

文章编号:2095-0411(2015)03-0013-05

交联剂含量对碱性阴离子交换膜性能的影响

林本才^{1,2},冯天英¹,乔 刚¹,储富强¹,袁宁一^{1,2},丁建宁^{1,2}

(1.常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;2. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心,江苏 常州 213164)

摘要:通过紫外光引发聚合的方法制备了碱性阴离子交换膜,通过万能试样机、热重分析仪和电化学工作站研究了碱性阴离子交换膜的机械性能、热稳定性和电导率,并考察了交联剂对二乙烯基苯的含量对碱性阴离子交换膜性能的影响。实验结果表明交联剂的含量对碱性阴离子交换膜热稳性几乎没有影响;随着交联剂含量的增加,碱性阴离子交换膜的弹性模量和抗张强度逐渐增大,但是阴离子交换膜的吸水率、溶胀度和电导率逐渐降低。通过控制交联剂的含量可以很好地调节碱性阴离子交换膜的综合性能,当交联剂质量分数为 4%时,碱性阴离子交换膜的抗张强度为 13.6MPa,弹性模量为 449MPa,30℃时电导率达到 $3.3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这些实验结果表明该类碱性阴离子交换膜具有很好的应用前景。

关键词:离子液体;交联剂;阴离子交换膜;燃料电池

中图分类号:O 69

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.03.003

Effect of the Content of Crosslinker on the Performance of Alkaline Anion Exchange Membrane

LIN Bencai^{1,2}, FENG Tianying¹, QIAO Gang¹, CHU Fuqiang¹, YUAN Ningyi^{1,2}, DING Jianning^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164,China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering,Changzhou 213164,China)

Abstract: Alkaline anion-exchange membranes (AEMs) are prepared by irradiation with UV light. The thermal stability, mechanical properties and conductivity of AEMs were characterized by thermogravimetric analyzer, Instron universal testing machine and electrochemical workstation, respectively. The effect of crosslinker (divinylbenzene, DVB) content on the properties of the AEMs was systematically studied. The results showed that the crosslinker content has little influence on the thermal stability of the AEMs. The values of tensile strength and elastic modulus of the AEMs are increased, while the water uptake, swelling degree and conductivity of AEMs are decreased with increasing the crosslinker content. The properties of the AEMs could be well adjusted by changing the content of crosslinker. The AEM with 4% DVB shows the tensile strength of 13.6MPa, elastic modulus of 449MPa, and the conductivity of $3.3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30℃. The AEMs show good potential applications in alkaline anion exchange membrane fuel cells.

Key words: ionic liquids; cross-linker; anion exchange membrane; fuel cells

收稿日期:2015-03-27。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51303017,21476031)。

作者简介:林本才(1984—),男,山东临沂人,博士,讲师,主要从事新能源材料及器件的研究。

燃料电池是一种直接将燃料中的化学能转化为电能的转换装置,因其具有无污染、高效率的特点而受到学术界和工业界的广泛关注。燃料电池主要有 3 个组成部分:催化剂、聚合物电解质膜和双极板。其中聚合物电解质膜起到阻隔燃料和传导离子的双重作用。根据传递离子的不同聚合物电解质膜可分为 2 类:酸性的质子交换膜(PEM)和碱性阴离子交换膜(AEM),相对应的燃料电池分为质子交换膜燃料电池和碱性阴离子交换膜燃料电池。过去几十年,聚合物电解质膜的研究主要集中在 PEM,目前应用最多的 PEM 是以 Nafion 膜为代表的全氟磺酸聚合物膜。这类聚合物膜优点突出,但是缺点也比较明显:价格昂贵、机械强度不高、工作温度低、燃料渗透率高等,另外 PEM 必须和贵金属催化剂配合使用,也增加了燃料电池的成本,这些缺点促使研究人员不断开发新型聚合物电解质膜。

最近几年,AEM 引起了研究人员的广泛关注。与质子交换膜燃料电池的酸性工作环境不同,AEM 在碱性介质下工作,燃料电池的阳极氧化和阴极还原反应活性都比较高,可以使用 Ag、Ni 等活性较低的催化剂,从而降低电池成本;另外 AEM 中传递的是 OH^- 离子,其传输方向与燃料的运输方向相反可降低燃料(甲醇等)渗透^[1-2]。AEM 的研究目前主要集中在季铵盐聚合物^[3-4]、咪唑盐聚合物^[5-6]、季磷盐聚合物^[7]、胍盐聚合物^[8]等几种材料。

离子液体具有热稳定性好、电导率高、制备简单、电化学窗口宽等优点,被广泛用于制备电解质材料。苯乙烯和丙烯腈共聚物具有很好的成膜性能和抗氧化性能,是制备质子交换膜和碱性阴离子交换膜优良的基体材料。本文以离子液体、苯乙烯和丙烯腈为原料,通过一种简单的紫外光引发聚合的方法制备了碱性阴离子交换膜,并通过添加交联剂对二乙烯基苯调节阴离子交换膜的性能,考察了交联剂的含量对碱性阴离子交换膜的吸水率、溶胀度、电导率以及热稳定性等性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料试剂

本实验所用化学试剂均为分析纯试剂。1-乙烯基咪唑,对二乙烯基苯,碘甲烷,苯乙烯,安息香乙醚来自 Alfa Aesar 公司。氢氧化钠,氢氧化

钾,丙烯腈,乙酸乙酯,乙醇,乙醚,盐酸均购于国药集团化学试剂有限公司。实验中所用水均为去离子水,所有乙烯基单体在使用前需经过中性氧化铝提纯。

1.2 离子液体 3-甲基-1-乙烯基咪唑碘 ([MVIIm][I]) 的合成

[MVIIm][I] 的合成按照以下步骤:将 4.70g 1-乙烯基咪唑(0.05mol)和 7.10g 碘甲烷(0.05mol)依次加入圆底烧瓶中,室温下氮气保护反应 4h,将反应混合物先后用乙酸乙酯和无水乙醚各洗 2 遍,室温下旋转蒸发除掉产物中的乙醚,室温下将产物放置到真空干燥箱中 24h,即得离子液体([MVIIm][I])。

1.3 碱性阴离子交换膜的制备

将丙烯腈、苯乙烯和 [MVIIm][I] 以质量比为 9:3:8 的配比配制混合液,混合均匀后放置到细口瓶中备用。取适量混合液加入到小玻璃瓶中,将安息香乙醚(占混合液质量的 1%)和不同质量的对二乙烯基苯(混合液质量的 2%~10%)依次加入到小玻璃瓶中,混合均匀后倒入模板,将模板置于紫外灯下照射,30min 后将模板取出,取下聚合物膜后浸泡到 60℃下 1mol/L KOH 溶液中 24h,将聚合物膜的阴离子由 I^- 转换成 OH^- 。再将聚合物膜从 KOH 溶液中取出,浸泡在去离子水中除去膜中残留的 KOH,并及时更新去离子水,直到去离子水的 pH 为中性,取出聚合物膜室温下晾干,备用,即得碱性阴离子交换膜,厚度约为 60 μm 。

1.4 样品表征

采用核磁共振谱(^1H NMR)用 Varian 400MHz 核磁仪对 [MVIIm][I] 的结构和纯度进行表征,氘代 DMSO 为溶剂,TMS 为内标。碱性阴离子交换膜的热稳定性采用 Universal Analysis 2000 热失重分析仪(TGA)进行测试,测试条件为: N_2 气氛,测试温度范围为 30~500℃,升温速率为 10℃/min。采用 Instron Model 3365 万能式样机研究碱性阴离子交换膜的机械性能,测试温度为室温,拉伸速率为 5mm/min。

1.5 电导率测试

碱性阴离子交换膜的电导率通过电化学工作站(Zahner IM6 EX)测到,测试频率为 1Hz~1MHz。

电导率根据下列公式计算得到:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}$$

式中: σ 为阴离子交换膜的电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), l 为两电极之间的距离(cm); S 为测试样品膜的横截面积; R 为样品的阻抗值。

1.6 吸水率和溶胀度的测试

碱性阴离子交换膜吸水率测试方法如下:将试样在室温下浸在去离子水中吸水至饱和状态后取出,迅速用吸水纸将其表面的水分吸干净,快速称量得到碱性阴离子交换膜的湿重,记为 W_w ,然后将该样品放置在 80°C 下的真空干燥箱中干燥,直到样品质量恒定,称重记为干重 W_d 。碱性阴离子交换膜的吸水率 W 即可由下列公式得到:

$$W(\%) = \frac{(W_w - W_d)}{W_d} \times 100\%$$

碱性阴离子交换膜的溶胀度测试方法具体为:将试样剪成长方形,室温下浸在去离子水中 24h,取出,测其湿拾下的长度,记为 X_{wet} ,再将该样品放置在真空干燥箱中, 80°C 下干燥 24h,测量其在干燥状态下的长度,记为 X_{dry} ,碱性阴离子交换膜的溶胀度 S 由下式得到:

$$S(\%) = \frac{X_{\text{wet}} - X_{\text{dry}}}{X_{\text{dry}}} \times 100\%$$

2 结果和讨论

2.1 离子液体及碱性阴离子交换膜的制备

离子液体 $[\text{MVIIm}][\text{I}]$ 由乙烯基咪唑和碘甲烷通过一步法制得,具体实验步骤见实验部分。图 1 是 $[\text{MVIIm}][\text{I}]$ 的 ^1H NMR 图。如图 1 所示,1.64 处的单峰对应图中 a 处的甲基,3.11~3.19 和 3.47~3.52 处的峰对应咪唑环上 4,5 位(b,c)处的氢,4.78~4.87 处的多重峰对应图中 d 处的氢,5.21 和 5.45 处的峰对应图中 e,f 处的氢,咪唑环 2 位(g)处的氢为活泼氢,没有在 ^1H NMR 图中显现出来。核磁图中各峰面积的相对比例如图 1 所示,峰位置和峰面积的相对比例都证明成功制备了离子液体 $[\text{MVIIm}][\text{I}]$ 。以 $[\text{MVIIm}][\text{I}]$ 为原料,添加不同质量分数的交联剂对二乙烯基苯制备碱性阴离子交换膜,记作 $[\text{PMVIIm}][\text{OH}]\text{-DVB}_x$,其中下标 x 为交联剂 DVB 的质量分数。

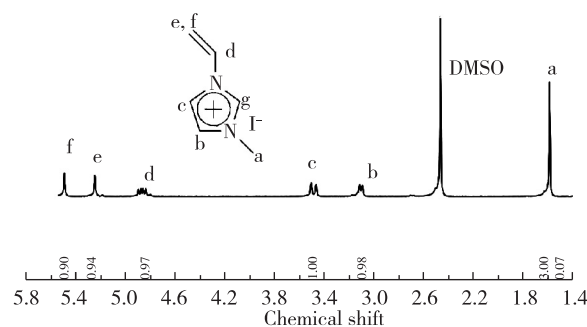


图 1 $[\text{MVIIm}][\text{I}]$ 的核磁共振氢谱图

Fig.1 ^1H NMR spectrum of $[\text{MVIIm}][\text{I}]$

2.2 热稳定性

提高燃料电池的工作温度,可以增强电池阴阳两极特别是阴极还原反应的动力学,提高燃料电池的效率^[10]。因此优异的碱性阴离子交换膜必须具备良好的热稳定性。有研究报道称基于咪唑盐的聚合物电解质膜具有很高的热稳定性^[11]。本文通过 TGA 研究了交联剂 DVB 的含量对碱性阴离子交换膜热稳定性能的影响。图 3 是 $[\text{PMVIIm}][\text{OH}]\text{-DVB}_x$ 系列膜在氮气气氛下典型的 TGA 曲线。所有试样在 120°C 时质量有所损失,这主要是样品中结合水的蒸发造成的。TGA 曲线中在 300°C 左右的失重台阶归因于咪唑基团的降解,而聚合物主链的降解发生在 400°C 左右。TGA 测试结果表明所有样品均显示了良好的热稳定性,而交联剂 DVB 的含量对碱性阴离子交换膜的热稳定性影响甚微,可忽略不计。碱性阴离子交换膜的燃料电池的工作温度一般情况下不高于 100°C ,由图 2 可知 $[\text{PMVIIm}][\text{OH}]\text{-DVB}_x$ 系列碱性阴离子交换膜的降解温度接近 300°C ,因此该系列碱性阴离子交换膜热稳定性能完全满足燃料电池的工作要求。

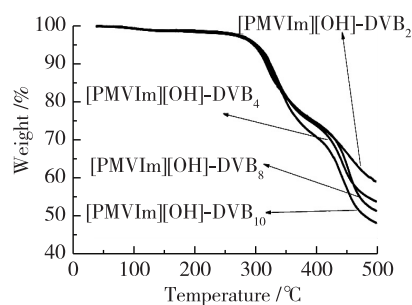


图 2 碱性阴离子交换膜在氮气气氛下的热失重曲线

Fig.2 TGA curves of membranes under nitrogen flow

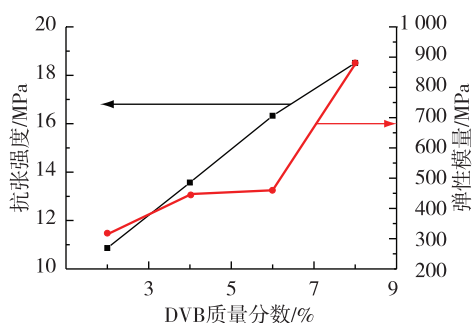
图3 [PMVIm][OH]₄₀-DVB_x系列膜的抗张强度和弹性模量

Figure.3 Tensile strength, young's modulus of the [PMVIm][OH]₄₀-DVB_x membranes

2.3 机械性能

机械性能是碱性阴离子交换膜的重要性能之一,本文采用万能试验机研究[PMVIm][OH]₄₀-DVB_x系列膜的机械性能,测试结果见图4。图中数据表明碱性阴离子交换膜的抗张强度和弹性模量随着交联剂 DVB 含量的增加而增大,DVB 的质量分数由 2% 增加到 10% 时,碱性阴离子交换膜的抗张强度和弹性模量分别由 10.9MPa 和 321MPa 增加到 18.5MPa 和 894MPa。该实验结果表明 [PMVIm][OH]₄₀-DVB_x 系列膜的机械性能可以简单地通过改变交联剂 DVB 的含量来进行调控。通常脂肪族聚合物膜的机械性能要比芳香族聚合物膜低,然而随着 DVB 含量的提高,[PMVIm][OH]₄₀-DVB_x 系列膜的机械性能相当甚至超过芳香族聚砜类聚合物膜^[8, 12]。机械性能测试结果表明化学交联是提高聚合物电解质膜机械性能的有效方法。

2.4 吸水率和溶胀度

碱性阴离子交换膜的吸水率与其性能密切相关,水分子能够促进阴离子在膜内部的传递,通常碱性阴离子交换膜的吸水率越高,阴离子在膜内部的传递越容易,其电导率也会越高^[13-16]。然而吸水率并非越大越好,吸水率过大会导致聚合物膜溶胀过度,还会致使其机械性能下降。通常吸水率和溶胀度呈正相关的关系,因此二者之间需要一个平衡。本文研究了交联剂 DVB 的含量对碱性阴离子交换膜吸水率和溶胀度的影响,研究结果如图 5 所示。从图 5 种可以看到 [PMVIm][OH]₄₀-DVB₂ 的溶胀度和吸水率分别为 47.0% 和 298%,随着 DVB 含量的增加,阴离子交换膜的结构更加致密,[PMVIm][OH]₄₀-DVB₁₀ 的溶胀度和吸水率迅速减小到

9.69% 和 39.0%。调整 DVB 的含量能够很好的控制 [PMVIm][OH]₄₀-DVB_x 系列膜的吸水率和溶胀度。吸水率和溶胀度与碱性阴离子交换膜的电导率密切相关,因此,适当的化学交联还能间接调控碱性阴离子交换膜的电导率。

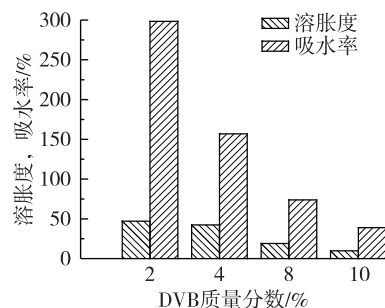


图4 不同交联剂含量的碱性阴离子交换膜的吸水率和溶胀度

Fig.4 The water uptake and swelling degree of the AEMs with different content of crosslinker

2.5 电导率

碱性阴离子交换膜电导率决定着燃料电池的性能的好坏,电导率的大小通常和离子交换容量(IEC)、吸水率以及温度有关。图 5 是不同 DVB 含量的 [PMVIm][OH]₄₀-DVB_x 系列膜的电导率相对于温度变化的曲线图。因为所有试样离子液体 [MVIm][I] 的含量相同,理论上各个膜的离子交换容量数值相同。在相同温度下,碱性阴离子交换膜的电导率和吸水率的变化趋势一致:随着 DVB 含量的增加而下降。这主要是因为 DVB 含量的增加致使膜内部结构更加致密,膜的吸水率减小,从而 OH⁻ 离子在膜内部的移动速率减弱,导致电导率下降。值得注意的是试样的电导率随着温度的升高而增加,这是因为温度升高后,OH⁻ 离子在碱性阴离子交换膜内移动的速率加快,同时温度升高使得聚合物膜内部自由体积增加,更有利于 OH⁻ 离子的传递。与 [PMVIm][OH]₄₀-DVB₂ 相比, [PMVIm][OH]₄₀-DVB₄ 具有与之相当的电导率,但是其吸水率远远小于前者,因此 [PMVIm][OH]₄₀-DVB₄ 的综合性能更好。所有测试样品膜电导率在 90℃ 时均达到 $2.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 满足燃料电池对聚合物电解质膜电导率的要求。

3 结论

本文通过紫外光引发聚合的方式制备了 [PMVIm][OH]₄₀-DVB_x 系列交联型碱性阴离子交换

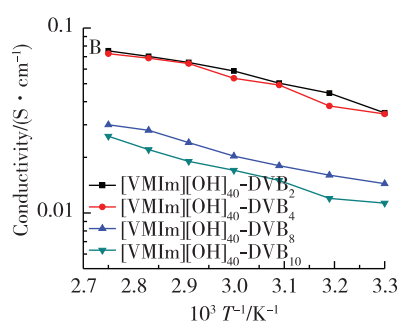


图5 不同交联剂含量的碱性阴离子交换膜电导率

Fig.5 Conductivity of the membranes with different content of crosslinker

膜,研究了交联剂的含量对碱性阴离子交换膜性能的影响。研究结果显示,交联剂的含量对碱性阴离子交换膜的热稳定性影响很小。随着交联剂含量的增加,碱性阴离子交换膜的机械性能增加,吸水率、溶胀度和电导率随着 DVB 含量的增加而降低。室温时该系列碱性阴离子交换膜在室温时最高电导率达到 $3.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,在碱性阴离子交换膜燃料电池领域具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1]刘勇,刘世斌,张忠林,等. 阴离子膜直接甲醇燃料电池 [J]. 电源技术, 2006, 30 (2): 125-129.
- [2]于景荣,邢丹敏,刘富强,等. 燃料电池用质子交换膜的研究进展 [J]. 电化学, 2001, 7 (4): 385-395.
- [3]XU T, LIU Z, LI Y, et al. Preparation and characterization of type II anion exchange membranes from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) [J]. J Memb Sci, 2008, 320 (1-2): 232-239.
- [4]COUTURE G, ALAAEDDINE A, BOSCHET F, et al. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. Prog Polym Sci, 2011, 36 (11): 1521-1557.
- [5]LIN B, QIU L, LU J, YAN F. Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications [J]. Chem Mater, 2010, 22 (24): 6718-6725.
- [6]LIN B, QIU L, QIU B, et al. A soluble and conductive polyfluorene ionomer with pendant imidazolium groups for alkaline fuel cell applications [J]. Macromolecules, 2011, 44 (24): 9642-9649.
- [7]GU S, CAI R, LUO T, et al. A soluble and highly conductive ionomer for high-performance hydroxide exchange membrane fuel cells [J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48 (35): 6499-6502.
- [8]WANG J, LI S, ZHANG S. Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of an poly(arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell applications [J]. Macromolecules, 2010, 43 (8): 3890-3896.
- [9]刘健美. 燃料电池用新型聚醚砜类电解质膜的制备及性能[D]. 南京:南京理工大学, 2012.
- [10]邢丹敏,刘富强,于景荣,等. 磺化聚砜膜的燃料电池性能初步研究 [J]. 膜科学与技术, 2002, 22 (5): 12-16.
- [11]LEE C H, PARK H B, LEE Y M, et al. Importance of proton conductivity measurement in polymer electrolyte membrane for fuel cell application [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44 (20): 7617-7626.
- [12]PAN J, LU S, LI Y, et al. High-performance alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications [J]. Adv Funct Mater, 2010, 20 (2): 312-319.
- [13]LUO Y, GUO J, WANG C, et al. Quaternized poly(methylmethacrylate-co-butyl acrylate-co-vinylbenzyl chloride) membrane for alkaline fuelcells[J]. J Power Sources 2010, 195 (12): 3765-3771.
- [14]XU H, FANG J, GUO M, et al. Novel anion exchange membrane based on copolymer of methyl methacrylate, vinylbenzyl chloride and ethylacrylate for alkaline fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 354 (1-2): 206-211.
- [15]WU Y, WU C, XU T, et al. Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of heat treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 338(1-2): 51-60.
- [16]于鼎杰,郭冰,顾小芳,等. 聚苯并咪唑/两性离子修饰氧化石墨烯复合质子交换膜的制备与表征[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2013, 25(4): 69-73.

(责任编辑:李艳)