



论文

碱性燃料电池用 PFA 基季铵盐类阴离子交换膜的稳定性

柳鹤^{①②}, 王素力^①, 姜鲁华^①, 孙公权^{①*}^① 中国科学院大连化学物理研究所直接甲醇燃料电池组, 大连 116023^② 中国科学院研究生院, 北京 100039

*通讯作者, E-mail: gqsun@dicp.ac.cn

收稿日期: 2011-09-10; 接受日期: 2011-10-17; 网络版发表日期: 2011-11-04

doi: 10.1360/032011-590

摘要 采用辐射接枝法将氯甲基苯乙烯(VBC)接枝到四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(PFA)基底上并对其进行季铵化和碱性化改性制备了阴离子交换膜(PFA-g-PVBC). 对制得的膜采用薄膜拉伸试验、热重(TG)、热水和热碱处理等方法考察了其机械性能、热稳定性和化学稳定性. 结果表明: PFA-g-PVBC 阴离子交换膜具有良好的机械性能, 该膜在 60 °C 去离子水中和室温下碱性溶液中可稳定存在, 但在 60 °C 碱性溶液中因 Hofmann 降解反应和直接亲核取代反应而导致其电导率下降. 将该膜应用于常温“自呼吸”式碱性直接乙醇燃料电池中, 30 mA cm⁻² 恒电流放电情况下, 电池可一次性连续放电 10 h 以上, 累计放电时间长达 30 h.

关键词

阴离子交换膜

稳定性

PFA 树脂

碱性直接醇类燃料电池

1 引言

碱性直接醇类阴离子交换膜燃料电池(direct alkaline alcohol anion exchange membrane fuel cell, DA₃EMFC)具有诸多优点, 如在碱性介质中, 醇类燃料的氧化速率和氧还原速率比在酸性介质中大幅提高, 有望使用非贵金属催化剂; 通过引入高电导率阴离子交换膜, 有望解决长期困扰传统碱性电池在地面使用的电解质碳酸盐化问题等, 近年来引起学术界的密切关注.

季铵盐类聚合物是一种可以在低温下有效传导阴离子的材料, 可以用于制备阴离子交换膜. 近年来, 研究者采用不同基底成功制备了聚硅氧烷、聚芳醚酮等季铵盐类膜^[1-4], 研究结果表明该类膜具有较好的阴离子传导能力. 辐射接枝法可通过调变辐射剂量、温度等实验条件来控制目标产物的成分和性质, 被

认为是开发季铵盐类阴离子交换膜的一个有效的方法. Danks^[5]和 Varcoe^[6]等人采用辐射接枝的方法, 分别将氯甲基苯乙烯接枝到聚(六氟丙烯-四氟乙烯)(FEP)和聚(乙烯-四氟乙烯)(ETFE) 基底上, 并将之季铵化制备了阴离子交换膜. 该膜在 60 °C 时电导率达 0.03 S cm⁻¹, 并可在保持电导率不降低的情况下在 60 °C 水中稳定存在 2500 h. 然而, 季铵盐类阴离子交换膜在碱溶液中的化学稳定性以及在 DA₃EMFC 运行中的稳定性仍未见报道.

前期工作中^[7], 我们采用间接辐射接枝和直接辐射接枝两种不同的辐射方式制备了一系列四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物基接枝聚氯甲基苯乙烯(PFA-g-PVBC)的阴离子交换膜, 结果表明不同辐射方式对膜的性质有根本性的影响. 本文在上述工作^[7]的基础上, 对连续辐射方法制得的 PFA-g-PVBC 阴离

子交换膜的机械性能、热稳定性、化学稳定性以及电池工况条件下的稳定性进行了系统的考察, 探讨了该膜作为 DA₃EMFC 阴离子交换膜的可行性。

2 实验部分

2.1 PFA-g-PVBC 膜的制备

PFA-g-PVBC 膜的制备过程如图 1 所示^[7], 其制备过程共分为三个步骤:

(1) 基膜辐射: 以 PFA 膜为基底, 将其切割成 3 cm × 5 cm 的小块, 使用丙酮将其清洗烘干后保存在惰性气氛中进行辐射, 辐射时使用 Co₆₀ 衰变产生的 γ 射线(大连富安辐射公司), 剂量率为 10 kGy h⁻¹。经辐射后的基底膜在 -24 °C 的低温环境中保存。

(2) 单体接枝: 将 N₂ 通入对氯甲基苯乙烯(VBC)单体中 30 min 以驱除其中可能存在的氧气。之后, 将经辐射的基底膜浸润在其中进行接枝反应。接枝反应在惰性气氛下进行, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 70 h。使用甲苯对经接枝反应的膜进行清洗, 清洗后烘干保存。

(3) 季铵化改性: 使用 50% 的三甲胺溶液对经接枝反应制得的膜进行季铵化处理, 之后使用 1.0 mol L⁻¹ 的 NaOH 对膜进行处理, 使制得的膜转变为 OH⁻ 型。

2.2 PFA-g-PVBC 膜的稳定性测试

2.2.1 PFA-g-PVBC 膜的机械性能测试

采用薄膜拉伸试验的方法对 PFA-g-PVBC 膜的机械性能进行测试, 并将其与商品化的质子交换膜 Nafion[®]膜进行比较。具体步骤为: 测试前, 将待测的膜样品清洗后置于 60 °C 的真空烘箱中热处理 2 h。使用万能电子拉伸仪(SANAS-CMT4503)对热处理后

的膜进行测试。实验开始时, 上下夹板间距离为 2 cm, 测试时, 拉伸速率为 1 cm min⁻¹。

2.2.2 PFA-g-PVBC 膜的热重测试

采用热重分析的方法对制得的 PFA-g-PVBC 膜进行热稳定性测试。具体步骤为: 将制得的 PFA-g-PVBC 膜清洗后, 置于 80 °C 的真空烘箱中处理 3 h, 将处理后的膜研磨成粉末后作为测试样品。热重测试使用的仪器为 Thermol analyzer DT-20B (SHIMADZU, 日本)。测试样品质量为 9 mg, 测试温度从室温至 800 °C, 升温速率为 10 °C min⁻¹。测试环境为 N₂ 气氛。

2.2.3 PFA-g-PVBC 膜的化学稳定性测试

将制得的 PFA-g-PVBC 膜分别于 60 °C 去离子水中, 室温下 2、4、6 mol L⁻¹ 的 NaOH 溶液中以及 60 °C 下 3 和 6 mol L⁻¹ NaOH 溶液中浸泡一段时间后, 测量其电导率, 通过电解质膜的电导率的变化分析其化学变化, 从而判断 PFA-g-PVBC 膜在不同实验环境下的化学稳定性。

利用实验室自制的夹具和电化学工作站(EG&G PAR 273A potentiationstat/galvanostat)对 PFA-g-PVBC 膜的电导率进行测试^[8]。实验测试前, 将待测膜切成 1 cm × 2 cm 大小, 置于去离子水中浸泡 48 h。将上述浸泡后的膜置于自制的夹具中, 将自制夹具完全浸没于去离子水中, 室温下进行电导率测试。电化学阻抗谱测试的频率范围为 1000~100000 Hz。取实部最低点为膜的电阻记为 R_{mem} 。膜的电导率(σ (S cm⁻¹))可以由下式计算:

$$\sigma = \frac{l}{R_{mem} \times d \times h} \quad (1)$$

其中, l 是两电极间的距离, d 为膜的宽度, h 为膜的厚度。

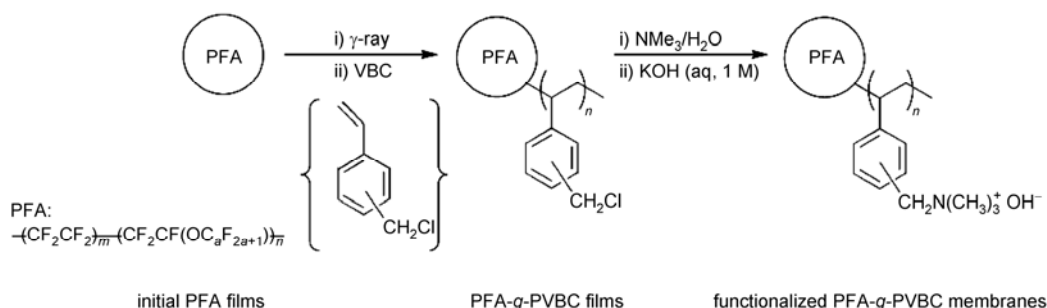


图 1 PFA-g-PVBC 膜的制备过程示意图

2.2.4 PFA-g-PVBC 膜的单电池稳定性测试

膜电极阳极采用 45 wt% PtRu/C 催化剂(Johnson Matthey Corp.), 载量为 $2.8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, 阴极分别采用自制 MnO_2/C 催化剂和 60 wt% Pt/C 催化剂 (Johnson Matthey Corp.), 载量分别为 $5.1 \text{ mg}_{\text{MnO}_2} \text{ cm}^{-2}$ 和 $3.0 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. 采用刷涂法将阴、阳极催化剂分别刷涂于阴、阳极扩散层微孔层上制得阴极和阳极. 采用有效面积为 4 cm^2 的不锈钢板将阴极、PFA-g-PVBC 膜、阳极依次压合在一起组装成单电池.

单电池测试时, 分别采用“自呼吸”式和主动式两种不同的放电方式对组装的两个单电池进行稳定性测试. “自呼吸”式电池放电时, 阳极进料为 2 mol L^{-1} 乙醇和 4 mol L^{-1} 氢氧化钾混合液, 流速为 1.2 mL min^{-1} ; 阴极直接与空气接触, 测试温度为室温. 主动式电池放电时, 阳极进料为 1 mol L^{-1} 甲醇和 1 mol L^{-1} 氢氧化钾混合液, 流速为 1.2 mL min^{-1} ; 阴极通入常压 O_2 , 测试温度为 60°C . 稳定性测试时, 两种电池均采用恒流放电模式, 放电电流为 30 mA cm^{-2} .

3 结果与讨论

3.1 PFA-g-PVBC 膜的机械性能

表 1 为 PFA-g-PVBC 膜和 Nafion[®]-1135 的机械性能比较. 从表 1 中可以看出, PFA-g-PVBC 膜的弹性模量约为 Nafion[®]-1135 膜的 2 倍, 拉伸强度与断裂伸长率与 Nafion[®]-1135 膜也有一定的可比性. 表明该膜具有一定的延展性和耐变形能力, 在受到拉伸外力作用时, 可以产生足够的形变来保证膜的完整, 这一点对于燃料电池应用至关重要.

3.2 PFA-g-PVBC 膜的热重分析

图 2 为采用辐射接枝法制备的 PFA-g-PVBC 膜的热重曲线. 从图 2 中可以看出, PFA-g-PVBC 膜在测试开始时即发生质量损失, 当温度升到 140°C 时开始出现第一个明显拐点, 当温度进一步升高到

300°C 和 450°C 时, 该膜又发生两次明显的质量损失. Cardona 等人^[9]研究结果表明 PFA 聚合物在 N_2 气氛下、 525°C 以下不会发生质量损失. 因此, 推测 TG 测试过程中 140°C 和 300°C 时 PFA-g-PVBC 膜的质量损失可能分别是由膜中水、季铵基团和苯环的脱除而导致的. 而该膜在 450°C 时开始发生的质量损失主要是由 PFA 本体发生降解所致, 与 PFA 纯物质相比, 该温度有所降低, 可能是由于 PFA 基膜接受 γ 射线照射时造成 PFA 主链稳定性降低所致. 在 525°C 后, 该膜仍存在一个质量损失拐点, 可能是部分未受辐射影响的 PFA 材料分解导致.

3.3 PFA-g-PVBC 膜的化学稳定性

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中, 特别是在温度升高时的稳定性问题. 本工作主要考察了 PFA-g-PVBC 膜在可能应用于燃料电池的各种不同实验环境下电导率随时间的变化关系, 从而进一步分析 PFA-g-PVBC 膜在不同实验环境下的化学稳定性.

图 3 为 PFA-g-PVBC 膜在 60°C 去离子水处理过程中电导率随时间的变化. 可以看出, PFA-g-PVBC 膜在 60°C 去离子水中处理 250 和 500 h 后, 其电导率值无明显变化, 该值基本稳定在 0.022 S cm^{-1} . 上述结果表明采用辐射接枝法制备的 PFA-g-PVBC 膜可以在 60°C 去离子水中稳定存在, 这与 Varcoe 等^[6]的实验结果相似, 同时进一步说明由辐射接枝法制备的季铵盐类膜在 60°C 去离子水中不会发生降解反应.

图 4 是 PFA-g-PVBC 膜经室温下不同浓度 KOH 处理过程中电导率随时间变化. 可以看出, 室温、相同碱浓度情况下, PFA-g-PVBC 膜的电导率随浸泡时间增长而升高, 浸泡至一定时间后, 其电导率值略有下降. 上述变化趋势随 KOH 浓度的升高而更为明显. 分析原因, 这主要是由于在 KOH 溶液中处理过程中, 膜的溶胀性增加, 导致膜的含水量增加, 从而有利于 OH^- 离子在膜中的传导; 而当碱浓度升高时, 随浸泡时间增长, PFA-g-PVBC 膜的电导率因可能存在的降

表 1 PFA-g-PVBC 膜和 Nafion[®]膜的机械性能比较

	拉伸断裂应力(MPa)	断裂伸长率(%)	拉伸强度(MPa)	最大力(N)	弹性模量(MPa)
PFA-g-PVBC	14.6	152.2	14.6	10.3	340.6
Nafion [®] -1135	19.4	84.8	19.4	15.9	167.9

解反应的发生而略有下降。

图 5 是 PFA-g-PVBC 膜经 60 °C 不同浓度 KOH 处理过程中电导率随时间变化。可以看出, 经 60 °C

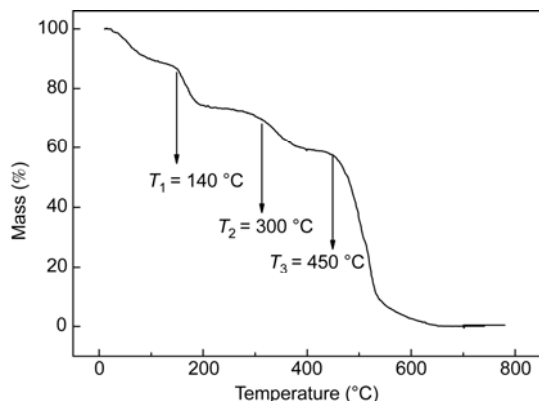


图 2 采用辐射接枝法制备的 PFA-g-PVBC 膜的热重测试谱图

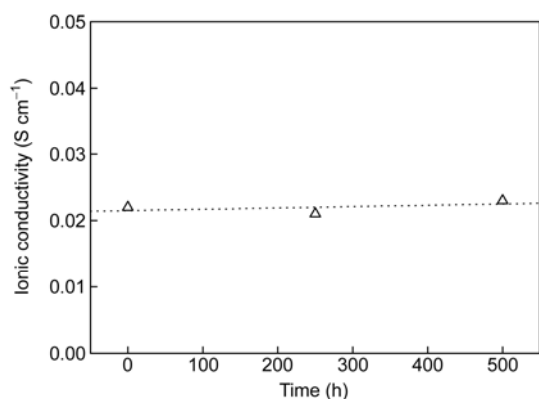


图 3 PFA-g-PVBC 膜经 60 °C 去离子水处理过程中电导率随时间的变化

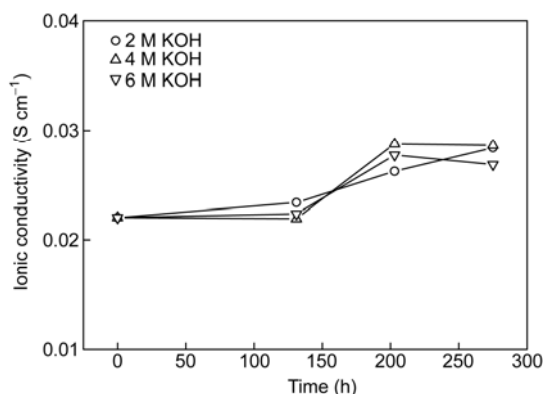


图 4 PFA-g-PVBC 膜经室温下不同浓度 KOH 处理过程中电导率随时间变化

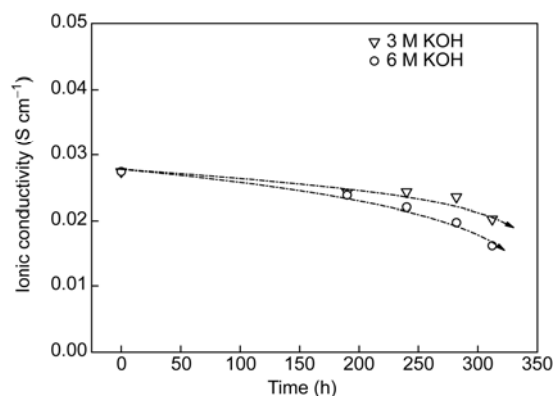


图 5 PFA-g-PVBC 膜经 60 °C 不同浓度 KOH 处理过程中电导率随时间变化

3 mol L⁻¹ KOH 溶液浸泡 240 和 310 h 后, PFA-g-PVBC 膜的电导率下降为原来的 89% 和 74%, 而经 6 mol L⁻¹ KOH 溶液浸泡相同时间后, 该膜的电导率下降为原来的 80% 和 59%, 即 60 °C 相同碱浓度情况下, PFA-g-PVBC 膜的电导率随浸泡时间增长而逐渐降低; 随 KOH 浓度的升高, 该变化趋势更为明显。上述结果表明, 在高温碱溶液中, PFA-g-PVBC 膜不能长时间保持其电导率, 而且碱溶液浓度越高, 其电导率衰减速率越快。

PFA-g-PVBC 膜在 60 °C 碱性溶液中电导率随浸泡时间延长而下降主要是胺基基团被 OH⁻ 离子替代引起的。OH⁻ 离子是很好的亲核试剂, 它主要是通过直接亲核取代或者在 β -H 存在时通过 Hoffmann 降解与胺基相连的甲基反应, 生成三甲胺和甲醇, 导致膜的季铵化程度降低, 从而影响膜的电导率。图 6 显示了胺基的降解过程^[10]。

综合上述, PFA-g-PVBC 膜在不同实验环境下的电导率测试结果可知, 采用辐射接枝法制备的 PFA-g-PVBC 膜在 60 °C 去离子水中和室温下不同浓度碱溶液中, 可长时间稳定存在; 但在 60 °C 的碱溶液中, 其化学稳定性降低, 膜的部分季铵基团发生分解反应。在燃料电池应用过程中, 应避免高温高浓度碱条件下使用该膜。

3.4 PFA-g-PVBC 膜的单池稳定性研究

本文对常温“自呼吸”碱性直接醇类燃料电池和 60 °C 条件下主动式碱性直接醇类燃料电池的稳定性进行了考察。

图 7 是常温“自呼吸”条件下碱性直接乙醇燃料

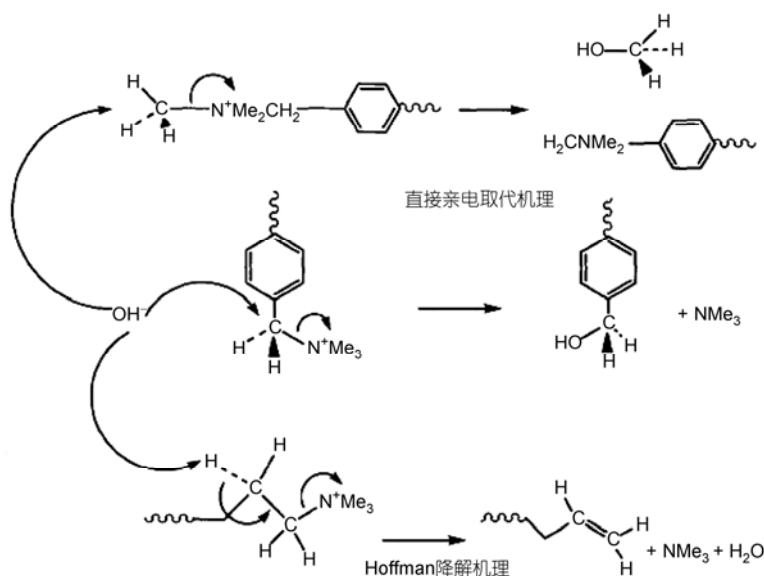


图 6 升温时碱性阴离子交换膜的三甲胺基团被 OH^- 离子取代的机理

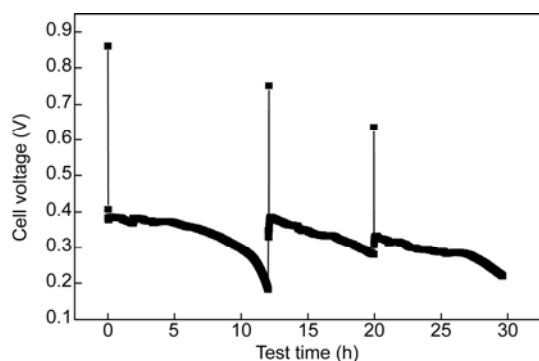


图 7 常温“自呼吸”条件下碱性直接醇类燃料电池稳定性. 阳极进料: 2 mol L^{-1} 乙醇和 4 mol L^{-1} KOH 混合溶液, 流速 1.2 mL min^{-1} ; 恒流放电电流密度: 30 mA cm^{-2}

电池稳定性测试结果. 可以看出, 在上述测试条件下, 电池可在 30 mA cm^{-2} 一次性连续放电 10 h 以上, 且放电过程电压变化平稳, 衰减相对缓慢. 每次放电结束后, 经过一段时间的间歇, 电池放电初始电压也可基本恢复. 在共 30 h 的测试时间内, 电池性能缓慢衰减, 表明了 PFA-g-PVBC 膜在自呼吸电池中具有良好应用前景.

图 8 是主动式碱性直接甲醇燃料电池的稳定性测试结果, 其中 lifetime test 2 是在 lifetime test 1 结束后间歇一段时间进行的. 从图 8 可以看出, 在 60°C 下, 尽管燃料中加入的 KOH 浓度相对较低, 电池电压在恒电流放电的 4 h 内仍持续下降, 并且放电过程

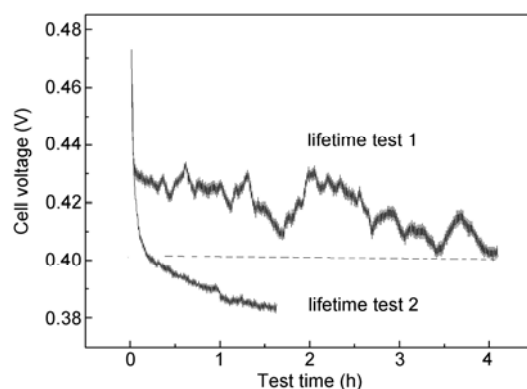


图 8 60°C 时主动式碱性直接甲醇燃料电池的稳定性. 阳极进料: 1 mol L^{-1} 甲醇和 1 mol L^{-1} KOH 混合溶液, 流速 1.2 mL min^{-1} ; 阴极进料: 常压 O_2 , 流速 160 mL min^{-1} ; 恒流放电电流密度: 30 mA cm^{-2}

中电压波动较大, 表明电池系统内部存在不稳定因素. 放电结束后, 经过一段时间间歇, 再次放电时起始放电电压未能完全恢复到 lifetime test 1 起始放电时的电压数值, 而仅达到 lifetime test 1 结束时的数值, 放电过程中电压衰减速率明显加快, 表明在上述放电过程中, 电池产生了不可逆衰减. 与被动式电池测试相比, 主动式电池测试最主要的区别是将电池的测试温度从室温提高到 60°C . 根据前面对膜化学稳定性的考察可以看出, 在 60°C 的碱溶液条件下, 这种季铵盐型的阴离子交换膜的电导率会逐渐降低,

表现在电池里, 则会增加电池内阻, 导致电池的不可逆性能衰减.

4 结论

本文采用薄膜拉伸试验、热重、热水和热碱处理等方法考察了辐射接枝法制备的 PFA-*g*-PVBC 阴离子交换膜的机械性能, 热稳定性和化学稳定性; 实验结果表明: 采用辐射接枝法制备的 PFA-*g*-PVBC 阴

离子交换膜机械性能良好; 该膜在 60 °C 去离子水中和室温下碱溶液中表现出较好的稳定性, 但在 60 °C 碱溶液中因可能发生的 Hoffillan 降解而不能稳定存在. 将该膜应用于常温“自呼吸”式碱性直接乙醇燃料电池中时, 30 mA cm⁻² 恒电流放电情况下, 电池可一次性连续放电 10 h 以上, 累计放电时间长达 30 h. 上述结果表明, 采用辐射接枝法制备的 PFA-*g*-PVBC 阴离子交换膜有望在低温碱性直接醇类燃料电池中得到应用.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20776139), 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2011CB211706 和 2012CB215500)和国家高技术研究发展计划(863 计划, 2009AA05Z121)的资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Kang JJ, Li WY, Lin Y, Li XP, Xiao XR, Fang SB. Synthesis and ionic conductivity of a polysiloxane containing quaternary ammonium groups. *Polym Adv Technol*, 2004, 15: 61–64
- 2 Yi F, Yang X, Li Y, Fang S. Synthesis and ion conductivity of poly(oxyethylene) methacrylates containing a quaternary ammonium group. *Polym Adv Technol*, 1999, 10: 473–475
- 3 Li L, Wang YX. Quaternized polyethersulfone cardo anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. *J Membr Sci*, 2005, 262: 1–4
- 4 Fang J, Shen PK. Quaternized poly(phthalazinon ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci*, 2006, 285: 317–322
- 5 Danks TN, Slade RCT, Varcoe JR. Comparison of PVDF and FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3371–3375
- 6 Varcoe JR, Slade RCT. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells. *Electrochem Commu*, 2006, 8: 839–843
- 7 Liu H, Yang SH, Wang SL, Fang J, Jiang LH, Sun GQ. Preparation and characterization of radiation-grafted poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) membranes for alkaline anion-exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci*, 2006, 2011, 369: 277–283
- 8 Wu ZM, Sun GQ, Jin W, Hou HY, Wang SL, Xin Q. Nafion® and nano-size TiO₂-SO₄²⁻ solid superacid composite membrane for direct methanol fuel cell. *J Membr Sci*, 2008, 313: 336–343
- 9 Cardona F, Hillb DJT, George G, Maeji J, Firas R, Perera S. Thermal characterization of copolymers obtained by radiation grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethyleneperfluoropropylvinylether) substrates: Thermal decomposition, melting behavior and low-temperature transitions. *Polym Degrad Sta*, 2001, 74: 219–227
- 10 Vareoe JR, Slade RCT. Prospects for alkaline anion exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*, 2005, 5: 187–200

The stability of poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) based anion exchange membranes used for alkaline fuel cell

LIU He^{1,2}, WANG SuLi¹, JIANG LuHua¹ & SUN GongQuan¹

1 Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: Novel alkaline anion-exchange membranes were synthesized by grafting vinylbenzyl chloride onto pre-irradiated poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) film, followed by quaternization and alkalization. The mechanical stability, thermal stability and chemical stability of the anion-exchange membranes were investigated. The results show that the mechanical stability of the anion-exchange membrane is good enough for fuel cell applications. The anion-exchange membranes were stable when treated in water at 60 °C and in alkaline medium at room temperature. However, due to the direct nucleophilic substitution and Hofmann degradation, the ionic conductivity of the anion-exchange membrane is reduced when the anion-exchange membrane was treated in alkaline medium at 60 °C. Durability of 30 h for an “air-breathing” ethanol single cell at 30 mA cm⁻² was obtained at room temperature with the anion-exchange membrane as the electrolyte.

Keywords: anion exchange membrane, stability, PFA, alkaline alcohol fuel cell