

文章编号:2095-0411(2016)01-0028-05

聚酰亚胺/磷酸锆质子交换复合膜的制备与表征

张 琪,李 珣,沈子丁,徐 荣,赵 娟,钟 璟
(江苏省绿色催化材料与技术重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164)

摘要:为得到高效低成本的质子交换膜材料,选用磷酸锆(ZrP)引入聚酰亚胺(PI)有机基体中制备 PI/ZrP 质子交换复合膜。利用红外吸收光谱表征复合膜结构,通过扫描电镜观察复合膜形貌,并对复合膜的含水率、溶胀度、热稳定性和质子传导性能进行研究。实验结果表明:ZrP 均匀分散在质子交换复合膜中,ZrP 的加入增强了质子交换复合膜的保水性能和热稳定性。PI/ZrP 质子交换复合膜能提供稳定的质子传输通道,随着 ZrP 掺杂量的增加复合膜的质子电导率升高,在 90℃、相对湿度为 100% 的环境中,PI/20% ZrP 复合膜的质子电导率达到 $3.61 \times 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

关键词:聚酰亚胺;磷酸锆;质子交换复合膜;质子电导率

中图分类号:TM 911.42

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.01.006

Preparation and Characterization of Polyimide/Zirconium Phosphate Proton Exchange Composite Membranes

ZHANG Qi, LI Xun, SHEN Ziding, XU Rong, ZHAO Juan, ZHONG Jing

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to obtain proton exchange membrane with high efficiency and low cost, zirconium phosphate (ZrP) was doped into polyimide (PI) to prepare PI/ZrP proton exchange composite membranes. The chemical structures of composite membranes were characterized through Fourier transform infrared (FT-IR) spectra and the surface morphology was studied with scanning electron microscopy (SEM). Furthermore the thermal stability, water uptake, water swelling ratio and proton conductivity of the membranes were investigated. The results showed that ZrP was uniformly distributed into the proton exchange composite membranes. The water retaining capacity and thermal stability of the composite membranes had been improved with the increase of ZrP content. In addition, PI/ZrP proton exchange composite membranes can provide stable proton conductive pathways. The proton conductivity of composite membranes increased with increasing of the ZrP content and PI/ZrP 20% membranes exhibited the proton conductivity of $3.61 \times 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 90℃ and relative humidity at 100%.

Key words: polyimide; zirconium phosphate; proton exchange composite membrane; proton conductivity

收稿日期:2015-08-18。

基金项目:国家自然科学基金(21306012);江苏省普通高校研究生科研创新计划(SJLX15_0534)。

作者简介:张琪(1978—),女,江苏徐州人,博士,讲师,主要从事膜分离技术研究。通讯联系人:钟璟(1972—),E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一类绿色高效清洁能源,因在电动汽车、潜艇、便携式电源以及电站等领域具有潜在优势而受到广泛重视^[1-5]。质子交换膜(PEM)是 PEMFC 的核心部件,不仅作为介质负责质子迁移,同时作为屏障以避免燃料与氧化剂之间的直接接触^[6]。目前,商业化最广泛的质子交换膜是 DuPont 公司生产的全氟磺酸膜 Nafion 系列膜。Nafion 膜具有良好的机械性能、化学稳定性以及质子传导性能,已经基本达到质子交换膜燃料电池的要求。但 Nafion 膜成本过高(800 \$ · m⁻²),且高温失水导致膜质子电导率急剧下降,这些缺点限制了其推广应用^[7]。因此,开发高效低成本的新型质子交换膜材料是 PEMFC 领域亟待解决的关键问题。

磷酸锆(ZrP)是一种具有良好质子导电性能的无机层状化合物,本身也是优良的保水材料^[8]。近年,有报道将 ZrP 掺杂至 Nafion 制备质子交换复合膜,并指出 ZrP 提高了膜的保水性能以及电池性能^[9-12]。但 ZrP 作为质子导体并不能单独应用于质子交换膜领域,所以选择成本低、性能良好的聚合物作为有机基质,将无机 ZrP 颗粒固定在有机聚合物中制备有机-无机复合膜材料是一种有效方法。非氟碳氢聚合物中,聚酰亚胺(PI)热稳定性好、化学耐受性和机械稳定性出色,成本低且具有良好的成膜性^[13-14],是作为 ZrP 载体的优良选择。

本文通过共混法制备不同 ZrP 掺杂比例(0, 5%, 10%, 15%, 20%)的 PI/ZrP 质子交换复合膜。对复合膜的化学结构、表面形貌和热稳定性进行表征分析,并采用交流阻抗法测定不同温度下复合膜的质子电导率。研究 ZrP 的掺杂量对复合膜质子电导率、热稳定性、含水率、溶胀度等性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧氯化锆(ZrOCl₂ · 8H₂O)和氟化钠(NaF)均购自阿拉丁,PI 溶液购自常州市尚科特种高分子材料有限公司,N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、磷酸(85%)和硫酸(98%)均来自国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 ZrP 制备

称取 6.25g NaF 加入至 200mL 干燥的烧杯

中,再加入 100mL 去离子水,搅拌至完全溶解。称取 8g ZrOCl₂ · 8H₂O 加入至 500mL 带磁力搅拌干燥的烧杯中。将 NaF 溶液缓慢加入烧杯,再加入 90mL 去离子水,搅拌使溶液混合均匀。量取 58mL 磷酸(85%)缓慢滴入烧杯中,搅拌反应 96h,收集白色沉淀,并用去离子水洗涤至中性,60℃下真空干燥 24h,得到 ZrP。

1.3 PI/ZrP 质子交换复合膜的制备

称取 0.02g ZrP 加入至 1g DMAc 中,经超声分散得到 ZrP-DMAc 混合体系。在体系内加入 7.6g PI(5%)胶状溶液,搅拌 4h 得到掺杂量为 5%的铸膜液。铸膜液冷却至室温,静置脱泡后,将其置于无尘玻璃板上使用刮涂法制膜,并在室温下真空干燥 2h,60℃下真空干燥 12h,120℃下真空干燥 24h。然后将得到的复合膜浸泡到 1mol/L 的硫酸溶液中 2h,并用蒸馏水冲洗至中性。最后将复合膜在 100℃下真空干燥 24h,得到 ZrP 掺杂量为 5%的 PI/ZrP 质子交换复合膜。参照上述方法通过制备得到 PI 质子交换膜,以及 ZrP 掺杂量为 10%、15%和 20%的 PI/ZrP 质子交换复合膜,将所有膜分别记为 PI、PI/5% ZrP、PI/10% ZrP、PI/15% ZrP 和 PI/20%ZrP。

1.4 表征及测试方法

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)使用 PROTÉGÉ 460 型红外光谱仪测试。热重分析(TGA)使用 SDT Q600 型热重差示扫描量热仪研究,测试条件:氮气氛围、温度范围 20~600℃,升温速率 15℃/min。X 射线衍射(XRD)使用 D/max 2500 PC 型 X 粉末射线衍射仪。扫描电子显微镜(SEM)使用 JSM-6360LA 观察膜形貌。粒径分布使用 Zetasizer Nano (ZEN3600)测试,ZrP 颗粒使用去离子水作为分散剂。

质子交换膜的吸水率(WU)使用干湿膜差重法测试。分别称取在 120℃下真空干燥至恒重后膜样品的质量以及去离子水浸泡 24h 后膜样品的质量。吸水率由公式(1)计算

$$\text{吸水率} = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_{dry} 和 m_{wet} 分别为干膜质量和湿膜质量,g。

质子交换复合膜溶胀度(ΔS)通过分别测量在 120℃下真空干燥至恒重后膜样品的面积以及去离子水浸泡 24h 后膜样品的面积,使用公式(2)计算。

$$\Delta S = \frac{S_{\text{wet}} - S_{\text{dry}}}{S_{\text{dry}}} \times 100 \% \quad (2)$$

式中: S_{dry} 和 S_{wet} 分别为干膜面积和湿膜面积, cm^2 。

质子交换复合膜的质子电导率采用四电极交流阻抗法, 通过上海华辰仪器公司的 CHI600C 电化学工作站在 100Hz~100kHz 内测定膜样品在去离子水中的阻抗值。样品质子电导率由公式(3)计算得到。

$$\sigma = \frac{D}{LBR} \quad (3)$$

式中: σ 为复合膜的质子电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; D 是两检测电极之间的距离, cm ; L 和 B 分别是样品膜的厚度和宽度, cm ; R 是膜的交流阻抗值, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 ZrP 表征

ZrP 的粒径分布如图 1 所示。图中 ZrP 的平均粒径为 825nm。ZrP 的 X 射线衍射谱图如图 2 所示。从图中可以看出, 在 $2\theta = 11.55^\circ, 19.68^\circ, 24.87^\circ$ 3 处的衍射峰与文献[15]报道对应, 且峰型尖而窄, 说明样品晶度高, 可用于掺杂实验。

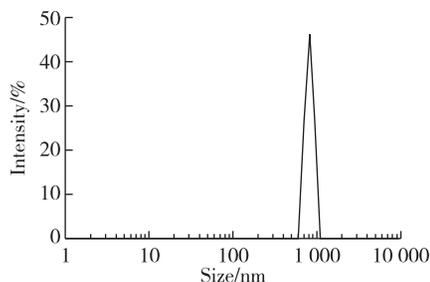


图 1 磷酸锆的粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution of ZrP

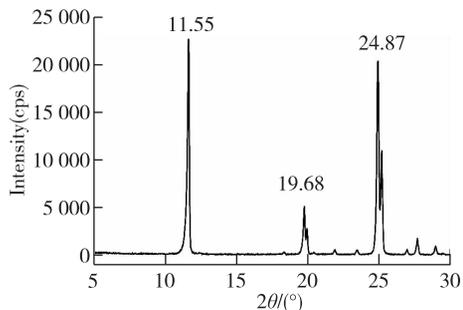


图 2 磷酸锆颗粒 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of ZrP particles

2.2 PI/ZrP 质子交换复合膜的红外分析

图 3 为 PI 膜及 PI/ZrP 复合膜的红外光谱图。

如图所示, 1780 cm^{-1} 处为 C=O 的不对称伸缩振动峰, 1720 cm^{-1} 处为 C=O 的对称伸缩振动特征峰, 1380 cm^{-1} 处的峰为亚胺环上 C-N 的伸缩振动, 725 cm^{-1} 处的峰归属于 C=O 的弯曲振动, 这些是聚酰亚胺的特征吸收峰。其中, $960 \sim 1125 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的强吸收峰是磷酸基团的特征峰, 这表明 ZrP 已经成功掺杂于 PI 膜内。 $2800 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的强吸收峰, 对应于 PI 膜内亚胺环上的 C=O 与 ZrP 内的 P-OH 基团发生氢键缔合, 以及 P-OH 相互之间发生分子间氢键共同引起的。

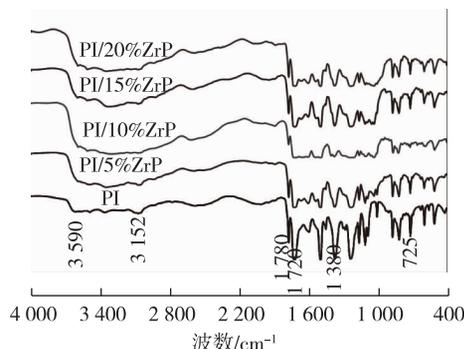


图 3 PI 膜和 PI/ZrP 复合膜红外图谱

Fig.3 FT-IR spectra of PI membrane and PI/ZrP composite membranes

2.3 PI/ZrP 质子交换复合膜的热稳定性分析

图 4 为 PI 膜和 PI/ZrP 复合膜的热重分析图。从图中可以看出, 随温度的升高 PI 膜的 TGA 曲线出现 3 个明显的失重台阶, 第一阶段在 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 内约 5% 的失重主要对应于膜中水和残留溶剂的挥发。第二阶段在 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 内约 5% 的失重主要归因于 PI 的含氧官能团热分解。超过 450°C 的失重是由于 PI 主链发生热分解。图 3 中复合膜的失重曲线同 PI 膜相似。其中 PI/5%ZrP 和 PI/10%ZrP 复合膜在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 内的失重超过 PI 膜, 这是由于亲水 ZrP 微粒吸湿后水分随温度升高蒸发导致。另外, 除 PI/5%ZrP 以外, 其余复合膜的第二个失重阶梯并不明显, 可能是因为 ZrP 颗粒抑制了膜的脱水以及膜内亚胺环上含氧官能团的分解。含 ZrP 颗粒较少的 PI/5%ZrP 膜在超过 180°C 以后, 抑制水分蒸发能力不足导致失重增加。复合膜在 600°C 下的残留量均随掺杂量的升高而增加, ZrP 的掺杂最终提高了膜的热稳定性。

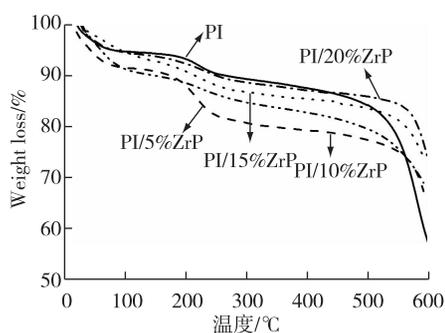


图 4 PI 膜和 PI/ZrP 复合膜热重图

Fig.4 TGA curves of PI membrane and PI/ZrP composite membranes

2.4 PI/ZrP 质子交换复合膜的微观形貌

图 5(a)和图 5(b)分别为 PI 膜和 PI/20% ZrP 复合膜的 SEM 照片。从图 5(a)中可以看出纯 PI 膜

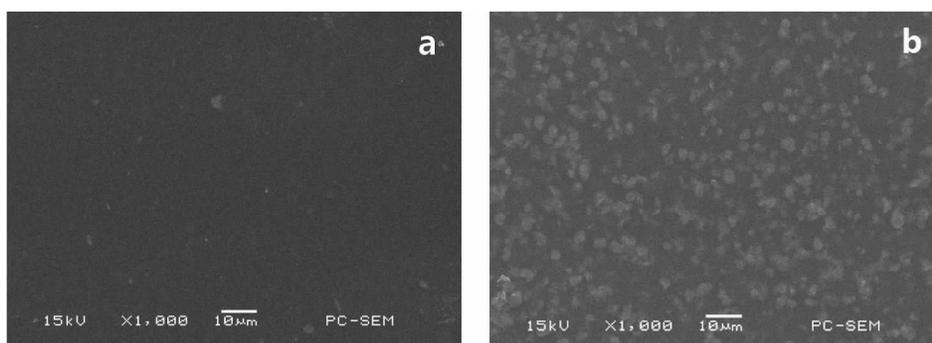


图 5 PI 膜与 PI/20%ZrP 复合膜扫描电镜照片

Fig.5 SEM image of PI membrane and PI/20%ZrP composite membrane

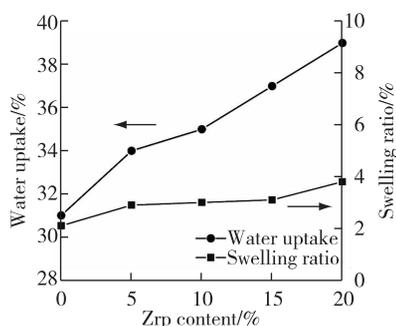


图 6 PI 膜和 PI/ZrP 复合膜含水率及溶胀度随掺杂量变化图

Fig.6 Water uptake and swelling ratio of PI membrane and PI/ZrP composite membranes with different ZrP content

表面光滑平整,说明聚酰亚胺成膜性好。从图 5(b)中可以看出,ZrP 均匀分布在复合膜内,其中大部分 ZrP 的粒径在 1~2 μm 左右。图 5(b)中 ZrP 与 PI 无明显相界面,说明 ZrP 与复合膜结合紧密。

2.5 PI/ZrP 质子交换复合膜的含水率和溶胀性能分析

图 6 是 PI 膜和 PI/ZrP 复合膜的含水率溶胀度随 ZrP 掺杂量的变化关系图。从图中可以看出,随着 ZrP 掺杂量的增加,膜的含水率逐渐提高,从 31%提高至 39%,这是由于 ZrP 具有良好的吸湿性,增强了膜的含水率。溶胀度随 ZrP 掺杂量的升高从 2.1%增加至 3.8%,这是由于吸湿后膜溶胀导致,但是总体上膜在水合/脱水过程中具有较好的尺寸稳定性。另外,PI 膜含水率达到 31%,这说明通过程序升温制备的 PI 膜具有较多的储水网络结构,保证质子交换膜的保水性能。

2.6 PI/ZrP 质子交换复合膜的质子电导率

图 7 为 PI/ZrP 复合膜在去离子水中的质子电导率随温度变化关系图,由图可知,复合膜的质子电导率随着温度的升高而增加。这是由于随温度升高膜内层间扩散速率增高^[16]。从图中还可看出,在同一温度下复合膜的质子电导率随着 ZrP 掺杂量的增加而升高,原因是质子导体含量的增加。另外,PI/20%ZrP 复合膜在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下质子电导率达到 3.61 $\times 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。说明质子导体材料 ZrP 掺杂至绝缘膜材料 PI 后,可得到质子交换复合膜材料,且能提供较为稳定的质子传输通道。

3 结 论

本文通过氟离子沉淀法合成了 ZrP,并与 PI 复

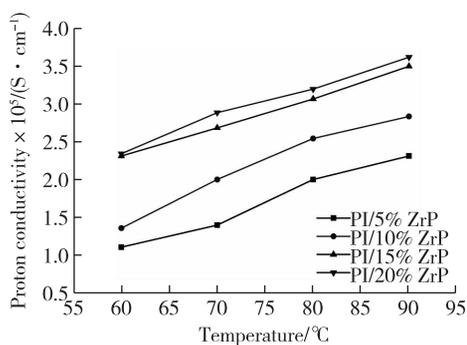


图7 PI/ZrP 复合膜质子电导率随温度变化关系图

Fig.7 Proton conductivities of PI/ZrP composite membranes with different temperatures

合制备不同掺杂量的 PI/ZrP 质子交换复合膜。SEM 表征结果显示 ZrP 粒子均匀分散在 PI 基体中, ZrP 与 PI 紧密结合且无明显相界面。膜性能研究表明, ZrP 的掺杂提高了复合膜的热稳定性、保水性能。PI/ZrP 质子交换复合膜能保持在较低的溶胀度, PI/20% ZrP 复合膜含水率和溶胀度分别为 39%、3.9%。PI/ZrP 质子交换复合膜的质子电导率随着 ZrP 掺杂量的增加而升高。PI/ZrP 质子交换复合膜能提供稳定的质子传输通道, 在 90°C、相对湿度 100% 环境中, PI/20% ZrP 复合膜质子电导率达到 $3.61 \times 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414: 345.
- [2] HICKNER M A, GHASSEMI H, KIM Y S, et al. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) [J]. Chemical Reviews, 2004, 104: 4587-4611.
- [3] 林本才, 冯天荣, 乔刚, 等. 交联剂含量对碱性阴离子交换膜性能的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2015, 27(3): 13-17.
- [4] JONES D J, ROZIÈRE J. Advances in the development of inorganic-organic membranes for fuel cell applications [J]. Fuel Cells I, 2008, 215: 219-264.
- [5] WU D, XU T W, WU L, et al. Hybrid acid-base polymer membranes prepared for application in fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2009, 186: 286-292.
- [6] PARK Y S, HATAE T, ITOH H, et al. High proton-conducting Nafion/calcium hydroxyphosphate composite membranes for fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 595-599.
- [7] ZHANG Y, CUI Z, LIU C, et al. Implantation of Nafion ionomer into polyvinyl alcohol/chitosan composites to form novel proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194: 730-736.
- [8] HOGARTH W, COSTA J, DRENNAN J, et al. Proton conductivity of mesoporous sol-gel zirconium phosphates for fuel cell applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15: 754-758.
- [9] ARBIZZANI C, DONNADIO A, PICA M, et al. Methanol permeability and performance of Nafion-zirconium phosphate composite membranes in active and passive direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 7751-7756.
- [10] YANG C, SRINIVASAN S, BOCARSLY A B, et al. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 237: 145.
- [11] LIN H L, CHANG T J. Preparation of Nafion/PTFE/Zr (HPO₄)₂ composite membranes by direct impregnation method[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325: 880-886.
- [12] COSTAMAGNA P, YANG C, BOCARSLY A B, et al. Nafion 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100°C [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 1023-1033.
- [13] VANHERCK K, KOECKELBERGHS G, VANKELECOM I F J. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38: 874-896.
- [14] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37: 907-974.
- [15] PICA M, DONNADIO A, CAPITANI D. Advances in the Chemistry of Nanosized Zirconium Phosphates: A New Mild and Quick Route to the Synthesis of Nanocrystals [J]. Inorganic chemistry, 2011, 50: 11623-11630.
- [16] BOSE S, KUILA T, NGUYEN T X H, et al. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36: 813-843.

(责任编辑: 殷丽莉)