分类号	学校代码10497
UDC	学 号 <u>104972080996</u>

或溪理工大学

学 位 论

目 纳米纤维增强全氟磺酸质子交换膜的制备技术与复合原理 颙 文 Preparation and composite principle of nanofiber reinforced 英 perfluorinated sulfonic acid proton exchange membrane 颙 王正帮 研究生姓名_____ 姓名_____唐浩林_____职称__副教授__学位____博士__ 指导教师 单位名称 材料复合新技术国家重点实验室 邮编 430070 硕士 学科专业名称 材料加工工程 申请学位级别 论文提交日期 2011 年 4 月 论文答辩日期 ____ 2011年5月 学位授予单位 武汉理工大学 学位授予日期 <u> 38 酒了</u> 评阅人 <u>本资</u> <u>- 写是有</u> 答辩委员会主席_

2011年4月

Y1880-

独创性声明

本人声明,所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及 取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外, 论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得 武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一 同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说 明并表示了谢意。

学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定,即: 学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版, 允许论文被查阅和借阅。本人授权武汉理工大学可以将本学位论文的 全部内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或其他复制 手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有 关机构或论文数据库使用或收录本学位论文,并向社会公众提供信息 服务。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生 (签名): 入口报 导师 (签名):产业发生日期 2011年5月30日

摘要

质子交换膜燃料电池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 是一种 清洁高效的能源转换方式,是当前能源领域研究的热点和前沿。作为燃料电池 的核心材料,质子交换膜既充当质子传导介质,又起到阻隔阴阳极反应气体的 作用。前者的衰减只会影响到电池性能的下降,但后者的失效将会加剧电池中 阴阳极反应气体的相互穿透,发生剧烈的反应,不但总个燃料电池失去了工作 的能力,而且还有可能出现爆炸的危险。因此,相对于其他性能的衰减,聚电 解质膜机械性能的下降,直接造成了膜中针孔和裂缝的产生,成为燃料电池早 期失效的主要因素。

采用聚四氟乙烯微孔膜(polytetrafluoroethylene microporous membrane, ePTFE)增强的复合质子交换膜取代广泛使用的均质质子交换膜作为燃料电池的 电解质材料被认为是提高聚电解质膜机械性能的有效措施。然而,疏水、不导 质子的 PTFE 增强相很大程度上限制了当前复合质子交换膜的质子传导能力和 水扩散能力,而且 PTFE 纤维与质子传导树脂的界面不相容性也导致了质子交换 膜界面的剥离及物理的失效,成为影响聚电解质膜物理耐久性的关键因素。本 论文从复合质子交换膜的质子传导、水扩散及复合膜界面物理失效机理出发, 经过大量的基础研究与实验验证,分析了 ePTFE 双向拉伸纤维结构同时存在溶 剂浸渍变形与质子传导树脂变形的不同步对复合材料制备的影响,并在此基础 上制备了不阻碍水扩散、具有质子传导能力的质子交换膜增强纤维结构、甚至 是质子交换树脂纤维原位增强复合质子交换膜。论文取得进展如下:

(1) 研究分析了不同极性溶剂的浸渍处理对 ePTFE 双向拉伸纤维膜形态 结构的影响,结果表明,ePTFE 微孔膜孔隙结构和厚度的收缩行为与溶剂的润 湿性密切相关。测试结果表明,当溶剂的浸润接触角<99°,ePTFE 膜在溶剂挥发 过程中产生收缩应力,这是导致孔径收缩现象的主要原因;而接触角>99° (Cosα<-1/2π)的试剂,如水不能对 ePTFE 多孔膜产生明显的孔隙收缩作用。 对于可浸润试剂来说,ePTFE 多孔膜在溶剂挥发时产生结构收缩应力和结构收 缩现象,其收缩的幅度与溶剂的表面张力有关,随着溶剂表面张力的下降,微 孔膜在浸泡前后的厚度变化和收缩应力逐渐增大。当表面张力到 0.02N m⁻¹时, 收缩应力达到 1.2MPa,厚度变化率也达到了 16.7%。

(2) 本文通过 TiO2 表面正电荷与 Nation 分子中磺酸根离子表面的负电荷

I

的静电自组装作用,制备了 TiO₂纳米纤维均匀分布的 TiO₂/Nafion 增强复合质子 交换膜;由于无机 TiO2 纳米纤维具有一定的保水能力,TiO₂/Nafion 复合膜在高 温低湿度环境下(90°C、50%湿度)仍能保持 0.11S/cm 的电导率,并且采用 5%TiO₂ 纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜组装的电池在 90°C、50%湿 度、600 mA/cm² 电流密度运行条件下的电压仍能达到 0.59V,约为 100%湿度的 同等条件下的电压的 93%;试验过程中,还发现无机 TiO₂纳米纤维的加入,有 效地提高了复合膜的断裂强度和弹性模量,改善了复合膜的物理结构稳定性, 并且在一定程度上提高了复合膜的玻璃化转变稳定,拓宽了质子交换膜高温环 境下工作的温度范围;由于无机 TiO₂纳米纤维在一定程度上限制了全氟磺酸树 脂的溶胀,从而降低了复合膜因湿度变化而产生的收缩应力,且其收缩应力随 着 TiO₂ 纳米纤维固含量的增大而逐渐减少;通过单电池性能测试发现,采用 5%TiO₂ 纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 复合膜组装的单电池在干湿循环条件下 的衰减速率仅为 6.1mV/h,比同等条件下的全氟磺酸均质膜的衰减速率 16.3 下 降了 62.6%。因此,根据以上性能分析可得,TiO₂ 固含量为 5%的 TiO₂/Nafion 复合膜表现出更加优越的性能和耐久性。

(3) 采用聚乳酸乙醇酸(PLGA)纳米纤维制备了 Nafion/PLGA 复合质子交换 膜。与 Nafion211 膜相比, PLGA 纤维的增强作用有效的降低了质子交换膜的尺 寸溶胀率及其溶胀应力,从而提高了质子交换膜的机械性能。此外,由于 PLGA 纤维良好的亲水性使得复合结构具有更好的界面相容性和抗气体渗透率,优于相 同条件下的 Nafion/PTFE 复合质子交换膜。而且,在单电池低湿度运行条件下, Nafion/PLGA 复合膜表现出良好的水扩散能力,从而提高了单电池低湿度下运行 的性能。

关键词:燃料电池,质子交换膜,纳米纤维,增强,亲水性,电导率

1

II

Abstract

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a clean and efficient energy conversion, and is currently the hot research and cutting edge of energy field. As the key material for the fuel cells, the proton exchange membrane functions both as an electrolyte and a separator of the reactant gases. Failure of the former decreases the performance, while failure of the latter aggravates the gas crossover through the electrolyte membrane, mixes the reactant gases, and destroys the cell. However, among other performance degradation, the failure of physical properties was a significant cause of early death of the fuel cells by the eventual formation of pin-holes and tears.

Replaced the pure Nafion membrane with Nafion/PTFE composite membranes is very favorable to obtain a highly stable and physical durable proton exchange membrane. However, the hydrophobicity and non-conductive property greatly limit the proton conductivity and water diffusion capacity of the composite membrane, and the incompatible interface between perfluorinated sulfonic acid resin and PTFE membrane will led to the formation of the crack and the failure of physical interface, which is the main reason of the physical failure of the membrane. In this paper, the pores and microstructural changes behavior of the PTFE porous membrane in the solvent were reported and The mechanism of the PTFE porous membrane shrinkage in related to the surface tension and contact angle of the solvent towards to the PTFE also were discussed in detail. The hydrophily and conductive nanofiber reinforced perfluorinated sulfonic acid proton exchange membranes were synthesized in our research. This thesis aim to these issues and have made the following achievements:

(1) The morphological changes of biaxially oriented PTFE microporous (PTFE) membranes caused by solvent soakage were investigated in this work. The results demonstrated that the wettable solvent with low contact angle towards PTFE membrane less than 99° could introduce huge stress to the PTFE membrane and make the membrane shrinkage, and the stress was generated in the solvent evaporation procedure. The pore size and membrane dimension shrinkage of PTFE membrane improved with the decrease of the solvent contact angle and surface tension. For

-

Ш

ethanol and isopropanol with contact angle of 23° and 20° , the membrane thickness shrinkage were 15.0% and 16.7%, respectively. The evaporation-induced stress towards the PTFE membrane also increased with the decrease of the solvent contact angle towards the PTFE membrane.

(2) TiO₂ nanowire-reinforced Nafion composite membranes for elevated temperature fuel cells are developed by self-assembly of positively charged TiO₂ nanowires and negatively charged Nafion molecules at low pH value condition. The TiO₂ nanowires are synthesized using a hydrothermal process. The Nafion/TiO₂ nanowire composite membrane, in which TiO2 nanowires were dispersed uniformly, is prepared by solution-casting assisted with self-assembly. At 50 RH% and 90°C, the cell assembled with Nafion/TiO₂ nanowires composite membranes (5 wt% TiO₂) has a relatively stable performance, and achieves a voltage of 0.59V at a current density of 600mAcm⁻², about 93% of that at 100 RH%. Self-assembly of the TiO₂ nanowire also improves the mechanical properties of the composite membrane both at different temperatures and humidity conditions. At the temperature close to the glass transition temperature, the TiO₂ nanowires remarkably reinforce the physical dimension of the membrane when the Nafion polymer structure is destroyed. In an in situ RH-cyclic accelerating experiment, the degradation of the open circuit voltage of the fuel cell assembled with Nafion/TiO2 nanowire composite membrane (5 wt%) reaches 6.1 mV/h, compared to 16.3 mV/h for a fuel cell assembled with a recasting of pure Nafion membrane.

(3) A novelty PLGA fibres reinfored Nafion composite membranes were fabricated by impregnating Nafion into PLGA fibres network. The carboxylic acid group and hydroxyl group of the PLGA matrix improved the compatibility and conductivity between Nafion and the fiber network. The composite membrane fabricated with PLGA fiber network have higher impregnated PFSI loading, much lower porosity, better PTFE/Nafion interface contact and higher water uptake and conductivity, as compared to the composite membranes with hydrophobic PTFE. In addition, the PLGA/Nafion composite membranes shows better mechanical properties and improved dimensional stability than the Nafion211 membrane.

Key words: fuel cell, proton exchange membrane, nanofiber, reinforced, hydrophily, conductivity

目	录	

-

.

4

•

، ب ج

第1章 绪 论	1
1.1 全氟磺酸质子交换膜的物理退化及耐久性	2
1.2 全氟磺酸质子交换膜的物理耐久性增强方法	3
1.3 增强全氟磺酸复合结构的质子传导机理	5
1.4 本论文选题及拟解决问题	8
第2章 溶剂化行为对 PTFE 微孔膜微观形态的影响	10
2.1 实验部分	11
2.1.1 实验材料	11
2.1.2 聚四氟乙烯微孔膜的浸渍处理	
2.2 测试与表征	11
2.2.1 聚四氟乙烯微孔膜的表面形貌	11
2.2.2 不同溶剂对聚四氟乙烯微孔膜的浸润性	11
2.2.3 聚四氟乙烯微孔膜在不同溶剂作用下的收缩应力	12
2.3 结果与讨论	12
2.3.1 溶剂浸泡前后聚四氟乙烯薄膜的微观结构分析	12
2.3.2 溶剂的浸润作用对聚四氟乙烯微孔膜结构收缩的影响	13
2.3.3 可润湿溶剂对 ePTFE 微孔膜孔隙结构的原理	14
2.4 本章小结	17
第3章 机械稳定的 TiO2 纳米线增强高温复合质子交换膜的研究	18
3.1 实验部分	19
3.1.1 试剂材料	19
3.1.2 TiO2 纳米纤维的制备	19
3.1.3 Nafion/NMP 混合溶液的制备	20
3.1.4 TiO ₂ /Nafion 复合质子交换膜的制备	20
3.2 测试与表征	20
3.2.1 TiO ₂ /Nafion 复合质子交换膜基础性能的表征	20
3.2.2 TiO ₂ /Nafion 复合质子交换膜电池性能及耐久性的表征	23
3.3 结果与讨论	24

3.3.1 TiO ₂ /Nafion 复合质子交换膜结构与性能分析	24
3.3.2 TiO ₂ /Nafion 复合质子交换膜的电化学性能	27
3.3.3 TiO ₂ /Nafion 复合质子交换膜电池性能及耐久性分析	
3.4 本章小结	
第4章 聚乳酸乙醇酸纤维增强全氟磺酸复合质子交换膜的研究	
4.1 实验部分	34
4.1.1 试剂材料	
4.1.2 Nafion/PLGA 增强复合质子交换膜制备	34
4.1.3 性能测试	35
4.2 结果与讨论	35
4.2.1 PLGA 纤维及其复合膜的基础性能分析	35
4.2.2 Nafion/PLGA 复合膜电池性能分析	40
4.3 本章小结	42
第5章 结论与展望	43
5.1 主要结论	43
5.2 展望	44
↔ 》	46
	47
ップスページョン かんしょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひ	56

.

第1章 绪 论

随着化石能源消耗逐渐增大和储量的日渐枯竭,以及对环境保护的日益重 视,人们越来越渴望使用环境友好而又可再生的能源。氢是自然界普遍存在的 一种元素,是可再生清洁能源载体。科学家认为,氢能在 21 世纪有可能弥补并 逐渐取代日益枯竭的煤炭、石油等化石能源,成为世界能源格局的重要组成部分 ^(1,2)。质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)是一 种将储存在氢气和氧气内的化学能通过电极化学反应直接转化为电能的发电装 置。与传统的能源相比,质子交换膜燃料电池在反应过程中不涉及到燃料的燃 烧,没有经过热机过程,因此其能量转换效率不受卡诺循环的限制,具有高效、 洁净、环境友好,几乎不排放氮和硫的氧化物等污染性气体的显著特点,被认 为是未来能够结构中首选的高效洁净的发电技术^[3-5]。质子交换膜是质子交换膜 燃料电池的核心部件,是决定燃料电池性能、寿命以及成本的关键。理想的质 子交换膜必须具备质子传导能力良好、抗气体渗透、机械强度高、化学稳定性 良好以及成本低廉等特点^[6,7]。

早在19世纪末,人们就开始了选择透过性膜的设想研究,并通过实验研究 发现了动物膀胱膜对离子具有一定的选择透过作用。直到20世纪50年代,合 成树脂的开发问世,从而推动了离子交换膜技术的发展。1955年,在美国专利 US patent,2,913,511中,通用电气(General Electric,GM)公司的W.T.Grubb 等人首次提出采用离子交换膜作为燃料电池的电解质的概念。随后,GM公司又 开发出了第一张实用化的质子交换膜,并组装成质子交换膜燃料电池,作为主 电源成功应用于1964年的双子星座(Gemini)航天飞船上。1962年美国DuPont 公司成功研制了全氟磺酸型(PFSA)质子交换膜,即后来商品化的Nafion系列 质子交换膜^[8]。但由于全氟磺酸型复合膜氟化技术要求很高且工艺复杂,使得当 时 Nafion 膜售价高达 500-800美元/m²,为了降低质子交换膜的成本,各国科学 家们试图研究部分氟化或非氟质子交换膜。如磺化三氟苯乙烯树脂、聚甲基苯 基磺化硅氧烷树脂、磺化聚醚醚酮树脂磺化聚苯乙烯-聚乙烯共聚物树脂、磺化 聚苯乙烯-聚乙烯/丁烯聚苯乙烯树脂等等^[9-13]。尽管这些质子交换膜材料具有低 成本的优势,但在电池运行条件下稳定性差,工作寿命短,要达到实用化,还 是一个挑战。目前使用最普遍的还是全氟磺酸型质子交换膜,主要包括美国 Du

pont 公司的 Nafion 系列膜、日本 Asahi Chemical 公司的 Aciplex 系列膜、日本 Asahi Glass 公司 Flemion 系列膜、美国 Dow Chemical 公司的 Dow 膜以及中国东 岳公司的 Chinafion 膜。

1.1 全氟磺酸质子交换膜的物理退化及耐久性

质子交换膜的耐久性作为影响燃料电池寿命的关键因素之一,现已得到了 广泛的研究^[14,15]。在燃料电池运行过程中,质子交换膜既充当质子传导介质, 又起到隔离阴阳极反应气体的作用。前者的衰减只会影响到电池性能的下降, 但后者的失效将会加剧电池中阴阳极反应气体的相互穿透,发生剧烈的反应, 不但总个燃料电池失去了工作能力,而且还有可能出现爆炸的危险。目前,对 于质子交换膜耐久性的研究主要集中于全氟磺酸膜的化学退化行为的分析,通 过研究发现燃料电池运行过程中产生的OH•和HO2•自由基对全氟磺酸膜末端不 稳定羧基基团的攻击而出现拉链式分解现象是导致质子交换膜化学退化的主要 原因,并通过反应产生的水的浓缩溶液测试证实了脱落下来的-FH 的存在^[16-19]。 然而,全氟磺酸膜化学退化行为是一个缓慢的、在电池长期运行之后才能出现 的问题,而质子交换膜物理结构稳定性能的下降,直接造成了膜中针孔和裂缝 的产生,成为燃料电池早期失效的主要因素^[20-22]。

全氟磺酸质子交换膜的物理退化主要体现于质子交换膜使用过程中膜内裂 缝、撕裂、刺孔的产生而导致的物理结构的破坏。在燃料电池的组装过程中, 由于不均匀的组装应力,以及膜与流场板中沟和脊之间不一致的接触压力都会 导致膜物理结构的破坏^[23]。Prasanna 等人^[24]通过 500 小时和 1000 小时的电池性 能耐久性循环测试,发现了膜电极在氢气的入口处和出口处分别减薄了 1-2um 和 13-14um,说明了电池阳极侧反应气体压力也会引起膜物理结构的退化;然而, 人们普遍认为质子交换膜随着温度和湿度循环所产生的循环应力是导致质子交 换膜退化的主要原因。Lai 等人^[25, 26]通过湿度循环在线实验发现了在干湿循环的 作用下质子交换膜出现了穿孔,并分析得出膜中水含量与温度的协调作用加剧 了质子交换膜物理结构的破坏。同时,他们在试验中还发现,经过 20,000 个 湿度循环后,全氟磺酸质子交换膜开始出现了明显的气体渗透行为。而当减少 质子交换膜湿度变化范围时,气体渗透的时间也会相应的延后。Tang 等人^[27]通 过设计干湿循环引起的循环应力试验详细研究了干湿循环应力对全氟磺酸质子 交换膜物理结构尺寸的影响,并确定了 Nafion 膜的疲劳应力以及在不同干湿循

环下的收缩或溶胀应力。结果表明,以 Nafion211 膜为例,在同等的循环条件下, 当干湿循环应力为1.5MPa时,质子交换膜能够保持稳定的形貌不变,当干湿循 环应力为 3MPa 时,发现膜已经发生了明显的尺寸变化,并在膜表面观察到了少 量细小的裂缝,当干湿循环应力增加为 4.5MPa 时,膜开始出现减薄,而在 6.5MPa 的循环应力下,膜表面出现了大量的裂缝,膜的物理结构已经受到了严重破坏。 因此, 尽管 Du Pont 公司报道^[28], Nafion211 膜的拉伸强度为 23-28MPa 之间, 但通过实验确定 Nafion211 膜的疲劳应力仅为 1.5MPa 左右,而 Nafion211 膜在 室温下从饱水状态转变为 25%湿度状态所引起的收缩应力就高达 2.23MPa,完全 超过了 Nafion211 膜的疲劳应力。这一发现充分证明了质子交换膜因干湿循环引 起的循环应力是导致膜物理结构退化的主要原因。而且,在燃料电池的运行过 程中,由于反应气体湿度以及电池温度的瞬态变化都会引起膜内湿度的变化, 从而导致干湿循环应力的产生,特别是在燃料电池启停过程中,这种干湿循环 应力更加明显。Solasi 等人^[29]通过模拟试验分析了燃料电池因启停过程而引起的 湿度变化对质子交换膜物理结构稳定性的影响。结果表明,质子交换膜在被夹 紧的条件下因干湿循环而承受很大的应力变化,而这种应力变化对其物理结构 稳定性产生很大的影响,并且,他们还发现质子交换膜在表面方向上的溶胀是 导致膜内出现较大应力从而引起燃料电池失效的主要因素。

1.2 全氟磺酸质子交换膜的物理耐久性增强方法

限制或减少全氟磺酸质子交换膜在温度和湿度循环下的溶胀或收缩行为是 改善质子交换膜物理结构稳定性的主要手段。人们普遍采用的增强质子交换膜 物理结构稳定性的主要方法是向全氟磺酸质子交换树脂中加入增强纤维,然后 复合制备成机械增强型复合质子交换膜。早在 20 世纪 70 年代,聚四氟乙烯微 纤维或其纤维编织物就作为增强基体而被广泛应用于离子交换膜中^[30-32]。近年 来,也有报道采用非编织短纤维作为增强基体对全氟磺酸膜起到了一定的增强 效果。如,Pan 等人^[33]采用玻璃纤维增强全氟磺酸树脂而制备的增强型复合膜; Liu 等人^[34]向全氟磺酸树脂中参杂碳纳米管而制备了增强型复合膜;Hommura 等人^[35]通过在全氟磺酸树脂溶液中掺杂 PTFE 纤维而制备的复合质子交换膜也 获得了良好的物理结构稳定性。然而,要获得纤维的均匀分布以及结构重复一 致性的复合质子交换膜仍然是个挑战。

在众多物理结构增强型复合质子交换膜中,以聚四氟乙烯多孔膜为增强基

体的复合质子交换膜的发展最为广泛。该类型复合膜中,疏水性聚四氟乙烯多 孔膜的网络结构能够有效的限制全氟磺酸树脂吸水溶胀,降低质子交换膜因干 湿循环所引起的溶胀或收缩应力,从而提高质子交换膜运行过程中的物理结构 稳定性。20世纪90年代,美国 Gore 公司^[36,37]就开始对聚四氟乙烯多孔膜增强 型复合质子交换膜进行深入的研究,但由于疏水性聚四氟乙烯与亲水性全氟磺 酸树脂界面的不兼容性,使得全氟磺酸树脂很难完全浸入多孔聚四氟乙烯薄膜 的微孔结构中,导致复合膜结构中存在很多的细孔而无法获得理想的质子传导 性能,并引起复合膜在使用过程中出现耐久性的快速衰减。因此,对于多孔基 体增强的复合质子交换膜来说,质子交换树脂在多孔基体中的填充度是质子交 换膜的关键指标,是决定膜电导率、渗气率和寿命的重要因素。为了提高全氟 磺酸树脂在聚四氟乙烯多孔膜中的填充度, Gore 公司^[38-1]后来采用了多次浸渍 的方法,他们采用向 5%的全氟磺酸树脂溶液中加入非离子表面活性剂(Trition X-100,辛基酚聚乙氧基乙醇)来增强溶液的润湿性,然后用刷子将混合溶液刷到 20um 的多孔 PTFE 上, 在 140℃ 处理, 除去膜内 Trition X-100 后成膜, 从而使 得填充度达到了 90%以上,而获得了相对致密的复合质子交换膜,有效的提高 了复合膜的质子电导率、机械强度以及很大程度上改善了质子交换膜在水溶液 中的尺寸稳定性能。国内大连物理化学研究所的衣宝廉院士等人^[42]将预先处理 过的聚四氟乙烯多孔膜平铺在玻璃板上,然后向膜表面添加高沸点溶剂(N,N-二甲基甲酰胺)分散的全氟磺酸树脂溶液,并置于 40-50℃ 的加热台上加热,使 溶剂缓慢挥发,最后在120-200℃下热处理10-16小时烘干成膜,虽然采用加热 的方法来降低全氟磺酸溶液的表面张力,有利于树脂的浸入,但是表面张力依 然存在,仅依靠重力还是很难使树脂的填充度达到理想程度。Tang 等人^[27, 43-46] 发现通过解决全氟磺酸树脂的亲水性和 PTFE 的疏水性的反差问题可以进一步 提高树脂的填充度,并且采用高温热处理可以使得全氟磺酸树脂与聚四氟乙烯 形成物理缠绕作用可以改善其界面的相容性,因此他们通过 Na 离子修饰技术、 PTFE 表面功能化技术以及溶液负压浸渍技术制备出更加致密的聚四氟乙烯多孔 膜增强型复合质子交换膜,表现出优异的性能,并且该复合膜在 90℃ 下饱水状 态转变到 25%湿度的过程中引起的溶胀应力相对于同等条件下传统全氟磺酸均 质膜的 3.1MPa 降低到了 0.6MPa, 有效的提高了质子交换膜的结构稳定性和耐 久性。近期,美国 Du Pont 公司^[47]也相应推出了聚四氟乙烯增强型复合质子交换 膜,据他们报道,该增强型复合膜的物理耐久性与他们先前的全氟磺酸均质膜 相比获得了很大程度的改善。尽管,目前多孔聚四氟乙烯增强的全氟磺酸复合

膜已经实现了商业化,其中包括美国 Gore 公司的 Gore-Select 膜、美国 Du Pont 公司的 XL 系列膜以及中国武汉理工新能源公司的 Wifton 系列膜,但是聚四氟 乙烯的强疏水性以及全氟磺酸树脂的亲水性使这两种材料形成良好的界面相容 性仍然存在困难,并且不具有导质子功能的聚四氟乙烯增强相的存在在一定程 度上降低了质子交换膜的质子导电能力。因此,要获得电化学性能和耐久性兼 优的复合质子交换膜还需要做更多的研究。

1.3 增强全氟磺酸复合结构的质子传导机理

一般认为,氢原子质子交换膜燃料电池阳极电极反应中生成的氢质子通过 跳跃机制(Grotthuss Mechanism)^[48-50]和运载机制(Vehicle Mechanism)^[51]两种 方式在质子交换膜中进行输送,如图 1-1 所示。Grutthuss 机制传导的基本特点是 质子交换膜材料的分子没有发生宏观迁移,质子在分子中质子的受体(如磺酸 根离子,-SO₃H)之间通过跳跃的方式进行传递,其传导能力与相邻受体间的迁 移能垒密切相关。而 Vehicle 机制传导是通过质子与传输的水分子一起结合成水 合氢离子(H⁺xH₂O)后产生扩散运动而形成传导,未离子化的水分子逆向扩散 而实现质子的净通量,其传导率与水分子的扩散速率密切相关。然而,实现质 子传导的核心是在质子传导材料中建立连续的质子传输通道。

JARJAPARTARTAR

ARANAARANAA

图 1-1 质子传导机制:(上)Grotthuss Mechanism;(下)Vehicle Mechanism

对于均质全氟磺酸质子交换膜而言,根据人们普遍接受的经典结构模型— Gierkel 离子簇网络模型^[52],全氟磺酸膜中磺酸根离子并非均匀的分布在膜中, 而是以离子团簇的形式与碳氟主链形成微观的相分离,离子团簇的形状类似于 球型,成反胶束结构,一个个团簇如同晶体晶格点阵分布一样,很有规律的排 布成立方晶格。团簇大小与每个团簇中磺酸根的数目(与 EW 值,即 1mol 磺酸 根离子所需干树脂的质量成正比关系)和每个磺酸根吸入水分子的个数(与膜 的吸水率成正比关系)有关,一般来说,团簇直径约为 4.0nm,相近团簇间距为 5.0nm,各团簇之间由直径约为 1.0nm 的细管相连接。EW 值增大,则团簇直径 减小,间距增大;吸水率增大,则团簇直径增大,间距也随着增大。各团簇以 及团簇间的微结构构成了质子传输的通道,从而形成了全氟磺酸质子交换膜所 特有的有序的质子传导结构。



图 1-2 含水均质全氟磺酸质子交换膜的有序的质子传输结构模型

如图 1-2 所示,均质全氟磺酸膜质子交换膜实际上是一个多孔的结构,其微 孔结构通道构成了质子交换膜质子传导通道。质子交换膜侧链的磺酸根离子排 布在通道内壁充当质子传输受体。质子通过与水结合成水合氢离子并以扩散的 方式和相邻磺酸根离子间跳跃方式同时进行质子的传导^[53-55]。因此,全氟磺酸 质子交换膜的质子传输功能必须依赖水的存在。随着质子交换膜中水含量的增加,相邻离子簇间的间距减少,即质子迁移能垒降低,则质子传导能力增强,并且水含量增多也会引起以扩散形式传导的质子传导增多,从而提高质子的传导率。全氟磺酸膜的质子传导率还随着膜 EW 值的减少而增大,是因为单位质量树脂磺酸根离子的增多使得磺酸根离子排布的更加紧密,并且磺酸根离子越多,质子交换膜吸水率越大,则电导率也相应的增大^[54,56]。而且,根据报道^[57,58],全氟磺酸质子交换膜的质子传导率与膜中水含量λ成线性关系,并且在全氟磺酸质子交换膜组装的电池测试过程中,随着电池输出电流密度的提高,以水合氢离子以及电拖形式通过质子交换膜的水扩散需求增加。因此,全氟磺酸质子交换膜的质子传导率与膜中水含量关系密切,甚至可以说全氟磺酸膜的质子传导率也就是膜中水扩散的速率。

对于多相复合材料,复合结构的电导率与复合材料的相结构分布以及不同 相间的界面接触情况有着密切的关系^[59,60]。同样,在增强全氟磺酸复合质子交 换膜中,增强相在复合膜中的分布、增强相与全氟磺酸树脂的界面接触以及增 强相本身所固有的传导特性将直接影响复合质子交换膜的质子传导能力。在早 期制备的聚四氟乙烯增强型复合质子交换膜中,由于全氟磺酸树脂在聚四氟乙 烯多孔膜中的填充度较低,只有少量树脂承担质子传导的作用,因此复合膜的 质子传导能力较低[61]。尽管采用负压浸渍、基体膜表面修饰以及高温热处理相 缠绕的方法有效的提高了树脂的填充度以及树脂与聚四氟乙烯增强基体的界面 相容性,使得复合膜的质子传导率得到了很多程度的提高(0.061S/cm),但与均 质全氟磺酸膜相比(Nafion211,0.091 S/cm),仍然存在一定的差距^[62, 63]。Liu等 人1341研究发现不具有质子传导能力的增强相与全氟磺酸树脂的接触界面阻碍了 质子的传导,或者迫使质子绕过非传导性介质而进行传导作用,从而延长了质 子传导路径,降低了复合膜的质子传导能力。Ramya 等人^[64]也通过研究得出聚 四氟乙烯微孔膜的增强作用降低了质子交换膜的电导率,并且他们还分析了低 湿度下复合膜的性能,发现在低湿度条件下,未被树脂完全填充的细孔的存在, 阻碍了质子的传导。而在高湿度条件下,这些细孔被水分子填充,质子可通过 水扩散作用在微孔结构中形成传导,从而降低了质子传导的阻抗,因此质子传 导能力随着水含量的增加而快速增加。Tang 等人^[63]采用阻抗分析发现聚四氟乙 烯多孔膜增强型复合膜的电荷转移阻抗(Rcr)高于同等条件下均质全氟磺酸膜 的阻抗值,说明了由于非传导性的聚四氟乙烯增强相的存在使得接触界面间形 成了阻碍质子传导的阻抗,并且延长了质子传导的路径。

在聚四氟乙烯增强全氟磺酸复合膜中,聚四氟乙烯微孔膜只起到增强的作 用,其质子传导能力仍然依赖于全氟磺酸树脂的传导,因此,复合膜中仍然存 在 Grutthuss 传导和 Vehicle 传导作用。然而疏水性的聚四氟乙烯纤维在一定程度 上阻碍了水在复合膜中的扩散,从而降低了以 Vehicle 机制的水扩散传导的质子 电导率,并且通过测试也发现复合膜中单位磺酸根离子的含水量低于均质全氟 磺酸质子交换膜^[25]。同时,由于聚四氟乙烯本身不具有质子传导能力,聚四氟 乙烯增强相的存在干扰了均质全氟磺酸质子交换膜有序的微观传导结构,并且, 由于循环溶胀应力的存在,复合膜在长期的使用过程中界面剥离的现象^[65],从 而增大了材料的界面质子传导势垒,显著降低了质子交换膜中以 Grutthuss 机制 传导的质子电导率。因此,要制备性能和耐久性兼优的物理结构增强型复合质 子交换膜,其增强相必须满足以下几个基本条件:(1)能够起到一定的增强效 果;(2)增强相与全氟磺酸树脂具有良好的界面相容性(3)具有一定的亲水能 力,即不阻碍质子交换膜中水的扩散;(4)具有一定的质子传导能力。

1.4 本论文选题及拟解决问题

全氟磺酸型质子交换膜以其优异的化学稳定性以及良好的质子传导能力而 广泛应用于质子交换膜燃料电池中。然而,全氟磺酸树脂材料的吸水溶胀性能 以及在含水条件下较低的机械性能等基本特性使其在长期使用过程中很难保持 良好的物理结构稳定性和耐久性。特别是目前对于高温低湿度燃料电池发展需 求,使得燃料电池使用过程中对于质子交换膜在高温以及湿度循环下的物理结 构温度性要求更高。因此,提高质子交换膜在不同条件下运行的物理结构稳定 性是当今燃料电池发展的研究热点。为了改善质子交换膜的物理结构稳定性, 通过聚四氟乙烯多孔膜增强全氟磺酸树脂而获得增强型复合膜质子交换膜是目 前应用最广泛的方法。然而,聚四氟乙烯多孔膜强烈的疏水性和质子交换膜的 强亲水性使这两种材料形成良好的界面相容性存在困难,而且聚四氟乙烯本身 并不具有质子传导能力,聚四氟乙烯相的存在会显著降低复合质子交换膜的质 子电导率。而且,本文还通过以溶液浸渍法制备聚四氟乙烯增强型复合质子交 换膜为研究背景,探索聚四氟乙烯微孔膜在浸渍过程中以及浸渍后的物理微观 结构变化行为,构建其结构变化行为与浸渍溶剂本征性能之间的关系,并以此 为基础制备不阻碍水扩散、具有质子传导能力的质子交换膜增强纤维结构、甚 至是质子交换树脂纤维原位增强复合质子交换膜。具体研究设想如下:

(1)以溶液浸渍法制备聚四氟乙烯增强型复合质子交换膜为研究背景,采用不同有机溶剂对聚四氟乙烯微孔膜进行浸渍处理,通过电子显微镜分析聚四氟乙烯微孔膜在浸渍过程中以及浸渍后的厚度以及物理微观结构变化行为,并通过聚四氟乙烯在浸渍和干燥过程中的收缩应力测试构建其结构变化与溶剂本征性能之间的关系;

(2)先通过水热法合成本体高结晶、表面具有活性基团的亲水性 TiO2 无机 纳米纤维,并制备亲水性纳米纤维均匀分散的增强型复合质子交换膜,然后通 过质子交换膜基础性能测试、湿度-温度变化条件下的质子传导行为和电池性能 测试以及其物理结构稳定性和耐久性测试,评估亲水性 TiO2 无机纳米纤维对全 氟磺酸质子交换膜保水性能和机械稳定性的影响;

(3)采用静电纺丝法制备具有一定亲水性和质子传导能力的聚乳酸乙醇酸 多孔膜,并通过浸渍法制备了纤维增强的复合质子交换膜,然后通过质子交换 膜基础性能测试、湿度-温度变化条件下的质子传导行为和电池性能测试以及其 物理结构稳定性和耐久性测试,评估亲水性和具有质子传导能力的纳米纤维对 全氟磺酸质子交换膜机械稳定性的影响;

第2章 溶剂化行为对 PTFE 微孔膜微观形态的影响

为了适应质子交换膜发展的要求,许多研究者均开发了以聚四氟乙烯微孔 膜为基体的增强型全氟磺酸复合质子交换膜。这种复合膜不但能够提高质子交 换膜的尺寸稳定性、机械强度,而且由于强度的提高,膜可以做得很薄,有效 的减少了全氟磺酸树脂的用量,降低了质子交换膜的成本,而且由于膜很薄, 还改善了质子交换膜内水的分布与传递,从而增加了膜内的质子传导,提高了 电池的性能。

目前,多孔聚四氟乙烯增强型全氟质子交换膜的制备方法多采用溶液浸渍 法,而且大部分研究主要集中在如何降低全氟磺酸树脂溶液在聚四氟乙烯微孔 膜的孔结构中的表面张力,从而增加全氟磺酸树脂溶液的浸润性,确保树脂溶 液能够浸入到聚四氟乙烯微孔膜的孔中,提高复合膜中全氟磺酸树脂的填充度, 形成高度致密的增强型质子交换膜。而对于复合膜制备的浸渍与干燥过程中。 PTFE 多孔膜是否微观结构产出的变化却研究较少。虽然 PTFE 材料极低的表面 能(1.85×10-2N/m)和良好的化学物理稳定性赋予了这种材料良好的结构稳定 性,然而,研究表明仍有很多因素可以改变 ePTFE 基体材料的物理结构。高温 热处理已经被证明对 ePTFE 膜微观结构具有重要影响, Zhang 等人^[66]采用扫描 电镜研究了 ePTFE 薄膜的形貌变化,发现 ePTFE 膜的结构稳定需要经过热处理 过程,未经热处理的多孔膜中的丝状纤维在储存过程中会收缩从而改变膜的微 孔形态结构; Kitamura 等人^[67]详细研究了热处理对 ePTFE 多孔膜孔隙结构的影 响,发现在 200-320℃ 的热处理也可以导致 ePTFE 膜孔隙的收缩。其他的表面 处理方法,例如等离子表面处理^[68]或者接枝化学基团以提高 ePTFE 膜的亲水性 ^[69,70]也会导致多孔结构的改变。然而, PTFE 增强型复合膜的制备是在有机混合 溶液中进行的,因此,溶剂的本征性质对 ePTFE 膜微观孔隙结构的影响对于合 成结构稳定、性能优越的 ePTFE 膜复合材料至关重要。

本论文系统地研究了 ePTFE 多孔膜在溶剂中孔隙和微观结构的变化行为, 并通过溶胀应力和表面性质测定等方法对 ePTFE 多孔膜在溶剂中的孔隙变化和 规律进行了分析。

2.1 实验部分

2.1.1 实验材料

聚四氟乙烯微孔膜(孔隙率~85%、平均孔径 0.4um,厚度 15±2μm、上海 大宫新材料有限公司),不锈钢边框(10cm×10cm,自制),其他所用化学试剂 (国药集团化学试剂有限公司)。

2.1.2 聚四氟乙烯微孔膜的浸渍处理

裁剪 12cm×12cm 大小的聚四氟乙烯微孔膜若干,将其紧固于自制的不锈钢 边框上,然后在薄膜上不同位置点做上标记并用薄膜测厚仪(CH-1-B,精度 0.1um,上海六凌仪器厂)测量标记点厚度,记为 d。然后分别将膜放入不同溶 剂中浸泡,10 分钟后取出薄膜,在 25°的环境下自然风干 24 小时后,再用测厚 仪测量标记点的厚度,记为 d'。因此,聚四氟乙烯微孔膜浸泡前后的厚度变化关 系可以通过下面公式确定:

$$\eta = (d - d') / d \times 100\% \tag{2.1}$$

2.2 测试与表征

2.2.1 聚四氟乙烯微孔膜的表面形貌

用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-5610LV)分析聚四氟乙烯微孔膜的 表面形态,确定浸泡前后薄膜微孔结构的变化关系。

2.2.2 不同溶剂对聚四氟乙烯微孔膜的浸润性

采用高精度浸润角分析仪(Automatic Contact Angle Meter, Kyowa Interface Science co., Japan) 来分析不同溶剂在聚四氟乙烯微孔膜表面的浸润性。由于微 孔 PTFE 薄膜是由基带双向拉伸而形成纤维交叉的微孔结构,与表面致密平整的 PTFE 相比,有着不同的浸润性能,这里把溶剂在微孔膜上的浸润角定义为α角。测试过程中,微孔 PTFE 膜都被绷紧拉平并固定在 1cm×1cm 的小玻璃片上,然 后再进行不同溶剂下的α角测试。

2.2.3 聚四氟乙烯微孔膜在不同溶剂作用下的收缩应力

聚四氟乙烯微孔膜在不同溶剂作用下的收缩应力采用微机控制电子万能试验机(WDW-0.5,上海华龙)测试。按照国家标准 GB-13022-91^[71],将 所有测试样品制成 1cm×10cm 尺寸待测。测试数据将自动记录在试验机联 机的电脑中。

2.3 结果与讨论



2.3.1 溶剂浸泡前后聚四氟乙烯薄膜的微观结构分析

图 2-1, 聚四氟乙烯微孔膜在不同溶剂中浸泡前后的 SEM 微观形貌, (a) 浸泡 前以及 (b) 水, (c) 乙醇、和 (d) 异丙醇中浸泡 10 分钟后 25°C、24h 风干后。 Figure 2-1 SEM micrographs for the ePTFE membrane (a) as received and immersed in water (b), ethanol(c), isopropanol (d) for 10 min, and then air-drying at 25°C×24h condition.

图 2-1 是浸泡前后的聚四氟乙烯微孔膜的 SEM 图: (a) 图是浸泡前聚四氟乙烯微孔膜的表面形貌; (b) 图是微孔膜在水中浸泡 10 分钟后 25℃下 24 小时 自然风干后的表面形貌, (c) 图是微孔膜在乙醇中浸泡 10 分钟后 25℃下 24 小时时自然风干后的表面形貌, (d) 图是微孔膜在异丙醇中浸泡 10 分钟后 25℃下 24 小时自然风干后的表面形貌。从图中可以看出:在水中浸泡后,聚四氟乙烯 薄膜的微孔结构与浸泡前的相比,几乎没有变化。而在乙醇或异丙醇中浸泡后, 可以清楚的观察到,聚四氟乙烯薄膜的微孔结构出现了明显的收缩现象。由于 聚四氟乙烯材料优异的化学稳定性,在乙醇或异丙醇的浸泡过程中不会出现任 何化学反应,因此,这种收缩现象可能是聚四氟乙烯薄膜与溶剂的物理表面效 应造成的。同时,在试验过程中,通过厚度的测试,也清楚的反映了微孔膜除 了微孔结构出现了收缩行为外,其厚度也发生了明显的收缩现象,且在异丙醇 中收缩最为明显,其厚度收缩率到达了16.7%。

2.3.2 溶剂的浸润作用对聚四氟乙烯微孔膜结构收缩的影响



图 2-2 溶剂润湿角余弦值与 PTFE 厚度变化的关系 Figure 2-2 the thickness shrinkage of the ePTFE membrane as a function of the contact angle of various solvent

为了研究不同溶剂对 ePTFE 多孔膜孔隙结构收缩的影响及其收缩规律,本 文选择水、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、甲苯、乙醇、甲醇、异丙醇对 ePTFE 微孔膜进行浸润,结果表明,水和 N-甲基吡咯烷酮等试剂对 ePTFE 微孔膜难以 浸润, 微孔膜只能悬浮在溶剂表面, 浸渍后其厚度与孔隙变化较小, 而其它试 剂浸渍后对其厚度和孔隙率的影响较大。为了明确结构变化和溶剂浸润性的关 系, 研究中还测定了这些溶剂对 ePTFE 材料表面的润湿角, 溶剂润湿角余弦值 与 PTFE 厚度变化的关系如图 2-2 所示。图中清晰表明, ePTFE 微孔膜结构的收 缩行为和溶剂的润湿性密切相关。低润湿性溶剂, 即在 ePTFE 微孔膜表面接触 角较大的溶剂不会引起微孔结构或者厚度的收缩。对于能够浸润 ePTFE 微孔膜 的溶剂, 随着接触角的减小, 润湿性增大, 则微孔膜的收缩效应也逐步增大。 而且, 研究中还发现, 接触角略大于 90° 的溶剂, 如二甲基甲酰胺 (α=95°, Cosa=-0.1), 也能够浸润 ePTFE 微孔膜,并引起其微孔结构和厚度的收缩。这 可能是由于微孔膜中 ePTFE 纤维的收缩与有机溶剂在纤维表面的浸润引起了自 由能的变化。对于多孔粗糙表面来说, 溶剂的浸润性和材料的本征润湿角余弦 值是成线性增长的, 浸渍体系自由能变化可以表达为:

 $\Delta F = -\gamma_c (1 + R_w \times \cos \alpha) \times A \tag{2.2}$

式中 γ_c 为溶剂表面张力、Rw 为微孔膜的粗糙因子,在数字上等于微孔膜的实际 表面积与表观面积的比值, α 为润湿角、A 为表观面积。当 Δ F>0,浸润不能自 发进行,溶剂不能对 ePTFE 膜的收缩产生作用;反之,当 Δ F<0 时,浸润自发 进行,溶剂将铺展入 ePTFE 微孔结构中,引起微孔膜微观结构与厚度的收缩。

由于多孔 ePTFE 膜初始状态密布 0.3μm (测试获得的平均孔径)的小孔, 有效地增加了微孔膜的实际表面积,假定微孔为半球形,其粗糙因子可以计算 为 2π (2πr²/r²,与孔径无关),则决定溶剂是否对 ePTFE 微孔膜的收缩产生作用的 关键是:

 1+Rw×cosα=1+2πcosα>0,
 (2.3)

 即 cosα<-1/2π,溶剂对 PTFE 的润湿角<99°才可以实现对多孔膜的浸润,从而对</td>

2.3.3 可润湿溶剂对 ePTFE 微孔膜孔隙结构的原理

ePTFE 微孔膜的收缩产生作用。

为了明确 ePTFE 微孔膜在溶剂作用下结构收缩的具体行为,研究中我们对 ePTFE 微孔膜的表观缩应力进行了测量。图 2-3 为采用不同类型的溶剂对 ePTFE 微孔膜浸润过程与溶剂挥发过程的应力曲线,结果显示,ePTFE 微孔膜在浸润 过程中没有产生应力,即没有产生孔隙收缩过程,微孔膜的应力主要在溶剂的

挥发过程中产生。图 2-3 同时展示了不同溶剂对 ePTFE 微孔膜结构收缩的应力 大小,结果同样显示对 PTFE 不能浸润的溶剂,如水,挥发过程中产生的收缩应 力很小,还不够达到使微孔膜产生结构变化的应力,因此,不会引起 ePTFE 微 孔膜微观结构和厚度的收缩。而对于可浸润性溶剂,比如:甲苯、乙醇、甲醇、 异丙醇,在溶剂挥发过程中,产生了较大的收缩应力,分别为 0.6Mpa、0.79Mpa、 0.8Mpa、1.2Mpa,而其对应的接触角分别为 42°、23°、23°、20°。测试过程中, 还明显的观察到,溶剂挥发过程中,ePTFE 微孔膜收缩到一定程度后,会到达 一个平衡,即收缩应力为一定值,这说明了微孔膜的这种收缩行为是不可逆的。



图 2-3 不同类型的溶剂对 ePTFE 微孔膜浸润过程与溶剂挥发过程的应力曲线

Figure 2-3 in-situ shrinkage stresses of the ePTFE membrane induced by solvent evaporation in along-term period



图 2-4 可浸润溶剂的表面张力与 ePTFE 多孔膜的厚度收缩、结构收缩应力关系 曲线

Figure 2-4 evaporation-induced stress and membrane thickness shrinkage of the ePTFE membrane as function of the surface tension of the wettable solvent.

图 2-4 展示了可浸润溶剂的表面张力与 ePTFE 微孔膜的厚度收缩、结构收缩应力关系曲线,可以看出,ePTFE 微孔膜的厚度收缩与结构收缩应力随可浸润溶剂的表面张力减小而增大。这一现象也同样证明了溶剂挥发引起的收缩应力是导致 ePTFE 微孔膜微观结构和厚度变化的原因。随着表面张力的下降,微孔膜在浸泡前后的厚度变化和收缩应力逐渐增大,且从图中还清楚的观察到,ePTFE 微孔膜的厚度收缩与结构收缩应力随可浸润溶剂的表面张力的变化趋势在表面张力为 0.035N/m 位置出现了明显的变化。当表面张力大于 0.035N/m 时,厚度变化率随表面张力的减小而增大的趋势较缓慢;当表面张力小于 0.035N/m 时,厚度变化率随表面张力的减小而快速增大,特别是在小于 0.028N/m 时厚度变化更加明显。这主要因为:实际上,溶剂的挥发是一个逐渐吸热的过程。在

溶剂浸润的 PTFE 微孔结构中, PTFE 纤维表面的自由能根据杨氏方程:

 $r_{sg} - r_{sl} - r_{gl} \cos \alpha = 0$

(2.4)

式中 r_{sg}、r_{sl}、r_{gl}分别为固-气、固-液、气-液界面自由能, α 为接触角。在溶液蒸 发的那一瞬间, PTFE 微孔结构中溶液量逐渐减少,则固-液表面自由能下降,固 -气界面的自由能上升,然而破坏了固-液-气三相界面的应力平衡。为了继续维 持 PTFE 纤维表面自由能平衡的状态,纤维的自由活动趋向与增加固-液界面自 由能,降低固-气界面自由能的趋势,然而必须通过纤维的收缩,来缩小孔径, 从而提高固液的接触面积,达到增加固液界面自由能的目的。因此,也同样暗 示了,对于低浸润性溶剂,即表面张力大的的溶剂,溶液很难浸入 PTFE 微孔结 构中,因此,所带来的自由能变化小,因此 PTFE 微观结构的收缩行为就不明显, 而对于能很好浸润 PTFE 材料的溶液,溶液挥发过程中引起 PTFE 表面自由能显 著的变化,导致 PTFE 微观结构发生很大的收缩,引起比较的的收缩应力,从而 明显的改变了 PTFE 微孔膜的空隙结构和厚度,因此,在溶剂挥发过程中,PTFE 微孔结构及厚度的收缩行为与溶剂的浸润性以及溶剂的挥发所产生的收缩应力 具有以上所发现的曲线关系。

2.4 本章小结

本文系统地研究了 ePTFE 多孔膜在溶剂中孔隙和微观结构的变化行为,并 通过收缩应力、接触角和表面张力等方法对 ePTFE 多孔膜在溶剂中的孔隙变化 及其规律进行了分析,结果表明:

(1) ePTFE 微孔膜孔隙结构和厚度的收缩行为与溶剂的润湿性密切相关。 测试结果表明,当溶剂的浸润接触角<99°(Cosa<-1/2π), ePTFE 膜在溶剂挥发 过程中产生收缩应力,这是导致孔径收缩现象的主要原因;而接触角>99°的试 剂,如水不能对 ePTFE 多孔膜产生明显的孔隙收缩作用。

(2)对于可浸润试剂来说, ePTFE 多孔膜在溶剂挥发时产生结构收缩应力和结构收缩现象, 其收缩的幅度与溶剂的表面张力有关, 随着溶剂表面张力下降, 微孔膜在浸泡前后的厚度变化和收缩应力逐渐增大。当表面张力到 0.02N m⁻¹时, 收缩应力达到 1.2MPa, 厚度变化率也达到了 16.7%。

第3章 机械稳定的 TiO₂纳米线增强高温复合质子交 换膜的研究

提高质子交换膜燃料电池的工作温度不但可以提高电池中催化电极的反应 动力学速度,而且还可以改善燃料电池中 Pt 或 Pt/C 催化剂的抗 CO 吸附能力, 同时还简化了燃料电池的水热管理系统^[72-74]。目前普遍使用的质子交换膜产品 是以 Dupont 公司 Nafion 系列为代表的全氟磺酸质子交换膜,但该类质子交换膜 的使用必须依赖水的存在。在高温环境下或者降低电池环境湿度时,会导致全 氟磺酸膜脱水而引起电导率下降以及膜的物理微观结构出现不可逆的变形。在 燃料电池运行过程中,因反应气体湿度的改变和电流传输的影响也会导致膜电 极阳极的失水变形从而引起电池电阻的上升和电池性能下降^[75-77]。因此,提高 质子交换膜高温环境下的保水能力以及其物理结构稳定性是未来高温燃料电池 用质子交换膜的发展方向。

近期研究发现选择特殊的复合质子交换膜材料可容许燃料电池在高温环境 下工作,并表现出很强的质子传导能力^[78-81]。一种有效的方法是向 Nafion 膜或 者电催化层中添加亲水性的无机纳米颗粒,如 SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 或锆的磷酸盐 等等^[82-84]。这些亲水性无机纳米材料能够改善质子交换膜的热稳定性和保水能 力。目前研究最普遍的是 SiO₂纳米颗粒参杂 Nafion 复合质子交换膜,其制备方 式可通过以下方法完成:将 SiO₂纳米颗粒与 Nafion 溶液混合均匀后重铸成膜, 或者通过 TEOS 在 Nafion 溶液中的均匀水解溶剂重铸成膜,或者直接将 Nafion 膜浸泡在 TEOS 溶液中促使 TEOS 在膜内水解,然后干燥成膜^[85, 86]。虽然 Nafion/SiO₂ 复合质子交换膜的保水能力得到了提高,但其机械性能面临大幅度 衰减,机械强度仅为传统全氟磺酸膜的一半,由 25.3MPa 降低到了 13MPa^[87]。

物理结构稳定性是保证质子交换膜具有良好耐久性的一个非常重要的因素,因为质子交换膜在燃料电池中既起到传导质子的功能,又起到隔离阴阳极 气体的作用。前者的衰退只会引起燃料电池性能的衰减,而后者的失效将会导 致阴阳极气体的相互穿透,不但整个燃料电池不能工作,甚至有可能引起爆炸 的危险。但目前大部分耐久性的研究者主要集中在研究全氟磺酸膜主链末端 -COOH 受到自由基的攻击而引起化学耐久性退化的行为^[88-91]。然而,物理结构 的退化导致质子交换膜中针孔或者裂缝的产生从而导致燃料电池出现早期的失

效^[22, 92, 93]。近期研究发现因干湿循环引起膜的收缩或溶胀是导致质子交换膜物 理结构失效的主要原因^[94]。而这种干湿循环状态将会频繁的出现在燃料电池的 启停过程中^[29]。文献报道这种动态湿度变化而反应在质子交换膜中的收缩或溶 胀所产生的循环应力达到甚至超过了 2.3MPa,从而严重导致膜的物理退化^[27, 65]。 当燃料电池在高温条件下运行时,这种湿度的动态变化幅度还会增大,从而加 剧了质子交换膜物理失效的产生^[95, 96]。因此,改善质子交换膜的尺寸稳定性和 减少干湿循环应力是发展高耐久性燃料电池用质子交换膜的重要手段。

通过纳米纤维增强全氟磺酸复合膜是一个公认的能够改善质子交换膜物理 耐久性和机械强度的方法^[33-35]。而且近期研究者^[97]通过与 Nafion/TiO₂ 纳米颗粒 复合膜的性能比较,发现 Nafion/TiO₂ 纳米纤维复合膜在高温运行条件下表现出 更加理想的保水性能和电池性能。因此,根据我们课题组前期无机纳米颗粒与 Nafion 树脂自组装技术的研究基础^[98],本文设想研究一种亲水性 TiO₂ 纳米纤维 增强型复合质子交换膜,以提高燃料电池在高温环境中的电池性能及物理结构 耐久性。

3.1 实验部分

3.1.1 试剂材料

Nafion DE520 溶液(EW 值为 1000、固含量为 5wt%、美国 DuPont 公司), N-甲基吡咯烷酮(NMP)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),固态 NaOH (国药集团化学试剂有限公司),锐钛矿型 TiO₂粉末(美国 Sigma-Aldrich 公司), 去离子水(采用 Barnstead Nanopure 水纯化系统制备,电阻率约为 18.0M Q • cm), 其它试剂均为分析纯。试验过程中所用玻璃仪器均按顺序采用王水、乙醇,去 离子水冲洗、烘干。

3.1.2 TiO₂ 纳米纤维的制备

本文使用的 TiO₂ 纳米纤维采用水热法合成。用电子天平(北京赛多利斯天 平有限公司)分别称量锐钛矿型 TiO₂ 粉末 1g 和 10mol/L 的 NaOH 水溶液 40ml, 并将 TiO₂ 粉末加入 NaOH 水溶液中混合均匀后,倒入聚四氟乙烯衬里的反应釜 中,在 200℃ 的真空干燥箱中热处理 24 小时后,关闭干燥箱,待反应釜冷却到 室温后,取出样品,依次用 33%质量分数的 HCl 水溶液功能化和去离子水清洗, 然后将样品转入 N-甲基吡咯烷酮溶剂中,待用。

3.1.3 Nafion/NMP 混合溶液的制备

本实验在通风橱中进行。 量取 Nafion DE520 溶液 200mL 倒入清洗干净的 烧杯中,用 0.1mol/LNaOH 的水溶液滴定,调节溶液 pH 值为 6.5~7 后,再量取 200mLNMP 溶剂加入溶液中,然后将混合溶液转移到三口烧瓶中,将三口烧瓶 放在调温加热套 (DZTW 型 北京市永光明医疗仪器厂)上边搅拌边加热,并密 切关注溶液温度,当温度升至 160°C 后调低加热温度,并继续密切关注溶液温 度的上升,直到温度达到 198°C 时停止加热,得到 Nafion/NMP 的溶液,冷却后 待用。

3.1.4 TiO₂/Nation 复合质子交换膜的制备

本文中 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜采用重铸法制备。准备好仪器和试剂后, 分别向 4 个 50ml 的小烧杯中倒入 20ml 的 Nafion/NMP 溶液, 然后分别加入相对 于 Nafion 树脂固含量为 0 wt %, 2wt%, 5 wt %, 8 wt %的 TiO₂ 纳米线, 所有样 品采用 H₂SO₄ 调节 pH 为 1, 搅拌 1h、强力超声 0.5h、继续搅拌 1h 备用。然后, 量取一定体积溶液倒入表面皿中 (溶液量根据表面皿直径、溶液固含量、树脂密 度、以及预计制备的质子交换的厚度而定),并放入 120° 的真空干燥箱(DZF-6050, 上海精宏实验设备有限公司)中干燥 5 小时,除去溶剂,再放入 190° 的真空干 燥箱中热处理 1h,促进 Nafion 树脂的结晶。所用样品测试前依次在 3% H₂O₂、 80°C 的 0.5 mol/L 的稀 H₂SO₄溶液、80°C 的去离子水中清洗 30 分钟,以去除复 合膜制备过程中残留的溶剂或引入的其他贵金属杂质,使复合膜得到质子化的 作用。

3.2 测试与表征

3.2.1 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜基础性能的表征

(1) TiO₂纳米纤维的外观形貌以及其在溶液中的分布

TiO₂ 纳米纤维的外观形貌以及其在溶液中的分布采用高分辨透射电子显微 镜 (HRTEM, JEM-2010FEF)分析。样品的制备:直接将铜网支撑的碳膜浸渍入 Nafion/NMP/TiO₂纳米纤维的溶液中,然后捞出、干燥后留待测试。

(2) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的表面形貌

TiO₂/Nafion 复合膜的表面形貌采用原子力显微镜(AFM, Seiko Instruments Inc.)表征,测试过程中,选择的测试模式为敲击模式。

(3) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的 EW 值

TiO₂/Nafion 复合膜的 EW 值(即质子交换能力)通过酸碱滴定法测定。先 将样品放入 100°C 的真空干燥箱中干燥 24 小时后,立刻量取质量,记为 W,单 位为 g,将量取的复合膜试样放入 50 ml 饱和氯化钠溶液中,并密封于滴定用试 剂瓶中,搅拌 24 小时以后,加入 2-4 滴酚酞试剂,并搅拌均匀,用 0.05 mol/L (C_{NaOH})的氢氧化钠溶液滴定至中性,记下所消耗的 NaOH 溶液体积,记为 V, 单位为 mL。则不同 TiO₂纳米线含量的 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜的 EW 值的 计算公式如下:

 $EW = 1000W/(V \times C_{NaOH})$

式中: V_{NaOH}一滴定样品所消耗 NaOH 溶液的体积,单位为 mL;

C_{NaOH}--NaOH 溶液的摩尔浓度,单位为 mol·L⁻¹;

W一样品干燥后的质量,单位为g;

EW一计算得到样品的 EW 值;

(4) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的溶胀率

TiO₂/Nafion 复合膜的溶胀率通过吸水前后 TiO₂/Nafion 复合膜样品尺寸变化 率计算。将 TiO₂/Nafion 复合膜样品放入 50℃ 的真空干燥箱中干燥 8 小时后,然 后放入温度为 25℃ 和湿度为 25%的恒温恒湿箱中存放 24 小时后,取出马上量 取尺寸为 L₁,然后将复合膜样品放入 100℃ 的去离子水中浸渍 1 小时,取出马 上量取尺寸为 L₂,则 TiO₂/Nafion 复合膜的溶胀率的计算公式为:

 μ = (L₂-L₁) / L₁×100%

式中: μ为复合膜的溶胀率。

(5) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的吸水率

TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的吸水率通过吸水前后 TiO₂/Nafion 复合膜 样品质量变化率计算。将 TiO₂/Nafion 复合膜样品放入 100°C 的真空干燥箱中干 燥 24 小时后,取出立刻称量样品质量,记为 m₁,单位 g,然后将样品放入 100°C 的去离子水中浸渍 1 小时,取出并拭去样品表面附带的水后,立刻称量样品质 量,记为 m₂,单位 g,则 TiO₂/Nafion 复合膜的吸水率的计算公式为: $\eta = (m_2 - m_1) / L_1 \times 100\%$

式中: n 为复合膜的吸水率

(6) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的电导率及质子传导活化能

TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜在 100%湿度 25°C-80°C 温度区间和 50%湿度 85°C-90°C 温度区间的电导率均通过电化学工作站阻抗分析仪(Autolab PG30/FRA. Eco Chemie, Netherlands)测定。先将 TiO₂/Nafion 复合膜样品裁成 1cm×7cm 尺寸待测,其中不同湿度通过改变气体温度和露点温度来控制,当需 100%湿度时,则将气体温度和露点温度设置与测试温度一样;当需在 85°C 温度 50%湿度环境和 90°C 温度 50%湿度环境下测试时,则分别将气体温度设置为 85°C 和 90°C,露点温度分别设置为 68°C 和 73°C。测试过程中,将复合膜样品 的一端夹着工作电极,另一端同时夹着对电极和参比电极,阻抗测试频率范围 设置为 10Hz-100kHz,扰动电压设置为 10mV,待复合膜在湿度温度环境下温度 30 分钟后方可测试,并通过电脑纪录测试数据。并通过如下公式计算电导率值:

$$\sigma = \frac{L}{Rwd}$$
(2.5)

式中: σ 为复合膜样品的电导率,单位为 S·cm⁻¹, R 为复合膜样品阻抗测 试后所得到的拟合阻抗,单位为 Ω ,L 为测试夹具中两电极间的距离,单位为 cm,d 为复合膜样品的厚度,单位为 cm,w 为复合膜样品与电极水平截面的面 积:则复合膜样品中质子传导的活化能由 Arrhenius 公式计算:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{RT}$$
(2.6)

(7) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的机械性能

TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的力学性能采用微机控制电子万能试验机 (WDW-0.5,上海华龙测试仪器有限公司)测试。测试时,所有样品沿 TD 方向 裁成 60mm×5mm 的哑铃形条状,样品两端用高强度双面胶带固定在仪器夹头 上以防止拉伸过程中仪器夹头对样品产生破坏。测试标距设为 40mm,拉伸速率 设为 50mm·min⁻¹。

(8) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的溶胀应力

TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜因湿度变化所引起的溶胀应力通过附加有 测试温度湿度环境控制装置的微机控制电子万能试验机测定。测试过程中,湿 度通过改变气体温度和露点温度控制,温度通过连接有加热片的热电偶控制。 将 Nafion/TiO₂ 复合膜样品裁成 0.5cm×6cm 的长条形,并放入去离子水中浸泡 24 小时留待测试。测试时,将湿润的复合膜样品两端固定在测试仪器的两夹头上,控制移动夹头使样品保持无应力拉直状态,然后将测试环境调节为温度 90℃ 湿度 25%状态,并通过电脑记录数据。

(9) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的热机械性能

TiO₂/Nafion 增强复合膜的热机械性能采用热机械分析仪(TMA20211/G,德国耐驰公司)测定。将复合膜样品裁成 0.5×1cm 的长条形待测,设置升温速度为 10°C/min,拉升应力为 5cN。

(10) TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜的化学结构

TiO₂/Nafion 复合膜的化学结构通过衰减全反射红外光谱法在傅里叶变换红 外光谱仪(FT-IR, NICOLET, 美国热电尼高力公司)测定。测试前,将样品置于 100℃的真空干燥箱中干燥 24 小时后,取出并放入 90℃、50%湿度环境下稳定 2 小时后待测。

3.2.2 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜电池性能及耐久性的表征

TiO₂/Nafion 复合质子交换膜的单电池性能通过燃料电池测试系统(G50, Greenlight,加拿大)测定。该系统能够通过设置参数对电池的测试条件(电池 负载、空气(氧气)和氢气的过量系数或流量、电池温度、气体温度、露点温 度以及背压)进行精确的控制。测试所用单电池采用实验室自制的活性面积为 5cm×5cm 的单电池。测试所用膜电极通过如下方法制备: 首先根据文献 Tang 等人^[99]所采用的方法,将 Pt/c 催化剂(40 wt% Pt/C, Johnson Matthey 公司)与一定 量的 Nafion 溶液混合均匀,然后涂敷在 TiO₂/Nafion 复合膜表面,这样形成了一 种以质子交换膜为催化层支持载体的三明治结构,即 CCM (catalyst coated membrane)结构,从而改善了由于传统工艺(将催化剂涂敷在碳纸上)带来的 催化层与质子交换膜表面的界面阻抗效应。CCM 中膜两面的催化层的 Pt 含量均 为 0.2mgPt/cm², Nafion 干树脂含量均为 0.4mg/cm²。然后将气体扩散层 (gas diffusion layer, GDL) 热压于 CCM 的两面而形成了 TiO2/Nafion 复合膜膜电极 (membrane electrode assembly, MEA)样品。所制备的膜电极样品中膜面积为 7 cm×7 cm,活性面积为 5 cm×5 cm,用于单电池的组装测试。测试过程中,单 电池阳极通入氢气, 阴极通入氧气, 气体流量分别为 300 和 2000sccm, 测试湿 度控制如电导率测试湿度控制方法一样。纪录数据前需对单电池进行活化,待 **电池性能稳定后,方可纪录数据。**

TiO₂/Nafion 复合质子交换膜耐久性测试采用 G50 燃料电池测试系统中循环 湿度下的开路模式 (open circuit voltage, OCV)测定。本实验表征了 TiO₂ 纳米

线固含量为 0%和 5%的 TiO₂/Nafion 复合膜的耐久性。根据文献 Tang 等人^[90]所 采用的方法,单电池阳极通入氢气,阴极通入氧气,气体流量分别设置为 300 和 2000sccm,温度设置为 90°C,背压设置为 0。测试在开路条件下进行,先通 入不加湿度的氢气和空气,电池运行 8 分钟后,立刻换成 100%加湿的氢气和空 气,运行 2 分钟后,再换成不加湿度的氢气和空气,8 分钟后,继续换成 100% 加湿的氢气和空气,如此以十分钟为一个循环,测试得到的 OCV 数据将自动纪 录在电脑中。

3.3 结果与讨论



3.3.1 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜结构与性能分析

图 3-1 TiO₂ 纳米线与 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜的形貌分析: (a, b)为 TiO₂ 纳米线的 HRTEM 表征; (c, d)为 TiO₂/Nafion 复合膜的 AFM 表征 Figure 3-1 The HRTEM (a, b) and AFM images (c, d) of the TiO₂ nanowires and the Nafion/TiO₂ composite membranes.

为了考察 TiO₂ 纳米纤维的物理形貌以及其在 Nafion 溶液中的分布情况,实 验过程中制备了 TiO2/Nafion 的混合溶液,并通过高分辨透射电镜对其形貌进行了 表征,如图 3-1 (a, b) 所示,可以清楚的观察到 TiO₂ 纳米纤维长达几个微米, 直径约 4nm,且 TiO₂纳米纤维本体高度结晶,表面具有活性基团。图 3-1(c)是 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜的原子力表面形貌分析。敲击模式的原子力显微分析 被认为是一种考察无机纳米颗粒与有机聚合物相态分布的有效手段。通过原子力 显微镜探针周期性地短暂地接触或者敲击复合材料样品表面,而材料表面不同位 置对敲击做作出的应力反应数据将自动传输到电脑中而构成了材料的表面微观形 貌,包括显示平均高度、表面粗糙度、峰谷峰顶之间的最大距离以及复合材料界 面分布等等[100]。对于材质硬的无机颗粒和软的有机聚合物对探针敲击所作出的应 力反应是不一样的,并通过色彩对比度的差异而反应在表面形貌图中^[85,86]。因此, 从图 3-1 (c) 中色彩对比度可以明显的观察到 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜中的无 机 TiO₂ 纳米纤维,并且在复合膜中形成了均匀的分布,TiO₂ 纳米纤维与 Nafion 树脂无明显的界面,暗示了复合膜中 Nafion 树脂对 TiO₂ 纳米纤维形成了覆盖, 构成了无机相和有机相间紧密的界面结合。图 3-1 (d) 显示的 TiO₂/Nafion 复合质 子交换膜的表面三维形貌表明了复合膜表面光滑平整。

试验过程中还测试了 TiO₂/Nafion 混合溶液在 pH 为 2 时的 Zeta 电位是 -30mV,与纯 Nafion 溶液在该 pH 值下的 Zeta 电位相接近。且在测试过程中, Zeta 电位保持稳定,无异常波动现象。可能是由于在低 pH 值溶液中,Nafion 分 子表面的负电荷与 TiO₂纳米纤维表面的正电荷发生了自组装效应,使得 Nafion 分子对 TiO₂纳米纤维形成了稳定的包裹^[87,98]。在强酸性环境下,能够减少 TiO₂ 纳米纤维表面的乙氧基团而增加-TiOH₂⁺基团的作用,使得 TiO₂在 pH 值为 2 时 的 Zzeta 电位为 35 左右。而在存在 Nafion 分子的强酸性溶液中,Nafion 分子表 面的负电荷与 TiO₂纳米纤维表面的正电荷在静电场力的作用下相互吸引,形成 了 Nafion 分子包裹 TiO₂ 纳米纤维的结构。因此,这种自组装的包裹作用使得 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜具有了结实的紧密的复合表面结构。

TiO ₂ concentration	Thickness (µm)	EW value	Water uptake (wt%)	Dimensional swelling (%)
0 wt%	30 ± 2	1032	21.6	14.3
2 wt%	30 ± 2	1054	19.3	12.5
5 wt%	30 ± 2	1080	17.8	10.0
8 wt%	30 ± 2	1112	16.0	8.6

表 3-1 不同 TiO₂纳米线含量的 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜的基础性能 Table 1 Fundamental properties of the Nafion/TiO₂ composite membranes with various TiO₂ concentrations.

表 3-1 总结了 0%、2%、5%和 8%TiO₂纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 复合 质子交换膜的基础性能。随着 TiO₂纳米纤维固含量的增加, TiO₂/Nafion 复合质 子交换膜的 EW 值也有所增大, 但增加幅度很小, 说明了 TiO₂纳米纤维在酸处 理后, 其表面已经形成了-TiOH₂⁺功能基团。TiO₂/Nafion 复合质子交换膜的吸水 率随着 TiO₂纳米纤维固含量的增加而减少, 这可能是因为 TiO₂纳米纤维对水的 吸附能力比 Nafion 树脂中磺酸根离子对水的吸附能力弱。从表 3-1 中尺寸溶胀 性数据可以得出, 随着 TiO₂纳米纤维固含量的增加, TiO₂/Nafion 复合质子交换 膜的尺寸溶胀率逐渐减小, 说明了 TiO₂纳米纤维能够有效的限制 Nafion 树脂的 溶胀, 提高复合膜在水中的尺寸稳定性。



图 3-2 不同 TiO₂纳米线固含量的 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜机械性能: a 拉伸强度; b 为热机械强度

Figure 3-2 (a) The stress-strain responses, and (b) thermomechanical analysis of the Nafion/TiO₂ nanowires composite membranes with various TiO₂ concentrations

提高质子交换膜燃料电池的工作温度是改善燃料电池性能的重要手段,而 如今普遍使用的全氟磺酸质子交换膜在高温低湿度工作环境下物理结构稳定性 能衰减较快,这很大程度上限制了高温燃料电池的发展^[75-77]。通过在全氟磺酸 树脂中添加 TiO2 纳米纤维而制备的复合膜能够提高质子交换膜的高温结构稳定 性,如图 3-2 (b) 所示。图中 0-120°C 温度区间内,随着温度的升高,TiO₂/Nafion 复合膜在恒定应力下 (试验中设定为 5cN) 的尺寸变化率为负值,这是由于复合 膜在升温干燥过程中失水收缩导致的。而当温度继续升高超过了复合膜的玻璃 化温度 (T_g为 112-130°C) 时,复合膜出现软化,机械性能急剧下降,因此出现 了图中尺寸变化率急剧增大的现象。从图中可以明显看出,随着 TiO₂ 纳米纤维 固含量的增加,TiO₂/Nafion 复合膜的玻璃化温度也逐渐增大,从而有利于改善 复合膜在高温低湿度下运行的尺寸稳定性。

3.3.2 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜的电化学性能

图 3-3 (a)为 0%、2%、5%和 8%TiO2 纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 复合 质子交换膜在 100%湿度的低温 (25-80°C)环境和 50%湿度的高温 (80-90 °C) 环境下电导率随温度变化的关系曲线。测试结果表明,在低温高湿度条件下, TiO₂/Nafion 复合膜的电导率随着 TiO₂ 纳米纤维固含量的升高略有下降,这可能 是因为不具有质子传导能力的无机 TiO₂ 纳米纤维固含量的升高略有下降,这可能 是因为不具有质子传导能力的无机 TiO₂ 纳米纤维与 Nafion 分子的磺酸根离子自 组装结合后,占有了磺酸根的水合位置,影响了全氟磺酸膜原有的质子传导通 道。但在自组装静电力的吸引下,Nafion 分子的磺酸根离子都倾向于 TiO₂ 纳米 纤维,使得在纤维表面都吸附着磺酸根离子,使得纳米纤维方向形成了有序的 传导通道,从而也提高了复合膜的质子传导能力,因此,较低 TiO₂ 纳米纤维固 含量 (2 和 5%)的 TiO₂/Nafion 复合膜在 25℃、100%湿度环境下仍保持 0.75S/cm 以上的电导率。而当复合膜中 TiO₂ 纳米纤维的固含量增加到 8%时,与全氟磺酸 均质膜相比,其在低温高湿度的电导率出现了大幅度的下降,说明了 TiO₂ 纳米 纤维对复合膜电导率的影响有一个阀值,当 TiO₂ 纳米纤维增加到一定数量时, 则形成了一个在一定程度上阻碍质子传导的纤维网络。



图 3-3 (a) 不同 TiO₂纳米线含量的 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜的电导率在不 同湿度下随温度的关系曲线和 (b) 不同 TiO₂纳米线含量的 TiO₂/Nafion 复合质 子交换膜在 90°C、50%湿度下稳定处理 2 小时后的红外光谱分析 Figure 3-3 The effect of temperature on conductivity of the Nafion/TiO₂ nanowires composite membranes with various TiO₂ concentrations and (b) FTIR spectrum of the Nafion/TiO₂ nanowires composite membranes with various TiO₂ concentrations stabled at 90 °C, 50 RH% for 2 h

图 3-3 (a) 同时还反映了在 100%湿度 25-80°C 区间内不同纳米纤维含量复 合膜的电导率均随温度的升高而增大,而且其电导率随温度变化的关系曲线均 可拟合成一条直线,并与阿伦尼乌斯(Arrhenius)曲线吻合较好。因此,根据 Arrhenius 活化能关系式^[101]:

 $\delta = \delta_0 \exp(-E_a/kT)$

式中 δ 为样品膜的电导率, δ_0 为电导常数, E_a 为电导活化能, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, 计算出 0%TiO₂ 纳米纤维固含量复合膜即全氟磺酸均质膜的活化 能为 9.41 kJ/mol,与文献报道^[102]的相近。而 2、5 和 8%TiO₂ 纳米纤维固含量的复 合膜的活化能分别为 9.31、9.08 和 9.09 kJ/mol,均低于全氟磺酸均质膜的活化能。 在全氟磺酸均质膜中,以 Grotthuss 机制传导的自由能较高,而以其他机制传导的自由能较低^[103, 104]。而对于 TiO₂/Nafion 复合膜中,由于 TiO₂ 纳米纤维的保水 作用,水分子都集中在 TiO₂ 纤维表面,使得以 vehicle 机制传导的自由能增大,从而降低了 Grotthuss 传导自由能。

在高温低湿度环境下,全氟磺酸均质膜的电导率出现急剧下降,从0.137S/cm (80°C、100%加湿)下降到了 0.089S/cm (90°C、50%加湿),而 TiO₂/Nafion 复合膜在相同条件下电导率变化相对比较稳定。比如,5%TiO2纳米纤维固含量 的复合膜在低温高湿度(80℃、100%加湿)条件下的电导率为 0.129S/cm, 而在 高温低湿度(90℃、50%加湿)下的电导率仍能达到 0.121S/cm。为了分析 TiO₂/Nafion 复合膜在高温低湿度环境中电导率仍能保持稳定的原因,试验过程 中,我们先将不同 TiO₂纳米纤维固含量的复合膜放入 100℃ 的真空干燥箱中干 燥 24 小时,充分除去复合膜中原有的水分,再将复合膜放入 90℃、25%湿度环 境下存放 1 小时,让其在同一条件下吸收水分,然后通过衰减全反射红外光谱 法在傅里叶变换红外光谱仪测试了这些样品的红外图谱,如图 3-3(b)所示。 可能由于 TiO₂纳米纤维的固含量较少,在测试结果中没有观察到明显的 Ti-O 峰。但 TiO₂/Nafion 复合膜中位于波速 3470 和 1640cm⁻¹ 位置--OH 基团的伸缩振 动峰和HOH基团的弯曲振动峰的峰强明显高于全氟磺酸均质膜在该波速位置的 峰强,这是因为 TiO2 纳米材料的保水作用使得膜中水含量较多即--OH 基团和 HOH 基团数量较多,因此这种保水能力有效的改善了 TiO₂/Nafion 复合膜在高温 低湿度下的电导率。



3.3.3 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜电池性能及耐久性分析

图 3-4 0%和 5%TiO₂纳米线固含量的 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜在 90°C 不同湿 度下的电池性能 (a),以及它们在 90°C 湿度循环条件下的 OCV 耐久性分析 (b) Figure 3-4 (a) The electrochemical performance of PEM fuel cells with the pure recasting Nafion membrane and the Nafion/TiO₂ nanowires composite membranes with 5wt% concentrations under elevated temperature and low humidity conditions. (b) OCV behavior of the fuel cells assembled with the pure Nafion membrane and the Nafion/TiO₂ nanowires composite membranes with 5 wt% concentrations under an in situ accelerating RH cyclic test at 90 °C

为了分析 TiO₂纳米纤维对复合膜电池性能以及其对使用耐久性的影响,试

验过程中,我们选择电导率和机械性能相对平衡的 5%TiO₂ 纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 复合膜与全氟磺酸均质膜进行性能对比测试。图 3-4 (a)为复合膜 和均质膜在不同温度、湿度下的电压-电流密度极化曲线数据。与均质膜相比, TiO₂/Nafion 复合膜在高温条件下表现出更加优异的性能,特别是在高温低湿度 环境下,均质膜的电池性能下降较快,而 TiO₂/Nafion 复合膜单电池在 90°C、50% 湿度、600mA 电流密度时的电压仍能达到 0.59V,仅比在 90°C、100%湿度、600mA 电流密度时的电压 0.63V 下降了 7%。结果表明了一定程度下降低反应气体湿度, 对 TiO₂/Nafion 复合膜的性能不会构成显著的影响,然而当湿度下降到 25%或不 加湿时,其电池性能也会出现明显的下降,但其下降幅度仍然低于均质膜在同 等条件下的下降幅度。这可能是因为 TiO₂ 纳米纤维的保水能力在一定程度能够 满足燃料电池高温低湿度运行过程中质子交换膜内质子传导对水含量的需求, 拓宽了燃料电池工作的湿度范围。因此,提高质子交换膜在运行过程的保水能 力是改善质子交换膜燃料电池性能的重要措施。

近期研究发现燃料电池在开路条件下运行会加速质子交换膜的衰减,从而 可作为评价质子交换膜耐久性的有效手段^[88, 105]。图 3-4(b)为 5%TiO2纳米纤 维固含量的 TiO₂/Nafion 复合膜和全氟磺酸均质膜在干湿循环下随时间推移的 OCV 曲线。测试过程中,以十分钟为一个循环频繁地改变供应给燃料电池运行 的反应气体湿度。在开路运行时,高电压和膜气体渗透的存在促使了双氧水在 Pt 或 Pt/C 微电极表面产生和扩散,而双氧水是产生自由基从而对质子交换膜进 行化学攻击的重要根源^[106]。同时,由干湿循环所引起的溶胀应力将进一步加剧 质子交换膜的衰减。干湿循环下的 OCV 性能测试结果表明,采用全氟磺酸均质 膜组装的单电池经过 39699 次干湿加速循环后的 OCV 性能出现了急剧衰减,由 0.96 V 下降到了 0.77 V, 衰减速率为 16.3 mV/h。而 5%TiO2纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 复合膜经过 41595 次干湿加速循环后的 OCV 性能只由 0.93V 下降到 0.85V, 衰减速率仅为 6.1 mV/h, 是全氟磺酸均质膜衰减速率的 37.4%。研究表 明,在燃料电池前期运行过程中,因电池启停而伴随的干湿气循环是引起电池 中膜电极应力变化的主要原因,这将严重加速燃料电池的衰减^[29]。因此,试验 过程中 90℃ 条件下以十分钟为一循环地更换干湿气体引起的应力循环是导致 OCV 下降的主要原因^[107]。我们前期研究^[27]发现, 传统的全氟磺酸均质膜的安全 循环应力约为 1.5MPa。当循环应力达到 3.0MPa 时, 膜出现严重变形, 在长期 的运行中很容易引起微观结构的损坏。图 3-5 为 2%、5%和 8%TiO2纳米纤维固 含量的 TiO₂/Nafion 复合膜以及全氟磺酸均质膜因干湿环境变化引起的应力曲 线。测试前,先将各种样品膜用去离子水中浸泡 24 小时,待膜完全溶胀后,移除去离子水,将引起膜失水收缩的产生。全氟磺酸均质膜在这过程中产生的收缩应力峰值为 2.3MPa,此后维持在 2.1MPa 不变。而 TiO₂纳米纤维的增强作用 有效的降低了 TiO₂/Nafion 复合膜的干湿变化收缩应力,并随着复合膜中 TiO₂ 纳米纤维固含量的增加其收缩应力逐渐下降,其中,2%、5%和 8%TiO₂纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 复合膜的干湿变化收缩应力分别为 2.0、1.1 和 1.0MPa。 塑性屈服强度是衡量高分子薄膜机械稳定性的一个重要依据,长期的干湿循环 应力作用下会导致高分子膜的变形,而屈服强度趋向于维持高分子膜原有的物 理结构。结果表明,0%、2%、5%和 8%TiO₂纳米线固含量的复合膜的干湿循环 收缩应力分别为其塑性屈服强度的 24.2%,20.4%,9.8%,和 9.1%。由于 TiO₂纳米纤维一定程度上限制了全氟磺酸树脂的溶胀,因此,与全氟磺酸均质膜相比,TiO₂/Nafion 复合膜具有较低的干湿循环收缩应力,并且 TiO₂纳米纤维固含量为 5%的复合膜达到了最优越的结构稳定性能。



图 3-5 不同 TiO₂纳米线含量的 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜由水的全湿润状态转 换到 90°C、25%湿度环境下所引起的收缩应力

Figure 3-5 Shrinkage stress of pure Nafion membrane and the Nafion/TiO₂ nanowires composite membranes with 5 wt% concentrations when the humidity of the membranes changed from soaking in water to 25 RH% at 90°C

3.4 本章小结

采用 TiO₂纳米纤维增强的 TiO₂/Nafion 复合质子交换膜在高温环境下表现出 优越的物理结构稳定性和保水性能。详细结论如下:

(1)通过 TiO₂表面正电荷与 Nafion 分子中磺酸根离子表面的负电荷的静电自组装行为,制备了 TiO₂纳米纤维分布均匀的 TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜;

(2)由于无机 TiO₂纳米纤维具有一定的保水能力,TiO₂/Nafion 复合膜在高温低湿度环境下(90°C、50%湿度)仍能保持 0.11S/cm 的电导率,并且采用 5%TiO₂纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜组装的电池在 90°C、 50%湿度、600 mA/cm2 电流密度运行条件下的电压仍能达到 0.59V,约为 100% 湿度的同等条件下的电压的 93%;

(3)无机 TiO₂纳米纤维的增强作用,有效的提高了复合膜的断裂强度和弹 性模量,改善了复合膜的物理结构稳定性,并且在一定程度上提高了复合膜的 玻璃化转变稳定,拓宽了质子交换膜高温环境下工作的温度范围;

(4)无机 TiO₂纳米纤维在一定程度上限制了全氟磺酸树脂的溶胀,从而降低了复合膜因湿度变化而产生的收缩应力,且其收缩应力随着 TiO₂纳米纤维固含量的增大而逐渐减少;

(5) 采用 5%TiO₂纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 复合膜组装的单电池在干湿循环条件下的衰减速率仅为 6.1mV/h,比同等条件下的全氟磺酸均质膜的衰减 速率 16.3 下降了 62.6%。

(6)综合分析可得,TiO2固含量为5%的TiO2/Nafion复合膜显示出更加优越的性能和耐久性。

第4章 聚乳酸乙醇酸纤维增强全氟磺酸复合质子交 换膜的研究

当前,主流的质子交换膜产品包括以 Dupont 公司 Nafion 系列为代表的均质 质子交换膜,以及以 Gore 公司 Gore-Select 系列和 Dupont 公司 XL 系列为代表 的多孔聚四氟乙烯(ePTFE)增强型复合质子交换膜。对于前者来说,全氟磺酸材 料强疏水主链与强亲水侧链形成的反相胶束结构固有的高溶胀性及其在电池运 行中形成的高达2.3MPa以上的溶胀应力使这种质子交换膜容易形成物理破坏^{[27, ^{90]},从而大大减小膜的耐久性和寿命;对于后者来说,ePTFE 强烈的疏水性和质 子交换膜的疏水性使这两种材料形成良好的界面相容性存在困难^[46, 108],而且 ePTFE 本身并不具有质子传导能力,ePTFE 相的存在会显著降低复合质子交换 膜的质子电导率。}

本文设想通过制备亲水性且具有一定质子传导性的聚乳酸乙醇酸纳米纤 维,并采用该纳米纤维作为质子交换膜增强相以平衡质子交换膜的增强问题与 质子电导问题的尝试。

4.1 实验部分

4.1.1 试剂材料

聚乳酸乙醇酸(PLGA)纳米纤维采用电纺法制备,乙二醇、乳酸比例为 75:25, Mw 为 8000,厚度为 20±2μm, Nafion DE520 溶液(EW 值 1000、5wt%、美国 DuPont 公司), Nafio211 膜(美国 DuPont 公司)。

4.1.2 Nafion/PLGA 增强复合质子交换膜制备

剪取一定大小(10 cm×10 cm)的聚乳酸乙醇酸电纺膜(PLGA),固定 4 周,将其浸入 Nafion 溶液中,取出晾干,然后将膜置于 130℃ 的真空干燥箱(DZF-6050,上海精宏实验设备有限公司)中热处理 20 分钟,热处理后的膜重复上述浸渍-晾干-热处理过程 3 次,膜由白色变为透明,则得到了 Nafion/PLGA 增强复合质子交换膜。

4.1.3 性能测试

本章所用测试表征方法同 3.2

4.2 结果与讨论

4.2.1 PLGA 纤维及其复合膜的基础性能分析



图 4-1 PLGA 纤维与 Nafion/PLGA 复合膜的形貌分析: (a, c) PLGA 纤维膜的 表面和断面 SEM 表征; (b, d) Nafion/PLGA 复合膜的表面和断面 SEM 表征 Figure 4-1 SEM micrographs for the PLGA fiber membrane and Nafion/PLGA composite membrane: (a) surface and (c) cross-section of PLGA membrane; (b) surface and (d) cross-section of the composite membrane

图 4-1 为 PLGA 纤维微孔膜以及 Nafion/PLGA 复合膜的 SEM 微观形貌分析。 PLGA 纤维增强基体通过静电纺丝法合成^[109,110],其纤维直径为 200-300nm,各 纤维之间形成了互穿的网络结构,从而构成了孔径为 1um 左右的多孔膜,如图 (a,c)所示,分别为 PLGA 纤维膜的表面和断面形貌分析图。试验过程中选 择固含量为 5wt%的 Nafion 水醇溶液作为浸渍溶液,该浓度树脂的水醇溶液中 ^[111],分子链在 PTFE 骨架疏水驱动下聚集成棒状结构的胶束,粒径为 800nm 左 右,这一粒径小于 PLGA 多孔膜的孔径。因此,Nafion 树脂能够对 PLGA 多孔 膜的孔结构进行填充作用。图(b,d)分别为 Nafion/PLGA 复合膜的表面和断 面 SEM 形貌分析。从图中可以明显的观察到,PLGA 纤维多孔膜的空隙结构已 被 Nafion 树脂填充,形成了致密的 Nafion/PLGA 的复合结构,该复合膜厚度约 为 12um 左右,且表面平整。



图 4-2 (a, c) PLGA 纤维的 EFM 表征; (b) PLGA 纤维膜对去离子水的接触 角; (d) PLGA 纤维、Nafion211 膜和 Nafion/PLGA 复合膜的红外光谱对比 Figure 4-2 (a, c) EFM images of the PLGA fiber membrane; (b) The surface contact angle of the PLGA fiber membrane for deionized water; (d) FTIR spectrum of the PLGA nanowire、Nafion211 membrane and Nafion/PLGA composite proton exchange membrane

为了考察 Nafion 树脂溶液对 PLGA 纤维多孔膜的浸渍行为,试验过程中, 我们测试了 PLGA 纤维膜的表面电荷分布、红外图谱以及其对去离子水的浸润 角。图 4-2 d 为 PLGA 纳米纤维、Nafion211 膜以及 Nafion/PLGA 复合质子交换 膜的傅立叶转换红外光谱图。图中 1450 cm⁻¹、1382 cm⁻¹ 以及 1180 cm⁻¹ 附近的吸 收峰对应了 PLGA 的 C-H、CH₃和 C-O-C 基团^[112],显示了这种材料典型的非氟 结构;此外,PLGA 的谱图在 1757 cm⁻¹ 处显示出了强烈的羧基(COO-)吸收峰, 预示着这种增强基体材料具有良好的亲水性,其对去离子水的接触角为 70.3°, 如图 4-2 b 所示。而且根据文献报道^[113], 羧酸基团 (-COOH) 可作为复合结构 中质子传导的受体,表明该增强结构还具有一定的质子传导能力。Nafion211 膜 在 1142 和 1208 cm⁻¹ 处的吸收峰对应了 ~ CF₂的对称和非对称振动,同时,1410 和 800 cm⁻¹ 处 S=O 和 S - OH 的吸收峰以及 1060 cm⁻¹ 处-SO₃⁻伸缩振动的特征 吸收峰对应了这种材料作为质子传导官能团的磺酸根基团^[114]。Nafion/PLGA 复 合质子交换膜的光谱图清晰展示了强烈的羧基(COO-)吸收峰和磺酸根基团吸收 峰,表明这种复合材料是由两种具有质子传导能力的组分的共同作用而成。



图 4-3 Nafion/PLGA 复合膜、Nafion/PTFE 复合膜以及 Nafion211 膜在不同湿度 下的氢气渗透率

Figure 4-3 H₂ crossover currents of Nafion211 membrane、 Nafion/PLGA composite membrane and Nafion/PTFE composite membrane

图 4-3 为 Nafion/PLGA 复合膜、Nafion/PTFE 复合膜以及 Nafion211 膜在不 同湿度下的氢气渗透率。尽管燃料电池中质子交换膜在执行质子传导能力的同 时对燃料、氧化剂以及电子起到阻碍作用,但由于全氟磺酸膜中的微孔传质通 道或者复合膜中复合界面对气体具有一定的穿透性^[46]。氢气燃料从阳极通过质 子交换膜渗透到阴极,在阴极与氧气发生氧化反应,不但引起燃料电池电压的 损失^[115],而且氧化反应过程中会生成过氧化氢,从而对电极和质子交换膜产生 一定的腐蚀,引起电池性能和耐久性的下降^[90],因此,如何降低质子交换膜的 氢气渗透性显得尤为重要。一个氢分子从阳极渗透到阴极与氧气反应,对于外 电路来说就相当于浪费了两个电子,等价与两个电子由阳极经电解质传导到阴 极不能向外电路提供电流,从而形成渗透电流,因此,质子交换膜对氢气的渗 透率一般通过渗透电流来进行表征,渗透电流越大,则质子交换膜的氢气渗透 率越大。从图 4-3 中可以清楚的观察到,复合材料的渗透电流远远大于均质 Nafion211 膜的渗透电流。Nafion/PTFE 复合膜在 20%湿度下的气体渗透率达到 了 1.9mA cm⁻²,是因为该复合膜仍然存在一定的微孔未被树脂填充而引起氢气渗 透率的提高。而采用亲水性的 PLGA 纤维膜作为增强基体能够有效的改善两相 界面的结合性能,提高了 Nafion 树脂的填充率,有效的降低复合膜的气体渗透 率,从而提高了质子交换膜的性能和耐久性。

表 4-1 总结了 Nafion/PLGA 复合膜、Nafion/PTFE 复合膜以及 Nafion211 膜 的各项基础性能。试验过程中制备的 Nafion/PTFE 复合膜和 Nafion/PLGA 复合 膜的厚度均为 12um 左右。纤维增强结构不但能够有效的改善质子交换膜的机械 强度,由17MPa(Nafion211)提高到了24MPa(Nafion/PLGA复合膜)和35MPa (Nafion/PTFE 复合膜),而且由于纤维膜的微孔结构能够在一定程度上限制全 氟磺酸树脂的溶胀,使得质子交换膜的溶胀率由 Nafion211 膜的 14.8%下降到 Nafion/PLGA 复合膜的 6.5%和 Nafion/PTFE 复合膜的 4.3%。而在质子交换膜燃 料电池运行过程中,这种因吸水溶胀而引起的尺寸变形是导致质子交换膜物理 机械性能衰减的主要原因^[90]。质子交换膜吸水溶胀过程中将产生一个溶胀应力, 研究表明 Nafion211 膜的安全循环应力为 1.5MPa^[27], 而 Nafion211 膜的溶胀应力 达到了 2.3MPa (图 4-4),从而导致质子交换膜的物理失效。图 4-4 表明了纤维 结构的增强作用很大程度上降低质子交换膜的溶胀应力,由 Nafion211 膜的 2.3MPa 下降到了 0.4MPa 左右,从而有效的提高了复合膜的物理结构耐久性。 然而,由于 PTFE 材料本身不具有质子传导能力和亲水性,使得其质子电导率与 Nafion211 膜相比,出现很大程度的下降,如表 4-1 所示。而与聚四氟乙烯增强 基体材料不同的是, PLGA 增强基体材料自身具有良好的质子传导能力, 试验过 程中测试的 PLGA 纤维膜的质子传导率在 25℃、100RH%条件下达到 0.01Scm⁻¹ 左右,相同条件下均质 Nafion211 膜质子电导率为 0.09Scm⁻¹。 Nafion/PLGA 复合 质子交换膜电导率低于均质质子交换膜,这是由于羧酸材料组分电导率低于全 氟磺酸材料组分的缘故,也是增强型复合质子交换膜的普遍现象。然而, Nafion/PLGA 复合质子交换膜的电导率达到相对较高的 0.053Scm⁻¹,考虑到增强 结构可以显著增加复合膜的强度并降低膜的溶胀应力,从而可以通过减少膜厚 度的途径获得更高的面电导,相对完全不具有质子传导能力的其它增强基体来 说,这一电导率仍然具有很大的优势。

表 4-1 Nafion/PLGA 复合膜、Nafion/PTFE 复合膜以及 Nafion211 膜的基础性能 Table 4-1 Fundamental properties of Nafion211 membrane、Nafion/PLGA composite membrane and Nafion/PTFE composite membrane

Samples	Thickness (um)	Tensile strength (MP)	Dimensional swelling (%)	Water uptake (%)	Conductivity (S/cm)
Nafion/ePTFE PEM	12±2	35	4.3 %	21	0.042
Nafion/PLGA PEM	12±2	24	6.5 %	25	0.053
Nafion211 PEM	25	17	14.8 %	28	0.09



图 4-4 Nafion/PLGA 复合膜、Nafion/PTFE 复合膜以及 Nafion211 膜由水的全湿 润状态转换到 90°C、25%湿度环境下所引起的收缩应力 Figure 4-4 Shrinkage stress of Nafion211 membrane、Nafion/PLGA composite membrane and Nafion/PTFE composite membrane when the humidity of the membranes changed from soaking in water to 25 RH% at 90 °C.





图 4-5 Nafion211 膜、Nafion/PLGA 复合膜和 Nafion/PTFE 复合膜在 65℃ 不同湿 度下的电池性能

Figure 4-5 The electrochemical performance of PEM fuel cells with Nafion211 membrane、 Nafion/PLGA composite membrane and Nafion/PTFE composite membrane under 65°C and different humidity conditions

Nafion211 膜、Nafion/PLGA 复合膜以及 Nafion/PTFE 复合膜在 65°C 不同湿 度下的单电池性能曲线如图 4-5 所示, Nafion/PLGA 单电池的开路电压为 0.955V, 略低于 Nafion211 膜的 0.97V,可能是因为 Nafion/PLGA 复合膜的厚度(12um 左右) 低于 Nafion211 膜的厚度(25um)造成的。而同等厚度下, Nafion/PLGA 单电池的开路电压高于 Nafion/PTFE 电池的开路电压,表明 PLGA 良好的亲水 性使这种增强基体与全氟磺酸树脂之间具有良好的界面相容性,从而使复合膜 具有良好的致密性和抗气体渗透能力。在 100RH%加湿条件下,100mAcm⁻²、 900mAcm⁻² 的欧姆极化控制区域,Nafion/PLGA 复合膜单电池性能与 Nafion/PTFE 复合膜的相当,但略高于 Nafion211 膜。当湿度降低为 50RH%时, Nafion211 膜、Nafion/PLGA 复合膜和 Nafion/PTFE 复合膜的的电池性能都出现 了明显的下降,但 Nafion211 膜的电池性能下降更加剧烈,而 Nafion/PLGA 复合 膜在 600mA cm⁻² 的电流密度下仍然能够保持 0.639V 的电压,并且高于 Nafion/PLGA 复合膜在该电流密度下的电压(0.603V)。这一现象可能是因为 Nafion 树脂材料的传导作用必须在含水的条件下进行,并且其质子传导能力随 着水含量的减少而下降,从而加剧了单电池运行过程中欧姆极化作用。而复合 膜的下降幅度较少,可能是因为复合膜较薄而有利于水在膜中的传输扩散作用。





Figure 4-6 The electrochemical performance of PEM fuel cells with Nafion211 membrane、Nafion/PLGA composite membrane and Nafion/PTFE composite membrane under 65°C、0RH% (anode) and 100RH% (cathode) condition

为了更深入的分析水扩散对质子交换膜电池性能的影响,试验过程中还测 试了 Nafion211 膜、Nafion/PLGA 复合膜和 Nafion/PTFE 复合膜在 65°C、阳极 0RH%、阴极 100RH%下的电池性能,如图 4-6 所示。在质子交换膜燃料电池运 行过程中,只有电池阴极中氢质子与氧气和外电路传输过来的电子发生反应才 会生产水,而阳极反应中产生的质子必须依赖水的作用才能通过催化电极和质 子交换膜传导到阴极参与反应,因此,实验过程中在阳极无加湿的条件下,质 子要进行传导必须依赖阴极加湿水或者生成的水通过质子交换膜扩散到阳极而 作为阳极质子的传导载体。图 4-6 表明在阳极不加湿的条件下 Nafion211 膜的电 池性能出现了急剧的下降,在 500mA cm⁻² 的电流密度下,电池电压仅为 0.205V。 而 Nafion/PTFE 复合膜在该电流密度下也只有 0.504V,而 Nafion211 膜的极化行 为。这一现象表明了 Nafion/PLGA 复合膜在电池运行过程中具有更优异的水扩 散能力。并且这种扩散能力能够有效的提高质子交换膜燃料电池的电池性能。

4.3 本章小结

.4

采用聚乳酸乙醇酸(PLGA)纳米纤维制备了 Nafion/PLGA 复合质子交换膜。 与 Nafion211 膜相比, PLGA 纤维的增强作用有效的降低了质子交换膜的尺寸溶 胀率及其溶胀应力,从而提高了质子交换膜的机械性能。此外,与 Nafion/PTFE 复合膜相比,由于 PLGA 纤维良好的亲水性使得复合结构具有更好的界面相容 性和抗气体渗透率。而且,在单电池低湿度运行条件下, Nafion/PLGA 复合膜表 现出良好的水扩散能力,从而提高了单电池低湿度下运行的性能。

第5章 结论与展望

5.1 主要结论

作为 PEMFC 的核心关键材料之一,质子交换膜很大程度上决定了燃料电池 的性能和寿命。燃料电池中,质子交换膜既充当质子传导介质,又起到阻隔阴 阳极反应气体的作用。前者的衰减只会影响到电池性能的下降,但后者的失效 将会加剧电池中阴阳极反应气体的相互穿透,发生剧烈的反应,不但总个燃料 电池失去了工作的能力,而且还有可能出现爆炸的危险。因此,相对于其他性 能的衰减,聚电解质膜机械性能的下降,直接造成了膜中针孔和裂缝的产生, 成为燃料电池早期失效的主要因素。

提高质子交换膜的物理结构稳定性是改善质子交换膜燃料电池耐久性的重 要手段。如今普遍使用的增强质子交换膜耐久性的方法是向全氟磺酸树脂中加 入聚四氟乙烯微孔膜增强相,然而,ePTFE 强烈的疏水性和质子交换膜的疏水 性使这两种材料形成良好的界面相容性存在困难,而且 ePTFE 本身并不具有质 子传导能力,ePTFE 相的存在会显著降低复合质子交换膜的质子电导率。因此, 采用亲水性且具有质子传导性的增强相是制备性能和耐久性兼优的质子交换膜 的关键。

本文系统地研究了 ePTFE 多孔膜在溶剂中孔隙和微观结构的变化行为,并 通过溶胀应力和表面性质测定等方法对 ePTFE 多孔膜在溶剂中的孔隙变化和规 律进行了分析。本文还制备了具有不阻碍水扩散以及质子传导的 Nafion/TiO2 纳 米纤维复合质子交换膜和 Nafion/PLGA 复合质子交换膜,详细分析了它们的物 理结构稳定性以及各项电化学性能,详细结论如下:

1, ePTFE 微孔膜孔隙结构和厚度的收缩行为与溶剂的润湿性密切相关。测试结果表明,当溶剂的浸润接触角<99°(Cosα<-1/2π)时,ePTFE 膜在溶剂挥发 过程中产生收缩应力,这是导致孔径收缩现象的主要原因;而接触角>99°的试 剂,如水,不能对 ePTFE 多孔膜产生明显的孔隙收缩作用。而对于可浸润试剂 来说,ePTFE 多孔膜的结构收缩应力和结构收缩现象产生于浸润溶剂的挥发过 程中,且其收缩的幅度与溶剂的表面张力密切相关,随着溶剂表面张力下降, 微孔膜在浸泡前后厚度变化和收缩应力逐渐增大。当表面张力下降到 0.02N m⁻¹

时,收缩应力达到1.2MPa,厚度变化率也达到了16.7%。

2, 本文通过 TiO₂表面正电荷与 Nafion 分子中磺酸根离子表面的负电荷的 静电自组装作用,制备了 TiO2纳米纤维均匀分布的 TiO2/Nafion 增强复合质子交 换膜;由于无机 TiO2纳米纤维具有一定的保水能力,TiO2/Nafion 复合膜在高温 低湿度环境下(90℃、50%湿度)仍能保持 0.11S/cm 的电导率,并且采用 5%TiO₂ 纳米纤维固含量的 TiO₂/Nafion 增强复合质子交换膜组装的电池在 90℃、50%湿 度、600 mA/cm² 电流密度运行条件下的电压仍能达到 0.59V,约为 100%湿度的 同等条件下的电压的 93%;试验过程中,还发现无机 TiO₂纳米纤维的加入,有 效地提高了复合膜的断裂强度和弹性模量,改善了复合膜的物理结构稳定性, 并且在一定程度上提高了复合膜的玻璃化转变稳定,拓宽了质子交换膜高温环 境下工作的温度范围;由于无机 TiO2 纳米纤维在一定程度上限制了全氟磺酸树 脂的溶胀,从而降低了复合膜因湿度变化而产生的收缩应力,且其收缩应力随 着 TiO2 纳米纤维固含量的增大而逐渐减少;通过单电池性能测试发现,采用 5%TiO2 纳米纤维固含量的 TiO2/Nafion 复合膜组装的单电池在于湿循环条件下 的衰减速率仅为 6.1mV/h, 比同等条件下的全氟磺酸均质膜的衰减速率 16.3 下 降了 62.6%。因此,根据以上性能分析可得,TiO2 固含量为 5%的 TiO2/Nafion 复合膜表现出更加优越的性能和耐久性。

3,采用聚乳酸乙醇酸(PLGA)纳米纤维制备了 Nafion/PLGA 复合质子交换 膜。与 Nafion211 膜相比,PLGA 纤维的增强作用有效的降低了质子交换膜的尺 寸溶胀率及其溶胀应力,从而提高了质子交换膜的机械性能。此外,与 Nafion/PTFE 复合膜相比,由于 PLGA 纤维良好的亲水性使得复合结构具有更好 的界面相容性和抗气体渗透率。而且,在单电池低湿度运行条件下,Nafion/PLGA 复合膜表现出良好的水扩散能力,从而提高了单电池低湿度下运行的性能。

5.2 展望

目前,质子交换膜的耐久性问题仍然是制约质子交换膜燃料电池商业化最 重要的因素。科学家们以及各大著名的燃料电池质子交换树脂或质子交换膜生 产商针对质子交换膜的耐久性问题已经投入了深入的研究,并已经推出了一系 列化学结构稳定化的质子交换树脂或质子交换膜。如美国 Du Pont 公司的 Nafion CS 系列树脂以及其相关膜产品。而尽管以 PTFE 为增强相的复合质子交换膜表 现出优异的机械性能和尺寸稳定性,但是,PTFE 的强疏水性与全氟磺酸树脂的

强亲水性表现出很难的界面相容性,况且根据本文研究得出在制备过程中浸渍 溶液对 PTFE 和全氟磺酸树脂作用的不同步性减少了生产过程中的可控制性,而 且不具有质子传导能力和阻碍水扩散的 PTFE 增强相在一定程度上限制了质子 交换膜性能的进一步提高。因此,研发亲水性且具有质子传导功能的纳米纤维 增强型复合质子交换膜显得尤为重要。

提高质子交换膜的运行温度不但可以提高反应气体在 Pt 或 Pt/C 表面的电化 学动力学反应速度,避免 CO 中毒问题,而且还可以简化水气管理。但是,燃料 电池在高温条件下运行将面临着质子交换膜保水能力以及使用耐久性的挑战, 因此,具有保水能力和长寿命的高温质子交换膜将成为未来质子交换膜研究的 热点。

随着科学家以及燃料电池事业爱好者对质子交换膜燃料电池关键材料的深入了解和广泛的研究,燃料电池必将挑起未来能源产业革命的重担,成为未来 主要的动力能源。

致 谢

本论文是在唐浩林副教授的悉心指导下完成的,导师严谨的科研态度、渊博的专业知识和新颖的学术思想给我留下了深刻的印象,使我在以后的科研工作和学习中终身受用。研究生三年,唐老师不厌其烦地教导我如何用科学的方法做科研,如何用科学的理论分析问题,如何树立正确的科学和工程理论思想,并毫无保留地与我分享他丰富的科研和生活经验,这对于我来说是一笔非常宝贵的财富。衷心感激唐老师在过去三年对我的栽培和教育,为我的科研和学习 生活所倾注的大量时间和心血!

感谢潘牧教授、罗志平教授、木士春教授、张海宁教授、詹志刚教授、李 赏副教授、王雅东副教授、余军副教授,他们在科研指导思想、专业理论知识 以及实验测试分析方法方面给我提供了大量的指导和帮助。感谢论文完成期间 朱传莉老师为实验保障所作的大量工作。特别感谢课题组的李跃卿师傅在材料 加工等方面为我提供的大量帮助。

感谢王晓恩师兄、李俊升师兄、李琼师姐、夏丰杰师兄、徐峰师兄、何大 平师兄,他们在试验和测试方面给予我许多帮助和指导。感谢同课题组的陈林、 梁聪、王伟、姜邦仰、孙美玲、程宇婷、郭伟、张慧杰、王朝、尹壮飞提供的 帮助。感谢与我同届的研究生余意、魏元露、唐建均、张敏、叶攻博、易施政、 赵紫薇、李静、裴后昌、吕志勇、倪学敏、吕海峰、杨金龙、瞿威、陈伟、荣 刚对我的帮助。我们共同学习和工作,亲如家人。

感谢武汉理工新能源公司的各位领导和同事在工作和生活方面给予我很大 的帮助和支持,我从中学到了许多为人处世的道理和兢兢业业、务实认真的工 作态度。

最后,特别感谢我的父母家人及女朋友,他们的鼓励和支持是我奋斗的动力源泉!

王正帮

2011年04月20日

参考文献

- Ball, M. and M. Wietschel, *The future of hydrogen opportunities and challenges*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(2): p. 615-627.
- [2]. Zhang, F.Z. and P. Cooke, Hydrogen and Fuel Cell Development in China: A Review. European Planning Studies, 2010. 18(7): p. 1153-1168.
- [3]. Carrette, L., K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications.* Chemphyschem, 2000. 1(4): p. 162-193.
- [4]. Piela, P. and A. Czerwinski, *Review of fuel cell technology. Part I. Operating principle and possibilities.* Przemysl Chemiczny, 2006. **85**(1): p. 13-18.
- [5]. Piela, P. and A. Czerwinski, *Review of fuel cell technology. Part II. Types of fuel cells.* Przemysl Chemiczny, 2006. 85(3): p. 164-170.
- [6]. Dupuis, A.C., Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques. Progress in Materials Science, 2011. 56(3): p. 289-327.
- [7]. Bai, H. and W.S.W. Ho, Recent developments in fuel-processing and proton-exchange membranes for fuel cells. Polymer International, 2011. 60(1): p. 26-41.
- [8]. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, State of understanding of Nafion. Chemical Reviews, 2004. 104(10): p. 4535-4585.
- [9]. Pan, M., et al., Fiber reinforced sulfonated SBS proton exchange membranes, in Composite Materials lii, L. Zhang, J.K. Guo, and W.H. Tuan, Editors. 2003. p. 385-389.
- [10]. Guan, R., et al., Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. Journal of Membrane Science, 2006. 277(1-2): p. 148-156.
- [11]. Smitha, B., S. Sridhar, and A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications--a review. Journal of Membrane Science, 2005. 259(1-2): p. 10-26.
- [12]. Roziere, J. and D.J. Jones, Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. Annual Review of Materials Research, 2003. 33: p. 503-555.
- [13]. Souzy, R. and B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. Progress in Polymer Science, 2005. 30(6): p. 644-687.
- [14]. Wu, J., et al., A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. Journal of Power Sources, 2008. 184(1): p. 104-119.

- [15]. De Bruijn, F., V. Dam, and G. Janssen, Review: durability and degradation issues of PEM fuel cell components. Fuel Cells, 2008. 8(1): p. 3-22.
- [16]. Wang, F., et al., Ex situ investigation of the proton exchange membrane chemical decomposition. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(9): p. 2283-2288.
- [17]. Zhou, C., et al., Chemical durability studies of perfluorinated sulfonic acid polymers and model compounds under mimic fuel cell conditions. Macromolecules, 2007. 40(24): p. 8695-8707.
- Bosnjakovic, A. and S. Schlick, Nafion perfluorinated membranes treated in fenton media: radical species detected by ESR spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. 108(14): p. 4332-4337.
- [19]. Collette, F.M., et al., *Hygrothermal aging of Nafion(R)*. Journal of Membrane Science, 2009. 330(1-2): p. 21-29.
- [20]. Borup, R., et al., Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. Chemical reviews, 2007. 107(10): p. 3904-3951.
- [21]. Lin, R., et al., Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(5): p. 2369-2376.
- [22]. Luo, Z., et al., Degradation behavior of membrane-electrode-assembly materials in 10-cell PEMFC stack. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. 31(13): p. 1831-1837.
- [23]. Schmittinger, W. and A. Vahidi, A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 2008. 180(1): p. 1-14.
- [24]. Prasanna, M., et al., Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells. Electrochimica Acta, 2008. 53(16): p. 5434-5441.
- [25]. Lai, Y.H., et al., Viscoelastic Stress Analysis of Constrained Proton Exchange Membranes Under Humidity Cycling. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2009. 6: p. 021002.
- [26]. Lai, Y.H., et al. Viscoelastic stress model and mechanical characterization of perfluorosulfonic acid (PFSA) polymer electrolyte membranes. 2005: ASME.
- [27]. Tang, H.L., et al., A degradation study of Nation proton exchange membrane of PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 2007. 170(1): p. 85-92.
- [28]. Report, D.P., *DuPontTM Nafton PFSA membranes:NRE211 and NRE212,*. http://www.DuPont.com/fuelcells/pdf/dfc201.pdf (accessed, April 24, 2008).

- [29]. Solasi, R., et al., On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles. Journal of Power Sources, 2007. 167(2): p. 366-377.
- [30]. Watanabe, I., et al., US Patent 4,072,793, 1978.
- [31]. Gore, W.G., US Patent 3,770,567, 1973.
- [32]. Ukihashi, H., T. Asawa, and T. Gunjiama, US Patent 3,218,542, 1980.
- [33]. Pan, M., et al., Fiber Reinforced Sulfonated SBS Proton Exchange Membranes. Key Engineering Materials, 2003. 249: p. 385-390.
- [34]. Liu, Y.H., et al., Carbon nanotubes reinforced Nafion composite membrane for fuel cell applications. Electrochemical and solid-state letters, 2006. 9: p. A356.
- [35]. Hommura, S., et al., Development of a method for clarifying the perfluorosulfonated membrane degradation mechanism in a fuel cell environment. Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155: p. A29.
- [36]. Bahar, B., et al., US Patent 5,547,551, 1996.
- [37]. Bahar, B.A., et al., US Patent RE37,307.
- [38]. Steck and E. Alfred, US Patent 5,985,942, 1998.
- [39]. Steck, A.E. and C. Stone, Substituted .alpha.,.beta.,.beta.-trifluorostyrene-based composite membranes US Patent 5,834,523, 1998.
- [40]. Banerjee, S. and J.D. Summers, WO Patent 9851733A1, 1998.
- [41]. Spethmann, J.E. and J.T. Keating, WO Patent 9850457A1, 1998.
- 刘富强, et al., 燃料电池用质子交换膜复合膜制备方法. 中国发明专利, CN1416186A.
- [43]. 唐浩林, et al., 一种多孔高分子增强质子交换膜的制备方法. 中国发明专利, CN1706540A.
- [44]. 木士春, et al., 一种燃料电池用复合质子交换膜及制备方法. 中国发明专利, CN1697224A.
- [45]. 唐浩林, et al., 基于亲水性多孔聚四氟乙烯基体的复合质子交换膜的制备方法. 中国 发明专利, CN1861668A.
- [46]. Tang, H.L., et al., Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica Acta, 2007. 52(16): p. 5304-5311.
- [47]. Escobedo, G., et al., Innovations in Membranes for PEM Fuel Cells Enabling Commercialization. Du Pont Report, 2009.

- [48]. Howe, A.T. and M.G. Shilton, Studies of layered uranium (VI) compounds. I. High proton conductivity in polycrystalline hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate. Journal of Solid State Chemistry, 1979. 28(3): p. 345-361.
- [49]. Shilton, M. and A. Howe, Part III, Structural investigations of hydrogen uranyl phosphate and arsenate tetrahydrates below the respective transition temperatures of 274 and 301 K. J. Solid State Chem, 1980. 34: p. 137[°]C147.
- [50]. Lechner, R., Neutron investigations of superprotonic conductors. Ferroelectrics, 1995.
 167(1): p. 83-98.
- [51]. Kreuer, K.D., A. Rabenau, and W. Weppner, Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. Angewandte Chemie International Edition in English, 1982. 21(3): p. 208-209.
- [52]. Gierke, T.D., et al., The morphology in Nafion® perfluorinated membrane product, as determined by wide- and small- angle X-ray studies. Journal of Polymer Science, 1981.
 19: p. 1687-1704.
- [53]. Saito, M., K. Hayamizu, and T. Okada, Temperature dependence of ion and water transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109(8): p. 3112-3119.
- [54]. Saito, M., et al., Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. 108(41): p. 16064-16070.
- [55]. Zawodzinski Jr, T.A., et al., Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. The Journal of Physical Chemistry, 1991. 95(15): p. 6040-6044.
- [56]. Siu, A., J. Schmeisser, and S. Holdcroft, Effect of water on the low temperature conductivity of polymer electrolytes. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(12): p. 6072-6080.
- [57]. Ren, X.M. and S. Gottesfeld, *Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes.* Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(1): p. A87-A93.
- [58]. Danilczuk, M., F.D. Coms, and S. Schlick, Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms. Journal of Physical Chemistry B, 2009. 113(23): p. 8031-8042.
- [59]. Louis, P. and A. Gokhale, Computer simulation of spatial arrangement and connectivity of particles in three-dimensional microstructure: application to model electrical conductivity of polymer matrix composite. Acta materialia, 1996. 44(4): p. 1519-1528.

- [60]. Ottavi, H., et al., *Electrical conductivity of a mixture of conducting and insulating spheres: an application of some percolation concepts.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 1978. 11: p. 1311.
- [61]. Ahn, S.Y., et al., Properties of the reinforced composite membranes formed by melt soluble ion conducting polymer resins for PEMFCs. Electrochimica acta, 2004. 50(2-3): p. 571-575.
- [62]. Tang, H., et al., Fabrication and characterization of improved PFSA/ePTFE composite polymer electrolyte membranes. Journal of Membrane Science, 2007. 306(1-2): p. 298-306.
- [63]. Tang, H., et al., Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica acta, 2007. 52(16): p. 5304-5311.
- [64]. Ramya, K., et al., Effect of solvents on the characteristics of Nafion(R)/PTFE composite membranes for fuel cell applications. Journal of Power Sources, 2006. 160(1): p. 10-17.
- [65]. Tang, H.L., M. Pan, and F. Wang, A mechanical durability comparison of various perfluocarbon proton exchange membranes. Journal of Applied Polymer Science, 2008. 109(4): p. 2671-2678.
- [66]. Zhang, Z.L. and S.M. Chen, SEM study on the morphological structure of PTFE stretching porous membranes - SEM identification for PTFE stretching porous membranes in preparation. Chinese Journal of Chemical Physics, 2003. 16(2): p. 151-155.
- [67]. Kitamura, T., et al., Morphology change in polytetrafluoroethylene (PTFE) porous membrane caused by heat treatment. Polymer Engineering and Science, 2000. 40(3): p. 809-817.
- [68]. Tu, C.Y., et al., Expanded poly(tetrafluoroethylene) membrane surface modification using acetylene/nitrogen plasma treatment. European Polymer Journal, 2005. 41(10): p. 2343-2353.
- [69]. Xi, Z.Y., et al., Modification of polytetrafluoroethylene porous membranes by electron beam initiated surface grafting of binary monomers. Journal of Membrane Science, 2009. 339(1-2): p. 33-38.
- [70]. Li, C.L., et al., Surface modification and adhesion improvement of expanded poly (tetrafluoroethylene) films by plasma graft polymerization. Surface & Coatings Technology, 2006. 201(1-2): p. 63-72.
- [71]. 中华人民共和国国家技术监督局, GB 13022-91 塑料薄膜拉伸性能试验方法.北京: 中国标准出版社, 1994-11-01.

- [72]. Asensio, J.A., E.M. Sanchez, and P. Gomez-Romero, Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. Chemical Society Reviews, 2010. 39(8): p. 3210-3239.
- [73]. Nagarale, R.K., W. Shin, and P.K. Singh, Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications. Polymer Chemistry, 2010. 1(4): p. 388-408.
- [74]. Shao, Y.Y., et al., Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. Journal of Power Sources, 2007. 167(2): p. 235-242.
- [75]. Morita, S. and K. Kitagawa, Temperature-dependent structure changes in Nafion ionomer studied by PCMW2D IR correlation spectroscopy. Journal of Molecular Structure. 974(1-3): p. 56-59.
- [76]. Paciaroni, A., et al., Temperature-dependent dynamics of water confined in Nafion membranes. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(28): p. 13769-13776.
- [77]. Sone, Y., P. Ekdunge, and D. Simonsson, *Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. 143(4): p. 1254-1259.
- [78]. Jin, Y.G., et al., *Phosphonic acid functionalized silicas for intermediate temperature proton conduction.* Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(16): p. 2363-2372.
- [79]. Chai, Z.L., et al., Nanoporous niobium phosphate electrolyte membrane for low temperature fuel cell. Journal of Membrane Science, 2010. 356(1-2): p. 147-153.
- [80]. Lee, S.Y., et al., Nonhumidified Intermediate Temperature Fuel Cells Using Protic Ionic Liquids. Journal of the American Chemical Society, 2010. 132(28): p. 9764-9773.
- [81]. Tang, H.L., et al., One-step synthesized HPW/meso-silica inorganic proton exchange membranes for fuel cells. Chemical Communications, 2010. 46(24): p. 4351-4353.
- [82]. Park, K.T., et al., ZrO2-SiO2/Nafion (R) composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operation at high temperature and low humidity. Journal of Power Sources, 2008. 177(2): p. 247-253.
- [83]. Santiago, E.I., et al., Nafion-TiO2 hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature. Electrochimica Acta, 2009. 54(16): p. 4111-4117.
- [84]. So, S.Y., S.C. Kim, and S.Y. Lee, In situ hybrid Nafion/SiO2-P2O5 proton conductors for high-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells. Journal of Membrane Science, 2010. 360(1-2): p. 210-216.

4

[85]. Jiang, R.C., H.R. Kunz, and J.M. Fenton, Composite silica/Nafion (R) membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol-gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells. Journal of Membrane Science, 2006. 272(1-2): p. 116-124.

- [86]. Yen, C.Y., et al., Sol-gel derived sulfonated-silica/Nafion (R) composite membrane for direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, 2007. 173(1): p. 36-44.
- [87]. Satterfield, M.B., et al., Mechanical properties of Nafion and titania/Nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2006. 44(16): p. 2327-2345.
- [88]. Yoon, W. and X.Y. Huang, Study of Polymer Electrolyte Membrane Degradation under OCV Hold Using Bilayer MEAs. Journal of the Electrochemical Society, 2010. 157(4): p. B599-B606.
- [89]. Nosaka, Y., et al., Spin-Trapping ESR Detection of OH Radicals Generated in the Electrode Reactions for PEFCs. Electrochemical and Solid State Letters, 2009. 12(2): p. B14-B17.
- [90]. Tang, H.L., et al., Highly durable proton exchange membranes for low temperature fuel cells. Journal of Physical Chemistry B, 2007. 111(30): p. 8684-8690.
- [91]. Wang, F., et al., *Ex situ investigation of the proton exchange membrane chemical decomposition*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(9): p. 2283-2288.
- [92]. Lin, R., et al., Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(5): p. 2369-2376.
- [93]. Borup, R., et al., Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. Chemical Reviews, 2007. 107(10): p. 3904-3951.
- [94]. Zhang, S.S., et al., A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(1): p. 388-404.
- [95]. Majsztrik, P.W., A.B. Bocarsly, and J.B. Benziger, Viscoelastic Response of Nafion. Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep. Macromolecules, 2008. 41(24): p. 9849-9862.
- [96]. Satterfield, M.B. and J.B. Benziger, Viscoelastic Properties of Nafion at Elevated Temperature and Humidity. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2009. 47(1): p. 11-24.
- [97]. Matos, B.R., et al., Nafion-based composite electrolytes for proton exchange membrane fuel cells operating above 120 °C with titania nanoparticles and nanotubes as fillers. Journal of Power Sources, 2011. 196(3): p. 1061-1068.

,1

[98]. Tang, H.L. and M. Pan, Synthesis and characterization of a self-assembled nafion/silica nanocomposite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Physical Chemistry C, 2008. 112(30): p. 11556-11568.

- [99]. Tang, H.L., et al., A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 2007. **170**(1): p. 140-144.
- [100]. Khiterer, M., et al., Hybrid polyelectrolyte materials for fuel cell applications: Design, synthesis, and evaluation of proton-conducting bridged polysilsesquioxanes. Chemistry of Materials, 2006. 18(16): p. 3665-3673.
- [101]. Goward, G.R., et al., High-resolution solid-state NMR studies of imidazole-based proton conductors: Structure motifs and chemical exchange from H-1 NMR. Journal of Physical Chemistry B, 2002. 106(36): p. 9322-9334.
- [102]. Li, J.S., et al., Durable and high performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology. Journal of Membrane Science, 2010. 361(1-2): p. 38-42.
- [103]. Saito, M., K. Hayamizu, and T. Okada, Temperature dependence of ion and water transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells. Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109(8): p. 3112-3119.
- [104]. Saito, M., et al., Alcohol and proton transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(48): p. 24410-24417.
- [105]. Ohma, A., S. Yamamoto, and K. Shinohara, Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test. Journal of Power Sources, 2008. 182(1): p. 39-47.
- [106]. Inaba, M., et al., Effect of agglomeration of Pt/C catalyst on hydrogen peroxide formation. Electrochemical and Solid State Letters, 2004. 7(12): p. A474-A476.
- [107]. Paulus, U.A., et al., Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. 495(2): p. 134-145.
- [108]. Zhu, J., H.L. Tang, and M. Pan, Fabrication and characterization of self-assembled Nafion-SiO2-ePTFE composite membrane of PEM fuel cell. Journal of Membrane Science, 2008. 312(1-2): p. 41-47.
- [109]. Xin, X.J., M. Hussain, and J.J. Mao, Continuing differentiation of human mesenchymal stem cells and induced chondrogenic and osteogenic lineages in electrospun PLGA nanofiber scaffold. Biomaterials, 2007. 28(2): p. 316-325.
- [110]. You, Y., et al., Preparation of porous ultrafine PGA fibers via selective dissolution of electrospun PGA/PLA blend fibers. Materials Letters, 2006. 60(6): p. 757-760.
- [111]. Zhang, H., et al., Zeta potential of Nafion molecules in isopropanol[©]|water mixture solvent. Journal of Applied Polymer Science, 2008. 107(5): p. 3306-3309.

\$

[112]. Craparo, E.F., et al., Nanoparticles based on novel amphiphilic polyaspartamide copolymers. Journal of Nanoparticle Research: p. 1-16.

- [113]. Singh, H.P. and S.S. Sekhon, *Conductivity behaviour of proton conducting polymer gel* electrolytes with PVdF-HFP. European Polymer Journal, 2003. **39**(1): p. 93-98.
- [114]. Li, J., et al., Durable and high performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology. Journal of Membrane Science, 2010. 361(1-2): p. 38-42.
- [115]. Larminie, J., A. Dicks, and Knovel, Fuel cell systems explained. 2003.

₹

1.

攻读硕士期间发表的论文

- Zhengbang Wang, Haolin Tang and Mu Pan, Self-assembly of durable Nafion/TiO2 nanowire electrolyte membranes for elevated-temperature PEM fuel cells. Journal of Membrane Science, 2011. 369(1-2): p. 250-257.
- [2] Zhengbang Wang, Haolin Tang, Junsheng Li and Mu Pan, Morphology change of biaxially oriented polytetrafluoroethylene membranes caused by solvent soakage. Journal of Applied Polymer Science, 2011. 121(3): p. 1464-1468.
- [3] 李俊升, 王晓恩, 唐浩林, 王正帮, 潘牧. ePTFE 含量对 ePTFE/Nation 复合质 子交换膜力学性能的影响及其增强阈值. 复合材料学报. 2011 Vol.28 (2): 22-26
- [4] 王正帮, 唐浩林, 郭伟, 潘牧. 聚乳酸乙醇酸纤维增强全氟磺酸复合质子交换膜的研究. 膜科学与技术. (已接收).



• • •

4

· ·