

# 半互穿网络法制备有机/无机杂化阴离子交换膜

黄丝梦, 刘庆林\*, 赵春辉

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 以 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷杂化改性的聚乙烯醇(PVA)为聚合物基底,以溴化聚乙烯亚胺(BPEI)为阳离子聚电解质,采用半互穿网络法制备新型阴离子交换膜.对含水率、离子交换容量及膜的形态进行了考察,并测试了膜的电导率及甲醇渗透率以研究其在直接甲醇燃料电池中的应用.测试结果表明,BPEI 质量分数在 40%时,PVA 与 BPEI 互容性较好,无明显相分离现象产生. BPEI 质量分数为 20%的阴离子交换膜具有较好的综合性能,其在 30 °C 下的电导率和甲醇渗透率分别为  $1.32 \times 10^{-2}$  S/cm 和  $7.88 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>.

**关键词:** 半互穿聚合物网络;阴离子交换膜;有机/无机杂化;直接甲醇燃料电池

中图分类号:O 631.6

文献标志码:A

文章编号:0438-0479(2012)03-0360-06

直接甲醇燃料电池(DMFC)因其具有体积小,安全高效,便于储藏和运输等优点,近年来受到广泛的关注.离子交换膜是 DMFC 的重要组成部分,目前主要采用以 Nafion®(DuPont)膜为代表的质子交换膜.质子交换膜存在阳极催化活性低、甲醇渗透率高等问题<sup>[1-3]</sup>.针对以上问题,人们又提出了以阴离子交换膜为聚电解质膜的碱性 DMFC,相比较运行于酸性条件下的质子交换膜,甲醇在碱性条件下氧化速率更快,且碱性 DMFC 工作过程是从阴极向阳极传递 OH<sup>-</sup>,与甲醇渗透方向相反,增加了甲醇传输阻力,降低了甲醇渗透率.目前,阴离子交换膜的制备方法主要有:1) 在聚合物中掺杂 KOH,如 Lewandoski 等<sup>[4]</sup>采用聚乙烯醇(PVA)作为基底,制备了一系列 PVA/KOH/H<sub>2</sub>O 聚合物膜,电导率在室温下同样可以达到 10<sup>-3</sup> S/cm 左右,其缺点是 KOH 在膜中难以稳定存在;2) 对聚合物进行化学接枝或辐射接枝,如 Wang 等<sup>[5]</sup>采用氯甲基化、季铵化和碱化后制备阴离子交换膜,膜在室温下的电导率为  $2.28 \times 10^{-3} \sim 3.51 \times 10^{-3}$  S/cm,该方法通常要用到致癌的氯甲基化试剂,导致其应用受到限制;3) 直接对膜进行接枝以及单体聚合等方法<sup>[6-8]</sup>.虽然人们进行了多方面的尝试,但由于阴离子交换膜存在电导率低、化学稳定性低的问题,目前仍未在工业上得到应用<sup>[9-10]</sup>.

互穿聚合物网络(IPN)是由两种或两种以上聚合

物网络相互穿透或缠结所构成的化学共混网络合金体系. IPN 特有的强迫互容作用能使两种性能差异很大或具有不同功能的聚合物形成稳定的结合,从而实现组分之间在宏观性能产生特殊的协同作用,即某种性质,机械、热和阻尼等性能,会在某一组成比例时表现出超过组分各自性能的线性加和值,因此它具有广泛的用途.当只有一种聚合物交联时,其产物称为半互穿聚合物网络(S-IPN)<sup>[11-13]</sup>. PVA 具有良好成膜及阻醇性能,以 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)对其进行交联及杂化改性可有效降低其溶胀,提高其机械强度和化学稳定性<sup>[14]</sup>.本文以 BTESE 杂化改性的 PVA 为聚合物基底,以溴化聚乙烯亚胺(BPEI)为阳离子聚电解质,采用 S-IPN 方法制备阴离子交换膜.该方法成本低,制备过程简便,且避免了采用阴离子交换膜制备常用到的致癌试剂氯甲醚.为考察膜在 DMFC 中的应用,对膜的甲醇渗透率、电导率等进行了测定,并对膜结构进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

PVA( $M_w$  89 000~98 000,醇解度 99%)、聚乙烯亚胺(PEI)( $M_w$  75 000,50%水溶液)、BTESE 均购自 Sigma-Aldrich 公司,其余试剂均购自国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 膜的制备

PVA 溶解于 90 °C 二甲亚砜(DMSO)中搅拌 2 h,得到质量分数 5%的 PVA 溶液.加入交联剂 BTESE

收稿日期:2011-07-29

基金项目:国家自然科学基金项目(20976145,21076170);福建省科技项目(2010I0013)

\* 通信作者:qlliu@xmu.edu.cn

(质量分数 4%),同时加入 1 mol/L HCl 作为催化剂,60 °C 搅拌 10 h 进行充分的杂化交联,得到杂化聚乙烯醇溶液(Si-PVA). PEI 溶于 DMSO,得到质量分数 5%的 PEI 溶液,加入一定量 1-溴乙烷,于 60 °C 下搅拌反应 1 h,得到 BPEI<sup>[15]</sup>. 将上述两溶液按不同比例(BPEI 占总聚合物质量的 10%~40%)混合,于 60 °C 下搅拌 6 h,使 BPEI 充分贯穿于杂化交联的 PVA 网络中,形成 S-IPN. 将该聚合物溶液浇于玻璃板上,并在 60 °C 下干燥成膜. 将膜从玻璃板上揭下置于真空干燥箱中 100 °C 下热处理 4 h. 将膜浸泡于 1 mol/L NaOH 溶液中 24 h,最后用去离子水洗涤至中性并浸泡于去离子水中备用. 制备的阴离子膜标记为 M-X,其中 X%为 BPEI 的质量分数.

### 1.3 性能表征

聚合物的分子结构采用红外分析仪(Nicolet Avatar 330, 美国热电公司)进行分析,扫描范围为 4 000~600  $\text{cm}^{-1}$ . 采用 X 射线衍射仪(X'pert PRO, 荷兰 Panalytical 公司)对膜的结晶度进行表征,测试范围 5°~60°,扫描步长 0.016 7°.

含水率采用干湿膜称重法测定. 将浸泡于去离子水中的膜取出,擦去表面水,称得湿质量  $m_{\text{wet}}$  (g). 烘干至质量不变,称得干质量  $m_{\text{dry}}$  (g). 含水率根据以下公式计算:

$$\text{含水率} = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\%$$

离子交换容量(IEC)采用滴定法测定. 将干膜浸泡于 0.1 mol/L HCl 溶液中 24 h,采用 0.1 mol/L NaOH 溶液对浸泡过膜的 HCl 溶液进行反滴定. IEC 根据以下公式计算:

$$\text{IEC} = \frac{M_{\text{O}^-\text{HCl}} - M_{\text{e}^-\text{HCl}}}{m_{\text{dry}}}$$

其中, $M_{\text{O}^-\text{HCl}}$ 是离子交换前 HCl 的物质的量, $M_{\text{e}^-\text{HCl}}$ 是离子交换后 HCl 的物质的量, $m_{\text{dry}}$ 是干膜质量.

甲醇渗透率  $P(\text{cm}^2/\text{s})$ 由自制隔膜扩散池测定,具体操作可参见文献<sup>[16]</sup>.

电导率的测定采用交流阻抗两电极法(263A 恒电位/恒电流仪,美国 Princeton Applied Research 公司),扫描频率为 0.1~1 MHz. 电导率  $\sigma(\text{S}/\text{cm})$  计算公式如下:

$$\sigma = \frac{l}{R \times A}$$

其中, $l$ 为膜厚(cm), $R$ 为膜电阻( $\Omega$ ), $A$ 为膜的有效面积( $\text{cm}^2$ ).

膜尺寸稳定性采用测量膜溶胀前后的尺寸变化进

行表征. 首先,将膜烘干,剪取 3 cm×2 cm 的膜试样,并用螺旋测微器测量干膜厚度,然后将膜分别放入 70 °C 去离子水中 24 h 充分溶胀,分别测量其长度、宽度及厚度. 每个样品测量 3 组数据,取其平均值. 溶胀度采用干湿膜的面积变化率进行计算:

$$\text{溶胀度} = \frac{L_w \times W_w - L_d \times W_d}{L_d \times W_d} \times 100\%$$

其中, $L_w$ 、 $W_w$  分别为湿膜的长度和宽度, $L_d$ 、 $W_d$  分别为干膜的长度和宽度.

采用 Sun2500 型万能材料测试机(意大利 GALD-ABINI 公司)对膜进行拉伸强度测试以表征其机械性能,分别测量干膜和湿膜的拉伸强度,每组测试 3 个试样,取其平均值.

采用测量膜在 Fenton 试剂(4  $\text{mg}/\text{m}^3$   $\text{FeSO}_4 + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$ )中的质量变化和电导率变化来表征膜的抗氧化性. 将膜浸入一定温度的去离子水中使其充分溶胀,然后浸入同样温度的 Fenton 试剂,每隔一定时间取出,用滤纸吸除表面水分称量并测试其电导率,每隔 10 h 更换一次 Fenton 试剂.

为了观察膜的微观形态,采用环境扫描电镜(PHILIPS XL30 ESEM)对膜表面及断面进行观察. 为观察膜的脆性断裂断面,将膜在液氮中冷冻打断.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外谱图测试

图 1 分别为聚合物 Si-PVA, BPEI 及 S-IPN 膜 M-20 的红外谱图. 图 1b 中 3 437  $\text{cm}^{-1}$  处为 PVA 分子链中 O—H 伸缩振动吸收峰及 BPEI 分子链中的 N—H 伸缩振动吸收峰. 比较谱图 1b 和 c 可以看出, 1 438  $\text{cm}^{-1}$  处的 PEI 分子中的伯胺 N—H 弯曲振动特性峰在 S-IPN 膜的红外谱图中消失,这是因为在 S-IPN 膜中, PEI 中的伯胺基团与 PVA 中的羟基形成了氢键. 同时,在 S-IPN 的红外谱图中, 1 566  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,这是由 PVA 与 PEI 通过氢键结合从而形成的  $\text{NH}_3^+$  基团引起的<sup>[17]</sup>.

### 2.2 XRD 测试

结晶度的测试用来说明 S-IPN 膜的结晶状况. 图 2 为不同 BPEI 含量 S-IPN 膜的 XRD 谱图. PVA 为半结晶态物质,其特征峰出现在  $2\theta \approx 20^\circ$ , S-IPN 的合成并没有新的特征峰形成. 从图中可以看出,随着 BPEI 含量的增加,特征峰变宽,这表明膜的结晶度降低. 这是由于含侧链的 BPEI 贯穿于 PVA 分子链中,破坏了其结晶区域,导致聚合物结晶度降低,无定形区增加.

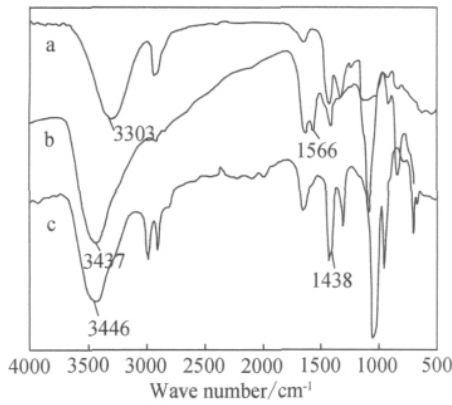


图 1 Si-PVA(a), S-IPN 膜 M-20(b)和 BPEI(c)的红外谱图  
Fig. 1 FT-IR spectras of Si-PVA(a), S-IPN membrane M-20(b) and BPEI(c)

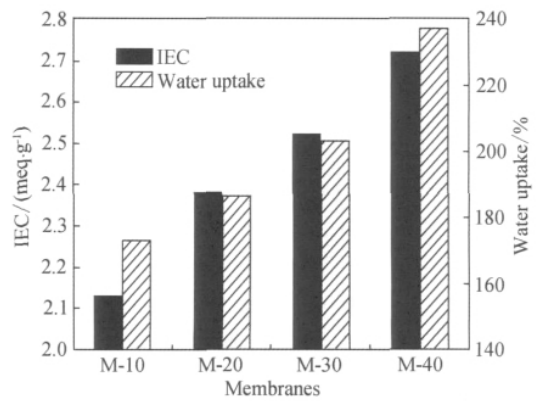


图 3 BPEI 含量对含水率及 IEC 的影响  
Fig. 3 Effect of BPEI on water uptake and IEC

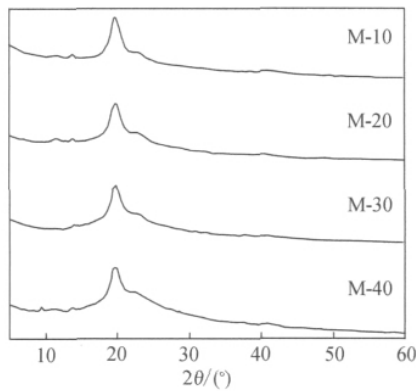


图 2 不同 BPEI 含量 S-IPN 膜的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of S-IPN membranes with different BPEI content

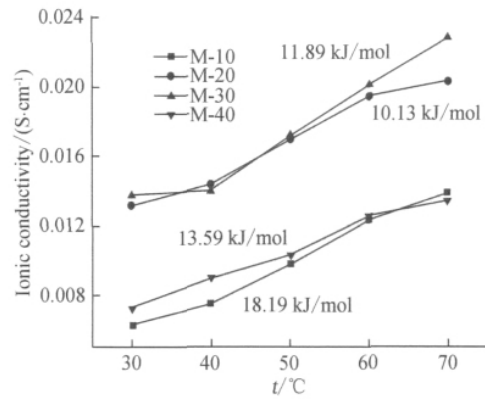


图 4 膜的电导率随温度变化曲线  
Fig. 4 Ionic conductivity of the membranes vs. temperature

结晶区的减少有利于膜内形成离子传输通道,提高膜的电导率,但可能导致膜机械强度下降。

### 2.3 BPEI 含量对含水率及 IEC 的影响

图 3 为 BPEI 含量对膜含水率及 IEC 的影响.膜的含水率高有利于膜中离子的传导,但是含水率过高会降低膜的尺寸稳定性并影响膜的机械强度.从图 3 中可以看出,随着 BPEI 含量增加,含水率显著增大,这是因为 BPEI 含有大量阴离子交换基团.但是,当 BPEI 含量进一步增大(>40%),膜出现明显的相分离现象。

同样的,作为聚电解质的 BPEI 含量增大,阴离子交换基团增多,IEC 随之显著升高.膜的 IEC 均在 2 meq/g 以上,可见此法制备的阴离子膜具有较高的离子交换基团密度。

### 2.4 膜的电导率

将膜置于去离子水中测其电导率,不同 BPEI 含量的膜在 30~70 °C 下的电导率测试结果如图 4

所示.电导率随温度升高而升高,温度升高,聚合物的链段松弛,自由体积变大,离子传输通道变宽,离子运动活跃,使得膜的导电性能增高.在 70 °C 时,膜 M-30 的电导率可达到  $2.3 \times 10^{-2}$  S/cm.由图 4 可以看出,膜 M-20, M-30 的电导率明显高于膜 M-10, M-40.当 BPEI 含量较低时,IEC 较低,离子交换基团较少,电导率显然较低,因此膜 M-10 的电导率较低,但是当 BPEI 含量太大时,膜的含水率显著增大,膜在去离子水中严重溶胀导致单位面积的离子交换基团反而降低,这是膜 M-40 电导率较小的原因。

在一定温度范围内,质子交换膜的电导率( $\sigma$ )与温度( $T$ )的关系符合 Arrhenius 方程.因此,膜的离子传输活化能  $E_a$  (kJ/mol)可以根据  $\ln\sigma$  vs.  $1000/T$  直线得到:

$$E_a = -b \times R,$$

式中, $b$  为拟合直线的斜率, $R$  为气体常数  $8.314$  J/(K·mol).由计算可以得出,膜 M-10 的离子传输活化能最大,这是离子交换基团较少导致的,同时也说明其电导率随温度变化明显.膜 M-20 的离子传输活化能

为 10.13 kJ/mol, 略大于 Nafion<sup>®</sup> 115 膜的 9.81 kJ/mol<sup>[18]</sup>.

## 2.5 膜的甲醇渗透率

膜的阻醇性能对于离子交换膜在 DMFC 中的应用至关重要. 图 5 给出了膜在 2 mol/L 甲醇溶液中甲醇渗透率随温度变化的曲线. 膜的甲醇渗透率随温度升高而升高, 这是由于温度升高, 聚合物链段松弛, 膜内自由体积增加, 甲醇扩散阻力减小. 随着 BPEI 含量增大, 膜的甲醇渗透率升高, 这是由于 BPEI 含量增加, 膜的含水率增大, 有利于膜中甲醇的传输. 膜 M-20 在 30 °C 时的甲醇渗透率为  $7.88 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 远低于 Nafion<sup>®</sup> 115 膜在同等条件下测得的甲醇渗透率<sup>[18]</sup>.

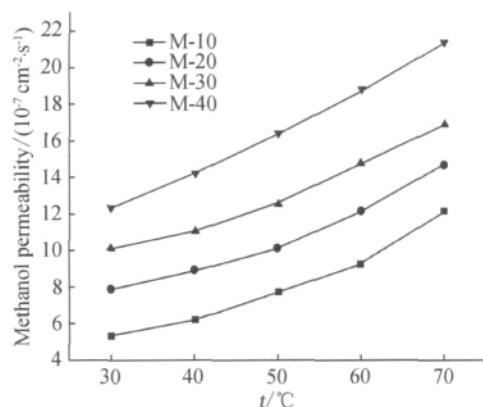


图 5 膜的甲醇渗透率随温度变化曲线

Fig. 5 Methanol permeability of the membranes vs. temperature

## 2.6 膜的尺寸稳定性及机械强度

聚合物膜的尺寸稳定性及其机械强度对于膜的实际应用有着重要影响. 表 1 为膜 M-20 在干湿状态下的尺寸数据及拉伸强度测试结果. 表中可以看出, 膜在去离子水中充分溶胀后, 其各向尺寸均有一定幅度的增大, 溶胀度为 23.6%, 数值相对偏大, 将在一定程度上影响膜的应用. 干膜的拉伸强度为 32.1 MPa, 高于 Nafion<sup>®</sup> 112 膜的 26.6 MPa<sup>[19]</sup>, 但其在湿膜状态下拉伸强度为 17.6 MPa, 机械强度下降较为显著, 这与其含水率较高有着直接关系.

## 2.7 抗氧化性测试

DMFC 运行过程中会产生导致膜降解的 HO· 和 HO<sub>2</sub>· 自由基, 因此, 抗氧化性对应用于 DMFC 的聚合物膜是至关重要的. 本研究采用 Fenton 试剂模拟实际燃料电池操作环境. 图 6 为膜 M-20 分别在 30 和 60 °C 下的质量损失随时间变化的曲线. 60 °C 时膜

表 1 膜 M-20 的尺寸稳定性及机械强度

Tab. 1 Dimensional stability and mechanical properties of membrane M-20

膜	长度/ cm	宽度/ cm	厚度/ μm	溶胀度/ %	拉伸强度/ MPa
干膜	3.00	2.00	53	23.6	32.1
湿膜	3.31	2.24	68		17.6

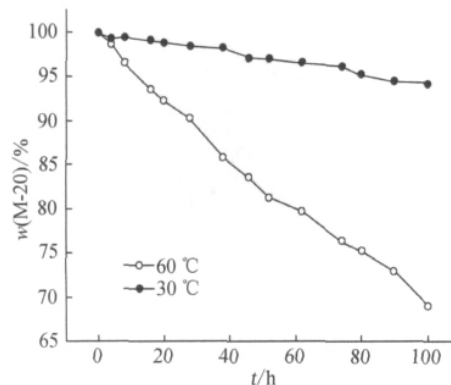


图 6 膜 M-20 在 Fenton 试剂中质量随时间变化曲线

Fig. 6 Mass loss of membrane M-20 in Fenton reagent

在 100 h 内质量损失约为 30%, 化学稳定性并不理想, 而在 30 °C 时, 100 h 内质量损失约为 5%, 说明膜在低温下的化学稳定性较高, 更适用于低温的 DMFC. 浸泡前, 膜在 30 °C 时的电导率为  $1.32 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ , 30 °C 浸泡后电导率为  $1.28 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ , 60 °C 浸泡后在 30 °C 下测其电导率则为  $0.872 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ , 电导率变化并不显著, 抗氧化性在可接受范围.

## 2.8 抗碱性测试

阴离子交换膜上的季铵基团在碱性条件下可能发生降解, 变成叔胺. 这是由于 OH<sup>-</sup> 会进攻季铵链段上的 β-H, 发生亲核取代. 本文通过将膜浸泡在 NaOH 溶液中测试膜的抗碱性<sup>[20]</sup>. 将膜 M-20 浸泡在 60 °C 不同浓度的 NaOH 溶液中 24 h, 取出, 用去离子水洗涤后测其 60 °C 下电导率. 从表 2 中可以看出, 在 2~10 mol/L NaOH 溶液中, 电导率范围在  $1.79 \times 10^{-2} \sim 1.95 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ , 变化并不显著. 说明阴离子交换基团在高浓度强碱溶液中能够较稳定存在, 膜具备较好的抗碱性.

## 2.9 膜的形貌

制备的膜均呈淡黄色且具有较好的透明度, 膜表面光滑平整. 图 7 为膜 M-20 断面的电镜照片. 从图中

表 2 膜 M-20 的电导率随 NaOH 浓度变化  
Tab. 2 Ionic conductivity of membrane M-20  
vs. NaOH concentration

NaOH 溶液 浓度(mol/L)	2	4	6	8	10
膜 M-20 电 导率(S/cm)	0.0195	0.0192	0.0182	0.0187	0.0179

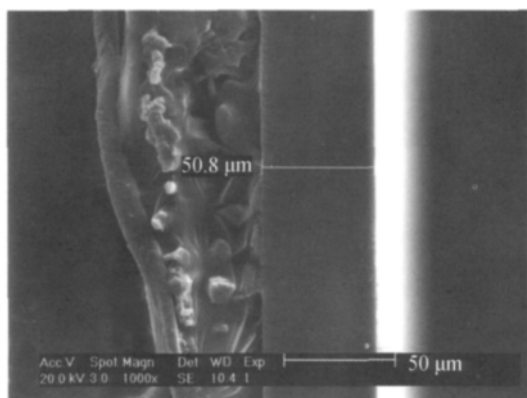


图 7 膜 M-20 断面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM image of the cross-section of membrane M-20

可以看出,膜断面均呈现出均匀、质密的特点,说明聚合物完全相容,形成半互穿网络结构.膜断面均匀分布的白色颗粒为 BTESE 水解后自聚产生的颗粒团簇.从图可以看出膜内并无明显孔道产生,膜厚度在 50  $\mu\text{m}$  左右.

### 3 结 论

本文采用改性 PVA 作为基底,BPEI 作为聚电解质,通过 S-IPN 法制备了不同 BPEI 含量的阴离子交换膜.实验结果表明,BPEI 含量增加,阴离子交换膜的离子交换基团增加,导致膜的 IEC 升高但同时含水率也显著提高.IEC 提高有利于提高膜的电导率,但同时会增大膜的溶胀而导致离子交换基团密度的下降且增大甲醇渗透率,综合以上结果,BPEI 质量分数 20% 的膜具备较好的综合性能,其在 30  $^{\circ}\text{C}$  下的电导率和甲醇渗透率分别为  $1.32 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  和  $7.88 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,在 DMFC 的应用上具备一定优势,其不足之处是膜的含水率偏高而导致的尺寸稳定性及机械强度问题,这是今后改进的方向.

### 参考文献:

[1] 衣宝廉. 燃料电池: 高效、环境友好的发电方式[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

- [2] Smitha B, Sridhar S, Khan A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications; a review[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 259(1/2): 10-26.
- [3] Neburchilov V, Martin J, Wang H, et al. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 169(2): 221-238.
- [4] Lewandowski A, Skorupska K, Malinska J. Novel poly(vinyl alcohol)-KOH-H<sub>2</sub>O alkaline polymer electrolyte[J]. Solid State Ionics, 2000, 133(3/4): 265-271.
- [5] Wang G, Weng Y, Chu D, et al. Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(ether-imide) polymers for potential fuel cell applications[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 326(1): 4-8.
- [6] Slade R, Varcoe J. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(5/6): 585-597.
- [7] Varcoe J, Slade R. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(5): 839-843.
- [8] Luo Y, Guo J, Wang C, et al. Quaternized poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-vinylbenzyl chloride) membrane for alkaline fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(12): 3765-3771.
- [9] Varcoe J R. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells[J]. Fuel Cell, 2005, 5(2): 187-200.
- [10] Antolini E, Gonzalez E R. Alkaline direct alcohol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(11): 3431-3450.
- [11] John A M, Sperling L H. Polymer blends and composites[M]. New York: Plenum Press, 1976.
- [12] Sperling L H. 互穿聚合物网络和有关材料[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [13] Nishimura M, Higa M, Akamine K, et al. Preparation and characterization of anion-exchange membranes with a semi-interpenetrating network structure of poly(vinyl alcohol) and poly(allyl amine)[J]. Desalination, 2008, 233(1/2/3): 157-165.
- [14] Zhang Q G, Liu Q L, Zhu A M, et al. Characterization and permeation performance of novel organic-inorganic hybrid membranes of poly(vinyl alcohol)/1,2-bis(triethoxysilyl)ethane[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112: 16559-16565.
- [15] Chachulski B, Gebicki J, Jasinski G, et al. Properties of a polyethyleneimine-based sensor for measuring medium and high relative humidity[J]. Measurement Science & Technology, 2006, 17(1): 12-16.

- [16] Xiong Y, Liu Q L, Zhu A M, et al. Performance of organic-inorganic hybrid anion-exchange membranes for alkaline direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 186: 328-333.
- [17] Rao P S, Smitha B, Sridhar S, et al. Preparation and performance of poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 48(3): 244-254.
- [18] Zeng Q H, Liu Q L, Broadwell I, et al. Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 349: 237-243.
- [19] Liu F, Yi B, Xing D, et al. Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212: 213-223.
- [20] Wang G, Weng Y, Chu D, et al. Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 332: 63-68.

## Preparation of Organic/Inorganic Hybrid Anion Exchange Membrane with Semi-interpenetrating Network

HUANG Si-meng, LIU Qing-lin\*, ZHAO Chun-hui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Novel anion exchange membrane was prepared via semi-interpenetrating network technique. Poly(vinyl alcohol) modified by 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane was used as polymer matrix. Brominated polyethyleneimine was used as polyelectrolyte. XRD, water uptake, ion exchange capacity of the membranes were investigated. The ionic conductivity and methanol permeability of the membrane were measured to discuss the application in direct methanol fuel cells. The polymer showed a good miscibility when the content of BPEI was under 40%. A good comprehensive performance was achieved when BPEI content was 20%. The membrane exhibited an ionic conductivity and methanol permeability of  $1.32 \times 10^{-2}$  S/cm and  $7.88 \times 10^{-7}$  cm<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup> at 30 °C, respectively.

**Key words:** S-IPN; anion exchange membranes; organic/inorganic hybrid; direct methanol fuel cells