

聚乙烯醇链接二苯并 18 冠 6 构筑 燃料电池用阴离子导电膜的研究

郑旭莹, 杨佳睿, 王吉林*, 王璐璐, 封瑞江

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:在聚乙烯醇(PVA)膜中分别加入质量分数为5%的戊二醛(GA)和冠醚(FDB18C6)形成P-G膜和P-F膜,再向P-F膜中加入质量分数为5%的GA形成P-F-G膜。利用傅里叶变换红外光谱、电镜和热失重分析分别对PVA膜、P-G膜、P-F膜和P-F-G膜进行结构、形貌及热稳定性表征,同时对上述样品分别进行机械强度、含水率、离子交换量和电导率等性能测试。结果表明,P-G膜相比PVA膜拉伸强度和断裂伸长率分别增加了6.58%和2.30%,含水率降低8.82%。P-F膜相比PVA膜的含水率降低了41.89%,离子交换量增长了54.84%,70℃时电导率从7.63 mS/cm上升到14.48 mS/cm。P-F-G膜相比PVA膜、P-G膜、P-F膜具有较好的机械性能、相对较高的离子交换量和电导率。

关键词:二苯并18冠6;聚乙烯醇;缩醛反应;阴离子交换膜;燃料电池

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)12-0109-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.024

Polyvinyl alcohol linked dibenzo-18 crown 6 to build anion conductive membrane for fuel cells

ZHENG Xu-ying, YANG Jia-rui, WANG Ji-lin*, WANG Lu-lu, FENG Rui-jiang

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: P-G membrane and P-F membrane are formed separately by adding glutaraldehyde (GA) up to a mass fraction of 5% and crown ether (FDB18C6) respectively into polyvinyl alcohol (PVA) membrane. P-F-G membrane is further prepared by adding 5% of GA in mass fraction into the prepared P-F membrane. The structure, morphology, and thermal stability of four membranes including PVA, P-G, P-F and P-F-G are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, electron morphology and thermal stability, respectively. At the same time, a series of performance tests such as mechanical strength, moisture content, ion exchange capacity and conductivity are performed for these membranes. The results show that the tensile strength and elongation at break of P-G membrane increase by 6.58% and 2.30% compared to PVA membrane, respectively, and the moisture content decreases by 8.82%. Compared with PVA membrane, the moisture content of P-F membrane decreases by 41.89%, its ion exchange capacity increases by 54.84% and its conductivity increases from 7.63 mS·cm⁻¹ to 14.48 mS·cm⁻¹ at 70℃. Compared with PVA membrane, P-G membrane and P-F membrane, P-F-G membrane has better mechanical properties, higher ion exchange capacity and ionic conductivity.

Key words: dibenzo-18 crown 6; polyvinyl alcohol; acetal reaction; anion exchange membrane; fuel cell

燃料电池可以直接将化学能有效地转化为电能,是新型清洁能源设备^[1]。其中,阴离子交换膜(AEMs)作为燃料电池的关键部件,相比于质子交换膜具有燃料渗透率低和可以使用非贵金属催化剂等特点^[2-3],是实现长效和低成本的关键,广泛应用于电渗析、燃料电池等领域^[4]。目前一个亟待解决的问题是制备更具高效离子传导性和稳定性的AEMs材料,但大多数阴离子交换膜多采用季铵类物质进行制备,均面临耐碱性较差的问题。

聚乙烯醇为无色透明、无毒、成本低、化学稳定性强并有良好亲水性物质^[5],主链上大量的羟基为其进一步改性提供便利条件^[6],但PVA不具有导电

性能,需要对其进行改性。

冠醚化合物结构简单,内部的氧原子是一个路易斯碱基团,具有很强的碱性和复杂性,可以有选择性地与直径类似于冠醚内径的金属阳离子空腔通过静电吸引^[7],以此传递氢氧根来提高离子交换率。近几年关于冠醚接枝在聚合物材料表面的研究备受关注^[8],但应用于燃料电池领域还相对较少。

笔者在PVA中引入冠醚结构(FDB18C6),借助冠醚结构中的醛基与PVA中的羟基发生缩合反应^[9],形成高分子聚合物阴离子导电膜,希望其可以同时保持PVA好的成膜性、稳定性和冠醚较高电导率等优点。

收稿日期:2018-03-29;修回日期:2018-10-07

基金项目:辽宁省科技厅博士启动项目(20141126);辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2013153)

作者简介:郑旭莹(1994-),女,硕士研究生,研究方向为阴离子交换膜,326288484@qq.com;王吉林(1978-),男,博士,副教授,研究方向为聚合物阴离子交换膜,通讯联系人,wangjilin1978@163.com。

1 实验部分

1.1 实验药品

聚乙烯醇(PVA)、二苯并 18 冠 6、盐酸、*N,N*-甲酰基甲酰胺、乌洛托品、戊二醛(质量分数为 50%)、氢氧化钾、氢氧化钠、丙酮,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;实验过程使用水均为去离子水。

1.2 膜的制备

1.2.1 PVA 膜及 PVA-GA(P-G)膜的制备

PVA 膜的制备方法见文献[10]。

取 2 g PVA 溶于 30 mL 去离子水中,加热至 90℃ 直至完全溶解,降至室温静置脱泡。在 PVA 溶液中滴加占总质量 5% 的戊二醛,混合均匀后静置脱泡。将 PVA 溶液于水平玻璃板上浇铸成膜,室温干燥 12 h 后,再放入 70℃ 烘箱干燥 24 h 至恒重,形成 PVA-GA(P-G)膜,备用。

1.2.2 PVA-FDB18C6(P-F)膜的制备

将 DB18C6(0.015 mol/L)、乌洛托品(0.06 mol/L)加入 100 mL 圆底三口烧瓶,快速搅拌并加入 30 mL 浓盐酸(10 mol/L),在高纯氮气保护下回流反应 12 h,得到棕褐色黏稠状液体。待反应结束冷却至室温后,再依次加入 NaOH 溶液 50 mL 和去离子水 200 mL,充分搅拌直至出现棕色固体,过滤掉水相,离心,得到粗产品 4-甲酰基二苯并 18 冠 6。合成路线如图 1 所示。

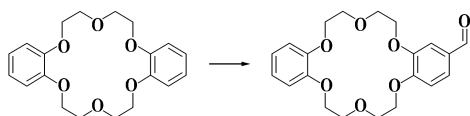


图 1 4-甲酰基二苯并 18 冠 6 的合成

向 100 mL 单口瓶中加入 1.9 g PVA 以及 0.1 g FDB18C6,加入 30 mL DMF,加热至 100℃ 至其完全溶解,倒入带沿的玻璃板中,40℃ 条件下干燥 24 h 成膜。将所制膜浸润在丙酮溶液中,在 40℃ 的条件

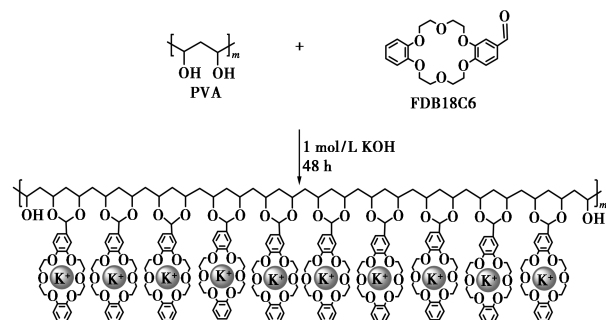


图 2 P-F 膜的合成分子式

下隔水加热 2 h 后取出,并将膜浸泡在 1 mol/L KOH 溶液中 48 h,即得 P-F 共混膜。P-F 共混膜的合成分子式如图 2 所示。

1.2.3 PVA-FDB18C6-GA(P-F-G)膜的制备

与 PVA-FDB18C6 膜的制备相同,只在 40℃ 烘干成膜后加入质量分数 5% 的 GA,在 40℃ 的条件下隔水加热 2 h 后取出,并将膜浸泡在 1 mol/L KOH 溶液中 48 h,即得 P-F-G 膜。P-F-G 共混膜的合成路线如图 3 所示。

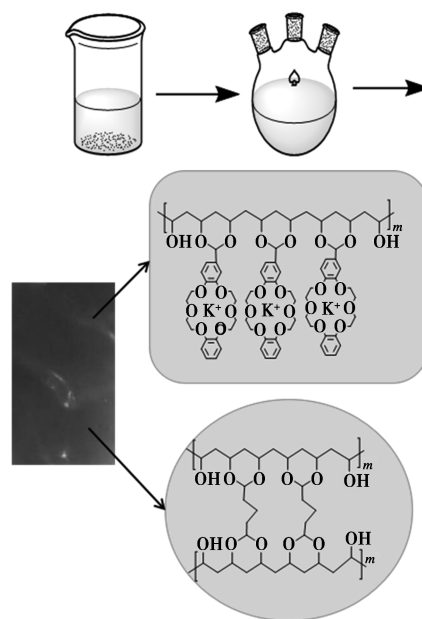


图 3 P-F-G 共混膜的合成路线

2 表征及性能测试

利用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪对膜进行红外光谱分析,扫描波数范围 500~4 000 cm^{-1} 。利用 SSX-550 型电子扫描电镜对膜样品形貌进行观测。利用 LCT-2 型微机差热天平进行热重分析测试,在氮气条件下,以 10℃/min 的加热速率从室温升到 500℃。

膜的力学性能测定温度为 25℃,试样规格:25 mm×4 mm,实验速度为 5 mm/min,每个样品测定 3 次,结果求平均值。

含水率的测定:取干膜称其质量,将膜放在去离子水中浸泡,每隔 30 s 将膜取出,用滤纸擦干其表面水分,称量质量,直至质量不发生变化。含水率的计算式为:

$$\text{含水率} = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100\% \quad (1)$$

通过标准 NaOH 溶液并利用返滴定法对样品膜进行离子交换量测定,具体的测定方法见文献

[11]。电导率的测定方法见文献[11]。电导率(σ)计算式为:

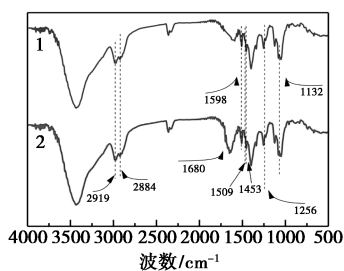
$$\sigma = L / (R_m \cdot S) \quad (2)$$

式中: L 为湿膜厚度,cm; R_m 为待测膜的电阻值, Ω ; S 为横截面积, cm^2 。

3 结果与讨论

3.1 红外分析

DB18C6和FDB18C6的红外光谱如图4所示。



1—DB18C6;2—FDB18C6

图4 DB18C6和FDB18C6的红外光谱图

由图4可以看出,1598、1509 cm^{-1} 与1453 cm^{-1} 是苯环的C—H骨架振动峰;2919 cm^{-1} 和2884 cm^{-1} 为苯环的C—H伸缩振动特征峰^[12];在1256、1132 cm^{-1} 处为C—O—C的伸缩振动吸收,其中1256 cm^{-1} 为芳香醚键的特征吸收。1680 cm^{-1} 处为醛基吸收峰且强度较大。2800 cm^{-1} 处出现冠醚亚甲基的特征峰,并且在3500 cm^{-1} 处出现与氢键作用对应的特征峰。由特征吸收峰的强弱可以看出,FDB18C6已经将醛基接枝到DB18C6分子中,与预期结果相同可进行下一步实验。

3.2 电镜分析

对膜表面用扫描电镜观察,结果如图5所示。

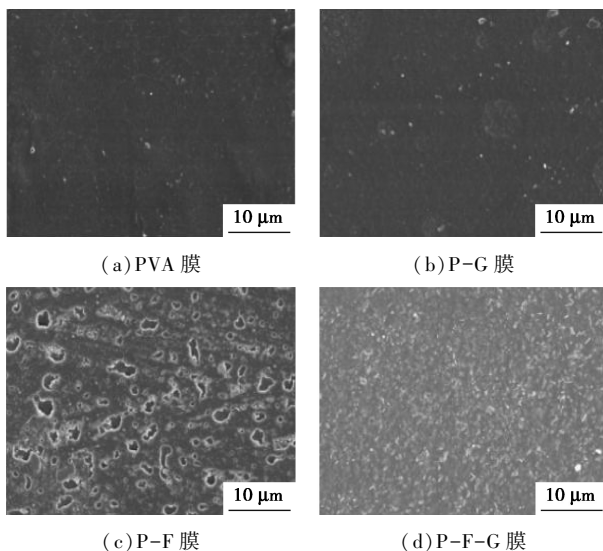


图5 混合膜的电镜扫描图

由图5(a)可以看出,PVA膜的表面致密均匀、平整光滑。由图5(b)可以看出,向PVA膜中加入GA后表面并没有发生明显变化,依旧均匀平整。但当向PVA膜中加入FDB18C6后,由图5(c)中可以看出,P-F膜表面出现不均匀分布的少量微孔结构。分析原因:一方面是由于冠醚的空穴结构造成的微孔状;另一方面是由于溶剂DMF与水溶解度参数相差较大^[13]。在P-F中加入交联剂后,如图5(d)中所示,复合膜表面又恢复为致密结构,没有出现相分离现象,说明交联剂使得各物质较好地相容在了一起。

3.3 热重分析

膜的热稳定性是燃料电池使用的关键,PVA膜和P-F膜的TGA曲线如图6所示。

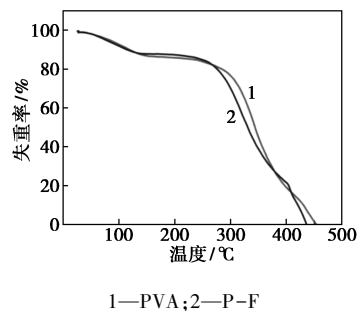


图6 混合膜的热重曲线

图6中考察了聚合物PVA具有高稳定性和选择性的特点,以及冠醚的加入对聚乙烯醇的热稳定性影响^[14]。由图6中可以看出,向PVA中加入冠醚形成的P-F膜的热稳定性能得到进一步改善^[15]。2种膜的TGA曲线分为3个梯度:第1阶段为24~133°C,出现初始质量损失,主要的原因是由于共混薄膜水和残留溶剂的蒸发,此情况可忽略;第2阶段的质量损失在133~267°C附近,这一阶段的热重损失主要原因为聚合物和冠醚裂解;第3阶段在267~450°C,失重速率明显增大,基于温度过高导致聚合物本身结构裂解,最后失重。

3.4 机械强度分析

混合膜的机械性能如表1所示。

表1 混合膜的机械性能

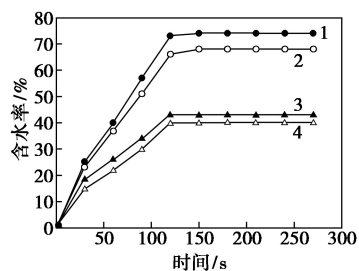
膜的类型	PVA	P-G	P-F	P-F-G
拉伸强度/MPa	40.57	46.82	24.87	26.91
断裂伸长率/%	473.53	475.83	389.23	412.33

由表1可以看出,由于PVA含有大量羟基,有良好的机械性能,PVA的拉伸强度为40.57 MPa,断裂伸长率为473.53%。加入GA形成P-G膜后,拉

伸强度增加了 6.58%，断裂伸长率增加了 2.30%。原因是交联剂的加入，增大了聚合物骨架间的结合力，使膜的结构更加紧凑，同时聚合物刚性增强。在 P-F 膜中，拉伸强度和断裂伸长率均呈下降趋势，其拉伸强度下降为 24.87 MPa，断裂伸长率降低为 389.23%。其原因是在 P-F 膜中随着 FDB18C6 的加入，PVA 的质量分数减少，FDB18C6 的空穴结构不具有良好机械性能，导致膜的机械性能下降。P-F 膜中加入 GA 形成的 P-F-G 膜，由于交联剂的加入使得机械性能进一步增加。与 nafion115 拉伸强度为 19.4 MPa、断裂伸长率为 208% 相比^[16]，聚乙烯醇改性膜的机械性能较好。

3.5 含水率分析

PVA 膜、P-G 膜、P-F 膜和 P-F-G 膜的含水率变化曲线如图 7 所示。



1—PVA;2—P-G;3—P-F;4—P-F-G

图 7 共混膜的含水率变化曲线

由图 7 中可以看出，PVA 含有大量羟基基团^[17]，其平衡时的含水率已经达到 74%，加入少许 GA 后降低到 68%，这是由于 GA 中的醛基与部分羟基反应降低了含水率。当向 PVA 中加入 FDB18C6 后，制得的 P-F 膜含水率降低到 43%，原因是冠醚外层的疏水基团碳原子降低含水率，从而抑制了 PVA 的过度溶胀。又随着 GA 的加入，羟基数量再次减少使得含水率进一步减小，最终降低到 39%。说明 P-F-G 膜极大地改善了 PVA 过度溶胀的缺点，可应用于燃料电池领域。

3.6 离子交换量分析

为了实现具有高扩散系数的 AEM，离子交换容量 (IEC) 必须足够高才能形成连接良好的离子导电通道^[18]。PVA 膜、P-G 膜、P-F 膜和 P-F-G 膜的 IEC 变化情况如表 2 所示。

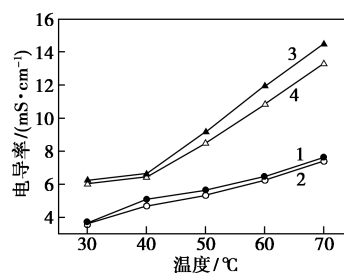
表 2 PVA 膜、P-G 膜、P-F 膜和 P-F-G 膜的 IEC 数值

膜的类型	离子交换量/ (mmol·g ⁻¹)	膜的类型	离子交换量/ (mmol·g ⁻¹)
PVA	0.31±0.0047	P-F	0.48±0.0107
P-G	0.28±0.0051	P-F-G	0.43±0.0100

由表 2 可以看出，PVA 膜的 IEC 为 0.31 mmol/g，加入戊二醛的 P-G 膜的 IEC 降低到 0.28 mmol/g，这是由于交联剂的加入使膜内部结构更紧凑，分子间供给离子迁移的通道变窄，活性基团数量降低，从而降低了离子交换量。当向 PVA 中加入 FDB18C6 时，IEC 增加到 0.48 mmol/g。冠醚的加入较大程度提高了 PVA 膜的离子交换数量，原因是由于冠醚的空穴结构可有效吸附阳离子，阳离子的掺入提高了氢氧根离子的传递数量^[19]，导致 IEC 增加。P-F-G 膜比 P-F 膜的 IEC 略小，原因也因交联剂的加入而导致。从表中误差限的范围可看出，最大值不超过 IEC 的 2.33%，不影响整体趋势及其应用，可应用于阴离子导电膜燃料电池领域。

3.7 电导率及其阿伦尼乌斯分析

PVA 膜、P-G 膜、P-F 膜和 P-F-G 膜的电导率变化曲线如图 8 所示。

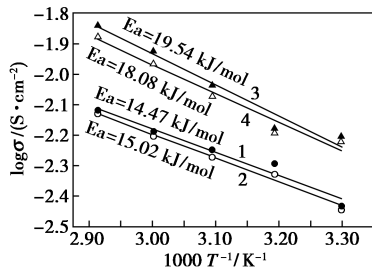


1—PVA;2—P-G;3—P-F;4—P-F-G

图 8 共混膜的电导率曲线

由图 8 可以看出，随着温度的升高，4 种膜的电导率均呈增大趋势。原因是由于温度升高，聚合物的链段变松弛，自由体积变大，离子传输通道变广，离子运动活跃导致迁移速率加快，从而导致电导率增加^[20]。随着 FDB18C6 加入 PVA 中，70℃ 时电导率从 7.63 mS/cm 增长到了 14.48 mS/cm，这是由于离子通道变宽，电导率增加，离子交换量和电导率有紧密相连的关系^[21]。又因为聚合物电解质的电导率随着聚合物分子质量的增大而减小，这主要是由于聚合物分子质量增加会降低聚合物链的热运动，进而降低了离子迁移的动力，因此加入 FDB18C6 后 PVA 质量分数的降低，聚合物分子质量降低使电导率升高^[22]。通过电导率借助阿伦尼乌斯方程计算得到复合膜的离子迁移活化能如图 9 所示。由图 9 可以看出，PVA 膜、P-G 膜、P-F 膜和 P-F-G 膜活化能分别为 14.74、15.02、19.54 kJ/mol 和 18.08 kJ/mol。原因是因为冠醚的加入，强化了整体疏水作用，OH⁻ 的迁移的阻力增加，导致离子活

化能升高。通过以上分析 P-F-G 膜有较高电导率可应用于燃料电池领域。



1—PVA; 2—P-G; 3—P-F; 4—P-F-G

图9 共混膜的阿伦尼乌斯曲线

4 结论

通过化学合成法制备了 PVA 膜、P-G 膜、P-F 膜和 P-F-G 膜 4 种膜材料, 并对其性能测试, 结果表明, 冠醚的引入有效地提高了 PVA 的离子传递性, P-F 膜同 PVA 膜相比, 离子交换量从 0.31 mmol/g 增长到 0.48 mmol/g, 70℃ 时电导率从 7.63 mS/cm 增长到了 14.48 mS/cm, 而且抑制了 PVA 的过度溶胀性能。P-F-G 膜在 P-F 膜的基础上引入交联剂使膜结构紧凑, 在保存高效离子传导下进一步增强膜材料的机械性能。相关阴离子交换膜的综合性能对比表明, P-F-G 膜材料有良好机械性能、较低含水率和较高的离子传导率, 可应用于燃料电池发展领域。

参考文献

- [1] Shimada M, Shimada S, Miyake J, *et al.* Anion conductive aromatic polymers containing fluorenyl groups: Effect of the position and number of ammonium groups[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2016, 54(7): 935-944.
- [2] 张皓天, 杨平, 崔珺, 等. QCS-CM-Guanidine 全互穿网络阴离子交换膜的制备及其性能[J]. *现代化工*, 2017, (8): 98-103.
- [3] Dang H S, Jannasch P. Anion-exchange membranes with polycationic alkyl side chains attached via spacer units[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 17138-17153.
- [4] Meek K M, Nykaza J R, Elabd Y A. Alkaline chemical stability and ion transport in polymerized ionic liquids with various backbones and cations[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(9): 3382-3394.
- [5] 刘玲玲, 丁蕾, 徐莉, 等. 化学交联聚乙烯醇改性纤维素碱性阴离子交换复合膜的制备与性能[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(11): 2665-2670.
- [6] Mohapatra P K, Lakshmi D S, Bhattacharyya A, *et al.* Evaluation of polymer inclusion membranes containing crown ethers for selective

cesium separation from nuclear waste solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1-3): 472-479.

- [7] Chen Y, Li Z, Chen N, *et al.* Preparation and characterization of cross-linked polyphosphazene-crown ether membranes for alkaline fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258(20): 311-321.
- [8] 王伟伟, 高保娇. 二苯并-18-冠-6 在交联聚乙烯醇微球表面的固化[J]. *功能高分子学报*, 2009, 22(4): 343-348.
- [9] 吴洪, 王宇新, 王世昌. 聚乙烯醇膜的阻醇及导电性能(II) 戊二醛交联聚乙烯醇膜[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(5): 131-133.
- [10] 伍艳辉, 张海峰, 谭惠芬, 等. 季铵化壳聚糖-聚乙烯醇阴离子交换膜的性能[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(1): 41-46.
- [11] Wang Y, Wan H, Wang J, *et al.* Hydroxide ion highway constructed by orderly aligned quaternary ammonium groups in anion exchange membranes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(12): F1051-F1062.
- [12] 刘乾, 杨玉雪, 张守海, 等. 含联苯和砜基结构全氟环丁基共聚芳醚的合成与表征[J]. *高分子学报*, 2017, (5): 581-587.
- [13] 李团乐, 裴洪昌, 袁威津, 等. 苯并-15-冠-5 接枝聚乙烯醇制备优化及其锂同位素分离效应研究[J]. *高分子学报*, 2015, (7): 792-799.
- [14] Khan M I, Mondal A N, Emmanuel K, *et al.* Preparation of pyrrolidinium-based anion exchange membranes for acid recovery diffusion dialysis[J]. *Separation Science & Technology*, 2016, (11): 1881-1890.
- [15] 崔珺, 陈力豪, 谭文, 等. 聚乙烯醇/[Nbmd]OH 碱性复合阴离子膜的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(3): 42-47.
- [16] Liu H, Wang S L, Jiang L H, *et al.* The stability of poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) based anion exchange membranes used for alkaline fuel cell[J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2011, 41(12): 1857-1863.
- [17] 郝建文, 戴晨伟, 吴亮. 聚乙烯醇膜的交联改性与应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2017, (1): 41-43.
- [18] Li N, Guiver M D. Ion transport by nanochannels in ion-containing aromatic copolymers[J]. *Macromol*, 2014, 47(7): 2175-2198.
- [19] 周稚仙, 石雅琳, 杜晨霞, 等. 5, 11, 17, 23-四叔丁基-25, 26, 27, 28-四[3-(甲氧基羰基)苯氧基]杯[4]芳烃包含性能的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(12): 2281-2283.
- [20] 宓婷婷, 潘雪婷, 高琪, 等. 复合型季铵化聚醚砜碱性聚合物电解质膜的制备及性能[J]. *高分子学报*, 2017, (6): 974-981.
- [21] 郭东杰, 李亚珂, 刘瑞, 等. 聚合物离子交换膜的电导率优化及电致响应研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(22): 22103-22107.
- [22] 史继富, 黄启章, 沈成家, 等. 聚乙烯醇缩醛基准固态电解质及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *高分子学报*, 2016, (12): 1735-1742. ■