

2011-02-28

Novel Anion Exchange Membranes Base on Copolymer of 2-(Diethylamino) Ethyl Methacrylate and Fluoro-Polyacrylate for Alkaline Direct Methanol Fuel Cells

Yan-mei ZHANG

Jun FANG

Ge YAN

Yong-ze ZHUANG

Recommended Citation

Yan-mei ZHANG, Jun FANG, Ge YAN, Yong-ze ZHUANG. Novel Anion Exchange Membranes Base on Copolymer of 2-(Diethylamino) Ethyl Methacrylate and Fluoro-Polyacrylate for Alkaline Direct Methanol Fuel Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(1): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.2819

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss1/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

碱性直接甲醇燃料电池含氟阴离子交换膜的制备及性能研究

张燕梅, 方军*, 严格, 庄永泽

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸三氟乙酯为单体, 经过自由基聚合反应、成膜和碱化3个步骤制备氢氧型的DMAEMA/TFMA聚合物阴离子交换膜, 系统表征该聚合物膜的结构和性能. 结果表明: 室温下其电导率可达 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 该膜的甲醇渗透系数低于 $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 以该膜组装的单电池在室温下的最大功率密度为 43.2 mW/cm^2 , 在燃料电池中有良好的应用前景.

关键词: 阴离子交换膜; 燃料电池; 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯; 含氟丙烯酸酯

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)具有高效、高能量密度、环境友好、燃料储运及补充方便等优点, 在手机、笔记本电脑、摄像机等小型民用电源和军用单兵携带电源等方面具有极大的竞争优势, 是各国政府优先发展的高新技术之一^[1]. 但在目前, DMFC广泛使用的质子交换膜大多为Nafion膜, 不仅阻醇性能差, 而且Pt催化剂价格昂贵、易中毒, 阻碍了DMFC进一步的应用和发展^[2-3].

在碱性介质中, 甲醇氧化速率比在酸性介质中的快, 而且其氧化催化剂有较小的结构敏感性, 也不出现反应中间产物使电极催化剂中毒的现象^[1,4]. 反应过程中OH⁻基团传递与甲醇渗透方向相反, 可消除电渗析(电拖曳)产生的甲醇渗透从而降低甲醇渗透速率^[1,5,6]. 据此, 有学者提出了碱性直接甲醇燃料电池(Alkaline Direct Methanol Fuel Cells, ADMFC)有望克服DMFC存在的两大难题^[7]. 其中阴离子交换膜是ADMFC的关键组成部件之一, 起到传导OH⁻和分隔燃料与氧化剂的双重功能, 其性能直接影响ADMFC的电池性能和使用寿命等.

传统阴离子交换膜的制备一般采用氯甲基化路线, 但要用到剧毒的致癌物质如氯甲醚等^[7,10]. 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)是一种用途广泛的多功能单体, 它同时具有烯烃、胺类化合物

的特性, 在一定条件下可发生聚合、加成、季铵化和水解等化学反应^[8]. 以DMAEMA作为制备阴离子膜的单体可以避免氯甲基化过程. 此外, 含氟丙烯酸酯因其在热稳定性、化学稳定性及成膜性等方面的优点^[9], 作为共混单体加入又可改善阴离子膜的物理化学性能. 含氟丙烯酸酯具有良好的疏水性能, 加入此单体可以调节季铵盐阴离子膜的水溶胀性. 本文以甲基丙烯酸三氟乙酯(TFMA)和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯为单体, 经过自由基共聚合反应、成膜、碱化3个步骤制备了新型氢氧型阴离子交换膜. 评估其于碱性直接甲醇燃料电池的应用.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(分析纯, 国药集团, 使用前减压蒸馏)、甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯(分析纯, 威海新元, 减压蒸馏备用)、偶氮二异丁腈(AIBN, 分析纯, 重结晶待用)、其他试剂均分析纯(国药集团).

1.2 阴离子膜的制备

氢氧型DMAEMA/TFMA聚合物阴离子交换膜的制备包括聚合物制备、成膜、碱化3个步骤.

1) DMAEMA/TFMA聚合物制备

表 1 DMAEMA/TFMA 聚合物的分子量及其分子量分布

Tab. 1 Molecular weight and molecular weight distribution of the DMAEMA/TFMA polymers

	DMAEMA: TFMA	Mn	Mw	Mw/Mn
A	1: 2	217609	266360	1.224
B	1: 1	84161	151886	1.805
C	2: 1	201880	210958	1.045

将不同摩尔配比的 DMAEMA 和 TFMA 放入装有磁力搅拌器、冷凝管的三口圆底烧瓶中,然后加入 AIBN(0.3%, by mass),在氮气保护下,升温到 65 °C,搅拌反应 12 h. 反应产物用四氢呋喃(THF)稀释,然后慢慢倒入甲醇沉淀出聚合物,再过滤、干燥.

2) 成膜

将上述制备的 DMAEMA/TFMA 聚合物完全溶解于四氢呋喃(THF)溶剂配置成一定浓度的溶液,静置 24 h 脱泡之后用相转化法在水平玻璃板上成膜^[10].

3) 碱化

将形成的 DMAEMA/TFMA 聚合物膜在常温下 0.5 mol · L⁻¹ 的 HCl 溶液中浸泡 12 h 后取出,经去离子水洗至中性,再于 1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中浸泡 24 h,使氯型的 DMAEMA/TFMA 聚合物膜转化为氢氧型的 DMAEMA/TFMA 聚合物膜,然后放在去离子水中浸泡至少 72 h,于去离子水中保存待用.

1.3 性能测试

DMAEMA/TFMA 聚合物的分子量和分子量分布由 GPC(凝胶渗透色谱仪 Viscotek TDA 302)测定,柱温 30 °C,以 THF 为流动相,聚苯乙烯作标样. 红外图谱测试使用傅里叶红外光谱仪 Nicolet Avatar 360(美国, Nicolet 公司),扫描范围:4000 ~ 400 cm⁻¹. 把聚合物溶解在丙酮中,涂在盐片上,待溶剂挥发成膜后测定. 核磁分析使用 BrukerDMX-300 核磁测试仪,氘代氯仿为溶剂;Vario EL III 元素分析仪测定化合物的 N 含量,将样品包裹在锡舟中,在 1150 °C 下 99.99% 的氧气中以 WO₃ 作催化剂燃烧;热重分析使用 TG 209 F1(NETZSCH),被测样品放在二氧化硅容器中,N₂ 气氛中测试,温度 30 ~ 600 °C,升温速率 10 °C/min.

氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜的含水率

和甲醇溶胀性 W_c 由干湿膜称量法测定^[11],离子交换容量(Ion Exchange Capacity, IEC)用反滴定法测定^[12].

根据溶解-扩散理论,设计和组装甲醇扩散装置,借助气相色谱法准确分析甲醇透过氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜的浓度变化. 方法是在恒温水浴中,测定该聚合物膜的甲醇透过系数^[13]. 甲醇在该膜渗透 24 h 后再用 GC112A 气相色谱仪测定甲醇的浓度. 膜的电导率由交流阻抗两电极法测定,仪器为 Parstat 2263 电化学系统工作站(Princeton Applied Research),扫描频率 100 kHz ~ 0.1 Hz^[14].

2 结果与讨论

研究表明,由本文制备的 DMAEMA/TFMA 聚合物膜,若单体配比 DMAEMA/TFMA 大于 2,那么合成的膜亲水性太强,但如单体配比小于 0.5 则膜的机械性能较差且在制备过程中膜电极容易损坏. 对此,以下仅选择讨论 DMAEMA: TFMA 摩尔比分别为 2: 1、1: 1 和 1: 2 的 3 种不同单体配比膜,标记为 A、B 和 C(见表 1). 又因在季铵化过程中如盐酸浓度大于 1 mol · L⁻¹,浸泡在盐酸中的 DMAEMA/TFMA 聚合物膜降解就比较严重, DMAEMA/TFMA 聚合物膜的形态很快就成为凝胶状,所以此处选择 0.5 mol · L⁻¹ 的 HCl 水溶液作为季铵化试剂. 这 3 种不同配比的 DMAEMA/TFMA 聚合物膜在碱中的稳定性较高,以 1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 水溶液作为碱化试剂.

2.1 聚合物的分子量和分布

表 1 为上述 3 种不同单体配比的 DMAEMA/TFMA 聚合物由 GPC 测定的分子量及其分子量分布. 如表可见,3 种 DMAEMA/TFMA 聚合物的数均分子量都处在同一个数量级上,均为 10⁶ 左右,分子量分布系数 1.045 ~ 1.805. 显然该合成的

表 2 氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜在不同溶剂中的溶解性能
Tab. 2 Solubilities of the DMAEMA/TFMA polymers anion exchange membranes(OH)

	Water	Methanol	Ethanol	THF	DMF	Chloroform	Acetone	Methylbenzene
A	×	×	×	○	○	○	○	○
B	×	×	×	○	○	○	○	○
C	×	×	×	○	○	○	○	○

× :insoluble, ○ :soluble.

DMAEMA/TFMA 聚合物都具有比较高的分子量而且分子量分布较窄,为后续的成型加工提供较好的机械强度,且性能比较均一.

2.2 氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜的溶解性能

表 2 给出上述 A、B、C 3 种氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜于室温下分别浸泡在不同的有机溶剂的溶解性能.

如表,这 3 种氢氧型的 DMAEMA/TFMA 聚合物膜均不溶于水、甲醇和乙醇,但可溶解于 THF、DMF、氯仿、丙酮、甲苯等有机溶剂.可见,它们均具有良好的选择溶解性,可选择最适宜的溶剂配置该聚合物溶液,与催化剂混合制备膜电极.

2.3 红外光谱 (FT-IR)

以氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜 C 为例,其红外谱如图 1 所示.如图,在 1755.20 cm^{-1} 处显示酯键羰基(C=O)的伸缩振动特征吸收峰,而出现在 1131.74 cm^{-1} 处的为 C—N 键的伸缩振动峰,在 655.30 cm^{-1} 处有一 CF_3 基团 C—F 的特征吸收峰^[16].据此可以认为,该 DMAEMA/TFMA 聚合物膜 C 为甲基丙烯酸三氟乙酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚产物.膜 A 和膜 B 的红外谱图与图 1 相似.

2.4 核磁共振

3 种 DMAEMA/TFMA 聚合物膜 A、B、C 在氘代氯仿中均匀溶解后的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 图谱表明,三者的化学位移均一致,此处乃以膜 C 为例说明之.

据图 2, 7.287×10^{-6} 说明存在 H—N, 4.301×10^{-6} 处是 $\text{H}_2\text{C—O}$ 基团, 2.979×10^{-6} 是 $\text{H}_2\text{C—N}$ 基团, 1.275×10^{-6} 说明存在 CH_3 , 以上均证实该聚合物膜当为甲基丙烯酸三氟乙酯和甲基丙烯酸二

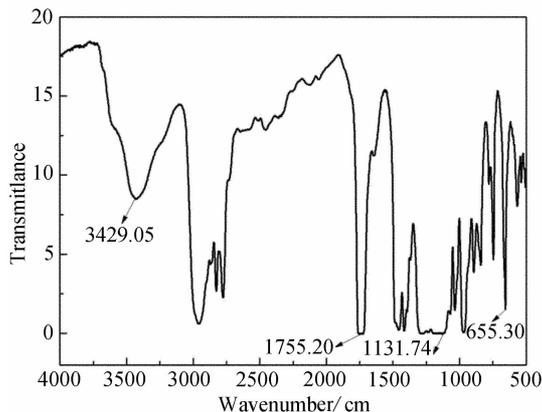


图 1 氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜 C 的红外光谱
Fig. 1 FT-IR spectra of the DAEMA/TFMA polymers anion exchange membrane (OH), sample C

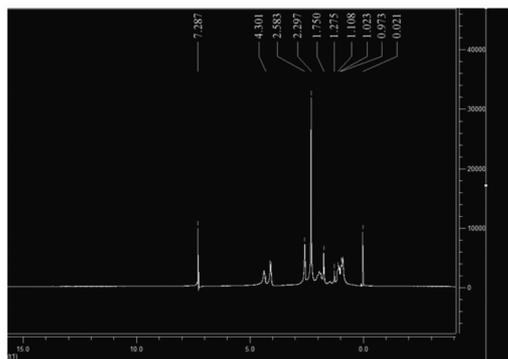


图 2 DMAEMA/TFMA 聚合物膜 C 的 ^1H -核磁共振谱
Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the DAEMA/TFMA polymers anion exchange membrane, sample C

甲氨基乙酯的共聚物.

又从图 3 可知, -7.304×10^{-5} 存在 $-\text{CF}_3$, 进一步验证了聚合物膜中存在甲基丙烯酸三氟乙酯,与红外的结果相符合.

2.5 水含量、甲醇溶胀及离子交换容量

氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜的含水率

表3 3种 DMAEMA/TFMA 聚合物膜膜的 N 含量及其离子交换容量

Tab.3 Nitrogen content and the ion-exchange capacity (IEC) of the DMAEMA/TFMA anion membranes

Membrane	DMAEMA: TFMA	N/%	IEC/mmol · g ⁻¹
A	1: 2	2.268	1.197
B	1: 1	4.695	2.015
C	2: 1	5.963	2.916

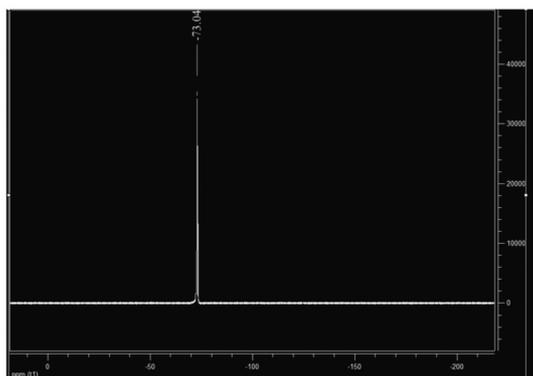


图3 DMAEMA/TFMA 聚合物膜 C 的 F 核磁共振谱

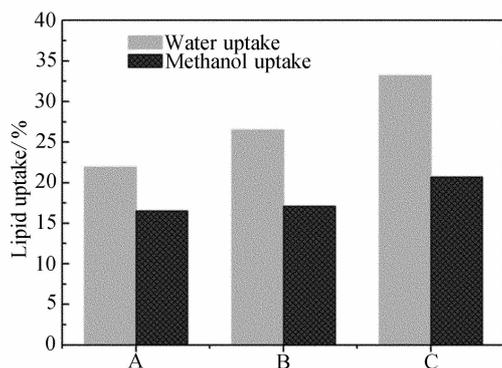
Fig.3 ¹⁹F-NMR spectrum of the DMAEMA/TFMA polymers anion exchange membrane, sample C

图4 A,B,C 3种 DMAEMA/TFMA 聚合物阴离子膜的液体溶胀率

Fig.4 Liquid uptakes of the DMAEMA/TFMA anion exchange membrane, samples A,B,C

受离子交换基团含量和膜结构影响,与离子传导性密切相关.具有较高含水率的膜可以保证离子较容易穿透膜,提高自身的电导率.但是,若膜的含水率超过临界值,则有可能引起膜的机械性能和稳定性变差,甚至出现严重的甲醇渗透现象^[6].

从图4可以看出,上述A,B,C3种氢氧型DMAEMA/TFMA聚合物膜的含水率随着单体DMAEMA用量的增加而增大,且变化均在21.9%~33.2%之间.该膜的甲醇溶胀率也随着DMAEMA含量的增加而升高,在相同测试条件下,甲醇溶胀率小于它的含水率,这是由于液体分子和阴离子交换膜的吸附力不同引起的,也就是甲醇分子与该聚合物膜的吸附力弱于水分子.

表3给出DMAEMA/TFMA聚合物膜的N含量及其离子交换容量.从图4和表3可见,3种DMAEMA/TFMA聚合物膜的含水率与N含量成正比关系.主要由于N含量决定了亲水性季铵盐基团的数量,N含量越高,其亲水性越强,含水率越高.

离子交换容量数值也随着N含量的增加而增加.随着N含量增加,季铵基团增加,可交换的阴

离子交换基团也随之增加,从而离子交换容量增大;其次,作为离子载体的水分子含量也随之增加,促进了交换离子之间的传递作用.离子交换容量与水溶胀率变化趋势相吻合.

2.6 膜的电导率

聚合物阴离子交换膜的离子电导率是评估其性能的一个重要参数.可应用交流阻抗法测定,通过阻抗分析膜电阻.

图5示出3种DMAEMA/TFMA聚合物膜的电导率随温度的变化.可以看出,25℃下C膜的电导率最高, $5.18 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,与其对应的膜内N含量也最高,达到5.963%;N含量的增高说明了由于季铵盐基团及可移动阴离子之同时增加促使了DMAEMA/TFMA聚合物膜的电导率升高.含水率及离子交换容量也是影响DMAEMA/TFMA聚合物膜电导率的两个重要参数.高的离子交换容量可提供交换的OH根基团数目多,含水率高说明参与离子传输的水数量多.即如实验表明,3种聚合物膜的电导率与膜的含水率和离子交换容量变化趋势相似,电导率随着N含量的升高而升高.

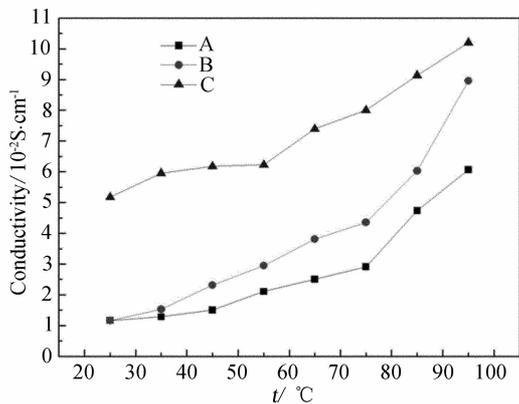


图 5 DMAEMA/TFMA 膜电导率随温度的变化

Fig. 5 Temperature dependence of ionic conductivity for the DMAEMA/TFMA anion exchange membrane

在 25 ~ 95 °C 温度范围内,该聚合物膜的电导率随着温度的升高而升高,其值在 $(1.16 \sim 10.23) \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间.可见 95 °C 高温时仍能保持较高电导率,这一点可以从自由体积模型予以解释之:首先,温度升高导致聚合物的链段松弛,自由体积变大,离子传输渠道变宽,离子运动活跃^[20];其次,温度升高使膜能够吸附更多的水分子,有利于离子的传输.这两方法都可使膜的导电性能提高.与其他类型季铵盐阴离子交换膜相比^[17],本研究制备的阴离子膜表现出更优异的电化学性能.

2.7 膜热稳定性

热稳定性是离子交换膜稳定性的判断依据之一,由它即可确定膜的适用温度.图 6 给出上述 DMAEMA/TFMA 聚合物膜 C 的热重曲线,因膜 A 和膜 B 的 TG 变化大体一致,从略.

可以看出,膜 C 在 200 °C 以内并没有明显的质量变化,说明该膜在 N₂ 气氛此温度以下可保持稳定.证明了膜 C 以及膜 A 和 B 等这些阴离子交换膜均具有比其他季铵型聚合物更好的热稳定性^[18],这是由于含氟聚合物的 C—F 键具有很高的键能 ($4.85 \times 10^5 \text{ J/mol}$),氟原子半径较大 ($0.64 \times 10^{-10} \text{ m}$),在聚合物中能形成以 C—F 为主链的保护层.

2.8 甲醇透过系数

DMAEMA/TFMA 聚合物膜的阻醇性能也是评估燃料电池性能的重要指标之一.阻醇性能主要由膜的甲醇溶胀率和甲醇渗透率表征,甲醇溶胀如上面 2.5 节所述,此处简要分析甲醇渗透现象及

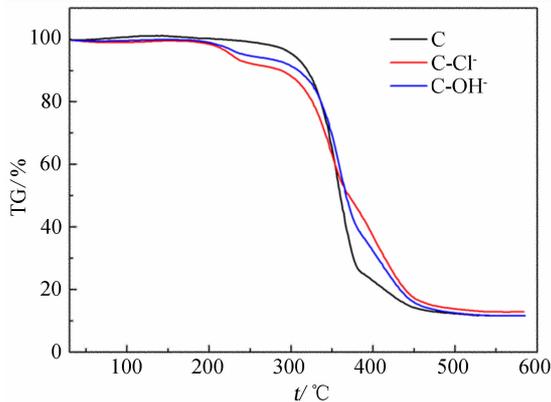


图 6 DMAEMA/TFMA 膜 C 的热重分析变化曲线

Fig. 6 TG curves of the DMAEMA/TFMA membrane, sample C

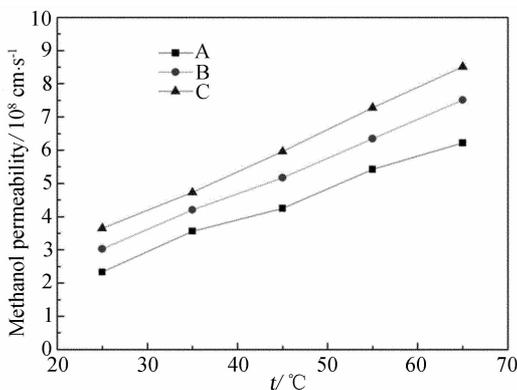


图 7 DMAEMA/TFMA 膜的甲醇渗透系数随温度的变化

Fig. 7 Temperature dependence of methanol permeability for the DMAEMA/TFMA membranes

其阻醇作用.

图 7 示明 A、B、C 3 种 DMAEMA/TFMA 聚合物膜在常温下的甲醇渗透系数随着温度的升高而增大,65 °C 时,其甲醇渗透系数低于它的 $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.这主要是由于氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜的甲醇溶胀率小于它的含水率,(见 2.5),即甲醇分子对阴离子交换膜的吸附力弱于水分子,膜中亲水性基团 OH⁻ 大部分与水分子紧密结合,减小了与甲醇分子的键合机会,阻碍了甲醇的吸附作用.而由本文制备的 DMAEMA/TFMA 聚合物含氟阴离子交换膜其阻醇性能更佳,具有在碱性直接甲醇燃料电池中应用的潜力.

2.9 单电池性能

膜电极制备:取厚度为 80 μm 的 DMAEMA/TFMA 聚合物膜,阳极和阴极催化剂分别为 Pt-Ru/

C、Pt/C(质量分数:30%,上海河森电器),其金属载量均为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,采用转印法制得膜电极(MEA)^[19].

电池组装及性能测试:MEA 两侧各放集流网、密封垫,与不锈钢极板一起组装成单电池,电极的有效面积为 4 cm^2 .阳极侧通入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇溶液,流速 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$,阴极侧通入空气(100%湿度),压力 0.2 MPa ,待电池电压平稳后,由 CHI 电化学工作站(上海辰华)在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定放电电压电流曲线.

图 8 为使用 DMAEMA/TFMA 聚合物膜 C 组装的单电池的放电电压电流曲线.可以看出单电池的开路电压为 0.71 V ,最大功率密度为 43.2 mW/cm^2 .

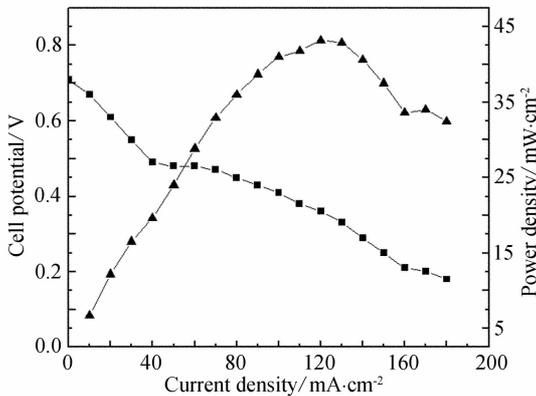


图 8 DMAEMA/TFMA 聚合物膜(C)单电池性能

Fig. 8 Performance of the methanol cell assembled with DMAEMA/TFMA membrane, sample C

3 结 论

以甲基丙烯酸三氟乙酯,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯为原料制备的氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物阴离子交换膜,具有不溶于水、甲醇、乙醇,可溶于丙酮、THF、氯仿等有机溶剂特性;其中以共聚单体配比 DMAEMA:TFMA 为 2:1 制备的聚合物膜性能最好,常温下其离子交换容量为 $2.91 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时其电导率为 $5.18 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下其甲醇渗透率低于 $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; DMAEMA/TFMA 聚合物膜具有良好的热稳定性和机械性能;在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下以 DMAEMA/TFMA 聚合物膜组装的单电池的开路电压为 0.71 V ,最大功率密度可达到 $43.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$,在燃料电池领域显示了良好的应用潜力.

参考文献(References):

- [1] Yu E H, Scott K. Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes [J]. J Power Sources, 2004, 137(2): 248-256.
- [2] Li T, Yang Y. A novel inorganic/organic composite membrane tailored by various organic silane coupling agents for use in direct methanol fuel cells [J]. J Power Sources, 2009, 187(2): 332-340.
- [3] Schultz T, Zhou S, Sundmacher K. Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell [J]. Chem Eng Technol, 2001, 24(12): 1223-1233.
- [4] Varcoe J R, Slade R C T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells [J]. Fuel Cells, 2005, 5(2): 187-199.
- [5] Fang J, Shen P K. Quaternized poly(phthalazinone ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells [J]. J Membr Sci, 2006, 28(1/2): 317-322.
- [6] Zeng Q H, Liu Q L, Broadwell L, et al. Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells [J]. J Membr Sci, 2010, 349(1/2): 237-243.
- [7] Hibbs M R, Fujimoto C H, Cornelius C J. Synthesis and characterization of poly(phenylene)-based anion exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. Macromolecules, 2009, 42(21): 8316-8321.
- [8] Yu Wang (汪瑜). 2-(Diethylamino) ethyl methacrylate [J]. Sichuan Chemistry Industry (四川化工), 1989, (1): 49-51.
- [9] Souzy R, Ameduri B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes [J]. Prog Polym Sci, 2005, 30(6): 644-687.
- [10] Qi M Y, Wu G Z, Sha M L, et al. Radiation induced polymerization of MMA in imidazolium ionic liquids and their mixed solutions with organic solvents [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, 77(10/12): 1248-1252.
- [11] Kolhe S M, Kumar A. Preparation of strong base anion exchange membrane using ^{60}Co gamma radiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2005, 74(5): 384-390.
- [12] Xiong Y, Liu Q L, Zhang Q H. Quaternized cardo polyetherketone anion exchange membrane for direct methanol alkaline fuel cells [J]. J Power Sources, 2009, 193(2): 541-546.
- [13] Das D B, Nassehi V, Wakeman R J. A finite volume

- model for the hydrodynamics of combined free and porous flow in sub-surface regions[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 7(1):35-58.
- [14] Xu H K, Fang J, Guo M L, et al. Novel anion exchange membrane based on copolymer of methyl methacrylate, vinylbenzyl chloride and ethyl acrylate for alkaline fuel cells[J]. *J Membr Sci*, 2010, 354(1/2):206-211.
- [15] Hu Z X, Yin Y, Okamoto K, et al. Synthesis and characterization of sulfonated polyimides derived from 2,2-bis(4-sulfophenyl)-4,4-oxydianiline as polymer electrolyte membranes for fuel cell applications [J]. *J Membr Sci*, 2009, 329(1/2):145-152.
- [16] Wang E D, Zhao T S, Yang W W. Poly(vinyl alcohol)/3-(trimethylammonium) propyl-functionalized silica hybrid membranes for alkaline direct ethanol fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(5):2183-2189.
- [17] Wang Jin(王瑾). Synthesis and characterization of ammonium salt anion exchange membrane[D]. Haerbin: Haerbin Industry University, 2007.
- [18] Yu E H, Scott K. Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes[J]. *J Power Sources*, 2004, 137(2):248-256.
- [19] YE Fei(叶飞), CHEN S Z(陈胜洲), DONG X F(董新法), et al. Technical advances in membrane electrode assembly fabrication for direct methanol fuel cell [J]. *Modern Chemical Industry(现代化工)*, 2005, 25(9):30-33.
- [20] Kang J J, Li W Y, Lin Y, et al. Synthesis and ionic conductivity of a polysiloxane containing quaternary ammonium groups [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, 15(1-2):61-64.

Novel Anion Exchange Membranes Base on Copolymer of 2-(Diethylamino) Ethyl Methacrylate and Fluoro-Polyacrylate for Alkaline Direct Methanol Fuel Cells

ZHANG Yan-mei, FANG Jun*, YAN Ge, ZHUANG Yong-ze

(College Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Anion exchange membrane fuel cells, which use anion exchange membranes as polyelectrolytes, have attracted more and more research interests recently. In this work, a series of hydroxyl-conducting anion-exchange membranes based on the copolymer of 2-(Diethylamino) ethyl methacrylate and fluoro-polyacrylate were prepared by radical polymerization, and their potential applications in alkaline fuel cells were assessed. It was shown that the ionic conductivity of the membranes reached $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at room temperature, while the methanol permeability was lower than $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The maximum power density of fuel cell assembled with this membrane was achieved to be $43.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ at room temperature, indicating possible application of this membrane in alkaline fuel cells.

Key words: anion exchange membrane; full cell; dimethylaminoethyl methacrylate; fluoro-acrylate