

全氟磺酸树脂和三乙烯基二胺盐的两性离子共混膜的制备及性能研究

王晓莉, 郭晋婷, 苟瑞婷, 何振峰*

(中北大学化学与化工学院, 山西 太原 030051)

摘要:离子交换膜作为全钒液流电池(VRB)的核心组成,起到传输离子和阻隔钒离子渗透的作用。将全氟磺酸树脂(PFSA)和三乙烯基二胺(DABCO)盐离子化合物共混,对全氟磺酸树脂进行改性制备了两性离子共混膜。以DABCO-PFSA共混膜为研究基础,采用阴阳离子非共价相互作用的超分子交联方法制备的共混膜可以有效提高膜的综合性能。通过优化共混膜的二组分结构差异合成了聚阳离子PDABCO,并与PFSA共混,聚合物链间超分子交联赋予膜良好的机械性能和稳定性,降低了钒离子渗透,其中PDABCO-PFSA-7.5%膜的钒离子渗透率达到 $0.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。在VRB测试中,当电流密度为 $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,PDABCO-PFSA-7.5%膜的库伦效率(CE)达到88.43%。

关键词:两性离子共混膜;VRB;钒离子渗透;超分子交联网络

中图分类号:O632.63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0150-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.028

Preparation and properties of amphoteric ion blending membrane from perfluorosulfonic acid resin and trivinyl diamine salt

WANG Xiao-li, GUO Jin-ting, GOU Rui-ting, HE Zhen-feng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract:As the core component of vanadium redox flow battery (VRB), ion exchange membrane plays the role of transporting ions and blocking the penetration of vanadium ions. Perfluorosulfonic acid resin (PFSA) is modified through blending it with trivinyl diamine (DABCO) salt ion compound to obtain an amphoteric ion blending membrane. Based on DABCO-PFSA blending membrane, the blending membrane prepared by supramolecular crosslinking method with non-covalent interaction of anionics and cations exhibits an improved comprehensive performance. Polycationic PDABCO is synthesized through optimizing the two-component structure difference of the blending membrane, and blended with PFSA to prepare the membrane that obtains good mechanical properties and reduces vanadium ion permeation due to the supramolecular crosslinking between polymer chains. The permeability of vanadium ion is $0.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ for PDABCO-PFSA-7.5% membrane. In VRB test, the coulombic efficiency of PDABCO-PFSA-7.5% membrane reaches 88.43% at a current density of $160 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: amphoteric ion blend membranes; VRB; vanadium ion permeability; supramolecular crosslinking network

随着国家“双碳”战略的出台和人们生活质量的提高,能源资源的匮乏导致环境污染更加严重,能源危机日益紧迫。人们越来越注重太阳能、风能、水能等新型可再生能源的开发和利用,但这些新型能源普遍具有不稳定、功率低以及限制条件多等一系列缺点^[1-4]。为解决这些问题,迫切需要一种高效安全的大规模储能技术,1985年首次提出的全钒液流电池(VRB)具有长寿命、高效率、适用范围广等优点,在工业生产中具有广泛的应用前景^[5-6]。

VRB中最重要的核心组件是离子交换膜,其不仅可以传输带正电荷的氢离子,也可以阻碍钒离子

的交叉渗透^[7-9]。当前市场上应用最为广泛的质子交换膜是美国杜邦公司生产的以Nafion为代表的全氟磺酸膜,但高昂的成本及钒离子渗透严重等问题制约着离子交换膜的工业生产^[10-11]。而阴离子交换膜带正电荷的官能团,可以排斥带正电荷的钒离子,进而达到降低钒离子渗透率的目的,但具有较低的离子传导率和较差的稳定性^[12-13]。两性离子交换膜中含有阴离子和阳离子交换基团,有望结合质子交换膜的高离子传导率和阴离子交换膜的优异阻钒性能,得到高离子选择性的膜,成为当前的研究热点^[14-17]。Nafion中引入降冰片烯类聚合物衍生

收稿日期:2023-05-04;修回日期:2023-12-05

基金项目:山西省研究生创新项目资助(2021Y602);山西省基础研究计划(面上项目)(20210302123070)

作者简介:王晓莉(1997-),女,硕士生,研究方向为离子交换膜的制备及性能研究,1435648253@qq.com;何振峰(1981-),男,博士,副教授,研究方向为功能化超分子聚合物的制备、离子交换膜的制备与应用,通讯联系人,15827695@qq.com。

物制备 Nafion/APNB 共混膜,实现高的离子选择,电流密度为 40 mA/cm^2 的工况下,VRB 的能量效率(EE)达到 75%以上^[18]。

笔者在侧链含有磺酸基团的全氟磺酸树脂(PFSA)中混入双阳离子 D5D 小分子,为了优化共混膜的二组分结构差异,合成了聚阳离子 PDABCO,并与 PFSA 共混得到 PDABCO-PFSA 共混膜。改变共混膜中 PDABCO 的质量分数,探究膜材料的力学性能、尺寸稳定性、离子传导率、钒离子渗透率以及全钒液流电池性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

Aquivion[®] Ionomer Dispersion(25%),苏威公司生产;三乙烯二胺、*N,N*-二甲基甲酰胺、1,5-二溴戊烷、六氟磷酸铵,分析纯,安耐吉化学生产;氢氧化钠,分析纯,阿拉丁生产。

1.2 三乙烯基二胺盐离子化合物的合成

D5D 的合成路径如图 1 所示。

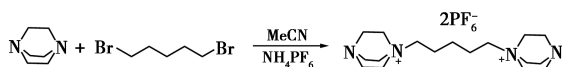


图 1 D5D 的合成路线

在 80°C 下,将溶于乙腈中的 1,5-二溴戊烷(1 eq)滴加到三乙烯基二胺(DABCO, 8.0 eq)乙腈溶液中,搅拌过夜。冷却至室温后,将溶液真空浓缩,抽滤,滤饼用乙醚洗涤 3 次,得到化合物 D5D- 2Br^- 。

将 D5D- 2Br^- (0.5 g)溶解在去离子水中,所得溶液滴加到 150 mL 饱和 NH_4PF_6 水溶液中。在室温下搅拌 4 h 后,过滤收集白色沉淀,并用去离子水洗涤 3 次,干燥滤饼,得到 0.4 g 白色固体 D5D,产率为 60%。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O), δ : 3.40(t, $J=7.6 \text{ Hz}$, 12H), 3.30~3.25(m, 4H), 3.18(dd, $J=9.0, 6.1 \text{ Hz}$, 12H), 1.90~1.80(m, 4H), 1.40(p, $J=7.7 \text{ Hz}$, 2H)。

PDABCO 的合成路径如图 2 所示。

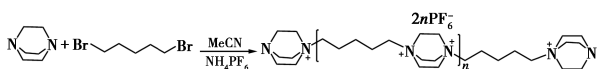


图 2 PDABCO 的合成路线

将 DABCO(449 mg, 4 mmol)和 1,5-二溴戊烷(0.556 mL, 4 mmol)溶于 5 mL 甲醇中, 60°C 反应 48 h。之后用甲醇洗涤粗产物,去除小分子及低聚

物,抽滤,烘干得到 1.1 g 聚合物 PDABCO- $n\text{Br}^-$,产率为 80%。将其直接用于下一步。离子替换操作步骤与化合物 D5D 的一致,最终得到聚合物 PDABCO,产率为 55%。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ : 3.82(s, 12H), 3.48(s, 4H), 1.72(s, 4H), 1.35(s, 2H)。

1.3 两性离子共混膜的制备

将适量全氟磺酸树脂(PFSA)溶液在 60°C 烘箱烘干溶剂,之后加入 20 mL DMF 溶剂,超声搅拌使之充分溶解,然后称取适量三乙烯基二胺盐离子化合物 D5D 或 PDABCO 于树脂溶液中,超声静置得到共混膜溶液。随后将膜溶液在玻璃板上浇铸成膜,在 80°C 下干燥 24 h,将膜从玻璃板上揭下,用 3 mol/L 的 H_2SO_4 溶液以及去离子水处理膜。最终得到 6 种不同质量分数的两性离子共混膜,分别为 DABCO-PFSA-2.5%、DABCO-PFSA-5%、DABCO-PFSA-7.5%、PDABCO-PFSA-2.5%、PDABCO-PFSA-5%、PDABCO-PFSA-7.5%(其中 2.5%、5%、7.5% 为 D5D 或者 PDABCO 与共混膜的质量比)。为了更好地评价共混膜的各项性能,采用 25% 的 PFSA 制备了重铸 PFSA(Recast PFSA)膜,所有膜样品的厚度均为 $(45 \pm 5) \mu\text{m}$ 左右。

1.4 仪器测试与表征方法

1.4.1 核磁共振波谱(NMR)分析

通过 Advance-600 型核磁共振氢谱仪对合成的化合物的化学结构进行表征,氘代试剂为 D_2O 、 $\text{DMSO-}d_6$ 。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

制备的膜样品均使用 FT-IR-8400s 傅里叶变换红外光谱仪在波长为 $4\ 500\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的范围内进行红外光谱表征,采用 KBr 压片法进行制样。

1.4.3 机械性能测试

所有膜材料均剪裁为 $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的矩形长条,用 INSTRON 1125 万能拉伸试验仪纵向拉伸,每个膜材料进行 3 次测试取其平均值。

1.4.4 离子交换容量(IEC)测试

取适量膜样品于 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 24 h,之后用 0.01 mol/L NaOH 溶液滴定。最后得到膜的离子交换容量(mmol/g):

$$\text{IEC} = [(C \times V)/W] \times 1\ 000 \quad (1)$$

其中: C 为 NaOH 浓度; V 为 NaOH 体积; W 为干膜质量。

1.4.5 膜尺寸稳定性测试

测试干燥状态下膜样品的质量和长度,之后在

去离子水中浸泡 24 h, 擦干膜表面的水后, 再次测量湿润状态下膜的质量和长度。最后计算吸水率(%)和溶胀率(%):

$$\text{吸水率}(\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \quad (2)$$

$$\text{溶胀率}(\%) = (A_1 - A_0) / A_0 \quad (3)$$

其中: W_1 和 A_1 分别为湿润状态下膜的质量和长度; W_0 和 A_0 分别为干燥状态下膜的质量和长度。

1.4.6 化学稳定性测试

将膜样品于一定体积的 1.5 mol/L VO^{2+} / 3 mol/L H_2SO_4 的混合溶液中浸泡 120 h, 通过对比浸泡前后形貌的变化以及化学结构分析膜样品的化学稳定性。

1.4.7 面电阻测试

用膜样品将储液池隔开, 并用一定量的 3 mol/L H_2SO_4 溶液填充在 2 个渗透池内。用石墨棒连接电化学工作站 (IVIUM, M250) 进行测试, 频率范围为 100 kHz ~ 1 Hz。计算得出面电阻:

$$AR = S \times (R1 - R2) \quad (4)$$

其中: $R1$ 为有膜的电阻; $R2$ 为无膜的电阻; $S = 1.766 \text{ cm}^2$ 。

因此可计算出离子传导率 σ :

$$\sigma = L / AR \quad (5)$$

其中: L 为膜材料的厚度; AR 为面电阻。

1.4.8 钒离子渗透率测试

将等体积等浓度的 3 mol/L H_2SO_4 / 1.5 mol/L VOSO_4 混合溶液以及 3 mol/L H_2SO_4 / 1.5 mol/L MgSO_4 混合溶液分别置于隔膜两侧的渗透池中, 同时进行搅拌。通过紫外分光光度计 (UV-2550) 测量不同时刻右侧渗透池中 VO^{2+} 的浓度, 计算每种膜样品的钒离子渗透率:

$$V[dC(t)/dt] = A(P/L)[C_0 - C(t)] \quad (6)$$

其中: V 为右侧混合溶液的体积; A 和 L 分别为膜样品的有效面积和厚度; P 为膜样品的钒离子渗透率; C_0 为左侧 VOSO_4 的初试浓度 (1.5 mol/L); $C(t)$ 为右侧溶液在 t 时刻的 VO^{2+} 的浓度。

离子选择性是综合评价膜材料性能的重要参数, 是离子传导率与钒离子渗透率的比值, 其值越大, 表示膜性能越好。

1.4.9 全钒液流电池性能测试

单电池测试使用新威测试系统, 测试膜的有效面积为 9 cm^2 , 正负极电解液均为 1.5 mol/L $\text{V}^{3.5+}$ / 3 mol/L H_2SO_4 的混合溶液, 截止电压分别设置为 1.6 V 和 1.0 V。分别在电流密度为 40、80、120、160 mA/cm^2 下测试其充放电过程的 CE 、 VE 和 EE :

$$CE = (Q_{\text{dis}} / Q_{\text{ch}}) \times 100\% \quad (7)$$

$$VE = (V_{\text{dis}} / V_{\text{ch}}) \times 100\% \quad (8)$$

$$EE = CE \times VE \quad (9)$$

其中: Q_{dis} 和 Q_{ch} 分别为放电容量和充电容量; V_{dis} 和 V_{ch} 分别为平均放电电压和平均充电电压。

2 结果与讨论

2.1 三乙烷基二胺盐离子化合物的结构表征

D5D 的核磁共振谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, D5D 有 5 组峰, 同时 2 位置的特征峰发生明显的位移到 3.4 ppm, 证明 DABCO 和 1,5-二溴戊烷发生反应。从结构上看, 化合物 D5D 是对称结构, 有 5 组特征峰, 化学位移 3.2 ppm 的多重峰与 3.4 ppm 处的三重峰的积分面积比为 1:1, 分别对应 DABCO 上的峰, 3.3、1.8、1.4 ppm 处的多重峰的积分面积比为 2:2:1, 分别归属于烷基链上的 3、4、5 位置处的特征峰。证明已成功合成化合物 D5D。

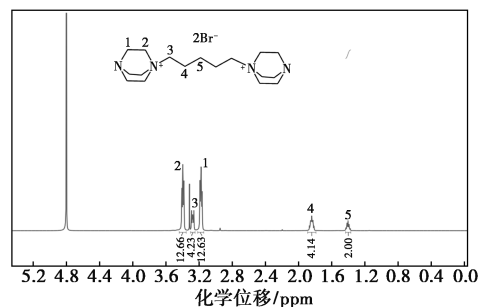


图 3 D5D 的核磁共振谱图

聚合物 PDABCO 的核磁共振谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 与 D5D 的核磁共振谱图相比, 位于 3.2 ppm 处的端基 D5D 上的特征峰信号明显减弱。化学位移 3.82 ppm 对应 DABCO 上的峰, 3.48、1.72、1.35 ppm 处的特征峰的积分面积比为 2:2:1, 分别对应于烷基链上的 2、3、4 位置处的信号值。分析结果表明, 谱图与目标产物结构归属一致, 证明已成功合成聚合物 PDABCO。

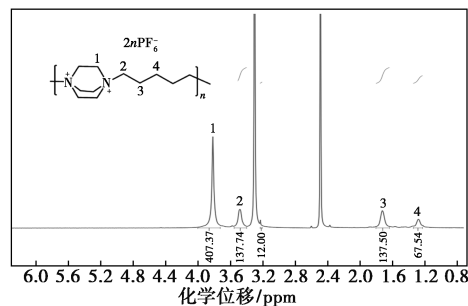


图 4 聚合物 PDABCO 的核磁共振谱图

2.2 共混膜的复合组分表征

利用傅里叶红外光谱仪对所制备的膜材料的结构进行表征,结果如图5所示。从图5中可以看出,1 032 cm^{-1} 和1 305 cm^{-1} 处的吸收带分别归属于S=O键的伸缩振动和O=S=O键的对称振动^[19]。此外,DABCO-PFSA与PDABCO-PFSA共混膜均保留了重铸膜各官能团吸收峰,证明两性离子共混膜制备成功。

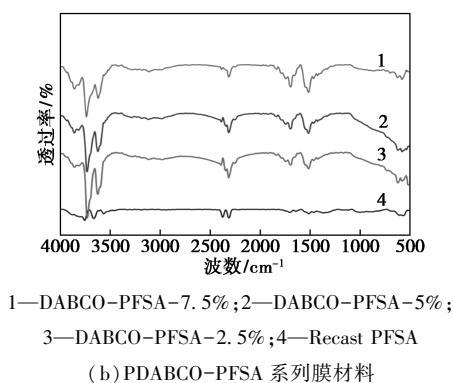
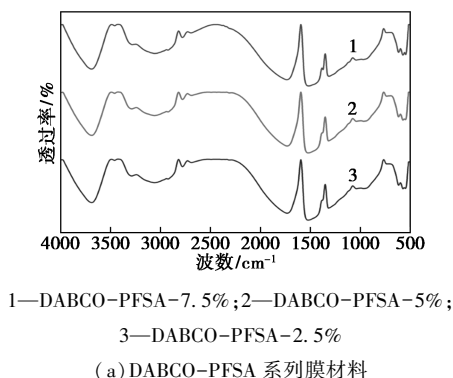


图5 膜材料的红外光谱图

2.3 机械性能

重铸 PFSA、DABCO-PFSA 和 PDABCO-PFSA 系列膜材料的拉伸强度和断裂伸长率如表1所示。由表1中可以看出,由于D5D的添加,DABCO-PFSA膜的拉伸强度可达到25.1 MPa,高于重铸膜的10.7 MPa。力学特征表明,PFSA中磺酸基团与D5D中带正电荷的含氮基团之间的超分子离子交联结构有利于提高共混膜的拉伸强度。随着聚合物PDABCO质量分数的增加,PDABCO-PFSA膜样品的断裂伸长率表现出下降的趋势,这主要是因为聚合物PDABCO的刚性结构。相比于Recast PFSA(10.7 MPa),PDABCO-PFSA-2.5%的拉伸强度达到12.75 MPa,归因于聚合物PDABCO中的阳离子与PFSA中的阴离子静电相互作用形成的超分子交联网络结构。但是与DABCO-PFSA相比,其拉伸

强度有所降低,这主要是由于PDABCO与PFSA之间的较差的相容性,导致相分离结构严重。

表1 Recast PFSA、DABCO-PFSA和PDABCO-PFSA系列膜材料的拉伸强度和断裂伸长率

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
Recast PFSA	10.68	0.70
DABCO-PFSA-2.5%	25.14	0.43
DABCO-PFSA-5%	21.80	0.33
DABCO-PFSA-7.5%	16.75	0.16
PDABCO-PFSA-2.5%	12.67	0.41
PDABCO-PFSA-5%	12.57	0.23
PDABCO-PFSA-7.5%	10.18	0.17

2.4 离子交换容量与尺寸稳定性

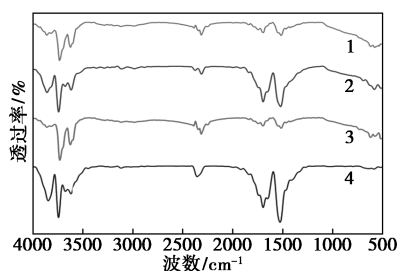
离子交换容量(IEC)是影响膜材料离子传导率的重要指标,也是确定其尺寸稳定性的重要因素^[20]。Recast PFSA、PDABCO-PFSA系列膜的离子交换容量、吸水率和溶胀率如表2所示。从表2中可以看出,随着聚合物PDABCO质量分数的增加,IEC、吸水率和溶胀率呈现下降趋势,这是由于亲水基团—SO₃H基团的减少,以及PDABCO中的阳离子与PFSA中的阴离子之间的静电相互作用形成的超分子交联网络结构,致使聚合物链相互缠绕,使PFSA链运动受阻,导致其吸水率的下降,所有共混膜都表现出良好的尺寸稳定性。

表2 Recast PFSA、PDABCO-PFSA系列膜的离子交换容量、吸水率和溶胀率

样品	离子交换容量/ (mmol·g ⁻¹)	吸水率/ %	溶胀率/ %
Recast PFSA	1.01	9.8	12.7
PDABCO-PFSA-2.5%	0.97	7.7	10.4
PDABCO-PFSA-5%	0.91	6.3	6.9
PDABCO-PFSA-7.5%	0.85	5.4	6.1

2.5 化学稳定性

为进一步研究膜材料在电解液中的化学稳定性,将膜材料在1.5 mol/L VO²⁺/3 mol/L H₂SO₄混合溶液中浸泡120 h,结果表明浸泡前后的外观形貌上没有明显变化。PDABCO-PFSA-2.5%、PDABCO-PFSA-5%膜浸泡前后的红外光谱图如图6所示。从图6中可以看出,浸泡前后其结构并没有发生变化,主链结构官能团都还存在,证明所制备的膜具有良好的化学稳定性。



1—PDABCO-PFSA-2.5% 浸泡前;2—PDABCO-PFSA-2.5% 浸泡后;3—PDABCO-PFSA-5% 浸泡前;4—PDABCO-PFSA-5% 浸泡后

图 6 PDABCO-PFSA-2.5%、PDABCO-PFSA-5% 膜浸泡前后的红外光谱图

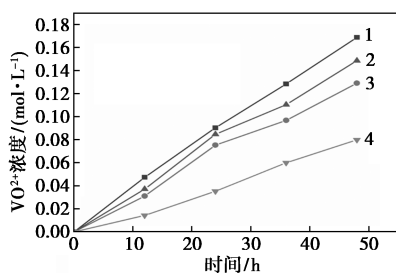
2.6 面电阻与钒离子渗透率

面电阻是评价膜电化学性能的重要参数, Recast PFSA 和共混膜的面电阻如表 3 所示。从表 3 中可以看出,加入聚合物 PDABCO 后,其面电阻有很大程度的降低,也就是其具有更高的离子传导率。Recast PFSA 的面电阻为 $0.85 \Omega \cdot \text{cm}^2$,是 PDABCO-PFSA-2.5% 膜 ($0.49 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 的 1.7 倍。相比于 DABCO-PFSA 系列共混膜,PDABCO-PFSA 共混膜具有更低的面电阻。这是由于聚合物 PDABCO 的添加,与 PFSA 侧链上的亲水基团之间形成的微相分离使其具有更低的面电阻。

表 3 Recast PFSA、DABCO-PFSA 和 PDABCO-PFSA 系列膜材料的面电阻

样品	面电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	样品	面电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Recast PFSA	0.850	PDABCO-PFSA-2.5%	0.495
DABCO-PFSA-2.5%	0.506	PDABCO-PFSA-5%	0.516
DABCO-PFSA-5%	0.625	PDABCO-PFSA-7.5%	0.596
DABCO-PFSA-7.5%	1.097		

Recast PFSA 和 DABCO-PFSA 系列膜材料在不同时间下的钒离子浓度变化情况如图 7 所示,其渗透率如表 4 所示。从图 7、表 4 中可以看出,ABCO-



1—Recast PFSA;2—DABCO-PFSA-2.5%;
3—DABCO-PFSA-5%;4—DABCO-PFSA-7.5%

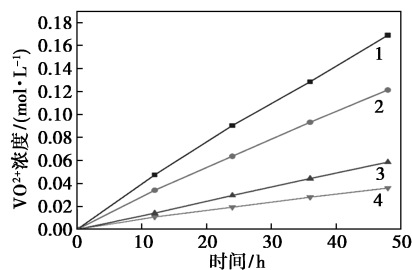
图 7 Recast PFSA 和 DABCO-PFSA 系列膜材料在不同时间下的钒离子浓度

表 4 Recast PFSA 和 DABCO-PFSA 系列膜材料的钒离子渗透率

样品	VO^{2+} 渗透率/ ($10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)
Recast PFSA	10.60
DABCO-PFSA-2.5%	8.24
DABCO-PFSA-5%	9.43
DABCO-PFSA-7.5%	5.19

PFSA-7.5% 膜的钒离子渗透率最低,是 Recast PFSA 膜的 0.5 倍。证明引入带正电荷的 D5D 结构可以有效提高膜材料的阻钒性能。

进一步研究 PDABCO-PFSA 共混膜钒离子渗透性,结果如图 8、表 5 所示。从图 8、表 5 中可以看出,随着 PDABCO-PFSA 质量分数的增加,钒离子渗透率表现出下降的趋势,与 DABCO-PFSA 共混膜相比,PDABCO-PFSA 共混膜具有更低的钒离子渗透率。PDABCO-PFSA-7.5% 膜的钒离子渗透率 ($0.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$) 最低,归因于聚合物链 PDABCO 与 PFSA 之间能形成更紧密的超分子交联网络和聚合物链 PDABCO 具有更多的阳离子。因此,制备的膜材料具有良好的阻钒性能,满足 VRB 运行的需求。



1—Recast PFSA;2—PDABCO-PFSA-2.5%;
3—PDABCO-PFSA-5%;4—PDABCO-PFSA-7.5%

图 8 Recast PFSA 和 PDABCO-PFSA 系列膜材料在不同时间下的钒离子浓度

表 5 膜材料的离子传导率、钒离子渗透率和离子选择性

样品	离子传导率/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	VO^{2+} 渗透率/ ($10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)	离子选择性/ ($10^5 \text{ S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$)
PDABCO-PFSA-2.5%	91	0.77	1.19
PDABCO-PFSA-5%	87	0.38	2.32
PDABCO-PFSA-7.5%	76	0.25	3.02
Recast PFSA	53	1.06	0.50

离子选择性是综合评价膜性能的重要参数,是离子传导率与钒离子渗透率的比值。PDABCO-

PFSA-7.5%膜的离子选择性最大,是 Recast PFSA 膜的6倍。

2.7 单电池性能

为进一步评价所制备的膜材料的单电池性能,分别测试了40、80、120、160 mA/cm²不同电流密度下的库伦效率CE、电压效率VE和能量效率EE,结果如图9所示。从图9(a)中可以看出,PDABCO-PFSA膜的CE相较于Recast PFSA有很大的提高,且随着电流密度的提高,各个膜的CE呈现上升的趋势,主要是由于高电流密度下,充放电时间的减少。PDABCO-PFSA-7.5%膜表现出最好的CE,在电流密度为160 mA/cm²下,CE达到88.43%。这也与PDABCO-PFSA-7.5%膜具有最好的阻钒性能相一致。综合来说,在电流密度80 mA/cm²的工况下,PDABCO-PFSA-7.5%的能量效率EE达到67%,高于Recast PFSA的63%。

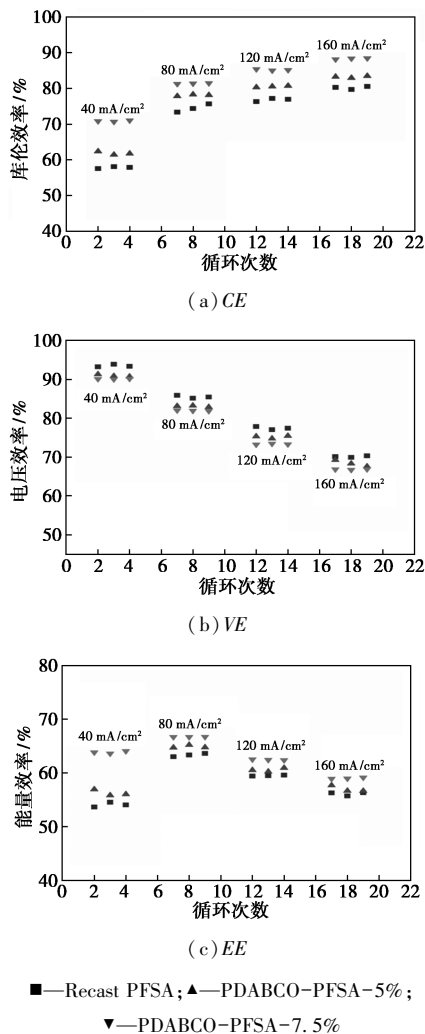


图9 Recast PFSA, PDABCO-PFSA-5%和PDABCO-PFSA-7.5%膜材料在不同电流密度下的效率

3 结论

通过对含有双阳离子D5D小分子与侧链含有磺酸基团的PFSA共混膜的性能研究,进一步优化其结构,并制备了PDABCO-PFSA共混膜。实验结果表明,阳离子与阴离子相互作用形成的超分子交联网络结构可有效提高膜的力学性能和阻钒性能。PDABCO-PFSA-2.5%拉伸强度达到12.75 MPa,高于Recast PFSA(10.7 MPa)。PDABCO-PFSA-7.5%膜的钒离子渗透率(0.25×10^{-6} cm²/min)最低,因此PDABCO-PFSA-7.5%膜的离子选择性最大,达到Recast PFSA膜的6倍。PDABCO-PFSA-7.5%膜表现出最好的库伦效率,在电流密度160 mA/cm²下,CE达到88.43%。表明PDABCO-PFSA-7.5%膜材料性能均高于Recast PFSA,对VRB在实际中的应用具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Arbabzadeh M, Johnson J X, De Kleine R, *et al.* Vanadium redox flow batteries to reach greenhouse gas emissions targets in an off-grid configuration[J]. *Applied Energy*, 2015, 146:397-408.
- [2] Jiang Z, Jiang Z J. Plasma techniques for the fabrication of polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 456:85-106.
- [3] Xu Y, Wei W, Cui Y, *et al.* Sulfonated polyimide/phosphotungstic acid composite membrane for vanadium redox flow battery applications[J]. *High Performance Polymers*, 2018, 31(6):679-685.
- [4] Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti M H, Hajimolana S A, *et al.* Progress in flow battery research and development[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(8):R55.
- [5] Sum E, Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery[J]. *Journal of Power Sources*, 1985, 16(2):85-95.
- [6] 陈金庆,汪钱,王保国.全钒液流电池关键材料研究进展[J]. *现代化工*, 2006, (9):21-24.
- [7] Chen F, Che X, Ren X, *et al.* Polybenzimidazole and polyvinylpyrrolidone blend membranes for vanadium flow battery[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(6):060511.
- [8] Lin C H, Yang M C, Wei H J. Amino-silica modified Nafion membrane for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282:562-571.
- [9] Jiang B, Wu L, Yu L, *et al.* A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510:18-26.
- [10] Vijayakumar M, Bhuvaneshwari M S, Nachimuthu P, *et al.* Spectroscopic investigations of the fouling process on Nafion membranes in vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366(1-2):325-334.

(下转第161页)

- of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(12): 7610–7672.
- [5] 习近平在第 75 届联合国大会一般性辩论上做出的讲话[EB/OL]. https://news.cnr.cn/native/gd/20201002/t20201002_525286017_1.shtml, 2020–10–02.
- [6] Wang W, Wang S, Ma X, *et al.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(7): 3703–3727.
- [7] Bushuyev O S, De Luna P, Dinh C T, *et al.* What Should we make with CO₂ and how can we make it? [J]. *Joule*, 2018, 2(5): 825–832.
- [8] Li J, Wang Z, McCallum C, *et al.* Constraining CO coverage on copper promotes high-efficiency ethylene electroproduction [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(12): 1124–1131.
- [9] Howarth R W, Ingraggea A. Should fracking stop? [J]. *Nature*, 2011, 477: 271–275.
- [10] Hori Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes [M]. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York: Springer New York, 2008: 89–189.
- [11] Elouarzaki K, Kannan V, Jose V, *et al.* Recent trends, benchmarking, and challenges of electrochemical reduction of CO₂ by molecular catalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(24): 1900090.
- [12] Hori Y, Suzuki S. Electrolytic reduction of bicarbonate ion at a mercury electrode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1983, 130: 2387–2390.
- [13] Jiang Y, Wang X, Duan D, *et al.* Structural reconstruction of Cu₂O superparticles toward electrocatalytic CO₂ reduction with high C₂₊ products selectivity [J]. *Advanced Science (Weinh)*, 2022, 9(16): e2105292.
- [14] Lv J J, Jouny M, Luc W, *et al.* A highly porous copper electrocatalyst for carbon dioxide reduction [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(49): e1803111.
- [15] Zhang T, Bui J C, Li Z, *et al.* Highly selective and productive reduction of carbon dioxide to multicarbon products via in situ CO management using segmented tandem electrodes [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 202–211.
- [16] Wang X, Ou P, Ozden A, *et al.* Efficient electrosynthesis of n-propanol from carbon monoxide using a Ag-Ru-Cu catalyst [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(2): 170–176.
- [17] Xie Y, Ou P, Wang X, *et al.* High carbon utilization in CO₂ reduction to multi-carbon products in acidic media [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(6): 564–570.
- [18] Wang X, Wang Z, García de Arquer F P, *et al.* Efficient electrically powered CO₂-to-ethanol via suppression of deoxygenation [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(6): 478–486.
- [19] Cai Y, Fu J, Zhou Y, *et al.* Insights on forming N, O-coordinated Cu single-atom catalysts for electrochemical reduction CO₂ to methane [J]. *Nature Communication*, 2021, 12(1): 586.
- [20] Peng J, Zhang W, Liu Q, *et al.* Prussian blue analogues for sodium-ion batteries: Past, present, and future [J]. *Adv Mater*, 2022, 34(15): e2108384.
- [21] Yang X, Tang Y B, Huang X, *et al.* Lithium ion battery application of porous composite oxide microcubes prepared via metal-organic frameworks [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 284: 109–114.
- [22] Wang H, Wei L, Duan B, *et al.* Prussian blue analogue Cu₃[Fe(CN)₆]₂ derived N-doped Cu/Fe₃C clusters as an excellent non-noble metal ORR catalyst for microbial fuel cells [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 877: 114556.
- [23] Tan Y C, Lee K B, Song H, *et al.* Modulating local CO₂ concentration as a general strategy for enhancing C—C coupling in CO₂ electroreduction [J]. *Joule*, 2020, 4(5): 1104–1120.
- [24] Gu J, Liu S, Ni W, *et al.* Modulating electric field distribution by alkali cations for CO₂ electroreduction in strongly acidic medium [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(4): 268–276.
- [25] Wang X, Ou P, Wicks J, *et al.* Gold-in-copper at low *CO coverage enables efficient electromethanation of CO₂ [J]. *Nature Communication*, 2021, 12(1): 3387. ■
- (上接第 155 页)
- [11] Aziz M A, Shanmugam S. Zirconium oxide nanotube–Nafion composite as high performance membrane for all vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 36–44.
- [12] Gottesfeld S, Dekel D R, Page M, *et al.* Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 375: 170–184.
- [13] 乔宗文, 陈涛. 燃料电池交联型聚砜阴离子交换膜的性能研究 [J]. *现代化工*, 2022, 42(7): 171–175.
- [14] Lourenssen K, Williams J, Ahmadpour F, *et al.* Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 25: 100844.
- [15] Chen Y, Zhang S, Jin J, *et al.* Poly(phthalazinone ether ketone) amphoteric ion exchange membranes with low water transport and vanadium permeability for vanadium redox flow battery application [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 8207–8218.
- [16] Chu F, Chu X, Lv T, *et al.* Amphoteric membranes based on sulfonated polyether ether ketone and imidazolium-functionalized polyphenylene oxide for vanadium redox flow battery applications [J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(19): 5041–5050.
- [17] Wang G, Zhang M, He Z, *et al.* Novel amphoteric ion exchange membranes by blending sulfonated poly(ether ether ketone) with ammonium polyphosphate for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(25): 50592.
- [18] 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.
- [19] Wang S, He Z, Wang X, *et al.* Ultrathin semi-interpenetrating network membranes based on perfluorinated sulfonic acid resin and polydivinylbenzene with declined hydrogen crossover for proton exchange membrane fuel cell [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(8): 084508.
- [20] Dong Z, Di M, Hu L, *et al.* Hydrophilic/hydrophobic-bi-comb-shaped amphoteric membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 608: 118179. ■