

研究报告

# 聚苯胺复合离子膜及液流电池性能研究

李雅倩, 王 权, 张可欣, 刘巧鸿\*, 宋 芃, 安全福

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 铁-铬氧化还原液流电池(ICRFB)相对成本较低,在大规模储能领域中具有较好的应用前景。其中,质子交换膜作为铁-铬氧化还原液流电池的重要组件,对电池储能效率具有较大影响,因此开发新型高性能质子交换膜材料至关重要。本研究通过在 Nafion 膜中掺杂聚苯胺纳米管(PANI),成功制备了一系列不同掺杂量的聚苯胺复合离子膜。PANI 纳米管的引入提高了膜的保水率和尺寸稳定性,并增强了质子传导性能。实验结果表明,Nafion/PANI-0.5 膜在 80 °C 下的质子电导率达到  $223.4 \times 10^{-2}$  S/cm。采用该膜的 ICRFB 单电池在电流密度为 100 mA/cm<sup>2</sup> 时,库仑效率(CE)和能量效率(EE)均优于 Nafion 膜,分别达到 97.9% 和 87.2%。本研究制备的 Nafion/PANI-0.5 膜在 ICRFB 中的应用中展现出良好的性能,为提升液流电池储能系统的整体效能提供了新的思路。

**关键词:** 铁铬液流电池; 聚苯胺纳米管; 质子交换膜; 质子传导率

**中图分类号:** TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0001-11

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.001

随着全球经济的快速增长,能源危机和环境污染成为当今社会面临的两个主要挑战。为了应对这些挑战,国际社会提出了“碳中和”和“碳达峰”的目标,旨在推动能源结构的转型。在此背景下,发展清洁、可再生的新能源技术已经成为各国关注的重点。为了更好地利用清洁能源,大规模储能系统是必不可少的,氧化还原液流电池(RFB)因其效率高、循环寿命长、对环境影响小、本质安全、易于扩展、操作灵活、响应时间快等优点而备受关注<sup>[1-6]</sup>。目前的氧化还原液流电池主要包括全钒液流电池<sup>[7]</sup>、铁铬液流电池、有机液流电池<sup>[8]</sup>与锌基液流电池<sup>[9]</sup>。其中铁-铬氧化还原液流电池(ICRFB)利用酸性水溶液中可溶的 Fe(II)/Fe(III)和 Cr(II)/Cr(III)的氧化还原反应,实现了电能与化学能的相互转换。与广泛使用

的钒氧化还原液流电池相比,ICRFB 在充放电过程中展现出相似的能量效率(EE),并且具备材料成本低、环境友好等优势,具有较好的产业化与市场推广应用前景。

质子交换膜(PEM)在铁-铬氧化还原液流电池中起着关键作用,其性能直接影响电池的整体表现。PEM 的核心功能是实现质子的定向传输<sup>[10]</sup>,同时阻止电解液中的氧化还原物种(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>和 Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup>离子)相互扩散,从而维持电池正负极之间的电荷平衡,确保电化学反应的进行<sup>[11-12]</sup>。然而,目前 PEM 存在诸多亟待解决的问题。以广泛应用的全氟磺酸膜(Nafion 系列产品<sup>[13-16]</sup>)为例,其质子传导率对湿度的依赖性很高,需要高度水合的条件来保持膜的湿化从而实现良好的质子传导率,但过高的

收稿日期: 2024-12-10; 修改稿收到日期: 2025-01-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3805300)

第一作者简介: 李雅倩(1998-),女,河南郑州人,硕士,主要研究方向为膜分离。\* 通讯作者, E-mail: liuqiaohong@bjut.edu.cn

引用本文: 李雅倩,王 权,张可欣,等. 聚苯胺复合离子膜及液流电池性能研究[J]. 膜科学与技术,2025,45(2):1-11.

Citation: Li Y Q, Wang Q, Zhang K X, et al. Study on properties of polyaniline-based composite ionic membranes and flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 1-11.

吸水率会导致膜出现溶胀问题<sup>[17]</sup>。此外传统 PEM 膜还存在离子选择性不足的问题,难以有效阻止电解液中氧化还原物种的相互扩散,这会导致电池正负极之间的电荷失衡,降低电池的库伦效率和能量效率。为了解决上述问题,在膜中嵌入表面功能化纳米填料已成为一种有效的策略<sup>[18]</sup>。纳米填料的引入有助于构建新的质子传输通道,提升膜的保水率与尺寸稳定性,还能增强离子阻隔性能<sup>[19-21]</sup>。如 Yang 等<sup>[22]</sup>利用负载 ZIF-67 的聚吡咯纳米管与磺化聚酰亚胺制备复合膜,得益于保水性的提升与质子通路的优化,复合膜在 80 °C 时实现了 218.2 mS/cm 的质子传导率。Rao 等<sup>[23]</sup>在碳纳米管(CNTs)上原位生长 Schiff 碱网络(SNW-1)并进行两性离子功能化,制备的复合膜由于其丰富的 N-H 基团和多孔结构,在 80 °C 时质子传导率比 Nafion 提高 2.5 倍。Bai 等<sup>[24]</sup>在磺化聚醚醚酮膜中掺入氨基官能化多壁碳纳米管,制备的复合膜由于较窄的亲水通道以及 -SO<sub>3</sub> 与 -NH<sub>2</sub> 基团形成的酸碱对,有效阻止了铁离子和铬离子渗透。

聚苯胺(PANI)因具备优异的稳定性、简便的合成工艺、低成本、形貌多样,且自带的碱性基团可为质子迁移提供有效位点,受到广泛关注。如 Xiao 等<sup>[25]</sup>通过 N-取代反应制备了三维聚苯胺交联剂,用于交联聚苯并咪唑膜,在 80 °C 下该膜的质子传导率提高了 2.5 倍。Mehboob 等<sup>[26]</sup>使用浸涂法在 Nafion115 膜表面依次涂覆 PANI 层与 Nafion 层,所获得的复合膜的质子传导率略有下降,但表现出非常低的钒离子渗透性。由此可见,若充分利用聚苯胺纳米材料的特性,有望同步提升 PEM 膜的质子传导率与离子阻隔性,从而提高电池的综合性能。

本研究将 PANI 纳米管掺杂至 Nafion 膜中,成功制备了聚苯胺复合离子膜,并将其应用于铁-铬氧化还原液电池。通过调控 PANI 纳米管的掺杂

量,对复合膜的微观形貌、吸水率、尺寸稳定性及机械性能进行了系统表征。同时,对复合膜的质子传导率、铁铬离子的渗透率以及单电池性能进行了全面测试。研究表明,PANI 纳米管的引入提升了膜的质子传导率,降低了铁铬离子的渗透率,所获得的离子复合膜表现出优良的库伦效率(CE)和能量效率(EE)。

## 1 实验

### 1.1 材料

盐酸(38%)、硫酸(98%)、过氧化氢(30%),北京通广精细化工;苯胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP),麦克林;过硫酸铵、三氯化铬六水合物、六水氯化铝、无水氯化镁、六水氯化铁,阿拉丁;无水乙醇,福晨化学;Nafion,杜邦;四水氯化亚铁,国药沃凯。

### 1.2 PANI 纳米管的制备

取 9 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液与 1 mL 苯胺混合于烧杯中,进行 30 min 超声处理,随后加入过硫酸铵溶液(2.5 g 过硫酸铵、40 mL 去离子水),剧烈搅拌 5 min,在室温下静置 24 h。反应结束后,使用水和乙醇对混合物进行多次洗涤,将沉淀物进行干燥处理,得到黑绿色粉末状产物。

### 1.3 聚苯胺复合离子膜的制备

如图 1 所示,将适量的 PANI 纳米管分散于 NMP 中,同时在 80 °C 下将 Nafion 溶解于 NMP 中配置成 8%(质量分数)溶液。两种溶液混合后用细胞破碎技术处理 0.5 h,倒入培养皿中,在 80 °C 下干燥 24 h。干燥后的膜在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 24 h,用去离子水反复清洗,确保膜表面残留的酸溶液完全去除,最终获得聚苯胺复合离子膜。根据 PANI 纳米管掺杂量,将复合离子膜命名为 Nafion/PANI-*x*,其中 *x* 为 PANI 纳米管的质量分数(以下同)。

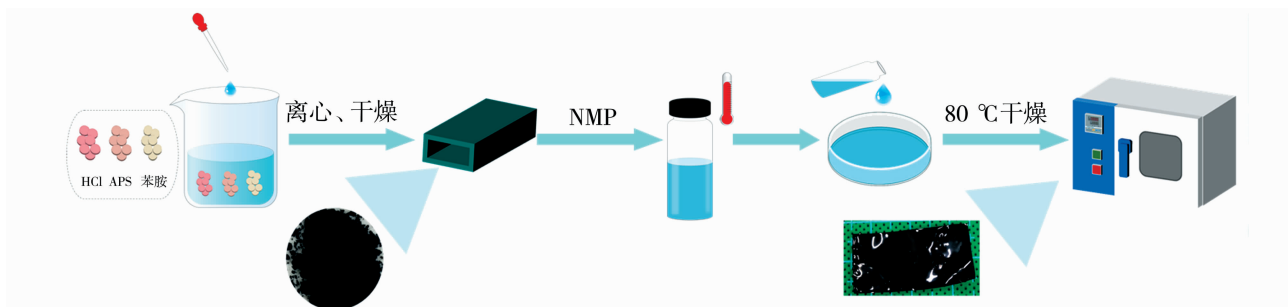


图 1 聚苯胺复合离子膜制备示意图

Fig. 1 Diagram of preparation of polyaniline-based composite ionic membrane

## 1.4 分析与表征

使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker Ver-tex70, 德国布鲁克公司)和X射线光电子能谱仪(XPS, ESCLAB 250Xi, ThermoFisher 公司)对PANI纳米管与Nafion/PANI复合膜进行分析。利用扫描电子显微镜(SEM, SU-8020, 日本哈希公司)对纳米管的微观形貌与复合膜表面微观结构进行表征。使用日本岛津万能试验机(Shimadzu AG-1, 1 kN)在室温下测试了聚合物膜的力学性能, 获得拉伸强度和断裂伸长率等数据。测试条件为: 拉伸速率2 mm/min, 样条尺寸3 cm×1 cm, 测试前将样品干燥处理。每个样品进行5次平行测试以保证结果的准确性。

复合膜的尺寸稳定性通过吸水率和溶胀率两个指标来衡量。选取尺寸为3 cm×1 cm的矩形样条, 真空干燥后记录样条的初始质量( $W_0$ )和初始长度( $L_0$ )。将样条分别浸泡于20、40、60、80 °C的去离子水中2 h, 记录样条湿态下的质量( $W$ )和长度( $L$ )。

膜的吸水率(WU)通过以下公式计算:

$$WU = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

膜的溶胀率(SR)通过以下公式计算:

$$SR = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

## 1.5 性能测试

### 1.5.1 质子传导率测试

使用Princeton Applied Research Model 2273电化学工作站评估了复合膜的质子传导率。测试通过四电极交流阻抗法在100%相对湿度下进行, 测试频率为1 Hz~1 MHz, 振幅为10 mV, 测试温度为20~80 °C, 样品尺寸为3 cm×1 cm。测试前所有样品均在1 mol/L的硫酸溶液中活化48 h, 完全质子化后用去离子水反复冲洗, 除去残留的硫酸。通过以下公式计算膜材料的质子传导率( $\sigma$ ):

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (3)$$

式中: $R$ 为膜的表面电阻,  $\Omega$ ;  $L$ 为两个电极之间的距离, cm;  $A$ 为膜的横截面积,  $\text{cm}^2$ 。

### 1.5.2 渗透测试

采用H型电解池测量了膜对铁离子和铬离子的阻隔性。在左液侧放置50 mL 1 mol/L  $\text{FeCl}_3$ /1 mol/L  $\text{CrCl}_3$ /3 mol/L HCl水溶液, 在右液侧放

置50 mL 1 mol/L  $\text{AlCl}_3$ /3 mol/L HCl水溶液, 以确保两侧离子强度的平衡。测试在65 °C进行, 有效膜面积为3.1  $\text{cm}^2$ 。每隔一定时间, 用紫外可见分光光度计测量右液侧 $\text{FeCl}_3$ 或 $\text{CrCl}_3$ 的浓度。膜的渗透性( $K$ )通过以下方程计算:

$$V_R \frac{dC_R(t)}{dt} = A \frac{P}{l} [C_L - C_R(t)] \quad (4)$$

式中: $C_R(t)$ 和 $C_L$ 分别为左右溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ / $\text{Cr}^{3+}$ 的浓度, mol/L;  $P$ 为 $\text{Fe}^{3+}$ / $\text{Cr}^{3+}$ 渗透率,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $A$ 为PEM的面积,  $\text{cm}^2$ ;  $l$ 为PEM的厚度, cm;  $V_R$ 为右侧溶液的体积, L。

### 1.5.3 电池性能测试

使用武汉之升一体化液流单电池测试系统(YTH-1)对不同膜在铁铬液流电池(ICRFB)中的自放电情况进行测试。电池首先以100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电至50%的荷电状态(SOC), 随后使其处于静止状态, 直至电压降至0.4 V。此过程中, 开路电压(OCV)的变化可以反映铁离子或铬离子穿透膜的情况。在测试装置中, 膜由两块石墨毡夹紧, 石墨毡通过两块硅胶垫片固定, 并用两块石墨板进一步压紧, 膜的有效面积为2×2  $\text{cm}^2$ 。正负两极均配备20 mL的混合电解液(1 mol/L  $\text{FeCl}_2$ /1 mol/L  $\text{CrCl}_3$ /3 mol/L HCl/0.008 mol/L  $\text{BiCl}_3$ ), 旨在减少交叉污染的影响。该混合电解液通过循环泵在电池的正、负半段循环, 循环液流速保持在87.4 mL/min。为优化 $\text{Cr}^{2+}$ / $\text{Cr}^{3+}$ 氧化还原对的电化学反应动力学和可逆性, 并有效抑制析氢副反应的发生, 电池的操作温度设定为65 °C。测试过程中, 设定电流密度范围为60~180  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 电压(CV)范围为0.7~1.2 V。此外, 在100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒定电流密度下进行充放电循环试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PANI纳米管及复合膜的表征

为了验证PANI纳米管的成功制备, 本研究采用红外光谱(FTIR)、XPS对产物的化学组成进行分析, 并利用SEM表征了其微观形貌。PANI的化学结构如图2(a)所示。从图2(b)的FTIR图中, 3434  $\text{cm}^{-1}$ 处观察到了N-H基团的特征峰; 1570  $\text{cm}^{-1}$ 和1487  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别对应醌环和苯环中 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的拉伸振动; 1294  $\text{cm}^{-1}$ 和1244  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于苯环的C-N拉伸振动, 1130  $\text{cm}^{-1}$ 和800  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于芳香C-H面

内弯曲振动和1,4-二取代苯环中的C—H的面外变形。这些特征峰的存在证明了聚苯胺纳米填料的成功制备。在图2(c)的XPS图中,398.8 eV处的N 1s能谱峰呈现非对称性,可分解为三个独立的峰,分别位于398.7 eV、400.3 eV和403.85 eV,对应奎宁类亚胺( $-\text{N}=\text{}$ )结构、带离域正电荷的自由基阳离子氮原子以及亚胺离子( $-\text{NH}^+-$ )。这些

特征进一步确认了产物的化学组成。此外,图2(d)的电镜图像清晰展示了产物的形貌特征。图中可见产物为管状结构,管径分布较均匀,外径范围为120~180 nm,内径介于70~120 nm,而长度则呈现出较大的变化范围,从380 nm到4 500 nm不等。上述化学组成分析与形貌表征验证了PANI纳米管的成功制备。

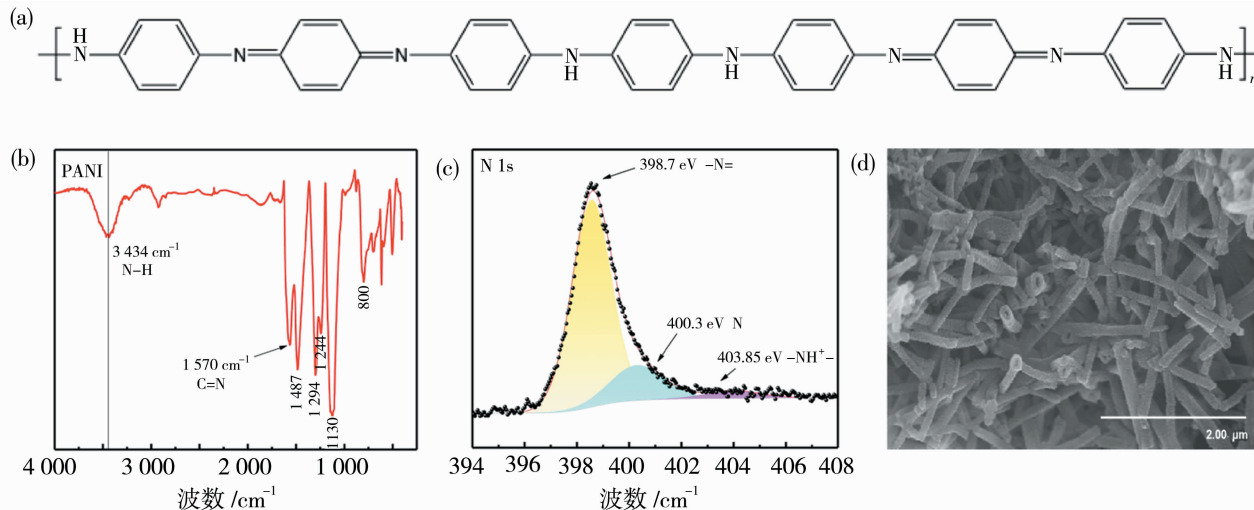


图2 PANI的结构图(a)、红外光谱图(b)、XPS图(c)和SEM图(d)

Fig. 2 Structure image (a), FTIR spectra (b), XPS spectra (c) and SEM image (d) of PANI

在成功制备 PANI 纳米管后,本研究通过共混法制备了聚苯胺复合离子膜。为验证复合膜的成功制备,对膜表面进行了 FTIR 和 XPS 分析,结果分别如图3(a)和3(b)所示。与纯 Nafion 膜的 FTIR 谱图相比,聚苯胺复合离子膜的红外光谱中不仅观

察到 Nafion 的典型特征峰,还在  $3\,434\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,570\text{ cm}^{-1}$  处观察到了聚苯胺纳米管的特征峰。此外,在复合膜的 XPS 图谱中也检测到了聚苯胺的特征 N 1s 峰,这些结果充分证明了聚苯胺复合离子膜的成功制备。

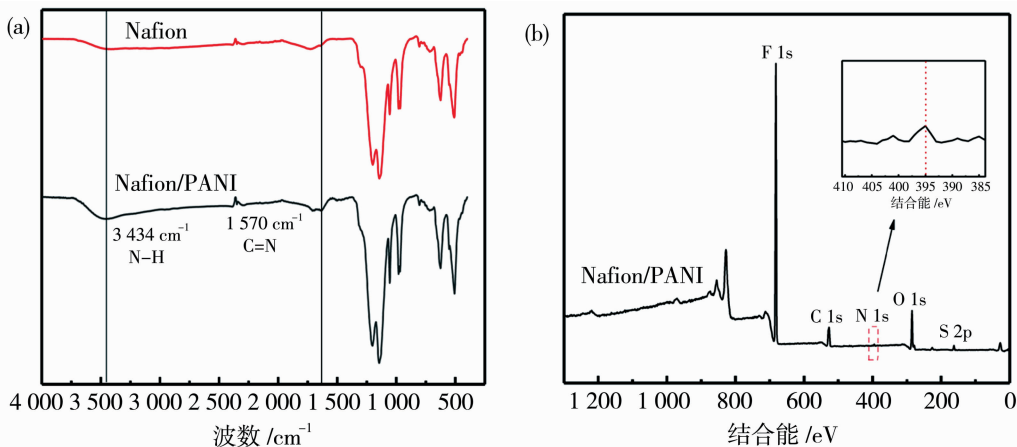


图3 Nafion膜、聚苯胺复合离子膜的红外光谱图(a)和XPS图(b)

Fig. 3 FTIR spectra (a) and XPS spectra (b) of Nafion and polyaniline-based composite ionic membrane

## 2.2 复合膜的性能测试

吸水率是衡量质子膜吸收与保持水分能力的关

键指标,与质子的迁移效率密切相关。在质子交换膜的工作机制中,水分子作为重要介质,能够促进磺



酸基团的解离,并通过形成氢键网络实现质子的高效传递。然而,过量的水分会削弱膜的机械强度,从而降低电池的整体效率。因此,针对不同聚苯胺纳米管掺杂量的复合膜,在 20~80 °C 的温度区间内进行了吸水率和溶胀性能测试。如图 4(a)所示,所有测试样本的吸水率均随温度升高而增加。例如,重塑后的 Nafion 膜在 20 °C 时吸水率为 20.3%,80 °C 时增加至 39.8%。随着聚苯胺纳米管含量的增加,复合膜的吸水性能明显增强,这主要归因于聚苯胺纳米管的大比表面积和管状结构,能够有效吸收并储存更多水分,提升膜的保水性能。例如, Nafion/PANI-0.5 膜在 20 °C 和 80 °C 时的吸水率分别为 25.3% 和 43.3%, Nafion/PANI-1.5 膜在 20 °C 和 80 °C 时的吸水率分别为 29.5% 和 48.8%。然而,当聚苯胺纳米管质量分数进一步增加至 2% 时,吸水率却出现下降,这可能是由于填料的局部聚集效应所致。

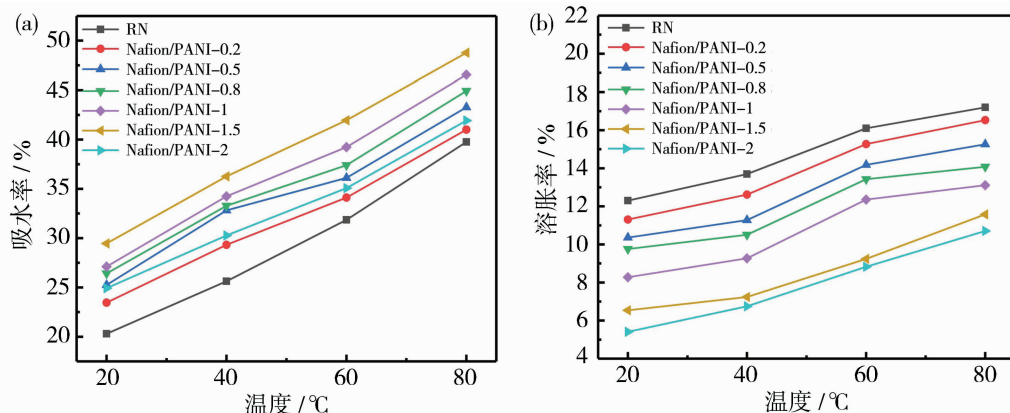


图4 Nafion膜和聚苯胺复合离子膜的吸水率(a)、溶胀率(b)

Fig. 4 Water absorption (a) and swelling rate (b) of Nafion and polyaniline-based composite ionic membrane

离子交换容量(IEC)与质子传导率是衡量 PEM 膜性能的关键指标,直接影响膜的质子导电率及其在电化学应用中的效率。因此,本研究对重塑 Nafion 膜与聚苯胺复合离子膜的 IEC 值与质子传导率值展开测试。如表 1 所示, Nafion 膜的 IEC 值为 0.96 mmol/g。随着填料含量的提升,复合膜的 IEC 值逐渐增大,这一现象可归因于盐酸掺杂态的聚苯胺未经过氨水处理,表面上仍残留有盐酸基团。在测试中,复合膜经 NaCl 置换后,释放出残留盐酸中的氢离子,致使 IEC 值提高。不同温度下的质子传导率如图 5(a)所示,当温度从 20 °C 升高至 80 °C, Nafion 膜的质子传导率从  $75.9 \times 10^{-2}$  S/cm 增至  $149.7 \times 10^{-2}$  S/cm, Nafion/PANI-0.5 复合膜的质

此外,质子交换膜的尺寸稳定性与其吸水率之间存在着微妙的平衡关系。过高的吸水率往往伴随着严重的溶胀现象,可能导致膜与两侧电极的错位,降低电池效率。因此,提升膜的尺寸稳定性对于优化膜电极在液流电池中的性能及延长电池寿命具有至关重要的作用。尽管复合膜的吸水率和 PANI 纳米管含量呈现正相关趋势,但其溶胀率却表现出相反的变化规律。如图 4(b)所示,随着 PANI 纳米管含量的增加,复合膜的溶胀率逐渐下降。这一现象可归因于 PANI 纳米管的刚性特性,它们通过空间效应有效限制了聚合物链的运动,从而提升了膜的尺寸稳定性。例如, Nafion/PANI-0.5 膜在 20 °C 与 80 °C 时的溶胀率分别为 10.4% 与 15.3%, Nafion/PANI-1.5 膜在相同温度下的溶胀率分别为 6.5% 与 11.6%,而 Nafion/PANI-2 膜在 20 °C 与 80 °C 时的溶胀率仅为 5.4% 与 10.7%,低于其他样品。

子电导率则从  $90.3 \times 10^{-2}$  S/cm 提升至  $223.4 \times 10^{-2}$  S/cm。值得注意的是,所有测试的复合膜均展现出比纯 Nafion 膜更高的质子传导率,这可能是因为 Nafion 聚合物链上的磺酸基团与聚苯胺纳米管上 N-H 基团之间形成的静电相互作用酸碱对,促进了质子的迁移过程<sup>[27]</sup>。此外, PANI 纳米管的空心矩形纳米结构为质子传输构建了丰富的远程水化通道[如图 5(c)所示]。然而,当 PANI 纳米管的质量分数超过 0.5% 时,复合膜的质子传导率出现下降,这可能是由于填料的团聚堵塞膜的亲水性簇,导致相分离,阻碍了膜内质子传输<sup>[28]</sup>。

在液流电池系统中, PEM 膜的机械性能对电池的稳定性及其电池效率有重要影响。较高的机

械强度有助于降低膜厚度,从而减少膜电阻。如图 5(b)所示,纯 Nafion 膜的最大拉伸强度为 10.6 MPa,断裂伸长率为 123.5%。相比之下,随着 PANI 纳米管添加量的增加,复合膜的最大拉伸强

度从 11.0 MPa 逐步提升至 14.4 MPa,但断裂伸长率有所下降。这主要是由于刚性 PANI 纳米管的添加增加了复合膜的脆性,从而影响了其延展性。

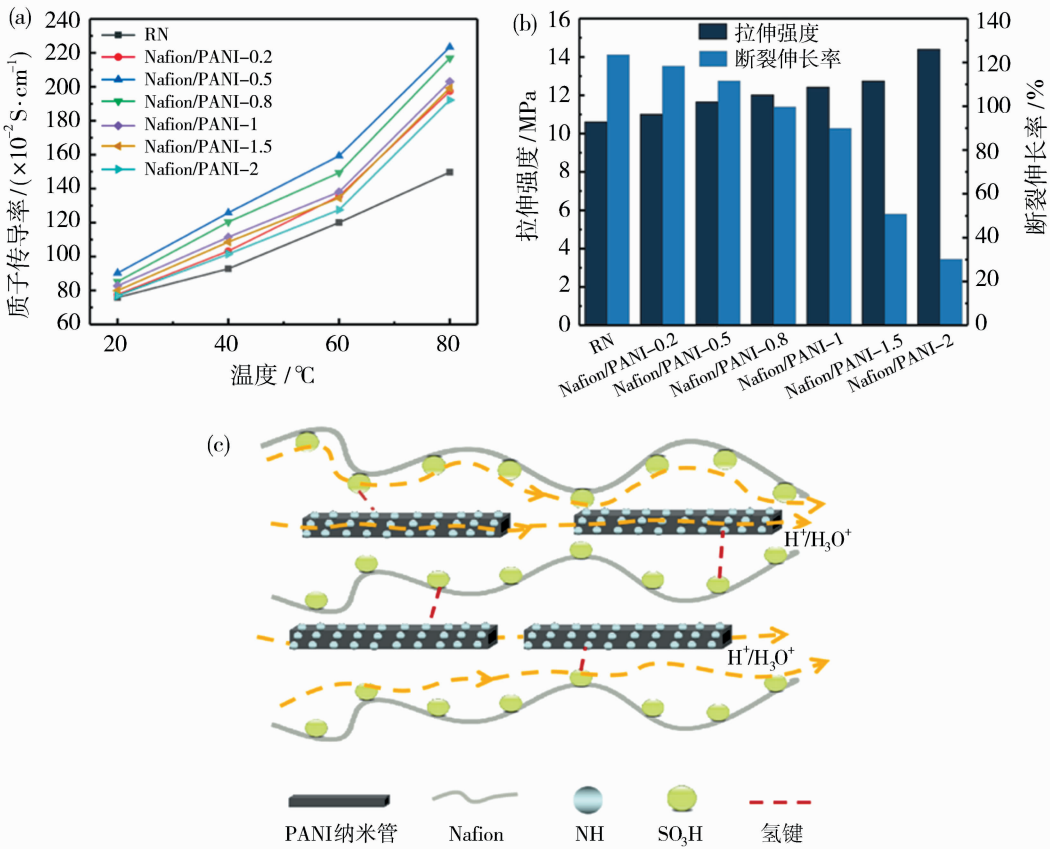


图 5 Nafion 膜、聚苯胺复合离子膜的质子传导率(a)和机械性能(b);聚苯胺复合离子膜中可能的质子转移通道及其作用机理(c)

Fig. 5 Proton conductivity (a) and mechanical properties (b) of Nafion and polyaniline-based composite ionic membrane; possible proton-transfer channel and functioning mechanism in polyaniline-based composite ionic membrane (c)

表 1 Nafion 膜和复合膜的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of Nafion and composite membranes						
膜编号	IEC/(mmol · g <sup>-1</sup> )	20 °C 的质子传导率/ (×10 <sup>-2</sup> S · cm <sup>-1</sup> )	WU/% (20 °C)	SR/% (20 °C)	拉伸强度/ MPa	断裂伸 长率/%
RN	0.96	75.9	20.3	12.3	10.6	123.5
Nafion/PANI-0.2	1.06	77.6	23.5	11.3	11.0	118.3
Nafion/PANI-0.5	1.10	90.3	25.3	10.4	11.7	111.5
Nafion/PANI-0.8	1.14	85.3	26.4	9.8	12.0	99.7
Nafion/PANI-1	1.17	82.8	27.1	8.3	12.4	89.9
Nafion/PANI-1.5	1.23	79.9	29.5	6.5	12.7	50.7
Nafion/PANI-2	1.28	76.9	24.9	5.4	14.4	30.2

为了评估膜内 PANI 纳米管的分散状态,采用 SEM 对复合膜的表面形貌进行了表征分析。如图 6 所示,SEM 图像清晰展示了不同 PANI 含量复合

膜的表面形态。具体而言,Nafion 膜的表面[图 6 (a)]呈现出光滑且均匀的特征。当 PANI 纳米管的含量逐步增加,复合膜的表面形态也随之改变:当

PANI 的含量提升至 0.5% 时,复合膜表面的填料分布较为均匀;而当填料含量增至 1%,复合膜表面开始出现轻微的聚集现象;进一步增加 PANI 含量至 1.5% 或 2% (如 Nafion/PANI-1.5 膜和 Nafion/

PANI-2 膜),膜表面则出现了明显的团聚现象。上述观察结果表明,PANI 填料的添加量直接影响了其在膜内的分散状态,同时对复合膜的表面形貌产生了显著影响。

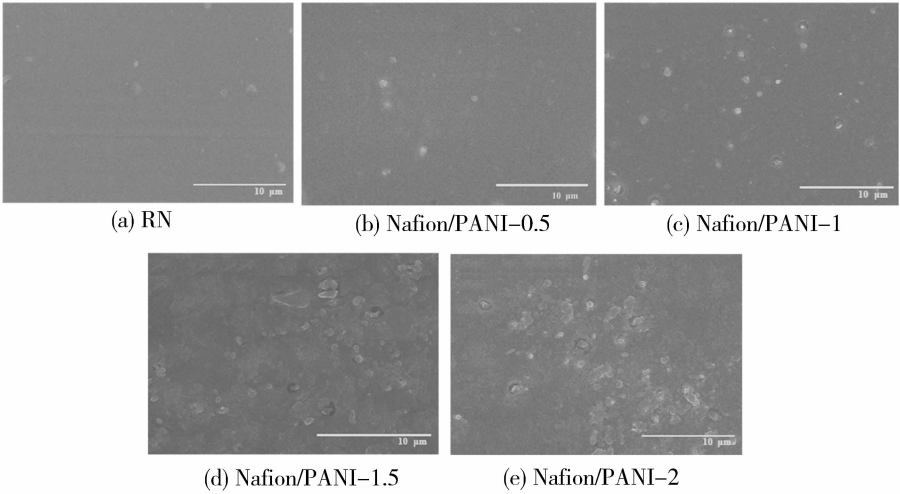


图 6 Nafion 膜、聚苯胺复合离子膜的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of Nafion and polyaniline-based composite ionic membrane

在液流电池的应用中,电解液的渗透会显著影响电池的性能。本研究对 Nafion 膜与聚苯胺复合离子膜在 65 °C 下对  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的阻隔性能进行了评估。图 7 呈现了渗透电解质中  $\text{Cr}^{3+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  浓度随时间变化的趋势。与 Nafion 膜相比,聚苯胺复合离子膜在抑制  $\text{Fe}^{3+}$  渗透方面表现出一定的优势(图 7)。随着 PANI 纳米管含量的增加, $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的渗透量呈现逐步降低的趋势,其中 Nafion/PANI-1

膜的  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的渗透量达到最低值。这主要归因于聚苯胺纳米管的引入有效阻碍了  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  离子的渗透路径。然而,当纳米管质量分数超过 1% 时, $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的渗透性却略有上升,这可能是由于聚苯胺纳米管的内径处于 70~120 nm 的范围,远大于铁离子和铬离子的直径。在高掺杂量的情况下,聚苯胺纳米管可能在膜内形成连续的通路,从而降低了对  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  交叉渗透的阻隔效果。

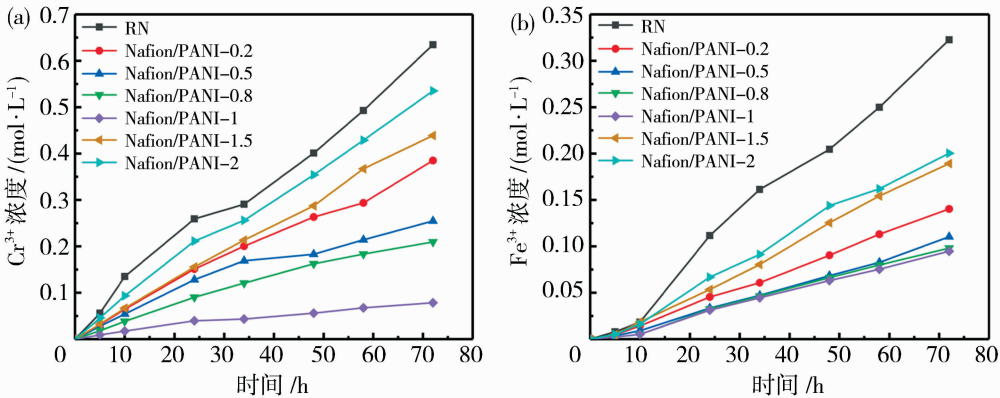


图 7 Nafion 膜、聚苯胺复合离子膜的  $\text{Cr}^{3+}$  (a) 和  $\text{Fe}^{3+}$  (b) 渗透曲线

Fig. 7 Permeability of  $\text{Cr}^{3+}$  (a) and  $\text{Fe}^{3+}$  (b) for Nafion and polyaniline-based composite ionic membrane

在实验过程中,Nafion/PANI-1.5膜和Nafion/PANI-2膜表面出现明显的团聚现象,其质子传导率和对铁、铬离子的阻隔性均低于Nafion/PANI-1

膜,因此后续实验不再采用这两种膜。接下来的研究中,对Nafion膜及聚苯胺复合离子膜在铁-铬液流电池(ICRFB)中的性能表现展开评估。图 8(a)

展示了在  $100 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下,不同膜的库仑效率(CE)、电压效率(VE)及能量效率(EE)。得益于聚苯胺复合离子膜对铁离子和铬离子更高的选择性,其对应电池的 CE 值明显高于 Nafion 膜。图 8(b)~(d)进一步显示了在  $60 \sim 180 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度范围内,Nafion 膜及聚苯胺复合离子膜的 CE、EE 和 VE 变化规律。结果表明,随着电流密度的增加,电池的 CE 值呈上升趋势,而 VE 和 EE 值

则有所下降。这主要是电流密度增大引起的欧姆损耗<sup>[29-30]</sup>与充放电时间缩短的综合影响。其中,在  $100 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下,Nafion/PANI-0.5 膜,CE 值可达 97.9%,EE 值可达 87.2%。Nafion/PANI-1 膜的电池性能低于 Nafion/PANI-0.5 膜,这主要归因于其质子传导率低于后者。因此,在后续的实验中选择使用 Nafion/PANI-0.5 膜进行进一步的测试。

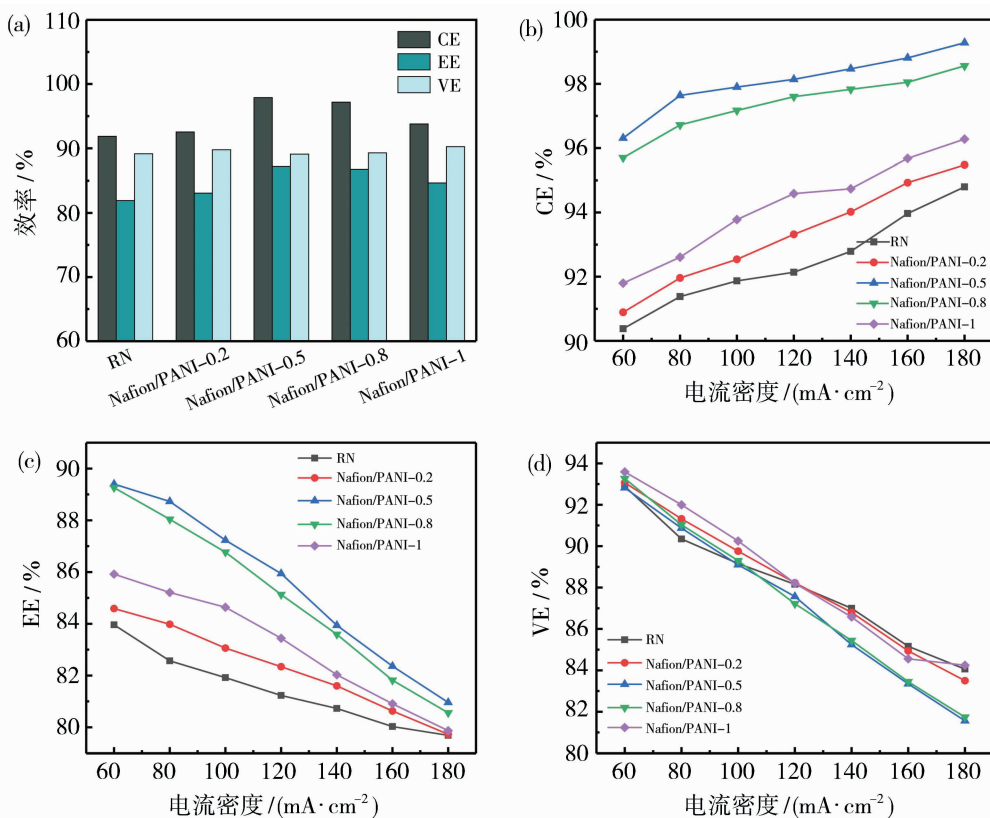


图 8 Nafion 膜、聚苯胺复合离子膜组装的 ICRFB 在电流密度为  $100 \text{ mA/cm}^2$  时的性能(a); 不同电流密度下的库仑效率(CE)(b)、能量效率(EE)(c)、电压效率(VE)(d)

Fig. 8 Performance of ICRFB assembled with Nafion and polyaniline-based composite ionic membrane at a current density of  $100 \text{ mA/cm}^2$  (a); coulombic efficiency (CE) (b), energy efficiency (EE) (c), and voltage efficiency (VE) (d) at different current densities

为比较 Nafion 膜与 Nafion/PANI-0.5 膜在单电池中的性能,本研究采用了自放电实验。如图 9(a)所示,Nafion 膜的自放电时间约为 12 h,而 Nafion/PANI-0.5 的自放电时间延长至 18 h,明显优于前者。图 9(b)展示了两个单体电池首次循环的充放电曲线。结果表明,采用 Nafion 膜的单电池在充电阶段的电压高于采用 Nafion/PANI-0.5 膜的单电池电压,但在放电阶段,其电压却低于后者。这一现象可归因于 Nafion 膜在初始阶段的内阻略

低于 Nafion/PANI-0.5 膜。然而,随着反应的进行,含有 Nafion 膜的单电池因离子渗透加剧<sup>[31-32]</sup>及副反应增多<sup>[33-34]</sup>,性能逐渐劣化。相比之下,Nafion/PANI-0.5 膜凭借更良好的离子阻隔性,减缓了容量衰减[图 9(c)]。图 9(d)展示了含有 Nafion 膜与 Nafion/PANI-0.5 的单电池在  $100 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下经过 190 次循环后的库仑效率(CE)和能量效率(EE)。尽管两者均表现出较好的循环稳定性,但 Nafion 膜单电池的 CE 和 EE 分别



下降了2.5%和3.6%,而 Nafion/PANI-0.5 膜单电池的 CE 仅下降 0.9%,EE 仅下降 1.7%。这些结果

表明,与传统 Nafion 膜相比,Nafion/PANI-0.5膜在长期循环中能更好地保持电化学性能的稳定性。

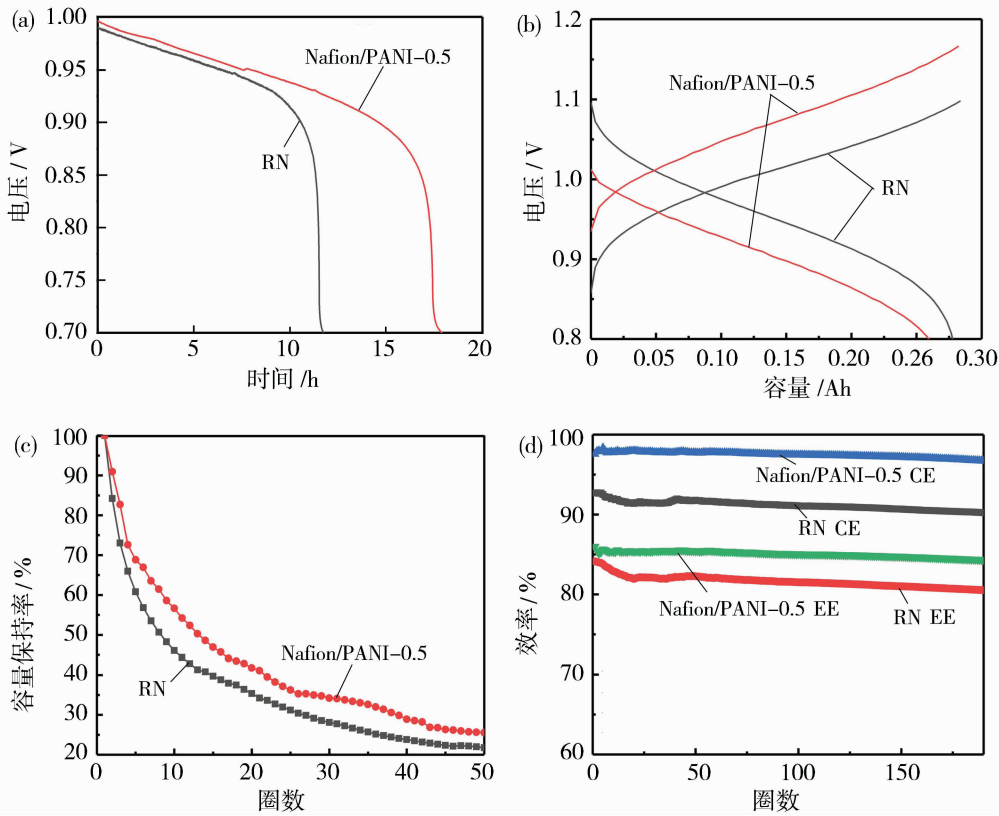


图 9 Nafion 膜、Nafion/PANI-0.5 膜的自放电曲线(a)、充放电曲线(b);Nafion 膜、Nafion/PANI-0.5 膜在 100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的放电容量衰减(c);在电流密度为 100 mA/cm<sup>2</sup> 时,Nafion 膜、Nafion/PANI-0.5 膜的长期稳定性测试(d)

Fig. 9 Self-discharge curves (a) and charge-discharge curves (b) of Nafion and Nafion/PANI-0.5 membrane; the discharge capacity attenuation of Nafion and Nafion/PANI-0.5 membrane at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup> (c); long-term stability test of Nafion and Nafion/PANI-0.5 membrane at current density of 100 mA/cm<sup>2</sup> (d)

### 3 结论

本研究通过苯胺与过硫酸铵自组装合成聚苯胺(PANI)纳米管,并将其引入 Nafion 膜中,成功制备出高性能的聚苯胺复合离子膜,应用于铁-铬氧化还原液流电池(ICRFB)。PANI 纳米管的加入在一定程度上提高了膜的保水性,抑制了溶胀现象,同时增强了膜的机械强度及对铁、铬离子的阻隔性能。在最佳掺杂量下,Nafion/PANI-0.5 复合膜在 80 ℃时的质子传导率达到  $223.4 \times 10^{-2}$  S/cm,并在单电池测试中表现出良好的性能。在 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,搭载该膜的单电池在库仑效率(CE)和能量效率(EE)方面分别达到 97.9%和 87.2%。此外,得益

于 Nafion/PANI-0.5 膜对铁离子和铬离子渗透性的抑制,电池的自放电时间得到有效延长。在 190 次的充放电循环试验中,搭载 Nafion/PANI-0.5 膜的单电池在 CE 和 EE 方面持续优于 Nafion 膜,同时显示出更低的放电容量衰减率。这些结果表明,Nafion/PANI-0.5 复合膜在质子传导性能、电池效率和循环稳定性方面具有综合优势,展示了其在 ICRFB 应用中的潜在价值。

#### 参考文献:

[1] Yuan Z, Duan Y, Zhang H, *et al.* Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(2):441-447.

- [2] Jia C, Pan F, Zhu Y, *et al.* Hig-henergy density non-aqueous all redox flow lithium battery enabled with a polymeric membrane[J]. *Sci Adv*, 2015, 1(10):e1500886.
- [3] Skyllas-Kazacos M, Cao L, Kazacos M, *et al.* Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery — A review[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(13):1521-1543.
- [4] Sun C, Zhang H. Review of the development of first-generation redox flow batteries: iron-chromium system[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(1):e202101798.
- [5] Li X, Zhang H, Mai Z, *et al.* Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(4):1147-1160.
- [6] Leung P, Li X, Ponce de León C, *et al.* Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(27): 10125-10156.
- [7] Liao J, Lu M, Chu Y, *et al.* Ultra-low vanadium ion diffusion amphoteric ion-exchange membranes for all-vanadium redox flow batteries[J]. *Power Sources*, 2015, 282:241-247.
- [8] Noh C, Chung Y, Kwon Y. Optimization of iron and cobalt based organometallic redox couples for long-term stable operation of aqueous organometallic redox flow batteries[J]. *Power Sources*, 2021, 495:229799.
- [9] Gong K, Ma X, Conforti K, *et al.* A zinc-iron redoxflow battery under \$100 per kW · h of system capital cost [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(10):2941-2945.
- [10] Pasadakis-Kavounis A, Arslan F, Radmer Almind M, *et al.* Tuning polybenzimidazole-derived crosslinked interpenetrating network membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *Supercaps*, 2023, 6:e202300176.
- [11] Yang P, Xuan S, Long J, *et al.* Fluorine-containing branched sulfonated polyimide membrane for vanadium redox flow battery applications[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 23(5):3695-3707.
- [12] Peng S, Wu X, Sun S, *et al.* A morphology strategy to disentangle conductivity-selectivity dilemma in proton exchange membranes for vanadium flow batteries[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2018, 116:126-136.
- [13] Yu L, Lin F, Xu L, *et al.* Structure-property relationship study of Nafion XL membrane for high rate, long-lifespan, and all-climate vanadium flow batteries[J]. *RSC Adv*, 2017, 50(7):31164-31172.
- [14] Kim R, Yuk S, Lee J H, *et al.* Scaling the water cluster size of Nafion membranes for a high performance Zn/Br redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2018, 564: 852-858.
- [15] Oldenburg F J, Nilsson E, Schmidt T J, *et al.* Tackling capacity fading in vanadium redox flow batteries with amphoteric PBI/Nafion bilayer membranes[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(12):2620-2627.
- [16] Dai J, Dong Y, Yu C, *et al.* A novel Nafion-g-PSBMA membrane prepared by grafting zwitterionic SBMA onto Nafion via SI-ATRP for vanadium redox flow battery application[J]. *J Membr Sci*, 2018, 554:324-330.
- [17] Li N, Guiver M D. Ion transport by nanochannels in ion-containing aromatic copolymers [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(7): 2175-2198.
- [18] Ma J, Yuan J, Ming W, *et al.* Non-traditional processing of carbon nanotubes: A review[J]. *Alex Eng J*, 2022, 61(1): 597-617.
- [19] Zhang G, Li R, Wang X, *et al.* The inhibiting water uptake mechanism of main-chain type *N*-spirocyclic quaternary ammonium ionene blended with polybenzimidazole as anion exchange membrane[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 291: 120950.
- [20] Da Trindade L G, Borba K M N, Zanchet L, *et al.* SPEEK-based proton exchange membranes modified with MOF-encapsulated ionic liquid[J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 236: 121792.
- [21] Ru C, Li Z, Zhao C, *et al.* Enhanced proton conductivity of sulfonated hybrid poly(arylene ether ketone) membranes by incorporating an amino-sulfo bifunctionalized metal-organic framework for direct methanol fuel cells [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(9): 7963-7973.
- [22] Yang J, Lin J, Sun S, *et al.* Multidimensional network of polypyrrole nanotubes loaded with ZIF-67 to construct multiple proton transport channels in composite proton exchange membranes for fuel cells[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 152: 75-85.
- [23] Rao Z, Zhu D, Xu Y, *et al.* Enhanced proton transfer in proton-exchange membranes with interconnected and zwitterion-functionalized covalent porous material structures[J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(11): e202202279.
- [24] Bai E, Sun C, Zhu H, *et al.* Amino-functionalized multi-walled carbon nanotube/SPEEK hybrid proton exchange membrane for iron-chromium redox flow battery[J]. *Batteries Supercaps*, 2024, 7(6): e202400007.
- [25] Xiao Y, Ma Q, Shen X, *et al.* Facile preparation of polybenzimidazole membrane crosslinked with three-dimensional polyaniline for high-temperature proton exchange membrane[J]. *J Power Sources*, 2022, 528: 231218.

- [26] Mehboob S, Lee J Y, Ahn J H, *et al.* Perfect capacity retention of all-vanadium redox flow battery using Nafion/polyaniline composite membranes[J]. *J Ind Eng Chem*, 2023, 121: 348-357.
- [27] Nagarale R K, Gohil G S, Shahi V K. Sulfonated poly (ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane[J]. *J Membr Sci*, 2006, 1(280): 389-396.
- [28] Cui Y, Liu Y, Wu J, *et al.* Porous silicon-aluminium oxide particles functionalized with acid moieties: An innovative filler for enhanced Nafion-based membranes of direct methanol fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2018, 403: 118-126.
- [29] Xu H, Chen K, Guo X, *et al.* Synthesis of novel sulfonated polybenzimidazole and preparation of cross-linked membranes for fuel cell application[J]. *Polymer*, 2007, 48(19): 5556-5564.
- [30] Krishnan N N, Lee H J, Kim H J, *et al.* Sulfonated poly (ether sulfone)/sulfonated polybenzimidazole blend membrane for fuel cell applications[J]. *Eur Polym J*, 2010, 46(7): 1633-1641.
- [31] Naresh R P, Mariyappan K, Dixon D, *et al.* Investigations on new electrolyte composition and modified membrane for high voltage Zinc-Manganese hybrid redox flow batteries[J]. *Supercaps*, 2021, 4(9): 1464-1472.
- [32] Haisch T, Ji H, Holtz L, *et al.* Half-cell state of charge monitoring for determination of crossover in VRFB-considerations and results concerning crossover direction and amount[J]. *Membranes*, 2021, 11(4): 232.
- [33] Tang A, Bao J, Skyllas-Kazacos M. Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(24): 10737-10747.
- [34] Zeng Y K, Zhao T S, Zhou X L, *et al.* A hydrogen-ferri ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of iron-chromium redox flow batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 352: 77-82.

## Study on properties of polyaniline-based composite ionic membranes and flow batteries

LI Yaqian, WANG Quan, ZHANG Kexin, LIU Qiaohong,  
SONG Peng, AN Quanfu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The iron-chromium redox flow battery (ICRFB) has relatively low costs and shows promising application prospects in large-scale energy storage fields. Among them, the proton exchange membrane, as an important component of iron-chromium redox flow battery, has a significant impact on the battery's energy storage efficiency. Therefore, it is crucial to develop new high-performance proton exchange membrane materials. In this study, a series of composite proton exchange membranes with varying doping levels were successfully prepared by incorporating polyaniline (PANI) nanotubes into Nafion membranes. The introduction of nanotubes improved the water retention capacity and dimensional stability of the membranes while enhancing their proton conductivity. Experimental results showed that the proton conductivity of the Nafion/PANI-0.5 membrane reached  $223.4 \times 10^{-2}$  S/cm at 80 °C. The ICRFB single cell using this membrane achieved a coulombic efficiency (CE) and energy efficiency (EE) superior to those of the Nafion membrane at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>, reaching 97.9% and 87.2%, respectively. The Nafion/PANI-0.5 membrane prepared in this study demonstrated great performance in ICRFB applications, providing a promising strategy to enhance the overall efficiency of redox flow battery energy storage systems.

**Key words:** iron-chromium redox flow battery; polyaniline nanotubes; proton exchange membrane; proton conductivity