

SPES/SiO₂ 杂化纳米纤维复合质子交换膜的制备与性能*

王航^{1,2} 庄旭品^{1,2**} 聂发文¹ 王良安¹ 周国青¹

(¹ 天津工业大学纺织学院非织造材料与工程系 ² 分离膜与膜过程国家重点实验室 天津 300387)

摘要 提出了一种利用杂化纳米纤维来制备高性能质子交换膜的方法,首先采用溶液喷射纺丝技术纺制了 SPES/SiO₂ 杂化纳米纤维,再通过溶液浸渍法制备了 SPES/SiO₂/Nafion 复合质子交换膜,并研究了其热稳定性、吸水性能、溶胀性能、质子传导性能以及甲醇渗透性能等。结果表明,杂化纳米纤维的引入明显改善了 Nafion 膜的热性能、尺寸稳定性,并大大提高了其质子传导性能。TG 数据表明复合膜的热稳定性相比于 Nafion 膜得到了极大改善。复合膜溶胀率均比 Nafion 膜的小,SPES/SiO₂/Nafion-5、SPES/SiO₂/Nafion-15 和 SPES/SiO₂/Nafion-25 在 80 °C 溶胀率仅为 14.9%、15.84% 和 17.2%,但是复合膜的溶胀率随着 SiO₂ 含量的增加而增大。复合膜电导率随 SiO₂ 含量的增加呈先增大后减小的规律, SiO₂ 含量为 15% 的复合膜在 80 °C、100% 湿度条件下,质子电导率可达到 0.154 S/cm。其阻醇性能也得到了极大改善, SiO₂ 含量为 25% 的复合膜相比于 Nafion 膜其甲醇渗透率降低了 55.3%。因此 SPES/SiO₂ 杂化纳米纤维复合质子交换膜可以作为一种新型质子交换膜应用于燃料电池中。

关键词 质子交换膜, 燃料电池, 纳米纤维, 杂化

质子交换膜 (proton exchange membrane, 简称 PEM) 是质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, 简称 PEMFC) 的核心部件,在燃料电池中起到双重作用,既作为电解质传导质子,又作为隔膜起到分隔阴极和阳极的作用,其性能直接影响着燃料电池的工作性能、成本及应用前景^[1]。

Nafion 膜等全氟磺酸质子交换膜具有质子传导率高、化学稳定性好、力学性能较好等优点是当今 PEMFC 领域应用最广泛的一类膜。但其本身也有诸多局限性如价格昂贵、热稳定性差、阻醇性差以及高温下失水严重等^[2]。研究者们开发了许多非氟质子交换膜材料,这其中包括磺化聚醚醚酮^[3]、磺化聚醚砜^[4]、磺化聚酰亚胺^[5]等。磺化聚醚砜 (SPES) 是一种新型的非氟芳香类质子交换膜材料,具有优异的化学稳定性、热稳定性、耐水解性和较好的力学性能。SPES 不仅阻醇性能优异,质子传导性能良好,而且制备工艺相对简单,价格低廉,因此该类聚合物在 PEMFC 中显示出广泛的应用前景。

随着纳米纤维的发展,研究者们将纳米纤维

引入 PEM 中以改善其性能,纳米纤维与 Nafion 基质的相互作用使其表面的亲水域会形成连续传输通道,提高质子传导率^[6]。因此,纳米纤维复合质子交换膜成为近年来研究的一个重要方向。本课题组在前期工作中通过利用磺化聚醚醚酮溶液喷射纺纳米纤维来增强改性 Nafion,获得尺寸稳定性好、质子电导率高、阻醇性能好的复合质子交换膜。近年来,随着有机无机复合技术的成熟,杂化质子交换膜已成为最有潜力的质子交换膜材料之一,无机材料的加入可以改善材料的吸水性、尺寸稳定性、热稳定性、阻醇性能等^[7]。因而,本文采用溶液喷射纺丝技术^[8,9]制备 SPES/SiO₂ 有机无机杂化纳米纤维复合质子交换膜,并对复合膜的性能进行了研究,探讨其应用于质子交换膜的性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚醚砜 (PES) 徐州天一工程塑料有限公司; 正硅酸乙酯 (TEOS) 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇,分析纯,天津市风船化学试剂有

* 2015-07-15 收稿, 2015-09-16 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51473121) 和天津市应用基础与前沿技术计划 (项目号 14TXGCCX00014) 资助项目。

** 通讯联系人, E-mail: zhuxupin@tjpu.edu.cn

doi: 10. 11777/j. issn1000-3304. 2016. 15181

限公司.

1.2 SPES 的制备

将 20 g 干燥的 PES 加入 200 mL 浓硫酸 (98%) 中, 在 60 °C 下搅拌 8 h, 然后将反应物倾入大量冰水混合物中终止反应. 将固体沉淀用蒸馏水多次洗涤, 直至中性, 60 °C 下真空干燥 24 h 后制得 SPES. 经酸碱滴定法测定其磺化度为 61%.

1.3 SiO₂ 溶胶的制备

本文参照文献 [10] 所述步骤制备 SiO₂ 溶胶: 称取 112.8 g TEOS、49.8 g 无水乙醇、19.8 g 去离子水和 0.564 g 盐酸, 混合后在 75 °C 下搅拌 3 h, 然后加入 10 mL *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 并冷却到室温即得到所需的 SiO₂ 溶胶.

1.4 SPES/SiO₂ 纳米纤维的制备

先将一定量的 SPES 溶于 DMF 配成浓度为 30 wt% 的溶液, 再加入一定量的 SiO₂ 溶胶, 分别配成质量比为 95/5、85/15、75/25 (SPES/SiO₂) 的纺丝溶液; 利用自制的溶液喷射纺丝装置进行 SPES/SiO₂ 纳米纤维的纺制, 其过程简述如下: 利用注射泵以 8 mL/h 的速度将纺丝液喂入到喷丝孔挤出形成溶液细流, 并利用一股高压气流 (压力为 0.1 MPa) 对溶液细流进行环吹牵伸, 同时促进溶剂挥发, 逐渐形成纳米纤维; 纤维在负压作用下在接收网帘上聚集形成纳米纤维网.

1.5 SPES/SiO₂/Nafion 复合质子交换膜的制备

将经过充分干燥处理的纳米纤维膜进行称量得到质量 m_1 , 浸入盛有一定量 5% Nafion 溶液的模具中 (控制纤维膜面密度保证膜厚度相差不大) 充分浸渍, 经干燥处理, 称量最终复合膜质量 m_2 , 保证 $m_1/m_2 = 10\%$, 误差控制在 $\pm 2\%$ 以内. 控制纳米纤维中 SiO₂ 含量, 得到了 5 wt%、15 wt% 和 25 wt% SiO₂ 的纳米纤维复合膜, 分别记为 SPES/SiO₂/Nafion-5、SPES/SiO₂/Nafion-15 和 SPES/SiO₂/Nafion-25. 同时也通过溶液浇铸法制得了纯 Nafion 膜用以对比.

1.6 测试与表征

1.6.1 形貌观察

将所制得的纳米纤维和复合质子交换膜经过喷金处理后, 通过 Hitachi S-4800 型场发射扫描显微镜及 CSPM5500 型号原子力显微镜观察样品的形貌. 测试条件: HV = 20 kV.

1.6.2 热重 (TG) 测试

利用热重分析仪 (STA 409PC 型, 德国耐驰公司) 对复合膜的热稳定性进行分析, 测试温度范

围为室温 - 800 °C, 升温速率为 283.15 K/min, 氮气气氛.

1.6.3 质子交换膜的吸水性和溶胀率测试

吸水率 (WU) 是膜在湿态和干态下的质量差与干膜质量之比. 将测试膜在 60 °C 下烘干后称重, 记为 W_d , 然后将其浸泡在蒸馏水中 24 h, 取出后用滤纸迅速擦干表面的水滴, 称其湿重, 记为 W_w . 根据以下公式计算膜的吸水率:

$$WU(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$$

溶胀率 (SR) 是膜在湿态和干态下的膜材料的尺寸差与干态膜尺寸的百分比. 膜的溶胀率测量也采用同样的方法. 将测试膜在 60 °C 下烘干后测量膜的干态尺寸面积 A_d . 在测试膜充分溶胀下, 测量膜的湿态尺寸面积 A_w . 根据下式计算膜的溶胀率:

$$\Delta A(\%) = \frac{A_w - A_d}{A_d} \times 100$$

1.6.4 质子传导率测试

膜的阻抗测量采用北京华科普天科技有限公司生产的 CH1660D 型电化学工作站 (其频率范围为 1 ~ 105 Hz) 及其两电极和自制的装置. 测得谱图中, 交流阻抗图中谱线与 X 轴在高频端的截距为膜电阻 $R^{[11]}$.

膜的质子传导率由以下公式计算得出:

$$\sigma = \frac{l}{twR}$$

其中 σ (S/cm) 表示膜的质子传导率, l (cm) 表示两电极之间的距离, t (cm) 和 w (cm) 分别表示样品膜的厚度和宽度, R (Ω) 表示膜测得的电阻.

1.6.5 甲醇渗透性能测试

甲醇渗透系数采用自制的装置进行测定. 装置由两个对称的、独立分开的玻璃扩散池构成. 甲醇浓度采用 HP6890N 气相色谱分析仪测定, 甲醇渗透系数根据 Fickler 第一定律^[12], 计算公式如下:

$$c_{B(t)} = \frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} c_A (t - t_0)$$

其中, DK ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) 为甲醇的渗透系数; c_A (mol/L) 和 c_B (mol/L) 分别为 A、B 两池中甲醇的浓度; A (cm^2) 为膜的截面积; L 为膜厚 (cm), V_B 为扩散体积 (L).

1.6.6 力学性能测试

力学性能采用万能强力试验机 (Instron3369 USA) 在室温和完全干态下进行拉伸测试得到. 拉伸速率为 2 cm/min, 样品大小为 1 cm × 4 cm, 每

组测试 3 个试样 取其平均值.

2 结果与讨论

2.1 纤维及复合膜的微观形貌分析

溶液喷射纺丝技术是一种制备纳米纤维的新工艺,该工艺利用高速气流对纺丝溶液细流进行超细拉伸并使溶剂挥发而制备出微纳米纤维.溶液喷射纺纳米纤维因纤维直径小、纤维三维卷曲等特性在空气过滤、微滤、创伤敷料、电极材料等

领域表现出良好的应用性能^[8~10].

本文中制得的不同 SiO₂ 含量 SPES/SiO₂ 纤维、复合膜表面及复合膜断面形貌如图 1 所示.从图中可以看出 5%、15%、25% SiO₂ 含量的杂化纤维表面均比较光滑,并且纤维呈一定的三维卷曲形态而相互纠缠.这种卷曲结构是由纤维成形过程中受到高速气流场的紊流剪切作用所致,从而使得纤维集合体表现为蓬松的纤维网,这使其在浸渍过程中有利于溶液在纤维间流动以达到更

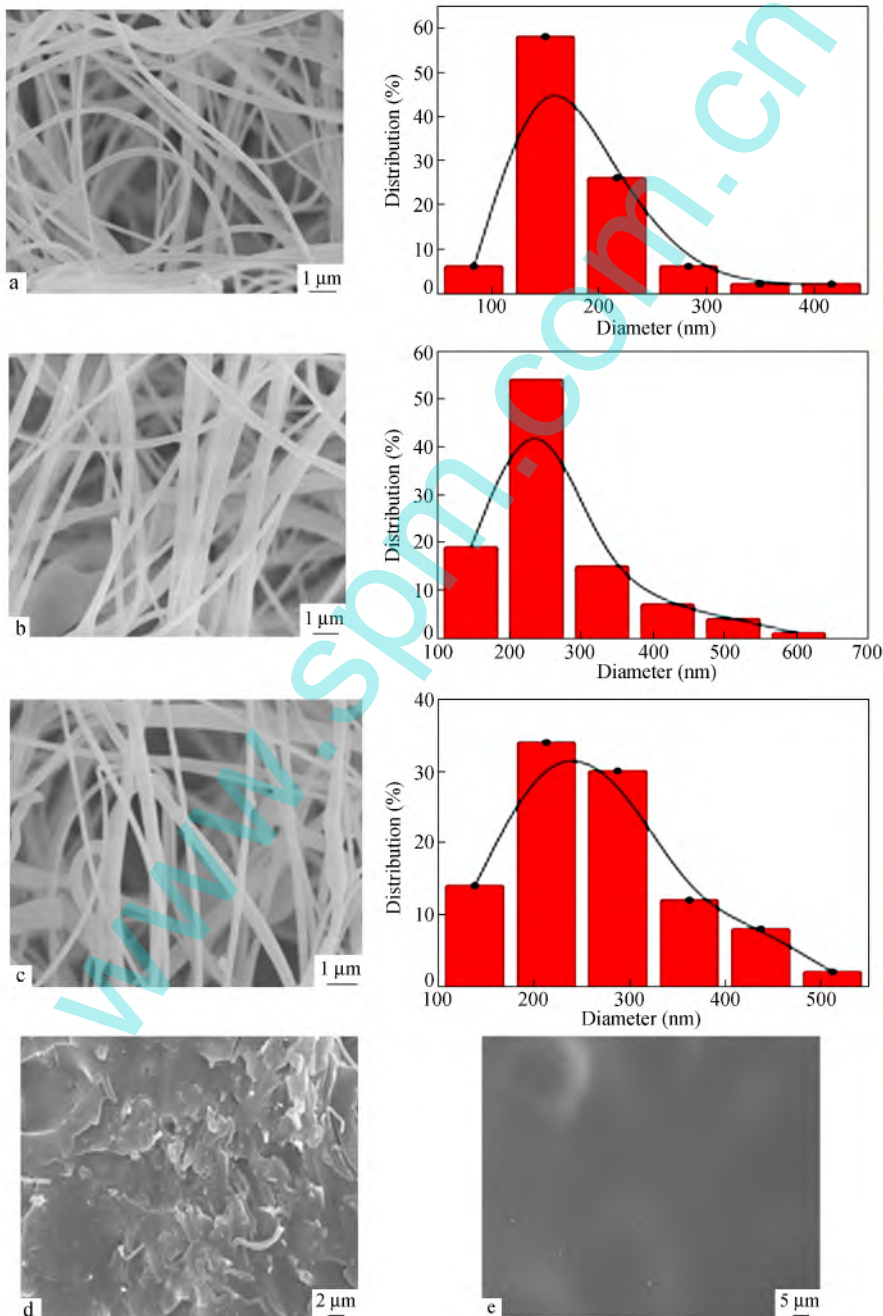


Fig. 1 SEM images of SPES/SiO₂ nanofibers and the corresponding diameter distribution maps: (a) 5% SiO₂ , (b) 15% SiO₂ and (c) SiO₂; SEM images of the cross-section of composite membrane (d) and the surface of composite membrane (e)

好地填充效果. 从 3 种不同 SiO_2 含量的纤维直径分布图可以看出, 随着 SiO_2 含量的增加, 杂化纳米纤维的直径呈逐渐增大的趋势, 这主要是由于 SiO_2 溶胶的加入使纺丝溶液的黏度增大导致的. 图 1(d) 为复合膜的脆断截面图扫描电镜照片, 从图中可以看出 Nafion 完全填充入 SPES/ SiO_2 纳米纤维间的孔隙, 纳米纤维也较好的分散于 Nafion 基质中, 并且纤维与 Nafion 结合紧密, 表现了良好的相容性. 图 1(e) 为复合质子交换膜表面形态 SEM 图, 从图中可以看出, 通过 Nafion 溶液浸渍纳米纤维膜所制得的复合膜表面光滑平整, 无明显孔隙, 表明复合膜的结构致密.

图 2 为 SPES/ SiO_2 /Nafion-15 复合膜表面 AFM 图. AFM 测试可以反映出复合膜表面的粗糙度 S_a , S_a 的值越小, 说明复合膜表面越平滑, 无明显空隙出现, 测试得 $S_a = 0.03 \text{ nm}$, 表明所制备的复合膜表面光滑平整, 微观表面是致密无孔洞的. 同时, AFM 测试也进一步佐证结构致密的复合膜已成功制备.

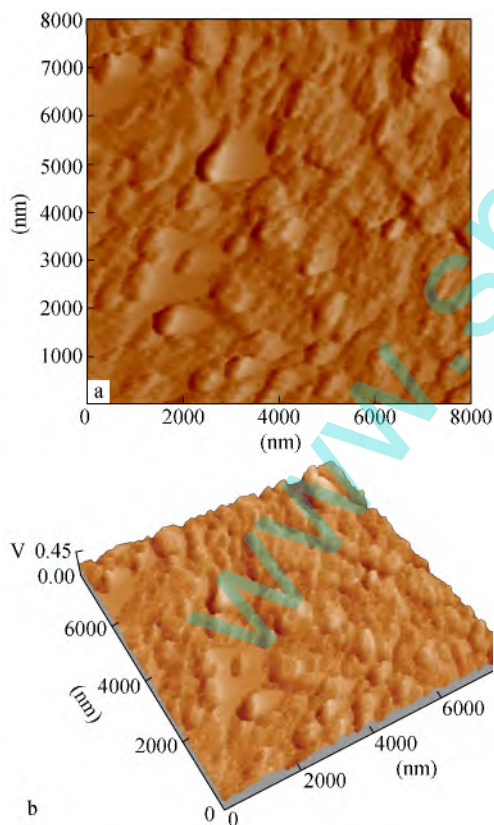


Fig. 2 2D (a) and 3D (b) AFM images of SPES/ SiO_2 /Nafion-15

2.2 SPES/ SiO_2 /Nafion 复合膜的热稳定性分析
为了研究复合膜的热稳定性, 图 3 比较了

Nafion 膜及复合膜的 TGA 曲线. 在图 3 中, 曲线显示出 3 个失重阶段. 200 °C 之前的失重是由于膜吸附的自由水蒸发造成的, 第二个热失重发生在 300 °C 左右, 是由于磺酸基团的分解造成的, 第三个热失重发生在 450 °C 左右, 是聚合物主链的急速断裂而引起的. 从图中可以看出 Nafion 膜在不到 300 °C 时便热失重严重, 而与 Nafion 膜相比, 含 SPES/ SiO_2 纳米纤维的复合膜的热稳定性有所提升, 这主要是由于 SPES/ SiO_2 纳米纤维具有良好的热稳定性, 并与 Nafion 具有强烈的相互作用.

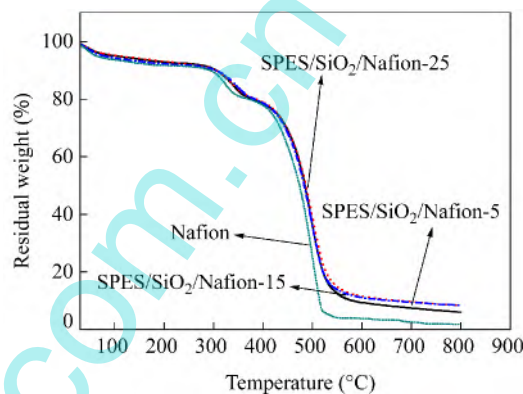


Fig. 3 TGA of Nafion and composite membranes

2.3 SPES/ SiO_2 /Nafion 复合膜的吸水性和溶胀率性能分析

膜的吸水率对质子电导性能有直接影响, 足够的含水量是保障高质子传导率的必要条件. 图 4 为 Nafion 膜及不同复合膜在不同温度下的吸水率: 从图中可以发现引入杂化纳米纤维的复合膜的吸水率都有很大幅度的提升, 并且随着二氧化硅含量的增加, 复合膜的吸水率也逐渐增加, 这是因为具有优异吸水性能的杂化纳米纤维的引入可以在复合膜内部形成致密保水层^[13], 并且拥有卷曲形态的溶液喷射纺纳米纤维更有利于水分的吸收与保持, 同时 SiO_2 作为无机亲水性添加物, 其表面的硅羟基 ($-\text{SiO}_2\text{OH}$) 具有良好的亲水相容性^[14], 可以进一步改善复合膜的亲水能力.

尺寸稳定性也是燃料电池用质子交换膜性能的重要指标, 通常用溶胀率来衡量尺寸稳定性. 图 5 显示 Nafion 膜及复合膜的溶胀率, 膜的溶胀率均随着温度的升高逐渐增大, 这是由于温度升高膜吸水增大导致膜的溶胀. SPES/ SiO_2 杂化纳米纤维复合膜的溶胀率均比 Nafion 膜小, 但随着 SiO_2 含量的增大, 复合膜溶胀率也增大. 这主要是因为复合膜内部的纳米纤维可以形成一个三维

增强体提高复合膜的尺寸稳定性^[8],同时无机组分 SiO₂ 的存在可以与聚合物发生氢键作用抑制聚合物链的伸缩从而限制膜的溶胀^[15]. 因此复合膜的溶胀率均低于 Nafion 膜. 而随着吸水率的大大增加,纤维不足以束缚住复合膜的膨胀^[16],因而复合膜的溶胀率有所增大,但复合膜整体的溶胀率仍然在一个可控范围内. 因此 SPES/SiO₂/Nafion 复合质子交换膜的尺寸稳定性是符合燃料电池用质子交换膜的使用要求的.

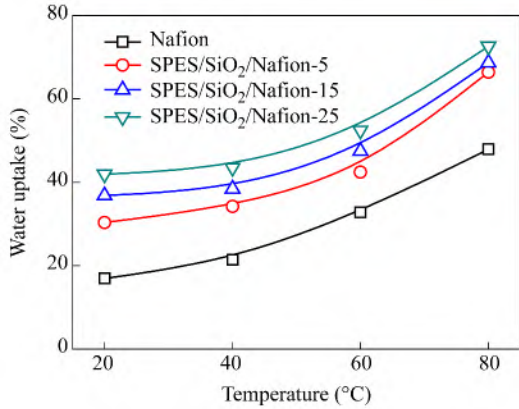


Fig. 4 Water uptake of Nafion and composite membranes

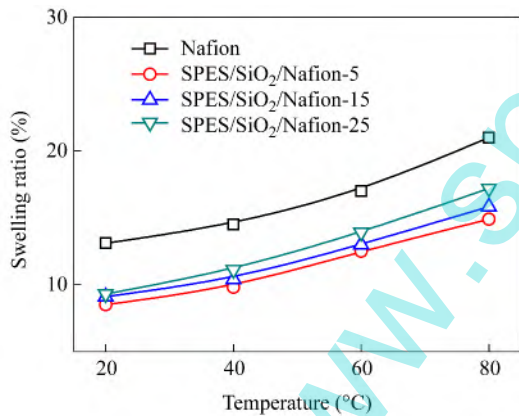


Fig. 5 Swelling ratio of Nafion and composite membranes

2.4 SPES/SiO₂/Nafion 复合膜的质子传导性能

质子传导率是复合膜的最重要的性能,它决定了传递质子的速度,直接影响电池的性能. 不同比例的复合膜的质子传导率随温度变化的曲线如图 6 所示,可以明显看到所有膜的质子传导率随温度升高呈现上升的趋势. 这主要是因为温度的升高,磺酸基团的可游移程度会增加,而更多的磺酸基团进入离子簇结构有利于质子传导动力学的过程,所以质子传输的能力会得到增强. 通过曲线图的纵向观察可以发现: 加入 SPES/SiO₂ 纳米纤维的复合膜的导电率均比 Nafion 膜高,复合膜的

质子传导率最高可以达到 0.154 S/cm,并随着 SiO₂ 所含比例的升高,质子传导率是呈先增大后下降的趋势. 这是由于 SPES/SiO₂ 纳米纤维的加入提高了复合膜吸水能力,从而促进了质子的传输,但二氧化硅含量过高后,由于其本身不具质子传导能力并且含量过多有可能阻碍了质子传输的通道,从而导致质子传导率的下降.

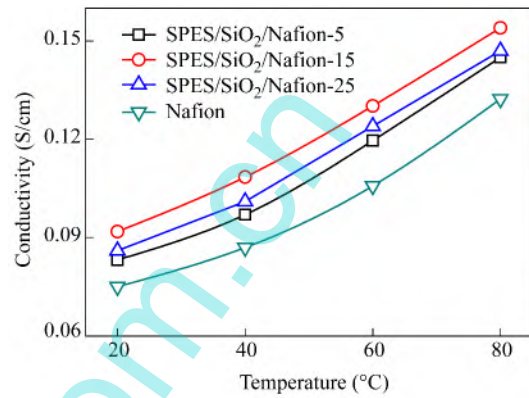


Fig. 6 Proton conductivity-temperature relationship of Nafion and composite membranes

2.5 SPES/SiO₂/Nafion 复合膜的甲醇渗透性及选择性分析

甲醇渗透性是决定膜在电池中表现的一个重要性能. 甲醇的渗透率越高,燃料电池的效率由于甲醇的泄露而变得越低. 本文所有试样的甲醇渗透率均在室温条件下测试,结果如表 1 所示,可以看出所制备的复合膜甲醇渗透率都比 Nafion 膜低,同时甲醇渗透率也是随着复合膜中 SPES/SiO₂ 纳米纤维中 SiO₂ 含量的增加而降低的. 这主要是由于复合膜中纳米纤维的存在,形成了纳米纤维阻隔层,阻碍了甲醇分子的透过;而另外一方面, SiO₂ 的加入减小膜中通道的尺寸,阻挡甲醇的渗透运动从而降低甲醇渗透率.

Table 1 Methanol permeability, and selectivity of Nafion and composite membranes

Sample	Methanol permeability $\times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{s})$	Selectivity $\times 10^{-4} (\text{S}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3})$
Nafion	14.1	5.3
SPES/SiO ₂ /Nafion-5	8.6	9.6
SPES/SiO ₂ /Nafion-15	7.4	12.4
SPES/SiO ₂ /Nafion-25	6.3	13.65

对于直接甲醇燃料电池体系,评价膜性能好坏的参数为选择性,选择性的值定义为电导率与甲醇渗透率之比,因此,选择性的值越大,质子交

换膜的性能就越好. 膜的选择性结果如表 1 所示, 所有复合膜选择性的值都高于 Nafion 膜. SPES/SiO₂/Nafion-15 膜和 SPES/SiO₂/Nafion-25 膜的选择性分别是 $1.24 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.365 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$, 为 Nafion 的 2 倍以上.

2.6 力学性能分析

质子交换膜作为质子交换膜燃料电池的电解质膜, 在运行过程中膜的两侧总是要承受一定量的压力, 膜的力学性能过小, 会严重燃料电池的运行寿命, 因此力学性能也是质子交换膜性能优劣的一个重要指标^[17]. 复合材料力学性能是指在外力作用下, 材料抵抗形变及破坏的能力. 本文对合成的复合质子交换膜和纯 Nafion 膜进行了拉伸断裂强度的测试, 测试结果如图 7 所示, Nafion117 膜的拉伸应力为 25.6 MPa, 随 SPES/SiO₂ 杂化纳米纤维的加入, 复合膜的拉伸应力增大, 说明纳米

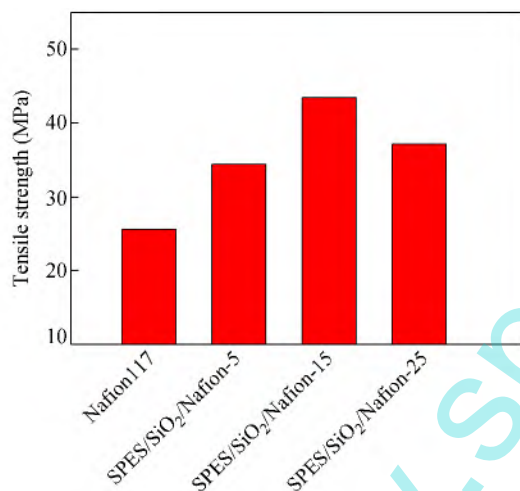


Fig. 7 Tensile strength of Nafion and composite membranes

纤维很好的在复合膜内部充当了增强体的作用. 当随着 SiO₂ 含量的增大时, 复合膜的拉伸强度呈现出先增大后减小的趋势, SiO₂ 含量为 15% 时, 复合膜拉伸强度达到最大的 43.43 MPa. 这主要是因为适量 SiO₂ 的存在, 可以提高纳米纤维强力^[18]; 但当 SiO₂ 含量过高时, 可能在纤维中发生团聚现象, 进而影响杂化纤维力学性能, 导致复合膜的力学性能下降. 综上, 适量 SPES/SiO₂ 纳米纤维的加入提高了 Nafion 膜的综合性能.

3 结论

本文提出了一种基于溶液喷射纺丝技术的杂化纳米纤维复合质子交换膜的制备方法, 采用溶液喷射纺丝法成功制备了 SPES/SiO₂ 卷曲纤维, 并通过溶液浸渍的方法制备出 SPES/SiO₂ 杂化纳米纤维复合质子交换膜. SPES/SiO₂/Nafion 复合膜具有良好的热稳定性, 其吸水率随着 SiO₂ 含量的增大而增大, 并且溶胀率得到极大改善. 复合膜相比 Nafion 膜具有较高质子电导率, SiO₂ 含量为 15% 的复合质子交换膜的质子电导率最高可以达到 0.154 S/cm. 复合质子交换膜的甲醇渗透系数都低于 Nafion 膜的, 且随着纳米纤维中 SiO₂ 含量的增大而降低. 在力学性能方面, 复合膜的力学强度随 SiO₂ 含量的增大呈现出先增大后减小的趋势, 表明 SiO₂ 含量增加对复合膜力学性能的提高并不一定非常有利. 综上所述, SPES/SiO₂ 纳米纤维的加入可以有效提高 Nafion 膜的质子传导率, 并改善其热稳定性、吸水率、阻醇性能、尺寸稳定性和力学性能. SPES/SiO₂/Nafion 复合质子交换膜可以作为新型高性能 PEM 应用在燃料电池中.

REFERENCES

- 1 Neburchilov V, Martin J, Wang H J, Zhang J J. *J Power Sources* 2007, 169(2): 221 ~ 238
- 2 Takemori R, Kawakami H. *J Power Sources* 2010, 195(18): 5957 ~ 5961
- 3 Divona M, Ahmed Z, Bejjito S, Lenci A, Traversa E, Licocchia S. *J Membrane Sci* 2007, 296(1-2): 156 ~ 161
- 4 Wen S, Gong C, Tsen W, Shu Y C, Tsai F C. *Int J Hydrogen Energy* 2009, 34(21): 8982 ~ 8991
- 5 Lee J R, Kim N Y, Lee M S, Lee S Y. *J Membrane Sci* 2011, 367(1-2): 265 ~ 272
- 6 Li H, Liu Y. *J Mater Chem A* 2014, 2(11): 3783 ~ 3793
- 7 Wang L, Advani S G, Prasad A K. *Electrochim Acta* 2013, 105: 530 ~ 534
- 8 Xu X L, Li L, Wang H, Li X J, Zhuang X P. *RSC Adv* 2015, 5(7): 4934 ~ 4940
- 9 Zhuang X P, Yang X C, Shi L, Cheng B W, Guan K T, Kang W M. *Carbohydr Polym* 2012, 90(2): 982 ~ 987
- 10 Lee C M, Jo S M, Choi J H, Baek K Y, Truong Y B, Kyratzis I L, Shul Y G. *J Mater Sci* 2013, 48(10): 3665 ~ 3671
- 11 NAM S E, Kim S O, Kang Y K, Lee J W, Lee K H. *J Membrane Sci* 2008, 322: 466 ~ 474
- 12 ZHANG J, Zhou Z. *J Power Sources* 2007, 31: 721 ~ 724

- 13 Zhang Chunxue(张春雪), Yuan Xiaoyan(袁晓燕), Wu Lili(邬丽丽), Sheng Jing(盛京). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2006, (2): 294 ~ 297
- 14 Ke C C, Li X J, Shen Q, Qu S G, Shao Z G, Yi B L. Int J Hydrogen Energy 2011, 36(5): 3606 ~ 3613
- 15 Gao Qijun(高启君), Wang Yuxin(王宇新), Lv Xiaolong(吕晓龙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2012, (6): 640 ~ 647
- 16 Luo Jujie(罗居杰), Wang Shuanjin(王拴紧), Xiao Min(肖敏), Han Dongmei(韩东梅), Meng Yuezhong(孟跃中). Polymer Materials Science And Engineering(高分子材料科学与工程) 2011, (4): 117 ~ 120
- 17 Fang Yong(方勇), Miao Ruiying(苗睿瑛), Wang Tongtao(王同涛), Wang Xindong(王新东), Fang Shibi(方世璧). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2009, (10): 992 ~ 1006
- 18 Jiang Shudong(蒋淑冬), Liao Shiqin(廖师琴), Wei Qufu(魏取福), Huang Fenglin(黄锋林), Ma Zhen(马震), Huang Bin(黄彬). New Chemical Materials(化工新型材料) 2011, (10): 48 ~ 50 + 137

Preparation and Properties of Composite Proton Exchange Membranes Based on SPES/SiO₂ Hybrid Nanofiber

Hang Wang^{1,2}, Xu-pin Zhuang^{1,2*}, Fa-wen Nie¹, Liang-an Wang¹, Guo-qing Zhou¹

¹ Department of Nonwoven materials and Engineering, College of Textile, Tianjin Polytechnic University,

² State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES) /Silica (SiO₂) nanofibers were prepared by solution blowing process and impregnated to Nafion matrix to prepare SPES/SiO₂/Nafion composite proton exchange membranes (PEMs) . The characteristics of the composite membrane ,such as morphology ,thermal stability , proton conductivity and performance of membrane as PEMs ,were investigated. The results showed that the introduction of solution-blown nanofibers to composite membranes significantly improved properties of Nafion. The TG results showed all the composite membranes had better thermal stability than pure Nafion. Swelling ratios of all the composite membranes were lower than that of pure Nafion and those of SPES/SiO₂/Nafion-5 , SPES/SiO₂/Nafion-15 and SPES/SiO₂/Nafion-25 were 14. 9% ,15. 84% and 17. 2% at 80 °C ,respectively. However ,the swelling ratios of composite membranes increased with the increase of SiO₂ content in nanofiber. Proton conductivity of the composite membranes increased first and then decreased with the increase of SiO₂ content and the membrane containing 15% SiO₂ could get 0. 154 S/cm at 80 °C and 100% humidity. Besides , the methanol resistance was also greatly improved ,methanol permeability of the composite membrane containing 25% SiO₂ decreased by 55. 3% compared to that of Nafion. Therefore ,the composite membrane containing hybrid SPES/SiO₂ nanofibers can be considered as a promising PEM for fuel cell applications.

Keywords Proton exchange membrane , Fuel cell , Nanofiber , Hybrid

* Corresponding author: Xu-pin Zhuang, E-mail: zhuxpin@tjpu.edu.cn