

分类号_____ 密级 _____

UDC _____

学 位 论 文

基于聚苯醚的阴离子交联膜的制备与性能研究

作 者 姓 名：季晨瑞

作 者 学 号：1600217

指 导 教 师：何荣桓 教授

东北大学理学院

申请学位级别：硕士 学 科 类 别：理学

学科专业名称：物理化学

论文提交日期：2018 年 12 月 论文答辩日期：2018 年 12 月

学位授予日期：2019 年 1 月 答辩委员会主席：王淑兰

评 阅 人：王旭珍 杨景帅

东 北 大 学

2018 年 12 月

A Thesis in Physical Chemistry

**Preparation and Characterization of
Crosslinked Anion Exchange Membranes
Based on Poly(phenylene oxide)**

By Chenrui Ji

Supervisor: Professor Ronghuan He

**Northeastern University
December 2018**

独创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

日期：

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解东北大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人同意东北大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索、交流。

作者和导师同意网上交流的时间为作者获得学位后：

半年 ☐ 一年 ☐ 一年半 ☐ 两年 ☐

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：

签字日期：

摘 要

阴离子交换膜是碱性聚合物膜燃料电池的核心组件，其性能直接影响着燃料电池的工作效率、稳定性以及寿命。为了满足燃料电池的使用需求，阴离子交换膜须在具备较高的离子电导率的前提下，同时具有优良的尺寸稳定性、较高的机械强度以及良好的化学稳定性。目前阴离子交换膜发展中面临的主要问题是制备出低成本且各方面性能优良的膜材料。

交联是一种能提高聚合物机械性能和化学稳定性的方法，但是通常会损失一部分电导率。所以选择合适的交联结构和交联度对于制备性能优良的阴离子交换膜至关重要。

本论文以具有优良理化性能的聚苯醚（PPO）作为基体材料，在将其溴化和季铵化后，通过选取不同交联剂对其进行改性，制备了不同结构的膜材料。考察了各种改性方法以及结构对膜材料性能的影响。主要分为以下三个部分：

选用对苯二甲胺（PXD）、1, 3-丙二胺（DAP）、1, 6-己二胺（DAH）和 4-二氨基二苯甲烷（MDA）这四种不同结构的二胺类物质作为交联剂，对溴化聚苯醚（BPPO）进行交联。探究交联剂结构以及交联度的大小对膜材料性能的影响。结果表明：交联结构的引入明显改善膜材料的尺寸稳定性、机械性能与化学稳定性，并且交联程度越高，效果越明显。15 % MDA 交联的膜室温下机械强度达到了 25.3 MPa，体积溶胀率也仅为 68.2 %。

有机无机杂化也是调节膜材料性能的有效方法。通过此方法可以将无机材料的优点引入有机的离子交换膜中。为了提高有机无机相之间的相容性并且缓解交联带来的电导率下降，选用了（N,N-二甲基-3-氨丙基）三甲氧基硅烷（TPMS）这种一端带有叔胺的硅烷偶联剂作为交联剂。利用叔胺与溴甲基的亲核反应，将硅烷偶联剂修饰上聚合物主链，反应形成季铵离子，提高了膜材料中功能基团的量。之后随着硅氧键的水解，在主链之间形成 Si-O-Si 的交联结构。此方法改性的膜在提升了物理机械性能的同时，也保留了较高水平的电导率。实验结果表明，15% 交联度的 QAPPO/5Si 膜其电导率达到 41.5 mS cm⁻¹，机械强度为 9.7 MPa。

膜材料在碱性条件下的稳定性也是衡量膜性能好坏的一项重要指标。通过改变交联结构中季铵离子的位置来改善交联结构在碱性条件下的稳定性。利用（3-氨基丙基）三甲氧基硅烷（APMS）和三甲基[3-(三甲氧硅烷基)丙基]氯化铵（TPAC）共同水解形成交联结构。在这种双硅烷耦合形成的交联结构中，季铵离子是分散在交联结构当中的，而不是如常见的交联膜那样直接与聚合物主链相连。交联结构中的季铵离子的降解不会影

响其结构的完整性,使得交联结构对季铵离子的保护作用一直稳定存在。提高了膜材料的稳定性。QAPPO-10APMS-20TPAC 膜 80 °C 下电导率能达到 34.8 mS cm^{-1} , 室温下拉伸强度达到了 20.3 MPa, 并且在 80 °C 1 mol L^{-1} KOH 溶液浸泡 200 h 后 80 °C 电导率保留率为 73 % (25.7 mS cm^{-1})。

关键词: 燃料电池; 阴离子交换膜; 交联; 有机-无机杂化膜; 硅烷

Abstract

Anion exchange membranes (AEMs) are the key components of alkaline polymer electrolyte fuel cells (APEFCs). The membrane performance determines the efficiency and lifetime of the APEFCs. The primary requirements of the AEMs for the APEFCs include: high ionic conductivity; good mechanical properties and superior stability in alkaline medium at elevated temperatures. Currently, it is a challenge to endow the prepared AEMs possessing superior properties and satisfying all of the requirements simultaneously.

In this work, the polyphenylene oxide (PPO) is used as polymer membrane material. After bromination, the polymer was functionalized by using triethylamine (TEA) as the functional reagent. The quaternary ammonium functionalized polymer was crosslinked with different crosslinking reagents for enhanced properties of the AEMs.

Several crosslinkers including *p*-xylenediamine (PXD), 1,3-diaminopropane (DAP), 1,6-diaminohexan (DAH) and 4,4-methylenedianiline (MDA) were chosen to crosslink the quaternary ammonium functionalized PPO, respectively. The properties of the crosslinked membranes were investigated compared to non-crosslinked membranes, the crosslinked membranes exhibited better mechanical properties, dimensional stabilities and chemical stabilities. For example, The MDA crosslinked membranes having a crosslinking degree of 15% exhibit a tensile strength at break of 25.3 MPa at room temperature and its volume swelling is only 68.2%.

Hybrid membranes containing organic and inorganic segments were prepared hybrid by doping N,N-dimethyl-3-(trimethoxysilyl)-1-propanamine (TPMS) in the polymer. After hydrolysis, TPMS formed Si-O-Si crosslinking structure between polymer chains. Because of the quaternary ammonium (QA) containing crosslinker, this hybrid membrane exhibits acceptable conductivity. The QAPPO/5Si membrane exhibited an anion conductivity of 41.5 mS cm⁻¹ at 80 °C and the tensile strength at break of 9.7 MPa at room temperature.

In order to improve chemical stability of the membranes, aminopropyltrimethoxysilane (APMS) and trimethyl[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-ammonium chloride (TPAC) were used as crosslinking reagents to perform the polymer crosslinking. In this case, QA groups were dispersed randomly in the crosslinking structure. The APMS and TPAC co-crosslinked membranes exhibited high conductivities as well as good mechanical and chemical stability.

The conductivity of QAPPO-10APMS-20TPAC reached 34.8 mS cm^{-1} at 80°C . After soaking in 1 mol L^{-1} KOH at 80°C for 200 hours, its conductivity still reached 25.7 mS cm^{-1} at 80°C (73% of the pristine conductivity is retained).

Key words: fuel cell; anion exchange membrane; organic-inorganic hybrid membrane; silane

目录

| | |
|------------------------------|--------|
| 独创性声明..... | I |
| 摘 要..... | II |
| Abstract..... | IV |
| 第 1 章 绪论 | - 1 - |
| 1.1 引言 | - 1 - |
| 1.2 碱性燃料电池 | - 1 - |
| 1.2.1 传统的碱性燃料电池 | - 1 - |
| 1.2.2 碱性聚合物燃料电池 | - 2 - |
| 1.3 阴离子交换膜 | - 2 - |
| 1.3.1 阴离子交换膜所需具备的性能 | - 3 - |
| 1.3.2 阴离子交换膜发展现状 | - 3 - |
| 1.3.3 阴离子交换膜在碱性条件下的稳定性 | - 11 - |
| 1.4 本文研究思路 | - 15 - |
| 第 2 章 实验方法与信息 | - 17 - |
| 2.1 实验方法 | - 17 - |
| 2.1.1 核磁共振氢谱 | - 17 - |
| 2.1.2 红外光谱 | - 17 - |
| 2.1.3 溶解性实验 | - 17 - |
| 2.1.4 热失重分析 | - 17 - |
| 2.1.5 机械性能 | - 18 - |
| 2.1.6 吸水率和溶胀性 | - 18 - |
| 2.1.7 离子交换量 | - 19 - |
| 2.1.8 电导率 | - 19 - |
| 2.1.9 耐碱稳定性 | - 19 - |
| 2.2 实验仪器信息 | - 20 - |
| 第 3 章 二胺交联的季铵型阴离子交换膜 | - 21 - |

| | |
|----------------------------------|---------------|
| 3.1 引言 | - 21 - |
| 3.2 实验材料 | - 22 - |
| 3.3 实验方法 | - 22 - |
| 3.3.1 偶氮二异丁腈的纯化 | - 22 - |
| 3.3.2 溴化聚苯醚的制备 | - 22 - |
| 3.3.3 二胺交联膜的制备 | - 23 - |
| 3.4. 结果与讨论 | - 24 - |
| 3.4.1 核磁共振氢谱 | - 24 - |
| 3.4.2 膜的红外光谱 | - 24 - |
| 3.4.3 溶解性实验 | - 25 - |
| 3.4.4 离子交换量、吸水率以及溶胀率 | - 26 - |
| 3.4.5 电导率 | - 27 - |
| 3.4.6 耐碱稳定性 | - 28 - |
| 3.4.7 机械强度 | - 29 - |
| 3.4.8 热失重分析 | - 30 - |
| 3.5 小结 | - 31 - |
| 第 4 章 硅烷水解交联型阴离子交换膜 | - 32 - |
| 4.1 引言 | - 32 - |
| 4.2 实验材料 | - 32 - |
| 4.3 实验方法 | - 33 - |
| 4.3.1 溴化聚苯醚的制备 | - 33 - |
| 4.3.2 硅烷水解交联膜的制备 | - 33 - |
| 4.4 结果与讨论 | - 34 - |
| 4.4.1 基体聚合物的核磁共振氢谱 | - 34 - |
| 4.4.2 硅氧交联膜的红外光谱 | - 34 - |
| 4.4.3 溶解性实验 | - 35 - |
| 4.4.4 IEC、吸水率以及溶胀 | - 36 - |
| 4.4.5 电导率 | - 36 - |
| 4.4.6 机械性能 | - 37 - |

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| 4.4.7 耐碱稳定性 | - 38 - |
| 4.4.8 耐碱前后机械性能的变化 | - 39 - |
| 4.4.9 热失重分析 | - 40 - |
| 4.5 小结 | - 40 - |
| 第 5 章 双硅烷水解交联型阴离子交换膜 | - 42 - |
| 5.1 引言 | - 42 - |
| 5.2 实验材料 | - 42 - |
| 5.3 实验方法 | - 43 - |
| 5.3.1 溴化聚苯醚的制备 | - 43 - |
| 5.3.2 双硅烷水解交联型阴离子交换膜的制备 | - 43 - |
| 5.4 结果与讨论 | - 44 - |
| 5.4.1 核磁共振氢谱 | - 44 - |
| 5.4.2 膜的红外光谱 | - 45 - |
| 5.4.3 溶解性实验 | - 46 - |
| 5.4.4 IEC 吸水以及溶胀 | - 46 - |
| 5.4.5 电导率 | - 47 - |
| 5.4.6 机械性能 | - 47 - |
| 5.4.7 耐碱稳定性 | - 48 - |
| 5.4.8 耐碱前后机械性能的变化 | - 49 - |
| 5.4.9 热失重分析 | - 50 - |
| 5.5 小结 | - 51 - |
| 第 6 章 结论 | - 52 - |
| 参考文献 | - 53 - |
| 致谢 | - 63 - |

第 1 章 绪论

1.1 引言

目前,随着全球环境的污染以及对电力的依赖,人们越来越注重可持续发展,寻找可以替代传统化石能源的清洁能源迫在眉睫。其中能将化学能直接转化为电能的燃料电池受到人们的广泛关注^[1]。

根据所使用电解质的不同,燃料电池可分为五类:固体氧化物型燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)、熔融碳酸盐型燃料电池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)、磷酸型燃料电池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)、质子交换膜型燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)和碱性燃料电池(Alkaline Fuel Cell, AFC)^[2]。其中碱性燃料电池在 20 世纪初投入使用,是最早投入使用的燃料电池。早在 1950 年,阿波罗宇宙飞船计划就使用了碱性燃料电池系统,直到今天碱性燃料电池还在航天任务中发挥着至关重要的作用^[3]。

很多研究者开始关注 AFC 以及其应用。1970 年, Kordesch 结合了碱性燃料电池和铅酸电池作为汽车的动力系统^[4-7]。尽管早期有很多成功的研究,但是由于一些经济因素、材料问题以及电化学器件上的不足,导致人们对其的研究热情减退^[8]。最近几十年,由于聚合物电解质的提出,之前碱性燃料电池的很多问题都有办法改善(例如对燃料纯度的限制)。人们又重新关注起了碱性燃料电池。碱性聚合物电解质燃料电池有望应用在可携带电源、车载电源以及发电站等方面。

1.2 碱性燃料电池

早期的碱性燃料电池是以 KOH 溶液作为电解质,存在很多问题。随着研究的进行,实验固体聚合物作为电解质的碱性燃料电池出现在人们的视野里。

1.2.1 传统的碱性燃料电池

传统的碱性燃料电池使用 KOH 溶液作为电解液,与其它类型的燃料电池相比有着以下优点^[9]:

1. 操作温度低(23 – 70 °C)。
2. 相对于酸性环境,碱性环境下有着更高的反应活性,更快的氧化还原反应速度。因此可使用活性较低的催化剂(价格较低廉的镍或银等),取代贵金属 Pt。极大地降低

了电池的成本。

但是传统碱性燃料电池一个重大的缺点在于其使用了液体的电解质（KOH 溶液）^[10-11]。KOH 溶液对于 CO₂ 十分敏感，所以碱性燃料电池必须在低 CO₂ 浓度的环境下工作。燃料中要除去 CO₂，氧化剂也必须使用纯氧。如果使用空气，电解液中的 OH⁻会与空气中 CO₂ 反应生成 CO₃²⁻，形成碳酸盐，减少在阳极上反应的 OH⁻的数量，并且改变了电解液的组成，降低了电解液的电导率。Gülzow 等人^[10]的工作表明当电解液浓度较高时，碳酸根离子会和钾离子结合析出碳酸钾，进而堵塞电池气体扩散层的气孔。使用液体电解质另一个缺点是液体容易蒸发且难以控制在一个合适的量，电解液的过多和过少都会造成电池性能的下降。

1.2.2 碱性聚合物燃料电池

为了缓解 CO₂ 对 AFC 的影响，人们使用了各种办法。例如循环使用电解液或使用液态氢作为燃料来减少燃料中的 CO₂ 的量。但是这些方法都不足以使 AFC 达到商业化的需求。Cheng 等人^[11]提出了使用固体的聚合物电解质作为碱性燃料电池的电解质（APEFC）的想法以及可能性。自那时起，人们就开始研究使用固态的离子导体聚合物替代 KOH 溶液作为碱性燃料电池的电解质。

APEFC 的结构与传统 AFC 类似。阴离子交换膜处于正负极之间，起着分隔阴阳两极和传导离子的作用。APEFC 的反应机制与传统的 AFC 一样，阳极和阴极分别进行氢的氧化和氧的还原。

使用阴离子交换膜替代液体电解质最大的优点是缓解了 CO₂ 的负面影响^[12]。导电的基团修饰在固体的聚合物里面，在一定程度上阻碍了 OH⁻离子与 CO₂ 的反应。且电解质中并不存在游离的钾阳离子，所以不会有碳酸盐堵塞气体扩散层的气孔。并且与液体的电解质相比，固体的电解质腐蚀性小的多。使用阴离子交换膜作为电解质的好处还有很多，比如：较好的密封性，体积稳定性，更易于处理，燃料电池的尺寸可以更小，扩大了其应用范围^[13]。总之使用阴离子交换膜作为电解质大大提高了碱性燃料电池的效率、稳定性以及寿命。

1.3 阴离子交换膜

燃料电池的效率受多种因素影响，包括工作温度，压力，相对湿度等。对于碱性聚合物燃料电池来说，核心组件是阴离子交换膜。所以阴离子交换膜的性能直接影响着燃

料电池在工作条件下的性能。

1.3.1 阴离子交换膜所需具备的性能

通常来说,商业化的燃料电池需要具备优良的电性能、稳定性和较低的成本。所以燃料电池中的阴离子交换膜也需要具备上述性能。离子交换膜在燃料电池中起着传导离子(离子导体)以及阻隔燃料和电子(电子绝缘体)的作用^[14]。在燃料电池工作环境下,阴离子交换膜必须要有较小的燃料透过率以及较高的离子电导率。目前阴离子交换膜发展的主要挑战是如何在提高离子电导率同时保证一定机械稳定性和化学性能。为了能最小化电流损耗,阴离子交换膜的电导率应该足够高($\geq 100 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)从而减少较大的电流下的能量损失^[15]。提高离子电导率的一般方法是提高离子交换膜中带电基团的量,但是会导致膜吸水率过大从而使机械性能下降。选择合适的离子基团作为阴离子交换膜中的功能基团也是改善膜性能的方法之一,不同的离子基团有着不同的电导率,而且不同的离子基团还会导致膜的耐碱稳定性的区别。由于碱性聚合物燃料电池是在碱性条件下工作的,所以膜材料需要在碱性条件下保持稳定。离子交换膜的成本以及毒性也是考虑因素之一。并且为了满足商业化,AEM 的成本要小于它应用带来的价值才有意义。所以 AEM 要满足原料不贵,反应过程简单,无有毒反应物生成等要求^[16]。

综上所述,作为燃料电池用的阴离子交换膜的性能应该要满足以下要求:

1. 需要一定的机械性能,需要有良好的抗拉强度和良好的粘弹性,这是保证燃料电池有较长寿命的基本条件之一。
2. 需要较高的 OH^- 导电性,有较高的离子活性(电导率室温下不低于 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 电池工作温度下尽可能达到 $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$),降低电池的内阻,提高电流密度,以此来提高电池的效率^[17]。
3. 有良好的隔离作用,对燃料的通透性尽可能的低,避免在电极表面发生反应,产生局部过热,从而影响电池的使用寿命和电效率。
4. 具有较低的成本,能大规模商业化。
5. 较好的尺寸稳定性,吸水后溶胀不宜过大。

1.3.2 阴离子交换膜发展现状

目前阴离子交换膜根据结构与组成来分,可分为以下三类:异相膜,互穿聚合物网络膜,均相膜。

1.3.2.1 异相膜

一般来说，异相膜是指在离子交换膜材料中嵌入或掺杂进化学惰性的组分而形成的离子交换膜^[18]。异相膜分为两大类：如果掺杂的组分是金属盐，则称之为离子溶剂型聚合物。如果掺杂的是一些其它的无机组分则称之为有机无机杂化膜。

(a) 离子溶剂型聚合物

这种聚合物和盐的混合物由 Fenton 和 Armand 等人首次提出^[19]。是一种基于聚环氧乙烷（polyethylene oxide PEO）的聚合物。这类阴离子交换膜研究得比较彻底，目前已经被应用到固态的 Ni-Zn 电池和 Zn-空气电池上^[20-21]。

离子溶剂型聚合物由一个水溶性的聚合物主链做主体，掺杂碱(通常情况下为 KOH) 以及一些塑化剂构成。构成的共同体结合了聚合物主链的机械性能与金属碱传导离子的能力。聚合物主链上有着一些电负性的杂原子（如氧、氮、硫等），这些杂原子存在孤对电子，能和金属碱中的金属阳离子结合。OH⁻金属阳离子结合，在膜中进行传导。具体的传导机制如图 1.1 所示。一些传导机理的研究^[22-23]显示，OH⁻在此类聚合物中是靠聚合物主链的运动以及与金属阳离子的相互作用来传导的。所以提高主链骨架的灵活度以及降低其玻璃化温度是提高其电导率的关键。

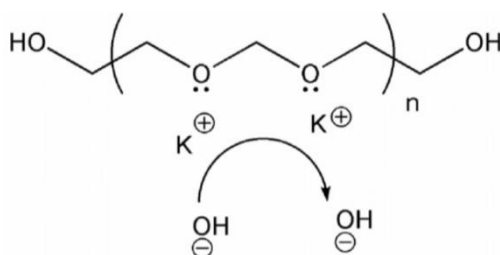


图 1.1 PEO 掺杂 KOH 型聚合物传导离子机理^[22]

Fig. 1.1 Mechanism of ionic transport in a PEO matrix doped by KOH^[22]

PEO 中存在极性较强的醚键，能非常容易地溶解碱金属，形成均一的膜，所以在此类体系中研究的较为成熟^[24]。此类膜的电导率与膜中 KOH 和水的量有着直接的联系。Fauvarque 等人^[25-26]做了一系列基于 PEO, KOH 的离子交换膜，发现随着 KOH 的加入，膜电导率在室温下逐渐提高，最高达到了 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。但是 PEO 膜的电导率在到达了一定的程度后，再增加 KOH 的量并不会进一步地提高电导率。因为随着加入的 KOH 的量进一步地增加，PEO 非常容易结晶或形成结晶化的混合物，这会导致电导率的急剧下降。所以之后人们在想办法如何降低 PEO 的结晶度或者寻找替代的聚合物。

聚乙烯醇（PVA）有着较好的化学稳定性以及很强的亲水性，人们考虑用它作为离

子溶剂型阴离子交换膜的主体部分。Lewandowski 等人^[27]以 PVA 为主链制备了一系列离子溶剂型阴离子交换膜，发现 PVA/KOH 聚合物电解质的电导率在室温下能达到 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。由于电导率和聚合物中 KOH 中的含量密切相关，所以 Yang 和 Lin^[28]等人在此基础上，尝试增加体系中 KOH 的量。随着 KOH 量的提高，聚合物电解质的电导率在室温下达到了 $47 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。但 PVA 也有和 PEO 类似的问题，KOH 加入的量过高，会导致膜的结构破坏，机械强度下降。可以通过引入支撑体（例如玻璃或这纤维片）来改善，但这样又会导致电导率下降。

研究者们开始考虑通过其它的手段来提高电导率，例如接枝修饰。Lin 等人^[29]通过给 PVA 接枝上聚环氧氯丙烷（PECH）制备了一种阴离子交换膜。PECH 的引入提高了膜中的杂原子的数量，能起到传导离子作用的区域增加，提高了离子导电率。此类膜室温下电导率能达到 $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 。

Wu 等人^[30]利用聚丙烯酸(PAA)作为交联剂引入到 PVA 中，制备了一系列 PVA/PAA 离子交换膜。然后将膜浸泡在质量分数为 32 % KOH 溶液当中。此类膜的电导率在室温下达到了 $3 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ，并且同时具有较好的机械强度以及热稳定性，具有实际应用的潜力。

Yang 等人^[31]制备了一系列 PEO-PVA 共混膜。往半结晶态的 PEO-KOH 中加入 PVA，能使混合物的从半结晶态慢慢转变到无定形态，当加入的 PVA 的比例到达 50 % 的时候，混合物完全变成无定形态。电导率也从室温下 $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 升到了 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 。

壳聚糖是一种产量大、成本低、有弱碱性的聚合物。壳聚糖主链上有大量的羟基和氨基，具有较强的亲水性，可以作为离子溶剂型聚合物电解质的主体^[32]。壳聚糖是半结晶态的，所以要通过交联等方法降低其结晶度。Ying 等人^[33]使用戊二醛作为交联剂，制备了一系列壳聚糖交联膜。初步研究显示在进行了适当的交联之后，膜的电导率在室温下达到 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。于此同时，Wan 等人^[34]在此基础上进一步进行改善。他们制备了一种基于壳聚糖的，具有三明治结构的复合膜。该膜的中间层为掺杂了 KOH 的多孔壳聚糖，上下两层为进行交联的壳聚糖，包裹住中间层。此种膜的电导率能达到 $1-3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 。以这种膜作为电解质的燃料电池开路电压达到 1.0 V，在 0.2 V 的电压下电流密度为 $3.5 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ 。

自从离子溶剂型聚合物电解质的概念提出之后，经历了一系列的发展，也发现了一些问题。比如，由于 KOH 较强的腐蚀性，此类膜的稳定性一般都较差；并且，在使用

过程中会有 KOH 的泄露,会导致电导率持续的下降;膜中大量 KOH 的存在,所以也存在与使用液体电解质一样的问题:CO₂ 的影响。所以,此类膜在商业化之前还有一定的改进空间。

(b) 有机无机杂化膜

有机无机杂化膜是一系列由有机部分和无机组分共混形成的膜。一般的,有机部分提供阴离子交换膜所需的电化学性能,而无机部分提供物理机械性能。制作有机无机杂化膜的方法有以下几种:溶胶凝胶反应,直接掺杂,接枝,原位聚合以及分子自组装^[35]。

Wu 等人^[36]使用 PVA, N-三甲氧基硅丙烷-N,N,N 三甲基氨以及四乙氧基硅烷 (TEOS)、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷等作为交联剂制备了一系列杂化膜,随着交联剂的增加离子交换量由 0.76 mol g^{-1} 变化到 $1.01 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$,离子迁移数从 0.69 变化到 0.80。

甲基丙烯酸缩水甘油酯和 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷的共聚物被用来制备一系列的杂化离子交换膜^[37]。共聚物中的环氧基团与三甲胺进一步反应,产生季铵离子。三甲氧基硅烷部分通过溶胶-凝胶反应,在膜中形成 Si-O-Si 交联网状结构。此类杂化膜的离子交换量达到 $0.83\text{-}1.36 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ 。

对氯苯乙烯和 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷的共聚物作为主链,通过三甲胺季铵化,再经过溶胶-凝胶反应形成交联网络。这种方法制备的阴离子交换膜的 IEC (离子交换量)在 $1.25\text{-}1.5 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ 之间。但由于膜亲水性较差,电导率较低 ($0.2\text{-}0.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)^[38]。

Yang 等人^[39]制备了掺杂了纳米 ZrO₂ 的 PVA 聚合物电解质。纳米 ZrO₂ (20-30 nm) 直接掺杂到 PVA 和 KOH 溶液中。此类阴离子交换膜表现出很高的电导率 (20℃下达到 0.267 S cm^{-1}) 和优良的热稳定性,具备应用的潜力。

Zhang 等人^[40]以聚苯醚 (PPO) 为基体材料,利用 3-氨丙基三甲氧基硅烷通过溶胶-凝胶反应制备了一系列有机无机杂化膜。这些膜的离子交换量达到 $2.44\text{-}2.95 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ 。他们研究了热处理对膜性能的影响,发现热处理后膜的离子交换量有些许下降,但电导率有一定的提升,并且机械强度也相应增大。此类膜在交联度较低的情况下,电导率随着交联度的提高而提高;当交联度大于某一值的时候,电导率又会随着交联度的提高而减小。

有机无机杂化材料结合了有机材料的功能性以及无机材料的稳定性,在燃料电池中

有着巨大的应用前景。往有机材料中引入无机组分，增强了材料的物理机械性能。然而在一定程度上，与同类的均相材料相比，有机无机杂化膜在电化学性能方面（如电导率）表现的并不理想，有一定的改进空间。可以通过改进反应条件，以及选择合适的前驱体比如一些带电的前驱体来改进。

1.3.2.2 互穿网络聚合物

互穿网络结构（IPN）是两种或两种以上的共混聚合物，分子链相互贯穿，至少一种聚合物分子链以化学键的方式交联而形成的网络结构^[41]。IPNs 不同于接枝聚合物，IPNs 中两种聚合物之间并未发生化学交联；并且 IPNs 也不同于相容的共混物，IPNs 的不同聚合物之间存在各自的相，但是相分离的尺度很小。根据组成的聚合物的不同，IPNs 能有着较好的电化学性能和机械性能。通常作为聚合物电解质的 IPNs，具有一种负责提供热稳定性以及化学稳定性的疏水聚合物和负责提供导电性的导电性聚合物，IPNs 能较好的结合这两者的性能^[42]。

IPN 材料在聚合物电解质方面应用广泛，Stachera 等人^[43]使用聚乙烯醇，环糊精和溴化聚（N-乙基 4-乙烯基吡啶）为材料，浇铸法制备了一系列阴离子交换膜。不过，由于吡啶在碱性条件下不稳定，所以这些膜的耐碱稳定性都较差。

一些基于 PVA 的 IPN 研究取得了一些较好的成果。以 PVA 为交联主体，修饰上各种不同的聚合物电解质（聚乙烯亚胺（PEI）、氯化聚（1,1-二甲基-3,5-二亚甲基哌啶）和聚二烯丙基二甲基氯化铵）^[44]。其中 PVA/PEI 膜的离子交换量最高，达到了 $0.6-0.7 \text{ mmol g}^{-1}$ 。同时基于相同的 PVA 主体，聚合物电解质为聚（溴化 1, 3-二乙基-1-乙烯基咪唑）的互穿网络结构阴离子交换膜的离子交换量达到了 1.1 mmol g^{-1} 。

Kumar 等人^[45]利用 PVA 亲水和易于化学修饰的特性，将其和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-丙烯腈共聚物的电化学性能结合，制备了一系列 IPN 阴离子交换膜。离子交换量达到了 1 mmol g^{-1} ，电导率在室温下为 3.45 mS cm^{-1} 。

互穿网状结构型聚合物的研究表明 IPNs 有作为燃料电池用阴离子交换膜的潜力。IPNs 结合了聚合物电解质优良的电化学性能和支撑聚合物优良的物理机械性能，具有较为完美的理化性能，并且成本也较低。IPN 结构的阴离子交换膜也存在缺点：比如，聚合物电解质并和支持聚合物之间没有用化学键相连，所以随着时间的流逝，会慢慢的流失。导致膜电化学性能下降。所以尽管 IPN 阴离子交换膜各方面性能优于异相膜，但是目前为止还达不到碱性燃料电池应用的要求。

1.3.2.3 均相膜

均相膜是最早开始发展并被研究的，也是被研究得最多的阴离子交换膜。均相膜中传导离子的部分和疏水的支持部分在一个相中，离子基团通过共价键与聚合物骨架相连。传导离子功能由功能基团与 OH⁻ 结合来实现。均相膜的电导率一般都比较低，主要问题是化学稳定性和尺寸稳定性不够理想。这些性能与聚合物的骨架以及功能基团的结构息息相关。

均相膜主要有以下三种合成方法：

1. 由带有功能基团或者可以转化成功能基团的聚合物单体与不带有功能基团的单体共聚制备成膜。
2. 在不导离子的膜中接枝上功能基团或者能转化成功能基团的基团。
3. 通过化学修饰在某种特定的聚合物主链上修饰上离子基团，再浇铸成膜。

由乙烯基吡啶和对苯乙烯的共聚物制备的膜在电渗析和脱盐方面有着较为广泛的应用。Sata 等人^[46-48]在这方面做了大量的工作，但是由于吡啶在碱性条件下稳定性较差所以，此类膜在碱性燃料电池中暂无应用的前景。

对氯苯乙烯的聚合物十分易于合成，并且可以通过之后的季铵化使其能成为离子导体。然而季铵化后的聚对氯苯乙烯在水中的溶胀特别大。所以需要对其做一定的交联改性。在聚合过程中加入对苯乙烯是一种常用的交联方法。Tanaka 等人^[49]使用对苯乙烯作为交联剂制作了一系列聚对氯苯乙烯型阴离子交换膜。使用三乙胺作为季铵化试剂，进行季铵化。此类膜根据季铵离子含量的不同，离子交换量在 0.83-2.38 mmol g⁻¹。但是由于交联剂中苯环的空间位阻效应，电导率不够高。

二胺也是一种可行的交联剂，在交联的同时还能引入大量的胺基，提高膜的亲水性。Varcoe 等人^[50]以对氯甲基苯乙烯为单体材料聚合形成聚合物，然后在聚合物链直接引入 N,N-三甲基-1,6-己二胺作为交联剂，制备了一系列二胺交联型阴离子交换膜。在交联的过程中，交联剂中的叔氨与聚合物主链上的氯甲基反应形成导离子的季铵基团，同时起到了交联与修饰的作用。此类膜的电导率室温下达到了 15 mS cm⁻¹。电池性能显示，在电压为 0.5 V 的情况下，燃料电池的能量密度达到峰值 55 × 10⁻³ W cm⁻²。

使用辐射的方法将功能基团或者可进一步修饰的基团直接接枝到成膜中也是制备均相 AEMs 的一种方法^[51]。Varcoe 等人^[52]通过辐射接枝聚合的方法，将 CMS（氯甲基苯乙烯）修饰进 FEP（聚全氟乙烯）和 ETFE（聚偏氟乙烯）中制备的均相 AEMs 有着

不错的性能。聚偏氟乙烯型阴离子交换膜的合成路线如图 1.2，将聚偏氟乙烯膜置于电子束中辐射；辐射后的膜浸泡在氯甲基苯乙烯溶液中。浸泡三乙胺溶液进行季铵化之后，再进行碱交换，制备得辐射接枝型阴离子交换膜。制备的膜 50℃下电导率达到了 34 mS cm⁻¹，并且机械性能也较强。Varcoe 又对其进行了进一步的研究^[53]。他们制备了一系列厚度不同的辐射接枝型 AEMs，发现随着膜厚度从 153 μm 减薄到 51 μm，以其作为电解质的燃料电池能量密度从 55×10⁻³ W cm⁻² 提高到了 130×10⁻³ W cm⁻²。

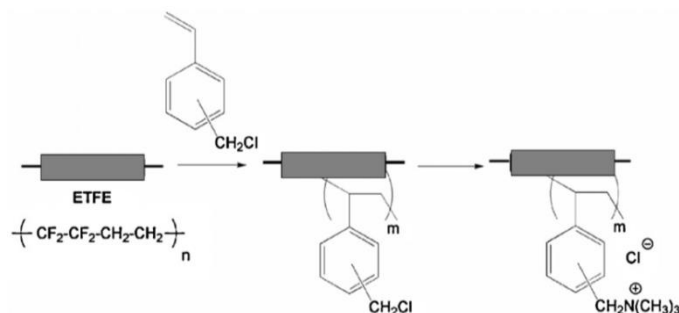


图 1.2 辐射接枝型 ETFE 阴离子交换膜合成路线^[52]

Fig. 1.2 The synthesis of a radiation-grafted ETFE AEM^[52]

大部分均相 AEMs 是通过化学修饰的方法，将导离子的功能基团修饰到聚合物主链上，浇铸成膜的方法制成的。

Dragan 等人^[54]使用氯甲基化试剂将苯乙烯对苯乙烯共聚物氯甲基化，接着使用三乙胺作为季铵化试剂，将其季铵化，制备了一系列 AEMs。制备成的膜虽然有着不错的电导率和机械性能，但是使用了致癌的氯甲基化试剂，而且合成路线较为复杂。不适用于大规模应用。

脂肪族聚醚是一种在酸性条件下不稳定，碱性条件下较为稳定的一类物质。Stoica 等人^[55]使用聚环氧氯丙烷作为聚合物主体，烯丙基缩水甘油醚作为交联剂，三乙烯二胺作为季铵化试剂，在经过热处理以及光化学交联之后制备了一系列 AEMs。在 60 °C，98%相对湿度的环境下电导率为 13 mS cm⁻¹。离子交换量最高达到了 3.2 mmol g⁻¹。将此膜组装到氢氧燃料电池中，燃料电池能量密度达到了 1×10⁻¹ W cm⁻²，电流密度能达到 2.7 × 10⁻¹ A cm⁻²。

PVA 也被广泛的用于 AEMs 的制备中，Choi 等人^[56]使用 PVA 和 4-甲酸-1-甲基苯磺酸吡啶制备成膜。此类膜拥有较低的电阻率（1.0-3.0 Ω cm⁻²）以及较大的溶胀率。尽管电化学性能较优，但由于吡啶在碱性条件下稳定性较差，所以此类膜无法在碱性燃料电池中应用。

为了改进这点, Xiong 等人^[57]将(2,3-环氧基丙烷)三甲基氯化铵修饰上 PVA 骨架, 以较为稳定的季铵基团作为功能基团。由于 PVA 是一种亲水的聚合物, 引入了季铵基团后膜的亲水性更强, 所以在水中溶胀较大。为了增强膜的尺寸稳定性和化学稳定性, 使用交联的方法对膜性能进一步改善。将戊二醛作为交联剂引入。结果发现随着交联度的提高膜的机械强度增强, 溶胀减小但是电导率都有一定程度的下降。此类膜的电导率在室温下为 $2\text{--}7\text{ mS cm}^{-1}$ 。

壳聚糖膜在电渗析和抗菌膜方面有着较为广泛的应用^[58]。最近, 研究者们将壳聚糖改性, 用作阴离子交换膜。Wan 等人^[59]利用壳聚糖作为基体, 戊二醛作为交联剂, 环氧基氯化铵作为功能基团, 通过环氧基与壳聚糖上的氨基反应, 将其修饰上壳聚糖主链, 制备了一系列 AEMs。膜的电导率在室温下达到了 10 mS cm^{-1} 。以此膜作为电解质的燃料电池的电流密度在 0.2 V 的电压下达到了 65 mA cm^{-2} 。

聚芳醚类高分子聚合物有着较强的化学稳定性和热稳定性^[60], 其作为基体的膜一般都有较好的理化性能。Zschocke 等人^[61]将聚醚砜 (PSU) 膜浸泡在质量分数为 40% 的 NaOH 溶液中 300 h , 膜几乎没有发生变化。但是也是由于其较高的化学稳定性, 所以较难进行修饰改性, 常见的方法是先氯甲基化, 之后再进行季铵化。Pen 等人^[62]将 PSU 氯甲基化, 使用三甲胺作为季铵化试剂, 制备了纯季铵离子修饰的聚醚砜膜。这种方法合成的膜较薄, 达到纳米级别。这一特性使得其电阻较低 (60°C 下电导率为 35 mS cm^{-1}), 以该膜作为电解质的燃料电池能量密度在 0.55 V 的电压下达到了 $1.1\times 10^{-1}\text{ W cm}^{-2}$ 。

Park 等人^[63]基于氯甲基化的聚芳醚砜, 分别使用以下三种季铵化试剂制备一系列阴离子交换膜。一、使用只带有一个氨基的基团 (三甲胺)。二、使用带有两个氨基的试剂 (N,N-二甲基丙二胺)。三、单胺和二胺混合使用。结果显示, 使用了混合胺制备的离子交换膜相比于只用一种胺制备膜有着更好的 OH^- 传导性能以及热稳定性。电池性能表征显示, 使用了该膜作为电解质的燃料电池能量密度 60°C 下达到了 $2.82\times 10^{-1}\text{ W cm}^{-2}$ 。

种种研究显示纯的 PSU 阴离子交换膜在水中有较大的溶胀, 阻碍了其应用。有两种方法来改进这一缺点。

第一种方法是交联改性。Hao 等人^[64]利用二胺作为交联剂和季铵化试剂的膜的电导率在室温下达到了 51 mS cm^{-1} , 并且溶胀率只有 18% 。Komkova 等人^[65]以碳链长度不同的二胺作为交联剂, 氯甲基化后的聚醚砜作为基体, 制备了一系列阴离子交换膜。结果显示相比于那些由单个胺基季铵化后的膜, 二胺修饰的膜的各种性能都相对较好, 且

碳链越长，膜的电导率越高，在碱性条件下越稳定。

第二种方法是合成嵌段聚合物。Hwang 等人^[66]使用双酚 A 和二苯砒作为单体，制备了双酚-苯砒嵌段共聚物。此膜有着良好的微相分离的结构，在双酚 A 的嵌段上进行氯甲基化、季铵化形成亲水相；苯砒嵌段作为疏水相。此类膜的电导率比传统的聚砒型均相膜的电导率高，并且溶胀有了明显的改善。

聚苯醚由于其较强的化学稳定性以及热稳定性在阴离子交换膜的制备方面也备受关注。Xu^[67-69]等人在这方面做了大量的研究，他们提出了一种溴化方案，将聚苯醚上的苯甲基进行溴化处理，利用溴代的苯甲基来进行后续的改性修饰工作。这有效的避免了使用致癌的氯甲基化试剂，是一种安全有效的合成制备方案。

另一种基于聚苯醚的改性工作是利用傅-克反应酰基化，之后进行季铵化。这种方法制备的膜离子交换量为 1.15 mmol g^{-1} ，面电阻率为 $0.2 \Omega/\text{cm}^2$ 。Xu 等人^[67]制备了酰基化的 PPO (CPPO) 和溴化的 PPO (BPPO) 共混膜，使用三乙胺作为季铵化试剂，通过热处理使其交联。结果显示当 CPPO 含量为 30%-40% 的时候膜的综合性能最佳 (60°C 电导率为 27 mS cm^{-1} ，拉伸强度达到了 28 MPa)。

与异相膜和 IPN 膜相比，均相膜相对来说有着较好的电化学性能，因为功能离子都均相地分布在母体之中。由氯甲基苯乙烯和对苯乙烯共聚制备的膜表出了较好的性能，但是氯甲基苯乙烯不能大规模的引入，而且对苯乙烯的价格过高导致此类膜的成本不低。辐射接枝膜被研究的相对广泛，但是由于大规模制造时，需要消耗大量的电力，导致成本较高^[70]。

化学修饰方法在阴离子交换膜的制备中应用广泛。基于聚丙烯，聚砒的膜由于制备过程中需要使用致癌的氯甲基化试剂所以应用受限。至于聚醚砒膜，虽然机械强度较高但是 IEC 偏低，而且有着溶胀较大的问题。解决方法有交联和制备嵌段共聚物。基于聚苯醚的膜能使用一种简单的溴化方法来改性。该方法虽然避免了使用致癌的氯甲基化试剂但是仍有着一定的毒性。并且此类膜的电导率一般都不是很高。基于壳聚糖，PVA 的膜有着较强的离子传导能力，但是由于过于亲水导致尺寸稳定性和化学稳定性都有待提高。

1.3.3 阴离子交换膜在碱性条件下的稳定性

阴离子交换膜是在碱性环境下工作的，所以碱性燃料电池用阴离子交换膜都需要具有一定的耐碱性，才能保证燃料电池长期稳定工作。阴离子交换膜在碱性条件下的稳定

性包含两个方面，聚合物骨架的稳定性和传导 OH^- 功能基团的稳定性。

1.3.3.1 聚合物骨架的稳定性

聚合物骨架的降解一般是由氧气或者 OH^- 离子的进攻导致的^[71]。一些辐射接枝的聚合物例如聚砜^[72]和氟化碳类聚合物^[73]在碱性条件下表现出不错的稳定性。然而聚偏氟乙烯 (PVDF) 和聚全氟乙烯 (VDF) 在高 PH 的条件下稳定性较差^[74]，几乎是立刻降解了，降解过程如图 1.3。所以 PVDF 和 VDF 不建议作为阴离子交换膜的主链聚合物。

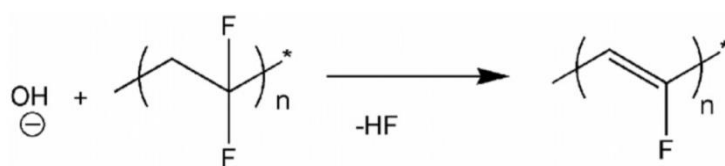


图 1.3 PVDF 在碱性条件下的降解^[74]

Fig 1.3 Degradation of PVDF in alkaline media^[74]

1.3.3.2 季铵功能基团的稳定性

在各种可以传导 OH^- 的基团中，季铵基团与季磷基团和吡啶基团相比有更好的化学稳定性以及热稳定性^[75]。所以此处只讨论季铵基团在碱性条件下的稳定性。

季铵基团会在亲核试剂如 OH^- 的攻击下发生降解。降解过程比较复杂，通常伴随在不同的重排反应和取代反应。其中有一种比较特殊的机理，只发生在苄基季铵基团上的 Sommelet-Hauser 重排反应和 Stevens 重排反应^[76]。在碱性条件下，这两种反应相互竞争，都生成一种铵叶立德中间体（一种邻近原子上带有正负电的中性分子）。这种中间体不稳定，季铵基团上的烷基链转移到碳原子上，失去传导离子的能力。

另两种机理是消除反应和取代反应。其中季铵基团上的共价键受到 OH^- 进攻而发生裂解的反应叫做霍夫曼消除或者 E2 消除（双分子消除），机理见图 1.4。OH⁻ 进攻季铵基团的 β 氢原子，之后生成一个烯烃，脂肪胺和水。这类反应在温度不高的时候（60 °C）反应速度较慢，在较高温度下（100 °C）反应速度迅速提升^[77]。

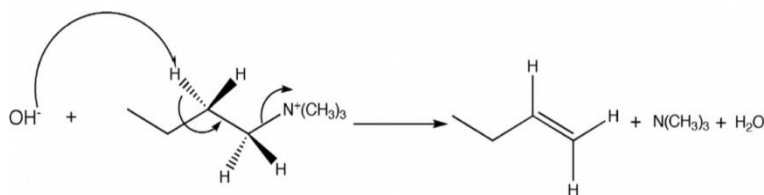


图 1.4 季铵基团在碱性条件下的 E2 消除反应^[77]

Fig 1.4 Degradation of the ammonium groups in alkali media by E2 elimination^[77]

当带电基团为体积较大的基团时，E1 消除反应会发生。此类反应相对来说发生得较少，在季铵基团存在 α 碳或 β 碳时发生反应。在这种情况下 OH^- 进攻与季铵基团相连的甲基上的氢原子，之后发生重排，生成一个烯烃和胺。反应过程见图 1.5。

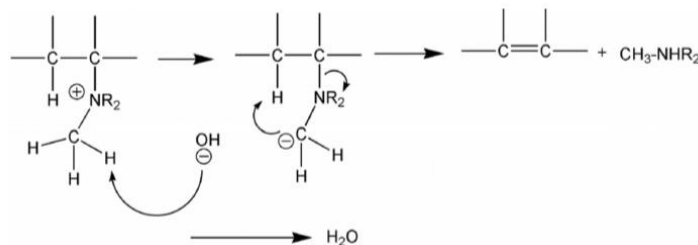


图 1.5 季铵基团在碱性条件下的 E1 消除反应^[78]

Fig 1.5 Degradation of the ammonium groups in alkaline media by elimination E1^[78]

双分子亲核取代 (SN_2) 的降解机理见图 1.6。 OH^- 进攻季铵离子的 α 氢，取代了氨基，生成醇和胺。

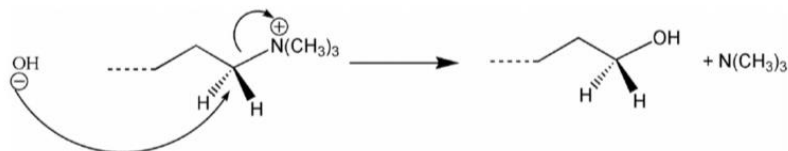


图 1.6 季铵基团在碱性条件下发生亲核取代^[79]

Fig 1.6 Degradation of the ammonium groups in alkaline media by nucleophilic substitution^[79]

1.3.3.3 提高 AEM 耐碱稳定性的研究

为了进一步了解季铵基团在碱性条件下的降解机理，Chempath 等人^[80-81]研究发现了 OH^- 进攻季铵基团的不同方式。他们发现，季铵基团在碱性条件下的两种降解方式。第一种方式是 OH^- 离子作为亲核试剂，与季铵基团发生 SN_2 亲核取代。第二种方式为在 OH^- 的进攻下，形成铵型叶立德中间体和—个水分子。叶立德中间体随后与水反应生成醇。在第一个反应中， OH^- 接近甲基基团，然后形成羟基。第二个反应中， OH^- 接近甲基上的氢原子，吸引甲基上的质子。研究显示形成醇的反应在热力学上是自发的 ($-28.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) 并且降解过程是不可逆的^[80]。在第二种降解机理中，形成叶立德中间体的过程中存在着一个小能垒 ($8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$)，说明形成叶立德的过程中存在反应平衡的过程。作者使用了质谱来说明叶立德中间体的形成，并表示其在季铵离子的降解中起着关键的作用。

Chempath 等人^[81]探究了苄基三甲胺和苯基三甲胺在碱性条件下稳定性的区别。他们发现苄基三甲胺要比苯基三甲胺要稳定不少。苄基三甲胺在 80°C 水中 29 天最后剩余

90 %，而苯基三甲胺只剩余 30 %。随着温度和浓度的升高，这一规律保持不变。

AEMs 的化学稳定性很大一方面取决于离子基团在 OH^- 进攻下的稳定性。Bauer 等人^[82]比较了不同苄基铵基团在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 2 mol L^{-1} KOH 溶液中的稳定性。他们发现那些分子中带有两个相似的铵基的基团要比只带有一个铵基的基团稳定性要差。举例来说，他们比较了两种基于三乙烯二胺 (DABCO) 作为功能基团的不同的阴离子交换膜。一种是单季铵化的 DABCO 另一种是双季铵化的 DABCO。单季铵化的在碱性条件下更稳定(半衰期为 42 min)，双季铵化的要更不稳定(半衰期为 2.3 min)。双季铵化的 DABCO 降解过程如图 1.7，降解生成哌嗪基团。作者总结双季铵化的基团要比它们单季铵化的同系物对碱更敏感。他们认为，双季铵化的基团相较于单季铵化的有着较强的酸性，更容易发生消除反应。

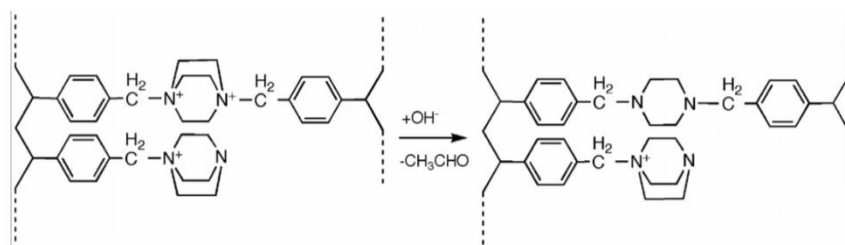


图 1.7 双季铵化的 DABCO 在碱溶液中降解成哌嗪^[82]

Fig 1.7 Degradation of the bis-quaternary DABCO structure into a piperazine system in alkaline solutions^[82]

Neagu 等人^[71]研究了吡啶基团的化学稳定性。他们制备了一系列聚乙烯吡啶阴离子交换膜，发现尽管这些膜有着优良的电化学性能，但是吡啶基团十分容易在碱性环境下降解。吡啶基团在高 PH 的环境下的降解过程如图 1.8，降解生成吡啶酮。此类膜的在碱性条件下的稳定性相对较差。

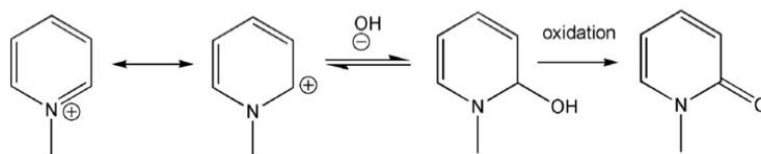


图 1.8 吡啶在碱性环境下的降解机理^[71]

Fig 1.8 Degradation of the pyridinium groups in alkali media^[71]

Komkova 等人^[83]使用不同的二胺作为交联剂制备了一系列聚醚砜型阴离子交换膜。然后将其浸泡在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 2 mol L^{-1} NaOH 溶液中。他们发现随着交联度的提高，膜的耐碱稳定性也逐步提高。而且交联基团种类对其也有影响。他们发现二胺中的脂肪链越长，制备的膜的化学稳定性越强，举例来说使用丁二胺作为交联剂的膜在碱性条件下降解的

速度比使用己二胺作为交联剂的膜要快。进一步的他们还发现如果双季铵化的基团上面有大的取代基,则双季铵化的基团要比它单季铵化的同系物稳定性要差,此外,双季铵基团的稳定性比单季铵化的基团强。

无论是发生了重排反应还是什么其它的机制,都会导致功能基团的降解,从而使膜电导率急剧下降。功能基团的这种性质限制了 AEMs 的有效期,阻碍了其在燃料电池中的应用。AEMs 的化学稳定性是碱性燃料电池商业化道路上的一大挑战。目前,提高 AEMs 化学稳定性的方法主要是使用那些没有 β 氢原子的基团作为功能基团,阻止霍夫曼消除的发生^[77]。另一种应变方法是使用碳酸根离子作为传导电子的离子^[84]。使用碳酸根离子替代 OH^- ,大幅度降低了电解质中的 pH 值,缓解了功能基团的降解。已经有文献报道碳酸根离子的存在并不影响氧气的还原反应并且给出了以碳酸根离子作为传导离子的燃料电池的性能^[85-86]。然而此类膜还面临着很多问题,比如如何提高碳酸根离子的传导效率,以及碳酸根离子对氢气氧化反应的影响机制等。

1.4 本文研究思路

碱性聚合物燃料电池具有传统碱性燃料电池的所有优点,例如较低温操作,氧化还原反应速度较快,不需要贵金属催化剂所以成本较低等。并且还改善了传统碱性燃料电池的一些缺陷(例如对 CO_2 敏感,对电极材料腐蚀性较高等)。所以受到了研究者们广泛的关注。而电解质隔膜的性能直接影响了燃料电池的性能。所以制备性能优良的电解质隔膜显得尤为重要。

目前在阴离子交换膜商业化道路上主要存在以下几方面的挑战:首先是离子传导的效率不够高,与氢离子相比 OH^- 在电解质中的迁移速度明显低的多,导致阴离子交换膜的电导率普遍不如质子交换膜的高。其次是碱性条件腐蚀性较强,阴离子交换膜长期在碱性条件下工作存在着一个化学稳定性的问题。如何改善尺寸稳定性的问题,阴离子交换膜中一般都有亲水的功能基团,会吸收一定的水分,从而导致有一定的溶胀,如果溶胀太大,就会影响到膜的性能。

针对以上的问题,本论文从以下几个方面来设计实验。一、选用了聚苯醚这种化学稳定性强,热稳定性较好,物理机械性能较好的聚合物作为阴离子交换膜的基体材料,保证了膜基本的理化性能。二、选用季铵基团,这种公认的化学稳定性相对较好的基团作为功能基团传导离子。三、在此基础上设计了不同的交联结构来进一步改善了制备的

阴离子交换膜的各项性能。

具体方案如下：首先选用了不同结构的二胺（对苯二甲胺、二氨基二苯甲烷、丙二胺和己二胺）作为交联剂。探究了不同交联程度和交联结构对膜材料的各项性能的影响。为了进一步改善电导率，利用（N,N-二甲基-3-氨丙基）三甲氧基硅烷作为交联剂，在交联结构中引入季铵基团从而提高电导率，并进一步探究了交联结构和交联程度对膜材料性能的影响。为了进一步完善膜材料的性能，改进了往交联结构中引入季铵基团的方法，利用（3-氨基丙基）三甲氧基硅烷和三甲基[3-（三甲氧硅烷基）丙基]氯化铵两种硅烷偶联剂之间的水解作用来形成交联结构，制备了各项性能都比较优异的阴离子交换膜。

第 2 章 实验方法与信息

2.1 实验方法

2.1.1 核磁共振氢谱

使用德国的 AVANCE-600M 型超导核磁共振仪对聚合物及膜样品进行核磁共振氢谱 (^1H NMR) 分析。以四甲基硅烷为内标物质。样品测试前都置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥至恒重, 根据样品不同选择不同的溶剂 (基体聚合物溶于氘代氯仿中, 膜材料溶于氘代二甲基亚砷中), 进行检测。根据不同化学位移处氢原子的吸收峰, 判断样品的化学结构。

2.1.2 红外光谱

使用德国 VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪, 对样品膜材料进行傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 分析, 判断样品的化学成分。根据待测样品的不同, 使用以下三种方法制样: (1) 固体粉末样品: 采用溴化钾压片法制备待测样品, 溴化钾与粉末样品质量比约为 50:1, 在玛瑙研钵中顺着一个方向研磨成细粉, 将粉末装入模具中, 置于压片机上, 加压至 $10\sim 15\text{ MPa}$, 停留 1~2 分钟后, 取出样品的溴化钾压片进行 FTIR 检测; (2) 薄膜样品: 可以直接采用红外光谱衰减全反射法 (FTIR Attenuated Total Reflection, FTIR-ATR) 测定, 将薄膜样品直接置于红外光谱仪的水平衰减全反射部件的槽式金刚石晶体上, 进行 FTIR-ATR 检测。所有待测样品均在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 5 h, 消除水分的影响。

2.1.3 溶解性实验

为了判断制备成的膜是否成功交联, 将膜浸泡在极性有机溶剂中观察其是否溶解, 并测量浸泡前后质量差具体操作如下: 将阴离子交换膜在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中烘至恒重, 称量膜质量。然后将膜样品浸泡于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中, 置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风烘箱中 48 h。之后取出试剂瓶冷却至室温, 取出膜样品, 使用乙醇清洗两次, 干燥, 测定干膜样品的质量, 通过浸泡 NMP 溶剂前后干膜样品的质量差, 计算出膜样品的质量损失率。

2.1.4 热失重分析

采用瑞士 Mettler Toledo 公司的热失重分析仪 (Thermal Gravimetric Analyzer) 对阴

离子交换膜样品进行热失重分析，考察膜的热稳定性。在测试前，将膜样品置于 80 °C 真空干燥箱中干燥至恒重。在空气氛围下，以 10 °C min⁻¹ 的升温速率升温，温度测试范围为 25-800 °C，测量质量的变化。

2.1.5 机械性能

采用深圳新三思 CMT6502 型微机控制电子拉力试验机测试膜的应力-应变能力。将进行过碱交换的阴离子交换膜按照标准模具形状制成哑铃状，膜样品宽 4 mm，长 24 mm。使用螺旋测微器测定膜样品的厚度，膜厚度平均值记为 T (mm)。在室温条件下，以 5 mm min⁻¹ 的拉伸速率进行拉伸直到样品断裂。做出 OH⁻型阴离子交换膜的应力-应变曲线。进一步根据公式 (2.1) 和 (2.4) 计算出样品的拉伸强度 (Tensile Stress, TS) 和断裂伸长率 (Elongation, E)。计算公式如下：

$$TS \text{ (MPa)} = \frac{F}{4T} \quad (2.1)$$

$$E \text{ (%) } = \frac{L_e - L_o}{L_o} \times 100\% \quad (2.2)$$

上式中， F 为膜样品拉伸时所承受的最大力； T 为膜厚度； L_o 和 L_e 为膜样品的初始长度和拉伸断裂时的长度。

2.1.6 吸水率和溶胀性

于室温下，将 OH⁻型阴离子交换膜浸泡于去离子水中直至吸水饱和。取出膜样品用滤纸迅速擦干膜表面的水，使用游标卡尺测量吸水膜的长、宽。使用螺旋测微器测量膜的厚度。并用电子天平测量膜质量 (M_{wet})。之后将膜样品置于 50 °C 真空干燥箱中烘至恒重。取出，使用同样的方法分别测量干燥后膜样品的长、宽、厚度以及质量 (M_{dry})。根据式 (2.3) 和 (2.4)，计算出膜样品的面积溶胀 (area swelling, AS) 和体积溶胀 (volume swelling, VS)；根据式 (2.5)，计算出膜样品的吸水率 (Water Uptake, WU)。其中 A_{wet} 与 A_{dry} 分别为湿膜和干膜的面积； V_{wet} 和 V_{dry} 分别为膜的体积。

$$AS \text{ (%) } = \frac{A_{wet} - A_{dry}}{A_{dry}} \times 100\% \quad (2.3)$$

$$VS \text{ (%) } = \frac{V_{wet} - V_{dry}}{V_{dry}} \times 100\% \quad (2.4)$$

$$WU \text{ (%) } = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\% \quad (2.5)$$

2.1.7 离子交换量

通过反滴定法来测定阴离子交换膜中的离子交换量。将充分碱交换后的阴离子交换膜样品置于 50 °C 真空干燥箱中，烘至恒重。取出，称量膜样品的干重记为 M_{dry} 。将膜样品剪碎，浸泡在 60 °C 20 mL 0.005 mol L⁻¹ HCl 溶液中 48 h，用 0.005 mol L⁻¹ 的 KOH 标准溶液滴定浸泡过膜的溶液。随着 KOH 标准溶液的滴加，溶液的电导率先减小后增加。使用 Mettler Toledo 公司的多功能电导率仪测量溶液的电导率，判断出滴定中点。滴定消耗的 KOH 标准溶液体积记为 V_1 mL。另取 20 mL HCl 溶液作为空白对照，滴定，消耗的 KOH 标准溶液体积记为 V_0 mL。根据式 (2.6) 计算膜样品的离子交换量 (IEC) 测量值。式中 C_{KOH} 表示 KOH 溶液的浓度 (mol L⁻¹)。

$$\text{IEC (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{(V_1 - V_0) \times C_{\text{KOH}} \times 10^3}{M_{\text{dry}}} \quad (2.6)$$

2.1.8 电导率

使用 4 电极法测量膜材料的电导率。将膜材料剪成长条状，测量其厚度 (T) 和宽度 (W)。如图 2.1 所示搭建装置。测量 2、3 号铂电极之间的距离 (L)。将阴离子交换膜以及铂电极浸泡在去离子水中，并放置在恒温水浴中控制温度。使用交流电阻仪 (频率 2 kHz) 提供电流，万用表测定铂电极间的电压。通过改变恒温水浴的温度，来测量不同温度下膜材料的电导率。对照事先校正的标准曲线，根据电压值计算出膜材料的电阻值 (R)。根据式 (2.7) 计算出电导率。

$$\sigma \text{ (mS cm}^{-1}\text{)} = \frac{L}{RWT} \quad (2.7)$$

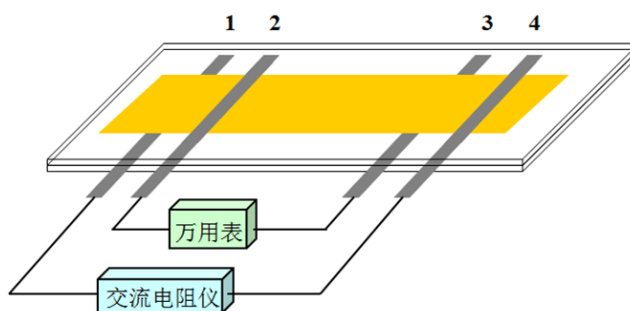


图 2.1 阴离子交换膜电导率测试装置图

Fig. 2.1 Schematic representation of the conductivity measurement cell.

2.1.9 耐碱稳定性

将膜材料浸泡在 1 mol L⁻¹ KOH 溶液中，并将其放置于 80 °C 恒温烘箱中。每 24 小

时更换一次碱液。每隔 48 小时，取出一部分，在去离子水中搅拌清洗 24 h，清洗两次，除去残留的碱液。再按照 2.1.5、2.1.7 以及 2.1.8 所述方法测量膜样品的机械性能、离子交换量和电导率。根据膜样品的机械性能离子交换量和电导率的变化反应其在碱性条件下的稳定性。

2.2 实验仪器信息

本论文所使用的主要实验仪器如表 2.1 所示。

表 2.1 实验仪器
Table 2.1 Experimental instruments and equipment

| 仪器设备名称 | 型号 | 生产厂商 |
|--------------|-------------|----------------|
| 磁力搅拌器 | ZNCL-BS | 巩义市予华仪器有限责任公司 |
| 台式高速离心机 | AXTG20G | 盐城市安信实验仪器有限公司 |
| 电热恒温鼓风干燥箱 | 2HG-9036A | 上海精宏实验设备有限公司 |
| 电子天平 | BS124S | 北京赛多利斯仪器系统有限公司 |
| 循环水式真空泵 | SHZ-D(III) | 巩义市予华仪器有限责任公司 |
| 真空干燥箱 | DZ-1BC | 天津市泰斯特仪器有限公司 |
| 梅特勒电导率仪 | FE30 Plus | 北京泰亚赛福科技发展有限公司 |
| 数显外径千分尺 | 211-101F | 桂林广陆数字测控有限公司 |
| 交流电阻仪 | JLDZ-11A | 瑞驰科技有限公司 |
| 台式电热恒温干燥箱 | WHL-25AB | 天津市泰斯特仪器有限公司 |
| 万用表 | VC9807A+ | 深圳市胜利高电子科技有限公司 |
| 高功率数控超声波清洗器 | KQ-600KDE | 昆山市超声仪器有限公司 |
| 傅里叶变换红外光谱仪 | VERTEX70 | 德国 Bruker 公司 |
| 热重分析仪 | HCT-2 | 北京恒久科学仪器厂 |
| 核磁共振仪 | AVANCE-600M | 德国 Bruker 公司 |
| 扫描电子显微镜 | JSM-6510 | 日本电子 |
| 微机控制电子拉力试验机 | CMT6502 | 深圳市新三思材料检测有限公司 |
| 集热式恒温加热磁力搅拌器 | DF-101S | 巩义市予华仪器有限责任公司 |

第 3 章 二胺交联的季铵型阴离子交换膜

3.1 引言

目前作为阴离子交换膜的功能基团主要分三类：季磷型，季铵型以及杂环型。其中季铵型有着较高的离子电导率以及较好的耐碱稳定性所以在阴离子交换膜中应用得较为广泛^[87]。

阴离子交换膜最主要的性能是离子电导率，机械性能以及耐碱稳定性。提高电导率的方法比较简单，提高聚合物中功能基团的量就能达到目的。但是功能基团过多会导致吸水率上升，膜溶胀形变变大，并且会伴随着一定的机械性能损失^[88]。交联是一种在线性聚合物主链之间修饰上交联剂，使聚合物链与链之间通过共价键进行连接，形成一种网状或者体型结构的方法。交联能有效的改善聚合物的机械性能，热稳定性。所以在膜的聚合物主链之间引入交联结构能有效改善上述的问题。

溴化聚苯醚（PPO）是一种线性聚合物，因为其化学稳定性高，电气绝缘性好，耐热性好，易加工修饰并且成本低廉的特性在阴离子交换膜中应用的较为广泛^[89]。本实验利用 PPO 作为阴离子交换膜的主链。通过溴化反应将其链上的甲基转化成溴甲基，利用三乙胺作为季铵化试剂，在主链上修饰上季铵离子作为传导 OH^- 的功能基团。之后又选择了四种不同的二胺基团对苯二甲胺（PXD），4,4'-二氨基二苯甲烷（MDA），丙二胺（DAP）和己二胺（DAH）作为交联剂以改善阴离子交换膜的机械稳定性，化学稳定性。四种交联剂的结构如图 3.1。

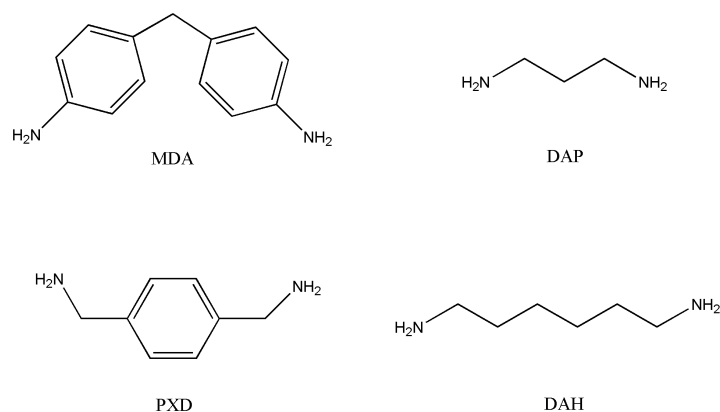


图 3.1 四种不同的二胺

Fig. 3.1 The structures of four kinds of diamines

3.2 实验材料

表 3.1 实验材料
Table 3.1 Experimental materials

| 药品名称 | 纯度 | 生产商 |
|-------------|---------|------------|
| 聚苯醚 | AR | 百灵威科技有限公司 |
| N-溴代琥珀酰亚胺 | AR | 百灵威科技有限公司 |
| 无水乙醇 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 无水甲醇 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 氯苯 | AR | 国药集团化学试剂有限 |
| 偶氮二异丁腈 | AR | 百灵威科技有限公司 |
| 丙二胺 | 98% | 百灵威科技有限公司 |
| 己二胺 | 99% | 百灵威科技有限公司 |
| 4,4-二氨基二苯甲烷 | 50%甲醇溶液 | 百灵威科技有限公司 |
| 对苯二甲胺 | 98% | 百灵威科技有限公司 |

3.3 实验方法

3.3.1 偶氮二异丁腈的纯化

使用重结晶的方法纯化偶氮二异丁腈（AIBN）。抽滤瓶和布氏漏斗放在 80 °C 烘箱中预热，使用量筒量取 70 mL 无水乙醇倒入 100 mL 烧杯中，将其放在恒温磁力搅拌器上加热至即将沸腾，称取 5 g 偶氮二异丁腈（AIBN）倒入沸腾的乙醇中，趁热将溶液倒入布氏漏斗中抽滤。快速将滤液倒入 100 mL 烧杯中，并将其放在冰箱冷藏区，低温下重结晶 24 小时。之后取出，抽滤，得到无色透明的针状晶体，将晶体放入样品瓶中。置于 25 °C 真空烘箱中 12 小时。取出后在瓶身包裹一层锡纸以达到避光的效果，将其放在冰箱冷藏层内储存待用。

3.3.2 溴化聚苯醚的制备

称取 10 g PPO 倒入装有 250 mL 氯代苯的 500 mL 三口烧瓶中，封口。室温搅拌直至完全溶解形成透明溶液。称取 12.3 g N-溴代琥珀酰亚胺（NBS）作为溴代试剂加入三口烧瓶中。超声 10 min，使其均匀分散。此外，另取 1.4 g AIBN 溶于盛有 24 mL 氯代苯的试剂瓶中，并用锡纸包裹瓶身以避光待用，作为溴化过程的引发剂。在氮气的气氛下，将三口烧瓶置于 80 °C 油浴中，冷凝回流，磁力搅拌。每隔半小时往溶液中滴加 2 mL

AIBN 氯苯溶液，反应 6 小时。反应结束后，将混合液缓慢倒入 800 mL 无水乙醇中，边倒边搅拌，析出黄色絮状固体。静置 24 h。抽滤得到浅黄色固体。将固体倒入 60 °C 无水乙醇中搅拌清洗，洗去残留的溶剂。重复清洗三遍。最后抽滤出黄色固体。置于 40 °C 真空干燥箱中干燥 24 h，得到浅黄色粉末。PPO 的溴化过程如图 3.2 所示：

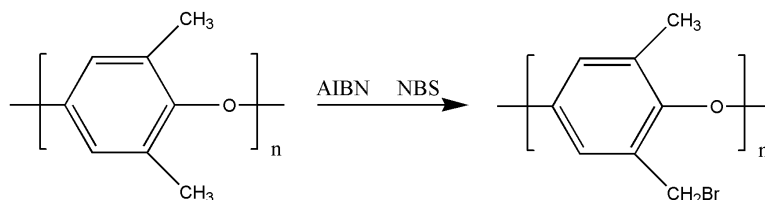


图 3.2 溴化聚苯醚的制备

Fig. 3.2 Synthesis of BPPO

3.3.3 二胺交联膜的制备

表 3.2 交联膜的原料配比

Table 3.2 Raw material dosages of crosslinked membranes

| 膜名称 | 三乙胺的量 (μL) | 交联剂的量 (μL) |
|-------|------------|------------|
| 95TEA | 160 | 0 |
| 5DAP | 160 | 36 |
| 5DAH | 160 | 36 |
| 5PXD | 160 | 36 |
| 5MDA | 160 | 36 |
| 90TEA | 151 | 0 |
| 10DAP | 151 | 72 |
| 10DAH | 151 | 72 |
| 10PXD | 151 | 72 |
| 10MDA | 151 | 72 |
| 85TEA | 143 | 0 |
| 15DAP | 143 | 108 |
| 15DAH | 143 | 108 |
| 15PXD | 143 | 108 |
| 15MDA | 143 | 108 |

将各种不同的二胺类交联剂配制成 2 mol L^{-1} 的溶液。取若干个 50mL 圆底烧瓶，每个均称取 0.3g BPPO 溶于 10mL NMP，置于 60 °C 油浴中。然后按照表 3.2，使用移液器称取相应量的三乙胺溶液，缓慢滴加，恒温搅拌 4 小时。溶液由浅黄色变为深褐色。根据表 3.2 交联剂的量，加入不同的交联剂。继续恒温搅拌，反应 4 小时。反应结束后，

将反应液倒入直径 6 cm 的培养皿中，置入 60 °C 烘箱 48 小时，浇筑成膜。

待溶剂完全烘干，将膜从培养皿上揭下，浸泡在 60 °C 无水乙醇中搅拌 24 小时，洗去残留的溶剂。取出，水洗 24 小时。浸泡在 1 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液中 24 小时，进行碱交换。取出，置入去离子水中搅拌清洗，洗去残留的碱液。将膜烘干备用。各种不同的膜使用 xR 的方式来命名，其中 x 表示膜材料中交联剂或离子基团的占比（摩尔比）。例如 5PXD 表示膜材料中 5% 的溴甲基使用对苯二甲胺进行交联修饰，剩余的溴甲基全部使用三乙胺修饰。

3.4. 结果与讨论

3.4.1 核磁共振氢谱

合成溴化聚苯醚的核磁共振氢谱如图 3.3 所示。化学位移 (δ) 为 2.0 ppm (c, d, g) 处的为甲基氢的特征吸收峰^[90]。化学位移在 4.3 ppm (h) 处的为溴甲基上氢的特征吸收峰^[90]。这两个吸收峰证明溴化聚苯醚制备成功。对这两处的峰进行积分，得到其峰面积分别记为 A_{CH_3} 和 A_{CH_2Br} 。根据式 3.1 既可计算出此 BPPO 的溴化度 (BD) 为 31%。

$$BD(\%) = \frac{3A_{CH_2Br}}{3A_{CH_2Br} + 2A_{CH_3}} \quad (3.1)$$

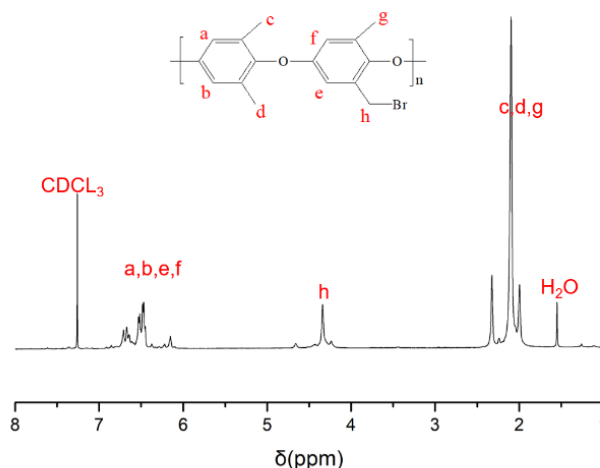


图 3.3 溴化聚苯醚的氢核磁谱图

Fig. 3.3 ¹H NMR spectra of BPPO

3.4.2 膜的红外光谱

图 3.4 为各种二胺交联型阴离子交换膜的红外谱图。2920 cm⁻¹ 和 2850 cm⁻¹ 处为聚

苯醚以及交联剂上 C-H 的伸缩振动峰^[91]。590 cm^{-1} 处的 C-Br 峰消失^[92]，说明溴甲基已经反应完全。所有膜在 3300 cm^{-1} 附近都出现了一个宽且大的吸收峰，此峰为季铵离子和交联剂中 N-H 的伸缩振动峰；并且在 1620 cm^{-1} ，1472 cm^{-1} 处都出现了季铵基团的特征峰，说明所有膜都已经成功修饰上季铵基团^[93]。在此基础上所有进行过交联的膜都在 893 cm^{-1} 处出现一个吸收峰^[94]，此峰为仲胺上的 C-N 弯曲振动吸收峰，说明二胺成功的修饰上主链聚合物，形成交联结构。

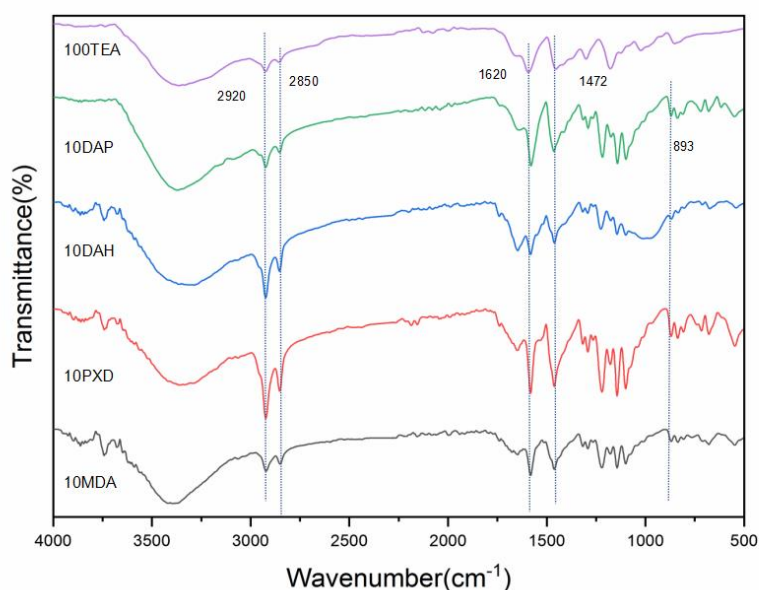


图 3.4 不同二胺交联膜的红外谱图

Fig. 3.4 FTIR spectra of different diamines crosslinked membranes

3.4.3 溶解性实验

表 3.3 膜在浸泡溶剂后的质量损失

Table 3.3 Mass loss of membranes after soaking in NMP

| Membrane | 85TEA | 15DAP | 15DAH | 15PXD | 15MDA |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mass Loss | 100% | 3% | 1% | 0% | 0% |

将膜材料浸泡在极性溶剂中，观察其是否溶解并且测量剩余质量是一种初步判断交联结构是否存在以及交联程度多少的一种有效方法^[95]。将阴离子交联膜浸泡于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的 NMP 中 24 小时后，膜的剩余质量如表 3.3 所示。没有进行过交联处理的 95TEA 膜在溶剂中完全溶解，而其它进行过交联处理的膜都只有微量的溶解或者完全不溶解。说明交联结构已经成功接枝。碳链型二胺交联膜的质量损失略大于交联结构中带有苯环的膜。说明苯环的存在使膜的结构更稳定。

3.4.4 离子交换量、吸水率以及溶胀率

表 3.4 膜的吸水率、溶胀率以及离子交换量
Table 3.4 Water uptakes, swelling and IEC of membranes

| Membrane | WU (%) | Swelling (%) | | IEC (mmol g ⁻¹) | |
|----------|--------|--------------|--------|-----------------------------|-------------|
| | | Area | Volume | Measured | Theoretical |
| 95TEA | 113.1 | 89.5 | 157.9 | 2.48 | 3.40 |
| 5DAP | 109.9 | 83.9 | 127.2 | 2.18 | 3.38 |
| 5DAH | 103.4 | 85.6 | 131.6 | 2.33 | 3.30 |
| 5MDA | 87.7 | 71.2 | 101.1 | 1.83 | 3.35 |
| 5PXD | 97.3 | 79.0 | 122.4 | 2.05 | 3.37 |
| 90TEA | 104.9 | 78.7 | 133.5 | 2.27 | 3.22 |
| 10DAP | 73.2 | 70.1 | 106.9 | 1.68 | 3.18 |
| 10DAH | 83.1 | 74.9 | 112.5 | 1.88 | 3.05 |
| 10MDA | 60.9 | 62.0 | 85.4 | 1.55 | 3.11 |
| 10PXD | 65.6 | 71.8 | 95.5 | 1.79 | 3.14 |
| 85TEA | 89.0 | 70.8 | 113.2 | 2.15 | 3.04 |
| 15DAP | 67.1 | 61.2 | 94.4 | 1.35 | 2.98 |
| 15DAH | 73.6 | 68.5 | 101.4 | 1.55 | 2.87 |
| 15MDA | 52.6 | 47.8 | 68.2 | 1.04 | 2.89 |
| 15PXD | 58.2 | 55.7 | 77.1 | 1.52 | 2.93 |

表 3.4 为不同的二胺交联剂，不同交联度的膜的吸水溶胀以及离子交换量。对比表中数据可得：未进行交联的膜普遍吸水，溶胀都偏大，纯三乙胺修饰的膜体积溶胀达到了 157%，失去利用价值了。过大的溶胀率说明膜的尺寸稳定性较差，影响燃料电池性能的稳定。交联能在一定程度上增强膜的尺寸稳定性^[96]，下表的数据也证实了这点，并且在同种交联剂修饰的情况下，交联度越高，膜的尺寸稳定性越强。因为交联将聚合物链以共价键的形式连接起来，增强了聚合物链之间的作用力，使聚合物链的相互运动受限^[97]。不同的交联剂和交联度对其尺寸稳定性的影响也不同。在相同交联度的情况下，不同交联剂对其的影响也不同。举例来说，在 10%交联度的情况下，使用 MDA 作为交联剂的膜的吸水溶胀（分别为 60.9% 和 85.4%）明显比交联剂为 DAP（分别为 73.2%和

106.9%) 和 PXD (分别为 65.6%和 95.9%) 的膜低。此规律在交联度为 5%和 15%的情况下都成立。这是由于交联剂结构不同引起的, DAPM 与 PXD 中都有苯环, 苯环分子具有较大的结构, 空间位阻作用较大, 阻碍了季铵离子吸水。相同交联度下, DAH 交联膜的溶胀要比 DAP 交联膜要稍大, 因为 DAH 中碳链长度比 DAP 长, 使得交联膜中主链之间的距离较大, 相对于 DAP 交联的膜更容易发生相对运动。

离子交换量与膜中能吸引 OH^- 离子的功能基团的数量有直接的联系。膜中功能基团越多离子交换量越大。从下表中看出, 实际测量出的离子交换量与理论值有一定的差距, 这是因为在实际条件下, 会有各种因素阻碍其对 OH^- 离子的吸引。交联就属于阻碍功能基团吸引 OH^- 离子的因素之一^[98]。下表的数据显示: 在同种交联剂的情况, 随着交联度的提高, 离子交换量都有一定程度的降低。这是因为往聚合物中引入交联剂要占用与功能基团反应的活性位点, 导致膜中功能基团的含量减少。其次交联结构的存在一定程度上阻碍了 OH^- 离子的传导。而相同交联度的情况下, $\text{IEC}_{\text{MDA}} < \text{IEC}_{\text{PXD}} < \text{IEC}_{\text{DAP}} < \text{IEC}_{\text{DAH}}$ 。这是由交联剂中较大基团的空间位阻效应引起的。MDA 和 DAP 中因为含有苯环, 苯环相对于烷基链体积较大, 空间位阻作用较大, 阻碍了离子交换。

3.4.5 电导率

图 3.5 分别是不同二胺交联膜的电导率随温度的变化示意图。从图中可知: 随着温度的提高, 所有膜的电导率都有着一定程度的提高。这是由于温度越高, 离子运动更快并且聚合物中的自由体积变大进一步促进离子传导。在进行过交联之后, 膜电导率都出现了一定程度的下降, 而且随着交联度的提高, 下降的越明显。这是因为交联限制了聚合物链之间的运动, 使聚合物链之间空隙变小, 阻碍了 OH^- 的吸收和传导, 这与 IEC 的变化规律一致。交联膜的电导率还受到交联剂结构的影响: 相同交联度下, DAP 与 DAH 交联膜的电导率明显大于 PXD 与 MDA 交联膜, 因为 PXD 和 MDA 中存在体积较大的苯环结构, 其空间位阻效应较大, 不利于离子的传导。通过比较 DAP 交联膜与 DAH 交联膜的电导率差异发现: 增加交联结构中的碳链有助于提高电导率。因为碳链较长的交联结构使聚合物主链之间的距离增大, 更容易形成有效的离子传导通道。

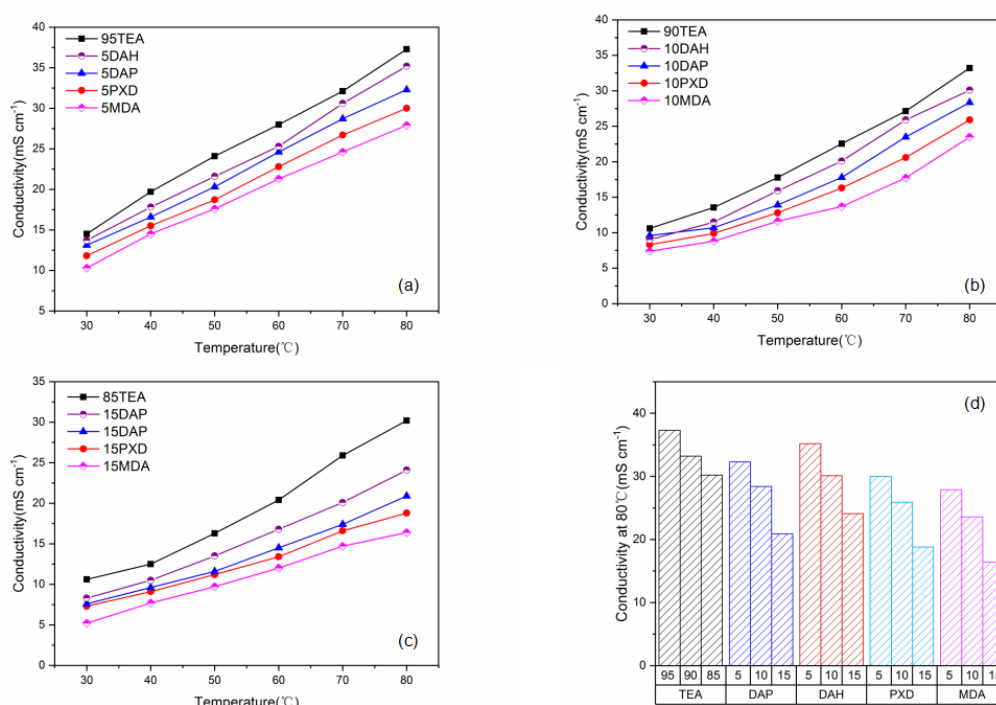


图 3.5 交联膜电导率随温度的变化 (a.: 5 %交联度, b: 10 %交联度, c: 15%交联度, d: 不同膜在 80°C 下的电导率)

Fig. 3.5 Conductivities as a function of temperature for crosslinked membranes (a: 5%, b: 10%, c: 15%, d: Conductivities of different membranes at 80 °C)

3.4.6 耐碱稳定性

由于 15%交联膜的电导率普遍过低, 没有继续研究的价值, 所以之后的检测只针对对 5%, 10%交联的膜。图 3.6 是 5%交联膜和 10%交联膜的电导率随着泡碱 (1 mol L⁻¹ KOH 80 °C) 时间的变化示意图, 图 3.7 为泡碱 200 小时后, 电导率剩余值相对于初始值的百分比。从电导率下降的速度来考虑, 发现: 0-48 小时之间, 所有膜的电导率下降的都比较快, 因为此时, 膜里面的季铵离子最多, 膜吸水最多, 更容易吸引 OH⁻。之后下降速度逐渐变缓。并且, 未进行交联的膜电导率下降速度明显大于交联膜的降解速度 (200 小时后电导率仅为初始的 20%左右)。此现象说明交联能在一定程度上阻碍 OH⁻ 的进攻, 对季铵基团有一定的保护作用, 并且交联度越高, 保护作用越明显 (相同交联剂修饰的情况下, 10%交联度的膜最后的电导率保留率明显高于 5%交联度的膜)。在相同交联度的情况下, 交联结构的不同对膜的耐碱稳定性也有一定的影响。MDA 交联膜的耐碱性好于其它类型的交联膜。这是因为每一个 MDA 交联膜中有两个空间位阻作用

较大的苯环，此结构阻碍了膜吸水，且阻碍了 OH⁻ 进攻功能基团，保护季铵离子能力最强。比较 DAP 交联膜与 DAH 交联膜发现，交联剂中长碳链的结构比短碳链的结构更稳定，与文献中的结果一致^[65]。长碳链结构比短碳链有这更大的疏水相，阻碍 OH⁻ 进攻的能力更强。

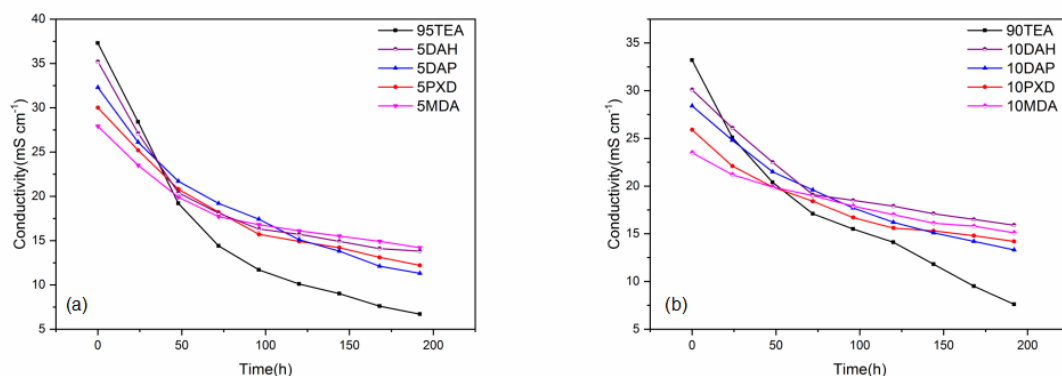


图 3.6 二胺交联膜电导率随耐碱时间的变化（a: 5 %交联，b: 10%交联）

Fig. 3.6 Conductivities of crosslinked membranes as a function of soaking time in KOH solution at 80 °C(a: 5%, b: 10%)

表 3.5 200 小时耐碱实验后膜的电导率保留率

Table 3.5 Retention rate of conductivities after soaking KOH solution 200 h

| Membrane | 95TEA | 90TEA | 5DAP | 10DAP | 5DAH | 10DAH | 5PXD | 10PXD | 5MDA | 10MDA |
|--------------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| Retention(%) | 18 | 23 | 35 | 47 | 38 | 53 | 30 | 55 | 51 | 64 |

3.4.7 机械强度

5 %，10 %交联度的膜在常温下拉伸时的应力-应变曲线如图 3.8 所示。图中的数据显示出了如下的规律：在拉伸强度方面，与未交联的膜相比，进行了交联改性后的膜拉伸强度普遍都提高了，90 %三乙胺修饰的膜的拉伸强度只有 8.8 MPa，而 10 %DAPM 交联的膜拉伸强度到达了 23.1 MPa，拉伸强度为未交联膜的三倍左右。10 %PXD 和 10 %DAP 交联膜拉伸强度也有明显的提升（分别为 17.7 MPa 和 10.9 MPa）。而且，随着交联度的提高，膜的拉伸强度也逐渐提高，同种交联剂的情况下，10 %交联度的膜拉伸强度普遍比 5%交联的大。在断裂伸长率方面：在其它条件相同的情况下，进行了交联的膜的断裂伸长率都有一定的下降，而且随着交联度的提高，下降的越明显，其中 MDA 交联的膜下降的最明显，10 %MDA 交联膜的断裂伸长率只有 6.3 %，脆性较强，易碎，而

DAP 与 DAH 交联的膜变化不显著。

由上述规律可得出以下结论：因为交联使原本不相连的线性聚合物分子通过共价键相连，增加了分子间的作用力，所以能增强膜的拉伸强度。而正是因为这种作用，导致聚合物分子之间自由体积变小，链段的运动受到交联化学键的影响，所以会使膜的刚性增强，柔性减弱。不同交联剂影响也不同，MDA、PXD 交联膜刚性较大，DAP 与 DAH 这种纯碳链的交联膜刚性较小。这是因为 MDA 和 PXD 中有苯环，环状结构不能发生内旋转，所以分子链柔性变差，聚合物链之间运动更为受限，而 DAP 与 DAH 为线状结构，所以柔性相比之下较强。

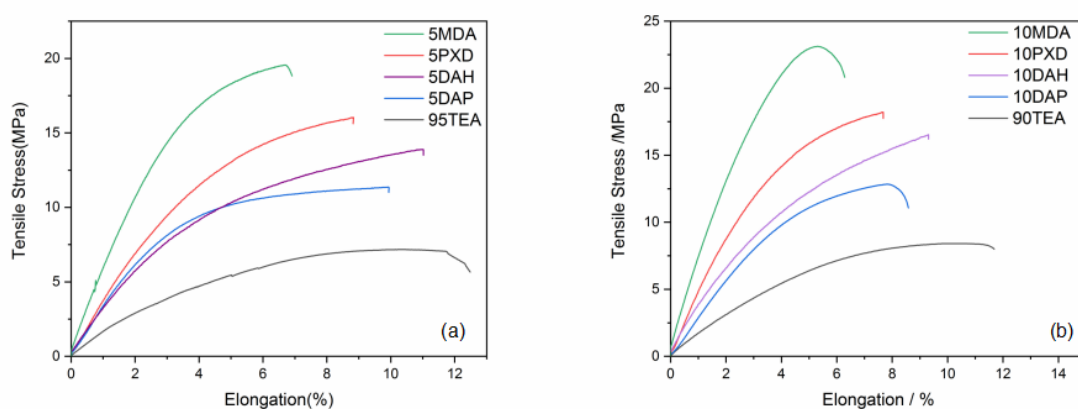


图 3.8 二胺交联膜在室温下的应力应变曲线（a: 5 %交联，b: 10 %交联）

Fig. 3.8 Tensile stress-strain curves of crosslinked membranes (a: 5 %, b: 10 %)

3.4.8 热失重分析

根据阴离子交换膜的 TGA 曲线来考察其热稳定性。选择了 10%交联度的二胺交联膜与未进行交联的膜进行检测，结果如图 3.9 所示。100 °C之前，所有膜都有些许的质量损失，此处质量损失为膜中水分的蒸发。100 °C-350 °C之间为膜中的季铵离子以及交联结构发生降解^[99]，350 °C以上为聚苯醚主链的降解。比较各类膜降解初始质量 80 % 时的温度可发现，交联膜普遍比未交联的膜高，说明交联在一定程度上改善了膜的热稳定性。所有膜在阴离子燃料电池的工作温度下（80 °C-100 °C）^[100]都没发生明显的降解，说明其热稳定性满足应用要求。

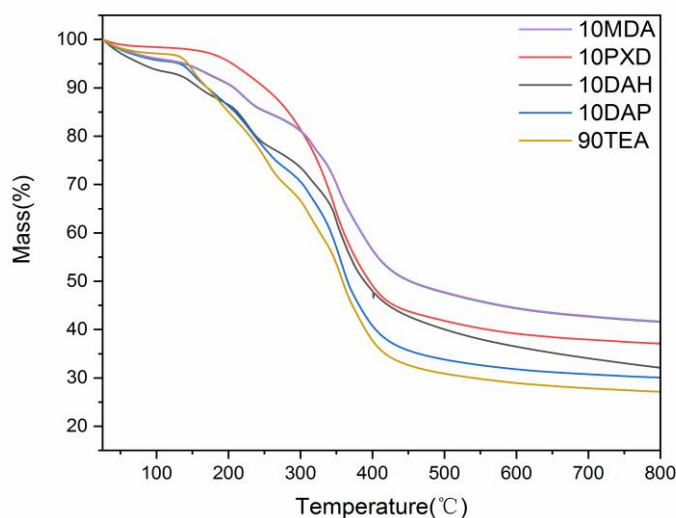


图 3.9 不同交联膜的热失重曲线

Fig. 3.9 TGA curves of different crosslinked membranes

3.5 小结

本实验成功地将传导 OH^- 的季铵基团修饰上聚苯醚主链。并且使用了 DAP, DAH, PXD 和 MDA 这四种二胺型交联剂分别对膜进行了 5%, 10% 和 15% 交联度的交联改性, 探究了交联对膜性能的影响。与未交联的膜相比, 交联的膜都有着较高的机械强度, 尺寸稳定性与耐碱稳定性, 这与交联增强了聚合物链之间的作用力有关。但与此同时, 交联也带来了一些负面的影响, 比如交联膜的吸水率, 电导率一般都比同种未交联的膜要低, 随着交联程度的提高, 这一影响就越明显。并且过高的交联度, 会使膜柔韧性变差, 变得十分易碎, 达不到实际应用的需求。如何平衡交联带来的优点与不利因素是制备出性能较优良的离子交换膜的关键。本章的二胺交联型阴离子交换膜, 虽然机械强度, 尺寸稳定性方面都有一定程度的提高, 但由于交联剂的引入占用了生成季铵离子的活性位点, 以及交联结构阻碍离子传导等因素的影响, 电导率还有待提高。

第 4 章 硅烷水解交联型阴离子交换膜

4.1 引言

上一章的实验已经证明了交联能改善膜的机械性能，尺寸稳定性以及化学稳定性。但对膜的电导率有一定的影响，且使膜柔韧性变差，变得较脆。为了改善以上的不足之处，本章节进行了如下的改进：

在提高膜电导率方面，可以通过增加聚合物中的功能基团（本实验中为季铵基团）进行改进。之前的实验中由于使用的是二胺类交联剂，交联剂反应需要占用溴化聚苯醚中的溴甲基，而溴甲基同时又是与三乙胺反应生成季铵基团的活性位点。所以交联剂的修饰占用了与三乙胺反应的功能位点，本实验中使用（N,N-二甲基-3-氨丙基）三甲氧基硅烷（TPMS）作为交联剂，其与溴甲基反应生成季铵基团，提高了膜中功能基团的量，进一步的，在此章节中提高了基体材料的溴化度，进一步提高了膜中功能基团的量。

在改善膜的柔韧性方面，本实验的交联原理是利用硅烷偶联剂之间的水解作用，形成的在分子链之间形成 Si-O-Si 的结构，中间没有环状结构，并且，硅氧键键长为 0.164 nm 键角为 140° 明显大于 C-C 单键（0.154nm, 109° 28' ）^[101]。分子内旋阻力较小，比 C-C 键相连的交联剂有着较好的柔性，期望能减缓交联对膜的柔韧性的影响。

综上，本实验依旧采用聚苯醚作为基体材料，聚苯醚溴化之后，与季铵化试剂反应（TEA），利用剩余的溴甲基与 TPMS 反应，成膜后利用硅烷偶联剂的水解机理在碱性条件下水解交联，制备了不同交联度的 TPMS 硅氧型交联膜。

4.2 实验材料

表 4.1 实验材料
Table 4.1 Experimental materials

| 药品名称 | 纯度 | 生产商 |
|-----------------------|-----|--------------|
| 聚苯醚 | AR | 百灵威科技有限公司 |
| N-甲基甲酰胺 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 无水乙醇 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 氯苯 | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| （N,N-二甲基-3-氨丙基）三甲氧基硅烷 | 98% | 百灵威科技有限公司 |
| 盐酸 | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 1-甲基-2-吡咯烷酮 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |

4.3 实验方法

4.3.1 溴化聚苯醚的制备

本章的溴化方法与上一章基本相同，区别在于溴化度不同，加入的 NBS 的量不同，本章原材料为 10 g PPO 与 14.35 g NBS。以期合成出溴化度为 35% 的溴化聚苯醚。

4.3.2 硅烷水解交联膜的制备

分别称取五份 0.3 g 溴化聚苯醚，置于 50 mL 圆底烧瓶中。室温下溶于 5 mL NMP 和 5 mL N-甲基甲酰胺（DMF）混合溶剂中。置于 60 °C 油浴中，搅拌至完全溶解。按照交联度的不同分别加入 160 μ L、152 μ L、144 μ L、136 μ L、128 μ L 的三乙胺溶液，恒温搅拌反应 4 h。溶液慢慢由浅黄色变为深褐色。待三乙胺反应完全后再按照交联度的不同，分别往不同的烧瓶中加入 11 μ L、22 μ L、33 μ L、44 μ L 的（N,N-二甲基-3-氨丙基）三甲氧基硅烷。继续反应 4 h。反应结束后将溶液倒入直径为 60 mm 的培养皿中，置于 60 °C 烘箱中浇筑成膜。待溶剂蒸发完全后，将膜从培养皿上揭下。将修饰了交联剂的膜浸泡在 1 mol L⁻¹ 的硫酸溶液中，置于 80 °C 烘箱中 48 h 使膜中的硅氧偶联剂水解。将其取出，清洗掉膜中残留的硫酸。在室温下，浸泡在 1 mol L⁻¹ NaOH 溶液中，进行碱交换。48 h 后取出，在去离子水中清洗，洗去多余的 NaOH 溶液。取出烘干以备进一步检测性能。制备流程如图 4.1 所示。交联膜通过 QAPPO/xSi 命名，x 表示加入的硅烷偶联剂与聚合物中溴甲基的摩尔比。

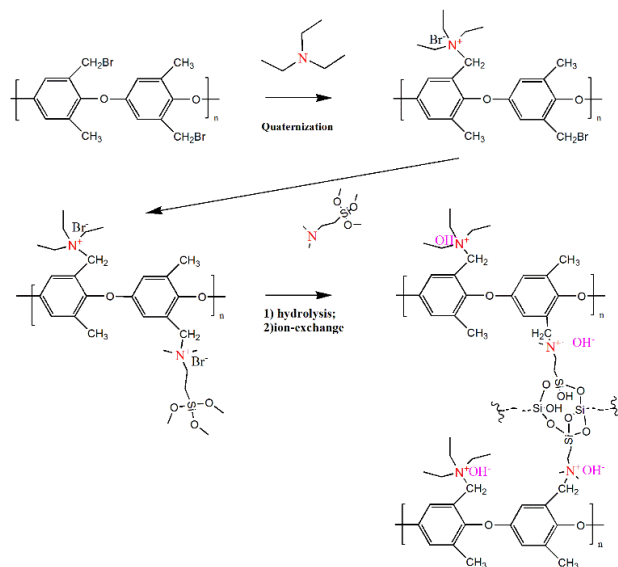


图 4.1 硅烷水解膜的制备

Fig. 4.1 Preparation of QAPPO/xSi crosslinked membranes

4.4 结果与讨论

4.4.1 基体聚合物的核磁共振氢谱

为了检测溴化聚苯醚的溴化度，对其进行核磁共振氢谱分析，结果如图 3.2 所示。同样的，对化学位移 4.3 ppm 处的溴甲基氢原子峰进行积分^[90]，结果记为 A_{CH_2Br} ；对化学位移为 2.0 ppm 处的甲基氢原子峰进行积分结果记为 A_{CH_3} ，根据式 3.1 计算得出本章使用的溴化聚苯醚的溴化度为 37%。

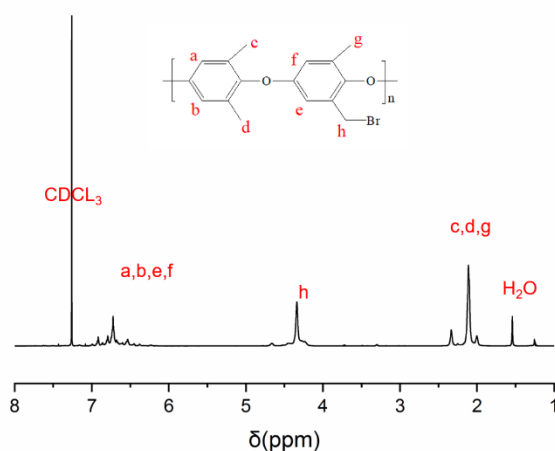


图 4.2 溴化聚苯醚的核磁氢谱图

Fig. 4.2 1H spectrum of BPPO

4.4.2 硅氧交联膜的红外光谱

图 4.3 为未交联的膜与 5%、10%、15%、20%硅氧交联膜的红外谱图。2980 cm^{-1} 与 2850 cm^{-1} 处为甲基氢的伸缩振动峰^[91]。1600 cm^{-1} 与 1500 cm^{-1} 处的峰为聚合物主链上苯环骨架的振动峰。所有膜在 3300 cm^{-1} 处都有一个宽且大的峰，此峰为 N-H 的伸缩振动峰；并且在 1470 cm^{-1} 处的峰为 N-H 的弯曲振动峰。1643 cm^{-1} 为季铵基团的特征峰^[93]。上述表明所有膜中都已经成功修饰上季铵基团。在硅氧交联膜的谱图中，随着交联度的增加，3300 cm^{-1} 处的峰逐渐增大，此时，此处的峰为 N-H 伸缩振动与硅醇中的 O-H 伸缩振动^[102]。此外，交联膜在 1094 cm^{-1} 与 981 cm^{-1} 处多出了两个峰，这两个峰分别是 Si-O-Si 键和 Si-OH 键的特征峰^[102]，进一步证明了硅烷偶联剂已经成功的修饰上聚合物主链。红外谱图的结果初步证明了合成的阴离子交换膜的结构符合预期。

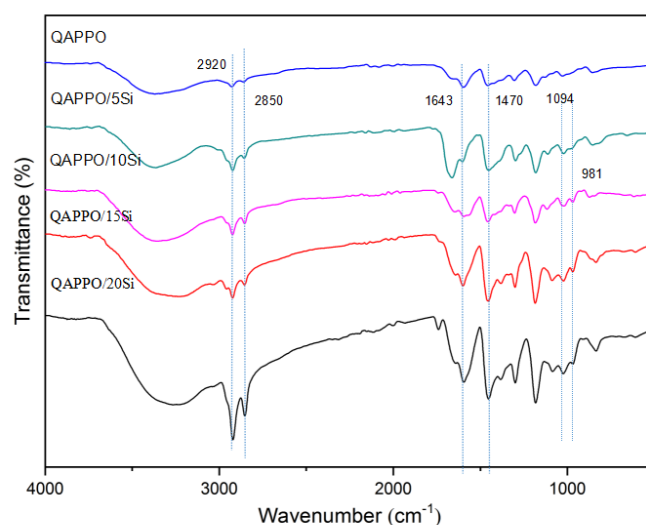


图 4.3 QAPPO、QAPPO/5Si、QAPPO/10Si 和 QAPPO/15Si 膜的红外谱图

Fig. 4.3 FTIR spectra of QAPPO, QAPPO/5Si, QAPPO/10Si and QAPPO/15Si membranes

4.4.3 溶解性实验

为了进一步证明合成的阴离子交换膜交联成功，对其进行溶解性实验。将膜浸泡在 80 °C NMP 溶剂中 24 小时，测量其质量损失，结果如图 4.4。未进行交联的膜，放入溶剂后，马上就开始溶解，最后全部溶解，质量损失 100 %。交联度为 5 % 的阴离子交换膜在 24 h 后有少量溶解，质量损失为 20 %。交联度进一步提高之后，膜的质量损失无显著性差异，几乎都不溶解。所合成的阴离子交联膜中形成了交联结构。

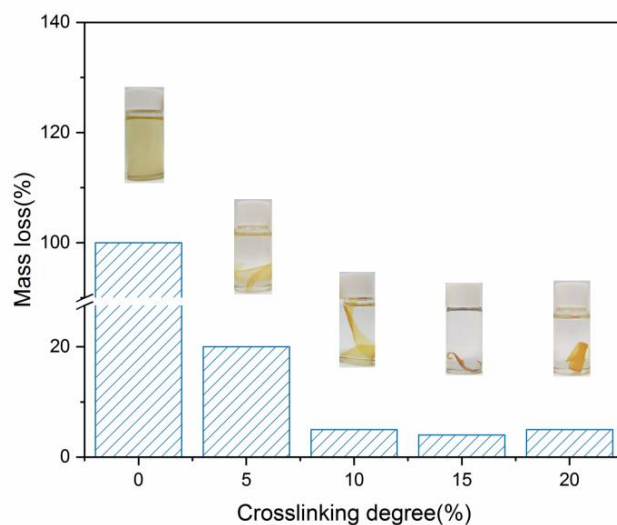


图 4.4 不同交联膜在 NMP 溶剂中的质量损失

Fig. 4.4 Solubility test of different crosslinked membranes in NMP

4.4.4 IEC、吸水率以及溶胀

表 4.2 是不同交联度的硅氧水解交联膜的吸水率、IEC 以及体积面积溶胀的值。从表中数据可以发现以下规律：与上一章发现的规律一致，随着交联度的提高，吸水率在总体上呈现下降的趋势。但值得一提的是，5 %交联度的膜吸水率高于不进行交联的膜。这是因为 Si-O 键有着一定的亲水性^[102]，而交联结构的存在又对吸水有一定的阻碍，所以膜中的硅氧交联结构对膜的吸水率有着双面的影响：一方面，Si-O 键的亲水性会促进膜吸水；另一方面，交联结构增加了聚合物链之间的作用力，有减小膜吸水性的趋势。当交联度较低的时候，交联结构的阻碍作用并不是那么强，此时，Si-O 键的增加带来的亲水性增加起为其吸水率变化的主要因素，而随着交联度的增加，交联结构的阻碍作用慢慢成为主导作用。在溶胀与 IEC 方面，与之前有着一致的规律，交联结构的存在提高了膜的尺寸稳定性，但在一定程度上阻碍了离子的交换。

表 4.2 膜的吸水、溶胀以及 IEC
Table 4.2 Water uptakes, swelling and IEC of membranes

| Membrane | WU (%) | Swelling (%) | | IEC (mmol g ⁻¹) | |
|------------|--------|--------------|--------|-----------------------------|-------------|
| | | Area | Volume | Measured | Theoretical |
| QAPPO | 127.3 | 97.5 | 177.0 | 2.66 | 3.58 |
| QAPPO/5Si | 133.6 | 91.2 | 122.1 | 2.01 | 2.88 |
| QAPPO/10Si | 112.1 | 80.1 | 117.4 | 1.55 | 2.56 |
| QAPPO/15Si | 89.2 | 69.5 | 84.5 | 1.34 | 2.44 |
| QAPPO/20Si | 77.9 | 57.1 | 71.5 | 1.15 | 2.18 |

4.4.5 电导率

为硅氧交联型阴离子交换膜电导率随着温度变化如图 4.5 所示。从图中可以发现，所有膜的电导率都随着温度的升高而升高，符合一般规律。并且，随着交联度的提高，膜的电导率整体上表现出下降的趋势。5 %交联度的膜 80 °C 下的电导率最高达到了 41.5 mS cm⁻¹，高于未交联的膜相同温度下的电导率。这是由于 5 %交联度的膜吸水率高于未交联的膜，归功于交联结构中 Si-O 的亲水性。水对 OH⁻ 传导起着关键的作用，所以吸水率高的膜一般都有较高的电导率。但是当交联度进一步升高，交联对其吸水的阻碍作用逐渐变大，交联的影响慢慢占据了主导作用，所以又出现了随着交联度的升高，膜电导率降低的趋势。相对于上一章二胺交联膜，硅氧水解交联型阴离子交换膜有着较高的电

导率，这主要是以下两个因素造成的：交联结构中引入了季铵离子，TPMS 一端带有叔胺，能与溴甲基反应生成季铵基团，提高了膜材料中功能基团的量；并且，Si-O 交联结构相对于碳链和苯环交联结构来说，亲水性较强。相同交联度的条件下，硅氧水解交联膜的吸水率要大于二胺交联型阴离子交换膜。

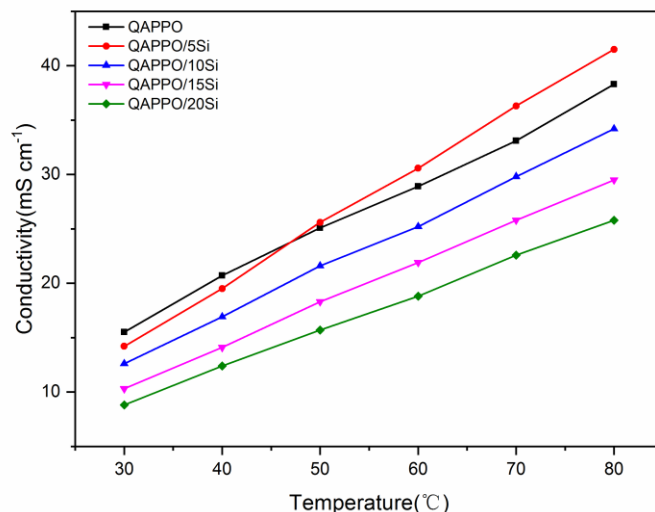


图 4.5 不同硅烷交联膜的电导率随温度的变化

Fig. 4.5 Conductivities of QAPPO/xSi membranes as a function of temperature

4.4.6 机械性能

图 4.6 是种不同交联度的硅氧水解交联膜在室温下的应力-应变曲线。从中可以发现：随着交联度的升高，膜的拉伸强度呈现出逐渐增大的趋势，断裂伸长率有着逐渐减小（5%、10%、15%、20%交联膜的拉伸强度分别为 13.2 MPa、16.4 MPa、18.3 MPa 相比之下未进行交联的膜拉伸强度只有 7.6 MPa）。因为交联增加了分子链之间的作用力，但同时限制了链的活动性，导致柔性变差。与上一章的二胺交联膜相比，硅氧水解交联型阴离子交换膜在增强膜拉伸强度方面没有那么出色，但是其断裂伸长率的减小幅度没有二胺交联膜大，20%交联度的硅氧水解交联膜也没有表现的很脆。这是因为硅氧键之间的内旋阻力较小且没有环状结构，链柔性比碳链要强。这在一定程度上缓解了交对膜柔韧性的影响。

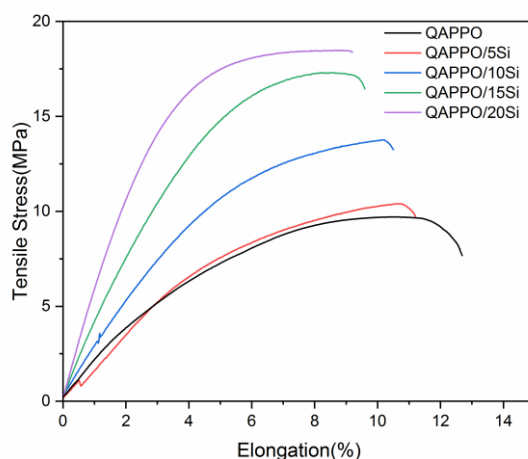


图 4.6 QAPPO/xSi 膜在室温下的应力应变曲线

Fig. 4.6 Tensile stress-strain curves of QAPPO/xSi membranes

4.4.7 耐碱稳定性

图 4.7 是不同交联度的硅氧水解交联膜 80 °C 下的电导率随着浸泡在 80 °C KOH 溶液中的时间变化图。从图中可见在膜不进行交联的情况下，电导率下降地最快，且其最后的电导率保留率最低，只有原始膜的 20%。随着交联度的提高，膜电导率下降的速度逐渐减缓，印证了之前得出的结论。200 小时后电导率的保留值如表 4.3 所示。发现，随着交联剂的提高，膜最终的电导率保留率逐渐提高。但当交联度到一定程度之后，继续增加交联度，对电导率的保留值没有显著的影响。

根据绪论中提到的季铵基团在碱性条件下的降解机理，可以推测出此类膜在碱性条件下的降解通过以下两个反应发生：一、发生双分子（E2）消除反应，OH⁻进攻季铵基团的 β 氢原子，使得季铵离子变成叔胺，剩余部分形成一个双键从聚合物主链上脱去。二、通过 SN2 亲核取代降解，OH⁻进攻季铵基团的 α 碳原子，将季铵离子从主链上取代下，形成羟基。因为在此类膜中，Si-O 交联结构是通过季铵基团与主链相连的。所以，上述两条降解路径都会导致交联结构与主链脱离。随着此类阴离子交换膜在碱液中的时间变长，交联结构会随着季铵离子的降解也逐渐从主链上脱落。交联结构对膜的保护作用也会逐渐减弱。所以电导率保留率没有明显地提高。

表 4.3 200 小时耐碱实验后膜的电导率保留率

Table 4.3 Retention rate of conductivities after soaking KOH solution 200 h

| Membrane | QAPPO | QAPPO/5Si | QAPPO/10Si | QAPPO/15Si | QAPPO/20Si |
|--------------|-------|-----------|------------|------------|------------|
| Retention(%) | 20 | 37 | 45 | 50 | 53 |

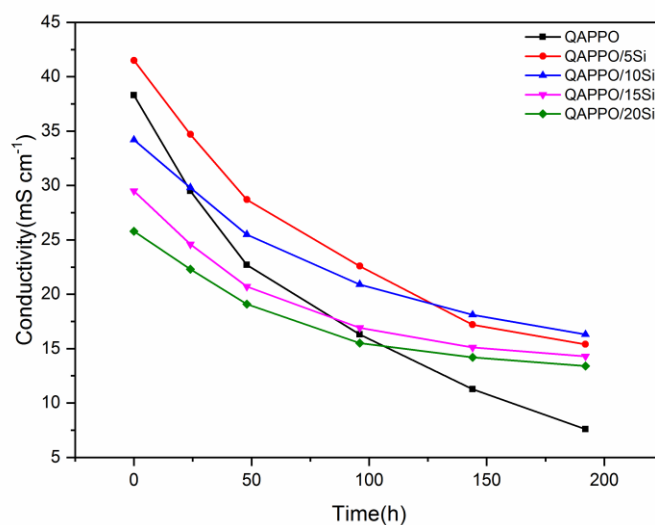


图 4.7 QAPPO/xSi 膜 80 °C 电导率随浸泡碱液时间的变化

Fig. 4.7 Conductivity changes of QAPPO/xSi immersing in KOH solution at 80 °C

4.4.8 耐碱前后机械性能的变化

通过耐碱前后膜拉伸强度变化反应膜在碱性条件下的稳定性。将膜浸泡在 80 °C 1 mol L⁻¹ 的 KOH 溶液中 200 h。取出，用去离子水洗去残留的 KOH 溶液。测量应力-应变曲线，得出其拉伸强度。将结果与泡碱前的结果相比较，结果如图 4.8。未交联的膜与 QAPPO/5Si 由于稳定性较差，进行耐碱处理后无法进一步处理成待测样品，所以在图中未表示。浸泡了碱液之后，膜的机械强度和断裂伸长率都出现了大幅度的下降。说明膜结构降解的比较严重。进行了碱处理的交联膜最后拉伸强度小于未交联膜的初始值，说明除了交联结构的降解，聚合物主链发生了降解。此类硅氧水解交联膜在碱性条件下的稳定性有待提高。

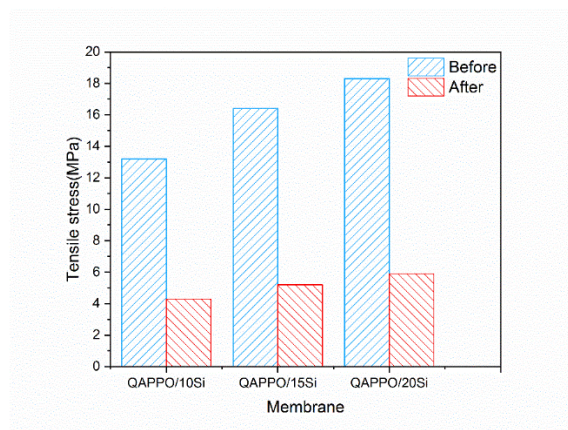


图 4.8 耐碱实验前后膜的断裂拉伸强度变化

Fig.4.8 The changes in tensile strength at break of membranes after soaking in 80 °C KOH solution.

4.4.9 热失重分析

选择了未交联的膜作为对比，对交联度为 10 %和 20 %的硅氧水解膜进行热失重分析，结果如图 4.8 所示。样品失重 10 % (T_{d10}) 和 20 % (T_{d20}) 时的温度如表 4.4 所示。100°C之前的质量损失为膜中吸收水分与残留的溶剂的蒸发。150°C到 350°C主要是季铵基团的降解^[99]，350°C以上，聚合物主链开始分解。与未交联的膜相比，拥有硅氧交联结构的阴离子膜的热稳定性有着明显的提升，10%交联度的膜与 20%交联度的膜相比没有明显差异。说明交联有提高材料热温度性的作用，但这个作用有一个上限。碱性燃料电池的工作温度一般在 80°C-100°C。硅氧交联型阴离子交换在 200°C之前都没有明显的质量损失，说明其在热稳定性方面满足要求。

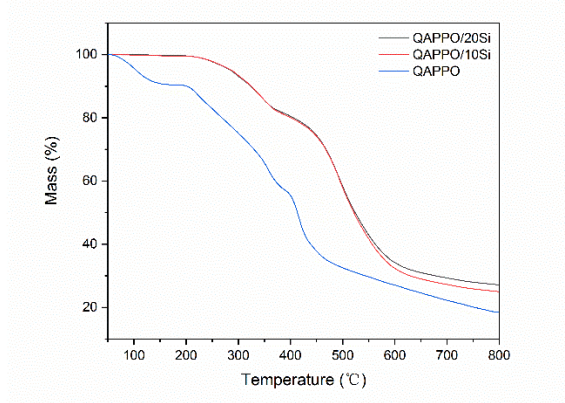


图 4.9 QAPPO/xSi 膜的热失重曲线

Fig. 4.9 TGA curves of QAPPO/xSi membranes

表 4.4 样品的主要失重温度

Table 4.4 The weight loss temperature of samples

| Samples | $T_{d10}(^{\circ}\text{C})$ | $T_{d20}(^{\circ}\text{C})$ |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|
| QAPPO | 200 | 267 |
| QAPPO/10Si | 318 | 400 |
| QAPPO/20Si | 318 | 405 |

4.5 小结

本章考察了不同交联度的硅氧水解型交联膜之间的性能差异，探讨了交联作用对膜性能各个方面的影响，得出了以下结论：

1. 引入亲水的硅氧交联结构，在一定程度上提高了膜的亲水性，缓解了交联结构对

膜电导率的负面影响。

2. 引入的硅氧交联结构对膜的电导率有着双面的影响,在低交联度的情况下硅氧键的亲水性为主导作用,所以低交联度的硅氧水解交联型阴离子交换膜的电导率高于未交联的同种膜,但随着交联度提高,交联结构对离子传导的阻碍就慢慢占据主导作用。

3. 硅氧键的柔韧性相较于碳碳键较好,所以交联结构是硅氧型的膜与碳链型的膜相比有更好的柔韧性。

4. 如果交联结构是通过季铵基团接枝到主链上的,在碱性条件下,随着季铵离子的降解,主链之间的交联结构会被破坏,进而减弱交联结构对季铵离子的保护,反应在电导率上就使得膜电导率随泡碱时间变长而下降的较明显。

本章制备的硅氧水解型阴离子交换膜有着较高的电导率、机械强度和较好的柔韧性。但是在化学稳定性方面还有待提高。

第 5 章 双硅烷水解交联型阴离子交换膜

5.1 引言

二胺型交联改善了膜的化学稳定性和机械强度，但牺牲了膜的电导率；上一章的硅烷水解交联膜拥有较高的机械强度与电导率但是化学稳定性不太理想。根据之前分析的原因，在本节中通过以下措施来进行改进：

1、由于硅氧键的引入能在一定程度上增高吸水率，缓解交联带来的电导率损失，并且膜的柔韧性较好，所以继续利用硅烷偶联剂的水解来进行交联。

2、上一章硅烷水解交联膜耐碱性不理想的原因为碱性条件下交联结构会逐步降解。本章中使用（3-氨基丙基）三甲氧基硅烷（APMS）与溴化聚苯醚上的溴甲基反应将其修饰上主链，由于它的一端是伯胺，反应后与主链直接相连的是一个仲胺，在碱性环境下比季铵离子稳定。

3、因为上述反应占用了主链上与生成季铵离子的活性位点——溴甲基，减少了膜中季铵离子的量。所以要想办法往交联结构中修饰上季铵离子。本实验利用三甲基[3-(三甲氧硅烷基)丙基]氯化铵（TPAC）作为交联结构中的功能基团。通过硅烷偶联剂的水解作用，使其与 APMS 相连，达到在交联结构中引入季铵基团的目的。

通过上述方法，既保留了硅氧键对膜的正面积极的影响，又保证了交联结构中季铵离子与主链并不直接相连，避免了随着季铵离子的降解而导致交联结构破坏的问题。进一步提高了膜在碱性环境下的稳定性。

5.2 实验材料

表 5.1 实验材料
Table 5.1 Experimental materials

| 药品名称 | 纯度 | 生产商 |
|------------|----|--------------|
| 聚苯醚 | AR | 百灵威科技有限公司 |
| N-溴代琥珀酰亚胺 | AR | 百灵威科技有限公司 |
| N,N-二甲基甲酰胺 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 无水乙醇 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 无水甲醇 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 氯苯 | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 偶氮二异丁腈 | AR | 百灵威科技有限公司 |

| | | |
|----------------------|---------|--------------|
| (3-氨基丙基)三甲氧基硅烷 | 98% | 百灵威科技有限公司 |
| 三甲基[3-(三甲氧硅烷基)丙基]氯化铵 | 50%甲醇溶液 | 百灵威科技有限公司 |
| 氢氧化钾 | 99% | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 盐酸 | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 1-甲基-2-吡咯烷酮 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 二甲基亚砷 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |

5.3 实验方法

5.3.1 溴化聚苯醚的制备

本章中使用的溴化聚苯醚溴化度为 31 %，与第三章一致。溴化方法见 3.3.2。

5.3.2 双硅烷水解交联型阴离子交换膜的制备

取 50 mL 圆底烧瓶若干，分别称取 0.3 g 溴化聚苯醚放入，在 60℃油浴的条件下，溶于 5 mL NMP 与 5 mL DMF 组成的混合溶剂。根据不同的交联度加入不同量的三乙胺（0%、5%、10%交联度的分别加入 160 μL 、152 μL 、144 μL 的三乙胺）。恒温 60 $^{\circ}\text{C}$ ，磁力搅拌的条件下反应 4 h，再根据不同交联度加入不同量的（3-氨基丙基）三甲氧基硅烷（5%、10%交联度分别加入 18 μL 、36 μL ），相同条件下继续反应 2 h，通过溴甲基与 APMS 一端氨基发生的亲核取代反应，将 APMS 修饰上主链。之后，再根据两种硅烷偶联剂的比例分别往各溶液里滴加不同量的三甲基[3-(三甲氧硅烷基)丙基]氯化铵甲醇溶液，通过它达到往交联结构中引入季铵基团的目的。缓慢往各溶液中滴加 1 mol L^{-1} 盐酸溶液 3 mL 作为硅烷偶联剂水解的催化剂。60 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温搅拌反应 6 h。反应流程如图 5.1 所示。

反应结束后，将溶液倒入直径 60 mm 的培养皿中。将培养皿放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中直至溶剂完全蒸发。取出培养皿，将培养皿底部的薄膜揭下。于室温下水洗 24 h。之后浸泡在 1 mol L^{-1} NaOH 溶液中 48 小时，进行碱交换。之后取出薄膜，在去离子水中搅拌清洗 48 h，洗去多余的碱液，取出烘干备用。使用 QAPPO-xAPMS-yTPAC 命名不同的交联膜，x 表示 APMS 与膜中溴甲基重量的摩尔比，y 表示 TPAC 与溴甲基的摩尔比。

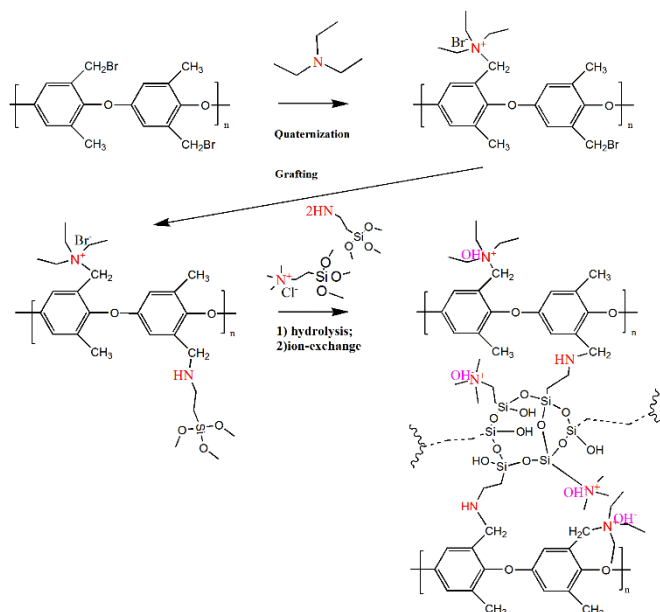


图 5.1 QAPPO-xAPMS-yTPAC 膜的制备

Fig. 5.1 Preparation of QAPPO-xAPMS-yTPAC membranes

5.4 结果与讨论

5.4.1 核磁共振氢谱

本章节使用的基体聚合物与上一章节使用的相同，其核磁共振氢谱见 3.4.1。由于交联膜无法溶解，所以对水解之前的硅烷偶联剂修饰的聚苯醚膜进行核磁氢谱检测，结果见图 5.2。6.5 ppm-7 ppm 处的峰为苯环氢的特征吸收峰。季铵离子上的 CH_2 特征峰与溶剂中的水峰重合^[103]，1.3 ppm 处的峰为季铵离子上甲基的特征吸收峰^[103]。上述两峰说明季铵离子成功接枝到主链上。k、i、m 处的峰为 APMS 中亚甲基氢的特征峰，n 处为甲氧基氢的特征吸收峰^[104]。上述两峰的出现说明了 APMS 修饰成功。4.4 ppm 处为聚苯醚上亚甲基的吸收峰，2.0 ppm 处为主链上甲基氢的吸收峰。上述峰的出现说明成功合成出预期结构的膜材料。

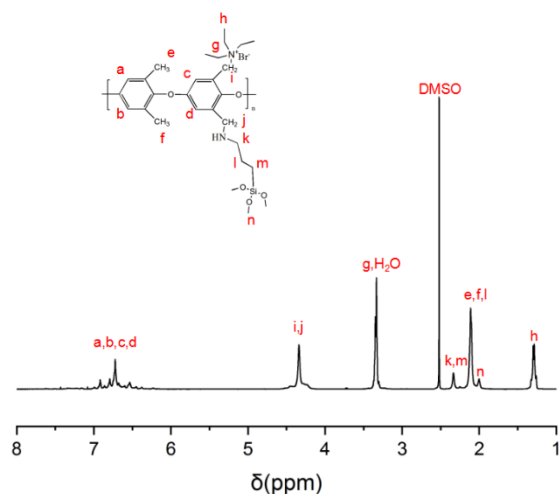


图 5.2 QAPPO-APMS 的核磁谱图

Fig. 5.2 ^1H NMR spectrum of QAPPO-APMS

5.4.2 膜的红外光谱

对不同硅氧水解交联膜进行红外表征。结果见图 5.3。2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 为甲基氢的伸缩振动峰。所有膜的谱图中 3300 cm^{-1} 处都有一个宽且大的峰，此峰为 N-H 伸缩振动峰和膜中吸收的水的峰。1475 cm^{-1} 和 1613 cm^{-1} 分别为季铵基团中 N-H 的弯曲振动和 C-N 的伸缩振动峰^[93]。进一步证明季铵基团已成功引入到聚合物中。交联膜的红外谱图中，1150 cm^{-1} 处是 Si-O-Si 的伸缩振动；891 cm^{-1} 为仲胺 C-N 弯曲振动^[94]。上述峰的出现说明硅氧偶联剂接枝成功，并且硅氧交联结构成功形成。

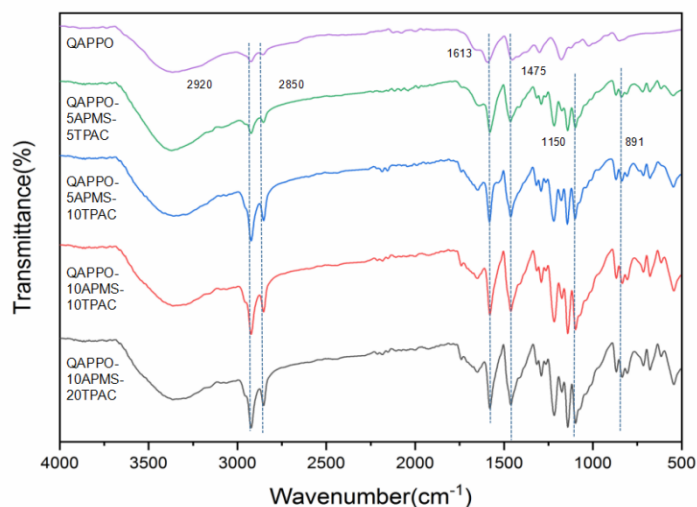


图 5.3 QAPPO-xAPMS-yTPAC 的红外谱图

Fig. 5.3 FTIR spectra of QAPPO-xAPMS-yTPAC membranes

5.4.3 溶解性实验

为了初步证明膜中是否成功形成交联结构，可将膜浸泡于溶剂之中，观察膜是否溶解以及是否有质量损失。下表为不同交联度的末端季铵修饰的硅烷偶联剂交联膜的质量损失。其中未交联的膜质量损失为 100%，全部溶解。而进行了交联的膜质量损失都十分小，随着交联度的提高质量损失逐渐变小。其中 10%交联膜几乎不溶解。说明膜中交联结构已经成功形成。

表 5.2 不同交联膜的质量损失
Table 5.2 Mass loss of different membrane

| Membrane | QAPPO | QAPPO-5APMS-5TPAC | QAPPO-5APMS-10TPAC | QAPPO-10APMS-10TPAC | QAPPO-10APMS-20TPAC |
|-----------|-------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Mass Lose | 100% | 13% | 8% | 3% | 0% |

5.4.4 IEC 吸水以及溶胀

表 5.3 膜的吸水率、溶胀与 IEC
Table 5.3 Water uptakes, swelling and IEC of membranes

| Membrane | WU (%) | Swelling (%) | | IEC (mmol g ⁻¹) | |
|---------------------|--------|--------------|--------|-----------------------------|-------------|
| | | Area | Volume | Measured | Theoretical |
| QAPPO | 127.3 | 97.5 | 177.0 | 2.66 | 3.58 |
| QAPPO-5APMS-5TPAC | 141.5 | 90.1 | 112.1 | 2.11 | 2.54 |
| QAPPO-5APMS-10TPAC | 146.1 | 88.3 | 98.4 | 2.32 | 2.66 |
| QAPPO-10APMS-10TPAC | 102.6 | 66.5 | 78.5 | 1.84 | 2.51 |
| QAPPO-10APMS-20TPAC | 113.7 | 67.2 | 74.8 | 1.99 | 2.57 |

表 5.3 为不同交联度的硅氧交联膜的吸水，溶胀以及离子交换量。从表中数据可知：在交联度比较低的情况下，亲水的 Si-O 键带来对吸水率的提升作用要强于交联结构对吸水的阻碍作用。5 %APMS 交联膜的吸水率比未进行交联的膜高。并且这种结构带来的吸水率的提高没有引起膜溶胀变大，相反的溶胀相对于原膜来说有所减小。这是因为交联增加了聚合物主链之间的作用力，增强了结构的尺寸稳定性。相同交联度的情况下随着膜中 TPAC 比例的提高，吸水率和 IEC 都有一定程度的提高，体积溶胀和面积溶胀并没有随着吸水率的提高而变大。原因是随着 TPAC 比例的提高，膜中 Si-O-Si 交联结

构的量也提高了,使得聚合物链之间连接的更紧密。因为 TPAC 中带有季铵基团,所以相同交联度的膜中 TPAC 的量越多,膜的 IEC 越高。

5.4.5 电导率

在不同温度下测量了双硅氧水解交联型阴离子交换膜的电导率,结果如图 5.4。QAPPO 膜在 80℃ 的电导率为 37.3 mS cm^{-1} 。与文献报道的季铵型阴离子交换膜相近^[105]。交联度为 5% 的 QAPPO-5APMS-5TPAC 和 QAPPO-5APMS-10TPAC 的电导率都比原始膜高(80℃ 下分别达到了 42.1 mS cm^{-1} 和 47.3 mS cm^{-1})。因为此时交联度较小,交联对离子传导的阻碍作用不强,并且亲水的 Si-O 交联结构使膜亲水性增强,膜中溶于构建出亲水的离子通道,促进离子传导。随着交联度的进一步提高,交联对离子传导的阻碍作用慢慢开始占据主导,抵消并甚至超过了亲水 Si-O 结构的促进作用。所以 10 % 交联度的 QAPPO-10APMS-10TPAC 与 QAPPO-10APMS-20TPAC 膜电导率比原始膜低。同以交联度下,交联结构中 TPAC 的量越多,膜电导率越高。因为 TPAC 的量越多,交联结构中季铵离子的量越多,更容易在膜中形成离子传导通道。

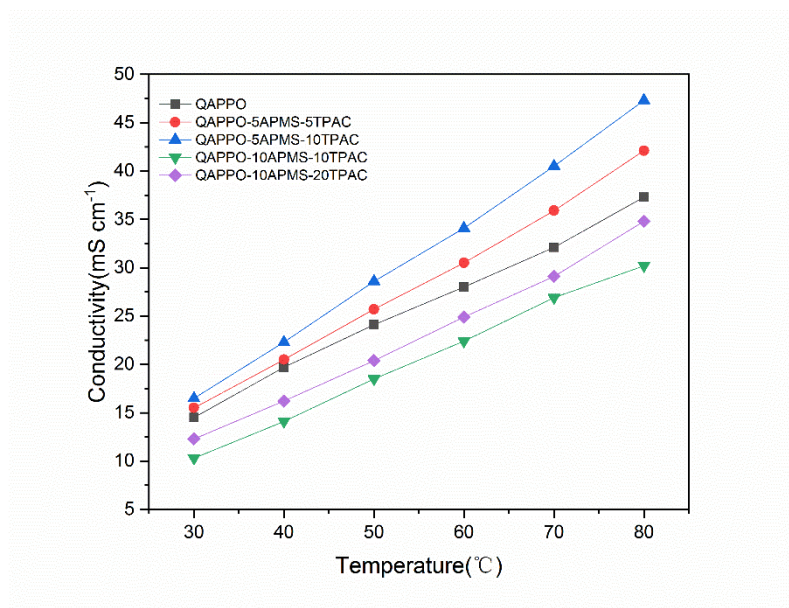


图 5.4 QAPPO-xAPMS-yTPAC 膜电导率随温度的变化

Fig. 5.4 Conductivities of QAPPO-xAPMS-TPAC membranes as a function of temperature

5.4.6 机械性能

机械性能是衡量阴离子交换膜优劣的一个重要指标,膜的机械性能影响这燃料电池工作时的稳定性。双硅氧水解交联膜的应力-应变曲线如图 5.5,拉伸强度与断裂伸长率如表 5.4 所示。原始膜的拉伸强度较低,只有 7.7 MPa。在经过交联处理过后,膜拉伸强

度都有一定程度的提高。膜中交联结构越大则提升越明显。与之前的实验结果一致。交联有效的增强了聚合物链之间的作用力。由于 Si-O 键相对于 C-C 键有着更大的键长和键角，所以由 Si-O 键形成的网状结构相对于 C-C 网状结构柔性较大。所以硅氧网络结构在一定程度上缓解了交联对膜柔韧性的负面效果。所以随着交联度的提高，膜的断裂伸长率并没有显著的下降。硅氧交联型阴离子交换膜的拉伸强度都超过了 12 MPa，满足一般碱性燃料电池的需要。

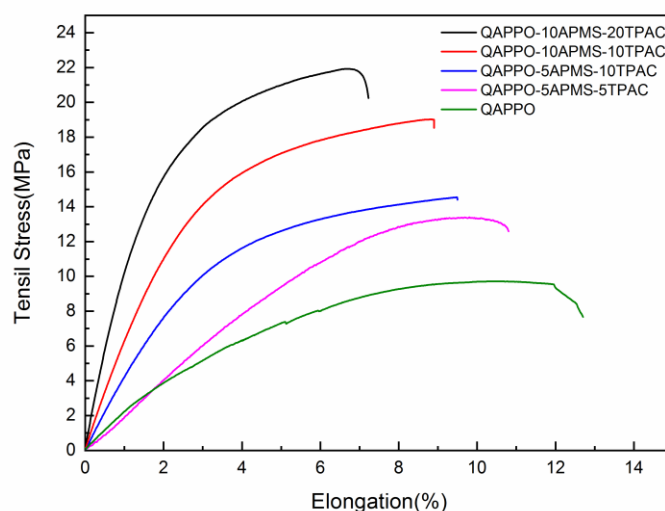


图 5.5 QAPPO-xAPMS-yTPAC 膜在室温下的应力应变曲线

Fig. 5.5 Tensile stress-strain curves of QAPPO-xAPMS-yTPAC membranes

5.4.7 耐碱稳定性

交联度不同的硅氧交联膜在碱性条件（80℃ 1 mol L⁻¹ KOH）下电导率随时间的变化如图 5.6。200h 后电导率的保留率如表 5.4。电导率在 48 h 前下降的都很快，之后降速逐渐放缓，这是因为开始时，膜中的季铵基团较多，吸收 OH⁻能力较强，所以反应速度较快。随着季铵基团的降解，反应速度逐渐变慢。200 h 后各膜的电导率保留率见表 5.5。作为参照的，原始膜的电导率衰减得最快，200 h 后的电导率只有最初的 18%。而经过了交联处理的膜最后的电导率保留值都在 50%以上。说明引入此类硅氧交联结构能明显改善膜的化学稳定性。验证了交联结构有保护功能基团的作用这一结论^[106]。10%交联的膜电导率保留都值在 70%左右，明显高于 5%交联的膜（55%左右）。说明膜中交联度越高，对季铵离子的保护作用就越强，但代价是牺牲了一部分电导率。所以找到耐碱温度性和电导率的平衡点是制备出性能优良的阴离子交换膜的关键。

与上一章节中的单硅氧水解交联膜相比，本章合成的阴离子交换膜化学稳定性有着显著的改善。因为，单硅氧水解交联膜交联结构中的季铵基团与主链直接相连。如果此处的季铵基团发生降解，会导致交联结构从主链上脱落。从而使得交联对季铵离子的保护减弱，使季铵基团更容易降解。而本章合成的双硅烷交联膜，不同之处在于通过 TPAC 在交联结构中引入季铵离子，利用 APMS 将硅烷偶联剂修饰上主链。这种结构中季铵基团不与聚合物主链直接相连，所以其中部分季铵基团的降解并不影响交联结构的完整性，使得交联结构对季铵基团的保护作用保持稳定。

表 5.4 200 小时耐碱实验后膜的电导率保留率

Table 5.4 Retention rate of conductivities after soaking KOH solution 200 h

| Membrane | QAPPO | QAPPO-5APMS-5TPAC | QAPPO-5APMS-10TPAC | QAPPO-10APMS-10TPAC | QAPPO-10APMS-20TPAC |
|--------------|-------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Retention(%) | 20 | 56 | 52 | 74 | 73 |

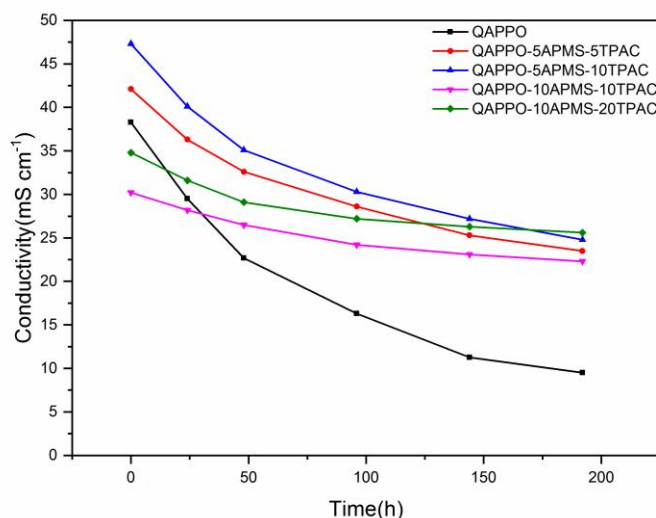


图 5.6 QAPPO-xAPMS-yTPAC 膜 80 °C 下的电导率随耐碱时间的变化

Fig .5.6 Conductivities of QAPPO-xAPMS-yTPAC versus time soaking in KOH solution at 80 °C

5.4.8 耐碱前后机械性能的变化

通过耐碱前后膜拉伸强度变化反应膜在碱性条件下的稳定性。将膜浸泡在 80 °C 1 mol L⁻¹ 的 KOH 溶液中 200 h。取出，用去离子水洗去残留的 KOH 溶液。测量应力-应变曲线，得出其拉伸强度。将结果与泡碱前的结果相比较，结果如图 5.7。未交联的膜由于

稳定性较差,进行耐碱处理后无法进一步处理成待测样品,所以在图中未表示。在碱处理之后,膜的拉伸强度有些许下降,这是由部分聚合物主链的降解引起的。与上一章的硅氧水解膜相比,双硅烷水解膜泡碱之后拉伸强度保留值较大,这进一步说明了本章的交联结构在碱性条件下的稳定性强于上一章的硅氧水解膜。

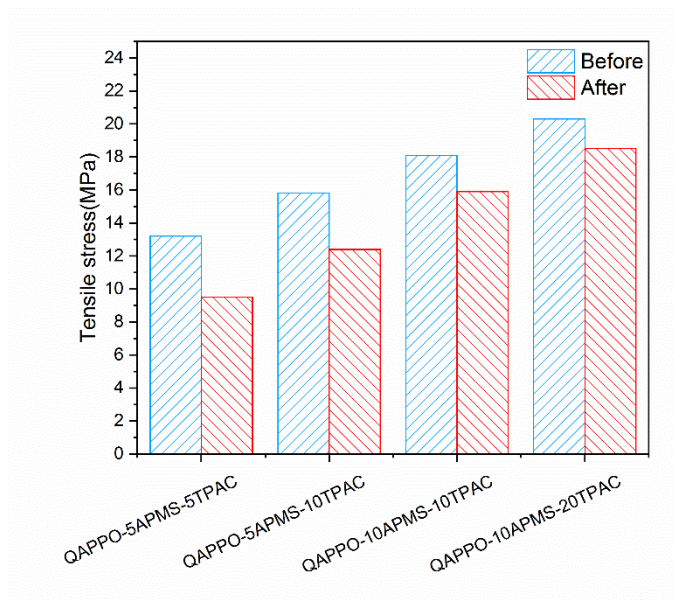


图 5.7 耐碱实验前后膜断裂拉伸强度的变化

Fig. 5.7 The changes in tensile strength at break of membranes after soaking in 80 °C KOH solution.

5.4.9 热失重分析

选择了未交联的膜为参照,对 QAPPO-5APMS-5TPAC 和 QAPPO-10APMS-10TPAC 进行热失重分析,结果如图 5.8 所示。样品失重 10 % (T_{d10}) 和 20 % (T_{d20}) 时的温度如表 5.5 所示。由于膜亲水性较强,会吸水空气中的水,所以 100 °C 之前会有些许质量损失,为膜中水的蒸发。150 °C 到 350 °C 主要是季铵基团的降解^[99], 300 °C 到 500 °C 为硅氧交联结构的分解^[107], 350 °C 以上,聚合物主链开始分解。与未交联的膜相比,拥有硅氧交联结构的阴离子膜的热稳定性有着明显的提升,并且,膜中硅氧网络结构越多,提升越明显。燃料电池的工作温度一般在 80 °C-100 °C。双硅烷交联型阴离子交换在 200 °C 之前都没有明显的质量损失,说明其在热稳定性方面满足燃料电池使用要求。

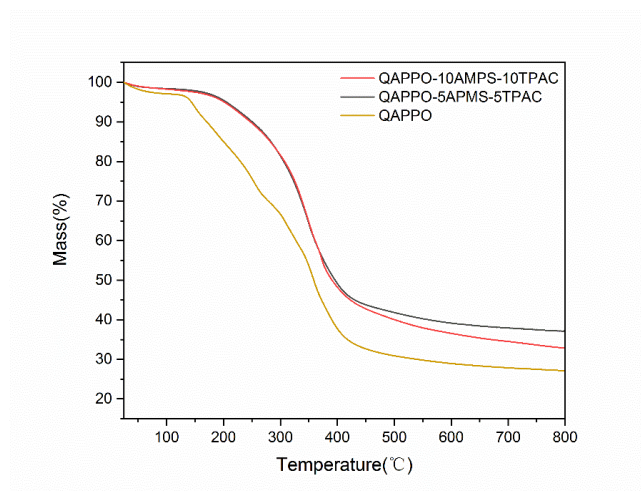


图 5.8 QAPPO-xAPMS-yTPAC 膜的热失重曲线

Fig. 5.8 TGA curves of QAPPO-xAPMS-yTPAC membranes

表 5.5 样品的主要失重温度

Table 5.5 The weight loss temperature of samples

| Samples | T _{d10} (°C) | T _{d20} (°C) |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| QAPPO | 167 | 227 |
| QAPPO-5APMS-5TPAC | 248 | 303 |
| QAPPO-10APMS-10TPAC | 248 | 303 |

5.5 小结

本章使用了（3-氨基丙基）三甲氧基硅烷（APMS）和三甲基[3-（三甲氧硅烷基）丙基]氯化铵（TPAC）两种硅烷偶联剂作为交联剂制备了一系列的阴离子交换膜。与前两章的膜相比，本章的膜通过 TPAC 往交联结构中引入季铵离子。这种季铵基团的引入方式，调节了季铵基团在交联结构中的位置。交联结构中季铵基团不与聚合物主链直接相连。解决了碱性条件下交联结构与主链脱离的问题，稳定了交联结构对季铵离子的保护作用。既保持了较高的电导率，有提升了膜的尺寸稳定性、机械强度以及化学稳定性。以 QAPPO-10APMS-20TPAC 膜为例，其 80°C 的电导率达到了 34.8 mS cm⁻¹，拉伸强度为 20.3 MPa，在 80°C 1 mol L⁻¹ KOH 溶液中浸泡 200 h 后电导率还能维持初始电导率的 73 %。这归功于它特殊的交联结构以及适当的交联度。

第 6 章 结论

以溴化聚苯醚为基体材料，制备了一系列不同结构的交联型阴离子交换膜。通过一步步地尝试，研究性能与结构之间的关系，发现问题并改进。最后制备出来性能较为优良的阴离子交换膜。总结如下：

1. 分别使用不同结构的二胺（包括对苯二甲胺，4,4-二氨基二苯甲烷，丙二胺和己二胺）作为交联剂，制备了不同交联度的阴离子交换膜。交联结构的存在能在一定程度上影响膜的吸水率，降低膜的亲水性，影响膜对 OH^- 的传导从而导致膜电导率下降。交联结构的引入对膜的尺寸稳定性和化学稳定性有着积极的影响。拥有交联结构的膜普遍比未交联的膜有着更低的溶胀率和更高的机械强度，并且在碱性条件下的稳定性都有一定程度的提高。交联结构的不同对膜性能的影响也不同。实验表明如果交联剂中有环状基团例如苯环，会使膜的柔韧性变差，变得脆且易碎。由于空间位阻效应，较大基团的存在极大的影响了膜的吸水以及 OH^- 的传导。由于苯环结构刚性较大，所以此类交联膜的拉伸强度较高。

2. 为了改进二胺交联膜电导率较低的缺点，使用了（N,N-二甲基-3-氨基丙基）三甲氧基硅烷作为交联剂，制备了一系列硅烷交联型阴离子交换膜。通过亲水的硅氧键和交联剂与溴甲基反应生成的季铵离子，提高了膜的亲水性。与二胺交联型阴离子交换膜相比，此类膜拥有更大的吸水率以及电导率。交联度较低时，硅氧键的亲水作用占据主导。使得 5% 交联的膜电导率高于未交联的膜，在 80°C 下达到了 41.5 mS cm^{-1} 。但由于交联结构通过季铵基团与聚合物主链连接，导致如果交联结构中的季铵基团发生降解，交联结构就会与主链脱离。使得交联结构对季铵基团的保护减弱，呈现出较弱的化学稳定性。

3. 通过两种硅烷偶联剂之间的水解，达到在交联结构中引入季铵离子的目的，避免交联结构通过季铵离子与主链相连。将（3-氨基丙基）三甲氧基硅烷修饰上主链，再通过水解将三甲基[3-（三甲氧硅烷基）丙基]氯化铵引入交联结构。季铵离子分布在交联结构中，不与聚合物主链相连。此处的季铵离子发生降解并不会导致交联结构与主链分离，保证交联结构在碱性条件下的完整，对季铵离子的保护作用始终保持稳定。此类膜在交联度适当的情况下，同时拥有优良的电化学性能、较高机械强度以及较好的化学稳定性。QAPPO-10APMS-20TPAC 膜 80°C 下电导率达到 34.8 mS cm^{-1} ，室温下拉伸强度为 20.3 MPa 。200 小时碱处理后， 80°C 电导率为 25.7 mS cm^{-1} （为初始的 73 %）。

参考文献

- [1] Alleau T, Barbier F. Fuel cells: from their characteristics to their application fields[J]. Journal of Power Sources, 2001, 12(2): 48-57.
- [2] Zaidi S M J, Rauf M A. Fuel Cell Fundamentals[J]. Mechanical Engineering, 2016, 9(7): 1-6.
- [3] Kordesch K, Hacker V. Alkaline fuel cells applications[J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(2): 162-165.
- [4] Kordesch K, Gsellmann J. Low temperature hydrogen-oxygen fuel cells[J]. Chemical Technology, 1963, 1: 329-370.
- [5] Kordesch K, Cifrain M. Intermittent use of a low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 1999, 80: 190-197.
- [6] Kordesch K, Gsellmann J. Hydrogen-air/lead battery hybrid system for vehicle propulsion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1971, 118: 812-817.
- [7] Kordesch K, Cifrain M. Alkaline manganese dioxide zinc batteries[J]. Batteries, 1974, 1: 241-384.
- [8] Gülzow E. Alkaline fuel cells: a critical view[J]. Journal of Power Sources 1996, 61: 99-104.
- [9] Pan J, Lu S, Li Y. High-Performance Alkaline Polymer Electrolyte for Fuel Cell Applications[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(2): 312-319.
- [10] Gülzow E, Schulze M. Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127: 243-251.
- [11] Cheng X, Shi Z. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation[J]. Journal of Power Sources 2007, 165(3): 739-756.
- [12] Yan J, Hickner M A. Anion Exchange Membranes by Bromination of Benzylmethyl-Containing Poly(sulfone)s[J]. Macromolecules, 2010, 43(5):2349-2356.
- [13] 陈延禧. 聚合物电解质燃料电池的研究进展[J]. 电源技术, 1996(1):21-27.
- [14] 张宏伟, 沈培康. 燃料电池聚合物电解质膜的研究进展[J], 中国科学, 2012, 42(7):954-982.

- [15] Yamada K, Yasuda K, Fujiwara N, et al. Potential application of anion-exchange membrane for hydrazine fuel cell electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(10):892-896.
- [16] McLean G, Niet T, Prince-Richard S, Djilali N. An assessment of alkaline fuel cell technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(6): 507–526.
- [17] Zhang S, Yin C, Xing D, et al. Preparation of chloromethylated/quaternized poly(phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane materials for vanadium redox flow battery applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 363(1):243-249.
- [18] Luo J, Wu C, Wu Y, et al. Diffusion dialysis of hydrochloride acid at different temperatures using PPO–SiO₂ hybrid anion exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 347(1):240-249.
- [19] Pu H. Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells[M]. *Polymers for PEM Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Inc. 2014:293-359.
- [20] Appetecchi G. B, Alessandrini F. Electrochemical testing of industrially produced PEO-based polymer electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101: 42–46.
- [21] Appetecchi G.B, Croce F. Hot-pressed, dry, composite, PEO-based electrolyte membranes. I. Ionic conductivity characterization[J]. *Journal of Power Sources* 2003, 114: 105–112.
- [22] Gorecki W, Andreani R, Berthier C. NMR, DSC, and conductivity study of a poly(ethylene oxide) complex electrolyte : PEO(LiClO₄)_x[J]. *Solid State Ionics*, 1986, 18:295-299.
- [23] Kunteppa H, Roy A S, Koppalkar A R. Synthesis and morphological change in poly(ethylene oxide)-sodium chlorate based polymer electrolyte complex with polyaniline[J]. *Physica B Physics of Condensed Matter*, 2011, 406(21):3997-4000.
- [24] Aili D, Wright A G, Kraglund M R. Towards a stable ion-solvating polymer electrolyte for advanced alkaline water electrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10):5055-5066.
- [25] Guinot S, Fauvarque J.F. A new class of PEO-based SPEs: structure, conductivity and application to alkaline secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta* 1999, 48: 1163–1170.
- [26] Salmon E, Fauvarque J.F. Electrochemical properties of an alkaline solid polymer electrolyte based on P(ECH-co-EO)[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 25: 1527–1532.
- [27] Lewandowski A, Skorupska K. Novel poly(vinyl alcohol)– KOH–H₂O alkaline polymer

- electrolyte[J]. Solid State Ionics 2000, 133(1): 265–271
- [28] Yang C, Lin J. Preparation of composite alkaline polymer electrolyte[J]. Materials Letters, 2002, 57(12): 873–881.
- [29] Yang C, Lin S. Synthesis and characterization of alkaline polyvinyl alcohol and poly(epichlorohydrin) blend polymer electrolytes and performance in electrochemical cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 122(1): 210–218.
- [30] Wu G, Lin S. Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 275(1): 127–133.
- [31] Yang C. Polymer Ni–MH battery based on PEO–PVA–KOH polymer electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2012, 201: 22–31.
- [32] Wan Y, Creber K A M, Peppley B, et al. Ionic conductivity of chitosan membranes[J]. Polymer, 2003, 44(4):1057-1065.
- [33] Ying W, Katherine A. Ionic conductivity and related properties of crosslinked chitosan membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 89: 306–317.
- [34] Wan Y, Peppley B. Preliminary evaluation of an alkaline chitosan-based membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2011, 172: 105–113.
- [35] Tao H C, Sun X N, Xiong Y. A novel hybrid anion exchange membrane for high performance microbial fuel cells[J]. Rsc Advances, 2014, 5(6):4659-4663.
- [36] Wu Y, Wu C. PVA-silica anion-exchange hybrid membranes prepared through a copolymer crosslinking agent[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 133(3): 322–332.
- [37] Yonghui W, Cuiming W. New anion exchanger organic–inorganic hybrid materials and membranes from a copolymer of glycidylmethacrylate and gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(11): 3580–3589.
- [38] Wu Y, Wu C. Novel anion-exchange organic–inorganic hybrid membranes: preparation and characterizations for potential use in fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 321(2): 299–308.
- [39] Yang C. Study of alkaline nanocomposite polymer electrolytes based on PVA–ZrO₂–KOH[J]. Materials Science and Engineering, 2016, 150(1): 256–262.
- [40] Zhang S, Wu C. Synthesis and characterizations of anion exchange organic–inorganic

hybrid materials based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 215(7): 2292–2300.

[41] Wang J, He R. Formation and evaluation of interpenetrating networks of anion exchange membranes based on quaternized chitosan and copolymer poly(acrylamide)/polystyrene[J]. Solid State Ionics, 2015, 278:49-57.

[42] Chen C, Chen B, Hong R. Preparation and properties of alkaline anion exchange membrane with semi - interpenetrating polymer networks based on poly(vinylidene fluoride - co - hexafluoropropylene)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(5):45775.

[43] Stachera D M, Childs R F. Tuning the acid recovery performance of poly(4-vinylpyridine)-filled membranes by the introduction of hydrophobic groups[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 187(1):213-225.

[44] Wu Y, Wu C, Xu T. Novel anion-exchange organic–inorganic hybrid membranes: Preparation and characterizations for potential use in fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 321(2):299-308.

[45] Kumar M, Singh S, Shahi V K. Cross-Linked Poly(vinyl alcohol)–Poly(acrylonitrile-co-2-dimethylamino ethylmethacrylate) Based Anion-Exchange Membranes in Aqueous Media[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(1):198-206.

[46] Sata T. Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science, 1994, 93(2):117-135.

[47] Toshikatsu Sata, Kohei Kawamura, Koji Matsusaki. Electrodialytic transport properties of anion-exchange membranes prepared from poly(vinyl alcohol), poly(N -ethyl 4-vinylpyridinium salt) and β -cyclodextrin[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 181(2):167-178.

[48] Sata T, Yamaguchi T, Matsusaki K. Effect of Hydrophobicity of Ion Exchange Groups of Anion Exchange Membranes on Permselectivity between Two Anions[J]. Journal of Physical Chemistry, 2002, 99(34):12875-12882.

[49] Nobuyuki Tanaka, Minami Nagase. Organic fouling behavior of anion exchange membranes prepared from chloromethyl styrene and divinylbenzene[J]. Desalination & Water Treatment, 2010, 17(3):248-254.

- [50] Varcoe J R, Slade R C, Lam H Y E. An alkaline polymer electrochemical interface: a breakthrough in application of alkaline anion-exchange membranes in fuel cells.[J]. Chemical Communications, 2006, 3(3):1428-1429.
- [51] Page O M, Poynton S, Murphy S, et al. The alkali stability of radiation-grafted anion-exchange membranes containing pendent 1-benzyl-2,3-dimethylimidazolium head-groups[J]. Rsc Advances, 2013, 3(2):579-587.
- [52] Varcoe J R, Slade R C T. 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.
- [53] John R. Varcoe, Robert C. T., Simon D. Poynton, et al. Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-Derived Radiation-Grafted Anion-Exchange Membrane with Properties Specifically Tailored for Application in Metal-Cation-Free Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(2):2686-2693.
- [54] Dragan E S, Avram E, Axente D, et al. Ion - exchange resins. III. Functionalization - morphology correlations in the synthesis of some macroporous, strong basic anion exchangers and uranium - sorption properties evaluation[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2014, 42(5):2451-2461.
- [55] Stoica D, Alloin F, Marais S, et al. Polyepichlorhydrin membranes for alkaline fuel cells: sorption and conduction properties[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(4):12338.
- [56] Choi Y J, Park J M, Yeon K H, et al. Electrochemical characterization of poly(vinyl alcohol)/formyl methyl pyridinium (PVA-FP) anion-exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 250(1):295-304.
- [57] Xiong Y, Fang J, Zeng Q H, et al. Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 311(1):319-325.
- [58] Xiong Y, Liu Q L, Zhang Q G, et al. Synthesis and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol)/chitosan composite anion exchange membranes for fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183(2):447-453.
- [59] Wan Y, Peppley B, Creber K A M, et al. Quaternized-chitosan membranes for possible

- plications in alkaline fuel cells[J].
- Journal of Power Sources*
- , 2008, 185(1):183-187.
- [60] Page O M, Poynton S, Murphy S, et al. The alkali stability of radiation-grafted anion-exchange membranes containing pendent 1-benzyl-2,3-dimethylimidazolium head-groups[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(2):579-587.
- [61] Zschocke P, Quellmalz D. Novel ion exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone [J]. *Journal of Membrane Science*, 1985, 22(2):325-332.
- [62] Pan J, Lu S, Li Y, et al. High-Performance Alkaline Polymer Electrolyte for Fuel Cell Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(2):312-319.
- [63] Park J S, Park G G, Park S H, et al. Development of Solid - State Alkaline Electrolytes for Solid Alkaline Fuel Cells[J]. *Macromolecular Symposia*, 2010, 249-250(1):174-182.
- [64] Hao J H, Chen C, Li L, et al. Preparation of solvent-resistant anion-exchange membranes[J]. *Desalination*, 2000, 129(1):15-22.
- [65] Komkova E N, Stamatialis D F, Strathmann H, et al. Anion-exchange membranes containing diamines: preparation and stability in alkaline solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 244(1):25-34.
- [66] Hwang G J, Ohya H. Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers : Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 140(2):195-203.
- [67] Xu T, Wu D, et al. Preparation and characterization of CPPO/BPPO blend membranes for potential application in alkaline direct methanol fuel cell. *J Membr Sci*[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1):577-585.
- [68] Xu T, Wu D, Wu L. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)—A versatile starting polymer for proton conductive membranes (PCMs)[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(9):894-915.
- [69] Xu T, Wu L. Improving anion exchange membranes for DMAFCs by inter-crosslinking CPPO/BPPO blends[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(2):286-292.
- [70] Slade R C T, Varcoe J R. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(5):585-597.
- [71] Neagu V, Bunia I, Plesca I. Ionic polymers VI. Chemical stability of strong base anion

- exchangers in aggressive media[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 70(3):463-468.
- [72] Zschocke P, Quellmalz D. Novel ion exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 22(2):325-332.
- [73] Matsui K, Tobita E, Sugimoto K, et al. Novel anion exchange membranes having fluorocarbon backbone: Preparation and stability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 32(3):4137-4143.
- [74] Hinksman P, Isaac D H, Morrissey P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2000, 68(2):299-305.
- [75] Bernd Bauer, Heiner Strathmann, Franz Effenberger. Anion-exchange membranes with improved alkaline stability[J]. *Desalination*, 2000, 79(2):125-144.
- [76] Ghigo G, Cagnina S, Maranzana A, et al. The mechanism of the Stevens and Sommelet-Hauser Rearrangements. A Theoretical Study[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2010, 75(11):3608.
- [77] Chempath S, Boncella J M, Pratt L R, et al. Density Functional Theory Study of Degradation of Tetraalkylammonium Hydroxides[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(27):11977-11983.
- [78] Cope A C, Mehta A S. Mechanism of the Hofmann Elimination Reaction: An Ylide Intermediate in the Pyrolysis of a Highly Branched Quaternary Hydroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 85(13): 1821-1823.
- [79] Shaji Chempath †, ‡ B R E, † L R P, et al. Mechanism of Tetraalkylammonium Headgroup Degradation in Alkaline Fuel Cell Membranes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 112(9):3179-3182.
- [80] Chempath S. Mechanism of Tetraalkylammonium Headgroup Degradation in Alkaline Fuel Cell Membranes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 112(9):3179-3182.
- [81] Chempath S, L.R. Prat. Stability of cations for anion exchange membrane fuel cells[J]. *ECS Transactions*, 2007, 88(4): 1173-1180.
- [82] Bernd Bauer, Heiner Strathmann, Franz Effenberger. Anion-exchange membranes with improved alkaline stability[J]. *Desalination*, 1990, 79(2):125-144.

- [83] Komkova E N, Stamatialis D F, Strathmann H, et al. Anion-exchange membranes containing diamines: preparation and stability in alkaline solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 244(1):25-34.
- [84] Vega J A, Chartier C, Mustain W E. Effect of hydroxide and carbonate alkaline media on anion exchange membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21):7176-7180.
- [85] Vega J A, Mustain W E. Effect of CO_2 , HCO_3^- , and CO_3^{2-} , on oxygen reduction in anion exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(5):1638-1644.
- [86] Adams L A, Poynton S D, Tamain C, et al. A carbon dioxide tolerant aqueous-electrolyte-free anion-exchange membrane alkaline fuel cell.[J]. *Chemsuschem*, 2008, 1(1-2):79–81.
- [87] Choi Y J, Kang M S, Cho J, et al. Preparation and characterization of LDPE/polyvinylbenzyl trimethyl ammonium salts anion-exchange membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 221(1):219-231.
- [88] Xiong Y, Fang J, Zeng Q H, et al. Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311(1):319-325.
- [89] 邢秋, 张效礼, 朱四来. 改性聚苯醚(MPPO)工程塑料国内外发展现状[J]. *热固性树脂*, 2006, 21(5):49-53.
- [90] Li G H, Chang H L, Lee Y M, et al. Preparation of poly(vinyl phosphate-b-styrene) copolymers and its blend with PPO as proton exchange membrane for DMFC applications[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(11):1083-1090.
- [91] Cho C G, You Y G, Jang H Y, et al. Synthesis of poly(styrene-b-styrenesulfonic acid) and its blend with PPO for proton exchange membrane[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 6(11):3665-3669.
- [92] Wang S, Zhao C, Ma W, et al. Macromolecular cross-linked polybenzimidazole based on bromomethylated poly (aryl ether ketone) with enhanced stability for high temperature fuel cell applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 243(6):102-109.
- [93] Kaneko Y, Iyi N, Matsumoto T, et al. Synthesis of rodlike polysiloxane with hexagonal phase by sol–gel reaction of organotrialkoxysilane monomer containing two amino groups[J]. *Polymer*, 2005, 46(6):1828-1833.

- [94] Komkova E N, Stamatialis D F, Strathmann H, et al. Anion-exchange membranes containing diamines: preparation and stability in alkaline solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 244(1):25-34.
- [95] Yang J, Li Q, Cleemann L N, et al. Crosslinked Hexafluoropropylidene Polybenzimidazole Membranes with Chloromethyl Polysulfone for Fuel Cell Applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(5):622-630.
- [96] 王秋熹. 交联型碱性阴离子交换膜的制备及性能[D]. 大连理工大学, 2013.
- [97] Lin H L, Chou Y C, Yu T L, et al. Poly(benzimidazole)-epoxide crosslink membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1):383-392.
- [98] Dae Sik Kim, Michael D. Guiver, Sang Yong Nam, et al. Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid- co -maleic acid)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281(1):156-162.
- [99] Pandey A K, Goswami A, Sen D, et al. Formation and characterization of highly crosslinked anion-exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 217(1):117-130.
- [100] Docter A, Lamm A. *Fuel Cell Systems Explained*[M]. U.S.:Wiley, 2000:21
- [101] 魏无际, 俞强. 高分子化学与物理基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:135.
- [102] Wu Y, Wu C, Varcoe J R, et al. Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of silica content and the single cell performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(10):3069-3076.
- [103] Chen D, Hickner M A. Degradation of Imidazolium- and Quaternary Ammonium-Functionalized Poly(fluorenyl ether ketone sulfone) Anion Exchange Membranes[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(11):5775-5781.
- [104] Wang J, Jiang H, Xu Y, et al. Quaternized poly(aromatic ether sulfone) with siloxane crosslinking networks as high temperature proton exchange membranes[J]. *Applied Surface Science*, 2018.
- [105] Couture G, Alaaeddine A, Boschet F, et al. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(11):1521-1557.

- [106] Cui J, Wang J, Wang J, et al. Preparation of QCS Anion Exchange Membrane Crosslinked by Glutaraldehyde/Melamine and Its Application in Fuel Cells[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(1):130-136.
- [107] Wu Y, Wu C, Yu F, et al. Free-standing anion-exchange PEO–SiO₂, hybrid membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 307(1):28-36.
- [108] Fang J, Yang Y, Lu X, et al. Cross-linked, ETFE-derived and radiation grafted membranes for anion exchange membrane fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1):594-602.

致谢

首先，感谢我的导师何荣桓教授。在课题的研究方向的选定、最后论文的题目的确定和撰写过程中给予我耐心的指导和细微之至的关照。何老师严谨认真的科研精神、勤俭节约的生活态度对我影响深远。同时，在为人方面，老师也为我们树立了一个好榜样。在此向何老师表达衷心的感谢和崇高的敬意。

我还要特别感谢杨景帅老师，在实验和撰写论文的过程中，杨老师非常耐心、认真地指导我，也提出了十分宝贵的意见。他对学生的热心肠让我在求学期间受到亲人般的关照。

接着感谢实验室的每一位成员，徐一鑫师姐、叶妮雅师姐、张登冀师兄、王昆师兄、代宇师姐、万瑞英师姐、杨云菲师姐、王进师姐和师弟师妹们感谢他们在实验过程中给予的帮助。感谢室友在生活中提供的方便与乐趣，能与你们在一个宿舍很开心。

另外，在此要真挚地感谢我的家人，他们的支持和鼓励让我在求学道路上坚持不懈和顺利完成学业。

最后，再次感谢给予过我帮助和关心的老师、同学、朋友。