

文章编号: 1673-3193(2024)02-0213-09

高离子选择性PI基两性离子交换膜的制备与应用

童隆志, 刘鑫, 王超

(中北大学材料科学与工程学院, 山西太原 030051)

摘要: 两性离子交换膜可以结合质子交换膜和阴离子交换膜的优点, 解决质子传输能力与钒离子渗透能力之间的权衡关系。针对许多报道中阴阳离子位于同一侧链而限制了调控其比例的问题, 本文以5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑, 4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸基-联苯和4,4'-二氨基二苯砜为二胺单体, 以1,4,5,8-萘四甲酸酐为二酐单体, 制备了含有苯并咪唑结构主链的磺化聚酰亚胺膜材料, 利用苯并咪唑的易修饰性, 制备了具有长功能基团侧链的两性聚酰亚胺膜材料, 可灵活调控阴阳离子的比例。通过调控长侧链阳离子基团的含量制备了QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)系列膜。QBISPI-0具有最高的质子传导率($27.4622\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)和离子选择性($6.598\times 10^5\text{ S}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$), 在VRFB的测试中表现出最佳性能, 在高电流密度($200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下能量密度可达到73.6%。

关键词: 两性离子交换膜; 聚酰亚胺; 全钒液流电池; 酸碱相互作用; 苯并咪唑

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.02.011

引用格式: 童隆志, 刘鑫, 王超. 高离子选择性PI基两性离子交换膜的制备与应用[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(2): 213-221.

TONG Longzhi, LIU Xin, WANG Chao. Preparation and application of pi-based amphiphilic ion exchange membranes with high ion selectivity[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(2): 213-221.

Preparation and Application of PI-Based Amphiphilic Ion Exchange Membranes with High Ion Selectivity

TONG Longzhi, LIU Xin, WANG Chao

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Amphiphilic ion exchange membranes can combine the advantages of proton exchange membranes and anion exchange membranes to resolve the trade-off between proton transport capacity and vanadium ion permeation capacity. In response to many reports, the anion and cation are located in the same side chain which restricts the regulation of their ratios, in the present work, sulfonated polyimide membrane materials containing the main chain of the benzimidazole structure were prepared by using 5-amino-2-(4-aminophenyl)benzimidazole, 4,4'-diamino-2,2'-disulphonatobiphenyl, and 4,4'-diaminodiphenylsulfone as the diamine monomers, and 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic anhydride as the dianhydride monomers. By taking advantage of the easy modifiability of the benzimidazole, amphoteric polyimide membrane materials with the side chain of the long functional group were prepared, which allow the flex-

收稿日期: 2023-11-25

作者简介: 童隆志(1999-), 男, 硕士生, 主要从事离子交换膜的开发与性能的研究。

通信作者: 王超(1987-), 男, 教授, 主要从事功能高分子材料、聚合物电解质燃料电池用质子交换膜、离子交换膜的分子结构设计、合成和评价等方面的研究。E-mail: wangchao_nuc@126.com。

ibility of the ratio of the anion to the cation to be regulated. QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$) series membranes were prepared by modulating the content of long side-chain cationic groups. QBISPI-0, which has the highest proton conductivity ($27.462\ 2\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) and ion selectivity ($6.598\times 10^5\ \text{S}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$), shows the best performance in the VRFB test, and the energy density can reach 73.6% at high current density ($200\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Key words: amphoteric ion exchange membrane; polyimide; vanadium redox flow battery; acid-base interaction; benzimidazole

0 引言

“双碳”政策的提出与实施,使我国能源结构发生了重大改变,以石油为代表的传统化石燃料的比重逐渐下降,新型清洁能源技术正在飞速发展。风能、太阳能等一些绿色新型能源对环境的依赖性大,具有间歇性特点,因此,对于这些能源的使用需要借助储能设备进行调控,使其可以稳定地整合到电网系统中。全钒液流电池(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)因具有设计灵活、对环境友好、响应迅速等优点而被广泛应用^[1-2]。

离子交换膜(Ion Exchange Membrane, IEM)作为VRFB的重要组件,不仅保证了阴阳两极活性物质的独立反应,同时提供了质子转移的场所。离子交换膜的离子选择性,即质子传输能力与钒离子渗透能力之间的权衡关系,与VRFB的能量效率(Energy Efficiency, EE)及自放电衰减密切相关,这对VRFB的性能及寿命都至关重要^[3]。Nafion 212膜作为VRFB最常用的离子交换膜,良好的微相分离结构使其具有优异的质子传输能力和电压效率(Voltage Efficiency, VE),但严重的钒离子渗透使VRFB的库伦效率(Columbic Efficiency, CE)低下^[1,4-5]。

如何解决质子传输能力与钒离子渗透能力之间的权衡关系一直是学者研究的焦点问题。阴离子交换膜(Anion Exchange Membrane, AEM)利用Donnan效应可有效降低钒离子渗透,但AEM的低离子传输能力限制了其商业化应用^[6]。具有阳离子基团和阴离子基团的两性离子交换膜(Amphoteric Ion Exchange Membrane, AIEM),结合质子交换膜的优异质子传导能力和AEM优异阻钒能力于一体,可有效解决质子传输能力与钒离子渗透能力之间的权衡关系。Liu等^[7]以聚降冰片烯为基体,制备了两性离子交换膜AIEM(1/2),其具有优异的阻钒性能(钒离子渗透率为

$0.21\times 10^{-9}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$),且VRFB的CE能达到95%以上。但是,在大多数报道中,阳离子基团与磺酸基团接枝在同一侧链上,阴阳离子的比例最多为1:1,这限制了阴阳离子构建高效离子通道的作用^[3]。

苯并咪唑是一种易于被修饰的结构,同时,在酸性环境中,苯并咪唑的质子化与去质子化促进了质子转移。Pang等^[3]以聚苯并咪唑(PBI)为基体,通过对苯并咪唑结构的修饰,制备了具有两性基团的PBI离子交换膜。与Nafion 212膜相比,PBI两性膜的钒离子渗透率($1.9\times 10^{-9}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)显著降低,在电流密度为 $100\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的工作条件下,其库伦效率为99.2%,能量效率为85.9%。但是,PBI结构排列致密,很难产生离子传输通道,且质子传输能力差^[8]。

相比PBI材料,磺化聚酰亚胺(SPI)由于原料来源广泛,机械性能和热稳定性优异,同时亚胺环具有高的自由体积和离子选择性,受到了广泛关注。在SPI结构中引入苯并咪唑结构,通过对苯并咪唑结构单体及其季铵化程度的调控,能够有效解决阴阳离子比例的问题。本文选择以5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑提供苯并咪唑结构,以4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸基-联苯提供磺酸基体,以4,4'-二氨基二苯砷控制磺化度和苯并咪唑的结构含量,以1,4,5,8-萘四甲酸酐为酸酐,制备了主链含有苯并咪唑结构的磺化聚酰亚胺材料,通过对苯并咪唑结构的季铵化修饰得到具有两性结构的聚酰亚胺离子交换膜,通过调节在苯并咪唑结构上的季铵化长侧链的含量,探索了同一磺化度下季铵化程度对电池性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

实验所用化学试剂和设备分别见表1和表2。

表 1 化学试剂
Tab. 1 Chemical reagents

名称	纯度/%	生产厂家
4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸基-联苯水合物(BDSA)	75.0	安耐吉化学有限公司
4,4'-二氨基二苯砒	98.0	安耐吉化学有限公司
5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑	98.0	安耐吉化学有限公司
1,4,5,8-萘四甲酸酐(NTDA)	96.0	安耐吉化学有限公司
异喹啉	97.0	安耐吉化学有限公司
三乙胺(TEA)	99.5	安耐吉化学有限公司
间甲基苯酚	98.0	安耐吉化学有限公司
二甲基亚砒(DMSO)	99.8	安耐吉化学有限公司
1,6-二溴己烷	98.0	安耐吉化学有限公司
四氢呋喃(THF)	99.5	安耐吉化学有限公司
乙酸乙酯		上海泰坦科技有限公司

表 2 实验设备
Tab. 2 Experimental equipment

名称	型号	生产厂家
超声波清洗仪水合物	SB25-12DTD	宁波新芝生物科技股份有限公司
电子天平	PX224ZH	奥豪斯仪器(常州)有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海博迅医疗生物仪器股份有限公司
电热鼓风干燥箱	XMTD-8222	上海-恒科学仪器有限公司
实验室超纯水机	Clever-S30-II	芷昂(上海)仪器有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D(III)	巩义市予华仪器有限责任公司

1.2 实验过程

先对 BDSA 提纯, 除去结合水, 即将 BDSA 与 TEA 溶解在水中, 然后加入盐酸析出, 重复上述过程数次, 得到白色粉末状固体。

采用一步高温^[9-11]合成 BISPI, 如图 1 所示。将 BDSA(1.36 mmol)、TEA(2.72 mmol) 以及间甲基苯酚(18 mL) 加入到三颈烧瓶(配有磁力搅拌装置、冷凝装置和氩气入口), 加热到 80 °C 使 BDSA 完全

溶解, 然后加入 4,4'-二氨基二苯砒(1.19 mmol)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑(0.85 mmol)、NTDA(3.4 mmol), 待完全溶解后加入异喹啉(7.8 mmol)和甲苯(2 mL), 在 80 °C 反应 4 h, 180 °C 反应 16 h。反应结束后, 冷却至 80 °C, 加入间甲基苯酚(5 mL)稀释, 冷却至室温后在乙酸乙酯中析出沉淀, 抽滤后多次洗涤, 除去溶剂, 干燥后得到 1.725 1 g BISPI, 产率为 85.4%。

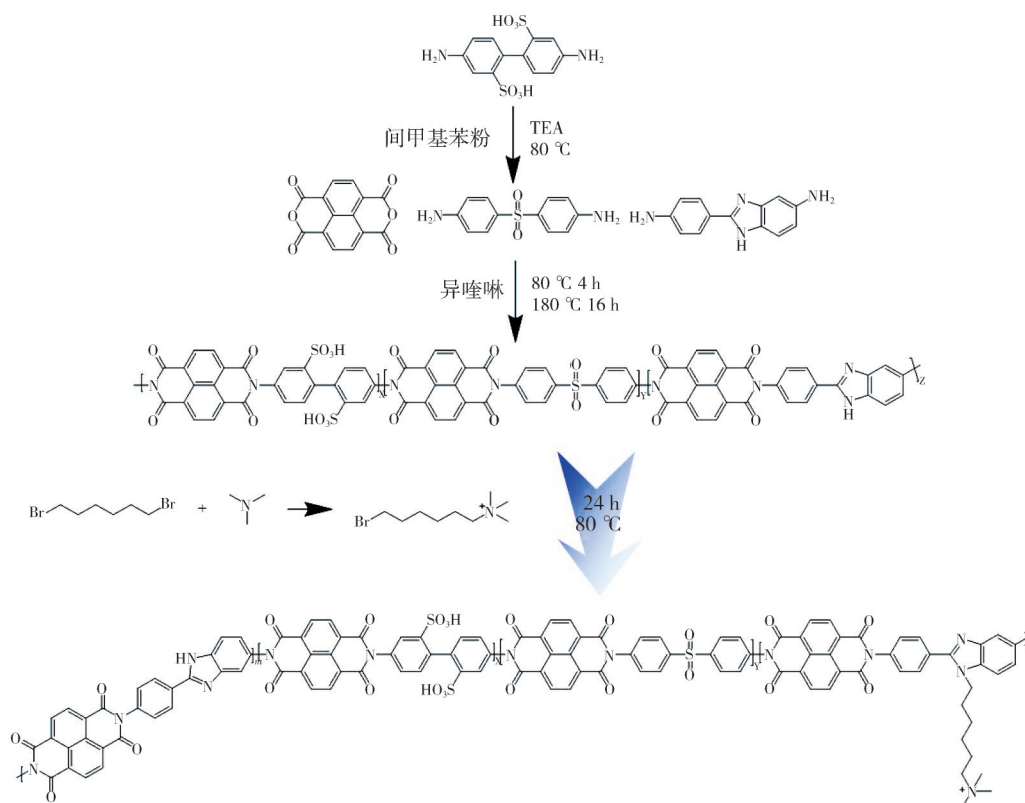


图 1 QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)

将1,6-二溴己烷(3.746 3 mL, 20.2 mmol)与THF(10 mL)一起加入单颈圆底烧瓶中混合,将三甲胺水溶液(质量分数30%, 1.809 0 mL, 10 mmol)置于另一单颈圆底烧瓶中,将两个圆底烧瓶连通,缓慢加热三甲胺水溶液,在剧烈搅拌下向混合物中通入三甲胺气体,混合物在室温下进一步反应24 h。24 h后有白色固体产生,过滤并用THF洗涤3次,真空干燥,得到6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵,产率为70%。

将0.4 g BISPI溶解在20 g DMSO中,搅拌使其完全溶解,静置除去气泡,然后将其倒入表面皿中,80 °C烘干12 h,100 °C烘干12 h,使DMSO完全蒸发,得到QBISPI-0膜。将0.4 g BISPI溶解在20 g DMSO中,搅拌使其完全溶解,静置除去气泡,将0.015 5 g 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵加入膜溶液中80 °C搅拌24 h,由于膜溶液析出后无法再次溶解,故将其倒入表面皿中80 °C烘干12 h,100 °C烘干12 h,使DMSO完全蒸发,得到均一、规整的圆形QBISPI-33膜。通过相同方法,分别将0.031 0 g 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵和0.046 5 g 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵加入到0.4 g BISPI反应得到QBISPI-67膜和QBISPI-100膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振氢谱(¹H NMR)表征

使用氘代二甲基亚砷溶解未经酸处理的BISPI和6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵,使用Avance-600核磁共振仪(布鲁克科技有限公司,美国)对其进行化学结构表征。

1.3.2 傅里叶红外光谱(FT-IR)测试

将样品放入真空烘箱80 °C加热12 h,除去样品中的水分。在4 000~600 cm⁻¹范围内,使用FTIR-8400S光谱仪(北京超越世界科技发展有限公司)对制备的聚合物膜材料进行扫描,扫描次数32次,分辨率为4.000。

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)测试

膜材料在液氮环境中脆断并喷金,使用JEOL JSM-7001F扫描电子显微镜(深圳市瑞盛科技有限公司)表征膜样品表面及断面微观形,加速电压为2.0 kV。

1.3.4 吸水率(WU)及溶胀率(SR)测试

将经过预处理的质子交换膜裁剪成2 cm×2 cm(L_{dry})的样品,称重 W_{dry} (单位:g),将其浸泡

在去离子水中24 h,然后取出样品,用无尘布擦干样品表面的水,迅速测量其尺寸 L_{wet} (单位:cm)和质量 W_{wet} (单位:g)。根据式(1)和式(2)计算WU和SR^[12]。

$$R_{WU} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$R_{SR} = \frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100\%。 \quad (2)$$

1.3.5 离子交换容量(IEC)测试

IEC通过酸碱滴定法测定。将质子交换膜裁剪成2 cm×2 cm的样品,将其浸入1 mol/L的NaCl溶液中24 h,然后用0.01 mol/L的NaOH溶液滴定NaCl溶液至中性,记录NaOH溶液的体积。IEC的计算公式为^[13]

$$C_{IE} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W_{dry}} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: C_{NaOH} 和 V_{NaOH} 分别为滴定使用的NaOH溶液的浓度(mol/L)和体积(L); W_{dry} 为PEM干膜的重量,g。

1.3.6 机械性能测试

机械稳定性使用AI-7000M万能试验机(高铁检测仪器(东莞)有限公司),依照GB/T 1040-92,在室温下以10 mm/min的速度进行测试,每种膜样品测试3次,取结果的平均值。

1.3.7 质子传导率(σ)

按照已有方法^[3,14],PEM的质子传导率采用四电极探针在多通道IVIUM DM250电化学工作站(天津德尚科技有限公司)上进行测试。在100%湿度,测试室温下的膜电阻,制备的共混膜的质子传导率为^[13]

$$\sigma = \frac{L}{R \times D \times W}, \quad (4)$$

式中: L 为两电极之间的间距,cm; R 为膜电阻, Ω ; D 和 W 分别为膜的厚度(cm)和宽度(cm)。

1.3.8 钒离子渗透率(P)

钒离子渗透性测试通过实验室自制装置测得,将膜材料放置于两等容器之间,在左、右两侧容器中分别放置等体积的1.5 mol/L $VOSO_4$ 与3 mol/L H_2SO_4 的混合溶液和1.5 mol/L $MgSO_4$ 与3 mol/L H_2SO_4 的混合溶液。然后通过紫外可见光谱仪(UV-2550, SHIMADZU)测试右侧容器内 VO^{2+} 的浓度。通过式(5)计算得到膜材料的钒离子渗透率^[12]。

$$V \frac{dc(t)}{dt} = A \frac{P}{L} [c_0 - c(t)], \quad (5)$$

式中: V 为 1.5 mol/L $MgSO_4$ 和 3 mol/L H_2SO_4 的混合溶液的体积, mL, A 和 L 分别为膜材料的有效面积, cm^2 和厚度, cm; P 为膜材料的钒离子渗透率; c_0 为右侧混合溶液中的 VO^{2+} 的浓度, mol/L; $c(t)$ 为左侧混合溶液中的 VO^{2+} 浓度随时间变化的关系。

1.3.9 单电池性能测试

将质子交换膜组装在 VRFB 体系中, 使用新威电池测试系统(新威尔电子有限公司, 深圳)测试在 40, 80, 120, 160 和 200 $mA \cdot cm^{-2}$ 电流密度下, 充放电过程的库仑效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)。活性面积为 4 cm^2 , 截止电压分别为 1.65 V 和 0.8 V, 初始电解液为 1.7 mol/L $V^{3.5+}/3 \text{ mol/L } H_2SO_4$ 的混合溶液。在 $80 \text{ mA} \cdot cm^{-2}$ 下, 将 VRFB 充电到理论容量的 50%, 然后进行自放电测试, 直至电压降至 0.8 V 停止。根据通过式(6)~式(8)计算得到 VRFB 的 CE、EE 和 VE^[12]。

$$E_c = \frac{\int I_d dt}{\int I_c dt} \times 100\%, \quad (6)$$

$$E_E = \frac{\int V_d I_d dt}{\int V_c I_c dt} \times 100\%, \quad (7)$$

$$E_V = \frac{E_E}{E_C} \times 100\%, \quad (8)$$

式中: I 和 V 分别为电流(A)和电压(V); t 为充放电时间, h; 下标 d 和 c 分别表示放电和充电过程。

2 结果与讨论

2.1 化学结构表征

利用 1H NMR 对合成的 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵和 BISPI 膜材料进行化学结构分析。图 2(a) 为 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵的 1H NMR 谱图, $H1:H2:H3:H4:H5:H6:H7$ 为 1.96:2:2.05:1.98:2.05:2.02:9, 其氢的种类与个数均与目标产物($H1:H2:H3:H4:H5:H6:H7$ 为 2:2:2:2:2:2:9)的一致。图 2(b) 为 BISPI 膜材料的 1H NMR 谱图, 其 $H1:H2:H3:H4:H5:H6:H7:H8:H9:H10:H11:H12:H13$ 的比例接近 80:28:28:6:6:6:10:10:5:5:5:5:10, 与目标产物氢的信号位置一致, 其中, 化学位移 12 处的氢为苯并咪唑结构中未质子化的氢。以上数据说明 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵与 BISPI 膜材料制备成功。

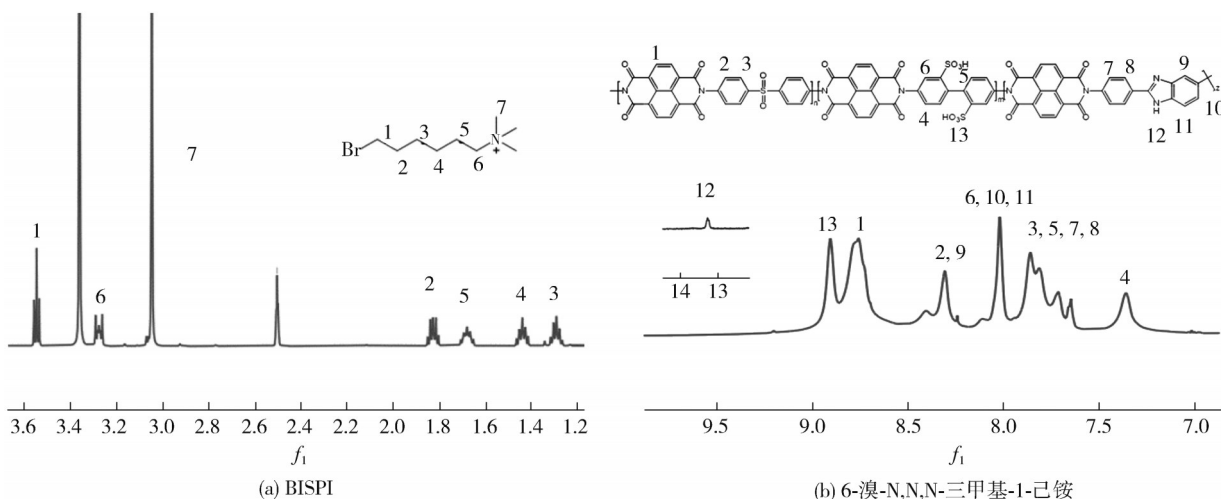


图 2 BISPI 和 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵的 1H NMR 谱图
Fig. 2 1H NMR spectra of BISPI and 6-bromo-N,N,N-trimethyl-1-hexylammonium

利用 FT-IR 对 QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$) 进行了结构表征, 如图 3 所示。1 712 cm^{-1} 与 1 669 cm^{-1} 处是酰亚胺环上 $-C=O$ 的特征峰^[11], 1 449 cm^{-1} 和 1 245 cm^{-1} 处是苯并咪唑的特征峰^[9,15], 1 340 cm^{-1} 处是酰亚胺环上 $-C-N-$ 的特

征峰^[11], 1 097 cm^{-1} 和 1 021 cm^{-1} 处是磺酸基团的特征峰^[11], 证明了 BISPI 的成功制备。2 900 cm^{-1} 附近处是亚甲基的特征峰^[15], 证明 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵已成功引入到 BISPI 中。以上数据证实了 QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$) 的成功

制备。

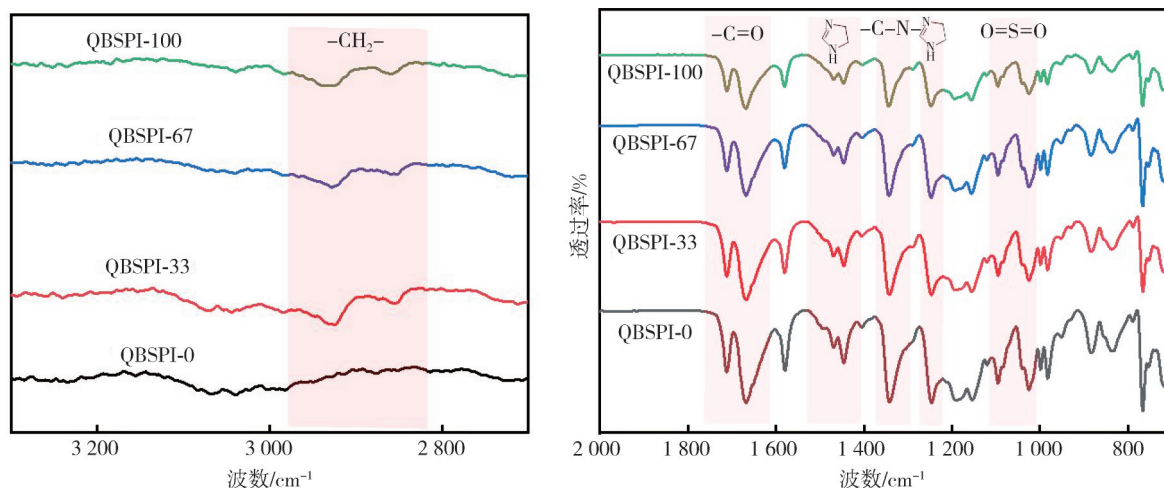


图3 QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)的FT-IR谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)

2.2 形貌表征

通过数码相机对QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)进行拍照,如图4(a)~图4(d)所示,均是黄色均匀

透明的膜。通过扫描电子显微镜对QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)系列膜的表面与截面进行微观形貌表征, QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)系列膜表面均光滑无明显缺陷,截面厚度均匀,结构完整,无明显缺陷。

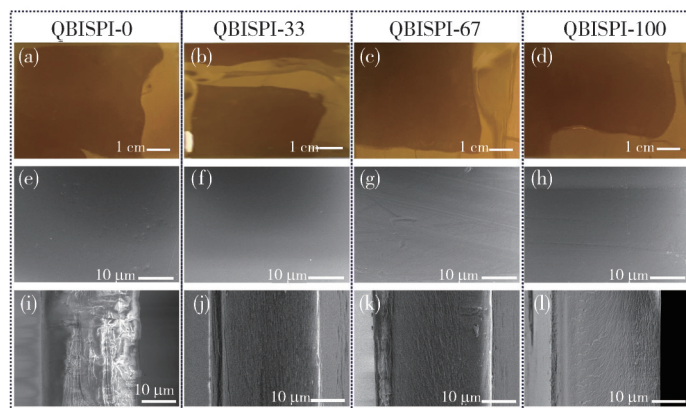


图4 QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)的数码图像、SEM表面与截面图像

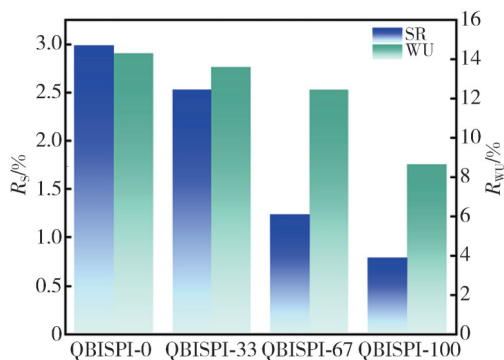
Fig. 4 The digital images, the SEM surface and cross-section of QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)

2.3 吸水率(WU)、溶胀(SR)和离子交换容量(IEC)

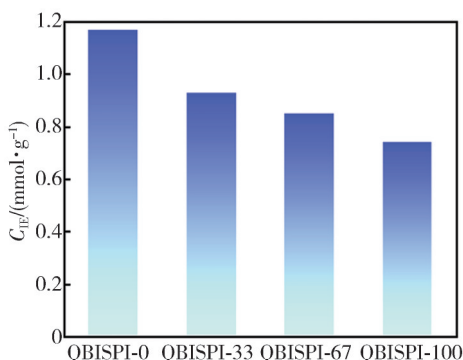
吸水率(WU)和溶胀率(SR)是膜材料尺寸稳定性的重要指标,如图5(a)所示为QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)系列膜的WU和SR表征结果。QBISPI-0具有最高的WU(14.286%)和SR(2.98%),随着6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵摩尔分数的增加,其WU与SR均表现为下降趋势, QBISPI-100的WU(8.63%)和SR(0.79%)最低。这是由于季铵阳离子的引入,季铵阳离子与磺酸基团之间的酸碱相互作用逐渐加强,膜的尺寸稳

定性得到提高^[14]。

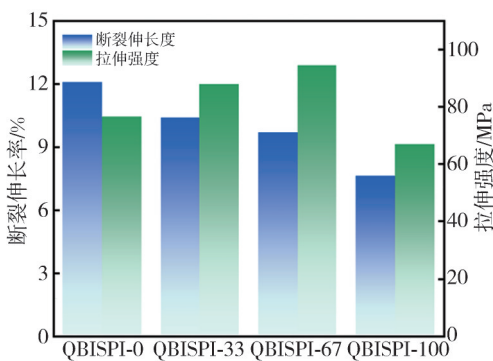
离子交换容量(IEC)是表征离子交换膜性能的主要参数,它表征了单位质量的膜中所含磺酸基团的数量,影响膜的质子传导率和尺寸稳定性。IEC的变化趋势与WU、SR的变化趋势一致,随着6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵摩尔分数的增加,IEC在降低,从 $1.1695 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $0.7407 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵含量增加,会引入更多的季铵阳离子,会消耗更多磺酸基团^[3,16-17]。



(a) 吸水率(WU)和溶胀率(SR)



(b) 离子交换容量(IEC)



(c) 断裂伸长率和拉伸强度

图 5 QBISPI-x(x=0,33,67,100)的稳定性

Fig. 5 Stability of QBISPI-x(x=0,33,67,100)

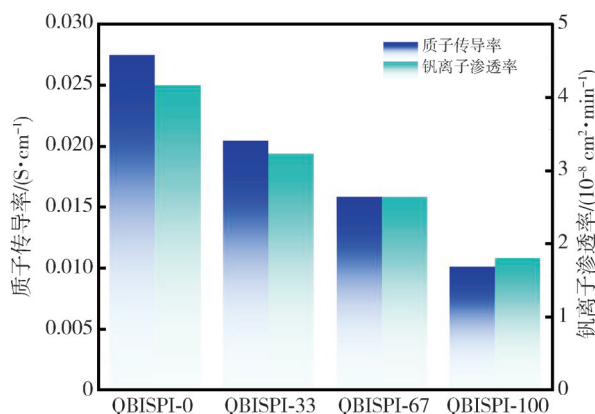
2.4 机械性能

机械性能是表征离子交换膜机械稳定性的重要参数。如图 5(c) 所示为 QBISPI-x(x=0,33,67,100) 系列膜的断裂伸长率和拉伸强度。当 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵的摩尔分数为苯并咪唑结构的 67% 时, QBISPI-67 的拉伸强度最高, 从 76.48 MPa 提高到 94.38 MPa。磺酸基团与季铵基团之间的强作用力限制了分子链之间的滑移, 所以拉伸强度提高, 断裂伸长率降低, QBISPI-100 的断裂伸长率为 7.625%。但是, 过度离子交联会使膜变脆, 故当 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵的摩尔分数达到 100% 时,

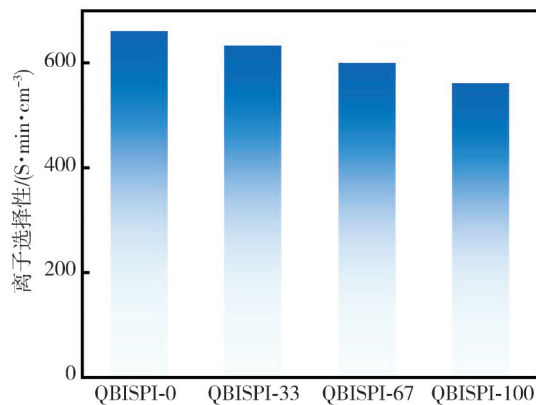
QBISPI-100 时拉伸强度降低。

2.5 质子传导率 (σ) 和钒离子渗透率 (P)

质子传导率(σ)和钒离子渗透率(P)是衡量 IEM 和 VRFB 性能的重要参数, 如图 6(a) 所示。6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵的摩尔分数提高, 虽然能够通过酸碱相互作用构建更高效的离子传输通道, 但是消耗的磺酸基团摩尔分数降低, 使质子传输位点减少, IEC 降低, 影响质子通过 Grotthuss mechanism, vehicular mechanism 和 Surface mechanism 传输^[18], 故 σ 降低, QBISPI-0 具有最高的质子传导率, 在室温、100% 湿度下, 可达 $27.4622 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。但是, 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵的引入, 能够提供更多的阳离子基团, 受 Donnan 效应的作用, 能够有效减少穿过的钒离子, 同时, 酸碱对的强相互作用(离子交联)使离子传输通道变窄^[3,17], 从尺寸上阻止钒离子穿过, 故 P 随 6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵摩尔分数的增加而降低, QBISPI-100 具有最低的 P , 为 $1.799 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ 。



(a) 质子传导率(σ)和钒离子渗透率(P)



(b) 离子选择性(IS)

图 6 QBISPI-x(x=0,33,67,100)的离子选择性

Fig. 6 Ion selectivity of QBISPI-x(x=0,33,67,100)

离子选择性(IS)是质子传导率(σ)和钒离子渗透率(P)共同协作的结果,影响VRFB的EE,如图6(b)所示,IS随6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵摩尔分数的增加而降低,QBISPI-0具有最高的IS,为 $6.598 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2.6 单电池性能

单电池性能是对离子交换膜性能最真实的体现。将QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)系列膜组装

在VRFB中,在不同电流密度下进行性能测试,结果如图7(a)~图7(c)所示。库伦效率(CE)与膜对钒离子的选择能力有关,其结果如图7(a)所示。如图6(a)所示,QBISPI-100的 P 最低,故具有最高的CE,在 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下,能够达95.6%,随着6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵摩尔分数的降低, P 逐渐增加,CE逐渐降低。随着电流密度的逐渐减小,充放电时间变长,会使钒离子渗透程度加深^[19],故所有膜的CE都变小。

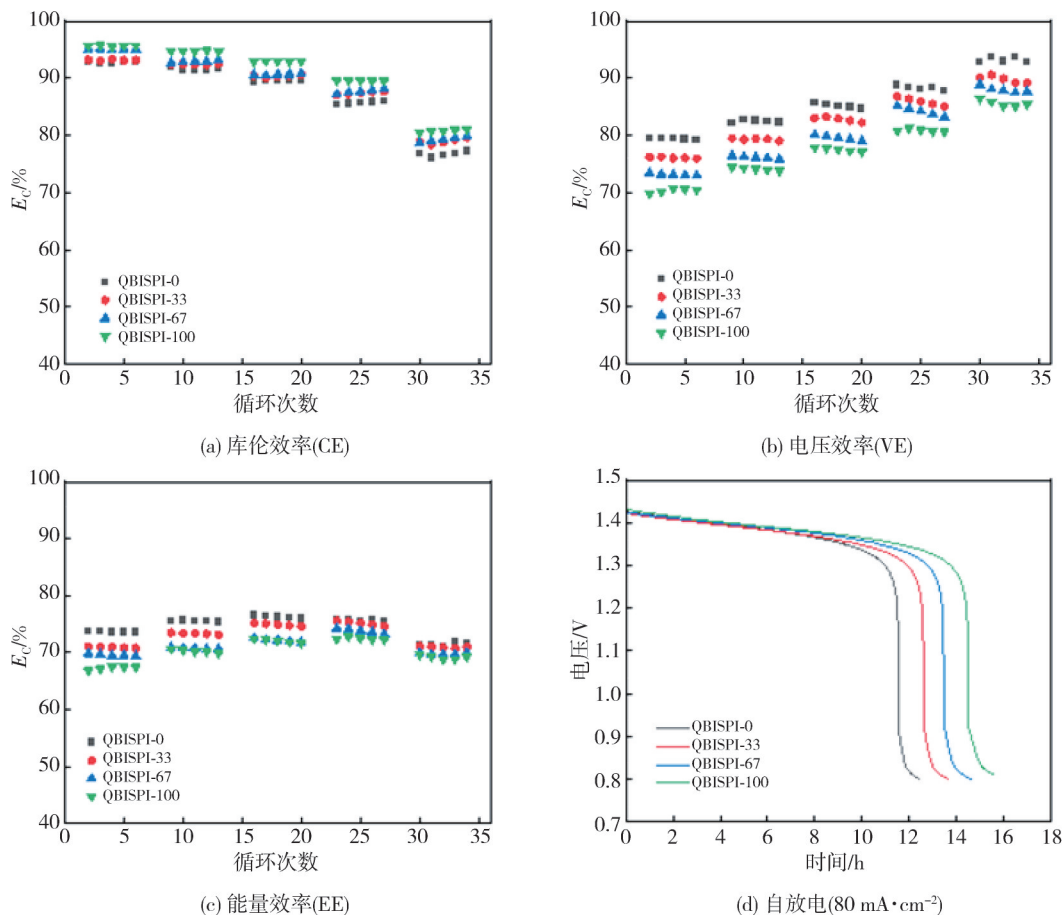


图7 QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)的单电池性能

Fig. 7 Single cell performance of QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)

电压效率(VE)是膜传导质子能力的体现,其结果如图7(b)所示。如图6(a)所示,QBISPI-0膜的质子传导率最高,故具有最高的VE,在 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下,能够达79.4%,随着膜材料质子传导率的降低,其VE也降低。由于膜材料在高电流密度下,欧姆极化变大^[19],故膜材料的VE与电流密度呈负相关。

能量效率(EE)与膜的离子选择性密切相关,其结果如图7(c)所示。QBISPI-0膜的EE最高,在 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下,能够达73.6%,随着6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵的摩尔分数增加,EE降低,其变化趋势与图6(b)中离子选择性的变化一致。

自放电时间是检验VRFB性能的重要参数之一,它与膜的钒离子渗透能力息息相关。QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)系列膜在 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的自放电如图7(d)所示,QBISPI-0膜自放电时间最长,可达15.5 h,随着6-溴-N,N,N-三甲基-1-己铵摩尔分数的增加,其膜材料的自放电时间降低,与图6(a)中 P 的变化趋势一致。

3 结论

本文通过5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪在磺化聚酰亚胺中引入苯并咪唑结构,通过调控苯并咪唑

结构上修饰的长侧链阳离子基团,制备聚酰亚胺基两性离子交换膜,解决了阴阳离子调控比列的限制,以解决质子传输能力与钒离子渗透能力之间的权衡关系。通过调控长侧链阳离子基团的摩尔分数制备了QBISPI- x ($x=0, 33, 67, 100$)系列膜。QBISPI-0膜具有最高的质子传导率($27.462 2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$),其离子选择性最高($6.598\times 10^5 \text{ S}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$),在VRFB的测试中表现出最好的性能,在 $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的EE可达到73.6%。

参考文献:

- [1] ZHAI L, ZHU Y L, WANG G, et al. Ionic-nanophase hybridization of nafion by supramolecular patching for enhanced proton selectivity in redox flow batteries[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(9): 3887-3896.
- [2] SHENG J, LI L, WANG H, et al. An ultrahigh conductivity and efficiency of SPEEK-based hybrid proton exchange membrane containing amphoteric GO-VIPS nanofillers for vanadium flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 669: 121326.
- [3] PANG B, WU X, GUO Y, et al. Anionic conductive group tunable amphoteric polybenzimidazole ion conductive membrane for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 670: 121351.
- [4] YE J, LIU J, ZHENG C, et al. Simple acid etched graphene oxide constructing high-performance sandwich structural hybrid membrane for redox flow battery[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 35: e00550.
- [5] THMAINI N, CHARRADI K, AHMED Z, et al. Nafion/SiO₂@TiO₂-palygorskite membranes with improved proton conductivity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(21): e52208.
- [6] LALLO E, KHATAEE A, LINDSTRÖM R W. Vanadium redox flow battery using aemion™ anion exchange membranes[J]. *Processes*, 2022, 10(2): 270.
- [7] LIU L, WANG C, HE Z, et al. Bi-functional side chain architecture tuned amphoteric ion exchange membranes for high-performance vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 624: 119118.
- [8] ZHANG B, FU Y, LIU Q, et al. Steric-hindrance benzimidazole constructed highly conductive and robust membrane for vanadium flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 646: 120254.
- [9] ZHANG M, WANG G, LI A, et al. Novel sulfonated polyimide membrane blended with flexible poly[bis(4-methylphenoxy) phosphazene] chains for all vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 619: 118800.
- [10] LI J, LONG J, HUANG W, et al. Novel branched sulfonated polyimide membrane with remarkable vanadium permeability resistance and proton selectivity for vanadium redox flow battery application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(14): 8883-8891.
- [11] LONG J, HUANG W, LI J, et al. A novel permselective branched sulfonated polyimide membrane containing crown ether with remarkable proton conductance and selectivity for application in vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 669: 121343.
- [12] TANG W, MU T, CHE X, 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.
- [13] LI J, LIU J, XU W, et al. Highly ion-selective sulfonated polyimide membranes with covalent self-crosslinking and branching structures for vanadium redox flow battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135414.
- [14] LIU L, GUO Z, YANG J, et al. High ion selectivity Aquivion-based hybrid membranes for all vanadium redox flow battery [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(3): 451-458.
- [15] HE Z, WANG G, WEI S, et al. A novel fluorinated acid-base sulfonated polyimide membrane with sulfoalkyl side-chain for vanadium redox flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 399: 139434.
- [16] LIU L, WANG C, HE Z, et al. Revisiting Nafion membranes by introducing ammoniated polymer with norbornene to improve fuel cell performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 230164.
- [17] CHEN W, DONG T, XIANG Y, et al. Ionic crosslinking-induced nanochannels: Nanophase separation for ion transport promotion[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(3): 2108410.
- [18] KREUER K D, PADDISON S J, SPOHR E, et al. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology [J]. *Chemical Reviews*, 2004: 104(10): 4637-4678.
- [19] LIU J, DUAN H, XU W, et al. Branched sulfonated polyimide/s-MWCNTs composite membranes for vanadium redox flow battery application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(70): 34767-34776.