

研究简报·

文章编号:1006-3471(2001)03-0367-05

# 全氟磺酸质子交换膜的溶解及再铸膜性能分析

徐洪峰, 燕希强, 李璇, 万莉\*

(大连铁道学院, 化学工程教研室, 辽宁 大连 116028)

**摘要:** 全氟磺酸树脂溶液在质子交换膜燃料电池和电化学中很有用途. 利用二甲基亚砷, 在 170 ~ 180 °C 和氮气保护的条件下对 Nafion 115 进行了溶解实验, 获得了两种膜溶液. 利用膜溶液制得了再铸膜, 并测定了再铸膜的交换容量、含水率和电导率等. 结果表明: 再铸膜的交换容量、含水率和电导均低于其母膜 Nafion 115, 说明在溶解过程中有部分磺酸基团被破坏.

**关键词:** 质子交换膜; 固体聚合物电解质; Nafion; 二甲基亚砷

**中图分类号:** TM 911.48

**文献标识码:** A

全氟磺酸质子交换膜是一种氢离子良导体, 电子绝缘体的高分子聚合物. 由于其具有优良的机械、热、化学和电化学稳定性, 已被广泛地用于氢氧燃料电池<sup>[1,2]</sup>, 电解水制备臭氧<sup>[3]</sup>、电解水制备氢气和氧气<sup>[4]</sup>、有机电合成<sup>[5]</sup>和气体传感器<sup>[6]</sup>等. 在这些领域里的研究过程中, 特别是大规模的质子交换膜燃料电池生产中, 会产生一定量的质子交换膜边角料. 由于质子交换膜十分昂贵, 能够充分利用这些质子交换膜边角料具有重要的实际意义. 在质子交换膜燃料电池的电极制备过程中, 为了在电极催化层内建立质子通道, 提高电化学反应界面, 需向催化层内浸全氟磺酸树脂溶液(美国杜邦化学公司生产的含全氟磺酸树脂为 5% 的混合醇溶液), 也可以利用全氟磺酸树脂溶液修饰电极或制备成再铸膜. 但是全氟磺酸树脂溶液同样十分昂贵. 利用二甲基亚砷, 在 170 ~ 180 °C 和氮气保护的条件下溶解了全氟磺酸质子交换膜, 得到了质子交换分别是氢型和  $\text{Na}^+$  的全氟磺酸树脂溶液, 并制成了再铸膜, 分析了再铸膜的交换容量、电导、水含量和溶胀率等性能.

## 1 实验部分

### 1.1 质子交换膜的溶解

首先将 Nafion 115(美国杜邦化学公司生产的全氟磺酸质子交换膜)剪成小块, 用 3% 的双氧水在 70 ~ 80 °C 条件下煮 30 ~ 60 min, 洗净, 以除去其表面的有机物; 再于 0.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中于 70 ~ 80 °C 浸泡 30 ~ 60 min, 洗净, 以除去膜上的金属污染物. 将处理好的膜放

收稿日期: 2000-11-07; 收订日期: 2001-04-18

\* 通讯联系人

基金项目: 辽宁省博士启动基金(9910300301)和辽宁省教育厅计划项目(201321189)

入 1 mol/L NaOH 水溶液中常温浸泡 24 h,使膜完全转化为  $\text{Na}^+$  型.然后和二甲基亚砷一起放入三口烧瓶内,通入氮气,加热回流.回流温度控制在 170 ~ 180 ,当肉眼观察不到小颗粒膜存在时(大约 2 h),停止加热.冷却后停止通气,用滤纸过滤得到滤液和粘稠的滤渣.滤液即是含有  $\text{Na}^+$  型全氟磺酸树脂的二甲基亚砷溶液;将滤渣洗净,置于 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中浸泡 24 h,使其转化为  $\text{H}^+$  型.再将  $\text{H}^+$  型滤渣放入水、乙醇和丙酮的混合物中,利用高速乳化机乳化制得  $\text{H}^+$  型全氟磺酸树脂溶液.

## 1.2 再铸膜的制备

利用减压蒸馏,在 68 条件下,将 200 mL 上述的  $\text{Na}^+$  型全氟磺酸树脂的二甲基亚砷溶液浓缩到 40 mL 左右,全氟磺酸树脂的浓度约为 1%. 首先把部分浓缩液置于培养皿内,然后放入真空烘箱内,于 170 ~ 180 下烘干成膜.从烘箱中取出培养皿,向膜表面放入 40 ~ 50 热水,即可将膜从培养皿的底部取下.最后将制得的膜用双氧水和稀硫酸处理,即得  $\text{H}^+$  型全氟磺酸质子交换再铸膜.

## 1.3 膜的交换容量的测定

质子交换膜的交换容量是指每克  $\text{H}^+$  型膜与外界溶液中相应离子进行等量交换的毫摩尔数.将处理干净的一片  $\text{H}^+$  型 Nafion 115 膜和一片  $\text{H}^+$  型再铸膜放入烘箱中于 80 ~ 100 下烘干,分别称重.然后置于 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 24 h,使其完全转化为  $\text{Na}^+$  型膜.用去离子水洗净膜的表面,再将两张膜分别置于 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中浸泡 24 h,将膜中的  $\text{Na}^+$  离子全部置换下来,利用原子吸收分光光度计分析硫酸中的  $\text{Na}^+$  离子浓度.根据测定结果,分别求出 Nafion 115 膜和再铸膜的交换容量.

## 1.4 膜含水率的测定

将一片  $\text{H}^+$  型 Nafion 115 膜和一片  $\text{H}^+$  型再铸膜烘干并分别称重,记录各自的重量,然后用去离子水浸泡 24 h,取出并用滤纸吸干表面水分,在分析天平上称取膜的湿重,根据前后重量差确定膜的水含量.

## 1.5 膜电导的测定

将一张膜置于两片多孔气体扩散电极之间,在热压机上将三者热压在一起,两电极分别与电导仪的正负极相接,在不同湿度条件下,通过电导仪,定性比较不同空气湿度下,再铸膜和 Nafion 115 膜之间电导的差别.

## 1.6 膜溶胀率的测定

测定干膜和完全水润湿膜的面积变化确定膜的溶胀率.

## 1.7 再铸膜的燃料电池性能

分别利用 Nafion 115 膜和再铸膜,制备成膜电极,应用文献[7]所述的电极评价装置测定电池性能.

# 2 结果与讨论

全氟磺酸质子交换膜的单体结构如下:



为防止溶解过程中磺酸根( $\text{SO}_3^-$ )的降解,于溶解之前先将膜转化为 $\text{Na}^+$ 型;由于二甲基亚砜在高温有氧条件下会氧化,溶解过程中即以氮气保护.如果将膜全部溶解,很难得到 $\text{H}^+$ 型和低沸点溶剂的膜溶液,本文通过控制溶解回流时间,使膜在二甲基亚砜中部分溶解,部分转化为细小的微粒.再将这些膜颗粒转化为 $\text{H}^+$ 型,然后置入乙醇等低沸点溶剂中,用乳化机粉碎制成乳化液,就得到了低沸点溶剂的树脂溶液.

表 1 是 Nafion 115 膜和再铸膜的交换容量,再铸膜的交换容量比 Nafion 115 膜低约 25%,这可能是在溶解过程中有部分磺酸基团分解了.

表 1 再铸膜和 Nafion 115 的交换容量

Tab. 1 Exchange capacities of Nafion 115 and recast membrane

	Theoretical results/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	Experimental results/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
Nafion 115	0.909	0.93
Recast membrane	—	0.75

表 2 是 Nafion 115 膜和再铸膜的水含量.由于膜的磺酸基团吸附水,再铸膜的交换容量低,水含量必然低.同样表 3 给出的再铸膜溶胀率低于 Nafion 115 膜,除了再铸膜的结构已不完全同于其母膜外,交换容量低也是一个原因.

表 2 再铸膜和 Nafion 115 的水含量

Tab. 2 Water contents of Nafion 115 and recast membrane

	Theoretical results/ %	Experimental results/ %
Nafion 115	35 ~ 40	37.2
Recast membrane	—	32.8

表 3 再铸膜和 Nafion 115 的溶胀率

Tab. 3 Swelling rates of Nafion 115 and recast membrane

	Theoretical results/ %	Experimental results/ %
Nafion 115	—	18.2
Recast membrane	—	10.8

图 1 是不同相对湿度条件下再铸膜与 Nafion 115 膜电导率的比较.从图中可以看出,在相同相对湿度下,再铸膜的电导率低于其母膜 Nafion 115.其原因可能还是质子交换容量变小的缘故.

图 2 是在常温、常压下再铸膜与 Nafion 115 膜的燃料电池性能. 由于再铸膜阻气性比 Nafion 115 差, 因此利用再铸膜为电解质的电池的开路电压就比以 Nafion 115 为电解质的电池的低. 利用再铸膜为电解质的燃料电池通常只能常压操作.

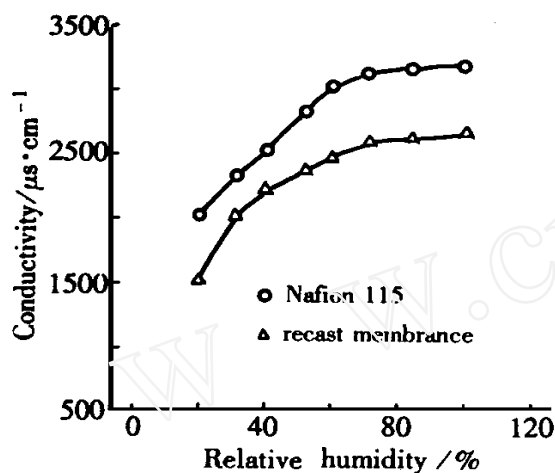


图 1 膜电导率与相对温度之间关系

Fig. 1 Conductivity of membrane vs. relative humidity

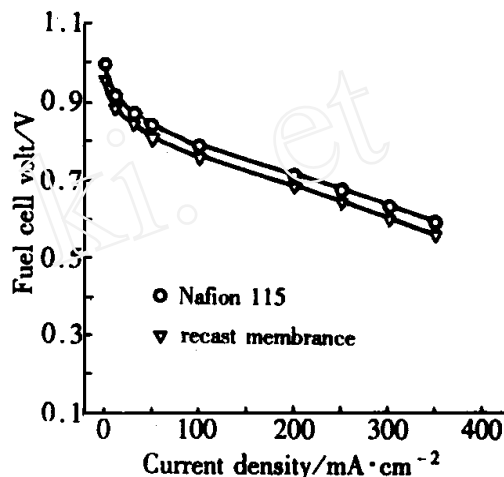


图 2 燃料电池的电压与电流密度之间关系

Fig. 2 Fuel cell volt vs. current density

### 3 结 论

利用二甲基亚砜, 在 170 ~ 180 °C 和氮气保护的条件下可以将全氟磺酸质子交换膜(如美国杜邦化学公司生产的 Nafion 膜)溶解, 控制溶解时间可以得到膜颗粒或二甲基亚砜为溶剂的钠型膜溶液. 颗粒经质子化处理和进一步粉碎, 可以得到低分子量溶剂的质子型膜溶液. 由于在溶解过程中膜中的部分磺酸基团被破坏, 利用膜溶液制备的再铸膜的性能低于其母膜.

## The Dissolution of Perfluorinated Proton Exchange Membrane and the Analysis on the Performance of the Recast Membrane

XU Hong-feng, YAN Xi-qiang, LI Xuan, WAN Li

(Lab. of Chemical Engineering, Dalian Railway Institute, Dalian 116028, China)

**Abstract :** Perfluorinated resin solution is useful in proton exchange membrane fuel cell. At 270 ~ 280 °C and protected with  $\text{N}_2$ , the proton exchange membrane (Nafion 115) was dissolved in the dimethyl sulfoxide, and two kinds of membrane solutions were obtained. With those solutions, a recast membrane was prepared. The exchange capacity, rate of water content and con-

ductivity of the recast membrane were measured. The results show that the properties of the recast membrane are lower than those of its mother membrane. This may be caused by that some sulfonic acid groups were destroyed in the dissolving process.

**Key words:** Proton exchange membrane, Solid polymer electrolyte, Nafion and dimethyl sulfoxide

## References:

- [1] Prater K.B. Polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments[J]. J. Power Sources, 1994, 51: 129.
- [2] Wakizoe M, Velev O A, Srinivasan S. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membrane[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40: 335.
- [3] Stucki S, Baumann H, Kotu C R. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator[J]. J. Applies Electrochemistry, 1987, 17: 773.
- [4] Mcelroy J F. SPE water electrolyzers in support of mission from planet earth[J]. J. Power Sources, 1991, 36: 219.
- [5] Inaba M, Ogumi Z, Takehara Z I. Application of the solid polymer electrolyte method to organic electrochemistry[J]. J. Electrochem Soc, 1994, 141: 2 579.
- [6] Yasuda A, Doi K, Yamaga N, et al. Mechanism of the sensitivity of the planar Co sensor and its dependency on humidity[J]. J. Electrochem Soc, 1992, 139: 3 224.
- [7] Xu Hongfeng, Han Ming, Yi Baolian. A study on solid polymer electrolyte fuel cell[J]. Electrochemistry, 1998, 2: 341.