

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.06.001



开放科学标识码
(OSID)

磺化聚醚醚酮/聚偏氟乙烯复合膜的 制备及其性能

林本才^{1,2}, 苏月¹, 刘旭华¹, 储徐烽¹, 姚楠¹, 储富强¹

(1.常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164;2.常州大学光伏科学与工程协同创新中心,江苏常州 213164)

摘要:合成了磺化聚醚醚酮(SPEEK),以溶液浇铸法制备了磺化聚醚醚酮/聚偏氟乙烯(SPEEK/PVDF)复合膜。详细表征了复合膜的微观形貌、电导率、机械性能等,以 SPEEK/PVDF20 和 SPEEK 膜组装的全钒液流电池,并对其性能进行了对比研究。结果表明,PVDF 的添加能够有效降低复合膜的吸水率、溶胀度和钒离子渗透率,同时有效提高复合膜的弹性模量和拉伸强度。以 SPEEK/PVDF20 组装了全钒液流电池,电池的库伦效率为 87.35%,电压效率为 85.76%,能量效率为 74.91%,其综合性能优于纯 SPEEK 膜组装的电池。

关键词:全钒液流电池;磺化聚醚醚酮;离子交换膜;钒离子渗透

中图分类号:O 69

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)06-0001-07

Preparation and Characterization of Sulfonated Polyetheretherketone/ Polyvinylidene Fluoride Composite Membranes

LIN Bencai^{1,2}, SU Yue¹, LIU Xuhua¹, CHU Xufeng¹, YAO Nan¹, CHU Fuqiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In the present work, the sulfonated polyetheretherketone was synthesized and sulfonated polyetheretherketone/polyvinylidene fluoride (SPEEK/PVDF) composite membranes with different ratios of PVDF were prepared by solution casting method. The micro morphology, conductivity and mechanical properties of the composite membranes were studied in details. The performance of the vanadium redox flow batteries (VRFBs) assembled with the SPEEK and SPEEK/PVDF20 was investi-

收稿日期:2020-06-17。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51973022,21476031);江苏省高等学校自然科学研究重大项目(18KJA430004,17KJA430002)。

作者简介:林本才(1984—),男,山东临沂人,博士,副教授。E-mail: linbencai@cczu.edu.cn

引用本文:林本才,苏月,刘旭华,等.磺化聚醚醚酮/聚偏氟乙烯复合膜的制备及其性能[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(6):1-7.

gated in details. The vanadium flow battery assembled with SPEEK/PVDF20 showed a coulombic efficiency of 87.35%, a voltage efficiency of 85.76%, an energy efficiency of 74.91%, and its performance was much better than the one assembled with pure SPEEK membrane.

Key words: vanadium redox flow battery; sulfonated polyetheretherketone; ion exchange membrane; vanadium ion permeation

大规模储能技术可以有效解决可再生能源发电的随机性、间歇性和波动性等问题,实现平滑功率输出、跟踪计划发电,从而提高电网对可再生能源发电的消纳能力,有利于解决弃风、弃光等问题^[1-3]。同时对电网调频、调峰也会发挥重要作用。全钒液流电池是一种有效的能源储存技术,具有能量储存和功率输出彼此独立、结构简单、储能规模大、循环寿命长及安全性高等优点^[4-6]。全钒液流电池主要由电极、电解液和离子交换膜 3 部分组成^[7-9]。离子交换膜分隔氧化还原物质的同时传输一些非反应离子(如 H^+ 和 SO_4^{2-} 等)形成导电回路^[10],其性能的好坏决定着液流电池的性能和寿命。

聚醚醚酮(PEEK)具有良好的化学稳定性和机械强度,耐酸性好,被广泛用于制备分离膜。然而 PEEK 本身不含有离子导电基团,为了提高其离子导电能力,通常对其进行磺化处理,得到含有磺酸基团的 SPEEK。SPEEK 膜的独特结构使其具有很多特殊性能,比如机械性能好、制备简单、电导率高等优点,常被用于制备离子交换膜。但纯的 SPEEK 膜也有一定的缺点,比如离子选择性差、吸水率和溶胀度大等,这些缺点限制了其在全钒液流电池中的进一步应用^[11-12]。

针对 SPEEK 溶胀度大、钒离子渗透率高的缺陷,将聚偏氟乙烯(PVDF)与 SPEEK 混合,通过溶液浇铸法制备了 SPEEK/PVDF 复合膜。通过调控各组分比例,制备一系列 PVDF 掺杂量不同的复合膜,研究了 PVDF 掺杂量对复合膜性能的影响。选择综合性能优异的复合膜组装全钒液流电池,详细研究了液流电池的综合性能(库伦效率、能量效率、电压效率)和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原料

实验所用化学试剂均为分析纯。PEEK 和 PVDF 购于 Sigma-Aldrich 化学试剂有限公司,1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、无水乙醇、硫酸镁、氢氧化钾、浓硫酸(98%)、浓盐酸(37%)等购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 SPEEK 的合成

称取 7.50 g PEEK 置于 250 mL 的三口烧瓶内,加入 150 mL 浓 H_2SO_4 ,氮气保护 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 5 h。反应结束后将冷却后的反应混合液倒入去离子水中,将产物沉淀分离,用去离子水多次浸泡冲洗,直至洗涤液呈现中性。将聚合物 SPEEK 分离出来,置于温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥,备用。

1.3 SPEEK/PVDF 复合膜的制备

首先,称取 0.70 g SPEEK 溶解于 10 mL NMP 中,再称取 0.30 g PVDF 溶解于 10 mL NMP 中,将两份聚合物溶液混合均匀,将其倒入洁净的聚四氟乙烯模具内, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 48 h,得到 SPEEK/PVDF 复合膜,记为 SPEEK/PVDF30,30 为 PVDF 在 SPEEK/PVDF 中所占质量分数。改变两种聚合物的配比,分别制备不同 PVDF 含量的聚合物复合膜,记为 SPEEK, SPEEK/PVDF10, SPEEK/PVDF20。

1.4 结构和形貌表征

SPEEK 的化学结构采用德国布鲁克仪器有限公司的核磁共振仪($^1\text{H NMR}$, Bruker 400 MHz)进行测试,氘代试剂为 $\text{DMSO-}d_6$ 。SPEEK/PVDF 复合膜的表面形貌用 SUPRA55 扫描电镜进行表征。复合膜的机械性能测试采用 WDT II-5 电子万能试验机测试,室温下,测试速度为 $5.00\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5 电导率测试

SPEEK/PVDF 复合膜的电导率通过 CHI660E 电化学工作站测得,测试频率为 $1\times 10^{-7}\sim 1\text{ MHz}$ 。电导率根据下式计算

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (1)$$

式中: σ 为 SPEEK/PVDF 复合膜的电导率, $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; l 为两电极之间的距离, cm ; S 为测试样品膜的横截面面积; R 为样品的阻抗值。

1.6 钒离子渗透率测试

钒离子渗透率的测试方法参照文献[12],具体操作如下:将双室池用复合膜隔开分为左右两个半池,左半池和右半池分别装入等体积的 1.5 mol/L VO^{2+} , $3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液和 1.5 mol/L MgSO_4 , $3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液。每隔 12 h 对 1.5 mol/L VO^{2+} , $3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液进行取样,用紫外分光光度计测试样品溶液中 VO^{2+} 浓度,测试完后将样品溶液倒回原半池。通过式(2)计算钒离子渗透率

$$V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = A \frac{P}{L} (C_A - C_B(t)) \quad (2)$$

式中: P 为膜的钒离子渗透率; V_B 为 1.5 mol/L MgSO_4 , $3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液的体积; A 为膜的有效面积; L 为膜的厚度; C_A 为 1.5 mol/L VO^{2+} , $3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中 VO^{2+} 的初始浓度; $C_B(t)$ 为 1.5 mol/L MgSO_4 , $3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中不同取样时间的 VO^{2+} 的浓度。

1.7 全钒液流电池性能测试

以 SPEEK/PVDF 复合膜组装的全钒液流电池性能由 LAND CT2001A 型电池测试系统在室温下进行测试。全钒液流电池由支撑铝板、石墨毡电极、石墨板集流器及 SPEEK/PVDF 复合膜组成, SPEEK/PVDF 复合膜被夹在两片石墨毡电极之间(有效面积为 9 cm^2),分别将 $20\text{ mL } 1.5\text{ mol/L V}^{3+}$, $3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液和等体积的 1.5 mol/L VO^{2+} , $3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液作为正负极电解液。测试是在电流密度为 60 mA/cm^2 、充放电电压为 $0.7\sim 1.6\text{ V}$ 、电解液循环速率为 16 mL/min 的条件下进行的。电池的库伦效率(ϵ_{CE})、能量效率(ϵ_{EE})和电压效率(ϵ_{VE})分别通过下式计算得出:

$$\epsilon_{\text{CE}} = \frac{C_d}{C_c} \times 100\% \quad (3)$$

$$\epsilon_{\text{EE}} = \frac{E_d}{E_c} \times 100\% \quad (4)$$

$$\epsilon_{\text{VE}} = \frac{\epsilon_{\text{EE}}}{\epsilon_{\text{CE}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: C_d, C_c 分别为放电容量、充电容量, $\text{mA}\cdot\text{h}$; E_d, E_c 分别为放电能量、充电能量, $\text{mW}\cdot\text{h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SPEEK 的结构表征

PEEK 是一类常见的功能高分子材料,具有良好的化学稳定性和机械强度,耐酸性好,然而 PEEK 本身没有离子导电能力。课题组用硫酸对 PEEK 进行了磺化处理,制备得到了 SPEEK,其核磁氢谱如图 1 所示。磺酸基团是强吸电子基团,e 处($\delta=7.52$)质子的化学位移与结构式中 c,d 处相比向低场方向移动约 0.25,表明成功制备了 SPEEK^[11]。由核磁谱图上 e 处质子峰的峰面积与其他所有质子峰的峰面积之和的比值,可以计算 SPEEK 的磺化度^[11],本实验制备的 SPEEK 磺化度为 87%。

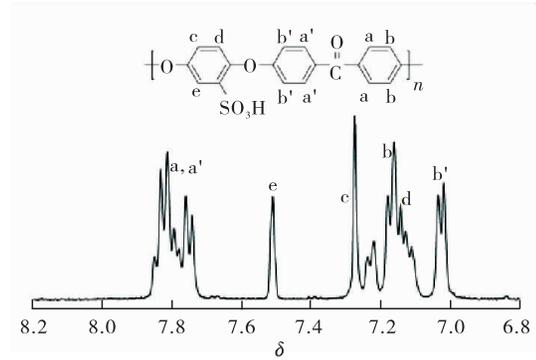


图 1 SPEEK 的核磁共振氢谱
Fig.1 ¹H NMR spectra of SPEEK

2.2 复合膜表面形貌分析

选取 SPEEK/PVDF10 和 SPEEK/PVDF20 为研究对象,对其进行微观形貌分析,扫描电子显微镜(SEM)测试结果如图 2 所示。SEM 表征结果证明两种膜结构致密,没有孔洞等微观的结构缺陷,进一步证实了 SPEEK 和 PVDF 很好的相容性。图 3 分别是复合膜 SPEEK/PVDF10 和 SPEEK/PVDF20 的 F 元素分布图,从图中可以看出复合膜中 F 元素分布均匀,证明 PVDF 在 SPEEK 中分散均匀,二者具有良好的相容性。

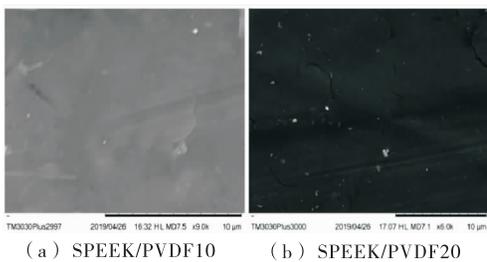


图 2 样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of the surface of SPEEK/PVDF10 and SPEEK/PVDF20

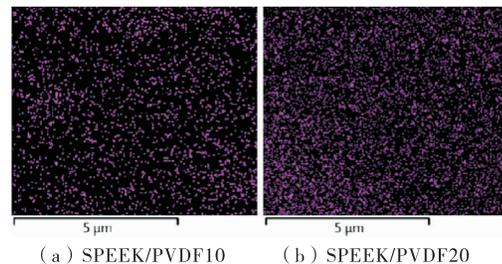


图 3 样品膜表面 F 元素分布图

Fig.3 The distribution of fluorine elements in SPEEK/PVDF10 and SPEEK/PVDF20

2.3 复合膜机械性能分析

机械性能是表征离子交换膜的一项重要参数。本实验中 SPEEK 膜和 SPEEK/PVDF 复合膜的机械性能采用万能试验机测得,结果见表 1。从表 1 可以看出,随着 PVDF 掺杂量的提高,膜的弹性模量和拉伸强度持续增加,断裂伸长率不断降低。如纯的 SPEEK 弹性模量和拉伸强度分别为 0.49 MPa 和 5.90 MPa, SPEEK/PVDF 的弹性模量和拉伸强度分别增加到 9.92 MPa 和 10.52 MPa。这主要是因

表 1 SPEEK/PVDF 复合膜及 PEEK 膜的机械性能

Table 1 The mechanical properties of SPEEK and SPEEK/PVDF composite membranes

Membranes	Elastic module/ MPa	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%
SPEEK	0.49	5.90	757.65
SPEEK/PVDF10	6.42	6.44	606.96
SPEEK/PVDF20	8.37	7.64	457.03
SPEEK/PVDF30	9.92	10.52	434.52

为随着复合膜中 PVDF 所占比例的升高,膜的 C—F 键的含量不断提高,而 C—F 键具有较强的疏水性,导致复合膜具有比较弱的吸水能力。水分在复合膜中具有塑化剂的作用,水含量的减少导致复合膜的强度增大。SPEEK/PVDF30 中 PVDF 含量最高,因此它的弹性模量和拉伸强度最高。

2.4 复合膜的化学稳定性分析

SPEEK/PVDF 复合膜在全钒液流电池电解液中的化学稳定性是评判其综合性能的重要指标,其化学稳定性越高,越能抵抗复合膜在全钒液流电池充放电循环过程中对其的腐蚀破坏,使用寿命也就越长。图 4 是 SPEEK/PVDF 复合膜在电解液中浸泡 20 d 后质量损失情况。由图 4 可以看出,随着 PVDF 含量的上升,复合膜的质量损失率不断降低。如纯 SPEEK 膜的质量损失率高达 48.61%, SPEEK/PVDF20 膜的质量损失率为 15.66%,而 SPEEK/PVDF30 膜的质量损失率仅为 11.96%。因此 SPEEK/PVDF30 膜在电解质溶液中最稳定。

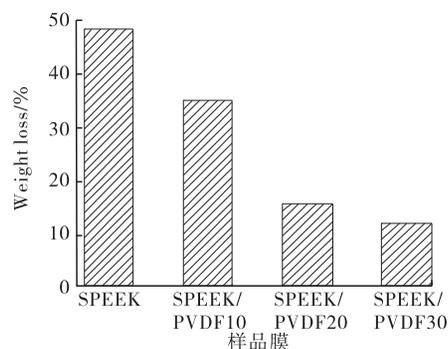


图 4 SPEEK 膜和 SPEEK/PVDF 复合膜的质量损失
Fig.4 Weight variations of SPEEK and SPEEK/PVDF composite membranes after chemical stability test

2.5 复合膜的吸水率、溶胀率、电导率(σ)和离子交换容量

表 2 列出了 SPEEK/PVDF 复合膜的吸水率、溶胀率和电导率。由表 2 可知,随着复合膜中 PVDF 比例的升高,复合膜的吸水率和溶胀率降低。纯 SPEEK 膜的吸水率、溶胀率和 σ 分别为 142.93%, 52.05% 和 86.5 mS/cm, 而 SPEEK/PVDF30 的吸水率、溶胀率和 σ 分别为 52.58%, 21.05% 和 66.1 mS/cm。这是因为 PVDF 是疏水性聚合物,随着 PVDF 含量增加,复合膜的吸水率和溶胀率必然会降低,复合膜的电导率主要与吸水率和磺酸根基团的数量有关,因此,随着 PVDF 含量的增加,SPEEK/PVDF 复合膜的吸水率和磺酸根基团含量减少,导致复合膜电导率的降低^[13]。

表 2 SPEEK 膜和 SPEEK/PVDF 复合膜的吸水率、溶胀率和电导率

Table 2 The water absorption, swelling ratio and conductivity of the SPEEK and SPEEK/PVDF composite membranes

Membranes	吸水率/%	溶胀率/%	σ / (mS · cm ⁻¹)
SPEEK	142.93	52.05	86.5
SPEEK/PVDF10	131.32	40.87	83.4
SPEEK/PVDF20	101.27	31.08	78.3
SPEEK/PVDF30	52.58	21.05	66.1

2.6 钒离子渗透率

钒离子渗透率是评价离子交换膜实际使用性能的一个重要指标。参照文献[12]测试了复合膜的钒离子渗透率,如图 5 所示。由图 5 可知,SPEEK/PVDF 复合膜的钒离子渗透率随着 PVDF 含量的提高而降低。纯 SPEEK 膜的钒离子渗透率高达 $2.41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$,而 SPEEK/PVDF30 膜的钒离子渗透率约为 $5.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。这主要是由于

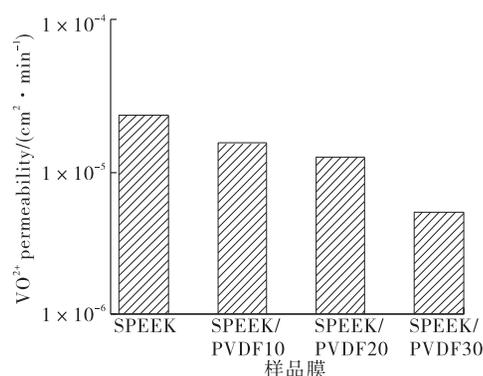


图 5 SPEEK 和 SPEEK/PVDF 复合膜的钒离子渗透率
Fig.5 The vanadium ion permeability of SPEEK and SPEEK/PVDF composite membranes

SPEEK 膜吸水率和溶胀率都很高,膜的结构很疏松,有利于钒离子通过,造成严重的钒离子渗透,而 PVDF 是疏水性聚合物,随着 PVDF 含量的增加,复合膜的结构愈加致密,其吸水率和溶胀比有明显降低,有效的降低了钒离子的渗透。

2.7 全钒液流电池性能

据 SPEEK/PVDF 复合膜综合性能分析,选用 SPEEK/PVDF20 膜组装全钒液流电池,并与 SPEEK 膜进行性能对比,库伦效率、能量效率、电压效率如图 6 所示。由图 6 可知,SPEEK/PVDF20 组装的全钒液流电池的库伦效率为 87.35%,相同条件下 SPEEK 膜组装的单电池的库伦效率为 79.73%。这是由于 SPEEK/PVDF20 膜具有较低的钒离子渗透率,降低了正负极电解液的交叉污染,从而降低了电池内部的自放电效应,减小了钒电池的容量损失,提高了其库伦效率。而电压效率前者为 85.76% 低于后者的 87.79%,这主要是因为随着 PVDF 的加入使得复合膜的质子电导率下降,从而增大了单电池的内阻,使得电压效率有所下降。钒电池的能量效率是电池的电压效率和库伦效率的综合表现,从图中可以看出,SPEEK/PVDF20 膜的能量效率(74.91%)高于 SPEEK 膜(70.01%)。这表明随着 PVDF 的加入,复合膜的性能有所提高。

课题组还对两组单电池在电流密度为 60 mA/cm^2 时的循环性能进行了测试,如图 7 所示。由图 7 可知,由 SPEEK/PVDF20 组装的全钒液流电池在循环了 30 圈以后的容量保持率为 51.1%,远高于 SPEEK 膜的 8.2%。这主要是因为向膜中引入了 PVDF 后降低了膜的吸水率和溶胀比,膜的结构更加致密,降低了复合膜的钒离子渗透率,使得钒电池交叉污染降低,进而使电池的容量衰减降低。

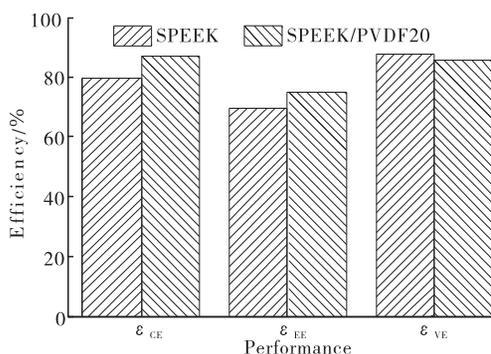


图 6 全钒液流电池的库伦效率、能量效率、电压效率

Fig.6 The performance (ϵ_{CE} , ϵ_{EE} and ϵ_{VE}) of VRFBs assembled with SPEEK and SPEEK/PVDF20

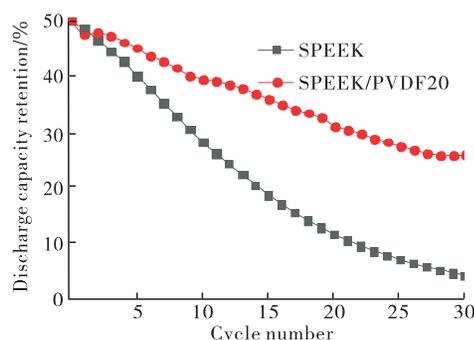


图 7 全钒液流电池的循环性能

Fig.7 The capacity loss of the VRFBs assembled with SPEEK and SPEEK/PVDF20

3 结 论

通过溶液浇铸法制备了 SPEEK/PVDF 复合膜,研究了 PVDF 的含量对复合膜性能的影响。研究表明,随着 PVDF 含量的增加,SPEEK/PVDF 复合膜的吸水率和溶胀度减少,电导率降低,钒离子渗透率明显降低。纯 SPEEK 膜的钒离子渗透率为 $2.41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$,而 SPEEK/PVDF30 膜的钒离子渗透率降为 $5.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。与纯 SPEEK 膜相比,以 SPEEK/PVDF20 组装的全钒液流电池展现了更高的电池效率和容量保持率,能量效率可达 74.91%。由 SPEEK/PVDF20 组装的全钒液流电池在循环了 30 圈以后的容量保持率为 51.1%,远高于 SPEEK 膜的 8.2%。这些研究结果表明适量 PVDF 的掺杂对提高 SPEEK 的性能作用明显,该复合膜有望在全钒液流电池领域应用。

参考文献:

- [1]LIU J, ZHANG J, YANG Z, et al. Materials science and materials chemistry for large scale electrochemical energy storage: from transportation to electrical grid[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 929-946.
- [2]LI L, KIM S, WANG W, et al. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(3): 394-400.
- [3]CHOI C, KIM S, KIM R, et al. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69: 263-274.
- [4]PARASURAMAN A, LIM T M, MENICTAS C, et al. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 101(7): 27-40.
- [5]PRIFTI H, PARASURAMAN A, WINARDI S, et al. Membranes for redox flow battery applications[J]. *Membranes*, 2012, 2(2): 275-306.
- [6]LEUNG P, LI X H, DELEON C, et al. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(27): 10125-10156.
- [7]张华民, 王晓丽. 全钒液流电池技术最新研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2013, 3: 281-288.
- [8]YU L H, LIN F, XIAO W D, et al. CNT@ polydopamine embedded mixed matrix membranes for high-rate and long-life vanadium flow batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 411-419.
- [9]KIM H, KIM R, KIM S, et al. Propylene carbonate-derived size modulation of water cluster in pore-filled Nafion/polypropylene composite membrane for the use in vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 60: 401-406.
- [10]SKYLALAS-KAZACOS M, KAZACOS G, POON G, et al. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries[J]. *International Journal of Energy Research*, 2010, 34(2): 182-189.
- [11]ROBERTSON G P, MIKHAILENKO S D, WANG K, et al. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 219: 113-121.
- [12]CHU F Q, CHU X F, LYU T, et al. Amphoteric membranes based on sulfonated polyether etherketone and imidazolium functionalized polyphenylene oxide for vanadium redox flow battery applications[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 19(6): 5041-5050.
- [13]林本才, 冯天英, 乔刚, 等. 交联剂含量对碱性阴离子交换膜性能的影响[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2015, 27(3): 13-17.

(责任编辑:李艳,谭晓荷)