

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.003

膦酸基硅氧烷改性 SPEEK 质子交换膜的制备及性能

朱希,沈春晖,金怀洋,程向泽

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要: 由羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 和 (3-异氰酸丙基) 三乙氧基硅烷 (IPTS) 合成的膦酸基硅氧烷被掺杂进磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 基体中,并采用溶胶-凝胶法制备出了一系列质子交换膜材料。膜的结构特点通过傅立叶变换红外光谱和扫描电子显微镜进行研究。结果表明, HEDP 以 C—O—C 键的形式成功地固定于 IPTS 水解缩聚形成的 Si—O—Si 交联网络中且膦酸基硅氧烷 (HEDP—IPTS) 在 SPEEK 基体中均匀分布。所制备的膜还展现出优异的抗氧化性、力学性能和尺寸稳定性,甚至热稳定性可达 225℃。此外,得益于磺酸基团和膦酸基团这两种质子传导单元的存在,膦酸基硅氧烷中 P:Si 为 3:4 的 WPEM-3 膜在 80℃、相对湿度 100% 和 140℃、相对湿度 10% 条件下的质子电导率分别达到 $11.42 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 和 $5.59 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。该新型膜材料有望在宽温域运行环境中展现出巨大的潜力。

关键词: 磺化聚醚醚酮; 膦酸基硅氧烷; 双重质子导体; 质子交换膜

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-00011-08

Preparation and Properties of Phosphonic Acid Functionalized Siloxane-Modified SPEEK Proton Exchange Membrane

Zhu Xi, Shen Chunhui, Jin Huaiyang, Cheng Xiangze

(School of Material Science & Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : A series of proton exchange membranes of incorporating phosphonic acid functionalized siloxane from 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) and 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane (IPTS) into the matrix of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) were prepared by sol-gel methods. The structural characteristics of membranes were investigated using FTIR and SEM, indicating that HEDP was successfully immobilized into cross-linking networks of Si—O—Si formed by hydrolysis-polycondensation of IPTS in the form of C—O—C bond, and phosphonic acid functionalized siloxane (HEDP—IPTS) was dispersed uniformly in polymeric matrix. The obtained membranes also exhibit superior oxidative resistance, mechanical properties and dimensional stability, even the thermal stability is up to 225℃. Moreover, benefiting from the existence of dual proton conducting units of sulfonic acid groups and phosphonic acid groups, the proton conductivities of WPEM-3 membrane whose molar ratio of P to Si is 3:4, reaches $11.42 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ at 80℃ and relative humidity (RH) of 100%, $5.59 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ at 140℃ and relative humidity (RH) of 10%, respectively. Therefore, this novel membrane materials will act as a potential candidate operating at wide temperature environment.

Keywords : sulfonated poly(ether ether ketone); phosphonic acid functionalized siloxane; dual proton conductors; proton exchange membranes

随着传统能源的日益枯竭,近年来,质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 凭借其反应产物环保、转化效率较高以及能量密度可观等优点,俨然成为新能源技术的佼佼者,有望满足人们对替代能源的迫切需求^[1-3]。作为其核心部件之一,质子交换膜

(PEMs) 不仅为质子提供传递的通道,而且能有效地阻隔燃料和氧化剂的相互渗透^[4-5]。现阶段,应用最广泛的当属基于全氟磺酸结构的全氟磺酸质子交换膜,其在低温潮湿环境下有着较为优异的质子传递能力和良好的稳定性^[6]。然而,它同样存在着甲醇

通讯作者: 沈春晖,教授,主要研究方向为燃料电池关键材料的开发 E-mail: shenchunhui@whut.edu.cn

收稿日期: 2019-01-11

引用格式: 朱希,沈春晖,金怀洋,等. 膦酸基硅氧烷改性 SPEEK 质子交换膜的制备及性能 [J]. 工程塑料应用,2019,47(4): 11-18.

Zhu Xi, Shen Chunhui, Jin Huaiyang, et al. Preparation and properties research of phosphonic acid functionalized siloxane-modified SPEEK proton exchange membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 11-18.

渗透率高、热排斥效应显著以及使用贵金属催化剂等缺点^[7],阻碍了其进一步的发展。

聚醚醚酮(PEEK)是一种耐热性和力学性能突出的工程塑料,其磺化改性后的产物磺化PEEK(SPEEK)由于侧链上引入了极性的磺酸基团,能够电离出大量的 H^+ ,因而拥有很高的质子电导率,并且一度被认为是最有希望替代全氟磺酸质子交换膜的先进膜基材^[8]。当前,针对SPEEK的研究较为深入,主要集中在提高磺化度和保水性能等方面^[9-10]。但值得注意的是,SPEEK膜优异的导电能力高度依赖于电池系统中作为质子载体的液态水,同时以牺牲膜的尺寸形貌和力学性能为代价^[11]。因此,开发出可在高温低湿环境下稳定工作的质子交换膜材料具有重要的意义。

膦酸具有独特的自解离能力,可作为质子受体和质子供体同时存在,并通过形成动态氢键来完成质子的传递,从而降低了质子传导对水分的依赖。与磺酸基团相比,膦酸基团进行质子传递时所需的活化能更小,且结合水分子的能力更强^[12]。目前,许多科研人员投身于膦酸掺杂聚合物型质子交换膜的研究工作中,制备出了一系列高温质子交换膜^[13-15]。此外,针对膜中游离膦酸的渗透问题,他们采用化学键合的方式将膦酸固定在了聚硅氧烷的 $Si-O-Si$ 交联网络中,可仍无法避免所形成的 $C-O-P$, $N-O-P$ 等共价键不耐水解的缺陷^[16-17]。

基于上述现象,笔者将膦酸以稳定的 $C-O-C$ 共价键形式化学键合到硅氧烷的交联网络上并掺杂进SPEEK基体中,以期在保持良好的力学性能和稳定性能的同时,借助于磺酸基团和膦酸基团双重质子导体的存在来拓宽质子交换膜材料的工作温度。

1 实验部分

1.1 原材料

PEEK(500PF):分析纯,固体颗粒,100℃下干燥后使用,吉林省中研高性能工程塑料股份有限公司;

羟基乙叉二膦酸四钠($HEDP \cdot Na_4$,99%):分析纯,100℃下干燥后使用,济南鑫诺化工有限公司;

(3-异氰酸丙基)三乙氧基硅烷(IPTS,98%)、浓硫酸(98%)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,99.5%)、NaOH溶液(0.1 mol/L)、HCl溶液(0.1 mol/L):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

芬顿试剂:自制,由3% H_2O_2 和浓度为 3×10^{-6} 的 $FeSO_4$ 配制;

去离子水:自制。

1.2 仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet-60SXB型,美国Nicolet仪器公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):JSM-6700F型,日本电子公司;

热重(TG)分析仪:Diamond TG/DTA 6300型,美国珀金-埃尔默仪器公司;

电子万能拉伸试验机:WDW-2型,济南腾捷仪器设备有限公司;

电化学分析工作站:Autolab PG30/FRA型,荷兰Eco Chemie公司;

燃料电池测试系统:FCATS G50型,加拿大Green light公司;

超声波分散仪:Scientz-2400F型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,巩义市予华仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9030A型,上海中友仪器设备有限公司。

1.3 膜的制备

(1) SPEEK的制备。

以浓硫酸(98%)同时作为磺化试剂和溶剂制备SPEEK,具体方法见本实验室之前的研究工作^[18]。SPEEK的磺化度(DS)通过酸碱滴定法测定,以0.1 mol/L的NaOH溶液和0.1 mol/L的HCl溶液为滴定液,酚酞为指示剂,测得室温下磺化反应时间为168 h的SPEEK的DS为62.3%[离子交换容量(IEC)=1.62 mmol/g]。

(2) 膦酸基硅氧烷溶胶的制备。

将适量干燥的 $HEDP \cdot Na_4$ 溶解于15 mL NMP中,随后在 N_2 氛围下,向均相溶液中逐滴加入IPTS。滴加完毕后,继续在45℃下于油浴锅中搅拌24 h反应得到水解前驱体。反应结束后,向前驱体中加入20 mL盐酸并在室温下搅拌24 h得到均匀透明的 $HEDP$ -IPTS溶胶。分别调整 $HEDP$ 中P元素和IPTS中Si元素的物质的量之比为1:4,2:4,3:4,4:4,可制备一系列不同比例含量的 $HEDP$ -IPTS溶胶。图1为复合膜的制备过程。反应过程见图1中的步骤1。

(3) 膦酸基硅氧烷改性SPEEK质子交换膜(WPEM)的制备。

膜的制备过程如图1中步骤2所示。将0.6 g

干燥的 SPEEK 溶解于 10 mL NMP 中配制成质量分数为 5.51% 的聚合物溶液,并通过滴液漏斗缓慢地向其中滴加上述 HEDP-IPTS 溶胶,然后在 N_2 的保护下于 60°C 反应 6 h 可得到均相的混合物溶液。反应结束后,将所得的溶胶均匀地浇注在特氟龙模盘上,室温下静置 36 h。待其充分凝胶化后置于干燥箱中进行热处理,以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率将温度从 60°C 升至 120°C 。热处理完毕后取出模盘,冷却至室温后揭下膜。随后在去离子水中浸泡直至膜的 IEC 值稳定以除去游离的膦酸和盐酸, 50°C 下干燥 24 h 可得到最后的复合膜。

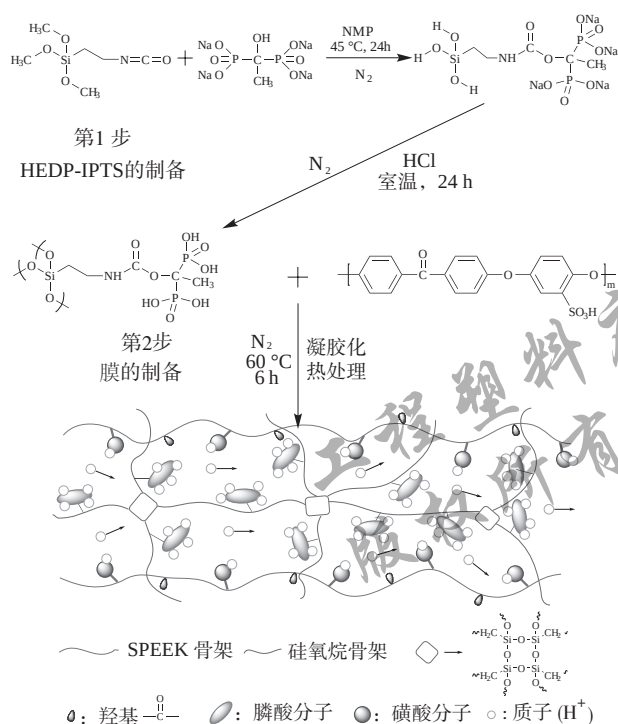


图1 复合膜的制备过程

保持混合物中 SPEEK 的质量分数为 40% (HEDP-IPTS 为 60%), 按照 HEDP-IPTS 的 P : Si 为 1 : 4, 2 : 4, 3 : 4, 4 : 4, 制备出一系列复合膜, 分别命名为 WPEM-1, WPEM-2, WPEM-3, WPEM-4。

1.4 结构表征及性能测试

FTIR 表征: 对膜的分子结构进行分析, 采用 KBr 压片法制样, 波长范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

SEM 观察: 对膜的断面进行喷金处理后, 放入 FESEM 中观察其断面的形貌特征, 并拍照。

TG 分析: 将充分干燥后的膜样品置于坩埚中, 在 N_2 氛围下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 700°C 进行

测试。

力学性能测试: 膜被裁剪成 $30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样, 并置于拉伸机以 $5 \text{ mm}/\text{min}$ 进行力学测试, 拉伸至少三次以获取平均值。

抗氧化性能测试: 称取适量的干膜, 质量记为 W_{before} , 随后在 80°C 下浸泡于芬顿试剂中一段时间, 取出再次烘干后, 称得质量为 W_{after} 。根据前后两次质量之比评估膜的氧化稳定性 (W_{rw})。

$$W_{\text{rw}} = \frac{W_{\text{after}}}{W_{\text{before}}} \times 100\% \quad (1)$$

吸水率 (WU) 和溶胀度 (SR) 测试: 测量充分烘干后 WPEM 膜的质量 (W_{dry}) 和面积 (A_{dry}), 然后分别在 25°C 和 80°C 下浸泡于去离子水中 24 h。仔细拭去膜表面的水滴后, 再次测量膜的质量 (W_{wet}) 和面积 (A_{wet})。根据式 (2) 和 (3) 计算 WU 和 SR:

$$WU = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$SR = \frac{A_{\text{wet}} - A_{\text{dry}}}{A_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3)$$

IEC 测试: IEC 值通过滴定法测定。膜样品置于 80°C 烘箱中干燥后取出称重 (W_{dry}), 然后浸泡在饱和的 NaCl 溶液中 48 h 使膜中的 H^+ 被充分置换出来。最后以酚酞作为指示剂, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液进行滴定。IEC 值按式 (4) 计算:

$$IEC = \frac{V_{\text{NaOH}} - M_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} (\text{mmol/g}) \quad (4)$$

式中: M_{NaOH} ——溶液的物质的量浓度, mmol/mL ;

V_{NaOH} ——滴定消耗体积, mL 。

水解稳定性测试: 在充分浸润的前提下, 密闭容器中的 WPEM 膜样品被置于 80°C 的热水中浸泡 24 h, 并通过测定质量损失 (W_{loss}) 和离子交换容量损失 (IEC_{loss}) 来衡量它们在高温下的抗水解性能。

质子电导率测试: 将裁剪规则的膜样品放置于两个光滑的铂电极之间并用夹具固定, 再放入装有加热套和湿温度检测仪的密闭筒体中开始测试。不同温度和湿度条件下的质子电导率 (σ) 通过式 (5) 计算:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (5)$$

式中: L ——铂电极之间距离, cm ;

R ——样品膜的阻抗, Ω ;

A ——横截面积, cm^2 。

质子传导活化能 (E_a): 膜的质子电导率和温度

的关系由 Arrhenius 方程式拟合,并由式 (6) 计算:

$$\sigma = A \exp \frac{-E_a}{R \times T} \quad (6)$$

式中: A ——前因数, S/cm ;

R ——摩尔气体常数, $8.314 J/(K \cdot mol)$;

T ——开尔文温度, K^{-1} 。

单电池性能测试: 首先,在机械搅拌下, HEDP-IPTS 和 SPEEK 混合溶液于 $40^\circ C$ 下充分搅拌 8 h 形成前驱体溶胶。然后将 Pt-C 催化剂 (40%) 加入到溶胶中,超声振动得到催化剂油墨。接着将油墨超声喷涂于炭纸上得到气体扩散电极 (阴阳两极 Pt 载量均为 $0.5 mg/cm^2$)。最后, WPEM 膜被夹于阴阳两个气体扩散电极之间,在 $120^\circ C$ 和 6 MPa 下被热压成膜电极 (有效面积为 $20.25 cm^2$)。膜电极的单电池测试在燃料电池系统上进行,温度为 $120^\circ C$ 和 $140^\circ C$, H_2 和 O_2 的输送流速均为 $300 mL/min$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

图 2 为 IPTS, HEDP 和 SPEEK 以及 WPEM 膜的 FTIR 谱图。

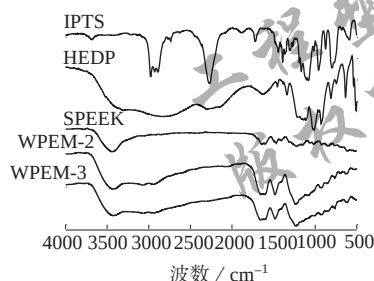


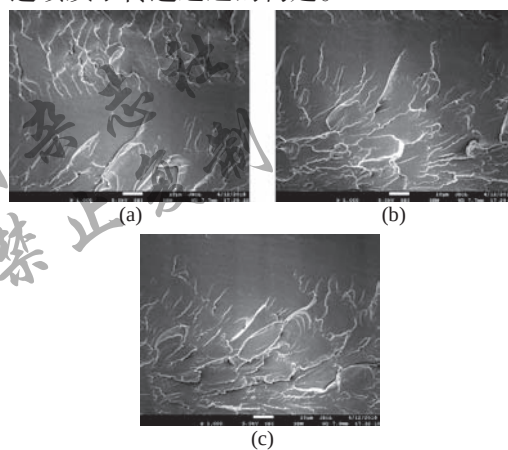
图 2 IPTS, HEDP, SPEEK, WPEM-2 及 WPEM-3 膜的 FTIR 谱图

在 SPEEK, WPEM-2 及 WPEM-3 膜的 FTIR 谱图中, $1075 cm^{-1}$ 和 $1233 cm^{-1}$ 处均出现了 $O=S=O$ 键对称和不对称伸缩振动的特征吸收峰,表明 PEEK 已成功实现磺化改性且 SPEEK 充当着膜基体的角色。同时,从图中可以清晰地看到,硅烷 IPTS 的特征峰 ($Si-OC_2H_5$ 在 $801 cm^{-1}$ 处, $Si-O$ 在 $1083 cm^{-1}$ 和 $1105 cm^{-1}$ 处) 转变为样品膜 WPEM-2 和 WPEM-3 谱图中 $1010 \sim 1100 cm^{-1}$ 范围内的 $Si-O-Si$ 不对称伸缩振动峰,说明 IPTS 中的 $Si-OC_2H_5$ 水解缩合形成了 $Si-O-Si$ 交联网络结构。异氰酸酯基团的特征峰 ($1391 cm^{-1}$ 和 $2275 cm^{-1}$) 同样在样品膜的谱图中消失,与之相对的是, $1691 cm^{-1}$ 处出现了氨基甲酸酯中 $C=O$ 的伸缩振动峰, $1484 cm^{-1}$ 处的特征峰符合 $C-N$ 键的振动吸收, $1175 cm^{-1}$ 则为 $C-O-C$ 的特征振动峰,

以上事实证明, IPTS 中的异氰酸酯基团与 HEDP 季碳上的羟基发生了加成反应,从而使得 HEDP 以 $C-O-C$ 共价键的形式被化学键合于 $Si-O-Si$ 网络中。此外,在 $2000 \sim 2500 cm^{-1}$ 和 $926 cm^{-1}$ 处还出现强度减弱的 $P-OH$ 基团吸收谱带,进一步表明,磷酸基硅氧烷被掺杂进入 SPEEK 基体中但电离能力受到部分削弱。

2.2 微观形貌

图 3 展示了 WPEM-2, WPEM-3 和 WPEM-4 膜的断面形貌。可以看出, 3 种不同组分膜的断面都是均匀致密的,同时未出现明显的相分离。此外,磷酸基硅氧烷 (灰色区域) 不存在团聚现象,并且在 SPEEK (白色区域) 基体中有序排列分布,这有助于连续质子传递通道的构建。

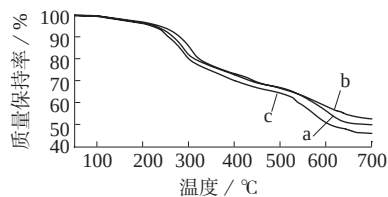


a—WPEM-2; b—WPEM-3; c—WPEM-4

图 3 WPEM 膜的断面 SEM 照片 ($10 \mu m$)

2.3 TG 分析

WPEM 膜的热力学性质通过 TG 分析进行评估,其 TG 曲线如图 4 所示。



a—WPEM-2; b—WPEM-3; c—WPEM-4

图 4 WPEM-2, WPEM-3, WPEM-4 膜的 TG 曲线

由图 4 可见,整个温度范围内的 WPEM-2, WPEM-3, WPEM-4 膜均表现出 3 个阶段的质量损失。首先,温度低于 $225^\circ C$ 时的轻微质量损失原因是膜内结合水和小分子溶剂的蒸发。而在 $225 \sim 340^\circ C$ 区域内,质量损失陡增,这是由 SPEEK 中磺酸基团的降解和磷酸基团分子间 (或分子内) 缩合造成的。当温度升至 $340^\circ C$ 以上,标志着第 3 阶段

质量损失的开始,主要为膜内聚合物和硅氧烷碳链的分解。总之,得益于 IPTS 水解缩合形成的 Si—O—Si 交联结构, WPEM 膜展现出了较好的热力学性能,能满足质子交换膜在高温环境中正常工作的要求。

2.4 力学性能分析

良好的力学性能可以保证膜在承受拉伸载荷时不会出现破损的情况。表 1 为 SPEEK,全氟磺酸质子交换膜及 WPEM 系列膜的拉伸强度和断裂伸长率。从表 1 可以看出, WPEM 膜中膦酸基硅氧烷的加入在一定程度上影响了 SPEEK 的致密结构,导致其拉伸强度较纯 SPEEK 膜 (27.05 MPa) 有轻微的下降,但 Si—O—Si 结构的介入仍使其比全氟磺酸质子交换膜 (18.10 MPa) 更加优异。然而,相比于 WPEM-3 膜 (27.01 MPa), WPEM-4 膜的拉伸强度下降为 26.45 MPa,原因在于过量的膦酸阻碍了 WPEM-4 膜中硅氧烷的水解,导致交联网络不够完善。此外, WPEM 膜的断裂伸长率远小于全氟磺酸质子交换膜,原因是硅氧烷限制了 PEEK 主链的运动,影响了其柔顺性。尽管如此,所有的 WPEM 膜的断裂伸长率不低于 20%,仍能较好地服务于燃料电池系统。

表 1 SPEEK,全氟磺酸质子交换膜及 WPEM 系列膜的

拉伸强度和断裂伸长率

膜样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
SPEEK	27.05	21.63
WPEM-1	23.84	25.81
WPEM-2	25.23	23.24
WPEM-3	27.01	20.35
WPEM-4	26.45	21.68
全氟磺酸质子交换膜	18.10	97.60

2.5 抗氧化性能分析

图 5 为 80℃ 下 WPEM-X 膜的氧化稳定性曲线图。由图 5 可见,在这 4 种膜中, WPEM-3 膜能在 80℃ 的芬顿试剂中长期稳定存在,浸泡 240 h 后质

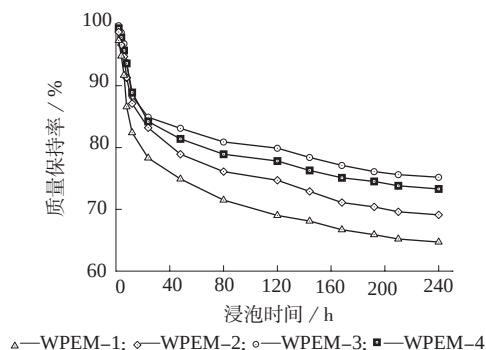


图 5 80℃ 下 WPEM-X 膜的氧化稳定性曲线图 (X=1,2,3,4)

量损失率仅为 24% 左右,原因是其膜结构内存在着更加完好的 Si—O—Si 网络结构。这有利于其在工作时能够承受 HO· 和 HOO· 的攻击,避免聚合物主链结构遭到破坏。

2.6 IEC,吸水率和溶胀度

IEC 值提供了可交换离子数量的相关信息,从侧面反映出 WPEM 膜质子传导性能的优劣。表 2 为 SPEEK,全氟磺酸质子交换膜及 WPEM 系列膜的 IEC 值、吸水率和溶胀度。由表 2 可见,在 25℃ 下,经过膦酸基硅氧烷改性 SPEEK 基体后, WPEM 膜的 IEC 值明显小于纯 SPEEK 膜 (1.62 mmol / g),这是因为膦酸被化学固定于硅烷网络中,致使其电离质子的能力遭到削弱。此外,随着膜中 P : Si 比例的变大,质子传导单元数量相应增多, IEC 值从 WPEM-1 膜 (1.29 mmol / g)、WPEM-2 膜 (1.34 mmol / g) 到 WPEM-3 膜 (1.44 mmol / g) 依次变大。但 WPEM-4 膜的 IEC 值 (1.36 mmol / g) 反而下降,原因是过量的膦酸含量阻碍了硅氧烷水解缩合反应的充分进行,所形成的小分子 HEDP-IPTS 产物和游离膦酸易随水分流失。同时,当温度升至 80℃ 时,所有膜样品的 IEC 值均显著增加,由于较高的温度强化了膦酸基团和磺酸基团的活性,使得膜电离能力增强。

表 2 SPEEK,全氟磺酸质子交换膜及 WPEM 系列膜的

IEC 值、吸水率和溶胀度

膜样品	IEC / (mmol · g ⁻¹)		吸水率 / %		溶胀度 / %	
	25℃	80℃	25℃	80℃	25℃	80℃
SPEEK	1.62	1.97	26.89	34.74	20.67	25.32
WPEM-1	1.29	1.65	30.12	36.77	14.64	18.76
WPEM-2	1.34	1.71	33.61	39.10	12.36	14.27
WPEM-3	1.44	1.80	37.22	42.73	10.52	13.18
WPEM-4	1.36	1.75	34.08	40.35	12.72	14.61
全氟磺酸质子交换膜	0.91(25℃)		19.31	29.52	13.21	20.98

水是优良的质子载体,因此较高的吸水率有助于膜充分发挥其传导性能。但过度的吸水同样易导致膜的溶胀,影响其尺寸稳定性甚至产生破裂现象。如表 2 所示,与 IEC 值一样,膜的吸水率随 P : Si 比例的增大呈现先增加后减小的趋势,其中 WPEM-3 膜在 25℃ 时达到 37.22%,这是由于有效键合膦酸的增加带来了更多的亲水性基团。此外,受益于 Si—O—Si 交联网络对膜溶胀的抑制作用,25℃ 时所有膜的溶胀度均小于 15%,其中硅氧网络最为强健的 WPEM-3 膜仅仅只有 10.52%。但

WPEM-4膜的结构受到过量磷酸的严重影响,其溶胀度不降反增。相比于25℃时的数值,80℃时膜的吸水率和溶胀度均显著变大,这是由于高温下活动加剧的PEEK主链为膜提供了更大的自由体积去吸收水分。所有的结果表明,相对于全氟磺酸质子交换膜和纯SPEEK膜,4种WPEM膜在保持较低溶胀度的同时,有效地提高了其吸水性能。

2.7 水解稳定性测试

表3列出了所制备的WPEM-X质子交换膜在80℃下被浸泡于去离子水中24 h后的质量损失率和IEC值损失率,以此来评估膜的耐水解性能。表中数据显示,经过磷酸基硅氧烷改性后,WPEM膜的质量损失和IEC值损失程度都相对较小,说明当磷酸以C—O—C共价键的形式被化学键合于硅氧烷的Si—O—Si交联网络中时,其在高温下不易断裂且WPEM膜具有良好的耐水解性能。而WPEM-4膜中未有效键合的HEDP数量较多,导致膜内结构存在缺陷,其质量损失和IEC值损失较大。

表3 WPEM系列膜在80℃的热水中浸泡24 h后的质量损失率和IEC损失率

膜样品	质量损失率/%	IEC值损失率/%
WPEM-1	7.14	12.33
WPEM-2	6.65	11.72
WPEM-3	5.89	11.18
WPEM-4	6.72	12.09

2.8 质子传导性能分析

在评判质子交换膜性能优劣的各项参数中,质子电导率是最关键的,其在相对湿度100%条件下随温度(25~80℃)的变化情况如图6所示。

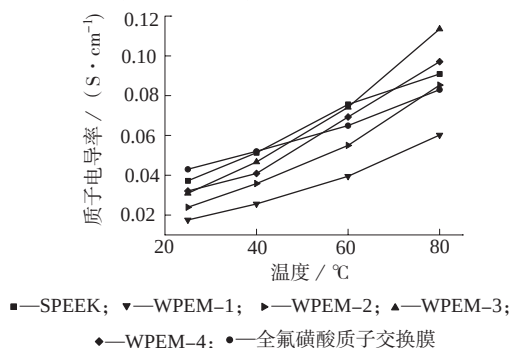


图6 100%相对湿度下SPEEK,全氟磺酸质子交换膜及WPEM系列膜的质子电导率随温度(25~80℃)变化的函数曲线

在25℃时,全氟磺酸质子交换膜的质子传导能力($4.75 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)要优于纯SPEEK膜($3.73 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)和WPEM-X系列膜($1.76 \times 10^{-2} \sim 3.10 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$),这是因为SPEEK基体中存在大量的醚键和苯环等供电子基团,削弱了质子导

体的电离能力。尽管低温高湿环境下磷酸的质子传递能力难与磺酸基团相比,但拥有两个磷酸基团的HEDP随着温度的升高吸收能量而被活化,使得经过HEDP-IPTS改性后的WPEM膜内有效的质子传递位点明显增加,膜的电导率大幅提高,逐渐显露出强电解质的特性。其中,最高的质子电导率($11.42 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)由WPEM-3膜在80℃,100%相对湿度的条件下获得。

图7反映了WPEM-X膜在高温(100℃以上)和低湿(相对湿度10%)环境中的质子电导率的变化情况。在高温条件下,HEDP受到热激发,电离能力显著增强,而且体系中加剧的链段热运动拓宽了分子间的活动空间,使质子传递通道更加连续,因而所有WPEM膜的质子电导率均随着温度的升高而增大。此外,膜内有效键合磷酸含量越多,质子电导率也越高,相同温度下电导率从大到小为WPEM-3 > WPEM-2 > WPEM-1。其中,WPEM-3膜在140℃、相对湿度为10%条件下的质子电导率高达 $5.59 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。相比之下,WPEM-4膜中过多的HEDP含量使得HEDP-IPTS的交联程度更低,小分子的磷酸基硅氧烷产物和游离磷酸在燃料电池工作时随水分逸出,导致质子传递位点减少,因而其质子电导率反而不如WPEM-3膜。

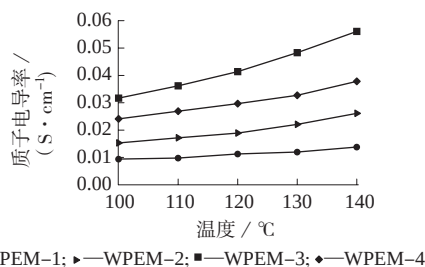


图7 10%相对湿度下WPEM系列膜的质子电导率随温度(100~140℃)变化的函数曲线

为了进一步研究WPEM膜内的质子传递行为,它们的活化能通过Arrhenius方程被计算出来,其介于18.29 kJ/mol与26.48 kJ/mol之间。据此可知,不同温度范围内WPEM膜的质子传递受到两种不同机理的引导(见图8),且解释如下:(a)在低温高湿条件下,质子的传递行为是由运载机理控制的^[19],意味着 H^+ 与 H_2O 分子结合形成 H_3O^+ 或 H_5O_2^+ ,然后通过整体的定向迁移来完成质子的传递;(b)在高温低湿环境中,则是跳跃机理占主要地位^[20],磷酸HEDP中大量的P、O、H元素有助于连续氢键网络的构成。此外,温度的升高使HEDP自身独特的

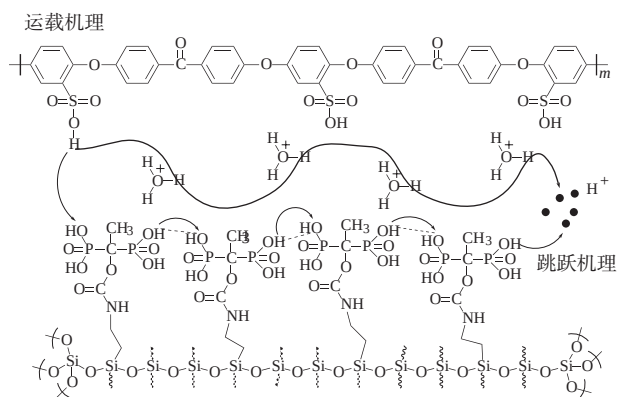


图8 不同温度范围内 WPEM 膜的质子传递机理

自解离作用加速,形成内部的质子缺陷,从而依靠氢键的断裂和再生来进行质子的有效传递。

2.9 单电池性能分析

为了模拟 WPEM-3 膜在燃料电池运行过程中的实际性能表现,其被用来在高温 (120, 140℃)、低湿度 (相对湿度为 10%) 环境下进行单电池测试。图 9 为高温 (120, 140℃) 相对低湿度 (10%) 条件下 WPEM-3 膜的极化曲线和功率密度曲线。从图 9 可以看出,膜在 120℃ 和 140℃ 的开路电压均高于 0.91 V, 证明其气体渗透率较低。同时, WPEM-3 膜在 140℃ 的最大功率密度值为 565 mW/cm², 要比其在 120℃ 的峰值 (508 mW/cm²) 高出近 12%, 表明高温下催化反应效率的提高有助于 WPEM 膜展现出更可观的单电池性能。

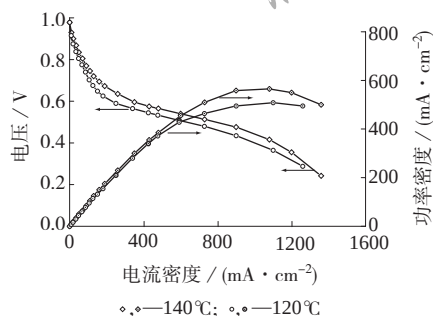


图9 高温 (120, 140℃) 相对低湿度 (10%) 条件下 WPEM-3 膜的极化曲线和功率密度曲线

3 结论

一种拥有磺酸基团和膦酸基团双质子传递单元的新型宽温域质子交换膜通过溶胶-凝胶法被成功制备且进行了相应的性能测试。在基体 SPEEK 中刚性苯环结构和由硅氧烷 IPTS 水解缩合后所形成 Si—O—Si 交联结构的共同影响下,再加上膦酸 HEDP 是以 C—O—C 共价键的方式被键合在硅氧交联网络中,因而所制备的 WPEM-X 系列膜拥有较为可观的尺寸稳定性、氧化稳定性和力学性能,

其热稳定性高达 225℃,在 80℃ 的去离子水中浸泡 24 h 后的质量损失率和 IEC 值损失率仅为 6.72% 和 12.09%。同时,两种不同质子传递单元的存在赋予了 WPEM 膜在宽温域内的强电解质特性,其中 WPEM-3 在低温 (80℃) 高湿 (相对湿度 100%) 和高温 (140℃) 低湿 (相对湿度 10%) 环境下的质子电导率分别达到 $11.42 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 和 $5.59 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。此外,在 140℃ 的最大功率密度值达到 565 mW/cm²,进一步说明当 WPEM-3 膜在燃料电池系统中工作时,能发挥出较高的水平。考虑到 WPEM-X 系列膜如此突出的性能特性,其为宽温域质子交换膜的制备提供了一个新的思路和方向。

参考文献

- [1] 邹才能,赵群,张国生,等. 能源革命:从化石能源到新能源[J]. 天然气工业,2016,36(1):1-10.
- [2] Zou Caineng, Zhao Qun, Zhang Guosheng, et al. Energy revolution: From fossil energy to new energy[J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(1):1-10.
- [3] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, DOI: 10.1038/35104620.
- [4] 石建恒,于宏燕,曾心苗. 燃料电池质子交换膜的研究现状[J]. 膜科学与技术,2009,29(2):94-98.
- [5] Shi Jianheng, Yu Hongyan, Zeng Xinmiao. Research status of proton exchange membrane for fuel cell[J]. Membrane Science and Technology, 2009, 29(2):94-98.
- [6] Forouzandeh F, Li Xiaolan, Banham D W, et al. Improving the corrosion resistance of proton exchange membrane fuel cell carbon supports by pentafluorophenyl surface functionalization[J]. Journal of Power Sources, 2018, 378:732-741.
- [7] Kim K, Jung B K, Ko T, et al. Comb-shaped polysulfones containing sulfonated polytriazole side chains for proton exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 554:232-243.
- [8] Mauritz K A, Moore R B. State of understanding of Nafion[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10):4535-4585.
- [9] Shao Yuyuan, Yin Geping, Wang Zhenbo, et al. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges[J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(2):235-242.
- [10] 钱红雪,何少剑,林俊,等. 成膜温度对磺化聚醚醚酮质子交换膜性能的影响[J]. 中国科技论文,2014,9(3):366-369.
- [11] Qian Hongxue, He Shaojian, Lin Jun, et al. Effect of film-forming temperature on the performance of sulfonated poly (ether ether ketone) proton exchange membrane[J]. China Science Paper, 2014, 9(3):366-369.
- [12] Maab H, Nunes S P. Modified SPEEK membranes for direct ethanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(13):4036-4042.
- [13] Vona M L D, Ahmed Z, Bellitto S, et al. SPEEK-TiO₂ nano-composite hybrid proton conductive membranes via in situ

- mixed sol-gel process[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 296(1):156-161.
- [11] Sahin A. The development of speek / PVA / TEOS blend membrane for proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2018, 271:127-136.
- [12] Wu Hong, Cao Ying, Li Zhen, et al. Novel sulfonated poly (ether ether ketone) / phosphonic acid-functionalized titania nanohybrid membrane by an in situ, method for direct methanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273:544-553.
- [13] Zhang Bei, Cao Ying, Jiang Shengtao, et al. Enhanced proton conductivity of Nafion nanohybrid membrane incorporated with phosphonic acid functionalized graphene oxide at elevated temperature and low humidity[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 518:243-253.
- [14] Atanasov V, Oleynikov A, Xia Jiabing, et al. Phosphonic acid functionalized poly (pentafluorostyrene) as polyelectrolyte membrane for fuel cell application[J]. Journal of Power Sources, 2017, 343:364-372.
- [15] Li Wei, Shen Chunhui, Gao Shanjun, et al. Preparation and characterization of phosphonic acid functionalized siloxane / polyimide composite proton exchange membranes[J]. Solid State Ionics, 2016, 287:1-7.
- [16] Chen Cheng, Shen Chunhui, Kong Gengjin, et al. High temperature proton exchange membranes prepared from epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane and amino trimethylene phosphonic acid as anhydrous proton conductors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 140(1):24-30.
- [17] Kato M, Katayama S, Sakamoto W, et al. Synthesis of organosiloxane-based inorganic / organic hybrid membranes with chemically bound phosphonic acid for proton-conductors[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(19):5 924-5 931.
- [18] Shen Chunhui, Wycisk R, Pintauro P N. High performance electrospun bipolar membrane with a 3D junction[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(6):1 435-1 442.
- [19] Ludueña G A, Kühne T D, Sebastiani D. Mixed growth and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from ab initio molecular dynamics simulations[J]. Chemistry of Materials, DOI : 10.1021/cm102674u.
- [20] Kreuer K D, Paddison S J, Spohr E, et al. Transport in proton conductors for fuel-cell applications:simulations, elementary reactions, and phenomenology[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10):4 637-4 678.

“设计 x 创新”再升级

CHINAPLAS 同期活动即将解密

以技术为主导、创新驱动行业发展的“CHINAPLAS 2019 国际橡塑展”,倾力打造一个高科技发布及交流的国际性平台。本届展会不仅云集 3 500 多家展商为橡塑行业带来领先的解决方案,主办方更洞察业内需求,于展前及展会期间匠心打造一系列精彩绝伦的同期活动。

展会主办方雅式展览服务有限公司总经理梁雅琪女士谈到,展会除了携手全球领先的展商,展现创新产品和前沿的解决方案,更组织多场涵盖工业设计、循环经济、工业 4.0、医用塑料等热话的同期活动,以更为丰富的内容、更为多元的形式、更加开阔的思维、更加落地的方案,探索在新形势下,上下游之间如何协作突破企业增长困境,共同赋能橡塑行业发展。

“CHINAPLAS 2019 国际橡塑展”聚焦工业设计,并邀请到广东省工业设计协会和香港设计中心分别作为协办及支持单位,精心炮制展会同期活动——第五届“设计 x 创新”,将 CHINAPLAS 在塑料科技领域强大的资源优势转化为产品设计的创意源泉。激发产品创意灵感的三大节目为:“CMF 灵感库”、“设计论坛”及“CHINAPLAS 设计师之夜”。

“CMF 灵感库”2018 年首次亮相便收获好评无数,在上届活动中,源辉表面装饰科技有限公司的展示给观众留下深刻印象,被其丰富色彩所吸引,观众仔细观察并触摸感受了 140 余件压差披覆装饰技术 DOD 产品样本。今届 CMF 灵感库载誉归来,科思创、源辉及今届新参与的普立万,将紧扣 C-Color 色彩、M-Material 材料、F-Finish 表面处理工艺三个范畴,在展会现场打造出带有丰富色彩、特色和质感的材料库藏,展品将呈现高光泽、极高透明度、仿造花岗岩、木材、织

物、天然纤维纹理等外观效果,演示加上防污、防刮、通电发亮、活性阻隔等材料特性,摹拟石材、肤感等几可乱真的仿真触感,务求向观众展示塑料科技为 CMF 设计提供的丰富资源,助力设计师来一场革新产品设计的 CMF 灵感风暴。

“设计论坛”将开设三场分论坛,于展会第二天及第三天上午举行,其中两场延续去年备受瞩目的主题“CMF 设计”,另一场则是响应展会焦点“环保科技”而新增的主题——“回收再生及可持续的环保设计”。十余位中外演讲嘉宾包括来自台湾创意设计中心、以永续闻名的绿色美妆品牌欧莱德、致力于解决环保问题的奇梦籽社、源于瑞典位于香港的工业设计公司 C' monde Studios、世界顶尖艺术与设计学府意大利米兰理工大学 POLI.design 学院、广州美术学院工业设计学院、香港低碳设计协会、小米生态链企业纯米科技等的设计专家,将为观众带来激荡创意思维的智慧盛宴。

全新推出的重头戏——“CHINAPLAS 设计师之夜”,围绕“联·创无界”的主题,塑料 x 电子信息业跨界开派对,邀请来自电子及相关行业的产品设计师、工程师、产品研发人员、参展商、合作伙伴等来玩设计!展会第二天晚上欢聚于广州南丰朗豪酒店,在美酒佳肴和轻松的氛围下碰撞灵感、聊聊流行趋势、探索创新材料和工艺。

“设计 x 创新”打造历年来最丰富内容,亮点纷呈,想要了解第一手材料,请关注活动官网: www.ChinaplasOnline.com/DXI。

“CHINAPLAS 国际橡塑展”将于 2019 年 5 月 21~24 日回归羊城,在广州·琶洲·中国进出口商品交易会展馆举行。观众于 2019 年 5 月 13 日前完成预先登记,可享人民币 50 元(四天票)的优惠!请即登入 www.ChinaplasOnline.com/prereg 预先登记成为观众。(雅式展览服务有限公司)