

辐射法制备含氟磺酸型质子交换膜

王衡东¹ 孙解卿² 叶寅¹ 邱士龙¹

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

² (上海世龙科技有限公司 上海 201800)

摘要 含氟磺酸型质子交换膜是一类具有高热稳定性、化学稳定性及良好机械性能的离子交换膜, 具有极其广阔的应用前景。采用辐射法制备了一种含氟磺酸型质子交换膜, 分别测试了该膜的抗拉强度、面电阻、吸碱率等物理化学性能, 通过扫描电镜观察了其表面形貌并对其在质子交换膜燃料电池中的应用进行了初步研究。

关键词 辐射接枝, 质子交换膜

中图分类号 TB383, O631.3⁺4, TQ316.6, TQ227.4⁺2

接枝膜的辐射法制备, 是对基膜进行辐照, 产生自由基, 以与带有离子交换基团的乙烯基单体发生共聚反应, 将其接枝到基膜上; 或者先接枝上不带有功能团的单体侧链, 再通过磺化等反应引入离子交换基团。辐射接枝技术可将具有不同功能的材料结合起来, 优势互补, 形成新的膜材料。含氟聚烯烃是一类具有良好物理和化学性能的膜材料, 对含氟聚烯烃薄膜进行辐射接枝改性, 可制得热稳定性、化学稳定性与机械性能俱佳的离子交换膜, 这些离子交换膜可以用于氯碱工业、燃料电池、生物医药等诸多领域, 具有极其广阔的应用前景^[1-5]。

常用的辐射接枝法制备含氟磺酸型质子交换膜通常是分两步制得的^[6-10], 第一步, 用电子束或⁶⁰Co的 γ 射线辐照, 使苯乙烯或 α, β, β -三氟苯乙烯接枝到含氟聚合物上。由于苯乙烯单体不溶于水, 此类反应须在有机溶剂中进行。第二步, 用氯磺酸或发烟硫酸对接枝膜进行磺化。在此磺化过程中, 磺化剂的浓度、反应时间、反应温度是三个重要参数, 较难把握。在前面的工作中, 分别就聚全氟乙丙烯 (Polytetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene, FEP) 膜对丙烯酸 (Acrylic acid, AA)-对苯乙烯磺酸钠 (Sodium styrene sulfonate, SSS) 二元单体体系的共辐照接枝及预辐照接枝过程, 进行了初步研究^[11,12]。采用了 FEP 膜为基材, 使用 AA / SSS 二元单体体系, 用 γ 射线辐照法制备含氟聚烯烃质子交换膜, 测试了该质子交换膜的电阻、抗拉强度及吸碱率等性能, 并对其在质子交换膜燃料电池

(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 中的性能进行了初步研究。

1 实验材料和方法

1.1 材料

AA, 上海高桥化工厂出品, 含量 99.5% (使用前经减压蒸馏去除阻聚剂); SSS, 山东淄博红旗化工厂出品; 醋酸铜, 化学纯, 含量 $\geq 99.0\%$, 上海振欣试剂厂出品; FEP 膜, 厚度约 50 μm , 上海塑料研究所提供。

1.2 接枝膜的制备

1.2.1 共辐照方案 将 FEP 膜用丙酮擦洗干净, 与衬垫材料叠放并用玻璃棒卷成圆柱状, 捆扎好后放入盛有单体溶液的辐照管中。单体溶液由一定比例、浓度的单体、阻聚剂及去离子水配制而成。抽真空充氮气, 反复三次, 密封, 在⁶⁰Co源室中进行一定剂量和温度的辐照。

1.2.2 预辐照方案 将 FEP 膜封装在聚乙烯袋中, 抽真空充氮气, 密封, 在⁶⁰Co源室中辐照至一定剂量, 立即放入冰箱中 (-5 $^{\circ}\text{C}$) 保存。反应前, 将 FEP 膜裁剪成 7cm $\times$ 13cm 的长方形, 用丙酮擦洗干净, 与衬垫材料叠放并用玻璃棒卷成圆柱状, 捆扎后放入盛有一定浓度和比例的单体、阻聚剂及去离子水溶液的辐照管中, 抽真空充氮气, 反复三次, 在一定温度下反应一段时间。

第一作者: 王衡东, 男, 1976 年 1 月出生, 1998 年毕业于中国科学技术大学应用化学系, 现为中科院上海应用物理研究所无机化学专业在职博士, 助理研究员

收稿日期: 初稿 2006-04-10, 修回 2006-05-30

1.3 总接枝率与吸水率的测定

接枝膜从反应容器中取出后,用去离子水反复冲洗,去除均聚物,再置于去离子水中浸泡 24h,取出后用滤纸吸干其表面水份,称重 (W_a),再真空干燥,称重 (W_g),接枝率 (G_t) 和吸水率 (A) 分别按下式计算:

$$G_t = (W_g - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$A = (W_a - W_g) / W_g \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_0 为样品接枝前的重量。

1.4 磺酸盐类单体接枝率的测定

将接枝膜洗净、烘干,浸入 1mol/L 的 HCl 溶液中,使 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 转化为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。取出膜,用去离子水洗至中性,浸入盛有 5%NaCl 溶液的锥形瓶中,放置一段时间,取出接枝膜,用 0.01mol/L 的标准 NaOH 溶液滴定该 NaCl 溶液。根据 NaOH 消耗量计算 H^+ 总量(M_{H^+}),据公式 (3) 计算接枝膜中苯乙烯磺酸钠的含量 (G_s):

$$G_s = (206C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} / 1000W_0) \quad (3)$$

对于双元单体体系, G_t 为总接枝率,膜对 AA 与 SSS 的接枝率分别为 G_a 与 G_s , 则 $G_t = G_a + G_s$ 。

NaCl 溶液浸泡过程中,接枝膜上的 $-\text{COOH}$ 也会置换出 H^+ ,但数量极少可忽略。 $-\text{SO}_3\text{H}$ 是强酸性基团,其置换出的 H^+ 能抑制 $-\text{COOH}$ 的电离。此推测可由 AA 的离解平衡常数表达式证实:

$$K_a = [\text{H}^+]N_{\text{AC}}/N_{\text{AA}} \quad (4)$$

式中, $[\text{H}^+]$ 为溶液中 H^+ 的浓度, N_{AC} 为接枝膜中离解的 $-\text{COOH}$ 的量, N_{AA} 为接枝膜中 AA 的量,由 $G_t - G_s$ 求得 AA 的接枝率 (G_a)。结果表明即使在 G_s 较低时, $N_{\text{H}^+} : N_{\text{AC}} > 10$, G_s 升高时此比值更大。

1.5 抗拉强度及断裂伸长率测定

采用上海申联试验机厂制造的万能材料试验机在室温条件下测定接枝膜在干态下的抗拉强度及断裂伸长率,被测样品宽度为 15mm。

1.6 膜电阻测定

接枝膜在比重为 1.30 的 KOH 溶液中浸泡 24h,然后用 LCR-817 电阻测定仪测定膜的电阻,被测样品面积为 10cm^2 ,膜面电阻 R 按下式计算:

$$R = (R_1 - R_0) \times 10 (\Omega \text{ cm}^2) \quad (5)$$

R_1 、 R_0 分别代表加膜后电阻及空白电阻。

1.7 接枝膜在碱中膨胀度及吸碱量的测定

将一定面积的接枝膜放在比重为 1.30 的 KOH 水溶液中浸泡 24 h,测量浸泡后的面积(S)及样品浸泡前后的重量(W_g , W),按下两式计算在碱中膨胀度 ΔS 及吸碱量 C_A

$$\Delta S = (S - S_0) / S_0 \times 100\% \quad (6)$$

S_0 代表接枝前膜面积

$$C_A = (W - W_g) / W_g \times 100\% \quad (7)$$

1.8 离子交换容量的测定

称取 0.5g 膜,用 50mL 0.10mol/L NaOH 溶液浸泡 24h,取出膜,用 0.10mol/L 的标准 HCl 溶液滴定溶液中碱的含量,计算离子交换膜消耗的碱量,以及膜的离子交换容量。

1.9 燃料电池试验

此试验使用美国 Electro.Chem. 公司的单电池(石墨极板),活性面积为 5cm^2 ,电极也由 Electro.Chem. 公司提供,铂载量为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ (已经 PTFE 和 Nafion 溶液处理)。MEA (Membrane electrode assembly, 膜电极三合一组件)的制备工艺如下:将该质子交换膜分别在 3% H_2O_2 和 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中 80°C 处理 1h,以去除其可能带有的有机物及杂质,用去离子水清洗并在沸腾的蒸馏水中煮 2h。将预处理后的质子交换膜夹在两片电极间,在压机中 130°C 7.5Mpa 热压 90s,即制得电池试验用 MEA。电池试验用气体为高纯氢气 (99.99%) 和氧气 (99.999%),气体均经过加湿处理,流量为 $200\text{mL}/\text{min}^{-1}$ 。电池试验在美国 Arbin 仪器公司的 FCTs 燃料电池测试系统上进行。

2 结果和讨论

2.1 辐射接枝工艺的研究

图 1 和图 2 是 FEP-g-SSS/AA 膜的共辐照工艺的接枝率。图 1 表明,在辐照时间相同而剂量率不同时, G_t 、 G_s 以及 G_a 均随吸收剂量的增加而增大,但 G_a 远大于 G_s ,且受剂量变化的影响较大。其原因在于 SSS 具有强亲水性且基团较大,使之竞争憎水性基体 FEP 上活性点的能力要弱于 AA。

图 2 表明,在相同剂量率下, G_t 、 G_a 和 G_s 随着辐照时间呈直线上升,辐照时间达 44h 后, G_t 和 G_a 的上升速度变缓。吸收剂量率相同,则基材上活性点的产生速率也相同,因而单体自由基的生成量是影响接枝率的关键所在。随着辐照时间的增加,

单体自由基的生成量不断增加,接枝率也不断提高。但长时间辐照使单体溶液的粘度因单体均聚反应而大为提高,这使单体在溶液中的扩散速率下降,接枝率的增长速率也下降。

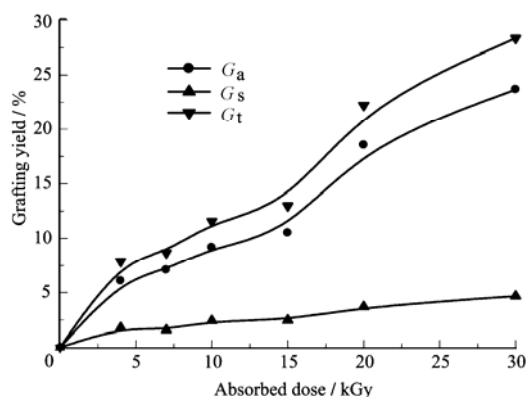


Fig.1 Grafting yield of FEP films irradiated at different dose rate, for 16 hours at 30°C with monomers of 3mol/L in total concentration (molar ratio of SSS/AA=1/2) and with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ of 0.1wt% in concentration

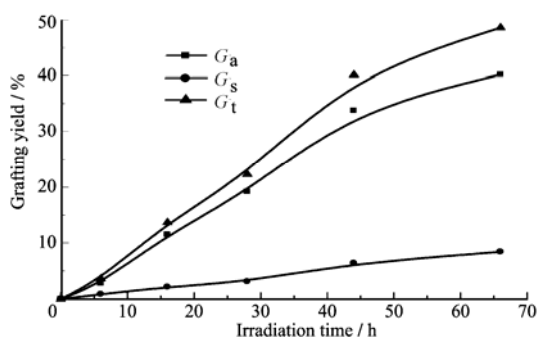


Fig.2 Grafting yield of FEP films irradiated at 0.7kGy/h to different hours at 30°C with monomers of 3mol/L in total concentration (molar ratio of SSS/AA=1/2) and with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ of 0.1wt% in concentration

图3和图4是FEP接枝膜的预辐照工艺的接枝率。由图3,反应初期的 G_t 、 G_s 与 G_a 均随反应时间一起增长, G_a 也远大于 G_s ,但反应6h后,接枝率增长趋缓;10h后,接枝率几乎不再增长。预辐照接枝反应基本由单体的扩散速率控制,反应进行一段时间后,因单体溶液的粘度增大而大大限制了接枝率的提高,到反应后期,膜上的长寿命自由基已消耗殆尽,接枝率不再增加。

图4为预辐照反应的吸收剂量对FEP膜接枝率的影响。在剂量较小时 G_t 、 G_s 以及 G_a 均随吸收剂量增加,但剂量超过100kGy后的接枝率有所下降。由此可见,在一定的吸收剂量范围内,辐照膜产生的长寿命自由基数目固然取决于吸收剂量,但剂量过高时,FEP膜的辐射降解反而会导致长寿命自由基数目减少,降低膜的接枝率。

根据图1—4展示的接枝率变化,可用剂量与反应时间控制含氟磺酸型质子交换膜的接枝率。

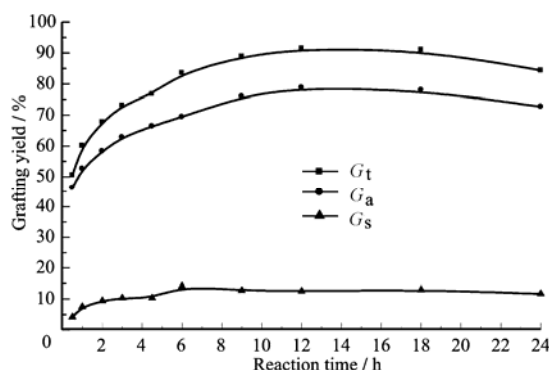


Fig.3 Grafting yield of FEP films irradiated under N_2 to 100kGy and reacted for different hours at 70°C with AA/SSS monomers of 4.0mol/L in total concentration (molar ratio of SSS/AA=1/3) and with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ of 0.0001wt% in concentration

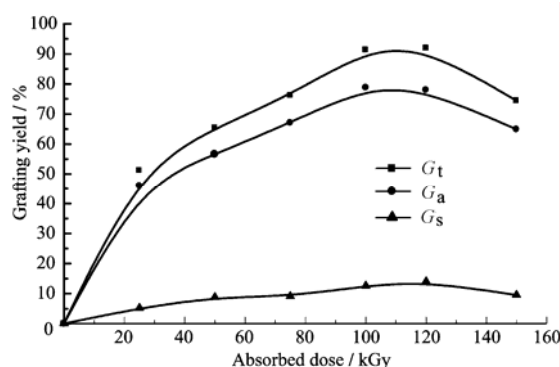


Fig.4 Grafting yield of FEP films irradiated under N_2 to different doses and reacted at 70°C for 12h with monomers of 4.0 mol/L in total concentrations (molar ratio of SSS/AA=1/3) and with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ of 0.0001wt% in concentration

2.2 接枝率对膜的力学性能的影响

图5为共辐照接枝膜样品的抗拉强度,可发现单元接枝膜和二元接枝膜的抗拉强度均随接枝率的增加而上升。这可能是由于在此接枝率范围内,FEP膜上发生的接枝反应主要在膜的表层进行,还未达到整体接枝;这些样品系共辐照法制备,其吸收剂量较低,接枝膜内部的晶区结构并未遭到破坏,使得其抗拉强度不仅没有下降,反而在膜表层接枝链的协同作用下有所增加,接枝率越高,抗拉强度越大。

图6中的结果显示,两种接枝膜的断后伸长率几乎都随着接枝率的增加呈线性下降,这是由于基膜经接枝反应后,其表面至内部的不均匀度增加,从而在拉伸过程中表面至内部各部分无法均匀受力而更易断裂。接枝率越高,接枝膜的这种不均匀性越严重,其断裂的几率就越高而断后伸长率也越小。

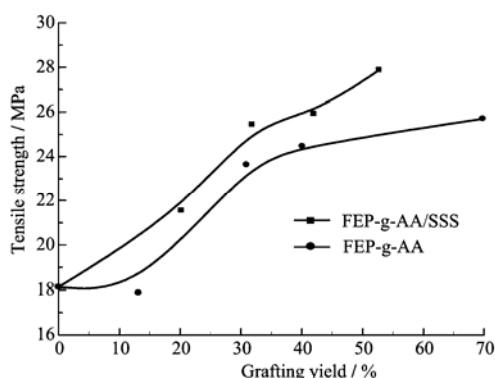


Fig.5 Effect of the grafting yield on tensile strength of the FEP films

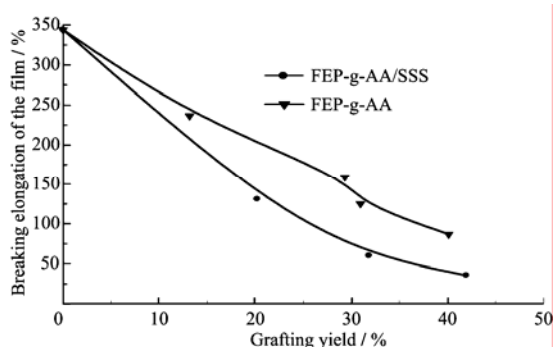


Fig.6 Effect of the grafting yield on elongation at break of the FEP films

2.3 接枝率对膜的面电阻的影响

图7表明,在接枝率较小时,膜的电阻并无大的下降,当总接枝率为20.2%时,其所对应的面电阻值仍高达 $69.6\Omega\text{ cm}^2$,几乎等同于未接枝膜的面电阻,这是由于接枝率较低时,接枝的单体主要集中于膜的表层,并未深入渗透到膜的内部,这就造成接枝膜中间部分仍无法导通离子,同时,在接枝率较低时,膜的吸碱率很低,使得膜置于KOH溶

液中浸泡时不能被碱完全浸润,这也造成接枝膜的面电阻偏高。随着接枝率的进一步上升,接枝膜的面电阻开始大幅度下降,直到接枝率达到一定数值时,其面电阻下降速率又迅速减小,这时的接枝膜已基本实现了整体均匀接枝,故其面电阻会降低到一个较小值($<0.1\Omega\text{ cm}^2$)。

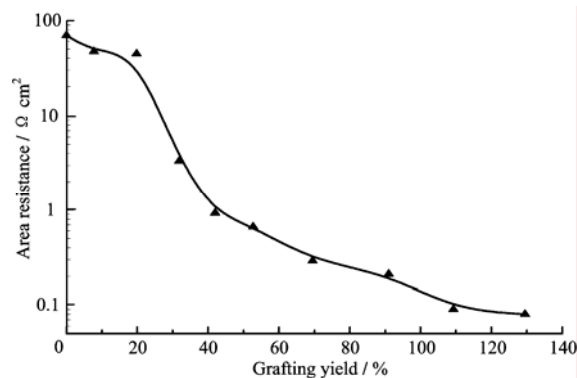


Fig.7 Effect of the grafting yield on area resistance of the FEP films

2.4 接枝率对膜其他性能的影响

表1中显示的是接枝率对膜的吸水率、吸碱率、吸碱膨胀率及离子交换容量的影响,从表1中可以看出,随着膜的接枝率增加,其吸水率、吸碱率、吸碱膨胀率及离子交换容量都有相当程度的增加,吸水率的增加不如吸碱率大;在接枝率较小时,单元接枝膜的吸水率、吸碱率及吸碱膨胀率都高于相同接枝率的双元接枝膜,但是当接枝率较高时,尤其是SSS的接枝率较高时,其吸水率、吸碱率及吸碱膨胀率都高于相同接枝率的单元接枝膜,这是因为SSS具有较强的亲水性,在接枝到膜上的SSS和

Table 1 Effect of the grafting yield on several performance of the FEP films

Samples	G_t	G_a	G_s	DWA / %	DBA / %	DS / %	IEC / meq g ⁻¹
1	13.8	13.8	0	2.7	26.7	7.1	1.66
2	26.9	26.9	0	5.3	35.7	18.8	2.90
3	130.2	130.2	0	37.3	64.0	25.4	7.05
4	7.8	7.1	0.7	2.8	14.3	1.0	0.94
5	19.8	17.8	2.0	3.1	25.4	8.2	2.06
6	51.2	46.0	5.2	35.4	54.8	5.1	4.18
7	69.5	60.9	8.6	31.8	57.2	23.2	5.06
8	91.0	78.9	12.1	38.6	61.1	25.4	5.75
9	109.3	94.7	14.6	77.0	93.0	34.6	6.24

DWA: Degree of water absorption DBA: Degree of base absorption. DS: Degree of swelling in KOH IEC: Ion-exchange capacity

AA 两种单体的共同作用下,膜的吸水率和吸碱率会有一个提高。同时由于两种单体的存在,反应得到的接枝膜的不均匀度更高,所以二元接枝膜的吸碱膨胀率在接枝率较高时更大。二元接枝膜的离子交换容量较接近理论值,这是因为 SSS 中的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团具有强的离子交换能力,而 AA 是一种弱酸,其 $-\text{COOH}$ 基团的离子交换能力较弱,在接枝率较高时, $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团中的 H^+ 离子仍可以完全交换出来,而 $-\text{COOH}$ 基团的 H^+ 离子有相当一部分不能顺利实现离子交换。

2.5 接枝前后膜表面形貌的变化

图 8 是 FEP 膜的 SEM 图像。(a)是基材膜喷金 30s 后拍摄下的放大两万倍的电镜照片,可以看到

基材膜表面是比较平滑的。(b)是单元接枝膜(接枝率为 40.1%)的电镜照片,从图 8 中可以看出接枝后膜的表面由平滑变为粗糙。(c)是二元接枝膜($G_t=20.2\%$, $G_s=3.7\%$)喷金 30s 后拍摄下的放大两万倍的电镜照片,从中可以看出膜表面也变得粗糙。(d)是二元接枝膜($G_t=20.2\%$, $G_s=3.7\%$)经硝酸银处理后拍摄下的放大一万倍的电镜照片,可以看到膜的表面出现了一些突起,不再是原有基膜较为平滑的表面形态。从这些 SEM 图像可以看出, FEP 膜在接枝反应过后,表面形态出现了较为明显的变化,说明单体扩散到膜上实现了接枝后,破坏了基膜的表面结构,造成膜表面不均匀度增加,这也是膜的断裂伸长度大幅下降的原因所在。

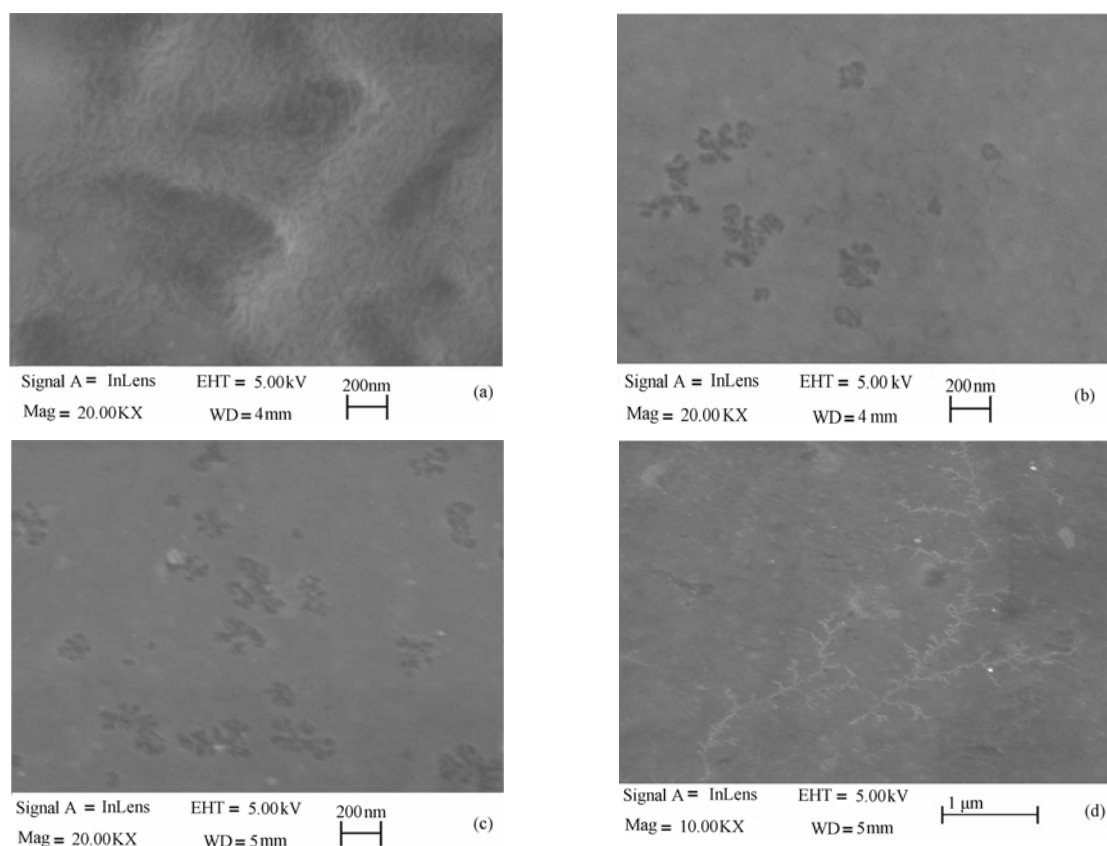


Fig.8 SEM images of FEP films: (a) FEP; (b)FEP-g-AA; (c)FEP-g-PSSS/AA; (d)FEP-g-PSSS/AA(silver nitrate treatment)

2.6 燃料电池试验

在一般 PEMFC 的性能测试中,多数采用电池极化曲线表征电池性能。图 9 和图 10 是使用制备的 FEP 二元接枝膜($G_t=40.2\%$, $G_s=7.1\%$)作为质子交换膜的单电池极化曲线图。图 9 为电池在 25℃、40℃和 60℃的电池电压对放电电流图,通常情况下,温度的升高一般将使电池开路电压下降,但电化学反应将加快,极化性能将变好。特别是在电流

较大,温度较高时,电池的极化性能较好。图 10 是在 60℃时的电池电压对放电电流图,可以看出,当反应气体(H_2 和 O_2)压力增大时,电池极化性能有较大改善,这是因为反应气压力增加将改善电池的传质过程,增加电池的放电电压。从电池试验的结果可以看出,该膜具有一定的质子交换能力,可以在 PEMFC 中充当质子交换膜,但是该膜的质子交换能力有限,故其可以达到的电流密度较低($200\text{mA}/\text{cm}^2$)。

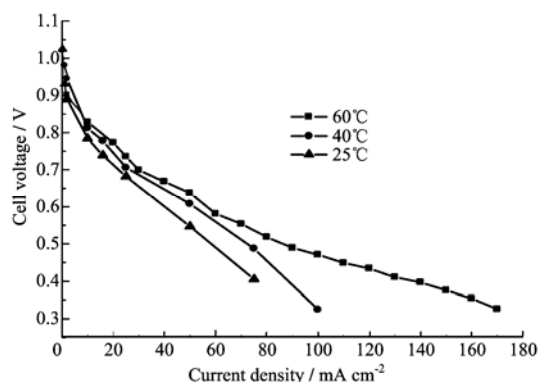


Fig.9 Polarization curves from a PEM test cell at O₂ of 15psi, H₂ of 15psi and different temperature

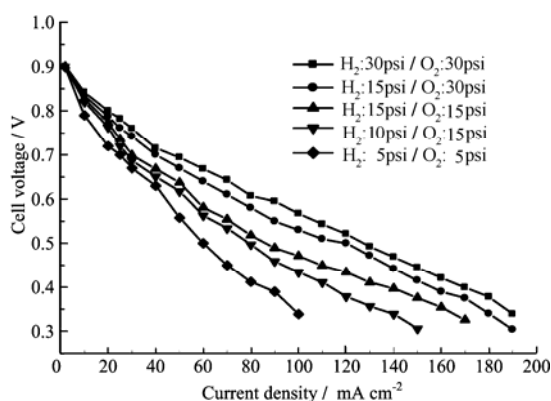


Fig.10 Polarization curves from a PEM test cell at 60°C and different gas pressure

3 结论

通过辐射接枝的方法可以制备出不同接枝率的含氟磺酸型质子交换膜,这种质子交换膜具有较好的抗拉强度(> 20MPa),较低的面电阻(< 0.1Ω cm²)和一定的离子交换容量,但是这种接枝膜的断裂伸长率比未经处理的 FEP 基膜有了较大幅度的下降,这是由于接枝单体破坏了膜的表面结构造成的。在

质子交换膜燃料电池中,这种接枝膜表现出了一定的质子交换能力,但是由于 SSS 接枝率偏低及质子传递能力较差的缘故,用该膜制备的 MEA 组装的电池性能较差,电流密度仅能达到 200mA/cm² (Volatage < 0.4V),与相同厚度的 Nafion112 膜相比有较大差距,仍需进一步改进。

参考文献

- 1 Yeo R S, Zeldin A, Kukacka L E. J Appl Polym Sci, 1981, **26**(4): 1159-1165
- 2 Srinivasan S, J Electrochem Soc, 1989, **136**(2): 41-48
- 3 Ralph T R. Platinum Metal Rev, 1999, **43**(1): 14-17
- 4 Momose T, Yoshika H. J Appl Polym Sci, 1989, **38**(11): 2091-2101
- 5 Momose T, Yoshika H, Ishigaki I. J Appl Polym Sci, 1989, **37**(10): 2817-2826
- 6 Wang H, Capuano G A, J Electrochem Soc, 1998, **145**(3): 780-784
- 7 Gupta B, Buchi F N, Scherer G G. J Appl Polym Sci: Part A: Polymer Chemistry, 1994, **32**(10): 1931-1938
- 8 Gupta B, Buchi F N, Staub M, *et al.* J Appl Polym Sci: Part A: Polymer Chemistry, 1996, **34**(10): 1873-1880
- 9 Lehtinen T, Sundholm G, Holmberg S, *et al.* Electrochem Acta, 1998, **43**(12-13): 1881-1890
- 10 Rouilly M V, Kotz E R, Haas O, *et al.* J Membrane Sci, 1993, **81**(1-2): 89-95
- 11 WANG Hengdong, YE Yin, QIU Shilong, Nucl Sci Tech, 2005, **16**(1): 25-30
- 12 叶寅, 王衡东, 邱士龙. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, **23**(4): 219-222
YE Yin, WANG Hengdong, QIU Shilong. J Radiat Res Radiat Process, 2005, **23**(4): 219-222

Preparation of fluoride sulfonic proton exchange membrane by irradiation induced grafting

WANG Hengdong¹ SUN Xieqing² YE Yin¹ QIU Shilong¹

¹ (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

² (Shanghai Shilong Hi-Tech.Ltd.Corp., Shanghai 201800)

ABSTRACT Fluoride sulfonic proton exchange membrane has a much bright future for its high thermal stability, high chemical stability and good mechanical strength. In this paper, we prepared a fluoride sulfonic proton exchange membrane by irradiation induced grafting, and tested the membrane for its physical and chemical property such as tensile strength, area resistance and degree of base absorption, etc. The membrane was observed by SEM and tested in a proton exchange membrane fuel cell for further research.

KEYWORDS Irradiation induced grafting, Proton exchange membrane

CLC TB838, O631.3⁺4, TQ316.6, TQ227.4⁺2