

Sol-gel 法在燃料电池用质子交换膜制备中的应用

陆 威, 鲁德平^{*}, 管 蓉

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要: 主要综述了溶胶-凝胶(sol-gel)法在制备质子交换膜中的应用。将 Sol-gel 法应用到质子交换膜的制备中, 提供了一种制膜和优化膜的行之有效的途径。本文着重从利用 sol-gel 法制备有机/无机杂化型、磷酸/二氧化硅型以及全氟磺酸膜的改进型质子交换膜等方面加以介绍。

关键词: 溶胶-凝胶; 质子交换膜; 杂化; 纳米颗粒

引言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于具有高效、环保等优点而将成为与人类日常生活休戚相关的能源提供装置, 在近几年乃至今后很长一段时间内都是人们研究的重点^[1,2]。质子交换膜(PEM)作为 PEMFC 的关键组件之一, 对 PEMFC 性能有很大的影响。目前较多使用的全氟磺酸离子(PFSI)膜在 80℃左右使用时, 具有比较优异的性能。但是, 在该温度范围内, Pt 催化剂对 CO 吸附较多, 使得 Pt 催化剂中毒, 显著地影响电池的性能。解决 CO 中毒问题的最好方法是提高电池的工作温度(100℃以上), 然而, 在 100℃以上, PFSI 膜的干涸问题又得不到较好地解决, 其电导率值因水分的大量挥发而急剧下降, 使得电池性能变得很差, 同时, PFSI 膜在 100℃长期使用易降解。另一方面, PFSI 膜的成本过于昂贵, 也极大地妨碍了其广泛推广与应用^[3~5]。为了解决上述问题, 使 PEMFC 真正成为安全、可靠的“平民化”产品, 人们致力于研制在高温(100℃以上)具有良好性能的廉价质子交换膜。

溶胶-凝胶(sol-gel)法为这一目标的实现提供了可能。sol-gel 法是一种反应条件温和、反应组分比例易控制且制备产物纯净的湿化学方法^[6,7]。利用该方法使前驱体在分子水平上发生水解、缩聚, 引入吸湿性金属氧化物(如 SiO₂), 然后与质子传导物质在纳米范围内进行掺杂, 可制得融有机物的韧性和无机物的稳定性于一体的复合型质子交换膜, 这种复合膜在高温下仍然具有较高的电导率, 且价格低廉, 有望应用于质子交换膜燃料电池中。可见, 利用 sol-gel 法制备 PEM 具有极大的可操作性和现实意义。近年来, 在世界范围内的许多科学工作者在这方面做了大量工作。本文对 sol-gel 法在质子交换膜制备方面的应用进展进行了综述, 除了有机/无机杂化型复合材料外, 还包括水解前驱体直接与质子酸水解、缩聚而得到的磷酸/二氧化硅(H₃PO₄/SiO₂)凝胶材料, 以及利用 sol-gel 法对 PFSI 膜进行改性等方面, 以期能为燃料电池质子交换膜的开发、研究起推动和促进作用。

1 有机/无机杂化型质子交换膜

在 20 世纪 90 年代初, Gautier-Luneau 等^[8]已经开始使用 sol-gel 法制备有机/无机杂化型质子交换膜。他们用苄基三乙氧基硅烷(TEBS)、己基三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷作为前驱体, 在三氟甲磺酸的催化作用下, 于甲醇水溶液中发生水解、缩聚。然后, 以氯磺酸为磺化试剂对共聚物进行磺化, 并在用溶液浇铸成膜的时候, 加入交联剂, 制得交联的杂化膜。这种膜在室温下电导率可达到 $1.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而且

基金项目: 湖北省教育厅国际合作项目(No. 020-093901);

作者简介: 陆 威(1981—), 男, 湖北十堰人, 湖北大学化学与材料科学学院硕士生, 从事应用聚合物研究;

* 通讯联系人。

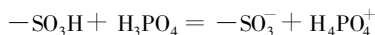
具有良好的热稳定性, 250℃时主链才开始降解。但是, 对膜的高温性能未进行研究。由于在上述方法中所使用的氯磺酸对硅烷主链有较严重的破坏, Slade 等^[9~11]报道了另外两种比较温和的磺化方法。方法一: 先让含巯基(—SH)侧基的3-巯基丙基三甲氧基硅烷和3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷与二乙氧基二甲硅烷发生 sol-gel 反应, 然后用温和的氧化剂3-氯代过氧苯甲酸将—SH 氧化成—SO₃H 以在杂化膜中引入质子导体; 方法二: 先将1,2,3,4-四氢化-1-亚萘基氨基对苯乙烯磺酸酯(NISS)和聚丙基甲基丙烯酸硅烷在过氧化苯甲酰的引发下, 紫外辐照产生共聚物, 然后进一步增加紫外辐照的强度, 使聚苯乙烯磺酸酯去保护, 得到含磺化聚苯乙烯的共聚物, 从而使杂化膜具有质子传导性。在相对湿度(RH)为100%时, 两种方法制备的杂化膜均具有较高的电导率, 其中, 第一种方法制得的杂化膜在58℃时的电导率高达 $0.75\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

在随后的研究中, 人们发现: 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(GPTS)在没有其它质子给体引入的情况下, 其本身在较高的相对湿度下具有一定的表观质子传导性, 达到 $1.0\times 10^{-7}\sim 2.39\times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 在质子交换膜的制备方面具有广阔的应用前景。Popall 等^[12,13]将 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、TEOS 和磺化硅烷加入 GPTS 中发生 sol-gel 反应, 在 sol 成膜的过程中, 通过紫外和热引发使得 GPTS 的环氧基团发生交联而固化, 所得膜在无水状态的室温电导率为 $5\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

Park 和 Nagai^[14]将硅钨酸(STA, $\text{SiO}_2\cdot 12\text{WO}_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$)加入 GPTS 和 TEOS 中, 通过 sol-gel 法制得 GPTS-STA-SiO₂ 型质子交换膜。同时, 由于 α -磷酸锆($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)单晶具有一定的电导率($\sim 10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 且其表面离子的移动能力是内层离子的 1×10^4 倍。Park 和 Nagai 将其粉末掺杂到 GPTS 和 STA 中, 形成前驱体溶液, 制得 GPTS-STA-ZrP 型质子交换膜, 与 GPTS-STA-SiO₂ 型质子交换膜作比较。两种膜均具有较高的质子传导率, GPTS-STA-SiO₂ 膜在100℃时, 电导率值可达到 $1.9\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。GPTS-STA-ZrP 膜则显示出较低的湿度依赖性, 适合于高温下使用。

Tadanaga 等^[15~17]则将 H₃PO₄ 加入 GPTS 和 TEOS 中作为水解的前驱体, 制成 sol 后, 浇铸成膜。BET 比表面积研究表明, 所制备的膜是致密的, 其比表面积值小于 $0.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。TG-DTA 证实膜的稳定性高达200℃, 在相对湿度(RH)仅为0.7%时, 130℃下的电导率值为 $7\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 增加 RH 至20%时, 相同温度下的电导率值达到 $5\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。当保持 RH 为17%, 操作温度为130℃时, 膜的电池试验结果为: 开路电压为0.88V, 能量密度为 $50\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电流密度为 $150\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 具有很大的潜力应用于燃料电池中。

Li 和 Liu^[18]对上述体系进行了改进, 将磺化苄基三乙氧基硅烷(SPS)引入 GPTS、TEOS 和 H₃PO₄ 体系中制成 sol, 所制备的有机/无机杂化膜, 在100℃的干燥状态下, 电导率值可达到 $1.6\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在这种膜内, 由于—SO₃H 的存在, 它可以与 H₃PO₄ 发生如下反应:



从而产生更多的质子。所以在100℃以上, 较低的 RH(<20%)下, 电导率值可超过 $10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 具有优良的质子传导性能。

利用异氰酸酯偶合的方法将聚合物引入到前驱体中, 提供了另一种制备有机/无机杂化材料的方法。Honma 等^[9]以聚环氧乙烷(PEO)作为聚合物基材与3-三乙氧基硅基丙基异氰酸酯发生异氰酸酯类偶合, 得到三乙氧基硅烷封端的杂化前驱体。然后与不同掺杂比的苄基三乙氧基硅烷(MPH)在十二烷基磷酸脂(MDP)的有机溶液中混合均匀, 在 HCl 水溶液的催化作用下, 杂化前驱体与 MPH 进行水解、缩聚, 制得溶胶(Sol), 最后用浇铸成膜的方法, 获得有机/无机杂化膜。这种杂化膜由 SiO₂ 和 PEO 在纳米尺度上形成互穿网络, 其热稳定性较 PEO 有了显著的提高, 主链在300℃才开始降解。这主要由于在聚合物相中引入纳米 SiO₂, 使得相邻纳米 SiO₂ 微区间的 PEO 主链受到结构上的限制, 其链段运动受空间位阻的阻碍所致。杂化膜的质子传导能力由所掺杂的 MDP 提供, 由于 MDP 本身具有较大的分子尺寸和分子量, 所以它很难从膜中扩散出来。研究发现, 所制备的质子交换膜具有较高的高温质子传导性, 其电导率值在160℃下可达到 $10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

同时, Honma 等^[20~22]也研究了由磷钨酸(PWA, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$)掺杂的杂化膜。PWA 是一种优良的质子导体, 每一个结构单元可以提供3个质子, 在室温下其电导率值可达 $0.17\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Tatsumisago

等^[23]指出, PWA 在 SiO_2 骨架中, 有两种稳定的存在形式, 一种是与 Si-OH 发生作用, 另一种是被包埋在 SiO_2 骨架中。Honma 他们分别用不同分子量的聚环氧丁烷 (PTMO) 作为聚合物基材, 同样通过异氰酸酯偶合的方法制备封端的杂化前驱体, 不同的是, 水解和缩聚反应的进行不需要另加催化剂, 掺杂的 PWA 水溶液直接作为反应的催化剂。当比较 PWA 掺杂量分别为 33% 和 67% 时发现, 尽管随着 PWA 掺杂量的增加, 质子传导载体的浓度增加, 但是, 由于含水率的饱和, 强烈依赖于含水量和分子精细结构的可移动质子传导载体的浓度并未增加, 所以, 两者的电导率值差别不大。与此同时, 比较相同 PWA 掺杂比而分子量不同的 PTMO 杂化膜发现, 随着分子量的增加, 也就是疏水 PTMO 链长的增加, 杂化膜的含水率是增大的, 但是, 它们的电导率值并没有随含水率的增大而有显著的变化。综上所述, 在聚合物的内部形成了一种微细结构, 它的存在对膜电导率的影响最为显著, 这一点在 Ding 等^[24] 的研究中也得到证实。Orel 等^[25] 使用聚丙二醇-双(2-氨基丙基醚) 做基材, 用异氰酸酯偶合制成杂化前驱体后, 加入 PWA 或 STA 水溶液作催化剂, 水解、缩聚后成膜。杂化膜的电导率最高均可超过 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Chang 和 Lin^[26] 同样采用异氰酸酯偶合的方法, 用聚乙二醇 (PEG) 做基材制成封端的杂化前驱体, 与 MPH 水解、缩聚, 采用廉价的十二烷基苯磺酸掺杂以提供质子传导性。膜的电导率在 $2.79 \times 10^{-3} \sim 2.39 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间, 而且, 由于 SiO_2 与聚合物在纳米尺寸上的复合, 杂化膜的热力学稳定性得到了显著地增强, 同时, 其甲醇渗透率比 Nafion 膜低两个数量级。可见, 如果掺杂另外一种质子导电率更高的物质, 这种杂化膜是很有希望运用于直接甲醇燃料电池的。为了确定异氰酸酯偶合反应的化学计量比及反应时间, Chang 和 Lin 利用 FT-IR 图谱研究了封端反应的动力学。在 Yang 和 Lee^[27] 的研究中发现, 如果异氰酸酯的浓度低于 $39.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则其吸收峰的高度与异氰酸酯的浓度成线性关系。所以, 在反应过程中, 可周期性地检测官能团的吸收峰强度— NH (3341 cm^{-1}), —OH (3526 cm^{-1}), —NCO (2274 cm^{-1}), 随着反应的进行, 相关官能团的红外吸收峰强变化为: —NH 峰强增强, —OH 和 —NCO 峰强减弱, 通过峰强变化计算出不同配比和不同时间的转化率, 进而确定异氰酸酯偶合反应的化学计量比及合理的反应时间。

除此之外, Honma 等^[28] 通过螯合的方式将质子传导介质钨酸以亚稳态的形式引入到 PEO 基材中。先用含羧基的配体 (丙二酸等) 对钨酸进行螯合以形成络合物溶液, 然后逐滴加入到 PEO 杂化前驱体的甲醇溶液中, 加入大量的水使其水解、缩聚, 制得溶胶后成膜。杂化膜的电导率从室温到 120°C 保持在 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。相比之下, 直接把 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末加入到 PEO 杂化前驱体的甲醇溶液中所制得的膜, 在相同的温度范围内, 其电导率均在 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下。说明含羧基的配体对膜电导率的提高有促进作用。

有些硅烷聚合物如聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 本身具有良好的热稳定性, 同时具有和 TEOS 相似的主链结构。Wilkes 等^[29] 研究了 PDMS 和 TEOS 杂化物的柔韧性和光学性能后, 引起了人们的关注。Honma 等^[30, 31] 将异丙氧锆和 PWA 掺杂到 PDMS 中形成杂化物的前驱体溶液后 (过程中加入乙酰乙酸乙酯以稳定溶胶, 防止快速水解), 成膜。在增湿的条件下, 150°C 时, 膜的电导率为 $5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 不足以用于质子交换膜中。但是, 在经过超声处理之后, 完全增湿的情况下, 150°C 的电导率达到了 $8 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 有了很大的提高。作为比较的钛酸正乙酯、PWA 和 PDMS 杂化膜在高温、高湿的条件下, 由于杂化基材存在由固态向凝胶的转变过程, 其电导率值在 150°C 时超过了 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

总之, 利用 sol-gel 法制备有机/无机杂化型质子交换膜, 具有方法简单、容易操作等优点。而且, 所制得的膜兼有无机物的热稳定性和有机物的韧性, 在 100°C 以上仍然具有优异的性能。但是, 作为 sol-gel 前驱体的烷氧化合物有毒且价格较高, 所以, 寻找合适的前驱体化合物是在今后研究中需要着重考虑的。

2 磷酸/二氧化硅型质子交换膜

磷酸具有优良的质子传导性, 且价格便宜。Kreuer 等^[32, 33] 用磷酸掺杂聚苯并咪唑 (PBI) 所得的质子交换膜, 在掺杂比为 300%~600% 时, 150°C 以上膜的电导率值大于 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 但是在无水状态下, 质子导电率较低; 而含水量过高时, 掺杂较多的磷酸会从膜中渗漏出来。Rikukawa 等^[34] 报道磷酸掺杂 PBI 的最大极限值为 2.9 mol , 这种膜在无水状态下, 100°C 时的电导率值也仅为 $3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

在所研究的质子传导酸里,磷酸可以和二氧化硅基材以化学键方式连接,形成 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶。这种凝胶具有较高的质子传导率,甚至在高温且干燥的条件下,仍然具有较好的性能,并且对电极材料的腐蚀性较低。有一些科技工作者在这方面作了研究,主要体现在 Matsuda 等的工作上。

Matsuda 等^[31] 将 H_3PO_4 和 TEOS 的乙醇溶液在 HCl 水溶液的催化作用下,制得 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶,然后掺杂苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物制成复合材料。复合膜是将 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶粉末与 SEBS 弹性体在 400MPa 的压力下压制而成的,直径为 13mm,厚度为 1mm。复合材料的离子传导性依赖于 H_3PO_4 的浓度和 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶的热处理温度。当 SEBS 的掺杂量为 5%(wt) 时,对于 H_3PO_4 与 SiO_2 的摩尔比为 0.5 ($\text{P/Si}=0.5$) 的复合膜,在 25℃ 下的干燥 N_2 中,其电导率值为 $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。复合膜电导率值的温度依赖性被证明不是阿仑尼乌斯型,而是 Vogel-Tamman-Fulcher(VTF) 型,这种类型在 Gray 等^[31] 的文献中有专门的讨论。这说明质子是在类似于液体的相态中传导,而这种相态形成于 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶的微孔中。

Matsuda 等^[37~39] 专门研究了 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶的性能。同时,为比较起见,对由三乙基磷酸脂($\text{PO}(\text{OEt})_3$)和 2-二乙氧基磷酰基乙基三乙氧基硅烷(DPTS)衍生的 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶的性能也做了研究。结果如下: H_3PO_4 衍生的凝胶($\text{P/Si}=0.5$)在热处理温度在 150℃ 时,随着 RH 从 20% 增加到 80%,25℃ 下电导率值从 3×10^{-3} 上升到 $3\times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;而 $\text{PO}(\text{OEt})_3$ 衍生的凝胶($\text{P/Si}=0.5$),在热处理温度为 300℃,RH=80% 时,25℃ 下电导率值达到最大为 $5\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;DPTS 衍生的凝胶($\text{P/Si}=0.5$),在热处理温度为 450℃,RH=80% 时,25℃ 下电导率值达到最大,略大于 $10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,但是当热处理温度为 600℃,RH=80% 时,其电导率值高于另两种衍生凝胶。综合比较所有热处理温度下凝胶的性能,表明由 H_3PO_4 制得的凝胶性能明显比其它两种衍生凝胶要好。

为了研究电导率与凝胶结构之间的关系,Matsuda 等使用了 XRD 和 ^{31}P MAS-NMR 等研究了不同 P/Si 比,不同热处理温度下 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶的结构。

对不同 P/Si 比($\text{P/Si}=0.5, 1, 1.5$),热处理温度为 150℃ 的 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶,在测试电导率之前,进行如下预处理:将凝胶试样置于 30℃,RH=60% 的环境中 3h。处理前后凝胶的 XRD 图谱见图 1。

从图 1 可以看出, P/Si 比为 0.5 的凝胶在预处理前后,形态没有太大变化,证明在热处理过程中,没有结晶出现。但当磷酸的掺杂量增加($\text{P/Si}=1.0, 1.5$),热处理之后会出现 $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ 结晶,但是预处理后,结晶峰消失,说明 $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ 结晶很容易水解。凝胶的这种结构的变化在 ^{31}P MAS-NMR 图中也得到了证实,如图 2 所示。

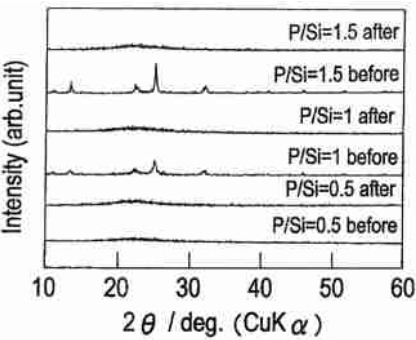


图 1 预处理前后 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶的 XRD 图
Figure 1 XRD patterns for the phosphosilicate gels before and after being subjected to a pre-treatment

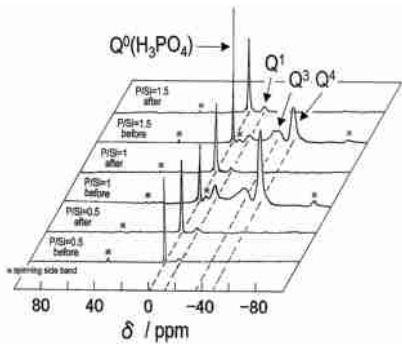


图 2 预处理前后 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶的 ^{31}P MAS-NMR 图
Figure 2 ^{31}P MAS-NMR spectra of the phosphosilicate gels before and after being subjected to a pre-treatment

图中 Q^0 对应正磷酸, Q^1 、 Q^3 和 Q^4 分别对应含有一个桥氧(如 $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$)、三个桥氧的缩聚磷酸和完全缩合的磷酸(如 $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$)。预处理前, $\text{P/Si}=1.0, 1.5$ 的凝胶中,除了 Q^0 和 Q^1 外,还存在 Q^3 和 Q^4 。但是,预处理之后, Q^3 和 Q^4 均消失,只剩下 Q^0 和 Q^1 ,这和 XRD 的结果是一致的。结晶中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{P}-$

OH 结构对水分具有滞留作用,保证了凝胶在高温、低相对湿度的条件下,仍然具有较高的电导率。如 $P/Si = 1.0$ 的凝胶在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=0.4\%$ 时,电导率值仍然高达 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

对不同热处理温度($50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下, $P/Si=0.5$ 的凝胶的 ^{31}P MAS-NMR 研究,如图 3 所示。

图中 Q^0 、 Q^1 和 Q^4 所对应的物质同图 2,可以看出,随着热处理温度的升高,凝胶中的结晶成分也是逐渐在增加的。正是由于这些结晶的存在,使得正磷酸的含量变小,所以,热处理温度高的凝胶,其电导率值均不高。

虽然目前研究 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶的科学工作者不是很多,但是由于 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 凝胶本身所具有的优异特性,如高温蓄水性、结构多变性等,使得其具有广阔的发展空间,相信以后会有更大的用途。

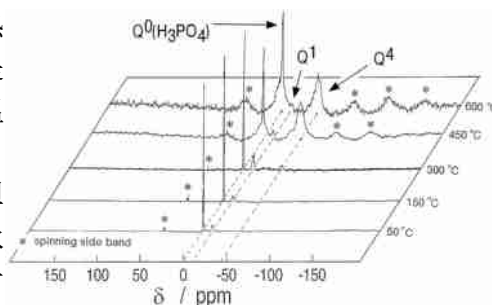


图 3 不同热处理温度的 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$

凝胶($P/Si=0.5$)的 ^{31}P MAS-NMR 图

Figure 3 ^{31}P MAS-NMR spectra of the phosphosilicate gels ($P/Si=0.5$) heat-treated at various temperature

3 纳米粒子掺杂 PFSI 膜

PFSI 膜(如 Nafion、Flemion、Aciplex 和 Dow 等,以 Nafion 应用最为广泛)虽然具有成本高、高温干涸等缺点,但是,它们还是目前应用比较成功的商业化质子交换膜。因此,人们试图针对其不足加以改进。其中,利用 sol-gel 方法制备吸湿性纳米粒子,然后掺杂于 PFSI 膜中,极大地改善了其高温低电导率的问题。

Mauritz 小组^[40~46]分别采用酸催化和碱催化两种方式,通过原位 sol-gel 法制备了 Nafion 与纳米吸湿性粒子的复合材料,并使用多种表征方法对复合材料进行了系统的研究。他们认为,以酸催化的形式制备的复合材料,Nafion 中磺酸簇的极性是可以通过无机粒子的引入进行调整的。同时,SA-XRS 的结果表明,无机纳米粒子的确被包覆在极性簇内;掺杂后的材料比未掺杂的亲水性要好的特点也同样得到了证实。通过碱催化的方式制备复合材料可以在 Nafion 中引入更多的 SiO_2 。虽然对膜材料的电性能没有进行研究,但是,他们的研究思路对后人的研究起到了借鉴作用。

Antonucci 等^[47]通过 XRD 研究发现,在 Nafion117/ SiO_2 中,结晶峰所占的比例比 Nafion117 要高,且结晶峰出现在更高的布拉格角位置。由于引入的纳米 SiO_2 粒子增强了膜材料的吸水性能,Nafion117/ SiO_2 复合膜在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 纯氧作燃料的体系中达到 $250\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的能量密度,在空气体系中也能达到 $150\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Antonucci 等^[48]后来在此基础上,又在 Nafion17/ SiO_2 中引入 PWA 和 STA,其中 PWA 的引入进一步改善了电池的性能,Nafion117/ SiO_2 /PWA 复合膜在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 纯氧作燃料的体系中得到 $400\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的能量密度,在空气体系中达到了 $250\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Hsing 等^[49]研究了 Nafion115/ SiO_2 和 Nafion115/ SiO_2 /PWA 复合膜,这类膜在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的操作条件下,恒定电势为 0.4 V 时,电流密度分别为 $320\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $540\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,相比之下,Nafion115 仅为 $95\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

不同 SiO_2 掺杂量对 Nafion/ SiO_2 复合膜性能的影响是不同的。Jung 等^[50]研究发现,并非 SiO_2 掺杂量越多,复合膜的性能就越好。在 SiO_2 的掺杂量为 12.4% 时,装有复合膜的电池的性能为最好:恒定电压为 0.5 V , $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的电流密度高达 $650\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Bocarsly 等^[51]同样发现,当 SiO_2 为中等填充量时, SiO_2 纳米粒子在 Nafion/ SiO_2 复合膜中既改善了膜的蓄水性能,又不会阻碍质子在 Nafion 中传导的连续性。结果,中等掺杂量的复合膜在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3 \times 10^5\text{ Pa}$ 压力下的电池性能与 Nafion 115 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \times 10^5\text{ Pa}$ 压力下的电池性能接近。随后,他们^[52]又研究了 SiO_2 纳米粒子掺杂 Aciplex 膜,在 0.4 V 的恒电势下,Aciplex/ SiO_2 复合膜在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3 \times 10^5\text{ Pa}$ 压力下的电流密度高达 $620\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,是相同条件下 Nafion115 的 6 倍。

如果说,单纯地掺杂 SiO_2 纳米粒子于 PFSI 膜中所制备的膜为单功能复合膜,那么,Wang 等^[53]制备的复合膜可称之为 Nafion 双功能 SiO_2 (NBS) 复合质子传导膜。所谓双功能,就是既在 Nafion 中引入了吸湿

性的纳米粒子,又在其中引入了其它可用于质子传导的官能团。他们先用 ClSO_3H 将苯乙基三甲氧基硅烷(PETMS)在其甲醇溶液中进行磺化,然后使磺化的 PETMS 在乙醇水溶液中,通过酸自催化发生水解、缩聚得到溶胶。最后,将所制得的溶胶与 Nafion 溶液混合均匀后,制膜。溶胶的 FT-IR 表明,在 918cm^{-1} 出现的峰是由于 SiOH 端基的存在;在 1112cm^{-1} 出现的峰则属于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的不对称伸缩振动。在膜的电导率值方面,为了便于比较,Nafion 膜(Nafion 重铸膜和 Nafion117)的电导率值也同时在相同的条件予以测定。结果表明,在所有的 RH 范围内,NBS 复合膜均比 Nafion 的电导率值要高。同时,NBS 复合膜也比单纯用 SiO_2 掺杂的 Nafion 具有更高的电导率,说明双功能掺杂对 Nafion 性能的改善更为有效。NBS 复合膜在 80°C 下, RH 为 100% 时,电导率值高达 $0.2274\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,是相同条件下 Nafion117 膜的 5.8 倍。

Aparicio 等^[54]利用 sol-gel 法制备 $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ 溶胶,分别用浸渍和重铸两种方法掺杂 Nafion 膜。但是所做的膜并没有因为纳米粒子的引入而使性能有很大的提高。在 $\text{RH}<80\%$ 时,掺杂膜的电导率低于相同条件下的 Nafion。只有当 $\text{RH}>80\%$ 时,掺杂的 sol 才对膜性能的提高有所帮助。在分别用 H_2O_2 、 H_2SO_4 和 H_2O 于 80°C 下对膜进行清洗后,膜的电导率较未清洗膜要高,可能是由于清洗的过程将堵塞质子通道的有机物除去的缘故。

由上可见,将吸湿性纳米粒子引入到 PFSI 膜中,不仅有效地解决了 PFSI 膜的高温干涸问题,而且对膜的电导率及电池性能也有很大的提高和改善。在还没有全新的高性价比的质子交换膜研制出来以前,这种方法不失为一种比较理想的选择。

4 展望

将 sol-gel 法应用于质子交换膜的研制,提供了一种制备高性能且廉价的质子交换膜的有效方法。所制得的复合膜在高温(100°C 以上)下仍然具有高的质子传导性,对解决 CO 中毒、高温干涸等问题具有显著的效果。在今后的工作中,我们除了探讨膜的制备方法外,还应该对膜的质子传导机理进行更为深入地研究,从如何改善膜的性能,特别是提高电导率方面着手,分析出电导率的高低与膜精细结构之间的关系,真正从结构决定性能的层面上克服目前所存在的困难。我们有理由相信,随着人们不懈地努力,一定能够研制出性价比高的优质质子交换膜用于燃料电池,推动燃料电池的商业化进程。

参考文献:

- [1] A. O. 麦克杜格尔著. 燃料电池. 北京, 国防工业出版社, 1983
- [2] 衣宝廉, 著. 燃料电池—高效、环境友好的发电方式. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [3] Kreuer K D. Chem Mater, 1996, 8: 610~641.
- [4] Rikukawa M, Sanui K. Prog Polym Sci, 2000, 25: 1463~1502
- [5] Li Q F, He R H, Jensen J O, et al. Chem Mater, 2003, 15: 4896~4915.
- [6] Livage J, Sanchez C, Henry M, et al. Solid State Ionics, 1989, 32/33: 633~638.
- [7] Hench L L, West J K. Chem Rev, 1990, 90: 33~72.
- [8] Gautier-Luneau I, Denoyelle A, Sanchez J Y, et al. Electrochim Acta, 1992, 37: 1615~1618.
- [9] Evans P J, Slade R C T, Varcoe J R, et al. J Mater Chem, 1999, 9: 3015~3021.
- [10] Apperley D C, Evans P J, Slade R C T, et al. J Mater Chem, 2000, 10: 849~858
- [11] Slade R C T, Varcoe J R. Solid State Ionics, 2001, 145: 127~133.
- [12] Popall M, Du X M. Electrochim Acta, 1995, 40: 2305~2308
- [13] Depre L, Kappel J, Popall M. Electrochim Acta, 1998, 43: 1301~1306.
- [14] Park Y I, Nagai M. Solid State Ionics, 2001, 145: 149~160
- [15] Tadanaga K, Yoshida H, Matsuda A, et al. Electrochem, 2002, 70: 998~1000
- [16] Tadanaga K, Yoshida H, Matsuda A, et al. Chem Mater, 2003, 15: 1910~1912
- [17] Tadanaga K, Yoshida H, Matsuda A, et al. Electrochem Commun, 2003, 5: 644~646.
- [18] Li S, Liu M L. Electrochim Acta, 2003, 48: 4271~4276
- [19] Honma I, Hirakawa S, Yamada K, et al. Solid State Ionics, 1999, 118: 29~36.
- [20] Honma I, Takeda Y, Bae J M, et al. Solid State Ionics, 1999, 120: 255~264.

- [21] Horma I, Nomura S, Nakajima H. J Membr Sci, 2001, 185: 83~94
- [22] Horma I, Nishikawa O, Sugimoto T, et al. Fuel Cells, 2002, 2: 52~58.
- [23] Tatsumisago M, Honjo H, Sakai Y, et al. Solid State Ionics, 1994, 74: 105~108
- [24] Ding J F, Chuy C, Holdcroft S. Chem Mater, 2001, 13(7): 2231~2233.
- [25] Stangar U L, Groselj N, Oreš B, et al. Chem Mater, 2000, 12: 3745~3753
- [26] Chang H Y, Lin C W. J Membr Sci, 2003, 218: 295~306.
- [27] Yang Y S, Lee L J. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 1325~1342
- [28] Nakajima H, Horma I. Solid State Ionics, 2002, 148: 607~610.
- [29] Huang H H, Oler B, Wilkes G L. Macromolecules, 1987, 20: 1322~1330.
- [30] Kim J D, Horma I. Electrochim Acta, 2003, 48: 3633~3638.
- [31] Kim J D, Horma I. Electrochim Acta, 2004, 49: 3429~3433.
- [32] Dippel T, Kreuer K D, Lasseques J C, et al. Solid State Ionics, 1993, 61: 41~46
- [33] Bozkurt A, Ise M, Kreuer K D, et al. Solid State Ionics, 1999, 125: 225~233.
- [34] Rikukawa M, Sanui K. Prog Polym Sci, 2000, 25: 1463~1502
- [35] Hirata K, Matsuda A, Hirata T, et al. J Sol-Gel Sci Tech, 2000, 17: 61~69.
- [36] Gray F M, Maccallum J R, Vincent C A, et al. Macromolecules, 1988, 21: 392~397.
- [37] Matsuda A, Kanzaki T, Kotani Y, et al. Solid State Ionics, 2001, 139: 113~119.
- [38] Matsuda A, Kanzaki T, Tadanaga K, et al. Electrochim Acta, 2001, 47: 939~944
- [39] Matsuda A, Kanzaki T, Tatsumisago M, et al. Solid State Ionics, 2001, 145: 161~166.
- [40] Shao P L, Mauritz K A, Moore R B. Chem Mater, 1995, 7: 192~200.
- [41] Deng Q, Moore R B, Mauritz K A. Chem Mater, 1995, 7: 2259~2268.
- [42] Deng Q, Cable K M, Mauritz K A, et al. J Polym Sci Pol Phys, 1996, 34: 1917~1923.
- [43] Deng Q, Moore R B, Mauritz K A, et al. Chem Mater, 1997, 9: 36~44
- [44] Deng Q, Wilkie C A, Mauritz K A, et al. Polymer, 1998, 39: 5961~5972
- [45] Deng Q, Moore R B, Mauritz K A. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 747~763.
- [46] Mauritz K A, Payne J T. J Membr Sci, 2000, 168: 39~51
- [47] Antonucci P L, Arico A S, Creti P, et al. Solid State Ionics, 1999, 125: 431~437.
- [48] Staiti P, Arico A S, V Antonucci, et al. Solid State Ionics, 2001, 145: 101~107.
- [49] Shao ZH G, Joghee P, Hsing I M. J Membr Sci, 2004, 229: 43~51
- [50] Jung D H, Cho S Y, Peck D H, et al. J Power Sources, 2002, 106: 173~177.
- [51] Adjemian K T, Srinivasan S, Bocorshy A B, et al. J Power Sources, 2002, 109: 356~364.
- [52] Adjemian K T, Lee S J, Bocarsly A B, et al. J Electrochim Soc, 2002, 149: A256~A261.
- [53] Wang H T, Holmberg B A, Huang L M, et al. J Mater Chem, 2002, 12: 834~837
- [54] Aparicio M, Damay F, Klein L C. J Sol-Gel Sci Tech, 2003, 26: 1055~1059.

Sol-gel Method Used in the Preparation of Proton Exchange Membrane of Fuel Cell

LU Wei, LU De-ping, GUAN Rong

(Faculty of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Preparation of proton exchange membrane(PEM) using sol-gel method has been reviewed. Up to now, it is an efficient way to prepare the PEMs or optimize membranes by sol-gel. This paper mainly introduces the usage of sol-gel method to prepare the PEM, including types of organic/inorganic hybrid membranes, phosphosilicate gels and modified perfluorosulfuric acid ionic(PFSI) membranes(PFSI).

Key words: Sol-gel; Proton exchange membrane; Hybrid; Nanoparticle