

学校编码：10384

密级_____密级_____

学号：20620141151388

UDC_____

廈門大學

硕士学位论文

低溶胀燃料电池用阴离子交换膜的制备及
性能研究

Preparation and Properties of Low Swelling Anion
Exchange Membranes for Fuel Cells

黄晓灵

指导教师姓名：刘庆林 教授

专业名称：化学工程

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 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

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

与质子交换膜燃料电池(PEMFCs)相比,阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)因具有更高的电极反应活性、抗中毒能力和廉价的金属催化剂(如:镍、钴和银等)而备受关注。作为 AEMFCs 的核心组分,阴离子交换膜(AEMs)同时起着分隔阴阳极反应物和传导离子的作用。在 AEMs 中,OH⁻的传导方向是从阴极到阳极,与燃料渗透方向相反,因而可以有效避免燃料因电拖曳作用而发生渗透。即便如此,OH⁻在水中的相对迁移率远低于 H⁺,导致 AEMs 的电导率很难达到质子交换膜的水平。为了解决该矛盾,目前最行之有效的办法是设计较高离子交换容量(IEC)的阴离子交换膜。然而,过高的 IEC 通常使膜过度溶胀,从而降低其机械性能。为了解决电导率和溶胀间的矛盾,本文制备了两种类型 AEMs(大分子交联型和侧链型),通过表征膜的结构和性能研究膜的构效关系。

首先,通过聚乙烯咪唑离子液体(PVIL)和溴封端聚砜(Br-PES-Br)间的 Menshutkin 反应,制备出一系列具有高电导和尺寸稳定的大分子交联咪唑型阴离子交换膜(PES/PVIL-x)。原子力显微镜(AFM)研究表明,疏水长聚砜聚合物链的引入促进了 PVIL 上亲水咪唑离子的聚合,从而使 PES/PVIL-x 膜内形成明显的微相分离结构和离子通道。对于 PES/PVIL-0.4 膜而言,80 °C 下,电导率为 78.5 mS·cm⁻¹。在 60 °C 进行的单电池测试表明 PES/PVIL-0.4 膜的开路电压为 1.039 V,在电流密度为 190 mA cm⁻²时,达到最大功率密度 109.5 mW cm⁻²。

其次,通过将 1-溴己铵离子液体(Br-6-QA)成功地接枝到具有多个活性位点的 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚功能化聚合物(DFHF-TA-x)上,制备了一种含氟的、具有密集柔性侧链季铵盐的聚醚砜类阴离子交换膜(DFHF-TQA-x)。其中,密集柔性侧链多季铵盐基团的引入有效促进了膜内亲水离子区域的聚集,DFHF-TQA-x 膜显示出良好的微相分离结构和离子通道。研究显示,该膜在低 IEC 的情况下仍能取得较高电导率。对于 DFHF-TQA-0.75 膜而言,其 IEC 为 1.31 meq·g⁻¹,在 80 °C 下的电导率为 76.1 mS·cm⁻¹。此外,DFHF-TA-x 膜还具有较好的耐碱性和热稳定性,可用作阴离子交换膜。

关键词: 燃料电池; 阴离子交换膜; 低溶胀

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) are drawing more attention than proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) owing to their faster electrokinetics, higher catalyst resistance to carbon monoxide and wider choice of non-precious metal catalysts (e.g. Ni, Co and Ag). As a critical component in AEMFCs, anion exchange membranes (AEMs) play a role in separating the fuel and oxygen and simultaneously transferring hydroxide ions. Better than PEMs, the migration of hydroxide ions inside AEMs starts from the anode to cathode, and is opposite to the diffusion direction of fuel, effectively preventing the fuel crossover of AEMs and facilitating the full utilization of fuels. However, the inherent lower mobility of OH^- than H^+ makes it hard to improve the conductivity of AEMs to the level of PEMs. This makes it particularly necessary to design efficient polymer structures with high ionic exchange capacity (IEC). Paradoxically, many more hydroxide conduction groups introduced to the polymer electrolytes usually result in high water uptake, excessive membrane swelling and poor mechanical stability. To disentangle the conductivity/swelling dilemma in AEMs, it is essential to fabricate AEMs with well-designed microstructure which promotes the OH^- conduction efficiency. Here, we prepared two types (macrocrosslinked-type and side-chain-type) of AEMs, and investigated the structure-property relationship of the membrane.

First of all, a series of novel macrocrosslinked imidazolium-based anion exchange membranes (AEMs) with high hydroxide conductivity and dimensional stability were synthesized by crosslinking poly(vinyl imidazole) ionic liquid with bromide-terminated poly(ether sulfone) via Menshutkin reaction. The contiguous imidazolium cations along the polyolefin backbone are found to aggregate and connect to form continuous hydroxide transport microchannels by the introduction of long hydrophobic poly(ether sulfone) chain as evidenced by atomic force microscopy (AFM). As a consequence, a

high hydroxide conductivity of $78.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ was achieved for the crosslinked PES/PVHIL-0.4 membrane at $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Fuel cell test using the PES/PVHIL-0.4 membrane exhibits an open circuit voltage of 1.039 V and peak power density of 109.5 mW cm^{-2} at the current density of 190 mA cm^{-2} at $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Furthermore, a series of fluorine-containing poly(arylene ether sulfone)s with multifunctionalized flexible pendant ammonium cation (DFHF-TQA-x) was synthesized by grafting hydroxyl-bearing trifunctional moieties 2,4,6-tri(dimethyl aminomethyl)-phenol (TDAP) into fluorine-bearing poly(ether sulfone) matrix, followed by functionalization with bromine-bearing (*u*-bromoalkyl)trimethyl ammonium (Br-*n*-QA). The incorporation of the multi-functionalized pendant ammonium cation facilitates the aggregation of the ionic clusters leading to the formation of hydrophilic/hydrophobic microphase separation and microchannels. As a result, an enhancement of OH^- conductivity in low IEC can be achieved. The as-synthesized AEMs not only possess higher mechanical properties and ion conductivity, but also lower water uptake and swelling than traditional AEMs with monofunctional ammonium cation. Specially, the DFHF-TQA-0.75 membrane with the highest IEC of $1.31 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ achieves the OH^- conductivity of $76.1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ at $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Moreover, the membranes also exhibit good alkaline and thermal stability.

Key words: Fuel Cells; Anion Exchange Membranes; Low Swelling

目录

第一章 绪论	1
1.1 燃料电池概述	1
1.1.1 燃料电池的工作原理	1
1.1.2 燃料电池的特点	2
1.1.3 燃料电池的分类	3
1.2 聚合物电解质膜燃料电池概述	3
1.2.1 质子交换膜燃料电池	4
1.2.2 阴离子交换膜燃料电池	5
1.3 燃料电池用阴离子交换膜概述	7
1.3.1 脂肪主链型阴离子交换膜	7
1.3.2 芳香主链型阴离子交换膜	14
1.4 课题的提出	20
第二章 实验测试方法	23
2.1 有机分子及聚合物的结构表征	23
2.1.1 红外光谱(FTIR).....	23
2.1.2 核磁共振(NMR)	23
2.1.3 凝胶液相色谱(GPC).....	23
2.1.4 能量色散 X 射线光谱(EDX)	24
2.2 阴离子交换膜的形态测定与性能测试	24
2.2.1 扫描电镜(SEM)	24
2.2.2 原子力显微镜(AFM).....	25
2.2.3 小角 X 射线散射(SAXS)	25
2.2.4 离子电导率	25
2.2.5 离子交换容量(IEC).....	26
2.2.6 含水率(WU).....	27

2.2.7 溶胀率(SR)	27
2.2.8 热重分析(TGA)	28
2.2.9 机械性能	28
2.2.10 耐碱性	28
2.2.11 单电池性能	28
第三章 大分子交联型阴离子交换膜的制备与表征	30
3.1 引言	30
3.2 实验部分	30
3.2.1 实验药品	30
3.2.2 大分子交联型阴离子交换膜的制备	32
3.3 结果与讨论	35
3.3.1 聚合物与 PES/PVHIL-x 阴离子交换膜的合成与表征	35
3.3.2 PES/PVHIL-x 阴离子交换膜的形态表征	39
3.3.3 离子交换容量、交联度和凝胶分率	42
3.3.4 含水率和溶胀率	43
3.3.5 离子电导率	44
3.3.6 热稳定性	46
3.3.7 机械性能	46
3.3.8 耐碱性	47
3.3.9 单电池测试	49
3.4 本章小结	50
第四章 密集柔性侧链阴离子交换膜的制备与表征	51
4.1 引言	51
4.2 实验部分	51
4.2.1 实验药品	51
4.2.2 密集柔性侧链阴离子交换膜的制备	52
4.3 结果与讨论	55

4.3.1 聚合物和 DFHF-TQA-x 阴离子交换膜的合成与表征.....	55
4.3.2 DFHF-TQA-x 阴离子交换膜的形貌表征.....	59
4.3.3 离子交换容量、含水率、溶胀率.....	61
4.3.4 离子电导率.....	62
4.3.5 热稳定性.....	64
4.3.6 机械性能.....	65
4.3.7 耐碱性.....	65
4.3.8 单电池测试.....	66
4.4 本章小结.....	67
第五章 结论.....	68
参考文献.....	69
攻读硕士期间发表论文情况.....	81
致谢.....	82

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Chapter 1 Literature review	1
1.1 Fuel cells	1
1.1.1 Working mechanism of fuel cells	1
1.1.2 Features of fuel cells.....	2
1.1.3 Classification of fuel cells	3
1.2 Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)	3
1.2.1 Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)	4
1.2.2 Anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs).....	5
1.3 Anion exchange membranes (AEMs) for fuel cells	7
1.3.1 Polyolefines AEMs.....	7
1.3.2 Aromatic polymer AEMs.....	14
1.4 Proposed projects for AEMs	20
Chapter 2 Experimental methods	23
2.1 Structure characterization of polymers	23
2.1.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	23
2.1.2 Nuclear magnetic resonance (NMR).....	23
2.1.3 Gel permeation chromatography (GPC).....	23
2.1.4 Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX)	24
2.2 Morphology and performance of AEMs	24
2.2.1 Scanning electron microscope (SEM).....	24
2.2.2 Atomic force microscope (AFM)	25
2.2.3 Small angle X-ray scattering (SAXS)	25
2.2.4 Ionic conductivity.....	25
2.2.5 Ionic exchange capacity (IEC)	26

2.2.6 Water uptake (WU).....	27
2.2.7 Swelling ration (SR).....	27
2.2.8 Thermal gravity analysis (TGA)	28
2.2.9 Mechanical property.....	28
2.2.10 Alkaline stability.....	28
2.2.11 Single cell performance.....	28
Chapter 3 Macrocrosslinked imidazole-based AEM.....	30
3.1 Introduction.....	30
3.2 Experimental section	30
3.2.1 Reagents and materials.....	30
3.2.2 Preparation of the macrocrosslinked AEMs.....	32
3.3 Results and discussion	35
3.3.1 Synthesis and characterization of polymers and AEMs	35
3.3.2 Morphology of the macrocrosslinked AEMs	39
3.3.3 IEC, DC and fraction gel.....	42
3.3.4 Water uptake and swelling ratio	43
3.3.5 Ionic conductivity.....	44
3.3.6 Thermal stability.....	46
3.3.7 Mechanical property.....	46
3.3.8 Alkaline stability.....	47
3.3.9 Single cell performance.....	49
3.4 Conclusions.....	50
Chapter 4 Multifunctional grated ammonium AEMs	51
4.1 Introduction.....	51
4.2 Experimental section	51
4.2.1 Reagents and materials.....	51
4.2.2 Preparation of the multifunctionalized grafting AEMs	52

4.3 Results and discussion	55
4.3.1 Synthesis and characterization of polymers and AEMs	55
4.3.2 Morphology of the multifunctionalized AEMs	59
4.3.3 IEC, water uptake and swelling ratio	61
4.3.4 Ionic conductivity	62
4.3.5 Thermal stability	64
4.3.6 Mechanical property	65
4.3.7 Alkaline stability	65
4.3.8 Single cell performance	66
4.4 Conclusions	67
Chapter 5 Summary	68
References	69
Lists of publications	81
Acknowledgements	82

第一章 绪论

1.1 燃料电池概述

当今世界,飞速发展。当日新月异的科学与技术给我们的生活带来便捷之时,日益短缺的能源问题也愈发突出。未来社会的可持续发展必须建立在开发绿色、高效、清洁、安全的新能源基础之上^[1]。当前,各国研究者所致力开发的替代能源涵盖风能、潮汐能、太阳能和燃料电池等方面。其中,燃料电池(Fuel Cell)作为一种直接将储存于物质中的化学能转化为电能的能源转化装置,不受“卡诺循环”的限制,不排放 NO_x 、 SO_x 和粉尘等物质,发电效率高,环境友好,被誉为 21 世纪首选的高效、清洁的产能技术^[2]。美国政府曾将燃料电池技术列为仅次于超导材料和基因组计划之后的第三项高端技术^[3]。

1.1.1 燃料电池的工作原理

燃料电池结构简单,主要是由阳极、阴极、外电路和具有良好导电性的电解质等四个部分组成。根据原电池工作的原理,可以利用氧化还原反应,通过不断地向燃料电池装置输送燃料实现化学能到电能的直接转化^[4]。下面,以最常见的 H_2/O_2 燃料电池为例,阐述燃料电池的工作原理。各电极上的半反应如下所示(E^0 表示标准电极电势):

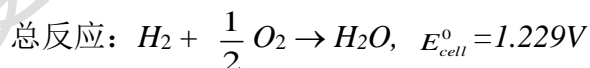
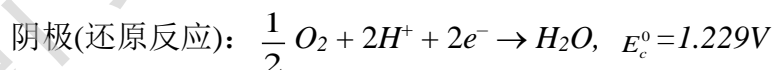
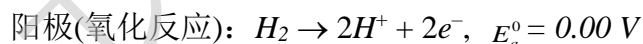
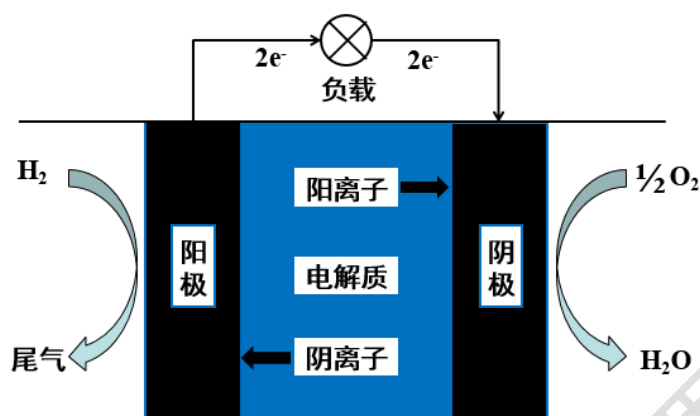


图 1.1 为 H_2/O_2 燃料电池在酸性电解质中工作的结构示意图:燃料(氢气)在阳极催化剂的作用下发生氧化反应生成质子和电子,得到的电子经过外电路向阴极传导,同时质子在电解质溶液中向阴极移动;迁移至阴极的质子和电子在阴极催化剂的作用下和通入的氧气发生还原反应生成水。如此往复,燃料电池通过电子的传导和离子的迁移形成闭合回路,从而完成化学能向电能的直接转化。

图 1.1 H₂/O₂ 燃料电池工作原理示意图Fig. 1.1 Schematics of working mechanism of H₂/O₂ fuel cells

1.1.2 燃料电池的特点

燃料电池利用电化学反应来直接利用能源，涉及电催化、电化学、材料科学等学科理论，与传统的产能技术相比有如下优点^[5,6]：

(1) 效率高。燃料电池利用电化学反应原理，将蕴藏在燃料和氧化剂里的化学能直接转换成电能，不存在使用传统热机进行火力发电时的热能和机械能损失，不受“卡诺循环”的限制，转化效率在 45%–60%。

(2) 环保。常规火力发电在燃烧过程中会产生大量氮氧化物、硫化物和粉尘等污染性产物。相比之下，燃料电池在工作过程中只产生水和 CO₂，不污染环境。另外，燃料电池组件简单，运行稳定，噪声小。

(3) 燃料多样。燃料电池的燃料选择范围多种多样，既能是煤气、沼气和液化燃料，也能是酸、醇、醛等碳氢化合物。根据各地实际情况的不同，可以选择不同的燃料进行燃料电池发电。目前使用最为广泛的为氢气和甲醇。

(4) 寿命长。燃料电池的两个电极只是电化学反应发生的场所，主要负责传输电子，不参与反应，没有电极损耗，因此工作寿命长。

(5) 方便灵活。燃料电池仅由电极、电解质和外电路组成，体积小，结构简单，方便组装。做为一个“组合体”，其配件可在工厂先加工后再运送至指定地点进行组装。在组装过程中，可根据实际需要安装成不同大小的电池组或发电站。

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