

文章编号:1671-6833(2019)03-0052-05

磷酸插层氧化石墨烯强化膜质子传导特性研究

张 婕¹, 陈 闯¹, 周国莉¹, 王景涛¹, 郑梦欣²

(1. 郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001; 2. 钢研纳克检测技术股份有限公司,北京 100081)

摘 要:实验采用改进后的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),在片间插层磷酸后进而制得磷酸插层氧化石墨烯(PGO),通过流涎法将 GO 和 PGO 填充到磺化聚醚醚酮(SPEEK)基质中制备复合质子交换膜,系统测定分析了复合膜的物化特性和质子传递特性.实验结果表明:所制备的复合膜在 290 ℃下具有良好的热稳定性;无水条件下,PGO 的加入在膜内形成了高效质子传递通道,显著提升了复合膜的质子传递能力;在 150 ℃下,SPEEK/PGO-50 的质子传导率达 7.92 mS·cm⁻¹,是 SPEEK 空白膜的 5.7 倍、SPEEK/GO 膜的 4.6 倍.

关键词:磷酸插层氧化石墨烯;质子交换膜;传递通道;质子传导率

中图分类号: TQ028. 8 **文献标志码:** A **doi:**10. 13705/j. issn. 1671-6833. 2018. 06. 012

0 引言

质子传导率是质子交换膜(PEM)的一个核心指标,直接决定着电池的开路电压和输出电流^[1]. 质子透过 PEM 的传递机理有运载机理和跳跃机理两种.对于这两种机理,均要求膜内具有连续的质子传递通道,以取得高的质子传导性能.目前,商业化的 Nafion^[2]膜在持水时因具有微相分离形成的连续离子簇通道,传导率可达到 0.1 S·cm⁻¹.Shen 等^[3]报道了在无水条件下,由质子导体形成连续纳米通道的聚合物膜质子传导率比未形成纳米连续通道聚合物膜的高 2~3 个数量级^[4].上述表明了构建连续的质子传递通道对膜质子传导能力的提升极其重要.

杂化法因其简单、通用、易操作等特性,被广泛用于构建质子传递通道^[5].球状、管状和片状等作为常用的填充材料^[6]成为当前的研究热点.氧化石墨烯(GO)作为二维片层材料,具有高的比表面积、好的柔韧性,表面含传导基团(—OH, —COOH, —O—等)而被认为是理想的通道构建材料.然而 GO 表面的官能团数目有限且分布不均匀,无法在膜内形成连续的质子传递通道^[7],而向 GO 片层间引入传导质子的载体是解决这一问题的一个有效途径.磷酸是一种中强酸,其两性

的特点使其能够同时作为质子供体和受体,具有较高的质子传导能力,从而可以作为质子溶剂用于 PEM 中.

基于上述分析,本研究将磷酸插入 GO 片层中,设计制备了磷酸插层的氧化石墨烯(PGO)复合纳米片,然后将 PGO 填充入磺化聚醚醚酮(SPEEK)基质中制备复合膜^[8].通过考察复合膜的质子传导能力,重点研究了 PGO 在膜内构建质子传递通道的能力以及质子在复合膜内的传递路径与机理.

1 实验方案

1.1 实验原材料

石墨粉,分析度, Sigma-Aldrich 公司;浓磷酸溶液,质量分数大于 85%,百灵威科技有限公司;浓 H₂SO₄ 溶液,质量分数为 98%,洛阳昊华;聚醚醚酮,颗粒状,吉林省中研高性能工程塑料股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液,天津科密欧化学试剂公司.

1.2 实验仪器

电子分析天平(FA2004,上海舜宇恒平科学仪器有限公司);透射电子显微镜(TEM-100CX 型,JEOL 公司);X-射线光电子能谱(XPS Escalab250Xi,美国赛默飞公司);傅里叶变换红外光谱

(FTIR Thermo Nicolet IR200); X 射线衍射 (XRD 德国 Bruker D8 Advance ECO 型); 热重分析仪 (TGA-50SHIMADZU, 日本岛津公司); 膜机械性能采用万能拉力机 (Testometric 350 AX)。

1.3 实验内容

(1) GO 和 PGO 的制备: 采用改进的 Hummers 法将石墨粉剥离成单层, 氧化制备 GO^[9]。将一定量的 GO 加入到相同体积不同质量分数的磷酸溶液 (10%、30% 和 50%) 中, 搅拌 1 h, 超声 2 h, 然后室温下搅拌 48 h。将所得混合溶液离心, 洗涤, 然后真空干燥。所得产物分别命名为 PGO-X, 其中, $X=10、30、50$, 为磷酸溶液的浓度。

(2) SPEEK 的制备: 采用磺化法制备 SPEEK^[10]: 量取 147 mL, 质量分数 98% 的浓 H_2SO_4 溶液于三口烧瓶中, 然后称取干燥的聚醚醚酮 (PEEK) 颗粒 20 g, 边搅拌边缓慢加入到三口烧瓶中, 在 25 °C 水浴下搅拌反应 3.5 h, 再在 50 °C 下搅拌进行磺化反应 10 h。将最后得到的红棕色混合物溶液缓慢倒入冷水中得到 SPEEK, 用去离子水浸泡、洗涤至中性, 放置于室温下通风干燥 2 天后, 于 60 °C 真空烘箱中干燥。通过酸碱滴定的方法测得 SPEEK 的磺化度 (DS) 为 60%。

(3) SPEEK 复合膜的制备: 复合膜的制备示意图如图 1 所示。质子在 PGO 内的传递机理为跳跃传递。 $-PO_4H_2$ 作为质子载体插入 GO 中, 在复合膜中构建了连续质子传递通道, 提供更多供质子跳跃的载体位点, 使质子高效地进行传导。并且在低湿度下 $-PO_4H_2$ 取代水作为质子溶剂, 帮助质子传递, 提高了 PEM 在高温下的传导能力。称取 0.7 g 的 GO 或 PGO, 超声分散于 10 g N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中。待其充分分散后, 称取 0.7 g 的 SPEEK 加入到上述溶液中, 室温下搅拌 24 h, 然后超声 1 h 去除溶液中的气泡。采用流涎

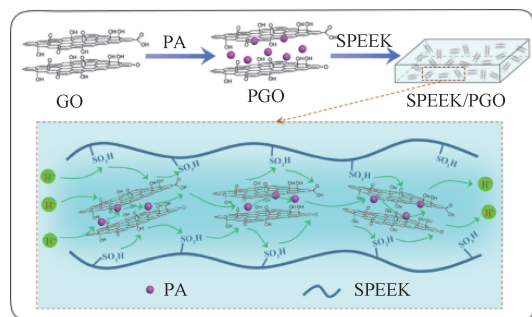


图 1 PGO 和复合膜的制备及膜内质子传递机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation of PGO materials and composite membranes, and proton transfer mechanism in composite membrane

法制膜, 先在 60 °C 下干燥 12 h, 然后升温至 80 °C 下干燥 12 h, 使溶剂完全挥发制得复合膜。将填充 GO 和 PGO 所得复合膜分别记为 SPEEK/GO 和 SPEEK/PGO-X (其中 $X=10、30、50$, 为磷酸溶液的浓度)。相同条件下不加入 GO/PGO 制得的空白膜, 记作 SPEEK。

2 分析与讨论

2.1 实验结果

插入氧化石墨烯片层间的磷酸可减弱片层之间的相互作用, 增大片间距并提供新的质子传递位点, 从而提高复合膜的质子传导特性。

2.2 GO 和 PGO 的表征

首先将所制备的 GO 和 PGO 用超声充分分散于无水乙醇中, 然后将溶液滴加到铜网上, 在真空干燥箱中充分干燥后进行观测。图 2(a)、(b) 为氧化石墨烯层间插入磷酸前后的 TEM 照片。由图 2(a) 可以看出, GO 为透明、边缘卷曲的二维片层结构, 这可能是由 GO 片层间的 $\pi-\pi$ 作用引起的。从图 2(b) 看出, 磷酸的插入加深了片层材料的颜色, 并且 GO 片层卷曲程度降低, 变得平整, 这是因为插入氧化石墨烯片层间的磷酸减弱了片层之间的相互作用。图 2(c) 为 GO 和 PGO-50 的红外图谱, 用来测定材料的化学组成。GO 红外图谱在 1 732、1 630、1 400 和 1 218 cm^{-1} 分别出现了 $C=O$ 伸缩振动峰、 $C=C$ 峰、 $C-OH$ 峰和环氧峰^[11], 说明石墨粉被成功氧化成 GO。插入磷酸之后, PGO 在 1 084、996 和 490 cm^{-1} 处出现了新吸收峰, 分别为磷酸根的不对称伸缩振动峰、 $O-P-O$ 伸缩峰和 $H_2PO_4^-$ 峰^[12], 这表明磷酸成功插入到氧化石墨烯中。

通过 TGA 进一步探测 PGO 的化学组成, 如图 3(a) 所示。GO 和 PGO-50 出现了类似的失重行为, 分为 3 个阶段: 第一阶段是 30~150 °C, 主要是 GO 和 PGO-50 中水分的蒸发, 其中 PGO-50 在此阶段的失重量 (18.2%) 高于 GO (10.8%), 这是由于磷酸的亲水性造成的; 第二阶段是 160~210 °C, 此阶段的失重主要源于 GO 上含氧官能团的降解以及磷酸分子之间发生缩聚反应失水生成焦磷酸; 第三阶段是 220~800 °C, 主要是 GO 主体结构的降解和焦磷酸的进一步缩聚反应失水。由 TGA 曲线可得, GO 的最终灰分含量为 32.0%, PGO-50 的灰分含量为 47.0%, 故可计算得 GO 层间插入的磷酸含量为 48.3%。GO 和 PGO-50 的 XRD 曲线如图 3(b) 所示。从 XRD 曲线中可以看

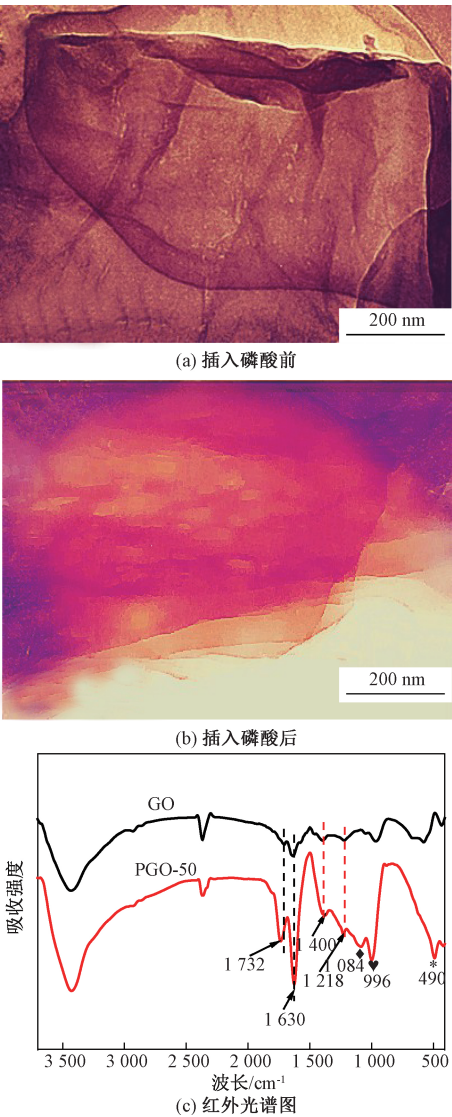


图 2 GO 和 PGO-50 的 TEM 图和红外图谱
Fig.2 TEM images of GO and PGO-50, and FTIR spectrum of GO and PGO-50

出,GO 在 $2\theta=10.0^\circ$ 处出现了 GO 的特征衍射峰,可计算得其相应的片间距为 0.88 nm;而 PGO-50 的特征衍射峰出现在 $2\theta=8.2^\circ$ 处,相应的片间距为 1.1 nm,说明磷酸成功插入到 GO 的片层中,增大了 GO 的片间距。

2.3 膜的物理化学性质

通过 FTIR 表征膜的化学特性,结果如图 4 所示.由图 4 可以看出,所有的膜在 1 216、1 074、1 019 cm^{-1} 处均出现了 3 个特征峰,分别对应于 SPEEK 链段上磺酸基团的对称和非对称伸缩振动峰.对比 SPEEK 空白膜,SPEEK/GO 和 SPEEK/PGO 复合膜的红外图谱都未出现新峰,说明 GO 和 PGO 被均匀地包裹在 SPEEK 基质中,且两者为物理共混未形成共价键。

膜的 TGA 曲线如图 5(a) 所示.由图 5(a) 可

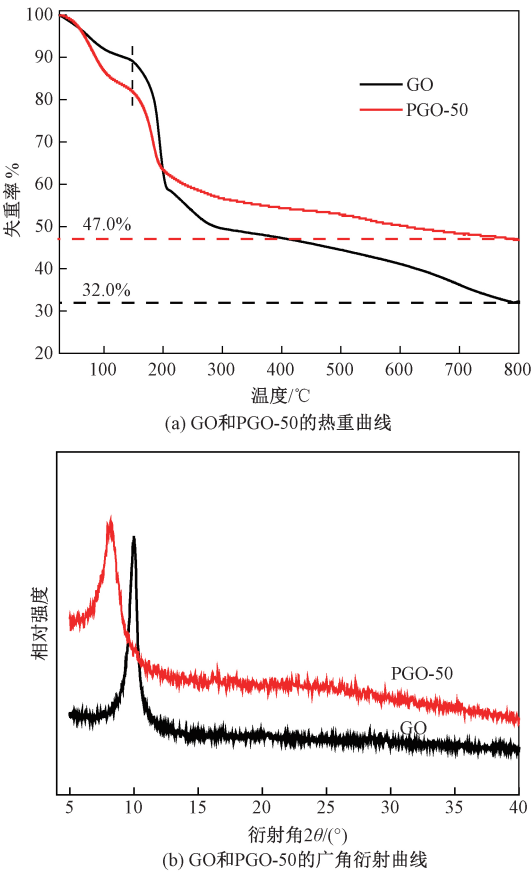


图 3 GO 和 PGO-50 的热重曲线和广角衍射曲线
Fig.3 TGA curves and XRD curves of GO and PGO-50

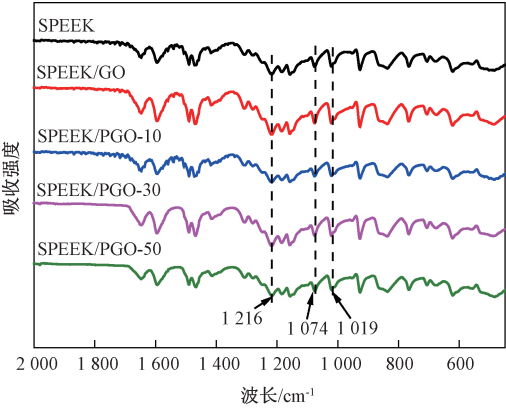


图 4 SPEEK 空白膜,SPEEK/GO 和 SPEEK-PGO 的红外曲线

Fig.4 FTIR spectrum of SPEEK control membrane, SPEEK/GO and SPEEK-PGO

以看出,所有膜均经历了 3 个失重阶段:①30~280 $^\circ\text{C}$,为膜内水分的蒸发,而复合膜的失重高于 SPEEK 空白膜,这是因为 GO/PGO 的加入增强了膜结合水的能力;②290~420 $^\circ\text{C}$,为 SPEEK 含磺酸侧链的降解;③440~800 $^\circ\text{C}$,主要是 SPEEK 高分子骨架的降解.由热重曲线图还可以看出,复合膜在第二阶段的起始降解温度高于空白膜,表现出

为了更好的热稳定性能,这是因为填充的纳米片抑制了 SPEEK 链段的运动性.总之,所有复合膜在 290 ℃ 下均具有良好的热稳定性,可用于氢燃料电池.

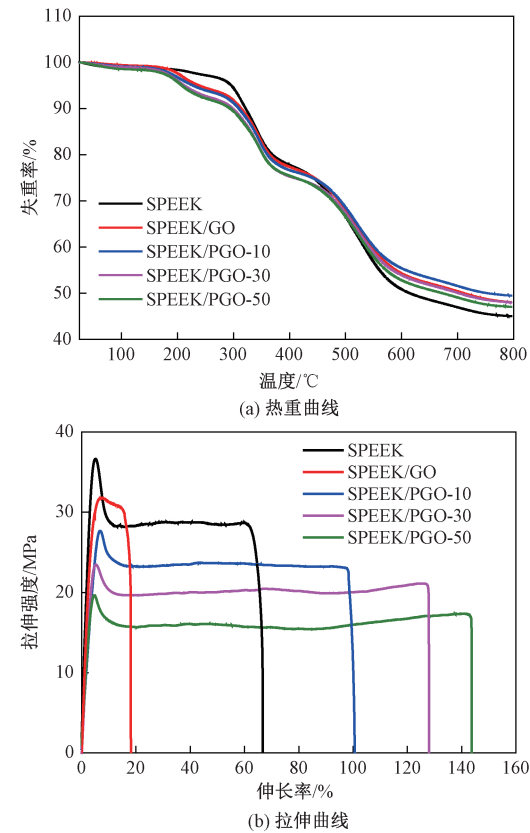


图 5 SPEEK 空白膜,SPEEK/GO 和 SPEEK-PGO 的热重曲线和拉伸曲线

Fig.5 TGA curves and stress-strain curves of SPEEK control membrane, SPEEK/GO and SPEEK-PGO

膜的机械性能如图 5(b) 所示.由图 5(b) 可以看出,SPEEK 空白膜的拉伸强度为 36.4 MPa,断裂伸长率为 66.7%.GO 的加入降低了复合膜的拉伸强度(32.0 MPa)和断裂伸长率(18.3%),这是因为其阻碍了 SPEEK 链段的离子偶极相互作用.PGO 的加入进一步降低了复合膜的拉伸强度,但膜的断裂伸长率增加.这是因为磷酸的塑化效应,降低了膜的力学强度,增强了膜的柔韧性.

2.4 膜的质子传递性能

质子传导率是 PEM 的核心参数,决定着氢燃料电池的操作电压和输出电流.目前,开发高温低湿条件下具有高传导的 PEM 成为众多学者研究的热点.因为在此条件下,燃料电池具有较高的电化学反应速率、更优越的铂催化剂 CO 耐受性以及简化的水热管理等诸多优势.图 6 为所制备膜在不同温度下的无水质子传导率.SPEEK 空白膜在 30 ℃ 下的质子传导率为 0.11 mS·cm⁻¹.加入

GO 和 PGO 之后, SPEEK/GO、SPEEK/PGO-10、SPEEK/PGO-30 和 SPEEK/PGO-50 的质子传导率分别提高到 0.21、0.32、0.73、1.40 mS·cm⁻¹,分别是 SPEEK 空白膜的 1.9、2.9、6.6 和 12.7 倍.这是因为:①加入的 GO 和 PGO 表面的含氧官能团可提供供质子跳跃的载体,从而在复合膜中构建了新的连续质子传递通道;②插入 GO 片层间的磷酸具有优越的质子自解离和结合的能力,可为质子的跳跃提供更多的活性位点,从而进一步增强了复合膜的质子传递能力^[13];③磷酸插层的 GO 在复合膜中趋于纵向排布,从而更有利于质子在膜内的快速传递.随着温度的升高,所有膜的质子传导率增加.例如,当温度从 30 ℃ 升高到 150 ℃,SPEEK 空白膜的质子传导率从 0.11 mS·cm⁻¹ 升高到 1.39 mS·cm⁻¹,SPEEK/GO 的质子传导率从 0.21 mS·cm⁻¹ 升高到 1.69 mS·cm⁻¹,而 SPEEK/PGO-50 的质子传导率从 1.40 mS·cm⁻¹ 升高到 7.92 mS·cm⁻¹.这是由于温度升高一方面加强了复合膜内链段的运动性能,提高了其运载的活性;另一方面提高了磷酸的自解离和结合质子的能力,从而显著提升膜的质子传导特性.

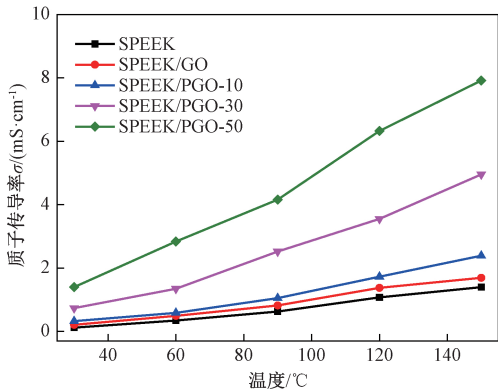


图 6 SPEEK 空白膜,SPEEK/GO 和 SPEEK-PGO 随时间变化的质子传导率

Fig.6 Temperature-dependent conductivity of the SPEEK control membrane, SPEEK/GO and SPEEK-PGO

3 结论

- (1)磷酸的加入增强了 GO 与 SPEEK 间的兼容性,使得 PGO 能够在膜内均匀分散,无明显团聚现象.
- (2)PGO 在膜内构建了连续的质子传递通道,增加了膜中供质子跳跃传递的载体位点数.
- (3)在无水条件下,PGO 的加入显著地提高了复合膜的质子传导能力.在 150 ℃ 下,SPEEK/

PGO-50 复合膜取得了 $7.92 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的质子传导率,是 SPEEK 空白膜的 5.7 倍.

综上所述,PGO 增强了与 SPEEK 基质间的兼容性,构建并连通了膜内的质子传递通道,增加了膜中质子跳跃传递的载体位点,从而显著强化了膜的质子传递特性.

参考文献:

- [1] 韩闯,吴莉莉,支长义. 质子交换膜燃料电池建模与控制研究进展[J]. 郑州大学学报(工学版), 2015, 36(6): 61-65.
- [2] 易施政. 离子液体掺杂磺化聚醚醚酮质子交换膜的制备与研究[D]. 武汉:武汉理工大学材料科学与工程学院, 2011.
- [3] SHEN C H, HSU S L, BULYCHEVA E, et al. Polybenzimidazole/1H-imidazole-4-sulfonic acid hybrid membranes for high-temperature proton exchange membranes fuel cells[J]. Journal of membrane science, 2012, 399/400: 11-15.
- [4] 马桂林,许佳,张明,等. 无机质子导体的研究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(2/3): 441-448.
- [5] 费国平. 磺化聚砜/无机杂化质子交换膜的研究[D]. 上海:东华大学材料学院, 2008.
- [6] LAN Q Q, YAN N N, WANG Y, et al. Tight ultrafiltration membranes of mesoporous phenolic resin filled in macroporous substrates[J]. Journal of membrane

science, 2017, 533: 96-102.

- [7] RAO Z, FENG K, TANG B B, et al. Construction of well interconnected metal-organic framework structure for effectively promoting proton conductivity of proton exchange membrane [J]. Journal of membrane science, 2017, 533: 160-170.
- [8] 赵宇宁. 磷酸化杂化膜高效质子传递通道的构建机制及调控[D]. 天津:天津大学化工学院, 2014.
- [9] 史春燕,范冰冰,李娅娅,等. 锆氧化物/石墨烯的制备及其对 PO_4^{3-} 的吸附性能[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(4): 23-28.
- [10] 聂玲丽. 磺化聚醚醚酮/磷酸改性粒子复合膜制备与质子传递强化[D]. 天津:天津大学化工学院, 2013.
- [11] XU C, CAO Y, KUMAR R, et al. A polybenzimidazole/sulfonated graphite oxide composite membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of materials chemistry, 2011, 21(30): 11359-11364.
- [12] SCHMIDT C, SCHMIDT-NAAKE G. Proton conducting membranes obtained by doping radiation-grafted basic membrane matrices with phosphoric acid[J]. Macromolecular materials and engineering, 2007, 292(10/11): 1164-1175.
- [13] 张学伟. 质子交换膜燃料电池膜电极的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学应用化学学院, 2007.

Investigation of Proton Conduction Enhancement of Membrane by Phosphoric Acid Intercalated Graphene Oxide

ZHANG Jie¹, CHEN Chuang¹, ZHOU Guoli¹, WANG Jingtao¹, ZHENG Mengxin²

(1.School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2.NCS Testing Technology Co., Ltd, Beijing 100081, China)

Abstract: Herein, graphene oxide (GO) was synthesized through the improved Hummers method, And then phosphoric acid was intercalated into the interlayers to fabricate phosphoric acid intercalated graphene oxide (PGO). GO and PGO were incorporated into sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) matrix to prepare composite membranes through solution casting method. The physicochemical property and proton conduction property of composite membranes were investigated in detail. The results suggested that all the membranes were thermally stable up to 290°C . Under anhydrous condition, the PGO formed highly efficient transfer channels in composite membrane, which significantly enhanced the proton conduction property of membrane. Particularly, the proton conductivity of SPEEK/PGO-50 reached $7.92 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 150°C , which was 5.7 times of that of SPEEK control membrane and 4.6 times of that of SPEEK/GO.

Key words: phosphoric acid intercalated graphene oxide; proton exchange membrane; transfer channel; Proton conductivity