

学校编码: 10384
学号: 20620131151477

分类号__密级__
UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

燃料电池用单片型双极膜的制备及其性能
研究

Preparation and Performance of Mono-sheet Bipolar
Membranes for Fuel Cells

官英杰

指导教师姓名: 方军 副教授
企业导师姓名: 肖亚洲 高级工程师
专业名称: 化学工程
论文提交日期: 2016年 月
论文答辩时间: 2016年 月
学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: 贾立山
评 阅 人: 叶李艺 徐雪青

2016年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

双极膜燃料电池结合了传统的质子交换膜燃料电池和碱性阴离子交换膜燃料电池的优点，取长补短，体现在：一、与质子交换膜燃料电池相比，双极膜燃料电池采用碱性电极作为阴极，碱性环境下，氧还原反应更容易进行，因而阴极可以使用非贵金属催化剂，降低了电池的成本；二、由于水在膜的双极界面生成，因此它还具有自增湿的功能，简化了电池的水管理，避免了质子交换膜燃料电池在高温下由于膜失水导致电池性能下降甚至无法工作的问题；三、与碱性阴离子交换膜燃料电池的电解质（阴离子交换膜）相比，双极膜燃料电池使用的电解质是双极膜，它的阴离子交换层很薄，膜的离子电导率更高，因而保证了电池的性能。

双极膜是双极膜燃料电池的关键部件之一，起着分隔阴阳极，同时传导 OH^- 和 H^+ 的作用。因此，开发高性能、高稳定性的双极膜是双极膜燃料电池发展的一项重要挑战。本文采用预辐射接枝的方法，成功制备出一种单片型双极膜，并将其用于燃料电池中，具体研究内容如下：

(1) 以乙烯-四氟乙烯共聚物薄膜(poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene), (ETFE))为基底膜，经 γ 射线无氧预辐射后，在基底膜的一侧接枝苯乙烯单体，同时在另外一侧接枝 1-乙烯基咪唑单体，接枝完成后，再对接枝膜接枝苯乙烯一侧磺化，引入磺酸根，从而得到阳离子交换层，然后对接枝膜接枝 1-乙烯基咪唑一侧烷基化，引入咪唑阳离子，从而得到阴离子交换层，最后对此双极膜进行转型，即可得到不同离子形态的双极膜。

(2) 根据接枝反应过程中所用的苯乙烯浓度的不同，我们制备了 BM1 和 BM2 两个系列的双极膜，并以它们为研究对象，测试了膜的化学结构、离子交换基团的分布、热稳定性、离子交换容量、含水率、离子电导率等性能。TGA 测试结果表明，这种单片型双极膜有着良好的热稳定性，膜的初始热降解温度在 200°C 左右。从 SEM-EDS 的结果中，我们发现这种双极膜并没有清晰的阴、阳离子交换层的界面，意味着在双极膜的阴、阳离子交换层之间还存在着一定厚度的中间

过渡层。另一个有趣的发现是无论是 BM1 还是 BM2 系列的双极膜，其阳膜层的厚度都要远远大于阴膜层的厚度。双极膜的阳离子交换容量也明显高于阴离子交换容量。双极膜 BM1-c 和 BM2-c 的离子电导率分别在 BM1 和 BM2 系列膜中最高，当温度从 30 升高到 80℃，双极膜 BM1-c 的离子电导率从 $1.87 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 增加到 $4.49 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，双极膜 BM2-c 的离子电导率从 $2.12 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 增加到 $5.32 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 。以上测试结果表明，这种单片型双极膜具有在燃料电池中的应用的前景。

(3) 选用离子电导率分别在各自系列中最高的双极膜 BM1-c 和 BM2-c 制备成膜电极，并对其进行了 H₂/O₂ 燃料电池测试。在 35℃，相对湿度为 0% 的条件下，两个电池的开路电压都为 0.95 V。BM2-c 单电池的功率密度峰值出现在 107 mW cm^{-2} ，此时的电流密度为 260 mA cm^{-2} ，而 BM1-c 单电池的功率密度峰值出现在 79 mW cm^{-2} ，此时的电流密度为 175 mA cm^{-2} 。电池的测试结果进一步证明了该双极膜在双极膜燃料电池中的应用前景。

关键词：双极膜燃料电池；双极膜；辐射接枝

Abstract

Bipolar membrane fuel cell (BMFC) combines the advantages of traditional proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and alkaline anion exchange membrane fuel cell (AAEMFC). Firstly, compared with PEMFC, BMFC uses an alkaline electrode as cathode, therefore, non-noble metal catalysts can be used at cathode due to the more facile electrokinetics for the oxygen reduction reaction under alkaline condition. Secondly, water generation at the bipolar junction of the bipolar membrane produces a self-hydrating effect on the membrane, which simplifies the water management of the fuel cell, avoids the performance degradation at high temperature due to dehydration of the membrane. Thirdly, compared with anion exchange membrane used in an AAEMFC, bipolar membrane used as the electrolyte of BMFC has a higher ionic conductivity due a thinner anion exchange layer, therefore, the performance of BMFC is assured.

As a key component in BMFC, bipolar membrane plays a crucial role in separating the anode and cathode, and achieves cation and anion transfer simultaneously. Accordingly, the development of the bipolar membrane with high performance and stability is a major challenge in the development of BMFC. In this work, we prepared a novel mono-sheet bipolar membrane which is applicable for fuel cells based on the pre-irradiation grafting technology, and the research work concerns the following aspects:

(1) The poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) membrane samples were pre-irradiated with a ^{60}Co γ -ray source under oxygen-free environment. Then the styrene monomer was grafted onto one side of the pre-irradiation ETFE base film and 1-vinylimidazole was grafted onto the opposite side simultaneously. After grafting reaction, the styrene grafted side of the grafted membrane was sulfonated to introduce the sulfonic acid groups (thereby forming cation exchange layer, CEL) and the 1-vinylimidazole grafted side was alkylated to introduce imidazolium cation groups (thereby forming anion exchange layer, AEL), respectively. Finally, bipolar membranes

in different form can be obtained by ion exchange to the bipolar membranes.

(2) Two different concentration of styrene were used in the process of grafting reaction, and after functionalization, we finally obtained two series of bipolar membranes, namely BM1 and BM2. The chemical structure, the distributions of ion exchange groups and the performances of these membranes, such as ion exchange capacity, ionic conductivity, water uptake and thermal stability were tested in this work. TGA measurements showed excellent thermal stability of these mono-sheet bipolar membranes with a 200°C onset decomposition temperature. SEM-EDS results revealed that these membranes have no clear boundary between CEL and AEL, indicating the existence of an intermediate layer with a certain thickness inside the membrane. Another interesting finding was that the thickness of the CEL was much thicker than that of AEL for both bipolar membrane BM1 and BM2. Consistently, the cation exchange capacity of the membrane is much higher than anion exchange capacity. Bipolar membranes BM1-c and BM2-c have the best ionic conductivity among the bipolar membranes BM1 and BM2 respectively. The ionic conductivity of bipolar membrane BM1-c and BM2-c range from 1.87×10^{-2} to 4.49×10^{-2} S cm⁻¹ and 2.12×10^{-2} to 5.32×10^{-2} S cm⁻¹, respectively, when temperature was elevated from 30 to 80°C. The above test results show that this kind of membrane has the application prospect in fuel cells.

(3) Bipolar membrane BM1-c and BM2-c were utilized as the polymer electrolyte membrane for the H₂/O₂ fuel cell tests owing to their higher ionic conductivity among the samples. Open circuit voltage (OCV) of 0.95 V for both single cells was recorded. A maximum power density of 107 mW cm⁻² when current density was 260 mA cm⁻² for BM2-c single cell and 79 mW cm⁻² when current density was 175 mA cm⁻² for BM1-c were observed with dry feed gases at 35°C. The above results further suggest the great prospect of these membranes for the application of bipolar membrane fuel cells.

Key Words: Bipolar membrane fuel cells; Bipolar membrane; Radiation grafting

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
Table of contents.....	VIII
前 言	1
第一章 绪论	2
1.1 燃料电池概述	2
1.1.1 燃料电池的发展历史.....	2
1.1.2 燃料电池的工作原理.....	3
1.1.3 燃料电池的分类.....	4
1.1.4 聚合物电解质燃料电池.....	5
1.1.5 双极膜燃料电池的研究背景.....	10
1.2 双极膜概述	11
1.2.1 双极膜的发展历史.....	12
1.2.2 双极膜的制备方法.....	13
1.2.3 用于燃料电池的双极膜的性能要求.....	15
1.3 辐射接枝技术制备离子交换膜	16
1.3.1 辐射接枝的基本原理与特点.....	16
1.3.2 辐射接枝的方法.....	17
1.3.3 辐射接枝技术制备离子交换膜的研究现状.....	19
1.4 本论文研究的意义、目的和主要内容	26
第二章 实验部分	27
2.1 实验材料及仪器	27
2.2 单片型双极膜的制备	29
2.2.1 ETFE 基底膜的预辐射	29
2.2.2 同时接枝 1-乙烯基咪唑和苯乙烯	30

2.2.3 接枝膜的磺化.....	31
2.2.4 磺化膜的烷基化.....	31
2.2.5 双极膜的转型.....	32
2.3 单片型双极膜的表征	32
2.3.1 膜的接枝率的测定	32
2.3.2 红外光谱.....	32
2.3.3 扫描电子显微镜与能量散射光谱分析.....	32
2.3.4 热重分析.....	33
2.3.5 离子交换容量的测定.....	33
2.3.6 含水率的测定.....	34
2.3.7 离子电导率的测定.....	35
2.4 膜电极的制备及单电池系统的搭建	36
2.4.1 膜电极的制备.....	36
2.4.2 单电池系统的搭建及测试.....	37
第三章 结果与讨论	39
3.1 单片型双极膜的制备	39
3.1.1 基底膜的选择.....	39
3.1.2 单体的选择.....	39
3.1.3 基底膜的预辐射、接枝以及功能化.....	41
3.2 单片型双极膜的结构和性能表征	42
3.2.1 接枝率.....	42
3.2.2 红外图谱.....	43
3.2.3 离子交换基团的分布.....	45
3.2.4 热稳定性分析.....	46
3.2.5 离子交换容量和含水率.....	48
3.2.6 离子电导率.....	49
3.3 单电池测试	52
3.3.1 膜电极的制备.....	52
3.3.2 H ₂ /O ₂ 单电池测试	53
第四章 总结与展望	56

参 考 文 献	58
攻读硕士学位期间发表论文情况.....	70
致 谢	71

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract(Chinese)	I
Abstract(English)	III
Preface	1
Chapter 1 Introduction	2
1.1 Overview of fuel cells	2
1.1.1 The development history of the fuel cells.....	2
1.1.2 Operation principle of fuel cells	3
1.1.3 Classification of fuel cells.....	4
1.1.4 Polymer electrolyte fuel cells.....	5
1.1.5 Overview of bipolar membrane fuel cell	10
1.2 Overview of bipolar membranes	11
1.2.1 The development history of bipolar membrane	12
1.2.2 The preparation method of bipolar membrane.....	13
1.2.3 Special requirements of bipolar membrane for PEFC	15
1.3 Preparation of ion exchange membrane based on radiation grafting technology	16
1.3.1 Fundamental principles and characteristics of radiation grafting	16
1.3.2 Radiation grafting method	17
1.3.3 Overview of preparation of ion exchange membrane based on radiation grafting technology	19
1.4 Purpose, signification and main content of the paper	26
Chapter 2 Experimental section	27
2.1 Materials and equipments	27
2.2 Preparation of mono-sheet bipolar membrane	29
2.2.1 pre-irradiation of ETFE base films	29
2.2.2 Simultaneously grafting of VI and St	30
2.2.3 Sulfonation of the grafted membrane	31
2.2.4 Alkylation of the sulfonated membrane.....	31
2.2.5 Ionic onversion of the bipolar membranes.....	32
2.3 Characterizations and measurements of the mono-sheet bipolar membranes	

.....	32
2.3.1 Degree of grafting	32
2.3.2 ATR-FTIR.....	32
2.3.3 SEM-EDS	32
2.3.4 TGA	33
2.3.5 Ion exchange capacity	33
2.3.6 Water uptake	34
2.3.7 Ionic conductivity	35
2.4 MEA and fuel cell system	36
2.4.1 Preparation of the MEA	36
2.4.2 Assembly and test of the fuel cell system	37
Chapter 3 Results and discussion	39
3.1 Preparation of the mono-sheet bipolar membranes	39
3.1.1 The choice of the base membrane	39
3.1.2 The choice of the monomer	39
3.1.3 Pre-irradiation, grafting and functionalization of the base membrane	41
3.2 Structure and performance study	42
3.2.1 Degree of grafting	42
3.2.2 Infrared spectrum analysis	43
3.2.3 Distribution of the ion exchange groups	45
3.2.4 Thermal stability	46
3.2.5 Ion exchange capacity and water uptake	48
3.2.6 Ionic conductivity	49
3.3 Single cell test	52
3.3.1 Preparation of the MEA	52
3.3.2 H₂/O₂ single fuel cell test	53
Chapter 4 Summary and prospects.....	56
References	58
List of Publication	70
Acknowledgements	71

前言

随着社会的不断发展，人类对能源的需求越来越大。目前，人类所使用的能源绝大部分来自于石油、煤炭和天然气，然而这些能源都是不可再生的，按照目前的消耗速度，再过几百年，这些能源将被人类消耗殆尽。另一方面，由于近一百年来，人类对上述化石能源的大量使用，已经对环境造成了严重的破坏，雾霾、酸雨、温室效应等等各种环境问题的出现已经为人类敲响了警钟，减少化石燃料的使用，同时开发新的绿色的可再生能源刻不容缓。

燃料电池技术是一种环境友好、高效的发电技术，它将储存在燃料和氧化剂的化学能经电化学反应直接转化为电能，当使用氢气和氧气分别作为燃料和氧化剂时，其反应产物只有水，因而不存在任何污染问题，被认为是 21 世纪首选的洁净、高效的发电技术，受到各国政府的支持以及许多大型公司的重视。经过许多科学家的不懈努力，目前已经有多种类型的燃料电池在航空航天、汽车、发电站和便携式移动电源等多个领域得到应用。

然而，即使是被认为最有应用前景的质子交换膜燃料电池，仍然面临几个严峻的问题，影响其大规模商业化：一是价格高昂（主要是因为质子交换膜燃料电池的核心材料需要用到价格高昂的 Pt 催化剂和 Nafion 膜）；二是水管理系统复杂；三是使用寿命较短。双极膜燃料电池作为燃料电池的一个分支，是一种新型的燃料电池。它结合了质子交换膜燃料电池和碱性阴离子交换膜燃料电池的优点，既可以使用离子电导率较高的双极膜作为电池的隔膜以提高燃料电池的性能，而且可以在阴极使用非贵金属催化剂，降低燃料电池的成本，同时，它还具有自增湿效应，可以使用干燥的反应气体，因此可以省去复杂的加湿装置。双极膜作为双极膜燃料电池的核心部件之一，其性能的好坏直接影响了双极膜燃料电池性能的高低。近年来，已经有越来越多的研究人员开始关注高性能的燃料电池用的双极膜。

第一章 绪论

1.1 燃料电池概述

燃料电池 (Fuel Cells) 是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能^[1, 2]的电化学装置。虽然也称之为电池, 但是无论是原理、结构还是管理方式, 燃料电池与传统的干电池和充电电池都不相同^[3]。表现在: 燃料电池的反应物质 (燃料和氧化剂) 是独立于电池本身而存在的, 只要源源不断的向燃料电池供应燃料和氧化剂, 理论上, 燃料电池可以同内燃机一样连续不断的工作, 因此, 电池容量是无限的。但是, 燃料电池又与内燃机不同, 燃料电池是通过电化学的方式发电, 因此不受卡诺循环的限制, 其能量转化效率更高。燃料电池使用的燃料主要是氢气、天然气、重整气等富氢气体以及甲醇、乙醇等醇类, 反应后生成的产物主要是水和二氧化碳, 几乎不排放氮和硫的氧化物, 因此, 对环境更友好。正是由于这些突出的优点, 燃料电池受到各国政府以及许多大型公司的重视, 被认为是 21 世纪首选的洁净、高效的发电技术。

1.1.1 燃料电池的发展历史^[1, 3]

尽管直到目前, 关于燃料电池的研究还在进行, 但是最早的燃料电池于一个半世纪前就已经出现, 1839 年, 格罗夫 (W. R. Grove) 在电解硫酸时发现, 析出的氢气和氧气具有电化学活性, 在两个铂电极之间产生约 1V 的电势差。这是人类关于燃料电池的第一次报道。1889 年, 蒙德 (L. Mond) 和他的助手发现增大电极、电解质和反应气体的三相接触面积对燃料电池至关重要, 并第一次提出了“燃料电池”一词。奥斯特瓦尔德 (W. Ostwald) 则从热力学理论上证实了燃料在低温下的电化学氧化优于燃料在高温的燃烧, 并指出热机效率受卡诺循环的限制, 而燃料电池不受卡诺循环的限制。1923 年, 施密特 (A. Schmid) 提出了多孔气体扩散电极的概念。在此基础上, 1932 年, 剑桥大学的培根 (F. T. Bacon) 博士提出了双孔结构电极的概念, 搭建了第一个碱性燃料电池, 并于 27 年后, 成功开发出能工作的中温培根型碱性燃料电池。20 世纪 60 年代, 飞机制造商普拉特

-惠特尼 (Pratt & Whitney) 公司获得了使用培根型碱性燃料电池的专利使用权, 并对这一电池设计进行了改进, 最终将这一电池应用于阿波罗登月飞船中, 为人类首次登上月球做出了贡献。美国通用电气公司开发出以磺化聚苯乙烯质子交换膜为电解质的燃料电池, 并于 1960 年 10 月首次应用于双子座 (Gemini) 空间项目中。此后, 杜邦公司成功开发出全氟磺酸型质子交换膜, 并将其组装成质子交换膜燃料电池, 电池的运行寿命超过了 57000h。此后, 在世界各国科学家的努力下, 解决了电极结构的立体化, 降低了催化剂铂的载量, 优化了膜电极的制备工艺以及电池水管理的问题。进入 21 世纪以来, 随着能源危机以及环境污染问题日趋严重, 人们对清洁能源的渴求越来越强烈, 我国政府也加大了对燃料电池研究的支持力度, 并制定了一系列发展计划。

1.1.2 燃料电池的工作原理

燃料电池主要由阳极、阴极、电解质以及外部电路四部分组成。在阳极, 燃料在催化剂的作用下发生氧化反应, 在阴极, 氧化剂在催化剂的作用下发生还原反应, 同时阴、阳极还为电子提供转移的通道, 电解质则起着分隔两个电极并且传递带电离子的作用, 电子从阳极流经负载做功, 并最终流向阴极, 由此构成完整的回路。电池工作时阳极、阴极和总反应通式为:



上式中[R]代表还原剂(燃料), [O]代表氧化剂, P代表反应产物, e⁻代表反应产生的电子。

单个燃料电池的理论电压通常只有几伏特, 例如标准状况下, H₂/O₂ 燃料电池的电压为 1.23V。工作过程中, 由于各种极化的影响, 电压还会下降, 电池的工作电压通常在 0.6V ~ 0.8V 之间, 因此, 要产生足够高的电压, 需要把许多单个的燃料电池串联起来, 构成一个电池堆。要实现电池堆的正常运行, 通常还需要提供一系列配套的系统与之共同工作, 包括燃料与氧化剂的供给系统、水热管理系统、稳压系统等, 这些辅助系统与电池堆共同构成一个完整的燃料电池系统。

1.1.3 燃料电池的分类

经过一百多年的发展，迄今已开发出多种类型的燃料电池。目前，最为广大研究人员所接受的燃料电池的分类方法是按照电解质的不同而划分成五大类，分别是：碱性燃料电池（Alkaline Fuel Cell, AFC）、磷酸型燃料电池（Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC）、熔融碳酸盐燃料电池（Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC）、固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）和聚合物电解质燃料电池（Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC）。五种燃料电池的类型及特征如表 1.1 所示^[4-8]。

表 1.1 五种燃料电池的类型及特征

Table 1.1 Characteristics of five types of fuel cells

项目	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	PEFC
电解质	KOH	H ₃ PO ₄	K ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	Y ₂ O ₂ /CaO	离子型聚合物
阴极催化剂	Pt/Au, Pt, Ag	Pt	Ni, Ni/Cr	Ni/ZrO ₂	Pt, Ag, Ni
阳极催化剂	Pt/Au, Pt, Ag	Pt/Cr/Co Pt/Ni	Li/NiO	LaSrMnO ₃	Pt, Pt/Ru
燃料	氢气	天然气、甲醇、轻油	天然气、甲醇、汽油	天然气、甲醇、石油	氢气、甲醇
电解质形态	液体	液体	液体	固体	固体
传导离子	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺ 、OH ⁻
腐蚀性	强	强	强	低	低
操作温度 (°C)	65~220	100~220	630~650	500~1000	室温~80
转换效率(%)	70	40	>60	>60	60
质量功率 (W/kg)	35~105	100~220	30~40	15~20	300~3000
优点	启动快, 常温常压下工作	对 CO ₂ 不敏感, 成本相对较低	燃料适用性广、可用非贵金属催化剂	腐蚀性小、燃料适用性广、可用非贵金属催化剂	腐蚀性小, 室温工作、启动快
缺点	电解质腐蚀性、对 CO ₂ 敏感	对 CO 敏感, 启动慢、成本高	工作温度较高、启动慢	工作温度高、启动慢	对 CO 敏感、成本高
寿命(h)	3000~10000	30000~40000	10000~40000	8000~40000	10000~100000
应用领域	短期飞船航空飞机	现场集成能量系统	电站区域性供电	联合循环发电	电动车、便携式电源等

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库