

聚乙烯吡咯烷酮聚合物复合膜的制备及其性能研究 ——推荐一个研究型综合实验

杨景帅*, 任小蕊, 王军*

东北大学理学院化学系, 沈阳 110819

摘要: 介绍一个研究型综合实验——聚乙烯吡咯烷酮聚合物复合膜的制备与性能研究。该实验内容涉及高分子复合膜的制备和材料表征分析。实验采用聚乙烯吡咯烷酮为基体材料, 通过与化学结构不同的聚合物共混复合, 增强复合膜的尺寸稳定性和机械强度, 随后表征了将其作为高温质子交换膜燃料电池用膜的物理化学性能。本实验包含聚合物共混、溶液浇铸法成膜、物理化学性能测试, 涉及物理化学、高分子化学、有机化学、电化学、仪器分析等内容。通过实验学生可以了解燃料电池用高温质子交换膜这一科学前沿领域, 拓宽知识面, 激发探索精神和对科学研究的兴趣, 有利于提升学生的动手操作能力、综合运用知识能力和创新精神。

关键词: 聚乙烯吡咯烷酮; 复合膜; 燃料电池; 研究型综合实验

中图分类号: G64; O6

Preparation and Investigation of Polyvinylpyrrolidone Blend Membranes: A Research-Based Comprehensive Experiment

Jingshuai Yang *, Xiaorui Ren, Jun Wang *

Department of Chemistry, College of Science, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China.

Abstract: A research-based comprehensive experiment was introduced: preparation and investigation of polyvinylpyrrolidone (PVP) blend membranes in which PVP was employed as the membrane matrix. Three kinds of engineering thermoplastics were chosen to enhance the dimensional and mechanical stabilities of PVP based membranes. The physicochemical properties were investigated. This experiment relates to physical chemistry, polymer chemistry, organic chemistry, electrochemistry and instrumental analysis. It covers polymer blending, membrane fabrication by solution casting, characterization and performance test. Through this experiment, students can get knowledge of fabrication and characterization methods for polymer electrolyte membrane, which arouses students' interest in scientific research, cultivates students' innovative ability, fosters students' practical skills and promotes their integrative skills of applying knowledge.

Key Words: Polyvinylpyrrolidone; Blend membrane; Fuel cell; Research-based comprehensive experiment

高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)是一种按电化学原理把化学能高效环保地转化为电能的装置, 具有电化学反应速度快、CO 耐受性高和水热管理系统简单等优点^[1,2]。高温质子交换膜(HT-PEM)作为 HT-PEMFC 的核心材料, 需要满足在高温低湿度条件下具有较高的质子传导能力、良好的热稳定性和机械性能等要求。磷酸(PA)复合碱性聚合物是制备 HT-PEM 的常用方法。这源于 PA 自

收稿: 2019-10-17; 录用: 2019-11-27; 网络发表: 2019-12-06

*通讯作者, Email: yjs@mail.neu.edu.cn; junwang8228@sina.com

基金资助: 东北大学本科教育教学改革项目; 东北大学理学院本科教育教学改革项目

解离构建氢键网络这一独特的传质机理,在 100 °C 以上高温条件下仍然具有传导质子的能力,如 PA 掺杂聚苯并咪唑(PBI)是典型的 HT-PEM^[3,4]。

燃料电池用膜电解质的设计与制备是当下新能源材料领域的热点前沿课题,研究热度高。虽然目前国内大学化学实验中已经开始引入关于膜材料制备与性能测试的内容,但多为膜分离化学实验内容^[5-9],尚未检索到有关能源器件用电解质膜材料的实验报道。为此,我们设计了“聚乙烯吡咯烷酮聚合物复合膜的制备及其性能研究”的研究型综合实验。首先采用溶液浇铸法制备不同化学组成的复合膜材料,再通过浸泡磷酸溶液的方法使膜材料质子化,随后表征膜材料的结构信息,最终测试膜材料的物理化学性能。通过实验,使学生了解燃料电池用膜电解质材料的性能要求,学习高分子共混原理,溶液浇铸法制备膜材料,及红外光谱、热失重、电导率和机械性能等物理化学性能测试方法,有助于提升学生的实践操作能力、创新精神和综合运用知识的能力。

1 实验目的

- (1) 了解燃料电池用膜电解质的性能要求(厚度 < 100 μm, 电导率 > 0.01 S·cm⁻¹, 机械强度 > 3 MPa);
- (2) 学习溶液浇铸法制备复合膜材料,掌握复合膜的表征方法及仪器原理;
- (3) 培养学生的学习兴趣,训练学生的科学思维和科研能力。

2 实验原理

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)聚合物结构中含 *N*-杂环和羰基,与磷酸(PA)形成氢键,使得 PVP 能够吸附 PA,构建质子传递通道,PVP/PA 膜在高温下具有较高的质子电导率。但 PVP 本身具有极强的亲水性,PA 掺杂后膜材料的机械强度过低,无法适应燃料电池的工作需求。本研究实验采用与其他高分子聚合物共混复合的方式来增强 PVP/PA 复合膜的机械强度和尺寸稳定性,以满足 HT-PEMFC 对膜电解质材料的性能要求。本实验选用聚醚砜(PES)、双酚 A 聚砜(PSU)和聚偏氟乙烯(PVDF)等 3 种具有优异力学性能的聚合物,与 PVP 复合来增强其机械、尺寸稳定性。通过调控 PVP 和共混聚合物之间的质量比例关系,制备得到不同组分的复合膜材料。随后进行物理化学性能测试,探索组成对膜材料性能的影响关系。

3 实验部分

3.1 材料与试剂

PVP、PES、PSU 和 PVDF (Sigma-Aldrich), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 国药试剂有限公司),磷酸(国药试剂有限公司)。聚合物结构式和重复单元分子量见表 1。

表 1 不同聚合物的结构式和重复单元分子量

聚合物	化学结构	重复单元分子量
PVP		111
PES		232
PSU		442
PVDF		64

3.2 仪器

上海精宏仪器有限公司电热恒温干燥箱(9011A),德国 Bruker 公司傅立叶变换红外光谱仪(FTIR-ATR, VERTEX70),瑞士梅特勒热失重分析仪(TGA/DSC3+, 空气气氛, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),上海辰华仪器有限公司电化学工作站(CHI604D, EIS 谱图频率范围 $100\text{ Hz}-100\text{ kHz}$),深圳三思材料检测有限公司微机控制电子拉力试验机(CMT6502, 拉伸速度 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 试样长 25 mm , 宽 4 mm)。

3.3 复合膜的制备

通过溶液浇铸法制备复合膜材料。室温下,将 2 g 的 PVP、PES、PSU 和 PVDF 聚合物分别溶解在 98 g DMAc 中,得到 2% (w)的溶液。然后将 PVP/DMAc 溶液分别与 PES/DMAc、PSU/DMAc 和 PVDF/DMAc 溶液按 PVP 与增强聚合物质量比为 $3:7$ 和 $6:4$ 的比例混合,在室温下超声 1 h ,得到均匀的聚合物铸膜溶液。将上述混合溶液(含聚合物总质量为 0.2 g)分别转移到直径为 6.5 cm 的超平培养皿中,在电热恒温干燥箱中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h 。将复合膜材料用去离子水清洗,除去膜中残留的溶剂,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h ,得到均匀透明、有一定韧性的膜材料,用螺旋测微器在膜材料 5 个不同位置测量膜材料厚度,检测膜材料的平整度。将膜材料分别命名为 $x\text{PVP/PES}$ 、 $x\text{PVP/PSU}$ 和 $x\text{PVP/PVDF}$,其中 x 是指 PVP 聚合物在复合膜中的质量百分数。PVP 含量为 60% 的不同复合膜的数码照片如图 1 所示,所制备的膜材料均为透明、均一、有一定韧性的膜材料。

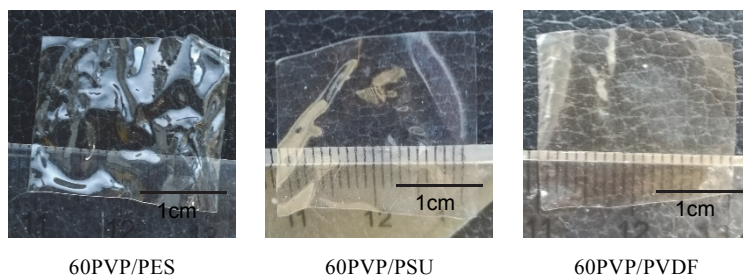


图 1 PVP 含量为 60% 的复合膜照片

3.4 掺杂磷酸与酸掺杂含量测试

将膜材料浸泡于质量分数为 85% 的 PA 溶液中 24 h 至膜材料质量不再变化,最终得到 HT-PEMs。根据复合膜室温条件下掺杂磷酸前后的质量差别,计算复合膜的磷酸掺杂含量,计算公式如下: $w_{\text{acid}}/\% = (m_2 - m_1) \times 85\% / m_1 \times 100\%$,其中, m 表示质量(g); 1 表示磷酸掺杂前, 2 表示磷酸掺杂后。膜材料的质量增加包含吸附的磷酸和水,设定磷酸引起的质量增加占总增加质量的 85% [10]。

4 表征

4.1 红外谱图

图 2 为不同复合膜的红外光谱,用以表征不同复合膜的化学结构。将膜材料与文献中报道的红外谱图对比[11,12],特征峰具体分析如下。PVP 结构中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰(3430 cm^{-1})和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰(1654 cm^{-1}),苯环的芳香结构的振动峰(1577 cm^{-1}), $\text{C}-\text{F}$ 基团的拉伸振动吸收峰(1179 cm^{-1})和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 基团的对称和不对称伸缩振动峰(1102 和 1236 cm^{-1})。上述特征峰的出现,说明不同组分聚合物成功复合。

4.2 热稳定性表征

图 3 为不同复合膜的热稳定性测试结果。如图 3 所示,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下 TGA 曲线出现少量的质量损失,是由测试样品吸附的水分及其含有的微量溶剂质量损失造成[2,13]。对于复合膜而言,PVP 与含有芳香环聚合物(PES 和 PSU)共混得到的膜,比含有脂肪链聚合物(PVDF)共混得到的复合膜具有更高的分解温度。例如, 60PVP/PES 、 60PVP/PSU 和 60PVP/PVDF 膜的分解温度分别为 380 、 395 和

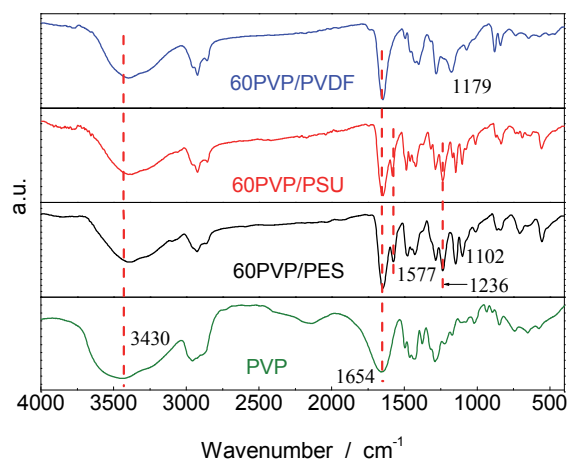


图2 PVP 及其共混复合膜的红外光谱

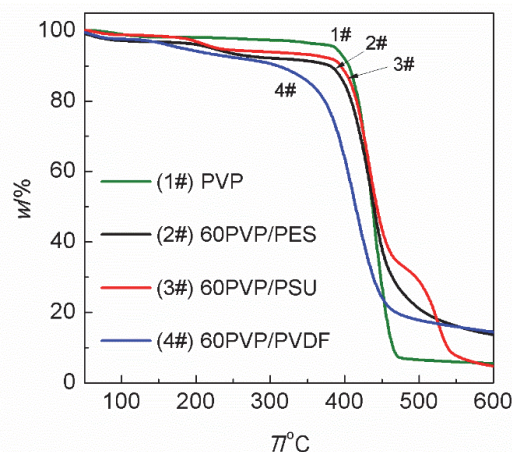


图3 复合膜的热失重曲线

309 °C。当温度高于聚合物分解温度时, TGA 曲线上出现明显的质量损失, 这归因于聚合物骨架的降解^[2,13]。由 TGA 结果可知, 所有复合膜在 200 °C 以下均具有良好的热稳定性, 满足 HT-PEMFC 的工作温度需求(120–180 °C)。

4.3 磷酸掺杂含量和电导率

表 2 为 PVP/PES、PVP/PSU 和 PVP/PVDF 复合膜在室温条件下 85% (w) 磷酸溶液中的酸掺杂含量以及磷酸掺杂复合膜在 160 °C 不加湿条件下的电导率结果。由表 2 可以看出, 复合膜的酸掺杂水平随着复合膜中 PVP 含量的增加而显著增加。例如, 30PVP/PES 膜的酸掺杂水平约为 85.3%, 而 60PVP/PES 膜的酸掺杂水平增加到 281.3%。对于复合膜而言, PVP 重复单元中含 N-杂环和羰基, 与磷酸间能形成氢键, 而使 PVP 具有优越的磷酸掺杂能力, 而增强聚合物(PES、PSU 和 PVDF)由于他们均为疏水结构, 均不具有掺杂磷酸能力, 因此复合膜的磷酸掺杂能力主要取决于复合膜中的 PVP 含量。比较不同化学结构的复合膜, 发现当 PVP 含量相同时, PVP/PES 膜的酸掺杂量明显高于 PVP/PSU 膜。这可能是因为主链重复单元较长的增强型聚合物(PSU)会阻碍 PVP 复合膜的磷酸掺杂。此外, PVP 与含芳香环聚合物复合的膜材料(即 PVP/PES 和 PVP/PSU)比与含脂肪链聚合物复合的膜材料(PVP/PVDF)具有更高的酸掺杂含量。综合上述结果来看, PVP/PES 具有更最佳的磷酸掺杂能力。

表 2 不同 PVP 复合膜室温下浸泡 85% (w) PA 24 h 后膜的 PA 掺杂含量和 160 °C 下的电导率(σ)

膜材料	酸掺杂含量/%		$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ (160 °C)	
	30% PVP	60% PVP	30% PVP	60% PVP
PVP/PES	85.3	281.3	0.018	0.099
PVP/PSU	32.9	208.7	0.004	0.039
PVP/PVDF	20.8	172.0	0.002	0.025

膜材料的电导率采用四电极交流阻抗法测定, 测试频率范围为 100 Hz–100 kHz。表 2 为磷酸掺杂的 PVP 复合膜在 160 °C 下随 PVP 含量变化的电导率结果。由表 2 可知, 随着 PVP 含量的增加, 膜的质子电导率均提高。如前所述, PVP 含量越高, 复合膜的磷酸掺杂含量越高。据文献报道, 质子迁移主要发生在酸和阴离子链($\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{PO}_4$)或酸和 H_2O ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$) 链上^[14]。与其他磷酸掺杂的膜材料相比, 所制备的 60PVP/PES 膜在相同温度下(160 °C)具有相近电导率。例如, 磷酸掺杂含量为 411% 的聚苯并咪唑(PBI)膜的电导率约为 $0.14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[4]。

4.4 机械性能

表 3 为磷酸掺杂的 PVP 复合膜在常温条件下的断裂拉伸强度结果。未掺杂磷酸的 PVP 共混膜具有优异的力学性能。但是, 由于磷酸的增塑作用, 掺杂的磷酸在很大程度上降低了膜材料的断裂拉伸强度。且不同类型的 PVP 复合膜, 随着 PVP 含量的增加, 磷酸掺杂含量增加, 拉伸强度明显降低。这是由于大量的磷酸掺杂导致膜材料高的体积溶胀, 减少了聚合物链分子间作用力, 因此降低了膜的拉伸强度。如表 3 所示, 磷酸掺杂的 60PVP/PSU 和 60PVP/PVDF 膜的拉伸强度分别为 4.70 MPa 和 2.69 MPa, 而前者的酸掺杂含量(208%)高于后者(172%)。这表明具有芳族聚合物(例如, PSU 和 PES)的 PVP 复合膜与含有脂肪链聚合物(PVDF)的 PVP 复合膜相比, 更适合用作燃料电池应用的膜电解质材料。

表 3 磷酸掺杂的 PVP 复合膜室温下的断裂拉伸强度

膜材料	拉伸强度/MPa	
	30%PVP	60%PVP
PVP/PES	4.68	2.04
PVP/PSU	8.43	4.70
PVP/PVDF	6.57	2.69

5 实验组织与教学建议

(1) 该研究型综合实验为选做实验项目, 在实施时要求 2-3 个学生为一组完成实验。实验前期, 要求学生先查阅文献了解燃料电池的工作原理和对膜电解质的性能要求, 掌握不同聚合物的化学结构等信息, 了解如何利用溶液浇铸法制备膜材料和如何表征膜材料, 并与实验教师讨论确定具体的实验方案和其中可能的难点, 以便更顺利地开展和完成实验。

(2) 将实验学生分为 3 组, 每组学生制备同一类、两个比例的复合膜, 并进行相应的后续表征与测试。即 A 组制备 30PVP/PES 和 60PVP/PES 膜材料; B 组制备 30PVP/PSU 和 60PVP/PSU 膜材料; C 组制备 30PVP/PVDF 和 60PVP/PVDF 膜材料。为满足后续表征与测试实验需要, 要求每种膜材料制备 2 张。具体实验方案和学时分配如表 4 所示。

表 4 磷酸掺杂的 PVP 复合膜的制备实验内容与学时分配

时间	实验内容	学时/h
第一天	配制不同聚合物的 DMAc 溶液, 溶液浇铸法制备膜材料, 烘箱中 80 °C 条件下干燥 12 h	4
第二天	从培养皿中揭下膜材料, 充分水洗后, 100 °C 条件下干燥 2 h, 拍摄膜的形貌照片, 称取膜的质量, 测量膜的厚度, 将膜浸泡在 85% (w)磷酸溶液中 24 h	4
第三天	称量磷酸掺杂膜材料的质量, 测量膜材料厚度, 计算磷酸掺杂含量; 测试膜材料的红外光谱和热稳定性	4
第四天	测试磷酸掺杂膜的电导率和机械性能, 整理实验数据	4

(3) 样品表征前, 要求学生了解仪器的测试原理和基本操作规程, 并在教师指导下完成仪器操作和结果分析。

(4) 设置一些思考题, 培养学生的科研思维能力。例如: ① 什么是溶液浇铸法? 还有其他制备膜材料的方法吗? ② 如何评价膜的电导率和机械性能? ③ 复合膜能够掺杂磷酸和传导质子传递的机理是什么? ④ 高温质子交换膜燃料电池用膜电解质材料需要满足哪些性能要求? ⑤ 计算磷酸掺杂含量时, 设定磷酸增重占膜材料吸附磷酸过程总增重 85%, 这样计算是否合理, 是否有更佳方法测试膜材料的磷酸掺杂含量?

(5) 实验结束后, 要求学生提交实验总结报告, 针对实验过程中的物理化学性能结果进行分析, 并参阅文献, 将测试结果与文献报道结果进行对比。同时, 鼓励学生比较研究不同小组的实验结果, 并形成规律性认识。

6 结语

通过本实验的开设, 使学生充分了解复合膜材料的制备和膜材料性能测试和常用表征手段。本实验是高分子膜材料制备、性能测试和表征为一体的综合性较强的探究性实验, 实验方法简单, 重复性好。通过本实验课的学习与动手操作, 将课堂教学过程中涉及的物理化学、高分子化学、有机化学等相关内容学以致用, 并通过膜材料性能测试与结构表征进一步让学生了解一些大型仪器的使用方法, 最终达到在拓宽学生视野的同时能够激发学生的科学研究兴趣。

参 考 文 献

- [1] 张宏伟, 沈培康. 中国化学: 化学, **2012**, 42 (7), 954
- [2] 任小蕊, 刘超, 李欢欢, 杨景帅, 何荣桓. 高等学校化学学报, **2019**, 40 (5), 1089.
- [3] 王鹏, 吴宪, 张汉宇, 刘振超, 刘佰军. 高等学校化学学报, **2018**, 39 (3), 405.
- [4] Yang, J.; Cleemann, L.; Steenberg, T.; Terkelsen, C.; Li, Q.; Jensen, J. O.; Hjuler, H. A.; Bjerrum, N. J.; He, R. *Fuel Cells* **2014**, 14, 7.
- [5] 高明丽, 冯红艳, 蒋晨啸, 纪文根, 徐婷婷, 王钰熙. 大学化学, **2018**, 33 (9), 82.
- [6] 冯红艳, 徐铜文, 王晓林, 杨伟华. 大学化学, **2015**, 30 (1), 59.
- [7] 沈江南, 俞云良, 阮慧敏, 曾淦宁, 裘俊红. 化工高等教育, **2009**, No. 1, 26.
- [8] 李良清, 宋起鹏, 张进建, 代晨晨, 廉成锡, 丰洒, 李佳佳, 王金渠. 大学化学, **2018**, 33 (9), 69.
- [9] 罗清威, 邹祥宇, 李文虎, 张会. 高等实验室工作研究, **2018**, No. 4, 134.
- [10] Li, Q.; He, R.; Berg, R. W.; Hjuler, H. A.; Bjerrum, N. J. *Solid State Ionics* **2004**, 168, 177.
- [11] Guo, Z.; Xu, Z.; Xiang, Y.; Lu, S.; Jian, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 148.
- [12] Li, Z.; Liu, L.; Yu, L.; Wang, L.; Xi, J.; Chen, L. *J. Power Sources* **2014**, 272, 427.
- [13] Yang, J.; Wang, Y.; Yang, G.; Zhan, S. *J. Hydrogen Energy* **2018**, 43, 8464.
- [14] He, R.; Che, Q.; Sun, B. *Fibers Polym.* **2008**, 9, 679.