

循环伏安法测定聚苯并咪唑膜电解质甲醇透过率

杨景帅, 李雪源, 徐一鑫, 何荣桓
(东北大学理学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 研究建立了电化学循环伏安法(CV)测定磷酸掺杂聚苯并咪唑(PBI)膜甲醇透过率的方法. 以磷酸溶液为电解质, 在扫描电压范围 $-0.2 \sim 1.2$ V 和扫描速度 100 mV/s 的条件下测试了不同磷酸掺杂水平 PBI 膜的甲醇透过率. 研究表明, 根据膜样品酸掺杂水平选择磷酸电解质溶液的浓度可使待测 PBI 膜的酸掺杂水平在测定过程中保持不变, 进而保障结果的准确性和可靠性; 与纯 PBI 膜的甲醇透过率 (1.34×10^{-8} cm²/s) 相比, 磷酸掺杂 PBI 膜的甲醇透过率有所增加, 当 PBI 膜的酸掺杂水平为 $2.5 \sim 3.2$ 时, 膜的甲醇透过率为 $3.2 \times 10^{-8} \sim 14 \times 10^{-8}$ cm²/s.

关 键 词: 甲醇透过率; 循环伏安法; 聚苯并咪唑膜; 磷酸; 燃料电池

中图分类号: TP 0646.542

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)05-0757-04

Measurement of the Methanol Permeability of Polybenzimidazole Membrane Electrolytes with Cyclic Voltammetry

YANG Jing-shuai, LI Xue-yuan, XU Yi-xin, HE Rong-huan

(School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HE Rong-huan, professor, E-mail: herh@mail.neu.edu.cn)

Abstract: A method for measuring the methanol permeability of phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes was developed by using cyclic voltammetry (CV). The methanol permeability of PA doped PBI membranes at different acid doping levels was investigated under a voltage range of $-0.2 \sim 1.2$ V and at a potential sweep rate of 100 mV/s using phosphoric acid solutions as electrolytes. The results indicated that using the PA solution with a suitable concentration as the electrolyte could maintain the acid doping level of the PBI membrane and ensure a precise and reliable result. Compared with that of the pure PBI membrane (1.34×10^{-8} cm²/s), the methanol permeability of acid doped PBI membranes increased, i. e., $3.2 \times 10^{-8} \sim 14 \times 10^{-8}$ cm²/s, corresponding to the acid doping level of $2.5 \sim 3.2$.

Key words: methanol permeability; cyclic voltammetry; polybenzimidazole membrane; phosphoric acid; fuel cell

与气态氢气相比,使用液态甲醇作为燃料电池的燃料更加方便和安全. 甲醇(MeOH)直接作燃料的优点对于移动电源显得尤为重要,可以在为个人电脑、移动电话等便携式电子设备提供电能的同时,省去笨重的甲醇转化装置和氢气重整纯化装置^[1-3],因此直接醇燃料电池近年来备受研究者的关注. 目前影响直接甲醇燃料电池性能的一个重要问题是甲醇通过扩散逐渐地透过电解质膜到达氧电极,导致部分甲醇没有产生电能而

损失,同时产生氧气-甲醇的混合电势,使氧电极电势移至更负,即电池工作电压降低^[4-5]. 因此提高直接甲醇燃料电池性能的有效方法是制备阻醇性能良好的电解质膜材料^[2,6-8].

与甲醇透过率为 10^{-6} cm²/s 的 Nafion[®]膜相比,聚苯并咪唑(PBI)膜具有良好的阻醇性能,其甲醇透过率仅为 10^{-8} cm²/s^[4,9-11]. 然而纯 PBI 膜为非质子导体,对 PBI 膜进行磷酸(PA)掺杂使其质子化,是将 PBI 类膜材料应用于燃料电池电

收稿日期: 2014-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172039); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N130305001); 辽宁省教育厅科学研究项目(L2014103).

作者简介: 杨景帅(1984-),男,辽宁沈阳人,东北大学讲师,博士; 何荣桓(1965-),女,河北藁城人,东北大学教授,博士生导师.

解质的常用方法^[9,12-14]. 目前文献中报道较多的是纯 PBI 膜的甲醇透过率,而对真正用于燃料电池的 PA 掺杂 PBI 膜的甲醇透过率则鲜有报道^[11,13]. 这是因为掺杂在 PBI 膜中的 PA 在甲醇透过率测定中容易从膜中流失而使膜的酸掺杂水平发生变化,进而导致测量误差. 针对上述问题,本研究以磷酸溶液为电解质,研究建立了以电化学循环伏安法(CV)测试 PA 掺杂 PBI 膜甲醇透过率的方法.

1 实验材料和实验方法

实验选用的 PBI 聚合物的分子量为 37 000. 将 PBI 膜在不同浓度的磷酸溶液中浸泡 60 h 得到不同酸掺杂水平的质子导体 PBI 膜. 膜的酸掺杂水平(ADL)定义为每摩尔 PBI 重复单元中所含有的磷酸的物质的量. 甲醇透过率测试装置如图 1 所示.

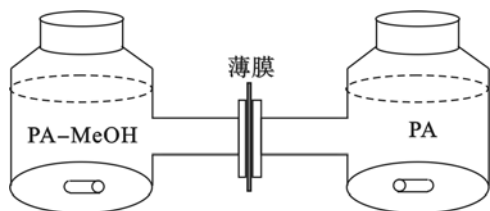


图 1 甲醇透过率测试装置

Fig. 1 Setup for measuring methanol permeability

测定 PA 掺杂 PBI 膜的甲醇透过率时,左侧测试瓶中装有一定浓度磷酸和 5 mol/L 甲醇的混合水溶液,右侧测试瓶中只装有与左侧浓度相同的磷酸电解质溶液,且使两容器中的液面高于侧壁以将膜样品浸没在液体中. 待测膜置于两瓶的侧壁中间并由密封垫密封,两瓶中均放有磁力搅拌子以保证溶液浓度的均一性. 在只盛有磷酸的右侧测试瓶中配有三电极体系用以检测通过膜的甲醇的量,工作电极与对电极均为 Pt 电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极. 根据式(1)计算膜的甲醇透过率^[10]:

$$c_B(t) = \frac{A}{V_B L} D_k c_A t. \quad (1)$$

式中: A 为允许甲醇透过的膜面积(cm^2); V_B 为右侧测试瓶中液体的体积(mL); L 为膜的厚度(cm); c_A 为左侧测试瓶中的甲醇水溶液的初始浓度(5 mol/L); c_B 为透过时间 t (s)时右侧测试瓶中的甲醇浓度(待测); D_k 为甲醇透过率(cm^2/s).

在每次测试前需对 Pt 电极进行预处理,先用金相砂纸(P5000)打磨电极,再于 0.5 mol/L 的硫

酸溶液中在 $-0.1 \sim 1.2 \text{ V}$ 电压范围内进行循环伏安扫描 20 圈(CHI604D 电化学分析仪,上海辰化仪器有限公司). Nafion[®]膜和纯 PBI 膜的甲醇透过率测试方法与 PBI/PA 膜的测定方法类似,但在测试过程中采用 0.5 mol/L 硫酸溶液替代磷酸溶液做为电解质. 采用四电极法测试 PBI/PA 膜在不加湿条件下的电导率,交流阻抗仪的频率为 3 kHz^[14].

2 结果与讨论

2.1 甲醇在磷酸溶液中的电化学氧化行为

文献中通常以硫酸为电解质溶液测试甲醇在 Pt 电极上的电化学氧化行为^[15],而以磷酸为电解质的甲醇电化学氧化行为鲜有报道. 为验证 CV 法在磷酸介质中测试甲醇浓度的可行性,对 2.5 mol/L 甲醇在 9.8 mol/L 磷酸溶液(质量分数为 65%)中的 CV 曲线进行了考察,结果如图 2 所示.

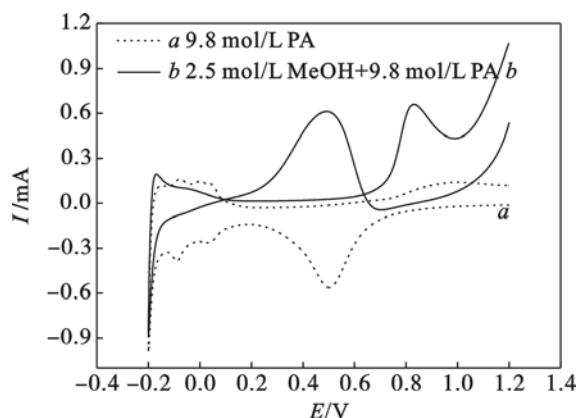


图 2 Pt 电极的 CV 曲线

Fig. 2 CV curves with Pt electrodes

图 2 为 Pt 电极在 9.8 mol/L H_3PO_4 溶液(虚线 a)和 2.5 mol/L MeOH 与 9.8 mol/L H_3PO_4 混合溶液(实线 b)中的 CV 曲线(扫描电压范围为 $-0.2 \sim 1.2 \text{ V}$,扫描速率为 100 mV/s). 在曲线 a 的 $-0.2 \sim 0.2 \text{ V}$ 电位区间内可以观察到两对氧化还原峰,为 Pt 电极表面吸附/脱附氢的氧化还原峰;0.45 V 附近的峰为 Pt 电极氧化物的还原峰. 当磷酸溶液中加入甲醇溶液后,CV 曲线发生明显改变,在正扫和反扫过程中都出现了一个明显的甲醇氧化峰. 对比甲醇空白组的磷酸溶液 CV 曲线 a ,可以得出甲醇在磷酸溶液中的电化学氧化特征峰的电位分别约为 0.45 V 和 0.83 V. 以上实验说明可以通过电化学 CV 法对磷酸溶液中的甲醇进行定量分析,进而计算膜的甲醇透过率.

2.2 磷酸掺杂 PBI 膜的甲醇透过率

为制作磷酸溶液中甲醇的标准曲线,以 1.7 mol/L 磷酸为例,测试了该介质中不同浓度甲醇溶液的 CV 曲线,结果如图 3 所示(扫描电压范围 $-0.1 \sim 1.2$ V,扫描速率为 100 mV/s).从图中可以看出,随着甲醇浓度的增大,甲醇的电化学氧化峰电流也随之增大.以甲醇的第一个氧化峰电流(即峰高)与甲醇浓度的关系进行定量,得到甲醇溶液在 1.7 mol/L 磷酸溶液中的标准曲线(图 4).在甲醇浓度 c_B 为 $0.07 \sim 0.98$ mol/L 范围内,甲醇氧化峰电流和甲醇浓度之间具有良好的线性关系,相关系数与线性回归方程如图 4 中所示.

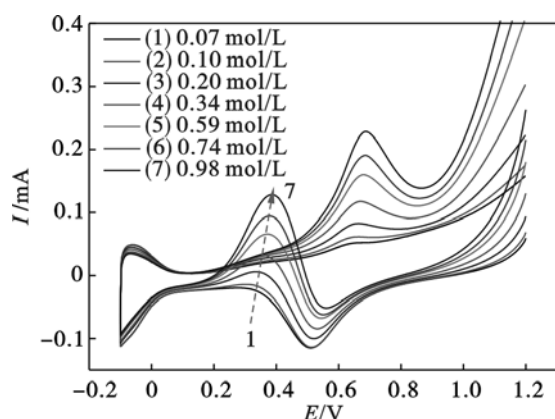


图 3 不同浓度甲醇在 1.7 mol/L 磷酸溶液中的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of methanol solutions in the 1.7 mol/L PA solution

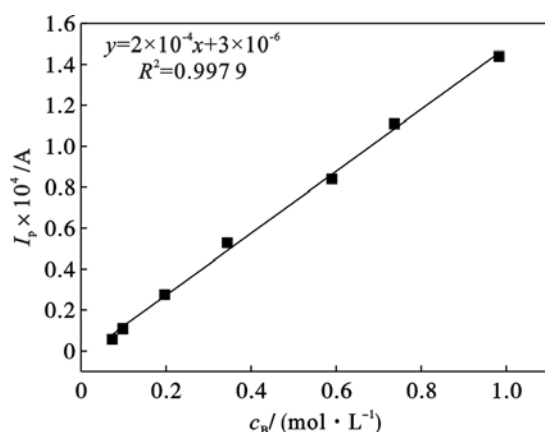


图 4 甲醇在 1.7 mol/L H_3PO_4 中的标准曲线

Fig. 4 Calibration curve of methanol in 1.7 mol/L H_3PO_4

采用图 1 装置测试了经过 1.7 mol/L 磷酸溶液掺杂后得到的酸掺杂水平为 2.5 的 PBI 膜 (PBI/2.5PA) 的甲醇透过率.由于磷酸在 PBI/2.5PA 膜与 1.7 mol/L 磷酸电解液之间已经达到了传质平衡,从而避免了测试过程中磷酸从膜中流失.当甲醇在膜两侧扩散达平衡后,通过 CV 扫描测定右侧测试瓶内的甲醇氧化峰电流值,通过

图 4 所示的标准曲线得到此时甲醇的浓度 C_B ,再利用甲醇透过率计算公式(式(1))得到室温下 PBI/2.5PA 膜的甲醇透过率为 $3.19 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

类似地,可测得 3.3, 5.7 和 7.0 mol/L 磷酸溶液中甲醇的标准曲线(未在文中给出)和磷酸掺杂后的 PBI/2.6PA, PBI/3.0PA 和 PBI/3.2PA 膜的甲醇透过率,结果如图 5 所示.以 0.5 mol/L 硫酸溶液为电解质,测得纯 PBI 膜和 Nafion[®] 115 膜的甲醇透过率分别为 $1.34 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $4.49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,两者均与文献报道结果一致($2.00 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[9]和 $2.38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[7]),说明本研究采用的甲醇透过率测试装置和测试方法是可靠的.

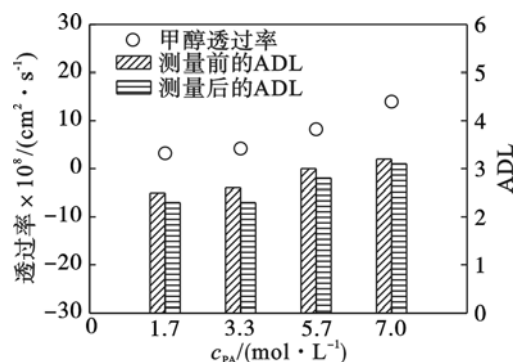


图 5 磷酸掺杂 PBI 膜的甲醇透过率与酸掺杂水平

Fig. 5 Methanol permeability and acid doping level of PA doped PBI membranes

从图 5 中可以看出,甲醇透过率测试前后,膜的酸掺杂水平仅略有降低,证实本方法的准确性和可靠性.同时也可看出,当 PBI 膜中掺杂磷酸后,膜的甲醇透过率增高,且随着膜的酸掺杂水平增大而增大.这可能是由于磷酸的掺杂会使 PBI 膜发生溶胀,从而增加了聚合物骨架间距离^[14],进而增加了膜的甲醇透过率.尽管如此,磷酸掺杂 PBI 膜的甲醇透过率依然比 Nafion[®] 膜的甲醇透过率低至少一个数量级.

应用于直接甲醇燃料电池的膜电解质需要同时具有较高的电导率和较低的甲醇透过率,通常将膜的电导率与甲醇透过率的比值定义为膜的选择性系数来综合衡量膜材料性能的优劣^[7,16].表 1 为 PBI/3.2PA 膜与 Nafion[®] 膜的结果比较.从表中可以看出在相应膜材料的最佳工作温度下(PBI/3.2PA 为 160 $^{\circ}\text{C}$, Nafion[®] 117 膜为 80 $^{\circ}\text{C}$),PBI/3.2PA 膜具有更高的选择性系数.值得说明的是,膜的选择性系数计算过程中选用的是室温下膜的甲醇透过率,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 和 160 $^{\circ}\text{C}$ 时,膜的甲醇透过率可能发生改变^[12-13].因此高温下膜的甲醇透过率需作进一步研究.

表 1 PBI/3. 2PA 与 Nafion® 膜的甲醇透过率与电导率及选择性系数的比较
Table 1 Comparison of methanol permeability, conductivity and selectivity parameter of PBI/3. 2PA and Nafion® membranes

膜	$t/^\circ\text{C}$	甲醇透过率 $\times 10^6$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	电导率 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	选择性系数 $\times 10^{-4}$ $\text{S} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$
PBI/3. 2PA	RT	0. 14	0. 004	2. 9
	160	—	0. 028	20
Nafion 117 ^[7]	RT	2. 38	0. 077	3. 2
	80	—	0. 130	5. 4

3 结 语

建立了循环伏安法测定磷酸掺杂 PBI 膜的甲醇透过率的方法. 采用与酸掺杂时相同浓度的磷酸溶液为电解质, 可使测量前后膜的酸掺杂水平不发生变化, 避免了已有方法因掺杂酸的流失引起的膜样品组成的改变, 进而保障了结果的准确性和可靠性. 磷酸掺杂 PBI 膜的甲醇透过率较纯 PBI 膜有所提高, 然而当磷酸掺杂水平为 2. 5 ~ 3. 3 时, PBI/PA 膜的甲醇透过率仍维持在 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级.

参考文献:

- [1] 韩飞, 刘长鹏, 邢巍, 等. 直接甲醇燃料电池的研究进展[J]. 应用化学, 2004, 21(9): 865–871.
(Han Fei, Liu Chang-peng, Xing Wei, et al. Research progress on direct methanol fuel cells[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2004, 21(9): 865–871.)
- [2] 王新东, 谢晓峰, 王萌, 等. 直接甲醇燃料电池关键材料与技术[J]. 化学进展, 2011, 23(2/3): 509–519.
(Wang Xin-dong, Xie Xiao-feng, Wang Meng, et al. Critical materials and technology in direct methanol fuel cells[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(2/3): 509–519.)
- [3] Li X, Faghri A. Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 223–240.
- [4] Mukoma P, Jooste B R, Vosloo H C M. A comparison of methanol permeability in chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 243(1/2): 293–299.
- [5] Ahmed M, Dincer I. A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements[J]. *International Journal of Energy Research*, 2011, 35(14): 1213–1228.
- [6] Chen Z, Holmberg B, Li W, et al. Nafion/Zelite nanocomposite membrane by in situ crystallization for a direct methanol fuel cell[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(24): 5669–5675.
- [7] Zhao C, Lin H, Cui Z, et al. Highly conductive, methanol resistant fuel cell membranes fabricated by layer-by-layer self-assembly of inorganic heteropolyacid[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 168–174.
- [8] 索春光, 赵晓光, 刘晓为. DMFC 用阻醇质子交换膜的研究进展[J]. 电池, 2008, 38(3): 189–191.
(Suo Chun-guang, Zhao Xiao-guang, Liu Xiao-wei. Research progress in methanol-rejecting PEM for DMFC[J]. *Battery Bimonthly*, 2008, 38(3): 189–191.)
- [9] Li Q, Jensen J O, Savinell R F, et al. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5): 449–477.
- [10] Pu H, Liu Q, Liu G. Methanol permeation and proton conductivity of acid-doped poly(*N*-ethylbenzimidazole) and poly(*N*-methylbenzimidazole)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(2): 169–175.
- [11] Diaz L A, Abuin G C, Corti H R. Methanol sorption and permeability in Nafion and acid-doped PBI and ABPBI membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 411/412: 35–44.
- [12] Wainright J S, Wang J T, Weng D, et al. Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(7): 121–123.
- [13] Di S, Yan L, Han S, et al. Enhancing the high-temperature proton conductivity of phosphoric acid doped poly(2, 5-benzimidazole) by preblending boron phosphate nanoparticles to the raw materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 211: 161–168.
- [14] Yang J, He R. Preparation and characterization of polybenzimidazole membranes prepared by gelation in phosphoric acid[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(12): 874–880.
- [15] 黄红良, 李伟善, 吴颖民, 等. 质子交换膜甲醇渗透的循环伏安研究[J]. 电池, 2005, 35(6): 453–454.
(Huang Hong-liang, Li Wei-shan, Wu Ying-min, et al. CV study on methanol permeation of proton exchange membrane[J]. *Battery Bimonthly*, 2005, 35(6): 453–454.)
- [16] Pivovar B S, Wang Y, Cussler E L. Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 154(2): 155–162.