

钒液流电池用双侧链阴离子交换膜的制备与性能

刘阿满¹, 张晓静¹, 陈可欣¹, 李 坚¹, 任 强¹, 汪称意^{1,2*}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 复旦大学 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200438)

摘要: 采用 1-(6-溴己基)-1-甲基哌啶离子盐 (Br-6-Pip) 和 1-溴十八烷对聚(联苯吡啶) (PBP) 共接枝, 制备了一系列同时含有长疏水侧链 (十八烷基接枝度 30%) 和柔性亲水侧链 [烷基哌啶接枝度 (x)] 的阴离子交换膜 (x Pip-30% 18PBP 膜)。通过 ¹HNMR、SEM、TEM 对其进行了表征, 利用物性测定和 TGA、力学性能、离子传导率、钒离子渗透率测试, 考察了烷基哌啶接枝度对 x Pip-30% 18PBP 膜性能的影响。结果表明, x Pip-30% 18PBP 膜具有良好的微相分离结构, 随着烷基哌啶接枝度从 40% 增至 70%, 膜内微相分离结构显著提高, x Pip-30% 18PBP 膜的理论离子交换容量从 2.26 mmol/g 提升至 2.88 mmol/g; 20 °C 下, 吸水率从 53.8% 提高到 82.6%, 溶胀率从 9.9% 提高至 23.4%; 离子传导率从 28.9 mS/cm 增至 41.9 mS/cm, 膜面电阻从 0.76 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 0.39 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; 拉伸强度从 9.6 MPa 逐渐降至 5.7 MPa, 而断裂伸长率从 19.8% 逐渐提高到 35.5%; 钒离子渗透率为 $1.32 \times 10^{-6} \sim 2.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。60% Pip-30% 18PBP 膜具有最佳的综合性能, 将其组装钒液流单电池。在电流密度 40 mA/cm² 下, 该电池的能量效率高达 80.0%; 在电流密度 100 mA/cm² 的充放电循环 200 次测试中, 库仑效率维持在 91%~92%, 而能量效率仅下降了 4.2%。

关键词: 阴离子交换膜; 超强酸催化; 柔性哌啶阳离子; 长疏水侧链; 微相分离; 钒液流电池; 功能材料

中图分类号: TM911; TQ323 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 07-1516-08

Preparation and properties of anion exchange membranes with double side chains for vanadium redox flow battery

LIU Aman¹, ZHANG Xiaojing¹, CHEN Kexin¹, LI Jian¹, REN Qiang¹, WANG Chenyi^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: A series of anion exchange membranes (x Pip-30% 18PBP membranes) containing both long hydrophobic (with an octadecyl grafting degree of 30%) and flexible hydrophilic (with an alkyl piperidine grafting degree of x) side chains were prepared from co-grafting of poly(biphenylpyridine) (PBP) with 1-(6-bromohexyl)-1-methylpiperidine ionic salt (Br-6-Pip) and 1-bromooctadecane, and characterized by ¹HNMR, SEM and TEM. The effects of alkyl piperidine grafting degree on the properties of x Pip-30% 18PBP membranes were analyzed through TGA and measurements on physical property, mechanical properties, ion conductivity, vanadium ion permeability. The results indicated that the x Pip-30% 18PBP membranes exhibited a well-defined microphase separation structure. With the increase of alkyl piperidine grafting degree from 40% to 70%, the microphase separation structure in the membranes was significantly enhanced, the ion exchange capacity of x Pip-30% 18PBP membranes increased from 2.26 mmol/g to 2.88 mmol/g, the water uptake at 20 °C increased from 53.8% to 82.6%, and the swelling ratio increased from 9.9% to 23.4%. The ionic conductivity improved from 28.9 mS/cm to 41.9 mS/cm, while the surface resistance decreased from 0.76 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ to 0.39 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. The tensile strength gradually decreased from 9.6

收稿日期: 2024-08-07; 定用日期: 2024-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240618

基金项目: 江苏省高校基础科学研究重大项目 (22KJA430002); 聚合物分子工程国家重点实验室开放基金项目 (K2024-26); 中国石油和化学工业联合会科技指导计划项目 (2024-YF-5)

作者简介: 刘阿满 (2001—), 男, 硕士生, E-mail: 1429256842@qq.com. 联系人: 汪称意 (1981—), 男, 教授, E-mail: wangcy@cczu.edu.

MPa to 5.7 MPa, while the elongation at break gradually increased from 19.8% to 35.5%. The vanadium ion permeability ranged from 1.32×10^{-6} cm²/min to 2.16×10^{-6} cm²/min. The 60% Pip-30% 18PBP membrane exhibited the optimal comprehensive performance. A vanadium redox flow cell assembled with this membrane achieved an energy efficiency of up to 80.0% at a current density of 40 mA/cm². After 200 charge-discharge cycles at a current density of 100 mA/cm², the coulombic efficiency remained 91%~92%, while the energy efficiency decreased by only 4.2%.

Key words: anion exchange membranes; superacid catalysis; flexible piperidinium cation; long hydrophobic side chains; microphase separation; vanadium redox flow batteries; functional materials

在全球能源危机和环境污染问题日益严峻的今天,可再生能源的开发和利用成为缓解这些问题的关键。然而,风能、太阳能等可再生能源具有间歇性和不稳定性的特点,因此,如何高效地储存和利用这些能源成为亟待解决的问题^[1]。在众多的储能技术中,全钒液流电池(VRFB)具有使用寿命长、能量效率(EE)高、储能容量大、安全系数大、环境友好等独特的优势,受到了广泛的关注^[2]。VRFB中的离子交换膜主要承担传输离子,并阻碍正负电解液交叉的作用。目前,VRFB中最常用的是质子交换膜(PEM),最具代表性的是美国杜邦公司生产的全氟磺酸膜 Nafion 系列,其在 VRFB 中表现出高离子传导率和高化学稳定性的优点,但高昂的成本和较严重的钒离子渗透率限制了部分大规模项目的落地^[3-4]。

PEM 固有的阴离子基团在传导质子时,会不可避免地造成钒离子的渗透,导致电池容量的衰减^[5]。阴离子交换膜(AEM)具有 Donnan 排斥效应,对钒离子拥有优异的阻隔作用,通常具有较高的库仑效率(CE),因此,在 VRFB 中的研究和应用受到广泛关注^[6-7]。但是通过传统芳香亲核取代逐步聚合方式制备的 AEM 主链通常含有芳醚键,在 VRFB 的酸性强氧化环境下易受到攻击,尤其是在高电流密度下,严重影响了离子膜的使用寿命^[8-10]。因此,设计制备无氧主链型的离子交换膜有重要意义。超强酸催化的 Friedel-Crafts 缩聚反应是制备芳香族无氧主链聚合物的一种方法,在此类反应中,具有羰基官能团的单体在超强酸的催化下生成超亲电活化中间体,然后与各种芳香族单体进行羟基烷基化反应^[11-12]。N-甲基-4-哌啶酮是此类反应制备 AEM 中常用的一种单体,因可设计性强而受到研究人员的青睐^[13-15]。然而,一方面,哌啶阳离子具有较高的吸水率,导致 VRFB 在长期运行中有机械性能下降的风险;另一方面,哌啶阳离子在酸性环境下因电荷排斥作用会降低离子传导率^[16]。并且,AEM 依靠阳离子基团形成的亲水通道来传导离子,过多的阳离子基团会导致溶胀,降低对钒离子的阻隔效果^[17-18]。因此,需要进一步设计以提高哌啶阳离子聚合物的离子传导能力和机械性能。

为改进聚(联苯哌啶)类无氧主链结构 AEM 的性能,本文拟设计系列含柔性间隔基哌啶和长疏水链共接枝的侧链型聚联苯哌啶 AEM,通过引入含十八烷基长柔性侧链来提高膜材料的尺寸稳定性和机械性能,并引入不同比例的柔性哌啶阳离子侧链,提高离子运动灵活性,促进阳离子基团形成离子簇,优化离子通道,以提高离子传导能力。综合考察离子膜的吸水溶胀率、微观形貌、离子传导率以及阻钒能力,探究其在电池应用中结构与性能的关系,特别是柔性亲水侧链和长疏水侧链的协同引入对离子传导率和电池性能的影响,以期为 VRFB 用 AEM 的结构设计提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-溴十八烷(质量分数 99%),安徽泽升科技有限公司;K₂CO₃(质量分数 99%)、二甲基亚砜(DMSO,质量分数 99.5%)、乙酸乙酯(质量分数 99.5%),上海凌峰化学试剂有限公司;三氟乙酸(TFA,质量分数 99%),上海阿拉丁生化科技有限公司;浓硫酸(质量分数 98%),国药集团化学试剂有限公司;1-(6-溴己基)-1-甲基哌啶离子盐(Br-6-Pip)、聚(联苯哌啶)聚合物(PBP,联苯与 4-甲基哌啶酮聚合而成),参照课题组前期报道^[19-20]的方法自制;实验用水为去离子水,自制。

AVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;JSM-IT100 扫描电子显微镜(SEM)、JEM-2100 透射电子显微镜(TEM),日本 JEOL 公司;TG 209 F1 热重差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司;WDT-5 万能材料试验机,深圳市凯强利试验仪器有限公司;Solartron 1287 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;752N 紫外-可见光分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司;VRFB 单电池,武汉之升新能源公司;Neware CT3008 电池充放电测试仪,深圳新威尔电子公司。

1.2 制备方法

1.2.1 长疏水侧链和柔性亲水侧链共接枝聚(联苯哌啶)的合成

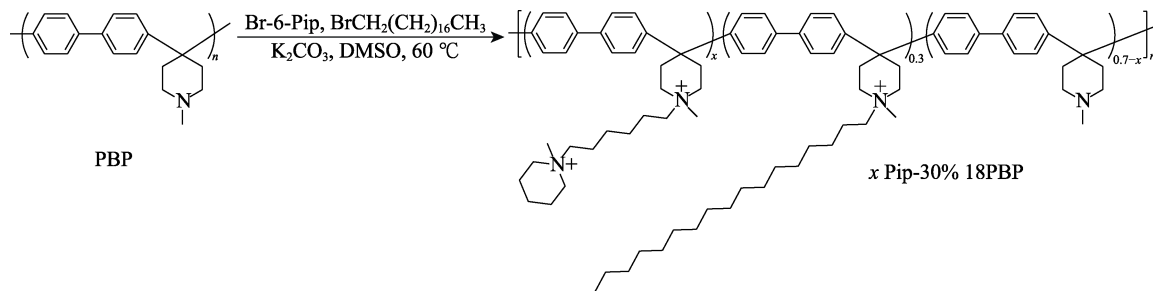
首先,在三口烧瓶中加入 PBP (0.60 g,其中含

哌啶 2.41 mmol) 和 DMSO (10 mL), 搅拌下完全溶解后呈无色或淡黄色透明溶液; 然后加入 K_2CO_3 (0.27 g, 1.92 mmol), 搅拌 30 min 后, 再加入 Br-6-Pip (0.41 g, 1.20 mmol), 并于 60 °C 下反应 12 h; 随后, 向体系中加入 1-溴十八烷 (0.25 g, 0.72 mmol) 继续反应 12 h; 待反应完全后, 将反应液倒入约 100 mL 乙酸乙酯中沉降, 得到白色絮状产物, 过滤后用去离子水洗涤 3 次, 去除残留的盐类; 最后, 在 80 °C 下真空干燥 24 h 后, 得到长疏水侧链和柔

性亲水侧链共接枝聚(联苯哌啶), 标记为 50% Pip-30% 18PBP, 其柔性侧链烷基哌啶接枝度 (x) 为 50%, 长疏水性侧链十八烷基接枝度为 30% (按投料量来设计接枝度)。

采用相同步骤, 调整碳酸钾和 Br-6-Pip 加入量, 制备了柔性侧链烷基哌啶接枝度分别为 40%、60%、70% 的 40% Pip-30% 18PBP、60% Pip-30% 18PBP、70% Pip-30% 18PBP。

x Pip-30% 18PBP 的合成路线如下所示。



1.2.2 AEM 的制备

取 0.3 g 干燥后的 x Pip-30% 18PBP 溶于 10 mL 的 DMSO 中, 用 0.45 μ m 聚四氟乙烯针式滤器过滤, 将滤液倒入自制的玻璃模具 (6 cm×6 cm) 中, 在 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h, 剥离出 AEM 后浸泡于浓度为 1 mol/L 的硫酸中 24 h 来进行离子交换, 再浸泡于去离子水中 24 h 除去多余的酸, 得到 HSO_4^- 形式的 AEM, 记为 x Pip-30% 18PBP 膜。

1.3 表征与测试

1H NMR 表征: 以氘代二甲基亚砜 ($DMSO-d_6$) 为溶剂, 四甲基硅烷为内标。若产物信号峰与水信号峰出现重叠, 则在制样时加入体积分数约 2% 的三氟乙酸来使水信号向低场移动, 从而避免信号干扰^[21]。

SEM 表征: 将膜在 80 °C 真空干燥箱中干燥 24 h 后裁成合适大小, 用导电胶将膜粘在样品台上, 整理平整后喷金, 再进行 SEM 测试。低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μ A, 电子加速电压 5.0 kV。

TEM 表征: 测试前, 将膜溶解在 DMSO 中制成质量分数 0.3% 的溶液, 将配好的溶液滴 1 滴在铜网上, 烘干后用浓度为 1 mol/L 的 Na_2WO_4 水溶液浸泡染色, 再用去离子水洗去残余染色剂, 干燥后放入样品盒, 备用。工作电压 100 kV。

TGA 测试: 测试前, 膜先在 100 °C 真空烘箱中干燥 6 h; 然后在 N_2 气氛下, 称取 3~5 mg 干燥膜, 以 20 °C/min 的升温速率从室温升至 800 °C 进行测试。

力学性能测试: 将膜裁成 1 cm×5 cm 的大小, 室温下在去离子水中浸泡 24 h; 然后在室温下, 以 5 mm/min 的拉伸速率进行测试。

采用课题组前期报道^[22-24]的方法进行 AEM 离子交换容量 (IEC)、吸水率 (WU) 和溶胀率 (SR)

测定, 以及离子传导率、钒离子渗透率、VRFB 性能等相关性能测试; 讨论时使用平均值。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 1H NMR 分析

图 1 为 PBP 和 40% Pip-30% 18PBP 的 1H NMR 谱图。

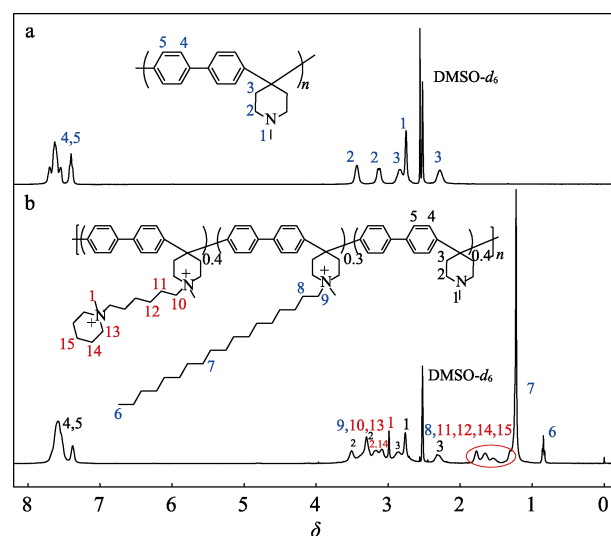


图 1 PBP (a) 和 40% Pip-30% 18PBP (b) 的 1H NMR 谱图

Fig. 1 1H NMR spectra of PBP (a) and 40% Pip-30% 18PBP (b)

从图 1a 可以看出, δ 7.00~8.00 处峰为苯环上的质子信号, δ 2.00~3.60 处峰为哌啶环和甲基上的质子信号, 哌啶环上的 H2、H3 的信号峰出现了裂分现象, 这是 TFA 使哌啶环中的 N 原子质子化所致。

对比 PBP 的 ^1H NMR 谱图 (图 1a), 40% Pip-30% 18PBP 的 ^1H NMR 谱图 (图 1b) 中, 在 δ 0.84 处出现的新峰为长烷基侧链中端甲基的质子信号, 在 δ 1.20~1.80 处峰为长侧链中亚甲基和柔性哌啶侧链中亚甲基的质子信号, 由于离子化的哌啶结构失去了对称性, 哌啶环上的质子 H13 和 H14 化学位移发生分裂。以上结果表明双侧链成功引入。

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为 60% Pip-30% 18PBP 膜的平面和截面 SEM 图。可以看出, 60% Pip-30% 18PBP 膜表面光滑且平整, 完全没有孔洞、裂纹等常见缺陷 (图 2a), 表明 60% Pip-30% 18PBP 在成膜过程中可能经历了良好的相分离和自组装过程。60% Pip-30% 18PBP 膜的厚度为 37 μm (图 2b)。

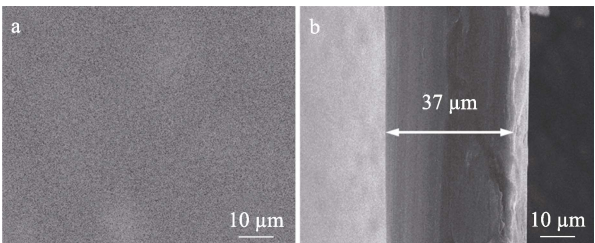
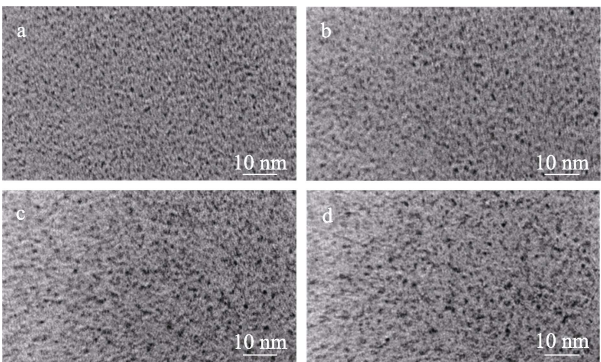


图 2 60% Pip-30% 18PBP 膜的平面 (a) 和截面 (b) SEM 图
Fig. 2 Top view (a) and cross-sectional view (b) SEM images of 60% Pip-30% 18PBP

图 3 为 x Pip-30% 18PBP 膜的 TEM 图。



a—40% Pip-30% 18PBP 膜; b—50% Pip-30% 18PBP 膜; c—60% Pip-30% 18PBP 膜; d—70% Pip-30% 18PBP 膜

图 3 x Pip-30% 18PBP 膜的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of x Pip-30% 18PBP membranes

从图 3 可以看出, 亮/暗区域的交替排列表明膜内存在显著的微相分离结构。这是因为, 亲水的双哌啶侧链结构吸引水分子并诱导形成亲水域, 而疏水烷基侧链则趋向于聚集在一起形成疏水域, 两种不同性质的区域在膜内交替分布, 形成微观上的相分离结构。此结构不仅有助于形成均匀分布的离子通道, 还会促进离子通道之间的互连, 从而提高离

子的传输效率。从图 3 还可以看出, 随着柔性侧链烷基哌啶接枝度从 40% 增加至 70%, 膜内微相分离结构的显著性逐渐提高。

2.2 物性测定结果分析

表 1 为 x Pip-30% 18PBP 膜与部分文献报道^[20,25-27] AEM 的物性数据。

表 1 x Pip-30% 18PBP 膜的物性
Table 1 Physical properties of x Pip-30% 18PBP membranes

膜样品	IEC/(mmol/g)		吸水率 (20 $^{\circ}\text{C}$)/%	溶胀率 (20 $^{\circ}\text{C}$)/%	参考 文献
	理论值	实验值			
40% Pip-30% 18PBP 膜	2.26	2.22	53.8 $\pm$ 2.7	9.9 $\pm$ 1.0	本文
50% Pip-30% 18PBP 膜	2.50	2.49	60.7 $\pm$ 2.3	13.3 $\pm$ 1.5	本文
60% Pip-30% 18PBP 膜	2.70	2.66	71.2 $\pm$ 2.6	16.7 $\pm$ 1.5	本文
70% Pip-30% 18PBP 膜	2.88	2.86	82.6 $\pm$ 2.9	23.4 $\pm$ 1.3	本文
Q18PBP-30	2.31	2.28	24.6 $\pm$ 1.9	4.7 $\pm$ 0.5	[20]
Q18PBP-10	2.60	2.54	42.3 $\pm$ 2.0	11.2 $\pm$ 0.5	[20]
s-PDTP-48	—	2.40	136.0	24.0	[25]
PTP-85	2.25	2.21	44.7	19.9	[26]
QP2-CF ₃ -1	2.27	2.25	40.0	28.0	[27]

注: “—” 代表无数据。

从表 1 可以看出, 随着柔性侧链烷基哌啶接枝度 (40%~70%) 的增加, x Pip-30% 18PBP 膜的理论 IEC 值从 2.26 mmol/g 提升至 2.88 mmol/g, 吸水率则从 53.8% 提高到 82.6%, 溶胀率从 9.9% 提高至 23.4%。与 Q18PBP-30 膜^[20]相比, x Pip-30% 18PBP 膜的吸水率有了显著提高。表明哌啶基团的引入显著增强了膜的吸水能力。然而, 与具有相似聚合物骨架结构的 s-PDTP-48 膜^[25] (IEC 为 2.40 mmol/g, 吸水率为 136.0%) 相比, 50% Pip-30% 18PBP 膜的吸水率 (IEC 为 2.49 mmol/g, 吸水率为 60.7%) 仍然较低。这是因为, 长烷基侧链的引入增加了膜内的疏水区域, 阻碍了水在离子交换膜中的扩散, 从而降低了膜的亲水性。值得注意的是, 尽管 x Pip-30% 18PBP 膜的吸水率有所增加, 相比于更低吸水率的 PTP-85 膜^[26] 和 QP2-CF₃-1 膜^[27], 其溶胀率仍保持在合理的范围内, 说明引入超长的柔性烷基链能够增强聚合物骨架之间以及骨架与侧链之间的缠结作用, 从而有效限制膜的过度溶胀, 保持膜的尺寸稳定性。这一特点使得 x Pip-30% 18PBP 膜在吸水率和尺寸稳定性之间取得了良好的平衡, 适用于实际应用中的离子交换膜。

2.3 离子传导率和膜面电阻分析

表 2 为 x Pip-30% 18PBP 膜的离子传导率和膜面电阻。

表 2 x Pip-30% 18PBP 膜和 Nafion 212 膜的离子传导率和膜面电阻 (20 °C)

Table 2 Ionic conductivity and surface resistance of x Pip-30% 18PBP and Nafion 212 membranes

膜样品	离子传导率/(mS/cm)	膜面电阻/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
40% Pip-30% 18PBP 膜	28.9 $\pm$ 0.7	0.76 $\pm$ 0.7
50% Pip-30% 18PBP 膜	34.4 $\pm$ 1.0	0.68 $\pm$ 0.5
60% Pip-30% 18PBP 膜	38.7 $\pm$ 0.9	0.46 $\pm$ 0.6
70% Pip-30% 18PBP 膜	41.9 $\pm$ 0.8	0.39 $\pm$ 0.4
Nafion 212 膜	62.4	0.27

离子膜的离子传导率直接影响 VRFB 的电压效率 (VE) [28]。从表 2 可以看出, x Pip-30% 18PBP 膜的离子传导率随着柔性侧链烷基哌啶接枝度 (40%~70%) 的增加从 28.9 mS/cm 增加至 41.9 mS/cm。这是因为, 首先, 柔性烷基哌啶侧链的引入增加了离子密度, 从而提高了膜的吸水率。膜中的水分子为质子的跳跃传递提供了介质, 促进了质子的传导 [17]。其次, 哌啶离子通过间隔烷基链连接到聚合物骨架上, 这种柔性结构提高了阳离子基团的运动能力, 有利于离子聚集形成离子簇。此外, 这种结构优化了膜的相分离形态, 形成了相对更大的传输通道, 从而进一步提高了质子的传导率。但 x Pip-30% 18PBP 膜的离子传导率 (28.9~41.9 mS/cm) 普遍较 Nafion 212 膜 (62.4 mS/cm) 略低, 这是因为, Nafion 212 膜是全氟磺酸结构, 磺酸基团的酸性非常强, 且具备与质子发生交换反应的能力 [29]。

x Pip-30% 18PBP 膜随着柔性侧链烷基哌啶接枝度 (40%~70%) 的提高, 膜面电阻从 $0.76 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $0.39 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与离子传导率的变化规律相反。这是因为, 在厚度相差不大的情况下, 离子传导率越高, 意味着膜对离子跨膜运输的阻碍越低, 有利于减少在 VRFB 中的电压损耗, 从而提高功率密度和 EE。所制备的膜中, 60% Pip-30% 18PBP 和 70% Pip-30% 18PBP 的膜面电阻较接近于 Nafion 212。

2.4 热性能和力学性能分析

图 4 为 x Pip-30% 18PBP 膜的 TGA 曲线。

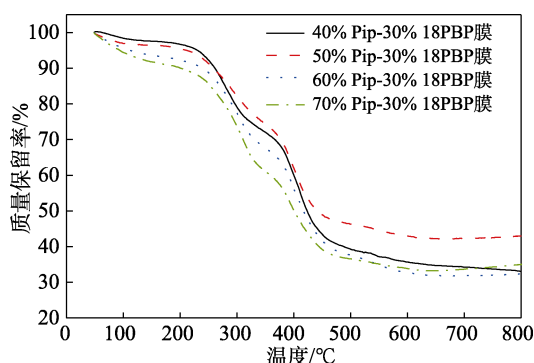


图 4 x Pip-30% 18PBP 膜的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of x Pip-30% 18PBP

从图 4 可以看出, x Pip-30% 18PBP 膜都表现出类似的降解模式, 其降解过程均包括 3 个阶段。第 1 个阶段为 100 °C 前, 此阶段失重主要是由 x Pip-30% 18PBP 膜内水分和残余溶剂蒸发所致; 第 2 个阶段为 220~380 °C, 此阶段失重归因于哌啶和烷基侧链的热降解; 第 3 个阶段为 380 °C 以上, 此阶段失重对应于聚合物主链的降解。结果表明, 聚合物主链在较高温度下的热稳定性优异, 完全满足 VRFB 的使用温度。

图 5 为 x Pip-30% 18PBP 膜的应力-应变曲线。

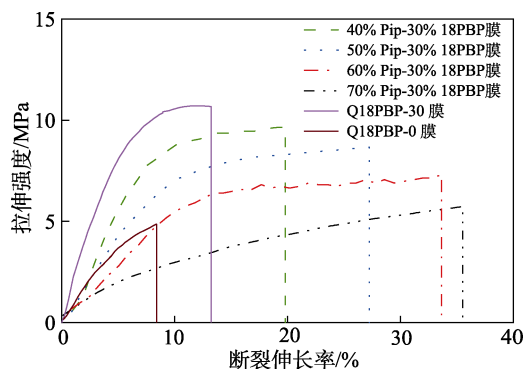


图 5 x Pip-30% 18PBP 的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of x Pip-30% 18PBP

从图 5 可以看出, 随着柔性侧链烷基哌啶接枝度 (40%~70%) 的增加, x Pip-30% 18PBP 膜的拉伸强度从 9.6 MPa 逐渐降到 5.7 MPa, 而断裂伸长率从 19.8% 逐渐提高到 35.5%。这是因为, 柔性侧链烷基哌啶可以降低分子间的作用力, 导致膜的机械强度下降, 同时提高了膜的吸水率, 水的内增塑作用使膜变得更加柔韧, 从而提高膜的断裂伸长率 [30]。虽然 x Pip-30% 18PBP 膜的拉伸强度 (5.7~9.6 MPa) 较 Q18PBP-30 膜 [20] (10.7 MPa) 低, 但仍高于 Q18PBP-0 膜 [20] (4.9 MPa), 说明超长疏水侧链在一定程度上保障了膜的力学性能。

2.5 钒离子渗透率分析

图 6 为 x Pip-30% 18PBP 膜的钒离子浓度随时间的变化曲线和渗透率。

在液流电池的运行过程中, 由于渗透压和电场的作用, 膜两侧不同价态的钒离子会发生交叉渗透, 导致电池自放电, 从而造成能量损失 [31]。因此, 降低钒离子渗透率是液流电池隔膜的关键性能。从图 6a 可以看出, 所有装配 x Pip-30% 18PBP 膜的渗透侧钒离子浓度均低于 Nafion 212 膜, 根据图 6a 计算钒离子渗透率得到图 6b, x Pip-30% 18PBP 膜的钒离子渗透率 (1.32×10^{-6} ~ $2.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$) 均低于 Nafion 212 膜 ($3.83 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$)。较低的渗透率主要归因于 AEM 的 Donnan 排斥效应。然而, 随着柔性侧链烷基哌啶接枝度 (40%~70%) 的增加, x Pip-30%

18BPB 膜的钒离子渗透率从 $1.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 增加到 $2.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。这是因为, 亲水烷基哌啶基团的含量增加导致膜的吸水率增加, 溶胀后的膜形成了更宽的亲水通道, 从而促进了钒离子的渗透。

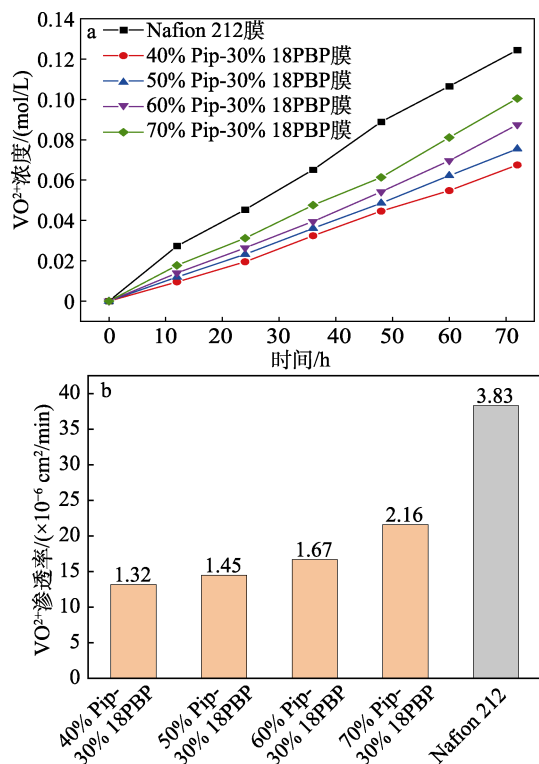


图6 x Pip-30% 18BPB 膜的钒离子浓度随时间的变化曲线 (a) 和渗透率 (b)

Fig. 6 Curves of vanadium concentration with time (a) and permeability (b) of x Pip-30% 18BPB membranes

2.6 VRFB 性能分析

在所制备的样品中, 60% Pip-30% 18BPB 膜 (38.7 mS/cm) 和 70% Pip-30% 18BPB 膜 (41.9 mS/cm) 的离子传导率较高, 但后者的溶胀率 (23.4%) 和钒离子渗透率 ($2.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$) 明显高于前者 (溶胀率为 16.7%, 钒离子渗透率为 $1.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$)。因此, 选择综合性能最佳的 60% Pip-30% 18BPB 膜进行 VRFB 单电池性能测试。

图 7 为 60% Pip-30% 18BPB 膜和 Nafion 212 膜的单电池性能比较。

从图 7 可以看出, 60% Pip-30% 18BPB 膜在各电流密度下的库仑效率 (CE) 均高于 Nafion 212 膜, 这主要归因于其 Donnan 排斥效应。在 $40 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ 的电流密度范围内, 60% Pip-30% 18BPB 膜的电压效率 (VE) 从 92.0% 降至 67.4%, 略低于 Nafion 212 膜 (92.9%~72.0%)。这是因为, 一方面, 60% Pip-30% 18BPB 膜的膜面电阻 ($0.46 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 高于 Nafion 212 膜 ($0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 如表 2 所示; 另一方面, 60% Pip-30% 18BPB 膜中的阳离子交换基团在阻碍钒离

子渗透的同时, 也会在一定程度上阻碍氢离子通过, 使通过膜的主要离子载体是迁移速度较慢的 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} [32]。

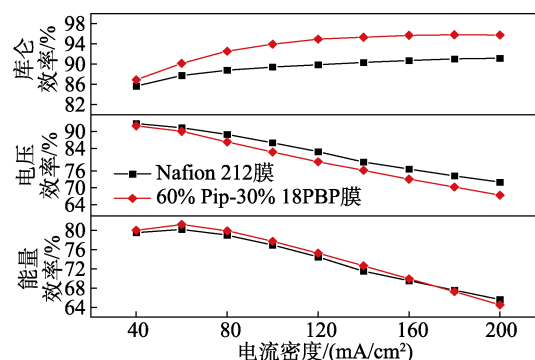


图7 60% Pip-30% 18BPB 膜和 Nafion 212 膜的库仑效率、电压效率和能量效率

Fig. 7 Coulomb efficiency, voltage efficiency and energy efficiency of 60% Pip-30% 18BPB and Nafion 212 membranes

随着电流密度的增加, 60% Pip-30% 18BPB 膜的 VE 降低, 这主要是由于欧姆极化和过电势的作用 [33]。60% Pip-30% 18BPB 膜的能量效率 (EE) 与 Nafion 212 膜相当, 在电流密度 40 mA/cm^2 下, 其能量效率高达 80.0%, 但在高电流密度 ($180 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$) 时略低于 Nafion 212 膜。表明 60% Pip-30% 18BPB 膜在中低电流密度下的表现优异, 特别是在降低钒离子渗透率方面有明显优势, 但在高电流密度下由于膜面电阻较大, 导致 VE 和 EE 有所下降。

图 8 为 60% Pip-30% 18BPB 膜和 Nafion 212 膜的自放电曲线。

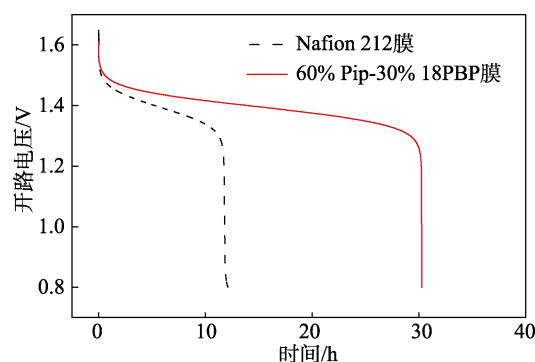


图8 60% Pip-30% 18BPB 膜和 Nafion 212 膜的自放电曲线
Fig. 8 Self-discharge curves of 60% Pip-30% 18BPB and Nafion 212 membranes

开路电压的变化通常直观地反映离子交换膜的阻钒能力。从图 8 可以看出, 60% Pip-30% 18BPB 膜的自放电时间达到 30 h, 而 Nafion 212 膜仅为 12 h, 这是因为, 哌啶阳离子的引入增加了 60% Pip-30% 18BPB 膜的 Donnan 排斥效应, 阻碍了钒离

子的渗透;同时,长疏水链的存在有助于形成较窄的水通道,进一步限制了钒离子的渗透。哌啶阳离子和长疏水链的协同作用提高了 60% Pip-30% 18PBP 膜的阻钒效果。但 60% Pip-30% 18PBP 膜的阻钒性能仍未达到理想状态,这可能是因为膜仍存在一定的亲水通道,导致了部分钒离子通过。

图 9 为 60% Pip-30% 18PBP 膜在 100 mA/cm² 电流密度下的 200 次充放电循环测试结果。

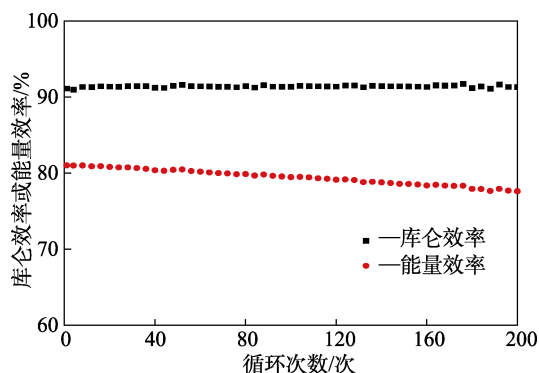


图 9 60% Pip-30% 18PBP 膜的循环稳定性

Fig. 9 Cycling stability of 60% Pip-30% 18PBP membrane

从图 9 可以看出,在整个循环过程中,60% Pip-30% 18PBP 膜的 CE 在 91%~92%,基本保持不变,显示出优异的稳定性和高效的离子选择性能;EE 在 200 次循环后仅下降了 4.2%。这是因为,哌啶阳离子与疏水长链协同作用形成了稳定的离子通道,不仅提高了离子传导率,降低了钒离子渗透率,还抑制了膜在循环过程中的结构劣化,使其具有良好的循环稳定性。

3 结论

本文制备了一系列基于聚(联苯哌啶)骨架的双侧链 x Pip-30% 18PBP 膜。通过协同引入疏水长烷基侧链和柔性烷基哌啶侧链,提高了 x Pip-30% 18PBP 膜的力学性能和离子传导能力。

(1)随着柔性侧链烷基哌啶接枝度(40%~70%)的增加, x Pip-30% 18PBP 膜的 IEC 值从 2.26 mmol/g 提升至 2.88 mmol/g,吸水率从 53.8%提高到 82.6%,溶胀率从 9.9%提高至 23.4%;离子传导率从 28.9 mS/cm 增加至 41.9 mS/cm,膜面电阻从 0.76 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 0.39 $\Omega \cdot \text{cm}^2$;拉伸强度从 9.6 MPa 逐渐降至 5.7 MPa,而断裂伸长率从 19.8%逐渐提高到 35.5%。

(2)综合性能较好的 60% Pip-30% 18PBP 膜吸水率为 71.2%,溶胀率为 16.7%,拥有良好的尺寸稳定性。其离子传导率为 38.7 mS/cm,钒离子渗透率仅有 $1.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$,远低于 Nafion 212 膜。在电流密度 40~200 mA/cm² 范围内的 VRFB 中,60%

Pip-30% 18PBP 膜的 CE 明显高于 Nafion 212 膜,VE 略低于 Nafion 212 膜,EE 与之相当。

(3)采用向阴离子膜中同时引入“双侧链”的策略,能够平衡力学性能和离子传导能力,优化离子膜的微相分离结构,并降低钒离子的渗透率,可以提升 VRFB 用 AEM 材料综合性能。

参考文献:

- [1] CHENG D Y. Solar and wind[J]. Nature Climate Change, 2023, 13(10): 1020.
- [2] POLI N, BONALDO C, MORETTO M, *et al.* Techno-economic assessment of future vanadium flow batteries based on real device/market parameters[J]. Applied Energy, 2024, 362: 122954.
- [3] JIANG B, WU L T, YU L H, *et al.* A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 510: 18-26.
- [4] ZHOU Y, YU L H, WANG J S, *et al.* Rational use and reuse of Nafion 212 membrane in vanadium flow batteries[J]. RSC Advances, 2017, 7(32): 19425-19433.
- [5] ZHAO N N, PLATT A, RILEY H, *et al.* Strategy towards high ion selectivity membranes for all-vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108321.
- [6] TANG W Q, MU T, CHE X F, *et al.* Highly selective anion exchange membrane based on quaternized poly(triphenyl piperidine) for the vanadium redox flow battery[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(42): 14297-14306.
- [7] QIAN J F, CAI S J, HU J X, *et al.* Preparation and properties of quaternary ammonium anion exchange membranes with flexible side chains for the vanadium redox flow battery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(6): 2719-2728.
- [8] AMIRI H, KHOSRAVI M, EJEIAN M, *et al.* Designing ion-selective membranes for vanadium redox flow batteries[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(10): 2001308.
- [9] THIAM B G, EL M A, VAUDREUIL S. An overview on the progress and development of modified sulfonated polyether ether ketone membranes for vanadium redox flow battery applications[J]. High Performance Polymers, 2022, 34(2): 131-148.
- [10] CAI S J (蔡世举), WANG C Y (汪称意), QIAN J F (钱佳锋), *et al.* Preparation and properties of proton exchange membranes with flexible side chain structure[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 689-696.
- [11] ALFREDO C R, JUAN E R H, MARLENE R L, *et al.* Non-stoichiometric effect in the superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation of biphenyl and 1-propyl isatin[J]. High Performance Polymers, 2023, 35(9): 883-891.
- [12] MARIA T G G, DANIEL R N, SERGUEI F, *et al.* Dramatic enhancement of superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation reactions [J]. Macromolecules, 2011, 44(2): 194-202.
- [13] YAN X M, ZHANG H Q, HU Z Y, *et al.* Amphoteric-side-chain-functionalized "ether-free" poly(arylene piperidinium) membrane for advanced redox flow battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(47): 44315-44324.
- [14] LIU Y J, GAO W T, ZHU A M, *et al.* High-performance di-piperidinium-crosslinked poly(*p*-terphenyl piperidinium) anion exchange membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 687: 122045.
- [15] FAN Y T, ZHOU J Y, CHEN J J, *et al.* Polyaryl piperidine anion exchange membranes with hydrophilic side chain[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(46): 17630-17640.
- [16] KHATAEE A, PAN D, JOEL S O, *et al.* Asymmetric cycling of vanadium redox flow batteries with a poly(arylene piperidinium)-based anion exchange membrane[J]. Journal of Power Sources, 2021, 483: 229202.

- [17] DAI Q, ZHAO Z M, SHI M Q, *et al.* Ion conductive membranes for flow batteries: Design and ions transport mechanism[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 632: 119355.
- [18] KREUER K D, MÜNCHINGER A. Fast and selective ionic transport: From ion-conducting channels to ion exchange membranes for flow batteries[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2021, 51: 21-46.
- [19] TAO Z W, WANG C Y, ZHAO X Y, *et al.* High conductivity and alkaline stability of anion exchange membranes containing multiple flexible side-chain piperidinium ions[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(18): 6904-6912.
- [20] ZHANG X J, CHEN K X, QIAN J F, *et al.* Poly(biphenyl piperidine) anion exchange membranes with long hydrophilic side chains for water electrolysis[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2024, 61(3): 155-164.
- [21] ELLIS D A, MARTIN J W, MUIR D C G, *et al.* Development of an ^{19}F NMR method for the analysis of fluorinated acids in environmental water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(4): 726-731.
- [22] TAO Z W, WANG C Y, CAI S J, *et al.* Efficiency and oxidation performance of densely flexible side-chain piperidinium-functionalized anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(12): 14488-14496.
- [23] CAI S J, WANG C Y, TAO Z W, *et al.* Proton exchange membranes containing densely alkyl sulfide sulfonated side chains for vanadium redox flow battery[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(15): 9319-9330.
- [24] CAI S J, WANG C Y, QIAN J F, *et al.* Preparation and properties of sulfonated poly(aryl ether sulfone)s proton exchange membranes based on amino graft for vanadium flow battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105635.
- [25] KIM H M, HU C A, WANG H H, *et al.* Impact of side-chains in poly(dibenzyl-co-terphenyl piperidinium) copolymers for anion exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 644: 120109.
- [26] HE M, HUANG Y D, WANG F, *et al.* Insight into alkaline stability of *N*-heteroatom on *N*-dimethylpiperidinium based anion exchange membranes (AEMs) for alkaline water electrolysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 688: 122109.
- [27] FU S Q, HU B, GE J H, *et al.* Application of ionized intrinsic microporous poly(phenyl-alkane)s as alkaline ionomers for anion exchange membrane water electrolyzers[J]. *Macromolecules*, 2023, 56(15): 6037-6050.
- [28] CHEN D Y, HICKNER M A, AGAR E, *et al.* Optimizing membrane thickness for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 108-113.
- [29] YIN C S, WANG L T, LI J J, *et al.* Positron annihilation characteristics, water uptake and proton conductivity of composite Nafion membranes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(24): 15953-15961.
- [30] YE Z L (叶洲麟), XIONG L (熊 雷), LIN Q L (林起浪), *et al.* Preparation and properties of sulfonated poly(flourenyl ether ketone) proton exchange membranes for vanadium redox flow battery[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(2): 348-357.
- [31] YUAN X Z, SONG C J, PLATT A, *et al.* A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(13): 6599-6638.
- [32] SUN J W, LI X F, XI X L, *et al.* The transfer behavior of different ions across anion and cation exchange membranes under vanadium flow battery medium[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 271: 1-7.
- [33] JIANG H R, SUN J, WEI L, *et al.* A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 529-540.
- (上接第 1417 页)
- [40] KAPLAN Ö, TRUSZKOWSKA M, KALI G, *et al.* Thiolated α -cyclodextrin: The likely smallest drug carrier providing enhanced cellular uptake and endosomal escape[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 316: 121070.
- [41] GENG W B, CHEN M W, TAO B L, *et al.* Cell-free DNA depletion via cell-penetrating poly(disulfide)s for rheumatoid arthritis therapy [J]. *Applied Materials Today*, 2022, 26: 101351.
- [42] WU L C, XING L Y, WU R N, *et al.* Lipoic acid-mediated oral drug delivery system utilizing changes on cell surface thiol expression for the treatment of diabetes and inflammatory diseases[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2024, 12(16): 3970-3983.
- [43] NIKITJUKA A, ŽALUBOVSKIS R. Asparagusic acid-A unique approach toward effective cellular uptake of therapeutics: Application, biological targets, and chemical properties[J]. *ChemMedChem* 2023, 18(17): e202300143.
- [44] QUALLS M L, LOU J C, MCBEE D P, *et al.* Cyclic disulfide liposomes for membrane functionalization and cellular delivery[J]. *Chemistry*, 2022, 28(45): e202201164.
- [45] KANJILAL P, DUTTA K, THAYUMANAVAN S. Thiol-disulfide exchange as a route for endosomal escape of polymeric nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition Engl*, 2022, 61(37): e202209227.
- [46] MARTINENT R, TAWFFIK S, LOPEZ-ANDARIAS J, *et al.* Dithiolane quartets: Thiol-mediated uptake enables cytosolic delivery in deep tissue[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(41): 13922-13929.
- [47] LIM B, CHENG Y Y, KATO T, *et al.* Inhibition of thiol-mediated uptake with irreversible covalent inhibitors[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2021, 104(8): e2100085.
- [48] TJIN C C, OTLEY K D, BAGULEY T D, *et al.* Glutathione-responsive selenosulfide prodrugs as a platform strategy for potent and selective mechanism-based inhibition of protein tyrosine phosphatases[J]. *ACS Central Science*, 2017, 3(12): 1322-1328.
- [49] MOU Q B, XUE X Y, MA Y, *et al.* Efficient delivery of a DNA aptamer-based biosensor into plant cells for glucose sensing through thiol-mediated uptake[J]. *Science Advanced*, 2022, 8(26): eabo0902.
- [50] YU Q, SZYMANOWSKI J, MYNENI S C B, *et al.* Characterization of sulphydryl sites within bacterial cell envelopes using selective site-blocking and potentiometric titrations[J]. *Chemical Geology*, 2014, 373(12): 50-58.
- [51] LAURENT Q, BERTHET M, CHENG Y Y, *et al.* Probing for thiol-mediated uptake into bacteria[J]. *ChemBioChem*, 2019, 21(1/2): 69-73.
- [52] LUO H L, CHEN Y M, KUANG X, *et al.* Chemical reaction-mediated covalent localization of bacteria[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7808.
- [53] ABOU-JAOUDE G, SUREAU C. Entry of hepatitis delta virus requires the conserved cysteine residues of the hepatitis B virus envelope protein antigenic loop and is blocked by inhibitors of thiol-disulfide exchange[J]. *Journal of Virology*, 2007, 81(23): 13057-13066.
- [54] SPOONER R A, WATSON P D, MARSDEN C J, *et al.* Protein disulphide-isomerase reduces ricin to its A and B chains in the endoplasmic reticulum[J]. *Biochemical Journal*, 2004, 383(2): 285-293.
- [55] ANGRISANO F, FORD A, BLAGBOROUGH A M, *et al.* Protein disulfide isomerases-A way to tackle malaria[J]. *Trends in Parasitology*, 2023, 39(8): 622-625.
- [56] JAIN S, MCGINNES L W, MORRISON T G. Thiol/disulfide exchange is required for membrane fusion directed by the newcastle disease virus fusion protein[J]. *Journal of Virology*, 2007, 81(5): 2328-2339.