

有机-无机杂化材料在质子交换膜中的应用

张英团^{1,2*}, 徐兵兵^{1,2}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:质子交换膜是燃料电池中的核心组件,起着分隔阴阳极、传导载流子等作用。然而,目前的膜材料在质子传导率、尺寸稳定性等方面仍有较大不足。有机-无机杂化材料兼备了有机、无机材料各自的优点,作为质子交换膜具有良好的应用前景。本文综述了近年来有机-无机杂化材料在燃料电池质子交换膜方面的研究进展,介绍了金属盐、金属纳米粒子掺杂、二氧化硅及硅氧烷掺杂,以及氧化石墨烯或粘土掺杂等三种方法制备的质子交换膜,并从制备方法、性能等方面分析了每种质子交换膜的优缺点。

关键词:有机-无机杂化材料; 质子交换膜; 质子交换膜燃料电池

引言

质子交换膜(PEM)作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)中的核心部件,起着分隔阴阳极、传导质子的作用^[1~3]。在 PEMFC 中,PEM 的理化性质直接影响着电池组件性能^[4]。在上世纪 70 年代,研究者制备出以 Nafion 为代表的全氟磺酸膜,通过增强 PEM 的质子传导能力显著提高了电池的综合性能。自此,PEMFC 依托其工作温度低、功率密度高、易于大规模建设的优点,被广泛应用于交通运输、便携设备电源及燃料电池发电站等领域^[5, 6]。然而直至目前,世界范围内的 PEMFC 商业化应用仍未实现。这是由于现存的 PEM 仍存在高温低湿度下传导性能下降、稳定性较差及成本偏高等不足^[7]。鉴于此,研究者在提高 PEM 的性能并降低其成本上做了大量的工作。除了对全氟磺酸膜进行改性外,非全氟膜、无氟膜、复合膜、高温膜、碱性膜、陶瓷膜等新材料也分别被开发出来^[8]。其中,有机-无机杂化膜能够兼具有机膜质子传导性能高和无机材料耐高温、机械稳定性好等优点,在提高 PEM 性能方面具有广阔的前景^[9]。本文根据无机杂化部分的不同,分别从金属类材料、粘土材料、硅材料、氧化石墨烯等方面综述了近年来有机-无机杂化材料在燃料电池质子交换膜中应用的研究进展,对比讨论了各自的优缺点,并对未来 PEM 的发展加以展望。

1 聚合物-金属类材料杂化膜

1.1 掺杂金属盐的杂化膜

金属盐作为典型的无机组分,在与有机组分形成交联或键合能起到联结固定的作用。金属盐表面的金属阳离子易被质子所取代,从而提供了可供质子传输的位点^[10~12]。因此选取一些具有质子传导功能的金属盐与聚合物复合制膜,可有效提高膜材料的综合性能。

Liu 等^[13]使用对苯二酚硫酸钾(SHQ)作为交联剂,与磺化聚芳醚腈(SPEN)进行物理共混,制备了交联型杂化膜。杂化膜的机械稳定性随 SHQ 含量增加呈增强趋势,这可能是由于膜中形成了更紧凑的网格结构,降低了聚合物分子链的运动性。交联结构减少了甲醇分子的迁移通道,使杂化膜甲醇渗透率显著降低,在含 5% SHQ 时达到最低值 $0.78 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,此时质子电导率仅略有下降。

为提高 PBI 的抗氧化性,Sun 等^[14]将磺化苯磷酸铈(CeSPP)与尿素封端的聚苯并咪唑(e-PBI)通过热压法进行杂化,制备了 e-PBI/CeSPP 杂化膜。PBI 经尿素封端后抗氧化性增强,e-PBI 在 Fenton 试剂试验 72h

后的重量损失低于 9%，且随 CeSPP 掺杂量增加而减少，这是由于封端后大大降低了反应活性。另外，CeSPP 通过与苯并咪唑环形成强氢键和磺胺键提高了各组分之间的相容性，提高了膜的结构稳定性。

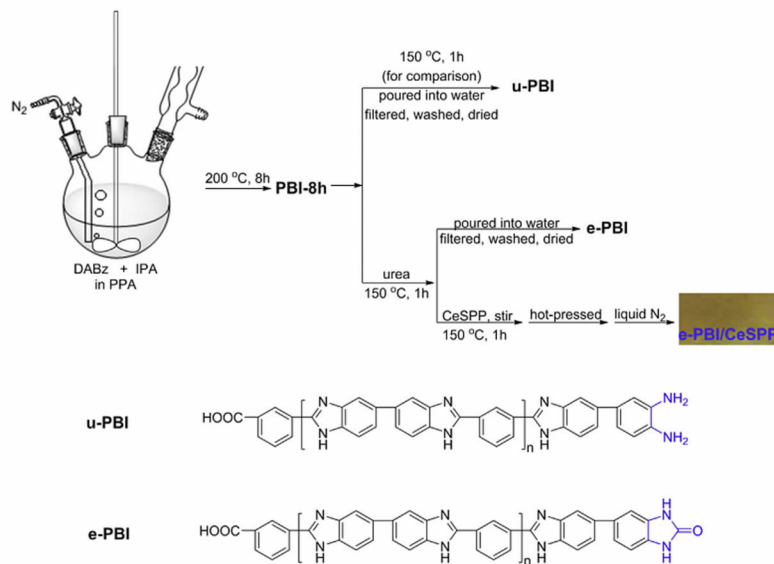


图 1 u-PBI、e-PBI 和 e-PBI/CeSPP 膜的制备

Figure 1 Preparation of u-PBI, e-PBI and e-PBI/CeSPP membranes

1.2 掺杂金属氧化物纳米粒子的杂化膜

在 PEMFC 运行温度较高时, PEM 由于水分蒸发迅速、燃料渗透加剧和运行环境污染等因素会发生显著的性能下降^[15]。将吸湿性的金属氧化物纳米粒子与聚合物膜进行杂化能够有效改善膜的水分亲和力和在高温时保持膜内的水分,从而维持 PEM 的性能持续处于优良水平^[16, 17]。

Gashoul 等^[18]使用一系列含量不同的氧化锆纳米粒子与 SPEEK 进行杂化,制备了用于中温 PEMFC 的杂化膜(SPEEK-ZrO₂)。与纯 SPEEK 膜相比,杂化膜在 80 °C 以上时表现出更高的吸水率和质子电导率,同时热稳定性、抗氧化性和耐水解性都有提升。Li 等^[19]使用原位杂化的方法在超支化聚酰胺中添加痕量 TiO₂ 纳米粒子制成杂化膜。在具有优良机械性质的同时,杂化膜的甲醇渗透率相比纯聚酰胺膜降低了 20%,大大优于 Nafion 膜。

此外,纳米粒子的填充交联作用也对膜性能的改善具有积极作用。通过纳米粒子与聚合物链的相互作用,聚合物链间的氢键网络被弱化。这降低了网络的结晶度,减少了聚合物链的堆积,提高了杂化膜的质子传导性能。Nawn 等^[20]制备了一系列由不同含量 HfO₂ 和 H₃PO₄ 掺杂的 [PBI4N(HfO₂)_x](H₃PO₄)_y 杂化膜。在温度高于 155 °C 时,杂化膜的电导率在 $x \geq 0.04$ 的情况下可达 $9.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,相比于 H₃PO₄ 掺杂的 PBI4N($4.8 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)有明显提高。

为了改善金属氧化物纳米粒子在聚合物中分散性不佳的问题,研究者使用表面接枝、交联等方法对其进行改性。Salarizadeh 等^[21]在 TiO₂ 纳米粒子表面使用氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)进行接枝,并将其与 SPEEK 共混制备了杂化膜(SPEEK-AFT)。经 7.5% AFT-TiO₂ 杂化后,膜的质子电导率在 80 °C 时可达 $0.135 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比纯 TiO₂ 杂化膜提高了 159.6%。这是由于接枝改善了 TiO₂ 在有机膜中的分散性,建立了质子传输通道。

2 聚合物-粘土杂化膜

粘土材料多具有开放多孔或层状“三明治”的独特结构,同时层间的金属离子能够占据一定的质子传输位点进而阻隔燃料分子的运动^[22]。在与粘土材料杂化后,复合膜的质子传导率和甲醇/乙醇渗透率均

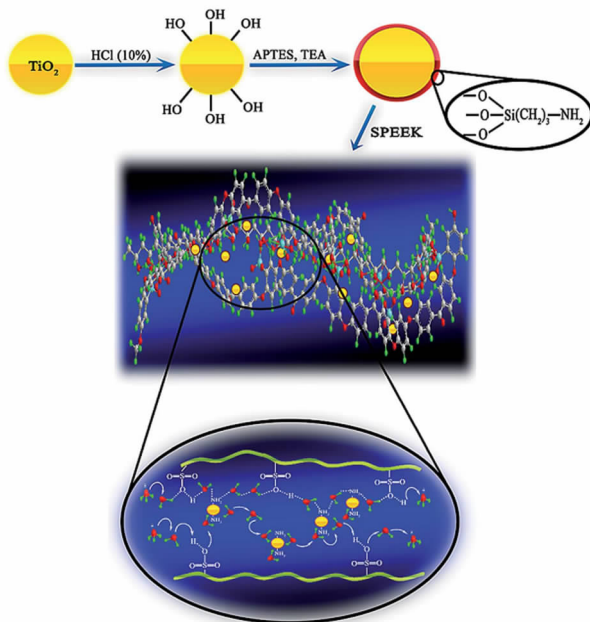


图 2 TiO_2 纳米粒子的氨基功能化机理和杂化膜中的质子传导机理

Figure 2 Schematic of amine-functionalization reaction of TiO_2 nanoparticles and the proton transfer mechanism in the nanocomposite membrane

呈下降趋势,但下降幅度有明显差别。因此,适当控制粘土的掺杂量,可以达到综合性能的平衡。

Sasikala 等^[23]将磺化聚醚醚酮与磺基琥珀酸交联后制得复合物 SSA-SPEEK,再与有机官能化的微孔沸石分子筛(HSO_3 -zeolite-13X)进行杂化。SSA-SPEEK- HSO_3 -zeolite-13X(80:20)在 70°C 时的功率密度可达 $130\text{mW}/\text{cm}^2$,比纯 SPEEK 增加了 78%,同时阻醇性也有较大提升。沸石分子筛中的亲水离子簇有助于保持水分,为质子传导提供了载体。铝离子增加了体系的酸性,开放多孔的结构则有利于阻隔甲醇分子的渗透。

Wu 等^[24]制备了用于直接乙醇燃料电池的蒙脱土-Nafion 杂化膜(6% MMT-Nafion),在 50% 相对湿度下的质子传导率仅比纯 Nafion 膜低 9%,达到 $36.0 \sim 38.5\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$;乙醇渗透率降低了 62%~90%,仅为 $0.69 \times 10^{-6} \sim 2.67 \times 10^{-6}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,这可能是由于乙醇分子的传输通道被 MMT 中的金属离子基团阻挡所致。

3 聚合物-含硅化合物杂化膜

二氧化硅纳米粒子及其改性产物能填充聚合物中的微孔^[25],形成良好的分散相,从而降低杂化膜的甲醇渗透率。

Khosravi 等^[26]以磺化聚醚砜(SPES)为基体,在聚合物主链上引入 1,1-羰基二咪唑(CDI)和 1-(3-氨基丙基)-硅烷(AS),而后原位掺杂 SiO_2 制备了 SPES/CDI/AS/ SiO_2 杂化膜。经 CDI 和 AS 改性后,SPES 间形成共价交联网络,从而改善了 SiO_2 在聚合物中的分散性,形成均一稳定的分散结构。SPES/CDI/AS/ SiO_2 (5%)甲醇渗透率($1.91 \times 10^{-7}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)远低于纯 SPES 膜($5.34 \times 10^{-7}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),这是由于 SiO_2 填充在磺酸基团间的微孔中,限制了甲醇在膜上的迁移。

此外,含有烷氧基的有机硅化合物也能作为无机前驱体制备杂化膜。硅氧烷能与聚合物分子链发生交联,在芳环和酸性基团间形成连续氢键,进而生成网状结构。这使聚合物分子链的移动性降低,从而提升膜的耐高温性和机械稳定性。此外,交联结构降低了质子传导的能垒,从而有利于提高质子传导率。

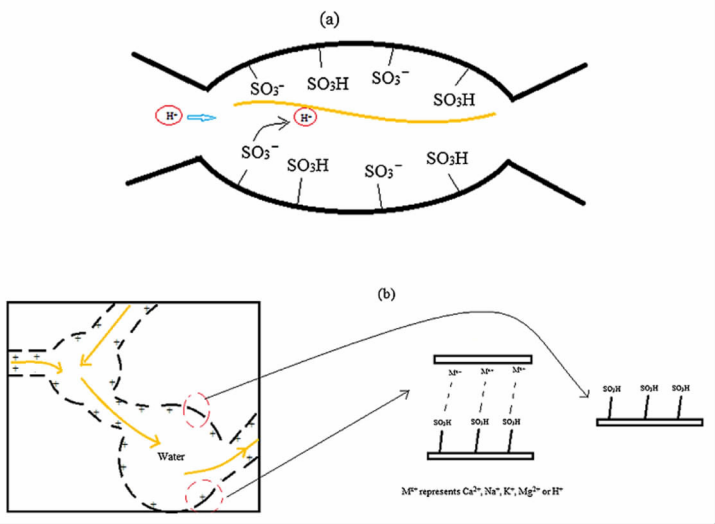


图 3 (a) Nafion 膜, (b) MMT-Nafion 杂化膜中的质子传导通道

Figure 3 Sketch of proton transmission channels (a) Nafion membrane, (b) MMT-Nafion composite membrane

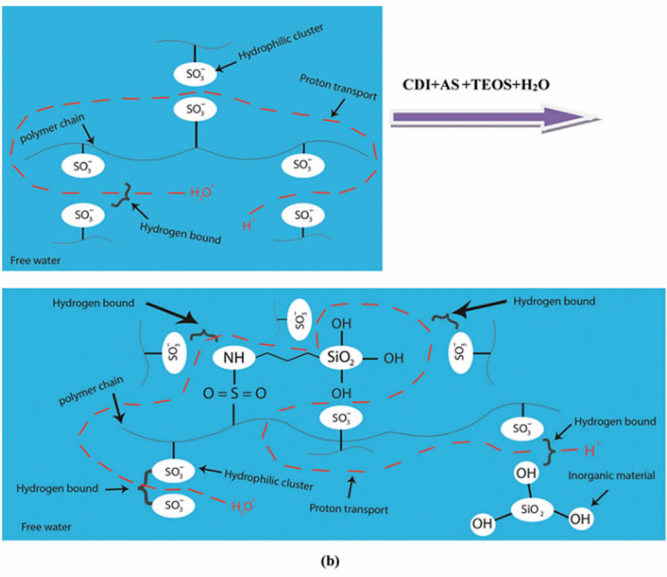


图 4 SPES/CDI/AS/SiO₂ 杂化膜的质子传导机理

Figure 4 Representative view of proton transport in SPES/CDI/AS/SiO₂ composite membrane

Qian 等^[27]将氨基三亚甲基磷酸(ATMP)与 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)进行交联,而后与聚苯并咪唑(PBI)进行交联,通过溶胶-凝胶法制备了 GPTMS-PBI 杂化膜。杂化膜的机械稳定性、耐热性和耐水解性均有提高。这可能是由于磷酸和咪唑环之间形成的连续氢键起到了固定作用,防止了磷酸在水中流失。

4 聚合物-氧化石墨烯(GO)杂化膜

GO 表面具有活性含氧官能团结构^[28],经过表面改性后可与聚合物进行杂化,从而改善膜材料的保湿性,稳定性和质子的传导性。

Rao 等^[29]在 GO 表面连接有机金属框架材料 UiO-66-NH₂,与 Nafion 共混制成杂化膜。在 90℃,

95% RH 时,杂化膜的质子传导率达到 Nafion 的 1.57 倍,在无水条件下可达 1.88 倍。这是由于 GO 与 UiO-66-NH₂ 间有较强的协同效应,在 GO@UiO-66-NH₂ 中的—NH₂ 和 Nafion 的—SO₃H 间形成了连续的酸碱对通道,有利于质子通过运载机理和 Grotthuss 机理进行传导。

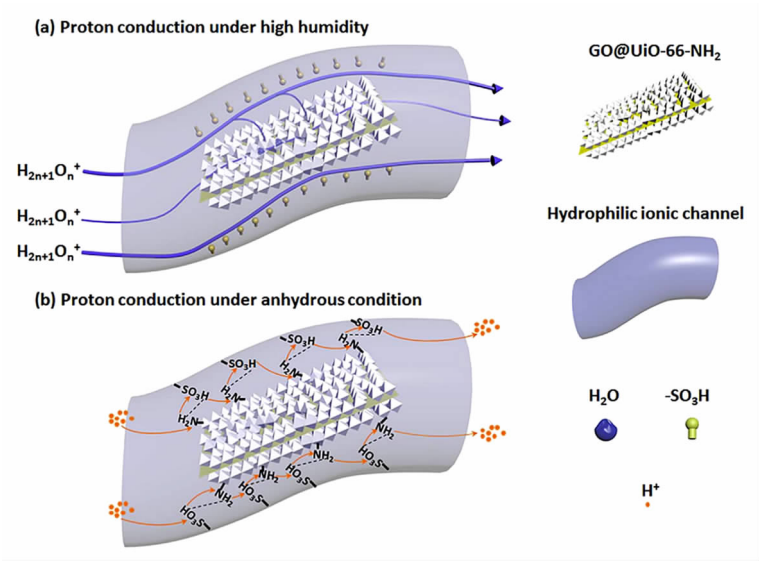


图 5 (a)高湿度下,(b)无水环境下的质子传导增强示意图

Figure 5 Schematic diagram of proton conductivity enhancements (a) under high humidity, (b) under anhydrous condition

Peng 等^[30]通过原子转移自由基加成(ATRA)将 GO 中的 C=C 与 Nafion 中的 C—F 进行加成,制备了 GO-Nafion 杂化膜,其质子传导率达到 Nafion 的 1.6 倍。这是由于一方面 GO 使杂化膜的界面相容性得到了改善,另一方面诱导了 Nafion 链磺酸部分的聚集,形成了质子传导通道,从而提高了质子传导性和阻醇性。

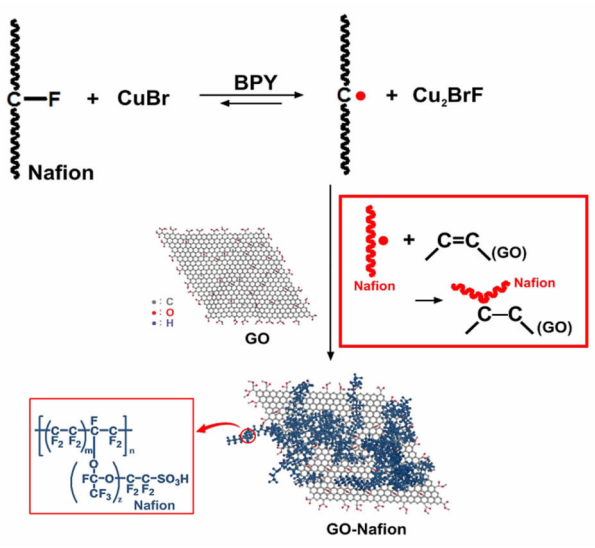


图 6 Nafion 链与 GO 表面通过 ATRA 反应

Figure 6 Reaction of Nafion chains onto GO surfaces through an atom transfer radical addition reaction to result in GO-Nafion hybrid material

5 展望

提高质子交换膜材料的性能对环境保护、节约能源都至关重要。目前随着 PEMFC 商业化飞速发展,有机-无机杂化质子交换膜在提升综合性能方面还需要不断探究,未来杂化膜的研究重点应当包括以下几个方面:

(1)从结构与功能的关系着手,研究不同结构分子、不同基团对质子交换膜性能的影响机理,进而设计和优化杂化膜;

(2)从不同组分的协同作用着手,研究基团之间的协同效应,设计杂化膜以提高质子交换膜的综合性能;

(3)从具有特殊结构和性质的组分着手,比如利用无机纳米颗粒的来提高界面相容性,在氧化石墨烯上接枝传导质子基团,以离子液体作为质子传输介质都可以提高质子交换膜的性能。

参考文献:

- [1] Steele B C H, Heinzel A. *Nature*, 2001, 414:345~352.
- [2] 衣宝廉. *电源技术*, 1998:34~39.
- [3] 庄铭军,何国荣,王晓琳. *膜科学与技术*, 2004:44~50.
- [4] 徐海涛,蒋建业. *广州化工*, 2010:40~42,46.
- [5] Mauritz K A, Moore R B. *Chem Rev*, 2004, 104:4535~4585.
- [6] Wang Y, Chen K S, Mishler J, Cho S C, Adroher X C. *Appl Energy*, 2011, 88:981~1007.
- [7] Zhang N, Wang B, Zhao C, Zhang Y, Bu F, Cui Y, Li X, Na H. *J Power Sources*, 2015, 275:815~822.
- [8] 刘志祥,钱伟,郭建伟,张杰,王诚,毛宗强. *化学进展*, 2011:487~500.
- [9] Laberty Robert C, Valle K, Pereira F, Sanchez C. *Chem Soc Rev*, 2011, 40:961~1005.
- [10] De Almeida N E, Goward G R. *J Power Sources*, 2014, 268:853~860.
- [11] Gerasimova E, Safronova E, Ukshe A, Dobrovolsky Y, Yaroslavlsev A. *Chem Eng J*, 2016, 305:121~128.
- [12] Helen M, Viswanathan B, Murthy S S. *J Power Sources*, 2006, 163:433~439.
- [13] Liu J, Zheng P, Feng M, Liu X. *Ionics*, 2016, 23:671~679.
- [14] Sun P, Li Z, Dong F, Wang S, Yin X, Wang Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42:486~495.
- [15] Zhang Z, Liu J, Gu J, Su L, Cheng L. *Energy Environ Sci*, 2014, 7:2535~2558.
- [16] Shao Z G, Xu H F, Li M Q, Hsing I M. *Solid State Ionics*, 2006, 177:779~785.
- [17] Wang L, Sasaki T. *Chem Rev*, 2014, 114:9455~9486.
- [18] Gashoul F, Parnian M J, Rowshanzamir S. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42:590~602.
- [19] Li J, Xiong J, Ma L, Xu G, Jiang Y, Luo X, Cai W. *Chem Sel*, 2017, 2:1525~1529.
- [20] Nawn G, Vezzù K, Bertasi F, Pagot G, Pace G, Conti F, Negro E, Di Noto V. *Electrochim Acta*, 2017, 228:562~574.
- [21] Salarizadeh P, Javanbakht M, Pourmahdian S. *RSC Adv*, 2017, 7:8303~8313.
- [22] Alonso R H, Estevez L, Lian H, Kelarakis A, Giannelis E P. *Polymer*, 2009, 50:2402~2410.
- [23] Sasikala S, Gopi K H, Bhat S D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 236:38~47.
- [24] Wu X W, Wu N, Shi C Q, Zheng Z Y, Qi H B, Wang Y F. *Appl Surf Sci*, 2016, 388:239~244.
- [25] Pereira F, Valle K, Belleville P, Morin A, Lambert S, Sanchez C. *Chem Mater*, 2008, 20:1710~1718.
- [26] Khosravi Y, Hassanajili S, Moslemin M H, Tabatabaei M. *Korean J Chem Eng*, 2016, 34:328~339.
- [27] Qian W, Shen C, Gao S, Xiang J. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134.
- [28] Yoo M, Kim M, Hwang Y, Kim J. *Ionics*, 2014, 20:875~886.
- [29] Rao Z, Feng K, Tang B, Wu P. *J Membr Sci*, 2017, 533:160~170.
- [30] Peng K J, Lai J Y, Liu Y L. *J Membr Sci*, 2016, 514:86~94.

Application of Organic-inorganic Hybrids in Proton Exchange Membranes

ZHANG Ying-tuan^{1,2*}, XU Bing-bing^{1,2}

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Proton exchange membrane (PEM) is one of the core part in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Cathode and anode are separated by PEM and carriers are conducted within it. However, the proton conductivity and dimensional stability of homogeneous PEM are still not ideal. Organic-inorganic hybrids is considered as taking the advantages of both organic and inorganic materials, which have important applications in PEMs. This article reviews some recent progresses in the application of organic-inorganic hybrids in PEMs for fuel cells. PEMs doped with metal nanoparticles or metal salt are introduced; and PEMs doped with silica and its modified products are introduced; and PEMs doped with graphene oxide or clay are introduced. The advantages and disadvantages of each type of PEM are analyzed in aspect of its preparation method and performance.

Key words: Organic-inorganic hybrids; Proton exchange membranes; Proton exchange membrane fuel cell