

2002-05-28

## A Blend Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells

Lei LI

Jun ZHANG

Hong WU

Yu-xin WANG

---

### Recommended Citation

Lei LI, Jun ZHANG, Hong WU, Yu-xin WANG. A Blend Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(2): 177-181.

DOI: 10.61558/2993-074X.1455

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss2/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2002)02-0177-05

# 直接甲醇燃料电池新型聚合物膜的研究

李 磊, 张 军, 吴 洪, 王宇新 \*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 通过溶液共混方法, 制备了聚偏氟乙烯与聚苯乙烯磺酸 (PVDF-PSSA)、聚偏氟乙烯与 Nafion (PVDF-Nafion) 两种共混膜. 研究了膜组成对膜电导率和甲醇透过率的影响. 与 Nafion 117 膜相比, PVDF-Nafion 共混膜在 Nafion 含量为 25 wt % 时, 电导率下降 2 个数量级, 而甲醇透过率  $P$  却降低 3 个数量级. 若以  $(\sigma/P)$  为综合指标, 则 PVDF-Nafion 共混膜和 PVDF-PSSA 共混膜的综合性能分别比 Nafion 117 膜高约 40 倍、16 倍.

**关键词:** 直接甲醇燃料电池; 聚合物膜; 共混; 电导率; 透过率

**中图分类号:** TM911.4

**文献标识码:** A

直接以甲醇为燃料的质子交换膜燃料电池通称为直接甲醇燃料电池 (DMFC). 它的突出优点是甲醇来源丰富, 价格便宜, 其水溶液易于携带和贮存. 因此, 直接甲醇燃料电池特别适宜于作为各种用途的可移动动力源, 成为 20 世纪 90 年代以来研究与开发的热点<sup>[1,2]</sup>. 但这种电池的研制难点主要是催化剂 (膜电极) 和质子交换膜的优化, 其中的质子交换膜 (PEMFC, 或称质子导电膜) 是 DMFC 的核心. 一张好的 DMFC 膜不但要对质子导通, 对电子绝缘, 还应具有良好的阻醇性能. 如果膜的阻醇性能不好, 甲醇会穿过膜到达阴极, 与氧直接反应而不产生电流, 不但造成燃料的浪费, 同时也影响了阴极的正常反应, 致使电池效率下降<sup>[3]</sup>. 现今广泛应用于燃料电池中的 Nafion 系列膜是由美国 Du Pont 公司生产的一种全氟磺酸膜. 它具有较高的电导率、化学稳定性、热稳定性和机械稳定性, 但其阻醇性能相当差<sup>[4]</sup>. 另外, 全氟磺酸膜的价格昂贵 ( $\$800 \sim 2\,000/\text{m}^2$ ), 是造成燃料电池成本居高不下的重要原因之一. 因此, 开发阻醇质子交换膜成为 DMFC 研究的重点之一.

在非导电聚合物中加入一定量的导电材料, 如金属<sup>[5]</sup>、碳黑<sup>[6]</sup>或本身具有导电能力的聚合物<sup>[7]</sup>, 可使原聚合物导电性能大为改观. 采用这种方法形成的混合体系, 可综合导电和非导电材料的不同性能, 弥补单一材料在某些方面的缺陷, 扩展其应用范围. 为此, 我们将高阻醇性能的聚偏氟乙烯 (PVDF) 与有质子导电性能的 Nafion、聚苯乙烯磺酸 (PSSA) 溶液共混制膜, 以期膜在阻醇的同时也维持一定的质子导电能力.

收稿日期: 2001-12-19, 修订日期: 2002-2-19

\* 通讯联系人, Tel: (+86-22) 27890515

基金项目: 国家重大基础研究规划 (G20000264), 天津市自然科学基金 (00380281) 资助项目

## 1 实验部分

聚苯乙烯磺酸(PSSA)是由聚苯乙烯与乙酰磺酸反应制得,磺化度为 32.14%。Nafion 溶液乃采用 Du pont 公司生产的 Nafion(SE-5112)溶液经加热蒸发去掉溶剂,由所得到的固体再溶解制得。

将 PSSA、PVDF 分别在加热搅拌下溶于二甲基甲酰胺(DMF)制成 10 wt% 溶液,两者按一定比例混合均匀,在玻璃板上流延成膜。在 60℃ 下使溶剂完全蒸发后再于 100℃ 热处理 1 h。将热处理的 PVDF-PSSA 共混膜放在去离子水中浸泡,从玻璃板上揭下,并保存在去离子水中以备测试。经测量 PVDF-PSSA 共混膜厚度为 20~30 μm。同法制得 10~20 μm 厚的 PVDF-Nafion 共混膜。

采用两电极法,在工作频率为 1 kHz 的交流微电阻表上测得膜电阻。膜电导率  $\sigma$  的计算式为:  $\sigma = l/(RA)$ ; 其中  $l$  为膜的厚度,  $R$  为膜电阻,  $A$  为膜面积。

膜的甲醇透过率采用隔膜扩散池测得<sup>[8]</sup>。通过 WINOPAL LCD201 微折光仪在线检测并作出甲醇浓度随时间变化关系图(见图 1), 计算膜的甲醇透过率  $P$ 。  $P$  的定义式为:  $J = -P(c_2 - c_1)/l$ ; 其中  $J$  为甲醇通量,  $c_2 - c_1$  为膜两侧溶液中甲醇浓度差,  $l$  为膜的厚度。

为便于考察膜导电性能和阻醇性能的综合效果,本文定义综合指标  $\sigma/P$ , 以便于与 Nafion 膜整体对照。

## 2 结果与讨论

图 2 示出共混膜电导率随组成的变化关系。从图中可见, PVDF 是非导电材料, 本身电导率极低, 但加入 20% 的 Nafion 或 PSSA 导电材料后, 即可使膜的电导率急剧增加约 3 个数量级, 而后含量再增加, 电导率变化不大。根据渗流(percolation)理论, 对于理想的三维连续无规混合体系, 导电聚合物的渗流阈值为 15%<sup>[9]</sup>。因此, Nafion 和 PSSA 的加入量为 10% 时, 膜的电导率变化不大, 而含量增为 20% 时, 显然已超过渗流阈值, 因此, PVDF-Nafion 和 PVDF-PSSA 膜的电导率较纯 PVDF 膜有明显的提高。另外, 在实验中我们发现, 纯 PVDF、Nafion 和 PSSA 膜是透明的, 而 PVDF-Nafion 和 PVDF-PSSA 膜则呈白色半透明。这说明在共混膜中产生一定的相分离。当少量导电材料加入到 PVDF 中, PVDF 是连续相, 导电离子被非导电材料隔离成“岛屿”, 无法形成连续的通道, 因此, 膜的导电性能较差。随着导电材料的加入, “岛屿”的体积逐渐变大, 通道渐渐增长, 当加入量达到或超过渗流阈值时, 导电材料形成连续的通道, 从而使非导电的 PVDF 变成具有一定导电能力的物质。在导电材料含量为 25%~50% 时, Nafion 或 PSSA 与 PVDF 形成了双连续相, 即导电材料的连续导电网络

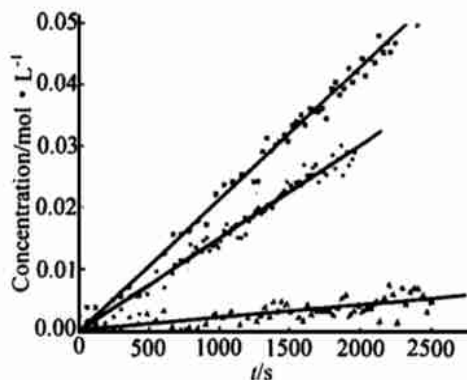


图 1 典型的甲醇浓度随时间的变化关系

Fig. 1 The typical curve of methanol concentration as a function of time (□: Nafion 117 membrane, ○: PVDF-PSSA membrane, △: PVDF-Nafion membrane)

依然存在,而 Nafion 或 PSSA 的连续相又存在于 PVDF 的连续相中.此时,膜的电导率变化不大.与 Nafion 117 膜相比,其电导率约低 2 个数量级.

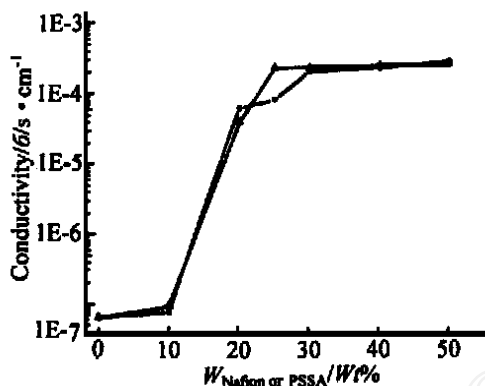


图 2 共混膜电导率随 Nafion(PSSA)含量的变化  
Fig. 2 Proton conductivity of the blend membranes as a function of the Nafion (PSSA) content ( : PVDF-PSSA membranes, : PVDF-Nafion membranes)

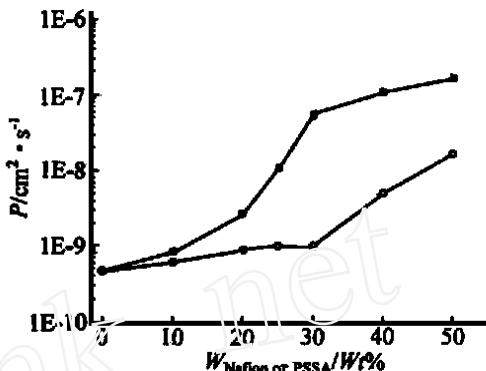


图 3 共混膜透过系数随 Nafion(PSSA)含量的变化  
Fig. 3 Methanol permeability of the blend membranes as a function of the Nafion (PSSA) content ( : PVDF-PSSA membranes, : PVDF-Nafion membranes)

PSSA 和 Nafion 具有相似的微观结构,骨架是疏水的,支链带有磺酸基团,形成离子簇.在 Nafion 和 PSSA 内部存在相分离,磺酸基团以离子簇的形式与憎水的骨架产生微观相分离<sup>[10]</sup>.离子簇之间通过水分子相互连接形成通道,离子以及一些极性的小分子如甲醇等均可在该通道中传输<sup>[11]</sup>.因此,Nafion 和 PSSA 的加入不利于膜的阻醇性能.图 3 是 PVDF-Nafion 和 PVDF-PSSA 共混膜在 1 mol/L 甲醇水溶液中测得的透过率.从图中可见,纯 PVDF 膜的阻醇效果相当好,甲醇透过率仅为  $4.59 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ .随着 Nafion 和 PSSA 的加入,共混膜的甲醇透过率呈上升趋势.在 Nafion 加入量为 10%~30%、PSSA 加入量为 10%~20%时,膜的甲醇透过率增加幅度不大.另外,还发现 PVDF-Nafion 共混膜的阻醇性能比 PVDF-PSSA 共混膜要好.这可能是由于 PSSA 的磺化度较高,形成的离子簇较大造成的.与

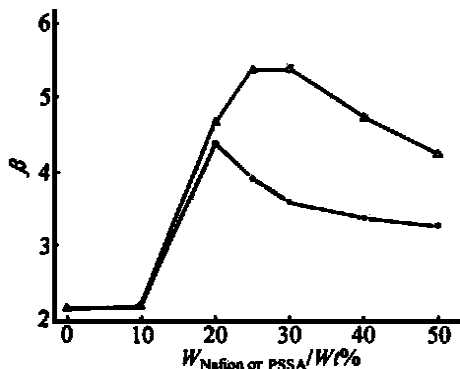


图 4 共混膜的综合性能指标随 Nafion(PSSA)含量的变化关系  
Fig. 4 Evaluation indexes of the blend membranes versus Nafion(PSSA) content ( : Nafion 117 membrane, : PVDF-PSSA membranes, : PVDF-Nafion membranes)

Nafion 117 膜相比, PVDF-Nafion 和 PVDF-PSSA 两种共混膜的甲醇透过率均低了约 2~3 个数量级, 说明 PVDF 的加入极大地改善了膜的阻醇性能。

常温下 Nafion 117 膜的电导率约为  $9 \times 10^{-3}$  S/cm (交流微阻表测得), 甲醇透过率为  $1.65 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s (甲醇浓度为 1 mol/L), 则其  $\lambda$  值约为 3.8。同样条件下, PVDF-Nafion 共混膜的  $\lambda$  值约在 2.18 到 5.4 之间, PVDF-PSSA 共混膜的  $\lambda$  值约在 2.17 到 4.4 之间。导电材料含量对膜阻醇和导电能力的不同影响造成两种性能的综合评价指标图出现了最大值 (图 4)。当 PSSA 含量为 20%、Nafion 含量为 25% 时, PVDF-PSSA 膜和 PVDF-Nafion 膜的综合性能指标最高, 分别达到 4.4 与 5.4。更直观地讲, 若直接以 ( $\lambda/P$ ) 值的大小进行评价, 则 PVDF-PSSA 和 PVDF-Nafion 两种共混膜的综合性能分别超过 Nafion 117 膜约 16 倍和 40 倍。就成本而言, PVDF-PSSA 共混膜和 PVDF-Nafion 共混膜也有希望低于 Nafion 117 膜。这表明 PVDF-PSSA 和 PVDF-Nafion 共混膜有望成为一种新型的直接甲醇燃料电池用的聚合物电解质膜。

### 3 结 论

与 Nafion 117 膜相比, 制备的 PVDF-PSSA 和 PVDF-Nafion 共混膜的阻醇性能有明显的提高, 而导电性能却下降了。当 PSSA 含量为 20%、Nafion 含量为 25% 时, PVDF-PSSA 膜和 PVDF-Nafion 膜的综合性能指标最高。若直接以 ( $\lambda/P$ ) 值进行评价, 则 PVDF-PSSA 和 PVDF-Nafion 两种共混膜的综合性能分别超过 Nafion 117 膜约 16 倍和 40 倍。

## A Blend Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells

LI Lei, ZHANG Jun, WU Hong, WANG Yu-xin\*

(School of Chem. Engin. and Techn., Tianjin Univ., Tianjin 300072, China)

**Abstract:** An attempt was made to modify membranes for direct methanol fuel cells by blending Nafion or polystyrene sulfonic acid (PSSA) with polyvinylidene fluoride (PVDF) from their solutions. The proton conductivity and methanol barrier property as a function of the membrane compositions are discussed. Compared with the Nafion 117 membrane, the PVDF-Nafion blend membranes with 25 wt % of Nafion showed a decrease in the conductivity by about 2 orders of magnitude, and the methanol barrier properties increased about 3 orders of magnitude. If the ratio ( $\lambda/P$ ) is adopted to characterize the performance of the membrane, the PVDF-PSSA and PVDF-Nafion blend membranes are 16 and 40 times better than Nafion 117 membrane.

**Key words:** Direct methanol fuel cells, Polymer electrolyte membrane, Blend, Proton conductivity, Methanol permeability

## References :

- [1] Dhar H P. On solid polymer fuel cells[J]. *J. Electroanal. Chem.* , 1993 , 357 :237~ 250.
- [2] Shoosmith J P, Collins R D, Oakley M J , et al. Status of solid polymer fuel cell system development[J]. *J. Power Sources* , 1994 , 49 :129 ~ 142.
- [3] Wang J T, Wasmus S, Savinell R F. Real-time mass spectrometric study of the methanol crossover in a direct methanol fuel cell[J]. *J. Electrochem. Soc.* , 1996 , 143(4) :1 233 ~ 1 239.
- [4] Samma S R, Wasmus S, Savinell R F. Thermal stability of Nafion<sup>®</sup> in simulated fuel cell environments[J]. *J. Electrochem. Soc.* , 1996 , 143(5) :1 498 ~ 1 504.
- [5] Swapank Bhattacharya , Marcel Dekker. *Metal-filled Polymers: Properties and Applications* , New York : Academic press , 1986.
- [6] Gubbels F, Jôme R, Teyssière Ph , et al. , Selective location of carbon black in immiscible polymer blends : a useful tool to design electrical conductive composites[J]. *Macromolecules* , 1994 , 27 :1 972~ 1 974.
- [7] Meng Ouyang , Chi Ming Chan. Electrical and mechanical properties of pre-localized polypyrrole/ poly (vinyl chloride) conductive composites[J]. *Polymer Engineering and Science* , 1996 , 36(21) :2 676 ~ 2 682.
- [8] Pivovar Bryan S, Wang Yuxin, Cussler E L. Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells[J]. *J. Membr. Sci.* , 1999 , 154 :155 ~ 162.
- [9] Stauffer D, Aharony A. *Introduction to Percolation Theory* 2<sup>nd</sup> ed. [M]. Taylor and Francis: London , 1992.
- [10] Gebel G, Lambard J. Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes[J]. *Macromolecules* , 1997 , 30 :7 914 ~ 7 920.
- [11] Tricoli V. Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> cations[J]. *J. Electrochem. Sci.* , 1998 , 145 :3 798~ 3 801.