

2004-08-28

Preliminary Study of SPEEK Membranes for Direct Methanol Fuel Cells Application

Su-zhen REN

Recommended Citation

Su-zhen REN. Preliminary Study of SPEEK Membranes for Direct Methanol Fuel Cells Application[J].

Journal of Electrochemistry, 2004 , 10(3): 334-339.

DOI: 10.61558/2993-074X.1584

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/14>

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.

直接甲醇燃料电池用磺化聚醚醚酮膜初探

任素贞^{*1,2}, 梁振兴¹, 赵新生¹,
辛 勤¹, 孙公权¹, 杨学锋²

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 直接醇类燃料电池实验室, 辽宁大连 116023;

2. 大连理工大学等离子体物理化学实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 应用电化学方法研究了 SPEEK 膜的甲醇渗透性能. SPEEK 膜具有比 Nafion[®] 115 膜低的甲醇渗透. 以其作质子交换膜电解质组装的直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 开路电压高于 Nafion[®] 115 膜组装的 DMFC 开路电压, 但电池的放电性能尚待改进. 本研究可为 SPEEK 应用于直接甲醇燃料电池提供一定的依据.

关键词: 磺化聚醚醚酮; 甲醇渗透; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 被认为是最适宜发展可移动电源的选择之一. 目前 DMFCs 广泛采用的质子交换膜是全氟磺酸膜 (如 Nafion[®] 膜), 尽管它的性能基本可以满足 DMFCs 的要求, 但该膜具有较高的甲醇渗透率. 甲醇通过膜向阴极渗透, 不仅降低了甲醇的利用率, 还将大幅度增加氧阴极极化, 从而影响电池的性能^[1]. 加之制备工艺复杂, 成本较高 (600800 美元/m²) 等原因, 促使研究者们不断致力于开发新型廉价能够大幅度降低甲醇渗透率的质子交换膜.

磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 的研究虽然早在 1985 年左右已经开始, 但直接将其应用于氢氧燃料电池则鲜有报道^[2]. 另者, 基于酸碱性聚合物形成内盐的原理, 用 SPEEK 与聚苯并咪唑 (PBI) 共混^[3], 形成的共混膜装配氢氧燃料电池, 性能可与 Nafion[®] 相媲美. 近年来也有利用与无机物混杂的方法来改善 SPEEK 膜的性能^[4]. 方法是通过一些金属离子的磷酸液在原位产生 SiO₂、TiO₂ 或 ZrO₂ 与 SPEEK 混杂, 所形成的 SPEEK 膜, 其阻挡甲醇渗透的能力大于未混杂的 SPEEK 膜, 但质子传导能力下降; 虽然与杂多酸混杂^[5] 也可得到较高的质子传导能力混杂膜, 但机械强度能否满足 DMFC 性能要求未见报道.

本文兼顾 SPEEK 质子交换膜的离子化程度、机械强度, 用电化学方法测定了 SPEEK 膜的阻醇性能, 通过 DMFC 单电池评价装置测试电压-电流密度曲线 (V-I), 并与 Nafion[®] 膜组

收稿日期: 2003-12-20, 修订日期 2004-04-05

* 通讯联系人, Tel: (86-411) 84379310, E-mail: rensz@dicp.ac.cn

中国科学院知识创新工程领域前沿项目 (批准号: K2003D2) 资助

的单电池进行比较,考察了以其作为 DMFCs 用质子交换膜材料的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂

聚醚醚酮(吉大高新公司)使用前未经处理;浓硫酸(质量百分数 95 %98 %);1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)化学纯,使用前经过蒸馏处理。

1.2 磺化反应

磺化反应参照文献[4]:于装有温度计和机械搅拌的三口烧瓶盛入 50 mL 浓硫酸,再加入 2g PEEK,搅拌并升温至 50 ℃。控温,反应 56 h。然后将反应混合液倒入盛有冰水的容器中,并搅拌,得到絮状沉淀。小心收集沉淀物,将沉淀物洗涤至中性,室温下凉干备用。磺化度由核磁共振法^[6,7](DRX-400 核磁共振谱仪)测定,SPEEK的溶剂是 DMSO-*d*₆。

1.3 膜制备

将一定量的上述磺化聚醚醚酮(磺化度:45 %55 %)溶于 NMP 中,搅拌均匀,配成约 10 %wt 的制膜液。将制膜液在洁净的玻璃板上流延成膜,用电加热板于 60 ℃下将膜烘干,再将玻璃板转移到真空箱中 120140 Pa 处理 4 h,冷却到室温后取出。用镊子小心将膜从玻璃板上剥离,制得的干膜厚度为 80160 μm。

将干膜放在盛有 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄溶液的烧杯中 90 ℃下煮 4 h,使之完全酸化,再用去离子水煮 23 次,每次 2 h,除去残留的酸,处理后的膜置于去离子水中,室温保存备用。

1.4 膜的含水率测定

在一定温度下将膜干燥至恒重,冷却至室温后称重(*w*₁),再把膜置于去离子水中浸泡 24 h,取出快速用滤纸除去膜表面残留的水份,称重(*w*₂),膜的含水率按下式计算:

$$w_t \% = (w_2 - w_1) / w_1 \times 100 \%$$

1.5 膜的阻醇性能测试

膜的甲醇渗透参照文献[8]测定。测量时膜的电池组装见本文 1.6 节,与单电池性能测试不同的是阴极侧通入氮气。在氮气氛下,甲醇从阳极侧通过膜渗透到膜-阴极催化剂层界面时被电氧化,电氧化电流由恒电位仪(Galvanostat Model 273A)记录。在相同的测试条件下,可由渗透电流来比较膜的阻醇性能,即电流越大,说明膜阻挡甲醇的能力越弱。

1.6 膜的单电池性能测试

应用常规方法将商品催化剂制成多孔气体扩散电极。阳极催化剂:PtRu/C(质量分数:20 %10 %,Johnson Matthey 公司),电极的金属总载量 2 mg · cm⁻²;阴极催化剂:Pt/C(质量分数:20 %,Johnson Matthey 公司),电极的载量 1 mg · cm⁻²。

单电池的组装:将阴极和阳极的催化剂层面向质子交换膜,在 12 MPa、140 ℃热压 2 min,制得膜电极集合体(MEA),MEA 两侧各放集流网、密封垫,与不锈钢极板一起组装成单电池,其电极的有效面积为 4 cm²。

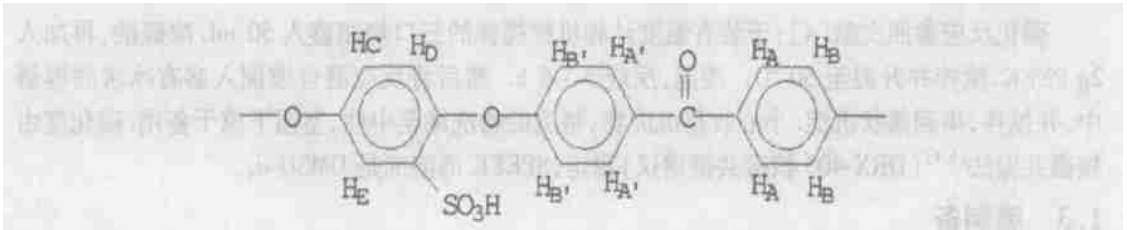
电池性能测试:阳极侧通入 1.0 mol L⁻¹ 甲醇溶液,流速 1.0 ml · min⁻¹,阴极侧通入氧气

(未经增湿), 压力 0.2 MPa, 由加热棒加热电池, 控制所需温度, 待电池电压平稳时, 用 Arbin 仪器测定电压 电流密度曲线. 同种膜按上述步骤重复实验 3 次. 用同样方法将商品 Nafion[®] 115 膜 (Du Pont 公司) 组装单电池作比较实验.

2 结果与讨论

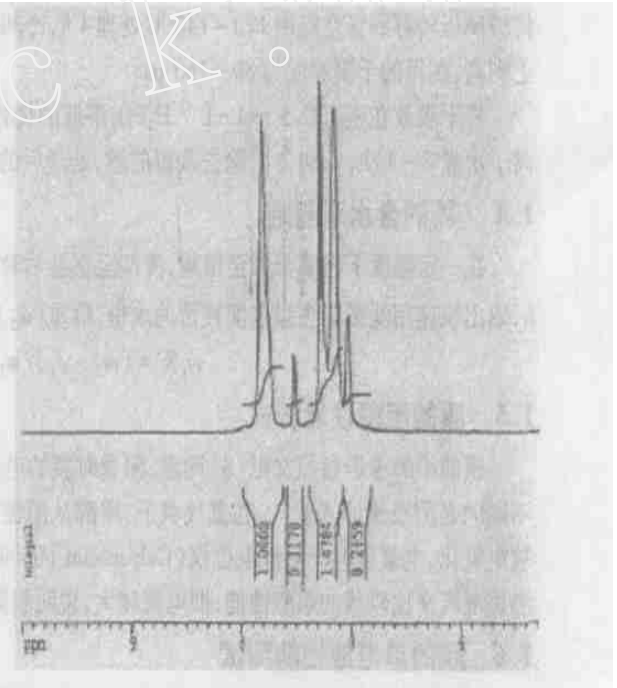
2.1 膜的磺化度

PEEK 在浓硫酸中很容易磺化. 其分子链的质子分布如下所示.



磺化度可以由测量的¹H-NMR 谱的峰面积或高度计算^[4,6,7], 相应的¹H-NMR 谱线如图 1 所示. 实验证明, SPEEK 磺化度随温度、磺化浓度和反应时间不同而变化.

作为 DMFC 的电解质, 要求质子交换膜具有高的质子传导能力和机械强度. 膜的离子化程度对质子传导率起决定作用, 离子化程度越高, 膜的质子传导率越高, 但随着离子化程度升高, 膜的机械性能下降, 当膜的磺化度达到一定值时, 材料会在热水中溶解而无法使用. 因此, 选择 DMFC 的质子交换膜时, 是在保证膜材料机械强度的前提下, 希望材料的离子化程度越高越好. 从本文的结果看, 磺化反应的温度控制在 50 , 反应时间约 5 h, 制备的 SPEEK 即能满足 DMFC 应用要求. 据核磁共振谱计算, 其磺化度约 45%.



2.2 膜的含水率

取磺化度约 45% 的 SPEEK 膜和 Nafion[®] 115 膜各一, 分别测其水含量. 表 1 所给出在相同实验条件下, SPEEK 和 Nafion[®] 115 膜水含量基本相当. 质子交换膜的机械强度与水含量密切相关, 膜的机械性能会因吸水量增多而下降, 本实验表明, SPEEK 在水中稳定性与 Nafion[®] 115 膜基本相当.

图 1 SPEEK(磺化度 45%)的¹H-NMR 谱
Fig. 1 ¹H-NMR spectra of the SPEEK(DS 45%)

表 1 室温下 Nafion[®] 115 与 SPEEK 膜水含量
Tab. 1 Water uptake of SPEEK and Nafion[®] 115 at room temperature

SPEEK(0.100 mm)	SPEEK(0.160 mm)	Nafion [®] 115(0.125 mm)
14 %	16 %	15 %

2.3 膜的阻醇性能

图 2 给出 SPEEK 和 Nafion[®] 115 膜的甲醇渗透电流随温度变化关系. 如图可见,在整个测量温度范围内, SPEEK 膜的甲醇透过量均比 Nafion[®] 115 膜低, 表明 SPEEK 具有更好的阻醇性能. Nafion[®] 115 膜的较高甲醇渗透率与其内部微观结构有关^[9]. 而对 SPEEK 膜, 因 SPEEK 的主链是碳-氢结构, 且含有醚键和羰基, 使得骨架的憎水性比 Nafion[®] 的全氟结构要弱得多; 另一方面, 苯环的存在又使 SPEEK 主链的柔韧性不如 Nafion[®] 直链, 因而在 SPEEK 膜中不存在明显的微相分离, 其憎水区和亲水区并不十分明显, 且有许多带死端的分枝, 亲水/疏水界面较大, 相邻的磺酸基团分隔较远, 水分被密封在狭窄的通道中, 这种性质不利于溶剂的贯穿.

综上所述, 在保证膜的离子化程度和材料机械强度的前提下, 本文制备的 SPEEK 具有较好的阻醇效果, 为其用于 DMFC 提供了依据.

2.4 膜的电池性能研究

图 3 是用磺化度为 45 % 的 SPEEK 膜(湿膜厚度为 100 μ m) 组装的 DMFC 于不同温度下的放电电压-电流曲线. 图 4 比较了在相同条件下, 以 Nafion[®] 膜和厚度为 160 μ m 的 SPEEK 膜分别组装的 DMFCs 放电电压-电流曲线. 实验表明, 后者开路电压为 0.71 V, 高于前者(0.67V), 这主要是由于 SPEEK 膜阻醇性能高于 Nafion[®] 115 膜^[10]. 然而, 由于该 SPEEK 膜(磺化度为 45 %) 的磺酸基团酸性弱于 Nafion[®] 115, H⁺ 不易在膜内传递; 再者可

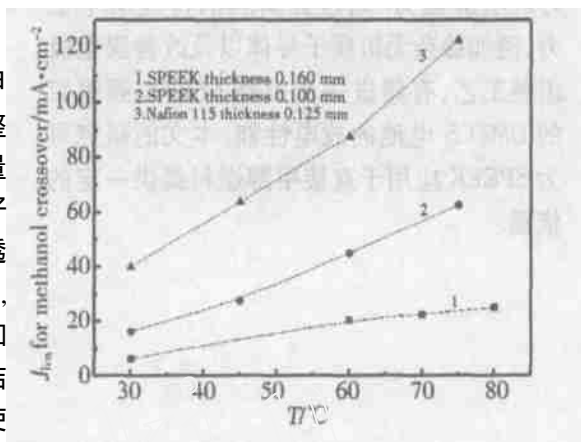


图 2 SPEEK 膜和 Nafion[®] 115 膜最大甲醇渗透电流随温度变化比较

Fig. 2 Comparison of the methanol crossover limiting current density for SPEEK and Nafion[®] 115 membranes at different temperatures

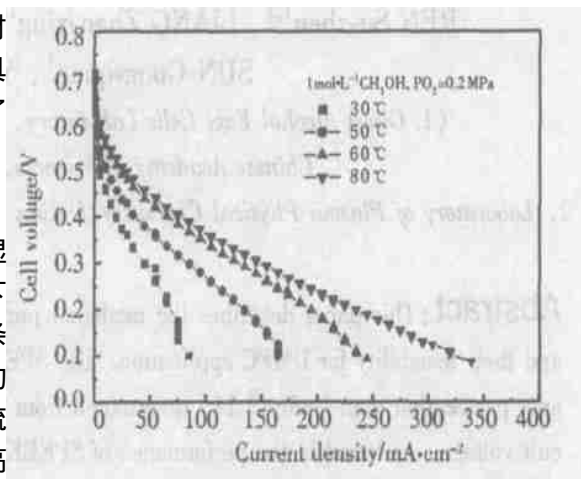


图 3 SPEEK 膜组装的 DMFC 性能 膜厚度: 100 μ m

Fig. 3 Performance of the DMFC assembled with SPEEK membrane thickness: 100 μ m

能是膜电极组工艺不完善,而 SPEEK 膜与其两侧催化剂层的压合不如 Nafion[®] 115 膜那样的紧密,以致前者组装的电池放电性能不如其后的好。

3 结 语

以磺化聚醚醚酮(磺化度 :45 %50 %)

作为质子交换膜材料,在机械强度和离子化程度方面能满足 DMFCs 的性能要求,有较好的阻醇能力。通过提高膜的传递质子能力,例如掺杂无机质子导体以及改善膜电极组工艺,有望进一步提高 SPEEK 膜组装的 DMFCs 电池的放电性能。本文的研究可为 SPEEK 应用于直接甲醇燃料提供一定的依据。

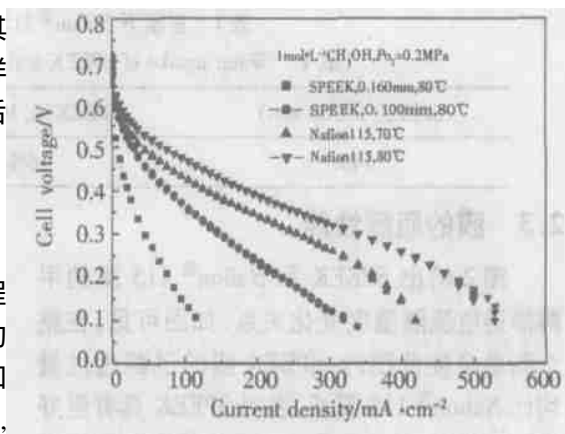


图 4 用 SPEEK 或 Nafion115 膜组装的 DMFCs 性能比较

Fig. 4 Comparison of the DMFCs performance assembled with SPEEK membrane or Nafion[®] 115

Preliminary Study of SPEEK Membranes for Direct Methanol Fuel Cells Application

REN Su-zhen^{1,2}, LIANG Zhen-xing¹, ZHAO Xin-sheng¹, XIN Qin¹,
SUN Gong-quan¹, YANG Xue-feng²

(1. Direct Alcohol Fuel Cells Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China,

2. Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: This paper describes the methanol permeability characterization of SPEEK membranes and their feasibility for DMFC application. The SPEEK membranes showed a significant lower methanol permeation than Nafion[®] 115 determined from voltammetric methods. An increase in open circuit voltage was found in the performance of SPEEK membranes in DMFC. The power density of the cell using SPEEK membrane was considerably poorer than that of Nafion[®] 115. If modified properly, the SPEEK membranes can be chosen for DMFC application based on this study.

Key words: SPEEK, Methanol permeability, Direct methanol fuel cells(DMFCs)

References :

- [1] Yi Bao-Lian. Fuel Cells Principle , Technology and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press , 2003.
- [2] Bauer B , Jones DJ , Roziere J , et al. Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes[J]. J. New Material for Electrochem . Sys. ,2000 , 3(2) :9398.
- [3] Walker M , Baumgartner KM , Kaiser M , et al. Proton conducting polymers with reduced methanol permeation[J]. J. Appl. Polym. Sci. ,1999 ,74 :67.
- [4] Nunes S P , Ruffmann B , Rikowski E , et al. Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells [J]. J. Membr. Sci. ,2002 , 203 : 215.
- [5] Ponce ML , Prado L , Ruffmann B , et al. Reduction of methanol permeability in polyetherketone heteropolyacid membranes [J]. J. Membr. Sci. ,2003 , 217 :5.
- [6] Nolte R , Ledjeff K , Bauer M , et al. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies[J]. J. Membr. Sci. , 1993 , 83 :211.
- [7] 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.
- [8] Ren X M , Springer T E , Zawodzinski T A , et al. Methanol transport through nafion membranes. Electroosmotic drag effects on potential step measurements [J]. Electrochem. Soc. , 2000 , 147(2) :466.
- [9] Kreuer KD. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells[J]. J. Membr. Sci. , 2001 , 185 :29.
- [10] Qi Z G , Kaufman A. Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs[J]. J. Power Sources ,2002 , 110 : 177.