

吡啶型部分氟化含金刚烷结构聚芳醚膜的制备及钒液流电池性能研究

张欣妍, 张本贵*, 姜思男, 庞欣雨, 李 涛, 杨余超, 张淞玮

(沈阳化工大学 化学工程学院, 沈阳 110142)

摘要: 钒液流电池(VRFB)具有高本征安全性、容量和功率解耦,在大规模储能领域中显示出很好的应用前景。膜作为 VRFB 的关键部件对电池性能具有重要影响,现有用于 VRFB 的膜或价格昂贵或离子传导性有待提升,因此开发新型低成本高性能的膜材料具有重要意义。本研究合成了部分氟化含金刚烷结构聚芳醚,进一步接枝功能化引入吡啶基团,经过溶胀诱导微相分离,获得了吡啶型部分氟化含金刚烷结构聚芳醚膜(PyAPEF)。PyAPEF 膜呈现低面电阻($0.13\Omega\cdot\text{cm}^2$,与 Nafion 212 膜相当)、低溶胀率和高机械强度($>46.42\text{MPa}$),优于 Nafion 212 膜(机械强度 17.0MPa)。在 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,PyAPEF-140 膜在 VRFB 测试中表现出优秀的能量效率($\text{EE}=84.59\%$),高于 Nafion 212 膜的 $\text{EE}(80.37\%)$ 。此外,PyAPEF-100 膜在 1 000 次循环测试中表现出稳定的电池性能,显示出良好的膜稳定性。本研究制备的 PyAPEF 膜在 VRFB 中具有优异的电池效率,在钒液流电池中具有良好应用前景。

关键词: 钒液流电池; 离子交换膜; 金刚烷; 全氟联苯; 吡啶

中图分类号: TQ150 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0026-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.003

清洁可再生能源的大规模利用,是解决不可再生能源日益短缺和改善环境污染问题的有效途径,对实现“碳达峰”和“碳中和”目标具有重要意义^[1]。大规模储能技术是解决可再生能源波动性问题的关键技术。钒液流电池(VRFB)作为示范应用的大规模储能技术之一,具有安全性高、容量功率解耦、循环寿命长等突出优势。离子交换膜作为全钒液流电池的关键部件,在物理上隔离正负极电解液,并选择性地传导非钒离子形成电池回路^[2]。具有高离子选

择性、低电阻以及在强酸和强氧化性电解液中具有优异化学稳定性的离子交换膜在 VRFB 中备受青睐。目前,在电驱动膜过程中广泛使用的全氟磺酸型 Nafion 膜价格昂贵、钒离子渗透严重,亟待发展易于规模化利用的低成本高性能膜。碳氢聚合物膜材料(聚醚醚酮^[3]、聚砜^[4]、聚芳醚酮^[5]、聚苯并咪唑^[6-8]、聚酰亚胺^[9]、自聚微孔聚合物^[10]等)因其成本低廉、结构易于调控等优点而被广泛研究,具有良好的发展前景。

收稿日期: 2025-05-28; 修改稿收到日期: 2025-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21706164); 辽宁省自然科学基金面上项目(2023-MS-236); 辽宁省教育厅重点攻关项目(LJKZZ20220056)

第一作者简介: 张欣妍(2000-),女,辽宁朝阳人,硕士研究生,主要研究方向为钒液流电池用离子交换膜。* 通讯作者, E-mail: zhangbgsc@syuct.edu.cn

引用本文: 张欣妍,张本贵,姜思男,等. 吡啶型部分氟化含金刚烷结构聚芳醚膜的制备及钒液流电池性能研究[J]. 膜科学与技术,2025,45(6):26-35.

Citation: Zhang X Y, Zhang B G, Jiang S N, et al. Preparation of pyridine-type partially fluorinated adamantane-containing poly(aryl ether) membranes and their performance study in vanadium redox flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 26-35.

目前,VRFB正向着高功率密度方向发展,因为高功率密度 VRFB 具有系统更紧凑、占地面积更小、适用于空间受限的场景(例如城市储能电站)、电流密度适应性广、可灵活适应不同的负载需求等特点^[11]。高功率密度 VRFB 高度依赖于高导电性和高选择性膜。一般地,提高离子交换膜的离子导电性的同时往往伴随着膜过度溶胀和钒离子渗透的显著增加(膜选择性降低),也导致膜的稳定性较差。

本课题组近年聚焦于研制功能化的含金刚烷聚合物膜用于液流电池,曾报道了系列含金刚烷结构聚芳醚膜在钒液流电池中获得高的电池性能,发现大体积、刚性扭曲的金刚烷结构单元赋予离子交换膜高的耐溶胀性能和良好的稳定性^[12-13]。然而,这些膜的制备仍然采用经典的氯甲基化-胺化工艺,该过程容易引发交联等副反应,而且使用大量反应溶剂,环保经济性差。而具有全氟联苯结构单元的部分氟化聚合物由于氟碳单元吸电性和疏水性,可能使膜在 VRFB 中获得低溶胀和高稳定性。此外,全氟联苯的 C-F 具有接枝离子交换基团的潜力,从而避免了环保性差的氯甲基化-胺化过程。因此,本工作设想将疏水、刚性扭曲的含金刚烷结构单元和疏水、刚性的全氟联苯结构单元的特性结合起来,制备高性能离子交换膜。为了验证上述假设,本研究合成了部分氟化含金刚烷结构聚芳醚(APEF),并通过接枝吡啶基团,首次制备出吡啶型部分氟化含金刚烷结构聚芳醚(PyAPEF)。制备出的PyAPEF基膜经过热磷酸的选择性溶胀处理,含吡啶基团结构单元在酸的作用下溶胀(由于酸碱和氢键作用),形成宽阔且连通的离子传输通道,而疏水且刚性的金刚烷和全氟联苯结构单元可抑制膜的溶胀,从而赋予 PyAPEF 膜高导电性、低钒渗透性和足够的机械强度。研究了 PyAPEF 膜的制备及其选择性溶胀行为,并首次研究了 PyAPEF 膜在钒液流电池中的电池性能和膜稳定性。PyAPEF 膜表现出了优秀的钒液流电池效率,在钒液流电池中具有良好的潜在应用前景。

1 实验部分

1.1 实验原料

4,4'-(1,3-金刚烷二基)二酚,实验室自制;全氟联苯(99%)、3-羟基吡啶(99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1-甲基-2-吡咯烷酮(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;无水 K_2CO_3 (分

析纯)、磷酸,天津市永大化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺、硫酸,天津市大茂化学试剂厂;碳毡,甘肃郝氏碳纤维公司;石墨板,北京晶龙特碳有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 PyAPEF 膜的制备

PyAPEF 聚合物的制备流程如图 1(a) 所示。将 4,4'-(1,3-金刚烷二基)二酚单体(0.02 mol, 6.408 6 g)、全氟联苯单体(0.02 mol, 6.682 4 g)逐次加入三颈烧瓶中,并加入 K_2CO_3 (0.02 mol, 3.869 6 g)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 16 mL)。在 90 °C 下反应 9 h,反应结束后将黏稠的反应溶液倒入 1 L 去离子水中析出聚合物。将该聚合物用去离子水煮沸除去溶剂和无机盐,抽滤,重复此操作四次,然后放入真空烘箱中在 100 °C 条件下干燥 6 h,得到 APEF。在带机械搅拌的三口烧瓶(500 mL)中,将 APEF(10.0 g)溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 70 mL),加入 3-羟基吡啶(2.95 g)和 K_2CO_3 (5.0 g),升温在 90 °C 下反应 8 h,反应结束后,将溶液缓慢地倒入 1 L 去离子水中以析出聚合物。将聚合物用去离子水煮沸 0.5 h,抽滤,重复此操作四次,然后放于真空烘箱中在 100 °C 条件下干燥 6 h,得到 PyAPEF 聚合物。所得聚合物用 ¹H NMR 测定接枝度(DS)。

PyAPEF 膜的制备方法如下:制备 PyAPEF 溶液,将 1.0 g PyAPEF 聚合物溶于 7.3 mL *N*-甲基吡咯烷酮,而后离心脱泡去除杂质。将溶液浇铸在水平玻璃板上,70 °C 干燥 4 h,得到基膜 PyAPEF-virgin 膜(厚度 30~35 μm)。然后,将 PyAPEF-virgin 膜用热磷酸(85%,质量分数)进行选择性的溶胀处理 4 h,温度分别为 80 °C、100 °C、120 °C 和 140 °C。接着,将膜浸泡在硫酸(3 mol/L, 50 mL)中 24 h,将膜内吸收的磷酸交换为硫酸,然后将 PyAPEF 膜存放于新鲜的硫酸(3 mol/L)溶液中备用。根据热处理温度不同,相应地获得的膜被命名为 PyAPEF-80、PyAPEF-100、PyAPEF-120、PyAPEF-140 膜。制得的 PyAPEF 膜的照片如图 1(b) 所示,磷酸溶胀示意图如图 1(c) 所示。

1.3 分析与表征方法

聚合物的 ¹H NMR 分析采用 Bruker Avance 500 M 进行。小角 X 射线散射(SAXS)测试在布鲁克 X 射线衍射仪 D8 ADVANCE 上进行,测试角度为 0.05°~10°,散射矢量 $[q(\text{nm}^{-1})]$ 由式(1)计算。

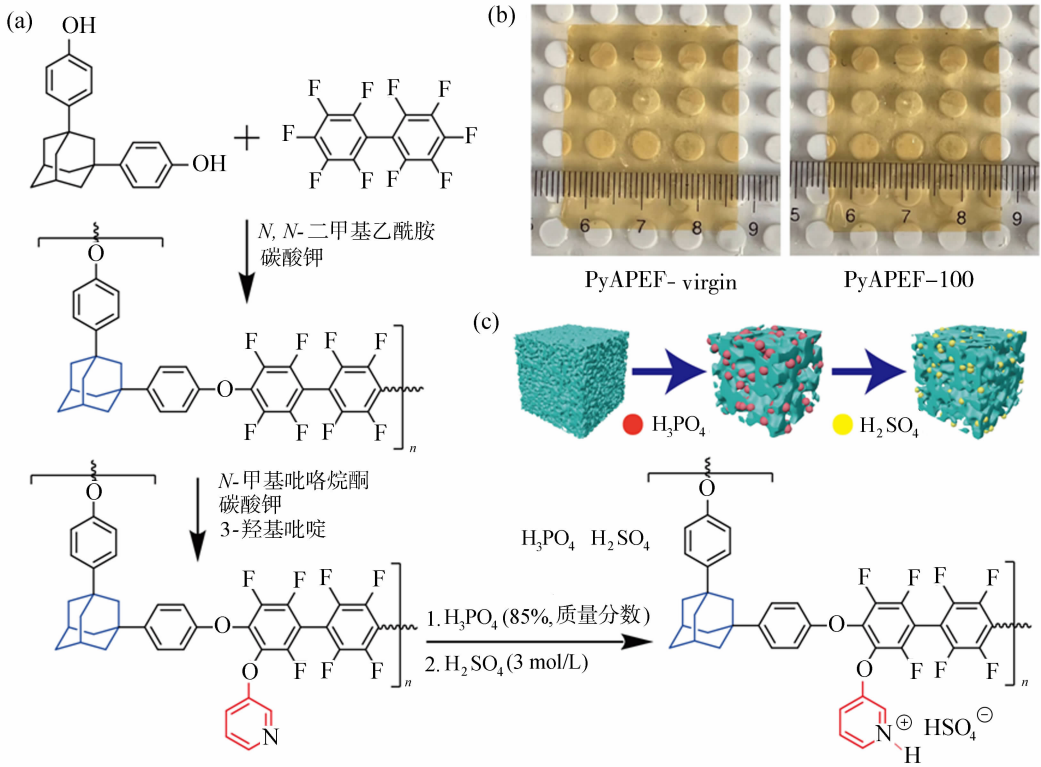


图 1 PyAPEF 的制备(a); PyAPEF 膜的照片(b); 磷酸溶胀示意图(c)

Fig. 1 Preparation of PyAPEF (a); photos of PyAPEF membranes (b); schematic diagram of acid doping (c)

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

式中: θ 为散射角, $^\circ$; λ 为散射波长, 为 0.154 1 nm。布拉格间距 [$d(\text{nm})$] 的计算公式如下:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (2)$$

含水率 [WU(%)] 测试。离子交换膜在水中浸泡 24 h, 用滤纸将膜表面水分擦干。用快速水分测定仪 (梅特勒 HE53 水分分析仪) 对湿膜进行测试。测得湿膜的质量 (W_{wet}) 和干膜的质量 (W_{dry})。WU 由如下式计算:

$$\text{WU} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3)$$

膜的酸掺杂水平 (ADL) 和溶胀率 (AS)。取 3 cm × 5 cm 的干膜进行磷酸溶胀, 溶胀结束后, 测试膜的长度和宽度, 并计算膜面积。用滤纸擦拭掉膜表面的磷酸, 用梅特勒 HE53 水分分析仪测试, 记录湿膜质量, 并记录湿膜烘干后的干膜质量。膜的硫酸掺杂水平是将磷酸溶胀后的湿膜浸泡在 3 mol/L H_2SO_4 中 24 h 后再进行测试。

$$\text{ADL} = \frac{W_{\text{acid}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times \frac{M_{\text{polymer}}}{M_{\text{acid}}} \quad (4)$$

$$\text{AS} = \frac{A_{\text{acid}} - A_{\text{dry}}}{A_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: ADL 为膜的酸掺杂水平; W_{acid} 为酸溶胀后湿膜质量, g; W_{dry} 为溶胀后烘干的干膜质量, g; M_{polymer} 为聚合物重复结构单元分子量, g/mol; M_{acid} 为酸的分子量, g/mol; AS 为膜在溶胀处理后的溶胀率, %; A_{dry} 为干膜面积, cm^2 ; A_{acid} 为酸溶胀后膜面积, cm^2 。

膜的面 (积) 电阻 (R) 采用电化学工作站 (Zahner, Zennium) (10 Hz ~ 1 MHz, 交流振幅 10 mV) 进行测试。测试池为 H 形测试池, 膜的有效面积为 1.314 cm^2 , 1.5 mol/L VOSO_4 / 3 mol/L H_2SO_4 作为支撑电解质。膜的面 (积) 电阻 ($R, \Omega \cdot \text{cm}^2$) 采用式 (6) 进行计算:

$$R = (R_1 - R_0) \times S \quad (6)$$

式中: R_1 为带膜时测试池的总电阻, Ω ; R_0 为不带膜时测试池的电阻, Ω ; S 为膜面积, cm^2 。

电导率 ($\delta, \text{mS/cm}$) 的计算公式如下:

$$\delta = \frac{L}{R_3 S} \quad (7)$$

式中: R_3 为在 3 mol/L H_2SO_4 中膜的电阻, Ω ; L 为膜厚度, cm; S 为膜有效面积, cm^2 。

膜的机械强度是通过 JHY-5000 万能拉力试验机进行测试的。拉伸速度为 5 mm/min, 初始长度为 50 mm, 夹具间距 30 mm。每种膜检测 5 个试样(膜样品尺寸 10 mm×50 mm, 厚度 35~40 μm), 并计算其平均值。

膜的钒离子渗透性测试。H 形扩散池一侧加入 30 mL 的 1.5 mol/L VOSO₄/3 mol/L H₂SO₄ 溶液, 另一侧加入 30 mL 的 1.5 mol/L MgSO₄/3 mol/L H₂SO₄ 溶液。用紫外-可见分光光度计(新世纪 T6, 北京普析通用)在 764 nm 处定期测定 VO²⁺ 在硫酸镁溶液中的吸光度值。渗透率用式(8)计算:

$$V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = S \frac{P}{L} [C_A - C_B(t)] \quad (8)$$

式中: P 为渗透系数, cm²/min; V_B 为渗透侧溶液体积, cm³; C_A 为钒溶液侧质量浓度, mmol/L; C_B 为硫酸镁溶液中钒离子质量浓度, mmol/L; L 为膜厚度, μm; S 为膜有效面积, cm²; t 为渗透时间, min。

离子选择性为质子电导率与钒离子渗透系数的比值, 计算公式如下:

$$S = \delta / P \quad (9)$$

式中: S 为离子选择性, S·min/cm³; P 为钒离子渗透系数, cm²/min; δ 为膜在 3 mol/L 硫酸中的电导率, mS/cm。

钒液流电池测试。钒液流电池的正负极储罐中均加入 20 mL 的 1.5 mol/L V³⁺、V⁴⁺/3 mol/L H₂SO₄ 溶液, 并通过蠕动泵送入电池模块。电池测试采用 Neware 5V/3A 电池测试系统在恒电流密度下进行, 电流密度范围为 80~300 mA/cm², 充放

电截止电压分别为 1.65 V 和 0.8 V。通过电池测试仪获得电池的电池效率, 即库仑效率(CE, %)、电压效率(VE, %)和能量效率(EE, %)。电池的循环性能测试, 分别在恒电流密度(140 mA/cm²、160 mA/cm²、180 mA/cm²)下进行充放电循环测试, 期间每隔 100 次循环更换新的正负极钒电解液。

膜的化学稳定性测试。将膜样品(5 cm×5 cm)浸泡在 60 mL 电解液(0.15 mol/L VO₂⁺/3 mol/L H₂SO₄)中 30 d, 温度为 40 °C。用紫外-可见分光光度计周期性测试电解液中因膜被 VO₂⁺ 氧化降解产生的 VO²⁺ 浓度, 测试波长为 764 nm。

2 结果与讨论

2.1 PyAPEF 的表征

采用¹H NMR 谱分析了 PyAPEF 的化学结构(图 2)。出现在化学位移 δ 1~3 的信号峰归属于金刚烷基团^[14]。接枝吡啶基团后的 PyAPEF 出现了化学位移 δ 8.32 和 8.27 的新信号峰, 这归属于吡啶(H5, H6)^[15], 表明吡啶基团成功被引入了聚合物主链中。吡啶接枝度(DS)是通过¹H NMR 谱图计算得出的, 计算方法是取接枝反应后新出现 δ 8.32 和 8.27 处归属于吡啶的质子(H5, H6)与 δ 1~3 处归属于金刚烷的质子(H7~H14)的积分比, 计算公式为:

$$DS = 7A_{(5\sim6)} / A_{(7\sim14)} \quad (10)$$

式中: $A_{(5\sim6)}$ 为质子 H5 和 H6 积分面积; $A_{(7\sim14)}$ 为质子 H(7~14)积分面积。

通过核磁计算出 PyAPEF 的吡啶接枝度为 0.7。

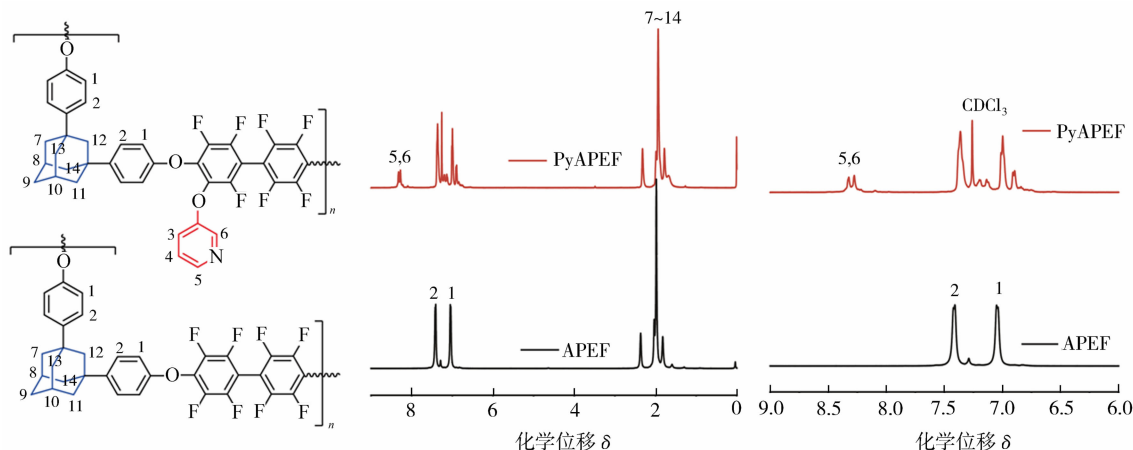


图2 APEF 和 PyAPEF 在 CDCl₃ 中的¹H NMR

Fig. 2 ¹H NMR of APEF and PyAPEF in CDCl₃

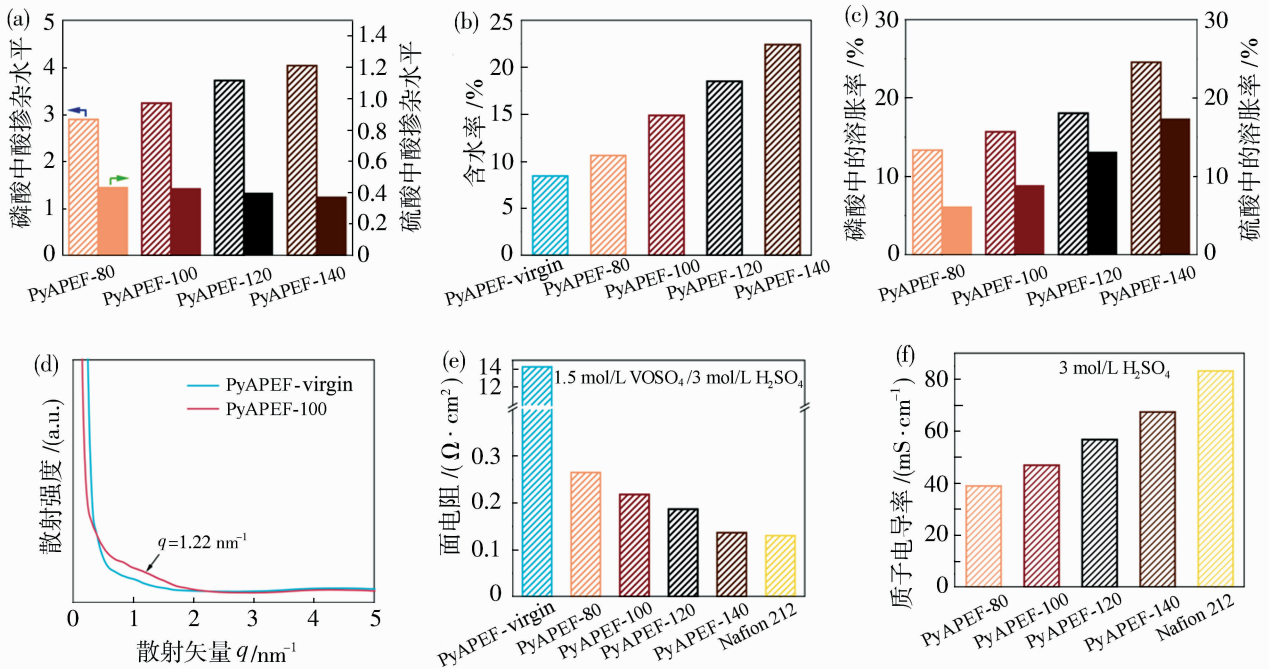
2.2 PyAPEF 膜的基本性能

没有溶胀处理的 PyAPEF-virgin 膜的离子传导性很弱,面电阻高达 $14.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。为提升 PyAPEF 膜的离子传导性,本研究通过磷酸溶胀处理策略,通过磷酸选择性溶胀诱导微相分离,形成离子传输通道。如图 3(a)所示,在溶胀时间和磷酸浓度不变的条件下,膜的 ADL 随着溶胀温度的升高而逐渐增加。当温度从 80°C 提升至 140°C 时,磷酸中的 ADL 值从 2.89 增加至 4.04,说明温度升高有利于磷酸进入到膜内,促进微相分离。经过磷酸预溶胀处理后的膜,浸入 3 mol/L 硫酸溶液中 24 h ,将磷酸型膜交换为硫酸型膜,然后测试了膜在硫酸中的 ADL。结果表明,膜在硫酸中的 ADL 值低于其在磷酸中的 ADL 值,这可能是由硫酸浓度相对较低所致。此外,ADL 值在磷酸和硫酸中的变化随温度的升高并不显著,这可能归因于膜内高刚性的金刚烷结构对溶胀的限制,导致自由体积减少,从而降低了膜吸收酸分子的能力。

应用在 VRFB 的离子交换膜需要良好的尺寸稳定性,而膜的尺寸稳定性受到其含水率(WU)和溶胀率(SR)的影响。PyAPEF 膜的含水率情况如图 3(b)所示,未经过酸溶胀的 PyAPEF-virgin 膜

的含水率为 8.43% ,这可能是由于聚合物结构中亲水的吡啶基团与水分子产生氢键,吸附少量水。经酸溶胀后 PyAPEF 膜的含水率较 PyAPEF-virgin 显著增加,并呈现随溶胀温度升高而增加的趋势,PyAPEF-80、PyAPEF-100、PyAPEF-120、PyAPEF-140 膜的溶胀率分别为 10.62% 、 14.87% 、 18.51% 和 22.41% 。这是因为酸与吡啶之间的酸碱作用和氢键作用,酸进入膜内导致膜的溶胀,进而导致亲-疏水微相分离,使膜内产生了更宽的离子传输通道,更多的水分子能够进入膜内^[13]。含水率测试结果[图 3(b)]与溶胀率测试结果[图 3(c)]相吻合。

如图 3(c)所示,PyAPEF 膜在 85% (质量分数)磷酸溶液中的溶胀率随着溶胀温度的升高,从 13.35% 增加到 24.57% 。此外,磷酸溶胀膜的 ADL 较高,因此其尺寸变化显著大于硫酸溶胀膜。溶胀率的增加与酸掺杂水平的提升密切相关,这主要归因于聚合物链间分子间作用力的减弱。在溶胀温度为 100°C 时,膜在 3 mol/L 硫酸溶液中的溶胀率仅为 8.86% 。这一现象可能归因于金刚烷的高刚性扭曲结构和全氟联苯单元的疏水作用,有效地抑制了膜的溶胀。较低的溶胀率和含水率有助于膜获得优异的离子选择性和力学性能。



(a) PyAPEF 膜在 H_3PO_4 (85%) 和 H_2SO_4 (3 mol/L) 中的 ADL; (b) 含水率; (c) 溶胀率; (d) 小角 X 射线散射; (e) 3 mol/L H_2SO_4 / 1.5 mol/L VO^{2+} 中的面积电阻; (f) PyAPEF 和 Nafion 212 膜在 3 mol/L H_2SO_4 中的质子电导率

图 3 PyAPEF 膜的膜特性

Fig. 3 Membrane properties of PyAPEF membranes

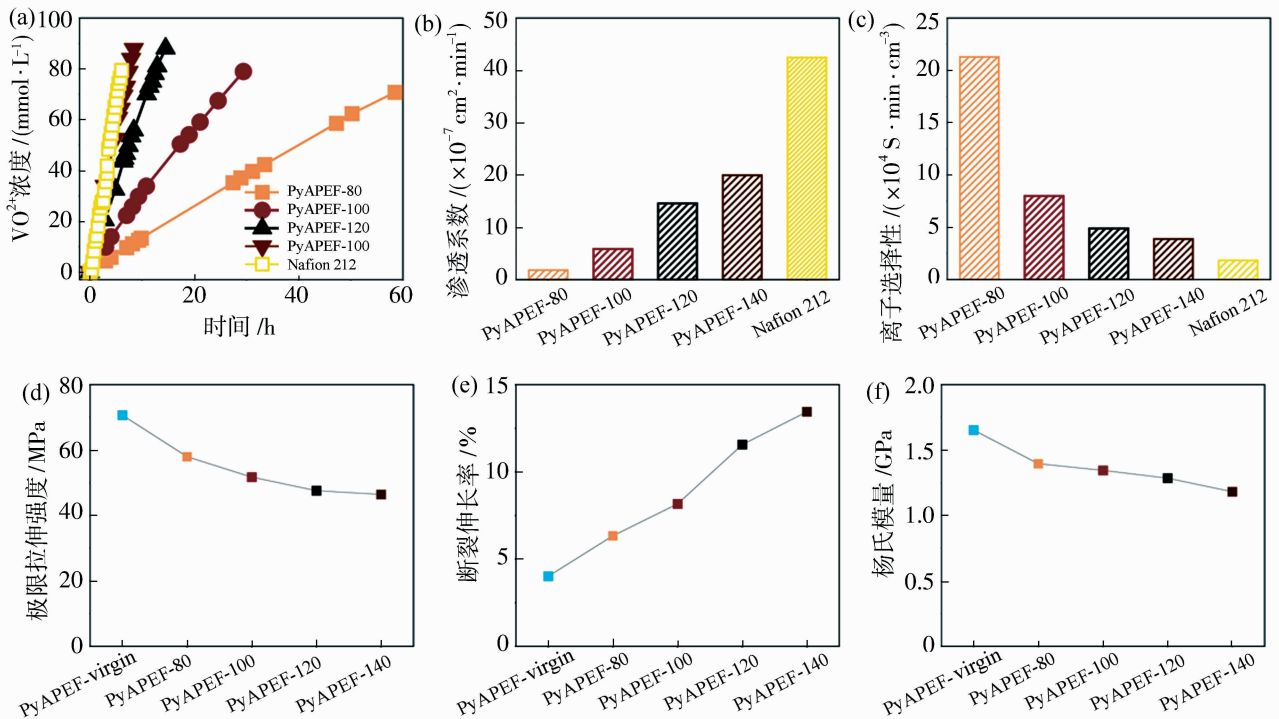
采用 SAXS 方法分析了 PyAPEF 膜的微相分离结构。微相分离越明显,形成的离子传输通道越宽,连通越好,有利于质子的传导。经过溶胀后,PyAPEF 膜在 $q=1.22 \text{ nm}^{-1}$ 处出现了宽的散射峰[图 3(d)],根据式(2),相应的 d 值为 5.15 nm,表明亲水吡啶段与疏水刚性段之间形成了明显的微相分离,并产生了宽的离子传导通道。

PyAPEF 膜在钒电解液中的面电阻如图 3(e) 所示。经酸溶胀的 PyAPEF 膜呈现出了很低的面电阻(0.13~0.26 $\Omega \cdot \text{cm}^2$),其中 PyAPEF-140 膜的面电阻为 0.13 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,与 Nafion 212 膜的面电阻(0.13 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)相当。这可能是由于吡啶基团通过选择性溶胀微相分离构建了高效质子传输通道,显著增强了膜传导性。图 3(f) 为 PyAPEF 膜在 3 mol/L H_2SO_4 中的质子电导率。PyAPEF 膜的质子电导率随着溶胀温度的升高而增加,例如 PyAPEF-80、PyAPEF-100、PyAPEF-120、PyAPEF-140 膜的质子电导率分别为 38.87 mS/cm、46.85 mS/cm、56.73 mS/cm 和 67.34 mS/cm,

这也与 PyAPEF 膜的 ADL 趋势相符合[图 3(a)]。

PyAPEF 膜的钒离子交叉渗透性能测试结果如图 4(a) 所示,PyAPEF 膜扩散侧溶液中的 VO^{2+} 离子浓度随扩散时间增加而增加,并且 PyAPEF 膜的钒离子渗透浓度随着溶胀温度的升高而增加。PyAPEF-80、PyAPEF-100、PyAPEF-120 和 PyAPEF-140 膜的钒离子渗透系数分别为 1.83×10^{-7} 、 5.86×10^{-7} 、 14.57×10^{-7} 和 $19.96 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ [图 4(b)]。PyAPEF 膜的钒离子渗透系数显著低于 Nafion 212 膜 ($42.46 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$),表明 PyAPEF 膜具有高的选择透过性,适合应用在 VRFB 中。

PyAPEF 膜和 Nafion 212 膜的离子选择性如图 4(c) 所示,PyAPEF-80 和 PyAPEF-100 膜显示出高的离子选择性(分别为 $21.3 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$ 和 $8.0 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$),约为 Nafion 212 膜 ($1.84 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$) 的 11.6 和 4.3 倍,表明 PyAPEF 膜具有高的离子选择性。这可能归因于大体积强刚性的金刚烷和刚性疏水的全氟联苯结构单元限制了膜溶胀,产生了选择性的传输通道。



(a) VO^{2+} 离子浓度与时间的关系;(b)渗透情况;(c)离子选择性;(d)极限拉伸强度;(e)断裂伸长率;(f)杨氏模量

图 4 PyAPEF 和 Nafion 212 膜的渗透性与 PyAPEF 膜的机械强度

Fig. 4 Permeability of PyAPEF and Nafion 212 membranes and mechanical properties of PyAPEF membranes

PyAPEF-virgin 和 PyAPEF 膜的机械性能归纳在图 4(d)~4(f)。PyAPEF-virgin 膜具有较高的机械强度和杨氏模量[图 4(f)](极限拉伸强度为

70.68 MPa,杨氏模量为 1.65 GPa),这可能是由刚性扭曲的含金刚烷结构和疏水性全氟联苯结构的协同作用导致的。经酸溶胀后膜的机械强度降低,断

裂伸长率由 6.33% 增加到了 13.45%，这是由于酸和水的塑化作用导致分子间力的减弱。经过 140 °C 磷酸溶胀处理后的 PyAPEF-140 膜仍然保持较高的机械强度(极限拉伸强度超过 46.42 MPa)，是 Nafion 212 膜(17.0 MPa)的 2.7 倍，表明 PyAPEF 膜材料具有优异的力学性能。

通过能谱(EDS)和扫描电子显微镜(SEM)对

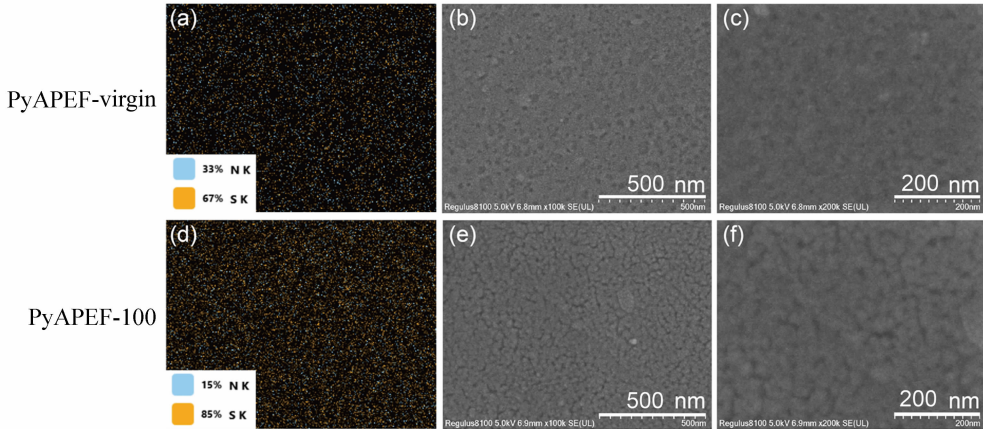


图 5 PyAPEF 膜的 EDS 扫描分析和 SEM 分析

Fig. 5 EDS mapping and SEM of the PyAPEF

2.3 PyAPEF 膜的单电池性能

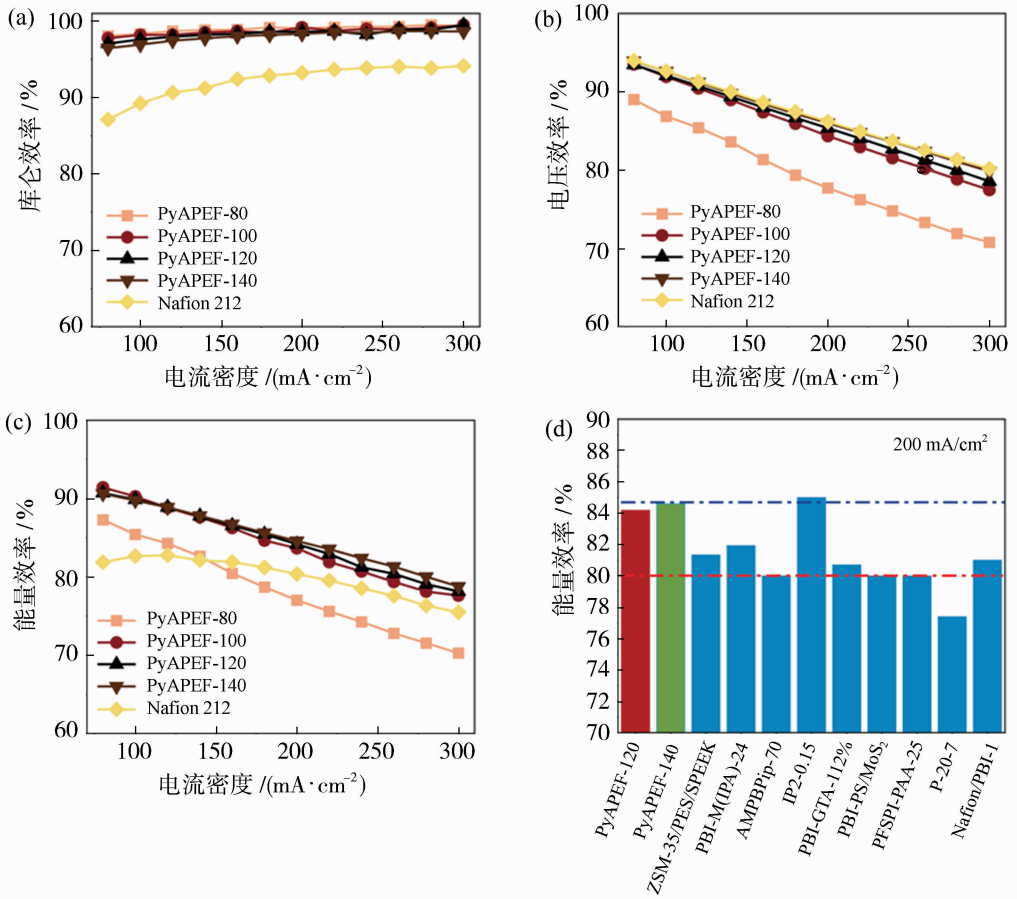
将 PyAPEF 膜组装到 VRFB 电池中，在不同电流密度下测试，其单电池性能如图 6 所示。一般来说，钒离子渗透会对膜的库仑效率产生重要影响。与具有高钒离子渗透性的商业化 Nafion 212 膜相比，PyAPEF 膜的 CE 明显优于 Nafion 212 膜，这在整个测试电流密度范围内都是如此[图 6(a)]。这是由于 PyAPEF 膜内带正电荷的吡啶鎓基团和钒离子之间产生了 Donnan 效应导致的低钒离子渗透性。PyAPEF 膜的电压效率随电流密度增加而降低[图 6(b)]，这是因为在更高电流密度下电池的极化增强。通常来说，VRFB 中所用隔膜的电阻往往主导 VRFB 电池的内阻，随着溶胀温度从 80 °C 增加到 140 °C，PyAPEF 膜的 VE 也有所增加(在 80 mA/cm² 时从 89.01% 到 93.93%)，这与 PyAPEF 膜的面电阻测试结果一致。此外，在所有测试电流密度下，PyAPEF-140 膜表现出与 Nafion 212 膜相当的 VE，性能卓越。EE 是评价充放电过程中能量损失的关键参数。如图 6(c) 所示，随着电流密度从 80 mA/cm² 增加到 300 mA/cm²，PyAPEF-100、PyAPEF-120 和 PyAPEF-140 膜的 EE 值均高于 Nafion 212 膜。在 80 mA/cm² 的电流密度下，PyAPEF-140 膜在 VRFB 测试中表现出

PyAPEF-virgin 和 PyAPEF-100 膜进行了表面分析，结果如图 5 所示，经过酸溶胀后，S 元素的相对含量增加明显，说明更多硫酸进入膜内部。此外，溶胀后的 PyAPEF-100 膜的表面微观形貌呈现更明显的微聚集区域，这可能与溶胀导致膜产生更显著的分相分离有关，上述结果也与 PyAPEF 膜的溶胀率、含水率、面电阻测试结果吻合良好(图 3)。

优异的能量效率(EE=90.62%)，优于 Nafion 212 膜的 EE(81.87%)。在 200 mA/cm² 的电流密度下，PyAPEF-140 膜在 VRFB 测试中表现出优异的能量效率(EE=84.59%)，优于文献报道的许多高性能膜[图 6(d)]^[2,10-11,16-22]。

2.4 PyAPEF 膜的稳定性测试

为了研究 PyAPEF 膜在电池运行中的循环稳定性，进行了膜的原位稳定性测试。但由于测试时间较长和装置数量有限，选择了具有代表性的 PyAPEF 膜进行循环稳定性测试。PyAPEF-100 膜的钒离子渗透性及离子选择性均明显优于 PyAPEF-120 和 PyAPEF-140 膜，这更有利于循环测试电池的容量保持。因此，选择 PyAPEF-100 膜用于循环稳定性测试，三种电流密度(180 mA/cm²、160 mA/cm²、140 mA/cm²)下的测试结果如图 7 所示。PyAPEF-100 膜的循环容量保留率与 Nafion 212 膜基本相当[图 7(a)]，还需要进一步研究以提升 PyAPEF 膜的容量保留率。为了保持循环测试的单电池容量，在不更换碳毡和膜的情况下，仅通过每循环测试 100 次循环更换正负极电解液进行了电池的长周期循环测试。发现 PyAPEF-100 膜在 1 000 次的循环测试中未见明显的电池效率衰减，显示出高的循环稳定性[图 7(b)]。此外，考察



(a) CE; (b) VE; (c) EE; (d) 文献报道的先进膜的 VRFB 电池效率对比(ZSM-35/PES/SPEEK^[2], IP2-0.15^[11], PBI-M(IPA)-24^[16], P-20-7^[17], AMPBPip-70^[18], PBI-GTA-112%^[19], PBI-PS/MoS₂^[20], PFSPi-PAA-25^[21], Nafion/PBI-1^[22])

图 6 使用 PyAPEF 和 Nafion 212 膜的 VRFB 的电池效率

Fig. 6 Battery efficiency of VRFB with PyAPEF and Nafion 212 membranes

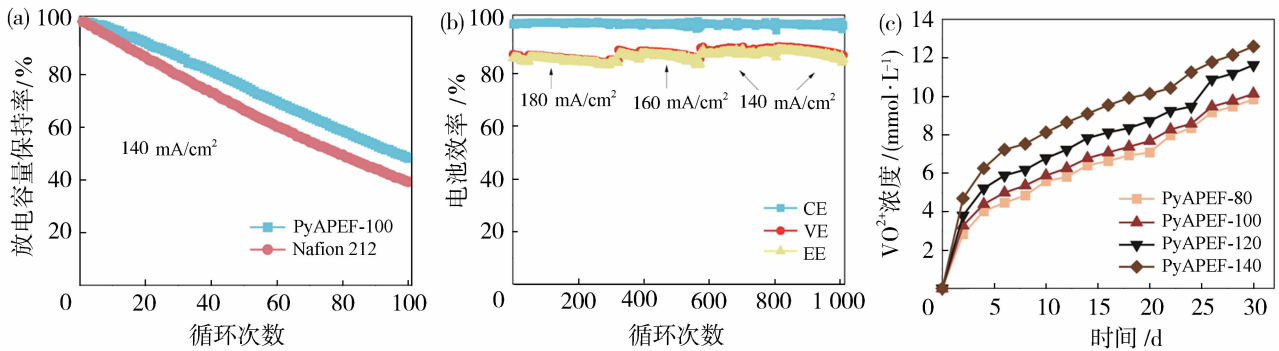


图 7 PyAPEF-100 和 Nafion 212 膜的 VRFB 的容量衰减(a); VRFB 与 PyAPEF-100 膜的循环性能(b); PyAPEF-100 膜的 VO²⁺ 浓度与浸泡时间的关系(c)

Fig. 7 Discharge capacity of the VRFB with PyAPEF-100 and Nafion 212 membranes (a); cycling performance of VRFB with the PyAPEF-100 membrane (b); VO²⁺ concentration of PyAPEF-100 membranes versus immersion time (c)

了 PyAPEF 膜在 0.15 mol/L VO₂⁺ 的 H₂SO₄ (3 mol/L) 中的化学稳定性[图 7(c)]。在测试过程

中 VO₂⁺ 被还原为 VO²⁺。通过测量溶液中产生的 VO²⁺ 的浓度来定量评估膜的降解程度。随着溶胀

温度增加,PyAPEF 膜在浸泡过程中被还原生成的 VO^{2+} 浓度呈现增加趋势,这可能与膜溶胀程度有关,即溶胀温度越高,膜溶胀率越大,更多的氧化性钒离子渗入膜内导致膜发生氧化,这与课题组之前报道的 PyPEKK-90 膜呈现相似规律^[15]。

3 结论

成功制备出吡啶功能化的部分氟化含金刚烷结构聚芳醚膜材料,经过热磷酸的溶胀处理制备出具有高导电性、低钒渗透性和高机械强度的 PyAPEF 膜。PyAPEF 膜的性能受溶胀温度影响明显,随着溶胀温度升高,膜面电阻显著降低,膜的钒离子渗透性随着溶胀温度的升高也增加,但仍然保持较高的选择透过性。例如 PyAPEF-140 膜的面电阻为 $0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$,与 Nafion 212 膜的面电阻($0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$)相当,PyAPEF-140 膜的钒离子渗透系数为 $19.96 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$,低于 Nafion 212 膜的钒离子渗透系数($42.46 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$)。PyAPEF 膜表现出了优秀的钒液流电池效率,在 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下,PyAPEF-140 膜的库仑效率为 98.33%,能量效率为 84.59%。此外,以 PyAPEF-100 膜在 VRFB 中经过 1 000 次循环测试后,未观察到明显性能衰减,表明该膜具有良好的循环稳定性。研究结果表明,PyAPEF 膜在钒液流电池中具有良好的潜在应用前景。

参考文献:

[1] He M, Sun Y, Han B. Green carbon science: Efficient carbon resource processing, utilization, and recycling towards carbon neutrality[J]. *Angew Chem*, 2022, 134:e202112835.

[2] Yuan Z, Zhu X, Li M, *et al.* A highly ion-selective zeolite flake layer on porous membranes for flow battery applications[J]. *Angew Chem*, 2016, 128: 3110-3114.

[3] Chen W, Pang B, Yan X, *et al.* Oxidized black phosphorus nanosheets/sulfonated poly(ether ether ketone) composite membrane for vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2022, 644:120084.

[4] Xing Y, Geng K, Chu X, *et al.* Chemically stable anion exchange membranes based on C2-Protected imidazolium cations for vanadium flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2021, 618:118696.

[5] Jiang S, Zhang B, Liu Q, *et al.* Conductivity-enhanced

swelling-induced triphenylphosphine-functionalized adamantane-containing poly(aryl ether ketone) membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2024, 707: 123023.

[6] Pang B, Chen W, Yu W, *et al.* Quinone convertible sulfated ion conductive side chain for highly selective vanadium redox flow batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(26):15914-15921.

[7] Wang Z, Ren J, Sun J, *et al.* The anion conductivity of acid-doped polybenzimidazole membrane and utilization in mitigating the capacity decay of vanadium redox flow battery stacks[J]. *Chem Eng J*, 2023, 474:145621.

[8] Sheng Z, Xiao S, Zeng G, *et al.* Maximizing flow battery membrane performance via pseudo-nanophase separation enhanced by polymer supramolecular sidechain[J]. *J Membr Sci*, 2025, 713:123280.

[9] Long J, Huang W, Li H, *et al.* Cross-linked sulfonated polyimide membranes with excellent proton selectivity and ultra-long cycle life for vanadium flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2025, 717:123599.

[10] Zhou J, Liu Y, Zuo P, *et al.* Highly conductive and vanadium sieving microporous Tröger's base membranes for vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2021, 620:118832.

[11] Dai Q, Liu Z, Huang L, *et al.* Thin-film composite membrane breaking the trade-off between conductivity and selectivity for a flow battery[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1):13.

[12] Zhang B, Wang Q, Guan S, *et al.* High performance membranes based on new 2-adamantane containing poly(aryl ether ketone) for vanadium redox flow battery applications[J]. *J Power Sources*, 2018, 399: 18-25.

[13] Zhang B, Zhao M, Liu Q, *et al.* Advanced anion exchange membranes with selective swelling-induced ion transport channels for vanadium flow battery application[J]. *J Membr Sci*, 2022, 642:119985.

[14] Zhang B, Zhang S, Weng Z, *et al.* Quaternized adamantane-containing poly(aryl ether ketone) anion exchange membranes for vanadium redox flow battery applications[J]. *J Power Sources*, 2016, 325: 801-807.

[15] Zhang B, Zhao M, Liu Q, *et al.* High performance membranes based on pyridine containing poly(aryl ether ketone) for vanadium redox flow battery applications[J]. *J Power Sources*, 2021, 506:230128.

[16] Lu W, Yuan Z, Zhao Y, *et al.* Advanced porous PBI

- membranes with tunable performance induced by the polymer-solvent interaction for flow battery application [J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 10:40-47.
- [17] Wan Y H, Sun J, Jiang H R, *et al.* A highly-efficient composite polybenzimidazole membrane for vanadium redox flow battery[J]. *J Power Sources*, 2021, 489: 229502.
- [18] Yan X, Zhang H, Hu Z, *et al.* Amphoteric-side-chain-functionalized “ ether-free ” poly (arylene piperidinium) membrane for advanced redox flow battery[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, 11 (47): 44315-44324.
- [19] Du Y, Gao L, Hu L, *et al.* The synergistic effect of protonated imidazole-hydroxyl-quaternary ammonium on improving performances of anion exchange membrane assembled flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2020, 603:118011.
- [20] Di M, Xiu Y, Dong Z, *et al.* Two-dimensional MoS₂ nanosheets constructing highly ion-selective composite membrane for vanadium redox flow battery [J]. *J Membr Sci*, 2021, 623:119051.
- [21] Li J, Xu W, Huang W, *et al.* Stable covalent cross-linked polyfluoro sulfonated polyimide membranes with high proton conductance and vanadium resistance for application in vanadium redox flow batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(43):24704-24711.
- [22] Zhao Y, Zhang D, Zhao L, *et al.* Excellent ion selectivity of Nafion membrane modified by PBI via acid-base pair effect for vanadium flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 394:139144.

Preparation of pyridine-type partially fluorinated adamantane-containing poly(aryl ether) membranes and their performance study in vanadium redox flow batteries

ZHANG Xinyan, ZHANG Bengui, JIANG Sinan,
PANG Xinyu, LI Tao, YANG Yuchao, ZHANG Songwei
(School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology,
Shenyang 110142, China)

Abstract: Vanadium redox flow battery (VRFB) has high intrinsic safety, capacity and power decoupling, and shows good application prospects in the field of large-scale energy storage. As a key component of VRFB, membranes have an important impact on battery performance. Existing membranes used for VRFB are either expensive or have poor ion conductivity. Therefore, it is of great significance to develop new low-cost and high-performance membrane materials. In this study, partially fluorinated adamantane-containing poly(aryl ether) was synthesized, and pyridine groups were further grafted and functionalized. After swelling-induced microphase separation, PyAPEF membranes were obtained. PyAPEF membrane showed low area resistance ($0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$), low swelling ratio, and high mechanical strength (>46.42 MPa), which was better than Nafion 212 membrane (area resistance $0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mechanical strength 17.0 MPa). At a current density of $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$, the PyAPEF-140 membrane showed excellent energy efficiency (EE=84.59%) in the VRFB test, which was higher than that of the Nafion 212 membrane (EE=80.37%). In addition, the PyAPEF-100 membrane showed stable battery performance in 1 000-cycle tests, showing good membrane stability. The PyAPEF membrane prepared in this study achieved excellent battery efficiency in VRFB and has good application prospects in vanadium redox flow battery.

Key words: vanadium redox flow battery; ion exchange membrane; adamantane; perfluorobiphenyl; pyridine