

全钒液流电池用质子交换膜的研究进展

刘金宇^{1,2}, 冯凯敏^{1,2}, 丁黎明^{1,3}, 王丽华^{1*}, 韩旭彤², 黄庆林²

(1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190; 2. 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387;

3. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081)

摘要:全钒液流电池(VRFB)是一种大型储能装置,在新能源领域的发展和应用愈发成熟。在钒电池的组成中,质子交换膜(PEMs)作为关键部位之一,其性能优劣和成本决定着钒电池的寿命和最终性能。理想的钒电池隔膜不仅需要优异的质子传导能力,同时需要满足阻钒性、稳定性和成本合理性的要求。本文根据质子交换膜材料化学组成和物理结构的不同,对近几年钒电池用质子交换膜的研究现状及进展进行了分类总结和概述,同时阐述了高性能质子交换膜的重点研究及发展方向。

关键词:全钒液流电池; 质子交换膜; 研究现状

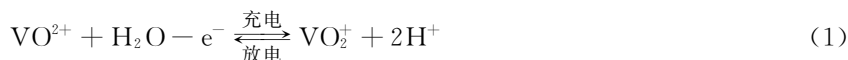
当今世界,工业生产中传统化石燃料的使用给地球带来了巨大灾害,世界能源结构在科技进步和生存环境需求的共同驱动下,正向更节能、更清洁、更低碳的方向转型。如何在实现低碳排放的同时更高效地使用可再生能源,是中国社会可持续发展道路的重中之重。

可再生能源的集成并网、大型电网的调峰调频都离不开先进的储能技术。现有的储能技术主要包括物理、化学、电磁和相变储能^[1]。其中,化学储能主要利用化学反应来获取电能,因其不受地域限制、能量效率高、响应速率快等优势而备受关注。

上世纪 70 年代,Thaller 提出液流电池的概念^[2],其中全钒液流电池(VRFB)的概念由 Skyllas-Kazacos 团队提出^[3]。与传统电池不同,钒电池的能量存储于电解液的活性物质中,并且惰性电极上并无电化学反应发生,所以钒电池的能量存储和功率输出相对独立。电堆数量一定的情况下,电池容量可通过增加电解液体积或浓度来实现,加之系统设计灵活性和安全环保性,使得钒电池非常符合大型电化学储能的要求,近年来发展速度迅猛,应用前景越来越广阔。

钒电池正负极电解液分别是 V^{4+}/V^{5+} 和 V^{2+}/V^{3+} 与硫酸的混合溶液。电池运行时,外接循环泵使正负极电解液在储液罐和半电池之间循环输送,充电时,正极电解液中 V^{4+} 失去电子发生氧化反应生成 V^{5+} ,负极电解液中 V^{3+} 得到电子发生还原反应生成 V^{2+} ,电能转化成化学能存储于电解液中,反之即为放电过程,公式(1)~(3)是充放电时的电极反应。正是钒离子在惰性电极表面发生的氧化还原反应才得以使电池实现能量的转化和存储。

阳极反应:



阴极反应:



电池的总反应:

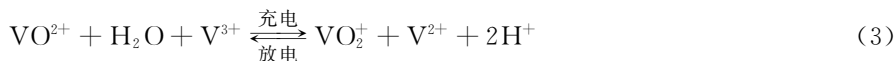
10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.10.003

收稿:2018-03-22;修回:2018-04-18;

基金项目:北京市自然基金-海淀原始创新联合资助项目(L172047),国家自然科学基金(21376253,21878317),省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室(天津工业大学)开放课题(M2-201502,15PTSJJC00250);

作者简介:刘金宇(1991-),硕士研究生,主要从事高性能质子交换膜的制备、改性及应用;

* 通讯联系人, E-mail: wanglh@iccas.ac.cn.



隔膜是决定钒电池性能的关键材料之一,除了用于分隔开正负极电解液,还起到电解液之间的质子传递作用^[4]。钒电池的正常高效运行对隔膜的性能也提出一定的要求^[5~8]:首先,钒电池隔膜作为质子传输的介质应有优异的质子电导率和较低的膜电阻,以保证大功率条件时电化学反应的顺利进行,从而获得优异的电压效率;其次,在钒电池的长期运行过程中,正负极电解液中不同价态的钒离子之间会发生交叉污染,造成电池的自放电,所以隔膜需要有一定的阻钒性能,以提高电池的库伦效率和容量保持率;第三,强酸性的硫酸电解液环境,以及电池运行中生成的强氧化性 V^{5+} 要求隔膜具有较好的耐腐蚀和抗氧化性能;第四,电池运行过程中会不可避免地发生水的渗透,从而引起两侧电解液失衡,对电池性能也会产生不利影响,因此隔膜的水渗透性不可过高;第五,为了降低钒电池整体成本,隔膜原料及制备成本应适当。为了提高电池综合性能,国内外研究者对性能优异的钒电池隔膜进行了大量有意义的研究工作。本文以膜材料的化学组成和物理结构不同为出发点,综述了近几年钒电池用质子交换膜的研究现状及进展。

1 全氟磺酸类质子交换膜

全氟磺酸类质子交换膜在钒电池领域备受关注,也是最先实现产业化生产及应用的质子交换膜,市场中主要有美国杜邦公司的 Nafion 系列膜、Dow 公司的 Dow 膜;加拿大 Ballard 公司 BAM 膜;比利时 Solvay 膜;中国山东东岳集团的 DF988、DF2801 型质子交换膜。现阶段研究最多的是美国杜邦公司的 Nafion 系列及改性膜。

上世纪 60 年代,杜邦公司研发出 Nafion 系列全氟磺酸膜,Nafion 系列膜的强疏水性主链由四氟乙烯共聚物组成,其化学结构示意图如图 1 所示。使膜可以在强酸性和强氧化性的电解液中稳定存在;侧链亲水性磺酸基团由乙醚支链固定于全氟主链上,亲水性侧链和疏水性主链使得膜中可以形成亲疏水性相分离结构。

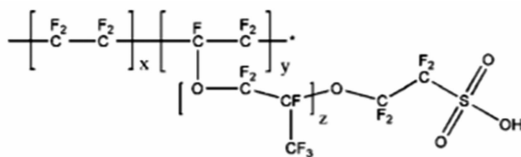


图 1 Nafion 膜的系列全氟磺酸膜化学结构示意图

Figure 1 Schematic of Nafion membranes

图 2 是 Nafion 膜的形态结构模型^[9~11],这一模型(群聚-网络模型)解释了水和离子在膜中的传输机理:全氟烷基醚形成孔径 4.0nm 的反向胶粒,排列成有 1.0nm 通道的晶格结构,通道内表面是亲水性的磺酸基团,这样就可以使正电荷基团(如质子)通过跳跃的方式通过。该模型也为 Nafion 系列膜的研究提供了理论基础。2008 年,Klaus 等^[12]针对 Nafion 膜提出了平衡水通道模型,该理论认为:带有磺酸基团的全氟烷基醚侧链聚集成离子簇,形成可供质子传输的孔径 1.8~3.5nm 的水通道,进一步解释了 Nafion 膜的质子传输机理。

Nafion 系列膜有优异的电化学性能和氧化稳定性,较高质子传导能力使其在钒电池中能够实现大于 90% 的电压效率;但是 Nafion 膜制备过程困难,并且成本能占电堆成本的 41%;此外,Nafion 膜较低的离子选择性使得钒离子渗透现象严重,过多的钒离子渗透会使电解液失衡,在电场和浓度场综合作用下,电池库伦效率会降低,同时自放电严重造成电池容量衰减,直接制约其在钒电池中的大规模应用。为了使 Nafion 膜在钒电池体系中发挥更好的性能,国内外研究者对 Nafion 膜做了大量改性研究工作。

Lee 等^[13]制备了 GO/Nafion 复合膜,因其晶面间的空间维数比 Nafion117 膜低,所以水渗透率和钒

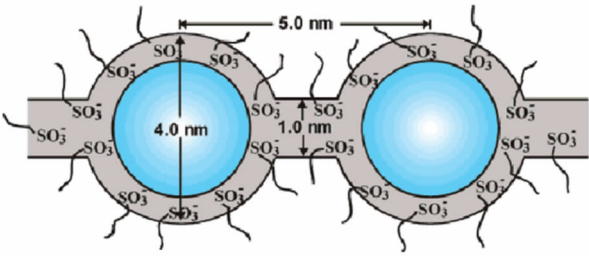


图 2 Nafion 膜的形态结构模型

Figure 2 Morphological structure model

渗透率更低。GO 加入量为 0.01% 时的膜在 $80\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下能量效率达 82.5%。

Yang 等^[14]使用硅沸石纳米颗粒在 Nafion 膜表面进行修饰,隔膜阻钒能力提高,但质子电导率有所下降。5% 硅沸石含量的隔膜获得了较高的 $\alpha\text{H}^{+}/\text{V}^{4+}$ 值和较低的电阻值。

滕祥国等^[15]制备了 Nafion/氟碳隔膜,通过改变全氟丁基磺酸钾含量研究隔膜性能变化。结果发现,隔膜阻钒能力和质子传导能力随着氟碳表面活性剂加入量的增加而增加,其中,5% (wt) 含量时的隔膜获得了较高质子选择性($2.0\times10^6\text{S}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$),能量效率比原膜提高了 11%。

Zhang 等^[16]采用层层自组装方法制备了 Nafion-PDDA/ZRP(n) 质子交换膜,制备过程如图 3 所示,并应用于钒氧化还原流体电池。带正电荷的聚(二烯丙二甲基氯化铵)(PDDA)和带负电荷的磷酸锆(ZrP)纳米薄片可以通过离子交联紧密折叠在 Nafion 膜表面,形成超细的纳米结构。ZrP 纳米板的层状结构和 PDDA 的 Donnan 效应极大地降低了钒离子的渗透性,提高了质子选择性。 $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下,Nafion-PDDA/ZRP(3) 的 CE 和 EE 值分别为比原膜提高了 10% 和 7%。

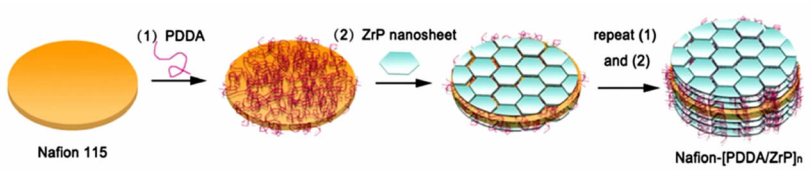


图 3 Nafion-PDDA/ZRP(n)膜的制备过程

Figure 3 Preparation of Nafion-PDDA/ZRP(n) membrane

Lin 等^[17]通过溶胶-凝胶法制备了氨基-SiO₂ 与 Nafion 的复合膜(制备机理如图 4 所示),主要是为了改善 Nafion 膜的钒离子透过率及水透过量。氨基-SiO₂ 通过静电作用与 Nafion 膜结合,并充满在膜的空隙内。通过电位测定钒离子渗透性,Nafion/氨基-SiO₂ 复合膜的钒离子渗透率是 Nafion 膜的 26.8%,在电流密度为 $80\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下,充放电循环 150 次后,性能没有下降。

Yoo 等^[18]使用高磺化度聚苯醚(sPPO)和阳离子聚苯乙烯共聚物电解质(含叠氮化物)在 Nafion212 的表面上交替沉积制备多层复合质子交换膜。多层膜钒渗透性降低,选择性比 Nafion 膜有所提高。

Huang 等^[19]使用(3-巯丙基)三甲氧基硅烷(MPTMS)与过氧化氢通过原位溶胶-凝胶法制备了 Nafion117/SiO₂-SO₃H 膜并应用于钒电池。SiO₂-SO₃H 提高了质子选择性。改性膜在 VRFB 充电/放电实验中表现良好,最大的库伦比效率最高达 94%,能量效率为 82%。能量效率比原膜提高 10% 以上。

Aziz 等^[20]以 ZrO₂ 纳米管(ZrNT)和 Nafion 制备了钒电池用高性能复合膜。ZrNT 的加入使膜具有高质子导电性($95.2\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)和高氧化稳定性(99.9%),同时具有低钒离子渗透率($3.2\times10^{-9}\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$)和优越的离子选择性($2.95\times10^7\text{S}\cdot\text{cm}^3$)。Nafion-ZrNT 在 $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度 100 个电荷放电循环后,放电容量是 Nafion117 膜的 3.5 倍,获得了更高的库伦和电压效率。图 5 是 Nafion-ZrNT 复合膜的制备过程及 VRB 操作示意图。

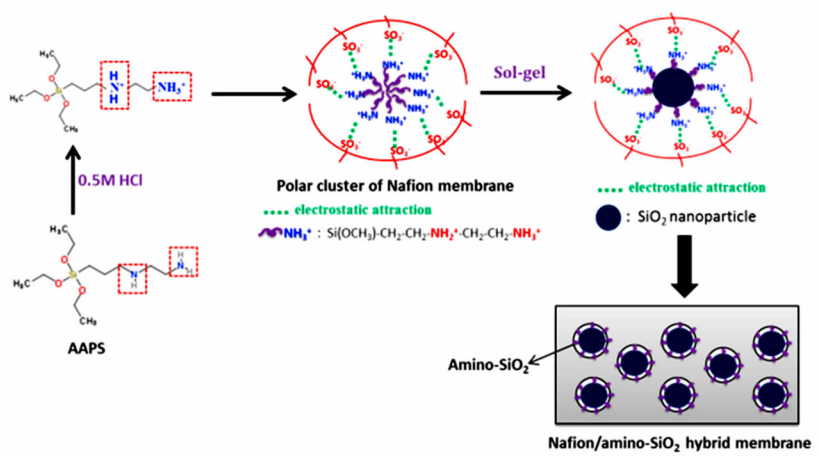


图 4 Nafion/氨基-SiO₂ 复合膜的制备机理图

Figure 4 Schematic depiction of the preparation of Nafion/amino-SiO₂ hybrid membrane

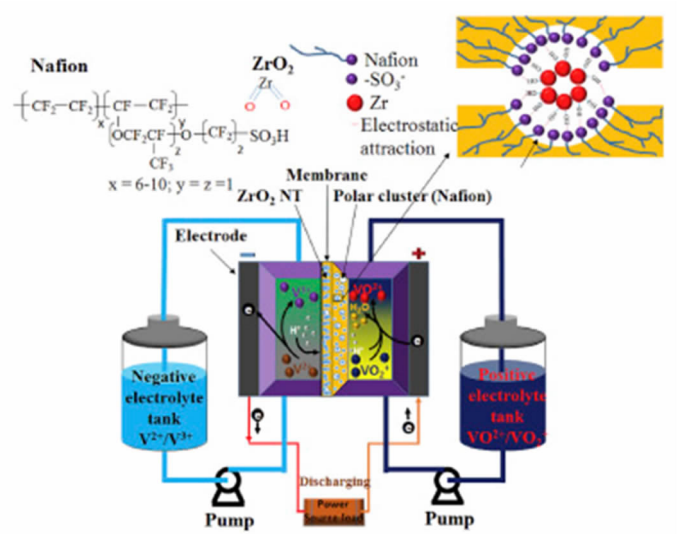


图 5 Nafion-ZrNT 复合膜的制备过程及 VRB 操作示意图

Figure 5 Schematic illustration of VRB operation and formulation process of Nafion-ZrNT composite membrane

2 其它含氟类质子交换膜

以上研究工作虽然对 Nafion 系列膜进行改性并获得了不错的效果,但是整体来说以 Nafion 膜为基质仍然有很大的成本投入,仍不适于大规模产业化,因此研究者们试图通过其它含氟材料来制备质子交换膜。

Ma 等^[21]利用辐照接枝技术的方式对 PVDF 粉料接枝苯乙烯和甲基丙烯酸二甲胺基乙酯,然后用溶液相转化法制备出两性膜 AIEMs,制备方法如图 6 所示。AIEMs 的钒离子渗透率低于 Nafion117 膜,自放电时间更长。

Zhou 等^[22]使用聚偏氟乙烯(PVDF)、钛酸钡(BaTiO₃)与苯乙烯单体制备 BaTiO₃/PVDF-g-PSSA 复合质子交换膜。BaTiO₃ 的加入大大降低了 V(IV)离子的渗透性。当复合质子交换膜的 BaTiO₃ 含量达到 5%时,质子电导率达到了 1.11S/cm,可应用于钒电池。

Li 等^[23]通过控制 PVDF 的结晶来制备用于高质子选择性的 PVDF 多孔膜。他们认为,膜的结构依

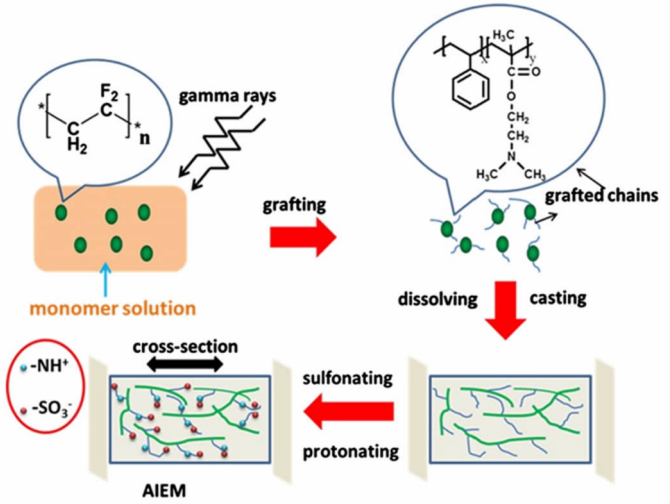


图 6 AIEMs 两性膜的制备过程

Figure 6 Preparation procedure of the AIEM

赖于晶体成长速度,同时隔膜中孔的尺寸和分布可由温度和结晶时间来控制,成膜机理如图 7 所示。所得多孔膜的质子扩散系数远远高于钒离子,使用 6kW 的钒电池堆进行 650 次充放电循环,膜表现出良好的耐化学腐蚀性和电化学性能。

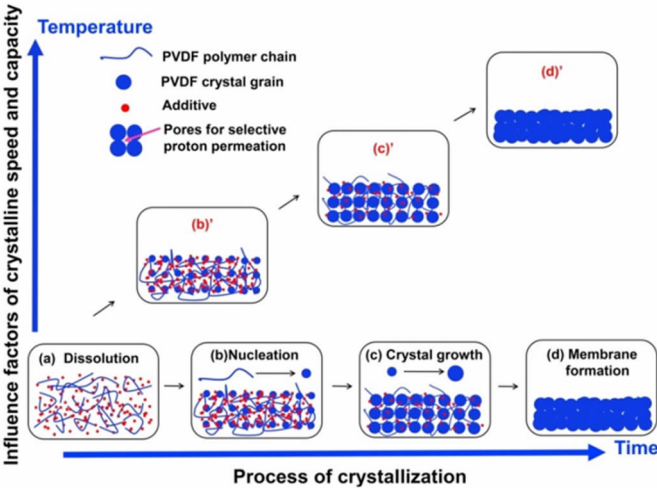


图 7 可控结晶过程制备隔膜机理图

Figure 7 The mechanism of membrane formation by controllable crystallization processes

Nibel 等^[24]使用 ETFE 为基膜,通过辐照接枝引入磺酸基团和氨脒基团制备双官能团质子交换膜,接枝过程如图 8 所示。结果发现,氨脒基团的引入使隔膜钒离子渗透率降低了 4 倍,同时很大程度上保持了隔膜的质子电导率。改性后的隔膜在单电池测试循环 122 次后,放电容量损失仅为 3%,同样条件下,Nafion117 膜在 35 个循环后损失了 35%。

Kim 等^[25]将多孔 PTFE 膜(孔径 0.20 μm)浸在甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA)+二乙烯基苯(DVB)+二苯甲酮(BP)混合溶液中,紫外线交联后用对二氯苄-苯丙酮(XDC-BP)处理(过程如图 9 所示),制备不同交联度的新型孔隙填充阴离子交换膜(PFAEMs)。制备的 PFAEMs 显示出优异的电化学特性和稳定性。最佳交联度的 PFAEM(10wt%DVB)在钒电池中显示出稳定的循环性以及较高能量效率($\text{EE}>85\%$),优于商业 Nafion117 和 Neosepta[®] AMX 阴离子交换膜($\text{EE}=78.7\%$ 和 80.1%)。

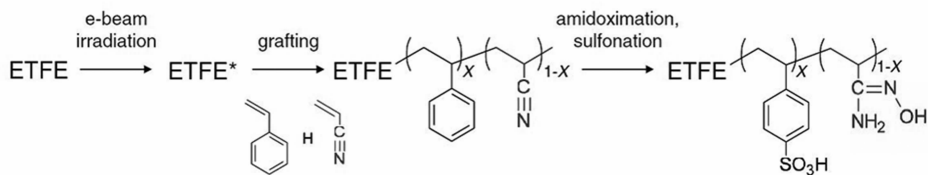


图 8 辐射接枝法制备双官能团质子交换膜

Figure 8 Preparation of bifunctional proton exchange membranes by radiation grafting

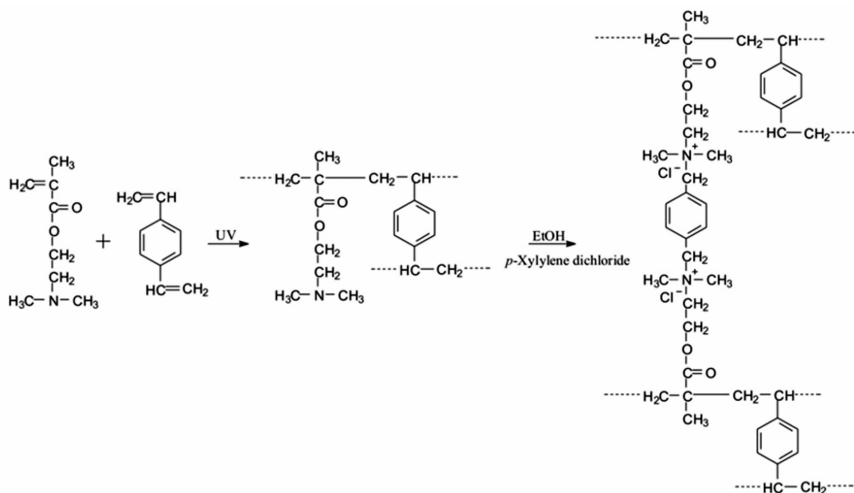


图 9 DMAEMA-DVB 共聚物和含有二甲苯二氯化物季铵化聚电解质的制备方案

Figure 9 Reaction schemes of DMAEMA-DVB copolymer and polyelectrolyte quaterinized with p-xylene dichloride

Dai 等^[26]使用多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜为基质,将不同溶剂溶解的 SPEEK(磺化度为 56%)涂覆在 PTFE 膜上制备 PTFE-SPEEK(PS)复合膜,硫酸质子化后获得了不错的电池性能:在 $40 \sim 80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下,PS/DMF 膜的最高能量效率可达 91.2%,比 Nafion 212 膜高 11.1%。所有 PS 膜有很好的循环稳定性,且厚度小成本低,特别是 PS/DMF 膜,其综合性能证明它钒电池应用的候选者之一。

Seepana 等^[27]制备了磷酸锆(ZrP)凝胶,将其涂覆在孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯(PTFE)上下表层制备 PTFE-ZrP 膜,复合膜获得了很好的抗氧化性能,钒离子渗透率比 Nafion115 膜低了三倍以上, $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下库伦效率近 100%,能量效率约 80%。

3 非氟类质子交换膜

为提高隔膜质子选择性,进一步降低成本,近年来一些非氟类的工程树脂,如聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚砜、聚苯并咪唑等得到了极大关注。

Zhao 等^[28]使用磺化聚醚醚酮(SPEEK)和聚偏二氟乙烯(PVDF)共混物制备用于钒电池(VRB)的离子交换膜。高度结晶疏水 PVDF 的添加有效地限制了 SPEEK 的膨胀行为。SPEEK/PVDF 膜的钒离子渗透性比 Nafion117 膜和 SPEEK 膜低一个数量级。单电池测试中,PVDF 含量为 30%(wt)的共混膜在 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下显示 83.2%的能量效率,优于 Nafion117 和 SPEEK 膜,自放电测试更长。这些结果表明,添加 PVDF 是提高 SPEEK 离子选择性的一种简单有效的方法。

Fu 等^[29]使用 SPEEK、PVDF 和聚醚砜(PES)共混成膜,并将其应用于钒电池,SPEEK/PVDF/PES 膜的钒离子渗透性比 Nafion 117 膜低一个数量级,与 Nafion 117 膜相比,SPEEK/PVDF/PES 膜有更低的容量损失、更高的库伦效率($>95\%$)和更高的能量效率($>82\%$),自放电时间是 Nafion 117 膜的近

两倍。

中科院化学所王丽华课题组(本课题组)用硫酸为磺化剂,制备了不同磺化度的 SPEEK,研究了磺化度与质子传导能力的关系^[30],发现磺化度为 60%时钒离子渗透率最低,质子选择性最高,获得了较优电池性能,自放电时间较 Nafion117 更长;同时使用聚醚酰亚胺(PEI)与 SPEEK 共混制备酸碱共混膜^[31],PEI 的加入提高了隔膜阻钒能力,但使质子电导率有所下降,PEI 加入量为 15%时,获得高于 Nafion117 膜的 CE 和 EE 值,50 次充放电循环后,隔膜性能保持稳定。如图 10 所示是共混膜的传导模型。

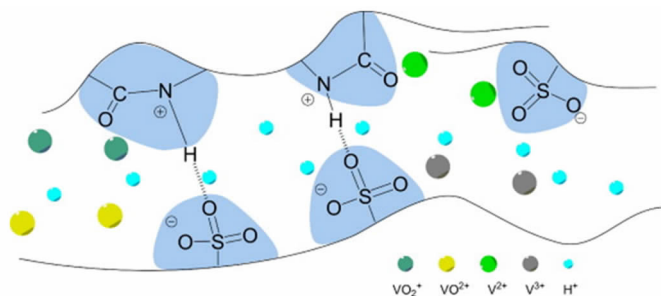


图 10 SPEEK/PEI 共混膜的传导模型

Figure 10 Schematic of the possible conduction model of SPEEK/PEI membrane

Yin 等^[32]使用 SPEEK 三种不同的纳米氧化物 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 共混制备杂化膜。纳米氧化物和 SPEEK 之间的氢键作用提高了膜热机械稳定性,但是氧化物的引入同时,降低了膜的质子传导能力和钒渗透率,氧化物质量分数为 5%时,杂化膜的传质阻钒性能之间达到相对平衡,在电流密度为 $80\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,电池性能测试中取得了不错的效果。

天津工业大学石海峰课题组用对苯二胺功能化氧化石墨烯 PPD-GO,与 SPEEK 共混制备了一系列质子交换膜^[33],PPD-GO 的加入在提高 SPEEK 的质子电导率同时,有效阻碍了钒离子的渗透,质子选择性大幅提高,其中 SPEEK/PPD-GO-1 膜取得了比 Nafion117 膜优异的电池性能;他们还在 SPEEK 基质中加入一种墨相氮化碳 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备钒电池用隔膜^[34], $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的加入同样提高了隔膜阻钒能力,其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量 1.5%(wt)时,膜的质子选择性最佳,也获得了不错的电池性能。

本课题组使用 SPEEK 为基质,使用氧化石墨烯及其衍生物,制备了一系列 SPEEK/GO^[35]、SPEEK/SGO 和 SPEEK/GO-NH₂ 共混膜^[36](如图 11 所示),均取得了很好的效果。其中,加入乙二醇改性 GO-NH₂ 构建的两性离子交换膜有很好的阻钒效果和离子选择性,单电池测试中 S/GO-NH₂-2 膜的 CE 和 EE 值分别达到 97.2%和 89.5%,自放电时间达 160h,100 次充放电循环测试后表现良好的稳定性。

本课题组成员用氯甲基醚和三甲胺对 PEI 进行季铵化改性得到 QAPEI,将其与 SPEEK 共混制备两性离子交换膜^[37],制备方案如图 12 所示,当两性膜中含有 15%(wt)的 QAPEI(季铵化程度为 25%)时,单电池性能最佳($50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度时 EE 值为 90.94%,自放电 125h,100 次循环后容量存留达 95%);同时又研究了带有不同官能团的 UIO-66-X(一种 Zr 基 MOFs)对 SPEEK 膜的性能影响^[38]:利用孔径筛分的原理提高膜的综合性能(如图 13 是 MOFs 结构在膜中作用的机理图),其中 UIO-66-NH₂ 含量小于 0.5%(wt)时,有助于 CE 值的提高;含羟基的 UIO-66-OH 杂化膜传质和阻钒能力均佳, $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度时,EE 值为 91.43%,自放电高于 200h,100 次循环后容量损失仅 2.4%。

Zhang 等^[39]制备了一种含季铵化金刚烷的聚芳醚酮阴离子交换膜(QADMPEK),制备方法如图 14 所示。刚性大、疏水性强金刚烷结构的引入降低了 QADMPEK 膜的含水率和溶胀率,同时阻碍了钒离子的渗透。不同季铵化程度的 QADMPEK 膜钒离子渗透率比 Nafion117 膜小一两个数量级。其中 QADMPEK-3 膜性能最好,在 $80\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下,CE 和 EE 分别为 99.4%和 84.0%,明显高于 Nafion117 膜(95.2%、80.5%), $140\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下,EE 值达 76.0%。

Li 等^[40]采用一种高温溶液聚合法和后磺化法制备了一种新型的支链型聚醚酰亚胺(6F-s-bSPI)膜,制

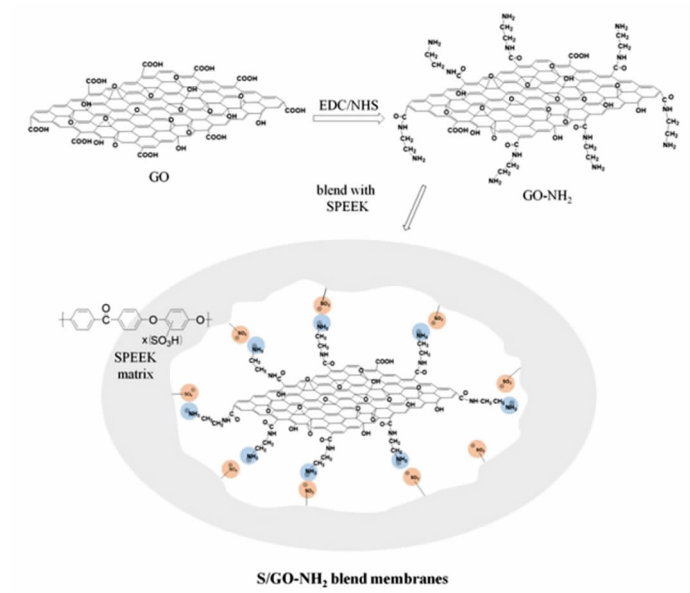


图 11 SPEEK/GO-NH₂ 膜的制备

Figure 11 Synthesis of SPEEK/GO-NH₂ membrane

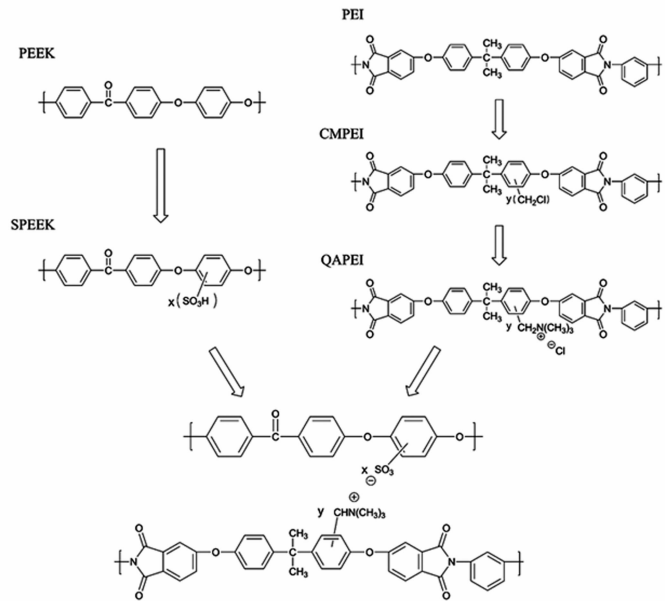


图 12 S/Q 共混膜的合成与制备

Figure 12 Synthesis and preparation procedure of S/Q blend membranes

备方案如图 15 所示,结果发现,6F-s-bSPI 膜的钒离子渗透性($1.18 \times 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)低于线性 SPI($2.25 \times 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)和商业 Nafion115 膜($1.36 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$),自放电时间更长。在 $20 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度单电池测试中,6F-s-bSPI 膜显示出更高的库伦效率($98.3\% \sim 99.7\%$)和能量效率($88.4\% \sim 66.12\%$),100 次循环后,库伦效率和能量效率无明显下降。

Pu 等^[41]使用三种不同的非磺化二胺单体合成了支链磺化聚酰亚胺(bSPI)膜,如图 16 所示。其吸水性、离子交换能力、机械强度均大于或接近 Nafion117 膜,且具有较低的钒离子渗透性。此外,bSPI (BAPP)膜在所有 bSPI 膜中显示出最佳的化学稳定性和最高的质子选择性($1.23 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^3$),30 ~

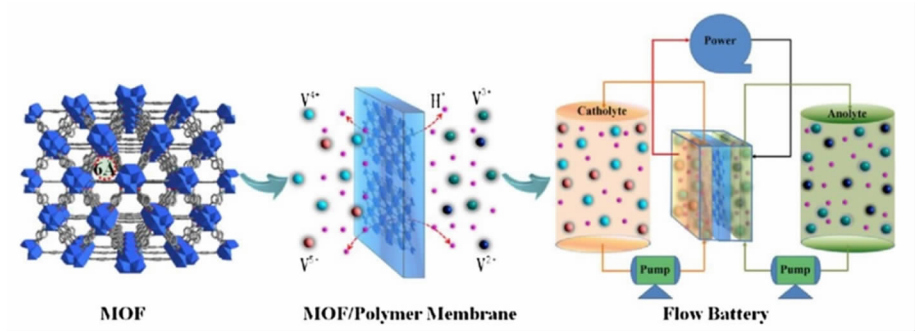


图 13 MOFs 结构在膜中作用的机理图

Figure 13 Mechanism diagram of structure of NOFs in membrane

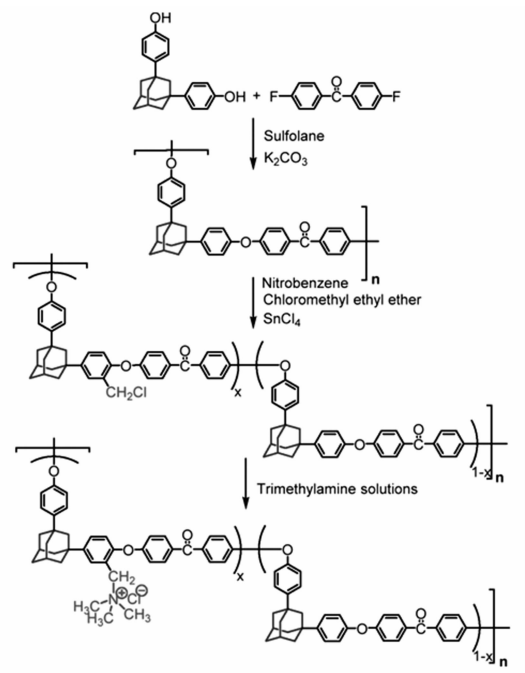


图 14 QADMPEK 的制备过程

Figure 14 Preparation process of QADMPEK

120mA·cm⁻² 电流密度时,bSPI(BAPP)膜的库仑效率(CE:97.1%~99.7%)较优于 Nafion 117(CE: 95.2 98.6%),500 次循环测试中,bSPI(BAPP)膜比 Nafion 117 膜有更高的能量效率(EE)和容量保 留率。

本课题组成员使用高温一步法合成了一系列不同磺化度的 SPI,将其与 PVP 共混制备酸碱复合膜 并研究了不同磺化度对复合膜性能的影响^[42],并且获得了不错的电池性能。另外,本组成员合成了一种 带有拐角结构的不同磺化度 SPI(OMS),制备方案如图 17 所示。然后将 OMS 与聚乙烯醇(PVA)共混, 甲醛交联后得到有机-有机共混膜^[43],其质子选择性达到 Nafion117 的 2 倍,电池库仑效率、电压效率、能 量效率分别达到 97.3%、83.8%和 81.5%,自放电时间是 Nafion117 的 1.7 倍。

Ma 等^[44]通过一步缩聚反应,合成了一系列非全氟磺化聚酰胺超支化聚合物(HBP),用作钒液流电 池的离子交换膜。通过溶液浇铸法制备了力学和热学性能稳定的 HBP 膜,其质子/钒离子(H⁺/V)选择 性达到 14.32×10⁴,是 Nafion117 膜的四倍,有望应用于全钒氧化还原液流电池。HBP 膜的通质阻钒示 意图和大分子的合成路线如图 18 所示。

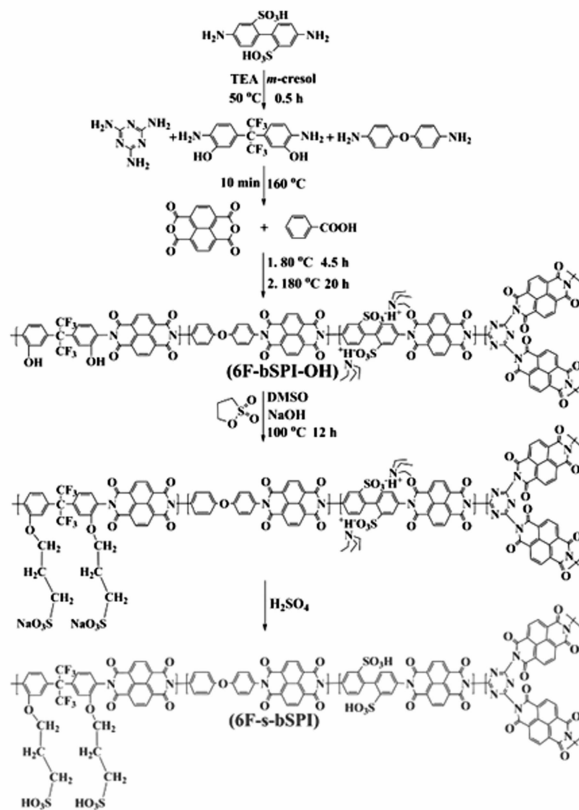


图 15 6F-s-bSPI 的制备方案

Figure 15 Synthetic route of 6F-s-bSPI polymers

Zeng 等^[45]使用聚砜(PSF)和交联聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备了一种半互穿网络型离子交换膜(SIPNs),制备过程如图 19 所示,SIPNs 膜在单电池测试中显示了优异的性能,不同电流密度($40 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下库伦效率接近 100%,能量效率优于 Nafion212, $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下循环 500 次后,容量损失仅为 0.056%。

另外,他们还使用改性的聚苯醚(PPO)制备了 BrPPO/Py 阴离子交换膜^[46],制备过程如图 20 所示。BrPPO/Py 膜的钒离子渗透率仅 $0.234 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,质子电导率高达 $23.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,化学惰性的聚合物主链和交联结构的存在使该膜有极好的化学稳定性。在 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度循环 537 次后,比容量仅下降 20%。

Wu 等^[47]使用聚砜(PSF)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)共混制备一系列共混膜。当加入质量分数为 50% 的 PVP 时,共混膜综合性能最佳。在 $80 \sim 120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度单电池性能测试中,CE 和 EE 分别可以维持在 95% 和 80%,运行 2000h 后性能十分稳定。

Jang 等^[48]合成了一种带有咪唑侧基的聚苯并咪唑 BIppBI,并将其成膜应用于钒电池体系。与传统的 mPBI 相比,BIppBI 膜在 $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中对酸和水的吸收率明显改善, H_2SO_4 掺杂的 BIppBI 膜有较低电阻值($0.17 \Omega \cdot \text{cm}^2$)和钒离子渗透率($3.45 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$),由 BIppBI 组装的钒电池 $20 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下有更高的库伦效率($>99\%$)和能量效率($78 \sim 95\%$),且循环性能稳定,200 个充电放电循环后,能量效率衰减 4.0%,容量保持 81.5%。此外,BIppBI 膜表现出良好的物理化学稳定性。不同 PBI 结构的合成路线如图 21 所示。

Xia 等^[49]用 4,4'-二羧基二苯醚(DCDPE)、5-氨基间苯二甲酸(APTA)和 3,3'-二氨基联苯胺(DAB)制备含有氨基的聚苯并咪唑(OPBI- NH_2 (x/y),x/y 是 DCDPE 与 APTA 的摩尔质量之比),磺化后使用双

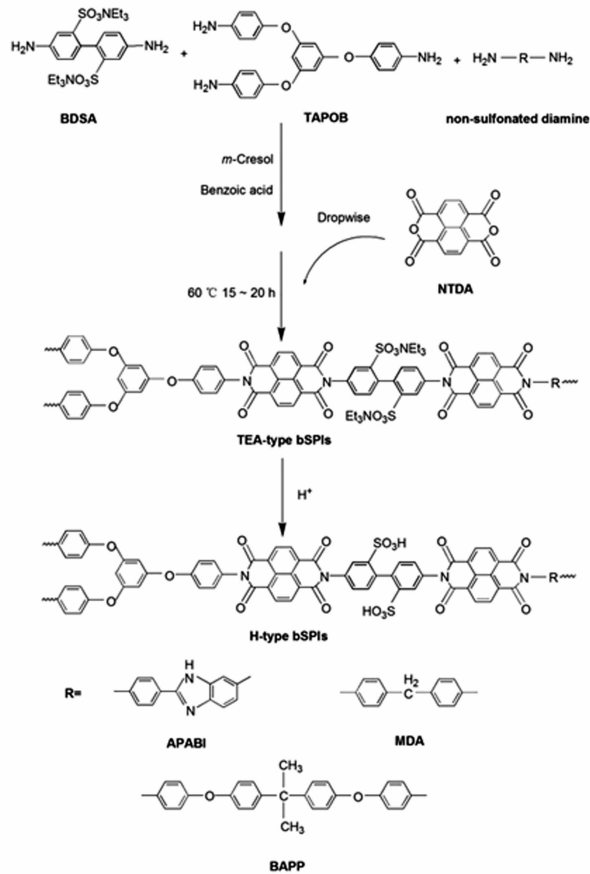


图 16 含不同非磺化二胺单体的支化磺化聚酰亚胺(bSPIs)的合成过程

Figure 16 Synthesis of branched sulfonated polyimides (bSPIs) with different non-sulfonated diamine monomers

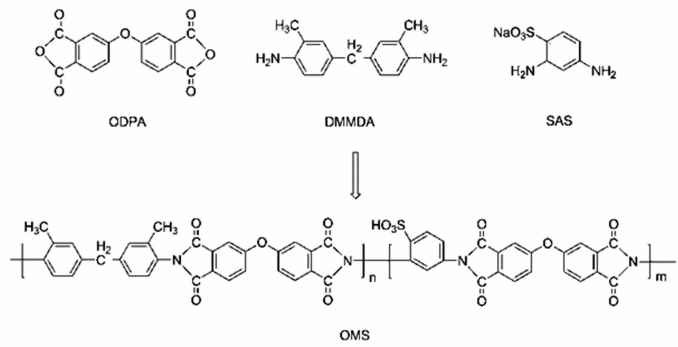


图 17 磺化聚酰亚胺(OMS)的合成

Figure 17 Synthesis of sulfonated polyimide(OMS)

酚 A 环氧树脂作为交联剂制备共价交联的 CSOPBI-NH₂ (x/y) 质子交换膜,如图 22 和 23 分别是 SOPBI-NH₂ 隔膜制备以及 CSOPBI-NH₂ 膜交联过程,结果发现,CSOPBI 膜的 VO²⁺ 渗透率比 Nafion117 低 3~4 个数量级,质子选择性是 Nafion117 的 6~30 倍,其中,CSOPBI-NH₂ (9/1)膜在 60mA·cm⁻² 电流密度电池测试中,能量效率达 85%,300 次充放电循环后仍可稳定运行。

本组成员研究了 PBI 隔膜厚度与电池性能之间的关系,同时将烷基磺酸链引入 PBI 主链中制备两性离子交换膜,讨论了烷基磺酸链长度对膜性能的影响,其中使用丁烷磺酸内酯改性的 PBI 膜性能最佳,获

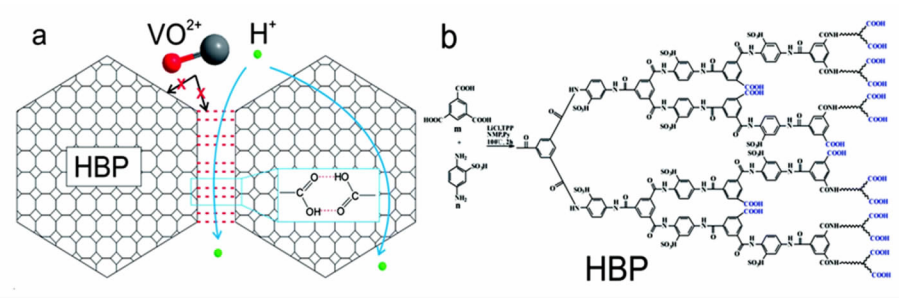


图 18 (a)HBP 膜的通质阻钒示意图;(b)HBP 大分子的合成路线

Figure 18 (a) Schematic of proton conduction and vanadium permeation resist through the HBP membrane;
(b) Synthesis route of the HBP macromolecules

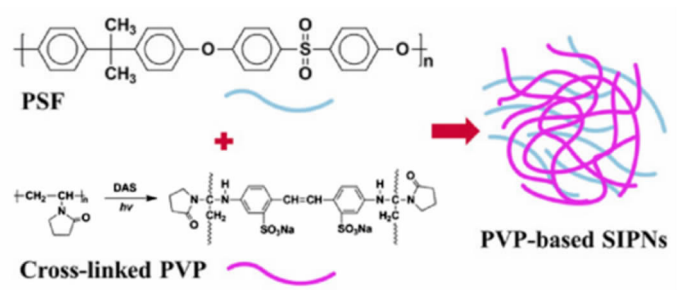


图 19 半互穿网络型离子交换膜(SIPNs)的制备过程
Figure 19 Preparation of SIPNs

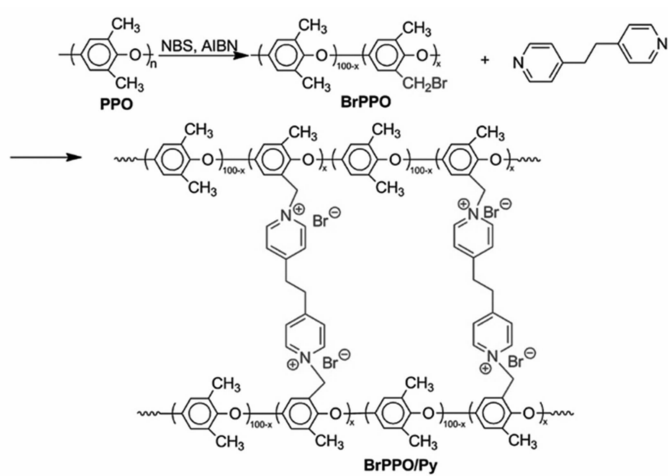


图 20 BrPPO/Py 膜的制备过程
Figure 20 Preparation of BrPPO/Py membrane

得了优异的电池性能,50mA·cm⁻²电流密度时,EE 高于 90%,400 次充放电循环后容量稳定^[4]。

4 多孔类质子交换膜

近年来,多孔膜也被研究者们逐渐应用到钒电池体系中。大连化物所张华民课题组在 2011 年提出将纳滤膜的概念引入钒电池^[50],因为钒离子的 Stokes 半径和电荷密度远大于质子,作者用 PAN 纳滤膜实现了钒离子和质子的有效分离,单电池测试中,CE 值在 80mA·cm⁻²电流密度下能保持在 95%;后来该课题组进行了大量多孔类质子交换膜的研究:例如,采用相转化法制备了 PVDF 超滤膜^[51],该膜具有

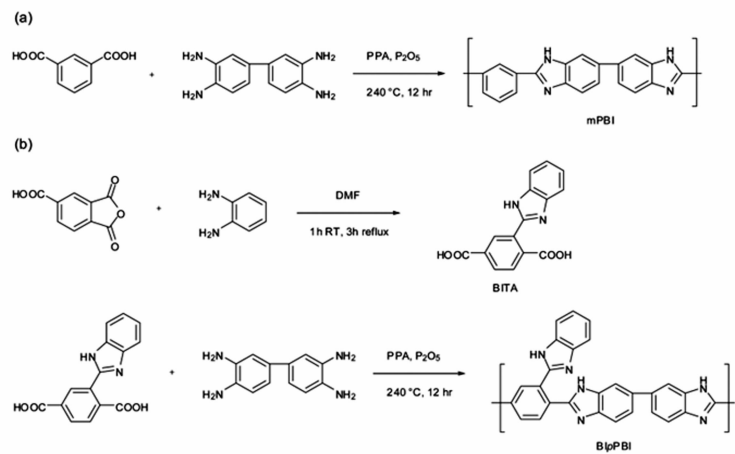


图 21 (a) mPBI、(b) BITA 和 BIppPBI 的合成过程
Figure 21 Synthesis procedures of (a) mPBI and (b) BITA and BIppPBI

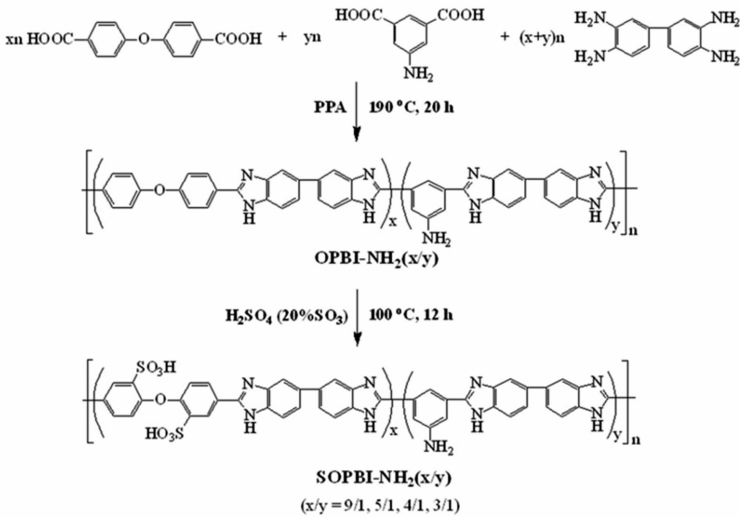


图 22 SOPBI-NH₂(x/y) 的合成及制备过程
Figure 22 Synthesis and preparation of SOPBI-NH₂(x/y)

疏水性的孔壁及逐渐缩小的孔径,能有效地阻隔钕离子,并且通过改变膜的厚度可以得到较好的电池性能(CE=95%,EE=78.6%),1000 次充放电循环测试后表现出优越的稳定性;使用 PVP 调节孔径分布的 PES 多孔膜^[52],能量效率 76.1%;使用紫外光接枝法把对苯乙烯磺酸钠接枝在 PSF 表面制备的高质子选择性复合膜^[53],80mA·cm⁻² 电流密度下库伦效率和能量效率分别为 90.3%和 78.4%;使用水蒸气诱导法(VIPS)制备有不连续海绵状孔结构、孔壁带正电荷的聚砜(使用氯甲醚和吡啶改性)膜^[54],结果获得了优异的质子选择性;使用水/乙醇双凝聚浴制备出不同形貌的 PVDF 多孔膜^[55],当凝固浴中水和乙醇的体积比为 5:5 时,隔膜 CE 值最高,体积比为 7:3 时,EE 值最高为 80.1%;使用溶剂模板法制备了 PES/SPEEK 离子导电膜(见图 24)^[56],该膜具有连续可调的纳米离子运输通道,在电流密度 40mA·cm⁻² 时,CE 值与 EE 值分别在 99%和 92%以上。

使用 VIPS 法制备了氯甲基化 PES 隔膜^[57],其在咪唑溶液中交联后,达到了很好的电池性能,80mA·cm⁻² 电流密度下能量效率率可达 86%,6000 次循环后性能稳定;另外,他们使用 SPEEK 调节孔径制备 PES 多孔膜^[58],然后将沸石 ZSM-35 喷涂在膜表面填孔,基膜中较大孔径保证了质子电导率,表

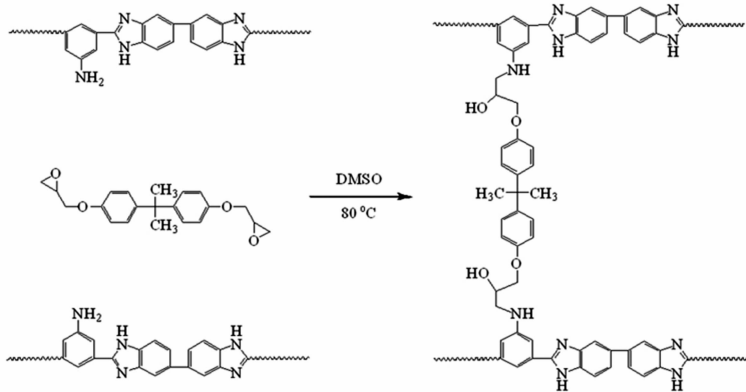


图 23 CSOPBI-NH₂ (x/y)膜的交联过程

Figure 23 Covalent cross-linking reaction of CSOPBI-NH₂ (x/y)

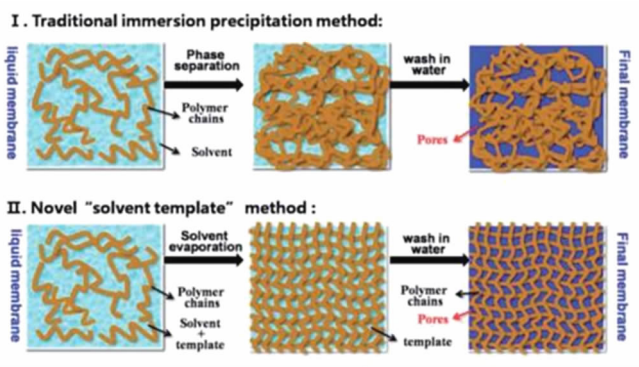


图 24 溶剂模板法与传统浸没沉淀法的比较示意图

Figure 24 Comparison between the solvent template method and the traditional immersion precipitation method

层的沸石(孔径 0.35~0.54nm)可有效地通氢阻钒,80mA·cm⁻²电流密度下能量效率高达 91.41%,6000 次循环后性能稳定。

除此之外,他们还使用 VIPS 制备 PBI 海绵状多孔膜^[59],研究了不同厚度及不同温度范围对多孔膜性能的影响,图 25 是膜的结构以及传质机理,孔结构的存在减小了膜的面电阻,基于 PBI 材料有一流的阻钒性能,所有膜的钒离子渗透率远小于 Nafion115,其中 34μm 厚度的 PBI 多孔膜在 180mA·cm⁻²电流密度下能量效率达到 80.54%,在-5℃到 50℃范围内也有很好的性能表现,并且获得了非常优异的循环稳定性。

Luo 等^[60]使用聚苯并咪唑制备了致密膜(d-PBI)和两种多孔膜(VIPS:p-PBI 和 NIPS:n-PBI),其中水蒸气诱导相分离法制备的海绵状多孔 p-PBI 膜(结构如图 26 所示)有优异的质子选择性,使用硫酸质子化后,电导率达 16mS·cm⁻¹,20~50mA·cm⁻²电流密度下库伦效率高于 98%,能量效率比 20~40mA·cm⁻²电流密度下的 Nafion112 高 10%,40mA·cm⁻²电流密度下循环 54 次后稳定性良好。

Maurya 等^[61]使用 PBI 与不同含量的 PEG 共混成膜,然后用水洗去 PEG 制备出多孔 PBI,不同隔膜的断面结构如图 27 所示。其中,PBI-10%膜(PEG 含量为 10%)的平均孔径和总孔面积分别为 21nm、140.18m²·g⁻¹,质子电导率 1.61mS·cm⁻¹,面电阻 1.92Ω·cm²,优于 PBI-0%(0.55mS·cm⁻¹和 4.72Ω·cm²),且得到更好的质子选择性以及不错的电池性能。

Peng 等^[62]使用将邻苯二甲酸二丁酯(DBP)用作制孔剂,制作了一系列形貌可调节的带有薄层的不对称 PBI 膜,成膜机理示意图如图 28 所示,致密的表层保证了膜的高离子选择性,互相联通的大孔隙子层则有效降低了隔膜的面电阻。当 DBP 含量为 200%(wt)时,多孔膜的性能最佳,在 80mA·cm⁻²电流密

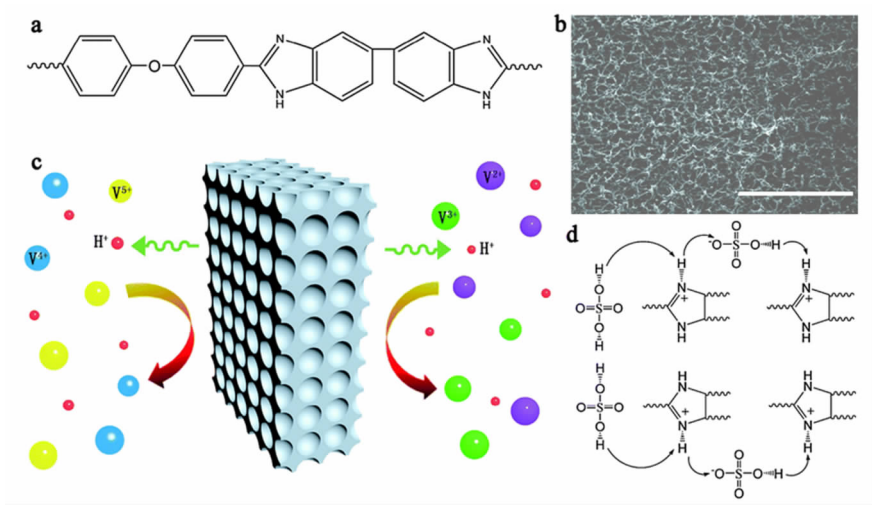


图 25 海绵状多孔 PBI 膜的(a)化学结构;(b)扫描电镜图;(c)设计示意图;(d)质子传导机理

Figure 25 The sponge-like porous PBI membrane: (a) The chemical structure of polybenzimidazole (PBI); (b) A scanning electron microscopy morphology of the membrane cross section; (c) Schematic principle of the designed membrane with symmetric spongy structures in VFB; (d) The proton conducting mechanism of the prepared membranes

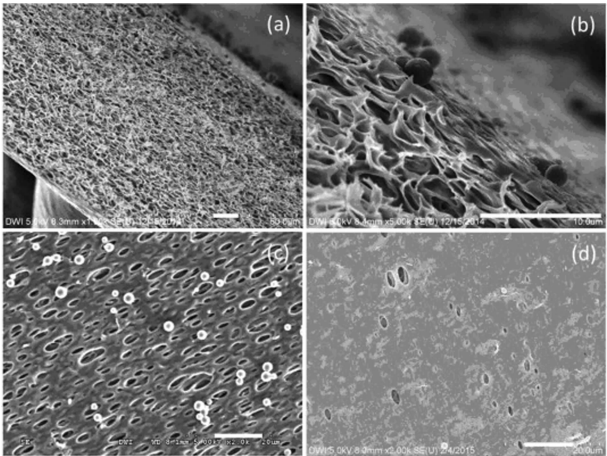


图 26 p-PBI 膜的形态

(a)大孔状断面;(b)接近水蒸气处的膜断面;(c)接近水蒸气处的膜表面;(d)靠近玻璃侧的膜表面

Figure 26 Morphology of the p-PBI membrane

(a) Membrane cross section featuring macropores, (b) cross section near membrane surface facing water vapour during preparation, (c) membrane surface facing water vapour during preparation, (d) membrane surface facing glass plate during preparation. Scale bars indicate 10 μm .

度下,CE 值高达 99.0%,EE 值也保持在 82.3%。

采用不同制备方法可以制备具有不同孔结构的隔膜,就钒电池而言,使用多孔膜的目的是同时提高其选择性和导电性。虽然多孔膜在钒电池中获得了很高的效率,但仍有一些问题需要克服:如多孔膜的形成机理,离子通过多孔膜传输的机理,容量衰减机理等尚不十分清楚,这对多孔膜的结构设计和优化具有重要意义。此外,大规模应用的稳定性也是重要挑战之一。因此,开发合适膜材料,设计新型多孔膜改性方法,研究隔膜制备、结构、性能之间的平衡关系,对于多孔膜在钒电池中的扩大应用更有意义。

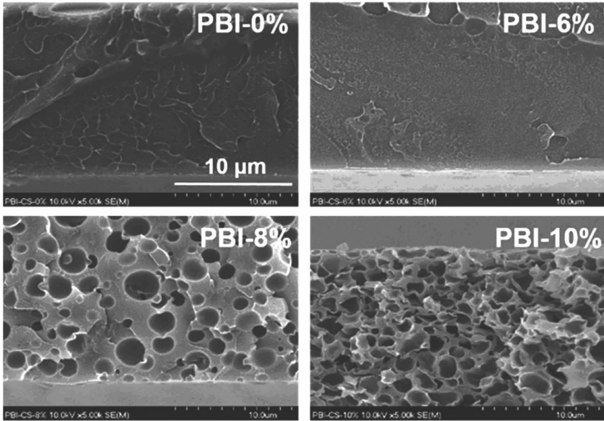


图 27 PBI 膜的断面电镜照片

Figure 27 FE-SEM images of cross-section of PBI membranes

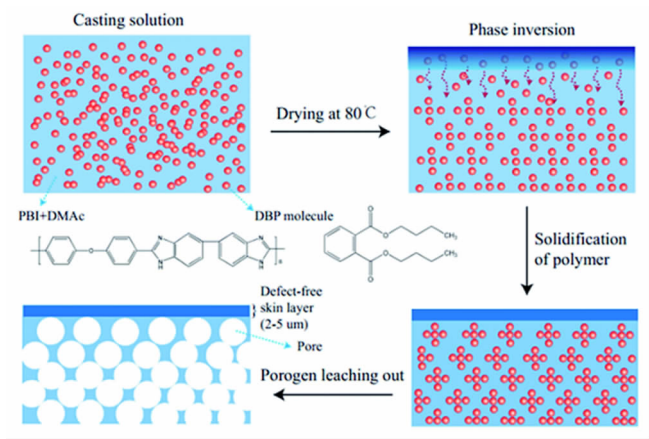


图 28 成膜机理图

Figure 28 Proposed membrane formation mechanism

5 总结与展望

高性能质子交换膜是钒电池的关键组成部分之一，钒电池的应用为可再生能源的转化和高效使用做出了巨大贡献，更能够满足人类对清洁能源使用的需求，为新型清洁能源结构的实现提供了无限可能。在高性能质子交换膜的研发过程中，适用于钒电池运行过程的膜材料必须满足多种要求：包括优异的质子传导能力、阻钒能力、耐化学腐蚀性，以及合适的成本投入等。但是各要求及性能之间又是相互矛盾的，如 Nafion 系列膜有很好的质子传导性及氧化稳定性，但是投入成本较高，制备过程复杂，不能满足市场化需求；部分含氟和非氟类质子交换膜制备成本低，但是在钒电池实际运行条件下的长期稳定性仍有待考证；多孔结构的质子交换膜在钒电池中获得了不错的效果，但是对多孔膜的成形机理、质子在多孔膜中的传导过程以及容量损失机理尚不十分清楚。目前很多研究都把重点放在高质子电导率、低钒离子透过率的膜材料制备上，忽视了隔膜的稳定性和机理研究。随着钒电池电堆技术的逐步成熟，同时为了实现能源利用的长期性和高效性，应把研究方向致力于隔膜性能和稳定性的平衡性研究上来；除此之外，对钒电池体系中不同隔膜传质机理的研究应该更加深入，只有掌握和理解机理，才能阐明材料组成、结构和性能之间的内在联系，进而更好地为新能源储能技术提供重要的材料和技术支持。

参考文献:

- [1] 陈玉和. 能源研究与信息, 2012, 28(3): 147~152.
- [2] Thaller L H. USP 3,996,064. 1976-12-7.
- [3] Noack J, Roznyatovskaya N, Herr T, Fischer P. Angew Chem Int Edit, 2015, 54(34): 9776~9809.
- [4] 刘帅. 高性能离子交换膜的制备及其在全钒液流电池中的应用. 北京:中国科学院大学博士学位论文, 2016.
- [5] Li X F, Zhang H M, Mai Z S, Zhang H Z, Vanketecom I. Energ Environ Sci, 2011, 4(4): 1147~1160.
- [6] Wang Y F, Wang S J, Xiao M, Han D M, Hickner M, Meng Y Z. Rsc Adv, 2013, 3(35): 15467~15474.
- [7] Jiang B, Yu L H, Wu L T, Mu D, Liu L, Xi J Y, Qiu X Q. Acs Appl Mater Inter, 2016, 8(19): 12228~12238.
- [8] Nibel O, Rojek T, Schmidt T J, Gubler L. ChemSusChem, 2017, 10(13): 2767~2777.
- [9] Gierke T D, Munn G E, Wilson F C. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1981, 19(11): 1687~1704.
- [10] Mauritz K A, Moore R B. Chem Rev, 2004, 104(10): 4535~4586.
- [11] 崔传敏. 全钒液流储能电池复合 Nafion® 隔膜的制备与性能研究. 哈尔滨:哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2016.
- [12] Schmidt-Rohr K, Chen Q. Nat Mater, 2008, 7(1): 75~83.
- [13] Lee K J, Chu Y H. Vacuum, 2014, 107(3): 269~276.
- [14] Yang R D, Cao Z S, Yang S W, Michos I, Xu Z, Dong J H. J Membr Sci, 2015, 484: 1~9.
- [15] Teng X G, Dai J C, Su J, Yin G P. J Membr Sci, 2015, 476: 20~29.
- [16] Zhang L S, Ling L, Xiao M, Han D M, Wang S J, Meng Y Z. J Power Sources, 2017, 352: 111~117.
- [17] Lin C H, Yang M C, Wei H J. J Power Sources, 2015, 282: 562~571.
- [18] Yoo H Y, Heo A, Cho C G. J Nanosci Nanotechnol, 2016, 16(10): 10515~10519.
- [19] Huang S L, Yu H F, Lin Y S. J Chem, 2017, 2017: 1~10.
- [20] Aziz M A, Shanmugam S. J Power Sources, 2017, 337: 36~44.
- [21] Ma J, Wang Y, Peng J, Qiu J Y, Xu L, Li J Q, Zhai M L. J Membr Sci, 2012, 419/420(1): 1~8.
- [22] Zhou Y, Qiu P S, Ma Y R, Zhang X Y, Xu D F, Lin J R, Tang Y X, Wang F F, He X Y, Zhou Z Y, Sun N X, Sun D Z. Ceram Int, 2015, 41: S758-S762.
- [23] Li B Y, Wang B G, Liu Z H, Qing G. J Membr Sci, 2016, 517: 111~120.
- [24] Nibel O, Schmidt T J, Gubler L. J Electrochem Soc, 2016, 163(13): A2562-A2570.
- [25] Kim D H, Park J S, Choun M, Lee J, Kang M S. Electrochimica Acta, 2016, 222: 212~220.
- [26] Dai J C, Teng X G, Song Y Q, Jiang X M, Yin G P. J Appl Polym Sci, 2016, 133(26): 1~8.
- [27] Seepana M M, Pandey J, Shukla A. Ionics, 2017, 23(6): 1471~1480.
- [28] Zhao L, Li F, Guo Y, Dong Y, Liu J, Wang Y, Kang J, et al. High Perform Polym, 2016, 29(2): 127~132.
- [29] Fu Z M, Liu J Y, Liu Q F. J Electron Mater, 2016, 45(1): 666~671.
- [30] 丁跃, 王丽华, 韩旭彤. 高分子学报, 2013, (12): 1476~1482.
- [31] Liu S, Wang L H, Ding Y, Liu B, Han X T, Song Y L. Electrochim Acta, 2014, 130(130): 90~96.
- [32] Yin B B, Yu L H, Jiang B, Wang L, Xi J Y. J Solid State Electrochem, 2016, 20(5): 1271~1283.
- [33] Kong L Q, Zheng L Y, Niu R T, Wang H X, Shi H F. Rsc Adv, 2016, 6(102): 100262~100270.
- [34] Niu R T, Kong L Q, Zheng L Y, Wang H X, Shi H F. J Membr Sci, 2016, 525: 220~228.
- [35] 李丹, 王丽华, 刘帅, 任晓玲, 韩旭彤. 高分子学报, 2015, (11): 1280~1287.
- [36] Liu S, Li D, Wang L H, Yang H J, Han X T, Liu B Q. Electrochim Acta, 2017, 230: 204~211.
- [37] Liu S, Wang L H, Li D, Liu B Q, Wang J J, Song Y L. J Mater Chem A, 2015, 3(34): 17590~17597.
- [38] Liu S, Sang X X, Wang L H, Zhang J L, Song J L, Han B X. Electrochim Acta, 2017, 257: 243~249.
- [39] Zhang B G, Zhang S H, Weng Z H, Wang G S, Zhang E L, Yu P, Chen X M, Wang X W. J Power Sources, 2016, 325: 801~807.
- [40] Li J C, Liu S Q, He Z, Zhou Z. J Power Sources, 2017, 347: 114~126.
- [41] Pu Y, Huang X D, Yang P, Zhou Y Q, Xuan S S, Zhang Y P. Electrochim Acta, 2017, 241: 50~62.
- [42] 张斌, 刘帅, 王丽华, 韩旭彤. 高分子学报, 2015, (4): 418~426.
- [43] Liu S, Wang L H, Zhang B, Liu B Q, Wang J J, Song Y L. J Mater Chem A, 2015, 3(5): 2072~2081.
- [44] Ma L Y, Li J, Xu G X, Xiong J, Cai W W. Rsc Adv, 2016, 6(115): 114899~114905.
- [45] Zeng L, Zhao T S, Wei L, Zeng Y K, Zhang Z H. J Power Sources, 2016, 327: 374~383.

- [46] Zeng L, Zhao T S, Wei L, Zeng Y K, Zhang Z H. J Power Sources, 2016, 331: 452~461.
- [47] Wu C X, Lu S F, Wang H N, Xu X, Peng S K, Tan Q L, Xiang Y. J Mater Chem A, 2016, 4(4): 1174~1179.
- [48] Jang J K, Kim T H, Yoon S, Lee J Y, Lee J C, Hong Y T. J Mater Chem A, 2016, 4(37): 14342~14355.
- [49] Xia Z, Ying L, Fang J, Du Y Y, Zhang W M, Guo X, Yin J. J Membr Sci, 2016, 525: 229~239.
- [50] Zhang H Z, Zhang H M, Li X F, Mai Z S, Zhang J L. Energy Environ Sci, 2011, 4(5): 1676~1679.
- [51] Wei W P, Zhang H M, Li X F, Zhang H Z, Li Y, Vankelecom I. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(6): 1766~1771.
- [52] Li Y, Zhang H M, Li X F, Zhang H Z, Wei W P. J Power Sources, 2013, 233(4): 202~208.
- [53] Li Y, Zhang H M, Zhang H Z, Cao J Y, Xu W X, Li X F. J Membr Sci, 2014, 454(454): 478~487.
- [54] Zhang H Z, Zhang H M, Zhang F X, Li X F, Li Y, Vankelecom I. Energy Environ Sci, 2013, 6(3): 776~781.
- [55] Cao J Y, Zhang H M, Xu W X, Li X F. J Power Sources, 2014, 249(1): 84~91.
- [56] Zhang H Z, Ding C, Cao J Y, Xu W X, Li X F, Zhang H M. J Mater Chem A, 2014, 2(25): 9524~9531.
- [57] Zhao Y Y, Li M R, Yuan Z Z, Li X F, Zhang H M, Vankelecom I. Adv Funct Mater, 2016, 26(2):210~218.
- [58] Yuan Z Z, Zhu X X, Li M R, Lu W J, Li X F, Zhang H M. Angew Chem, 2016, 55(9): 3058~3062.
- [59] Yuan Z Z, Duan Y Q, Zhang H Z, Li X F, Zhang H M, Vankelecom I. Energy Environ Sci, 2016, 9(2): 441~447.
- [60] Luo T, David O, Gendel Y, Wessling M. J Power Sources, 2016, 312: 45~54.
- [61] Maurya S, Shin S H, Lee J Y, Kim Y, Moon S H. Rsc Adv, 2016, 6(7): 5198~5204.
- [62] Peng S S, Yan X M, Wu X M, Zhang D S, Luo Y L, Su L, He G H. Rsc Adv, 2017, 7(4): 1852~1862.

Research Advances of Proton Exchange Membranes for Vanadium Redox Flow Battery

LIU Jin-yu^{1,2}, FENG Kai-min^{1,2}, DING Li-ming^{1,3}, WANG Li-hua^{1*},
HAN Xu-tong², HUANG Qin-lin²

(1. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;*

3. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)*

Abstract: Vanadium redoxflow battery (VRFB) is a large-scale energy storage device, which has become increasingly mature in new energy field for the past few years. As the key composition of VRFB, the choice of proton exchange membranes(PEMs)has a great impact on the VRFB's performance and investment, an ideal PEM, not only perform the role of conducting protons, but also have the ability to prevent vanadium ions permeation, and should meet the requirements of physicochemical stability and acceptable cost at the same time. In this review, a detailed introduction about the latest progress in the field of PEMs for VRFB is given, based on the difference of chemical composition and physical structure of polymer materials. Finally, there is a highlight of the key research and development direction of PEMs in the future.

Key words: Vanadium redox flow battery; Proton exchange membrane; Research status