

Nafion115 膜的溶解及其再铸膜性能测定

徐洪峰

(大连铁道学院环境科学与工程系 大连 116028)

邢怡铭 邵志刚 王 昕

(香港科技大学化学工程系 香港 九龙清水湾)

摘 要 利用二甲基亚砷将质子交换膜燃料电池用过的 Nafion115 膜在二甲基亚砷沸点温度, 常压下溶解, 得到了含 Nafion 树脂为 2% 左右的溶液, 并在 170°C 条件下再铸成膜。利用 XRD、交流阻抗和燃料电池等对膜的性能进行了评价和分析。结果表明, 再铸膜的分子结构、电阻、交换容量、吸水量以及伏-安性能均与相同厚度的 Nafion115 接近。

关键词 Nafion 质子交换膜 固体聚合物电解质 二甲基亚砷

The Dissolution of Nafion115 and the Measurement on the Performance of the Recast Membrane

Xu Hongfeng

(Department of Environment Science and Engineering, Dalian Railway Institute, Dalian 116028)

Xing Yiming, Shao Zhigang, Wang Xin

(Department of Chemical Engineering Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong China)

Abstract Perfluorinated resin solution is useful in proton exchange membrane fuel cell. At the temperature of boiling point of dimethyl sulfoxide, and protected with N_2 , the proton exchange membrane (Nafion115) was dissolved in dimethyl sulfoxide, and a kind of membrane solution was obtained. With this solution, a recast membrane was prepared. The exchange capacity, water content, conductivity and structure of the recast membrane were measured. The results show that the properties of the recast membrane are as good as those of its mother membrane. It reveals that such perfluorinated membrane can be reuse.

Key words Nafion, Proton exchange membrane, Solid polymer electrolyte, Dimethyl sulfoxide

Nafion 膜是一种全氟磺酸质子交换膜, 具有优良的机械、物理和化学稳定性, 被广泛地用于燃料电池^[1,2]、电解水^[3,4]以及其它电化学领域^[5,6]。在这些领域的应用过程中, 会产生一定量的边角余料和用过 Nafion 膜, 由于 Nafion 膜十分昂贵, 这些边角余料和用过 Nafion 膜的再利用就具有重要的实际意义。虽然市售的 5% Nafion 溶液的溶剂是异丙醇等小分子醇与水的混合物, 而且 Nafion 膜在醇中具有较高的溶胀度。但 Nafion 不溶于醇和水等常规溶剂。本文利用强极性溶剂二甲基亚砷(DMSO), 在氮气保护条件下, 于 DMSO 沸点温度下回流数小时, 将 Nafion115 膜溶解, 得到了含 Nafion 为 2% 左右的 DMSO 溶液, 并再铸成膜。利用 XRD、交流阻抗和燃

料电池测试了膜的性能, 同 Nafion115 膜比较的结果表明, Nafion 膜经过 DMSO 溶解后, 膜的化学结构没有发生太大改变, 再铸膜的性能接近 Nafion115 膜。

1 实验

1.1 再铸膜的制备

1.1.1 燃料电池用过膜的回收 将质子交换膜燃料电池用过的膜电极组件(MEA)放入异丙醇内煮十几 min, 由于 Nafion115 膜在异丙醇中的极大溶胀, 电极就与膜完全分离。用机械的方法除去残留在膜上的微量催化剂。用水将膜洗净。将膜放入 3%~5% H_2O_2 中, 煮沸 1h 左右, 直至膜完全无色。用去离子水洗净。

1.1.2 Nafion 115 的溶解 将上述获得的膜放入 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠中浸泡 24h 以上, 使膜完全转化为 Na^+ 型。将 Na^+ 型膜从氢氧化钠水溶液中取出, 于 105°C 温度下烘 4h, 使膜完全脱水, 称重。而后放入 DMSO 中, 膜的浓度为 2% 左右。在氮气保护条件下回流 4~6h。直至膜完全溶解, 就得到了膜溶液。氮气保护是防止 Nafion115 膜和 DMSO 在高温条件下与空气接触被氧化。

1.1.3 膜的再铸 将适量的 Nafion DMSO 溶液倒入平底表面皿内, 放在电炉上加热使溶剂挥发掉, 控制温度在 150°C , 当 DMSO 溶液完全挥发掉以后, 升高温度到 170°C , 热处理 2h。向表面皿加入适量水, 并加热 2min, 使水温热, 再铸膜就从表面皿上剥离。

1.1.4 再铸膜的处理 将再铸膜放入 3%~5% H_2O_2 中煮沸 1h 左右, 以除去膜表面的有机物, 直至膜完全无色。再用去离子水洗净, 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸中煮沸 1h 左右, 将膜转换为氢型, 洗净。最后在去离子水中再煮沸 1h 左右, 取出并用去离子水多次冲洗, 放入去离子水中备用。

1.2 膜的吸水量

首先将膜放在烘箱里面, 于 105°C 条件下烘干 24h, 膜完全失水, 称取膜的干重; 然后放入去离子水中煮沸 2h, 取出用滤纸将表面的水吸干, 称取膜的湿重。通过湿重与干重的差值计算膜的吸水量。

1.3 膜的交流阻抗测定

将膜和两张电极热压成一张 MEA, 组装成一个单电池, 电极面积为 4cm^2 , 控制电池温度为 50°C , 75°C 超饱和增湿 12h, 使膜完全润湿。在电池开路, 利用 AUTOLAB 交流阻抗测定仪, 在频率 1000Hz 高频以上测定膜的交流阻抗, 以确定膜电阻。

1.4 膜的 XRD 分析

利用 X 线衍射(XRD)分析膜的无定形结构, 以比较再铸膜与其母膜的差别, 分析 Nafion 膜经过溶解后结构是否有明显变化。

1.5 膜的质子交换容量

将膜(Nafion115 膜和再铸膜)洗净、烘干和分别称重; 放入 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中浸泡 24h, 将膜转换完全为 Na^+ 型; 取出用去离子水冲洗数次, 放入滴定瓶内, 并向瓶内加入 20mL 浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液浸泡 24h 以上, 使膜中的 Na^+ 被 H^+ 完全置换。再用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 反滴定多余的酸, 以计算膜的质子交换容量。

$$EW = \frac{W_g}{VC_{HCl} - VC_{NaOH}}$$

式中: EW ——膜的质子交换容量 (g/mole SO_3^-);

W_g ——膜的干重(g);

V_{NaOH} 和 C_{NaOH} ——用于滴定的 NaOH 的体积(L)和浓度(mol · L⁻¹);

V_{HCl} 和 C_{HCl} ——HCl 的体积(L)和浓度(mol · L⁻¹)。

1.6 膜的燃料电池性能评价

分别将 Nafion115 膜和再铸膜, 利用 E-TEK 电极热压为两张 MEA, 在美国电化学公司 (Electrochemical Ltd.)生产的 EC-5 型燃料电池测试站上分别测定各自的伏-安性能。电极面积为 4cm², 催化剂载量为 0.4mg/cm², 操作温度为 50℃, 压力为 0.1MPa。

2 结果与讨论

表 1 是膜吸水量的比较, 从表中可以看出 Nafion 膜经过溶解后再铸成膜, 膜的吸水量不变。因为 Nafion 膜吸水量越多, 在燃料电池操作中, 膜电阻就越小, 吸水量的多少也间接反应了膜的优劣。

表 1 膜的水含量

膜种类	干重/g	湿重/g	吸水量/%
Nafion115 膜	0.545	0.768	41
再铸膜	0.343	0.460	41

表 2 是膜的质子交换容量。Nafion 膜经过 DMSO 高温溶解以后, 有可能有少量的磺酸基团被破坏, 所以其交换容量略低于原始的 Nafion115 膜。相应的等分子重量 (Equivalent weight) 要大一些。

表 2 膜的交换容量

膜种类	理论值	测量值
Nafion115 膜	1100	1120
再铸膜	-	1160

图 1 是 Nafion115 和再铸膜的交流阻抗谱图。表 3 是从图中的得到的膜电阻。再铸膜的膜阻大于 Nafion115 膜 7.8%, 一方面是再铸膜略厚于 Nafion115, 另一方面是其交换容量低, 相应的膜电阻就要高一些。

表 3 膜电阻

膜种类	厚度/ μm	膜电阻/($\Omega \cdot cm^2$)
Nafion115	100	0.52
再铸膜	110	0.56

图 2 是 Nafion115 膜和再铸膜的 XRD 谱图。可以看出, 二者均是无定形, 而且具有几乎相同的峰形, 说明 Nafion 膜经过溶解, 结构没有发生变化或破坏。

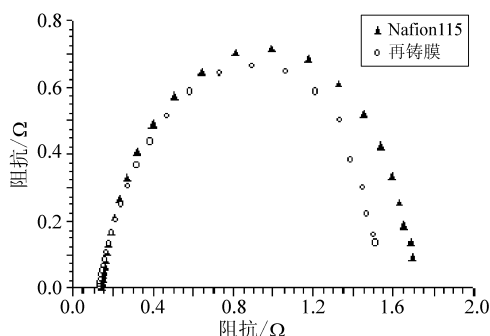


图1 Nafion115 和再铸膜的电化学交流阻抗谱图

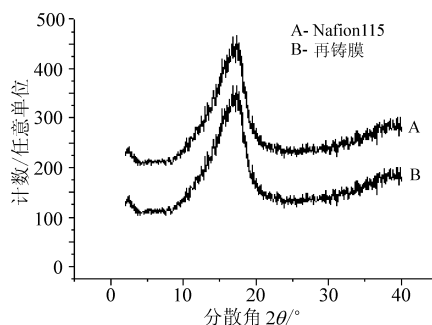


图2 Nafion115 膜和再铸膜的 XRD 谱图

图3 是 Nafion115 膜和再铸膜的燃料电池伏-安曲线，两者差别很小。

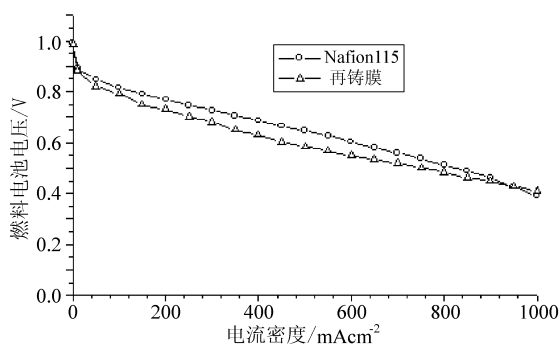


图3 Nafion115 和再铸膜的燃料电池伏-安曲线

3 结论

将用过的或边角余料 Nafion115 膜利用 DMSO 溶解，得到含全氟磺酸树脂为 2% 左右的溶液，可以再铸成膜，再铸膜的性能接近 Nafion115 膜，可以实现用过废膜的再利用。

参考文献

- [1] O J Murphy, G D Hichens, D J Manko, J. Power Sources, 1994,47: 353.
- [2] T Susai, A Kawakami, A Hamada et al. J. Power Sources, 2001,92: 131.
- [3] F Andolfatto, R Durand, A Michas et al. International Journal of Hydrogen Energy, 1994, 19: 421.
- [4] P Millet, T Alleau, R Durand. Journal of Applied Electrochemistry. 1993, 23: 322.
- [5] P Nandakumar, C Vijayan, K Dhanalakshmi et al. Materials Science & Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2001,83: 61.
- [6] K N Njau, M V D Woude, G J Visser et al. Chemical Engineering Journal, 2000, 79: 187.