

特种Nafion溶液制备及其在PEMFC中的应用研究

王守绪, 郑重德, 胡涛, 马迪

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

【摘要】 Nafion溶液在燃料电池、电极修饰、电化学分析、电化学催化等领域具有广泛用途。采用特种高沸点溶剂, 获得了溶铸性能优良Nafion的溶液。比较溶铸Nafion膜与原始Nafion膜的IR光谱可以看出, Nafion溶液制备方法未对Nafion膜的化学组成与分子结构产生影响, 但溶铸膜的分子排列更加规整有序。将该溶液在PEMFC中应用, 其性能优于目前的商品水-醇体系Nafion溶液。

关键词 电化学; Nafion溶液; 质子交换膜; 质子交换膜燃料电池

中图分类号 TQ028

文献标识码 A

Research on Preparation of Special Nafion Solution with Application in PEMFC

WANG Shou-xu, ZHENG Chong-de, HU Tao, MA Di

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, Univ. of Electron. Sci. & Tech. of China Chengdu 610054)

Abstract Nafion solution has been widely applied in many fields, for example, the fuel cell, the modifying electrode, the electrochemistry analysis, and the electrochemistry catalyze. The technique of preparation of special Nafion solution by using high boiling-point dissolvent is reported. Comparing the IR spectrum of the casting Nafion membrane with the original Nafion membrane, it is know that the preparation method of special Nafion solution could not change the chemical composition and the molecule structure of the Nafion membrane, and that the molecule arrangement of the casting Nafion membrane is more orderliness than the original Nafion membrane. This solution obtained in the technique has more superiority property than the Nafion solution of water-alcohols (low boiling-point) system when it is used in the PEMFC.

Key words electrochemistry; Nafion solution; proton exchange membranes; proton exchange membranes fuel cell

Nafion溶液即全氟聚苯乙烯磺酸溶液, 是一种具有许多特殊性能的材料, 在电极修饰、电化学分析、电化学催化、化学传感器、纳米材料制备等领域具有广泛用途^[1-2]。在燃料电池研究领域, 用Nafion溶液制备可以用于质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membranes Fuel Cell, PEMFC)的改性Nafion膜, 从而获得性能优异的PEMFC膜电极, 是当前PEMFC研究的一个热点。目前, 我国在实际工作中使用的Nafion溶液主要依赖进口, 其价格非常昂贵。如Du Pont公司的5%Nafion溶液价值约1美元/ml。国外生产的Nafion溶液产品的溶剂是采用水-醇体系, 如果用该产品制备Nafion溶铸膜, 形成的溶铸膜存在易碎、强度低、溶解度大、光谱结构退化等缺陷^[3], 会对溶铸膜的实际应用产生不良影响, 使得商品Nafion溶液在某些领域(如燃料电池中膜电极改性)的应用受到限制。产生这些缺陷的原因, 可能与制备工艺中采用较低沸点的水-醇作为溶剂, 导致Nafion溶液形成溶铸膜的成膜温度低, 与高分子链运动困难有关, 进而影响溶铸膜的性能。为了克服上述缺陷, 本文试验采用具有较高沸点的极性有机溶剂, 成功研制出成膜性能良好的特种Nafion溶液。

1 实验部分

1.1 实验主要试剂与仪器

主要试剂包括Nafion117膜(Du Pont产品); 高沸点(大于384 K)溶剂(A.R); H₂SO₄(A.R); H₂O₂(A.R); 高纯N₂气。

收稿日期: 2005-01-06

作者简介: 王守绪(1964-), 男, 硕士, 讲师, 主要从事功能材料制备与应用方面的研究。

主要仪器为: WHF-1型高压反应釜(山东威海市自控反应釜厂); 膜电极性能测试装置(自制)。

1.2 实验过程

1.2.1 Nafion117膜的预处理

将转型后的商品Nafion117膜(Du Pont产品)用干净的不锈钢剪刀较成碎片。先用去离子水洗涤干净, 再放入2%的 H_2O_2 水溶液中于 80°C 处理1 h; 用去离子水将 H_2O_2 处理后的Nafion117膜碎片样品洗净(倾析法), 再用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 溶液于 80°C 处理1 h。最后用去离子水洗涤干净, 晾干备用。

1.2.2 Nafion溶液的制备

在洗涤干净的WHF-1型高压反应釜中, 加入计算量的实验用特种高沸点溶剂和经过预处理的Nafion117膜碎片。将反应釜内的空气抽出后, 再充入高纯 N_2 气(1~10 atm)。然后按(2~10) $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 。恒温1~10 h后, 自然冷却后取出, 就可获得需要的特种Nafion溶液。在整个Nafion117膜碎片溶解过程中, 对其不断进行搅拌。应用优化实验设计方法^[4], 可对制备Nafion溶液的工艺条件进行优化。

1.2.3 Nafion溶液的溶铸膜制备与应用研究

在常压下将实验获得的特种Nafion溶液放入溶剂蒸发室中, 通过控制升温速率等手段控制溶剂蒸发的速度, 去除全部溶剂后即形成溶铸膜。在最佳条件下, 获得的溶铸膜厚度均匀完整。控制溶液的用量可以获得不同厚度的溶铸膜; 或在溶铸膜形成时, 向特种Nafion加入添加剂, 可实现对溶铸膜的改性处理。用红外光谱研究溶铸Nafion膜与原始膜在结构上的差异, 实验获得的IR光谱如图1所示。将实验获得的溶铸膜(厚度为 $109\ \mu\text{m}$)制作成PEMFC膜电极, 研究它的电池性能, 并与用商品Nafion117膜(Du Pont公司生产)制作的膜电极进行放电性能比较, 实验结果如图2所示。膜电极制作工艺如文献[5]报道。

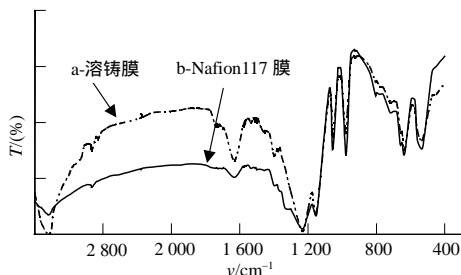


图1 Nafion117膜与实验溶铸膜的IR光谱图

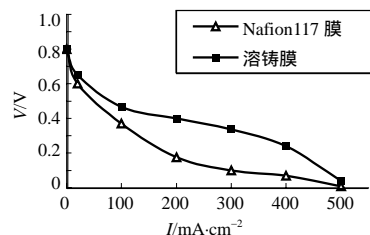


图2 电池放电电压-电流密度曲线

2 实验结果与讨论

在最佳工艺条件下制备的10%Nafion溶液, 无色透明, 粘度较大。实验发现, 使用较高的温度和压力对Nafion膜溶解有利, 杂质(特别是金属离子)的存在、溶解温度、溶剂种类和压力等都会影响溶液的制备与性能。如果Nafion溶液超过10%则溶液粘度太大, 对使用不利; 同时, 浓度太高, Nafion溶液的颜色会加深, 影响产品的外观。通过控制溶剂蒸发速率, 可以获得外观形貌优良的Nafion溶铸膜。实验获得溶铸膜的机械强度和化学稳定性(不溶于沸水、乙醇、王水等)与原始Nafion117膜相似。

图1是本文实验制备的Nafion溶铸膜和经过预处理的原始Nafion117膜用NICOLET MX-1型红外光谱仪测定的IR光谱图。从图中可以看出, 两种膜的IR吸收峰位是一致的, 从而证实两者的结构是一致的。这说明, 本文的实验并未对Nafion膜组分的化学组成与结构产生影响, 在溶液和溶铸膜的制备过程中, 发生的都是简单物理变化。同时, 实验制备溶铸膜的IR吸收峰位更明显, 说明溶铸膜中的基团排列更规则。

图2是实验制备的溶铸膜与Du Pont公司用Nafion117膜制作的PEMFC膜电极的电池性能比较图。溶铸膜厚度($109\ \mu\text{m}$)与商品膜相当, 测试条件相同(室温, O_2 和 H_2 压力2 atm, 并经过增湿)。从图2中可看出, 用自制的Nafion溶铸膜装配的PEMFC膜电极的电池性能更佳。其原因主要有: (1) 商品Nafion117膜是采用热压方式制备, 很容易在膜内形成结构上的缺陷(如分子排列不规整等); 而溶铸膜是采用溶剂蒸发方式成膜, 高温下分子的运动更容易。随着高沸点溶剂的慢速挥发, 可以形成内部结构更加完整的溶铸膜, 与图1获得的结果相一致。结构完整的Nafion膜, 更有利于膜内质子的传递, 对PEMFC膜电极的电池性能十分重要。(2) 两种膜的通透性存在差异, 这些差异可以影响电池反应中传质过程和膜的水化程度, 进而影响PEMFC的放电

性能^[6]。

3 结论

商品Nafion膜可以在适当的条件下溶解,获得具有特殊用途、性能优异的Nafion溶液。溶剂的种类对Nafion溶液的制备条件和应用范围有影响。如果采用特殊高沸点溶剂(沸点高于110 的溶剂,如三乙醇胺、聚乙二醇200、DMF、乙醇胺等),则获得的Nafion溶液的溶铸膜性能,比用商品Nafion溶液(水-醇体系)的溶铸膜的性能更佳。应用本文研究的特殊Nafion溶液和Nafion溶铸膜制备工艺,可制作出电池性能优异的PEMFC膜电极。如果在形成溶铸膜前,向特种Nafion溶液中加入其他添加剂等,就可控制溶铸膜中的微结构。应用实验设计的方法,可制备出具有设计特性的特殊Nafion膜,这对满足不同研究与应用领域对Nafion膜性能的特殊要求具有应用价值。

参 考 文 献

- [1] 陈 羚, 程 璇, 彭 程, 等. 新型燃料电池用质子交换膜研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 736-741.
- [2] 索进平, 钱晓良, 杨洪迁, 等. 新型质子交换膜的发展[J]. 电源技术, 2003, 27(增刊): 338-342.
- [3] Moor R B, Martin C R. Chemical and morphological properties of solutivn-cast perfluorosulfonate ionomers [J]. Macromolecules, 1988, 21(5): 1334-1339.
- [4] 胡 涛, 王守绪, 杨邦朝, 等. 用单纯形优化实验方法研究铝箔腐蚀工艺[J]. 电子科技大学学报, 1998, 27(4): 449-452.
- [5] 胡 涛, 王守绪, 郑重德, 等. PEMFC膜电极制作工艺研究[J]. 电子科技大学学报, 2000, 29(5): 269-273.
- [6] 于景荣, 衣宝廉, 刘富强, 等. 再铸Nafion膜的制备与应用[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(4): 26-31.

编 辑 孙晓丹

(上接第825页)

3 结论

采用溶胶-凝胶工艺在普通的玻璃载玻片上成功地制备出具有c轴择优取向性、高的可见光透光率、平整均匀的氧化锌薄膜。随着涂膜层数的增加,薄膜的(002)方向的取向度增加,相应地(100), (101)两个方向的取向度减小,制备出的ZnO薄膜具有C轴择优取向生长的特性。溶胶浓度对于薄膜的微观的形貌有较大的影响,浓度增大时,其晶粒大小呈增大的趋势。在近紫外光波段,透射率急剧减小,对紫外光截止。这主要是ZnO薄膜的光学禁带宽度所致。并计算出其对应的禁带宽度为3.34 eV,与其他报道的ZnO材料的禁带宽度基本符合。

参 考 文 献

- [1] Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, Lindquist S-E. purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO[J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 3350-3352.
- [2] Lee J, Li Z, Hodgson M, et al. Structural, electrical and transparent properties of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. Current Applied Physics 4, 2004, 4(2-4): 398-401.
- [3] Cao H T, Pei Z L, Gong J, et al. Transparent conductive Al and Mn doped ZnO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184(1): 84-92.
- [4] Kim Sang-Woo, Kotani Teruhisa, Ueda Masaya, et al. Selective growth of ZnO nanodots prepared by metalorganic chemical vapor deposition on focused-ion beamnanopatterned substrates[J]. Physics E, 2004, 21: 601-605.
- [5] Du Guotong, Wang Jin-zhong, Wang Xin-qiang, et al. Influence of annealing on ZnO thin film grown by plasma-assisted MOCVD [J]. Vacuum, 2003, 69(4): 473-476.
- [6] McGlynn E, Fryar J, Tobin G, et al. Effect of polycrystallinity on the optical properties of highly oriented ZnO grown by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2004, 458(1-2): 330-335.
- [7] 贾 锐, 武光明, 宋世庚, 等. 喷雾热分解法制备ZnO系低压敏薄膜[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27: 505-507.
- [8] Kamalasanan M N, Chandra Subhas. Sol-gel synthesis of ZnO thin films[J]. Thin Solid Films, 1996, 288(1-2): 112-115.
- [9] Dinghua B, Haoshuang G, Anxiang K. Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films[J]. Thin Solid Films, 1998, 312: 37-39.
- [10] 吴 雄. 氧化锌薄膜材料在SAW元件中的应用[J]. 电子元件, 1995, 6(2): 37-40.
- [11] Hong Deng, Zhou Xiao-yan, Jiang Bin, et al. Self-organized ZnO thin film design and morphology control[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2004, 25: 9-13.
- [12] 季振国, 宋永梁, 杨成兴, 等. 溶胶-凝胶法制备ZnO薄膜及表征[J]. 半导体学报, 2004, 25: 52-55.
- [13] 翟继卫, 陈小刚, 张良莹, 等. 高度取向ZnO薄膜的介电和光波导特性研究[J]. 压电与声光, 1999, 21: 309-313.

编 辑 刘文珍