

高温燃料电池用PTFE增强的PVC-PVP复合高温质子交换膜的制备与性能

代宇 张东彬 曾泽华 尹翔鹭 刘天豪 袁欣然

Preparation and properties of PVC-PVP composite high temperature proton exchange membranes reinforced with PTFE for high temperature fuel cells

DAI Yu, ZHANG Dongbin, ZENG Zehua, YIN Xianglu, LIU Tianhao, YUAN Xinran

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240508.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[SiO₂/聚四氟乙烯复合薄膜的制备及力学性能](#)

Preparation and mechanical properties of SiO₂/polytetrafluoroethylene composite films

复合材料学报. 2019, 36(3): 624–629 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.003>

[SiO₂表面改性对高填充SiO₂/聚四氟乙烯复合薄膜性能的影响](#)

Effect of surface modification of SiO₂ on properties of highly filled SiO₂/polytetrafluoroethylene composite films

复合材料学报. 2020, 37(9): 2144–2151 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.002>

[面向氢空、无增湿操作条件的高保水性质子交换膜的制备与性能](#)

Preparation and Application Research of Super Absorbent Polymer Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

复合材料学报. 2021, 38(11): 3884–3895 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210302.001>

[铁化合物功能化复合纤维的制备及其缓释CO性能](#)

Preparation of electrospun composite fibers functionalized with an iron complex and their CO–release behavior

复合材料学报. 2022, 39(12): 5846–5855 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211216.004>

[磺化聚乙烯醇/侧链交联型磺化聚芳醚酮复合质子交换膜的制备与性能](#)

Preparation and properties of sulfonated poly(vinyl alcohol)/sulfonated poly(aryl ether ketone) copolymer with pendant crosslinked structure composite membranes

复合材料学报. 2024, 41(5): 2465–2476 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230825.006>

[天然粘土矿物材料在质子交换膜中的应用进展](#)

Application progress of natural clays in proton exchange membrane

复合材料学报. 2024, 41(3): 1166–1178 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231031.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240508.004

高温燃料电池用 PTFE 增强的 PVC-PVP 复合高温质子交换膜的制备与性能



分享本文

代宇, 张东彬*, 曾泽华, 尹翔鹭, 刘天豪, 袁欣然

(鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京 102211)

摘要: 在 100℃ 以上工作的质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 可以克服低温工作时的缺陷, 提高铂催化剂抗 CO 中毒的能力、加速电极动力学、简化水热管理系统以及提高热的循环利用等。为了实现磷酸 (PA) 掺杂的高温质子交换膜 (HT-PEM) 同时具有高质子电导率和优异的力学性能, 制备了一系列聚四氟乙烯 (PTFE) 增强的聚乙烯吡咯烷酮-聚氯乙烯 (PVP-PVC) 复合膜。通过调整 PVP 和 PVC 的配比来寻找综合性能最佳的复合膜, 并对其物理化学性能进行测试和表征。SEM 结果表明, PVP-PVC 均匀地填充到 PTFE 膜的孔隙中, 没有气泡以及孔洞。通过质子电导率以及机械性能测试结果表明, PTFE 增强技术使复合膜具有良好的拉伸强度和尺寸稳定性。其中, PA 掺杂的 PVP 与 PVC 质量比为 4 的 PTFE 增强复合膜在 160℃ 时的质子电导率高达 $0.161 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 并且该膜在室温下最大的拉伸强度为 15.6 MPa。在 160℃ 时, 该复合膜的峰值功率密度约为 $359 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这些结果表明, PA 掺杂的 PTFE 增强的复合膜具有作为 HT-PEM 的应用潜力。

关键词: 高温燃料电池; 高温质子交换膜; 聚乙烯吡咯烷酮; 聚氯乙烯; 聚四氟乙烯

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)03-1395-10

Preparation and properties of PVC-PVP composite high temperature proton exchange membranes reinforced with PTFE for high temperature fuel cells

DAI Yu, ZHANG Dongbin*, ZENG Zehua, YIN Xianglu, LIU Tianhao, YUAN Xinran

(Ansteel Beijing Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China)

Abstract: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) operating above 100℃ can overcome the defects of low temperature operation, improve the ability of platinum catalyst to resist CO poisoning, accelerate electrode kinetics, simplify hydrothermal management system and improve heat recycling. In order to achieve both high proton conductivity and excellent mechanical properties of phosphoric acid (PA)-doped high temperature proton exchange membrane (HT-PEM), we prepared a series of polytetrafluoroethylene (PTFE)-reinforced polyvinylpyrrolidone-polyvinyl chloride (PVP-PVC) composite membranes. By adjusting the ratio of PVP and PVC, the best composite membrane was found, and its physical and chemical properties were tested and characterized. SEM results showed that PVP-PVC was uniformly filled into the pores of PTFE membrane without bubbles and holes. The results of proton conductivity and mechanical property test show that PTFE enhanced membrane has good tensile strength and dimensional stability, and the proton conductivity increases with the increase of PVP content in the composite membrane. As a result, the proton conductivity of PA-doped PTFE reinforced composite membrane, i.e., the mass ratio of PVP to PVC is 4 is as high as $0.161 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 160℃, and the maximum tensile strength of the membrane at room temperature is 15.6 MPa. At 160℃, the peak power density of the composite membrane is about

收稿日期: 2024-03-26; 修回日期: 2024-04-16; 录用日期: 2024-04-20; 网络首发时间: 2024-05-10 13:40:09

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240508.004>

基金项目: 子分公司项目 (2019BJB4-011PG)

Sub-branch Project (2019BJB4-011PG)

通信作者: 张东彬, 博士, 工程师, 研究方向为新能源电池关键材料 E-mail: dongbin10010619@163.com

引用格式: 代宇, 张东彬, 曾泽华, 等. 高温燃料电池用 PTFE 增强的 PVC-PVP 复合高温质子交换膜的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1395-1404.

DAI Yu, ZHANG Dongbin, ZENG Zehua, et al. Preparation and properties of PVC-PVP composite high temperature proton exchange membranes reinforced with PTFE for high temperature fuel cells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1395-1404(in Chinese).

359 mW·cm⁻². These results indicate that PA-doped PTFE-reinforced composite membranes have the potential to be used as HT-PEM.

Keywords: high temperature fuel cell; high temperature proton exchange membrane; polyvinylpyrrolidone; polyvinyl chloride; polytetrafluoroethylene

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是最高效和可持续的发电设备之一, 其具有功率密度高以及对环境影响小等优势, 可应用于运输和便携应用^[1]. PEMFC 在 100℃ 以上的温度下工作的优点是铂催化剂对 CO 中毒的耐受性增强、加速电极动力学、简化水热管理以及高效的热回收和利用^[1-2]. 质子交换膜 (PEM) 作为高温 (HT)-PEMFC 的电解质, 在相对湿度较低的情况下应具有高的质子电导率, 并且应具有较高的热稳定性和化学稳定性, 以及足够的机械强度和紧凑性。为了满足这些要求, 科研人员做出了许多努力改进了 PEM 在 100℃ 到 200℃ 的工作温度范围的整体性能^[3-4]。到目前为止, 磷酸 (PA) 掺杂的聚苯并咪唑 (PBI) 及其衍生物膜作为一种新型的膜材料得到了广泛的研究, 被认为是最有前途的 HT-PEM 之一^[1, 5-7]。但高聚合度的 PBI 加工性较差, 并且其合成原料毒鼠胺的毒性较大给其聚合带来了不便。因此, 有必要探索新型性能优越的 HT-PEM。最受欢迎的质子供体是 PA, 这种独特的酸可以在温度高于 100℃ 且没有水的情况下, 挥发性忽略不计, 且腐蚀程度低。因此, 可供选择作为 HT-PEM 的新聚合物一般应对 PA 分子具有高亲和力。最近, 聚乙烯吡咯烷 (PVP) 与聚偏氟乙烯 (PVDF)^[8-9] 或聚醚砜 (PES)^[10-11] 共混膜已被开发出来作为 HT-PEM 的替代品^[8, 12-13], 这是由于它们成本低、制造过程简单且对环境影响小。PVP 中含有的 N 杂环使膜具有吸附 PA 从而具有传导质子的能力。然而, PVP 本身不能被单独用来成膜, 它是水溶性的。为了制造同时具备高质子导电性和优异的耐久性的 PEM, 应将 PVP 与其他聚合物共混并优化 PVP 的含量来制备具有合理的机械性能的膜材料。为了同时实现 PEM 的高质子导电性和优异的力学性能, 科研人员提出了添加纳米材料填料^[14-16]、聚合物交联^[17-19]、制备聚四氟乙烯 (PTFE) 增强复合膜^[20-22] 等方案来降低因掺杂 PA 而带来的塑化作用。例如, PES-PVP/PTFE-5 膜的拉伸应力比其原始 PES-PVP 膜提高约 5 MPa, 但是这两种类型的膜在 180℃ 时的电导率却相似, 约为 0.24 S·cm⁻¹^[21]。

本文选择了低成本和化学稳定性比较好的

PVP 与聚氯乙烯 (PVC) 共混, 多孔 PTFE 膜被用作框架, 以进一步提高复合膜的强度。PTFE 增强的 PVP-PVC 聚合物膜在掺入 PA 后有望实现高质子导电性和优异的机械性能。

1 实验材料及方法

1.1 试验方法

(1) 不同比例的 PVP-PVC 共混膜的制备

分别称取不同质量比例的 PVP 和 PVC 粉末, 加入 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中, 强烈搅拌直至粉末完全溶解。然后将上述溶液移置于超表面皿中, 再将表面皿置于 60℃ 烘箱 (WHL-25AB, 天津市泰斯特仪器有限公司) 中直至溶剂全部蒸发掉, 得到共混膜。使用手术刀将共混膜从表面皿中揭下, 再使用大量去离子水冲洗共混膜, 以便将其表面的杂质以及没有蒸发掉的溶剂清洗掉, 最后将共混膜置于 30℃ 烘箱中干燥 4-8 h。所制备的共混膜的命名以及具体配料比如表 1 所示。

表 1 不同比例聚乙烯吡咯烷酮-聚氯乙烯 (PVP-PVC) 共混膜的原料配比

Table 1 Raw material ratio of different proportions of polyvinylpyrrolidone-polyvinyl chloride (PVP-PVC) composite membranes	
Membrane	PVP : PVC (<i>w</i> : <i>w</i>)
PVP-PVC-4	4 : 1
PVP-PVC-3	3 : 1
PVP-PVC-2	2 : 1
PVP-PVC-1	1 : 1

Note: *w* : *w*—weight : weight.

(2) PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜的制备

首先将商业化的多孔 PTFE 膜切割成小块, 并在无水乙醇中彻底清洗, 其中商业化的多孔 PTFE 膜的基本参数信息如表 2 所示。为了增加 PTFE 膜与 PVP-PVC 的 DMF 溶液的相容性, 将已经清洗干净的 PTFE 膜在室温下浸泡于无水乙醇中待用, 并且浸泡时间不少于 48 h。接下来将浸润了无水乙醇的 PTFE 膜取出分别浸泡于不同比例的 PVP-PVC 的 DMF 溶液中, 浸泡时间同样不少于 48 h。其中不同比例的 PVP-PVC 的 DMF 溶液的浓度为 0.12 g·mL⁻¹, 具体的配料比例如表 3 所示。将上述浸渍了 PVP-PVC 溶液的 PTFE 复合膜取出并铺展

表 2 聚四氟乙烯 (PTFE) 膜的基本参数

Table 2 Basic parameters of polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane

Membrane	Poriness/%	Mean aperture diameter/(10 ⁻³ m)	Thickness/(10 ⁻³ m)
PTFE	80	0.15	10

表 3 不同比例的 PVP-PVC N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 浸渍液的配料比

Table 3 Raw material of different proportions of PVP-PVC N,N-dimethylformamide (DMF) solution

Membrane	PVP : PVC (w : w)	PVP/g	PVC/g	DMF/ mL	Concentration/(g·mL ⁻¹)
PTFE/PVP-PVC-4	4 : 1	2.40	0.60	25	0.12
PTFE/PVP-PVC-3	3 : 1	2.25	0.75	25	0.12
PTFE/PVP-PVC-2	2 : 1	2.00	0.10	25	0.12
PTFE/PVP-PVC-1	1 : 1	1.50	1.50	25	0.12

在玻璃框架上，然后在 60℃ 的干燥箱 (WHL-25AB, 天津市泰斯特仪器有限公司) 中烘干。PTFE 增强的复合膜厚度约为 20 μm，其制备的流程如图 1 所示。

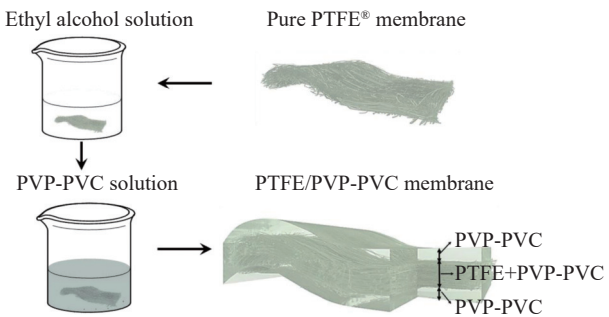


图 1 PTFE 增强 PVP-PVC 复合膜的制备流程和结构图
Fig. 1 Schematic of the fabrication procedure and structure for PTFE reinforced PVP-PVC composite membrane

1.2 测试和表征

1.2.1 材料的形貌和热稳定性测试

用 SEM 来观测膜样品的表面和截面形貌，由于膜材料的电子导电性差，需要预先在分析表面上蒸镀一层厚度为 10~20 nm 的金导电层。用原子力显微镜 (AFM, DIMENSION ICON, 德国布鲁克) 对膜样品表面的微观结构进行表征。采用热失重分析法 (TGA) 测定聚合物的热稳定性，升温速率为 10℃·min⁻¹，温度测试范围为室温到 800℃。测试前，将样品置于 100℃ 的干燥箱中，恒温 12 h，烘干膜中的水分。

1.2.2 膜的磷酸掺杂量和溶胀率

首先将复合膜在 45℃ 下烘干 2 h，然后测量其质量、体积和面积。之后将复合膜在室温下浸泡于 85% 的磷酸溶液中，并浸泡 24 h。将复合膜从磷酸溶液中取出后用滤纸将复合膜表面的磷酸溶液迅速擦干并再次测量其质量、体积和面积。复合膜的磷酸掺杂量 (Acid %) 是根据磷酸掺杂过程中复合膜质量的增加量 (下式) 计算得来。复合膜的体积溶胀率 (V%) 以及面积溶胀率 (A%) 分别根据磷酸掺杂过程中复合膜的体积和面积变化率 (下式) 计算得来的。

$$\text{Acid \%} = \frac{W_a - W_b}{W_b} \times 100\%$$
 (1)

$$V\% = \frac{V_a - V_b}{V_b} \times 100\%$$
 (2)

$$A\% = \frac{A_a - A_b}{A_b} \times 100\%$$
 (3)

其中：W_a、V_a 和 A_a 是复合膜在浸泡磷酸前的质量、体积和面积；W_b、V_b 和 A_b 是复合膜在室温下浸泡磷酸溶液 24 h 后的质量、体积和面积。

1.2.3 膜的吸水率和溶胀性

将复合膜样品置于干燥箱中，在 45℃ 下烘干 2 h，然后分别测定复合膜样品的面积 (A_{dry})、体积 (V_{dry}) 和质量 (W_{dry})。之后将复合膜样品在室温下于去离子水中浸泡 24 h。取出水饱和的复合膜样品用滤纸擦干其表面的去离子水，迅速测定复合膜样品的面积 (A_{wet})、体积 (V_{wet}) 和质量 (W_{wet})。根据下式计算膜样品的吸水率 (Water%)，并根据下式计算膜样品的 A% 和 V%。

$$\text{Water\%} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\%$$
 (4)

$$A\% = \frac{A_{\text{wet}} - A_{\text{dry}}}{A_{\text{dry}}} \times 100\%$$
 (5)

$$V\% = \frac{V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \times 100\%$$
 (6)

1.2.4 膜的质子电导率

复合膜样品的质子电导率 (σ) 在不加湿的条件下测定，使用交流电阻仪 (频率 2 kHz, JLDZ-3, 瑞驰科技有限公司) 测量复合膜样品的质子电导率，并将复合膜样品置于鼓风烘干箱中控制测试温度。根据下式计算复合膜样品的质子电导率 [23]：

$$\sigma = \frac{L}{Rdw}$$
 (7)

式中： $L(\text{cm})$ 为测定质子电导率的复合膜长度； $R(\text{k}\Omega)$ 为测定质子电导率的复合膜的电阻； $w(\text{cm})$ 和 $d(\text{cm})$ 分别为测定质子电导率的复合膜的宽度和厚度。

1.2.5 膜的机械性能

复合膜样品的机械性能是采用中国新三思 CMT6502 型微机控制电子拉力试验机进行测试的。将吸附饱和和磷酸的复合膜样品裁剪成标准的哑铃型，其中复合膜样品长度为 25 mm，宽度为 4 mm。测试温度为室温，拉伸速率为 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。磷酸掺杂的复合膜样品的拉伸强度 (Tensile stress, TS) (MPa) 和断裂伸长率 (Elongation at break, E) 按下式计算：

$$TS = \frac{F}{A} \tag{8}$$

$$E(\%) = \frac{L_e - L_0}{L_0} \times 100\% \tag{9}$$

其中： $F(\text{N})$ 为膜样品拉伸时所承受的最大力； $A(\text{mm}^2)$ 为膜样品初始横截面积； $L_0(\text{mm})$ 和 $L_e(\text{mm})$ 分别为膜样品的初始长度和拉伸断裂时的长度。

1.2.6 膜的燃料电池性能

在进行单电池性能测试时，通常将电解质膜和气体扩散电极组装成膜电极 (MEA)，然后进行电池性能的测试。在本实验中，气体扩散电极是商业化的 (GDE, Shanghai Hesun Electric Co., Ltd., China)，阳极与阴极的气体扩散电极相同，电极中的聚合物粘结剂为 Nafion，催化剂为 Pt/C 催化剂，其中 Pt 载量为 $0.6\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。MEA 采用热压的方法组装，在 100°C 和 2 MPa 的条件下热压 5 min，电极的活性面积为 4 cm^2 。在氢-氧电池测试条件下，氢气和氧气的流速分别为 $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。燃料电池的极化曲线由电流跃迁电位分析法测得^[24]。

2 结果与讨论

2.1 复合膜的形貌

图 2(a)~2(c) 分别是 PTFE 膜、PVP-PVC-1 复合膜和 PTFE/PVP-PVC-1 复合膜的实物照片。如图 2 所示，纯的 PTFE 膜呈乳白色，半透明状态；PVP-PVC-1 复合膜是无色透明的；而 PTFE/PVP-PVC-1 复合膜也是无色透明的，这是由于 PVP-PVC-1 高分子聚合物均匀地填充到 PTFE 的孔隙中。

图 3 是 PTFE 膜、PVP-PVC-1 复合膜和 PTFE/

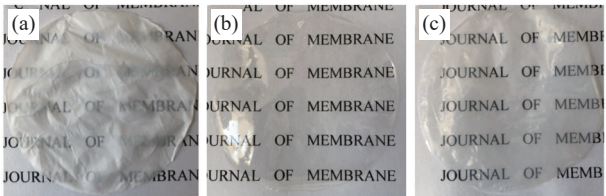


图 2 PTFE 膜 (a)、PVP-PVC-1 复合膜 (b) 和 PTFE/PVP-PVC-1 复合膜 (c) 的实物照片

Fig. 2 Photos of PTFE membrane (a), PVP-PVC-1 composite membrane (b) and PTFE/PVP-PVC-1 composite membrane (c)

PVP-PVC-1 复合膜的 SEM 图像。图 3(a) 是纯的多孔 PTFE 膜表面的 SEM 图像，如图所示，经过 30 000 倍的放大，PTFE 膜是纤维状，并且具有多孔结构。图 3(b) 是 PVP-PVC-1 复合膜表面的 SEM 图像，其放大倍数为 5 000 倍。如图所示，PVP-PVC-1 复合膜表面均匀且致密，没有孔洞。图 3(c) 是 PTFE/PVP-PVC-1 复合膜表面的 SEM 图像，其放大倍数也是 5 000 倍。如图所示，PTFE/PVP-PVC-1 复合膜表面具有和 PVP-PVC-1 复合膜类似的形貌，也是均匀致密无孔洞，说明 PTFE 增强的复合膜的表面被 PVP-PVC-1 高分子聚合物包覆，成功制备了与图 1 相同的结构。图 3(d) 是 PTFE/PVP-PVC-1 复合膜截面的 SEM 图像，其放大倍数为 1 000 倍。如图所示，PTFE/PVP-PVC-1 复合膜的截面是均一致密的，说明 PVP-PVC-1 高分子聚合物充分地填充到了 PTFE 的孔隙结构中，并且 PVP-PVC-1 高分子聚合物和多孔 PTFE 膜之间相容性非常好，可以紧密地结合在一起。图 4 是 PVP-PVC-4 和 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜表面的 AFM 图像。如图

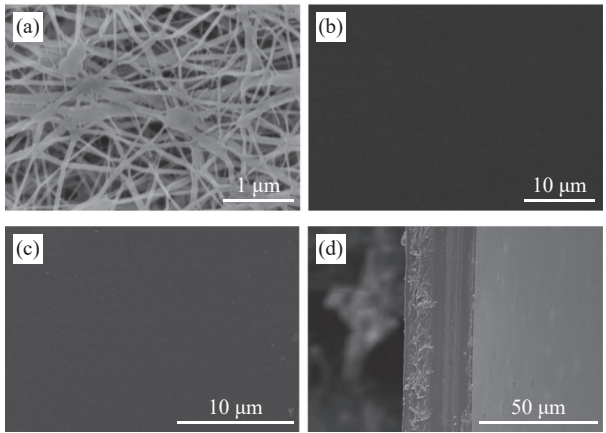


图 3 PTFE 膜 ($\times 30\,000$) (a)、PVP-PVC-1 膜 ($\times 5\,000$) (b) 和 PTFE/PVP-PVC-1 膜 ($\times 5\,000$) (c) 表面的 SEM 图像；PTFE/PVP-PVC-1 膜 ($\times 1\,000$) (d) 的截面的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the surface of the PTFE membrane ($\times 30\,000$) (a), PVP-PVC-1 membrane ($\times 5\,000$) (b) and PTFE/PVP-PVC-1 ($\times 5\,000$) (c); SEM images of cross-section of PTFE/PVP-PVC-1 ($\times 1\,000$) (d)

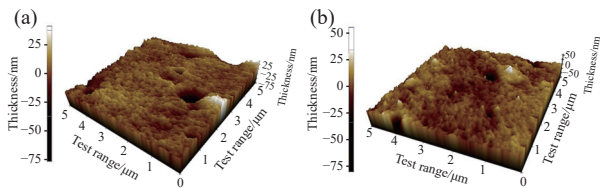


图 4 PVP-PVC-4 复合膜 (a) 和 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜 (b) 的 AFM 图像

Fig. 4 AFM images of PVP-PVC-4 membrane (a) and PTFE/PVP-PVC-4 membrane (b)

所示, PVP-PVC-4 和 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜表面拥有相似的 AFM 图像, 这是因为 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜具有一种三明治结构, 其表面仍是 PVP-PVC-4 聚合物, 所以他们表面微观结构类似。

2.2 复合膜的热稳定性

采用 TGA 测试了 PVP-PVC-2 复合膜和 PTFE/PVP-PVC-2 复合膜的热稳定性, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 所有制备的复合膜在 180℃ 以内都是热稳定的, 并且 PTFE/PVP-PVC-2 复合膜的热稳定性略高于 PVP-PVC-2 复合膜。在温度低于 180℃ 时, 复合膜质量的减少主要是由复合膜中含有的结合水在高温下流失造成的。温度高于 180℃ 时, 聚合物 PVC 的 C-Cl 分解导致了质量的减少, 当温度超过 400℃ 时聚合物质量下降主要是 PVP-PVC 主链分解导致的。

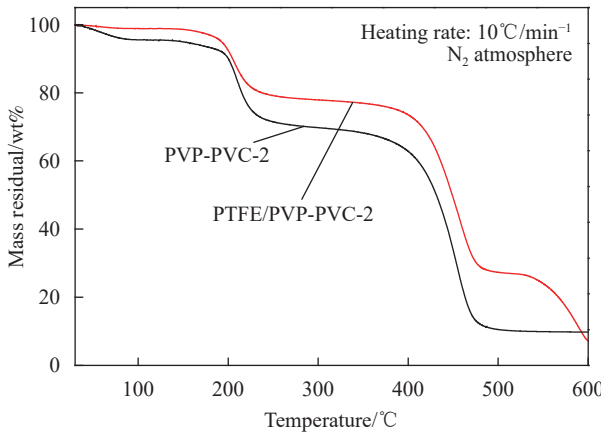


图 5 PVP-PVC-2 和 PTFE/PVP-PVC-2 复合膜的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of PVP-PVC-2 and PTFE/PVP-PVC-2 composite membranes

2.3 复合膜的磷酸掺杂量和溶胀性

图 6 为不同比例的 PVP-PVC 复合膜和 PTFE/PVP-PVC 复合膜在 45℃ 于 85wt% 的 PA 溶液中浸泡 12h 后的 PA 掺杂量。如图所示, 随着复合膜中 PVC 含量的增加, 也就是 PVP 含量的降低, 复合膜的 PA 掺杂量呈下降趋势。例如, PVP-PVC-4

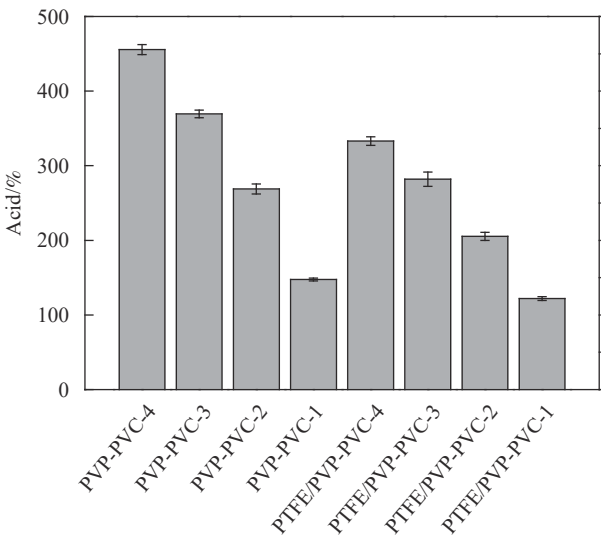
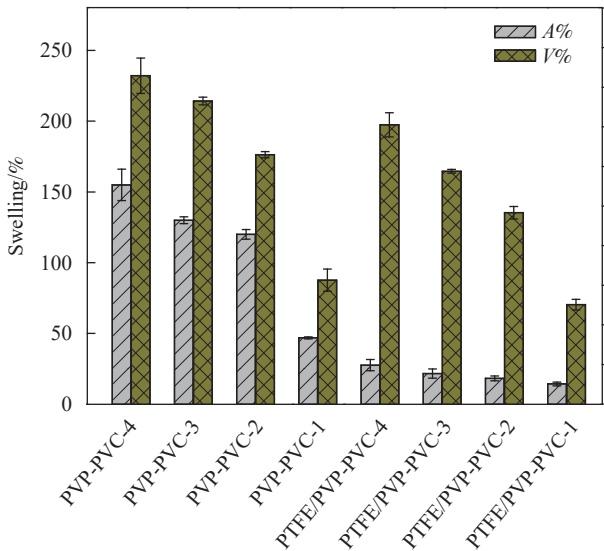


图 6 不同比例的 PVP-PVC 和 PTFE 增强的复合膜的磷酸掺杂量 (复合膜在 85wt% 磷酸中浸泡 12 h, 浸泡温度为 45℃)

Fig. 6 Acid doping content of the PVP-PVC membranes and PTFE reinforced composite membranes (The composite membrane was soaked in 85wt% phosphoric acid for 12 h at 45℃)

复合膜的 PA 掺杂量约为 456%, 而 PVP-PVC-2 复合膜的 PA 掺杂量约为 260%, 其 PA 掺杂量较 PVP-PVC-4 复合膜明显降低。此外, PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜的 PA 掺杂量较 PVP-PVC 复合膜的 PA 掺杂量相比也有所降低。例如, PTFE/PVP-PVC-4 复合膜的 PA 掺杂量约为 339%, 其 PA 掺杂量较 PVP-PVC-4 复合膜的 PA 掺杂量降低了近 117%, 这主要是由于 PTFE 的加入增强了复合膜的尺寸稳定性从而抑制了 PA 的吸附量。

图 7 是 PA 掺杂的 PVP-PVC 基复合膜和 PTFE/PVP-PVC 复合膜的面积溶胀和体积溶胀, 如图所示, 随着复合膜中 PVC 含量的增加, 也就是 PVP 含量的降低, 其溶胀呈下降趋势, 这与复合膜的 PA 掺杂量成正相关。例如, PA 掺杂的 PVP-PVC-4 复合膜的面积溶胀和体积溶胀都比较大, 分别为 155% 和 234% 左右, 而 PA 掺杂的 PVP-PVC-2 复合膜的面积溶胀和体积溶胀都有所降低, 分别为 120% 和 175% 左右。此外, PTFE/PVP-PVC 复合膜的面积溶胀和体积溶胀与对应的 PVP-PVC 复合膜相比都有所降低, 尤其面积溶胀下降明显。例如, PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜的面积溶胀和体积溶胀分别为 28% 和 199% 左右, 这与 PA 掺杂的 PVP-PVC-4 复合膜的面积溶胀和体积溶胀相比显著下降。可以说明 PTFE 增强膜的加入对复合膜的尺寸稳定性有很大的帮助。



A%—Area swelling rate; V%—Volume swelling rate
图7 磷酸掺杂的 PVP-PVC 和 PTFE 增强的复合膜的溶胀性
(复合膜在 85wt% 磷酸中浸泡 12 h, 浸泡温度为 45℃)

Fig. 7 Swelling ratio of PA doped PVP-PVC membranes and PTFE reinforced composite membranes (The composite membrane was soaked in 85wt% phosphoric acid for 12 h at 45℃)

2.4 复合膜的质子电导率

表 4 和图 8 分别为 PA 掺杂的 PVP-PVC 复合膜和 PTFE 增强的复合膜在无额外加湿的情况下的质子电导率以及活化能。如表 4 和图 8(a) 所示, 所有的 PVP-PVC 基复合膜的质子电导率均随着温度的升高而增大, 如 PA 掺杂的 PVP-PVC-4 复合膜的质子电导率由 120℃ 时的 $0.151\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增加到 160℃ 时的 $0.218\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此外, 不同比例的 PVP-PVC 基复合膜的质子电导率随着复合膜中 PVP 的含量的提高而增大, 这是由于 PVP 含量提高其复合膜的 PA 掺杂量随之提高。其中 PA 掺杂的 PVP-PVC-4 复合膜的在 160℃ 时的质子电导率比 PA 掺杂的 PVP-PVC-1 复合膜的质子电导率提高了近 $0.164\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。与此同时, PA 掺杂的 PVP-PVC 基复合膜的活化能随着 PVP 含量的提高而降低, 这可能是由于 PVP 含量越高, 其复合膜越容易形成连续的质子传递通道, 质子的传导阻力越小。

如表 4 和图 8(b) 所示, 所有的 PA 掺杂的 PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜的质子电导率也均

表 4 PVP-PVC 基复合膜的电导率和活化能

Table 4 Conductivity and activation energy of PVP-PVC-based composite membranes

Membrane	Proton conductivity@120℃/(S·cm ⁻¹)	Proton conductivity@160℃/(S·cm ⁻¹)	Activation energy/(kJ·mol ⁻¹)
PVP-PVC-4	0.151±0.032	0.218±0.033	13.1
PVP-PVC-3	0.138±0.030	0.198±0.028	14.5
PVP-PVC-2	0.081±0.018	0.115±0.012	15.1
PVP-PVC-1	0.031±0.003	0.054±0.007	20.2
PTFE/PVP-PVC-4	0.121±0.015	0.161±0.017	13.6
PTFE/PVP-PVC-3	0.093±0.010	0.125±0.007	14.6
PTFE/PVP-PVC-2	0.066±0.009	0.094±0.004	15.8
PTFE/PVP-PVC-1	0.031±0.002	0.048±0.003	21.0

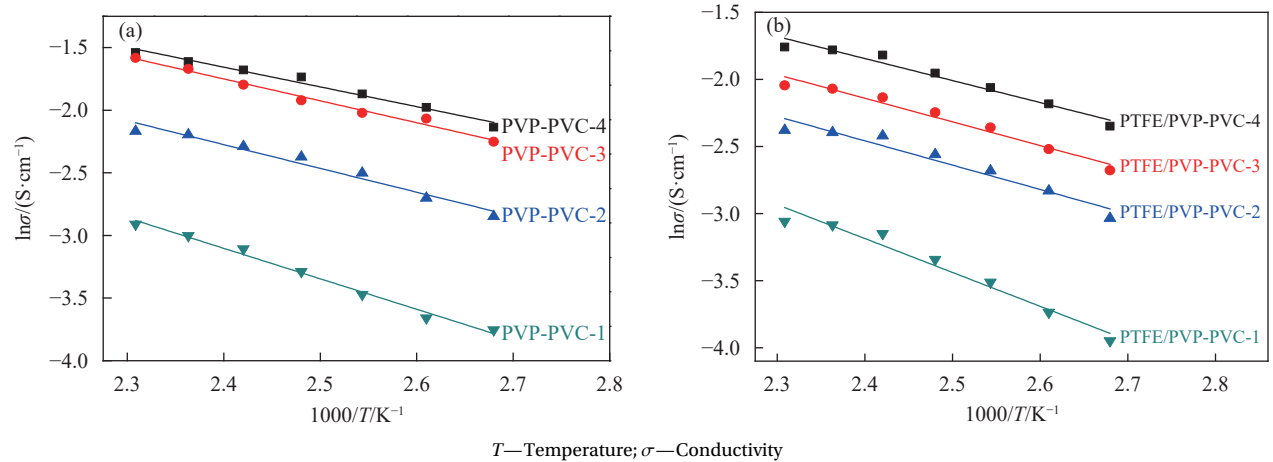


图 8 不同比例的 PVP-PVC 复合膜 (a) 和 PTFE 增强的复合膜 (b) 的电导率

Fig. 8 Conductivity of the PVP-PVC composite membranes (a) and PTFE reinforced composite membranes (b)

随着温度的升高而增大。并且 PTFE 增强的 PVP-PVC 基复合膜的质子电导率也同样随着复合膜中 PVP 的含量的提高而增大。其中 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜在 160℃ 时的质子电导率比 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-1 复合膜的质子电导率提高了近 $0.113\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。但是 PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜的质子电导率比相应的 PVP-PVC 基复合膜的质子电导率低, 比如 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜在 160℃ 时的质子电导率为 $0.161\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 比 PA 掺杂的 PVP-PVC-4 复合膜的质子电导率降低了 $0.057\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这是因为 PTFE 增强的复合膜的 PA 掺杂量要比 PVP-PVC 基的复合膜低, 所以导致质子电导率的下降。与此同时, PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC 复合膜的活化能也同样随着 PVP 含量的提高而降低, 但是 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC 复合膜的活化能和相应的 PA 掺杂的 PVP-PVC 复合膜相比有所提高。这可能是由于多孔的 PTFE 膜对质子传导起到一定的阻碍作用。

2.5 复合膜的机械性能

HT-PEM 需要一定的机械性能来承受膜电极的组装以及长时间的工作, 因此具有良好的机械性能是非常必要的^[25-26]。本实验中商业化的多孔 PTFE 膜的力学性能随着拉伸方向的改变是不同的, 经过测试发现, x 方向多孔 PTFE 膜的拉伸强度最大, 断裂伸长率最小; 而 y 方向多孔 PTFE 膜的拉伸强度最小, 断裂伸长率最大, 如图 9 所示。并且研究发现, PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜的机械性能也仍然具有方向性, 并且表现出和多孔 PTFE 膜同样的规律。

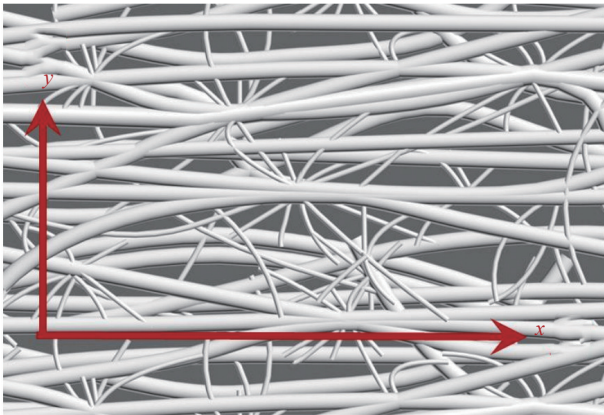


图 9 PTFE 纤维的方向示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the direction of the PTFE fibers

图 10 为没有掺杂 PA 的 PTFE 增强的复合膜在常温下的机械性能, 其中图 10(a) 的拉伸方向为 x , 图 10(b) 的拉伸方向为 y 。由图可知, PTFE/PVP-PVC 复合膜在 x 方向的拉伸强度随着复合膜中 PVC 的含量的增大而提高, 这主要是由于 PVC 具有良好的机械强度, 其含量的提高能够增强复合膜的机械强度。但是 PTFE/PVP-PVC 复合膜在 y 方向的拉伸强度比较相似。其中 PTFE/PVP-PVC-1 复合膜 (x 方向) 的最大拉伸强度约为 75 MPa, PTFE/PVP-PVC-4 复合膜 (x 方向) 的拉伸强度为 50 MPa 左右, 而 PTFE/PVP-PVC-1 复合膜 (y 方向) 的最大拉伸强度不到 40 MPa。

图 11(a) 为不同比例的 PA 掺杂的 PVP-PVC 复合膜在常温下的机械性能, 如图所示, 掺杂了 PA 的 PVP-PVC 复合膜的拉伸强度随着 PVP 含量的提高而逐渐变小。其中, PA 掺杂的 PVP-PVC-1、

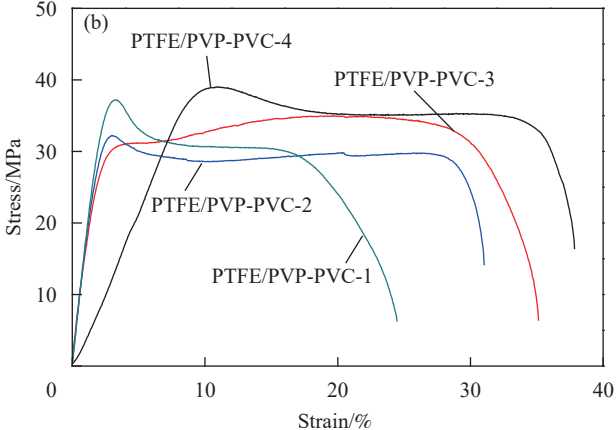
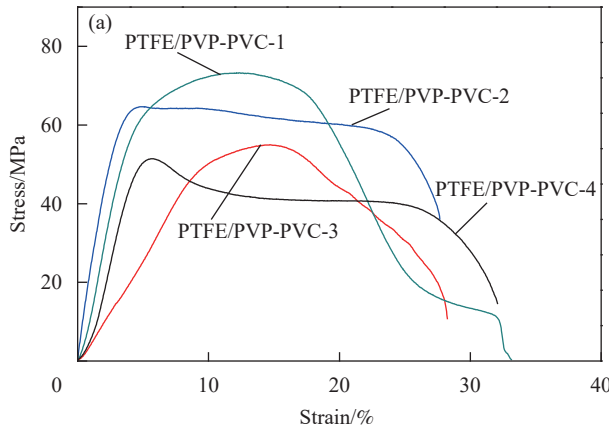


图 10 PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜在常温下的机械性能: (a) 拉伸方向为 x ; (b) 拉伸方向为 y

Fig. 10 Mechanical properties of PTFE reinforced PVP-PVC composite membranes at room temperature: (a) The stretching direction is x ; (b) The stretching direction is y

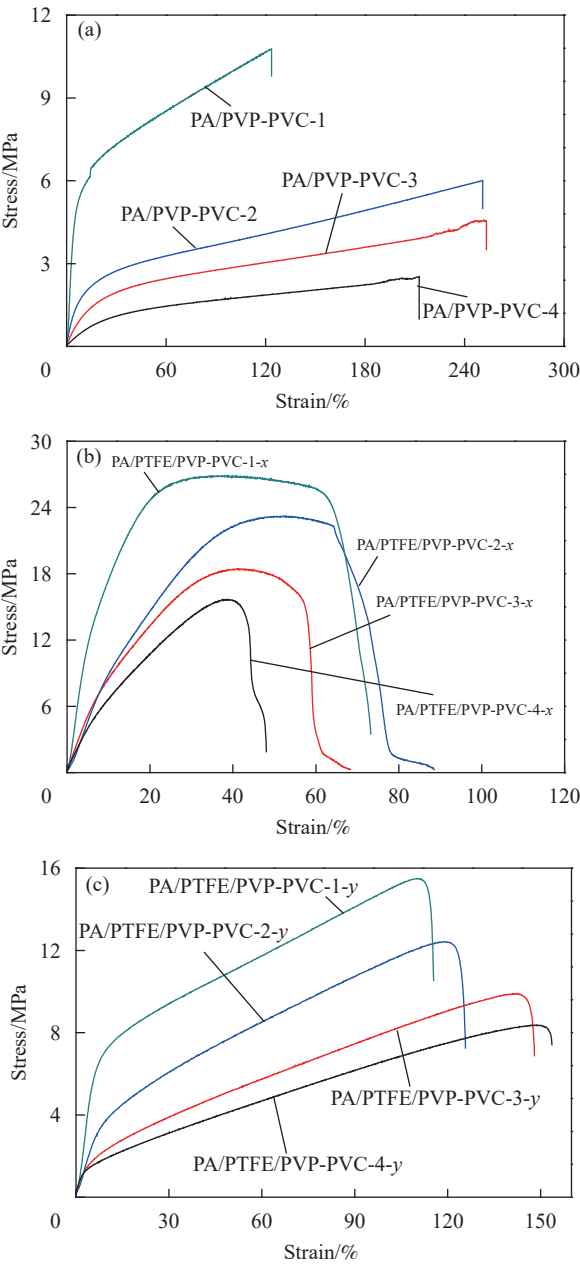


图 11 磷酸 (PA) 掺杂的 PVP-PVC 复合膜 (a)、PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜 (x 方向)(b) 和 PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜 (y 方向)(c) 在室温下的机械性能

Fig. 11 Mechanical properties of phosphoric acid (PA) doped PVP-PVC composite membranes (a), PTFE/PVP-PVC composite membranes (stretching direction of x) (b) and PTFE/PVP-PVC composite membranes (stretching direction of y) (c) at room temperature

PVP-PVC-2、PVP-PVC-3 和 PVP-PVC-4 复合膜的拉伸强度分别为 10.8 MPa、6.0 MPa、4.5 MPa 和 2.5 MPa。这主要是由于复合膜的 PA 掺杂量随复合膜中 PVP 含量的提高而增大，吸附的 PA 由于其对聚合物的塑化作用可以明显减弱复合膜的机械强度。高的 PA 掺杂量虽然有利于复合膜的质子电导率，但同时也会导致复合膜的尺寸稳定性

变差，导致膜材料中分子间的作用力减弱，从而降低复合膜的机械性能。因此我们用多孔 PTFE 膜来强化复合膜是非常有必要的，可以有效地弥补由于过高的 PA 掺杂量而牺牲的机械性能。图 11(b) 和图 11(c) 为 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC 复合膜在室温下的机械性能，PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC 复合膜在 x 方向的拉伸强度要大于其在 y 方向的拉伸强度，但是 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC 复合膜在 y 方向的断裂伸长率更大。例如，PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜在 x 方向和 y 方向的拉伸强度分别为 15.6 MPa 和 8.3 MPa。经过 PTFE 增强后的 PVP-PVC-4 复合膜的拉伸强度显著大于 PVP-PVC-4 复合膜的拉伸强度 (2.5 MPa)。并且 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC 复合膜随着 PVC 含量的提高其机械性能随之增强，如 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-3 (x 方向)、PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-2 (x 方向) 和 PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-1 (x 方向) 的拉伸强度分别为 18.3 MPa、23.2 MPa 和 26.8 MPa。综上所述可知，PTFE 增强的 PVP-PVC 复合膜的机械性能较相应的 PVP-PVC 复合膜相比显著地提升，并且复合膜优良的机械性能有利于其在燃料电池中应用。

2.6 复合膜的电池性能

图 12 为 PA 掺杂 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜的燃料电池的极化曲线以及功率密度图，其中燃料电池测试通入的是未加湿的 H₂/O₂，并在常压下进行，其测试温度范围为 120℃ 至 160℃。如图所示，随着温度升高，复合膜的燃料电池的性能也随之提高，这是由于复合膜的质子电导率和电极动力

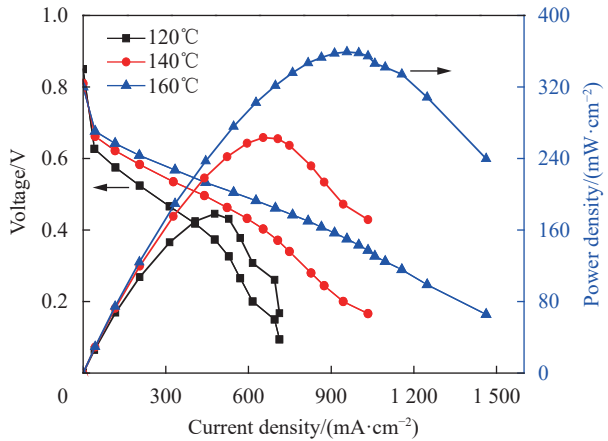


图 12 在常压通入无水 H₂/O₂，电极的 Pt 负荷为 0.6 mg·cm⁻²，基于 PTFE/PVP-PVC-4 膜的燃料电池极化曲线和功率密度图

Fig. 12 Polarization and power density curves of the fuel cell based on PTFE/PVP-PVC-4 membrane fueling with anhydrous H₂/O₂ under atmospheric pressure, the Pt loading of the electrodes is 0.6 mg·cm²

学随着温度提高而提高。在 160℃ 时, PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜的峰值功率密度约为 359 mW·cm⁻²。结果表明, PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜有潜力作为高温质子交换膜电解质使用。

3 结论

(1) SEM 测试结果表明, 聚乙烯吡咯烷酮-聚氯乙烯 (PVP-PVC) 聚合物电解质成功地浸渍到聚四氟乙烯 (PTFE) 膜的孔隙中并覆盖了 PTFE 膜的表面, 形成了一种三明治结构。

(2) PTFE 增强的复合膜具有高的质子电导率、良好的机械性能和尺寸稳定性。其中, 磷酸 (PA) 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜在 160℃ 时的质子电导率高达 0.161 S·cm⁻¹, 并且该膜拥有良好的机械强度, 其室温下最大的拉伸强度为 15.6 MPa。

(3) 燃料电池测试结果显示, 在 160℃ 时, PA 掺杂的 PTFE/PVP-PVC-4 复合膜的峰值功率密度约为 359 mW·cm⁻²。这些结果表明, PA 掺杂的 PTFE 增强的复合膜具有作为高温质子交换膜 (HT-PEM) 的应用潜力。

参考文献:

[1] LI Q F, 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.

[2] LIU Y F, LEHNERT W, JANSSEN H, et al. A review of hightemperature polymer electrolyte membrane fuel-cell (HT-PEMFC)-based auxiliary power units for diesel-powered road vehicles[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 311: 91-102.

[3] QUARTARONE E, ANGIONI S, MUSTARELLI P, et al. Polymer and composite membranes for proton-conducting, high-temperature fuel cells: A critical review[J]. *Materials*, 2017, 10(7): 687.

[4] HU Y, LI X, YAN L, et al. Improving the overall characteristics of proton exchange membranes via nanophase separation technologies: A progress review[J]. *Fuel Cells*, 2017, 17(1): 3-17.

[5] HAQUE M A, SULONG A B, LOH K S, et al. Acid doped polybenzimidazoles based membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(14): 9156-9179.

[6] ARAYA S S, ZHOU F, LISO V, et al. A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(46): 21310-21344.

[7] SUBIANTO S. Recent advances in polybenzimidazole/phosphoric acid membranes for high-temperature fuel cells[J]. *Polymer International*, 2014, 63(7): 1134-1144.

[8] GUO Z B, XU X, XIANG Y, et al. New anhydrous proton exchange membranes for high-temperature fuel cells based on PVDF-PVP blended polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 148-155.

[9] 邹信. 聚偏氟乙烯 (PVDF) 阳离子交换膜的制备及其性能研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2019.

ZOU Xin. Preparation and properties of polyvinylidene fluoride cation exchange membrane[D]. Lanzou: Lanzhou Jiaotong University, 2019(in Chinese).

[10] XU X, WANG H N, LU S F, et al. A novel phosphoric acid doped poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) blend membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 458-463.

[11] GUO Z B, XIU R J, LU S F, et al. Submicro-pore containing poly(ether sulfones)/polyvinylpyrrolidone membranes for high-temperature fuel cell applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8847-8854.

[12] BOZKURT A, MEYER W H. Proton-conducting poly(vinylpyrrolidone)-polyphosphoric acid blends[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(17): 1987-1994.

[13] QIAO J L, HAMAYA T, OKADA T. New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone)(PVP) modified poly(vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs)[J]. *Polymer*, 2005, 46(24): 10809-10816.

[14] KIM D J, JO M J, NAM S Y. A review of polymer-nano composite electrolyte membranes for fuel cell application[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 36-52.

[15] GUO Z, XIU R, LU S, et al. Submicro-pore containing poly(ether sulfones)/polyvinylpyrrolidone membranes for high-temperature fuel cell applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8847-8854.

[16] HAO J, JIANG Y, GAO X, et al. Degradation reduction of polybenzimidazole membrane blended with CeO₂ as a regenerative free radical scavenger[J]. *Journal of Mem-*

- brane Science, 2017, 522: 23-30.
- [17] WANG S, ZHAO C, MA W, et al. Preparation and properties of epoxy-cross-linked porous polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 411: 54-63.
- [18] SONDERGAARD T, CLEEMANN L N, BECKER H, et al. Long-term durability of HT-PEM fuel cells based on thermally cross-linked polybenzimidazole[J]. Journal of Power Sources, 2017, 342: 570-578.
- [19] OZDENIR Y, OZKAN N, DEVRIM Y. Fabrication and characterization of cross-linked polybenzimidazole based membranes for high temperature PEM fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2017, 245: 1-13.
- [20] LU S F, XIU R J, XU X, et al. Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 464: 1-7.
- [21] LIN H L, YU T L, CHANG W K, et al. Preparation of a low proton resistance PBI/PTFE composite membrane[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 481-487.
- [22] FENG S S, ZHONG Z X, WANG Y, et al. Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549: 332-349.
- [23] BAEK J S, PARK J S, SEKHON S S, et al. Preparation and characterisation of non-aqueous proton-conducting membranes with the low content of ionic liquids[J]. Fuel Cells, 2010, 10(5): 762-769.
- [24] YANG J, WANG J, LIU C, et al. Influences of the structure of imidazolium pendants on the properties of polysulfone-based high temperature proton conducting membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 493: 80-87.
- [25] BASCHUK J J, LI X G. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Energy Research, 2001, 25(8): 695-713.
- [26] HEO P, KAJIYAMA N, KOBAYASHI K, et al. Proton conduction in $\text{Sn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7$ -PBI-PTFE composite membrane[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11(6): B91-B95.