

学校编码: 10384
学号: 20620101151453

分类号__密级__
UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

咪唑型离子液体及其聚合物膜的
制备与表征

Preparation and Performance of Anion Exchange
Membranes based on Imidazolium Ionic Liquids for
Alkaline Fuel Cells

吕 明

指导教师姓名: 方军 副教授
专业名称: 化学工程
论文提交日期: 2013年 月
论文答辩时间: 2013年 月
学位授予日期: 2013年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2013 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

碱性阴离子交换膜燃料电池因具有以下三方面优点使此类电池得以广泛应用的潜在优势日益明显：燃料和氧化剂在碱性条件下具有较高的反应动力学，不仅可以降低贵金属催化剂的载量，还可使用非贵金属催化剂；聚合物阴离子交换膜作为电解质可避免碳酸盐的析出及其在电极表面沉积的困扰；碱性阴离子交换膜燃料电池中电解质内离子的运动方向燃料的运动方向相反，可以很好地阻碍燃料的渗透，缓解了燃料的渗透问题，同时简化了电池的水管理。

离子液体是目前公认的对环境友好的绿色化学材料。将带有双键的离子液体引入聚合物体系制备的阴离子交换膜具有高电导率、高稳定性的优点，符合燃料电池用阴离子交换膜的性能要求。本文主要研究制备了基于咪唑型离子液体的阴离子交换膜，其具体内容如下：

1) 以 1-乙烯基咪唑为原料，分别与正溴丁烷和碘甲烷反应，采用一步法合成咪唑鎓盐型离子液体，即 1-乙烯基-3-丁基溴化咪唑([VBI]Br)、1-乙烯基-3-甲基碘化咪唑([VMI]I)。这两种离子液体中均含有 C=C，可作为聚合单体备用。

(2) 以上步制备的离子液体为聚合单体，分别与苯乙烯发生自由基共聚合反应，制备高分子聚合物，经过相转化法成膜后再通过碱化过程制备出一系列含有咪唑阳离子基团的氢氧型阴离子交换膜。本论文分别以基于[VBI]Br 与苯乙烯制备的阴离子交换膜和以基于[VMI]I 与苯乙烯制备的阴离子交换膜作为研究对象，进行了一系列测试表征，如膜的电导率、含水率、离子交换容量、热稳定性、化学稳定性、氧化稳定性等。对以基于[VBI]Br 与苯乙烯制备的阴离子交换膜(MVBS)进行测试：在室温下的电导率范围为 $0.79-2.26 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，并随温度的升高而增加，膜的含水率为 30.2-56.8 wt%，离子交换容量为 $0.98-1.26 \text{ mmol g}^{-1}$ ；通过热重分析测试发现该阴离子交换膜在 250 °C 以下质量几乎无变化，说明具有较好的热稳定性；浸泡在不同浓度的 NaOH 溶液 120 h 后，膜的电导率几乎无变化，说明具有较好的化学稳定性；浸泡在芬顿试剂 120 h 后，膜的质量无变化，说明具有较好的氧化稳定性。对以基于[VMI]I 与苯乙烯制备

的阴离子交换膜(MVIS)进行测试：在室温下的电导率范围为 $0.82-1.32 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，并随温度的升高而增加，膜的含水率为 43.6-82.7 wt%，离子交换容量为 $1.04-1.52 \text{ mmol g}^{-1}$ ；通过热重分析测试发现该阴离子交换膜在 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下质量几乎无变化，具有较好的热稳定性；浸泡在不同浓度的 NaOH 溶液 120 h 后，膜的电导率几乎无变化，具有较好的化学稳定性；浸泡在芬顿试剂 120 h 后，膜的质量无变化，具有较好的氧化稳定性。

(3) 选用上步中制备的性能最优的阴离子交换膜制备膜电极，并组装 H_2 /空燃料电池进行了初步测试。在室温下，电池的开路电压为 1.019 V，当电流密度为 49 mA cm^{-2} 时，单电池的功率密度出现峰值，为 31.9 mW cm^{-2} 。

关键词：碱性阴离子交换膜燃料电池 阴离子交换膜 咪唑型离子液体

Abstract

Alkaline anion exchange membrane fuel cell (AEMFC) became a new hotspot recently because of its potential advantages in commercial application. Compared with the acidic fuel cell, alkaline fuel cells have more facile kinetics of fuel oxidation and oxygen reduction reactions, which are not only allowed to reduce the mass of Pt catalyst, but also available use non-noble metal catalysts. Instead of strong base, AEMFC uses the solid polymer membranes as the electrolyte so that the carbonate precipitates and electrolyte leakage could be avoided. In addition, the anion exchange membranes (AEMs) conduct hydroxide ions from the cathode to the anode, which is opposite to the moving direction the fuel so that the fuel permeability would be reduced and the water management would be simplified.

Ionic liquid is believed to be an environmentally friendly material. The AEMs are prepared by importing the ionic liquid with functional group (C=C) into the polymer system and showed suitable ionic conductivity and good thermal and chemical stability. In this paper, the research work concerns the following aspects:

(1) 1-Vinylimidazole reacted with 1-bromobutane and iodomethane respectively to form two imidazolium ionic liquids, 1-vinyl-3-butylimidazolium bromide ([VBI]Br) and 1-vinyl-3-methylimidazolium iodide ([VMI]I). Two ionic liquids both contain unsaturated double bonds and could be used in the following copolymerization reactions.

(2) Copolymers were prepared using styrene with 1-bromobutane and iodomethane as monomers through free radical copolymerization, respectively. A series of AEMs were obtained after phase transition and alkalization processes. The performances such as ionic conductivity, water uptake, IEC, thermal stability, chemical and oxidation stability were tested in this work. The characterization results of AEMs based on styrene and [VBI]Br are as follows: 1) The ionic

conductivities at the room temperature ranges from $0.79\text{-}2.26 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, and increased with the increasement of the temperature. The water uptake of the OH^- form membrane is in the range of 30.2-56.8 wt% and the IEC is in the range of 0.98-1.26 mmol g^{-1} . 2) Excellent thermal stability of the membrane was obtained and little changes appeared before $250 \text{ }^\circ\text{C}$. 3) After treated with different concentration NaOH solution for 120 h, the membranes still retains good ionic conductivity. 4) After treated with Fenton reagent, the mass of the membranes were stable without and change. The characterization results of AEMs based on styrene and [VMI]I are as follows: 1) The ionic conductivities at the room temperature ranges from $0.82\text{-}1.32 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, and increased with the increasement of the temperature. The water uptake of the OH^- form membrane is in the range of 43.6-82.7 wt% and the IEC is in the range of 1.04-1.52 mmol g^{-1} . 2) Excellent thermal stability of the membrane was obtained and little changes appeared before $200 \text{ }^\circ\text{C}$. 3) After treated with different concentration NaOH solution for 120 h, the membranes still retains good ionic conductivity. 4) After treated with Fenton reagent, the mass of the membranes were stable without and change. All the membranes showed excellent thermal and chemical stability,

(3) One of the membranes prepared above with the best performance were used for the preparation of membrane electrode assembly (MEA). For the H_2/Air single fuel cell at room temperature, the peak power density of 31.9 mW cm^{-2} is obtained at a current density of 49 mA cm^{-2} .

Key Words: Alkaline anion exchange membranes fuel cells; Anion exchange membranes; Imidazolium ionic liquid

目 录

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 摘 要..... | I |
| Abstract..... | III |
| 前 言..... | 1 |
| 第一章 绪论 | 2 |
| 1.1 燃料电池 | 2 |
| 1.1.1 燃料电池概述..... | 2 |
| 1.1.2 燃料电池的工作原理..... | 3 |
| 1.1.3 燃料电池的分类..... | 4 |
| 1.1.4 燃料电池特性..... | 5 |
| 1.1.5 质子交换膜燃料电池..... | 6 |
| 1.1.6 碱性燃料电池..... | 7 |
| 1.1.7 碱性阴离子交换膜燃料电池概述及工作原理..... | 9 |
| 1.1.8 阴离子交换膜燃料电池研究背景..... | 10 |
| 1.2 阴离子交换膜 | 11 |
| 1.2.1 阴离子交换膜概述..... | 11 |
| 1.2.2 阴离子交换膜的制备方法..... | 12 |
| 1.2.3 阴离子交换膜的主要性能表征..... | 15 |
| 1.2.4 用于燃料电池的阴离子交换膜性能要求..... | 16 |
| 1.2.5 用于燃料电池的阴离子交换膜研究背景..... | 16 |
| 1.3 离子液体 | 22 |
| 1.3.1 离子液体概述..... | 23 |
| 1.3.2 离子液体/聚合物电解质在燃料电池中的研究背景..... | 23 |
| 1.4 膜电极 | 24 |
| 1.4.1 膜电极的组成..... | 24 |
| 1.4.2 膜电极的制备..... | 25 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5 本文研究意义、目的及主要内容 | 25 |
| 第二章 实验部分 | 27 |
| 2.1 实验材料及仪器 | 27 |
| 2.2 阴离子交换膜的制备 | 28 |
| 2.2.1 咪唑型离子液体的合成..... | 28 |
| 2.2.2 聚合物的合成..... | 29 |
| 2.2.3 阴离子交换膜的制备..... | 30 |
| 2.3 离子液体、聚合物、膜的表征 | 30 |
| 2.3.1 元素分析..... | 30 |
| 2.3.2 红外光谱..... | 30 |
| 2.3.3 核磁共振..... | 30 |
| 2.3.4 热重分析..... | 31 |
| 2.3.5 含水率的测定..... | 31 |
| 2.3.6 离子交换容量的测定..... | 31 |
| 2.3.7 电导率的测定..... | 31 |
| 2.3.8 膜的化学稳定性的测试..... | 33 |
| 2.3.9 膜的氧化稳定性的测试..... | 33 |
| 2.4 膜电极的制备及单电池系统的搭建 | 33 |
| 2.4.1 膜电极的制备..... | 34 |
| 2.4.2 单电池系统的搭建及测试..... | 34 |
| 第三章 结果与讨论 | 36 |
| 3.1 离子液体的合成与表征 | 36 |
| 3.1.1 离子液体的合成..... | 36 |
| 3.1.2 离子液体的表征..... | 37 |
| 3.2 阴离子交换膜的制备 | 39 |
| 3.2.1 基于[VBI]Br 和苯乙烯的阴离子交换膜(MVBS)的制备 | 39 |
| 3.2.2 基于[VMI]I 和苯乙烯的阴离子交换膜(MVIS)的制备 | 41 |
| 3.3 聚合物与膜的性能表征 | 42 |
| 3.3.1 元素分析..... | 42 |
| 3.3.2 红外图谱..... | 43 |

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 3.3.3 热稳定性分析..... | 44 |
| 3.3.4 含水率 (WU) 测定..... | 45 |
| 3.3.5 离子交换容量 (IEC) 测定..... | 46 |
| 3.3.6 电导率的测定..... | 47 |
| 3.3.7 化学稳定性..... | 49 |
| 3.3.8 氧化稳定性..... | 50 |
| 3.4 膜电极测试 | 51 |
| 3.4.1 膜电极的制备..... | 51 |
| 3.4.2 燃料电池测试..... | 52 |
| 第四章 总结与展望 | 54 |
| 参考文献 | 56 |
| 攻读硕士学位期间发表论文情况 | 65 |
| 致 谢 | 66 |

Table of contents

| | |
|---|-----|
| Abstract (Chinese) | I |
| Abstract (English) | III |
| Preface | 1 |
| Chapter 1 Introduction | 2 |
| 1.1 Fuel cells | 2 |
| 1.1.1 Overview of fuel cells | 2 |
| 1.1.2 Basic composition and operation principle of fuel cells | 3 |
| 1.1.3 Classification of fuel cells | 4 |
| 1.1.4 Characteristics of fuel cells | 5 |
| 1.1.5 Proton exchange membrane fuel cells | 6 |
| 1.1.6 Alkaline fuel cells | 7 |
| 1.1.7 Alkaline anion exchange membrane fuel cells | 9 |
| 1.1.8 Operation principle of AAEMFCs | 10 |
| 1.2 Anion exchange membrane | 11 |
| 1.2.1 Overview of AEM | 11 |
| 1.2.2 Preparation of AEM | 12 |
| 1.2.3 Characteristics of AEM for AAEMFCs | 15 |
| 1.2.4 Special requirements of AEM for AAEMFCs | 16 |
| 1.2.5 Research status of AEM for AAEMFCs | 16 |
| 1.3 Ionic liquid | 22 |
| 1.3.1 Overview of ionic liquid | 23 |
| 1.3.2 Research of copolymer electrolyte for fuel cell based on ionic liquid | 23 |
| 1.4 Membrane electrode assembly | 24 |
| 1.4.1 Composition of MEA | 24 |
| 1.4.2 Preparation of MEA | 25 |
| 1.5 Purpose, signification and main content of the paper | 25 |
| Chapter 2 Experimental section | 27 |
| 2.1 Materials and equipments | 27 |

| | |
|---|----|
| 2.2 Preparation procedure of AEM | 28 |
| 2.2.1 Synthesis of imidazolium salt monomer | 28 |
| 2.2.2 Synthesis of the copolymers | 29 |
| 2.2.3 Preparation of membranes | 30 |
| 2.3 Characterization and measurement | 30 |
| 2.3.1 Elemental analyses | 30 |
| 2.3.2 FT-IR | 30 |
| 2.3.3 Inherent viscositie of the copolymer | 30 |
| 2.3.4 Thermo-gravimetric analysis | 31 |
| 2.3.5 Water uptake..... | 31 |
| 2.3.6 Ion exchange capacity | 31 |
| 2.3.7 Ionic conductivity | 31 |
| 2.3.8 Chemical stability | 33 |
| 2.3.9 Oxidation stability..... | 33 |
| 2.4 MEA and fuel cell system | 33 |
| 2.4.1 Preparation of the MEA | 34 |
| 2.4.2 Assembly and testing of the fuel cell system | 34 |
| Chapter 3 Results and discussion | 36 |
| 3.1 Synthesis and Characteristics of ionic liquids | 36 |
| 3.1.1 Synthesis of ionic liquid..... | 36 |
| 3.1.2 Characteristics of ionic liquid | 37 |
| 3.2 Preparation of AEMs | 39 |
| 3.2.1 MVBS based on [VBI]Br and styrene | 39 |
| 3.2.2 MVIS based on [VMI]I and butyl methacrylate | 41 |
| 3.3 Structure and performance study | 42 |
| 3.3.1 Elemental analyses | 42 |
| 3.3.2 FT-IR | 43 |
| 3.3.3 Thermal stability | 44 |
| 3.3.4 Water uptake..... | 45 |
| 3.3.5 Ionic exchange capacity | 46 |
| 3.3.6 Ionic conductivity | 47 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.7 Chemical stability | 49 |
| 3.3.8 Oxidation stability..... | 50 |
| 3.4 Study on MEA | 51 |
| 3.4.1 Preparation of MEA..... | 51 |
| 3.4.2 Fuel cell test..... | 52 |
| Chapter 4 Summary and prospects | 54 |
| References..... | 56 |
| List of Publication..... | 65 |
| Acknowledgements..... | 66 |

前 言

现代社会，能源是保障人类生产活动的物质基础，是衡量国家综合国力、人民生活水平的一项重要指标。随着社会的进步发展，人类的社会活动不断增加，人口数目不断激增，预计今后 20 年全世界的总能源消耗将增加至少一倍；煤炭、石油、天然气等不可再生资源被无止境的开采，现有的能源储量已经无法保障人类社会的可持续发展，传统的能源消耗过程带来的酸雨、雾霾、温室效应等环境问题更是阻碍了人类社会的健康发展。如果没有出现可代替的新型能源，世界将从目前的能源短缺局面很快走向能源枯竭。因此人类迫切需要清洁、安全的优质新型能源保障人类社会的可持续发展。

燃料电池是一种高效、清洁的发电技术，可以将储存在燃料和氧化剂的化学能直接转化为电能，具有设计灵活、环境友好、高效、性能可靠等优点，受到了国内外研究人员越来越广泛的关注。目前燃料电池已成功应用于航空航天、便携式电源、车辆等多个领域。

碱性聚合物膜燃料电池结合了碱性燃料电池和质子交换膜燃料电池的特性，具有碱性环境下反应动力学高、低贵金属催化剂载量、可使用非贵金属催化剂等优点。作为碱性聚合物膜燃料电池的重要组件，高性能的阴离子交换膜是目前研究人员关注的热点。

第一章 绪论

1.1 燃料电池

1.1.1 燃料电池概述

燃料电池^[1-10]是在等温条件下将燃料与氧化剂内的化学能直接转化为电能的一种电化学装置。传统的干电池或充电电池的电池容量是有限的，而燃料电池的活性物质独立于电池本身，理论上只要供给燃料和氧化剂，燃料电池就可以连续不断的工作。由于燃料电池不受卡诺循环的限制，200 °C 以下其能量转化率可高达 80% 以上。使用的燃料主要是氢气或天然气、煤层气的重整气等，消耗后生成的气体产物排放量仅为最严格的环境标准的十分之一，无须设置废气控制系统；生成的水较为纯净，不存在水污染问题，对环境友好。燃料电池因其可靠的输出性能及灵活的结构特性，可应用于航空航天、工业电厂以及小型便携设备等。因此，燃料电池技术成为公认的继火电、水电、核电之后的第四代大规模发电方式。

燃料电池于一个半世纪前就已问世^[11-12]，19 世纪时燃料电池之父 William Robert Grove 将产生电势差的铂电极串联起来，得到了所谓的“气体电池”，这一套实验装置被称为燃料电池的第一个装置，这也是第一次进行燃料电池演示。1889 年，Ludwig Mond 和他的助手发现了增大膜电极中电极、电解质、反应气的三相接触面积的重要性并第一次提出了“燃料电池”一词。Friedrich Wilhelm Ostwald 对燃料电池各组成部分进行了较为深入的研究，从热力学理论上证实了燃料在低温下的电化学氧化优于燃料在高温的燃烧，并指出燃料电池的效率不受卡诺循环的限制。19 世纪末，随着化石燃料技术的兴起，燃料电池技术陷入了一个停滞阶段。1932 年，剑桥大学的 Francis Thomas Bacon 博士搭建了第一个碱性燃料电池，并于 1959 年真正搭建出可以正常工作的燃料电池。同一年年末，Allis-Chalmers 公司第一次推出以燃料电池为动力的车。20 世纪 60 年代初，燃料电池技术进入了现代发展阶段。1958 年，通用电气公司的 Leonard Niedrach 制造出“Grubb-Niedrach Fuel Cell”，美国国家航空航天局与该公司合作

开发这一技术并将其应用于 Gemini 空间项目中,这是燃料电池第一次在商业化中应用。飞机制造商 Pratt Whitney 对 Bacon 的碱性燃料电池进行了改进,开发了一种新的燃料电池,并与美国国家航空航天局合作将这一新的电池应用在阿波罗航天飞机上。进入 21 世纪后,陶氏化学公司与通用汽车公司合作,将在美国德州自由港建设大型燃料电池系统,建成后该燃料电池发电设施将成为最大的商业化燃料电池应用设施。随着能源危机的日益严重,各国政府都迫切寻求一种可替代的新型能源,对燃料电池的研究投入也越来越多。

1.1.2 燃料电池的工作原理^[4, 13-14]

燃料电池主要由四个部分组成,分别是阳极、阴极、电解质以及外部电路。燃料被催化发生氧化反应的电极为阳极,氧化剂被催化发生还原反应的电极为阴极,同时阴、阳极为电子提供转移的场所,分隔两个电极且具有传递带电离子功能的部分称为电解质,氧化还原反应产生的电子通过外电路定向流动做功,由此构成完整的回路。几种典型的燃料电池的工作原理示意图如图 1.1 所示。

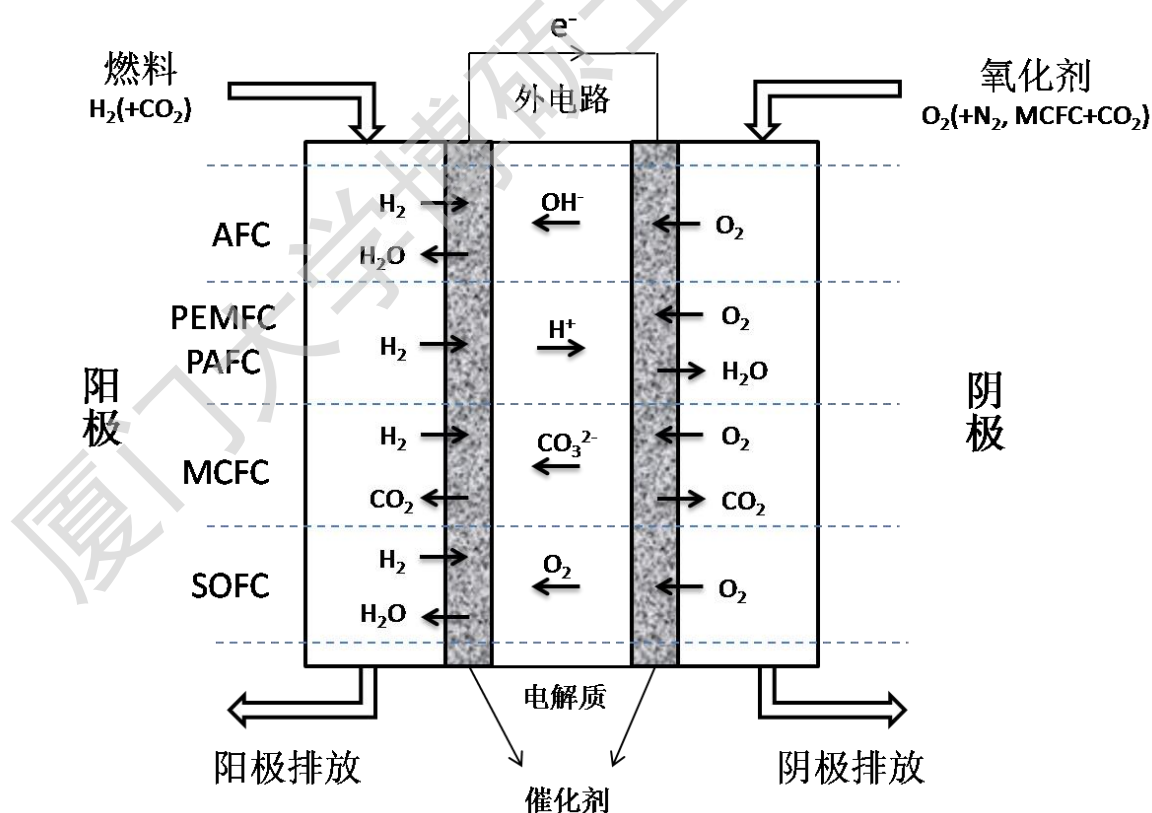


图 1.1 几种典型的燃料电池的工作原理图

Fig 1.1 Operation principle of several typical types of fuel cells

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