

PVDF/PVA 复合膜的制备与性能研究

赵世怀^{1,2} 张翠翠² 杨紫博² 张旭平² 郭云露²

(1.天津工业大学分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387;

2.天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387)

摘 要 聚偏氟乙烯(PVDF)是一种良好的成膜材料,化学稳定性好,可用于直接醇类燃料电池,但是由于 PVDF 膜本身的疏水性,使 PVDF 膜水通量降低,从而限制了它在直接乙醇燃料电池的应用。通过在 PVDF 膜中加入亲水性较强且阻醇性较好的聚乙烯醇(PVA)对 PVDF 膜进行改性,制备出高性能的 PVDF/PVA 复合膜,以纯 PVDF 膜为参考,对复合膜的微观形貌、含水量、亲水性和乙醇渗透率等性能进行了考察。结果表明:随着浸泡时间的延长,PVA 溶液能够很好地掺杂到 PVDF 结构中,含水量和亲水性得到了显著的提高,降低了乙醇渗透率,PVDF 基阴离子交换膜的性能得到了提高。

关键词 聚偏氟乙烯,聚乙烯醇,亲水性,乙醇渗透率

Preparation and property of the PVDF/PVA composite membrane

Zhao Shihuai^{1,2} Zhang Cuicui² Yang Zibo² Zhang Xvping² Guo Yunlu²

(1.Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Process,Tianjin Polytechnic

University,Tianjin 300387;2.School of Environment and Chemical Engineering,

Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

Abstract It is well established that polyvinylidene fluoride(PVDF) can be utilized as a membrane in direct alcohol fuel cells due to its advantages of good chemical stability. While, PVDF membrane applied in direct ethanol fuel cells is limited because of the hydrophobicity. The water flux of PVDF membrane is decreased. Polyvinyl alcohol (PVA) membrane has the advantages of good hydrophilicity and alcohol resistance. PVDF membrane was modified by adding PVA to it. High performance PVDF/PVA composite membrane was prepared. The properties of synthesized membranes, such as microscale morphology, water content, hydrophilic and ethanol permeability were investigated. The results showed that as the extension of immersion time, PVA can be doped into the framework of PVDF membrane. The water content and hydrophilism were significantly improved and the ethanol permeability was reduced. The performance of PVDF membrane was improved.

Key words polyvinylidene fluoride, polyvinyl alcohol, hydrophilism, ethanol permeability

随着科学技术的飞速发展,人类对能源的需求大幅度增加,资源枯竭、环境污染等问题也随之日趋严峻^[1-3]。寻找一种适应未来社会需求的清洁、高效、经济、安全的能源体系迫在眉睫。目前,聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)是研究和应用较为广泛的种类之一,聚合物电解质膜材料主要包括质子交换膜和阴离子交换膜^[4-7]。Nafion 膜是最典型的质子交换膜,具有优异的热稳定性、机械稳定性和电化学性能,但其成本较高。阴离子交换膜大多采用甲醇为原料,由于其毒性大、阻醇性小,因此限制了

它的发展。而乙醇毒性小、能量密度高且来源十分广泛,可通过生物发酵过程大量产生,被公认是一种环境友好型燃料。直接乙醇燃料电池使用乙醇为燃料,结构简单、能量密度高,同时燃料的携带与储存方便安全,在作为便携式、移动和固定电源的可持续动力方面有着广阔的前景。

但是目前限制乙醇燃料电池发展的主要障碍还有很多,其中高效的阴离子交换膜的设计就是一大难题^[8-10]。聚偏氟乙烯(PVDF)是性能优良的膜材料,然而,由于其本身的疏水性,使 PVDF 膜水通量

基金项目:天津市自然科学基金重点项目(12JCZDJC28400);天津市科技计划项目(15PTSYJC00230);天津市科技特派员项目(16JCTPJC47600);国家自然科学基金(21476172,21206124)

作者简介:赵世怀(1973-),男,研究生导师,从事新能源与环境保护研究。

很低,限制了它在直接乙醇燃料电池的应用,所以对PVDF膜进行亲水改性的研究备受关注。

本研究通过对PVDF膜的改性制备出高性能的PVDF/聚乙烯醇(PVA)复合膜^[11-14]。首先通过流延法制备出PVDF膜,然后将其浸泡在PVA溶液中制得PVDF/PVA复合膜。对复合膜的含水率、溶胀率、接触角和乙醇渗透率进行测试,对其微观形貌进行表征。研究PVDF膜和PVDF/PVA复合膜的不同之处,考察浸泡时间对PVDF/PVA复合膜的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA,重均分子量为 $(8.9\sim 9.8)\times 10^4$,醇解度99%,Sigma Aldrich公司;PVDF,重均分子量为 5.34×10^5 ,Sigma Aldrich公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;戊二醛(GA,25%水溶液),天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇(C_2H_5OH ,分析纯),天津市北方天医化学试剂厂;盐酸(HCl,分析纯),天津市禹达化学试剂科技发展有限公司;硝酸(HNO_3 ,分析纯),天津市北方天医化学试剂厂;氢氧化钾(KOH,分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,S-4800),日本日立公司;恒温磁力搅拌器(DF-101S),巩义市予华仪器有限责任公司;电热鼓风干燥箱(101-2AB),天津市泰斯特仪器有限公司;全自动接触角测定仪(DSA255),德国KRUSS仪器公司。

1.2 PVDF/PVA复合膜的制备

1.2.1 PVDF膜的制备

将质量分数为12%的PVDF粉末溶于有机溶剂DMF中,密封,用恒温磁力搅拌器在60℃、一定转速下搅拌2h,使两组分充分反应,得到透明黏稠的PVDF铸膜液。将PVDF铸膜液在室温放置一定时间进行熟化脱泡。利用流延法将铸膜液在干燥洁净的玻璃板上进行流延,之后将玻璃片置于一定倾斜角放置24h得到PVDF膜。将形成的膜揭下来,用剪刀将膜剪成正方形,在2mol/L的KOH中浸泡24h。之后用去离子水将膜清洗多次,在一定量的去离子水中浸泡24h。在60℃烘箱中烘24h待用,以便进行后续的特征与测量。

1.2.2 PVA溶液的制备

将一定量的PVA粉末溶于去离子水中,在

90℃下磁力搅拌2h,制得质量分数为10%的PVA水溶液,冷却并静置脱泡。待温度降到30℃时,分别缓慢滴加一定量提前配制好的水相正硅酸乙酯(TEOS)溶液(SiO_2 和PVA的质量比为0.1:1),制得PVA-TEOS溶液,然后滴加适量的质量分数为5%的GA溶液作为交联剂,制得PVA/TEOS铸膜液,静置脱泡。

1.2.3 PVDF/PVA复合膜的制备

取流延之后的PVDF膜,剪成若干小正方形,在事先制备的PVA溶液中分别浸泡10,20,30min。取出浸泡过的PVDF膜放入去离子水中静置24h,然后在2mol/L的KOH中浸泡24h。之后用去离子水将膜清洗多次,在一定量的去离子水中浸泡24h。在60℃烘箱中烘24h待用,以便进行后续的特征与测量。

1.3 样品表征与性能测试

1.3.1 SEM分析

膜样品经过干燥处理之后,用液氮冷冻淬断,用导电胶将膜表面和断面贴在样品台上,再经离子溅射仪镀金后,用场发射SEM观察膜样品表面和断面的微观形态。

1.3.2 含水率的测定

含水率(W_{water})采用干湿膜称重法测定,即阴离子交换膜吸水饱和时的质量和干膜质量之差与干膜质量的比的百分数。将制备好的膜样品在60℃的真空干燥箱中干燥24h,取出称重,得到干膜的质量为 W_{dry} ,然后将膜样品置于室温下的去离子水中浸泡24h后取出,迅速用滤纸将膜表面的水拭去,称重得到湿膜的质量为 W_{wet} 。 W_{water} 通过式(1)计算:

$$W_{\text{water}} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 接触角的测定

接触角是指由在气、液、固三相交点处所作的气-液界面的切线穿过液体与固-液交界线之间形成的夹角。接触角是润湿程度的度量。若 $\theta < 90^\circ$,则表明固体表面是亲水性的,也就是液体比较容易对固体进行润湿,接触角越小,表示润湿性越好;若 $\theta > 90^\circ$,则固体表面是疏水性的,也就是液体不容易对固体进行润湿,容易在表面上移动。膜接触角的测试方法:将膜在烘箱内干燥24h,烘箱的设定温度60℃,每种膜测试7次取其平均值。

1.3.4 乙醇渗透率的测定

离子交换膜的阻醇性是评价其性能的重要指标

之一。如果膜的阻醇性能很差,醇类燃料就会从阳极渗透到阴极,不但会造成燃料的浪费,还会影响燃料电池的性能和寿命。复合膜的乙醇渗透率是采用隔膜扩散法(图 1)测定的。在磁力搅拌下,每 15min 从去离子水侧取一次样,取 4 个样,然后继续每 30min 取一次样,取 6 个样。将所取溶液稀释 100 倍,利用总有机碳分析仪测出乙醇含量,利用公式(2)计算 PVDF/PVA 复合膜的乙醇渗透率(P)。

$$P = \frac{SV_2L}{AC_0} \quad (2)$$

式中, S 为去离子水侧的乙醇浓度随时间变化所得的直线斜率, s^{-1} ; V_2 为去离子水侧的体积, mL; L 为膜厚, cm; A 为起渗透作用的膜面积, cm^2 ; C_0 为乙醇侧乙醇的初始浓度, %。

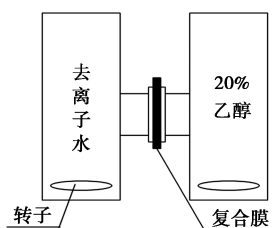


图 1 乙醇渗透装置

2 结果与讨论

2.1 膜的微观形貌分析

PVDF 膜、浸泡 10min 的 PVDF/PVA 复合膜、浸泡 20min 的 PVDF/PVA 复合膜的微观形貌如图 2 所示。通过对比可以看出,随着浸泡时间的延长, PVDF 膜的孔隙率逐渐减小,说明 PVA 溶液很好地浸入到了 PVDF 膜中。

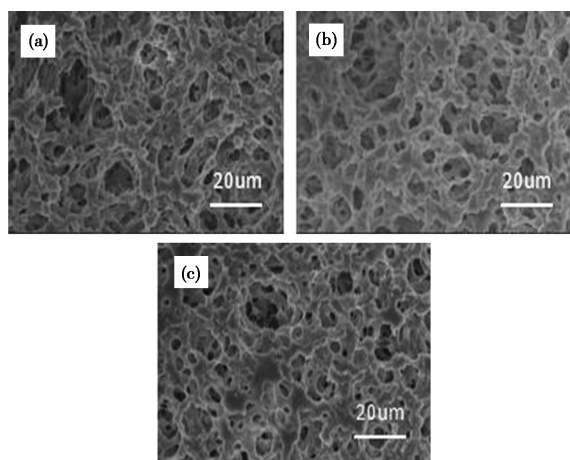


图 2 3 种复合膜的 SEM 图

[(a)PVDF 膜;(b)浸泡 10min 的 PVDF/PVA 复合膜;

(c)浸泡 20min 的 PVDF/PVA 复合膜]

2.2 含水率分析

室温下膜样品的含水率如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着 PVDF 膜在 PVA 溶液中浸泡时间的延长,膜的含水率逐渐增大,说明 PVA 成功提高了 PVDF 膜的含水率,提高了 PVDF 膜的性能。

表 1 不同浸泡时间下膜的含水率对比

样品	含水率/%
纯 PVDF 膜	1.22
浸泡 10min 的 PVDF/PVA 复合膜	10.83
浸泡 20min 的 PVDF/PVA 复合膜	20.45
浸泡 30min 的 PVDF/PVA 复合膜	30.89

2.3 接触角测定

采用全自动接触角测定仪测定不同浸泡时间下 PVDF/PVA 复合膜的接触角,每组数据采取多次测量,取其平均值,浸泡时间对接触角的影响如图 3 所示。随着 PVDF 膜在 PVA 溶液中浸泡时间的延长,复合膜的接触角逐渐降低,对水的润湿度变大,这是由于 PVA 表现为亲水性,延长浸泡时间可以使复合膜的亲水性得到提高。

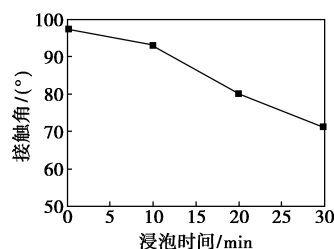


图 3 浸泡时间对 PVDF/PVA 复合膜接触角的影响

2.4 乙醇渗透率

表 2 为膜样品的乙醇渗透率。由表 2 可以看出,纯 PVDF 膜的乙醇渗透率是浸泡 30min 的 PVDF/PVA 复合膜的 1.26 倍,由此可以得出,随着浸泡时间的延长,膜的乙醇渗透率逐渐降低。这是因为 PVA 与 TEOS 溶液发生溶胶-凝胶反应,使膜的内部形成了致密的三维网状结构,减少了乙醇分子的流动通道,使得乙醇渗透的溶解系数和扩散系数变小,降低了乙醇的渗透率。

表 2 不同膜的乙醇渗透率对比

样品	乙醇透过系数/($cm^2 \cdot s^{-1}$)
纯 PVDF 膜	0.854531×10^{-7}
浸泡 10min 的 PVDF/PVA 复合膜	0.775374×10^{-7}
浸泡 20min 的 PVDF/PVA 复合膜	0.713184×10^{-7}
浸泡 30min 的 PVDF/PVA 复合膜	0.677898×10^{-7}

3 结论

通过流延法制备了 PVDF 膜,将 PVDF 膜在

PVA 溶液中浸泡不同时间得到 PVA/PVDF 复合膜。用 SEM 分析膜的微观形貌,通过对含水率、接触角和乙醇渗透率的测定,分析了浸泡时间对膜性能的影响。采用此种方法可以对纯 PVDF 膜进行改性,改性后 PVDF 膜的亲水性增加,乙醇渗透率降低,阻醇性得到提高。

参考文献

- [1] 宋树芹,陈利康,刘建国,等.直接乙醇燃料电池初探[J].电化学,2002,8(1):105-110.
- [2] 田波,刘倩,李三喜,等.PVDF 基阴离子交换膜的制备与性能表征[J].沈阳工业大学学报,2012(6):634-638.
- [3] 王华文,齐国桢.燃料电池技术研究进展及产业化[J].高桥石化,2005(3):46-50.
- [4] 张明刚.PVDF 膜的亲水改性及抗污染性能研究[D].上海:复旦大学,2007.
- [5] 包艳辉,朱宝库,陈炜,等.聚偏氟乙烯微孔膜的亲水化改性及功能化研究进展[J].功能高分子学报,2003,16(2):269-274.
- [6] Li N, Xiao C, An S, et al. Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes[J]. Desalination, 2010, 250(2): 530-537.
- [7] Li J, Wang L, Miao R, et al. Microforces analysis on anti-fouling property of PVDF/PVA membranes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3): 1086-1092.
- [8] Na-Na L I, Xiao C F, Shu-Lin A N. Preparation and properties of PVDF/PVA blend membranes[J]. Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials, 2007, 38(12): 1975-1980.
- [9] Chen G, Xu S, Xu Z, et al. Preparation and characterization of a novel hydrophilic PVDF/PVA UF membrane modified by carboxylated multiwalled carbon nanotubes[J]. Polymer Engineering & Science, 2016, 56(8): 955-967.
- [10] 班辉,郭贵宝,张芳.原位合成法制备磷钨酸掺杂的聚乙烯醇/聚偏氟乙烯质子交换膜及其在直接甲醇燃料电池中的应用[J].高分子材料科学与工程,2014(11):151-154.
- [11] Pandey M, Joshi G M, Deshmukh K, et al. Optimized AC conductivity correlated to structure, morphology and thermal properties of PVDF/PVA/Nafion composites [J]. Ionics, 2014, 20(10): 1427-1433.
- [12] 李娜娜,肖长发,安树林. PVDF/PVA 共混膜的研究[J]. 功能材料, 2007, 12(38): 1975-1980.
- [13] 吴洪,王宇新.聚偏氟乙烯—Nafion 共混膜的制备及阻醇质子导电性能研究[J].高分子学报,2002(4):540-543.
- [14] Zhan S P, Wang Y J, Huang X, et al. Compatibility prediction and characterization of PVDF/PVA blend based on three-dimensional solubility parameters[J]. Plastics, 2012, 41(1): 61-63.
- 收稿日期:2017-01-16
修稿日期:2018-01-25
- ~~~~~
- (上接第 55 页)
- [7] Liu Qingzhao, Xue Tao, Yang Lina, et al. Controllable synthesis of hierarchical porous mullite fiber network for gas filtration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 1691-1697.
- [8] Desai Keyur, Kit Kevin, Li Jiajie, et al. Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications [J]. Polymer, 2009, 50(15): 3661-3669.
- [9] Kaur Satinderpal, Sundarrajan Subramanian, Rana Dipak, et al. Influence of electrospun fiber size on the separation efficiency of thin film nanofiltration composite membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 392-393: 101-111.
- [10] Barhate R S, Ramakrishna Seeram. Nanofibrous filtering media: filtration problems and solutions from tiny materials [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 296: 1-8.
- [11] Casasola R, Thomas N L, Trybala A, et al. Electrospun polylactic acid (PLA) fibres: effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter [J]. Polymer, 2014, 55(18): 4728-4737.
- 收稿日期:2016-05-31
- ~~~~~
- (上接第 59 页)
- [14] Zhang L, Chen X, Guan J, et al. Facile synthesis of phosphorus doped graphitic carbon nitride polymers with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(9): 3485-3491.
- [15] 金瑞瑞,游继光,张倩,等. Fe 掺杂 g-C₃N₄ 的制备及其可见光催化性能[J].物理化学学报,2014,30(9):1706-1712.
- [16] Rong X, Qiu F, Rong J, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of W-doped porous g-C₃N₄ and effect of H₂O₂ [J]. Materials Letters, 2016, 164: 127-131.
- [17] Sun B W, Li H J, Yu H Y, et al. In situ synthesis of poly-metallic co-doped g-C₃N₄ photocatalyst with increased defect sites and superior charge carrier properties [J]. Carbon, 2017, 117: 1-11.
- [18] Hu S, Ma L, You J, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus [J]. Applied Surface Science, 2014, 311(9): 164-171.
- [19] Yu H, Shi R, Zhao Y, et al. Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2017, 29(16): 1605148-1605154.
- [20] Xu L, Xia J X, Xu H, et al. Reactable ionic liquid assisted solvothermal synthesis of graphite-like C₃N₄ hybridized α -Fe₂O₃ hollow microspheres with enhanced supercapacitive performance [J]. Journal of Power Sources, 2014, 245: 866-874.
- [21] Zhou X, Jin B, Chen R, et al. Synthesis of porous Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(4): 1447-1452.
- [22] Berrios C, Cardenas-Jirón G I, Marco J F, et al. Theoretical and spectroscopic study of nickel(II) porphyrin derivatives [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111: 2706-2714.
- 收稿日期:2018-02-11
修稿日期:2018-04-08