

研究论文

磺化含酚酞侧基聚芳醚酮/氧化石墨烯复合质子交换膜的性能

王丽莎, 赖傲楠, 卓毅智, 张秋根, 朱爱梅, 刘庆林

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用共混制备了一系列磺化含酚酞侧基聚芳醚酮 (SPEK-C)/氧化石墨烯 (GO) 复合质子交换膜, 系统地研究了 GO 含量对复合膜性能的影响。结果表明, GO 含量对膜的离子交换容量、稳定性、质子电导率和甲醇渗透率等有重要影响。复合膜质子电导率随 GO 含量增加而提高, GO 含量为 2% 和 5% 的复合膜在 80℃ 下质子电导率均在 $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。80℃ 下, GO 含量为 5% 的复合膜甲醇渗透率为 $6.69 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 低于同温度下复合前 SPEK-C 膜 1 个数量级。复合后膜的化学稳定性增强, 离子交换容量和含水率均有提高, 相对选择性明显增大, 最高达 SPEK-C 的 18.2 倍。

关键词: 燃料电池; 电解质; 膜; 聚芳醚酮; 氧化石墨烯; 质子交换膜

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150874

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 09—3605—06

Properties of hybrid SPEK-C/GO composite proton exchange membranes

WANG Lisha, LAI Aonan, ZHUO Yizhi, ZHANG Qiugen, ZHU Aimei, LIU Qinglin

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

Abstract: A series of sulfonated phenolphthalein side poly (aryl ether ketone) (SPEK-C)/graphene oxide (GO) hybrid composite proton exchange membranes was fabricated. The effect of GO as a filler blending with SPEK-C was investigated systematically. The results indicated that GO content in the membrane had a great influence on ionic exchange capacity, stability, proton conductivity and methanol permeability. The proton conductivity was enhanced with increasing GO content. Moreover, the proton conductivity of the composite membranes with 2% and 5% GO was all above $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30℃. The composite membrane containing 5% GO exhibited methanol permeability of $6.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 30℃, which was one order of magnitude lower than that of SPEK-C membrane. The ionic exchange capacity, stability and water uptake were enhanced, and the relative selectivity reached up to 18.2 times higher than that of the SPEK-C membrane.

Key words: fuel cells; electrolytes; membranes; poly (aryl ether ketone); graphene oxide; proton exchange membranes

引言

作为一种新兴的颇具发展潜力的能量转化方式, 直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 以其高能量密度

和环境友好性吸引了众多研究者的目光^[1-2]。质子交换膜在直接甲醇燃料电池中分隔阳极和阴极, 并起着传导质子的作用, 需要具备高效性和良好的稳定性, 因此, 单一结构的高分子材料很难满足。比如,

2015-06-09 收到初稿, 2015-06-16 收到修改稿。

联系人: 刘庆林。第一作者: 王丽莎 (1991—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 福建省科技计划项目 (2014H0043)。

Received date: 2015-06-09.

Corresponding author: Prof. LIU Qinglin, qlliu@xmu.edu.cn

Nafion[®]膜在低温高湿度的情况下性能较佳,但在高温低湿度的条件下甲醇渗透率较高,能量密度低;磺化聚芳醚酮可使用的温度范围较广,但它保持较好的稳定性和阻醇性能却以牺牲质子电导率为代价;磺化聚砜的稳定性较好,但它本身的质子传导能力较差^[3-6]。为了得到各方面性能较优的质子交换膜,高分子材料的改性十分必要。目前,用于直接甲醇燃料电池中的质子交换膜的改性方法主要有表面修饰、掺杂和交联等^[7-8]。含酚酞侧基聚芳醚酮(PEK-C)是一种半结晶线型高聚物,主链上含大量苯环和酮基,分子间相互作用力较强,且刚性较好,具有优良的热稳定性和力学性能^[9]。为增强其亲水性,Chen等^[10]用浓硫酸对PEK-C进行磺化,在PEK-C分子链上引入磺酸基团得到磺化含酚酞侧基聚芳醚酮(SPEK-C)。磺酸根的引入不仅增加了亲水性,还提高了聚合物的质子导电性能,因此可将SPEK-C应用于质子交换膜,但磺化度的提高同时也使膜的溶胀度较高,甲醇渗透率随之增高,限制了其在直接甲醇燃料电池中的应用。氧化石墨烯(GO)作为一种新型导电材料具有较高的比表面积和良好的阻醇性能,其表面丰富的官能团更有助于和其他物质以共价键或非共价键结合^[11-14],因此可作为良好的填充剂分散在聚合物溶液中,以提高复合膜的性能。本文将SPEK-C和GO复合,制备了一系列高质子传导能力,良好阻醇性和稳定性的复合质子交换膜,用于直接甲醇燃料电池,并考察了不同含量GO对复合膜性能的影响,以期对复合质子交换膜材料的选取和制备提供指导。

1 实验材料和方法

1.1 材料

含酚酞侧基聚芳醚酮(PEK-C),中国科学院徐州工程塑料厂,分析纯;氧化石墨烯(GO),横向尺寸为300~2000 nm,纵向尺寸为1~2 nm,实验室自制;N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、氢氧化钠和酚酞,国药集团化学试剂有限公司,分析纯;过氧化氢水溶液,30%,广东光华科技股份有限公司。

1.2 分析测试仪器

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),IR 330,美国 Nicolet 公司;扫描电镜(SEM),S4800,日本 Hitachi 公司;恒电位/恒电流仪,263 A,扫描频率范围为100 kHz~0.1 Hz,美国 Princeton Applied Research 公司;气相色谱仪,GC-950,上海海欣色谱仪器有限公司;热重分析仪,TG 209 F1,德国

Netzsch 公司。

1.3 复合膜结构设计

GO 作为填充剂均匀分散在 SPEK-C 溶液中。如图 1 所示,GO 表面的羧基和羟基和 SPEK-C 上的磺酸根形成氢键,一方面使两者互溶性和分散性更好,另一方面非共价键的形成也增强了膜的力学性能和化学稳定性。

1.4 含酚酞侧基聚芳醚酮(PEK-C)的磺化及磺化度的测定

本文采用浓硫酸直接磺化法对 PEK-C 进行磺化^[15]。首先,在室温下将 10 g PEK-C 加入 180 ml 浓硫酸中,搅拌至完全溶解。将反应体系加热至 40℃ 并保持 26 h,反应结束后,将溶液缓慢倒入去离子水中,同时剧烈搅拌,产物在杯底沉淀。将沉淀过滤后,用去离子水反复洗涤,直至洗涤液呈中性。将产物真空干燥 24 h,得到干燥的 SPEK-C。此处,磺化度由反滴法测定,将 1 g 干燥的 SPEK-C 浸泡在 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中 48 h。将 SPEK-C 取出后,以酚酞为指示剂,用 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 稀溶液反滴上述 NaOH 溶液。离子交换容量(IEC)和磺化度由以下公式计算得到

$$IEC = \frac{V_{NaOH} C_{NaOH} - V_{HCl} C_{HCl}}{m} \quad (1)$$

$$SD = \frac{496 \times IEC}{1000 - 102 \times IEC} \quad (2)$$

经计算,反应时间 26 h, SPEK-C 磺化度为 0.83。由此可初步判定, SPEK-C 可用于制备质子交换膜^[16]。

1.5 SPEK-C/GO 复合质子交换膜的制备

首先将 GO 水溶液烘干,再溶于 N,N-二甲基甲酰胺超声剥离 0.5 h,获得 2% 的 GO 溶液。取 10 g SPEK-C 溶于 N,N-二甲基甲酰胺制得 10% 的溶液。分别取适量的 GO 溶液和 SPEK-C 溶液超声混合 10 min 制膜,50℃ 真空干燥 24 h,并 140℃ 退火 2h,制得 GO 含量分别为 0、0.5%、1%、2% 和 5% 的复合膜,分别以 SPEK-C、SPEK-C-0.5、SPEK-C-1、SPEK-C-2 和 SPEK-C-5 表示。

2 实验结果与讨论

2.1 不同含量氧化石墨烯复合膜红外光谱对比

图 2 展示了不同 GO 含量的复合膜的红外光谱对比图。黑色谱线代表 SPEK-C,其中 1506 cm⁻¹ 和 932 cm⁻¹ 处为 O=S=O 的伸缩振动,随 GO 含量的提高,两处峰值均逐渐减弱。因为 GO 表面的羟基和羧基与 SPEK-C 上的磺酸根形成氢键,消耗了

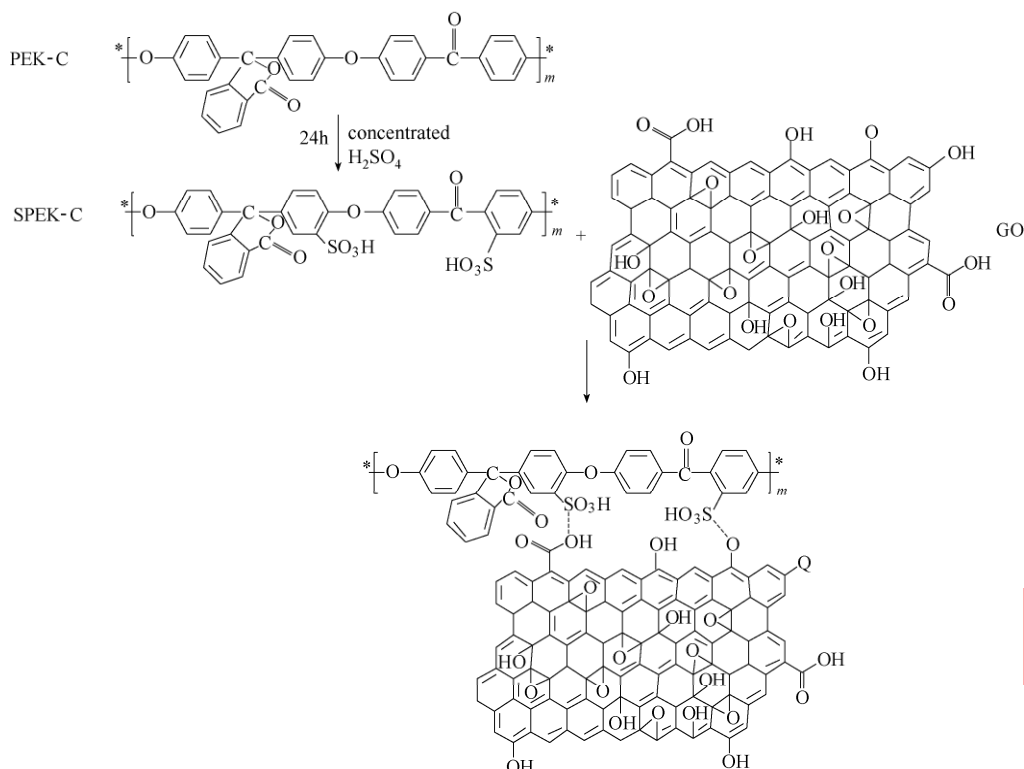


图 1 复合膜结构设计

Fig.1 Design of structure of composite membranes

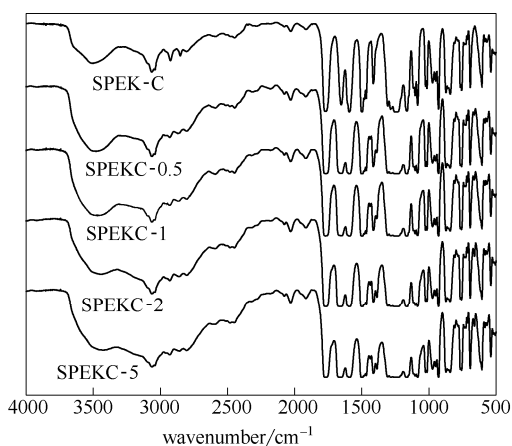


图 2 不同氧化石墨烯含量复合膜红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of composite membrane with different GO contents

部分磺酸基团。3066 cm^{-1} 和 2029 cm^{-1} 分别代表苯环的 C—H 伸缩振动和 C—O 伸缩振动的偏移峰，因 GO 的 C—H 和 C—O 与 SPEK-C 上原有的峰重叠，如图所示，这两个峰均随 GO 含量增加而增强。

2.2 SEM 表征

图 3 是复合膜的 SEM 表征，图 3(a) 是 SPEK-C 膜的表面 SEM 图，由图可见，复合前膜表面均匀光滑，无明显缺陷。由图 3 (b) ~ (e) 可以看出，

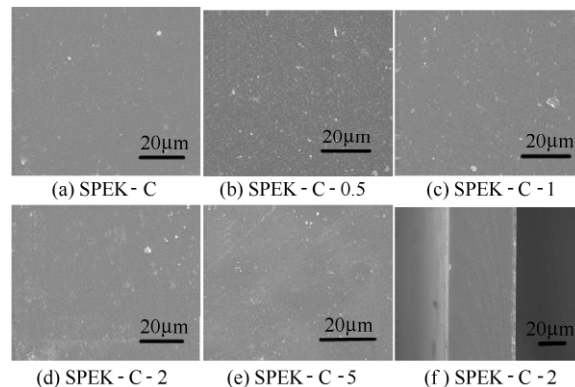


图 3 复合膜的 SEM 图

Fig.3 SEM images of composite membranes

复合膜中 GO 填充后膜局部出现少量不平整，但随 GO 含量的提高无明显变化。GO 与 SPEK-C 间的氢键作用使两者具有良好的相容性，增强了互溶能力，使复合膜整体较均质。但氧化石墨烯表面活性强，在铸膜过程中难免有团聚，因此表面粗糙度会增加，但符合质子交换膜的需求。图 3 (f) 是 SPEK-C-2 的断面图，可以看出，膜的断面均匀光滑且致密，厚度为 40~45 μm ，此类膜结构能有效阻止甲醇渗透。

2.3 复合膜的热稳定性分析

图 4 是不同 GO 含量的复合膜的热分析曲线。复合前 SPEK-C 膜的热分解失重过程分为 3 个阶段，

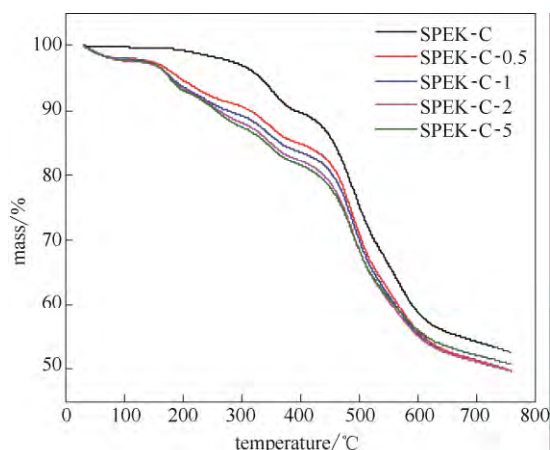


图 4 不同氧化石墨烯含量复合膜热分析曲线

Fig.4 TGA curves of composite membranes with different GO contents

具体如下：在室温至 200℃之间，因吸附的水分和残余溶剂挥发有少量失重；在 280~400℃之间，膜有明显失重，原因为 SPEK-C 上磺酸根分解；在 400~600℃之间，聚合物主链分解，在图中表现为质量大幅下降。对复合膜而言，除了上述 3 个阶段的失重过程，在 180~280℃之间，存在与 SPEK-C 不同的更明显的失重，并且随 GO 含量增加，失重百分比上升，原因是复合膜中 GO 上的含氧基团在此温度范围内降解。

2.4 离子交换容量 (IEC)、含水率、溶胀度、化学稳定性

如表 1 所示，SPEK-C 膜的离子交换容量高于 Nafion® 117 膜，为其导电性能提供基础。随 GO 含量的增加，离子交换容量增加，SPEK-C-5 达 1.31 meq · g⁻¹，同时含水率增加。60℃下 SPEK-C-0.5 的含水率达 23.55%，这是因为 GO 表面和边缘的羟基和羧基能释放 H⁺，因而提高了 IEC。又因为 GO 具有良好的亲水性和保水性^[17]，使复合膜更易结合水分子，具有较高的含水率。然而，由表 1 可见，随含水率的提高，溶胀度并没有明显变化，这是因为

GO 上的羧基和羟基与 SPEK-C 之间的氢键增强了膜内分子间的相互作用力，从而限制了膜的溶胀。

在 Fenton 试剂中 SPEK-C 的完全破碎时间为 62 min，比 Nafion® 117 长，而用 GO 复合后稳定性显著提高，含 0.5% GO 的复合膜完全破碎时间达 123 min，是复合前的 2 倍。由表可见，GO 含量越高，化学稳定性越好。一方面因为 GO 和 SPEK-C 相容性较好，不会因不均质变得易碎；另一方面 GO 与磺酸根形成氢键后，一定程度上能保护磺酸根免受 Fenton 试剂中 HO· 和 HOO· 自由基的破坏，提高了抗氧化性^[18]。

2.5 复合膜的质子电导率

本文采用交流阻抗两电极法测试膜的离子电导率^[19-20]。剪一长方形 (1.5 cm × 0.5 cm) 的膜样夹在电导率测试夹之间，然后将其放入去离子水中测量交流阻抗。电导率 (S · cm⁻¹) 的计算式为

$$\sigma = \frac{l}{AR} \tag{3}$$

图 5 展示了不同 GO 含量复合膜的质子电导率随温度变化情况。从图中可以看出，随 GO 含量的增加，质子电导率呈上升趋势，GO 含量为 2% 和

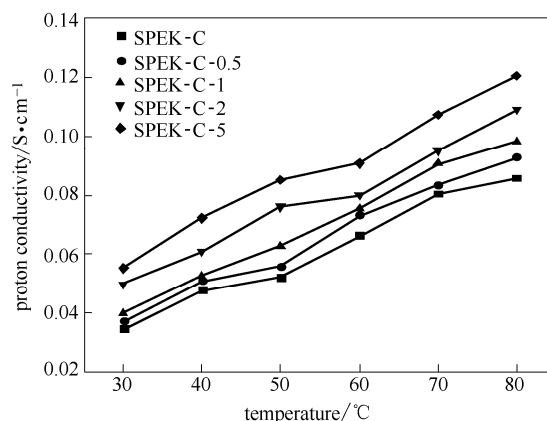


图 5 不同氧化石墨烯含量复合膜的质子电导率

Fig.5 Proton conductivity of composite membranes with different GO contents

表 1 不同氧化石墨烯含量复合膜的离子交换容量、含水率、溶胀度和稳定性

Table 1 IEC, water uptake, swelling ratio and stability of various membranes

Membrane	IEC/meq · g ⁻¹	Water uptake/%		Swelling ratio/%		Stability/min
		30℃	60℃	30℃	60℃	
SPEK-C	1.08	17.54	22.78	30.66	40.52	62
SPEK-C-0.5	1.12	18.42	23.55	31.34	41.86	123
SPEK-C-1	1.18	19.53	24.64	31.98	43.24	135
SPEK-C-2	1.25	20.62	26.32	32.35	44.37	144
SPEK-C-5	1.31	21.87	28.43	33.17	44.98	150
Nafion® 117	0.89	22.54	31.88	37.40	47.44	15

5%的复合膜在 80℃ 下质子电导率均在 $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 与实验室同等温度下测得的 Nafion[®]117 ($0.1356 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 相当, 导电性能优异。分析含水率和离子交换容量数据可知, 质子电导率的变化趋势与含水率及离子交换容量变化趋势一致, 根据质子传导机理, 含水率升高, H^+ 与水分子结合的概率增大, 有效质子传导通道增多, 从而使质子电导率提高。此外, GO 表面羧基也可以提供 H^+ , 进一步提高了导电性。

2.6 复合膜的甲醇渗透率

本文采用甲醇渗透率 P ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 来评测膜的阻醇性能^[21-22]。甲醇透过率由自制的隔膜扩散池测得。将质子交换膜夹在两个半室之间, I 和 II 室分别加入甲醇和超纯水, 均置于恒温水浴以保持恒温。开启磁力搅拌器, 使两室溶液混合均匀。每隔 0.5 h 从 II 室中取 0.5 μl 溶液, 测定甲醇浓度变化, 作出甲醇浓度随时间的变化曲线。

只考虑沿膜厚度方向上的扩散, 根据 Fick 定律可推导出透过率 P 与扩散池纯水侧的甲醇浓度的关系式

$$P = \alpha \frac{V_B L}{A_m C_A} \quad (4)$$

图6是不同GO含量复合膜的甲醇渗透率曲线。可见, 增加GO含量, 复合膜的甲醇渗透率逐渐降低。80℃下, SPEK-C-5的甲醇渗透率达 $6.69 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 低于同温度下复合前 SPEK-C 膜 ($3.39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 1 个数量级, 说明GO具有良好的阻醇性, 有效降低了复合膜的甲醇渗透率。GO 阻甲醇作用主要因为GO的2D碳骨架和表面丰富的极性官能团。

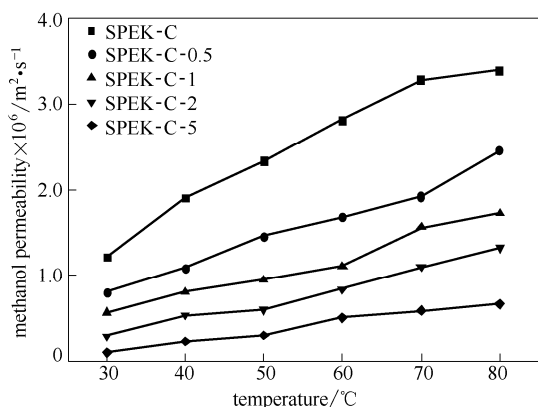


图6 不同氧化石墨烯含量复合膜的甲醇渗透率

Fig.6 Methanol permeability of composite membranes with different GO contents

2.7 相对选择性

为进一步评估质子交换膜的性能, 将 30℃ 下膜的质子电导率与甲醇渗透率的比值定义为甲醇的选择性。此处将 SPEK-C 膜的选择性定义为 1, 由此获得不同 GO 含量复合膜的甲醇相对选择性。如图7所示, 复合膜的甲醇相对选择性均大于 1, 即均比 SPEK-C 膜高, 并且随 GO 含量的增加相对选择性明显增加, GO 含量为 5% 的复合膜相对选择性高达 18.2, 综合性能优越。由此可见, 采用 GO 作为填充剂与 SPEK-C 共混得到的复合膜虽然甲醇渗透率降低一个数量级, 不如层层组装法明显。但因质子电导率不降反增, 相对选择性提高更明显, 综合性能较好, 有用于直接甲醇燃料电池的潜力。

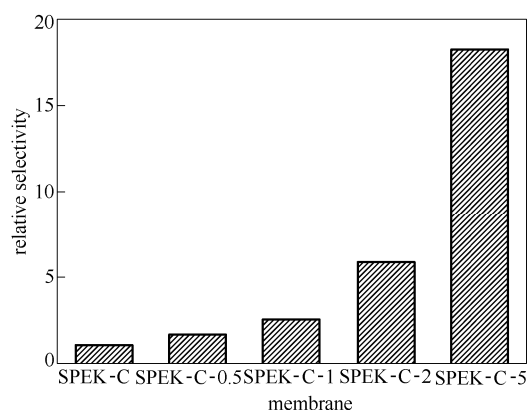


图7 不同氧化石墨烯含量复合膜的相对选择性

Fig.7 Relative selectivity of composite membranes with different GO contents

3 结论

(1) 红外光谱表征证明 GO 和 SPEK-C 不是简单共混而是存在氢键, 复合膜的微观结构和均质性符合直接甲醇燃料电池膜的要求。

(2) 对复合膜性能的考察数据表明, 复合后膜的离子交换容量、含水率、质子电导率均随 GO 含量提高而增加, 化学稳定性提高, 同时溶胀度增加。

(3) 复合膜甲醇渗透率降低约 1 个数量级, 相对选择性明显提高, 最高达 SPEK-C 的 18.2 倍。

(4) 采用含酚酞侧基磺化聚芳醚酮与 GO 复合所得质子交换膜的综合性能优越, 具有用作直接甲醇燃料电池用质子交换膜的潜力。

符号说明

A ——膜的横截面积, cm^2

C_A —— I 室初始溶液甲醇浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- C_{HCl} —— HCl 水溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 C_{NaOH} —— NaOH 水溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 L —— 湿膜厚度, cm
 l —— 两电极之间的距离, cm
 P —— 甲醇渗透率, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 R —— 膜的阻抗值, Ω
 SR —— 溶胀度, %
 V_B —— II 室溶液体积, ml
 α —— 纯水侧的甲醇浓度随时间变化所得直线的斜率, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 σ —— 质子电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

References

- [1] Zhang H W, Shen P K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells [J]. *Chem. Rev.*, 2012, **112**: 2780-2832.
- [2] Bose S, Kuila T, Nguyen T X H. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**: 813-843.
- [3] Bernardi D, Verbrugge M. A mathematical model of the solid polymer-electrolyte fuel cell [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**: 2477-2491.
- [4] Li L, Zhang J, Wang Y. Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell [J]. *J. Membrane. Sci.*, 2003, **226**: 159-167.
- [5] Wilhelm F G, Pünt I, Vander V F. Cation permeable membranes from blends of sulfonated poly (ether ether ketone) and poly (ether sulfone) [J]. *J. Membrane. Sci.*, 2002, **199**: 167-176.
- [6] Ounaies Z, Park C, Wise K E, et al. Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2003, **63**: 1637-1646.
- [7] Hickner M, Ghassemi H, Kim Y S. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs) [J]. *Chem. Rev.*, 2004, **104**: 4587-4612.
- [8] Roziere J, Deborah J J. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, **33**: 503-555.
- [9] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2006, **31**: 603-632.
- [10] Chen J H, Liu Q L, Zhu A M. Dehydration of acetic acid using sulfonation cardo polyetherketone (SPEK-C) membranes [J]. *J. Membrane. Sci.*, 2008, **308**: 171-179.
- [11] Zhu Y W, Murali S, Cai W W. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2010, **22**: 3906-3924.
- [12] Dreyer D, Park S, Bielawski C. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**: 228-240.
- [13] Karim M R, Hatakeyama K, Matsui T, Takehira H, Noro S I. Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**: 8097-8100.
- [14] He H Y, Riedl T, Lerf A. Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 19954-19958.
- [15] Deng C, Zhang Q G, Han G L. Ultrathin self-assembled anionic polymer membranes for superfast size-selective separation [J]. *Nanoscale*, 2013, **5**: 11028-11034.
- [16] Jacques R, Deborah J. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Annu. Rev. Control*, 2003, **33**: 503-555.
- [17] Mohammad R K, Kazuto H, Takeshi M. Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**: 8097-8100.
- [18] Lin C W, Lu Y S. Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells [J]. *J. Power Sources*, 2013, **237**: 187-194.
- [19] Xu P Y, Zhou K, Han G L, Liu Q L. Fluorene-containing poly (arylene ether sulfone)s as anion exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. *J. Membr. Sci.*, 2014, **457**: 29-38.
- [20] Lai A N, Wang L S, Lin C X, Liu Q L. Benzylmethyl-containing poly(arylene ether nitrile) as anion exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. *J. Membr. Sci.*, 2015, **481**: 9-18.
- [21] Xu P Y, Zhou K, Han G L. Effect of fluorene groups on the properties of multiblock poly (arylene ether sulfone) s-based anion-exchange membranes [J]. *ACS Appl. Mater. & Inter.*, 2014, **6**: 6776-6785.
- [22] Lufano F, Baglio V, Blasi O, Antonucci V. Design of efficient methanol impermeable membranes for fuel cell applications [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**: 2718-2726.