

研究简报

# 直接甲醇燃料电池用三羧基丁烷膦酸锆/磺化杂萘 联苯聚醚酮复合质子交换膜

黄绵延<sup>1</sup>, 王志涛<sup>1</sup>, 许 莉<sup>1</sup>, 王亚权<sup>2</sup>, 王宇新<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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;

<sup>2</sup> 天津大学化工学院, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

关键词: 磺化杂萘联苯聚醚酮; 膦酸锆; 复合膜; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 03-0781-06

## Zirconium tricarboxybutylphosphonate/sulfonated poly(pathalazinone ether ketone) composite proton exchange membrane for DMFC

HUANG Mianyan<sup>1</sup>, WANG Zhitao<sup>1</sup>, XU Li<sup>1</sup>, WANG Yaquan<sup>2</sup>, WANG Yuxin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Chemical Engineering, Chemical Engineering Research Center, School of Chemical

Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; <sup>2</sup> Key Laboratory of

Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and

Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** In order to improve the property of sulfonated poly(pathalazinone ether ketone) (SPPEK) membrane of high sulfonation degree, proton conductor zirconium tricarboxybutylphosphonate [Zr(PBTC)] was used and incorporated into SPPEK to prepare Zr(PBTC)/SPPEK composite membranes for direct methanol fuel cell (DMFC). The results showed that the additive could reduce the water swelling and methanol permeability of membranes efficiently without sacrificing its conductivity. DMFC single cell performance demonstrated that the 30% (mass) Zr(PBTC)/SPPEK composite membrane was better than the pristine SPPEK membrane for its reduced swelling and consequently improved dimensional stability.

**Key words:** sulfonated poly(pathalazinone ether ketone); zirconium phosphonate; composite membrane; direct methanol fuel cell

## 引 言

杂萘联苯聚醚酮 [poly(pathalazinone ether ketone), PPEK] 是国内自行研制的一种新型耐热工程塑料, 具有良好的可溶解性、热稳定性及优良

的力学强度, 其结构见图 1。已有研究者将 PPEK 磺化后用于制备直接甲醇燃料电池 (direct methanol fuel cell, DMFC) 质子交换膜<sup>[1-2]</sup>。

用较高磺化度 (sulfonation degree, DS) 的磺化杂萘联苯聚醚酮 (SPPEK) 所制备的质子交

2006-05-22 收到初稿, 2006-08-14 收到修改稿。

联系人: 王宇新。第一作者: 黄绵延 (1977—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (29976033); 天津市科技发展计划项目 (05YFJZJC00600)。

Received date: 2006-05-22.

Corresponding author: Prof. WANG Yuxin.

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (29976033).

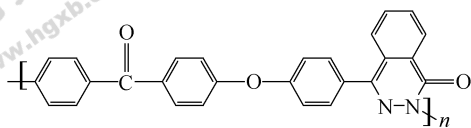


图 1 PPEK 的结构

Fig. 1 Structure of PPEK

换膜不仅具有高的电导率,而且其甲醇透过系数在室温下仅为 Nafion 115 膜的几分之一<sup>[3]</sup>。但高磺化度的 SPPEK 膜在 DMFC 运行环境中会严重溶胀而不能使用。为了克服溶胀,有研究者在聚合物中掺杂无机物,例如 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 等<sup>[4-5]</sup>,以此提高膜的阻醇能力及抗溶胀性能,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 SPPEK 膜,本文以 1,2,4-三羧基丁烷-2-磷酸锆 [Zr(PBTC)] 为掺杂物来制备复合膜。Zr(PBTC) 是四价金属层状磷酸盐,具有有机-无机复合型分子结构。Zr(PBTC) 不仅具有较高的热稳定性,还具有不溶于水的优点。此外,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<sup>[6-7]</sup>。希望 Zr(PBTC) 的掺杂能克服较高磺化度 SPPEK 膜溶胀严重的缺点,同时又保持其高电导率和良好的阻醇性能,以适合 DMFC 使用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及试剂

PPEK 购于大连宝力摩公司;1,2,4-三羧基丁烷-2-磷酸 (PBTC) 由常州科威精细化工厂提供;其他试剂均为分析纯,购于天津大学科威化学品公司。

### 1.2 SPPEK 的合成

称取 5 g PPEK 粉末置于三口瓶中,加入 50 ml 氯仿后搅拌,约 3 h 后溶解完全。然后边搅拌边向 PPEK 溶液中滴加 25 ml 浓硫酸与发烟硫酸的混合酸(体积比为 1:1),在室温下快速搅拌进行磺化反应。反应结束后将产物倒入冰水混合物中,聚合物沉淀后用去离子水漂洗多次至 pH 接近于 7。最后将聚合物滤出,于 60℃ 下干燥 24 h 后得到 SPPEK。通过酸碱滴定法测出 SPPEK 的离子交换量 (ion-exchange capacity, IEC),再由 IEC 计算其磺化度。为使膜具有较高的电导率且有一定力学强度,在本研究中选择了磺化度较高 (DS=61%,每 100 个重复单元含 61 个 -SO<sub>3</sub>H) 的 SPPEK 来

制备复合膜。该 SPPEK 为磺化 5.5 h 所得产品。

### 1.3 Zr(PBTC) 的制备

Zr(PBTC) 的合成参照 Yamazaki 等<sup>[6-7]</sup> 采用的方法进行。首先,将 0.02 mol 的 ZrClO<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>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 1,2,4-三羧基-2-磷酸丁烷, (OH)<sub>2</sub>OPC(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(COOH)<sub>3</sub>(PBTC)。随着 HF 在 80℃ 下不断挥发, Zr(PBTC) 逐渐生成并结晶析出。若不加 HF 而直接快速生成 Zr(PBTC),则会得到电导率很低的无定形磷酸盐<sup>[8]</sup>。4 d 后,将结晶颗粒反复洗涤、过滤,至滤液的 pH 大于 3.5,最后经干燥和研磨制成 Zr(PBTC) 粉末备用。

### 1.4 复合膜的制备

称取一定量的 Zr(PBTC) 粉末放入制膜溶剂 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中,经搅拌和超声脱气形成均匀的混合物后,按比例加入 SPPEK,再经搅拌和超声脱气得到含 SPPEK 质量分数为 10% 的制膜液。将制膜液倒入玻璃板膜池内浇铸成膜,在 60℃ 下干燥 12 h 后,再在 100℃ 下处理 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。揭下的膜需在 1 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中浸泡 24 h 使其充分质子化,再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。

### 1.5 Zr(PBTC) 及膜的表征

膜的微观形态以及 Zr(PBTC) 在膜内的分布情况采用环境扫描电镜 (PHILIPS XL30 ESEM) 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。

在 SEM 测试同时,可在图像中选定某个面或位置点,用 X 射线能量散射谱仪 (EDAX) 测量其元素组成。根据能谱图上特征峰的峰位置定性确定所选面或点上所含元素,还可根据各个特征峰的强度定量计算出每种元素的含量。

不同膜在去离子水中的吸水量采用干湿重法测定。一定温度下,将膜在去离子水中浸泡 24 h 后取出,用吸水纸擦干表面,测定膜的湿重 W<sub>w</sub>。再把膜在 60℃ 的烘箱中烘干,快速称得膜的干重 W<sub>d</sub>。膜的吸水量  $a$  按下式计算

$$a = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\%$$

依照 GB 1039—79, 利用电子式万能试验机 (WD-10D) 测试了不同膜在室温下的拉伸强度<sup>[9]</sup>。

膜的质子电导率通过交流阻抗法<sup>[10]</sup>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%, 温度范围是从室温至 130℃。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  $R$ 。膜的电导率通过  $\sigma = L/RA$  计算得出, 其中  $L$  为膜的厚度,  $A$  为膜的导电面积。Zr(PBTC) 电导率的测定是先将其压成薄片后再进行的。

DMFC 运行时, 由于浓差扩散和电渗拖曳, 甲醇会从阳极透过电解质膜渗透到阴极, 这种现象称为甲醇渗透。通常用甲醇透过系数定量表示膜的甲醇渗透。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<sup>[10]</sup>。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) (LCD201, WINOPAL) 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。

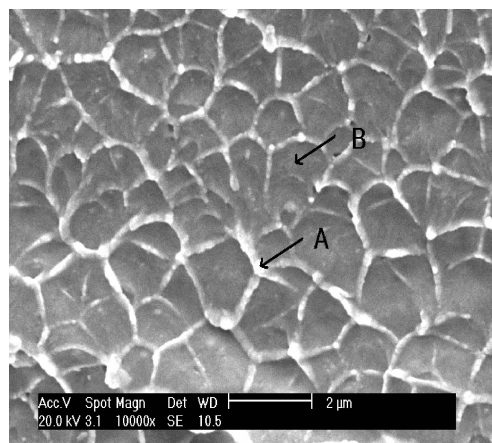
在自制的测试系统上对膜的 DMFC 单电池性能进行测试。阳极和阴极催化剂均购于 Johnson Matthey 公司, 分别为 Pt-Ru/C [Pt20% (质量), Ru10% (质量)] 和 Pt/C [Pt20% (质量)], 载量均为  $4 \text{ mg Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。碳纸购于日本 Toray 公司。采用涂膏热压法制备膜电极, 热压温度为 120℃, 热压时间为 2 min。DMFC 的工作温度固定为 80℃, 阳极进料为  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  甲醇水溶液, 阴极进料为 0.1 MPa 的氧气, 进料温度均为 80℃。

## 2 结果与讨论

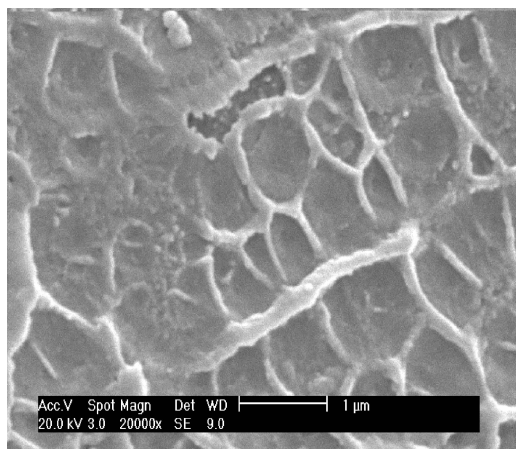
### 2.1 膜的微观形貌

图 2 是 SPPEK 膜和 30% (质量) Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜的断面 SEM 照片。在 SPPEK 膜及复合膜中, 均出现网络状光亮凸起。这可能是由于 SPPEK 中的疏水骨架及亲水基团两部分断裂时的断裂强度、拉伸率不同所致。为验证这种猜测, 选取图中白亮部分 A 点及黑色部分 B 点两个位置, 通过 EDAX 分别测量其元素组成。分析结果是 A

处含硫 2.41%, B 处含硫 4.56%。因而可认为白亮凸起为聚合物中疏水部分聚集而成。从复合膜的断面图可以看出, Zr(PBTC) 颗粒大多分布在亲水部分, 而且没有发生大尺度的团聚现象。



(a)



(b)

图 2 SPPEK 膜及 30% (质量) Zr(PBTC) / SPPEK 复合膜的断面 SEM 照片  
Fig. 2 Cross-section SEM images of SPPEK membrane (a) and 30% (mass) (PBTC) / SPPEK composite membrane (b)

### 2.2 掺杂 Zr(PBTC) 对膜吸水量的影响

膜的含水量对膜性能有多方面的影响。膜中含水量增大会使质子的解离度增高, 膜的电导率增大。但含水量过大会使膜过度溶胀, 尺寸稳定性降低, 严重的会导致膜与催化剂层分离, 使电池的内阻增大甚至造成断路。图 3 反映了 SPPEK 膜、Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜在不同温度下的吸水量。可以看出, 掺杂 Zr(PBTC) 后, 膜的吸水量明显降低, 且降低幅度随掺杂量的增加而加大。SPPEK 膜在 80℃ 时吸水量超过 30%, 而含 30%

(质量) Zr(PBTC) 的复合膜不到 20%。复合膜吸水量的减小可以减缓膜过分溶胀, 利于其保持尺寸稳定性。

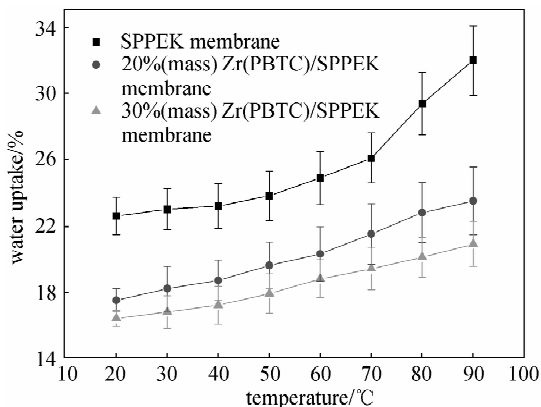


图 3 SPPEK 膜及复合膜在不同温度下的吸水量

Fig. 3 Water uptake at different temperature for membranes

### 2.3 Zr(PBTC) 含量对膜拉伸强度的影响

复合膜的拉伸强度与膜中 Zr(PBTC) 含量的关系见图 4。当 Zr(PBTC) 含量小于 40% 时, Zr(PBTC) 的掺杂能提高膜的拉伸强度。但当颗粒含量过大时, 聚合物不能形成连续的整体, 出现 Zr(PBTC) 颗粒之间相邻, 导致膜的拉伸强度下降。

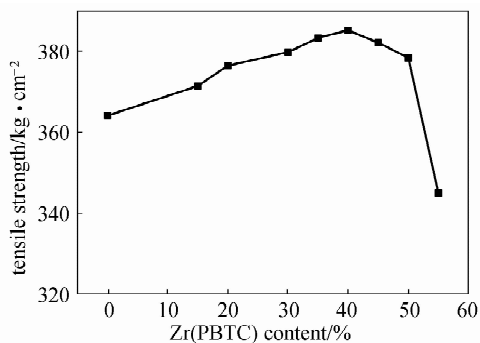


图 4 复合膜中 Zr(PBTC) 含量对膜的拉伸强度的影响

Fig. 4 Tensile strength of composite membrane as function of Zr(PBTC) content

### 2.4 膜的电导率随温度变化的关系

Zr(PBTC) 及不同膜在饱和湿度下的电导率测试结果见图 5。Zr(PBTC) 的电导率在室温下为  $0.0098 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $120^\circ\text{C}$  时达到  $0.042 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Nafion 115 膜及 SPPEK 膜的电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程。通过此方程计算得到两者的质子迁移活化能分别为  $9.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $18.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。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运动速度的作用。而 SPPEK 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, 这导致膜的电导率快速升高, 质子迁移活化能高于 Nafion 115 膜。

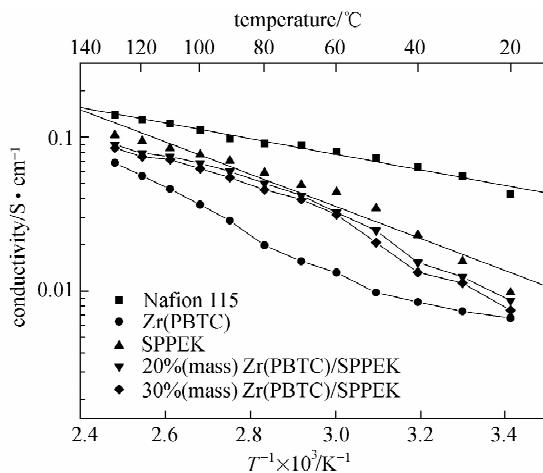


图 5 Zr(PBTC) 及不同膜在饱和湿度不同温度下的电导率

Fig. 5 Proton conductivity of membranes and Zr(PBTC) at different temperature

Zr(PBTC) 的电导率在测试温度范围内均小于 SPPEK 膜, 因此在相同温度下复合膜的电导率会因 Zr(PBTC) 掺杂量的增加而逐渐减小, 但减小的幅度不大。复合膜的电导率随温度的升高而增大, 并呈现出与 SPPEK 膜类似的随温度变化关系。 $80^\circ\text{C}$  时, Zr(PBTC) 含量为 20%~30% (质量) 的复合膜的电导率为  $0.05 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  左右。

### 2.5 掺杂 Zr(PBTC) 对膜甲醇透过系数的影响

图 6 反映了复合膜在室温下甲醇透过系数与膜中 Zr(PBTC) 含量变化的关系。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<sup>[11]</sup>报道的结果  $1.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  基本一致。纯 SPPEK 膜室温下的甲醇透过系数是  $1.08 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 小于 Nafion 115 膜一个数量级。这种差异是由 SPPEK 膜和全氟磺酸膜之间的微观结构所决定。SPPEK 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。而且苯环又使得 SPPEK 结构的刚性加强。所以 SPPEK 的相分离尺度较小, 离子簇通道也窄, 膜阻醇能力较强<sup>[12]</sup>。

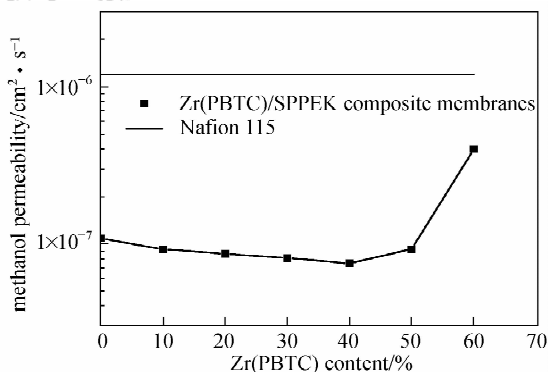


图6 室温下不同 Zr(PBTC) 含量的复合膜的甲醇透过系数

Fig. 6 Methanol permeability of composite membranes at room temperature

复合膜的阻醇能力在 Zr(PBTC) 含量小于 40% (质量) 时随着 Zr(PBTC) 的增加而增强, 这是因为 Zr(PBTC) 颗粒在 SPPEK 内占据了甲醇渗透的通道, 增大了通道的曲折度, 使甲醇难以通过。另外, 由红外分析可知, Zr(PBTC) 与聚合物之间可在膜内依靠氢键发生相互交联<sup>[5-6]</sup>, 这种结构能限制聚合物的溶胀, 进一步减小甲醇在膜内通量。但当复合膜中 Zr(PBTC) 的含量超过 40% 时, 聚合物不足以充分地包裹住 Zr(PBTC) 颗粒, 在 Zr(PBTC) 颗粒之间会出现空隙, 甚至形成通道, 膜的甲醇透过系数快速增大。这点与膜的拉伸强度测试结果是相对应的。

## 2.6 不同膜的单电池性能测试结果

图 7 是分别以不同膜为质子交换膜的液体甲醇溶液进料 DMFC 单电池性能曲线图。由图可见, 阻醇能力强的膜制备的 DMFC 具有相对较高的开路电压。30% (质量) Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜的开路电压为 0.712 V, SPPEK 膜为 0.705 V, 而 Nafion 115 膜仅为 0.64 V。

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, 30% (质量) Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜的电池电压稍低, SPPEK 膜的最低。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, 在其他条件相同时其 DMFC 电池性能最好。虽然 SPPEK 膜的电导率要高于 30% (质量) Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜, 但其电池性能却明显比 30% (质量) Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜的

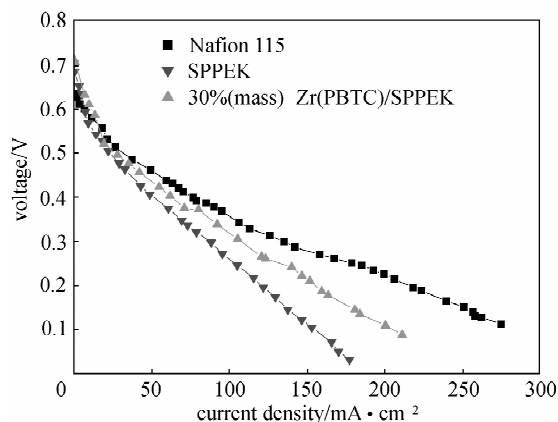


图7 Nafion 115 膜、SPPEK 膜及 30% (质量) Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜的 DMFC 单电池极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of DMFCs at 80°C with Nafion 115 membrane, SPPEK membrane and 30% (mass) Zr(PBTC) /SPPEK membrane

差。实验结束后拆开电池, 发现 SPPEK 膜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。分析 30% (质量) Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜的 DMFC 性能比 Nafion 115 膜差的原因, 一方面由于其电导率比 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 Zr(PBTC)/SPPEK 复合膜的 DMFC 性能。

## 3 结论

(1) Zr(PBTC) 的掺杂会少量降低膜的电导率, 但能有效降低膜的甲醇透过系数和吸水量 (溶胀)。

(2) 当 Zr(PBTC) 质量含量超过 40% 时, 复合膜的力学性能及阻醇能力都会下降。

(3) DMFC 单电池性能测试中, SPPEK 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 30% (质量) Zr(PBTC)/SPPEK 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 DMFC 单电池性能好于 SPPEK 膜。

## References

- [1] Xiao G, Sun G, Yan D. Polyelectrolytes for fuel cells made of sulfonated poly(phthalazinone ether ketone). *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**: 488-493
- [2] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D. Sulfonation of

- poly(phthalazinones) with sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials. *J. Membr. Sci.*, 2003, **227**: 39-50
- [3] Deng Huining (邓会宁). Study on poly(arylphthalazinones ether) polymer electrolyte [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005
- [4] Silva V S, Ruffmann B, Silva H, Gallego Y A, Mends A, Madeira L M, Nunes S P. Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance (I): Characterization of hybrid sulfonated poly(ether ether ketone)/zirconium oxide membranes. *J. Power Sources*, 2005, **140**: 34-40
- [5] Nunes S P, Ruffmann B, Rikowski E, Vetter S, Richau K. Inorganic modification of proton conductive membranes for direct methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.*, 2002, **203**: 215-225
- [6] Yamazaki Y, Jang M Y, Taniyama T. Proton conductivity of zirconium tricarboxybutyl phosphonate/PBI nanocomposite membrane. *Sci. Tech. Advanced Material*, 2004, **5**: 455-459
- [7] Jang M Y, Yamazaki Y. Preparation, characterization and proton conductivity of membrane based on zirconium tricarboxybutylphosphonate and polybenzimidazole for fuel cells. *Solid State Ionics*, 2004, **167**: 107-112
- [8] Kim Y T, Song M K, Kim K H, Park S B, Min S, Rhee H W. Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of PEMFCs. *Electrochimical Acta*, 2004, **50**: 645-648
- [9] Li Lei (李磊). A study on the polymer electrolyte for direct methanol fuel cell application [D]. Tianjin: Tianjin University, 2003
- [10] Li L, Zhang J, Wang Y X. Sulfonated polyether ether ketone membranes for direct methanol fuel cell. *J. Membr. Sci.*, 2003, **226**: 159-167
- [11] Tricoli V, Carretta N, Bartolozzi M. A comparative investigation of proton conductivity and methanol transport in fluorinated ionomeric membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 1286-1292
- [12] Kopitzke R W, Linkous C A, Anderson H R. Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 1677-1682