

磷钨酸/二氧化硅/磺化聚醚醚酮复合膜的制备、表征与性能

杨武斌¹, 朱红¹, 张世超²

(1. 北京交通大学理学院化学所, 北京 100044;

2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:以二氧化硅和磷钨酸改性磺化聚醚醚酮制得一种新型磺化聚醚醚酮复合膜。复合膜中杂多酸仍然保持着 Keggin 型 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 阴离子的特征结构, 二氧化硅和磷钨酸以无定形态均匀分散于复合膜中。磷钨酸/二氧化硅/磺化聚醚醚酮复合膜的阻醇性能优于 Nafion115; 质子导电性能随着温度的提高有所增加。复合膜在磷钨酸中具有良好的稳定性。

关键词:复合膜; 磺化聚醚醚酮; 磷钨酸; 二氧化硅

中图分类号: TQ028; O631

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)03-0041-03

Preparation of phosphotungstic acid/silica/sulfonated poly(ether ether ketone) composite membranes and its characterization and properties

YANG Wu-bin¹, ZHU Hong¹, ZHANG Shi-chao²

(1. Chemistry Institute of Science School, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Novel composite membranes were prepared from sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), containing phosphotungstic acid (PTA) and silica generated by the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate. $PW_{12}O_{40}^{3-}$ anion presents PTA/SiO₂/SPEEK composite membranes in a Keggin structure, and PTA and SiO₂ are amorphously distributed in the composite membranes. The composite membranes have good proton conductivity and low methanol permeability, and enhanced stability in phosphotungstic acid.

Key words: composite membrane; sulfonated poly(ether ether ketone); phosphotungstic acid; silica

质子交换膜作为燃料电池关键材料之一, Nafion 系列等全氟磺酸聚合物型质子交换膜在氢氧型质子交换膜燃料电池中得到广泛应用, 但 Nafion 膜用于直接甲醇燃料电池时由于甲醇透过率高而导致电池效率降低^[1]。磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 膜的质子传导性能与 Nafion 膜相当, 阻醇性能优于 Nafion 膜, 从而引起燃料电池研究者的特别关注^[1-3], 但 SPEEK 膜在水中溶胀度大以及机械性能差, 限制了其在燃料电池中的应用。研究者采取多种改性方法来提高 SPEEK 膜的性能, 如共混改性、酸碱改性和有机/无机杂化等, 其中杂多酸改性 SPEEK 膜能够大幅提高质子传导性能^[4-5], 但同时也降低膜的阻醇性能, 而且由于杂多酸溶于水而在膜中容易流失。最近 Ponce 等把 3-氨丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 水解或者以 APTMS 来改性白炭黑, 制备了杂多酸/改性二

氧化硅/SPEEK 复合膜^[6], 该复合膜具有良好的质子传导和阻醇性能, 且杂多酸不容易流失, 但该制备方法中白炭黑的改性过程复杂, 制备条件苛刻且烦琐。笔者首次制备了一种磷钨酸/二氧化硅/磺化聚醚醚酮 (PTA/SiO₂/SPEEK) 复合膜, 该复合膜具有良好的质子传导性能和阻醇性能, 杂多酸在复合膜中稳定性好, 且制备方法简单, 有望作为直接甲醇燃料电池用质子交换膜。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

聚醚醚酮 (PEEK), 吉大高新公司; 浓硫酸 (质量分数 98%), 北京益利精细化学品公司; 硅酸乙酯 (TEOS), 天津市化学试剂三厂; 磷钨酸 (PTA), 上海新跃精细化工厂; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 北京

收稿日期: 2006-12-19

基金项目: 国家自然科学基金 (50674006) 资助; 北京市自然科学基金 (2051001) 资助; 国家高技术研究发展计划 (“863”项目, 2006AA03Z226) 项目

作者简介: 杨武斌 (1972-), 男, 博士生; 朱红 (1957-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事燃料电池与材料化学等方面的研究, 通讯联系人,

zhuho128@263.net, 010-51688469。

益利精细化学品公司;无水甲醇,北京北化精细化学品公司;去离子水,自制。

1.2 复合膜的制备

按照文献[4]所述的方法制备磺化度为 45% 的磺化聚醚醚酮(SPEEK)。把 SPEEK 溶于 DMF,配成质量分数为 5% 的 SPEEK 溶液。PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜的制备按照文献[7]制备,具体步骤如下:称取一定量的 SPEEK 溶液,搅拌下加入 TEOS 和 PTA,其中样品 1 的投料比为 $m(\text{SPEEK}):m(\text{SiO}_2):m(\text{PTA})=70:20:10$,样品 2 为 $m(\text{SPEEK}):m(\text{SiO}_2):m(\text{PTA})=63.6:18.2:18.2$ 。再加入少量水以促进 TEOS 水解,继续搅拌 20 h 后,把成膜液倒入底面洁净的玻璃培养皿中流延成膜。然后把培养皿放入恒温箱中在 40、60、80℃ 下各处理 2 h,再在 100℃ 下处理 4 h,取出培养皿自然冷却到室温。在培养皿中加入去离子水,揭下膜,即得 PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜。复合膜经过 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液预处理后浸泡在去离子水中备用。

1.3 复合膜的结构表征

用 TENSOR27 红外光谱仪(德国 Bruker 公司)扫描复合膜的傅里叶变换衰减全反射红外光谱图(ATR/FT-IR)。用 ARL X'TRA 型衍射仪(美国热电公司,X 射线管电压 35 kV,电流 30 mA,铜靶,固体检测器)在室温下记录复合膜的红外光谱图(XRD)。

1.4 复合膜的性能测试

膜的阻醇性能可以采用甲醇透过系数(P)来表示。用隔膜扩散方法测定膜的甲醇透过系数。扩散池 I 加入一定浓度甲醇水溶液,扩散池 II 加入纯水,扩散池 I 和 II 用聚四氟乙烯法兰连接,膜夹在法兰之间,在试验前先把膜在一定溶液的甲醇水溶液中浸泡处理 12 h。采用 SP3430 型气相色谱仪(北京分析仪器厂,色谱柱是 FFAP 填充柱,长 2 m,内径 3 mm,热导检测器,柱温 120℃,载气 H₂,流速 30 mL/min,进样量 2 μ L)分析扩散池 II 中甲醇浓度变化,甲醇浓度采用标准工作曲线进行修正。按 $P = SV_{\text{II}}/Ac_{\text{I}}$ 计算膜的甲醇透过系数^[8],其中 I 为膜的厚度, A 为膜的面积, V_{II} 为扩散池 II 中水的体积, c_{I} 扩散池 I 的甲醇浓度, S 为斜率扩散池 II 中甲醇浓度随时间变化曲线的斜率。

采用电导率来表征膜的质子传导性能。用交流阻抗法来测定膜表面垂直方向的电导率(σ)。测试时把膜夹在 2 个表面抛光的不锈钢电极之间,并浸于水中。膜的交流阻抗图由 CHI760B 型电化学工作站(上海辰华仪器公司,扫描范围为 1 ~ 10⁵ Hz)测

得,由交流阻抗图可以得到膜的阻抗。电导率按 $\sigma = lRA$ 计算,其中 l 为膜的厚度, A 为电极的面积, R 为膜的阻抗。

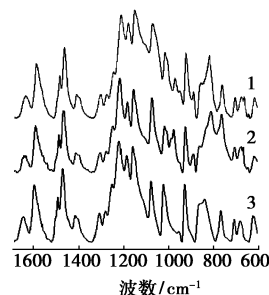
复合膜中磷钨酸的稳定性可以用流失率(B)来表示, $B = \text{水中磷钨酸含量}/\text{复合膜中磷钨酸含量}$ 。实验步骤如下:精确称取 0.2 g 复合膜,加入 20 g 水,然后在 55℃ 下分别处理 24 h,再重复处理 2 次,用 UV-2102 型紫外-可见分光光度计(上海精密仪器仪表有限公司)测定水中磷钨酸含量。

膜的厚度采用数显千分尺(分辨率为 1 μ m,桂林广陆数字测控股份有限公司)测定,膜的长度采用游标卡尺(分辨率为 10 μ m,桂林广陆数字测控股份有限公司)测定。

2 结果与讨论

2.1 复合膜的 ATR-FTIR 分析

ATR-FTIR 技术对样品的透明度要求不高,且不会破坏样品的结构。图 1 是 SPEEK 膜和 PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜的 ATR-FTIR 谱图。在 1 643、1 594 cm^{-1} 处的吸收峰,归属为 C=O 的伸缩和苯环的骨架振动,这说明磺化过程 SPEEK 仍然保持原来的结构;1 077 cm^{-1} 处(O=S=O 反对称伸缩)、1 021 cm^{-1} (O=S=O 伸缩)和 707 cm^{-1} 处(S-O 伸缩)等 3 个吸收峰,说明了磺酸基团(-SO₃H)的存在。在 1 116 cm^{-1} 处(Si-O-C)的肩峰和 1 076 cm^{-1} 处强峰(Si-O-Si),表明复合膜 TEOS 在水解过程中在成胶过程时形成了有机-无机杂化网络结构^[9]。而在 1 077 cm^{-1} (P-O_a), 980 cm^{-1} (W=O_d), 892 cm^{-1} (W-O_b-W) 和 813 cm^{-1} (W-O_c-W) 处的 4 个特征吸收峰^[10],并且峰有不同程度的位移,说明复合膜中杂多酸仍然保持着 Keggin 型 PW₁₂O₄₀³⁻ 阴离子的特征结构。从 ATR-FTIR 图谱分析可以看出,复合膜中同时存在 PTA 和 SiO₂,并且



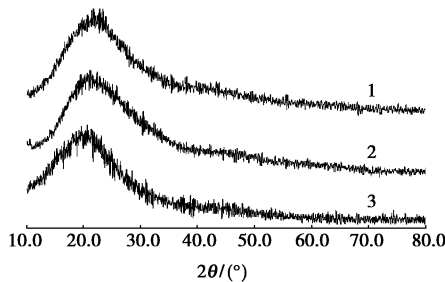
1—PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜样品 1;2—复合膜样品 2;
3—SPEEK 膜

图 1 膜的 ATR/FT-IR 谱图

与 SPEEK 是相容的,而 SiO₂ 的加入可能会阻止复合膜中 PTA 因溶于水而流失。

2.2 复合膜的 XRD 分析

SPEEK 膜和 PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜的 XRD 谱图见图 2。可看出纯 SPEEK 膜在 2θ = 20°左右有较宽的衍射峰,这说明 SPEEK 是无定形聚合物。PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜的 XRD 谱与纯 SPEEK 膜的结果基本一致,并没有出现新衍射峰,这说明 PTA 和 SiO₂ 都是以无定形状态存在于 SPEEK 膜中,且 PTA 和 SiO₂ 分子均匀分散,也没有发生团聚现象。此外,纯与 SPEEK 膜相比,PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜在 20°左右的衍射峰有宽化现象,并位移至 23°~24°,与纯硅胶的衍射峰相似,也说明了 SiO₂ 在复合膜中是以无定形状态存在。

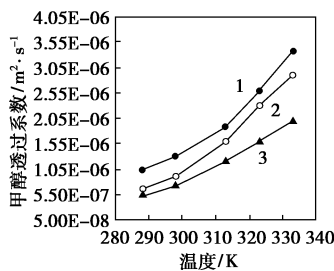


1—PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜样品 1; 2—复合膜样品 2;
3—SPEEK 膜

图 2 膜的 XRD 谱图

2.3 复合膜的阻醇性能

图 3 是 PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜的甲醇透过系数随温度的变化曲线。可看出复合膜的甲醇透过系数与 Nafion115 相比有所降低,这说明复合膜的阻醇性能比 Nafion115 膜要好;复合膜的甲醇透过系数随着温度的提高有所提高,而 PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜样品 1 的甲醇透过系数高于样品 2,这可能是因为复合膜中 SiO₂ 含量高而降低了甲醇透过系数的缘故。但与 SiO₂/SPEEK 膜相比,PTA/SiO₂/SPEEK



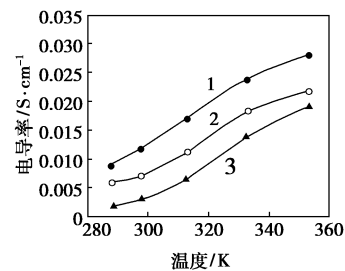
1—Nafion 膜; 2—PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜样品 1;
3—复合膜样品 2

图 3 复合膜的甲醇透过系数随温度变化曲线

膜的阻醇性能要略差,一般认为 PTA 的加入提高了复合膜含水量,而且 PTA 阴离子的端基氧 O_d 可与极性小分子甲醇通过氢键作用而结合^[11]。

2.4 复合膜的质子传导性能

图 4 是所制备的 PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜的电导率随温度的变化。可以看出复合膜的电导率略低于 Nafion115 膜,复合膜的电导率随着温度的提高有所增加。PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜样品 2 的电导率高于样品 1,这是因为样品 2 膜中的杂多酸含量高的缘故。

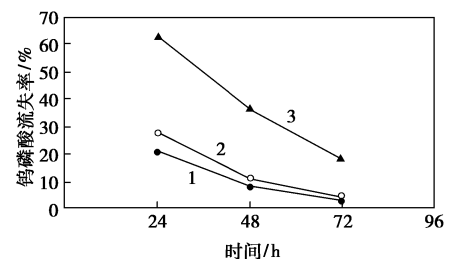


1—Nafion 膜; 2—PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜样品 2;
3—复合膜样品 1

图 4 复合膜的电导率随温度变化曲线

2.5 磷钨酸在复合膜中的稳定性

以磷钨酸等杂多酸改性质子交换膜最大的问题是磷钨酸可溶于水,导致在燃料电池工作过程中逐渐流失,特别是用于直接甲醇燃料电池时。图 5 是 PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜中 PTA 在水中流失情况。可以发现,复合膜中掺杂了 SiO₂ 后,PTA 在水中流失率远低于没有加 SiO₂ 的复合膜,这表明 SiO₂ 的加入提高了磷钨酸在复合膜中的稳定性。这可能是由于 SiO₂ 的存在对复合膜中的 PTA 起到了固定作用^[12]。复合膜中 PTA 与 SiO₂ 之间的作用机理,以及复合膜用于直接甲醇燃料电池的性能效果,还在进一步研究中。



1—PTA/SiO₂/SPEEK 复合膜样品 1; 2—复合膜样品 2;
3—PTA/SPEEK 膜

图 5 55℃下复合膜中 PTA 的流失率

(下转第 45 页)

于水)。首先通过水洗沉降分离,可有效去除强腐蚀的酸性物质,含酸水可利用蒸馏方法回收其中的酸,水洗沉降分离后酯液层的组成见表1。

表1 水洗分离后酯液层的组成

	甲酸甲酯	醋酸甲酯	醋酸乙酯	甲酸	醋酸	水
质量分数/%	0.2	21.3	75.0	1.5	1.5	0.5
沸点/℃	31.8	57.2	77.1	100.6	117.9	100.0

合格品醋酸乙酯的企业标准是透明液体,无悬浮杂质,质量分数达到97.0%以上,同时酸类的质量分数要小于0.2%,甲酸甲酯、醋酸甲酯质量分数不大于0.1%。为获得合格的产品,需要通过进一步的精馏分离来完成。

1.2 模拟计算热力学方程的选择

含醋酸等的体系中会存在气相酸性分子缔合现象,使得该分离体系表现出强烈的非理想性,因此,有必要对气相非理想性进行校正,NRTL方程可用于液相不完全互溶的系统,同时对于极性与非极性物系,特别是对于强非理想混合物计算具有较高的准确性。鉴于此,笔者采用NRTL方程来计算液相活度系数,采用Hayden-O'Connell关联式来修正有缔合组分的汽液非理想性^[4]。

(上接第43页)

3 结语

制备了一种磷钨酸/二氧化硅/磺化聚醚醚酮(PTA/SiO₂/SPEEK)复合膜。ATR/FT-IR谱图说明复合膜中杂多酸仍然保持着Keggin型结构,XRD谱分析结果表明二氧化硅和磷钨酸均匀分散于复合膜中。该复合膜具有良好的质子传导性能和阻醇性能,杂多酸在复合膜中稳定性好,且制备方法简单,有望作为直接甲醇燃料电池用质子交换膜。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池-原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 351-360.
- [2] 张海林, 岳瑞珊, 耿东升, 等. 质子交换膜燃料电池用全氟磺酸复合膜性能研究[J]. 现代化工, 2004, 24(增刊1): 171-173.
- [3] 刘朝玮, 王保国, 何小荣. 质子交换膜燃料电池研究及应用现状[J]. 现代化工, 2004, 24(9): 10-13.
- [4] Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications[J]. J Membr Sci, 2000, 173: 17-34.
- [5] 李磊, 许莉, 王宇新. 磷钨酸/磺化聚醚醚酮质子导电复合膜

2 分离过程的模拟

2.1 分离方案的初步分析

通过表1可以看出醋酸乙酯的沸点处于各物质沸点中间,且与其他物质的沸点相差较大,理论上应容易分离;但是由于在常压下分离时,醋酸甲酯、醋酸乙酯都能与水形成共沸物,这样可能会对分离造成一定的困难,因此在模拟分析前有必要对该体系的共沸特性进行探讨。表2给出了不同压力下该体系可形成的共沸物沸点及其组成,图1所示为常压下体系中可形成共沸物的三元直角相图。图中“⊗”表示水洗后进料组成点。

表2 体系共沸物特性分析

压力/ kPa	共沸物 沸点/ ℃	甲酸甲 酯质量 分数/ %	醋酸甲 酯质量 分数/ %	醋酸乙 酯质量 分数/ %	甲酸质 量分数/ %	醋酸质 量分数/ %	水质量 分数/ %
50.663	52.81	—	0.8979	—	—	—	0.1021
101.325	56.66	—	0.9780	—	—	—	0.022
	70.99	—	—	0.8793	—	—	0.1207
202.650	—	0.0062	0.9370	—	—	—	0.057
	73.72	—	0.9419	—	—	—	0.0058
—	91.68	—	—	0.8553	—	—	0.1447

[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(2): 388-390.

- [6] Ponce M L, Prado L A S U, Silva V. Membranes for direct methanol fuel cell based on modified heteropolyacids[J]. Desalination, 2004, 162: 383-391.
- [7] 朱红, 杨武斌. 一种磺化聚芳醚酮复合膜及其制备方法: 中国, 200610113825.x. [P]. 2006-10-18.
- [8] Kim J, Kim B, Jung J. Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers[J]. J Membr Sci, 2002, 207: 129-137.
- [9] Xu Weilin, Liu Changpeng, Xue Xinzong, et al. New proton exchange membranes based on poly(vinyl alcohol) for DMFCs[J]. Solid State Ionics, 2004, 171: 121-127.
- [10] Luisa Di Von M, Marani D, D'Epifanio A, et al. Crosslinked organic/inorganic hybrid proton exchange polymeric membranes[J]. Polymer, 2005, 46: 1754-1758.
- [11] Lee Y, Arai T, Nakata S, et al. An NMR study of ethanol dehydration in the pseudoliquid phase of 12-tungstophosphoric acid[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 2836-2842.
- [12] Shao Zhigang, Joghee P, Hsing I-M. Preparation and characterization of hybrid Nafion silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells[J]. J Membr Sci, 2004, 229: 43-51. ■