

有机-无机复合质子交换膜的制备与界面特性

张高文, 周震涛

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 有机-无机复合质子交换膜的开发是燃料电池用质子交换膜的一个重要研究方向, 本文综述了有机-无机复合质子交换膜的制备方法, 分析了两相之间的界面特性, 并对这种复合膜的研究前景进行了展望。

关键词: 有机-无机复合膜; 质子交换膜; 界面特性; 燃料电池

引言

质子交换膜燃料电池是一种直接将燃料和氧化剂中的化学能通过电化学反应方式转化为电能的高效发电装置, 具有能量转化率高、安全可靠、环保等优点^[1,2]。质子交换膜是质子交换膜燃料电池的核心组件, 它在燃料电池中起双重作用: 一方面起着质子传递的作用, 另一方面作为隔膜材料隔离两极的气体。目前, 燃料电池用质子交换膜主要采用美国杜邦公司生产的 Nafion 全氟磺酸膜, 这类膜具有较高的质子传导率、优良的机械强度以及优异的化学稳定性。但它也存在明显的缺点, 其一是复杂的制备工艺带来的价格昂贵的问题; 其二是阻醇性能差; 其三是当温度超过 100 °C 后, 由于膜的失水会造成电导率显著下降^[3]。近些年, 随着一些具有良好热稳定性的非氟聚合物(如芳环或杂环主链聚合物)的产业化, 利用它们作为有机支撑体已经制备出了多种新型质子交换膜, 如磺化聚苯并咪唑 (SPBI)、磺化聚醚醚酮 (SPEEK)、磺化聚砜 (SPSU) 和磺化聚酰亚胺 (SPI) 等^[4-7], 但这些经过简单磺化改性得到的聚合物膜的质子传导能力和水溶胀性能等还有待提高。因此, 以上述聚合物质子膜为有机基体, 通过引入合适的无机组分来制备有机-无机复合膜正成为质子交换膜研究的热点^[8,9]。

在有机-无机复合膜中, 无机粒子的掺入或原位生成会带来很多的优点。例如, 加入无机质子导体如磷酸锆 (ZrP)^[10]、磷酸硼 (BPO₄)^[11]、杂多酸 (HPA)^[12,13] 等, 有助于提高膜的质子传导性能; 掺入一些亲水性的无机粒子能改善膜在高温下的导电性能^[14]; 在膜内离子簇中原位生成 SiO₂^[15,16] 或在聚合物基体中掺入层状硅酸盐^[17] 有助于阻止液体甲醇的渗透。因此, 制备有机-无机复合质子交换膜是质子交换膜研制的一个重要方向。而在有机-无机复合膜中, 其结构和性能往往取决于两相之间的界面特性和界面作用, 即要求两相之间能产生较强的界面作用, 能形成良好的界面粘合。本文将结合有机-无机复合技术在燃料电池质子交换膜中的应用, 介绍有机-无机复合质子交换膜的制备方法, 以及复合膜中的界面特性, 并对这类复合膜的研究前景进行了展望。

1 有机-无机复合质子交换膜的界面特性和界面作用机理

有机-无机纳米复合膜是由具有不同物理、化学性质的有机相和无机相以微观形式复合而成的多相材料, 在两相之间存在着具有一定厚度(纳米以上)、结构随有机基体和无机相而异的、与基体有明显差别的新相, 即界面^[18]。界面是复合材料极为重要的微结构, 其结构直接影响复合膜的性能, 而界面的结构基本上取决于复合过程中发生的两相之间的相互作用和界面反应。

1.1 界面作用

对聚合物基复合材料而言, 其界面作用一般包括机械结合力、物理结合力和化学结合力。而在有机-

基金项目: 广州市科技重点攻关项目(2004Z3-D008);

作者简介: 张高文(1970-), 男, 华南理工大学材料学院博士生, 主要从事质子交换膜燃料电池研制和应用开发; E-mail:

gaowen.zhang@sina.com.

无机复合膜中, 聚合物基体的侧链上一般都存在强极性的、能提供质子传导作用的 $-\text{SO}_3\text{H}$, 同时主链上也可能存在较强的氢键受体(如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 等); 而无机相往往具有较强的极性, 无机粒子表面存在 $-\text{OH}$ 。这样两相之间的界面作用除了机械结合力外, 主要就是范德华力、氢键等物理结合力的作用。另外在某些界面中还可能还存在化学键作用。两相间强烈的相互作用, 不仅可以使材料在复合过程中形成良好的两相粘结界面的, 而且可以降低无机粒子之间的相互碰撞几率, 阻止微粒的过度聚集, 有利于形成纳米颗粒。

1.2 界面作用理论

在有机-无机复合膜中, 其界面主要依据以下几种理论进行设计^[19]:

(1) 界面浸润理论: 无机粒子被有机基体润湿对形成良好的界面是至关重要的, 其前提是两相具有相近的表面能。只有这样, 界面分子才能充分接触并达到吸附平衡, 从而产生较强界面作用, 减少粘结界面的空隙率, 最终形成良好结合的界面。Kwak 等^[20]在制备 Nafion/蒙脱土(MMT) 复合膜时发现复合膜的拉伸强度随 MMT 用量的增加而显著下降, 其原因被认为是聚合物和蒙脱土之间表面能差异较大, 两相界面相容性不好。而 Jung 等^[21]则先将 MMT 用十二胺盐酸盐进行了改性, 再与 Nafion 进行复合。由于长链烷基铵离子附在硅酸盐片层表面而使其变为疏水性, 两相界面的相容性得到明显改善, 而且 Nafion 大分子还插入到蒙脱土片层之间。

(2) 化学键理论: 此理论认为在复合过程中, 化学键的形成能使两相界面产生最强的界面粘附能。Kim 等^[22]通过溶胶凝胶法制备了聚二甲基硅氧烷(PDMS)/ ZrO_2 复合膜, IR 分析显示复合膜内存在 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 这也是该膜在 300°C 仍表现出好的热稳定性和柔软性的原因。Katayama 也认为 ZrO_2 对 PDMS 起到交联作用^[23]。Tchicaya-Bouckary 等^[9]在 SPEEK/ SiO_2 复合体系中, 加入氨基苯基三甲氧基硅烷, 烷氧基与 TEOS 一起水解, 氨基存在于 SiO_2 的表面, 并产生静电排斥力使得 SiO_2 粒子均匀分散, 随后氨基与 $-\text{SO}_3\text{H}$ 静电结合。正因为氨基苯基三甲氧基硅烷的加入, 复合膜变得很透明, 另外机械强度明显增大。Nunes^[24]在制备 SPEEK/ SiO_2 复合膜时, 将聚合物先后与 1, 1'-羰基二咪唑(CDI) 和氨基丙基三乙氧基硅烷(AS) 反应, 这样在两相之间形成共价键结合。SEM 显示复合膜在未生成共价键之前, 两相界面存在明显的空穴, 而由于共价键的形成, 空穴已经消失, 两相间界面相容性得到了极大的改善(如图 1 所示)。

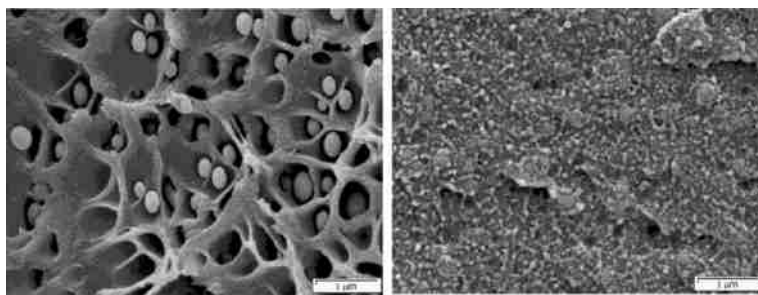


图 1 SPEEK/ SiO_2 复合膜的 SEM 照片

(a) 经 TEOS 改性; (b) 用 CDI 和 AS 预处理后再经 TEOS 改性

Figure 1 Scanning electron micrograph of SPEEK/ SiO_2 composite membranes

(a) modified with TEOS; (b) modified with TEOS after pre-treatment with CDI and AS

(3) 机械铰合理论: 在粗糙不平、遍布沟壑或多孔性的界面, 有可能形成“锚固效应”, 产生一种机械铰合作用。在 Mauritz^[16]采用原位溶胶凝胶法制备的 Nafion/ SiO_2 复合膜中, 无机粒子在 Nafion 离子簇中原位生成, SiO_2 就被“锚固”在离子簇中, 其尺寸控制在 5nm 以下, 这样 SiO_2 就在 Nafion 基体中形成纳米分散。同时由于 Nafion 离子簇和质子通道中分布着许多支化结构^[25], 使得在无机粒子形成后可能产生机械铰合作用。

2 有机-无机复合质子交换膜的制备

复合材料的制备是研究材料结构和性能的基础,是合成高性能和多功能新型材料的关键技术。目前有机-无机复合质子交换膜的制备主要采用直接分散、溶胶凝胶、插层复合等方法。它们的核心思想都是对复合体系中粒子的自身几何参数、空间参数和体积参数等进行有效控制,尤其是要通过对制备条件的控制来保证体系中无机相至少一维尺寸在纳米尺度范围内。

2.1 直接分散法

所谓直接分散法是指先通过一定的方法制得一定尺寸的无机粒子,然后将无机粒子与聚合物溶液混合来制备有机-无机复合膜。在无机相的分散过程中,对无机粒子的粒径和分散均匀性的控制往往取决于两相间的界面作用,机械较合作用和基于次价键的作用,特别是氢键力的作用。

Arico^[14]直接将SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂等无机粒子和Nafion溶液进行物理共混制备了系列有机-无机复合膜。实验显示无机粒子的引入提高了复合膜在高温下的保水能力,并减小了甲醇渗透系数,使复合膜应用于直接甲醇燃料电池。其中Nafion/Silica复合膜在145℃仍能显示出良好的质子传导性能。在这些复合膜中,无机粒子的平均粒径大小分布在5~20nm的范围,IR显示在这些无机粒子的表面都存在-OH, Nafion膜的一SO₃H上又存在受氢基团(如S=O),因此有机物与无机纳米微粒之间的界面作用力主要是氢键,这是形成纳米复合结构的关键。

在质子交换膜的改性中,杂多酸(HPA)是一种常用无机组分,如有磷钨酸(PWA)、硅钨酸(SWA)、磷钼酸(PMA)、硅钼酸(SMA)等。这些杂多酸都具有Keggin结构[PW₁₂O₄₀³⁻],质子密度大,在常温下的电导率高,如PWA的质子电导率可达10⁻²S/cm^[26]。复合膜的制备一般采取将HPA直接分散在聚合物溶液中再成膜。实验结果显示,不管是在Nafion膜^[12]中,还是SPEEK^[13]、PBI^[27]、PDMS^[22]等膜中,都发现杂多酸的掺入大大提高了质子膜的质子传导能力。李磊等^[28]制备出SPEEK/PWA复合膜,并认为PWA的掺入对膜质子传导能力的提高应归因于PWA具有较低的质子迁移活化能,通过降低复合膜中质子迁移的能量而增加质子迁移速率。Ramani^[2]发现Nafion/HPA复合膜的质子传导能力和功率密度的提高在很大程度上依赖于HPA在Nafion膜中的粒径和分散程度,只有HPA粒子尺寸足够小且分布均匀,其水化分子在膜内离子簇间搭成桥,为质子在离子簇间的迁移提供路径,才可能减小膜在高温和低湿度下的电阻以保持高的电导率。而杂多酸在聚合物基体中粒径的控制和均匀的分布还是主要依赖于杂多酸分子和有机基体之间的氢键作用。但掺入杂多酸也会面临杂多酸随水渗出和甲醇渗透加重的缺点,因此更多时候是采取同时加入SiO₂、ZrO₂或TiO₂等无机网络结构的方法加以控制。例如在Ponce等^[29]制备的SPEEK/TiO₂/PWA复合膜中,TiO₂的引入显著减小了PWA的流失,并使复合膜的甲醇渗透率大大降低。

总之,采用直接分散法来制备有机-无机复合膜简单易行,其成败关键在于控制好无机粒子的尺度,及其在聚合物基体中的良好分散。特别是在通过这种方法采用纳米尺度的粒子来制备复合膜过程中,如何使纳米粒子分散均匀,如何防止其再度团聚,这是极具挑战性的课题。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶过程是一种用金属烷氧化物或金属无机盐等前驱物在一定的条件下水解成溶胶(Sol),缩聚成凝胶(Gel),再经溶剂挥发或加热等方法处理而制成固体样品的方法。在质子交换膜的改性中,Sol-Gel过程一般可采取两种方式来实现:(1)无机相原位生成;(2)无机相和有机相协同生长。

2.2.1 无机相原位生成 无机相原位生成是指无机粒子是在聚合物提供的受控环境下通过化学反应原位生成,相当于在一个纳米模板或纳米微反应器中生成。将预先形成的聚合物膜浸入前驱体溶液中,通过前驱体的离子交换或渗透完成掺合,然后经过水解、老化和干燥等步骤形成无机相。质子交换膜主要由亲水性离子簇和疏水性聚合物主链组成,且亲水区 and 疏水区存在微相分离,这些纳米尺寸的离子簇在Sol-Gel反应过程中就起到了“纳米模板”的作用,很好控制了粒子大小。

Mauritz^[15]在采用Sol-Gel技术制备Nafion/SiO₂复合膜方面做出了先驱性的工作,提出了所谓“Sol-Gel模板理论”。先将全氟磺酸膜溶胀在甲醇溶液中,再加入一定比例的前驱体的甲醇溶液,前驱体分子渗透

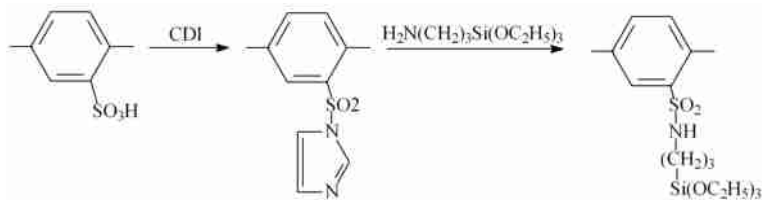
到膜内的纳米离子簇中,膜的浸渍时间即为渗透时间,再将膜取出干燥。在全氟磺酸中磺酸基的催化下,前驱体分子经水解、老化、干燥后便形成了纳米无机相(如图 2 所示)。SAXS 结果表明复合膜中存在非均相结构,在模板中原位生成的 SiO₂ 纳米粒子的尺度小于 5nm。

2.2.2 无机相和有机相协同生长 无机相和有机相协同生长是指先将聚合物溶解于合适的溶剂中,再加入前驱物、水和催化剂,在适当的条件下前驱物水解成溶胶,经缩聚反应后形成无机相,再干燥制得有机-无机复合膜。Adjemian 等^[30]在 Nafion 溶液中加入前驱体 TEOS,在酸催化作用下制备了 Nafion/SiO₂ 复合膜,由于 SiO₂ 的保水作用,复合膜在较高温度下的电性能得到明显改善,在 90℃ 时其电阻只有 Nafion 膜的 50%。

在采用以上两种不同的 Sol-Gel 方式得到的纳米复合体系中,一个明显的区别在于最终微观结构的不同。无机相在预先形成的聚合物膜中原位生成,固定的聚合物微观结构可以有效控制无机相的尺寸,粒子的最大粒径不会超过离子簇的尺寸。而当聚合物的微观结构的形成和无机粒子的生长同时进行,两相之间的相互作用以及相对含量就会影响到复合膜最终的微观结构。由于这些无机粒子表面的羟基和有机基体的磺酸基之间强烈的相互作用,以及通过缔合/偶合平衡产生的 -C-O-Si- 键,两相最终也能达到“分子水平”的复合。

为了增强两相间的界面作用,可在无机相与聚合物之间引入共价键,形成化学交联的有机-无机纳米复合结构。例如先在聚合物的侧基或末端引入像三甲氧基硅基一类的基团,这样在当含有三烷基硅基的聚合物进行 Sol-Gel 反应时,由于 C-Si 键不会断裂,也不影响 R-O-Si 键的水解,待 Sol-Gel 反应完成后,聚合物通过悬挂的 C-Si 键与无机相相互交联,无机相得到均匀的分散。Honma 等^[31]通过溶胶-凝胶法制成了一种新的有机-无机复合膜。他们将聚乙二醇和聚丙二醇等聚合物与异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷反应,制备了三乙氧基硅烷封端的预聚体,然后加入苯基三乙氧基硅烷进行溶胶-凝胶反应来提高复合材料的化学和热稳定性,再加入十二烷基磷酸(MDP)或 PTA 实现其质子传导,最后得到了柔韧、透明的质子交换膜。

Nunes^[24]在制备 SPEK/SiO₂ 复合膜时,将聚合物先后 CDI 和 AS 反应,反应式如下:



反应后三乙氧基硅烷就悬挂在 SPEK 主链上,然后再与 TEOS 进行 Sol-Gel 反应,这样在有机相与无机相之间形成共价键结合,TEM 显示两相间界面相容性得到了极大的改善。与相同厚度的 SPEK 膜相比,复合膜在 55℃ 时甲醇渗透量从 1300 g h⁻¹ m⁻² 下降到 200 g h⁻¹ m⁻²,而界面没能形成共价键结合的复合膜的甲醇渗透量只下降到 610 g h⁻¹ m⁻²。

Sol-Gel 法制备纳米复合膜具有反应条件温和、两相分散均匀的优点,但目前该方法存在的最大问题是凝胶干燥过程中,溶剂、水、小分子等的挥发和材料内部可能会产生收缩应力会导致材料脆裂。尽管如此,Sol-Gel 法仍是目前应用最多、也是较为完善的方法之一。

2.3 插层复合法

插层复合法是制备聚合物/无机层状硅酸盐复合材料的方法,根据复合过程,可分为插层聚合和聚合物插层两大类。在有机-无机纳米复合质子交换膜的制备中,一般采用聚合物插层方法,利用力化学或热

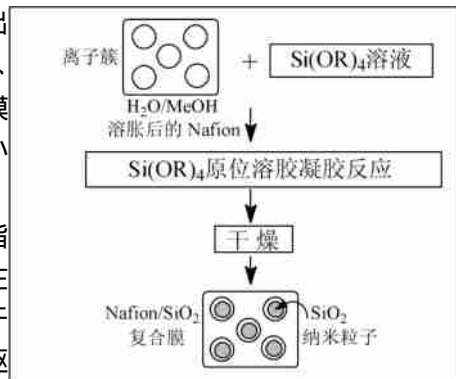


图 2 原位溶胶-凝胶法制备 Nafion/SiO₂ 复合膜示意图

Figure 3 Schematic Diagram of preparing Nafion/SiO₂ composite membranes in situ sol-gel reaction

力学作用使层状无机物剥离成纳米尺度的片层并均匀分散在聚合物基体中。层状无机粒子一般为 2:1 型层状硅酸盐,如蒙脱土(MMT)。

Kwark^[20]采用熔融插层法制备了 Nafion/MMT 复合膜,发现 MMT 的加入使复合膜的热稳性增加,将其应用在 PEMFC 中时膜的高温电性能明显提高,但断裂强度随 MMT 含量增加而降低的现象暗示两相之间的相容性还有待改善。Song^[17]则将其采用溶液插层法制备的 Nafion/MMT 复合膜应用在 DMFC 中,发现含 1%(wt)MMT 的复合膜的甲醇渗透率从 Nafion 膜的 $2.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2$ 减小到 $1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ s}$,其原因可能是 MMT 片层阻止或延长了甲醇传递的路径。Jung 等^[21]则先将蒙脱土用十二胺进行了改性,长链烷基铵离子改善了硅酸盐片层表面可怜的疏水性,两相界面的相容性得到明显改善,XRD 结果显示 Nafion 大分子还插入到蒙脱土片层之间。在 Chang^[32]制备的 SPEEK/MMT 复合膜中,也证实 MMT 的加入减小了甲醇的渗透性。在作者研究小组,也针对 SPEEK/MMT 复合膜作了一些工作。首先采用有机铵盐对 MMT 进行了改性,然后采用溶液插层法制备了 SPEEK/MMT 复合膜,采用 TEM 和 XRD 表征了复合膜的微观结构,结果显示 SPEEK 高分子链插入到蒙脱土的片层之间,MMT 片层在聚合物基体中形成纳米分散。

对于聚合物/无机层状硅酸盐复合膜而言,分散在聚合物基体中的硅酸盐片层无疑会降低甲醇的渗透率,这有利于开发适用于 DMFC 用质子交换膜。但同时硅酸盐片层也会使质子的传导受阻,这也是其不足的地方。

3 展望

为了实现 PEMFC 和 DMFC 的商业化,开发价廉且性能优良的质子交换膜势在必行。基于全氟磺酸膜基础上的有机-无机复合膜虽说可以提高其阻醇性能和高温电性能,但其昂贵的价格很难降下来。而对于一些具有良好热稳定性的非氟聚合物复合膜而言,许多体系也取得不错的性能,这方面的研究应是一个重要研发方向。在有机-无机复合膜的研制过程中,目前的工作大多是基于制备方法和宏观性能上的改进,而对其结构、界面特征与材料性能的关系的研究还不够深入。因此有必要加强这方面的研究,为复合膜的结构设计奠定基础,促进新型质子交换膜的开发。

参考文献:

- [1] Costamagna P, Srinivasan S. *J Power Sources*, 2001, 102: 242.
- [2] Carrette L, Friedrich K A, Stimming U. *Fuel Cells*, 2001, 1: 5.
- [3] Inzelt G, Pineri M, Schultze J W, et al. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2403.
- [4] Kerres J A. *J Membr Sci*, 2001, 185: 3.
- [5] Kim Y, Wang F, Hickner M, et al. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 2003, 41: 2816.
- [6] Karlsson L E, Jannasch P. *J Membr Sci*, 2004, 230: 61.
- [7] Jones J, Rozière J. *J Membr Sci*, 2001, 185: 41.
- [8] Jannasch P. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2003, 8: 96.
- [9] Tchicaya-Bouckary L, Jones D J, Rozière J. *Fuel Cells*, 2002, 1: 40.
- [10] Costamagna P, Yang C, Bocarsly A B, et al. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 1023.
- [11] Mikhailenko S D, Zaidi S M J, Kaliaguine S. *Catalysis Today*, 2001, 67: 225.
- [12] Ramani V, Kunz H R, Fenton J M. *J Membr Sci*, 2004, 232: 31.
- [13] Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, et al. *J Membr Sci*, 2000, 173: 17.
- [14] Arico A S, Baglio V, Blasi A D, et al. *Solid State Ionics*, 2003, 161: 251.
- [15] Mauritz K A. *Mater Sci Eng*, 1998, C6: 121.
- [16] Deng Q, Moore R B, Mauritz K A. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68: 747.
- [17] Song M K, Park S B, Kim Y T, et al. *Electrochimica Acta*, 2004, 50: 639.
- [18] 吴人杰. 复合材料. 天津: 天津大学出版社, 2000, 385.
- [19] 叶恒强. 材料界面结构与特性. 北京: 科学出版社, 1999, 213.
- [20] Kwak S H, Yang T H, Kim C S, et al. *Solid State Ionics*, 2003, 160: 309.

(下转第 70 页)

Progress in Carbon Nanotube/Polymer Conductive Composites

WANG An-zhi^{1,2}, LÜ Man-geng¹

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

2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: Based on the electrical properties of carbon nanotubes (CNTs), this article reviews the progress about the CNTs as filler in the conductive composites. And the theories used to explain the electrical transformation of the conductive composites are briefly introduced. The possible trends in CNTs/polymer conductive composites are also discussed.

Key words: Carbon nanotube; Conductive; Composites

(上接第 11 页)

- [21] Jung D H, Cho S Y, Peck D H, et al. *J Power Sources*, 2003, 118: 205.
- [22] Kim J D, Hama I. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 3633.
- [23] Katayama S, Kubo Y, Yamada N. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85: 1157.
- [24] Nunes S P, Ruffmann B, Rikowski E, et al. *J Membr Sci*, 2002, 203: 215.
- [25] Kreuer K D. *J Membr Sci*, 2001, 185: 29.
- [26] Kreuer K D, Hampele M, Dolde K, et al. *Solid State Ionics*, 1988, 28/30: 589.
- [27] Staiti P, Minutoli M. *J Power Sources*, 2001, 94: 9.
- [28] 李磊, 许莉, 王宇新. *高等学校化学学报*, 2004, 2: 388.
- [29] Ponce M L, Prado L, Ruffmann B, et al. *J Membr Sci*, 2003, 217: 5.
- [30] Adjemian K T, Srinivasan S, Benziger J, et al. *J Power Sources*, 2002, 109: 356.
- [31] Honma I, Nomura S, Nakajima H. *J Membr Sci*, 2001, 185: 83.
- [32] Chang J H, Park J H, Park G G, et al. *J Power Sources*, 2003, 124: 18.

Interface Characterization and Preparation of Organic-inorganic Composite Proton Exchange Membranes

ZHANG Gao-wen, ZHOU Zhen-tao

(*Material College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China*)

Abstract: Development of organic-inorganic composite proton exchange membranes is an important research aspect for proton exchange membrane in fuel cell. In this paper, the preparation methods of organic-inorganic composite proton exchange membranes are reviewed, and the interface characterization between the two components is analyzed. The research prospect of the composite membranes is also briefly pointed out.

Key words: Organic-inorganic composite membrane; Proton exchange membrane; Interface characterization; Fuel cell