合膜中便可以形成相互连接的用来传递质子的通道,从而有利于质子在膜中的传导. SPEEK 的磺化度高表明膜中的磺酸根含量和质子载流体的浓度较高,从而在膜中可以形成较多的供质子传递的通道.因此增加 SPEEK 的磺化度对提高质子电导率有利. PWA 是

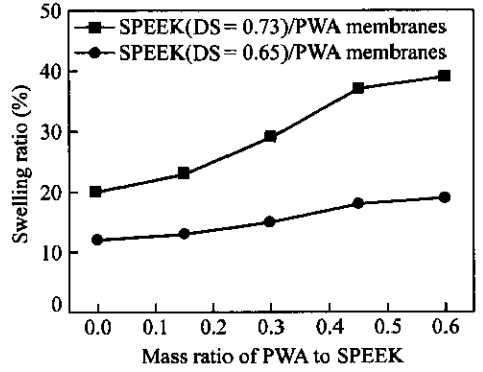


Fig. 4 Swelling ratio of SPEEK/PWA composite membranes

一种很强的质子酸且具有较高的质子电导率,通过掺杂 PWA 能够使得复合膜的吸水能力.高的吸水率导致复合膜中亲水性团簇的直径增大,从而使得电荷载体更容易通过膜中的通道.因此掺杂 PWA 对提高复合膜的质子电导率也是有利的.如图 5 所示,当掺杂 PWA 后,复合膜的横向电导

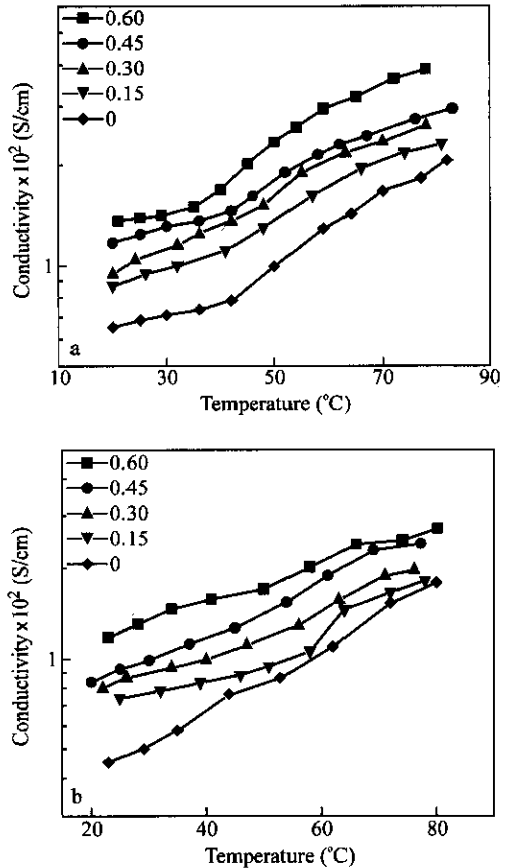


Fig. 5 Proton conductivities of SPEEK/PWA composite membranes with different Mass ratio of PWA to SPEEK a) SPEEK (DS = 0.73)/PWA membranes; b) SPEEK (DS = 0.65)/PWA membranes

率均有一定程度的提高.用磺化度为 0.65 的 SPEEK 试样制备的复合膜,当 PWA 的掺杂量(与 SPEEK 的质量比)达到 0.6 时,其电导率从约 20℃ 时的 1.17×10^{-2} S/cm 随温度升高到 2.71×10^{-2} S/cm(80℃).用磺化度为 0.73 的 SPEEK 制备的复合膜,当 PWA 的掺杂量达到 0.45 和 0.6 时,其电导率在测试温度范围内都高于 10^{-2} S/cm,20℃ 时分别为 1.17×10^{-2} 和 1.36×10^{-2} S/cm,在 80℃ 左右达到 2.95×10^{-2} S/cm 和 3.88×10^{-2} S/cm,高于相同测试条件下 Nafion® 117 膜的电导率(1.0×10^{-2} S/cm 和 2.53×10^{-2} S/cm),表明 SPEEK/PWA 复合膜具有良好的质子导电性能.

对用磺化度为 0.73 的 SPEEK 制备的复合膜进行了纵向电导率测试(20℃),并将测试结果与其相同条件下测得的横向电导率(20℃)进行了比较.如图 6 所示,复合膜的纵向电导率比横向电导率高出接近一个数量级,这一结果表明电导率测试方向对测试结果有较大影响.这可能是由于膜的本体性能和表面性能有一定的差异所导致的.在燃料电池中质子是沿与膜表面垂直的方向即横向通过质子交换膜的,因此质子交换膜电导率的测试方向选择横向比较合适.

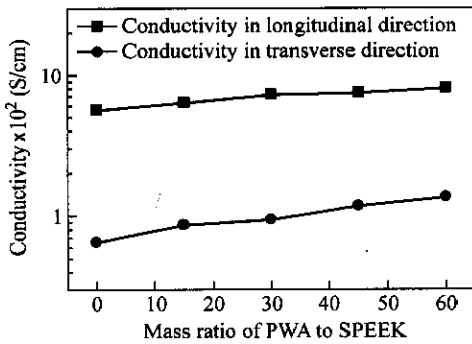


Fig. 6 Proton conductivities of SPEEK (DS = 0.73)/PWA composite membranes in longitudinal and transverse directions

2.5 SPEEK/PWA 复合膜甲醇渗透性能测试

图 7 是 SPEEK/PWA 复合膜的甲醇渗透系数随 SPEEK 的磺化度和 PWA 含量变化的关系曲线.随着 SPEEK 的磺化度和 PWA 含量的增加,复合膜的甲醇渗透系数逐渐增大.这是因为复合膜中由亲水性基团形成的网络状通道增加,并且随着吸水能力的提高,通道的半径也增大,这不但有利于电荷载体的传导,同时也有利于甲醇等小分子的传导.

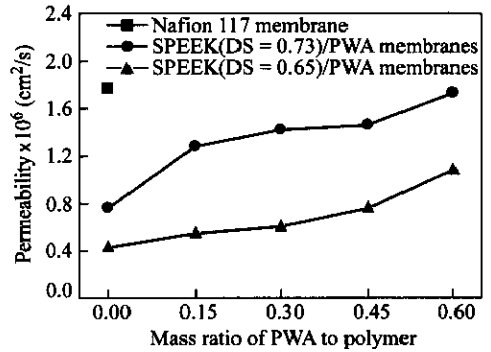


Fig. 7 Methanol permeabilities of SPEEK/PWA composite membranes with different DS and different mass ratio

当 PWA 的含量从 0 增加到 0.6 时,用磺化度分别为 0.65 和 0.73 的 SPEEK 制备的复合膜的甲醇渗透系数分别从 4.30×10^{-7} cm²/s 和 7.6×10^{-7} cm²/s 增大到 1.08×10^{-6} cm²/s 和 1.73×10^{-6} cm²/s.尽管 SPEEK/PWA 复合膜的甲醇渗透系数要比 SPEEK 膜的高,但是各复合膜的甲醇渗透系数仍然都要比在相同条件下测得的 Nafion® 117 膜的渗透系数(1.77×10^{-6} cm²/s).也就是说,它们的阻醇性能仍然要比 Nafion® 117 膜好.

综上所述,SPEEK/PWA 复合膜具有较高的质子导电性能以及较好的阻醇性能,并且成本低廉,有望成为新型非氟质子交换膜而应用于 DMFC 中.

REFERENCES

- Silva V S, Ruffmann B, Silva H, Gallego Y A, Mendes A, Madeira L M, Nunes P S. *J Power Sources*, 2005, 140(1): 34 ~ 40
- Carretta N, Tricoli V, Picchioni F. *J Membr Sci*, 2000, 166(2): 189 ~ 197
- Shao Z G, Wang X, Hsing I M. *J Membr Sci*, 2002, 210(1): 147 ~ 153
- 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
- Woo Y A, Oh S Y, Kang Y S, Jung B. *J Membr Sci*, 2003, 220(1-2): 31 ~ 45
- Elabd Y A, Napadensky E, Sloan J M, Crawford D M, Walker C W. *J Membr Sci*, 2003, 217(1-2): 227 ~ 242
- 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

- 8 Ponce M L, Prado L A SA, Silva V, Nunes S P. *Desalination*, 2004, 162: 383 ~ 391
- 9 Chang J H, Park J H, Park G G, Kim C S, Park O O. *J Power Sources*, 2003, 124(1): 18 ~ 25
- 10 Kaliaguine S, Mikhailenko S D, Wang K P, Xing P, Robertson G, Guiver M. *Catal Today*, 2003, 82(1-4): 213 ~ 222
- 11 Mikhailenko S D, Wang K P, Kaliaguine S, Xing P X, Robertson G P, Guiver M D. *J Membr Sci*, 2004, 233(1-2): 93 ~ 99
- 12 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
- 13 Li Lei(李磊), Xu Li(许莉), Wang Yuxin(王宇新). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2004, 25(2): 388 ~ 390
- 14 Gil M, Ji X L, Li X F, Na H, Hamsey J E, Lu Y F. *J Membr Sci*, 2004, 234(1-2): 75 ~ 81
- 15 Tricoli V J. *Electrochem Soc*, 1998, 145: 3798 ~ 3801
- 16 Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, Guiver M D, Kaliaguine S. *J Membr Sci*, 2000, 173(1): 17 ~ 34
- 17 Shao Z G, Joghee P, Hsing I M. *J Membr Sci*, 2004, 229(1-2): 43 ~ 51

STUDIES ON PROTON CONDUCTIVITY AND METHANOL PERMEABILITY OF SULFONATED POLYETHERETHERKETONE/PHOSPHOTUNGSTIC ACID COMPOSITE MEMBRANES

XUE Song, YIN Geping

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Sulfonated polyetheretherketone (SPEEK) with various degree of sulfonation (DS) was prepared by sulfonation of commercial Victrex[®] PEEK. The DS was determined using ¹H-NMR method. A series of composite membranes based on SPEEK and phosphotungstic acid (PWA) were prepared by solution casting method. The effects of the DS and PWA content on water uptake, swelling ratio, proton conductivity and methanol permeability of the composite membranes were investigated. The proton conductivities of the composite membranes increased with the DS and the PWA content and reached a highest value of 1.36×10^{-2} S/cm (20°C), which was higher than that of the Nafion[®] 117 membrane (1.0×10^{-2} S/cm) measured under the same condition. Nearly one order magnitude difference between conductivities measured in transverse and longitudinal directions was found. Though the methanol permeability increased upon the addition of PWA, the methanol permeability of the composite membranes was all lower than that of the Nafion[®] 117 membrane.

Key words Sulfonated polyetheretherketone, Phosphotungstic acid, Proton exchange membrane, Methanol permeability