

功能材料

一类含柔性侧链结构质子交换膜的制备与性能

蔡世举, 汪称意*, 钱佳锋, 郑慧, 李坚

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 利用含侧甲基结构聚芳醚砜的溴化和接枝磺化反应, 制备了一系列结构单元中含有 4 个柔性侧链结构的磺化聚芳醚砜 (4SPAES- x) $\{x=n [3,3'$ -二(3'',5''-二甲基苯基)-4,4'-二氟二苯砜] / $n(4,4'$ -二羟基联苯) $\times 100\}$ 。通过 ^1H NMR、GPC、AFM、电子万能试验机、TG 对其进行了结构表征和性能测试。将 4SPAES- x 膜用作钒液流电池 (VRFB) 的质子交换膜, 并对 VRFB 性能进行了评价。结果表明, 所制备的 4SPAES- x 膜具有良好的亲水/疏水相分离形态结构。4SPAES- x 膜的离子交换容量在 1.12~1.74 mmol/g 之间, 30 °C 时的吸水率、溶胀率和质子传导率分别为 11%~32%、7%~22% 和 21~86 mS/cm, 均随磺化比例的增大而增大。4SPAES-25 膜组装的钒液流单电池在 40 mA/cm² 电流密度下能量效率最高为 83.3%, 高于 Nafion 115 的 81.5%。此外, 该单电池还具有好的循环稳定性。

关键词: 质子交换膜; 侧链磺化; 能量效率; 钒液流电池; 功能材料

中图分类号: TQ323 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 04-0689-08

Preparation and properties of a class of proton exchange membranes with flexible side chains

CAI Shiju, WANG Chenyi*, QIAN Jiafeng, ZHENG Hui, LI Jian

(School of Materials Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: A series of sulfonated poly(aryl ether sulfone)s (4SPAES- x) $\{x=n[3,3'$ -bis(3'', 5''-dimethylphenyl)-4,4'-difluorobenzene sulfon]/ $n(4,4'$ -dihydroxy biphenyl) $\times 100\}$ with four flexible side chains in repeated units were prepared by bromination and graft sulfonation of poly(aryl ether sulfone) with side methyl structure. The chemical structure and properties of 4SPAES- x were characterized and tested by ^1H NMR, GPC, AFM, electronic universal testing machine and TG. The 4SPAES- x membranes were used as a proton exchange membrane for vanadium redox flow battery (VRFB), and the performance of VRFB was evaluated. The results showed that the prepared 4SPAES- x membranes had a good hydrophilic/hydrophobic phase separation morphology. The ion exchange capacities of 4SPAES- x membranes were 1.12~1.74 mmol/g, and the water absorption, swelling rate and proton conductivity at 30 °C were 11%~32%, 7%~22% and 21~86 mS/cm, respectively, which increased with the increase of sulfonation ratio. The maximum energy efficiency of the vanadium redox flow single battery assembled with 4SPAES-25 membrane was 83.3% at a current density of 40 mA/cm², higher than that of Nafion 115 (81.5%). In addition, the single battery had good cycle stability.

Key words: proton exchange membrane; side chain sulfonation; energy efficiency; vanadium redox flow battery; functional materials

近年来, 全钒氧化还原液流电池 (又称钒液流电池, 缩写为 VRFB) 由于其响应速度快、存储容量设计独立、使用寿命长和成本低等特性受到人们

广泛关注^[1-4]。VRFB 主要由电极、电解液和离子交换膜 3 部分组成, 其中离子交换膜是 VRFB 关键组成部分, 承担着分隔正负极电解液和进行离子传

收稿日期: 2021-10-12; 定用日期: 2021-12-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211038

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (KYCX21_2803); 江苏省高校优势学科资助计划

作者简介: 蔡世举 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1185460244@qq.com。联系人: 汪称意 (1981—), 男, 教授, E-mail: wangcy@cczu.edu.cn。

导的关键性作用。离子交换膜材料的性能直接影响 VRFB 的电池效率和使用寿命。目前, 主要用于 VRFB 的离子交换膜为 Nafion 系列全氟磺酸膜, 该类膜材料虽然具有高的质子传导率和优异的化学稳定性, 但也存在着阻钒性差和成本高的缺陷, 因此, 许多研究者致力于开发非氟系列离子交换膜, 以其替代或部分替代全氟磺酸离子膜。

磺化芳香族质子交换膜由于合成制备工艺相对便利, 结构易于设计调控, 并具有良好的热性能, 已成为一类重要的离子交换膜材料, 受到研究者的重点关注^[5-7]。相比于 Nafion 系列膜材料, 该类质子交换膜材料由于分子链结构的刚性和相对差的链段运动灵活性, 使得该类膜材料难以形成有效的亲水/疏水相分离形态结构, 从而需要在较高的离子交换容量 (IEC) 下才能达到与 Nafion 膜相当的离子传导率^[8-9]。然而, 较高的 IEC 值也会使得膜材料具有较大的溶胀率和较高的钒离子渗透率。为有效改善磺化质子交换膜离子传导率与钒离子渗透率以及尺寸稳定性之间存在矛盾的平衡问题, 研究者从结构设计出发, 开展了一系列的探索性研究, 包括引入支化交联结构^[10-11]、部分氟化结构单元^[12-13]或加入纳米无机离子^[14]等。在本课题组前期聚合物电解质膜材料的研究中发现, 通过引入柔性侧链, 即在聚合物主链和离子基团之间引入柔性烷基侧链, 可以有效提高离子的运动灵活性, 并降低亲水性离子基团与疏水性骨架结构之间的相互作用, 对同时改善离子交换膜的离子传导率、尺寸稳定性和耐化学稳

定性具有较好的效果^[15-18]。

基于此, 本研究设计了系列结构单元含有 4 个侧链型磺化聚芳醚砜质子交换膜, 通过在结构单元中同时引入多个柔性侧链磺酸结构, 进一步提高离子基团的运动灵活性和聚集能力, 以期能较好地改善膜材料的相形态结构和性能, 并对膜材料的钒流电池性能进行研究, 考察膜材料结构与性能之间的关系, 以期钒液流电池用质子交换膜材料的设计改性提供科学依据, 并筛选出具有潜在应用价值的高性能质子交换膜材料。

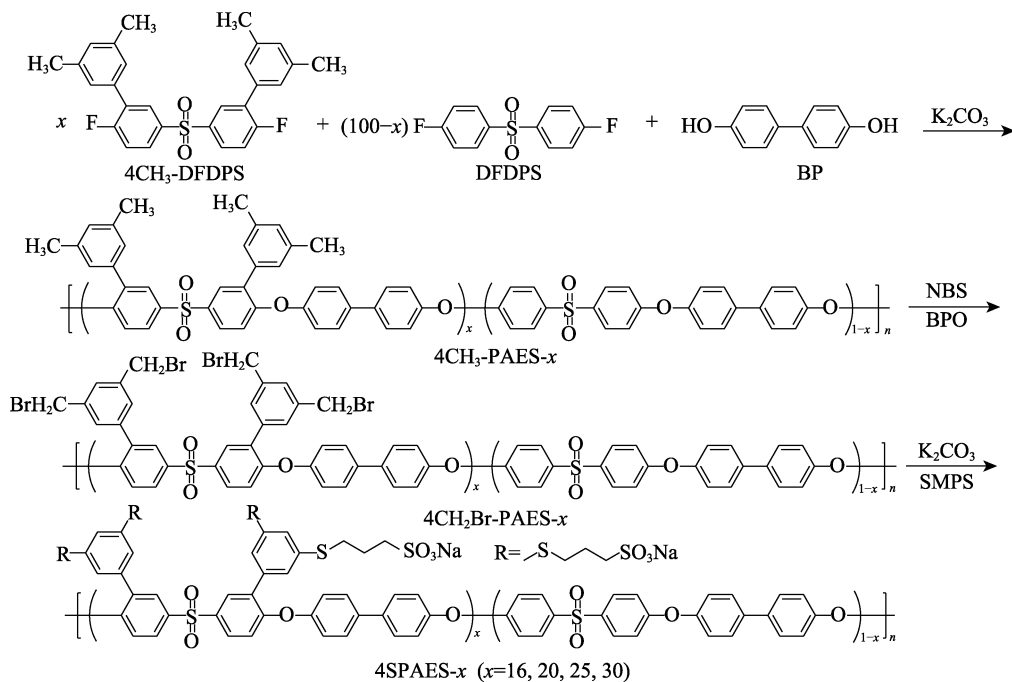
1 实验部分

1.1 试剂

3,3'-二(3'',5''-二甲基苯基)-4,4'-二氟二苯砜 (4CH₃-DFDPS) 参考本课题组之前报道的方法合成^[19]; 4,4'-二氟二苯砜 (简称 DFDPS), CP, 武汉长成化成科技发展有限公司; 4,4'-二羟基联苯 (简称 BP), CP, 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), CP、*N*-溴代丁二酰亚胺 (简称 NBS), AR、过氧化苯甲酰 (简称 BPO), AR 和 3-巯基-1-丙烷磺酸钠 (简称 SMPS), CP, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; VOSO₄, 上海绿源精细化工厂; 其他试剂为市售。

1.2 制备

以 4CH₃-DFDPS、DFDPS 和 BP 为起始原料, 通过芳香亲核取代缩聚反应制备了一系列含有四甲基的聚合物 (4CH₃-PAES-*x*), 合成路线如下所示。



1.2.1 含四甲基结构聚芳醚砜 (4CH₃-PAES-*x*) 的合成

以 4CH₃-PAES-20 [$x=n(4CH_3\text{-DFDPS})/n(\text{BP}) \times 100$,

下同]合成为例, 将 4CH₃-DFDPS (0.9251 g, 2 mmol), DFDPS (2.034 g, 8 mmol), BP (1.8621 g, 10 mmol), K₂CO₃ (1.3821 g, 10 mmol), 12 mL NMP 和 5 mL

甲苯加入到配备有机械搅拌器、回流冷凝管、分水器和氮气出入口的 100 mL 三口烧瓶中。于 140 °C 预反应 2 h 后通氮气除去甲苯和水, 温度升至 160 °C 持续 4~8 h 后得到黏稠的聚合物溶液, 接着加入 10 mL NMP 调节黏度, 最后将反应液倒入 500 mL 乙醇/水 (体积比为 1:1) 中沉降搅拌, 得到白色纤维状聚合物, 用水洗涤数次, 在 100 °C 下真空干燥 24 h 得到产物, 产率为 95%。

1.2.2 含四苄基溴结构聚芳醚砜 (4CH₂Br-PAES-*x*) 的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 4CH₃-PAES-20 (2.0 g, —CH₃ 为 3.619 mmol) 和 80 mL 1,1',2,2'-四氯乙烷, 常温搅拌至完全溶解。接着加入 1.6103 g (9.0475 mmol) NBS 和 0.3287 g (1.3571 mmol) BPO, 80 °C 下反应 6~8 h, 反应结束后将橙红色反应液在热乙醇中沉淀并用热乙醇洗涤数次, 80 °C 下真空干燥 12 h, 得到淡黄色絮状产物 4CH₂Br-PAES-20, 产率为 92%。

1.2.3 含四柔性侧链结构磺化聚芳醚砜 (4SPAES-*x*) 的合成

将 SMPS (2.5395 g, 14.251 mmol)、K₂CO₃ (1.9696 g, 14.251 mmol) 和 40 mL NMP 加入到 250 mL 三口烧瓶中, 60 °C 下搅拌溶解 1 h, 随后在 80 °C 下向反应液中滴加溴化聚合物溶液 [将 2.0 g 4CH₂Br-PAES-20 (—CH₂Br 为 3.1670 mmol) 溶于 60 mL NMP], 反应 10 h 后, 将反应液倒入乙醇中沉淀, 固体用水洗涤数次, 80 °C 下真空干燥 24 h, 得到相应的含 4 个柔性侧链结构的磺化聚芳醚砜聚合物 4SPAES-20 (黄色颗粒状产物, 产率为 97%)。按照上述相同方法分别合成了 4SPAES-16、4SPAES-25 和 4SPAES-30。

1.2.4 4SPAES-*x* 膜的制备

称取 0.65 g 4SPAES-*x*, 完全溶于 14 mL DMSO 中, 用带有 0.45 μm 滤头的注射器过滤溶液并浇铸在 6.5 cm × 6.5 cm 的玻璃板上, 并将该玻璃板放在 80 °C 的烘箱中干燥 12 h 成膜, 随后在水中将膜从玻璃板上剥离。室温下, 将膜浸泡在 1.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中 24 h, 使其由 Na⁺ 形式转变为 H⁺, 并储存在去离子水中备用。

1.3 结构表征与性能测试

用核磁共振波谱仪 (AVANCE III 400M 型, 德国布鲁克公司) 表征产物的化学结构, 以 CDCl₃ 和 DMSO-*d*₆ 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。4CH₃-PAES-*x* 共聚物的相对分子质量 (简称分子量) 通过凝胶渗透色谱仪 (Waters Breeze GPC, 美国 Waters 公司) 测得, 用聚苯乙烯标准品进行校准, 洗脱液为四氢呋喃 (THF), 流速为 1.0 mL/min。

通过原子力显微镜 (Dimension Edge, 德国布鲁克公司) 测量膜的形态。在室温下, 用电子万能试验机 (WDT-5 型, 深圳凯强机械有限公司) 测试用水浸泡后 4SPAES-*x* 膜的机械性能。将膜样品切成 4 cm × 1 cm 的样条, 并记录 3 次测量的平均值。用热重分析仪 (TG 209 F1 型, 德国 Netzsch 公司) 测定 4SPAES-*x* 膜的热稳定性, 氮气氛围下以 20 °C/min 的速率从室温升到 800 °C, 在测试前, 将样品在 100 °C 的真空烘箱中干燥 6 h^[20]。膜的耐化学氧化性测试中, 将膜浸泡在 3 mol/L H₂SO₄ 溶液配制好的 0.15 mol/L (VO₂)₂SO₄ 溶液中, 720 h 后通过核磁氢谱表征其结构。

通过反滴定法^[7]测定膜样品的离子交换容量 (IEC, mmol/g), 计算式如下:

$$IEC = \frac{C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{W_{\text{dry}}} \quad (1)$$

式中: C_{NaOH} 和 C_{HCl} 分别为溶液的浓度, mol/L; V_{NaOH} 和 V_{HCl} 分别为溶液的体积, mL; W_{dry} 为干膜的质量, g。

通过测量膜吸水前后的质量变化来计算其吸水率 (WU) 和长度的变化来计算溶胀率 (SR), 由公式 (2) 和 (3) 计算得到:

$$WU/\% = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

$$SR/\% = \frac{L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \times 100 \quad (3)$$

式中: L_{wet} 和 W_{wet} 分别为湿膜的长度 (cm) 和质量 (g); L_{dry} 和 W_{dry} 分别为干膜的长度 (cm) 和质量 (g)。

通过电化学阻抗谱 (EIS) 测量膜的质子传导率 (σ , mS/cm), 并利用自制 H 型电导池中测试膜的面电阻 (R , $\Omega \cdot \text{cm}^2$)。通过 H 型电导池测得膜的钒离子渗透率, 测试温度为 30 °C, 利用 UV-Vis 光谱仪 (UV-2450, 日本岛津公司) 在 762 nm 处测量溶液吸光度, 再根据标准曲线方程得到透过的 VO²⁺ 的浓度, 根据菲克扩散定律公式计算钒离子渗透率^[21]。VRFB 单电池通过将膜夹在两个厚度为 4 mm 的石墨毡电极之间, 由两个极板夹紧而组装, 使用自制的 VRFB 系统评估膜的单电池性能。充放电循环测试是在 VRFB 单电池测试基础上进行的。在 40 mA/cm² 的恒定电流密度下进行, 充电最大电位为 1.65 V, 放电最小电位为 0.8 V, 循环次数设置为 50 次, 测试温度为 30 °C。单电池的库仑效率 (CE)、能量效率 (EE) 和电压效率 (VE) 通过公式 (4)、(5) 和 (6) 计算获得:

$$CE/\% = \frac{\int I_d dt}{\int I_c dt} \times 100 \quad (4)$$

$$EE/\% = \frac{\int V_d I_d dt}{\int V_d I_c dt} \times 100 \quad (5)$$

$$VE/\% = \frac{EE}{CE} \times 100 \quad (6)$$

式中：下标 c 和 d 分别表示充电和放电； I_d 和 V_d 为放电电流 (mA) 和电压 (V)； I_c 和 V_c 为充电电流 (mA) 和电压 (V)； t 为时间 (h)。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

表 1 列出了所制备的 4CH₃-PAES- x 相对分子量及其分布。从表 1 可以看出，相对分子量在 $6.2 \times 10^4 \sim 9.3 \times 10^4$ ，PDI 在 1.54~1.62，证实具有适中的相对分子量和相对分子量分布。

表 1 4CH₃-PAES- x 相对分子量及其分布

Table 1 Relative molecular mass and its distribution of 4CH₃-PAES- x

样品	$M_n/(\times 10^4)$	$M_w/(\times 10^4)$	PDI
4CH ₃ -PAES-16	8.1	12.5	1.54
4CH ₃ -PAES-20	6.2	9.9	1.60
4CH ₃ -PAES-25	9.3	14.6	1.57
4CH ₃ -PAES-30	8.0	12.9	1.62

图 1 为所制备聚合物的 ¹HNMR 谱图。

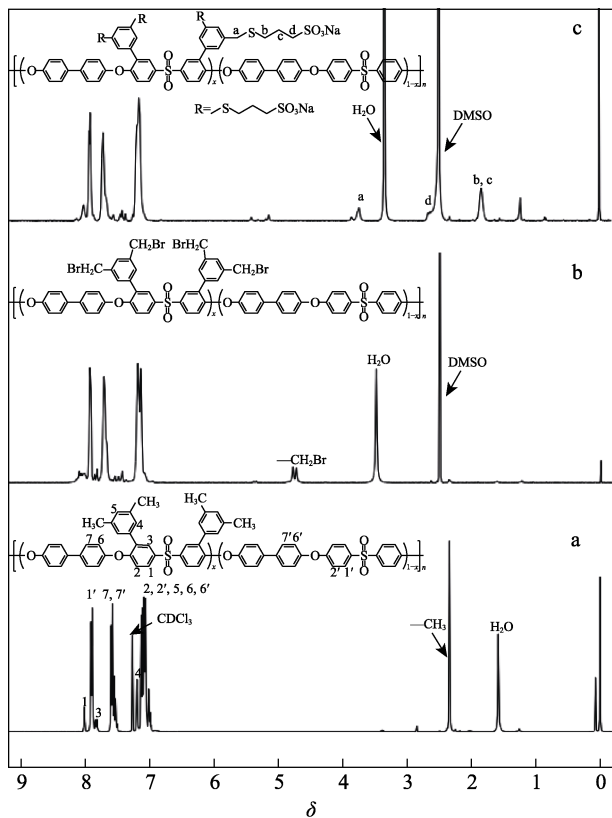


图 1 4CH₃-PAES-20 (a)、4CH₂Br-PAES-20 (b) 和 4SPAES-20 (c) 的 ¹HNMR 谱图

Fig. 1 ¹HNMR spectra of 4CH₃-PAES-20 (a), 4CH₂Br-PAES-20 (b) and 4SPAES-20 (c)

从图 1a 可以看出， $\delta=2.33$ 处出现的质子信号峰归属于 4CH₃-PAES- x 中的一CH₃， $\delta=6.9\sim 8.2$ 之间的质子信号峰归属于苯环上的氢质子。进一步以 NBS 为溴化试剂对甲基聚合物进行溴化反应，从图 1b 可以看到，溴化的聚合物在 $\delta=2.33$ 的甲基峰基本消失，而在 $\delta=4.75$ 出现了新的质子峰，归因于一CH₂Br 的生成，表明成功合成出 4CH₂Br-PAES- x (溴化度在 95% 以上)。最后，将溴化聚合物与 SMPS 在 80 °C 下反应制备 4SPAES- x 。从图 1c 可以看到，离子化后的聚合物未出现一CH₂Br 质子峰，而在 $\delta=3.73$ 、2.62 和 1.82 处出现了新的吸收峰，归属于侧链上的烷基吸收峰，表明成功制备出 4SPAES- x 磺化聚合物。

2.2 膜的相形态

磺化聚合物的疏水性主链与亲水性磺酸基团具有较大的极性差异，从而容易使膜内部产生亲水/疏水相分离形态结构，而相分离形态结构有助于离子传导通道的形成，并改善膜材料的离子导电性。通过原子力显微镜研究了膜的微观相形态结构，图 2 为 4SPAES-25 的 AFM 相图。从图 2 可以看出，膜中疏水性主链和亲水性离子基团之间形成了清晰的相分离，亮区为由聚合物主链形成的疏水结构区域，暗区为由磺酸离子聚集形成的亲水性水合离子簇，清晰规则的相分离形态结构有利于提高膜的离子传导率，这对膜在钒电池中获得高的电压效率至关重要。

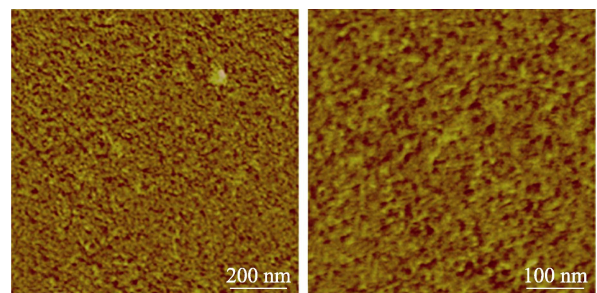


图 2 4SPAES-25 的 AFM 图

Fig. 2 AFM images of 4SPAES-25

2.3 膜的离子交换容量、吸水率和溶胀率

4SPAES- x 与 Nafion 115 膜的性能如表 2 所示。从表 2 可以看出，4SPAES- x 膜的厚度在 87~98 μm ，实验测得的离子交换容量 (IEC_e) 在 1.12~1.74 mmol/g，与理论离子交换容量 (IEC_t) (1.20~1.85 mmol/g) 略有差异，归因于在溴化时有少量一CH₃ 没有反应。在 VRFB 中，需要质子交换膜具备一定的吸水量，进而提高质子传输能力，但过高的吸水量会使膜具有较大的溶胀率，从而降低膜的机械稳定性和增大了钒离子的渗透性，最终导致在钒电池中库仑效率

的快速下降。分别测量了膜在 30 °C 时的 WU 和 SR, 由表 2 可以看到, 随着 IEC 的增大和亲水性的提高, WU 和 SR 逐渐增大。4SPAES-x 膜 WU 从 11% 增加至 32%, SR 从 7% 增加至 22%, Nafion 115 膜的吸水率和溶胀率分别为 19% 和 16%, 4SPAES-30 由于高的磺酸离子含量显示出了最高的吸水率和溶胀率, 但其溶胀率要低于 ZHANG 等^[22]报道的含有 4 个柔性侧链结构的 IEC 值为 1.78 mmol/g 的磺化质子交换膜 (SfPAE-4-40)。此外, 与丁跃等^[7]报道的 IEC 为 1.79 mmol/g 的磺化质子交换膜具有相当的吸水率和溶胀率。

表 2 4SPAES-x 与 Nafion 115 膜的性能
Table 2 Properties of 4SPAES-x and Nafion 115 membranes

样品	厚度/ μm	IEC _v / (mmol/g)	IEC _s / (mmol/g)	WU/%	SR/%
4SPAES-16	90	1.20	1.12	11	7
4SPAES-20	95	1.41	1.31	17	11
4SPAES-25	98	1.65	1.56	23	15
4SPAES-30	87	1.85	1.74	32	22
Nafion 115	127	0.89	—	19	16

注: “—” 代表未测。

2.4 质子传导率和面积电阻

在 30 °C 下, 使用电化学工作站在纯水中测量膜的质子传导率, 结果列于表 3。从表 3 可以看出, 4SPAES-x 膜的质子传导率随着 IEC 的增大而增大, 从 21 mS/cm 增加到 86 mS/cm。4SPAES-30 的质子传导率超过了 Nafion 115 (71 mS/cm)。高于其他已报道的具有同等 IEC 值的磺化膜, 如 YANG 等^[11]报道的 IEC 值为 1.33 mmol/g 的磺化聚酰亚胺膜, 其质子传导率为 31.2 mS/cm; ZHANG 等^[23]制备了主链型磺化聚芳醚砜 (SPAEEKs), 其中 SPAEEK-43 膜 IEC 值为 1.63 mmol/g 的质子传导率为 61 mS/cm。较高的质子传导率归因于 4 个柔性侧链结构的引入, 该结构的引入提高了离子基团的运动能力并促进了离子基团的聚集, 优化了膜的相分离形态结构。一般来说, 质子传导率高的膜具有较低的面积电阻, 这有利于膜在钒电池中尤其在较大电流密度下获得高的电压效率。在用 3 mol/L H₂SO₄ 为溶剂配制 1.5 mol/L VOSO₄ 溶液中测量所制备膜的面积电阻, 从表 3 可以看到, 随着膜的磺化比例增加, 4SPAES-x 膜的面积电阻从 1.83 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低至 0.62 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 其中 4SPAES-25 (0.82 $\Omega\cdot\text{cm}^2$) 和 4SPAES-30 (0.62 $\Omega\cdot\text{cm}^2$) 显示出比 Nafion 115 (0.83 $\Omega\cdot\text{cm}^2$) 更低的面积电阻。

2.5 钒离子渗透性

具有高的阻钒性的质子交换膜能够在钒电池中获得较高的库仑效率。图 3 为 VO²⁺ 跨膜在 MgSO₄ 溶液中浓度随时间变化的曲线。从图 3 可以看到,

随着时间的增长, 所有的膜的钒离子浓度都在增加。表 3 列出了膜的钒离子渗透率。与 Nafion 115 相比, 4SPAES-16、4SPAES-20 和 4SPAES-25 显示出较低的钒离子渗透率, 而 4SPAES-30 表现出高的钒离子渗透率, 归因于其较高的 IEC 值和尺寸溶胀。

表 3 4SPAES-x 与 Nafion 115 膜的质子传导率、面积电阻和钒离子渗透率

Table 3 Proton conductivity, area resistance and vanadium ion permeability of 4SPAES-x and Nafion 115 membranes

样品	σ /(mS/cm)	面积电阻/ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	钒离子渗透率/ ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$)
4SPAES-16	21	1.83	17.2
4SPAES-20	40	1.14	25.4
4SPAES-25	69	0.82	36.9
4SPAES-30	86	0.62	55.8
Nafion 115	71	0.83	41.5

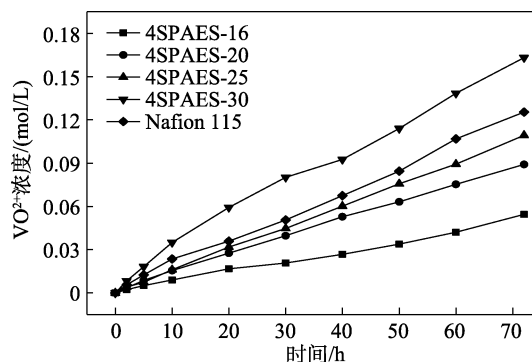


图 3 4SPAES-x 和 Nafion 115 膜 VO²⁺ 的浓度随时间的变化
Fig. 3 Change of VO²⁺ concentration of 4SPAES-x and Nafion 115 membranes with time

2.6 膜的机械性能和热稳定性

膜的机械性能和热稳定性影响着膜在钒电池中的使用寿命。表 4 列出所制备 4SPAES-x 膜 (H⁺形式) 在 30 °C 时湿态下的拉伸强度和断裂伸长率。从表 4 可以看出, 随着 IEC 值的增加, 膜中水含量增加, 水的塑化作用增强, 导致膜的拉伸强度下降 (从 19.3 MPa 降至 12.6 MPa) 的同时, 断裂伸长率升高 (从 43.5% 升至 79.8%), 对比其他文献报道的磺化质子交换膜, 本文所制备的膜具有相当的机械性能^[23]。

表 4 4SPAES-x 膜的拉伸强度和断裂伸长率
Table 4 Tensile strength and elongation at break of 4SPAES-x membranes

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
4SPAES-16	19.3	43.5
4SPAES-20	16.2	58.7
4SPAES-25	14.1	65.9
4SPAES-30	12.6	79.8

图 4 为 4SPAES-*x* 和 4CH₃-PAES-30 在 N₂ 氛围下的热失重曲线。从图 4 可以看到, 4CH₃-PAES-30 的热分解温度在 400 °C 左右, 对于 4SPAES-*x* 膜热损失分为 3 个部分: 第 1 部分从 30~130 °C 为膜中水分和溶剂的挥发; 第 2 部分从 170~350 °C 为膜中磺酸基团和烷基硫侧链的分解; 第 3 部分在 400 °C 后, 为烷基硫侧链和聚合物主链的分解。从 TGA 曲线可知, 所制备的 4SPAES-*x* 膜具有良好的热稳定性。

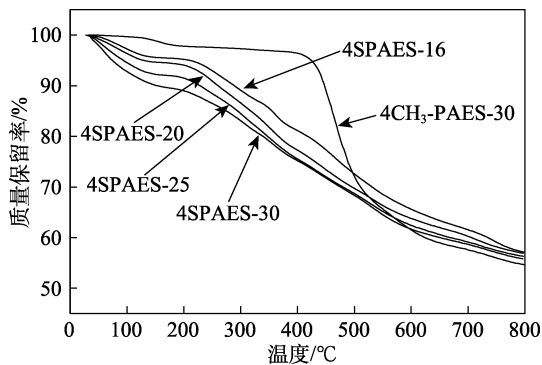


图 4 4CH₃-PAES-30 和 4SPAES-*x* 热失重曲线
Fig. 4 TGA curves of 4CH₃-PAES-30 and 4SPAES-*x*

2.7 VRFB 性能测试

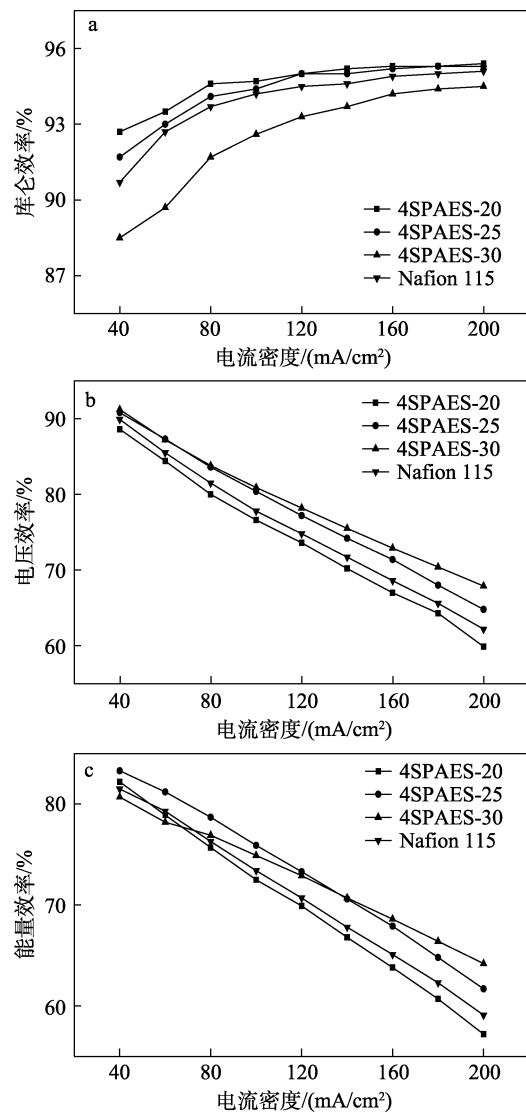
为了评估膜的 VRFB 性能, 在 40~200 mA/cm² 电流密度下, 测定了膜的钒电池效率, 结果见图 5。

如图 5a 所示, 所有膜的库仑效率 (CE) 随着电流密度增大而增加, 这归因于在较高的电流密度下充放电时间变短, 减少了钒离子跨膜运动^[24]。在 40~200 mA/cm² 电流密度下, 4SPAES-20 和 4SPAES-25 膜的 CE 分别在 92.7%~95.40% 之间和 91.7%~95.3% 之间, 高于 Nafion 115 膜 (CE 在 90.7%~95.1% 之间), 这是由于 4SPAES-20 和 4SPAES-25 膜具有低的钒离子渗透性, 从而能够获得相对较高的 CE。4SPAES-30 膜的 CE 在 88.5%~94.5% 之间, 低于 Nafion 115 膜, 降低了的 CE 主要归因于其相对高的钒离子渗透率。

从图 5b 可以看到, 由于欧姆极化和过电势的作用下^[25], 所有膜的电压效率 (VE) 都随着电流密度的增大而减少。由于 4SPAES-30 和 4SPAES-25 膜显示出比 Nafion 115 低的面积电阻, 而面积电阻影响着膜的 VE, 因此, 在 40~200 mA/cm² 电流密度下, 4SPAES-30 和 4SPAES-25 膜的 VE 分别为 91.2%~67.9% 和 90.8%~64.8%, 高于 Nafion 115 膜 (VE 为 89.9%~62.2%), 而 4SPAES-20 由于具有较高的面积电阻因而表现出比 Nafion 115 膜低的 VE (88.6%~59.9%)。

能量效率 (EE) 为库仑效率和电压效率的乘积, 是作为充放电过程中能量损失的标志, 同时也是评估储能系统的关键因素。如图 5c 所示, 4SPAES-25 膜在 40 mA/cm² 电流密度下显示出最高的 EE, 为 83.3%, 高于

Nafion 115 膜的 EE (81.5%), 主要原因在于侧链多个磺酸基的引入和膜的良好阻钒性。在 40~200 mA/cm² 电流密度下, EE 呈现下降趋势, 4SPAES-25 膜的 EE 从 83.3% 降至 61.7%, Nafion 115 膜的 EE 从 81.5% 降至 59.1%。此外, 4SPAES-25 膜的 EE 优于一些已报道磺化离子膜, 如孔令涛等^[13]制备的含氟主链型磺化聚芳醚酮质子交换膜 (SPEEK-6Fs), 其中 IEC 值为 1.38 mmol/g 的膜 (SPEEK-6F-50) 在 50 mA/cm² 电流密度下测得最高的 EE 为 74%; LI 等^[26]合成的含 2 个柔性烷基侧链和三氟甲基结构的磺化聚酰亚胺膜 (6F-s-bSPI), IEC 值为 1.54 mmol/g, 在 60 mA/cm² 电流密度下的 EE 为 77%; 也高于 CHEN 等^[27]报道的 IEC 值为 1.6 mmol/g 且带有 2 个柔性侧链结构的含氟磺化聚芳醚酮 (SFPAE-S-70) 膜, 其在 40 mA/cm² 下的 EE 为 79%。



a—库仑效率; b—电压效率; c—能量效率

图 5 4SPAES-*x* 和 Nafion 115 膜的 VRFB 效率

Fig. 5 VRFB efficiency of 4SPAES-*x* and Nafion 115 membranes

对膜进行自放电测试, 结果如图 6a 所示。所制备的膜自放电时间与 IEC 呈现相反趋势, 因为较低 IEC 值的膜具有较低的钒离子渗透性, 从而能够获得较长的自放电时间。因此, 4SPAES-20 膜表现出最长自放电时间为 29.5 h, 4SPAES-25 膜自放电时间次之为 22.1 h, 两者自放电时间都高于 Nafion 115 (17.5 h), 由于 4SPAES-30 膜钒离子渗透性较高, 显示出最短的自放电时间为 12.2 h。进一步对 4SPAES-25 膜和 Nafion 115 膜在钒电池中进行 50 次的循环充放电测试, 设置电流密度为 40 mA/cm^2 , 如图 6b 所示, 在整个循环中 4SPAES-25 膜的 CE 基本保持不变, EE 值仅下降了 1.6%, 表明 4SPAES-25 膜在 50 次循环中库仑效率和能量效率较稳定。

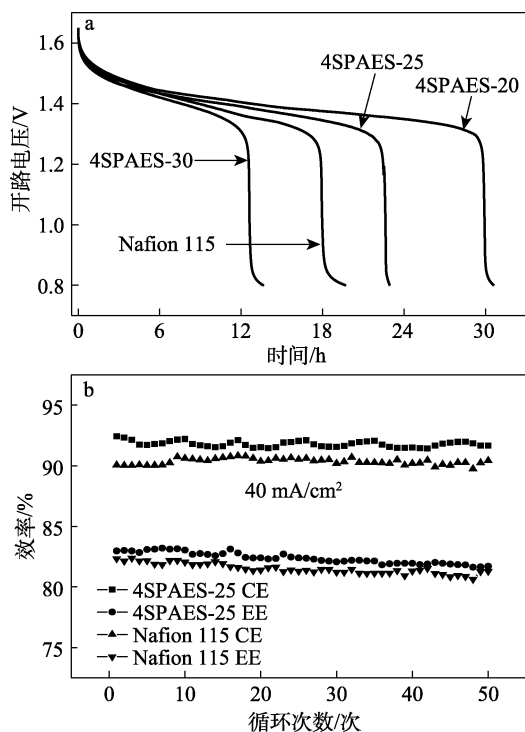


图 6 膜的自放电曲线 (a) 和 40 mA/cm^2 电流密度下循环稳定性 (b)

Fig. 6 Self-discharge curves (a) and cycle stability at a current density of 40 mA/cm^2 (b)

2.8 耐氧化稳定性测试

将 4SPAES-25 膜浸泡在 $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液配制好的 $0.15 \text{ mol/L (VO}_2)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 720 h 后对浸泡后的膜再次进行质子传导率和 IEC 的测量, 分别为 67 mS/cm 和 1.54 mmol/g , 与原始膜 (69 mS/cm 和 1.56 mmol/g) 相比略微降低, 表明膜材料具有较好的耐氧化稳定性。

进一步对浸泡前后膜的化学结构进行核磁分析, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 与原始 4SPAES-25 膜相比, 浸泡 30 d 后的膜化学结构发生了轻微的变化, 分别在 $\delta=2.74$ 、 2.94 和 4.10 处出现

了新的质子吸收峰, 原始膜中 $\delta=1.82$ 和 7.44 处的质子吸收峰分别偏移到了 $\delta=1.97$ 和 8.45 , 可能是膜长期处于 V^{5+} 的硫酸溶液中, 导致侧链硫醚键被 V^{5+} 氧化成亚砷或砷^[28]。

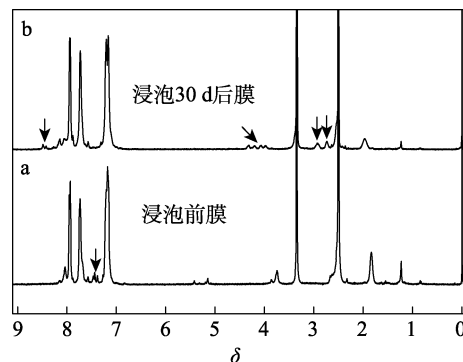


图 7 4SPAES-25 膜浸泡前 (a) 和浸泡后 (b) 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 7 ^1H NMR spectra of 4SPAES-25 membrane before immersion (a) and after immersion (b)

3 结论

本文成功制备出一系列含有 4 个柔性侧链结构的磺化聚芳醚砜 (4SPAES- x) 并用于 VRFB。基于含有柔性侧链和结构单元中含有多个磺酸基团, 所制备的质子交换膜具有高的质子传导率和良好的相分离结构; $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 4SPAES-30 膜具有高的质子传导率, 为 86 mS/cm , 超过 Nafion 115 膜的 71 mS/cm , 并且也高于其他一些同等离子交换容量水平的质子交换膜。在 40 mA/cm^2 电流密度下, 4SPAES-25 膜获得了出色的电池效率。此外, 该膜在循环过程中保持较好的效率稳定性。结果表明, 4SPAES-25 膜具有优异的综合性能, 可望作为高性能质子交换膜材料应用于 VRFB 中。

参考文献:

- [1] ZHOU J H, LIU Y H, ZUO P P, *et al.* Highly conductive and vanadium sieving microporous tröger's base membranes for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620: 118832.
- [2] LU W J, SHI D Q, ZHANG H M, *et al.* Advanced poly(vinyl pyrrolidone) decorated chlorinated polyvinyl chloride membrane with low area resistance for vanadium flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620: 118947.
- [3] DAI Q, LIU Z Q, HUANG L, *et al.* Thin-film composite membrane breaking the trade-off between conductivity and selectivity for a flow battery[J]. Nature Communications, 2020, 11: 13.
- [4] LI Y (李彦), XU T W (徐铜文). Development of ion exchange membrane for all-vanadium redox flow battery[J]. CIESC Journal (化工学报), 2015, 66(9): 3296-3304.
- [5] MAI Z S, ZHANG H M, LI X F, *et al.* Sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application[J]. Journal of Power

- Sources, 2011, 196(1): 482-487.
- [6] CHEN D Y, WANG S J, XIAO M, *et al.* Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane with embedded silica rich layer and enhanced proton selectivity for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(22): 7701-7708.
- [7] DING Y (丁跃), WANG L H (王丽华), HAN X T (韩旭彤). The preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2013, 44(12): 1476-1482.
- [8] WANG C Y, SHIN D W, LEE S Y, *et al.* A clustered sulfonated poly(ether sulfone) based on a new fluorene-based bisphenol monomer[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 25093-25101.
- [9] ZHOU Y P (周远鹏), WANG C Y (汪称意), TAO Z W (陶正旺), *et al.* Preparation and properties of sulfonated poly(aryl sulfone)s with low swelling ratio for proton exchange membrane[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2019, 35(12): 22-29.
- [10] YIN B B, LI Z H, DAI W J, *et al.* Highly branched sulfonated poly(fluorenyl ether ketone sulfone)s membrane for energy efficient vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 285: 109-118.
- [11] YANG P, LONG J, XUAN S S, *et al.* Branched sulfonated polyimide membrane with ionic cross-linking for vanadium redox flow battery application[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 438: 226993.
- [12] WANG C Y (汪称意), ZHOU Y P (周远鹏), XU C (徐常), *et al.* Synthesis and properties of side-chain type poly(arylene ether ketone)s with multiple sulfonic groups for proton exchange membranes[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2018, 49(9): 1194-1201.
- [13] KONG L T (孔令涛), CHEN J (陈娟), CUI Q Q (崔青青), *et al.* Preparation of fluorine-containing sulfonated poly(aryl ether ketone)s for VRFB application[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2017, 48(6): 6215-6220.
- [14] LIU B (刘博), ZOU N (邹楠), ZHANG Y X (张雨霞), *et al.* Structure and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)/laponite proton exchange membrane for all vanadium redox flow battery[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2019, 40(10): 2186-2194.
- [15] TAO Z W (陶正旺), WANG C Y (汪称意), XU C (徐常), *et al.* Synthesis and properties of dications-containing poly(aryl ether sulfone) anion exchange membranes[J]. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 2020, 65(21): 2279-2291.
- [16] WANG C Y, TAO Z W, ZHAO X Y, *et al.* Poly(aryl ether nitrile)s containing flexible side-chain-type quaternary phosphonium cations as anion exchange membranes[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(4): 533-543.
- [17] WANG C Y, ZHOU Y P, SHEN B, *et al.* Proton-conducting poly(ether sulfone ketone)s containing a high density of pendant sulfonic groups by a convenient and mild post-sulfonation[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(40): 4984-4993.
- [18] WANG C Y, LEE S Y, SHIN D W, *et al.* Proton-conducting membranes from poly(ether sulfone)s grafted with sulfoalkylamine[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 427: 443-450.
- [19] WANG C Y, XU C, SHEN B, *et al.* Stable poly(arylene ether sulfone)s anion exchange membranes containing imidazolium cations on pendant phenyl rings[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 1057-1065.
- [20] LI X (李旭), LYU X F (吕喜凤), WANG F (王芳), *et al.* A study on the preparation and properties of anion exchange membrane made of the blend of quaternary ammonium polysulfone with quaternary phosphonium polysulfone[J]. *Fine Chemicals*, 2014, 31(7): 825-828, 833.
- [21] XING Y, GENG K, CHU X M, *et al.* Chemically stable anion exchange membranes based on C2-protected imidazolium cations for vanadium flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 618: 118696.
- [22] ZHANG X, LI Z W, CHEN X L, *et al.* Side chain engineering of sulfonated poly(arylene ether)s for proton exchange membranes[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, 38(6): 644-652.
- [23] ZHANG W M, CHEN S Y, CHEN D Y, *et al.* Sulfonated binaphthyl-containing poly(arylene ether ketone)s with rigid backbone and excellent film-forming capability for proton exchange membranes[J]. *Polymers*, 2018, 10(11): 1287.
- [24] YANG X B (杨晓兵), ZHAO L (赵磊), SUI X L (隋旭磊), *et al.* Ultra-high proton/vanadium selectivity of polybenzimidazole membrane by incorporating phosphotungstic acid functionalized nanofibers for vanadium redox flow battery[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2019, 35(12): 1372-1381.
- [25] LIU J Y (刘金宇), LI D (李丹), WANG L H (王丽华), *et al.* SPEEK/SGO proton exchange membranes with superior proton selectivity for vanadium redox battery[J]. *Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术)*, 2018, 7(1): 66-74.
- [26] LI J C, LIU S Q, HE Z, *et al.* A novel branched side-chain-type sulfonated polyimide membrane with flexible sulfoalkyl pendants and trifluoromethyl groups for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 347: 114-126.
- [27] CHEN X L, LYU H X, LIN Q L, *et al.* Partially fluorinated poly(arylene ether)s bearing long alkyl sulfonate side chains for stable and highly conductive proton exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 12-22.
- [28] LI X F, BU F Z, ZHANG H Q, *et al.* Facile synthesis of poly(arylene ether ketone)s containing flexible sulfoalkyl groups with enhanced oxidative stability for DMFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 27632-27643.