

# 壳聚糖/SiO<sub>2</sub> 复合材料制备及质子传导性能研究

李广慧, 庄灵慧, 赖茂椿, 乐立查

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

**摘要:** 采用浸渍法在二氧化硅多孔材料中负载壳聚糖制备壳聚糖/SiO<sub>2</sub> 复合材料, 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱等方法对所制备材料的组成与结构进行了表征, 采用热重-差示扫描量热法研究了复合材料的热稳定性, 采用电流中断法测定所制备材料的电导率来衡量其质子传导性能, 并考察了壳聚糖溶液浓度对壳聚糖/SiO<sub>2</sub> 复合材料导电性能的影响。结果表明, 壳聚糖/SiO<sub>2</sub> 复合材料具有较高的热稳定性, 复合材料的电导率随着壳聚糖乙酸溶液浓度的增加而增加, 当壳聚糖乙酸溶液质量百分比浓度为 2.5% 时, 电导率可达 1.82 S/cm。

**关键词:** 固相浸渍; 复合材料; 质子传导性能

**中图分类号:** TB31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-4348(2017)01-0005-04

## Preparation and proton conductivity property of chitosan/SiO<sub>2</sub> composites

Li Guanghui, Zhuang Linghui, Lai Maochun, Le Licha

(College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

**Abstract:** The chitosan/SiO<sub>2</sub> composites were prepared by impregnating chitosan into porous silica matrix. The composition and structure of as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The thermal stability of the composites was studied by thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC), and the proton conductivity of the composites was measured by the current interruption method. The effects of the concentration of chitosan solution on the conductivity of the chitosan/SiO<sub>2</sub> composites were also investigated. The results indicate that the chitosan/SiO<sub>2</sub> composites exhibit higher thermal stability. Moreover, the proton conductivity of the composites increases with the concentration of chitosan-acetic acid solution, and the proton conductivity reaches 1.82 S/cm when the concentration of chitosan solution is 2.5% (wt).

**Keywords:** solid state impregnation; composite; proton conductivity

燃料电池按电解质特性分为碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池、质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 等类型。直接甲醇燃料电池 (direct methane fuel cell, DMFC) 作为质子交换膜燃料电池种类之一, 具有工作温度较低、启动速度快、燃料易得且价格低廉、能量转换效率

高、体积相对较小等优点, 成为目前商品化前景较好的移动型燃料电池体系。质子交换膜燃料电池可以通过提高工作温度 (>100 °C) 降低对燃料纯度的要求, 简化冷却系统、水管理系统和减少废热等, 是目前最有希望实现大规模应用的燃料电池, 而且催化剂在高温时对燃料的催化效率会显著提高<sup>[1]</sup>。而目前作为 PEMFC 电解质材料而广泛使

收稿日期: 2016-11-25

基金项目: 福建省教育厅项目 (JB11123)

通讯作者: 李广慧 (1975-), 男, 山西应县人, 博士, 讲师, 研究方向: 功能电子陶瓷材料。

用的全氟磺酸膜,当工作温度高于 80 ℃时将由于大量失水而导致电解质膜的电导率显著下降,使其在高温环境中的应用受到限制<sup>[2]</sup>,因此,开发能够满足高温(>100 ℃)使用要求的新型质子交换膜材料受到广泛关注。

SiO<sub>2</sub>具有较强的保水、滞水能力,能够保证复合材料在高温使用时有足够的水提供质子传输通道<sup>[3]</sup>。此外, SiO<sub>2</sub>本身并不具备质子传导能力,而壳聚糖分子结构单元中含有氨基,有利于其与质子相互结合,加强质子在复合材料中的传输,而且壳聚糖在醇中的溶解度不高,使其具有一定的阻醇性能,因此,本文以多孔 SiO<sub>2</sub>为基体材料,采用浸渍的方法使壳聚糖乙酸溶液浸入其多孔结构中制备复合材料,并详细研究了复合材料的结构与性能,探讨了其作为质子交换材料在高温条件下应用的可能性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验使用的化学试剂包括正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、无水乙醇(分析纯)、乙酸(分析纯)、稀盐酸(分析纯)、去离子水以及壳聚糖(chitosan, CS)(脱乙酰度>90%);分析测试方法包括 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD);扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM);同步热分析(thermogravimetry-differential scanning calorimetry, TG-DSOC);傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR);电化学工作站(PGSTAT302)。

### 1.2 实验方法

将正硅酸乙酯与适量去离子水及无水乙醇混合,滴入稀盐酸作催化剂(控制溶液 pH = 4),使 TEOS 发生水解,磁力搅拌 4 h 后制得透明溶胶,溶胶经干燥后得到无定形二氧化硅纳米粉体。在无定形 SiO<sub>2</sub>粉体中加入适量 PVA 溶液作为粘结剂,混合均匀后用压片机压制成直径为 10 mm 的圆片,压好的圆片在高温箱式电阻炉中 1 250 ℃烧结 2 h。将烧结后的圆片浸在质量百分比浓度分别为 0.1%、0.15%、0.2% 及 0.25% 的壳聚糖乙酸溶液中并抽真空(30 min/次,共 3 次),使壳聚糖乙酸溶液充分渗入多孔 SiO<sub>2</sub>样品中,制得壳聚糖/SiO<sub>2</sub>复合材料样品,样品分别编号为 CS1、CS2、CS3 及 CS4。品电导率根据如下公式计算:

$$\sigma = d/(R \cdot A) \quad (1)$$

式中,  $\sigma$  为材料电导率( $S \cdot cm^{-1}$ );  $d$  为待测材料的厚度;  $A$  为待测材料的有效横截面积;  $R$  为待测材料的电阻值。

材料电阻的测定使用自制装置,结构如图 1。该装置由聚四氟乙烯加工而成,测量时装置两侧注入 1 mol/L 的 HCl 溶液并通过铂片电极与电化学工作站相联,待测的壳聚糖/SiO<sub>2</sub>复合材料放置于装置中将其分隔成两部分,两侧的电解质溶液(HCl 溶液)在测试过程中互不相通。

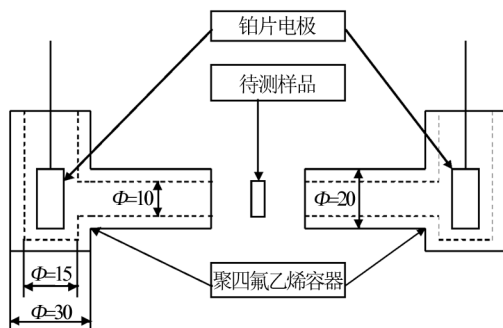


图 1 材料电阻测试装置(单位:mm)

Fig.1 Resistance measurement device for chitosan/SiO<sub>2</sub>/ composites (unit:mm)

## 2 结果与讨论

溶胶-凝胶法制备的纳米粉体经成型、煅烧后样品的微观形貌如图 2。由图可知, SiO<sub>2</sub>凝胶在 1 250 ℃煅烧 2 h 后材料中含有较多气孔,气孔相互贯通,形成稳固的三维网络结构,这种结构形成过程是: SiO<sub>2</sub>凝胶在干燥过程中乙醇发生挥发,导致颗粒间在毛细管力作用下相互搭接,形成由不规则且互相连通的孔隙构成的松散三维网络结构,此松散网络在烧结时相邻颗粒间相互靠近并在表面接触处相互扩散、融合,原来松散的结构致密化,强度得以提高。多孔 SiO<sub>2</sub>基体材料密度由阿基米德排水法测得为 2.12 g/cm<sup>3</sup>,孔隙率为 37.2%。

从图 3 可看出,试样经 1 250 ℃煅烧 2 h 后的 XRD 图谱在 22°附近出现一宽的衍射峰,说明无定形的 SiO<sub>2</sub>凝胶在烧结中几乎无相变发生,烧结后的样品主要由无定形组织构成,结晶度较差。

将 SiO<sub>2</sub>多孔基质浸渍到壳聚糖乙酸溶液后,壳聚糖溶液将进入基体的孔隙中,导致样品干燥后重量发生变化,浸渍后样品的重量变化如表 1。从表中可看出,随着壳聚糖乙酸溶液浓度的增加,

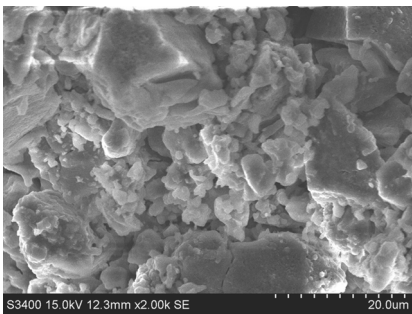


图 2 1 250 °C 烧结 2 h 后 SiO<sub>2</sub> 圆片样品的 SEM 图片

Fig.2 SEM photography of SiO<sub>2</sub> disc sample sintered at 1,250 °C for 2 hours

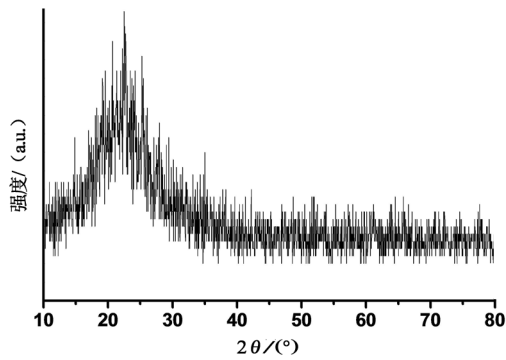


图 3 1 250 °C 烧结 2 h 后 SiO<sub>2</sub> 圆片样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of SiO<sub>2</sub> disc sample sintered at 1,250 °C for 2 hours

表 1 不同浓度壳聚糖乙酸溶液浸渍后多孔 SiO<sub>2</sub> 样品的重量变化

Tab.1 Weight change of porous silica samples impregnated in different concentration chitosan-acetic acid solution

| 样品编号      | CS1  | CS2  | CS3  | CS4  |
|-----------|------|------|------|------|
| 份量百分比浓度/% | 0.1  | 0.15 | 0.2  | 0.25 |
| 样品增重/%    | 1.06 | 1.35 | 3.89 | 8.94 |

进入多孔基质中壳聚糖的量随之增加,当壳聚糖乙酸溶液浓度由 0.1% 增加到 0.25% 时,样品重量发生显著变化,重量增量由 CS1 样品的 1.06% 变化到 8.94%,说明高浓度的壳聚糖溶液可以使更多壳聚糖填充到基体孔隙中。

为检验壳聚糖在 Si-O<sub>2</sub> 多孔基体中的存在情况,对 CS4 样品进行红外光谱表征,测试结果如图 4。从图中可看出,474、800 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动峰,1 110 cm<sup>-1</sup> 处宽而强的吸收带属于 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动峰,1 620 cm<sup>-1</sup>

附近的峰是水的 H-O-H 弯曲振动峰。根据陈和生、赵国俊等人对壳聚糖结构的分析,3 450 cm<sup>-1</sup> 处宽的吸收峰有可能是壳聚糖中形成氢键缔合的—OH 伸缩振动吸收峰与—NH 伸缩振动吸收峰重叠增宽所致<sup>[4-5]</sup>,同时,此峰位置也与结构水中—OH 反对称伸缩振动峰重合。此外,图中 1 390 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰可能为壳聚糖 C—H 弯曲振动和—CH<sub>3</sub> 对称变形振动所致。

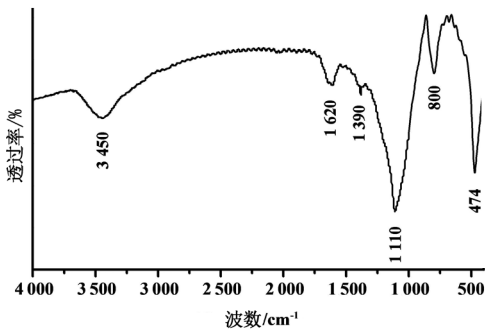


图 4 CS4 样品的红外光谱

Fig.4 FTIR spectrum of CS4 sample

图 5 为用质量百分比浓度为 0.25% 的壳聚糖乙酸溶液浸渍后,CS4 样品在氩气气氛中测试的 TG-DSC 综合热分析曲线。从图中可看出,样品在室温至 130 °C 范围内出现吸热峰并伴随显著的重量变化,这一现象主要是由于样品内吸附水的排除所致。TG 曲线中 130~600 °C 温度段内因为样品重量没有明显降低,表明在高于 130 °C 时 DSC 曲线中所反映的热效应主要由样品内部 SiO<sub>2</sub> 的晶型变化及壳聚糖分子链的热交联所致。刘廷国在研究壳聚糖热分解动力学时发现水溶性壳聚糖在加热到 190 °C 时不会发生降解<sup>[6]</sup>,这一结论在本次测试中也得以体现,并且样品在高于 190 °C 的相当大的温度范围内并未出现显著的热效应和明显的重量变化,表明其具有较高的热稳定性。此外,图中 DSC 曲线 570 °C 附近的热效应峰与石英的 α-β 相变温度区相吻合。

本实验采用电流中断法测定复合材料的阻抗,在此基础上根据公式(1)来计算复合材料的电导率,电导率作为衡量燃料电池电解质材料导电能力的一个关键指标,其数值大小与材料的含水率及离子交换容量的大小关系密切,测试结果如图 6。从图中可看出,复合膜的电导率基本随壳聚糖乙酸溶液浓度的增加而呈指数增加,当壳聚糖乙酸溶液质量百分比浓度增加到 0.25% 时,

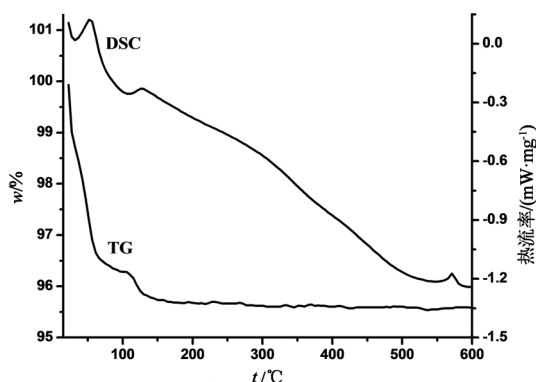


图 5 CS4 样品的 TG-DSC 综合热分析曲线

Fig.5 TG-DSC curves of CS4 sample

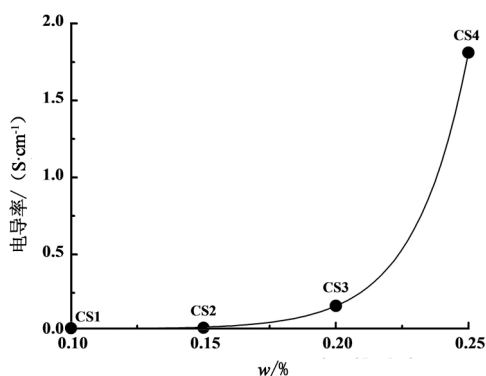


图 6 不同浓度壳聚糖乙酸溶液所制备样品的电导率

Fig.6 Conductivity of samples prepared with different concentrations of chitosan-acetic acid solution

所制备复合材料 CS4 的电导率为  $1.82 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 较质量百分比浓度为 0.1% 壳聚糖乙酸溶液所制备的复合材料 CS1 的电导率 ( $0.03 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 有明显增加。与目前作为质子交换膜燃料电池中广为使用的杜邦公司 Nafion117 膜相比, 用质量百分比浓度为 0.2% 的壳聚糖乙酸溶液制备的复合材料 CS3 的电导率处于相同数量级, 而用质量百分比浓度 0.25% 的壳聚糖乙酸溶液制备的复合材料 CS4 其电导率则高于 Nafion117 膜。其原因在于多孔复合材料可以吸附溶液中水分, 同时壳聚糖分子链中含有氨基, 可与溶液中的  $\text{H}^+$  形成氢键, 这些与  $\text{H}^+$  离子相结合基团的存在及复合材料高的含水率为复合材料提供了高的质子传导能力。

### 3 结论

1) 以无定形的  $\text{SiO}_2$  纳米粉体为原料, 通过固相法在  $1250^\circ\text{C}$  中煅烧 2 h 后可制备孔隙率达 37.2% 的多孔材料, 这种多孔材料为制备壳聚糖/ $\text{SiO}_2$  复合材料提供较好的基体;

2) 将多孔  $\text{SiO}_2$  基体浸在不同浓度的壳聚糖乙酸溶液中制备壳聚糖/ $\text{SiO}_2$  复合材料, 综合热分析结果显示其具有较好的热稳定性;

3) 用质量百分比浓度为 2.5% 的壳聚糖乙酸溶液制备壳聚糖/ $\text{SiO}_2$  复合材料在室温下具有较高的质子传导能力, 其电导率可达  $1.82 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 高于目前常用的 Nafion117 膜, 有可能作为一种质子传导燃料电池电解质材料在较高温度下使用。

### 参考文献:

- [1] 屈树国, 李建隆. 高温质子交换膜燃料电池用离子液体聚合物电解质的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(12): 2660-2665.
- [2] 李丹, 宋天丹, 康敬欣, 等. 燃料电池用质子交换膜的研究进展[J]. 电源技术, 2016, 40(10): 2084-2087.
- [3] 郑根稳, 龚春丽, 文胜, 等. 磺化聚醚醚酮/磷酸硼复合质子交换膜的制备与性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(3): 575-582.
- [4] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 934-937.
- [5] 赵国骏, 姜涌明, 孙龙生, 等. 不同来源壳聚糖的基本特性及其红外光谱研究[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(3): 403-407.
- [6] 刘廷国, 李斌. 水溶性壳聚糖的热分解动力学研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2012, 46(1): 65-70.
- [7] 马宁, 蔡芳昌, 殷浩, 等. 交流阻抗法测试质子交换膜电导率的影响因素[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(11): 125-128.
- [8] 潘牧, 罗志平, 张东方, 等. 质子交换膜导电性的测试方法分析[J]. 电池, 2002, 32(3): 161-164.
- [9] Liu Min, Wang Jinhai, Wang Shubo, et al. On-line measurement for ohmic resistance in direct methanol fuel cell by current interruption method[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(5): 843-847.
- [10] 侯俊波, 俞红梅, 邵志刚, 等. 交流两电极法测量质子交换膜零度以下电导率[J]. 电源技术, 2008, 32(5): 310-312.
- [11] 张东方, 潘牧, 罗志平, 等. 四电极质子补偿法测量质子交换膜的电导率[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(6): 18-20.

(责任编辑: 陈雯)