

功能材料

全钒液流电池用磺化聚芴醚酮质子交换膜的制备及性能

叶洲麟, 熊雷, 林起浪, 陈栋阳*

(福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350116)

摘要: 首先, 将 9,9-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)芴 (DMBHF)、9,9-双(4-羟基苯基)芴 (BHF) 和 4,4'-二氟二苯甲酮 (DFB) 在高温下缩聚, 得到聚芴醚酮 (PFEK- x) ($x=30, 40, 50$, x 为 DMBHF 含量, 以 DFB 的物质的量计, 下同); 接着, 利用溴代反应将 PFEK- x 的甲基功能化为溴甲基; 然后, 通过 4-羟基苯磺酸钠的 S_N2 亲核取代制得具有不同离子交换容量的磺化聚芴醚酮 (SPFEK- x); 最后, 通过溶液浇铸法成膜并酸化, 制得新型低成本质子交换膜 (PEMs)。采用 ^1H NMR、FTIR、TGA 对其进行了表征, 并对其性能进行了测试。结果表明, SPFEK-40 膜具有较高的质子传导率及离子选择性、较低的钒离子渗透率及面电阻, 综合性能优异。以 SPFEK-40 膜组装的全钒液流电池 (VRFB) 在电流密度为 80 mA/cm^2 时的能量效率为 88.2%, 高于以 Nafion 212 膜组装的 VRFB 的 84.8%。此外, 以 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 在 30 次循环后放电容量保持率为 84.3%, 远高于以 Nafion 212 膜组装的 VRFB (66.1%)。该合成路线的原料来源广泛, 价格低廉, 不涉及危险的磺化反应, 易于工业放大。制得的 SPFEK- x 均具有良好的机械性能和氧化稳定性。

关键词: 全钒液流电池; 质子交换膜; 聚芴醚酮; 质子传导率; 能量效率; 功能材料

中图分类号: TM912; TB383.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0348-10

Preparation and properties of sulfonated poly(flourenyl ether ketone) proton exchange membranes for vanadium redox flow battery

YE Zhoulin, XIONG Lei, LIN Qilang, CHEN Dongyang*

(School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, Fujian, China)

Abstract: Poly(flourenyl ether ketone)s (PFEK- x) were firstly synthesized from high-temperature polycondensation of 9,9-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)fluorene (DMBHF), 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene (BHF) and 4,4'-difluorophenone (DFB), herein, $x=30, 40, 50$, and refers to the content of DMBHF (based on the amount of substance of DFB, the same below). The PFEK- x obtained were then brominated by bromination of the methyl groups and then reacted with sodium 4-hydroxybenzenesulfonate to yield sulfonated poly(flourenyl ether ketone)s (SPFEK- x) with different ion exchange capacities. Finally, novel and low-cost proton exchange membranes (PEMs) were prepared by solution-casting SPFEK- x into membranes and acidification. The samples were characterized by ^1H NMR, FTIR and TGA, followed by analysis on their properties. The results showed that SPFEK-40 membrane exhibited excellent comprehensive performances, such as high proton conductivity and icon selectivity, low VO^{2+} permeability, and low surface resistance. The energy efficiency of vanadium redox flow battery (VRFB) assembled with SPFEK-40 membrane reached 88.2% at a current density of 80 mA/cm^2 , higher than that of the VRFB assembled with Nafion 212 (84.8%). In addition, the discharge capacity retention ratio of the VRFB assembled with SPFEK-40 membrane after 30 cycles was 84.3%, which was much higher than that of the VRFB assembled with Nafion 212 (66.1%). Moreover, the synthetic route could be scaled-up easily since it

收稿日期: 2023-01-28; 定用日期: 2023-04-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230043

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51873037); 福建省自然科学基金项目 (2020J01475)

作者简介: 叶洲麟 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: yezhoulinfzu@163.com。联系人: 陈栋阳 (1984—), 男, 教授, E-mail: dongyang.chen@fzu.edu.cn。

was based on inexpensive raw materials without dangerous sulfonation reactions. The SPFEK-*x* membranes also displayed good mechanical properties and oxidation stability.

Key words: vanadium redox flow batteries; proton exchange membranes; poly(fluorenyl ether ketones); proton conductivity; energy efficiency; functional materials

随着经济和科技的飞速发展, 人类社会对能源的需求不断上升^[1]。传统化石燃料日益枯竭及其造成的环境污染迫切需要开发环境友好的可再生能源^[2-4]。太阳能、水能、风能等可再生能源具有间歇性和波动性, 需要大规模的储能系统与之配套以实现持续可靠的电力输出^[5-8]。全钒液流电池(VRFB)是最重要的大规模储能系统之一, 具有能量效率高、存储容量大、不受地理条件限制、放电深度深、工作寿命长、环境友好等优点^[9-12]。VRFB 阳极电解液的氧化还原对为 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$; 阴极电解液的氧化还原对为 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 。VRFB 两极电解液的活性物质由于都是钒元素, 因此能够有效避免交叉污染^[13]。质子交换膜(PEM)是 VRFB 最为核心的组件^[14-16]。首先, PEM 起着传递电解液中 H^+ 以完成电池内部回路的作用; 其次, 分离阴阳两极电解液, 防止其交叉混合; 第三, 分隔阴阳两极集流体, 防止电池短路^[17-20]。美国 DuPont 公司生产的 Nafion 系列全氟磺酸膜是最具代表性、商用化最成功的 PEM^[21]。但 Nafion 膜存在阻钒能力差、成本高昂等问题, 阻碍了其在 VRFB 中的广泛应用。

无氟磺酸型 PEM 具有合成原料来源广泛、制造成本低、生产过程以及材料废弃后造成的环境污染小等优点, 是替代全氟磺酸膜的理想选择之一^[22]。目前, 无氟磺酸型 PEM 主要包括磺化聚芳醚、磺化聚酰亚胺、磺化聚苯并咪唑等, 其中磺化聚芳醚具有制备工序相对较简单、机械性能优异、氧化稳定性较好等优点, 因此受到广泛关注^[23-28]。例如: CHAUVEAU 等^[29]先采用磺化法制备了磺化醚二酮单体, 再利用缩聚反应合成了一系列磺化聚芳醚酮共聚物, 由此制得的 PEM 具有良好的机械性能以及质子传导率, 但此法中磺化单体的合成和纯化较难, 成本高昂; TIAN 等^[30]则采用后磺化法制膜, 先合成了含有多个磺化位点的二羟基联苯单体, 再经缩聚反应合成了聚合物, 然后通过氯磺酸把磺酸基引入到设定的磺化位点制备了含有磺酸基团簇结构的磺化聚芳醚基共聚物, 制得的 PEM 具有较好的质子传导率以及电池性能, 但该法制备的共聚物磺化度无法精确控制, 且磺化过程易交联; WANG 等^[31]将合成的含有多个甲氧基的二氟二苯砜单体经缩聚反应制备了聚芳醚砜共聚物, 再利用 BBr_3 将共聚物上的甲氧基转化为羟基, 然后通过 1,4-丁烷磺酸引入磺酸基团得到了磺化聚合物, 制得的 PEM 在低吸

水率下表现出较高的质子传导性能, 80 °C 时, 离子交换容量(IEC)为 1.59 mmol/g 的膜质子传导率为 194 mS/cm, 吸水率为 17.5%, 该法避免了复杂的磺化反应, 但 BBr_3 脱甲基反应条件较为苛刻, 需在 -78 °C 的无水二氯甲烷中进行。因此, 探索合适的合成方法和制备合理的化学结构对 PEM 和 VRFB 的商业化具有重要意义^[32-36]。聚芳醚酮是一类含有芳基的芳香族聚合物, 以聚芳醚酮为基底的 PEM 显示出优异的综合性能^[37-38]。

本文拟以四甲基双酚芳单体为原料, 通过缩聚反应来合成一系列聚芳醚酮(PFEK), 再将 PFEK 上的甲基功能化为溴甲基, 然后利用 4-羟基苯磺酸钠对溴甲基进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核取代, 并以此来制备一系列 PEMs。对合成的聚合物进行表征, 对制得的 PEMs 的质子传导率、IEC、化学稳定性和 VO^{2+} 渗透率等进行测试, 并选用综合性能较好的膜组装成 VRFB 测试其性能, 探究膜各项性能对其应用于 VRFB 中电池性能的影响。该法具有所需原料来源广泛、反应条件温和的优点, 旨在制备应用于 VRFB 的高性能、低成本的聚芳醚酮类 PEMs。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

9,9-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)芴(DMBHF)根据先前报道的方法合成^[38]; 9,9-双(4-羟基苯基)芴(BHF, AR)、9-芴酮(AR)、2,6-二甲基苯酚(AR)、 β -巯基丙酸(AR)、4-羟基苯磺酸钠(SHBS, AR)、4,4'-二氟二苯甲酮(DFB, CP)、无水碳酸钾(CP)、*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS, AR)、过氧化苯甲酰(BPO, AR), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、甲醇、无水乙醇, AR, 天津市致远化学试剂有限公司; 硫酸氧钒(VO_2SO_4)、 H_2SO_4 、甲苯, AR, 国药集团化学试剂有限公司; Nafion 212, 美国 E. I. DuPont 公司; 去离子水, 自制; DFB 使用 $V(\text{无水乙醇}): V(\text{去离子水})=1:1$ 的混合液重结晶提纯后使用, 其他药品、试剂直接使用。

AVANCE NEO 600 MHz 全数字化核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电公司; SDT-Q600 型同步热

分析仪, 美国 TA 仪器公司; SUNS 6502X 型万能拉力试验机, 中国深圳三思纵横公司; BAB-10MT 型力学传感器, 美国 Transcell 公司; Nova Nano SEM 230 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Zeiss 公司; Solartron 1260A 型交流阻抗仪, 英国 Solartron 公司; UV-5800 HPC 紫外-可见分光光度计, 中国上海 Metash 公司; CHI 660e 电化学工作站, 中国上海辰华仪器有限公司; VRFB-18 型一体化液流电池夹具, 中国之升化工公司; Direct-Q5 型超纯水机, 美国 Millipore 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 PFEK 的合成

将 DMBHF、BHF 和 DFB 以不同物质的量比在高温下缩聚, 得到一系列 PFEK- x ($x=30、40、50$), 其中, $x\%$ 为 DMBHF 含量 (以 DFB 的物质的量计, 下同)。以聚合物 PFEK-30 的合成为例, 将 0.4878 g (1.2 mmol) DMBHF、0.9812 g (2.8 mmol) BHF、0.8728 g (4.0 mmol) DFB、1.1056 g (8.0 mmol) 无水碳酸钾、20 mL DMAc、8 mL 甲苯加入到配有磁力搅拌器、回流冷凝管、分水器和氮气进出口的 50 mL 三口烧瓶中, 其中 $n(\text{DMBHF}) : n(\text{BHF}) = 3 : 7$ 。在氮气保护下, 磁力搅拌升温至 145 °C, 回流 4 h, 排出分水器中的甲苯和水; 接着, 继续在此温度下反应 1 h; 然后升温至 165 °C 继续反应 24 h。反应结束后得到棕色黏稠溶液, 冷却后在去离子水中沉淀, 过滤出白色纤维状固体。滤出的产物干燥后将其在室温下重新溶解在二氯甲烷中, 磁力搅拌 12 h 后倒入甲醇中析出沉淀物, 收集沉淀物在 80 °C 真空下干燥 24 h, 得到白色纤维状产物 PFEK-30, 产率 97%。其余产物的制备方法同上, 固定 DMBHF 与 BHF 总物质的量及 DFB 物质的量均为 4.0 mmol, 其他条件不变, 只需改变 DMBHF 含量, 将 DMBHF 物质的量为 1.6、2.0 mmol 制备的聚茚醚酮命名为 PFEK-40、PFEK-50。

1.2.2 溴化聚茚醚酮 (Br-PFEK) 的合成

以 NBS 对 PFEK- x 上的苯甲基进行溴化, 其中 NBS 使用量是苯甲基物质的量的 1.2 倍。以 Br-PFEK-30 的合成为例: 向配有磁力搅拌器、回流冷凝管、分水器和氮气进出口的 50 mL 三口烧瓶中加入 1.0000 g PFEK-30 (其中, 苯甲基物质的量为 2.18 mmol)、15 mL 1,2-二氯乙烷, 辅以磁力搅拌, 待聚合物完全溶解后加入 0.4665 g (2.62 mmol) NBS, 之后升温至 85 °C; 将 0.0317 g (0.13 mmol) BPO 溶解在 10 mL 1,2-二氯乙烷中, 利用针管在 1~2 h 内分批将 BPO 加入到反应体系中, BPO 加完后继续反应 6~8 h; 反应结束后得到橘红色溶液, 冷却后将溶液倒入甲醇中析出浅黄色的纤维状固体;

滤出的产物干燥后将其在室温下重新溶解在二氯甲烷中, 磁力搅拌 12 h 之后倒入甲醇中析出, 最后将沉淀物在 80 °C 下真空干燥 24 h, 得到浅黄色絮状产物 Br-PFEK-30, 产率 98%。按照上述相同方法分别合成了 Br-PFEK-40 和 Br-PFEK-50。

1.2.3 磺化聚茚醚酮 (SPFEK) 的合成

利用 SHBS 引入磺酸基团, SHBS 的使用量是投料中 Br-PFEK 上溴甲基物质的量的 1.5 倍。以 SPFEK-30 的合成为例: 向配有磁力搅拌器、回流冷凝管、分水器和氮气进出口的 50 mL 三口烧瓶中加入 1.0000 g (1.622 mmol) Br-PFEK-30、0.5722 g (2.92 mmol) SHBS、0.5520 g (4 mmol) 无水碳酸钾和 20 mL NMP, 升温至 85 °C 反应 6~8 h; 反应结束后将黏稠混合物转移至渗析袋 (截留相对分子质量: 12000 Da) 中渗析 3 d, 烘干得到黄色絮状产物 SPFEK-30, 产率 90%。按照上述相同方法分别合成了 SPFEK-40 和 SPFEK-50。

聚合物的合成路线示意图如下所示。

1.3 PEMs 的制备

首先, 将 1.00 g SPFEK- x 溶解在 20 mL DMAc 中, 配制成质量分数为 5% 的溶液; 接着, 利用棉花过滤, 过滤后溶液在超声下振荡 0.5 h, 静置 1 h 后将其浇铸在水平放置的玻璃板上, 在 80 °C 下干燥 12 h, 再在 80 °C 下真空干燥 24 h; 待冷却至室温后, 将膜从玻璃板上剥落, 随后将膜浸泡于 1 mol/L 硫酸中酸化 24 h, 再用去离子水冲洗, 直至其 pH 为中性, 然后将其浸泡在去离子水中备用。

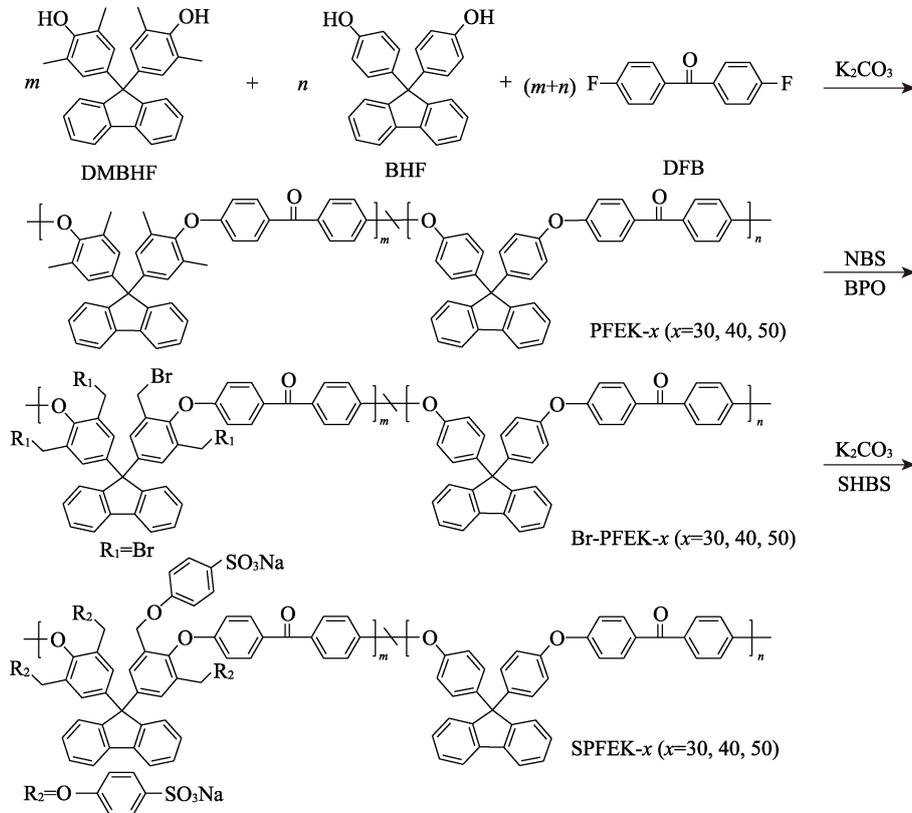
1.4 表征方法和性能测试

1.4.1 表征方法

¹HNMR 测试: 采用核磁共振波谱仪, 以氘代氯仿 (CDCl₃) 或氘代二甲基亚砷 (DMSO-*d*₆) 为溶剂、四甲基硅烷 (TMS) 作为内标。FTIR 测试: 采用傅里叶变换红外光谱仪, 波数范围为 4000~400 cm⁻¹, 扫描间隔为 0.2 cm⁻¹。TGA 测试: 测试前将样品在 100 °C 下真空干燥 24 h, 测试气氛为氮气, 进气流量为 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为 100~800 °C, 并在 150 °C 处保温 30 min 以除去残留的水分和溶剂。力学性能测试: 采用万能拉力试验机, 测试前将膜样品裁切成 1 cm × 10 cm 长条, 装入夹具中在室温下测试样品的拉伸曲线, 拉伸速率设定为 5 mm/min, 记录 4 次测试的平均值。吸水率和溶胀率测试: 测定 PEMs (80 °C 干燥 12 h) 在干燥状态下与浸泡在不同温度的去离子水中 24 h 后的质量和长度变化, 吸水率为膜吸水后的质量增加值与初始膜质量的比值, 溶胀率为膜吸水后的长度增加值与初始膜长度的比值。采用 Fenton 试剂 (体积分数为 3% 的 H₂O₂ 和 6.58 ×

10^{-6} mol/L 的 FeSO_4 水溶液) 测试样品的氧化稳定性, 将样品裁成 $1\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的长条, 浸泡在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的

Fenton 试剂中, 测试过程中不断摇动, 记录膜第一次破裂的时间以及浸泡 1 h 后质量残留率。



1.4.2 性能测试

IEC 测试: 首先, 称量于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 的 PEMs 的质量; 然后, 将其浸泡在 1 mol/L NaCl 溶液中 24 h 以上, 保证其中的 H^+ 被充分置换成 Na^+ ; 最后, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液进行滴定, 以酚酞为指示剂, 通过式 (1) 对 IEC 进行计算:

$$\text{IEC} = \frac{\Delta V \times c}{m} \quad (1)$$

式中: IEC 为离子交换容量, mmol/g; m 为 PEMs 质量, g; ΔV 为消耗的 NaOH 溶液的体积, mL; c 为 NaOH 溶液的浓度, mol/L。

质子传导率测试: 采用电化学交流阻抗谱 (EIS) 测定, 测试夹具与文献 [39-40] 中相同。测试时将样品裁成 $1\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的矩形, 放入测试夹具中, 浸没在超纯水中在不同温度下进行测试。测试时的频率范围在 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$ Hz 之间。根据仪器测得的 Nyquist 谱图计算质子传导率, 按式 (2) 进行计算:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \times 1000 \quad (2)$$

式中: σ 为质子传导率, mS/cm; L 为两电极之间的距离, cm; R 为样品电阻, Ω , 通过读取 Nyquist 谱图中半圆的直径得到; A 为膜的横截面积, cm^2 。

面电阻测试: 通过交流阻抗仪测定, 先将 PEMs 样品在 1.0 mol/L $\text{VOSO}_4 + 2.0$ mol/L H_2SO_4 混合溶液

中浸泡 24 h, 采用传导池进行面电阻测试。传导池分为两部分, 中间为所要测试的膜样品, 待测膜的有效面积为 2.41 cm^2 。测试时的频率范围在 1~10 MHz 之间。面电阻按式 (3) 进行计算:

$$AR = (R_1 - R_2) \times S \quad (3)$$

式中: AR 为面电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$; R_1 为已组装膜样品的传导池电阻, Ω ; R_2 为未组装样品的传导池电阻, Ω ; S 为膜样品的有效面积, cm^2 。

VO^{2+} 渗透率根据文献 [41] 测定。将 35 mL 1.0 mol/L $\text{VOSO}_4 + 2.0$ mol/L H_2SO_4 溶液和 35 mL 1.0 mol/L $\text{MgSO}_4 + 2.0$ mol/L H_2SO_4 溶液注入由膜分离的两个贮存器中。在室温下连续搅拌两种溶液, 并定期采集 MgSO_4 溶液, 使用紫外-可见分光光度计测量 VO^{2+} 浓度。 VO^{2+} 渗透率 (D , m^2/s) 根据式 (4) 计算:

$$V_B \frac{dc_B}{dt} = A \frac{D}{L} (c_A - c_B) \quad (4)$$

式中: V_B 为 MgSO_4 溶液体积, mL; c_B 为含有 MgSO_4 溶液储存槽中 VO^{2+} 的浓度, mol/L; t 为测试时间, s; A 为薄膜样品的有效面积, cm^2 ; L 为薄膜样品的厚度, m; c_A 为 VOSO_4 的初始浓度, 1.0 mol/L。

VRFB 性能测试: 使用电化学工作站测定, 将 PEMs 装入 VRFB 装置中, 膜的有效测试面积为

9 cm², 相关测试均在室温下进行。测试时, 正负极储液瓶分别装入 100 和 50 mL 1.0 mol/L VOSO₄+2.0 mol/L H₂SO₄ 混合溶液, 液流速度为 200 mL/min, 充放电电压窗口为 0.7~1.7 V。电池的库仑效率 (CE)、电压效率 (VE)、能量效率 (EE) 可以由充放电曲线计算得出, 如式 (5)~(7) 所示:

$$CE / \% = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (5)$$

$$VE / \% = \frac{\int V_d dt}{\int V_c dt} \times 100 \quad (6)$$

$$EE / \% = \frac{EE}{CE} \times 100 \quad (7)$$

式中: t_c 和 t_d 分别为充电和放电的时间, h; V_c 和 V_d 分别为充电和放电的电压, V。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

PFEK-30、Br-PFEK-30 和 SPFEK-30 的 ¹HNMR 谱图如图 1 所示。

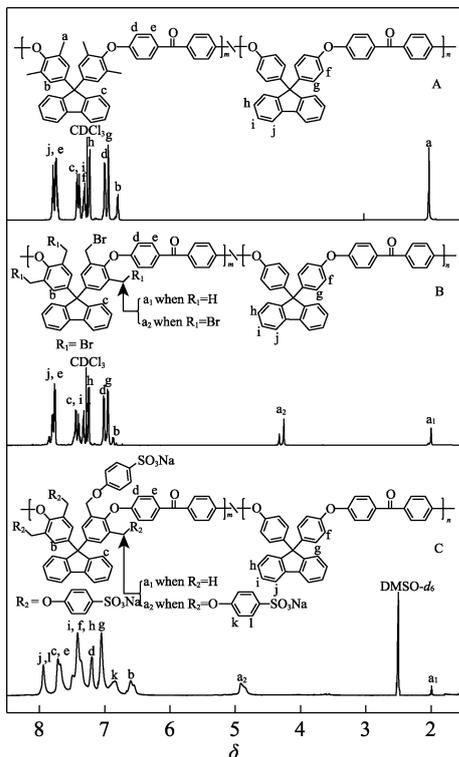


图 1 PFEK-30 (A)、Br-PFEK-30 (B) 和 SPFEK-30 (C) 的 ¹HNMR 谱图

Fig. 1 ¹HNMR spectra of PFEK-30 (A), Br-PFEK-30 (B) and SPFEK-30 (C)

由图 1A 可见, δ 7.28 处氢质子信号峰为 CDCl₃ 溶剂峰。 δ 2.01 处信号峰归属于 PFEK-30 中的苯甲基上氢质子, δ 6.50~8.20 之间信号峰归属于苯环上

的氢质子。由图 1B 可见, δ 2.01 处苯甲基上氢质子信号峰减小, 而在 δ 4.29、4.32 处出现了新的氢质子信号峰, 归属于—CH₂Br 的生成, 证明成功合成了 Br-PFEK-30。根据—CH₂Br 氢质子信号峰与剩余苯甲基上氢质子信号峰的积分面积比可以得到, Br-PFEK-30 的溴化程度在 90% 以上。由图 1C 可见, δ 2.50 处信号峰为 DMSO-*d*₆ 溶剂峰。磺化后的聚合物未出现—CH₂Br 氢质子信号峰, 而在 δ 5.16 处出现了新的氢质子信号峰, 证明成功合成了 SPFEK-30。

PFEK-30、Br-PFEK-30、SPFEK-30 的 FTIR 谱图如图 2 所示。

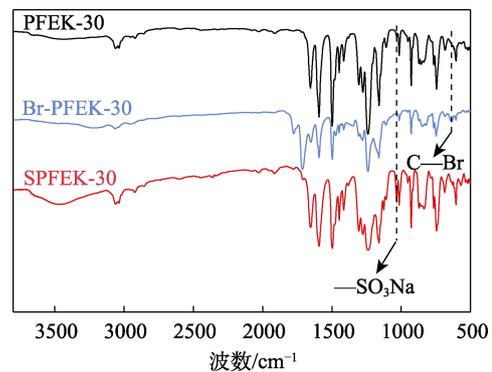


图 2 PFEK-30、Br-PFEK-30 和 SPFEK-30 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of PFEK-30, Br-PFEK-30 and SPFEK-30

由图 2 可见, 3 个样品的 FTIR 谱图有以下共同的吸收峰: 3062 cm⁻¹ 处为芳族 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 2955 和 2926 cm⁻¹ 处为甲基或亚甲基上的脂肪族 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 1600 和 1488 cm⁻¹ 处分别为苯环的不对称和对称振动吸收峰。与 PFEK-30 的 FTIR 谱图相比, Br-PFEK-30 在 697 cm⁻¹ 处出现 C—Br 键的振动吸收峰; SPFEK-30 在 1050 cm⁻¹ 处出现磺酸基团的特征吸收峰。另外, 由于磺酸基团吸水, O—H 键的伸缩振动导致 SPFEK-30 在 3412 cm⁻¹ 处出现宽吸收峰。结果表明, 在聚合物中成功地引入了磺酸基团。

SPFEK-*x* 在极性非质子溶剂 DMAc、NMP 和 DMSO 中均具有优异的溶解性。SPFEK-*x* 的 IEC 如由表 1 所示。

表 1 SPFEK-*x* 和 Nafion 212 膜的 IEC

Table 1 IEC of SPFEK-*x* and Nafion 212 membranes

样品	厚度/ μ m	IEC/(mmol/g)
SPFEK-30	85	1.42
SPFEK-40	87	1.72
SPFEK-50	82	1.97
Nafion 212	50	—

注: “—” 代表未测。

由表1可见, SPFEK-*x* 的 IEC 随着 DMBHF 单元结构含量的增加而增加, SPFEK-30、SPFEK-40 和 SPFEK-50 测定的 IEC 分别为 1.42、1.72 和 1.97 mmol/g。

2.2 热稳定性及氧化稳定性分析

PFEK-30、Br-PFEK-30 和 SPFEK-*x* 膜的 TGA 曲线如图3所示, 具体数据见表2。

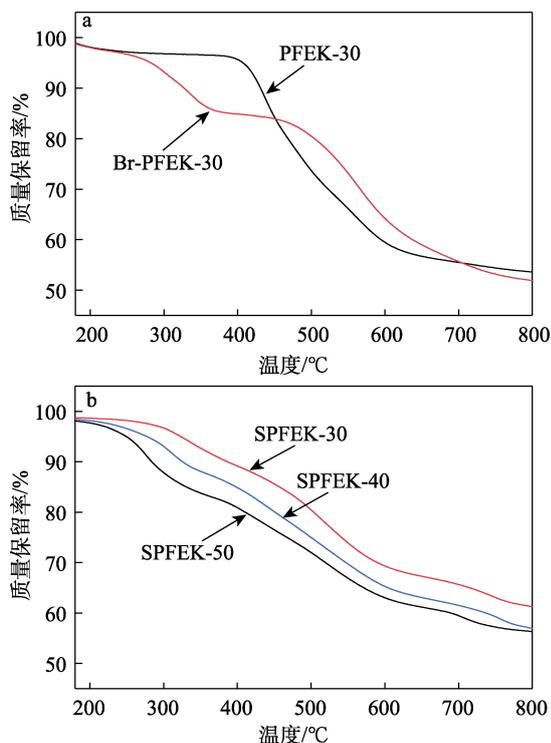


图3 PFEK-30、Br-PFEK-30 (a) 及 SPFEK-*x* (b) 膜的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of PFEK-30, Br-PFEK-30 (a) and SPFEK-*x* (b) membranes

由图3a可见, PFEK-30膜热分解过程只有一个明显的失重台阶, 其失重温度在400℃左右, 归因于聚合物主链的分解。而 Br-PFEK-30膜的热分解过程分为两个阶段: 250~350℃为溴甲基基团的热分解; 450℃以上为聚合物主链的热分解。由图3b可见, SPFEK-*x*膜的热分解也经历两个热失重台阶, 分别归因于磺酸基团的脱落和主链的分解。随着 IEC 的增加, 聚合物通过反应所接枝的磺酸基团含量增多, 因此, SPFEK-*x*膜在第一个台阶的失重程度随之增加。由表2可见, 所有 SPFEK-*x*膜的5%热失重温度 ($T_{5\%}$) 均>250℃, 能够满足 VRFB 对 PEM 热稳定性的要求。

氧化稳定性是 VRFB 对 PEM 的基本要求^[42]。由表2可见, SPFEK-30膜破裂时间为279 min。随着 IEC 的增加, 膜破裂时间逐步减短。这是由于 IEC 的增加导致膜的吸水率增加, 从而受到 Fenton 试剂中含氧自由基进攻聚合物链而造成降解^[43]。浸泡

Fenton 试剂 1 h 后, SPFEK-30、SPFEK-40、SPFEK-50膜的质量残留率分别为 96.2%、95.1%、93.2%, 其中前两者略低于 Nafion 212 膜的 98.9%。结果说明, SPFEK-*x*膜具有良好的氧化稳定性。但 SPFEK-*x*膜中的苯甲醚结构的氧化稳定性不如完全芳香骨架的磺化聚芳醚^[44-45], 因此, 对其进行化学或者物理改性以进一步提高氧化稳定性对其长期使用至关重要。

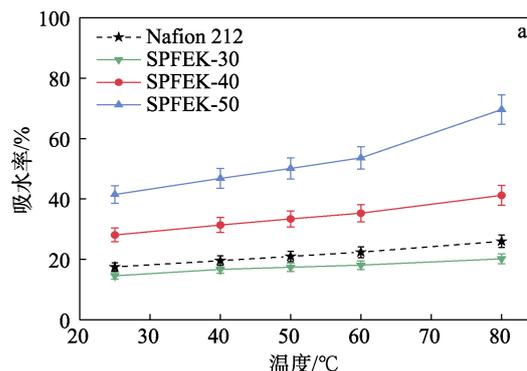
表2 SPFEK-*x* 和 Nafion 212 膜的热性能和氧化稳定性
Table 2 Thermal stabilities and oxidative stabilities of SPFEK-*x* and Nafion 212 membranes

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	氧化稳定性	
		破裂时间/min	质量保留率/%
SPFEK-30	321.5	279	96.2
SPFEK-40	282.3	234	95.1
SPFEK-50	256.1	156	93.2
Nafion 212	357.8	—	98.9

注: “—”代表未测。

2.3 吸水率及溶胀率分析

PEM 在干态时几乎没有导电能力, 膜内的水分子对 PEM 的质子传输起着决定性的作用, 这是由于膜中的质子以水合氢离子形式通过 VEHICLE 或 GROTTHUSS 机制进行运输^[46-48]。测定了在不同温度下 SPFEK-*x*膜与 Nafion 212 膜的吸水率及溶胀率, 结果如图4所示。由图4可见, 随着温度的升高或者是膜 IEC 的增加, PEMs 的吸水率和溶胀率也逐步增加。一方面是由于磺酸基团为亲水基团, IEC 的增加提升了聚合物链段上亲水磺酸基团的数量; 另一方面是由于温度的升高加剧了磺酸基团与水分子之间的相互作用, 从而导致膜的吸水率增加。VRFB 一般运行于室温, 因此着重比较室温下的吸水率及溶胀率。室温下, 随着 DMBHF 含量的增加, SPFEK-*x*膜的 IEC 从 1.42 mmol/g 增至 1.97 mmol/g, 吸水率从 14.6% 增至 41.5%, 而溶胀率从 9.6% 增至 21.8%。而 Nafion 212 膜的吸水率和溶胀率分别为 17.5% 和 6.9%。室温下, SPFEK-40 膜和 SPFEK-50 膜的吸水率和溶胀率均高于 Nafion 212 膜。



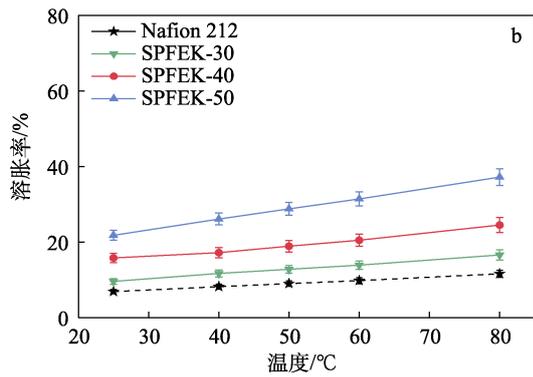


图 4 SPFEK-x 和 Nafion 212 膜的吸水率 (a)、溶胀率 (b)
Fig. 4 Water uptake (a) and swelling ratio (b) of SPFEK-x and Nafion 212 membranes

2.4 质子传导率及传输活化能

质子传导率是衡量 PEM 性能最重要的标准之一。PEM 的质子传导率受诸多因素的影响，如膜的吸水率、运行温度、磺酸基团的含量 (IEC 的高低) 及膜的微观相结构等。测定了 SPFEK-x 膜和 Nafion 212 膜在不同温度下的质子传导率，结果如图 5a 所示。由图 5a 可知，随着温度的增加，膜的吸水率逐渐增加，有利于磺酸基团水合离子簇的形成，从而加快了质子扩散速率。因此，SPFEK-x 膜的质子传导率逐渐增大。在同一温度下，SPFEK-x 膜的质子传导率随着 IEC 的增大而增大。室温下，随着 IEC 从 1.42 mmol/g 增至 1.97 mmol/g，SPFEK-x 膜的质子传导率由 SPFEK-30 的 76.2 mS/cm 增至 SPFEK-50 的 137.6 mS/cm。其中，SPFEK-40 膜 (113.3 mS/cm) 和 SPFEK-50 膜质子传导率均高于 Nafion 212 膜 (101.5 mS/cm)。以 Arrhenius 方程对质子传导率-温度曲线进行数学换算，结果如图 5b 所示。由图 5b 可以得到，SPFEK-x 膜和 Nafion 212 膜的质子传导率随温度倒数的回归曲线，Arrhenius 图中 4 条拟合曲线的相关系数 (R^2) 均 >0.99 。通过质子传导率的 Arrhenius 方程，能够计算得到 SPFEK-x 膜和 Nafion 212 膜的质子传输活化能 (E_a)，见式 (8)：

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

式中： σ 为质子传导率，mS/cm； σ_0 为预指数因子，mS/cm； R 为气体常数，8.314 J/(mol·K)； T 为绝对温度，K。

SPFEK-30、SPFEK-40 和 SPFEK-50 膜的 E_a 分别为 21.1、19.4 和 18.2 kJ/mol，接近于 Nafion-212 膜的 E_a (20.4 kJ/mol)，SPFEK-40 和 SPFEK-50 膜的 E_a 均低于 Nafion-212 膜。PEM 的 E_a 越小，质子在膜内的转移越容易^[48]。可见，SPFEK-x 膜具有较好的质子传导性能。

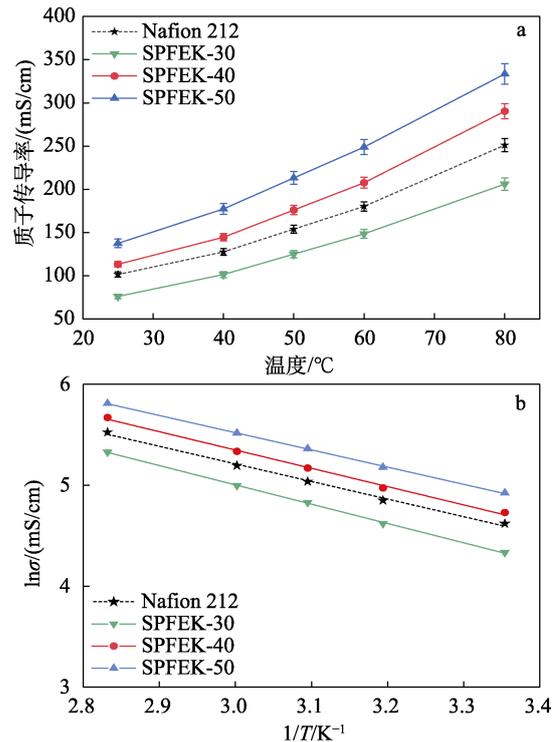


图 5 SPFEK-x 和 Nafion 212 的质子传导率随温度变化曲线 (a) 及 Arrhenius 图 (b)

Fig. 5 Proton conductivities of SPFEK-x and Nafion 212 membranes curves as a function of temperature (a) and Arrhenius plots (b)

2.5 面电阻

对 SPFEK-x 膜与 Nafion 212 膜的面电阻进行了测试。SPFEK-30、SPFEK-40、SPFEK-50、Nafion 212 膜的面电阻分别是 1.32、0.85、0.52、0.96 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由于 SPFEK-x 膜厚度几乎相同，因此，其面电阻的变化规律与质子传导率的变化相反。质子传导率最大的 SPFEK-50 膜的面电阻最小，3 个系列中只有 SPFEK-30 膜的面电阻会高于 Nafion 212 膜。

2.6 VO^{2+} 渗透率及离子选择性

VRFB 两极电解液中钒离子的跨膜渗透会导致电池自放电，影响 VRFB 的库仑效率和循环容量保持率^[49-50]。由 VO^{2+} 渗透量-时间曲线计算得到的 SPFEK-x 膜和 Nafion 212 膜的 VO^{2+} 渗透率及离子选择性如图 6 所示，其中，离子选择性为膜的质子传导率及 VO^{2+} 渗透率之比。

由图 6 可见， VO^{2+} 透过率与相对应膜的吸水率变化趋势一致，具有最低吸水率和 IEC 的 SPFEK-30 膜表现出了最低的 VO^{2+} 渗透率 ($4.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)。吸水率和 IEC 更高的 SPFEK-40 膜的 VO^{2+} 渗透率为 $7.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ，同样低于 Nafion 212 膜 ($8.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)。因此，SPFEK-x 膜阻钒能力较好。由图 6 还可以发现。随着膜 IEC 的增加，离子选择性降低，IEC 最高的 SPFEK-50 膜呈现最低的离子选择性 ($1.45 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$)。SPFEK-30 膜和 SPFEK-40 膜

的离子选择性分别为 3.02×10^4 和 $2.62 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$, 两者都高于 Nafion 212 膜 ($2.07 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$)。结果表明, SPFEK-*x* 膜具有较好的离子选择性。

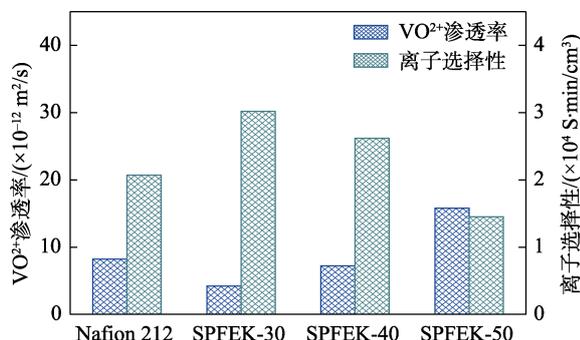


图6 SPFEK-*x* 和 Nafion 212 的 VO_2^+ 渗透率及离子选择性
Fig. 6 VO_2^+ permeability and ion selectivity of SPFEK-*x* and Nafion 212 membranes

2.7 机械性能

SPFEK-*x* 膜的拉伸应力-应变曲线如图 7 所示。

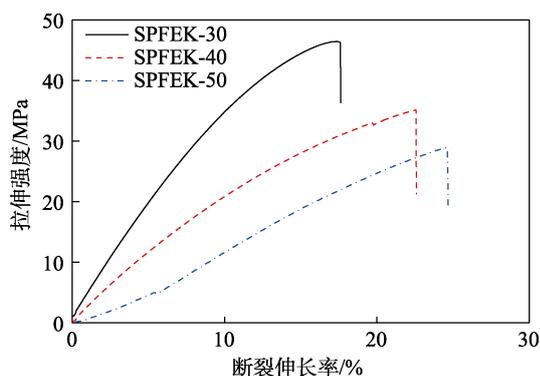


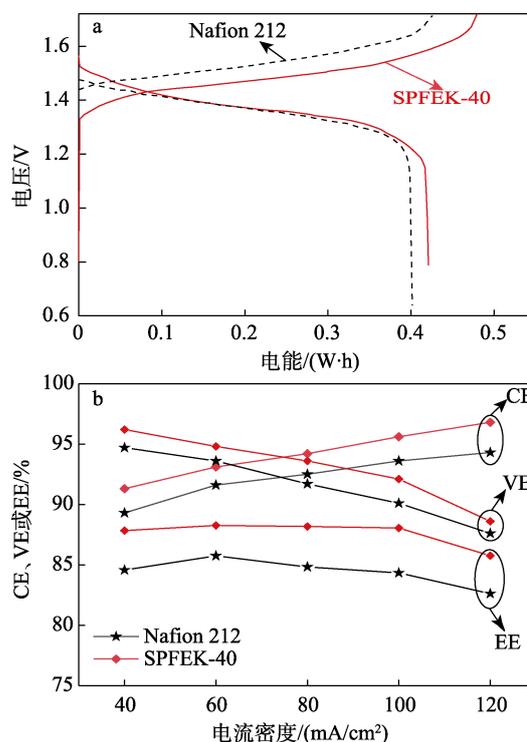
图7 SPFEK-*x* 膜的应力-应变曲线
Fig. 7 Strain-stress curves of SPFEK-*x* membranes

由图 7 可见, 随着 SPFEK-*x* 膜的 IEC 从 1.42 mmol/g 增至 1.97 mmol/g , SPFEK-30、40 和 50 膜的拉伸强度分别为 46.4、35.1 和 28.9 MPa, 断裂伸长率分别为 17.6%、22.6% 和 24.8%。SPFEK-*x* 膜拉伸强度的下降是由 IEC 的增加导致 PEM 的吸水率及溶胀率上升所致, 含水量增多使膜内部发生了一定程度的溶胀, 最终导致 IEC 高的膜机械强度下降。但即使是性能最差的 SPFEK-50 膜, 其拉伸强度仍能达到 28.9 MPa, 高于 Nafion 212 膜 (15.7 MPa)。结果表明, SPFEK-*s-x* 具有优异的机械性能。

2.8 VRFB 性能

综合 SPFEK-*x* 膜的各项测试结果, SPFEK-40 膜表现出较优异的综合性能, 因此, 选取 SPFEK-40 膜来组装 VRFB 并考察其电池性能。Nafion 212 膜和 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 在电流密度为 $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的充放电曲线如图 8a 所示。由图 8a 可见, 以 SPFEK-40 膜组装的电池充电电压较低、放电电压较高, 并且充电容量和放电容量比以

Nafion 212 膜组装的电池更大, 这可以归因于 SPFEK-40 膜比 Nafion 212 膜具有更低的面电阻和更强的阻钒能力。不同电流密度下各电池的 CE、VE 或 EE 如图 8b 所示。由图 8b 可以看出, 随着电流密度的增大, 由 Nafion 212 膜和 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 的 CE 均逐渐增加。SPFEK-40 比 Nafion 212 具有更低的 VO_2^+ 渗透率, 有效避免了 VRFB 循环过程中阳极电解液的损失和电解质组成的改变, 在测试电流密度下, 由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 的 CE 均高于由 Nafion 212 膜组装的 VRFB, 如在电流密度为 $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 的 CE 为 94.2%, 高于由 Nafion 212 膜的组装的 VRFB (92.5%)。电流密度的升高会增加电池的欧姆极化, 导致电池极化电阻增加, 因此随着电流密度的升高, 电池的 VE 逐渐下降。在所测电流密度下, 由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 的 VE 均高于由 Nafion 212 膜组装的 VRFB, 这归因于 SPFEK-40 膜的面电阻小于 Nafion 212 膜。随着电流密度的增加, 电池的 EE 先增加后减少。在 $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 的 EE 为 88.2%, 高于由 Nafion 212 膜组装的 VRFB 的 84.8%。



a—在电流密度为 $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的充放电曲线; b—分别在不同电流密度下的 CE、VE 或 EE

图8 以 SPFEK-40 和 Nafion 212 膜组装的 VRFB 性能
Fig. 8 Properties of VRFB assembled with SPFEK-40 and Nafion 212 membranes

在电流密度条件为 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下, 对由 Nafion 212 膜和 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 进行了循环测试, CE、EE 和容量保持率的结果见图 9。

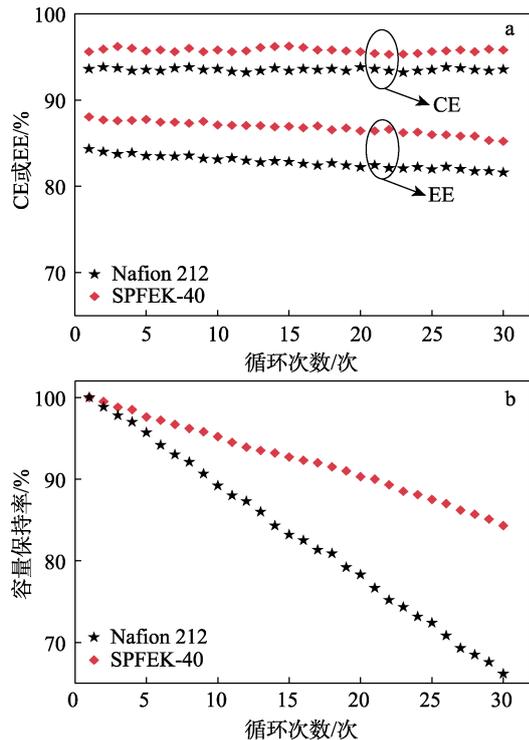


图 9 SPFEK-40 膜和 Nafion 212 膜组装的 VRFB 的效率 (a) 及容量保持率 (b)
Fig. 9 Efficiencies (a) and capacity retention (b) of VRFB assembled with SPFEK-40 and Nafion 212 membranes

由图 9a 可以看出, 两者组装的 VRFB 的 CE 和 EE 均在一个较小范围内波动, 说明 SPFEK-40 膜具有与 Nafion 212 膜相当的循环稳定性。另一方面, 在 VRFB 运行过程中, 不可避免地会发生电解液交叉, 从而导致电池在长时间循环后容量会严重衰减。由图 9b 可以看出, 由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 经过 30 次充放电循环后放电容量保持率保持在 84.3%, 远高于 Nafion 212 膜的 66.1%。这表明由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 在长循环工作中具有优异的容量保持率。

由 SPFEK-40 膜和 Nafion 212 膜组装的 VRFB 开路电压随时间的变化曲线如图 10 所示。

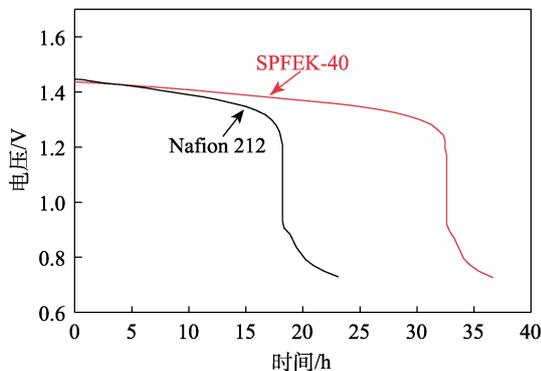


图 10 不同 VRFB 开路电压随时间的变化
Fig. 10 Change of open circuit voltage of different VRFB with time

由图 10 可以看出, 两个电池的电电压均随着时间的延长呈先缓慢下降后迅速衰减的趋势。由于 SPFEK-40 膜的面电阻低于 Nafion 212 膜, 所以由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 的开路电压在整个测试期间都高于由 Nafion 212 膜组装的 VRFB。从电压保持时间看, 以 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 电池在运行 33.8 h 之后才达到截止电压, 远高于以 Nafion 212 组装的 VRFB 电池 (19.8 h)。这可归因于 SPFEK-40 的钒离子渗透率较低, 自放电速率较低。

3 结论

以四甲基双酚芴为单体, 通过缩聚得到了含有苯甲基的 PFEK, 接着以苯甲基为反应位点, 通过溴化及接枝 4-羟基苯磺酸钠成功制备了一系列含磺酸侧链的 SPFEK-x, 并通过 ¹HNMR 和 FTIR 验证了其化学结构。其中, SPFEK-40 膜 (IEC 为 1.72 mmol/g) 室温下, 质子传导率达到了 113.3 mS/cm, 高于 Nafion 212 膜的 101.5 mS/cm, 并且其机械性能明显高于 Nafion 212 膜。将面电阻较低、离子选择性较高、综合性能较好的 SPFEK-40 膜组装成 VRFB, 测试电池性能。结果表明, 在电流密度为 80 mA/cm² 时, 由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 的 EE 为 88.2%, 高于以 Nafion 212 膜组装的 VRFB 的 84.8%。在电流密度为 100 mA/cm² 时, 由 SPFEK-40 膜组装的 VRFB 在 30 次循环后放电容量保持率 84.3%, 远高于 Nafion 212 膜的 66.1%。综上, 本文通过控制四甲基双酚芴单体的投料比合成了 IEC 可控的 SPFEK-x, 整个合成过程所需原料来源广泛、价格低廉且不涉及危险的磺化反应, 并且不需要无水溶剂, 操作简便降低了合成难度, 易于工业放大。以 SPFEK-x 制备的 PEMs 综合性能优异, 应用于 VRFB 时展现出了优异的电池性能。

参考文献:

- [1] PANWAR N L, KAUSHIK S C, KOTHARI S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(3): 1513-1524.
- [2] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. Nature, 2012, 488(7411): 294-303.
- [3] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 19-29.
- [4] ZENG M, LI C, ZHOU L S. Progress and prospective on the police system of renewable energy in China[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 20: 36-44.
- [5] KOOHI-FAYEGH S, ROSEN M A. A review of energy storage types, applications and recent developments[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101047.
- [6] CHO J, JEONG S, KIM Y. Commercial and research battery technologies for electrical energy storage applications[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2015, 48: 84-101.

- [7] HALL P J, BAIN E J. Energy-storage technologies and electricity generation[J]. *Energy Policy*, 2008, 36(12): 4352-4355.
- [8] HANNAN M A, HOQUE M M, MOHAMED A, *et al.* Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69: 771-789.
- [9] LOURENSSEN K, WILLIAMS J, AHMADPOUR F, *et al.* Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 25:100844.
- [10] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [11] POUILLIKAS A. A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27: 778-788.
- [12] SOLOVEICHIK G L. Flow batteries: Current status and trends[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(20): 11533-11558.
- [13] ZHAO M Y (赵梦依), CHEN Y (陈煜), CHEN D Y (陈栋阳), *et al.* Preparation and properties of densely cross-linked fluorinated poly(arylene ether) anion exchange membranes[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2022, 53(2): 153-164.
- [14] LI L Y, KIM S, WANG W, *et al.* A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(3): 394-400.
- [15] ULAGANATHAN M, ARAVINDAN V, YAN Q Y, *et al.* Recent advancements in all-vanadium redox flow batteries[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 31: 1500309.
- [16] PARASURAMAN A, LIM T M, MENICTAS C, *et al.* Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 101: 27-40.
- [17] CHEN D Y (陈栋阳), WANG S J (王拴紧), MENG Y Z (孟跃中), *et al.* Progress of research on proton exchange membranes for all-vanadium redox flow battery[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2009, 25(4): 167-169.
- [18] GUBLER L. Membranes and separators for redox flow batteries[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 18: 31-36.
- [19] ZHOU Y P (周远鹏), TAO Z W (陶正旺), XING Y (邢毅), *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.
- [20] WINARDI S, RAGHU S C, OO M O, *et al.* Sulfonated poly(ether ether ketone)-based proton exchange membranes for vanadium redox battery applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450: 313-322.
- [21] MAURITZ K A, MOORE R B. State of understanding of Nafion[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4535-4585.
- [22] BAN T, GUO M L, WANG Y J, *et al.* Densely functionalized proton exchange membrane from sulfonated poly(aryl ether ketone) containing multiple flexible side chains for fuel cell[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 372:115777.
- [23] CHEN D Y, WANG S J, XIAO M, *et al.* Synthesis and properties of novel sulfonated poly(arylene ether sulfone) ionomers for vanadium redox flow battery[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(12): 2816-2824.
- [24] HUANG R Y M, SHAO P, BURNS C M, *et al.* Sulfonation of poly(ether ether ketone) (PEEK): Kinetic study and characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(11): 2651-2660.
- [25] 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.
- [26] CHEN D Y, WANG S J, XIAO M, *et al.* Synthesis and characterization of novel sulfonated poly(arylene thioether) ionomers for vanadium redox flow battery applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(5): 622-628.
- [27] LARGIER T D, CORNELIUS C J. Random quaternary ammonium Diels-Alder poly(phenylene) copolymers for improved vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 352: 149-155.
- [28] FUJIMOTO C H, HICKNER M A, CORNELIUS C J, *et al.* Ionomeric poly(phenylene) prepared by diels-alder polymerization: Synthesis and physical properties of a novel polyelectrolyte[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(12): 5010-5016.
- [29] CHAUVEAU E, MARESTIN C, MERCIER R, *et al.* Ionic conducting membranes based on new sulfonated poly(arylene ether ketone)s for fuel cell applications[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2017, 55(10): 771-777.
- [30] TIAN S H, MENG Y Z, HAY A S. Membranes from poly(aryl ether)-based ionomers containing randomly distributed nanoclusters of 6 or 12 sulfonic acid groups[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(4): 1153-1160.
- [31] WANG C, SHIN D W, GUIVER M D, *et al.* Poly(arylene ether sulfone) proton exchange membranes with flexible acid side chains [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 405: 68-78.
- [32] CAI S J (蔡世举), WANG C Y (汪称意), QIAN J F (钱佳锋), *et al.* Preparation and properties of a class of proton exchange membranes with flexible side chains[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 689-696.
- [33] 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.
- [34] JIANG S J, LU S F, XIANG Y, *et al.* The structure-activity relationship in membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2019, 3(8): 1900020.
- [35] LI X F, ZHANG H M, MAI Z S, *et al.* Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1147-1160.
- [36] SHI X Y, ESAN O C, HUO X Y, *et al.* Polymer electrolyte membranes for vanadium redox flow batteries: Fundamentals and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, 85: 100926.
- [37] WIEDEMANN E, HEINTZ A, LICHTENTHALER R N. Transport properties of vanadium ions in cation exchange membranes: Determination of diffusion coefficients using a dialysis cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 141(2): 215-221.
- [38] MOHAMMADI T, SKYLLAS-KAZACOS M. Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27(2): 153-160.
- [39] KIM S, TIGHE T B, SCHWENZER B, *et al.* Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(10): 1201-1213.
- [40] RAO Z, FENG K, TANG B B, *et al.* Construction of well interconnected metal-organic framework structure for effectively promoting proton conductivity of proton exchange membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 533: 160-170.
- [41] FISCHER S A, GUNLYCKE D. Analysis of correlated dynamics in the Grothuss mechanism of proton diffusion[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(26): 5536-5544.
- [42] GENG K, TANG H Y, LI Y, *et al.* A facile strategy for disentangling the conductivity and selectivity dilemma enables advanced composite membrane for vanadium flow batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 607: 118177.
- [43] TIAN S H (田双红), SHU D (舒东), MENG Y Z (孟跃中). Synthesis and characterization of a novel sulfonated poly(flourenyl ether ketone) for proton exchange membrane (PEM)[J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2008, 129(2): 18-21.
- [44] LI X F (李雪峰), XING Y (邢焰), DENG H D (邓海东), *et al.* Synthesis and properties of poly(aryl ether)s with pendent multi-sulfonic acid groups on side chain[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2011, 32(5): 1019-1021.