

TBHQ 抗氧剂对全氟磺酸质子交换膜的 耐久性影响

邓 强, 黄 林*, 杨小贞, 汪 洋*, 东为富

(江南大学 化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 系统研究了一种低成本工业抗氧剂—特丁基对苯二酚(TBHQ)对全氟磺酸(PFSA)质子交换膜耐久性的影响, 由于这种抗氧剂不会结合磺酸基造成质子传导能力损失, 且迁移率低, 因此有望在维持膜性能的同时提供优异的耐久性. 首先通过流延法制备了 PFSA/TBHQ 复合膜, 确定 TBHQ 最佳添加量为质量分数 1%, 膜的最适热处理温度为 140 °C, 利用扫描电子显微镜、万能拉力试验机、热重分析仪、电化学工作站和燃料电池测试仪等多种仪器研究了膜的结构与性能. Fenton 加速氧化性测试结果表明, 降解 24 h 后复合膜的质子传导率比纯膜高 45.1%; 将膜制备成膜电极并利用开路电压保持法测试了膜电极的耐久性, 结果表明, 经过 48 h 的开路运行之后, 复合膜的最大功率密度比纯膜高 28.48%, 同时膜电极寿命也显著提升.

关键词: 质子交换膜; 全氟磺酸; 特丁基对苯二酚; 高温热处理; 耐久性

中图分类号: TQ028; TM911.48 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2024)03-0049-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.006

在当前环境问题被全球关注的背景下, 化石燃料的使用正在逐渐减少, 开发清洁的新能源成为近年来发展的主要方向, 氢能无疑是最有前途的新能源之一. 以氢能为燃料的质子交换膜燃料电池由于其能量密度高、无污染以及模块化程度高等优点^[1-4], 已经成为许多研究者的研究重点.

质子交换膜燃料电池主要由气体扩散层、催化剂层以及质子交换膜组成, 其中质子交换膜作为最主要的组成部分, 起到输送质子的同时隔绝阴阳极两侧气体与电子的作用, 因此需要具有较高的质子传导率和良好的气体阻隔性^[5-7], 作为商业化已久

的全氟磺酸(PFSA)质子交换膜不仅具有以上的特质, 其机械性能也相当出色, 代表有 DuPont 的 Nafion 膜、Gore 的 Select 膜、Solvay 的 Aquivion 膜以及中国山东东岳生产的 DF260 系列等. 虽然具有众多优点, 但面对燃料电池运行条件下恶劣的富氧化环境, PFSA 膜仍会产生显著的化学降解, 这是由于游离在环境中的氢过氧自由基($\text{HOO}\cdot$)和羟基($\text{HO}\cdot$)进攻电解质膜的分子主链与侧链, 导致分子链缩短以及侧链失去磺酸根, 使质子交换膜性能下降, 进一步降低电池效率^[8-10].

向质子交换膜中引入自由基清除剂是直接有效

收稿日期: 2023-09-25; 修改稿收到日期: 2023-11-08

第一作者简介: 邓 强(1998-), 男, 四川内江人, 硕士, 主要研究方向为氢燃料电池质子交换膜. * 通讯作者, 黄 林, E-mail: huanglin@jiangnan.edu.cn; 汪 洋, E-mail: ywang@jiangnan.edu.cn

引用本文: 邓 强, 黄 林, 杨小贞, 等. TBHQ 抗氧剂对全氟磺酸质子交换膜的耐久性影响[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 49-56.

Citation: Deng Q, Huang L, Yang X Z, et al. The effect of TBHQ antioxidant on the durability of perfluorosulfonic acid proton exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 49-56.

地提高其化学稳定性的方法. 其中无机自由基清除剂研究最多, 常见有金属离子 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} [11-12], 金属氧化物 CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 等[9,13-16] 以及亚铁氰化物[17-18], 其中一些作为过渡金属, 如 Ce、Mn 和 Fe, 它们在不同价态之间的转变使其具有非常高效的自由基清除效果. 但此类自由基清除剂存在两个主要弊端: ①容易与膜内磺酸基结合形成离子键从而降低质子传导率, ②容易随着产生的水迁移至膜外, 影响催化剂层. 因此许多学者将目光转向有机抗氧化剂[19-20], 如白藜芦醇、槲皮素、对苯二甲酸、 α -生育酚等[21-24], 这些抗氧化剂虽然一定程度上克服了无机自由基清除剂的缺点, 具有高效的自由基清除作用, 但由于来源生物基, 提取过程复杂, 成本高昂, 并且一些有机抗氧化剂的分子量较高, 与质子交换膜的相容性不足, 易造成膜的局部缺陷, 加速膜的降解.

特丁基对苯二酚(TBHQ)作为一种工业抗氧化剂, 价格低廉, 具有低毒性和高效性, 同时, 由于 TBHQ 非离子型且在水中的溶解性极低的特点, 其不会影响 PFSA 中的磺酸基团, 可以很好地保持质子传导率, 大幅降低了由于燃料电池水环境带来的抗氧化剂迁移, 达到长效清除自由基的可能性. TBHQ 的分子量仅为 166, 有利于构建均质无缺陷的复合膜. 本文将 TBHQ 引入到质子交换膜中, 成功制备了 PFSA/TBHQ 复合质子交换膜, 同时优化了热处理工艺, 提升了膜的力学性能. 通过 Fenton 实验以及对膜电极进行电化学性能与寿命测试对膜的耐久性进行了评估.

1 实验

1.1 原料和试剂

全氟磺酸树脂溶液(20%), 苏州科润新材料股份有限公司; 特丁基对苯二酚(TBHQ), 北京伊诺凯科技有限公司; 过氧化氢(质量分数 30% H_2O_2 溶液), 国药集团化学试剂有限公司; 硫酸亚铁七水合物, 上海麦克林生化科技有限公司; 硫酸, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 1,1-二苯基-2-苦肟基(DPPH)优级纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水乙醇, 去离子水: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

1.2 实验步骤

1.2.1 特丁基对苯二酚(TBHQ)的 DPPH 抗自由基测试

配置质量浓度为 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 $\mu\text{g/mL}$ 特

丁基对苯二酚乙醇溶液. 取每种浓度的溶液各 2 mL, 分别加入提前配置好的质量浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ 的 DPPH 乙醇溶液 6 mL, 摇晃均匀, 避光处理 30 min 后使用紫外可见分光光度计测定混合溶液在 517 nm 处的吸光度.

1.2.2 PFSA/TBHQ 复合质子交换膜的制备

将 0.01 g, 0.02 g, 0.04 g, 0.06 g TBHQ 分别添加至 10 mL PFSA 树脂溶液中, 超声处理 15 min 后进一步搅拌 8 h. 将这些不同的膜溶液倒在背膜上, 通过涂布机涂覆将混合溶液制备成厚度均匀的薄膜. 使用 1 mol/L 的硫酸溶液在 80 $^{\circ}\text{C}$ 对膜进行酸化, 随后在同温度下的去离子水中浸泡 1 h, 洗净后保存在常温的去离子水中. 使用同样的方法制备不含 TBHQ 的 PFSA 纯膜.

1.2.3 PFSA/TBHQ 复合膜的高温热处理

将 PFSA/TBHQ 复合膜分别在温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 的真空环境下进行高温热处理 4 h.

1.2.4 吸水率和溶胀率

将膜裁剪成 20 mm \times 30 mm 的样条, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 8 h, 冷却后立即称质量. 然后置于不同温度的去离子水中, 吸水饱和后取出并吸取掉表面水分后称质量, 吸水率按公式(1)计算:

$$\text{吸水率} = (m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}) / m_{\text{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_{dry} 是干膜的质量, g; m_{wet} 是吸水饱和后湿膜的质量, g.

将膜裁剪成 20 mm \times 30 mm 的样条, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 8 h, 取出精确测量短边长度. 然后将膜放在不同温度的去离子水中达到吸水平衡, 取出立即测量短边长度, 溶胀率按公式(2)计算:

$$\text{溶胀率} = (L_2 - L_1) / L_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: L_1 是测试前的样品短边长度, mm; L_2 是吸水平衡后的样品短边长度, mm.

1.2.5 膜电极制备

使用商业的催化剂和气体扩散层与制备的质子交换膜复合制备膜电极(MEA). 以异丙醇为溶剂, 将 Pt/C 与 Nafion D520 以一定比例均匀混合, 冰水浴中搅拌 12 h 后, 使用喷涂仪将催化剂喷涂到膜样品表面, 阳极和阴极的催化剂负载量分别为 0.4 和 0.2 mgPt/cm², 最后将气体扩散层以 6 MPa 的压力与膜热压复合.

1.3 表征

采用 UV-3600 plus 型紫外可见近红外分光光

度计(日本岛津公司)对溶液进行吸光度测试,测试范围 400~650 nm.

采用 TGA/DSC 1100 SF 型热重分析仪(梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司)对样品进行热稳定性能测试,氮气气氛,流速 50 mL/min,线性升温速率 10 °C/min,温度 40~650 °C.

使用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本日立株式会社)观察膜的表面形貌.

使用 PARSTAT 2273 电化学工作站[阿美特克商贸(上海)有限公司]对样品进行电化学阻抗谱测定,测试范围 1~500 kHz,扰动电压 50 mV.

1.4 Fenton 加速氧化性实验

配置 Fenton 试剂(30% H_2O_2 , 8 $\mu\text{g/g}$ Fe^{2+})模拟燃料电池的运行环境对膜进行化学稳定性测试. 在 80 °C 下将膜样品在 Fenton 溶液中浸泡 24 h,取出用去离子水洗涤数次,60 °C 干燥 12 h,上述操作记为一个循环,重复 4 个循环,记录每次循环干燥后的质量.

1.5 拉伸测试

采用美国 ITW 公司 5967 X 型万能试验机(双立柱台式试验系统)对样品进行力学性能测试. 根据 GB/T 20042. 3—2022《质子交换膜燃料电池 第 3 部分 质子交换膜测试方法》将膜样品裁成长 5 cm、宽 1 cm、厚度约为 25 μm 的矩形样条. 干燥器内放置 1 d 后再进行拉伸测试. 测试温度 25 °C,拉伸速率 20 mm/min. 各薄膜样条设置 5 组平行样.

1.6 膜电极加速降解测试

测定燃料电池的极化曲线和功率密度曲线,设定测试条件为 90 °C、30%RH. 阳极和阴极分别注入氢气和空气,流量分别保持为 500 mL/min 和 3 000 mL/min,设定两极背压均为 0.1 MPa 且保持恒定.

使用开路电压保持(OCV)法测试膜电极的寿命,测试条件为 90 °C,30%RH. 阳极和阴极的气体流量分别为 100 mL/min 和 200 mL/min,保持背压为 0.1 MPa.

2 结果与讨论

2.1 TBHQ 抗自由基测试

TBHQ 自身具有很强的抗氧化作用,在 DPPH 溶液中可以很快捕获并清除活性自由基,如图 1 所示,即使溶液中 TBHQ 的质量浓度只有 1 $\mu\text{g/mL}$,

其自由基清除率超过了 20%;而随着 TBHQ 的溶液浓度升高,其自由基清除率呈现迅速上升趋势,质量浓度为 8 $\mu\text{g/mL}$ 时,自由基清除率已经超过 90%,证实了 TBHQ 具备高效的抗自由基性能.

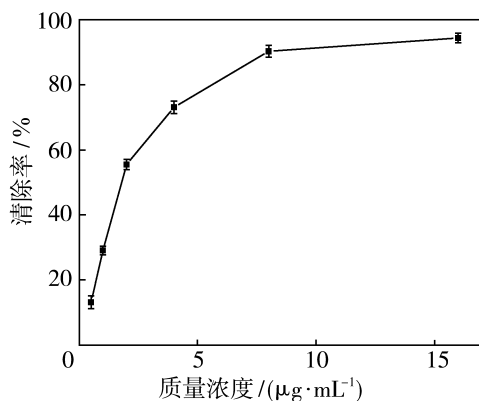


图 1 不同 TBHQ 浓度下的 DPPH 自由基清除率
Fig. 1 DPPH radical scavenging rate at different TBHQ concentrations

2.2 PFSA/TBHQ 复合膜的 IEC 值

质子交换膜的离子交换容量(IEC)值间接反映了膜的质子传导能力,它与膜内磺酸基团的量密切相关. 膜的 IEC 值如图 2 所示,PFSA 纯膜的 IEC 为 1.045 mmol/g,当 TBHQ 加入之后,即使添加量仅为 0.5%,IEC 值也有明显的降低,这是因为 TBHQ 的加入直接导致 PFSA 中磺酸基团的量减少,而磺酸基团又是主导膜进行质子交换的载体. 随着 TBHQ 添加量不断增加至 3%,膜样品的 IEC 值最终降低至 0.889 mmol/g.

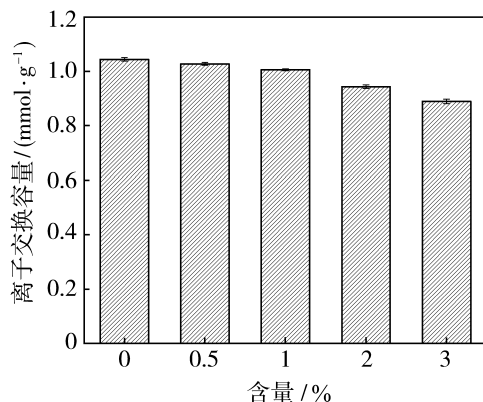


图 2 不同 TBHQ 添加量的膜 IEC 值
Fig. 2 IEC values of membranes with different TBHQ additions

2.3 PFSA/TBHQ 复合膜的质子传导率

图 3 描述了制备的 PFSA/TBHQ 复合膜在

30~80 ℃不同温度下,100%RH 时的质子传导率。显然,所有膜样品的质子传导率都随温度升高而增大,80 ℃下不同 TBHQ 含量的 PFSA/TBHQ 复合膜质子传导率分别为 230.96、225.65、217.32、206.37 mS/cm,均低于 PFSA 纯膜的 237.29 mS/cm,随着 TBHQ 添加量增加,复合膜的质子传导率也逐渐降低,并且当添加量超过 1%时,复合膜的质子传导率随温度的变化开始不稳定。

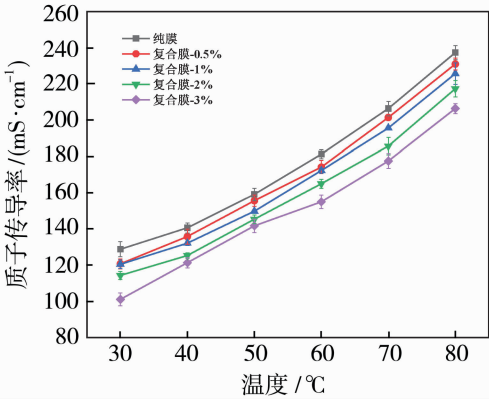


图 3 不同 TBHQ 添加量的复合膜的质子传导率
Fig. 3 Proton conductivity of membranes with different TBHQ additions

2.4 PFSA/TBHQ 复合膜的热力学性能

由图 4 可知, TBHQ 的热分解温度超过 150 ℃,这远超过质子交换膜在燃料电池中的运行

温度 80 ℃,意味着在膜的正常使用当中能保持稳定。复合膜与纯膜具有几乎一致的 TGA 曲线,这说明 1%的 TBHQ 添加量并不改变 PFSA 的结构,依然具有优异的热稳定性。

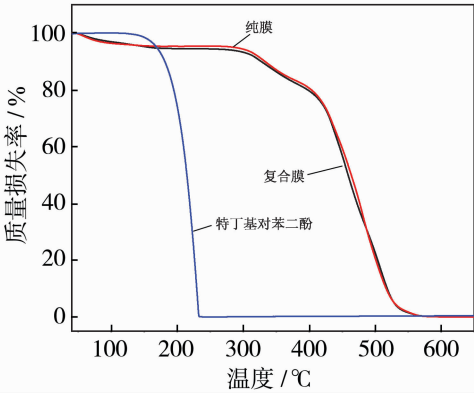


图 4 TBHQ、纯膜及复合膜的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of TBHQ, Pure PFSA and composite membrane

2.5 膜的吸水率和溶胀率

不同热处理温度下复合膜的吸水率和溶胀率随温度的变化如图 5 所示。由于自由体积增加,所有膜的吸水率随温度升高而增加,并且随着热处理温度的升高,膜的吸水率不断下降,这是由于高温热处理使膜的结晶度提高,膜内自由体积逐渐减小。同样地,膜的溶胀率与吸水率呈现相同趋势。

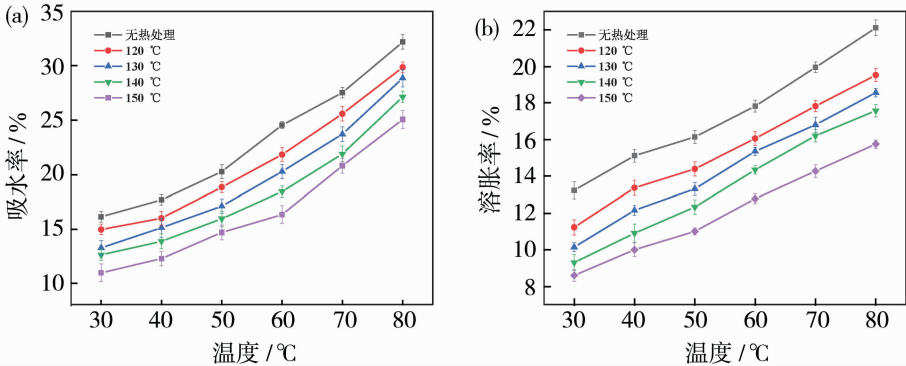


图 5 不同热处理温度的复合膜的吸水率(a)与溶胀率(b)
Fig. 5 Water uptake (a) and swelling (b) rate of composite membranes at different heat treatment temperatures

2.6 膜的力学性能

使用高温对质子交换膜进行热处理可以增加膜的强度与韧性,进而提高膜在燃料电池内承受干湿循环应力的能力。如图 6 所示,经过高温热处理的膜不论强度还是韧性均高于未经处理的膜,随着热处理温度上升,拉伸强度呈现不断增大的趋势,当热处

理温度达到 150 ℃时,质子膜的拉伸强度为 38.22 MPa,比使用 120 ℃处理的膜样品拉伸强度(24.01 MPa)高出了 59.18%,这是因为高温促进了质子膜结晶度提高,有效提高了拉伸强度;而断裂伸长率经历先增后减的过程,在热处理温度为 140 ℃时,断裂伸长率达到峰值 270.55%。

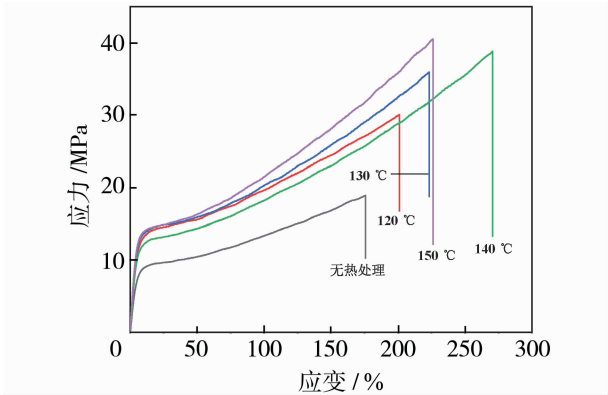


图 6 不同热处理温度下纯膜与复合膜的应力-应变曲线
Fig. 6 Stress-strain curves of pure PFSA and composite membranes under different heat treatment temperatures

2.7 复合膜的 Fenton 抗氧化性

为了研究复合膜的化学稳定性,将制备的复合膜样品在 80 °C,100%RH 条件下进行 24 h Fenton 加速氧化性实验,对实验前后膜样品的质子传导率进行了研究.如图 7 所示,经过 Fenton 实验,纯膜样品的质子传导率从 237.29 下降到 57.14 mS/cm,而复合膜样品的质子传导率从 225.65 下降到 156.1 mS/cm,PFSA 纯膜和复合膜的质子传导率维持情况分别为 24.08%和 69.18%,可以看出,复合膜的质子传导率维持能力接近纯膜的 3 倍.图 8 中,随着 Fenton 降解时间增加,复合膜呈现出更小且更慢的质量损失,120 h 时复合膜的质量损失仅为纯膜的 38.45%.这些结果证明复合膜的化学稳定性更强,TBHQ 有效清除了膜内的自由基,减缓了降解速率.

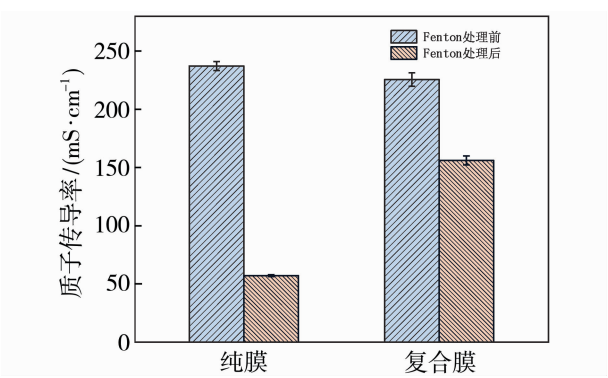


图 7 Fenton 降解处理前后纯膜与复合膜的质子传导率
Fig. 7 Proton conductivity of pure PFSA and composite membrane before and after Fenton degradation treatment

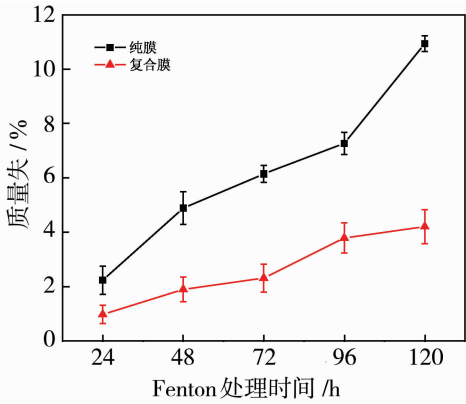
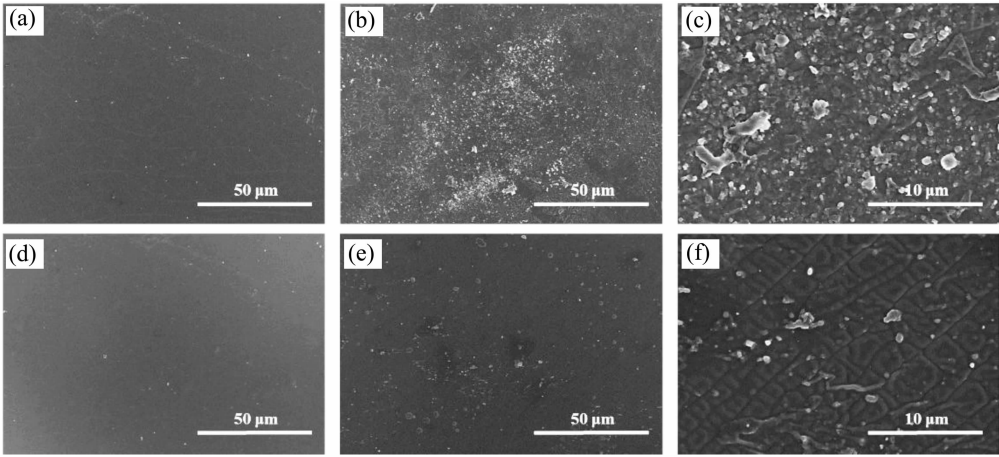


图 8 Fenton 降解处理不同时间纯膜与复合膜的质量变化
Fig. 8 Quality changes of pure PFSA and composite membrane treated with Fenton degradation at different times

随后对两种膜样品降解前后的表面形貌进行了研究.如图 9 所示,可以看出,在进行 Fenton 实验之



图中(a)和(d)对应 Fenton 处理前的纯膜与复合膜,(b)、(c)和(e)、(f)对应 Fenton 处理后不同倍率下纯膜与复合膜
图 9 Fenton 实验前后纯膜与复合膜的表面形貌

Fig. 9 Surface morphology of pure and composite membranes before and after Fenton experiment

前,所有膜样品表面几乎都是光滑平整的,但在 Fenton 处理 24 h 之后,膜样品表面形貌出现了显著差异. 纯膜表面明显变得粗糙,这是由于受到自由基的侵蚀之后纯膜表面发生了严重降解,而含有 TBHQ 的膜样品表面仍相当光滑平整,仅有略微降解的痕迹,这表明, TBHQ 在膜内能起到较好的自由基清除效果.

2.8 膜电极性能

在初始与 OCV 测试进行至 48 h 时测定了

MEA 的极化曲线和功率密度曲线,如图 10 所示,在 0 h 时,纯膜和复合膜的最大功率密度分别为 393.6 和 389.25 mW/cm²,说明 TBHQ 的引入对 PFSA 的性能影响较小. OCV 测试进行至 48 h 时纯膜的最大功率密度为 198 mW/cm²,而复合膜的最大功率密度为 254.4 mW/cm²,比纯膜高 28.48%,这证实了 TBHQ 的引入可以起到减缓降解的作用,在一定程度上维持 MEA 的功率密度.

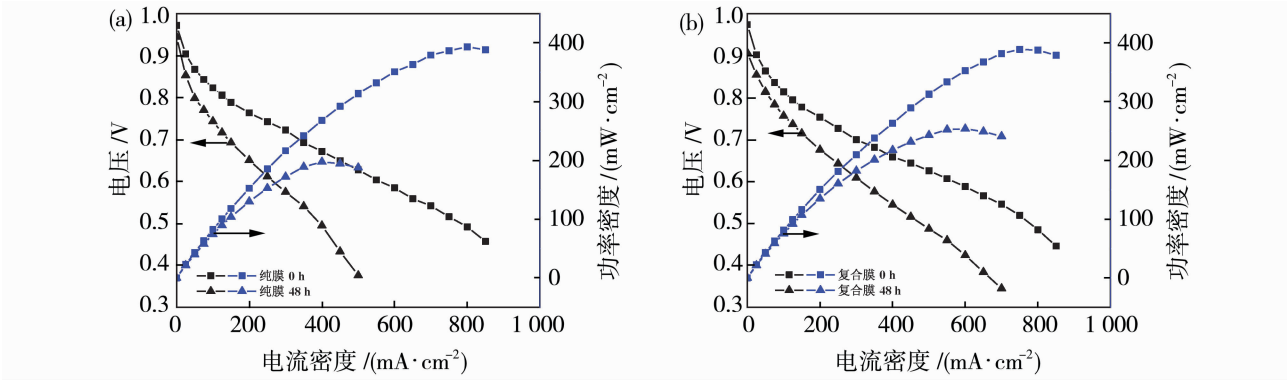


图 10 不同开路时间下的极化曲线和功率密度曲线
Fig. 10 Polarization curves and power density curves under different open circuit times

图 11 记录了 OCV 测试结果,纯膜样品运行不足 55 h 其 OCV 已经降至 0.7 V 以下,而复合膜样品在运行至 70 h 时,OCV 仍维持在 0.8 V,这说明膜内的 TBHQ 起到了良好的自由基清除作用. 在图 12 中,随着 OCV 测试的进行,纯膜的单位面积内阻迅速升高,这是由于恶劣的运行环境加速了膜表面缺陷的产生,导致膜在短时间内迅速降解,而含有

TBHQ 的复合膜降解速率明显变缓,再次证明了 TBHQ 的抗氧化性能对于提升质子交换膜耐久性的积极作用.

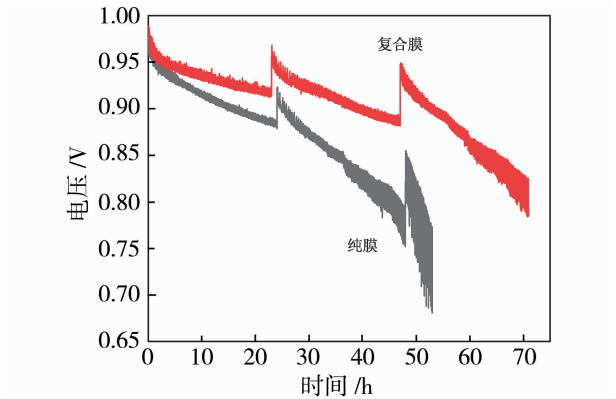


图 11 纯膜与复合膜的开路电压随时间的变化
Fig. 11 The variation of open circuit voltage over time between pure PFSA and composite membrane

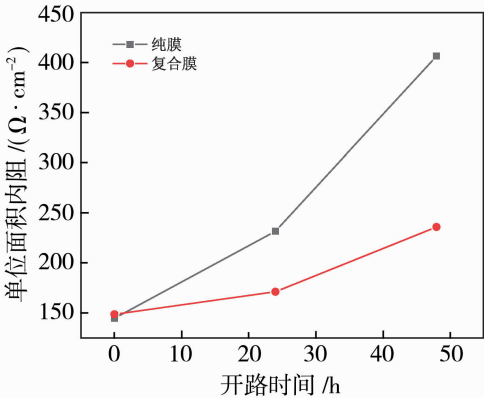


图 12 OCV 测试中膜内阻变化
Fig. 12 Changes in membrane internal resistance during OCV testing

3 总结

本研究将一种低成本的工业抗氧剂 TBHQ 引入质子交换膜,制备了 PFSA/TBHQ 复合膜. 由于

TBHQ 不具备传递质子的作用,因此首先研究了最合适的引入量,实验表明,添加量在 1% 以内时膜的质子传导率损失低于 3%;随后采用不同热处理温度来提升膜样品的结晶度,改善其力学性能,当热处理温度控制在 140 °C 时,膜样品的拉伸强度和断裂伸长率达到较好平衡;Fenton 测试证明 TBHQ 的引入能抵抗自由基的侵蚀,减少了 45% 的质子传导率损失以及 61.55% 的质量损失;MEA 测试结果表明,膜中的 TBHQ 有利于 MEA 功率密度的维持,能在一定程度上延长质子交换膜的寿命。

参考文献:

- [1] Pan M Z, Pan C J, Li C, *et al.* A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2021, 141: 110771.
- [2] Maiti T K, Singh J, Dixit P, *et al.* Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review[J]. *Chem Eng J Adv*, 2022, 12: 100372.
- [3] Haider R, Wen Y C, Ma Z F, *et al.* High temperature proton exchange membrane fuel cells: Progress in advanced materials and key technologies [J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 1138—1187.
- [4] Zaton M, Roziere J, Jones D J. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: A review[J]. *Sustain Energ Fuels*, 2017, 1(3): 409—438.
- [5] Kim D, Jang Y, Choi E, *et al.* Reinforced nafion membrane with ultrathin MWCNTs/ceria layers for durable proton-exchange membrane fuel cells [J]. *Membranes-Basel*, 2022, 12(11): 1073.
- [6] Jia W, Tang B B, Wu P Y. Novel composite proton exchange membrane with connected long-range ionic nanochannels constructed via exfoliated nafion-boron nitride nanocomposite[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2017, 9(17): 14791—14800.
- [7] Li Y X, Li Z X, Wang W J, *et al.* Self-healing and highly elastic fluorine-free proton exchange membranes comprised of poly(vinyl alcohol) derivative and phytic acid for durable fuel cells[J]. *Sci China Mater*, 2020, 63(7): 1235—1246.
- [8] Trogadas P, Parrondo J, Ramani V. Platinum supported on CeO₂ effectively scavenges free radicals within the electrolyte of an operating fuel cell[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(41): 11549—11551.
- [9] Rui Z Y, Li Q B, Huo Y X, *et al.* Ceria nanorods as highly stable free radical scavengers for highly durable proton exchange membranes [J]. *RSC Adv*, 2021, 11(51): 32012—32021.
- [10] Rui Z Y, Liu J G. Understanding of free radical scavengers used in highly durable proton exchange membranes [J]. *Prog Nat Sci—Mater*, 2020, 30(6): 732—742.
- [11] Frank D C, Han L, Jeanette E O. Mitigation of perfluorosulfonic acid membrane chemical degradation using cerium and manganese ions [J]. *ECS Trans*, 2008, 16(2): 1735—1747.
- [12] Lee H, Han M, Choi Y W, *et al.* Hydrocarbon-based polymer electrolyte cerium composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell durability [J]. *J Power Sources*, 2015, 295:221—227.
- [13] Lim C, Sadeghi A A, Lauritzen M, *et al.* Fuel cell durability enhancement with cerium oxide under combined chemical and mechanical membrane degradation [J]. *ECS Electrochem Lett*, 2015, 4(4): F29—F31.
- [14] Taghizadeh M T, Vatanparast M. Ultrasonic-assisted synthesis of ZrO₂ nanoparticles and their application to improve the chemical stability of Nafion membrane in proton exchange membrane (PEM) fuel cells[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 483: 1—10.
- [15] Taghizadeh M T, Vatanparast M. Preparation and evaluation of Nafion/SnO₂ nanocomposite for improving the chemical durability of proton exchange membranes in fuel cells[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(62): 56819—56826.
- [16] Wang Z, Tang H L, Zhang H J, *et al.* Synthesis of Nafion/CeO₂ hybrid for chemically durable proton exchange membrane of fuel cell [J]. *J Membr Sci*, 2012, 421/422: 201—210.
- [17] Zhang X W, Li Y, Liu X, *et al.* A paradigm shift for a new class of proton exchange membranes with ferrocyanide proton-conducting groups providing enhanced oxidative stability [J]. *J Membr Sci*, 2020, 616: 118536.
- [18] Liu X, Li Y, Li M Y, *et al.* Durability enhancement of proton exchange membrane fuel cells by ferrocyanide or ferricyanide additives [J]. *J Membr Sci*, 2021, 629: 119282.
- [19] Peng X M, Yang Y F, Ye N Y, *et al.* Synergy effects of hindered phenol and diphosphite antioxidants on promoting alkali resistance of quaternary ammonium functionalized poly(4-vinylbenzyl chloride-styrene) ani-

- on exchange membranes[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 380: 138249.
- [20] Yang T T, Xiao P, Zhang J M, *et al.* Multifunctional cellulose ester containing hindered phenol groups with free-radical-scavenging and UV-resistant activities[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, 11(4): 4302—4310.
- [21] Huo Y X, Li Q B, Rui Z Y, *et al.* A highly stable re-inforced PEM assisted by resveratrol and polydopamine-treated PTFE [J]. *J Membrane Sci*, 2021, 635: 119453.
- [22] Rui Z Y, Wang J Y, Li J, *et al.* A highly durable quercetin-based proton exchange membrane for fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(7): F3052—F3057.
- [23] Zhu Y, Pei S P, Tang J K. *et al.* Enhanced chemical durability of perfluorosulfonic acid membranes through incorporation of terephthalic acid as radical scavenger [J]. *J Membrane Sci*, 2013, 432: 66—72.
- [24] Yao Y F, Liu J G, Liu W M, *et al.* Vitamin E assisted polymer electrolyte fuel cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(10): 3362—3370.

The effect of TBHQ antioxidant on the durability of perfluorosulfonic acid proton exchange membranes

DENG Qiang, HUANG Lin, YANG Xiaozhen,
WANG Yang, DONG Weifu

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effect of Tert-butyl hydroquinone (TBHQ), a low-cost industrial antioxidant, on the durability of perfluorosulfonic acid (PFSA) proton exchange membrane was systematically studied. This antioxidant has low mobility and it will not combine with sulfonic acid group to cause the loss of proton conductivity. Because of that, it is expected to provide excellent durability while maintaining membrane performance. Firstly, the PFSA/TBHQ composite membrane was prepared by tape casting method. The optimal addition of TBHQ was 1% and the optimal heat treatment temperature of the membrane was 140 °C. The structure and properties of the membrane were studied by scanning electron microscope, universal tensile testing machine, thermogravimetric analyzer, electrochemical workstation and fuel cell tester. Fenton accelerated oxidation test results show that the proton conductivity of the composite membrane was 45.1% higher than that of the pure membrane after 24 hours of degradation; The membrane electrode was prepared and its durability was tested by open circuit voltage holding method. The results showed that after 96 hours of open circuit operation, the maximum power density of the composite membrane was 28.48% higher than that of the pure membrane, and the life of the composite membrane electrode was significantly improved.

Key words: proton exchange membrane; perfluorosulfonic acid; tert butyl hydroquinone; high temperature heat treatment; durability

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告