

磺化聚砜 Nafion 复合膜的制备及其性能表征^{*}

杨金燕, 王 毅, 方 军, 沈培康

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室 // 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 用磺化聚砜 (SPSF) 对 Nafion 膜改性, 制备了一系列不同 SPSF 含量的复合膜, 对制备的复合膜进行了红外光谱、甲醇渗透性和质子电导率的测试。实验结果表明, 用 SPSF 对 Nafion 膜改性后, 可以有效提高 Nafion 膜的阻醇性能。当膜中 SPSF 含量为 5% 时 (SPSF5%), 复合膜表现出最佳阻醇效果。复合膜的质子电导率随膜中 SPSF 含量的增加而下降, SPSF 5% 膜在室温下水平方向质子电导率是 $7.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 与 Nafion 112 相比下降不大。

关键词: 磺化聚砜; Nafion 膜; 甲醇渗透率; 质子电导率; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: TQ317.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 05-0010-04

在直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 中应用最广泛的质子交换膜是美国 DuPont 公司生产的 Nafion 膜, 它具有质子电导率高, 机械性能好以及抗电化学氧化稳定性良好等优点, 可以满足 DMFCs 的应用要求。但 Nafion 膜昂贵的价格和较高的甲醇渗透率却大大阻碍了它的产业化发展。甲醇从阳极向阴极的渗透不仅降低了燃料的利用率, 同时渗透的甲醇在阴极催化剂上氧化产生混合过电位^[1-3], 明显降低电池的性能。因此, 减少甲醇渗透对发展 DMFCs 起着举足轻重的作用。

磺化聚砜 (SPSF) 其化学结构式如图 1 所示, 是一种具有很好应用潜力的电解质聚合物膜材料, 它和 Nafion 相比, 具有价格低廉, 易于合成等优点。Fu Lufrano 等人^[6-7] 分别制备了不同磺化度的 SPSF 膜, 经研究发现这种膜具有很好的阻醇性能, 但它的质子电导率却远远低于相应 Nafion 膜, 因此, 电池性能无法得到进一步的提高。利用 SPSF 良好的阻醇性能对 Nafion 膜进行改性, 制备一种新型阻醇膜的工作未曾见报道。因此, 本文尝试了用 SPSF 对 Nafion 膜改性, 制备了一系列不同 SPSF 含量的 Nafion 复合膜, 并对制备的复合膜进行了质子电导率, 甲醇渗透等性能测试。

1 实 验

1.1 复合膜的制备

称取一定量的聚砜 (PSF), 将其溶于 1, 2 -

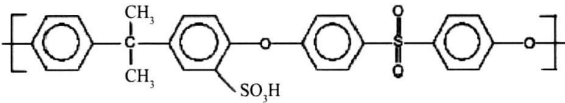


图 1 SPSF 的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of SPSF

二氯乙烷中, 在 60 °C 下强力搅拌使其溶解完全。将一定量的氯磺酸与 1, 2 -二氯乙烷的混合液在室温下逐滴加入其中, 边加边搅拌, 反应完全后将反应液慢慢倒入冰水中沉淀, 过滤。过滤物经洗涤提纯, 真空干燥得到磺化度为 30% 的 SPSF。SPSF 的磺化度采用酸碱滴定的方法测定^[7]。

将 SPSF 溶于 N, N -二甲基甲酰胺 (DMF), 制成约 5% 的溶液。Nafion 溶液经浓缩为 13.8% 的溶液。两种溶液按一定比例混合, 经搅拌, 超声处理, 形成均匀透明的制膜液。将准备好的制膜液浇注到水平的玻璃板模具中, 程序升温, 在 50 °C 下加热 30 min, 升温至 120 °C 加热 2 h, 升温至 135 °C 加热 6 h, 冷却至室温后, 将膜用去离子水浸泡从玻璃板模具中揭下, 制得了 SPSF 含量分别为 3%、5%、10% 和 15% 的 SPSF Nafion 复合膜, 以下分别表示为 SPSF3%、SPSF5%、SPSF10%、SPSF15%。膜的厚度为 $(50 \pm 2) \mu\text{m}$ 。对制得的复合膜进行预处理, 除去表面有机物及金属离子杂质。具体步骤是在 5% H_2O_2 中 80 °C 下加热 1 h

^{*} 收稿日期: 2007-01-12
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20476108); 广东省重大科技基金资助项目 (2005A11001002, 2005A11004001); 广东省自然科学基金重点基金资助项目 (04105500); 广州市科技攻关基金资助项目 (2005Z3-D0251); 广州市白云区科技局科技项目基金资助项目 (2004-ST-8)
作者简介: 杨金燕 (1970年生), 女, 博士生; 通讯联系人: 沈培康; E-mail: stsspk@mail.sysu.edu.cn

用去离子水冲洗干净。再在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 液中 80 $^\circ\text{C}$ 下加热 1 h 用去离子水冲洗干净，然后泡在去离子水中，待测试用。

1.2 红外光谱测试

对 Nafion 膜，SPSE，SPSF Nafion 复合膜在美国 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪上进行红外光谱测试。

1.3 甲醇渗透性能测试

通过自制的隔膜扩散池测量膜的甲醇渗透率^[8-9]，在扩散池的两个半室中分别加入等体积的含不同甲醇浓度的甲醇：0.5 mol/L 硫酸溶液以及纯的 0.5 mol/L 硫酸溶液。实验是在法国的 VoltaLab80 电化学工作站上进行，铂黑为工作电极，大面积铂片为对电极，饱和甘汞电极（SCE）为参比电极。工作电极放在无甲醇侧，在不同时间下对渗透侧溶液扫循环伏安曲线，根据 Randles-Sevcik 方程 $j_p = 0.4463 \text{ (nF)}^{3/2} \text{ (D RT)}^{1/2} v^{1/2} c$ 可知，在相同扫描速度 v 下，反应物的峰电流密度值与它的浓度成正比。由所测得的渗透侧甲醇氧化峰电流密度值可以相对比较不同膜的甲醇渗透性。

1.4 质子电导率测定

质子电导率的测试是在德国 ZAHNER-Elektrik 公司的 M6e 电化学工作站上测量的，采用交流阻抗技术测定了膜在室温下水平方向的质子电导率 σ ，测试膜浸于去离子水中处于完全湿态。频率扫描范围：1 000 kHz ~ 100 Hz 交流信号振幅是 10 mV。电导率按下式计算： $\sigma = L / (RA)$ ， L 是两电极的间距， A 是所测膜的有效横截面积， R 由 Nyquist 图中高频段阻抗延长线在实轴的交点所对应的值得^[10-11]。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

图 2 是 Nafion，SPSF 以及 SPSF15% 的红外光谱图。由图 2 可见 Nafion 膜在 1 200 cm^{-1} 处有一很强的吸收峰，它对应于 Nafion 膜中 C-F 键的伸缩振动峰，在 1 057 cm^{-1} 处强的吸收峰对应于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基中 S-O 键的伸缩振动峰^[12]。SPSF15% 复合膜在 1 400 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 区间内出现了和 Nafion 相同的特征吸收峰，而在 1 481 cm^{-1} 和 1 585 cm^{-1} 处的吸收峰是来自 SPSF 中苯环的 C=C 骨架振动吸收，835 cm^{-1} 处的吸收峰是来自 SPSF 中苯环的 C-H 面外弯曲振动。说明复合膜中有 SPSF 混合进去，二者是一种物理混合。

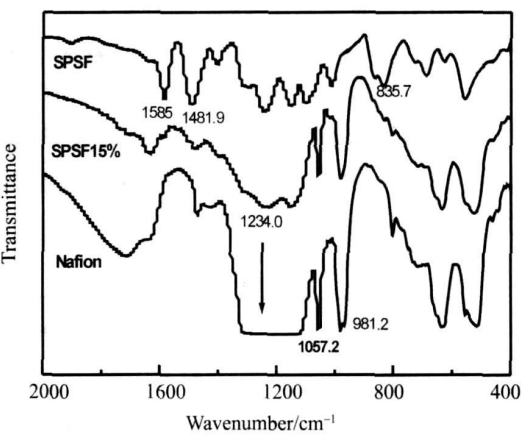


图 2 Nafion，SPSF，SPSF15% 的红外光谱图
Fig 2 FT-IR spectra of Nafion，SPSF and SPSF15%

2.2 甲醇渗透性能

从所制备复合膜的表现上看，当膜中 SPSF 含量在 10% 以下时，复合膜表现为光滑均匀的表面，SPSF 含量增大到 10% 时，膜中开始出现不均匀分布，随着 SPSF 含量继续增加，这种不均匀分布更加明显。对制备的复合膜，Nafion112 膜及 SPSF 膜进行了甲醇渗透性能的测试。图 3 是对不同膜在渗透 30 min 后，渗透侧溶液扫出的 $C-V$ 曲线，由最大峰的电流密度值可看出膜的阻醇性能不同。在不同时间下对渗透侧扫 $C-V$ 曲线，将最大峰电流密

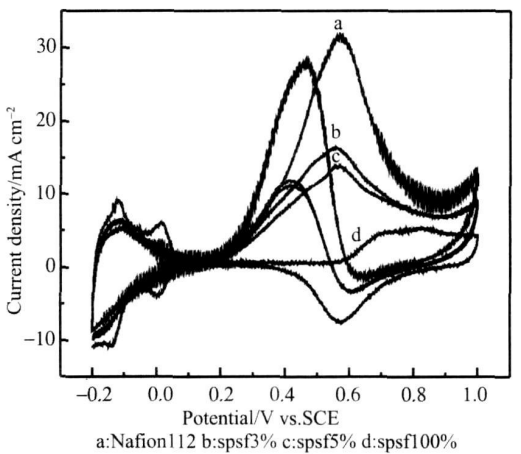


图 3 渗透 30 min 时不同 SPSF Nafion 含量膜在渗透侧甲醇的 $C-V$ 曲线
甲醇浓度：1 mol/L；扫描速度：50 mV s^{-1}
Fig 3 Cyclic voltammograms of methanol oxidation using different SPSF Nafion composite membranes after 30 minutes permeation. Methanol concentration 1 mol/L Sweep rate: 50 mV s^{-1}

度值对时间作图得到图 4。由图 4 可看出复合膜的阻醇性能并不是随 SPSF 含量增加成正比例增加，而是 SPSF 含量为 5% 时，膜的阻醇性能最好。这

有可能是因为当复合膜中 SPSF 的含量小时, SPSF 中含有亲水基团 $-SO_3H$ 使得它可以分散到 Nafion 膜中, 以填充 Nafion 膜中亲水区及低分子密度区, 因而表现出较明显的阻醇性能。而当 SPSF 含量增大到一定量时, SPSF 分子聚积成一相, 形成微观上的相分离, 从而减弱了阻醇性能。

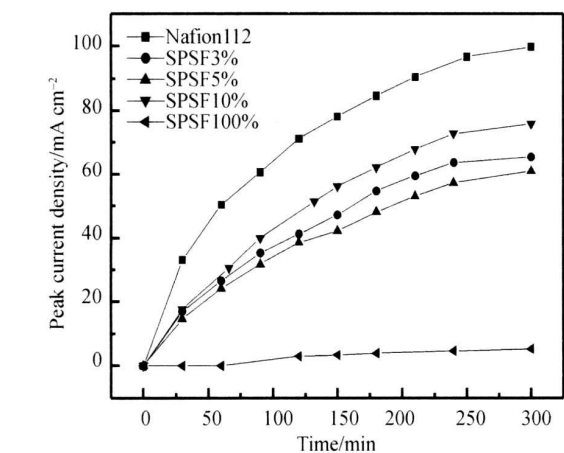


图 4 不同复合膜甲醇渗透侧最大峰电流密度值随时间的变化曲线

Fig. 4 Plots of peak current densities against time for different membranes

图 5 是以 Nafion112 膜的甲醇渗透率为 100%, 其它膜和它相比得到的结果。从图 5 可以直观地看到 SPSF5% 膜的甲醇渗透率降低了约 60%。

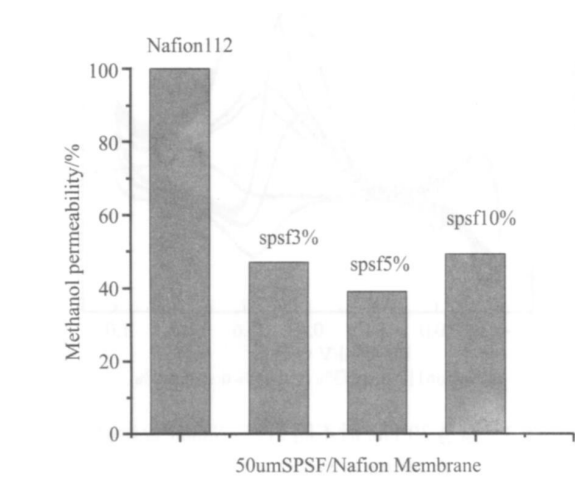


图 5 不同 SPSF Nafion 含量的复合膜的相对甲醇渗透率图

Fig. 5 Normalized methanol permeabilities of different SPSF Nafion composite membranes

2.3 质子电导率性能

根据我们的工作及文献报道^[7], 加入不同比

例的磺化剂可制得磺化度很高的磺化聚砜。磺化聚砜的质子电导率随磺化度的增加而增加, 但磺化度大于 65% 时磺化聚砜将会溶于水而变得不稳定。因此, 我们在实验中控制加入磺化剂氯磺酸的量, 通过酸碱滴定的方法, 控制足够的磺化反应的时间, 制备好的材料的磺化度一般为 30%。对制备的 SPSF Nafion 复合膜进行了水平方向质子电导率的测试。测试结果列于表 1。由测试结果可看出当 Nafion 膜中加入 SPSF 后, 复合膜的质子电导率有所下降, 其中 SPSF5% 膜的质子电导率是 $7.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 和 Nafion112 膜相比有所下降, 但下降不大。

表 1 Nafion112 膜和 SPSF Nafion 复合膜的质子电导率 (室温)

Tab. 1 Conductivities of Nafion112 and SPSF Nafion composite membranes (room temperature)

膜样品	电阻 Ω	质子电导率 $\sigma (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
Nafion112	446.5	0.11
SPSF3%	747.5	0.081
SPSF5%	785.4	0.077
SPSF10%	855.6	0.070
SPSF15%	1189	0.051

3 结 论

通过用 SPSF 对 Nafion 膜改性, 制得了一系列不同 SPSF 含量的复合膜, 当膜中 SPSF 含量为 5% 时, 复合膜表现出最好的阻醇性能, 和 Nafion112 膜相比甲醇渗透率下降了约 60%。复合膜的质子电导率随膜中 SPSF 含量的增加而下降, 室温下测得 SPSF5% 膜水平方向的质子电导率是 $7.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 和 Nafion112 膜相比下降不大。由 SPSF / Nafion 复合膜性能的初步测试, 可看出 SPSF Nafion 复合膜是一种有潜力的燃料电池用新型阻醇膜。

参考文献:

[1] PARK H. S., KIM Y. J., HONG W. H. Physical and electrochemical properties of Nafion/polypyrrole composite membrane for DMFC [J]. J Membr Sci 2006 272: 28 - 36

[2] SILVA V. S., MENDES A., MADEIRA L. M. Proton exchange membranes for direct methanol fuel cells: Properties critical study concerning methanol crossover and proton conductivity [J]. J Membr Sci 2006 276: 126 - 134

[3] DENG H N, LI L, XU L. Comparison on Properties of Membranes for Direct Methanol Fuel Cell[J]. Acta Phys - Chin Sin. 2004, 20(11): 1372 - 1375

[4] KERRES J.A. Blended and cross - linked ionomer membranes for application in membrane Fuel cells[J]. Fuel Cells, 2005, 5, 230 - 247

[5] CHEN S L, BOCARSLY A B, BENZIGER J. Nafion - layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes[J]. J Power Sources, 2005, 152, 27 - 33.

[6] LUFRANO F, SQUADRITO G, PATTI A. Sulfonated Polysulfone as Promising Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 77, 1250 - 1256

[7] FU Y - Z, MAN'THIRAM A. Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells[J]. J Power Sources, 2006, 157, 222 - 225

[8] FANG J, SHEN P.K. Quaternized poly(phthalazinone ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells[J]. J Membrane Sci, 2006, 285, 317 - 322

[9] RAMYA K, DHATHATHREYAN K.S. Direct methanol fuel cells: determination of fuel crossover in a polymer electrolyte membrane[J]. J Electroanal Chem, 2003, 542, 109 - 115.

[10] 任素贞, 孙公权, 吴智谋. 磺化聚醚醚酮 / 聚偏氟乙烯共混膜的研究[J]. 电源技术, 2006, 30(3): 200 - 202

[11] ZENG R, WANG Y, WANG S L, et al. Homogeneous synthesis of PFSI/silica composite membranes for PEM-FC operating at low humidity[J]. Electrochim Acta, 2007, 52, 3895 - 3900

[12] LIANG Z X, CHEN W M, LIU J.G. FT - IR study of the microstructure of Nafion® membrane[J]. J Membr Sci, 2004, 233, 39 - 44.

Preparation and Characterization of Nafion /SPSF Composite Membranes

YANG Jin-yan, WANG Yi, FANG Jun, SHEN Pei kang

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Different composite membranes of Nafion modified by sulfonated polysulfone (SPSF) were prepared. The membranes were characterized by FT-IR spectroscopy, methanol permeability and proton conductivity. The results showed that the composite membrane had lower methanol permeability than that of Nafion112 membrane when optimized. The membrane with 5% SPSF gave the best performance. The effect of membrane composition on the proton conductivity under room temperature was also investigated. The proton conductivities of the SPSF Nafion membranes are slightly lower than that of pure Nafion membrane. The proton conductivity of SPSF 5% membrane is $7.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

Key words sulfonated polysulfone; Nafion membrane; methanol permeability; proton conductivity; direct methanol fuel cells