高稳定性化学交联聚乙烯醇/聚乙烯吡咯烷酮碱性固体电解质膜

傅 婧^{1,3} 乔锦丽^{2,*} 马建新^{3,*}⁽¹⁾ 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; ⁽²⁾ 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620;⁽³⁾ 同济大学新能源汽车工程中心, 上海 201804)

摘要: 碱性固体电解质膜的稳定性是影响其在电化学领域应用的一个重要因素. 本文在前期研究工作的基础上, 通过直接共混和化学交联修饰制备出了聚乙烯醇/聚乙烯吡咯烷酮(PVA/PVP)碱性聚合物电解质膜. 采用傅里叶变换红外(FTIR)光谱、热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)和交流阻抗等方法详细考察了复合膜的分子结构、热稳定性、化学稳定性、氧化稳定性和尺寸稳定性. 红外光谱结果表明, PVP 成功地混入聚合物基体中, 在 1672 cm^{-1} 处表现来自 PVP 第 I 带 C=O 的强吸收峰. TGA 结果表明, 提高掺杂的 KOH 溶液浓度对 PVA/PVP 碱性膜的热稳定性没有明显影响. SEM 分析结果表明, 复合膜经高温、高浓度碱(80 $^{\circ}\text{C}$, 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)处理后, 其断面结构仍致密均匀, 未出现类似小孔等膜降解情况, 此时膜电导率($1.58\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)相比室温相同碱液时提高 91.5%, 表明 PVA/PVP 膜具有很好的耐碱化学稳定性. 同时, PVA/PVP 碱性膜表现出良好的抗氧化性, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的 3% 和 10% H_2O_2 溶液中处理均没有观察到明显的质量损失, 150 h 后仍能保持原膜质量的 89% 和 85%. 此外, 由于膜内形成致密的内互交联网络结构, 复合膜在水中 800 h 之后也表现出很好的同向性和电导率稳定性.

关键词: 碱性固体电解质膜; 聚乙烯醇; 聚乙烯吡咯烷酮; 热稳定性; 化学稳定性; 尺寸稳定性

中图分类号: O646

Highly Stable Solid Alkaline Electrolyte Membranes from Poly(vinyl alcohol)/Poly(vinyl pyrrolidone) Based on Chemical Cross-Linking

FU Jing^{1,3} QIAO Jin-Li^{2,*} MA Jian-Xin^{3,*}⁽¹⁾ School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China; ⁽²⁾ School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, P. R. China;⁽³⁾ Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China)

Abstract: The stability of alkaline electrolyte membranes is recognized as a key factor that affects their electrochemical applications, especially, in alkaline medium at temperatures above 60 $^{\circ}\text{C}$ and high KOH concentration. In this article, poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone)/KOH (PVA/PVP/KOH) alkaline membranes were successfully prepared by direct blending and chemical cross-linking modifications. In particular, the molecular structure, thermal stability, chemical stability, oxidative stability, and mechanical strength stability of the composite membranes were studied in detail using fourier transform infrared spectra (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM), and alternating current impedance technique. FTIR results indicated that PVP was successfully incorporated into the PVA matrix due to the strong PVP C=O I peak centered at 1672 cm^{-1} . From the TGA, the increasing concentration of the doped KOH into membranes has little effect on the thermal stability. The homogeneous and compact morphology of the cross-section of the membranes were observed by SEM after conditioned at elevated

Received: May 26, 2010; Revised: July 18, 2010; Published on Web: August 31, 2010.

*Corresponding authors. QIAO Jin-Li, Email: qiaojl@dhu.edu.cn; Tel: +86-21-67792523; Fax: +86-21-67792522.

MA Jian-Xin, Email: jxma@tongji.edu.cn; Tel: +86-21-69589480; Fax: +86-21-69589355.

The project was supported by the Pujiang Foundation of Shanghai, China (08PJ14096), Natural Science Foundation of Shanghai Science and Technology Committee, China (09ZR1433300), and Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (2009(1001)).

上海市浦江人才基金(08PJ14096), 上海市自然科学基金(09ZR1433300)和归国留学人员基金(2009(1001))资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

temperatures and high concentration of KOH (80 °C, 10 mol·L⁻¹). The conductivity of the membranes (1.58×10⁻³ S·cm⁻¹) in 10 mol·L⁻¹ KOH at 80 °C was 91.5% higher than that in 10 mol·L⁻¹ KOH at room temperature, which demonstrated the perfect chemical stability of the PVA/PVP alkaline membranes. In addition, the membranes displayed very high oxidative durability. Still 89% and 85% mass of the membrane were retained after 150 h treatment in 3% and 10% H₂O₂ solution at 60 °C, respectively. Due to the high dense cross-linkages in polymer matrices, the PVA/PVP/KOH membranes showed good isotropy and conductivity stability in pure water during the measuring time lasted for more than 800 h.

Key Words: Solid alkaline electrolyte membrane; Poly(vinyl alcohol); Poly(vinyl pyrrolidone); Thermal stability; Chemical stability; Dimension stability

质子交换膜燃料电池(PEMFC)因其室温快速启动、无电解质流失、比功率和比能量高等优点成为人们研究的热点^[1].但目前由于其价格昂贵(特别是关键材料电催化剂和质子交换膜),制约了此类燃料电池的广泛应用.而改变电池的酸碱工作环境,即在碱性介质中,电极反应动力学加快^[2],因而可以使用非铂贵金属和对甲醇氧化惰性的材料作催化剂^[3],从而可以极大降低燃料电池的成本;同时,由于碱性条件下,OH⁻由阴极向阳极传递,可消除电渗析引起的甲醇渗透,避免了燃料透过问题^[4].

碱性固体电解质膜主要有两类:一类是膜本身带有离子交换基团(碱性阴离子交换膜);另一类是以本身不含离子交换基团的聚合物膜为基体,在其中掺杂碱性离子导体.一些研究者通过对一些聚合物基体^[5-8]进行改性处理(氯甲基化、季铵化和碱化)的方法制备碱性阴离子交换膜,并且通过改变聚合物基体上的离子交换基团数目来控制膜的溶胀性能、离子交换容量(IEC)、渗透性和化学稳定性等.一般而言,IEC值越高,膜的电导率就越大.然而,过高的离子交换容量将造成膜含水率的极大提高,从而使膜的稳定性降低.另一些研究则借助于在聚合物基体中通过辐射接枝阴离子交换基团的方法制备碱性阴离子交换膜^[9-11].Danks等^[12]以氟化乙丙烯(FEP)为基体制备了接枝率在20%–26%的FEP-g-PVBC碱性阴离子交换膜并考察了其稳定性.结果发现,119天后膜在60 °C纯水中IEC下降了18%,而在100 °C纯水中则很快发生降解.碱性固体电解质膜的稳定性是影响其在电化学领域应用的一个重要因素,对燃料电池性能影响很大.目前对于碱性固体电解质膜的研究主要是基于季铵基团的碱性膜.然而,季铵基团在较高温度(>60 °C),特别是高浓度碱液条件下不稳定,极易导致膜性能下降甚至膜降解^[13].

PVA/PVP膜是一种极易制备的高分子复合膜,具有优良的阻醇性能以及化学稳定性和机械稳定性,

并被用于直接甲醇(DMFC)燃料电池研究^[13],然而应用于碱性固体电解质膜燃料电池的研究尚无报道.作者在前期研究工作^[14]中,提出一种新型的PVA/PVP/KOH碱性固体电解质膜,并就膜的制备方法、离子传导性和含水率以及甲醇吸收率等特性进行了考察,发现PVA/PVP膜具有很好的耐碱稳定性.本文专门就PVA/PVP/KOH碱性膜各方面性能都较为突出的PVA/50PVP为代表,对其稳定性特别是在高温高浓度碱环境下的化学稳定性、热稳定性、氧化稳定性和尺寸稳定性进行了详细研究.

1 实验部分

1.1 PVA/50PVP/KOH碱性膜的制备

PVA/PVP/KOH碱性膜的制备参照文献^[14]进行.首先,称取一定量的PVA(99% hydrolyzed,分子量86000–89000,美国Sigma-Aldrich公司)和PVP(K-30,美国Sigma-Aldrich公司)粉末分别溶于去离子水中,制成PVA和PVP水溶液.再将上述PVA溶液与PVP按质量比1:0.5调配混合,于聚四氟乙烯板上流延,自然干燥成膜,记为PVA/50PVP(其中PVP与PVA的质量之比为0.5).将剪成一定尺寸的PVA/50PVP膜浸于50 mL质量分数为10%的戊二醛(25%(w)水溶液,分析纯,上海国药集团)丙酮溶液中,并滴加少许HCl作催化剂,30 °C下搅拌充分交联反应1 h后取出,用去离子水反复冲洗残留在膜表面的有机溶剂,即得到GA交联的PVA/50PVP复合膜.

将上述PVA/50PVP复合膜浸在不同浓度的KOH溶液中24 h,取出后用去离子水反复清洗膜表面吸附的KOH,即得到掺杂不同浓度KOH的PVA/50PVP碱性复合膜,记为PVA/50PVP/yKOH(其中y为浸渍的KOH溶液的浓度,分别为1–12 mol·L⁻¹),然后将膜保存于100 mL去离子水中24 h后待测.

1.2 性能表征

膜的热稳定性采用热重分析仪(德国 NETSCH, SAT449C)进行测定. 取约 10 mg 样品放入氧化铝坩埚中, 在氮气气氛中以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率从室温升至 600 ℃, 空氧化铝坩埚作参比.

膜的微观形貌采用扫描电子显微镜(美国 FEI, Siron200)进行分析. 将膜在液氮中冷冻脆断, 断面喷金后在扫描电镜上观察其形态结构.

膜的含水率(water uptake, W_{water})采用干湿重法测定. 将膜在真空中 60 ℃下干燥 24 h, 称重, 得到膜的干重, 记为 W_{dry} , 然后置于去离子水中浸泡 24 h 后, 取出擦干表面液体, 迅速称重得到湿重 W_{wet} , 膜的 W_{water} 通过下式计算:

$$W_{\text{water}} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\%$$

膜的溶胀率(swelling ratio)采用体积法测定. 将膜在真空中 60 ℃下干燥 24 h, 测量样品的长度、宽度和厚度, 得到膜干态时的体积, 记为 V_{dry} , 然后置于去离子水中浸泡 24 h 后, 取出擦干表面液体, 迅速测量样品湿态下的长度、宽度和厚度, 得到膜湿态时的体积, 记为 V_{wet} , 膜的溶胀率通过下式计算:

$$\text{Swelling ratio} = \frac{V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \times 100\%$$

膜的拉伸强度在微电脑拉力机(东莞科健, KJ-1070)上进行拉伸测试. 测试前, 将膜在 60 ℃真空箱中干燥 24 h. 按 GB13022-91 标准, 把膜裁成 6 mm 宽的长方形, 标距为 25 mm, 总长为 60 mm, 拉伸速率为 50 mm·min⁻¹.

膜的离子电导率(后文简称电导率)在多通道电化学工作站(美国 Printion, VMP2/Z)上通过交流阻抗法进行测定. 扰动电压振幅为 100 mV, 扫描频

率范围为 0.1 Hz–100 kHz. 在测试过程中, 保持膜的相对湿度为 100%. 膜的电导率 σ 通过下式计算:

$$\sigma = \frac{L}{RS}$$

式中 L 为膜的厚度, R 为膜的电阻, S 为膜的面积.

2 结果与讨论

2.1 膜的外观形貌

交联前后 PVA/50PVP 膜和 PVA/50PVP/6KOH 膜的照片如图 1 所示. 从图 1(a, b)中可以看出, 交联前后 PVA/50PVP 膜外观均呈光学透明, 未观察到明显的相分离. 从表 1 中可以看出, 交联后膜的含水率明显降低, 同时具有较好的柔韧性和机械强度. 当将 PVA/50PVP 膜浸在 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液中 24 h 后, 膜的颜色由无色透明转变为黄色, 但经过去离子水反复冲洗后又几乎回复为无色(见图 1(c)).

2.2 热稳定性

对于碱性固体电解质膜燃料电池, 提高电池的操作温度(80 ℃以上^[15])不仅可以减少由于膜两侧 pH 值差异引起的热力学电位损失, 还可提高电化学反应速率, 因此希望得到具有较高热稳定性性能的碱性膜^[1]. 然而, 大部分基于季铵基团的碱性阴离子膜在经碱溶液处理过后, 热稳定性能都急剧下降^[16–20].

表 1 交联前后 PVA/50PVP 膜的各种物理性质
Table 1 Physical properties of the cross-linked and uncross-linked PVA/50PVP membranes

Membrane	Thickness (dry)(μm)	$W_{\text{water}}(\%)$	Tensile strength (MPa)	$10^4\sigma$ (S·cm ⁻¹)
PVA/50PVP				
uncross-linked	70	–	63.80	–
cross-linked	70	50	57.40	0.61

“–” means that membrane could not be measured due to exceeding swelling of the uncross-linked membranes in water. W_{water} : water uptake, σ : ionic conductivity

图 1 交联前后 PVA/50PVP 膜和 PVA/50PVP/6KOH 膜的照片

Fig.1 Pictures of the PVA/50PVP and PVA/50PVP/6KOH membranes before and after cross-linking treatment in KOH solution and water

(a) uncross-linked PVA/50PVP, (b) cross-linked PVA/50PVP, (c) cross-linked PVA/50PVP/6KOH;
PVA/50PVP/yKOH:PVA/50PVP ($m(\text{PVP}):m(\text{PVA})=0.5$) membrane in $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution at room temperature

图2 不同处理条件下 PVA/50PVP 碱性膜的热重曲线
Fig.2 TG profiles of PVA/50PVP alkaline membranes under different conditions

(a) PVA/50PVP, (b) PVA/50PVP/6KOH at 25 °C,
(c) PVA/50PVP/10KOH at 25 °C, (d) PVA/50PVP/6KOH at 80 °C,
(e) PVA/50PVP/10KOH at 80 °C

为了考察化学交联后 PVA/50PVP 膜经 KOH 处理后的热稳定性, 对经不同温度和 KOH 溶液浓度处理后的膜进行热重分析. 不同处理条件下 PVA/50PVP 碱性膜的热重曲线如图 2 所示. 从图中可以看出, 经过处理后的 PVA/50PVP 膜均表现出与纯 PVA/50PVP 膜相似的热稳定性, 出现了三个阶段的热失重. 其中第一阶段(80–200 °C)为膜内所含的残留水分和交联溶剂戊二醛等挥发所致; 第二阶段(210–380 °C)是由 PVA 部分侧链断裂引起的; 第三阶段(400–450 °C)则是聚合物骨架的热降解. 对比图 2(b)、(c)可以看出, PVA/50PVP/6KOH 膜和 PVA/50PVP/10KOH 膜在第二阶段的起始热降解温度分别为 250 和 247 °C. 可见提高掺杂的 KOH 溶液浓度对 PVA/50PVP 碱性膜的热稳定性没有明显影响, 这可能是由于 PVP 的羰基与 PVA 主链中的羟基之间强烈的氢键作用, 从而大大提高了复合膜的热稳定性. 进一步提高膜在碱溶液中的处理温度, 可以看出, PVA/50PVP 碱性膜的热稳定性相比未经温度处理的有所降低, 在 80 °C, 6 和 10 mol·L⁻¹ KOH 溶液中处理后膜的第二阶段起始降解温度相比室温时分别下降了 12.8% (218 °C)和 15.1% (210 °C), 但这仍比之前报道的一些季铵类碱性阴离子交换膜^[21–22]的热稳定性要好, 尤其是在经过高温、高浓度碱处理后的热稳定性. 由此可知, PVA/50PVP 碱性膜在 200 °C 之前能保持很好的热稳定性, 完全适应于碱性固体电解质膜燃料电池的工作环境.

2.3 红外光谱

为了研究 PVA 基聚合物碱性膜的内部结构和

图3 不同处理条件下 PVA/50PVP 膜和 PVA/50PVP/4KOH 膜的傅里叶变换红外光谱图
Fig.3 FTIR spectra of PVA/50PVP and PVA/50PVP/4KOH membranes under different conditions

(a) pure PVA/50PVP, (b) PVA/50PVP/4KOH at 25 °C,
(c) PVA/50PVP/4KOH at 80 °C

导电机理, 分别对其进行了红外表征. 不同处理条件下 PVA 膜、PVA/50PVP 膜和 PVA/50PVP 碱性膜的红外光谱如图 3 所示. 图中 3200–3500 cm⁻¹ 处范围较宽的谱带为 O—H 的伸缩振动吸收峰, 主要来自于 PVA 中的羟基基团和测试过程中膜吸收的水分; 2954 和 2894 cm⁻¹ 处分别为 C—H 不对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰. 1718 cm⁻¹ 处 C=O 的伸缩振动来自交联剂 GA 中的“自由”醛基基团, 这表明膜与交联剂发生了交联反应, 膜内部形成了致密的交联网络结构, 这种结构不仅有利于提高膜的稳定性, 还可以截留部分 OH⁻ 活性基团^[23]. 1672 cm⁻¹ 处的强特征吸收峰来自 PVP 中第 I 带 C=O 基团, 表明 PVP 成功地混入聚合物基体中, 尽管 PVP 中 II 带 C—N 基团的特征吸收峰从图中无法清楚分辨 (图 3(a)). 此外, 通过对比图 3(a)和 3(b)可以看出, 红外光谱在 1718 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动吸收峰消失, 同时在 1571 cm⁻¹ 处产生新的吸收峰, 这表明了膜中 KOH 的存在. 因为膜中的自由醛基在碱性条件下会发生歧化反应, 生成醇和羧酸, 并且羧酸基团 C=O(—O—H)与 KOH 进一步反应生成羧酸盐 C=O(—O—K), 1571 cm⁻¹ 处即为 C=O(—O—K)的不对称伸缩振动吸收峰. 由图 3(b, c)还可知, 图 3(c)中在 1571 cm⁻¹ 处的特征吸收峰强度比(b)的要大, 表明处理温度升高有利于膜对 KOH 的吸收.

2.4 化学稳定性

碱性固体电解质膜的化学稳定性被认为是影响燃料电池性能的一个重要因素, 特别是在高温(大于 60 °C)和高浓度碱环境下的稳定性^[24].

图4 PVA/50PVP 碱性膜的电导率随 KOH 溶液浓度的变化

Fig.4 Conductivity of PVA/50PVP alkaline membrane as a function of doping KOH concentration in aqueous solution

为了考察 KOH 溶液浓度对膜电导率的影响, 将 PVA/50PVP 膜浸在不同浓度的 KOH 溶液中 24 h 后取出, 反复用去离子水冲洗膜表面自由吸附的碱, 再浸泡在 100 mL 的去离子水中 24 h 后测量. PVA/50PVP 碱性膜的电导率随 KOH 溶液浓度的变化如图 4 所示. 从图中可以看出, 复合膜的电导率在 KOH 溶液浓度为 $2\text{--}4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值 $1.03\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 此时膜内起传导作用的离子主要来自于以氢键形式键合在 PVA 链上的 OH^- 离子, 另外还有少部分是被膜内网络结构截留的 OH^- 离子. 当 KOH 溶液浓度大于 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PVA/50PVP 碱性膜的电导率有所下降, 后逐渐趋于平稳. 这可能是因为, 膜的电导率与膜内载流子的浓度和运动速率有关, 在高浓度碱环境下, 膜内被掺杂的 OH^- 载流子浓度较高, 使得 OH^- 的移动速率降低, 而两者之间的相互作用导致膜的电导率降低.

为了考察温度对膜电导率的影响, 将 PVA/50PVP/6KOH 膜和 PVA/50PVP/10KOH 膜置于不同温度、饱和湿度环境下测量电导率. 不同 PVA/50PVP 碱性膜的电导率随温度的变化如图 5 所示. 从图中可以看出, 两种碱性膜的电导率都随温度的升高而升高, 当从室温升高至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PVA/50PVP/6KOH 膜的电导率由 $8.25\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提高到 $1.56\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 PVA/50PVP/10KOH 膜的电导率则由 $8.28\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 明显提高到 $2.31\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 膜的电导率与膜内载流子的浓度和运动速率有关, 升高温度可以加快膜内载流子的运动速度, 从而有利于提高膜的电导率^[9]. 而 PVA/50PVP/10KOH 膜内的载流子

图5 PVA/50PVP 碱性膜的电导率随温度的变化

Fig.5 Conductivity of PVA/50PVP alkaline membranes as a function of temperature
(a) PVA/50PVP/6KOH, (b) PVA/50PVP/10KOH

浓度要高于 PVA/50PVP/6KOH 膜, 当温度升高时聚合物链断变松弛, 膜内载流子运动速率加快, 参与传输的载流子浓度增加, 所以 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 PVA/50PVP/10KOH 膜的电导率高于 PVA/50PVP/6KOH 膜的.

为了进一步考察膜的化学稳定性, 将 PVA/50PVP 膜浸在不同温度和浓度 KOH 溶液中处理 24 h 后取出, 反复用去离子水冲洗膜表面吸附的自由碱, 再浸泡在 100 mL 的去离子水中 24 h 后测量. PVA/50PVP 膜在不同条件下处理后的电导率变化如图 6 所示. 从图中可以看出, 相同处理温度下膜电导率随碱溶液浓度的升高 ($1, 6, 10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 呈上升趋势; 而在同一碱溶液浓度下, 膜电导率随处理温度的升高 ($25, 40, 60, 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) 而升高, 当 PVA/50PVP

图6 PVA/50PVP 膜的电导率随不同处理温度和 KOH 溶液浓度的变化

Fig.6 Conductivity of PVA/50PVP membranes after conditioned with different concentrations of KOH at elevated temperatures

图7 不同处理条件下 PVA/50PVP 碱性膜的断面扫描电镜图

Fig.7 SEM images of the cross-sections of the PVA/50PVP alkaline membranes under different conditions

(a) PVA/50PVP/6KOH at 25 °C (2000 $\times$), (b) PVA/50PVP/10KOH at 25 °C (2000 $\times$),
(c) PVA/50PVP/6KOH at 80 °C (5000 $\times$), (d) PVA/50PVP/10KOH at 80 °C (5000 $\times$)

膜经 80 °C 10 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 KOH 溶液处理后, 其电导率(1.58×10^{-3} S $\cdot$ cm $^{-1}$)相比室温时提高了 91.5%, 由此可见, 处理温度升高有利于膜对 KOH 的吸收, 从而提高膜电导率, 这与红外分析结果一致. 并且, 与引入季铵基团的碱性阴离子交换膜仅在 80 °C 纯水中^[1,25]或 60 °C 的 2 mol $\cdot$ L $^{-1}$ KOH 溶液中^[2]电导率降低甚至发生膜降解的情况相比, 复合膜在高温、高浓度碱环境下表现出很好的稳定性, 这与 PVA 和 PVP 之间形成的致密的内互交联网络结构有关.

2.5 微观形貌

不同处理条件下 PVA/50PVP 碱性膜的断面扫描电镜照片如图 7 所示. 从图 7(a, b)中可以看出, 经过高浓度 KOH 溶液(6 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 和 10 mol $\cdot$ L $^{-1}$)处理后, PVA/50PVP 碱性膜断面光滑致密, 不存在明显的相分离区域, 进一步提高膜在 KOH 溶液中的处理温度后发现, 复合膜的断面结构仍然致密、均匀, 未出现类似小孔等膜降解的情况. 这表明 PVA/50PVP 碱性膜在高温、高浓度 KOH 溶液中具有很好的耐碱稳定性.

图8 PVA/50PVP/6KOH 膜在 60 °C 的 3% 和 10% (w) H₂O₂ 溶液中的质量随时间的变化Fig.8 Time course of the mass of the PVA/50PVP/6KOH membrane in 3% and 10% (w) H₂O₂ solution at 60 °C

2.6 氧化稳定性

为了考察膜的氧化性能, 将 PVA/50PVP/6KOH 膜浸在 60 °C 的 3% 和 10% (w) H₂O₂ 溶液中, 每隔一段时间测定它们的质量变化. PVA/50PVP/6KOH 膜在 H₂O₂ 溶液中处理后的质量随时间的变化如图 8 所示. 从图中可以看出, PVA/PVP 碱性复合膜具有优良的抗氧化稳定性, 浸于 60 °C 的 3% 和 10% H₂O₂ 溶液中 150 h 后仍可保持原膜质量的 89% 和 85%. 由此可见, 通过化学交联在 PVA/PVP 膜内部形成了致密的三维内互交联网络结构, 这种结构有利于提高膜的抗氧化性能.

2.7 溶胀率和电导率

为了考察 PVA/50PVP/6KOH 膜在去离子水中 KOH 的溶出性能和尺寸稳定性, 将碱性复合膜浸在 60 °C 的去离子水中, 每隔一段时间测量膜的电导率和溶胀率. 膜的电导率和溶胀率随时间的变化如图 9 所示. 从图中可以看出, 在测试的第三天膜电导率开始呈下降趋势, 最高降低幅度为 35.2%, 但是 250 h 之后, 膜电导率的变化趋于平稳, 第 600 h 时膜电

图9 室温时 PVA/50PVP/6KOH 膜在纯水中的电导率和溶胀率随时间的变化

Fig.9 Time course of the conductivity and swelling ratio for PVA/50PVP/6KOH membranes soaked in pure water at 60 °C

导率达 $5.51 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这仍要高出未经碱掺杂的 PVA/50PVP 膜的电导率 ($0.61 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 见表 1) 一个数量级. 由此可见, 通过化学交联改性在 PVA/PVP 内部所形成的致密交联网络结构能够在一定程度上缓解 KOH 的溶出速率, 并且膜内的 KOH 与外部水分子之间达到一定的平衡, 此时膜内起传导作用的载流子主要来自于以氢键形式被键合的 OH^- . 值得一提的是, 由于 PVA/PVP 碱性膜是通过 KOH 碱掺杂所得, 膜的离子电导率受 K^+ 和 OH^- 两方面影响. 然而考虑到整个实验过程都是同一种碱掺杂物 (KOH), 并且实验测试过程中条件保持一致, 因此本文不单独就 K^+ 对电导率的贡献做具体的讨论. 此外, 由于 K^+ 的体积远大于 OH^- 体积, 因而 K^+ 在膜中的传递速率远小于 OH^- , 此时膜的电导率可以认为主要是来自于 OH^- 的贡献. 此外, 从图 9 中还可以看出, PVA/50PVP/6KOH 膜在 60°C 去离子水中的溶胀率随时间没有明显变化, 这表明复合膜在水中具有很好的均相性, 有利于膜电极的制备以及应用于燃料电池的稳定运行中.

3 结 论

通过共混法成功制备了聚乙烯醇/聚乙烯吡咯烷酮 (PVA/PVP) 碱性聚合物电解质膜. 所制备的 PVA/50PVP/6KOH 膜不仅表现出较高的电导率, 还具有优良的稳定性. 结果表明, PVA/PVP 碱性复合膜在 200°C 之前表现出很好的热稳定性. 经高温、高浓度碱 (80°C , $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 处理后, 膜断面结构仍致密均匀, 未出现类似小孔等膜降解情况. 室温下当掺杂的 KOH 溶液浓度为 $2\text{--}4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 膜电导率可达 $1.03 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. PVA/50PVP 膜经 80°C 、 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中处理后的电导率为 $1.58 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比同浓度碱在室温时提高了 91.5%, 这表明 PVA/PVP 膜具有很好的耐碱稳定性. 同时, PVA/PVP 碱性膜也表现出良好的氧化稳定性, 浸于 60°C 3% 和 10% H_2O_2 溶液中 150 h 后仍能保持原膜质量的 89% 和 85%. 此外, 复合膜在 60°C 去离子水中的溶胀率随时间没有明显变化, 并且 PVA/PVP 内部致密的网络交联结构能够在一定程度上缓解 KOH 的溶出速率. 这表明该复合膜有望作为一种新型的

碱性燃料电池用固体电解质膜.

References

- Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T. *Fuel Cells*, **2005**, *5*: 187
- Yu, E. H.; Scott, K.; Reeve, R. W. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, *547*: 17
- Rahim, M. A. A.; Hameed, R. M. A.; Khalil, M. W. *J. Power Sources*, **2004**, *134*: 160
- Wang, Y.; Li, L.; Hu, L. *Electrochem. Commun.*, **2003**, *5*: 662
- Kang, J. J.; Lin, L. Y.; Li, X. P.; Xiao, X. R.; Fang, S. B. *Poly. Adv. Tech.*, **2004**, *15*: 61
- Li, L.; Wang, Y. X. *J. Membr. Sci.*, **2005**, *262*: 1
- Wang, G. G.; Weng, Y. M.; Chu, D.; Xie, D.; Chen, R. R. *J. Membr. Sci.*, **2009**, *326*: 4
- Fang, J.; Shen, P. K. *J. Membr. Sci.*, **2006**, *285*: 317
- Slade, R. C. T.; Varcoe, J. R. *Solid State Ionics*, **2005**, *176*: 585
- Danks, T. N.; Slade, R. C. T.; Varcoe, J. R. *J. Mater. Chem. Commun.*, **2002**, *12*: 3371
- Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T. *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*: 839
- Danks, T. N.; Slade, R. C. T.; Varcoe, J. R. *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*: 712
- Qiao, J. L.; Takeo, H.; Tatsuhiro, O. *Polymer*, **2005**, *46*: 10809
- Fu, J.; Lin, R.; Lü, H.; Wang, X. L.; Ma, J. X.; Qiao, J. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2010**, *26*: 2653 [傅 婧, 林 瑞, 吕 洪, 王晓蕾, 马建新, 乔锦丽. 物理化学学报, **2010**, *26*: 2653]
- Stoica, D.; Ogier, L.; Akrou, L.; Alloin, F.; Fauvarque, J. F. *Electrochim. Acta*, **2007**, *53*: 1596
- Bauer, B.; Gerner, F. J.; Strathmann, H. *Desalination*, **1988**, *68*: 279
- Bauer, B.; Strathmann, H.; Effenberger, F. *Desalination*, **1990**, *79*: 125
- Sata, T.; Tsujimoto, M.; Yamaguchi, T.; Matsusaki, K. *J. Membr. Sci.*, **1996**, *112*: 161
- Neagu, V.; Bunia, I.; Plesca, I. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2000**, *70*: 463
- Zagorodni, A. A.; Kotova, D. L.; Selemenov, B. F. *React. Funct. Polym.*, **2002**, *53*: 157
- Xiong, Y.; Liu, Q. L.; Zeng, Q. H. *J. Power Sources*, **2009**, *186*: 328
- Wu, Y. H.; Wu, C. M.; Xu, T. W.; Lin, X. C.; Fu, Y. X. *J. Membr. Sci.*, **2009**, *338*: 51
- Fu, J.; Qiao, J. L.; Lv, H.; Ma, J. X. *ECS Trans.*, **2010**, *25*: 15
- Einsla, B. R.; Chempath, S.; Pratt, L. R.; Boncella, J. M.; Rau, J.; Macomber, C.; Pivovar, B. S. *ECS Trans.*, **2007**, *11*: 1173
- Warshawsky, A.; Kedem, O. *J. Membr. Sci.*, **1990**, *53*: 37