

图书基本信息

书名：<<新型燃料电池用质子交换膜的合成和性能研究>>

13位ISBN编号：9787560180809

10位ISBN编号：7560180809

出版时间：2011-12

出版时间：吉林大学出版社

作者：窦志宇，赵妍，徐佳 著

页数：140

字数：220000

版权说明：本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问：<http://www.tushu007.com>

内容概要

聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 是正在迅猛发展的工作温度最低、比能最高、启动最快、寿命最长和应用范围最广的第五代燃料电池, 在海、陆、空各领域均具有极其重要和广泛的应用前景。

质子交换膜是聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 的“心脏”。

它不同于一般化学电源中的隔膜, 因为它不但起着隔离燃料和氧化剂, 防止它们直接发生反应的作用, 更起着电解质的作用。

大多数质子交换膜是由高分子母体和离子交换基团构成, 目前的商售产品还只有Nation系列全氟磺酸膜, 但其价格奇高, 在高温条件下质子传导率低, 阻醇性能差导致电池效率降低。

鉴于此, 寻找能够替代Nafion等全氟磺酸膜的替代材料成为近年来质子交换膜研究的热点。

磺化聚酰亚胺具有极高的耐热性, 高机械强度及模量, 优异的电性能、化学稳定性及很好的成膜性, 是有希望替代Nation等全氟磺酸膜作为质子交换膜的材料之一。

另外, 无机—有机复合质子交换膜由于兼具有机膜和无机膜的优点, 已经成为质子交换膜研究的新方向。

无机粒子具有很好的亲水性, 它们可以增加聚合物膜对水分子的约束力, 增强水合作用, 确保在高温条件下质子交换膜内仍保持一定的湿度, 从而达到在高温时提高质子传导速率的目的。

窦志宇、赵妍、徐佳、赵成吉编著的《新型燃料电池用质子交换膜的合成和性能研究》在第二、三、四章利用分子设计制备通过亲核取代路线合成不同磺化度的含醚酮结构的磺化萘型聚酰亚胺, 并制备了SPEEK / 纳米二氧化钛新型有机无机复合质子交换膜材料, 考察了两个系列质子交换膜的性能。

首先, 以发烟硫酸作为磺化试剂, 通过亲电取代反应在二氟二苯酮引入磺酸钠基团, 成功合成磺化二氟二苯酮单体。

从萘—1—4—5—

8—二酐 (NTDA) 和对氨基苯酚出发, 合成了含有酰亚胺环的双酚单体。

利用典型的亲核取代缩聚反应, 合成了不同磺化度的含有醚酮结构的磺化聚酰亚胺。

对聚合物的结构进行表征证实利用亲核取代反应制备磺化聚酰亚胺是切实可行的。

聚合物具有良好的成膜性, 说明得到了较高分子量的磺化聚酰亚胺。

所得聚合物具有较高的热分解温度 ($T_{10\%} > 400$) 和玻璃化转变温度 ($T_g > 200$), 完全能满足质子交换膜的热稳定性要求; 所得聚合物可溶于m—cresol, NMP溶剂中, 保证了聚合物成膜;

SPEEK—PI系列聚合物的拉伸强度、拉伸膜量等力学性能数据说明了所合成的聚合物膜能够达到质子交换膜燃料电池的使用要求; 聚合物膜具有良好的质子传导性能, 磺化度为1.0的SPEEK—PI膜的质子传导率与Nation膜的质子传导率相差不大; 所合成的聚合物膜的阻醇性能优于Nafion膜。

以上性能测试的结果表明我们制备的聚合物膜将会具有很好的应用前景。

无机—有机复合质子交换膜由于兼具有机膜和无机膜的优点, 成为质子交换膜研究的新方向。

无机粒子具有很好的亲水性, 它们可以增加聚合物膜对水分子的约束力, 增强水合作用, 确保在高温条件下质子交换膜内仍保持一定的湿度, 从而达到在高温时提高质子传导速率的目的。

首先在目前众多的成膜材料中, 以成膜性好、吸水率高、具有较好的导质子能力为目标筛选出合适的聚合物材料作为成膜基质。

由于四甲基型磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 膜是众多磺化聚醚醚酮中综合性能较为优异的一类聚合物, 具有高热氧化稳定性和良好的机械性, 同时具有较高的质子传导率, SPEEK膜的阻醇性能要优越于Nation膜, 所以本文选取了成本较低的本课题组合成的四甲基型磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 作为聚合物

基质，无机纳米粒子本文也选择了合成工艺已经很成熟的纳米二氧化钛。

通过对不同磺化度、不同无机含量的磺化聚醚醚酮（SPEEK）/ 纳米二氧化钛（TiO₂）复合膜的红外表征、扫描电镜测试、透射电镜测试，说明得到了粒径为几十纳米分散均匀的SPEEK / TiO₂复合膜。

复合膜具有良好的热性能、机械性能，可以满足质子交换膜的使用要求。

由于纳米二氧化钛具有大的比表面积、高的表面能，使得在相同磺化度条件下复合膜的吸水率随膜中无机粒子含量的增加而升高。

通过对膜的水扩散系数的考察，发现

SPEEK / TiO₂复合膜的保水能力要明显优于纯的磺化聚醚醚酮膜。

这是由于复合膜内含有大量氢键抑制了水的运动，从而降低其扩散速度；也可以解释为：粒径较小的纳米粒子填充到质子交换膜的微观孔洞中，减小了水扩散界面的曲率半径，导致饱和蒸汽压升高，限制了水的蒸发。

对复合膜的甲醇渗透性能进行了研究，发现由于纳米粒子填充到复合膜的微观孔道，使膜结构更加致密，从而阻碍了甲醇分子自由运动，导致复合膜的甲醇渗透率明显降低。

相同磺化度的复合膜，在相同温度下，随着纳米二氧化钛含量的增加，膜的质子传导率呈现了先上升后下降的趋势，这是由于纳米粒子的加入一方面提高了膜的吸水率和保水能力，另一方面堵塞了水合质子自由传输的孔道，当前者占优势时则表现为质子传导率的升高，而当后者的影响占优势时，则导致质子传导率的降低。

采用直接缩聚的方法可以合成不同结构和磺化度的新型系列磺化聚芳醚酮和磺化聚芳醚砜等质子交换膜材料，研究表明它们在

PEMFC，不过这类材料仍存在着以下缺点：对于低磺化度的磺化聚芳醚酮，虽然其表现出良好的机械性能和阻醇性能，但其质子传导率太低，影响了其应用；高磺化度的磺化聚芳醚酮质子传导率较高，但由于吸水率很高，导致膜的机械性能不好，阻醇性差等缺点。

针对以上问题提出了解决方法：从序列结构和微观形态入手，合成嵌段型磺化聚芳醚酮。

在本书的第五章，采用“一锅两步法”，以不同嵌段长度的氟封端的聚芳醚酮齐聚物与生成亲水嵌段的磺化二氟二苯酮和四甲基联苯二酚共聚，合成了不同磺化度和不同嵌段长度的嵌段SPAEK共聚物。

通过红外和核磁共振谱证实我们所得聚合物的结构。

反应得到的嵌段SPAEK共聚物都具有良好的溶解性和热稳定性，都能够以溶液铺膜的方式形成韧性比较好的透明膜。

在《新型燃料电池用质子交换膜的合成和性能研究》的第六章，利用

TEM和SAXS对磺化聚芳醚酮嵌段共聚物的微观形态进行了研究。

TEM测试可以观察到无规磺化聚芳醚酮聚合物他们能够形成具有相对统一尺寸的球状的离子簇，尺寸一般在5~15nm之间，并且随着磺化度的增大而增大。

而嵌段聚合物与无规聚合物完全不同。

既有一定数量的尺寸比较大的离子簇（>

15nm）存在，又有大量的尺寸在5nm以下的离子簇存在，并且存在着一些颜色较深的类似云带一样的尺寸很宽的离子区域。

这一点在其SAXS的研究中也能得到证实，即由足够多的尺寸小的离子簇构成了较宽的离子区域。

嵌段共聚物在SAXS曲线中出现了明显的规则的散射峰，这是由明显的相分离引起的。

我们接着对嵌段

SPAEK膜的性能进行了研究。

相同IEC下，嵌段共聚物膜的质子传导率高于无规聚合物。

另一方面，嵌段SPAEK膜的质子传导率随着离子含量和嵌段长度的增加而增大。

从而建立起了嵌段SPAEK

膜的形貌、结构和性能之间的关系。

书籍目录

第一章 绪论

引言

第一节 燃料电池介绍

- 一、简介
- 二、燃料电池发展历程
- 三、燃料电池分类、特点
- 四、燃料电池发展趋势

第二节 质子交换膜燃料电池介绍

- 一、质子交换膜燃料电池工作原理
- 二、质子交换膜燃料电池的优缺点
- 三、质子交换膜燃料电池的发展
- 四、质子交换膜燃料电池的应用实例

第三节 质子交换膜介绍

- 一、质子交换膜概述
- 二、PEMFC电池对质子交换膜的技术要求
- 三、全氟磺酸膜
- 四、改进的全氟磺酸型膜
- 五、非全氟化质子交换膜
- 六、非氟质子交换膜
- 七、嵌段聚合物在质子交换膜中的应用
- 八、PEMFC质子传导机理

第四节 研究内容

- 一、含有醚酮结构的磺化聚酰亚胺
- 二、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜
- 三、嵌段型磺化聚芳醚类质子交换膜

参考文献

第二章 以亲核反应路线制备磺化聚酰亚胺

引言

第一节 含有醚酮结构的磺化聚酰亚胺的合成及表征

- 一、单体的合成
- 二、含有醚酮结构的磺化聚酰亚胺 (SPEK—PI) 的合成

参考文献

第三章 磺化聚酰亚胺质子交换膜性能研究

引言

第一节 表征技术与试验方法

- 一、力学性能
- 二、离子交换容量
- 三、吸水率
- 四、甲醇渗透性
- 五、膜的电性能测试

第二节 聚合物膜的性能研究

- 一、聚合物膜的制备
- 二、磺化聚酰亚胺质子交换膜的力学性能
- 三、磺化聚酰亚胺质子交换膜的离子交换容量
- 四、磺化聚酰亚胺质子交换膜的吸水性

五、磺化聚酰亚胺质子交换膜的甲醇渗透性

六、磺化聚酰亚胺质子交换膜的质子传导性能

参考文献

第四章 纳米二氧化钛 / 磺化聚醚醚酮复合质子交换膜的研究

引言

第一节 复合膜的合成

一、膜性能表征手段

二、磺化聚醚醚酮的制备

三、纳米二氧化钛溶胶的制备

四、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜的制备

五、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜复合膜的红外表征

六、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜的微观形貌

第二节 复合膜的性能

一、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜的机械性能

二、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜的热性能

三、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜的吸水率和离子交换容量

四、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜的保水能力

五、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜的甲醇渗透性

六、纳米二氧化钛 / SPEEK复合膜的质子传导性

参考文献

第五章 嵌段型磺化聚芳醚酮的合成与表征

引言

第一节 无规型聚合物的合成与表征

第二节 氟封端聚芳醚酮齐聚物 (TMK) 的合成与表征

第三节 嵌段聚合物的合成与表征

第四节 嵌段聚合物的热性能

参考文献

第六章 嵌段型磺化聚芳醚酮膜的微观形态与性能研究

引言

第一节 嵌段聚合物膜的TEM研究

第二节 聚合物膜的小角x射线散射研究

一、引言

二、嵌段与无规磺化聚芳醚酮聚合物的SAXS比较

三、嵌段聚芳醚酮聚合物的SAXS分析

四、嵌段聚芳醚酮聚合物SAXS曲线的Porod分析

第三节 嵌段SPAEEK聚合物膜的基本性能

参考文献

版权说明

本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问:<http://www.tushu007.com>