

Nafion®/TiO₂ 复合膜的质子传导性能研究

赵红 赵辉* 霍丽华 任丹 高山

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料实验室, 哈尔滨 150080)

关键词: Nafion®/TiO₂ 复合膜; 质子传导; 阻醇性能

中国分类号: O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0106-05

Proton Conductivity Study of Nafion®/TiO₂ Composite Membranes

ZHAO Hong ZHAO Hui* HUO Li-Hua REN Dan GAO Shan

(Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: Nafion®/TiO₂ composite membranes were prepared by *in-situ* chemical reaction method using Ti(OC₄H₉)₄ and Nafion® 117 as raw materials. The membranes were characterized by UV, FTIR-ATR and XRD, respectively. Methanol permeability and water uptake were investigated as a function of TiO₂ contents. The conductivity of the membranes was measured under water vapor pressure (2.644 7 kPa) or in dry atmospheres. The XRD results showed that the titanium dioxide in Nafion® membranes were crystallized in anatase phase with an average crystalline diameter of 3.0 nm. The water uptake of the composite membranes was larger than that of the pure Nafion® membrane when the TiO₂ loading was within 14wt%. The methanol permeability of the membrane decreased as the TiO₂ loading increased. The addition of 3wt% TiO₂ to Nafion® membranes improved the conductivity in dry measurement conditions. The proton conductivity of the composite membrane increased greatly after the hydrothermal treatment at 160 °C for 2 hours.

Key words: Nafion®/TiO₂ composite membrane; proton conductivity; methanol permeation

0 引言

Nafion®膜是质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池的首选电解质膜。该膜若要成功地应用于燃料电池,还需要解决2个关键问题:降低甲醇渗透率和提高Nafion®膜在高温的质子传导能力(即保水能力)。目前主要靠在Nafion®膜的球状胶束中加入亲水性的无机纳米粒子解决这个问题^[1-9]。无机粒子的加入不仅可以有效地阻隔甲醇分子,而且因其亲水性可增加Nafion®膜在较高温度下的保水能力,使得Nafion®膜在较高温度仍可保持良好的质子导

电性。

以TiO₂作为无机掺杂剂改善Nafion®膜的性能研究已有报道。Watanabe和Uchida等人^[28]利用Pt的催化性能和TiO₂的吸湿性,制备了Nafion®-TiO₂-Pt的自增湿聚合物电解质膜,用该复合膜组装的电池性能稳定、体系简单且易于冷启动。Baglio^[9]等人研究了TiO₂粒度大小对Nafion®复合膜导电性的影响,无机粒子的尺寸越小,掺杂后膜的导电能力越强。但迄今为止有关Nafion®/TiO₂复合膜的甲醇透过率的研究未见报导。本文采用原位化学反应的方法制备了Nafion®/TiO₂复合膜,测定了其在室温下

收稿日期:2005-04-25。收修改稿日期:2005-09-21。

黑龙江省自然科学基金重点项目(No.ZJG03-4)、省攻关项目(No.GC04A207)和教育部科学技术研究重点项目(No.205050)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhaohui98@yahoo.com

第一作者:赵红,女,34岁,在读硕士研究生,工程师;研究方向:固体电化学。

的甲醇渗透率和在一定水蒸气压或在干燥状态下的导电性,探讨了水热处理对 Nafion®/TiO₂ 复合膜导电性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Nafion®117 薄膜为美国杜邦公司产品,厚 0.18 mm,相对分子量为 1 100。其余所用的化学试剂均为分析纯试剂。

紫外-可见光谱是在美国 PE 公司的 Lambda 900 UV/Vis/NIR 光谱仪上记录。XRD 测试是在日本理学 D/MAX-3B 型衍射仪上进行(Cu K α , 波长为 0.154 06 nm)。红外光谱是在德国 Bruker 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上采用衰减全反射法(ATR)进行测试。复阻抗谱是在荷兰 Autolab PGStat30 复阻抗谱仪上测定。

1.2 复合膜的制备

Nafion®膜在使用前按文献^[13]方法处理,处理后的膜称重,记为 W_1 。将已处理的 Nafion®膜先在异丙醇中溶胀 3 h,再将其浸入不同浓度的丁醇钛的异丙醇溶液中,70 ℃水浴加热 3 h 取出膜,分别用异丙醇、丙酮清洗,再于 80 ℃下在去离子水中加热 3 h,然后在 80 ℃干燥 1 d,最后按纯 Nafion®膜的方法处理并干燥 16 h,称重,记为 W_2 。上述所制备的复合膜中 TiO₂ 的质量分数为 $(W_2 - W_1)/W_2$ 。

1.3 含水量的分析

将膜在水中浸渍 12 h,用滤纸吸干膜表面的水,称量其湿重 W_{wet} 。然后将膜分别于 110 ℃烘 16 h 后称量其干重 W_{dry} 。膜中水的质量分数为 $(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{wet}}$ 。

1.4 甲醇渗透率的测定

将待测膜在 5 mol·L⁻¹ 甲醇水溶液中 80 ℃水浴加热 2 h,取出后表面用去离子水冲净并用滤纸吸干膜表面的水,装入图 1 所示的装置中,用阿贝折光仪测定烧杯中水的折光率变化,然后通过自测的折光率与甲醇浓度的关系曲线得出透过甲醇的浓度值。

如图 1 所示:右侧为 5 mol·L⁻¹ (C_A) 1 000 mL 甲醇溶液,左侧烧杯中为 30 mL (V_B) 去离子水,膜夹在图中标记处。甲醇的渗透率 P 为^[10]:

$$P = \frac{V_B L}{A C_A} \cdot \frac{C_B(t)}{t} \quad (1)$$

式中 C_B 为透过侧甲醇的浓度, t 为时间, A 和 L 分别代表膜的面积和厚度。

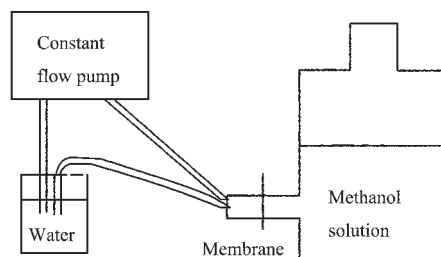


图 1 甲醇渗透率测定装置

Fig.1 Setup for determination of methanol permeability of film

1.5 电导率的测定

1.5.1 恒定蒸气压下测试

将纯 Nafion®膜和 Nafion®/TiO₂ 复合膜在 22 ℃ 的饱和水蒸气压(2.644 7 kPa)下放置 24 h,然后用两圆形铂网夹住膜后置于密闭容器中,向密闭容器中通入水分压为 2.644 7 kPa 的氮气。在室温至 80 ℃ 之间测定膜的阻抗谱。

1.5.2 干燥条件下测试

将处理的 Nafion®膜及 Nafion®/TiO₂ 复合膜分别在 120 ℃干燥 4 h,然后将膜用两圆形铂网夹住后置于密闭容器中,并向密闭容器中通入干燥的氮气。在室温至 80 ℃之间测定膜的阻抗谱。

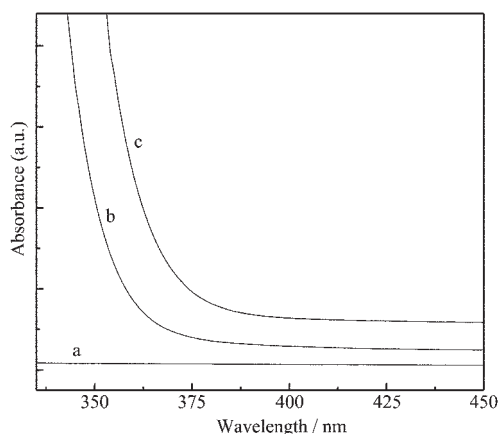
1.5.3 水热处理膜的测试

将如 1.2 所述处理后的膜置于装有去离子水的高压釜中,在 160 ℃水热条件下处理 2 h,然后在干燥条件下于室温至 80 ℃之间测定膜的阻抗谱。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱

图 2 是 Nafion®膜在原位化学反应过程中的紫外-可见吸收光谱。纯净的 Nafion®膜在 325~450 nm 范围内的吸收都非常小。经 Ti(OC₄H₉)₄ 浸渍后,在 356 nm 附近出现 O²⁻ → Ti⁴⁺ 的电荷转移引起的带边吸收。而于 80 ℃水中浸渍发生原位化学反应后紫外吸收边红移至 368 nm 附近。这是因为 Nafion®中的 Ti(OC₄H₉)₄ 在热水中经水解缩聚反应生成了 TiO₂,因而复合膜的紫外吸收边较之丁醇钛的发生红移。TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV,对应的波长约在 387 nm 左右,由于复合膜中的 TiO₂ 是纳米级的粒子,量子尺寸效应使它的紫外吸收边出现在 368 nm,即蓝移了约 19 nm。



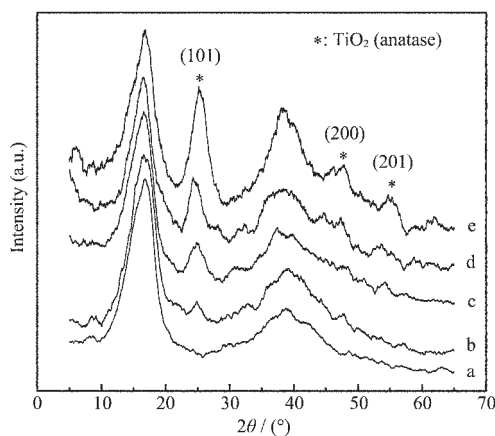
(a) Nafion® membrane; (b) Nafion® membrane after impregnation in $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; (c) Nafion® membrane after *in-situ* chemical reaction

图 2 薄膜的紫外可见吸收光谱

Fig.2 UV spectra of membranes

2.2 物相结构分析

图 3 为 Nafion®膜及 Nafion®/TiO₂ 复合膜的 XRD 图。由图中可见 Nafion®在 17°(2θ)有一较强衍射峰,它是由 Nafion 的聚四氟碳链的 16°(2θ)的无定型散射和 17.5°(2θ)的晶态散射叠加而成的^[5,11],同时在 38°~39°(2θ)间还有一较宽的衍射峰,这些值与文献报道的纯 Nafion®膜的结果一致^[6]。而复合膜在衍射角为 25°(2θ)处新出现了 TiO₂ 的衍射峰,与标准谱图(JCPDF 卡 21-1272)对比可知所掺入的为锐钛矿型的 TiO₂。对(101)晶面衍射峰利用 Scherrer 方程可



(a) Nafion®; (b) TiO₂ 4.78wt%;
(c) TiO₂ 8.55wt%; (d) TiO₂ 12.1wt%;
(e) TiO₂ 22.5wt%

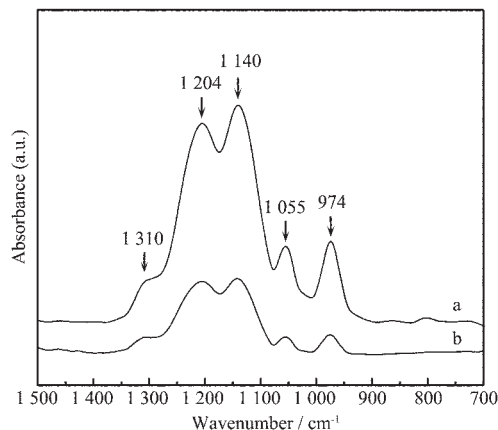
图 3 Nafion®及其复合膜的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Nafion® and Nafion®/TiO₂ composite membranes

估算出 TiO₂ 的晶粒大小约为 3.0 nm 左右。此外,随着 TiO₂ 掺杂量的增加,TiO₂ 衍射峰的强度逐渐增强,至 TiO₂ 含量增至 22.5%时,在 48°及 55°(2θ)处还可明显观察到锐钛矿型 TiO₂ 的(200)和(211)晶面衍射峰。

2.3 红外光谱

图 4 为衰减全反射法所测得的 Nafion®及 Nafion®/TiO₂ 复合膜的红外谱图。974 cm⁻¹ 处为 C-O-C 的伸缩振动峰,1055 cm⁻¹ 处为 -SO₃- 的对称伸缩振动峰,1310 cm⁻¹ 处的肩峰是 -SO₃- 的反对称伸缩振动峰,1140 cm⁻¹ 与 1204 cm⁻¹ 处的两个强吸收峰为 C-F 键的伸缩振动峰^[12]。复合膜同样具有以上这些特征峰,只是峰的强度略减,这表明 TiO₂ 的掺杂没有影响 Nafion®膜的整体结构。



(a) Nafion®;
(b) Nafion®/TiO₂ composite membrane

图 4 Nafion®及其复合膜的红外光谱图

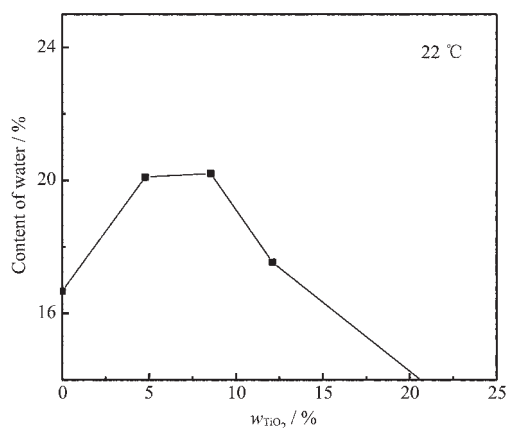
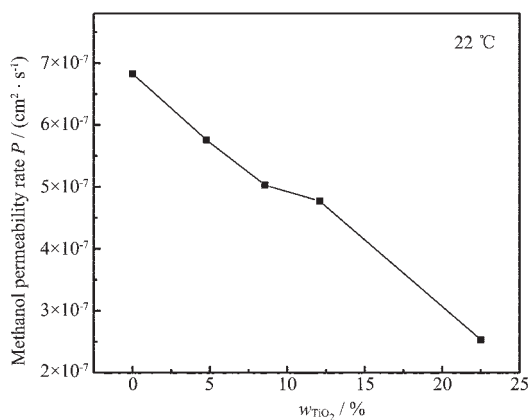
Fig.4 FTIR-ATR spectra of Nafion® and Nafion®/TiO₂ composite membrane

2.4 含水量

图 5 为膜的含水量与 TiO₂ 掺杂量的关系曲线。随着 TiO₂ 掺杂量的增加,复合膜的含水量先逐渐增加,在 TiO₂ 掺杂量约为 8.5%处达到最高值,随后,含水量随掺杂量的增加而逐渐减少,当 TiO₂ 掺杂量超过 14%时,复合膜的含水量低于纯 Nafion®膜。由此可见,TiO₂ 的适量掺杂可以提高 Nafion®膜的含水量,但如掺杂过量,TiO₂ 粒子会减少 Nafion®膜中容纳水的空间,反而降低了 Nafion®膜的含水量。

2.5 甲醇渗透率

甲醇渗透率与 TiO₂ 掺杂量关系曲线见图 6, TiO₂ 的掺杂降低了甲醇的渗透率,是因为 TiO₂ 的掺杂量越多,Nafion®的胶束网络结构中的空隙就越

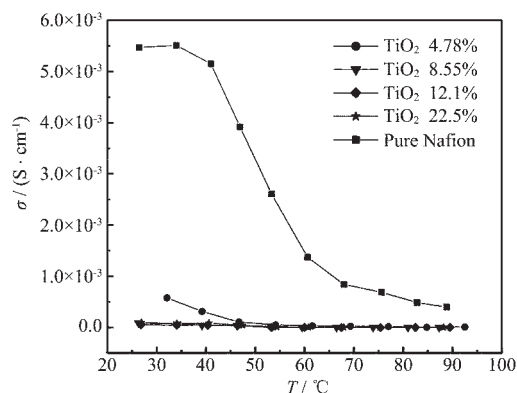
图 5 膜的含水量与 TiO₂ 掺杂量的关系曲线Fig.5 Water uptake versus TiO₂ concentration in the membranes图 6 甲醇渗透率与 TiO₂ 掺杂量的关系曲线Fig.6 Methanol permeability versus TiO₂ concentration in the membranes

少,从而使甲醇的渗透率就会更小。

2.6 电导率

图 7 为保持恒定的水蒸气压(2.644 7 kPa)下的 Nafion®膜及 Nafion®/TiO₂ 复合膜的电导率-温度曲线。随着测试温度的升高,纯 Nafion®膜的电导率减小的幅度大,而 Nafion®/TiO₂ 复合膜的电导率变化较小,可见无机纳米粒子的加入增加了膜与水形成氢键的活性位,提高了复合膜高温保持水的能力。但复合膜的电导率在室温至 90 °C 范围内均低于纯 Nafion®膜的电导率,即使对于含水量较高的复合膜如掺杂 4.78% TiO₂ 的情况也是如此。这说明膜的绝对含水量与电导率并非呈正比关系,影响质子传导性的因素不仅仅是水的含量^[13]。无机粒子掺杂后的 Nafion®膜亲水/疏水相发生了改变,离子束的微结构和离子束之间的相互作用力与原 Nafion®膜并不相同,无机粒子有可能堵塞了聚合物的质子迁移通道,

从而影响了 Nafion®原本比较畅通的“连锁式的水合质子传递”。

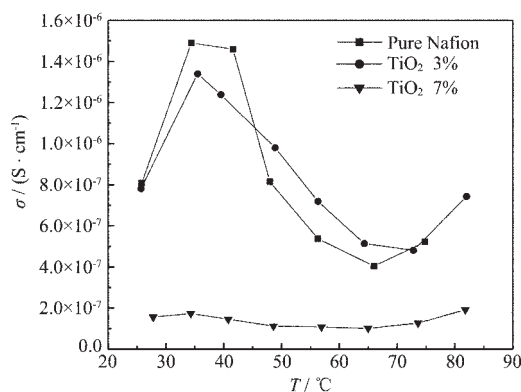


(Water vapor pressure: 2.644 7 kPa)

图 7 Nafion®膜及其复合膜的电导率-温度曲线

Fig.7 Conductivity of Nafion® and composite membranes as a function of temperature

图 8 为干燥条件下 Nafion®膜及其复合膜的电导率-温度曲线。在干燥状态时,掺杂少量 TiO₂ 复合膜的电导率明显比掺杂量较高的 TiO₂ 复合膜的电导率高,而且在 50~75 °C 的测定温区少量掺杂 TiO₂ 复合膜的导电性比纯 Nafion®膜有所提高。这说明适量无机纳米粒子的掺杂既可以降低膜的甲醇渗透率,又能够提高复合膜的高温保湿和质子传导性能。此外,在高于 75 °C 测试时,随着温度的升高,复合膜的电导率均有所升高,这将在以后的工作中对此类现象进行深入研究。



(under dry measurement condition)

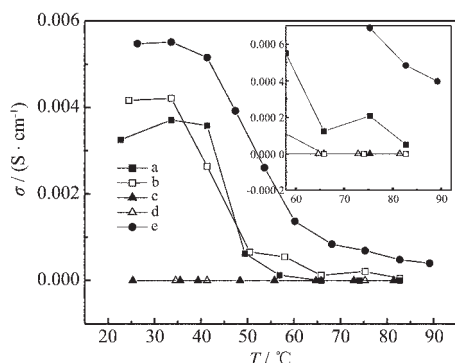
图 8 Nafion®膜及其复合膜的电导率-温度曲线

Fig.8 Conductivity of Nafion® and composite membranes as a function of temperature

2.7 水热处理对薄膜的电导率的影响

磺酸类的高聚物通过水热处理改善质子导电性的研究有过相关报导^[14-17]。本文中我们采用 160 °C 的

水热条件处理 Nafion[®]及其 TiO₂ 掺杂复合膜, 考察后处理条件对膜的结构与导电性的影响。结果表明 160 °C 水热处理 Nafion[®]及 Nafion[®]/TiO₂ 复合膜在干态时比未经水热处理的更加柔软, 预示着膜的力学性能有明显改善。而且电导率的测定结果显示: 水热处理后的 Nafion[®]及 Nafion[®]/TiO₂ 复合膜的导电性有很大程度的提高(见图 9)。对于纯 Nafion[®]膜及测定温度小于 50 °C 时的复合膜, 水热处理前后的电导率相差约 10³, 在测定温度为 55 °C 左右时电导率相差约为 10², 至 70 °C 左右时电导率相近。水热处理后的 Nafion[®]膜在干燥状态下的电导率与未经水热处理的纯 Nafion[®]膜在室温水蒸气压下的测定结果相似。这主要是与水热处理可以使膜的亲水相更具有连续性^[16,17], 减少了质子的传导阻力, 从而提高了膜的导电性有关。



(under dry measurement condition)

(a) Nafion[®] membrane after hydrothermal treatment

(b) composite membrane after hydrothermal treatment

(c) Nafion[®] membrane without hydrothermal treatment
d-composite membrane without hydrothermal treatment

(e) Nafion[®] membrane without hydrothermal treatment under water vapor pressure: 2.644 7 kPa

图 9 水热处理对薄膜的电导率的影响

Fig.9 Effect of hydrothermal treatment on the conductivity of Nafion[®] and composite membranes

3 结 论

采用原位化学反应的方法制备了 Nafion[®]/TiO₂

复合膜, XRD 测试结果表明所掺入的为锐钛矿型 TiO₂。适量 TiO₂ 的掺入不仅使 Nafion[®]膜的甲醇渗透率减小, 而且能够提高复合膜的高温保湿和质子传导性能。经水热处理后, Nafion[®]膜和 Nafion[®]/TiO₂ 复合膜的电导率均有很大的提高。

参考文献:

- [1] Malhotra S, Datta R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*:L23~L26
- [2] Watanabe M, Uchida H, Seki Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*:3847~3852
- [3] Antonucci PL, Arico A S, Creti P, et al. *Solid State Ionics*, **1999**, *125*:431~437
- [4] Tricoli V, Nannetti F. *Electrochimica Acta*, **2003**, *48*:2625~2633
- [5] Staiti P, Arico A S, Baglio V, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, *145*:101~107
- [6] Nagai M, Kobayashi K, Nakajima Y. *Solid State Ionics*, **2000**, *136~137*:249~254
- [7] Shim J, Ha H Y, Hong S A, et al. *Journal of Power Sources*, **2002**, *109*:412~417
- [8] Uchida H, Ueno Y, Hagihara H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*(1):A57~A62
- [9] Baglio V, Arico A S, Blasi A D, et al. *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*:1241~1246
- [10] LIU Qi-Zhi (刘启志), PU Hong-Ting (浦鸿汀). *Huaxue Tongbao(Chemistry Bulletin)*, **2004**, *3*:228~233
- [11] Shao Z G, Joghee P, Hsing I M. *Journal of Membrane Science*, **2004**, *229*:43~51
- [12] Gruger A, Régis A, Schmatko T, Colombari P. *Vibrational Spectroscopy*, **2001**, *26*:215~225
- [13] Damay F, Klein L C. *Solid State Ionics*, **2003**, *162~163*:261~267
- [14] Bauer B, Jones D J, Roziere J, et al. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2000**, *3*:93~98
- [15] Alberti G, Casciola M, Massinelli L, et al. *J. Membr. Sci.*, **2001**, *185*:73~81
- [16] Kima Y S, Donga L, Hickner M A, et al. *Polymer*, **2003**, *44*:5729~5736
- [17] Kima Y S, Hickner M A, Dong L, et al. *Journal of Membrane Science*, **2004**, *243*:317~326