

学校编码: 10384
学号: 20620081151622

分类号__密级__
UDC__

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

燃料电池用阴离子交换膜的制备及其性能
研究

Preparation and characterization of alkaline anion exchange
membranes for application in fuel cells

杨义旭

指导教师姓名: 方军 副教授
专 业 名 称: 工业催化
论文提交日期: 2011 年 月
论文答辩时间: 2011 年 月
学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2011 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

燃料电池 (Fuel Cells), 作为一种高效、环保的新能源技术, 在通信、军事、交通运输等领域有广阔的应用前景。碱性阴离子交换膜燃料电池 (Alkaline anion exchange membranes fuel cells, AAEMFCs), 是燃料电池的一个分支, 这种燃料电池结合了传统的碱性燃料电池和聚合物电解质燃料电池的优点。AAEMFCs 的工作环境是碱性的, 所以在 AAEMFCs 中可以使用非贵金属作为电极催化剂, 而且氢氧根基团的传递方向与液体燃料, 诸如甲醇、乙二醇、乙醇等传递方向相反, 可消除因电渗析产生的液体燃料渗透, 同时阳极产物水可以作为阴极的反应物简化了电池的水管理系统。

碱性阴离子交换膜是碱性阴离子交换膜燃料电池的关键部件, 起传递氢氧根基团和分隔阴阳极作用。本论文制备了两种阴离子交换膜, 并对两种阴离子交换膜在 AAEMFCs 中的应用进行了评估。

一是以乙烯-四氟乙烯共聚物薄膜 (Ethylene Tetra Fluoro Ethylene, ETFE) 为基底膜, 采用预辐射接枝技术制备了多季铵盐型阴离子交换膜。基底膜 ETFE, 在钴源中氮气气氛下预辐射剂量为 90K Gy, 在辐射产生的陷落自由基的引发下, 在膜上先接枝对氯甲基苯乙烯 (VBC), 然后经过三乙烯二胺 (DABCO) 交联季铵化、对二氯苄 (DCX) 烷基化、三甲胺 (TMA) 二次季铵化, 经氢氧化钾 (KOH) 碱化后, 最后得到碱性多季铵盐阴离子交换膜 (Alkaline anion exchange membranes, AAEMs)。根据第一步接枝反应, VBC 接枝率的不同, 考察了三个系列 (Membrane#1、Membrane#2、Membrane#3) 的阴离子交换膜的物理及电化学性能。制备的三个系列阴离子交换膜, 30°C 时电导率分别为 $3.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $3.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 及 $2.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 并且在 20~80°C 范围内膜的电导率随着温度的升高而不断变大。以 Membrane#2 系列膜为主要研究对象制备了膜电极, 并考察了其在 H_2/O_2 燃料电池中的应用。测试环境中不存在任何液体电解质, 40°C 的测试温度下, 燃料电池的开路电压为 1.034V, 功率密度峰值为 48 mW cm^{-2} , 是在电流密度为 69 mA cm^{-2} 下测得的。这种多季铵盐型阴离子交换膜展示在燃料电池中应用的良好前景, 下一步工作着重于膜电极制备工艺的改进和燃料电池操作

条件的优化。

二是以二甲基二烯丙基氯化铵 (Dimethyl diallyl ammonium chloride, DMDAAC) 和甲基丙烯酸正丁酯 (N-butyl methacrylate, BMA) 为单体, 采用自由基聚合的方法, 合成了聚合物 DMDAAC/BMA, 并成膜制备了 DMDAAC/BMA 聚合物阴离子交换膜。研究了反应溶剂种类、引发剂种类、聚合助剂等因素对聚合反应的影响, 优化了聚合反应的条件。确定了 DMDAAC/BMA 聚合的最佳反应条件是为以甲苯作为溶剂, 溶剂和单体体积比为 1:1, AIBN 作为引发剂, 引发剂用量是单体的 1%(wt), 聚合助剂采用 0.01%(wt) 的 Na₂EDTA, 反应时间是 6h, 反应温度是 60℃。当 DMDAAC: BMA=1:5 (摩尔比) 时, 制得的氢氧型 DMDAAC/BMA 聚合物阴离子交换膜离子交换容量为 0.32mmol·g⁻¹, 热稳定性良好, 在 200℃ 前性质稳定, 30℃ 下纯水中的电导率为 1.57×10⁻³ S cm⁻¹, 而且电导率随着温度的升高而不断变大, 90℃ 时电导率最高可达到 4.9×10⁻³ S cm⁻¹ 具备在燃料电池中使用的可能。

关键词: 碱性阴离子交换膜燃料电池; 阴离子交换膜; 辐射接枝; 自由基聚合

Abstract

Fuel cells, as a sort of environment friendly and high-efficiency new energy technology, have wide application in communication, military and transportation. Alkaline anion exchange membranes fuel cells (AAEMFCs), is a branch of fuel cells, which combine the advantages of traditional alkaline fuel cells and polymer electrolyte membranes fuel cells. Due to the alkaline working condition in AAEMFCs, non-noble metal catalysts can be used in electrodes, and the transferring direction of OH⁻ opposes to that of the liquid fuel such as methanol, ethylene glycol and ethanol, which reduce the fuel permeability caused by electro-osmosis, furthermore in AAEMFCs water produced at the anode can be consumed as a reactant at the cathode simplify water management systems.

As a key component in AAEMFCs, anion exchange membranes are used to prevent electrolyte leakage between cathode and anode, and conduct anions. In this study, two kinds of anion exchange membranes have been prepared through two different ways. The physicochemical and electrochemical properties of the two kinds of anion exchange membranes were also characterized and their applications in AAEMFCs were evaluated.

Multi-quaternary ammonium groups' type anion exchange membranes prepared through pre-irradiation grafting method based on ETFE. The based membranes ETFE were pre-irradiated with a ⁶⁰Co γ-ray source to a total dose of 90K Gy in N₂, subsequently monomers such as VBC, DABCO, DCX, and TMA were grafted onto the ETFE orderly. Then the resulting multi-quaternary ammonium groups' type anion exchange membranes were alkalified by KOH to get the alkalization anion multi-quaternary ammonium groups' type anion exchange membranes (AAEMs). According to the different degree of grafting of VBC, the resulting AAEMs were assigned as Membrane#1, Membrane#2, and Membrane #3. The ionic conductivities of the three series resulting AAEMs ranged from 2.6×10⁻²S/cm to 3.9×10⁻²S/cm at 30°C and the ionic conductivities increased with the

testing temperature increasing from 20°C to 80°C. The series of Membrane#2 were selected for fuel cell performance study due to the highest ionic conductivities and proper chemical properties. Firstly, the membranes of Membranes#2 were made into membrane electrode assembly (MEA), and then the MEA were assembled into H₂/O₂ fuel cell testing system. The fuel cell system containing the AAEM produced for this study exhibited an open circuit voltage (OCV) of 1.034V and a maximum power density of 48mWcm⁻² when current density was 69mA cm⁻² at the operating temperature of 40°C. This type of multi-quaternary ammonium groups' type anion exchange membranes is promising for use in alkaline fuel cells.

Anion exchange membranes based on the copolymer of Dimethyl diallyl ammonium chloride (DMDAAC) and N-butyl methacrylate (BMA) prepared through polymerization and alkalization. The influence of solvent and initiator, and the effect of polymerization additive have been investigated in the polymerization; the conditions for polymerization have been optimized. Finally, the optimum reaction conditions were chosen as followed: toluene was used as solvent, volume ration of solvent and monomers was 1:1, 1 % (wt.) of AIBN was used as initiator, 0.01% (wt.) of Na₂EDTA was used as polymerization additive, reaction time was 6h, and reaction temperature was 60°C. The anion exchange membranes based on the copolymers when the mole ratio of DMDAAC and BMA was 1:5, have the best properties. The IEC of the anion exchange membrane was 0.32mmol·g⁻¹. The OH⁻ ionic conductivity of the anion exchange membranes was 1.57×10⁻³ S cm⁻¹ at 30°C in deionized water, and increased with the increasing of temperature, which could reached to 4.9×10⁻³ S cm⁻¹ at 90°C. The membranes also exhibited good thermal stability under 200 °C. Therefore, the anion exchange membranes based on the copolymers of DMDAAC and BMA have perspectives for alkaline fuel cell applications.

Key Words: Alkaline anion exchange membranes fuel cells; Anion exchange membranes; Radiation grafting; Radical polymerization

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
引 言.....	1
第一章 绪论.....	2
1.1 燃料电池概述.....	2
1.1.1 燃料电池的构成及工作原理.....	3
1.1.2 燃料电池的特点及分类.....	4
1.2 碱性燃料电池.....	7
1.3 质子交换膜燃料电池.....	8
1.4 碱性阴离子交换膜燃料电池.....	9
1.4.1 碱性阴离子交换膜燃料电池的原理及特点.....	9
1.4.2 碱性阴离子交换膜燃料电池的研究现状.....	10
1.5 阴离子交换膜及膜电极.....	12
1.5.1 用于燃料电池中阴离子交换膜的要求.....	13
1.5.2 用于燃料电池中的阴离子交换膜的研究现状.....	14
1.5.3 膜电极的组成.....	18
1.5.4 膜电极的制备.....	19
1.6 本论文的主要内容.....	20
1.6.1 选题背景.....	20
1.6.2 研究内容.....	20
参 考 文 献.....	22
第二章 实验装置及测试方法.....	28
2.1 实验仪器.....	28
2.2 膜性能测试方法.....	29
2.2.1 膜的接枝率的测定.....	29

2.2.2 膜的红外光谱表征.....	29
2.2.3 膜的元素分析测定.....	29
2.2.4 膜的热稳定性表征.....	30
2.2.5 膜的含水率的测定.....	30
2.2.6 膜的离子交换容量测定.....	31
2.2.7 膜的电导率的测定.....	31
2.2.8 膜的化学稳定性表征.....	32
2.3 膜电极及电池系统搭建.....	32
2.3.1 膜电极的制备.....	32
2.3.2 膜电极微观形貌观察.....	33
2.3.3 单电池系统的组装及测试.....	34
参 考 文 献.....	36
第三章 辐射接枝制备多季铵盐型阴离子交换膜及其在燃料电池中的 应用.....	37
3.1 实验药品.....	37
3.2 辐射接枝的基本原理和方法.....	38
3.3 基底膜的选择.....	39
3.4 阴离子交换膜的制备.....	40
3.4.1 预辐射反应.....	42
3.4.2 接枝反应.....	42
3.5 实验结果及讨论.....	43
3.5.1 接枝率及元素分析结果.....	43
3.5.2 红外光谱分析.....	45
3.5.3 热稳定性分析.....	46
3.5.4 含水率及吸甲醇率.....	48
3.5.5 离子交换容量.....	49
3.5.6 电导率测定.....	50
3.5.7 化学稳定性分析.....	53
3.6 膜电极及单电池系统研究.....	54
3.6.1 膜电极.....	54

3.6.2 单电池的表征	56
3.7 小结	58
参 考 文 献	59
第四章 以二甲基二烯丙基氯化铵为主要单体制备阴离子交换膜	61
4.1 实验药品	62
4.2 实验仪器及测试方法	63
4.2.1 实验仪器	63
4.2.2 粘度测试方法	63
4.3 二甲基二烯丙基氯化铵和甲基丙烯酸正丁酯聚合物的制备	64
4.4 聚合反应条件的优化	65
4.4.1 溶剂对聚合反应的影响	65
4.4.2 引发剂的种类对聚和的影响	66
4.4.3 聚合助剂 Na ₂ EDTA 对聚和的影响	67
4.4.4 反应条件的确定	67
4.5 阴离子交换膜的制备与表征	68
4.5.1 成膜及碱化	68
4.5.2 氢氧型 DMDAAC/BMA 聚合物膜的溶解性能	68
4.5.3 红外光谱测定 (FT-IR)	69
4.5.4 膜的含水率 (WU) 和吸甲醇性 (MU)	70
4.5.5 膜的离子交换容量 (IEC) 和元素分析结果	71
4.5.6 膜的离子电导率测定	72
4.5.7 膜的热稳定性分析	73
4.5.8 膜的 SEM 分析	74
4.4 小结	75
参 考 文 献	76
第五章 总结与展望	78
硕士期间发表论文及专利	80
致谢	81

Contents

Abstract	I
Preface	1
Chapter 1: Introduction	2
1.1 Overview of fuel cells	2
1.1.1 Basic compositions and operation principles of fuel cells	3
1.1.2 Characteristics and classifications of fuel cells	4
1.2 Alkaline fuel cells (AFCs)	7
1.3 Proton exchange membranes fuel cells (PEMFCs)	8
1.4 Alkaline anion exchange membrane fuel cells (AAEMFCs)	9
1.4.1 Basic characteristics and operation principles of AAEMFCs	9
1.4.2 Research status of AAEMFCs.....	10
1.5 Anion exchange membrane (AEM) and membrane electrode assembly (MEA)	12
1.5.1 Special requirements of AEM for AAEMFCs	13
1.5.2 Research status of AEM for AAEMFCs	14
1.5.3 Composition of MEA.....	18
1.5.4 Preparation of MEA	19
1.6 Objective and research contents of this dissertation	20
1.6.1 Background of this dissertation	20
1.6.2 Research contents of this dissertation.....	20
References	22
Chaper 2: Experimental equipments and methods	28
2.1 Experimental equipments	28
2.2 Characterization	29
2.2.1 Degree of grafting measurement (D.O.G).....	29
2.2.2 FT-IR	29

2.2.3 Elemental analysis	29
2.2.4 Thermal gravimetric analysis (TGA).....	30
2.2.5 Water uptake measurement (WU)	30
2.2.6 Ion exchange capacity (IEC)	31
2.2.7 Ionic conductivity	31
2.2.8 Chemical stability	32
2.3 MEA and fuel cell system construction	32
2.3.1 Preparation of MEA	32
2.3.2 SEM of MEA.....	33
2.3.3 Assembly and testing of the fuel cell system	34
References	36
Chaper 3: Preparation and fuel cell testing of multi-quaternary ammonium groups' type anion exchange membranes	37
3.1 Experimental reagents.....	37
3.2 Fundamental principles and methods of radiation grafting	38
3.3 Selecting of based membranes	39
3.4 Preparation of anion exchange membranes	40
3.4.1 Pre-irradiation reaction.....	42
3.4.2 Grafting reaction	42
3.5 Results and discussion	43
3.5.1 D.O.G and elemental anaysis	43
3.5.2 FT-IR	45
3.5.3 TGA	46
3.5.4 Watre uptake and methanol uptake	48
3.5.5 IEC	49
3.5.6 Ionic conductivity	50
3.5.7 Chemical stability	53
3.6 Study on MEA and fuel cell system	54
3.6.1 MEA	54
3.6.2 Fuel cell test	56

3.7 Conclusions	58
References	59
Chapter 4 :Preparation of anion exchange membranes based on the copolymer of DMDAAC and BMA.....	61
4.1Experimental reagents.....	62
4.2Equipments and testing methods	63
4.2.1 Equipments.....	63
4.2.2 Viscosity test method	63
4.3Synthesis of DMDAAC and BMA copolymer	64
4.4Optimization of polymerization conditions.....	65
4.4.1 Effect of solvent on polymerization.....	65
4.4.2 Effect of initiator on polymerization	66
4.4.3 Effect of Na ₂ EDTA on polymerization.....	67
4.4.4 Determination of reaction conditions	67
4.5 Preparation and characterization of anion exchange membrane.....	68
4.5.1 Membrane forming and alkalization.....	68
4.5.2 Solubility	68
4.5.3 FT-IR	69
4.5.4 WU and MU.....	70
4.5.5 IEC and elemental analysis.....	71
4.5.6 Ionic conductivity	72
4.5.7 Thermal stability	73
4.5.8 SEM.....	74
4.4Summary.....	75
Reference	76
Chaper 5: Summary and prospects	78
List of Publication.....	80
Acknowledgements.....	81

引言

近现代 200 年间的三次工业革命使人类社会的技术水平得到了突飞猛进的发展，每一次技术的进步都得益于对能源的工业化应用。能源是维持人类社会进步的基础和动力，是改善人民生活不可或缺的保障。对能源技术的开发，研究和利用，是衡量一个国家科技水平和人民生活水平的重要指标。人类社会发展的脚步是不断向前的，人口越来越多，能源需求越来越大，伴随而来的是能源消耗带来的环境问题和地球上可供人类利用的煤、石油、天然气等化石能源日益枯竭的困扰。能源的合理开发，可持续利用，环保使用能源等问题成为全世界各个国家关注的焦点，能源问题已经上升为国家战略的高度。为了避免因能源问题引起的危机，世界各国正投入大量的人力、物力积极寻求各种高效、安全、清洁的能源技术。其中燃料电池技术以其高能量转化效率，环境友好等优点，成为近年来备受瞩目的新能源技术。

燃料电池不同于常规意义上的电池，是一种直接以电化学方式等温的将化学能转变为电能电学单元。燃料电池由于不经过热机过程，因此不受卡诺循环的限制，其能量转化效率最高可达 70% 以上，只要持续不断地供给燃料和氧化剂，燃料电池就可以持续工作。不用于工业上对石油、煤、天然气三种能源的单一依赖，燃料电池的燃料选择是多样化的，氢气、醇类、醛类、甲烷、氨气等碳氢化合物或富含氢气的重整气都可以作为燃料。目前，对燃料电池的开发利用非常广泛，多种类型的燃料电池已经成功的应用于航天器、汽车、便携式电源以及分布式电站等领域。

聚合物电解质膜燃料电池是燃料电池的一个重要分支，其特点在于利用高分子膜作为电解质传导离子，并起到分隔燃料和氧化剂的作用。目前聚合物电解质膜燃料电池主要有质子交换膜燃料电池和碱性阴离子交换膜燃料电池。2010 年 6 月 UTC 动力公司生产的 PureMotion120 型质子交换膜燃料电池公交车以氢气作为燃料，在 290-580V DC 的范围内净发出电力 120kW，电池系统耐用时间超过 7000 小时。而碱性膜燃料电池结合了碱性燃料电池和聚合物电解质膜燃料电池的优点，具有启动快、能量密度高、反应温度低等特点。

第一章 绪论

1.1 燃料电池概述

燃料电池是一种将化学能转化为电能的电化学装置，化学能来源于燃料和氧化剂的化学反应产生，这个过程不经过燃烧，因此燃料电池的能量转化不受卡诺循环的限制，燃料的能量转化效率高。只要给燃料电池的阴阳极不断供给燃料和氧化剂，燃料电池就可以不断地输出电能。通常作为燃料电池燃料的物质包括氢气、氨气、醇类、甲烷等碳氢化合物，而通常使用的氧化剂是纯氧或者空气，因此燃料电池化学反应的排废物主要是水和二氧化碳，相较于传统的能源装置，燃料电池对环境是极其友好的^[1-3]。

燃料电池的发展至今已有 170 多年的历史了。第一个燃料电池装置是由 William Robert Grove 于 1939 年发明的，他在使用两个铂电极电解硫酸时发现，析出的氢气和氧气具有电化学活性，能在两极产生约 1V 的电势差，串联几个这样类似的装置，就可得到可供利用的电动势。“燃料电池”这个概念是由 Ludwig Mond 和 Charles Langer 于 1889 年提出的。最早对燃料电池进行深度研究的学者是 Friedrich Wilhelm Ostwald，他从热力学理论上证实了，燃料的低温电化学氧化优于其高温燃烧，并指出燃料电池的效率转化不受卡诺循环的限制。1932 年，剑桥大学的 Francis Thomas Bacon 博士，用镍网作为气体扩散电极，以及采用不易腐蚀电极的氢氧化钾作为电解质，制备了第一个碱性燃料电池——Bacon 电池。1959 年在经历了 27 年的不断钻研，Bacon 博士制造出一台供电功率为 5kW 的，真正能工作的燃料电池。以上科研工作者的研究为今天人们所知的燃料电池的快速发展奠定了理论和实践基础。

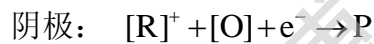
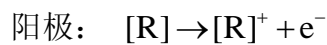
燃料电池现代的发展开始于 20 世纪 60 年代初，美国通用汽车公司的两位化学家 Willard Thomas Grubb 和 Leonard Niedrach，发明的以磺化聚苯乙烯离子交换膜为电解质的燃料电池，首次作为主电源在飞船（Gemini 空间项目）上使用。20 世纪 60 年代，Pratt Whitney 基于 Bacon 电池技术研发的碱性燃料电池被应用在在美国航天管理局的阿波罗登月飞船上作为辅助电源，为人类登月做出了积极地贡献。在空间应用方面取得巨大进展，促使科研人员将这种技术由航天转向地

面。但是由于制造燃料电池原材料价格的昂贵和批量化生产技术不过关等问题，燃料电池在地面上的商业化应用进展比较缓慢。尽管困难重重，但是经济发展，人口增长带来的能源危机，仍促使各国不断加大投入，制定了一系列的发展计划，开发这种前景良好的新能源技术^[4-9]。

1.1.1 燃料电池的构成及工作原理^[1,3,4,6]

燃料电池系统包括核心系统和辅助系统，核心系统是电堆。一节燃料电池主要是由电极、电解质、双极板和外部电路四部分构成，通常一节燃料电池运行时，工作电压为 0.6~0.8V，要产生足够的电压就需要把许多电池串联起来，这就是电堆。要实现电池组的应用还需要燃料（如氢、甲醇、氨气）供给分系统、氧化剂（如纯氧、空气）供应分系统、水热管理系统、电输出管理系统等辅助系统的协助。

燃料电池是一种能量转化单元，它按照电化学原理，等温地将贮存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能。燃料电池中发生的氧化还原反应可用以下方程式表示：



其中[O]代表氧化剂，[R]代表燃料，P代表反应产物。

燃料电池工作时，燃料由燃料电池的阳极进入，在催化剂的作用下发生氧化反应，生成阳离子并给出自由电子；自由电子经外电路到达阴极，并和阴极进入的氧化剂在催化剂的作用下发生氧化反应，生成阴离子，阴离子与阳极产生的阳离子结合成反应产物，伴随未反应完全的反应物一起排出到电池外。电子经过外部电路由阳极到达阴极做功的过程就是电能产生的过程。图 1.1 是几种燃料电池的原理示意图。

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