

# Nafion/HZSM-5 有机-无机复合质子 交换膜的制备与性能研究

朴金花, 廖世军

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**通过重铸的方法制备了 Nafion/HZSM-5 有机-无机复合质子交换膜,研究了添加 HZSM-5 纳米沸石分子筛颗粒对 Nafion 膜的结构、水吸收、质子传导率、热稳定性和化学稳定性的影响。与纯的重铸 Nafion 膜相比,含有 5% (质量分数) HZSM-5 分子筛的 Nafion/HZSM-5 复合膜具有更高的质子传导率,当 HZSM-5 的质量分数高于 5% 时,复合膜的质子电导率随着 HZSM-5 含量的增加有所降低,而 Nafion/HZSM-5 复合膜的水吸收率在 HZSM-5 质量分数为 7.5% 时最高,Nafion/HZSM-5 复合膜的降解温度也高于纯的重铸的 Nafion 膜,Nafion/HZSM-5 复合膜性能的提高可能与 HZSM-5 的酸性和特殊的孔道结构有关。

**关键词:** Nafion; HZSM-5; 复合膜; 质子电导率

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0049-03

## Preparation of Nafion/HZSM-5 organic-inorganic composite membrane and its performance for PEMFC

PIAO Jin-hua, LIAO Shi-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** A new-type Nafion/HZSM-5 organic-inorganic composite membrane is prepared by recasting process. The effects of addition of HZSM-5 on the membrane structure, water uptake, proton conductivity, thermal and chemical stability are investigated. Compared with pure recast Nafion membrane, the composite membrane with 5wt% of HZSM-5 shows higher proton conductivity. When the content of HZSM-5 is higher than 5wt%, the conductivity decreases with the increase of HZSM-5. The composite membrane also shows its best water uptake when HZSM-5 content is 7.5 wt%. It is also found that the degradation temperatures of Nafion-HZSM-5 membrane are slightly higher than that of pure recast Nafion membrane. The promotion of HZSM-5 may be related with its strong acidity and special channel structure.

**Key words:** Nafion; HZSM-5; composite membrane; proton conductivity

质子交换膜燃料电池由于高的能量转换效率和环境友好等特点而被发展作为移动电源和电站<sup>[1-3]</sup>。DuPont 公司的 Nafion 膜由于具有很好的机械性能、化学稳定性以及高的质子电导率,被广泛地用作质子交换膜燃料电池电解质。但 Nafion 膜存在一些严重的不足,如质子传导能力与膜中的水含量密切相关,电导率随着水含量的降低迅速下降<sup>[4]</sup>,这限制了 Nafion 膜的使用温度,在电池温度超过 100℃ 时,Nafion 膜的电导率由于水分的流失而急剧下降,使电池性能急剧降低<sup>[5]</sup>;甲醇渗透也很高,在直接醇类燃料电池中由于醇类的渗透直接影响了电池的性能。很多研究者致力于改善 Nafion 膜的性能<sup>[6]</sup>,其中最常用的方法是通过在 Nafion 膜中掺杂无机粒子来提高 Nafion 膜的保水性及降低甲醇渗透等<sup>[7-8]</sup>。通过在 Nafion 膜中掺杂 HZSM-5 纳米沸石分子筛,笔者制备了一种含有分子筛的 Nafion/HZSM-5 复合

膜,利用 HZSM-5 沸石分子筛的特殊结构来提高 Nafion 膜的保水性,并有效提高了复合膜的电导率。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

Nafion 212 膜,美国 DuPont 公司; *N,N*-二甲基乙酰胺、 $H_2O_2$ ,分析纯; $H_2SO_4$ ,质量分数 95%~98%; HZSM-5 分子筛,南开大学化学催化剂厂。日本 Shimadzu XD-3A X 射线衍射仪,德国 Zahner IM6e 电化学工作站,德国耐驰 Netsch STA449 热分析仪。

### 1.2 样品的制备和表征

采用重铸法制备 Nafion/HZSM-5 复合膜,将 DuPont 公司购买的 Nafion 212 膜按 10% (质量比) 加入 *N,N*-二甲基乙酰胺中,在 80℃ 条件下搅拌 24 h,完全溶解后按 5%、10%、15%、20% 质量比 (以 Nafion 质量为 100%) 加入 HZSM-5,室温下搅拌 12 h

收稿日期: 2009-04-27

基金项目: 国家自然科学基金(20476034, 20876062); 中国博士后基金项目(20080430826); 中国博士后特别资助项目(200801250)

作者简介: 朴金花(1970-),女,博士;廖世军(1958-),男,博士,教授,主要从事燃料电池和催化方面的研究, chsjiao@scut.edu.cn。

混合均匀后,将液体倒在玻璃板上,80℃热处理 2 h 后在 130℃真空热处理 6 h 成膜。将制备好的复合膜在 3%质量比的  $H_2O_2$  溶液中 80℃时处理 1 h,然后在蒸馏水中 80℃处理 1 h,接着在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中 80℃处理 1 h,最后用蒸馏水 80℃处理 1 h。制备好的膜放在蒸馏水中备用。

用 X 射线衍射仪分析 HZSM-5 粉末在重铸 Nafion/HZSM-5 复合膜中的分布及结构;水吸收率(water uptake)是通过干膜和吸水的膜之间的质量差来衡量;采用热重差热分析复合膜的热性能。

## 2 结果与讨论

制备好的复合膜的厚度大约为 120  $\mu\text{m}$ ,当 HZSM-5 粉末质量分数较低时( $< 7.5\%$ )复合膜比较柔韧,当 HZSM-5 质量分数高于 10%时,膜变得硬而脆。

### 2.1 结构分析

从图 1 XRD 谱可看出, HZSM-5 粉末在被掺杂到 Nafion 膜里后,在  $2\theta = 7^\circ \sim 9^\circ$  范围内的特征峰几乎消失,相对于重铸 Nafion 膜,在 Nafion/HZSM-5 复合膜中 HZSM-5 掺杂量大于 5%时,复合膜的衍射峰的强度和宽度都明显增加,同时 HZSM-5 在  $2\theta = 14^\circ \sim 18^\circ$  范围内的衍射峰也在与 Nafion 复合后消失,这个结果表明 HZSM-5 高度分散到了复合膜的结构之中,并对 Nafion 膜的结构产生了影响。

(上接第 48 页)

在 220 ~ 275℃之间持续放出热量,同时失重很小,275℃以后放热量急剧下降,失重急剧增加,这表明 220 ~ 275℃区间内放热为双酚 A 二烯丙基醚转位反应放热,不是降解放热,因为二烯丙基双酚 A 具有相似的热失重曲线,而在 DSC 中无明显的热量释放迹象。同时,对该放热峰进行测定并确定该过程的放热量为 36 J/g,但由于受降解或者样品挥发等多重因素的影响,该焓变值并不十分准确,但可以确定的双酚 A 二烯丙基醚转位为二烯丙基双酚 A 为放热反应,且反应放热量较大,应高于 36 J/g。

### 参考文献

- [1] Jiru M, Xiao H, Freddy Y C. Effect of layered nano-organosilicate on the gel point rheology of bismaleimide/diallylbisphenol A resin[J]. *Polymer*, 2005, 46: 2766 - 2776.
- [2] 黄福伟,周燕,杭孝东.含八氢基笼形倍半硅氧烷的双马来酰亚胺树脂[J]. *宇航材料工艺*, 2009(1): 22 - 24.
- [3] 张军营,张孝阿.新型有机硅化环氧树脂的合成与表征[J].北

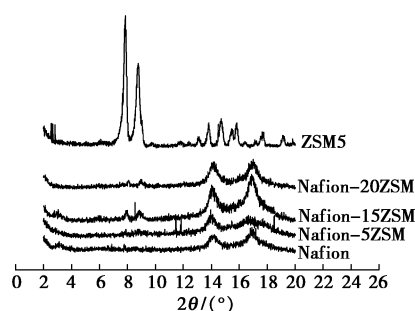


图 1 不同 HZSM-5 含量的 Nafion/HZSM-5 复合质子交换膜的 XRD 谱图

### 2.2 质子电导率

在 Nafion 膜中添加无机粒子虽能提高 Nafion 膜的保水性能,但也会引起膜电导率的下降<sup>[9]</sup>。笔者研究了在 Nafion 膜中掺杂 HZSM-5 粒子对 Nafion 膜电导率的影响,如图 2 所示。重铸 Nafion 膜的电导率为 0.07 S/cm,而 HZSM-5 颗粒质量分数为 5%的复合膜的电导率为 0.10 S/cm,当 HZSM-5 质量分数

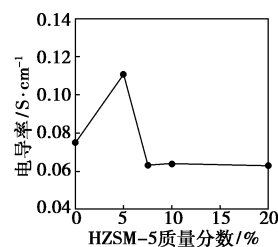


图 2 Nafion/HZSM-5 复合质子交换膜的质子电导率随 HZSM-5 含量的变化曲线

京化工大学学报, 2008, 35: 38 - 41.

- [4] Zhong S L, Liu C G, Na H. Preparation and properties of UV irradiation-induced crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326: 400 - 407.
- [5] 刘景民,李炜,陈文.改性双马来酰亚胺的应用研究[J]. *热固性树脂*, 2008, 23: 32 - 35.
- [6] Drukker E, Greena A K, Marom G. Mechanical and chemical consequences of through thickness thermal gradients in polyimide matrix composite materials[J]. *Composites: Part A*, 2003, 34: 125 - 133.
- [7] Yuan L, Gu A J, Liang G Z. Microcapsule-modified bismaleimide(BMI) resins[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 2107 - 2113.
- [8] Abadie M J M, Xiong Y, Boey F Y C. UV photo curing of *N, N'*-bismaleimido-4,4'-diphenylmethane[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 1243 - 1247.
- [9] 张璇,何少波,王金合.双马来酰亚胺树脂基高介电材料的制备及性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2008, 17: 27 - 30.
- [10] Cho J H, Nam K H, Kim W S. Process for producing ortho-isopropylated phenol derivatives: US, 5414156[P]. 1995 - 05 - 09.
- [11] Zahir S A, Eldin S H. Propenyl-substituted phenolglycidyl ethers, processes for producing them, and their use: US, 4384129[P]. 1983 - 05 - 17. ■

超过 5% 时,复合膜的电导率明显下降,并且几乎稳定在 0.063 S/cm。分析原因可能是 HZSM-5 具有高的比表面积和强酸性有利于膜中的质子传送,但当 Nafion 膜的隧道中填充了过多的 HZSM-5 纳米颗粒时却阻碍了质子的移动。

### 2.3 水吸收

图 3 是 Nafion/HZSM-5 复合膜水吸收性能随 HZSM-5 颗粒含量变化曲线。重铸 Nafion 膜的水吸收率为 34.8%,要低于 Nafion 膜(38.0%)<sup>[10]</sup>,HZSM-5 掺杂量为 7.5% 的复合膜的水吸收率为 36.5%,略高于重铸 Nafion 膜。当 Nafion/HZSM-5 复合膜中 HZSM-5 掺杂量高于 10% 时,复合膜的水吸收率要比重铸 Nafion 膜低一些,分析原因可能是因为 HZSM-5 纳米颗粒进入 Nafion 膜隧道后使膜内的空闲的空间减少,阻碍了水进入 Nafion 膜内,水吸收随 HZSM-5 含量变化的趋势与质子电导率随 HZSM-5 含量变化的趋势是相似的,都是随 HZSM-5 含量增加先增加,随后随着 HZSM-5 含量的增加而降低。Nafion 膜的质子电导率与膜中的水含量密切相关,从水吸收的数据可以进一步理解为什么 Nafion-HZSM-5 复合膜的电导率在低 HZSM-5 含量时增加,而高含量时降低。

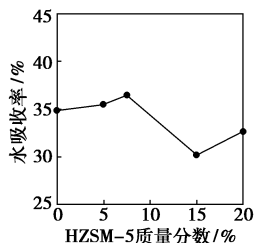
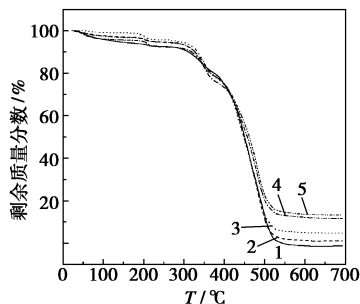


图 3 Nafion/HZSM-5 复合质子交换膜的水吸收率随 HZSM-5 含量的变化曲线

### 2.4 热和化学稳定性分析

图 4 是不同 HZSM-5 含量的 Nafion/HZSM-5 复合膜的 TG 曲线,在曲线上可以观察到 2 个明显的失重区域,第一个失重区域在 285 ~ 400℃ 的温度范围



HZSM-5 质量分数:1—0;2—5%;3—10%;4—15%;5—20%

图 4 不同 HZSM-5 含量的 Nafion/HZSM-5 复合质子交换膜 TG 曲线

内,可能对应着磺酸基团的分解,而超过 400℃ 的失重峰则可能对应的是 Nafion 主链的分解。同时 Nafion/HZSM-5 复合膜的 TG 曲线与重铸的纯 Nafion 膜十分相似,但是复合膜的降解温度有明显的提高(从 310℃ 增加到 400℃)。

### 3 结语

制备了 Nafion/HZSM-5 有机-无机复合质子交换膜,在 Nafion 膜中掺杂纳米 HZSM-5 颗粒可以提高 Nafion 膜的电导率,在掺杂量为 5% 质量分数(以 Nafion 质量为 100%)时达到最高,复合膜的电导率达到 0.10 S/cm;复合膜的水吸收也在 HZSM-5 质量分数为 7.5% 时达到最高,为 35.5%;当 HZSM-5 含量进一步增加时,复合膜的电导率和水吸收率都降低;复合膜的降解温度随 HZSM-5 含量的增加而增加,与重铸纯 Nafion 膜相比,Nafion-HZSM-5 有机-无机复合质子交换膜具有更优异的性能。

### 参考文献

- [1] Haile S M, Boysen D A, Chisholm C R I, *et al.* Solid acids as fuel cell electrolytes[J]. *Nature*, 2001, 410: 910 - 912.
- [2] Kim D S, Park H B, Rhim J W, *et al.* Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 117 - 126.
- [3] Park Y S, Yamazaki Y. Low water/methanol permeable Nafion/CHP organic-inorganic composite membrane with high crystallinity[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(2): 375 - 387.
- [4] Staiti P, Aricò A S, Baglio Lufrano V, *et al.* Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 101 - 107.
- [5] Kim J W, Kim B K, Jung B S. Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002(207): 129 - 137.
- [6] Saccà A, Carbone A, Passalacqua A, *et al.* Nafion-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuels cell (PEMFCs) [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 152: 16 - 21.
- [7] Miyake N, Wainright J S, Savinell R F. Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications: I. Proton conductivity and water content [J]. *J Electrochem Soc*, 2001; 148: A898 - A904.
- [8] Ramani V, Kunz H R, Fenton J M. Effect of particle size reduction on the conductivity of Nafion/phosphotungstic acid composite membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005(266): 110 - 114.
- [9] Smitha B, Sridhar S, Khan A A. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)-based membranes for direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95: 1154 - 1163.
- [10] Kim Y T, Kim K H, Song M K, *et al.* Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Current Applied Physics*, 2006, 6: 612 - 615. ■