

• 研究论文 •

PEO-12-钨磷酸掺杂的质子导电聚合物电解质膜

赵旭 刘艳华 周兵 王子忱*

(吉林大学化学学院物理化学系 长春 130023)

摘要 以聚氧乙烯(PEO)为基质, 在其中掺杂适量的钨磷酸, 制备PEO-H₃PW₁₂O₄₀质子导电聚合物电解质膜. XRD及IR测试表明体系中 Keggin 阴离子与 PEO 链相互作用形成新的化合物; Keggin 阴离子的存在有利于水合质子的形成. PEO-H₃PW₁₂O₄₀复合膜的电导率室温最高可达 $4.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

关键词 聚氧乙烯; 12-钨磷酸; 质子导电; 电导率

Film of Proton-conducting Polymer Electrolyte Doped with 12-Tungstophosphoric Acid

ZHAO, Xu LIU, Yan-Hua ZHOU, Bing WANG, Zi-Chen*

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Polymer-inorganic composite films of PEO-12-TPA (TPA: tungstophosphoric acid) have been prepared. X-ray diffraction and infrared spectroscopy indicate that the Keggin anion and the polymer molecules are linked together to form a new composite compound. The addition of the 12-TPA facilitates the formation of H₃O⁺ cations at high relative humidities. The conductivity of PEO-12-TPA reached $4.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ with a molar ratio [H⁺]/[EO] of 0.025 and relative humidity 95%.

Keywords polyethylene oxide; 12-tungstophosphoric acid; proton-conducting; conductivity

质子导电固体聚合物电解质在燃料电池中具有广阔的应用前景^[1-4]. 聚氧乙烯(PEO)作为一种聚合物主体, 具有较高的化学稳定性并可大量溶解无机盐从而获得较高的电导率, 以PEO为基质的聚合物电解质膜还具有良好的机械性能: 如可变形性、易加工性等^[5]. 由于PEO的醚氧键易被酸破坏, 关于PEO掺杂质子酸的研究较少, 只有PEO磺酸盐及以PEO、PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)为基质掺杂H₃PO₄质子导电复合膜的报导^[6-8], 室温时电导率为 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

固体杂多酸具有优异的质子导电性能^[9], 特别是含有多个结晶水数目的杂多酸质子电导率更高. 但是在相对湿度较大时(RH>55%), 杂多酸对电极的腐蚀作用较大^[10,11]. 另外由于杂多酸是固体粉末也限制了它在很多方面的应用. 我们曾经报道钼磷酸及钨硅酸掺杂的聚合

物电解质复合膜的性质^[12,13]. 我们利用PEO作为基质, 掺杂H₃PW₁₂O₄₀制备出具有较高离子电导率的PEO-H₃PW₁₂O₄₀质子导电聚合物膜, 研究H₃PW₁₂O₄₀的加入对PEO分子构型及Keggin阴离子结构的影响, 探讨质子电导提高的机理.

1 实验

1.1 原料试剂

钨酸钠(Na₂WO₄•2H₂O)、磷酸氢二钠(Na₂HPO₄•2H₂O)、盐酸(HCl)、乙醚、乙腈、乙醇均为国产分析纯; PEO(分子量=600000), Aldrich公司.

1.2 制备方法

以Na₂WO₄•2H₂O及Na₂HPO₄•12H₂O为原料乙醚萃

* E-mail: wangzc@jlu.edu.cn

Received April 8, 2005; revised October 21, 2005; accepted January 11, 2006.

取法制备 12-磷酸钨(简称 12-TPA).

1.3 钨磷酸质子导电聚合物电解质复合膜的制备

按比例将 12-TPA 乙醇溶液滴加到 PEO 乙腈溶液中, 快速搅拌均匀后加入到特制的聚四氟乙烯模具中, 室温真空干燥, 制备 PEO-12-TPA 质子导电聚合物电解质膜. 所制备的复合膜为圆形, 膜厚从 0.07 到 0.20 mm, 直径为 12.5 mm. 当加入的 12-TPA 的摩尔分数超过 0.40 时不能成膜.

1.4 样品的测试及表征

复合电解质膜的物相由 Siemens D5005 X 射线衍射仪表征, Cu 靶 ($\lambda=0.15418$ nm, 管压为 30 kV, 管电流 30 mA); 红外光谱由 Nicolet Impact 410 红外光谱仪测得, 粉末样品 12-TPA 用 KBr 压片, 复合膜压膜后, 进行红外光谱测量; 电导率运用 Solartron1287/1260A 固体阻抗分析仪测定复合膜的阻抗值, 工作电压为 100 mV, 测试频率由 1 MHz 到 40 kHz, 自制不锈钢电极.

2 结果和讨论

2.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析(图 1)表明, 随着 12-TPA 含量的增加, PEO 的特征衍射峰($2\theta=19.84^\circ$ 及 23.95°)强度逐渐减弱至完全消失. 而在 $2\theta=6.72^\circ$ 到 7.74° 之间出现几个新衍射峰. 当复合膜中加入的 12-TPA 的摩尔分数小于 0.40 时, 12-TPA 的特征衍射峰在 PEO-12-TPA 复合膜的衍射图中没有出现, 表明此时复合膜中没有游离态的

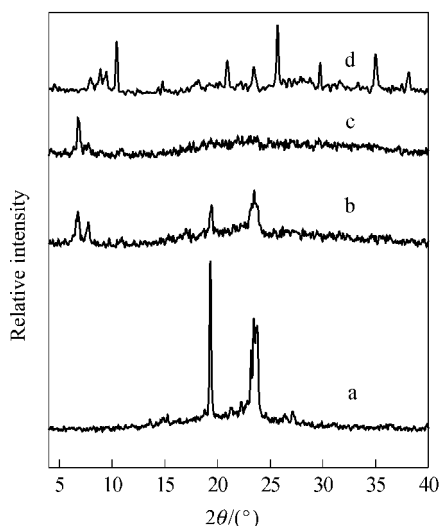


图 1 纯 PEO (a)与[H⁺]/[EO]分别为 0.025 (b), 0.40 (c)的 PEO-12-TPA 复合膜及纯 12-TPA 粉末(d)的 X 射线衍射谱图
Figure 1 XRD patterns of pure PEO (a) and the composite PEO-12-TPA films with an [H⁺]/[EO] ratio of 0.025 (b), 0.40 (c), and pure 12-TPA (d)

12-TPA 存在. 这说明 12-TPA 与 PEO 混合后形成了新的化合物.

2.2 红外光谱分析

PEO-12-TPA 复合膜的红外光谱图由图 2 给出. 当加入少量的 12-TPA 时(b, c), 844 cm^{-1} 吸收峰归属为 PEO 的 *gauche* (OC—CO)构型的 CH₂ 伸缩振动, CH₂ 变形振动及 C—O—C 伸缩振动吸收峰 960 cm^{-1} 仍然出现.

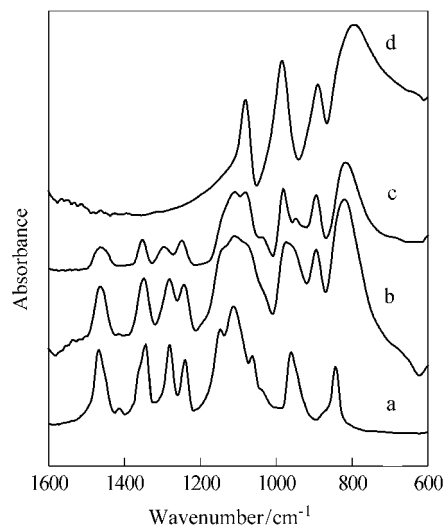


图 2 纯 PEO(a)与[H⁺]/[EO]分别为 0.005 (b), 0.025 (c)的 PEO-12-TPA 复合膜及纯 12-TPA 粉末(d)的红外光谱
Figure 2 IR spectra of pure PEO (a) and the composite PEO-12-TPA films with an [H⁺]/[EO] ratio of 0.005 (b), 0.025 (c) and pure 12-TPA powder (d)

Keggin 阴离子 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 以 PO_4 四面体为中心, 周围环绕 12 个共边或共角相连的 WO_6 八面体. 图 2d 为 12-TPA 的红外光谱. 位于 985 及 1081 cm^{-1} 的吸收峰分别归属为 $\text{W}=\text{O}$ (d)及 $\text{P}-\text{O}$ (a)反对称伸缩振动; 吸收峰 890 及 794 cm^{-1} 分别归属为 $\text{W}-\text{O}$ (b)— W 及 $\text{W}-\text{O}$ (c)— W 反对称伸缩振动^[14]. 当 12-TPA 与 PEO 乙腈溶液反应后, 随着 12-TPA 摩尔分数的提高 $\text{W}-\text{O}$ (b)— W (图 2b, 2c)反对称伸缩振动移至 896 cm^{-1} , 而 Keggin 阴离子的 $\text{W}=\text{O}$ (d)吸收峰在图 2b, 2c 中分别移到 975 和 981 cm^{-1} , $\text{W}-\text{O}$ (c)— W 反对称伸缩振动与 PEO 链的 844 cm^{-1} 处的吸收峰的重叠不易分辨. 由此可见 PEO-12-TPA 复合膜中, PEO 链与 12-TPA 中的 Keggin 阴离子发生相互作用.

2.3 水合质子的形成

当 H_3O^+ 与其它分子形成氢键时, 由于分子结构变形为 C_1 或 C_s 对称, 在红外光谱中存在六种 OH 振动模式: OH 的伸缩振动, 谱峰峰位为 $3500\sim 3680$, 2890 及 2475 cm^{-1} , HOH 的变形振动, 谱峰峰位为 1720 , 1610 及 $1300\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ^[15]. 我们研究了 PEO-12-TPA 复合膜

中水合质子的形成过程. 将复合膜放入自制湿度控制器使其吸收水分, 测定一定湿度下的复合膜的红外光谱(波数范围: $1550\sim 1750\text{ cm}^{-1}$). 分析表明, 随着膜中含水量的增加, 纯 PEO 膜则只有 H_2O 的 OH 变形振动的吸收峰(1643 cm^{-1}) (图 3a). 而 PEO-12-TPA 复合膜吸收水分后则可形成 H_3O^+ . 这表明在 PEO-12-TPA 复合膜中 Keggin 阴离子的存在有利于水合质子的形成.

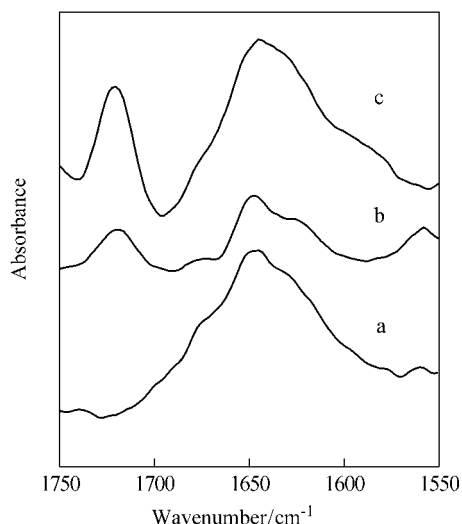


图 3 RH=65% 的纯 PEO (a) 和 RH=65% (b) 及 RH=95% (c) 时 PEO-12-TPA 复合膜的红外光谱

Figure 3 IR spectra of pure PEO (RH=65%) (a), PEO-12-TPA composite films at RH values of 65% (b) and 95% (c)

$$[\text{H}^+]/[\text{EO}]=0.025$$

2.4 电导率的测定

我们对 PEO-12-TPA 复合膜进行了电导率测试. 其电导率值(σ)由 $\sigma=l/RA$ 公式计算可得, 其中 l 为复合膜的厚度, R 为所测得的阻抗值, A 为复合膜的面积. 图 4 为不同 12-TPA 含量的 PEO-12-TPA 复合膜不同湿度时电导率随温度的变化曲线. 由图可知, RH 为 35% 时, 纯的 PEO 膜在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 电导率为 $5.0\times 10^{-10}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 当 $[\text{H}^+]/[\text{EO}]=0.025$ 时, RH 为 65% 时, PEO-12-TPA 复合膜的电导率上升为 $1.2\times 10^{-7}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而当 RH 为 95% 时, 该复合膜室温时电导率增大至 $4.0\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 图 5 为 PEO-12-TPA 复合膜 $[\text{H}^+]/[\text{EO}]=0.025$, RH=95%, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时相应的阻抗谱图.

我们以 PEO 为基质, 制备了 PEO-12-TPA 质子导电聚合物电解质膜, 讨论了 12-TPA 的加入量对 PEO 的结构及 Keggin 阴离子的影响. 结果表明, 部分 PEO 的 OC—CO 的 *gauche* 构型消失. 在较高湿度时, 复合膜中的 Keggin 阴离子的外部氧原子与吸收的水分子相互作用, 形成的 H^+ 在 PEO-12-TPA 体系中能够与体系中的氧形成氢键, 建立完善的质子导电系统. 该复合膜具有

较高的电导率, 室温可达 $4\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

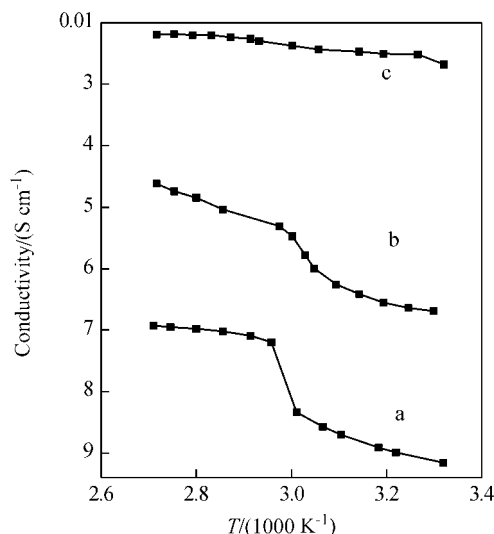


图 4 RH=35% 时纯 PEO (a) 与 RH=65% (b) 及 RH=95% (c) 时 PEO-12-TPA 复合膜电导率随温度变化曲线

Figure 4 The temperature dependence of conductivity of pure PEO (RH=35%) (a) and the 12-TPA doped PEO composite films at RH values of 65% (b) and 95% (c)

$$[\text{H}^+]/[\text{EO}]=0.025$$

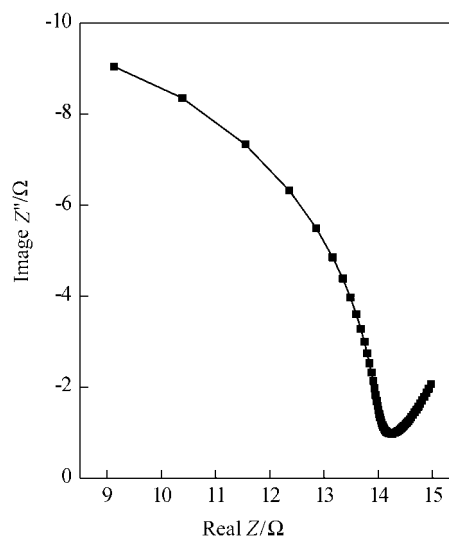


图 5 PEO-12-TPA 复合膜在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的阻抗谱图

Figure 5 Impedance spectrum of the PEO-12-TPA composite film at $20\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}^+]/[\text{EO}]=0.025$, RH=95%, recorded by stainless steel blocking electrodes

References

- 1 Sumner, J. J.; Creoger, S. E.; Ma, J. J.; Desmarteau, D. D. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 107.
- 2 Yoshitsugu, S.; Per, E.; Daniel, S. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254.
- 3 Kreuer, K. D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 610.

- 4 Ma, G.-L.; Qiu, L.-G.; Chen, R. *Acta Chim. Scinica* **2002**, *60*, 2135 (in Chinese).
(马桂林, 仇立干, 陈蓉, 化学学报, **2002**, *60*, 2135.)
- 5 Michael, S. M.; Gregory, C. F., *In Materials Chemistry: An Emerging Discipline*, Ed.: Leonard, V. I., American Chemical Society, Washington, **1995**, p. 107.
- 6 Donoso, P.; Gorecki, W.; Berthier, C. *Solid State Ionics* **1988**, *28~30*, 696.
- 7 Mattsson, B.; Brodin, A.; Torell, L. M.; Rinne, H.; Hamara, J.; Sundholm, F.; Jacobsson, P. *Solid State Ionics* **1997**, *97*, 309.
- 8 Przulski, J.; Wiczorek, W.; Glowinkowski, S. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1733.
- 9 Su, Y.; Liu, C.-P.; Shan, Y.-B.; Han, F.; Li, C.-Z.; Wu, L.-E.; Xing, W.; Lu, T.-H. *Acta Chim. Scinica* **2004**, *62*, 1645 (in Chinese).
(苏怡, 刘长鹏, 单义斌, 韩飞, 李长志, 伍丽娥, 邢巍, 陆天虹, 化学学报, **2004**, *62*, 1645.)
- 10 Slade, R. C. T.; Pressman, H. A. *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 207.
- 11 Slade, R. C. T.; Barker, J.; Pressman, H. A. *Solid State Ionics* **1988**, *28~30*, 594.
- 12 Zhao, X.; Xiong, H. M.; Xu, W.; Chen, J. S. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *80(2)*, 537.
- 13 Zhao, X.; Xiong, H.-M.; Ding, H.; Chen, J.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24(4)*, 694 (in Chinese).
- 14 Wang, E.-B.; Hu, C.-W.; Xu, L. *Theory of Heteropoly Acid Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **1997**, p. 15 (in Chinese).
(王恩波, 胡长文, 许林, 多酸化学导论, 化工出版社, 北京, **1997**, p. 15.)
- 15 Marchese, L.; Chen, J. S.; Wright, P. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8109.

(A0504084 ZHAO, C. H.; LING, J.)