

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.003

再铸 Nafion[®] / 磷酸硼复合膜的制备与表征^{*}

胡雪晗¹, 孟瑞晋¹, 高妍², 侯宏英¹

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 大连金州新区价格认证中心, 辽宁大连 116600)

摘要: 利用溶液再铸法制备了 Nafion[®] / 磷酸硼复合膜。借助 X 射线衍射、扫描电子显微镜、能量色散 X 射线光谱以及热重分析等测试技术研究了复合膜的微观结构、形貌以及性能。结果表明, 磷酸硼均匀分布在 Nafion[®] 膜中, 没有明显降低膜的热稳定性。用作直接甲醇燃料电池 (DMFC) 的电解质膜时, 表现出良好的放电性能, 表明了再铸 Nafion[®] / 磷酸硼复合膜在 DMFC 中潜在的应用可行性。

关键词: 溶液再铸; Nafion[®] / 磷酸硼复合膜; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0009-04

Characterization and Preparation of Recast Nafion[®] / BPO₄ Composite Membrane

Hu Xuehan¹, Meng Ruijin¹, Gao Yan², Hou Hongying¹

(1. Faculty of Materials and Engineering, Kunming University of Sciences and Technology, Kunming 650093, China;

2. Prices and Certification Center, Jinzhou New District, Dalian 116600, China)

Abstract: Nafion[®] / BPO₄ composite membrane was prepared by solution recasting. The microstructure, morphology and properties of the composite membrane were evaluated by X ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX) and thermogravimetric analysis. The results show that boron phosphate particles distribute evenly within Nafion[®] matrix and don't significantly discount thermal stability of membrane. When it is used as proton exchange membrane of direct methanol fuel cell (DMFC), the composite membrane also exhibite a good discharge performance, showing the recast Nafion[®] / BPO₄ composite membrane's potential application feasibility in DMFC.

Keywords: solution recasting; Nafion[®] / boron phosphate composite membrane; direct methanol fuel cell

质子交换膜作为一种功能性合成树脂,是直接甲醇燃料电池 (DMFC) 的关键材料之一,与 DMFC 的性能密切相关。据报道,DMFC 的内部环境集强氧化还原性、强酸性以及由于开启 / 关闭而引发的周期性温度 / 湿度变化于一身,这对于电池内部的关键材料质子交换膜的性能提出了很高要求^[1-2]。目前,广泛用于 DMFC 的质子交换膜材料是杜邦公司生产的全氟磺酸型 Nafion[®] 系列膜及其复合膜^[3-4],但是,其存在成本和燃料渗透系数偏高的缺点。因此,文献中报道了其它一些替代材料如磺化芳香性聚合物膜的相关研究,令人遗憾的是这些替代材料在极性溶剂中过度的溶胀行为导致了较差的热、力学稳定性,阻碍了其顺利发展^[5-9]。另一方面, Nafion[®] 分子中外部键能较高的 C—F 键对内部较弱的 C—C 键形成了天然保护屏障,使得 Nafion[®] 膜及其改性膜的综合性能居于首位,成为 DMFC 电解质膜的首选材料^[10-12]。磷酸硼是由 P、B 和 O 原子形成的正四面体,是一种应用非常广泛的不溶于水

的白色晶体,化学性质稳定,具有较高的软化点。磷酸硼及其衍生物通常具有一定的质子传导性能,在室温下可达到 $6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,因此被用作添加剂而改善磺化聚芳醚砜,磺化聚醚醚酮等的性能^[13-15]。如将其作为第二组分掺杂到 Nafion[®] 膜中应该可以改善膜的原有性能。但文献中关于 Nafion[®] / 磷酸硼复合膜的研究还不是很多。鉴于此,笔者利用溶液再铸法制备 Nafion[®] / 磷酸硼复合膜,并借助 X 射线衍射 (XRD),扫描电子显微镜 (SEM),能量色散 X 射线光谱 (EDX),热重 (TG) 分析等方法研究 Nafion[®] / 磷酸硼复合膜的微观结构、形貌及性能。

^{*} 国家自然科学基金项目 (51363011), 教育部第 46 批留学归国科研启动基金, 云南省高层次人才工作经费资助项目 (10978125), 云南省人才培养项目 (14118425), 昆明理工大学重点学科建设项目 (14078232)

联系人: 侯宏英, 教授, 主要从事先进材料制备与成型技术研究工作

收稿日期: 2014-01-08

1 实验部分

1.1 主要原材料

硼酸,磷酸及N,N'-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津化学试剂厂;

5%Nafion[®]醇溶液:美国杜邦公司;

阳极催化剂(45%PtRu/C)与阴极催化剂(20%Pt/C):英国Johnson Mathy试剂公司;

去离子水:电阻为16 M Ω ,自制。

1.2 主要设备及仪器

SEM:JEOLJEM-5600LV型,日本电子光学公司;

XRD仪:Rigaku D/MAX-RB型,日本理学株式会社;

TG分析仪:Perkin-Elmer型,美国珀金埃尔默仪器公司;

EDX仪:1350型,牛津仪器射线技术集团。

1.3 Nafion[®]/磷酸硼复合膜的制备

将适量1 mol 硼酸溶液与等量磷酸溶液加入到300 mL烧杯中,不断搅拌充分混合,反应后所得的反应混合物加入水中并过滤,滤出的固体在烘箱内干燥后即得到磷酸硼白色晶粒,研磨成更细的粉末后备用;然后将适量商品Nafion[®]溶液在60℃的电热板上慢慢加热蒸干,称重后用DMF重新溶解。将适量磷酸硼粉末加入到Nafion[®]溶液中,超声分散30 min,磁力搅拌24 h后,将溶液倒入模具中,在120℃电热板上慢慢蒸干溶剂再铸成膜后,160℃热处理3 h。滴加去离子水将膜从模具中取出。考虑到不同物相之间的兼容性,本实验中控制复合膜中磷酸硼的含量约为3%。

1.4 Nafion[®]/磷酸硼复合膜的性能表征

样品形貌表征采用SEM,相应的元素组成及分布情况采用EDX仪进行表征,测试工作电压为20 kV。

XRD图谱收集采用XRD仪。以Cu, Ka射线为光源, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$,管电流为200 mA,管电压为40 kV。扫描角度范围为5°~80°,扫描速率为5°/min,扫描分辨率为0.02°。

TG分析采用TG仪,加热速率为10℃/min,气氛为N₂。

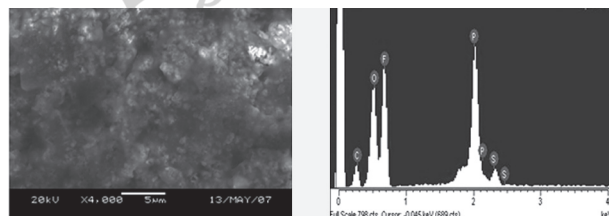
放电性能表征:将Nafion[®]/磷酸硼复合膜夹在阳极催化剂(45%PtRu/C)与阴极催化剂(20%Pt/C)之间热压形成膜电极(MEA),然后用螺丝固定在两个具有点状流场的不锈钢极板之间(流场面积

为4.0 cm²),封装成单池。阳极泵注入1 mol 甲醇为燃料,流速为1.0 mL/min。在75℃活化2 h后,阴极通入O₂,在60,75,90℃时进行放电性能测试。采用Arbin公司的电子负载记录电池放电时的工作电压和电流。

2 结果与讨论

2.1 Nafion[®]/磷酸硼复合膜的形貌及元素组成

借助SEM及EDX分析技术,考察了无机掺杂组分磷酸硼在复合膜中的形貌、元素组成及分布情况,如图1所示。图1a中SEM照片表明,磷酸硼呈微晶状均匀分布在Nafion[®]膜中,即使放大到4000倍,仍看不到单个磷酸硼颗粒。在图1b EDX谱图中,除了来自有机相Nafion[®]膜的C, O, F及S四种元素的信号峰外,还可以清楚地看到与P元素相对应的强信号峰,没有B元素的信号峰,因为B元素的原子序数太小,其信号能量很低,只有0.1834 KeV,很容易被其它物体吸收或者高能谱线干扰,在EDX图谱中通常检测不出B元素的信号。当然O元素的信号来自于Nafion[®]膜和磷酸硼的双重贡献。



a—SEM ($\times 4000$); b—EDX

图1 再铸磷酸硼/Nafion[®]复合膜的SEM照片及EDX谱图

2.2 XRD 表征

图2、图3分别为磷酸硼粉末及纯Nafion[®]膜和再铸Nafion[®]/磷酸硼复合膜的XRD谱图。

从图2和图3可以看出,2 θ 约为18°和40°的衍射峰可归属于Nafion[®]膜的半晶体结构所产生的衍射峰^[3]。而2 θ 为24°,29°,40°,49°及63°时,复合膜也表现出了或强或弱的衍射峰。这些峰应该归属于磷酸硼晶粒的衍射峰,因为这些谱峰与图2磷酸硼粉末的XRD图谱衍射峰相对应,同时与文献结果相吻合^[16]。显然,XRD也证实了复合膜中磷酸硼的存在。

2.3 TG 分析

TG分析是一种表征样品热稳定性的常用方法。具体针对质子交换膜的情况来说,TG曲线通常有三个失重阶段:1)从室温到200℃的失重,通常由膜

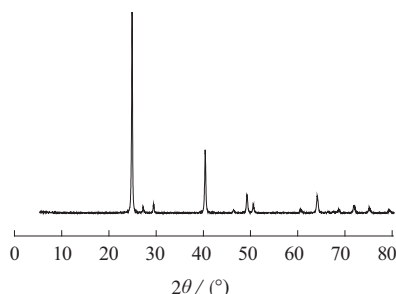


图2 磷酸硼粉末的XRD谱图

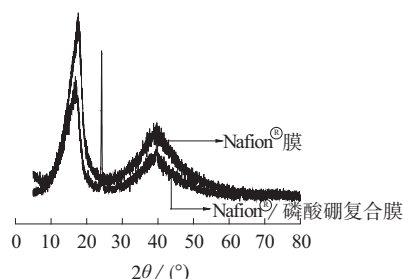


图3 再铸复合膜及Nafion®膜的XRD图谱

中自由水或结合水的蒸发而引起;2) 200~300℃之间的失重,由样品中磺酸基从高分子主链的脱落与分解所导致;3) 300~500℃之间的失重则与主链的分解相对应^[11]。图4为Nafion®/磷酸硼复合膜及Nafion®膜的热稳定性相当,意味着少量磷酸硼粉末的加入并没有明显降低Nafion®的热稳定性。

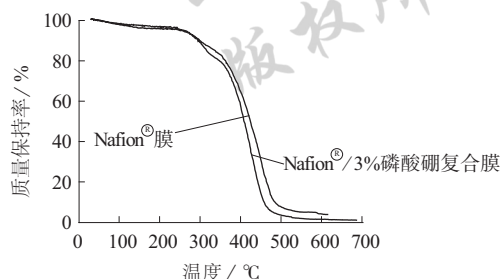


图4 Nafion®/磷酸硼复合膜及Nafion®膜的TG曲线

2.4 单池性能

考察复合膜在DMFC中的电流密度—电压极化曲线及功率密度曲线,如图5所示。

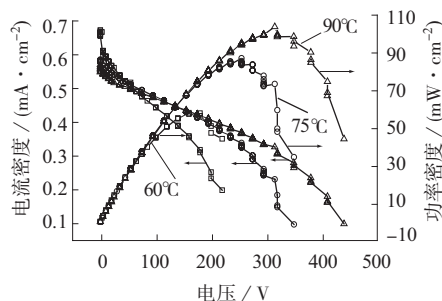


图5 使用复合膜的DMFC在不同温度时的单池性能曲线

从图5可以看出,使用了复合膜的DMFC

在60,75,90℃的峰值功率密度分别是57,88和105 mW/cm²。说明电池的性能随着工作温度的升高而明显改善,因为高的工作温度可以大大促进电极反应的动力学过程,一定程度上克服了电极反应过程缓慢而引起的电池性能下降问题^[12]。该结果是比较令人满意的,表明了再铸Nafion®/磷酸硼复合膜在DMFC中潜在的应用可行性。

3 结论

利用再铸法制备了Nafion®/磷酸硼复合膜,并研究了复合膜的微观结构,形貌及性能。结果表明,磷酸硼微粒均匀分布在Nafion®膜中,没有明显降低膜的热稳定性;使用了复合膜的DMFC表现出良好的性能。

参考文献

- [1] Hou H, Di Vona M L, Knauth P. Durability study of sulfonated aromatic polymer for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells[J]. ChemSusChem, 2011, 4(11):1 526-1 536.
- [2] 陈维民, 辛勤. 直接甲醇燃料电池的化学稳定性[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(7):1 259-1 267.
Chen Weimin, Xin Qin. Chemical stability of direct methanol fuel cells[J]. Chemical J Chinese Universities, 2009, 30(7):1 259-1 267.
- [3] Ren Suzhen, Sun Gongquan, Li Chennan, et al. Organic silica / Nafion composite membrane for direct methanol fuel cells[J]. J Membr Sci, 2006, 282 (1-2):450-455.
- [4] Liang Zhenxing, Zhao Tianshou, Prabhuram J. Diphenylsilicate-incorporated Nafion® membranes for reduction of methanol crossover in direct methanol fuel cells [J]. J Membr Sci, 2006, 283(1-2):219-224.
- [5] 李磊, 许莉, 王宇新. 磺化聚醚醚酮膜的制备及性能研究[J]. 高分子学报, 2003(3):452-455.
Li Lei, Xu Li, Wang Yuxin. Study on the preparation and properties of sulfonated polyether ether ketone membranes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(3):452-455.
- [6] Hou Hongying, Maranesi Brunella, Chailan Jean-Francois. Crosslinked SPEEK membranes: Mechanical, thermal, and hydrothermal properties [J]. J Mater Research, 2012, 27(15):1 950-1 957.
- [7] Hou Hongying, Di Vona Maria Lusua, Knauth Philippe. Building bridges: Crosslinking of sulfonated aromatic polymers—A review [J]. J Membr Sci, 2012, 423-424(1):113-127.
- [8] Hou Hongying, Polinia R, Di Vona Maria Lusua, et al. Thermal crosslinked and nanodiamond reinforced SPEEK composite membrane for PEMFC[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(8):3 346-3 351.
- [9] 徐美晶, 程海龙, 白洪伟, 等. 用于直接甲醇燃料电池的侧链型磺化聚芳醚酮/聚乙烯醇交联膜的制备及性能研究[J]. 高分子学

- 报,2013(8):999-1005.
- Xu Meijing, Cheng Hailong, Bai Hongwei, et al. Preparation and properties of sulfonated poly(aryl ether ketone) bearing pendant sulfonic acid groups / PVA crosslinked composite membranes for direct methanol fuel cells[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(8):999-1005.
- [10] Ren Suzhen, Li Chennan, Zhao Xinsheng, et al. Surface modification of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes using Nafion solution for direct methanol fuel cells[J]. J Membr Sci, 2005, 247(1):59-63.
- [11] Hou Hongying, Sun Gongquan, Wu Zhimou, et al. Zirconium phosphate / Nafion115 composite membrane for high-concentration DMFC[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(13):3402-3409.
- [12] 侯宏英,孙公权,吴智谋,等. 直接甲醇燃料电池用磷酸氢锆 / Nafion115 复合膜的研究 [J]. 电源技术, 2009, 33(1):16-20.
- Hou Hongying, Sun Gongquan, Wu Zhimou, et al. Study of ZrP / Nafion115 composite membrane for DMFC[J]. Chinese J Power Sources, 2009, 33(1): 16-20.
- [13] 谭冶. 磺化聚醚醚酮类有机-无机复合质子交换膜的研究进展 [J]. 科协论坛, 2012(2):94-96.
- Tan Ye. Progress in sulfonated polyether ether ketone based inorganic / organic composite proton exchange membrane[J]. Science & Technology Association Forum, 2012(2):94-96.
- [14] 张耀霞,朱秀玲,蹇锡高. 磺化聚芳醚酮酮的制备及磷酸硼复合膜的性能 [J]. 材料研究学报, 2009, 23(2):215-219.
- Zhang Yaoxia, Zhu Xiuling, Jian Xigao. Preparation of sulfonated poly(phthalazinone ether ketone ketone) and properties of the composite membranes(SPEKK / BPO₄)[J]. Chinese J Materials Research, 2009, 23(2):215-219.
- [15] 郑根稳,龚春丽,文胜,等. 磺化聚醚砜 / 磷酸硼复合质子交换膜的制备与性能 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(3):575-582.
- Zheng Genwen, Gong Chunli, Wen Sheng, et al. Preparation and properties of sulfonated poly(ether sulfone) / boron phosphate composite proton exchange membranes[J]. Acta Phys Chim Sin, 2009, 25 (3):575-582.
- [16] 单志超. 一种新型磷酸硼的制备方法 [J]. 化学世界, 2003(6):289-290.
- Shan Zhichao. Preparation of a new boron phosphate[J]. Chemical World, 2003(6): 289-290.

2019年欧洲车用塑料市值将突破72亿美元

近年来,随着汽车原始设备制造商及复合材料生产商对轻量化材料需求的日益膨胀,欧洲高性能车用塑料市场需求正不断上涨。

与传统金属材料相比,车用塑料不但能最大限度地满足汽车制造商对零部件的特殊需求,还能降低加工成本,减少油量消耗。

除拥有极高的环境可持续性外,高性能车用塑料还具备极强的设计灵活性和操作安全性。目前,车用塑料在保险杠、发动机罩盖、安全气囊以及安全带等零部件中均已广泛应用。高性能塑料不但能减轻车重,还能起到减震、耐磨的作用,从而更好地延长汽车使用寿命。

市场调研机构 Frost & Sullivan 不久前发表评估报告称,2013年欧洲高性能车用塑料市值为42.2亿美元,预计2019年将增至72.6亿美元。尽管全球经济危机削减了欧洲德国、法国、意大利、西班牙、葡萄牙以及希腊等国车主的购买兴趣,但车用塑料市场的需求力度反因节能、降耗、轻量化等观念的深入人心有所加大。

就造价而言,塑料汽车零部件比传统金属零部件更具成本优势。尽管等单位的金属材料要价高于车用塑料,然而后者却更具可行性,能够大大降低加工、组装以及其它后期费用。此外,随着高性能塑料在汽车领域的广泛使用,其价格必将进一步下跌。

(工程塑料网)

一汽富维拟设立合资公司生产轿车塑料模具

一汽富维不久前公告,为保证与主机厂同步开发新产品的需要,公司和常州市华威模具有限公司通过协商,拟在长春注册成立“长春一汽富维华威模具有限公司”,公司占60%

股份,常州华威占40%股份。

该项目总投资20792万元,新增固定资产投资19990万元,铺底流动资金802万元。股东双方注册资本金1.2亿元,差额部分由合资公司自筹。合资公司经营范围为生产、设计、开发、测试和销售各种塑料模具,2018年在长春形成年产大中型轿车塑料模具180套(大型30套、中型150套)的生产能力。

公告显示,合作方华威模具是一家专业性注塑模具制造企业,主要生产加工汽车内、外装饰注塑件模具等。具备年设计、制造大/中型注塑模具500余套的能力,其中25%~30%出口德国、法国等国家和地区。华威外饰模具在国内市场的占有率约为60%。

一汽富维公司称,模具是保证汽车产品技术和质量的重要手段,塑料件模具是公司十二五规划项目之一,是公司内外饰件产业链的延伸。该项目符合公司业务发展规划,符合零部件体系发展的战略规划和布局。

(工程塑料网)

吉林省碳纤维特色基地获认定

2月8日,吉林市经开区申报的吉林省碳纤维及制品高新技术产业特色产业基地获吉林省科技厅批复认定。同时,以吉林化纤集团为首的碳纤维产业技术创新战略联盟也正式获批为省级技术创新战略联盟。去年年底,吉林市经开区组织申报省碳纤维及制品高新技术产业特色产业基地,经开区科技局与吉林市碳纤维企业逐一对接,后经专家组评审,获得了省科技厅正式批复。下一步,吉林市经开区将依托一批产业特色鲜明、产业关联度较大、产业链完整、技术水平较高、创新能力较强的骨干企业和相关科技型中小企业,推动碳纤维产业集群发展。

(中国聚合物网)