

燃料电池用聚乙烯醇碱性聚合物电解质膜的制备及其性能*

傅婧^{1,3} 张海艳^{1,3} 乔锦丽^{2**} 马建新^{1,3**}

(¹华东理工大学资源与环境工程学院 上海 200237)

(²东华大学环境科学与工程学院 上海 201620)(³同济大学新能源汽车工程中心 上海 201804)

摘要 通过在不同浓度 KOH 溶液中进行掺杂,制备出了聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇/聚乙烯吡咯烷酮(PVA/PVP)和聚乙烯醇/聚乙二醇二甲醚(PVA/PEGDE)碱性聚合物电解质膜.详细考察了膜的外观形貌、微观结构、热稳定性、离子电导率和化学稳定性等.结果表明,PVA与PVP以及PEGDE具有很好的相容性,所制备的复合膜断面致密、均匀,没有出现明显的相分离.同时,PVP和PEGDE的混入可以极大的提高复合膜的电导率.PVA中混入100%含量的PVP时,膜电导率可达 $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;混入25%的PEGDE时,膜电导率最高可达 $1.43 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.经PVP和PEGDE改性后的PVA膜表现出很好的热稳定性和耐碱稳定性,所制备的样膜经 80°C $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液中处理24 h后,没有观察到膜电导率的下降.红外光谱研究表明,处理温度升高有利于膜对KOH溶液的吸收,从而提高膜中 OH^- 载流子的浓度.此外,PVA/PVP/KOH膜和PVA/PEGDE/KOH膜的甲醇吸收率随温度的升高没有明显变化,100 $^\circ\text{C}$ 时其甲醇吸收率仅为同条件下Nafion115膜的1/4.

关键词 碱性聚合物电解质膜,聚乙烯醇,聚乙烯吡咯烷酮,聚乙二醇二甲醚,化学稳定性

燃料电池是一种不经过燃烧直接以电化学方式将燃料及氧化剂内储存的化学能转变为电能的高效发电装置.由于它不受卡诺循环限制,几乎不排放污染物,因此被认为是一种高效、清洁的新型能源^[1].20世纪60年代,碱性燃料电池首次应用在美国航天局(NASA)的空间飞行上作为辅助电源^[2].近几十年来,质子交换膜燃料电池(PEMFC)因其室温快速启动、无电解质流失、比功率和比能量高等优点成为人们研究的热点^[3].但目前由于其价格昂贵(特别是关键材料电催化剂和质子交换膜),因此制约了此类燃料电池的广泛应用.而采用碱性聚合物电解质膜(碱性阴离子交换膜)替代酸性聚合物电解质膜(质子交换膜),则可以使用非贵金属催化剂以及价格低廉的电解质膜材料,有望大幅度降低燃料电池的成本^[4].碱性阴离子交换膜燃料电池工作原理示意图如图1所示.其中, O_2 和 H_2 被分别送进燃料电池的阴阳两极,发生电催化反应,产生电动势.

碱性阴离子交换膜燃料电池的电化学反应式如下:

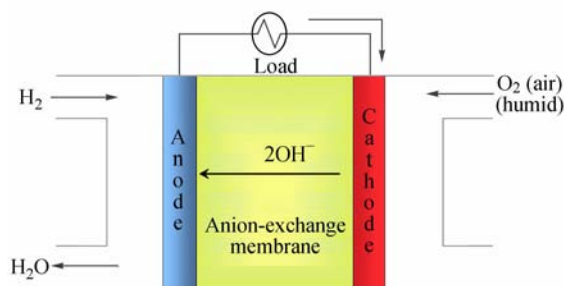
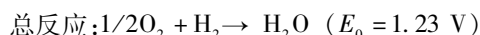
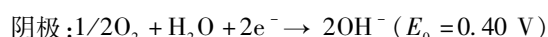
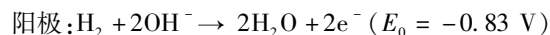


Fig. 1 Schematic diagram of transport process in alkaline anion exchange membrane fuel cells

目前,碱性阴离子交换膜(alkaline anion exchange membranes, AAEMs)主要是通过对一些聚合物基体^[5-8]进行改性处理(氯甲基化、季铵化

* 2010-06-13 收稿,2010-08-12 修稿;上海市浦江人才基金(基金号 08PJ14096)、上海市自然科学基金(基金号 09ZR1433300)和归国留学人员基金(基金号 2009(1001))资助项目;** 通讯联系人,E-mail:qiaojl@dhu.edu.cn; jxma@tongji.edu.cn

和碱化)或者在聚合物基体^[9-11]上辐射接枝季铵基团等方法进行制备. 但这类碱性聚合物电解质膜制备手段复杂, 同时季铵基团在较高温度(大于 60℃), 特别是高浓度碱液条件下不稳定, 易导致膜性能的下降甚至发生膜降解的问题. 因此, 研制和开发高性能、高稳定性、易制备和低成本的新型碱性聚合物电解质膜仍迫在眉睫.

PVA 是一种水溶性高分子, 具有良好的电学稳定性和成膜性, 价格低廉^[12,13], 并且对醇水溶液有很好的分离效果, 其阻醇性能优于 Nafion 膜^[14]. 但 PVA 本身不带有离子交换基团, 离子电导率很低, 故需外加电解质(如 KOH)来保证其足够的电导率. 此外, 还有人对已有的体系进行改性, 以提高膜的性能. Yang 等^[15-17]在 PVA 中掺杂无机物, 例如 Al₂O₃、TiO₂ 和 HAP 等制备碱性复合膜, 通过这些无机物在膜内的作用来提高复合膜的电导率和稳定性能.

聚合物共混是对聚合物改性的一种有效方法. 通过共混, 可以获得即融合了各个聚合物组分优点又修饰了它们之间缺点的新组分^[18]. 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)具有优良的溶解性和稳定性, 同时, 连接在 PVP 主链上的 C=O 可以通过氢键作用键合更多 OH⁻ 离子, 有利于提高膜的电导率. 而聚乙二醇二甲醚(PEGDE)则是一种良好的增塑剂, 它的增塑作用可以极大的改善膜内部空间结构, 使分子链柔性增加, 从而有利于离子在膜内的传导^[19]. 本文分别采用 PVP、PEGDE 共混改性、戊二醛(GA)化学交联的方法, 制备了 PVA、PVA/PVP 和 PVA/PEGDE 碱性聚合物电解质膜, 并对它们的结构和性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 碱性复合膜的制备

将一定量的 PVA (99% hydrolyzed, MW = 86000 ~ 89000, Aldrich) 粉末溶于去离子水中, 90℃ 下磁力搅拌 2 h, 制成 10% 的 PVA 水溶液. 一定量的 PVP (MW = 40000, Aldrich) 和 PEGDE (MW = 600, Aldrich) 分别单独溶解于去离子水中. 再将上述 PVA 溶液分别与 PVP 和 PEGDE 溶液按一定质量比例调配混合, 于聚四氟乙烯板上流延, 自然干燥成膜, 记为 PVA/*a*PVP 和 PVA/*b*PEGDE (其中 *a*、*b* 分别表示 PVP 和 PEGDE 与 PVA 的质量比, 分别为 25%, 50%, 100%,

200%). 将制得的膜剪成一定尺寸大小 (*ca.* 1.5 cm × 2 cm), 浸于质量分数为 10% 的 GA 溶液(25 wt% 水溶液, 上海国药集团)中, 并滴加少许 HCl 作催化剂, 30℃ 下搅拌交联反应 1 h 后取出, 用去离子水反复冲洗残留在膜表面的有机溶剂, 即得 GA 交联的 PVA/*a*PVP 膜和 PVA/*b*PEGDE 膜.

将经上述方法制备的膜浸在不同浓度的 KOH 溶液中 24 h, 取出, 用去离子水反复清洗膜表面吸附的 KOH, 即得到掺杂不同浓度 KOH 的 PVA/PVP 和 PVA/PEGDE 碱性复合膜, 记为 PVA/*a*PVP/KOH 和 PVA/*b*PEGDE/KOH, 然后将膜保存于 100 mL 去离子水中 24 h 后待测.

1.2 性能表征

膜的热稳定性采用热重分析仪 (SAT449C, NETSCH) 进行测定. 取约 10 mg 样品放入氧化铝坩埚中, 在氮气气氛中以 10 K/min 的升温速率从室温升至 600℃, 空氧化铝坩埚作参比.

交联后 PVA/PVP/KOH 膜的内部分子结构采用红外光谱分析仪 (FTIR-4200, Shimadzu) 进行分析. 扫描范围为 4000 ~ 400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数为 10 次. 以空气作为背景参考.

膜的微观形貌采用扫描电子显微镜 (Siron200, FEI) 进行分析. 将膜在液氮中冷冻脆断, 断面喷金后在扫描电镜上观察其形态结构.

膜的甲醇溶胀率 (swelling ratio) 采用体积法测定. 将膜在真空中 60℃ 下干燥 24 h, 测量样品的长度、宽度和厚度, 得到膜干态时的体积, 记为 V_{dry} , 然后置于甲醇溶液 (99.8 wt%) 中 72 h 后, 取出擦干表面液体, 迅速测量样品湿态下的长度、宽度和厚度, 得到膜湿态时的体积, 记为 V_{wet} , 膜的甲醇溶胀率通过下式计算:

$$\text{Swelling ratio} = \frac{V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \times 100\%$$

膜的离子电导率在多通道电化学工作站 (VMP2/Z, PAR) 上通过交流阻抗法进行测定. 扰动电压振幅为 100 mV, 扫描频率范围为 0.1 ~ 100 kHz. 测试过程中, 膜的相对湿度为 100%. 膜的电导率 σ 通过下式计算:

$$\sigma = \frac{L}{RTW}$$

式中 L 为膜的长度, R 为膜的电阻, T 为膜的厚度, W 为膜的宽度.

2 结果与讨论

2.1 膜的外观形态

PVA、PVP 和 PEGDE 的分子结构如图 2 所示. PVP 中的羰基和 PEGDE 中的醚键与 PVA 中的羟基之间会形成分子间氢键,从而提高了 PVA 与 PVP 以及 PVA 和 PEGDE 在水溶液中的相容性,减少了复合膜的分相现象. 交联后各种膜的照片如图 3 和图 4 所示. 从图 3(a)中可以看出,交联后 PVA 膜外观均匀透明. 当在 PVA 中混入一定量的 PVP 或 PEGDE 后,制得的复合膜外观同

样呈现光学透明,未观察到明显的相分离(见图 3(b)、3(c)). 当将这 3 种膜分别浸于 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中 24 h 后,膜的颜色由无色透明转变为黄色(见图 4(A)),但经过去离子水反复冲洗后又几乎回复为无色(见图 4(B)).

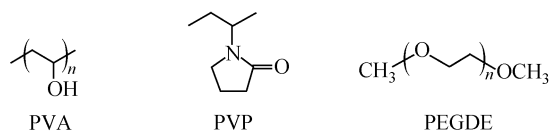


Fig. 2 Schematic structures of PVA, PVP and PEGDE

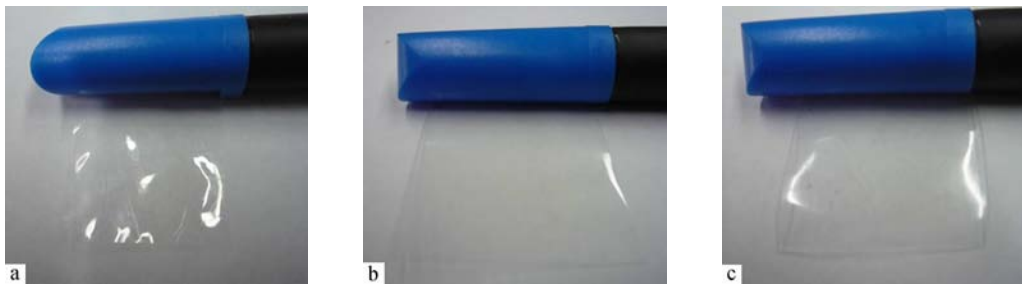


Fig. 3 Membrane pictures for (a) PVA, (b) PVA/50PVP, (c) PVA/25PEGDE after chemical cross-linking
Cross-linking time: 1 h

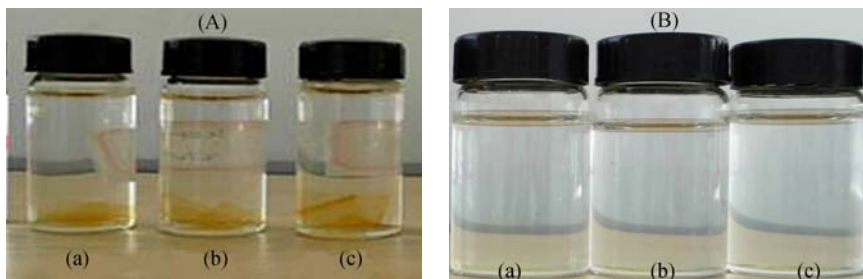


Fig. 4 Membrane pictures for (A) three kinds of samples immersed in $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution, (B) after rinsed the membranes in D. I. water numerous times
a) PVA; b) PVA/50PVP; c) PVA/25PEGDE

2.2 热稳定性

交联前后 PVA 膜、PVA/PVP 膜和 PVA/PEGDE 膜的热重曲线如图 5 所示. 从图 5(a)、5(d)中可以看出,交联后 PVA 膜的热降解程度明显要小于未经过交联的 PVA 膜,这主要是由于 PVA 膜内部致密的交联网络结构的形成提高了膜的热稳定性. 对比图 5(a)、5(b)和 5(c)可以看出,复合膜表现出与纯 PVA 膜相似的热稳定性,均出现了 3 个阶段的热失重. 其中第一阶段 ($80 \sim 200^\circ\text{C}$) 为膜内所含的残留水分和交联溶剂戊二醛等挥发所致;第二阶段 ($210 \sim 380^\circ\text{C}$) 是由 PVA 部分侧链断裂引起的;第三阶段 ($400 \sim$

450°C) 则是聚合物骨架的热降解,这与 Qiao 等^[20]报道的 PVA 基聚合物复合膜的热降解阶段基本一致. 当混入一定量的 PVP 或者 PEGDE 后,复合膜的热稳定性相比纯 PVA 膜均有所提高. 纯 PVA 膜在第二阶段的起始降解温度为 235°C ,当混入了 25% PVP 或 25% PEGDE 后,复合膜的第二阶段起始降解温度分别提高为 250°C 和 257°C ,同时复合膜在这阶段的质量损失分别较纯 PVA 膜减少 5% 和 7%. 这表明 PVP 中的羰基和 PEGDE 中的醚键与 PVA 主链中的羟基之间形成了强烈的氢键作用,并和交联的 PVA 形成致密的内互交联网络,从而大大提高了复合膜的热稳定

性.

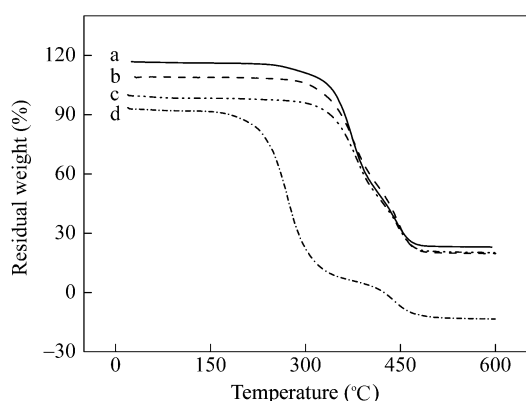


Fig. 5 TG profiles of PVA, PVA/25PVP and PVA/25PEGDE membranes

a) PVA; b) PVA/25PVP; c) PVA/25PEGDE; d) Uncross-linked PVA

2.3 红外光谱

为了研究 PVA 基聚合物碱性膜的内部结构和导电机理,以混入 PVP 后的膜作代表进行考察.不同条件处理下 PVA 膜、PVA/50PVP 膜和 PVA/50PVP/KOH 膜的红外光谱如图 6 所示.图中 2954 和 2894 cm^{-1} 处分别为 C—H 不对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰,1134 和 837 cm^{-1} 分别对应 C—O 伸缩振动和 C—C 伸缩振动的吸收峰.1718 cm^{-1} 处 C=O 的伸缩振动来自交联剂 GA 中的“自由”醛基基团,这表明膜与交联剂发生了交联反应,膜内部形成了致密的交联网络结构,这种结构不仅有利于提高膜的稳定性,还可以截留部分 OH^- 活性基团^[21].PVP 中 C—N 基团和 C=O 基团的特征吸收峰从图中无法清楚分辨,但是通过对比图 6(a)和 6(b)可以发现,在 1672 cm^{-1} 处 PVA/50PVP 膜的特征吸收峰强度要大于 PVA 膜,这可能是由于混入 PVP 后增加了膜中 C=O 基团的缘故.从图 6(b)、6(c)和 6(d)中可以看出,6(c)和 6(d)的红外光谱在 1718 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动吸收峰消失,同时在 1571 cm^{-1} 处产生新的吸收峰,这表明了膜中 KOH 的存在.因为膜中的自由醛基在碱性条件下会发生歧化反应,生成醇和羧酸,并且羧酸基团 C=O (—O—H)与 KOH 进一步反应生成羧酸盐 C=O (—O—K),1571 cm^{-1} 处即为羧酸盐的不对称伸缩振动吸收峰.由图 6(c)、6(d)还可知,图 6(d)中在 1571 cm^{-1} 处的特征吸收峰强度比 6(c)要大,表明处理温度升高有利于膜对 KOH 的吸收.

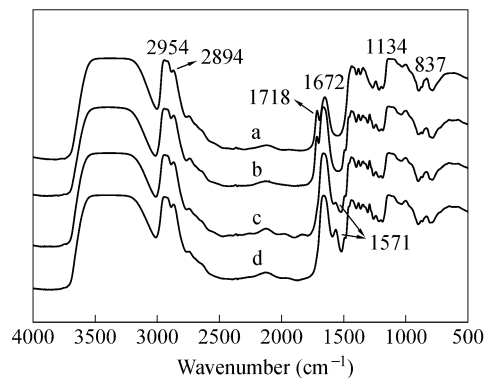


Fig. 6 FTIR spectra of PVA, PVA/50PVP and PVA/50PVP/KOH membranes under different conditions

a) pure PVA; b) pure PVA/50PVP; c) PVA/50PVP/4M KOH; d) PVA/50PVP/4M KOH conditioned at 80°C

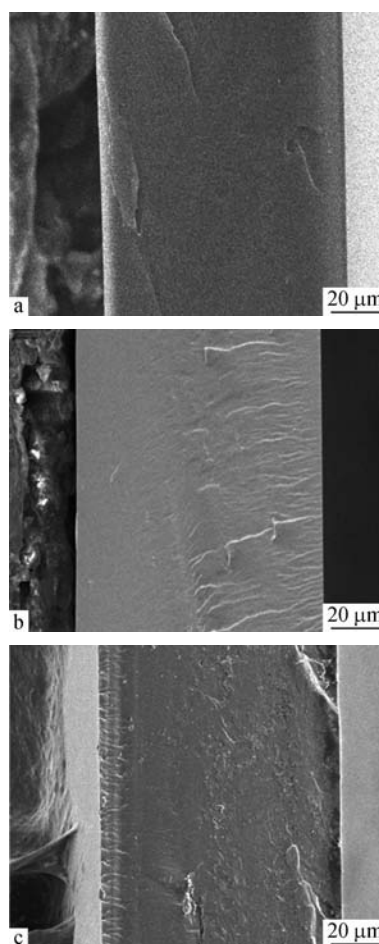


Fig. 7 SEM pictures of the cross-section of PVA, PVA/PVP and PVA/PEGDE membranes

a) PVA; b) PVA/50PVP; c) PVA/25PEGDE

2.4 微观形貌

图 7 给出了纯 PVA 膜、PVA/PVP 膜和 PVA/

PEGDE 膜的断面扫描电镜图. 由图 7 可以看出, 复合膜断面光滑致密, 不存在明显的相分离区域, 并且表现出与纯 PVA 膜相近的断面微观结构特征. 由此可见, PVP 或 PEGDE 与 PVA 具有很好的相容性, 这与它们和 PVA 之间形成的分子间氢键有关.

2.5 离子电导率

PVA 膜、PVA/25PVP 膜和 PVA/25PEGDE 膜的电导率随 KOH 溶液浓度的变化如图 8 所示. 从图中可以看出, PVA/KOH 膜的电导率在测试碱溶液浓度范围内呈先升高后降低的趋势, 在 KOH 溶液浓度为 $2 \sim 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达最大值 $4.73 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 此时膜内起传导作用的离子主要来自于以氢键形式键合在 PVA 链上的 OH^- 离子, 另外还有少部分是被膜内网络结构截留的 OH^- 离子. 当 PVA 中混入少量的 PVP (25%) 时, 相同的碱浓度条件下, PVA/25PVP/KOH 膜的电导率较 PVA/KOH 膜明显提高, 同时在 KOH 溶液浓度为 $6 \sim 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值 $7.73 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 这表明 PVP 中的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 可以通过氢键作用额外的键合部分 KOH, 这有利于增加膜内 OH^- 载流子的浓度, 从而提高膜的电导率. 当 PVA 中混入 25% PEGDE 后, 复合膜电导率相比 PVA 膜、PVA/25PVP 膜提高的更为明显, 电导率在 KOH 溶液浓度为 $6 \sim 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可达 $1.43 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 这说明了 PEGDE 对膜的增塑作用使得复合膜分子链柔性增加, 自由空间增大, 离子运动活跃, 有利于提高膜的电导率.

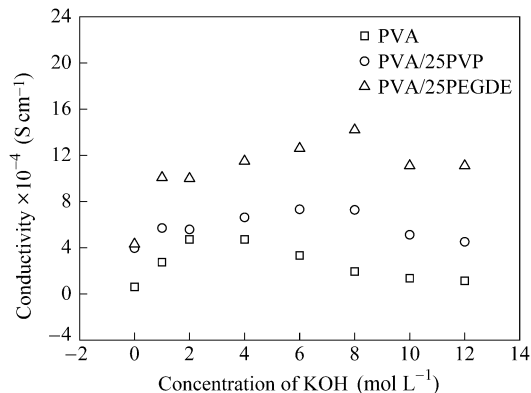


Fig. 8 Ionic conductivity of the PVA, PVA/25PVP and PVA/25PEGDE membranes as a function of doping KOH concentration in aqueous solution

不同组成的 PVA/PVP 膜和 PVA/PEGDE 膜的电导率随 KOH 溶液浓度的变化如图 9 所示. 由图 9(a) 中可以看出, 随着 PVP 含量的增加, PVA/

PVP 复合膜的电导率也随之增加. 当复合膜中 PVA 与 PVP 的质量比为 1:1 时 (PVP 的含量为 100%), 电导率可达 $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 进一步提高 PVP 的含量至 200%, 在 KOH 溶液浓度大于 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后, PVA/200PVP/KOH 膜的电导率反而较 PVA/100PVP/KOH 膜的要低. 这可能是由于 PVP 具有很好的亲水特性, 因而 PVP 混入量过多时, 导致膜的含水率急剧升高. 实验发现当 PVP 含量增加为 200% 时, 膜的含水率达到了 144%. 显然, 过高的含水量降低了膜内 OH^- 离子的相对浓度, 从而导致膜的电导率下降.

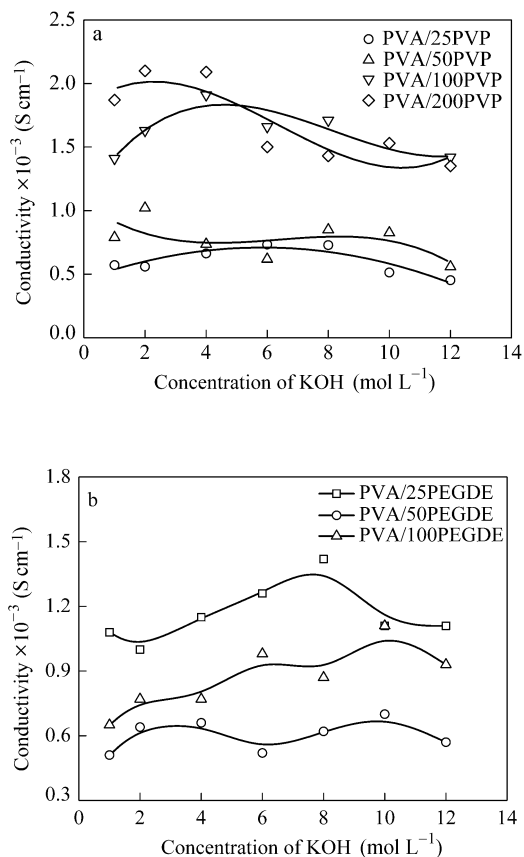


Fig. 9 Ionic conductivity of the (a) PVA/PVP and (b) PVA/PEGDE membranes as a function of doping KOH concentration in aqueous solution

对于 PVA/PEGDE 体系, 当 PEGDE 作为增塑剂混入 PVA 中时, 由图 9(b) 可知, 在相同的碱浓度条件下, PEGDE 含量为 25% 的复合膜的电导率相比较较高含量 (50%, 100%) 的膜反而要高. 与添加 PVP 对膜的修饰作用一样, 由于 PEGDE 具有很好的亲水特性, 当 PEGDE 混入量过多时会导致复合膜的含水率急剧升高而降低了膜内 OH^- 离子的相对浓度, 从而导致电导率的下降.

2.6 耐碱稳定性

碱性阴离子交换膜应用于燃料电池系统中面临的最大问题是膜在碱性环境下,特别是在温度升高时的稳定性^[21]问题.为了考察膜的耐碱稳定性,分别将 PVA 膜、PVA/50PVP 膜和 PVA/25PEGDE 膜浸在不同温度和浓度 KOH 溶液中处理 24 h 后,取出,反应用去离子水冲洗膜表面吸附的自由碱,再浸泡在 100 mL 去离子水中 24 h 后待测. PVA 膜、PVA/50PVP 膜和 PVA/25PEGDE 膜在不同条件下处理后的电导率变化如图 10 所示.从图 10(a)中可以看出,在处理碱溶液浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3 种膜的电导率变化趋势一致,均随处理温度的升高而升高.并且, PVA/50PVP 膜和 PVA/25PEGDE 膜的电导率随温度的变化最为明显, 80°C 时 PVA/50PVP 膜和 PVA/25PEGDE 膜的电导率为 $1.42 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 分别较室温时提高

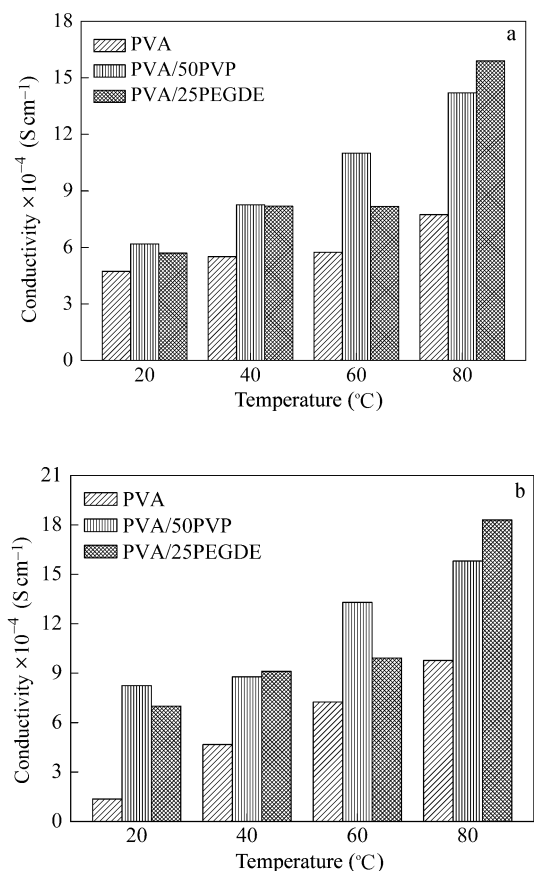


Fig. 10 Ionic conductivity of the PVA, PVA/50PVP, PVA/25PEGDE membranes after conditioned with KOH at elevated temperatures

The membranes were conditioned in (a) $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and (b) $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution at elevated temperatures for 24 h.

了 130% 和 175%. 由此可见,处理温度升高有利于膜对 KOH 的吸收,从而提高膜电导率,这与红外分析结果一致.

当进一步提高碱溶液处理浓度至 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,从图 10(b)中可以看出, PVA/50PVP 膜和 PVA/25PEGDE 膜的电导率与在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中处理的情况相比没有明显变化,这比一些基于季铵基团传导的阴离子交换膜的稳定性要高得多^[7, 8]. 这表明了复合膜在高温、高浓度碱环境下具有较好的耐碱稳定性,这与 PVP、PEGDE 同 PVA 形成致密的交互交联网络结构有关.

2.7 甲醇溶胀率

为了考察膜在甲醇溶液中的溶胀性能,将 PVA/6KOH 膜(膜厚度约为 $50 \mu\text{m}$)、PVA/50PVP/6KOH 膜(膜厚度约为 $60 \mu\text{m}$)和 PVA/25PEGDE/6KOH 膜(膜厚度约为 $60 \mu\text{m}$)分别浸在不同温度下的甲醇溶液(99.8 wt%)中 72 h,并选择 Nafion115 膜作对比. 3 种碱性膜和 Nafion115 膜在不同温度下对甲醇的溶胀率如图 11 所示. 由图 11 可知,常温下, PVA/6KOH 膜的甲醇溶胀率(20.5%)明显低于 Nafion115 膜(41.8%), 可见在甲醇溶液中, 交联后的 PVA 膜相比 Nafion115 膜具有很好的溶胀性能. PVP 和 PEGDE 的混入使得复合膜的甲醇溶胀率有所增加,几乎达到和 Nafion115 膜同样的水平,这是因为甲醇分子和水分子一样,会与 PVP 中的 $\text{C}=\text{O}$ 基团和 PEGDE 中的醚键形成氢键作用,使得膜的甲醇溶胀率增加. 然而,随着温度的升高, Nafion115 膜的甲醇溶胀率显著上升, 100°C 时的甲醇溶胀率高达 203.3%, 几乎完全丧失机械强度. 而 PVA/50PVP/6KOH 膜和 PVA/25PEGDE/6KOH 膜的甲醇溶胀率随温度的升高则没有明显变化, 100°C 时甲醇溶胀率仅为同条件下 Nafion115 膜的 1/4(见图 1). 这是因为复合膜的微观结构与 Nafion 膜有着显著区别, Nafion 膜内存在离子簇结构,随着温度的升高,甲醇经离子簇吸液溶胀产生的通道将变大,从而吸附了更多的甲醇溶液^[22]; 而 PVA/PVP 膜和 PVA/PEGDE 膜由于经过化学交联,内部形成了致密的网络结构,这种结构会阻止比水分子稍大的甲醇分子的渗透,有效抑制了膜的溶胀,并且这种抑制作用在高温下更明显. 由此可见,虽然 PVP 或 PEGDE 的混入会使膜的甲醇溶胀率有所提高,但与 Nafion115 膜不同,随着温度的升高,复合膜在甲醇溶液中表现出很好的尺

寸稳定性,不会因过分溶胀而丧失膜的机械稳定性.这对今后 PVA/PVP/KOH 膜和 PVA/PEGDE/KOH 膜在碱性直接甲醇燃料电池运行中具有很好的参考意义.

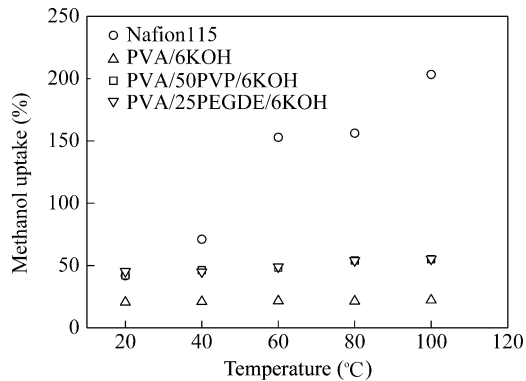


Fig. 11 Methanol swelling ratio of PVA/6KOH, PVA/50PVP/6KOH, PVA/25PEGDE/6KOH and Nafion115 membranes at different temperatures

3 结论

(1) 通过溶液共混法,制备出了 PVA 膜、

PVA/PVP 膜和 PVA/PEGDE 膜. PVA 与 PVP 和 PEGDE 两者聚合物之间具有较好的相容性,因而复合膜质地均匀、致密,外观透明.

(2) PVP 和 PEGDE 分别对膜起到增稳剂和增塑剂的作用,同时由于同 PVA 形成了致密的内互交联网络,能有效提高复合膜的热稳定性.

(3) PVP 和 PEGDE 的混入有利于提高复合膜的电导率.当复合膜中 PVP 含量为 100% 时,其离子传导率达 $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;而当 PEGDE 的含量为 25% 时,电导率最高可达 $1.43 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

(4) PVA/PVP 膜和 PVA/PEGDE 膜在高温、高浓度碱环境下具有很好的耐碱稳定性.两种复合膜经 80°C $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液处理过后,电导率较同温度下 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碱液处理后没有明显变化.

(5) PVA/PVP/KOH 膜和 PVA/PEGDE/KOH 膜的甲醇溶胀率随着温度的升高没有明显变化, 100°C 时其甲醇溶胀率仅为同条件下 Nafion115 膜的 1/4,这表明经过 PVP 或者 PEGDE 修饰后的 PVA 基复合膜有望作为一种新型的碱性燃料电池用聚合物电解质膜.

REFERENCES

- 1 Yi Bao Lian (衣宝廉). Fuel Cell: Principle, Technique and Application (燃料电池—原理、技术和应用). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003. 161 ~ 163
- 2 Xiong Yin (熊鹰). Preparation and Performance of Ion-exchange Membranes for Fuel Cells (燃料电池用阴离子交换膜的制备与性能研究). Doctoral Dissertation of Xiameng University (厦门大学博士学位论文), 2009
- 3 Varcoe J R, Slade R C T. Fuel cells, 2005, 5: 187 ~ 191
- 4 Spendelov J S, Wieckowski A A. Phy Chem Phys, 2007, 9: 2654 ~ 2675
- 5 Kang J J, Li W Y, Lin Y, Li X P, Xiao X R, Fang S B. Polym Adv Technd, 2004, 15: 61 ~ 64
- 6 Li L, Wang Y X. J Membr Sci, 2005, 262 (1): 1 ~ 4
- 7 Wang G G, Weng Y M, Chu D, Xie D, Chen R R. J Membr Sci, 2009, 326 (1): 4 ~ 8
- 8 Fang J, Shen P K. J Membr Sci, 2006, 285 (1-2): 317 ~ 322
- 9 Robert C T S, John R V. Solid State Ionics, 2005, 176: 585 ~ 597
- 10 Timothy N D, Robert C T S, John R V. J Mater Chem Commun, 2002, 12: 3371 ~ 3373
- 11 John R V, Robert C T S. Electrochem Commun, 2006, 8: 839 ~ 843
- 12 Wu Hong (吴洪), Wang Yuxin (王宇新), Wang Shichang (王世昌). Poly Mater Sci & Eng (高分子材料科学与工程), 2001, 17(4): 7 ~ 12
- 13 Li Wenbo (李文波), Xue Feng (薛锋), Cheng Rongshi (程镕时). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (5): 671 ~ 675
- 14 Fang Yong (方勇), Miao Ruiying (苗睿瑛), Wang Tongtao (王同涛), Wang Xindong (王新东), Fang Shibi (方世璧). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (10): 992 ~ 1006
- 15 Yang C C, Chiu S J, Chien W C, Chiu S S. J Power Sources, 2010, 195: 2212 ~ 2219
- 16 Yang C C. J Membr Sci, 2007, 288 (1-2): 51 ~ 60
- 17 Yang C C, Che T L, Shwu J C. Desalination, 2008, 233: 137 ~ 146
- 18 Manea C, Mulder M. J Membr Sci, 2002, 206 (1-2): 443 ~ 453
- 19 Qiao J L, Okada T. Electrochem Solid State Lett, 2006, 9: A379 ~ 381
- 20 Qiao J L, Takeo H, Okada T. Polymer, 2005, 46: 10809 ~ 10816
- 21 Fu J, Qiao J L, Lv H, Ma J X. ECS Transactions, 2010, 25 (13): 15 ~ 23

22 Jiang Zhonglin(蒋中林), Pan Mu(潘牧), Shen Chunhui(沈春辉), Luo Zhipin(罗志平), Yuan Runzhang(袁润章). Poly Mater Sci & Eng (高分子材料科学与工程), 2006, 22(1): 99 ~ 102

SOLID ALKALINE ELECTROLYTE MEMBRANES BASED ON POLY(VINYL ALCOHOL) FOR POTENTIAL USE IN FUEL CELLS

FU Jing^{1,3}, ZHANG Haiyan^{1,3}, QIAO Jinli², MA Jianxin^{1,3}

(¹ School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

(³ Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804)

Abstract The solid alkaline electrolyte membranes have been successfully prepared from poly(vinylalcohol) (PVA), poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) (PVA/PVP) and poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) dimethyl ether (PVA/PEGDE) by doping different concentrations of KOH aqueous solutions. The morphology, microstructure, thermal stability, ionic conductivity and chemical stability of the membranes were investigated in detail. The wholly compact and homogeneous composite membranes were obtained due to the good compatibility between PVA and PVP and/or PEGDE, and no obvious phase separation was observed. The ionic conductivity of the composite membranes was enhanced greatly with increasing the content of PVP and/or PEGDE in polymer. The measured conductivity of the membranes reached as high as up to $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ by addition 100% content of PVP and $1.43 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ by addition 25% content of PEGDE. The obtained PVA/PVP and PVA/PEGDE membranes exhibited excellent thermal stability and alkaline tolerance where no obvious decrease in ionic conductivity was observed even after the membrane being treated in $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at an elevated temperature of 80°C . FTIR spectra results suggested that the KOH absorption of the membranes increased at elevated treatment temperatures, which gave rise to an increase in the OH^- charge carriers density. In addition, the methanol uptake of PVA/PVP/KOH and PVA/PEGDE/KOH membranes showed almost no changes after conditioned at elevated temperatures and, were 4 times lower than that of Nafion115 membrane after conditioned at 100°C . It could indicate a potential feasibility as a promising PVA based solid alkaline electrolyte membrane for alkaline fuel cells.

Keywords Solid alkaline electrolyte membranes, Poly(vinyl alcohol), Poly(vinyl pyrrolidone), Poly(ethylene glycol) dimethyl ether, Chemical stability