

纤维素中空纤维膜气体加湿性能的研究*

介兴明 刘健辉 曹义鸣** 袁 权

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘 要 采用纤维素/*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)/水三元纺丝体系,以去离子水为芯液,自来水为凝胶浴,湿法纺制了纤维素中空膜.经自然干燥后该膜的轴向、径向都明显收缩,断面呈现均质致密结构.干膜在水中会明显溶胀,重新润湿后具有气密性.考察了加湿水温、水气压力差等因素对膜的水渗透通量的影响,并初步测试了膜对质子交换膜燃料电池(PEMFC)反应气体 H_2 和 O_2 的加湿性能.实验结果表明该膜透水性能较优,气体加湿效果明显,具有应用于 PEMFC 反应气体加湿系统的潜力.

关键词 质子交换膜燃料电池, 气体加湿, 纤维素中空膜, 气体渗透, 溶胀

纤维素是自然界最丰富的可再生有机资源,每年可以由植物通过光合作用生产出亿万吨,因此一直是科学家们研究的热点^[1].如图1所示,纤维素是以 *D*-葡萄糖基为重复单元的线型长链分子,其重复单元上的游离羟基可以形成作用力很强的分子内、分子间氢键.大量氢键的形成使得纤维素很难溶于普通溶剂.而如图2所示,*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)作为溶剂可以打开纤维素分子间原有氢键而与其羟基形成新的氢键使纤

维素得到物理溶解,因此受到研究者越来越多的关注^[2-6].该溶解工艺已经应用于 Lyocell 纤维的纺制^[7],而利用此溶剂制备纤维素分离膜则是一个具有创新意义的研究课题,目前已经有一些初步报道,如吴江等采用此工艺制备了纤维素平板膜,并对其液体渗透性能进行了考察^[8];介兴明等以 NMMO 为溶剂制备了纤维素中空膜,考察了该膜的气体渗透分离性能,并为其确定了合适的干燥方法^[9,10].

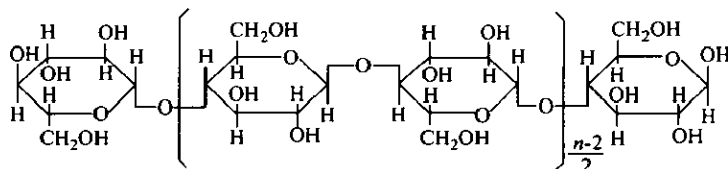


Fig. 1 Chemical structure of cellulose

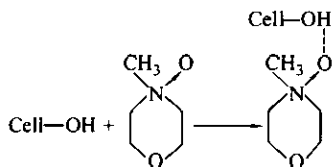


Fig. 2 Mechanism of cellulose dissolved by NMMO

质子交换膜燃料电池(PEMFC)因为其轻便易携、高能量密度、无污染、低操作温度等优点而日益得到科学家们的重视.研究者已经证明在 PEMFC 体系中质子从阳极向阴极传递是以水合氢(H_3O^+)方式进行,因此膜内水含量对电池性能

影响显著^[11].为了保持质子交换膜较高的水含量,对燃料电池气源进行加湿势在必行.传统加湿方法包括内部多孔膜加湿、外部加湿罐加湿以及液态或气态水直接注射加湿等存在体积大、操作复杂、加湿不均匀等缺点^[12].

纤维素具有强亲水性,通过纤维素膜对燃料电池反应气体进行加湿是一个较为新颖的思路,对纤维素膜自身的应用也有很大拓展,目前这方面的研究鲜为报道.以此为背景,本文采用湿法纺制了纤维素中空膜,并初步考察了该膜对 PEMFC 反应气体 H_2 和 O_2 的加湿性能.

1 实验部分

1.1 膜材料及试剂

纤维素购自美国 Sigma 公司,聚合度约为 1000,其中 α -纤维素含量大于 99 wt%. 溶剂 NMMO·H₂O 购自 Sigma 公司,白色晶体,熔点为 72℃.

1.2 膜的制备

在 80℃ 下将适量纤维素与 NMMO·H₂O 混和搅拌溶解,制得浓度 10 wt% 的膜液.将膜液置入纺丝罐中真空脱泡,然后在 80℃ 下采用湿法纺丝.控制纺丝速度的 N₂ 压力保持在 0.1 MPa,计量泵控制芯液(去离子水)流量为 2.00 mL/min.初生膜经过喷头挤压成型后,直接进入室温 15℃ 下的自来水浴后发生液液分相、凝胶固化成膜.制备的纤维素中空膜需在流动自来水中清洗 24 h.

1.3 膜的干燥与再溶胀

湿态纤维素中空膜的干燥采用自然干燥方法,即将湿膜直接放置在温度 15℃,相对湿度 50% 左右的空气中进行干燥.

干态纤维素中空膜浸入水中后会发生溶胀,其长度溶胀度 (LSD, length swelling degree) 定义为式(1),其中 l_t 为溶胀“ t ”时刻膜的长度, l_d 为初始干膜长度.当膜在水中达到溶胀平衡后,定义此时的膜吸水率 (WWR, water weight ratio) 为公式(2),其中 W_d 为干膜重量, W_w 为溶胀平衡后湿膜重量.

$$LSD_t = \frac{l_t - l_d}{l_d} \times 100\%$$
 (1)

$$WWR = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\%$$
 (2)

1.4 膜的断面形态

干态纤维素中空膜的断面结构使用日本日立公司 S-3200 型电子扫描显微镜测定.膜样品经液氮冷冻、机械折断、真空喷涂金膜后制得.

1.5 膜组件的制备与气密性测试

加湿膜组件由 10 根长度为 450 mm 的干态纤维素中空膜组成,组件两端用环氧树脂粘接.膜的气密性测试系统及气体渗透速率定义如文献[9]所示.原料气由丝内向丝外渗透,渗透气流量在冰浴去除其中所含水蒸汽后由皂沫流量计测定.

1.6 膜的气体加湿性能测试

如图 3 所示,在一定 N₂ 压力下水由丝外向丝内渗透,干燥原料气体通过丝内与渗透水份接触

后得到加湿.组件的渗透水量通过液氮冷却收集,膜的水渗透通量由公式(3)确定.当确定原料气加湿后的相对湿度时,采用双收集器,前者收集没有汽化的水滴,后者液氮冷却收集气体中的水蒸汽.气体出口温度采用热偶测定,由此温度下水的饱和蒸汽压与后收集器所得水量来确定气体的相对湿度.

$$\text{水渗透通量}(Q_w) = \frac{\text{透水量}(L)}{\text{膜面积}(m^2) \times \text{渗透时间}(h)}$$
 (3)

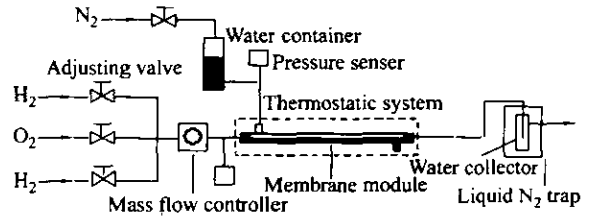


Fig. 3 Schematic diagram of gas humidification performance test system

2 结果与讨论

2.1 膜的收缩与断面结构

湿态纤维素中空膜含有大量水,其中部分水分子与纤维素分子羟基之间形成氢键,为结合水;其余为自由水.考虑到成键区内水与纤维素之间、自由区内水分子之间都存在强氢键作用,水的缓慢挥发必然会产生很大的拉力,使得纤维素分子有足够的时间相互靠拢,分子羟基之间的作用逐渐增强,直至生成新的氢键,结果造成了膜尺寸较为明显的收缩及膜结构的致密化.表 1 列出了自然干燥前后纤维素中空膜的尺寸变化,可以看到干燥后膜在轴向和径向上都发生了明显收缩.图 4 是干态纤维素中空膜的断面 SEM 照片,其均质致密结构可以保证在对气体进行加湿时水分均匀渗透,避免出现加湿不均匀现象.

Table 1 Dimension shrinkage of cellulose hollow fiber membrane (CHFM) after being naturally dried

Membrane	Out dimeter(od) (mm)	Inside dimeter(id) (mm)	Length(l) (mm)
As-spun	2.00	1.25	100
Dried naturally	0.95	0.59	45

2.2 干态纤维素中空膜的溶胀性能

纤维素是一种半结晶的聚合物,它含有结晶区与无定形区两部分.水分子不能到达存在大量氢键作用的结晶区,但可以进入其无定形区使纤

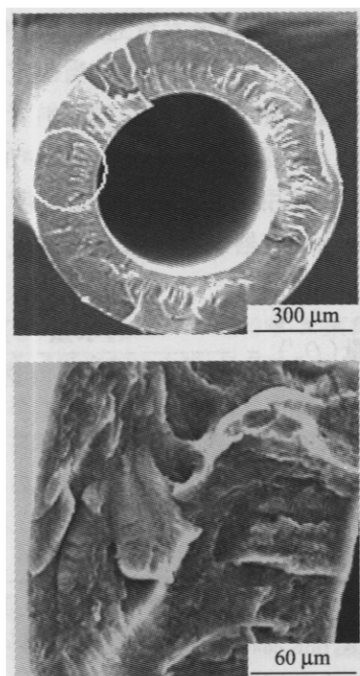


Fig. 4 SEM images of cross-section of the naturally dried CHFM

纤维素产生可逆的有限溶胀.图5显示了水温对纤维素中空膜长度溶胀度的影响,随着水温的升高,膜的溶胀速度明显加快,但其平衡LSD值却会降低.表2列出了不同温度水中溶胀平衡后膜的径向变化和吸水率,可以看到随着水温的升高,径向溶胀仍然表现出降低的趋势;而其平衡吸水率数据也可以反映温度的升高在一定程度上抑制了膜在水中的溶胀.这是因为水渗透到纤维素的无定形区并与其羟基之间形成氢键的过程为放热反应,温度的升高不利于溶胀的进行.

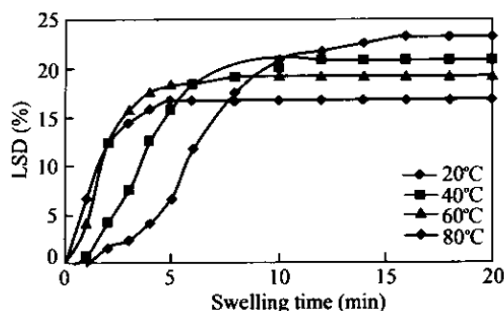


Fig. 5 Influence of water temperature on the length swelling degree (LSD) of CHFM

2.3 湿态纤维素中空膜的气密性

加湿条件下纤维素中空膜还必须对原料气具有较低的渗透速率,以减少气量损失并降低可燃性气体爆炸潜在危险的发生.从图6可以看到,随着温度的上升, H_2 和 O_2 在纤维素中空膜内的渗透

Table 2 Influence of water temperature on the swelling equilibrium of dry CHFM

Equilibrium parameters	Dry CHFM	Wet CHFM (20°C)	Wet CHFM (40°C)	Wet CHFM (60°C)	Wet CHFM (80°C)
Time (min)		16	12	8	5
WWR (%)	0	84.5	70.2	60.2	50.8
LSD (%)	0	23.3	20.8	19.2	16.7
od (mm)	0.95	1.22	1.19	1.16	1.13
id (mm)	0.59	0.79	0.78	0.76	0.74

透速率都明显增加.这是因为气体是首先溶解到纤维素无定形区内所含的水中,然后扩散挥发而渗透通过该膜的,温度的升高有利于水挥发,其中所含气体也会随之挥发而加快渗透.尽管如此,在燃料电池常用温度80°C下气体的渗透速率都保持在较低水平($10^{-11} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$);并且在实际加湿过程中,膜外侧水压要高于膜内气压,这样气体要通过膜还要克服水气压力差.这两个因素都有利于防止气体泄漏现象的发生,也就是说该膜组件加湿系统的气密性是有保证的.

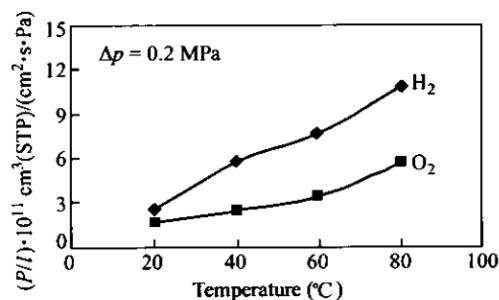


Fig. 6 Influence of test temperature on the gas permeation rates of CHFM

2.4 纤维素中空膜的气体加湿性能

2.4.1 加湿水温对水渗透通量的影响 温度的升高不但会使水的饱和蒸汽压增加而有利于挥发,由图5也可以知道温度的升高对水在膜内的渗透速度也有明显的促进作用,因此加湿水温是一个非常重要的影响因素.如图7所示,在水气压力差为0.1 MPa、 N_2 流量保持在0.3 L/min的实验条件下,纤维素中空膜的水渗透通量在20~80°C范围内随着温度的升高明显增加.在燃料电池气体加湿系统的常用温度80°C下,膜的水渗透通量可以达到 $0.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,在加湿均匀没有宏观水滴存在和加到100%湿度的前提下,每平方米膜可以满足500 L/h以上供气量的加湿要求.由于中空膜相对较高的装填密度,与传统加湿系统相比较,该加湿膜组件可以减少燃料电池系统的体积,更有利于发挥其轻便易携的优点.

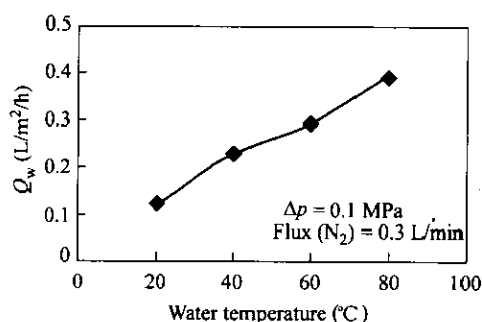


Fig. 7 Influence of water temperature on the water permeation flux of CHFM

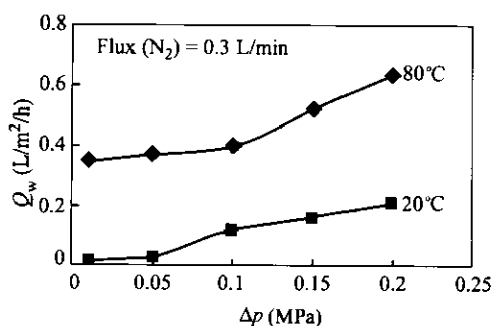


Fig. 8 Influence of water-gas pressure difference on water permeation flux of CHFM

2.4.2 水气压力差对水渗透通量的影响 作为水由丝外向丝内渗透的推动力,水气压力差直接决定了水在纤维素膜内的渗透通量.图8显示了在 N_2 流量保持在0.3 L/min,加湿水温分别保持在20℃与80℃条件下压力差对纤维素中空膜水渗透通量的影响.当加湿水温为20℃、水气压差在0.05 MPa以下时,膜的水渗透通量很小,维持在0.01~0.03 L/(m²·h)范围.当水气压差从0.05 MPa升到0.1 MPa后,膜的水渗透通量明显增加,可以认为0.05 MPa水气压力差为纤维素中空膜内水渗透的“临界压力差”,即使得膜内水可以克服因材料亲和力所产生的阻力而自由移动.与之相比,当加湿水温升高到80℃时,因为高温下水在膜内较快的渗透速度以及水较高的饱和蒸汽压,在水气压差在0.1 MPa以下时,纤维素中空膜的水渗透通量达到0.35~0.40 L/(m²·h),远远高于20℃下的对应值,但受水气压差影响较小.当水气压差超过0.1 MPa以后,膜的水渗透通量随压力增加而明显的升高,可以认为与高温所导致的较高水渗透通量相比,当水气压差高于0.1 MPa后其具有更加明显的促进膜内水渗透的效果.在此操作条件下当水气压差为0.2 MPa时,膜的水渗透通量可以达到最大值0.63 L/(m²·h).

2.4.3 加湿气体流量对加湿性能的影响 以燃料电池反应气体 H_2 和 O_2 为加湿对象,在加湿水温80℃、水气压差0.1 MPa下考察了气体流量对纤维素中空膜加湿性能的影响.如图9所示,无论是 H_2 还是 O_2 ,气体流量对加湿后气体相对湿度的影响分两个阶段,在0.25~0.5 L/min范围内气体的相对湿度保持在90%以上;当气体流量大于0.5 L/min后,气体的相对湿度随其流量显著降低,当气体流量达到1.0 L/min后,气体的相对湿度已经降至70%左右.故对实验所采用的加湿膜

组件而言,其适宜气量应在0.50 L/min左右,高于此流量会因为内层气体无法得到充分加湿而导致整体加湿效果的下降.需要注意的是与 O_2 相比较,经加湿后 H_2 的相对湿度要略低一点,这主要是其较高的出口气温所造成的.从图9可以看到因为氢气的热容值相对较小,其出口温度要比 O_2 高2℃左右.从图10可以看到随着气体流量的增加,其所含水量亦明显增加, O_2 与 H_2 所含水量相当,其中前者略高.当气体流量保持在0.5 L/min时,其所含水量为10 g/h左右,可以较好地对质子交换膜进行增湿以提高燃料电池的性能.

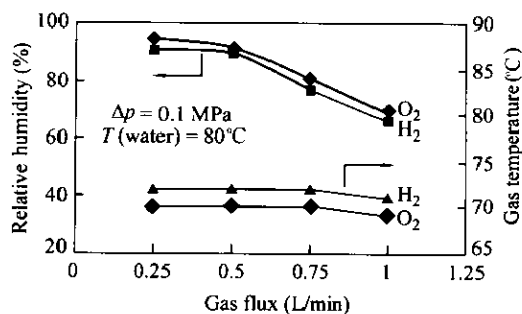


Fig. 9 Influence of gas flux on the humidification performance of CHFM

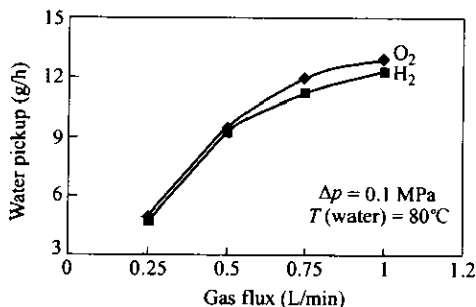


Fig. 10 Influence of gas flux on water pickup ability after being humidified by CHFM

综上所述,采用纤维素/NMMO/水三元纺丝体

系湿法制备的纤维素中空膜,经自然干燥后具有均质致密结构,可以保证水均匀渗透以避免加湿不均匀现象的发生.该膜在湿态下对 H_2 和 O_2 渗透速率很小,具有气密性.实验证实该膜的透水性能较优,在加湿水温 80°C 、水气压差 0.2 MPa 下其

水渗透通量可达 $0.63\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$.纤维素中空膜对燃料电池反应气体加湿效果明显,在适宜气体流量下经加湿后气体相对湿度可达 90% 以上,具有应用于 PEMFC 加湿系统的潜力.

REFERENCES

- 1 Gao Jie(高洁), Tang Liegui(汤烈贵). Cellulose Science(纤维素科学). Beijing(北京): Science Publishing Company(科学出版社), 1999. 1 ~ 3
- 2 Bang Y H, Lee S, Park J B, Cho H H. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 2681 ~ 2690
- 3 Abe Y, Mochizuki A. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 2302 ~ 2307
- 4 LewandowskiMaia Z. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 2762 ~ 2773
- 5 Peguy A, Perez S. Acta Cryst, 1981, B37: 1858 ~ 1862
- 6 Berger W, Keck M, Philipp B. Cell Chem Technol, 1988, 22: 387 ~ 397
- 7 Lenz J, Schurz J, Wrentschur E. Acta Polym, 1992, 43: 307 ~ 312
- 8 Wu Jiang(吴江), Cao Yiming(曹义鸣), Yuan Quan(袁权). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 520 ~ 524
- 9 Jie X M, Cao Y M, Lin B, Yuan Q. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 1873 ~ 1880
- 10 Jie X M, Cao Y M, Qin J J, Liu J H, Yuan Q. J Membr Sci, 2005, 246(2): 157 ~ 165
- 11 Pourcelly G, Oikonomou A, Gavach C, Hurwitz H D. J. Electroanal Chem, 1990, 287: 43 ~ 59
- 12 Choi K H, Park D J, Rho Y W, Kho Y T, Lee T H. J Power Sources, 1998, 74: 146 ~ 150

GAS HUMIDIFICATION PERFORMANCE OF CELLULOSE HOLLOW FIBER MEMBRANES

JIE Xingming, LIU Jianhui, CAO Yiming, YUAN Quan

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract With deionized water as bore fluid and tap water as external coagulant, cellulose hollow fiber membranes (CHFM) were prepared from a dope composed of cellulose/*N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO)/ H_2O using a wet spinning process. The prepared CHFM showed dramatic dimension shrinkage after being naturally dried and the resulted dry CHFM possessed a homogeneously dense structure that could ensure the water permeation stability during the humidification process. The swelling performance of CHFM in water at different temperatures was tested and it was proven that increasing temperature would inhibit cellulose swelling in water. Also its permeation rates in “water-swollen” state for gases such as H_2 and O_2 were measured that could help to make sure only little gas leakage would happen during the humidification process. Influence of water-gas pressure difference and water temperature on the water permeation flux of CHFM was investigated. The results show that the water permeation flux of CHFM increased with both the water-gas pressure difference and water temperature. With water-gas pressure difference at 0.2 MPa and water temperature at 80°C , its water permeation flux could reach as high as $0.63\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. The preliminary experiments were carried out to test its humidification ability for reacting gases of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). With the self-made humidification module, the relative humidity of gases could be increased to over 90% under certain conditions. All these results show that the humidification ability of CHFM is excellent, which means that it is suitable to be used in the humidification system for PEMFC.

Key words Proton exchange membrane fuel cell, Gas humidification, Cellulose hollow fiber membrane, Gas permeation, Swelling