

掺磷中孔 SiO₂ 在 30°C ~ 200°C 范围内的质子导电性*

邹智毅¹, 魏小兰¹, 李丽坤¹, 付珍¹, 方军², 古国榜¹

(1 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640;

2 厦门大学化学与化工学院化学与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要:合成了孔壁掺磷中孔 SiO₂ (m-PH-SiO₂) 其 BET 比表面积为 407 m²g⁻¹, BJH 平均孔径为 6.1 nm。用交流阻抗技术测定了除去游离 P₂O₅ 的掺磷中孔 SiO₂ 在 30°C ~ 200°C 范围内 100% 相对湿度下的质子电导。样品电导率随温度升高而升高, 在 150°C 和 100% 相对湿度下, 样品的电导可达 3.1 × 10⁻³ S · cm⁻¹, 比纯中孔 SiO₂ (m-SiO₂) 的电导约高一个数量级, 原因是 m-PH-SiO₂ 的物理吸附水量为 31 个分子/nm², 而 m-SiO₂ 只有 24 个分子/nm²。

关键词:掺磷中孔 SiO₂; 中温; 质子电导

Proton Conduction of Mesoporous Phosphorus Hybrid SiO₂ at Temperature Range 30°C ~ 200°C*

ZOU Zhi-yi¹, WEI Xiao-lan¹, LI Li-kun¹, FU Zhen¹, FANG Jun², GU Guo-bang¹

(1 The School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology,

Guangdong Guangzhou 510640; 2 Department of Chemical and Biochemical Engineering,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

Abstract: The mesoporous SiO₂ with P₂O₅ hybrid in the pore walls (m-PH-SiO₂) but not impregnated in the pore tunnels was synthesized. The BET surface of m-PH-SiO₂ was 407 m²g⁻¹ and the average pore size was 6.1 nm. The proton conductivity at temperature range 30°C ~ 200°C under 100% RH of the washed m-PH-SiO₂ were measured by AC impedance technique. The conductivity of m-PH-SiO₂ was enhanced with the increase of temperature, the value of proton conduction at 150°C under 100% was 3.1 × 10⁻³ S · cm⁻¹ higher than that of pure mesoporous SiO₂ (m-SiO₂) because the m-PH-SiO₂ can hold more H₂O molecule. The number of H₂O molecule on internal surface of m-PH-SiO₂ was about 31 per nm², and the value in m-SiO₂ was only 24 per nm² at the same condition.

Key words: mesoporous phosphorus-hybrid SiO₂; intermediate temperature; proton conductivity

提高质子交换膜的使用温度到 100°C 以上, 可提高燃料电池两极, 特别是直接甲醇燃料电池 (DMFC) 两极的反应速度^[1]; 改善 DMFC 中 CO 对 Pt 催化剂毒化的影响^[2]; 简化电池结构; 方便电池冷却; 同时电池反应热具有了回收价值。因此, 研制能在 100°C 以上保持良好质子导电性的质子交换膜, 成为研究的重点。全氟磺酸膜具有寿命长、导电性好和化学稳定等优点^[3-4], 是质子交换膜的首选。然而研究发现, 当使用温度高于 80°C 时, 全氟磺酸膜的质子导电性由于失水出现明显下降^[5]; 甲醇渗透又是该膜用于 DMFC 另一需要解决的问题^[6]。一个重要的解决方法就是在全氟磺酸膜中复合无机纳米颗粒, 以提高膜的使用温度。纳米 SiO₂ 颗粒以其强的保水能力成为候选之一, Antonucci 等^[7]发现把 SiO₂ 颗粒复合到全氟磺酸膜中可以令其使用

温度提高到 140°C。

中孔 SiO₂ 具有大的比表面能够吸附大量水分子, 另外, 更多的水分子能在其孔道发生毛细凝结作用, 使其孔道可以像“小水池”一样储存大量水分子; 同时中孔 SiO₂ 的孔道还可以充当质子通道, 由此消除复合膜因为添加较多无机颗粒造成的导电能力下降问题^[8]。然而, 研究发现纯的中孔 SiO₂ 的质子导电能力有限^[9], 掺杂酸性氧化物可以提高中孔 SiO₂ 的导电性, 掺磷中孔 SiO₂ 是研究较多体系^[10], 但不同文献给出的导电率数值有时相差几个数量级, 我们分析, 造成数据差异大的原因之一, 可能与样品中存在的游离 P₂O₅ 含量不同有关。另外, 对掺磷中孔 SiO₂ 的导电性研究基本上是低于 100°C 的结果。为此本文研究了除去游离的 P₂O₅ 后的掺磷中孔 SiO₂ 在 30°C ~ 200°C 中低温范围内

* 基金项目: 科技部十一“863”计划 (2008AA05Z107); 华南理工大学学生研究计划 (SRP)。

作者简介: 邹智毅 (1962 -), 男, 华南理工大学化学与化工学院副教授, 研究方向: 电解质膜。

通讯作者: 魏小兰。E-mail: xlwei@scut.edu.cn

的本征质子电导。

1 实验

1.1 合成

掺磷中孔 SiO_2 的合成参照文献^[11]进行,以 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123, 化学纯 美国 Aldrich) 为模板,用硫酸(分析纯,广州东红)调节酸度到 pH 值小于 1。在加入正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (化学纯,天津福晨)的同时加入磷酸三乙酯 $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (化学纯,汕头光华),二者的比例为 4:1。反应体系在 35°C 下水解 24h, 60°C 下晶化 48h, 500°C 下煅烧 3h,升温速度为 $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 表征

样品的 BET 比表面积和孔径分布用 GEMINIV2380 型 N_2 -吸附脱附仪(美国麦克公司)测定。微区孔结构用 JEM-2010HR/INCA/GATAN/CCD-894 型高分辨透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司)观察,操作电压 200kV。孔结构的有序性和均一性用 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical 公司)的小角 XRD(SXRD)检测确定,Al 靶 K_α 线 $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ 。样品的吸水能力用 Q600SDT 型热重分析仪(TGA,美国 TA 公司)测定,测定前样品在 100% 相对湿度(RH)下平衡 24h。

1.3 质子电导测定

样品的质子电导用 AUTOLAB 电化学综合测试仪(瑞士万通公司)的交流阻抗技术测定^[12],频率范围 1Hz ~ 1MHz。测定前粉体用 769YP-15A 型粉末压片机在 20MPa 下^[12]压结成直径为 12mm、厚度为 0.5 ~ 1.2mm 的片,将样品片置于两片面积为 0.785cm^2 的金片之间^[12],以 Ag 丝作导线并用自制带有细孔的夹具固定形成测定组件。把组件放入自制的带有电极的不锈钢密封耐压容器中平衡 48h 后测定其阻抗谱,容器内事先装入足量的纯水或饱和盐溶液以控制相对湿度(RH),例如,在 25°C 下,饱和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 33% RH、 NaCl 为 75% RH、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 81% RH、 K_2SO_4 为 97% RH、纯 H_2O 为 100% RH^[13],该容器还可以用来测定 200°C 以内 100% RH 下任何温度的电导。样品的质子电导率(σ)通过公式 $\sigma = L/RA$ 计算获得,单位 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,其中 R 为电阻, L 为样品片的厚度, A 为金片面积。

2 结果与讨论

合成的掺磷中孔氧化硅($m\text{-PH-SiO}_2$),用去离子水洗涤样品直到溶液由强酸性变为中性,以除去其中游离的 P_2O_5 ,然后对其进行表征并测定其本征质子导电性。 $m\text{-PH-SiO}_2$ 的 BET 比表面为 $407\text{m}^2\text{g}^{-1}$,BJH 平均孔径为 6.1nm,与全氟磺酸质子交换膜中离子簇通道接近^[7]。 $m\text{-PH-SiO}_2$ 的 TEM 图(见图 1)证实了其内部存在孔径较均一的有序孔道,这种有序性也被 SXRD 检测结果证实,TEM 和 SXRD 表征结果与 SAB-15 的相似^[10]。EDS 测定结果表明孔壁组成为 $5\text{P}_2\text{O}_5 - 95\text{SiO}_2$,其中 P_2O_5 的含量远低于合成时 $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 的加入量,说明大多数 P_2O_5 在合成过程中最终以游离的方式存在,并在水洗涤过程中除去,洗涤后的水溶液确实呈现强酸性。

图 2a 线是 $m\text{-PH-SiO}_2$ 在 150°C 100% RH 下的交流阻抗响应,作为比较也测定了纯中孔氧化硅 $m\text{-SiO}_2$ 的相应阻抗(见图 2 b 线),曲线特征与无机粉体^[12]、无机膜^[14]、生物分子复合材料^[15]等高质子导电材料类似。电阻从曲线与实轴的交点处得

出^[12]。从图 2 可见,在相同测定条件下, $m\text{-PH-SiO}_2$ 的电阻比 $m\text{-SiO}_2$ 的小得多。考虑样品厚度计算电导可知, $m\text{-PH-SiO}_2$ 的为 $3.1 \times 10^{-3}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $m\text{-SiO}_2$ 的为 $3.9 \times 10^{-4}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,前者比后者大了一个数量级。它们的电导在 100% RH 下于 $30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内的变化见图 3。

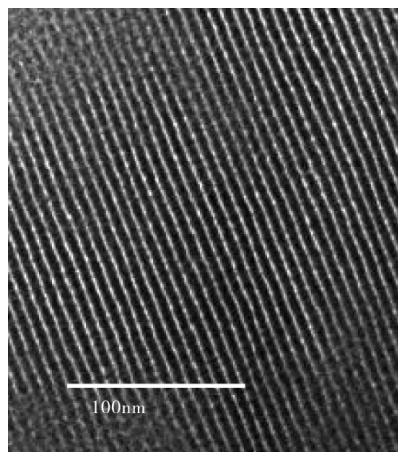


图 1 $m\text{-PH-SiO}_2$ 的 TEM 图

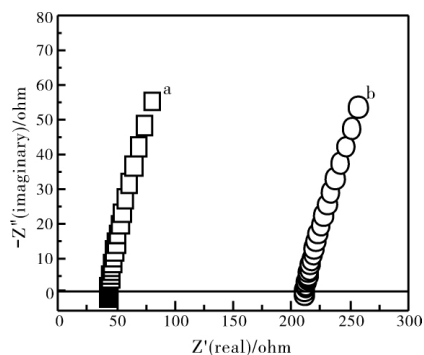


图 2 (\square) $m\text{-PH-SiO}_2$ 和 (\circ) $m\text{-SiO}_2$ 150°C 100% RH 下的交流阻抗的 Nyquist 谱

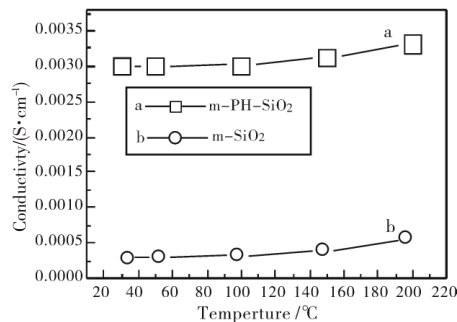


图 3 100% RH 下 (\square) $m\text{-PH-SiO}_2$ 和 (\circ) $m\text{-SiO}_2$ 电导随温度的变化

由图 3 可见, $m\text{-PH-SiO}_2$ 的电导率随温度升高而升高,这种变化在 100°C 以后更为明显,说明提高温度有利于质子“跃迁”传导^[16]。温度低于 80°C ,水分子在中孔中以毛细凝结的液态方式存在,质子传导主要以“车载机理”进行^[16]。相对而言,

m-PH-SiO₂ 的电导比 PWA、CsHSO₄ 等无机质子导体在 100% RH 中温下的电导要小一个数量级^[1], 这可能与其孔壁 P₂O₅ 含量较低有关。值得注意的是, m-PH-SiO₂ 中掺入的 P₂O₅ 是以键合的形式存在, 在电池放电过程中不会发生阴离子迁移到阳极影响催化性能的现象。因此, 进一步提高样品孔壁表面化学键合的 P₂O₅ 含量是提高 m-PH-SiO₂ 的质子电导关键。m-SiO₂ 的电导比 m-PH-SiO₂ 的小一个数量级, 与文献^[12]测定的结果基本一致, 这说明 m-SiO₂ 的孔壁表面的 Si-OH 也具有质子传导能力, 但由于 Si-OH 中的 -OH 难以电离, 使样品中缺乏“酸位点”, 因此 m-SiO₂ 的导电能力不强。尽管如此, 提高 m-SiO₂ 的比表面积, 增加样品中单位面积上的 Si-OH 含量, 应该能在一定程度上提高 m-SiO₂ 的电导, 图 4 证实了这种推测。

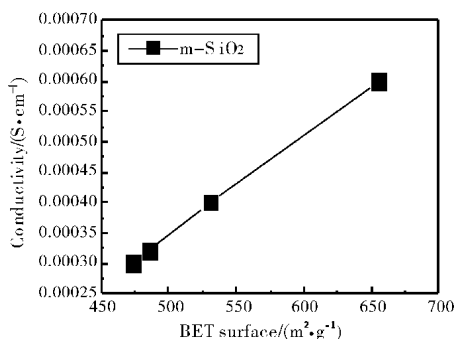


图 4 30℃ 和 100% RH 下, m-SiO₂ 电导随比表面的变化

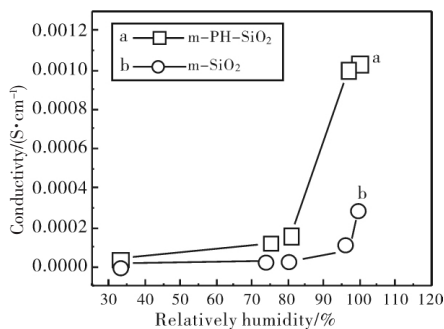


图 5 25℃ 下 相对湿度对 (□) m-PH-SiO₂ 和 (○) m-SiO₂ 电导的影响

m-PH-SiO₂ 的质子导电性对湿度十分敏感, 在低湿度下, 其导电性较低, 当相对湿度大于 80%, 电导出现明显增加 (见图 5)。相应而言, m-SiO₂ 需要更大的相对湿度 (>97%), 才能使其电导明显增大。上述结果说明 m-PH-SiO₂ 在较低湿度下吸水能力较高, 再加上掺磷后孔壁表面含有易电离 H⁺ 的 P-OH 基团^[10], 使得 m-PH-SiO₂ 的电导比 m-SiO₂ 的高一个数量级。图 6 证明了 m-PH-SiO₂ 比 m-SiO₂ 具有更高的吸水能力。样品在 100% RH 平衡 24h 后进行的失重实验结果显示, 在相同的失重温度下 m-PH-SiO₂ 失重更多, 说明 m-PH-SiO₂ 在相同条件下吸收了更多的水分子。根据 85℃ 时的失水率计算可知, m-PH-SiO₂ 吸附水分子的量为 31 个/nm², 而 m-SiO₂ 只有 24 个/nm²。

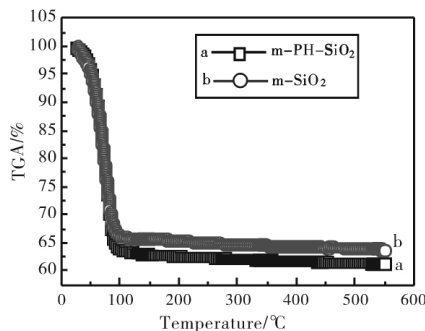


图 6 (□) m-PH-SiO₂ 和 (○) m-SiO₂ 在 25℃ ~ 550℃ 范围内的 TGA 图

4 结 论

本文合成的孔壁掺磷中孔 SiO₂ 在中温条件下有较强的持水能力, 因此具有较强的质子导电能力。这种掺磷中孔 SiO₂ 在 150℃ 100% RH 下的本征质子导电率为 3.1 × 10⁻³ S · cm⁻¹。

参考文献

- [1] Li Q, He R, Jensen J O, et al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C [J]. Chem Mater 2003, 15 (26): 4896 - 4915.
- [2] Li Q, He R, Gao J, et al. The CO poisoning effect in polymer electrolyte membrane fuel cells operational at temperatures up to 200°C [J]. Electrochem Soc., 2003, 150: A1599 - 1605.
- [3] Slade R C Ta, Hardwick A, Dickens P G. Investigation of H⁺ motion in NAFION film by pulsed ¹H NMR and A. C. conductivity measurements [J]. Solid State Ionics, 1983, 9/10 (Part 2): 1093 - 1098.
- [4] Kreuer K D. On the development of proton conducting materials for technological applications [J]. Solid State Ionics, 1997, 97 (1-4): 1 - 15.
- [5] Zawodzinski T A, Neeman M, Sillerud L, et al. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes [J]. J Phys Chem, 1991, 95 (15): 6040 - 6044.
- [6] Baldauf M, Preidel W. Status of the development of a direct methanol fuel cell [J]. J Power Sources, 1999, 84 (2): 161 - 166.
- [7] Antonucci P L, Aricó A S, Creti P, et al. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion® - silica electrolyte for high temperature operation [J]. Solid State Ionics, 1999, 125 (1-4): 431 - 437.
- [8] Tominaga Y, Hong I C, Asai S, et al. Proton conduction in Nafion composite membranes filled with mesoporous silica [J]. J Power Sources, 2007, 171 (2): 530 - 534.
- [9] Nogami M, Nagao R, Wong C. Proton conduction in porous silica glasses with high water content [J]. J Phys Chem B, 1998, 102 (30): 5772 - 5775.
- [10] (a) Nogami M, Matsushita H, Goto Y. A sol-gel-derived glass as a fuel cell electrolyte [J]. Adv. Mater. 2000, 12 (18): 1370 - 1372. (b) Daiko Y, Kasuga T, Nogami M. Proton conduction and pore structure in sol-gel glasses [J]. Chem Mater, 2002, 14 (11): 4624 - 4627. (c) Nishiyama N, Kaihara J, Nishiyama Y, et al. Vapor-phase synthesis of mesoporous SiO₂-P₂O₅ thin films [J]. Langmuir, 2007, 23 (9): 4746 - 4748.

(下转第 67 页)

况除外。通过模拟研究还发现,当水合数为 5.75 时的水合物相对于其它晶穴占有率的水合物(具有相同模拟条件)是最稳定的。

参考文献

- [1] Kvenvolden K A ,Ginsburg G D ,Solovyev V A. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates [J]. *Geo Mar Lett* ,1993 ,13:32 -40.
- [2] Sloan E. D. Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed [M]. New York:Marcel Dekker Inc ,1990:27 -64.
- [3] 刘鹏军,张连华,杜奇石,等. 甲烷水合物分子间势能的量子化学研究[J]. *分子科学学报* 2008 24(6):403 -410.
- [4] 李大鹏,刘鹏军,张连华,等. 平面五元水分子簇的量子化学研究[J]. *分子科学学报* .2007 23(3):203 -208.
- [5] Ripmeester J. A. ,Ratcliffe ,C. I. J. 129 Xe NMR Studies of Clathrate Hydrate: New Guests for Structure II and Structure H. J. [J]. *Phys. Chem* ,1990 94(25):8773.
- [6] Uchida T ,Hirano T ,Ebinuma T ,et al. Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates [J]. *AIChE Jour* ,1999 ,45:2641 -2645.
- [7] Gallaway ,T. J. ,Ruska ,W. ,Chappelear ,P. S. ,et al. Experimental measurements of hydrate numbers for methane and ethane and comparison with theoretical values [J]. *Ind. Eng. Chem. Fundam* ,1970 9:237 -239.
- [8] De Roo J. L. ,Peters ,C. J. ,Lichtenthaler ,R. N ,Diepen ,G. A. M. Occurrence of methane in hydrate - bearing sediments and undersaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure [J]. *AIChE Jour* ,1983 29:651 -654.
- [9] Handa ,Y. P. Compositions and enthalpies of dissociation [J]. *Chem. Thermodyn* ,1986 ,18:915 -921.
- [10] Allen M. P. ,Tildesley D. J. Computer simulation of liquids [M]. Oxford:Oxford Science Publications ,1987:453 -456.
- [11] Masahiro OTA ,Yingxia QI. Numerical simulation of nucleation process of clathrate hydrates [J]. *JSME International Journal* 2000 6(43):719 -726.
- [12] Masahiro OTA ,Yingxia QI. Simulation on formation mechanism ,crystal structure and formation condition of methane hydrates by molecular dynamics method [J]. *Transactions of JSME*. 2000 ,649 (66):2305 -2312.
- [13] Kirchner MT ,Boese R ,Billups WE ,Norman LR. The first single - crystal diffraction studies on methane ,propane ,methane/propane ,and adamantane gas hydrates [J]. *J Am Chem Soc* 2004 ,126:9407 -9412.
- [14] Andrew. R. Leach. Molecular modeling principles and applications [M]. London:Companies Throughout the world 2001:215 -218.
- [15] Reid R. C. ,Prausnitz J. M ,Poling B. E. The properties of gases and liquids [M]. New York:Mcgraw - Hill Book Co. ,1987.
- [16] Matsuoka ,O. ,Clementi ,E. ,Yoshimine ,M. J. Study of the water dimer potential surface [J]. *Chem. Phys* ,1976 4(64):1351 -1361.
- [17] Tse J. S. ,Klein ,M. L. ,J. Computer simulation studies of the structure I clathrate hydrates of methane. *Phys. Chem.* ,1983 87:4198 -4203.
- [11] Zhao D ,Feng J ,Huo Q , et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science* , 1998 ,279(5350):548 -552.
- [12] Yamada M ,Li D ,Honma I , et al. A self - ordered , crystalline glass , mesoporous nanocomposite with high proton conductivity of $2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at intermediate temperature [J]. *J Am Chem Soc* ,2005 ,127(38):13092 -13093.
- [13] David R. Handbook of Chemistry and Physics. 84th Edition. CRC Press ,2004:15 -25.
- [14] Vichi F M ,Tejedor - Tejedor M I , Anderson M A. Effect of pore - wall chemistry on proton conductivity in mesoporous titanium dioxide [J]. *Chem Mater* ,2000 ,12(6):1762 -1770.
- [15] Yamada M ,Honma I. A biopolymer composite material as an anhydrous proton - conducting membrane [J]. *Angew Chem Int Ed* ,2004 ,43(28):3688 -3691.
- [16] Kreuer K. D. Proton conductivity: materials and applications [J]. *Chem Mater* ,1996 ,8(3):610 -641.

(上接第56页)