

文章编号:1006-3471(2004)01-0027-08

# 不同 EW 值的 sPTFS/ PTFE 复合膜性能研究

付永柱,邢丹敏,衣宝廉\*,张华民

(中科院大连化学物理研究所燃料电池工程中心,辽宁 大连 116023)

**摘要:** 将两种不同 EW 值的聚, -三氟苯乙烯(sPTFS)树脂浸入到多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜的孔中,制成 sPTFS/ PTFE 复合膜用于质子交换膜燃料电池(PEMFC). 并对该复合膜的吸水率,电导率,机械强度及其装配的电池性能进行了测试. 与其它均质膜相比,复合膜明显降低了吸水率,同时也降低了电导率,增加了机械强度. 在电池温度为 80 ,  $H_2/O_2$  压力为 0.2/0.2 MPa 条件下,两种复合膜装配电池的性能优于 Nofion 115 膜. 低 EW 值的复合膜电池性能优于高 EW 值的电池性能,但电池稳定性相对较差.

**关键词:** 聚, -三氟苯乙烯;复合膜;EW 值;质子交换膜燃料电池;电池性能

**中图分类号:** TM 911.4

**文献标识码:** A

至今,质子交换膜燃料电池(PEMFC)大多数使用的是全氟的质子交换膜,如 Nofion 膜, Dow 膜等. 由于这些膜为全氟高分子材料,其制备过程比较烦琐,且成本较高,这是限制质子交换膜燃料电池商业化的一个主要因素<sup>[1]</sup>.

部分氟化膜以其相对低廉的价格和具有很好的化学稳定性而成为研究的焦点,其中最具有代表性的是 Ballard 公司的第三代质子交换膜 BAM 3G<sup>[2]</sup>,它是磺化三氟苯乙烯与取代的三氟苯乙烯的共聚物,有着优良的化学稳定性. 由其装配的单电池稳定寿命接近 15 000 h,但关于 BAM 3G 的一些性能参数如离子传导率,化学组成,机械强度等则未见详细介绍. Alfred E. Steck 等<sup>[3]</sup>报道了基于磺化三氟苯乙烯共聚复合膜的一些性能,其中提到此类均质膜具有脆性和较差的机械强度,从而成为限制其应用的主要原因. Wei 等<sup>[4]</sup>通过比较指出,当量值(EW)低于约 380 g·mol<sup>-1</sup>的这类共聚膜更容易在脱水状态下变脆. 作者先前的研究发现,以多孔 PTFE 为底膜的磺化聚, -三氟苯乙烯复合膜具有良好的尺寸稳定性和电池性能.

本文进一步以 PTFE 多孔膜作底膜,分别使用两种 EW 值(329 g·mol<sup>-1</sup>和 867 g·mol<sup>-1</sup>)的磺化聚, -三氟苯乙烯(sPTFS)树脂制得复合膜,测定并研究了这两种复合膜的成膜性能,吸水率,质子传导率,以及由该复合膜装配的燃料电池性能与稳定性,并与 Nofion 膜进行比较.

收稿日期:2003-02-26,修订日期:2003-05-12

\* 通讯联系人, Tel: (86-411) 4379097, E-mail: blyi@dicp.ac.cn

## 1 实验部分

### 1.1 sPTFS/PTFE 复合膜的制备

先将 sPTFS 树脂(上海有机研究所,型号:SP95 和 SP161)溶于 DMF 溶液,配成约  $w = 5\%$  的溶液.聚四氟乙烯(PTFE)多孔膜(上海,厚  $20 \pm 1 \mu\text{m}$ )经预处理后,绷紧在一个聚四氟乙烯框上,然后平铺于热玻璃台板上。将已配好的 sPTFS 树脂溶液倒入框中,加热蒸干溶液即得 sPTFS/PTFE 复合膜,取下放在去离子水中保存备用。树脂的浸入量可根据膜浸前浸后的重量差确定。

### 1.2 扫描电镜(SEM)分析

用扫描电镜(日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型)观察多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜和 sPTFS/PTFE 复合膜的表面及断面形态,分析比较 sPTFS 浸入 PTFE 膜后表面的变化。

### 1.3 吸水率和水化前后尺寸变化测量

将均质膜( $60 \mu\text{m}$ )与不同厚度的复合膜于不同温度下的去离子水中浸泡 1 h 取出,用滤纸吸去膜表面的水分后称重( $W_1$ )。然后将膜置于真空烘箱,  $120^\circ\text{C}$  下烘 12 h 后称重( $W_2$ )。膜的含水率由按以公式计算:

$$= (W_1 - W_2) / W_2 \times 100\% \quad (1)$$

将不同厚度的复合膜(尺寸  $5 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ )于  $25^\circ\text{C}$  的去离子水中浸泡 24 h,然后再浸泡在  $80^\circ\text{C}$  的去离子水中 8 h,设浸泡前后的尺寸分别为  $L_1, L_2$ ,其变化率  $L$  定义为:

$$L = (L_1 - L_2) / L_1 \times 100\% \quad (2)$$

### 1.4 机械强度测量

测量放置在去离子水中保存 3 d 后的湿膜拉伸强度。按 GB-13022-91 标准,将膜裁成 6 mm 宽的长方形,标线间的距离为 25 mm。在 AG-2000A 材料实验机(Shimadzu, AUTograph 型)上拉伸,拉伸速率为  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 1.5 电导率测量

膜的电导率由 AC 阻抗测量,频率范围  $1 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。将膜夹在两个直径为 2 cm 的钢片之间,整个模具置于水蒸汽饱和的恒温槽中测试,取 Nyquist 图中谱线与实轴的交点为膜的阻值( $R$ )。膜的电导率由式(3)计算:

$$= (1/R) \cdot (l/A) \quad (3)$$

式中: $l$  为膜厚; $A$  为测量膜面积(本实验为  $3.14 \text{ cm}^2$ )。

### 1.6 电池性能测试

为使电极中催化剂与电解质膜尽可能有效接触,需采用热压技术。将自制电极(面积  $5 \text{ cm}^2$ , Pt 担量  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )分别置于质子交换膜的两侧,催化层朝向膜,在油压机上于  $120^\circ\text{C}$  下热压。先微施压力,将膜内的水分排出,再提高到 2 MPa,热压 40 s,迅速取出,冷却,即得三合一膜电极。将此电极装入自行设计的电池评价装置,电池温度为  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{O}_2$  增湿温度分别为  $55^\circ\text{C}$  和  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{O}_2$  压力为 0.2 MPa。电池寿命测试时,给定电流密度,不定期记录电池电压。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜的 SEM 扫描电镜照片

图 1 是 PTFE 多孔膜的表面和浸入 sPTFS 树脂的复合膜表面的 SEM 扫描电镜照片.



图 1 PTFE 多孔膜(a)和 sPTFS(329)/ PTFE 复合膜(b) ,sPTFS(867)/ PTFE 复合膜(c) 表面的扫描电镜形貌

Fig.1 SEM photomicrographs of the porous PTFE membrane (a) and the sPTFS(329)/ PTFE (b) , sPTFS(867)/ PTFE(c) composite membrane

如上,多孔 PTFE 膜表面为粗糙多孔状态,而经复合后的膜表面相对平整些,没有了明显的大孔,说明此时已在多孔膜表面形成一层薄薄的树脂层.对比两种复合膜表面,sPTFS(329)/ PTFE 的相对粗糙,而 sPTFS(867)/ PTFE 的既光亮又光滑,可见由于树脂的 EW 值不同,由其形成的复合膜表面形态也不相同.

图 2 是 sPTFS(329)和 sPTFS(867)两种复合膜的断面 SEM 照片.从图中可以看到,前者相对较均匀,分布好一些,而且该膜相对柔软,后者则硬一些.

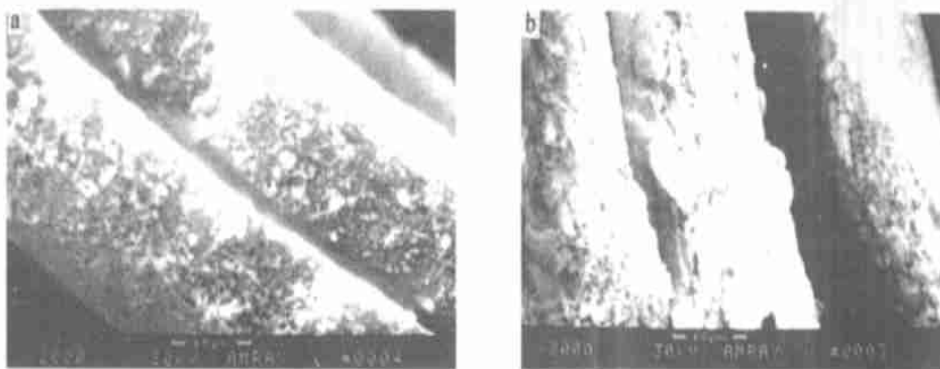


图 2 sPTFS(329)/ PTFE 复合膜(a)和 sPTFS(867)/ PTFE 复合膜(b)断面扫描电镜形貌

Fig.2 SEM photomicrographs cross section of the sPTFS(329)/ PTFE(a) and the sPTFS(867)/ PTFE(b) composite membrane

### 2.3 膜的吸水率和水化前后尺寸变化

图 3 示出 sPTFS 均质膜与不同厚度的两种 sPTFS/PTFE 复合膜之吸水率随温度变化关系,不同厚度复合膜的树脂含量见表 1.

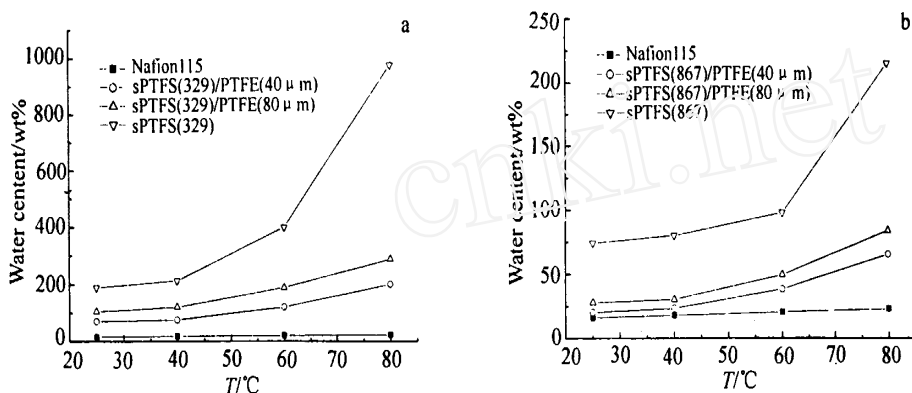


图 3 不同厚度的 sPTFS/PTFE 复合膜吸水率随温度变化关系

Fig. 3 Water content of sPTFS/PTFE composite membranes with different thickness as a function of temperature

表 1 不同厚度复合膜的树脂含量

Tab. 1 Resin content of composite membranes with different thickness

Composite membranes	Thickness/ $\mu\text{m}$	Resin content/ wt %
sPTFS(329)/PTFE	40	142.5
sPTFS(329)/PTFE	80	284.9
sPTFS(867)/PTFE	40	160.0
sPTFS(867)/PTFE	80	348.5

如图可见,以上 3 种膜的吸水率均随温度的增加而增加,与 Nafion 115 膜( $EW = 1100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )相比,吸水率大了许多,这是由于 sPTFS 树脂的  $EW$  值低,从而吸水率大.但由于复合膜的中存在着憎水的 PTFE,故后者的吸水率也远小于均质膜.又图 3 表明, $EW$  值为  $329 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  的 sPTFS 均质膜或其复合膜的吸水率都比  $EW$  值为  $867 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  的高很多,虽然经过复合可以降低吸水率,但用  $EW$  值较小的复合膜,其吸水率仍不能满足燃料电池对 PEM 的要求.

sPTFS 均质膜及其复合膜和 Nafion 115 膜于水化后的尺寸变化见表 2. 显然,复合膜经水化后的尺寸变化远远小于其均质膜,表明 PTFE 的存在能使复合膜保持较好的尺寸稳定性.此外,sPTFS 也会由于  $EW$  值的不同而影响其尺寸变化,据此选择合适  $EW$  值的 sPTFS,可望制得尺寸稳定性优于 Nafion 膜的复合膜.

表 2 sPTFS/ PTFE 复合膜和 Nafion 膜水化前后尺寸变化

Tab. 2 Dimension change upon hydration for sPTFS/ PTFE membranes and Nafion membrane

Membranes	Thickness/ $\mu\text{m}$	Dimensional change/ %		
		Length	Breadth	Thickness
sPTFS(329)	40	123.0	110.4	152.2
sPTFS(329)/ PTFE	40	25.6	17.2	40.5
sPTFS(329)/ PTFE	80	27.1	18.3	55.3
sPTFS(867)	40	89.1	79.7	100.2
sPTFS(867)/ PTFE	40	10.0	7.2	26.5
sPTFS(867)/ PTFE	80	15.6	10.3	30.3
Nafion 115	125	23.1	11.7	34.6

### 2.3 膜的机械强度

对被水溶胀的膜,其拉伸强度是一个很重要的参数.表 3 比较了 sPTFS 均质膜与复合膜的湿态拉伸强度.从表中可以看出,较之 sPTFS 均质膜,sPTFS/ PTFE 复合膜的强度增加很多,且薄膜的断裂拉伸强度大于厚膜的断裂拉伸强度.这是因为膜越薄,其断裂拉伸强度就越接近于底膜(PTFE)的断裂拉伸强度.其次,对同一厚度的膜,则 EW 值高的断裂拉伸强度低于 EW 值低的.如与 Nafion 112 膜相比,则 sPTFS(329)/ PTFE 复合膜的强度低很多,而 sPTFS(867)/ PTFE 复合膜的强度与其相当,可满足燃料电池工作要求.

表 3 sPTFS/ PTFE 复合膜与 Nafion 膜的断裂拉伸强度比较

Tab. 3 Break strength of the composite membranes and Nafion membranes

Membranes	Thickness/ $\mu\text{m}$	Break strength/ MPa
sPTFS(329)	40	8.5
sPTFS(329)/ PTFE	40	15.2
sPTFS(329)/ PTFE	80	12.1
sPTFS(867)	40	20.6
sPTFS(867)/ PTFE	40	41.7
sPTFS(867)/ PTFE	80	29.6
Nafion 112	50	23.1
Nafion 115	87.5	54.1

### 2.4 膜的电导率

图 4 示出两种 EW 值的 sPTFS 均质膜及其复合膜的电导率随温度变化.如图可见,不论

是均质膜或复合膜,其电导率均随温度的升高而增加,且后者的电导率低于前者.这是由于复合膜含有两种组分,而其中只有 sPTFS 树脂能传导质子,膜中 PTFE 的存在不仅降低了膜的电导率,同时也因为树脂含量相对减少而使得复合膜的电导率变化不如均质膜的明显.此外,不论是均质膜或者复合膜,EW 对电导率的影响均大致相同.

## 2.5 复合膜的 PEMFC 性能

图 5 为使用两种 EW 值的 sPTFS 复合膜和使用 Nafion 115 膜装配的燃料电池的极化曲线.图中表明,在电流密度小于  $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的区间内,sPTFS/PTFE 复合膜的电池性能低于 Nafion 115 膜,其开路电压也低很多.这是因为,sPTFS/PTFE 复合膜是由两种物质复合在一起的质子传导膜,由于 sPTFS 与 PTFE 结构上的差异,使得两者并不能完

全“相容”形成均一结构,这就难免产生膜结构上的不致密性,又因该膜厚度比 Nafion 115 膜的薄,极化时将会有相当量的  $\text{H}_2$  从阳极透过膜向阴极扩散,以致电池性能随之下降.但在高电流密度区(大于  $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),则两种 sPTFS/PTFE 复合膜的电池性能明显高于 Nafion 115 的,而且由于前者膜的厚度小于 Nafion 115 膜,从而没有明显的扩散极化区域出现.相同厚度下,低 EW 值的 sPTFS(329)/PTFE 膜的电池性能优于高 EW 值的 sPTFS(867)/PTFE 膜,这与两者电导率关系一致.

图 6 给出  $60 \mu\text{m}$  厚两种 EW 值的 sPTFS/PTFE 复合膜的电池放电性能.如图可见,对 sPTFS(867)/PTFE 复合膜,由其装配的燃料电池在  $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下经过 180 h 放电后未见电池性能明显下降,而由 sPTFS(329)/PTFE 复合膜装配的电池经 60 h 后则性能急剧变坏.这当归因于后者树脂 EW 值低,虽经复合,其吸水率仍然很高且尺寸稳定性不够理想,在电池环境中长时间运行后 MEA 发生分离,而 EW 值相对高的复合膜稳定性要好很多.

## 3 结 论

1) 选用适宜 EW 值的聚 , , -三氟苯乙烯(SPTFS)可以制得分布均匀,结构稳定的 sPTFS/PTFE 复合膜,并可相对改善树脂本身的一些缺点,如脱水后易脆,吸水率高,机械强度低等. 2) 复合膜的电导率约在  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  范围,虽然经过复合后电导率有所降低,但其仍能满足燃料电池的性能要求,EW 值对复合膜电导率的影响与对均质膜的影响一致,且复合膜电导率随温度的变化相对均质膜要小. 3) 两种 EW 值的复合膜装配的电池性能均优于 Nafion 115 膜,低 EW 值的复合膜比相同厚度高 EW 值的复合膜装配的电池性能要好,但稳定性差些,较高 EW 值的复合膜具有较好的电池性能稳定性.

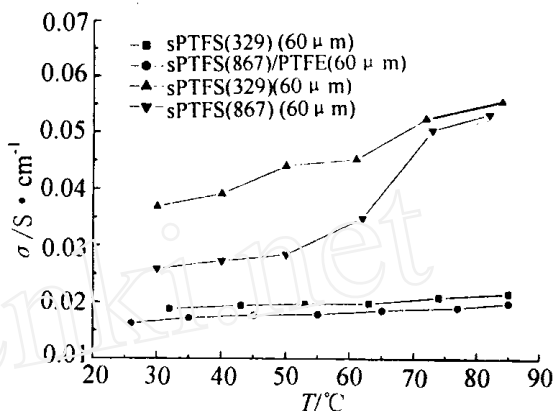


图 4 两种 sPTFS 均质膜与复合膜的电导率与温度的变化关系

Fig. 4 Conductivity of two types of sPTFS homogeneous and their composite as a function of temperature

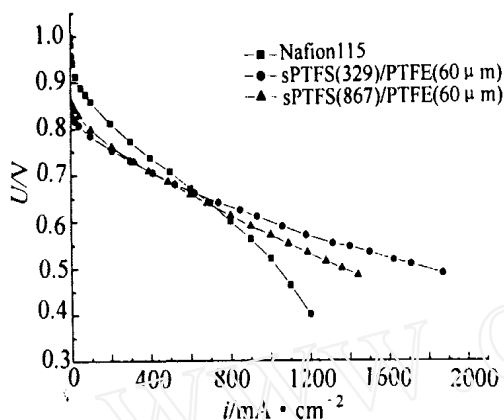


图 5 sPTFS/PTFE 复合膜与 Nafion 115 膜装配燃料电池的极化曲线

Fig. 5 Polarization curve of sPTFS/PTFE composite membranes and Nafion 115 membrane

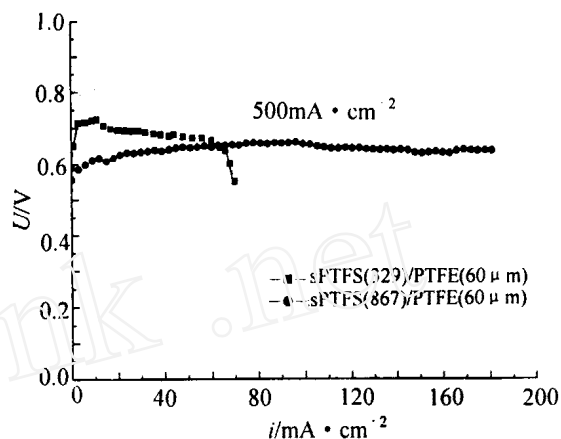


图 6 两种 EW 值的 sPTFS/PTFE 复合膜放电性能比较

Fig. 6 Comparison of the stability for sPTFS/PTFE composite membranes with different EW value  
 $T_{\text{Cell}} = 80$   $P_{\text{H}_2} = 0.2$  MPa  $P_{\text{O}_2} = 0.2$  MPa  
 $T_{\text{H}_2} = 55$   $T_{\text{O}_2} = 50$

综合比较两种复合膜,虽然低 EW 值的复合膜具有很好的电导率,很好的电池性能,但由于其吸水率仍然很高,严重影响其工作时的尺寸稳定性,机械强度和寿命,所以 EW 值相对高些的 sPTFS 与多孔 PTFE 复合膜应该具有良好的应用前景.

## Study of sPTFS/PTFE Composite Membranes with Different EWs

FU Yong-zhu, XING Dan-min, YI Bao-lian\*, ZHANG Hua-min

(Fuel Cell R & D Center, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, Dalian 116023, China)

**Abstract:** In this paper, sPTFS/PTFE composite membranes for PEMFC were obtained by impregnating two kinds of sulfonated poly-, -trifluorostyrene resin with different EWs into the porous PTFE substrate membranes. Water uptake, proton conductivity, mechanical strength and fuel cell performance of these two composite membranes were measured. Water uptake and proton conductivity were greatly reduced and mechanical strength was increased by composition in comparison with homogeneous membranes. Under the operating condition:  $T_{\text{Cell}} = 80$ ,  $P_{\text{H}_2} =$

0.2 MPa,  $P_{O_2} = 0.2$  MPa, fuel cell performance of the two composite membranes were better than that of Nafion 115. The fuel cell performance of composite membrane with low  $EW$  was better than that with high  $EW$ , but the stability of former is worse than that of latter.

**Key words:** Poly - , , - trifluorostyrene, Composite membrane, Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), Cell performance

## References:

- [1] Brian C H. Steele & angelica heinzel, materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414:345.
- [2] Savadogo O. Emerging membranes for electrochemical systems: (1) Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems[J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 1998.
- [3] Alfred E Steck. Charles Stone Substitued , , -trifluorostyrene based composite membranes[P]. U. S. Patent 5834523.
- [4] Jinzhu Wei, Charles Stone, Alfred E Steck. Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion-exchange membranes formed therefrom[P]. U. S. Patent 5422411.