

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20620141151403

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

碱性燃料电池用咪唑盐阴离子交换膜的制备及性能研究

Preparation and Characterization of Anion Exchange
Membranes Based on Imidazolium for Alkaline Fuel Cells

郭冬

指导教师姓名: 刘庆林 教授

专业名称: 工业催化

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 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

燃料电池由于具有高能量密度、高转换效率、环境友好和组装灵活等优点，被认为是最具前景的能量转换装置之一。其中质子交换膜燃料电池(PEMFCs)最开始受到众多研究者的关注。然而，PEMFCs 对 Pt 基贵金属催化剂的依赖和质子交换膜较高的燃料渗透率阻碍了其近年来商业化发展的进程。与 PEMFCs 不同的是，阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)在碱性条件下工作，可使用非贵金属催化剂，并且具有更高反应动力学速率，因而被认为是一类极具发展前景的新型燃料电池。在 AEMFCs 中，阴离子交换膜(AEMs)是最为核心的组件，其性能的优劣直接影响到电池的电化学能量输出和使用周期。然而目前 AEMs 仍存在电导率偏低和稳定性较差的不足之处。因此，研发和制备具有优良电导率和稳定性的膜材料就显得尤为重要，也是目前发展 AEMFCs 的关键突破点。

本论文以咪唑阳离子作为为 OH⁻传导基团，通过对聚合物骨架材料的选择和设计，制备了一系列互穿型、密集柔性侧链型和多咪唑阳离子侧链型 AEM。通过对膜材料的化学结构、微观相结构表征和综合性能测试，详细探究膜材料的结构、形貌与性能之间的关系，以及在氢氧燃料单电池中的应用前景。

首先，成功制备出基于聚乙烯咪唑的互穿型阴离子交换膜。聚乙烯基咪唑与聚乙烯基苜氯进行大分子交联反应，形成的咪唑阳离子既作交联网络位点又是 OH⁻传导位点。同时通过引入柔性亲水的聚乙烯醇，在成膜过程中形成互穿网络结构，有效改善膜的机械性能和尺寸稳定性。各聚合物独有的特性和相互协同作用使互穿膜电导率和稳定性同时得到提高。其中 PP-50 膜的综合性能最优，在 IEC 为 1.86 meq·g⁻¹ 时，60 ℃ 下溶胀度和电导率分别为 37.5% 和 41.4 mS·cm⁻¹。

为了进一步提高电导率，我们从分子结构设计出发，先合成含长烷基链的咪唑离子液体；通过 Williamson 成醚反应，将咪唑离子液体接枝到含四酚羟基芴的聚醚砜主链上，制备出功能化的密集柔性侧链型 AEMs。这种新型膜材料很好地融合了侧链型和密集功能基团型两种分子结构的优势。利用原子力显微镜和小角 X 射线散射探测膜的表面和内部微观结构，发现膜内形成了显著的纳米级水通道。在 80 ℃ 下 AEMs 最高电导率超过 110 mS·cm⁻¹；30 ℃ 下 AEMs 的含水率和溶胀分别控制在 14.6%–44.3% 和 15.3%–33.3% 之间。此外单电池测试结果表明该系列

聚合物膜在燃料电池中具有良好的应用前景。

此外，我们还通过对侧链结构的设计与反应条件的调控，合成出一条长侧链上同时含有三个咪唑阳离子的聚合物膜。这种新型结构的优势在于，在相同的咪唑离子含量下，该聚合物主链的接枝率更低，从而主链的疏水性得到增强，同时侧链上的多个咪唑阳离子基团使得其亲水性增强，有利于进一步促进膜的微相分离能力。通过原子力显微镜和小角 X 射线散射观察发现，该系列 AEMs 拥有优异的亲疏水自组装能力，形成了数十至上百纳米大小的亲水离子簇。在 80 ℃ 时 OH^- 电导率高达 $120.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，归一化电导率也达到 $3.73 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，说明膜的离子传导效率更高。此外，由于主链的接枝率更低，疏水性更强，使得膜材料的稳定性得到极大提高，其中 TrimPES-0.2 在 30 ℃ 下的溶胀率仅为 12.0%。主链骨架减少的功能化度也有利于弱化其在强碱环境下的降解。TrimPES-0.4 膜在单电池测试中显示出优良的输出性能($134 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

关键词：燃料电池；阴离子交换膜；咪唑盐

Abstract

As a promising energy conversion device, fuel cells are of growing academic and practical interest due to their superior energy density, slight chemical emissions and compact systems. Of various types of fuel cells, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), which operate in acidic environment, have been explored. However, superfluous material cost originating from both the requisite noble metal catalyst and Nafion membrane electrolytes has retarded its practical application. In contrast, anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) are envisioned as a desirable alternative to PEMFCs due to the faster electrochemical reaction kinetics in alkaline condition and the advantage of employing non-noble catalysts. Nevertheless, the preparation of anion exchange membranes (AEMs) that could possess both high ionic conductivity and adequate stability remains the inherent challenge for the AEMFCs.

In this thesis, three series of imidazolium based anion exchange membranes were designed and synthesized for alkaline fuel cells, including interpenetrating network membrane (IPNs), densely flexible side chains type membrane and clustered multication side chains type membrane. Their structure-morphology-property relationship was systematically studied. Besides, their practical application was also investigated in the H_2/O_2 alkaline single fuel cell systems.

First of all, a series of interpenetrating AEMs was prepared via the crosslinking of poly(1-vinylimidazole) and poly(vinylbenzyl chloride). The formed imidazolium cations acts as bifunctional groups for both crosslinking sites and OH^- transport. The addition of hydrophilic poly(vinyl alcohol) endowed the membranes with improved mechanical properties. The ionic conductivity and dimensional stability increased with the crosslinking density. Notably, PP-50 membrane with ionic exchange content (IEC) of $1.86 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ has a swelling ratio and OH^- conductivity of 37.5% and $41.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ at $60 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively.

With the intention of further improving the ionic conductivity, a novel kind of densely flexible side chains type AEMs was synthesized by grafting bromine-bearing

imidazolium-based ionic liquids into four hydroxyl-bearing poly(ether sulfone) matrix. This newly polymer structure combines the advantages of flexible side chains and densely local ionic concentration structure. As a consequence, the distinguished hydrophilic/hydrophobic phase-separated morphology and nano-channels were formed within the materials. Therefore, an enhancement in the ion conductivity were achieved. The AEMs have OH^- conductivity in excess of $110 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ at $80 \text{ }^\circ\text{C}$, which is much higher than traditional AEM materials. Moreover, the water uptake and swelling ratio were controlled in the range of 14.6%–44.3% and 15.3%–33.3%, respectively. The superb single cell output also suggests its promise for fuel cells.

Furthermore, by designing the side chain structure and the reaction condition, a multi-imidazolium cation side chains type AEMs were prepared successfully. A single long side chain was charged for the first time with three imidazolium cations, thus the polymer main chains could obtain lessened grafting ration under similar IEC, consequently enhanced hydrophobicity. Together with the flexible and hydrophilic alkyl side chains, the AEMs demonstrated excellent self-assembly capability and the ionic clusters tended to aggregate to hundreds of nanometers. Owing to the favorable microphase morphology, the AEMs showed a conductivity of $120.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ at $80 \text{ }^\circ\text{C}$, and the normalized conductivity was also up to $3.73 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, which indicates an excellent ionic transport efficiency. Moreover, the swelling ratio of TrimPES-0.2 was 12% at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ because of the improved backbone hydrophobicity. This also endows the AEMs with good stability in alkaline solution. A peak power density of $126 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ was achieved for the TrimPES-0.4 signal cell. Therefore, these findings suggest that by tuning the distribution of cations, AEMs with well-balanced performance could be reached for fuel cell applications.

Key words: Alkaline fuel cells; Anion exchange membrane; Imidazolium cations

目 录

第一章 文献综述.....	1
1.1 燃料电池.....	1
1.1.1 燃料电池概述.....	1
1.1.2 燃料电池的结构和原理.....	1
1.1.3 燃料电池的特点及分类.....	2
1.1.4 燃料电池的发展与应用前景.....	4
1.2 碱性阴离子交换膜燃料电池.....	5
1.2.1 碱性阴离子交换膜燃料电池的研究背景.....	5
1.2.2 碱性阴离子交换膜燃料电池工作原理.....	5
1.2.3 碱性阴离子交换膜燃料电池的优势.....	6
1.3 阴离子交换膜研究现状.....	7
1.3.1 阴离子交换膜概述.....	7
1.3.2 阴离子交换膜的性能和技术要求.....	7
1.3.2 OH ⁻ 离子在膜内传输机理.....	8
1.3.3 阳离子功能基团的种类.....	8
1.3.4 膜材料的分类.....	9
1.3.5 膜结构的设计与调控.....	16
1.3.6 阴离子交换膜的常见制备方法.....	25
1.3.7 阴离子交换膜目前存在的问题.....	26
第二章 实验仪器与性能测试.....	28
2.1 有机分子结构的测定.....	28
2.1.1 核磁共振氢谱(NMR).....	28
2.1.2 红外光谱(FT-IR).....	28
2.1.3 凝胶渗透色谱(GPC).....	28
2.1.4 X射线光电子能谱(XPS).....	28
2.2 膜形貌的观测.....	29

2.2.1	扫描电子显微镜(SEM)	29
2.2.2	原子力显微镜(AFM)	29
2.2.3	小角 X 射线散射(SAXS)	29
2.3	膜性能的测试	29
2.3.1	离子交换容量(IEC)	29
2.3.2	含水率(WU)、水接触角(CA)和溶胀度(SR)	30
2.3.3	OH ⁻ 离子电导率	30
2.3.4	机械性能和热稳定性	31
2.3.5	耐碱性	31
2.3.6	膜电极制备与单电池测试	31
第三章	互穿型聚乙烯咪唑阴离子交换膜	32
3.1	引言	32
3.2	实验部分	33
3.2.1	材料与试剂	33
3.2.2	膜材料的制备	33
3.3	结果与讨论	34
3.3.1	聚乙烯基咪唑结构表征	34
3.3.2	互穿膜的制备与表征	35
3.3.3	IPN 膜的形貌表征	37
3.3.4	膜的离子交换容量、含水率和溶胀度	37
3.3.5	离子电导率	39
3.3.6	膜的机械性能	41
3.3.7	热稳定性分析	42
3.3.8	耐碱性测试	43
3.3.9	单电池性能测试	43
3.4	本章小结	44
第四章	密集柔性侧链型阴离子交换膜	45
4.1	引言	45
4.2	实验部分	46

4.2.1	材料与试剂.....	46
4.2.2	密集侧链型阴离子交换膜的制备.....	46
4.3	结果与讨论	48
4.3.1	单体、聚合物及膜材料化学结构的表征.....	49
4.3.2	膜的形态与相结构表征.....	52
4.3.3	离子交换容量、含水率和溶胀率.....	54
4.3.4	离子电导率.....	56
4.3.5	膜的机械性能.....	59
4.3.6	热稳定性.....	59
4.3.6	耐碱性分析.....	60
4.3.7	单电池性能测试.....	62
4.4	本章小结	62
第五章	三咪唑阳离子侧链型阴离子交换膜	64
5.1	引言	64
5.2	实验部分	64
5.2.1	材料与试剂.....	64
5.2.2	膜材料的制备.....	65
5.3	结果与讨论	68
5.3.1	单体、聚合物及膜材料化学结构的表征.....	68
5.3.2	膜的形态结构分析.....	72
5.3.3	膜的离子交换容量、含水率、接触角和溶胀度.....	74
5.3.4	离子传导率.....	76
5.3.5	膜的机械性能.....	77
5.3.6	聚合物膜的热稳定性.....	78
5.3.7	膜的耐碱性分析.....	79
5.3.8	单电池性能测试.....	81
5.4	本章小结	82
第六章	总结	83
	参考文献	85

攻读硕士期间发表论文情况105
致谢106

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Fuel cells	1
1.1.1 Introduction of fuel cells.....	1
1.1.2 Structure and principles of fuel cells.....	1
1.1.3 The classification and characteristics of fuel cells.....	2
1.1.4 The prospects of fuel cells.....	4
1.2 Alkaline anion exchange membrane fuel cells (AEMFC)	5
1.2.1 The research backgrounds of AEMFC.....	5
1.2.2 The principles of AEMFC.....	5
1.2.3 The advantages of AEMFC.....	6
1.3 Research status of anion exchange membranes (AEMs)	7
1.3.1 Introduction of AEMs.....	7
1.3.2 The requirements of AEMs for AEMFC.....	7
1.3.2 The transfer mechanism of OH ⁻ in AEMs.....	8
1.3.3 Classification of functional cationic groups.....	8
1.3.4 Classification of AEMs materials.....	9
1.3.5 Regulation of AEMs structure.....	16
1.3.6 The method for AEMs fabrication.....	25
1.3.7 The challenges for alkaline AEMs.....	26
Chapete 2 Experimental equipments and methods	28
2.1 Structure determination of organics	28
2.1.1 Nuclear magnetic resonance (NMR).....	28
2.1.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	28
2.1.3 Gel permeation chromatography (GPC).....	28
2.1.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	28
2.2 Morphological detection of membranes	29

2.2.1	Scanning electron microscope (SEM)	29
2.2.2	Atomic force microscope (AFM)	29
2.2.3	Small angle X-ray scattering (SAXS)	29
2.3	Characterization of membrane properties	29
2.3.1	Ionic exchange capacity (IEC)	29
2.3.2	Water uptake、 contact angle and swelling ratio	30
2.3.3	OH ⁻ conductivity	30
2.3.4	Mechanical and thermal properties	31
2.3.5	Alkaline stability	31
2.3.6	Single fuel cell performance	31
Chapter 3	Interpenetrating type anion exchange membranes	32
3.1	Introduction	32
3.2	Experimental section	33
3.2.1	Materials and reagents	33
3.2.2	Preparation of membranes	33
3.3	Results and discussions	34
3.3.1	Characterization of the polymers	34
3.3.2	Fabrication of the interpenetrating AEMs	35
3.3.3	Morphology of interpenetrating AEM	37
3.3.4	IEC, WU and SR	37
3.3.5	Ionic conductivity	39
3.3.6	Mechanical properties	41
3.3.7	Thermal stability	42
3.3.8	Alkaline stability	43
3.3.9	Single fuel cell performance	43
3.4	Conclusions	44
Chapter 4	Densely and flexible side chain type AEMs	45
4.1	Introduction	45
4.2	Experimental section	46

4.2.1	Materials and reagents	46
4.2.2	Preparation of densely side chains type AEMs.....	46
4.3	Results and discussions	48
4.3.1	Structure characterization of monomer and polymers	49
4.3.2	Membrane morphology.....	52
4.3.3	IEC, WU and SR.....	54
4.3.4	Ionic conductivity	56
4.3.5	Mechanical properties	59
4.3.6	Thermal stability	59
4.3.6	Alkaline stability.....	60
4.3.7	Single fuel cell performance	62
4.4	Conclusions	62
Chapter 5 Mult-imidazolium side chain type AEMs		64
5.1	Introduction	64
5.2	Experimental section	64
5.2.1	Materials and reagents	64
5.2.2	Preparation of AEMs.....	65
5.3	Results and discussions	68
5.3.1	Structure characterization of monomer and polymers	68
5.3.2	Membrane morphology.....	72
5.3.3	IEC, WU and SR.....	74
5.3.4	Ionic conductivity	76
5.3.5	Mechanical properties	77
5.3.6	Thermal stability	78
5.3.7	Alkaline stability.....	79
5.3.8	Single fuel cell performance	81
5.4	Conclusions	82
Chapter 6 Summary		83
References		85

List of publications 105

Acknowledgements 106

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 文献综述

1.1 燃料电池

1.1.1 燃料电池概述

燃料电池(Fuel Cell)是一种电化学能量转换装置, 它可以将燃料和氧化剂中的化学能高效、友好地转化成电能^[1]。与传统化学电源(如铅蓄电池)的工作方式不同, 燃料电池的燃料和氧化剂不是存储在电池内部, 而是可以置于电池系统外部。理论上, 只要从外部持续不断地供入燃料和氧化剂, 燃料电池就可以持续地产生电能。而与热机不同的是, 这种电能的产生是通过电化学反应来进行, 不是通过燃烧来驱动, 因此其效率不会受到卡诺循环的限制。这就决定了燃料电池具有能效高(50%~70%)、结构简单、易组装的特点^[2]。更重要的是, 燃料电池运行稳定, 环境友好, 几乎没有污染排放。在如今这个能源和环境问题日益突出的时代, 燃料电池的优越性受到了广泛关注, 被誉为 21 世纪首选的绿色、高效的新能源技术^[3]。目前, 部分燃料电池系统在移动电源和便携式发电设备中已经得到应用^[4-6], 在未来的军事、航天和新能源汽车等领域具有广阔的应用前景。

1.1.2 燃料电池的结构和原理

燃料电池的核心组件有三部分: 阳极、阴极和电解质隔膜, 如图 1.1 所示。其中, 阳极是燃料(氢气/富氢化合物)在催化剂的作用下发生氧化反应的地方, 而氧化剂(空气/氧气)在阴极进行还原反应。电解质将阴阳两极隔开, 并在电池内部起到离子传导的作用。基本工作原理就是电池内部的氧化还原反应和电荷的转移。以氢氧质子交换膜燃料电池为例(E^0 为标准电极电势)^[7]:

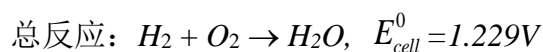
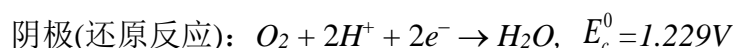
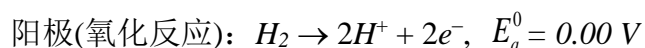


图 1.1 是氢氧质子交换膜燃料电池的结构示意图。氢气作为燃料供入阳极, 然后在阴极催化剂的作用下, 进行氧化反应生成质子和电子, 电子经由外电路传

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.

厦门大学博硕士论文摘要库