

壳聚糖/季氨化聚乙烯醇燃料电池 阴离子交换膜的制备与表征

孟枫舒 张宏翔 陈 乾 庄佳媛 石华峰 孙玉俊 江献财*

(福州大学石油化工学院,福州 350116)

摘 要 采用氯化铝水溶液为壳聚糖(CS)的溶剂,通过季氨化改性得到季氨化的聚乙烯醇(PVA)(QPVA),并通过溶液复合制得 QPVA/CS 复合薄膜,并研究了 QPVA/CS 复合薄膜作为碱性燃料电池隔膜的性能。通过傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射分析和力学性能测试,研究添加氯化铝和甘油对 QPVA/CS 复合薄膜性能的影响。通过吸水率研究了 QPVA/CS 复合薄膜的吸水性能,并对复合薄膜的离子传导率进行了测定。研究结果表明,同时添加氯化铝和甘油条件下,制得的 QPVA/CS 复合薄膜的性能较好,断裂伸长率为 235%,离子传导率为 $2.028 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。

关键词 壳聚糖,聚乙烯醇,阴离子交换膜,六水合氯化铝,甘油

Preparation and characterization of quaternized poly (vinyl alcohol)/ chitosan composite for anion exchange membrane

Meng Fengshu Zhang Hongxiang Chen Qian Zhuang Jiayuan Shi Huafeng
Sun Yujun Jiang Xiancai

(School of Chemical Engineering,Fuzhou University,Fuzhou 350116)

Abstract $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution was used to dissolve chitosan, and quaternized poly(vinyl alcohol)/CS (QPVA/CS) membrane was prepared. The effect of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the the hydrogen bonding interaction, crystalline and mechanical properties were studied by fourier transformed infrared spectra, X-ray diffraction measurement and tensile testing, respectively. The ion conductivity of QPVA/CS membrane was studied by AC impedance method. The results showed that both $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and glycerol could form interaction with QPVA/CS. With the addition of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and glycerol, the crystallinity of QPVA/CS membrane decreased and the flexibility of QPVA/CS increased. With the addition of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and glycerol, the elongation at break of QPVA/CS could reach to 235% and the ion conductivity could reach to $2.028 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$.

Key words chitosan, poly(vinyl alcohol), anion exchange membrane, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, glycerol

燃料电池可直接将化学能转化成电能,具有节能、高效和环保等优点。燃料电池隔膜是燃料电池中的关键部件^[1]。近年来通过环境友好、成本低廉和电导率高的高分子膜制备燃料电池隔膜已成为研究趋势。壳聚糖(CS)是一种重要的天然高分子材料,其成膜工艺简单,且制备的薄膜具有较好的综合性能,使得 CS 在燃料电池隔膜的制备中具有较好的应用前景^[2]。CS 作为单一材料使用时往往有许多不足,将 CS 与其他聚合物共混制得复合薄膜是提高 CS 薄膜性能的重要途径。聚乙烯醇(PVA)是一种性能优良的水溶性高分子,PVA 具有优良的生

物相容性、阻隔性和机械性能,也是可生物降解的高分子。将 CS 与 PVA 共混得到的复合薄膜可进一步提高 CS 薄膜的机械性能与阻隔性能^[3]。通过引入氨基的方法合成季铵化聚乙烯醇(QPVA),提高其亲水性以及薄膜的离子传导率^[4]。林陈晓等^[5]对 PVA 及 QPVA 的离子交换膜进行了深入的研究。

CS 的溶解性不同于其他的水溶性高分子如 PVA、淀粉和纤维素等。CS 通常不溶于水和碱液,只在某些酸性介质中如无机酸和大多数有机酸中溶解。醋酸会加速 PVA 的热降解过程,降低 PVA 的热稳定性,尤其在 CS 的制备过程中会对设备造成

基金项目:福州大学国家级大学生创新创业训练计划项目(201610386014)

作者简介:孟枫舒(1997-),男,在读本科生,主要从事天然高分子材料改性研究工作。

联系人:江献财(1985-),男,讲师,主要从事聚乙烯醇和壳聚糖复合材料制备工作。

腐蚀,且醋酸在高温下会促进 CS 的降解,不利于其工业化应用^[6]。近年来,许多科研人员在 CS 新型溶剂的开发方面进行了大量的研究^[7]。路易斯酸性无机盐在水中可发生水解,其水溶液呈酸性,可以质子化 CS 大分子链上的氨基,且阴阳离子可与 CS 大分子链上的氨基和羟基发生相互作用,打破 CS 分子链内和分子链间的氢键作用,用来溶解 CS。

本研究采用路易斯酸性无机盐氯化铝水溶液溶解 CS,并采用环氧丙基三甲基氯化铵(EPTMAC)季铵化 PVA 得到 QPVA。通过新型溶剂和材料复合双重作用来提高 CS 薄膜作为燃料电池阴离子交换膜的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA(1799 型),中国石化四川维尼纶厂;CS(脱乙酰度大于 95%,黏度 100~200mPa·s)、甘油、氯化铝、氢氧化钾,均为分析纯,西陇化工股份有限公司;环氧丙基三甲基氯化铵(EPTMAC,分析纯),天津致远化学试剂厂;戊二醛(GA,生化试剂),阿拉丁试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;恒温水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;万能材料试验机(CMT2203 型),深圳三思新公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro 型),荷兰 PANalytical 公司。

1.2 QPVA 的制备

称取 5g PVA 置于 90mL 去离子水中,在 90℃ 水浴下采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌溶解得到均匀透明溶液。将 PVA 透明溶液降温至 65℃,加入 10g EPTMAC 和 2mol/L 的氢氧化钾溶液 10mL,继续在 65℃ 下搅拌 4h。将反应后的溶液倒入无水乙醇中得到白色絮状沉淀即 QPVA,用剪刀剪成小块状,再用 95% 的乙醇溶液反复洗涤产物至中性,最后将产物采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃ 真空干燥 12h,即制得白色固体的 QPVA。

1.3 QPVA/CS 复合薄膜的制备

QPVA/CS 复合薄膜的制备参数见表 1。称取 3g QPVA 溶解于 100mL 去离子水中,采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公

司)90℃ 水浴加热溶解,将 2g CS 溶于醋酸或氯化铝溶剂形成 100mL 溶液。待完全溶解后,将其混合得到均匀混合溶液加入 1.5g 的甘油,然后采用 10% (wt,质量分数,下同)的硫酸(H₂SO₄)调 pH=5,并加入 0.4mL 的 GA 作为交联剂,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)混合搅拌 1h。最后将溶液倒于平盘中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃ 真空干燥成膜,即制得 QPVA/CS 复合薄膜。

表 1 QPVA/CS 复合薄膜的制备参数

样品	QPVA 用量/g	CS 用量/g	氯化铝 用量/g	甘油 用量/g	GA 用量/mL
QPVA/CS	3.0	2.0	—	—	0.4
QPVA/CS-Al	3.0	2.0	1.0	—	0.4
QPVA/CS-Al-GI	3.0	2.0	1.0	1.5	0.4
QPVA/CS-GI	3.0	2.0	—	1.5	0.4

1.4 样品测试

1.4.1 FT-IR 测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对样品进行测试,扫描波长为 500~4000cm⁻¹,分辨率 4cm⁻¹。

1.4.2 XRD 测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro 型,荷兰 PANalytical 公司)对复合薄膜进行物相分析,测定其结晶结构,Co 靶 K α 射线为辐射源, $\lambda = 0.178901\text{nm}$,管电压 40kV,管电流 40mA,温度为 25℃,扫描范围 5~65°,扫描速度为 10°/min。

1.4.3 吸水率测试

在 25℃ 密闭条件下分别将制得的样品放置于饱和的氯化镁[MgCl₂]、硝酸镁[Mg(NO₃)₂]、氯化钠(NaCl)溶液和去离子水中,控制环境相对湿度分别为 33%、54%、76% 和 100%。将制备的样品采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)100℃ 真空干燥 12h,测其干重(W_d),然后将样品分别在上述密闭环境下放置 7d,测不同湿度条件下样品的湿重(W_e),样品的吸水率计算见式(1)。

$$MC = \frac{W_e - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中,MC 为样品的吸水率,%;W_e 为样品平衡 7d 后的湿重,g;W_d 为样品的干重,g。

1.4.4 力学性能测试

将制得的复合薄膜剪切成 15cm × 4mm ×

0.32mm 的样条,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)在相对湿度为 54%,温度为 25℃条件下放置 7d,使薄膜含水量达到平衡。测试时先用游标卡尺在样品上随机取三个位置测量厚度求其平均值作为膜的厚度,再采用万能材料试验机(CMT2203 型,深圳三思新公司)在拉伸速率 20mm/min 条件下测定样品的力学性能。

1.4.5 阴离子传导率测试

将制得的复合薄膜样品在 4mol/L 的 KOH 水溶液中浸泡 48h 进行离子传递,然后取出再置于去离子水中浸泡 12h 得到聚合物电解质薄膜。测试时擦干表面的水分,测量并记录样品的厚度,将样品夹于两片不锈钢片(SS304)之间,采用电化学工作站(CHI660E 型,上海辰华公司)测试样品的离子传导率(σ)、交流阻抗,干扰电压为 10mV,扫描频率为 1MHz~10Hz,通过得到交流阻抗谱图得到电阻值。离子传导率计算见式(2)。

$$\sigma = l / (R_b \cdot A) \quad (2)$$

式中, σ 为离子传导率, $\times 10^{-2}$ S/cm; l 为湿膜厚度,mm; R_b 为待测膜的电阻值, Ω ;A 为复合薄膜的有效面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

不同复合薄膜的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,3305 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基和氨基的伸缩振动峰,2919 cm^{-1} 为 C—H 的对称伸缩振动峰,1558 cm^{-1} 处的吸收峰为氨基的特征峰,1410 cm^{-1} 为 CH—OH 的弯曲振动峰,1089 cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动引起的羟基特征峰^[8];添加氯化铝和甘油改性后的 QPVA 和 CS 中的羟基伸缩振动峰均向低波数方向移动,这表明氯化铝和甘油均可与 QPVA 和 CS 分子链上的羟基或氨基发生强的相互作用。氯化铝和甘油与 QPVA 和 CS 分子链的相互作用可打破大分子链间的相互作用,从而起到增塑改性的作用。

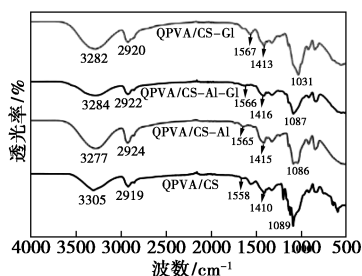


图 1 不同复合薄膜的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

不同复合薄膜的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,添加氯化铝改性后 QPVA/CS 复合薄膜的特征衍射峰强度大大减弱,这表明氯化铝对 QPVA/CS 复合薄膜的结晶结构有很强的破坏效果;添加甘油改性后 QPVA/CS 复合薄膜的衍射峰强度也减弱,但减弱幅度比添加氯化铝要小,这表明氯化铝比甘油对 QPVA/CS 复合薄膜的结晶结构的破坏效果更强;当同时添加氯化铝和甘油条件下,QPVA/CS-Al-GI 复合薄膜的结晶衍射峰的强度比氯化铝单独改性时还要高。这可能是同时加入氯化铝和甘油时,甘油可同氯化铝发生相互作用,从而减弱了氯化铝对 QPVA 和 CS 结晶结构的破坏效果。

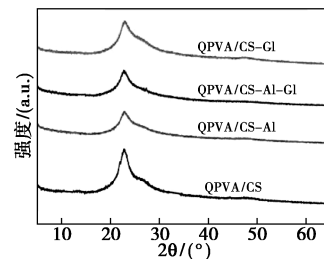


图 2 不同复合薄膜的 XRD 谱图

2.3 吸水率分析

不同复合薄膜在不同湿度条件下的吸水率见表 2。从表 2 可知,不同复合薄膜的吸水率随着相对饱和湿度的增加而呈增大态势,并且添加氯化铝和甘油后都会提高 QPVA/CS 复合薄膜的吸水率;在相同湿度条件下添加甘油的复合薄膜比没有添加甘油复合薄膜的吸水率大,同时氯化铝水溶液溶解 CS 制备的复合薄膜的吸水率高于以醋酸为溶剂溶解 CS 制备的复合薄膜的吸水率,在湿度为 100% 条件下,添加氯化铝和甘油制得的 QPVA/CS-Al-GI 复合薄膜的吸水率达到 74.32%,这是因为氯化铝和甘油都会提高 QPVA/CS 复合薄膜的吸水率。添加氯化铝和甘油后均降低了复合薄膜的结晶度,使得复合薄膜的结构变得疏松,所以有利于吸水率的增加。在较高的相对湿度条件下,复合薄膜能够更好的接触水分进而也导致吸水率增加。

表 2 不同复合薄膜在不同湿度条件下的吸水率

样品	不同湿度条件下的吸水率/%			
	33%	54%	76%	100%
QPVA/CS	13.83	16.80	10.86	33.59
QPVA/CS-Al	17.65	23.04	17.33	44.67
QPVA/CS-Al-GI	28.99	27.43	30.77	74.32
QPVA/CS-GI	24.32	22.05	22.22	59.40

2.4 拉伸强度和断裂伸长率分析

不同复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率见表 3。从表 3 可知,添加氯化铝或甘油改性后的 QPVA/CS 复合薄膜的拉伸强度降低,断裂伸长率提高;与添加甘油单独改性的复合薄膜相比,单独加入氯化铝改性的 QPVA/CS 复合薄膜的拉伸强度更高,这可能是因为 Al^{3+} 是多价金属离子,可同多个羟基发生相互作用,因此可起到交联的作用,使得 QPVA/CS 复合薄膜强度提高;当同时添加甘油和氯化铝改性条件下,制得的 QPVA/CS-Al-GI 复合薄膜的断裂伸长率大大提高,达到 235%。这表明,在提高 QPVA/CS 复合薄膜的力学性能方面,甘油和氯化铝有较强的协同效果。

表 3 不同复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
QPVA/CS	32	79
QPVA/CS-Al	25	94
QPVA/CS-Al-GI	23	235
QPVA/CS-GI	15	92

2.5 离子传导率分析

不同复合薄膜的厚度和离子传导率见表 4。从表 4 可知,PVA/CS、QPVA/CS-Al、QPVA/CS-Al-GI 和 QPVA/CS-GI 复合薄膜的离子传导率分别为 $1.393 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、 $1.834 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、 $2.028 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 和 $1.625 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,氯化铝水溶液溶解的 CS 制得的 QPVA/CS-Al-GI 复合薄膜的离子传导率高于用醋酸溶解 CS 制得的 QPVA/CS-Al 复合薄膜,并且添加甘油也提高了其离子传导率。

表 4 不同复合薄膜的厚度和离子传导率

样品	厚度/mm	离子传导率/ $(\times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1}$
QPVA/CS	0.36	1.393
QPVA/CS-Al	0.34	1.834
QPVA/CS-Al-GI	0.32	2.028
QPVA/CS-GI	0.33	1.625

(上接第 114 页)

- [2] 陈培,邹华,张立群,等.吸油膨胀橡胶复合材料研究进展[J].特种橡胶制品,2010,31(5):61-65.
- [3] 王强,曹爱丽,王苹,等.遇油膨胀橡胶的制备及性能研究[J].高分子材料科学与工程,2003,19(2):206-208,212.
- [4] 魏忠仁,杜文泽,王树伦,等.芳纶纤维抗弹复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(1):75-78.
- [5] 孔海娟,张蕊,周建军,等.芳纶纤维的研究现状与进展[J].中国材料进展,2013,32(11):676-684.
- [6] 蔺海兰,廖建和,廖双泉.新型天然橡胶吸油材料的制备及性

这是因为添加氯化铝和甘油后降低了复合薄膜的结晶度,增加了离子传输的通道,使得复合薄膜的导电性能得到增强,提高了复合薄膜的离子传导率。

3 结论

以季铵化的 PVA 和 CS 为原料制备了 QPVA/CS 复合薄膜,并研究了采用氯化铝水溶液为 CS 的新型溶剂及甘油的加入对复合薄膜性能的影响。研究结果表明,添加氯化铝和甘油使得复合薄膜的结晶度降低,吸水率和离子传导率均增加,拉伸强度略有下降,但断裂伸长率提高,添加甘油和氯化铝协同改性制得的 QPVA/CS-Al-GI 复合薄膜的断裂伸长率达到 235%,离子传导率达到 $2.028 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,具有较好的性能。

参考文献

- [1] 朱荣杰,张新荣,王涛,等.碱性燃料电池用阴离子交换膜的制备与表征[J].电源技术,2013,37(4):575-577.
- [2] 崔琨,王吉林,王璐璐,等.燃料电池用季铵化壳聚糖/纤维素全互穿网络膜的制备及性能表征[J].2016,36(6):78-85.
- [3] 伍艳辉,张海峰,谭惠芬,等.季铵化壳聚糖-聚乙烯醇阴离子交换膜的性能[J].膜科学与技术,2011,31(1):41-46.
- [4] 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]. J Power Source, 2008, 183: 447-453.
- [5] 林陈晓,张秋根,朱爱梅,等.燃料电池用阴离子交换膜:基于优化离子电导率的结构调控研究[J].膜科学与技术,2015,34(5):102-108.
- [6] Li Y L, Zhuang P Y, Zhang Y F, et al. A new approach for preparing chitosan fibers from a LiOH/urea solvent system[J]. Materials Letters, 2012, 84: 73-76.
- [7] 江献财,翁森,施莉巧,等.硝酸铝溶解制备增塑壳聚糖薄膜的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2015,31(7):64-68.
- [8] 王康建,但卫华,曾睿,等.海藻酸-聚乙烯醇二元膜的结构表征与性能研究[J].皮革科学与工程,2009,19(1):18-22.

收稿日期:2017-03-24

修稿日期:2018-05-13

能[J].合成橡胶工业,2007,30(3):205-210.

- [7] Shibulal G S, Naskar K. Scrutinizing the influence of strain-induced fiber orientation on the melt rheological behavior of short aramid fiber/thermoplastic elastomer composite using rubber process analyzer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(6): 4151-4163.
- [8] 陈维龙,罗筑,金仲,等.改性环氧树脂对芳纶纤维增强天然橡胶性能的影响[J].化工新型材料,2016,44(9):113-115.

收稿日期:2017-04-05

修稿日期:2018-05-15