

Research on Chitosan Anion Exchange Membrane for Alkaline Fuel Cell

Jun Hu, Jie Sun*, Jigang Li, Tian Zhou, Jingjing Zhang

Institute of NBC Defence, Beijing
Email: 15620911265@163.com, *magnsun@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Aug. 31st, 2017; accepted: Sep. 14th, 2017; published: Sep. 21st, 2017

Abstract

The anion exchange membrane (AEM) is the core components of alkaline polymer electrolyte membrane fuel cell (APEMFC), but it can't be widely used due to the current problems of low hydroxyl ion conductivity and poor stability. This paper attempted to use the biological material of chitosan (CS) to prepare AEM, and characterization and performance studies were carried out. Introducing the inorganic materials of graphene oxide (GO) to the polymer matrix composite membranes to construct ion channels in order to improve the transmission rate, and using two types of material interaction to enhance membrane stability. It is found that the performance of the composite membrane is greatly improved compared with the chitosan membrane, and the ionic conductivity is more than $2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, and the energy density under normal operation reaches $1.96 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Keywords

Alkaline Fuel Cell, Anion Exchange Membrane, Chitosan, Graphene Oxide

壳聚糖制碱性燃料电池阴离子交换膜的研究

胡 军, 孙 杰*, 李吉刚, 周 添, 张静静

陆军防化学院, 北京
Email: 15620911265@163.com, *magnsun@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2017年8月31日; 录用日期: 2017年9月14日; 发布日期: 2017年9月21日

摘 要

阴离子交换膜(Anion Exchange Membrane, AEM)是碱性聚合物电解质膜燃料电池(Alkaline Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, APEMFC)的核心部件, 但由于其目前存在导电率低、稳定性差等问题, 难以广泛应用。本文尝试利用壳聚糖(CS)制备AEM, 并进行表征和性能研究。将无机材料石墨烯(GO)引入到聚合物基体复合膜中, 以构建离子通道, 提高传质速率, 并利用两种材料间的相互作用增强膜的稳定性。研究发现, 复合膜的性能较壳聚糖膜有显著提高, 离子电导率大于 $2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 正常工况下的能量密度达到 $1.96 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

Electrolyte Membrane Fuel Cell, APEMFC)的核心部件,目前由于氢氧根离子传导率低和稳定性差等问题而无法广泛推广运用。本文尝试运用亲水性材料壳聚糖(CS)制备AEM,对其进行表征和性能研究,并向高分子膜基质中引入无机材料氧化石墨烯(GO)制备复合膜构筑离子通道以提高传导率,同时运用两类材料间的相互作用提高膜的稳定性。发现复合膜的性能较壳聚糖膜大幅提高,离子传导率超过 $2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,正常工作下的能量密度达到 $1.96 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

关键词

碱性燃料电池, 阴离子交换膜, 壳聚糖, 氧化石墨烯

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近几十年来,为解决能源危机难题 APEMFC 作为一种新型的高功率、高机动室温燃料电池器件,正在被国内外越来越多的实验室关注和研发。APEMFC 具有燃料渗透率低、能量转化效率高和水管理简单等特点,拥有广阔的发展前景。AEM 是 AEMFC 内部重要组成部分,起到传递离子、阻断电子和隔绝氧化剂与还原剂的作用,为了能够推广应用,高性能的 AEM 不可或缺[1]。壳聚糖($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$)是由自然界广泛存在的甲壳质经过脱乙酰作用得到的[2],而甲壳素在自然界中广泛存在,是地球上除蛋白质外最大的天然含氮有机化合物,同样也是仅次于纤维素的生物质资源[3] [4]。CS 大分子中含有氨基和羟基等活性基团及少量的乙酰氨基,化学反应能力较强,可以通过水解、磺化、醚化、络合、缩合等化学反应合成满足人们各种需求的衍生物[5] [6]。鉴于 CS 优秀的理化性能,在前人基础上对 CS 膜进行掺杂 GO 改性,制备出 CS-GO 复合膜,对两种膜进行表征和性能测试[7] [8] [9] [10]。

2. 实验

2.1. 试剂与仪器

壳聚糖(生化试剂,国药集团化学试剂有限公司),醋酸(分析纯,北京化工厂),乙醇(分析纯,北京化工厂),氢氧化钾(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),氧化石墨烯(纯度 99%,北京百灵威科技有限公司)。溶液均用去离子水配置。

称量药品用 XS105DU 梅特勒天平,厚度测量用测厚仪(上海六中量仪厂),搅拌装置使用 84-1A 搅拌器,超声处理用 KQ-100DB 型数控超声波清洗器,醇渗透数据采集使用 7890 A 色谱仪,电导率测量使用 Princeton VMP3 电化学综合测试仪,电池性能测试 CT-3008W-10V10A-F 型充放电仪,膜的表征使用德国 Bruker 公司的 VERTEX 70 型 FT-IR 光谱仪和清华大学的蔡司 I6005773 型显微镜场发射扫描电镜。

2.2. CS 膜和 CS-GO 膜的制备

将 0.5 g CS 溶于 15 ml 不同质量分数(0.5%~3.5%)的醋酸溶液中,用电动搅拌器高速搅拌 1~2 小时,直到 CS 完全溶解,形成均一透明的溶胶为止。溶胶静置半天,以除去内部的气泡,然后浇铸在干净水平的玻璃板上,流延法制膜。室温下放置 24 h,待水完全挥发后(玻璃板上看到一层淡黄色的薄膜),将玻璃板放入 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中浸泡 12 h,用手术刀脱膜[11]。然后用去离子水清洗数次,自然晾干得

到 CS 膜, 用测厚仪(精确度 0.01 mm)测定它的厚度。在溶胶中加入通过超声分散均匀的微量 GO, 其他方法不变, 制备出 CS-GO 膜, 呈灰黑色表面有分散颗粒。

2.3. 结果与讨论

CS 膜和 CS-GO 膜表面外观如图 1 所示。

分别测定了玻璃板上未揭下、浸泡充分和用滤纸吸干表面水分之后 CS 膜的厚度, 其厚度与溶液浓度关系如图 2 所示。实验发现, 当醋酸溶液浓度低于 1.5% 时, 粘度太低, 所制的膜厚度小, 溶胀过大水溶液浸泡时易破裂; 溶度过高时(超过 2.5%), 粘度变大, 不能顺利延展, 且所成膜晾干后厚度不随醋酸含量增加而增大, 说明醋酸过量。适宜的醋酸溶液浓度为 2% 左右, 所得淡黄色透明均匀膜, 此时膜的厚度约为 60 μm 。

3. 性能测试

3.1. 乙醇渗透研究

乙醇是本工作中 APEMFC 的燃料, 在阳极失去电子与氢氧根发生氧化反应生成碳酸根和水, 将化学能转化为电能。交换膜需要尽可能地阻止燃料渗透, 避免浪费和影响阴极反应环境。图 3 是测定乙醇渗透率的装置。

将待测定的膜用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液浸泡 2 h 后夹于两部分对接处, 在左侧的储液池中加满乙醇溶液, 右侧的储液池中加满纯水[11]。每隔一定时间用微量进样器从左右两侧储液池的取样口抽取 0.2 μL 溶液样品, 用气相色谱仪测量乙醇浓度(峰面积)的变化, 水在 1.5 min 附近出峰, 乙醇在 5.4 min 附近出峰。相对于储液池比较大的体积, 实验过程中取样量所带来的体积变化可以忽略不计, 即认为在实验过程中两侧储液池的体积不变。分别作 CS 膜和 CS-GO 膜乙醇侧和水侧的乙醇百分含量变化曲线如图所示。

图 4 两张图对比可以看出 CS 膜开始 10 个小时水侧的乙醇浓度从零迅速升高至 40% 左右, 之后趋于平衡; 而掺杂 GO 的 CS-GO 复合膜相对于 CS 膜乙醇侧乙醇浓度下降明显, 水侧乙醇浓度上升缓慢。说明 CS 膜在渗透压作用下渗透乙醇比渗透水容易很多, CS-GO 膜容易渗透水分子而不容易渗透乙醇分子, CS-GO 膜的乙醇渗透率低, 适用于作燃料电池交换膜。



Figure 1. CS membrane (left) and CS-GO membrane (right)
图 1. CS 膜(左)和 CS-GO 膜(右)

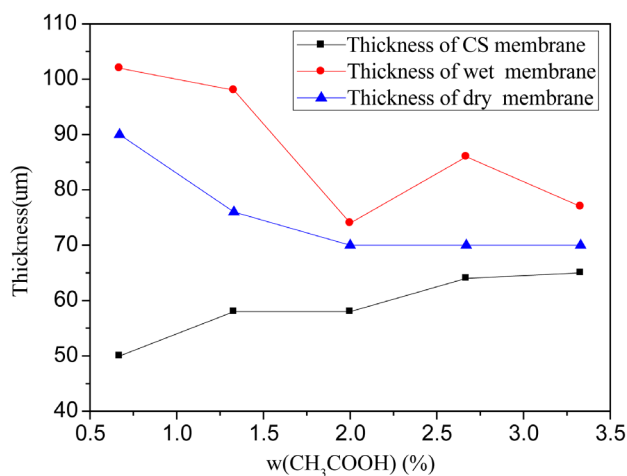


Figure 2. Relationship between the thickness of CS membrane and acetic acid concentration

图 2. CS 膜厚度与醋酸浓度关系



Figure 3. Test device for permeability of ethanol

图 3. 乙醇渗透率的测试装置

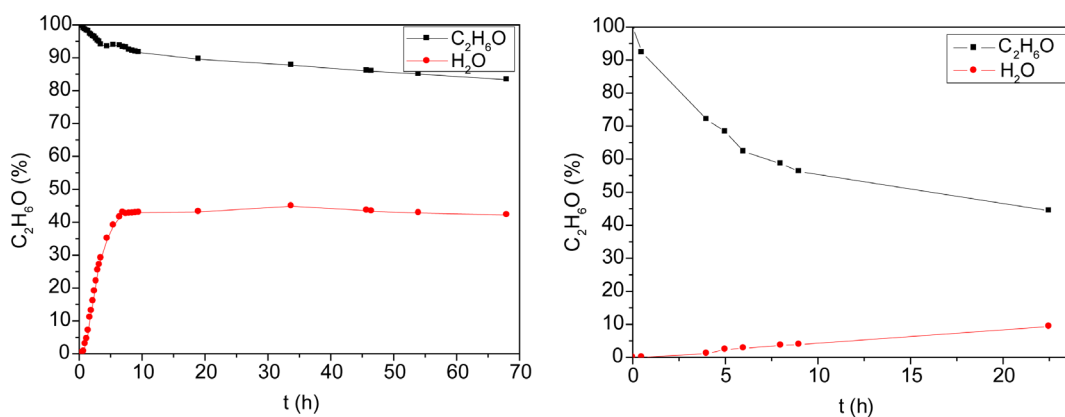


Figure 4. Percentage change curve of ethanol content at both sides of CS and CS-GO membrane

图 4. CS 膜(左)和 CS-GO 膜(右)两侧乙醇百分含量变化曲线

3.2. 电导率的测定

离子交换膜最重要的功能是传递离子，电导率是重要性能指标。采用两电极交流阻抗法测定所研究离子交换膜的电导率。将在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中浸泡充分的膜用滤纸吸干表面的水分后放在两铂片

之间，外侧用不锈钢板固定，钢板通过螺栓用扭力改锥拧紧。测试装置如图 5 所示，由 Pt 电极和离子交换膜构成简单电池，使用 Pt 片是为了减少电解质膜与电极之间可能发生的界面反应。导线接电化学综合测试仪在 100 mHz~500 KHz 范围测量简易电池的阻抗谱，横纵轴分别是实、虚电阻，最高频部分阻抗谱图与实轴的交点作为膜的电阻；用测厚仪量膜的厚度，并通过方程来计算膜的电导率： $\sigma = \frac{l}{AR}$ 。

其中 A 代表参与导电的膜面积，L 代表参与导电的膜的厚度，R 为膜的电阻[12]。

实验测得 CS 膜的离子电导率在 $8 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间，CS-GO 膜的离子电导率在 $2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间，明显增大。GO 的掺杂在膜的微观层面有助于构建 OH^- 离子通道，增大离子电导率。

3.3. 放电测试

将离子交换膜夹于分别附着有阴极、阳极催化剂的 3 cm·3 cm 的两片泡沫镍中间，加热上下不锈钢板至恒温 55℃ 后在 6 MPa 的压力下热压 5 min，待膜冷却后与电极固定成电池接入电路。阳极用 BQ50S 型的压力泵为电池提供 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇， $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 的水溶液作为燃料，阴极用空气压缩机通空气，用充放电仪测量回路的电压电流。

用电势阶跃法作极化曲线，找 CS 膜的最大放电功率。放电电流从 0 开始，每 5 mA 为一个阶跃电势持续 20 s，依次增大，记录稳定的电势，功率密度为电流电压的乘积与参与电路膜面积的比值，如图 6 所示，最佳放电电流为 20 mA。同样的方法得到 CS-GO 膜的最佳放电电流为 40 mA。

对 CS 膜进行 20 mA 恒流放电和 CS-GO 膜 40 mA 放电得到 U-t 变化曲线如图 7 所示。通过比较左右两图可以看出 CS-GO 膜的开路电压和稳定放电时的电势都有较大提高，并且放电时间大幅度延长超过 50 h，是 CS 膜的七倍多，说明在电池工作过程中 CS-GO 膜比较稳定，放电过程没有使燃料电池内部结构破坏。两膜的功率密度分别为 $0.78 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.96 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

4. 表征

4.1. 傅里叶红外光谱(FT-IR)

对两种膜的化学组成作红外表征。CS 膜和 CS-GO 膜经过充分干燥后与 KBr 一起研磨压片，在 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 扫描波长范围内作吸收光谱分析[13]，如图 8 所示。

对比两种膜的红外图谱可以看出都在 3430 cm^{-1} 、 2817 cm^{-1} 、 1630 cm^{-1} 和 578 cm^{-1} 处出现了 CS 的特征峰，两个谱图出峰位置大致相同，无新峰出现，说明复合膜中 CS 和 GO 只是物理混合，没有形成新的化学键；主要区别在 $1300 \text{ cm}^{-1} \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ，GO 在 3430 cm^{-1} 附近有一个较宽、较强的吸收峰，这归属于 OH 的伸缩振动峰；在 1630 cm^{-1} 处为 GO 的羧基上的 C=O 的伸缩振动峰。

4.2. 场发射扫描电镜(FSEM)

将样品膜用导电胶固定于 FSEM 试样台上，喷金后分别作 CS 膜和 CS-GO 膜的表面和断面形貌电镜照片[14]，如图 9、图 10 所示。

可以看出，CS 膜总体致密、均匀且无明显缺陷，表面形貌显示了一定的网络结构，是典型的聚合物膜表面。掺杂了 GO 的复合膜在液氮脆断的过程中，截面略显粗糙，整体呈均一、完整的形态，说明在界面相互作用和相容作用下，GO 颗粒分散均匀。而过高的 GO 含量会导致交换膜传递电子，因此控制 GO 掺杂率在 1% 以下，本工作选择 0.5%。

致 谢

感谢我的导师孙教授和其他教员以及实验室的师兄师姐的大力帮助。

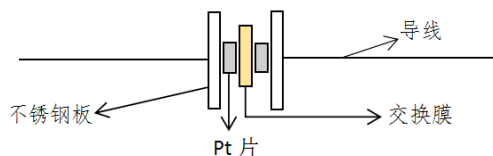


Figure 5. Diagram of simple battery for measuring membrane conductivity by AC impedance method
图 5. 交流阻抗法测量膜电导率所用简易电池示意图

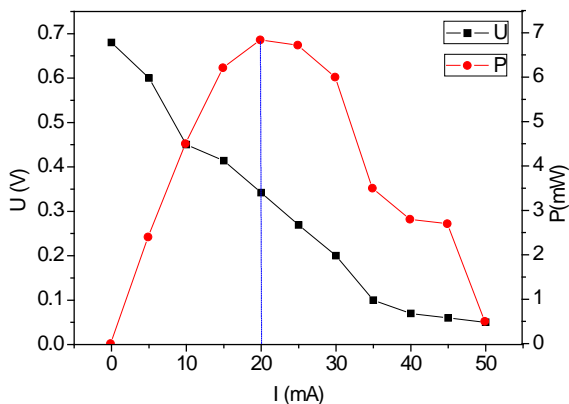


Figure 6. Curve of U-I and P-I
图 6. U-I、P-I 曲线

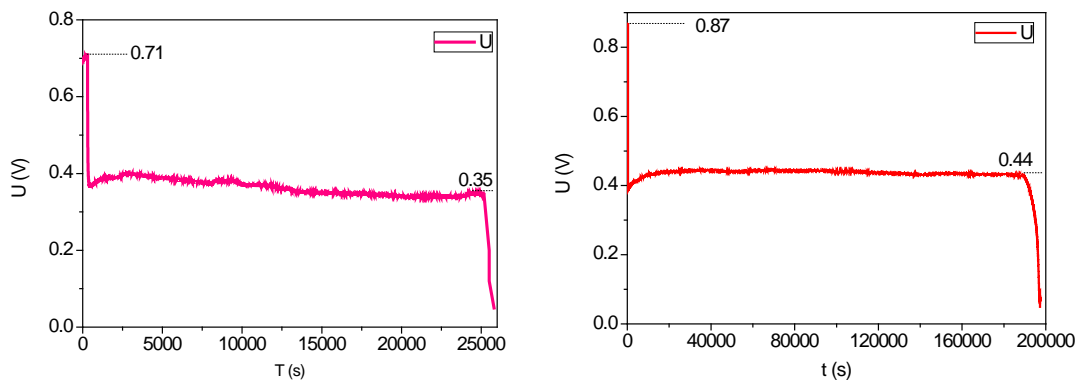


Figure 7. U-t curve of CS membrane 20 mA discharge (left) and of CS-GO membrane 40 mA discharge (right)
图 7. CS 膜 20 mA 放电(左)、CS-GO 膜 40 mA 放电 U-t 曲线

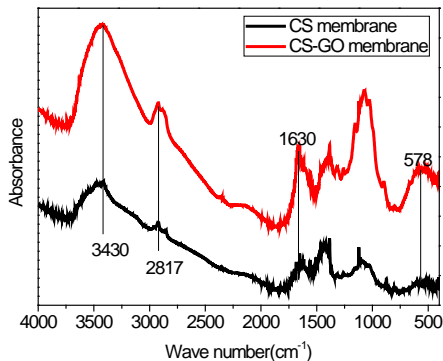


Figure 8. Infrared spectrum of CS membrane and CS-GO membrane
图 8. CS 膜和 CS-GO 膜的红外谱图

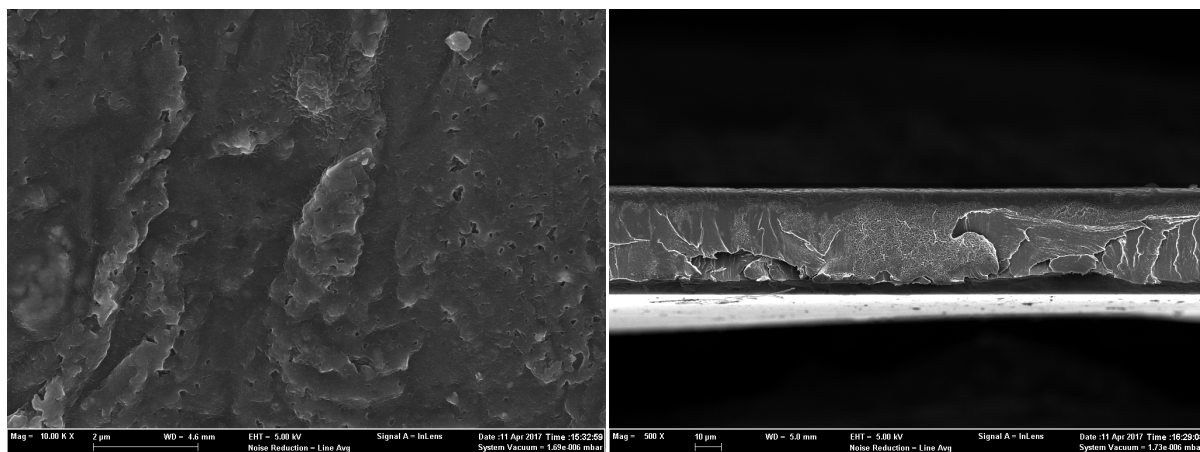


Figure 9. Surface (left) and cross section (right) of CS membrane
图 9. CS 膜表面图(左)和截面(右)

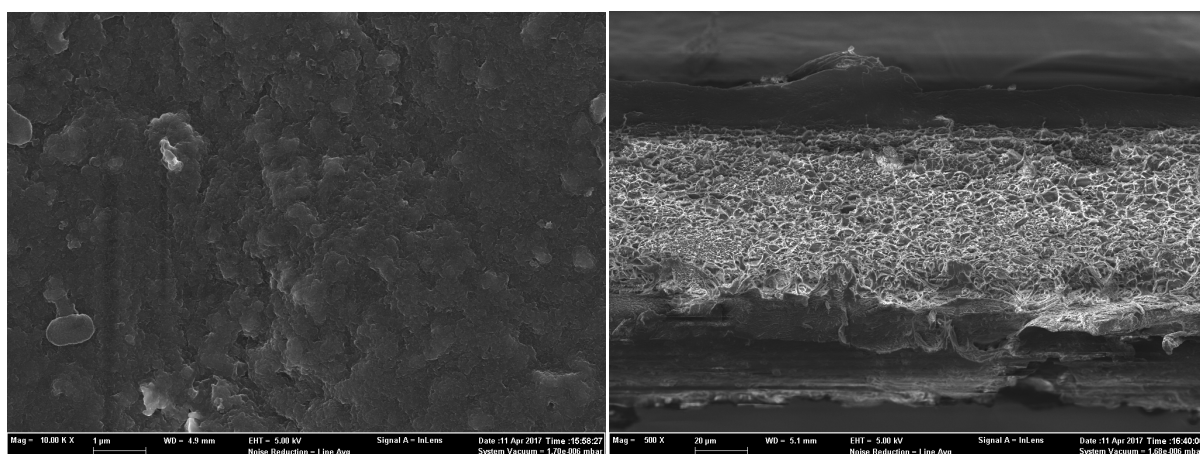


Figure 10. Surface (left) and cross section (right) of CS-GO membrane
图 10. CS-GO 膜表面图(左)和截面图(右)

基金项目

国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2012CB215402)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] Merle, G., Wessling, M. and Nijmeijer, K. (2011) Anion Exchange Membrances for Alkaline Fuel Cells: A Review. *Journal of Membrane Science*, **377**, 1-35.
- [2] 钱骅. 壳聚糖亲和膜用于蛋白溶液中内毒素的脱除[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [3] 刘莉莉. 壳聚糖/明胶复合膜的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 湛江: 广东海洋大学, 2014.
- [4] 陈思宇. 羟基功能化纳米银的制备及其载银甲壳素纤维的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2016.
- [5] Wang, Y.J., Qiao, J., Baker, R., *et al.* (2013) Alkaline Polymer Electrolyte Membrances for Fuel Cell Applications. *Chemical Society Reviews*, **42**, 5768-5787. <https://doi.org/10.1039/c3cs60053j>
- [6] 刘小帅. 壳聚糖共混膜的制备及吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [7] 陈元庆. 壳聚糖/氧化石墨烯复合材料的制备及性能表征[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- [8] Bong, G.C., Jinkee, H., Young, C.P., *et al.* (2011) Innovative Polymer Nanocomposite Electrolytes: Nanoscale Manipulation of Ion Channels by Functionalized Graphenes. *ACS Nano*, **5**, 5167-5174. <https://doi.org/10.1021/nn2013113>

-
- [9] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., *et al.* (2010) Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, **4**, 4806-4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- [10] 罗肃霜. TiO₂/壳聚糖/氧化石墨烯复合微粒的制备及吸附砷研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [11] Yang, J.M. and Chiu, H.C. (2012) Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blended Membrane for Alkaline Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*, **419**, 65-71.
- [12] Wan, Y., Creber, K.A., Peppley, B., *et al.* (2003) Ionic Conductivity and Related Properties of Crosslinked Chitosan Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 306-317. <https://doi.org/10.1002/app.12090>
- [13] Ran, J., Wu, L., Varcoe, J.R., *et al.* (2012) Development of Imidazolium-Type Alkaline Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application. *Journal of Membrane Science*, **415**, 242-249.
- [14] An, L. and Zhao, T.S. (2011) An Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell with a Cation Exchange Membrane. *Energy & Environmental Science*, **4**, 2213-2217. <https://doi.org/10.1039/c1ee00002k>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-9219, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: se@hanspub.org