

微波合成Zr-MOF-NH₂及Nafion复合质子交换膜的制备与性能

高倩 张柳杰 张辉 徐靖凯 肖伟 李莹

Preparation and properties of Zr-MOF-NH₂ and doped Nafion composite proton exchange membranes synthesized by microwaves

GAO Qian, ZHANG Liujie, ZHANG Hui, XU Jingkai, XIAO Wei, LI Ying

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磺化聚砜-聚多巴胺-ZrO₂有机无机杂化复合质子交换膜的结构及性能

Structure and properties of sulfonated polysulfone-poly-dopamine-ZrO₂ hybrid composite proton exchange membrane
复合材料学报. 2019, 36(11): 2522-2529 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190123.001>

磺化来瓦希尔骨架(MIL-101(Cr)-SO₃H)/磺化酚酞侧基聚芳醚砜杂化质子交换膜的制备及性能

Preparation and properties of sulfonated lavoisier framework(MIL-101(Cr)-SO₃H)/sulfonated polyarylethersulfone with cardo hybrid proton exchange membranes
复合材料学报. 2020, 37(3): 504-511 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190505.001>

面向氢空、无增湿操作条件的高保水质子交换膜的制备与性能

Preparation and Application Research of Super Absorbent Polymer Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells
复合材料学报. 2021, 38(11): 3884-3895 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210302.001>

离子液体/金属-有机骨架复合材料制备方法、理论计算及应用研究进展

Research progress on synthesis, theoretical calculation and application of ionic liquid/Metal-organic framework composites
复合材料学报. 2021, 38(2): 298-314 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.003>

基于金属有机框架的光子晶体制备与应用研究进展

Research progress in the preparation and application of photonic crystals based on metal-organic framework
复合材料学报. 2021, 38(10): 3162-3170 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210531.003>

基于金属-有机骨架的锂离子电池硅负极的研究进展

Progress of silicon-based anode for lithium-ion batteries with metal-organic frameworks
复合材料学报. 2021, 38(1): 45-54 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

微波合成 Zr-MOF-NH₂ 及 Nafion 复合质子交换膜的制备与性能

分享本文

高倩, 张柳杰, 张辉, 徐靖凯, 肖伟*, 李莹

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001)

摘要: 全钒液流电池要求质子交换膜具备优良的离子选择性和理化稳定性。本研究分别采用微波法和传统水热法制备 UIO-66-NH₂, 利用浇筑法制备了 UIO-66-NH₂/Nafion 复合质子交换膜, 对膜的理化性质和电池性能进行系统研究。结果表明, UIO-66-NH₂ 在复合膜内形成的氢键网络、酸碱对和自身孔道协同强化了膜的离子选择性。基于微波法 (M/N) 和传统水热法 (T/N) 的复合膜综合性能均优于纯树脂膜 (P-N)。在掺杂量为 3wt% 时, M/N-3 膜拉伸强度达到 27 MPa, 质子传导率和钒离子透过率分别为 122.18 mS·cm⁻¹ 和 0.83×10⁻⁷ cm²·min⁻¹, 离子选择性为 15.6×10⁵ S·min·cm⁻³, 约为 P-N 膜的 30 倍, 且其电池能量效率达到 83.8%~71.7% (100~200 mA·cm⁻²), 优于 T/N-3 膜 (82.7%~71.0%) 和 P-N 膜 (79.4%~69.0%)。同时, 该电池也显示出更优的循环稳定性和容量保持率。因此, 微波法合成的 UIO-66-NH₂ 可有效改善质子交换膜的综合性能, 在提高钒液流电池性能方面前景较好。

关键词: 钒液流电池; 质子交换膜; 微波法; 金属-有机框架; 离子选择性

中图分类号: TB332; TQ340.64

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)10-5468-10

Preparation and properties of Zr-MOF-NH₂ and doped Nafion composite proton exchange membranes synthesized by microwaves

GAO Qian, ZHANG Liujie, ZHANG Hui, XU Jingkai, XIAO Wei*, LI Ying

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Vanadium liquid flow batteries require proton exchange membranes with excellent ion selectivity and physicochemical stability. In this work, UIO-66-NH₂ was prepared by microwave and traditional hydrothermal method, respectively, and UIO-66-NH₂/Nafion composite proton exchange membranes were prepared by the casting method, and the physicochemical properties of the membranes and the cell performance were systematically characterized. The results show that the hydrogen bonding network formed by UIO-66-NH₂ within the composite membrane, acid-base pairs and its own pore size synergistically strengthened the ion selectivity of the composite membrane. The comprehensive performance of the composite membranes base on both microwave (M/N) and traditional hydrothermal (T/N) methods is superior to that of the pure resin membrane (P-N). At the addition amount of 3wt%, the tensile strength of the M/N-3 membrane reaches 27 MPa, the proton conductivity and vanadium ion permeability are 122.18 mS·cm⁻¹ and 0.83×10⁻⁷ cm²·min⁻¹, respectively, and the ion selectivity is 15.6×10⁵ S·min·cm⁻³, which is about 30 times of that of the P-N membrane, and the cell energy efficiency of this membrane reaches 83.8%~71.7% (100~200 mA·cm⁻²), which is superior to T/N-3 membrane (82.7%~71.0%) and P-N membrane (79.4%~69.0%). The cell also shows superior cycling stability and capacity retention. Therefore, UIO-66-

收稿日期: 2023-11-16; 修回日期: 2023-12-22; 录用日期: 2023-12-23; 网络首发时间: 2024-01-04 18:23:33

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.002>

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (2022-KF-13-05); 辽宁省教育厅面上项目 (LJK0411); 抚顺市“抚顺英才计划”项目 (FSYC202107010)

Natural Science Foundation of Liaoning Province (2022-KF-13-05); Liaoning Province Education Administration (LJK0411); Fushun Revitalization Talents Program (FSYC202107010)

通信作者: 肖伟, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为电池隔膜材料、分离纯化用膜材料 E-mail: nuaaxiaowei@163.com

引用格式: 高倩, 张柳杰, 张辉, 等. 微波合成 Zr-MOF-NH₂ 及 Nafion 复合质子交换膜的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5468-5477.

GAO Qian, ZHANG Liujie, ZHANG Hui, et al. Preparation and properties of Zr-MOF-NH₂ and doped Nafion composite proton exchange membranes synthesized by microwaves[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5468-5477(in Chinese).

NH₂ synthesized by microwave method can effectively improve the comprehensive performance of proton exchange membranes, which is promising in optimizing the performance of vanadium liquid flow batteries.

Keywords: vanadium liquid flow battery; proton exchange membrane; microwave method; metal-organic framework; ion selectivity

可再生能源的间隙性和波动性为能量的安全、高效利用带来较大挑战,已经成为经济可持续发展面临的重要议题^[1]。钒液流电池 (Vanadium liquid flow battery, VRB) 可将电能高效储存,具有本征安全、响应速度快和运行寿命长等特点,相对于其他类型储能技术,钒电池技术在大规模、长时储能领域显示出优越的发展前景^[1-3]。

作为钒电池的关键部件,质子交换膜 (Proton exchange membrane, PEM) 需具有如下特性^[4-5]: (1) 高离子选择性,即高质子传导率和低钒离子渗透率; (2) 高拉伸强度和穿刺强度; (3) 良好的理化稳定性; (4) 较好的经济性。目前,基于全氟磺酸树脂的 PEM 在 VRB 中的应用最为广泛,如杜邦公司 Nafion 系列膜,但其溶胀性和离子选择性等与 VRB 的严格要求仍存在差距,优化膜的离子渗透性是本领域的研究热点^[6-8]。实验表明,向膜中引入具有适宜孔道结构和表面性质的功能材料是改善其离子选择性的有效手段^[5],如金属-有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 材料^[9-11]。

在 MOFs 材料中,UIO-66 (Zr-MOF) 由六核氧化锆簇作为二级构建单元和 1,4-苯二甲酸接头构建^[12],具有刚性结构和较强的耐酸性,同时拥有介于水和离子 (< 0.3 nm) 和钒离子 (> 0.6 nm) 的孔道尺寸^[13]。UIO-66 主要通过水热合成法制备,但在合成过程中,烘箱加热较难提供均匀的受热环境,存在合成时间长、材料结构均一性差等问题^[14]。微波加热可促进反应物中分子或离子直接耦合,实现能量的快速传导,具有反应速率快和产率高等优点,已被广泛用于多种纳米材料的合成^[14-16]。Zhai 等^[6]通过在磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 中掺入 15wt% 的传统水热法 UIO-66-NH₂ 来改善复合膜的质子传导率,在 120 mA·cm⁻² 电流密度下,电池的能量效率 (Energy efficiency, EE) 为 77.3%。Lu 等^[17]制备高质子选择性的聚多巴胺 (PDA)@MOF-808,并将其掺入 SPEEK 中以优化复合膜的性能,在 120 mA·cm⁻² 电流密度下,该膜的 EE 为 83.9%。贾儒等^[13]和 Wan 等^[14]也分别对 UIO-66 的合成和应用展开研究,均采用耗时较长的传统水热法。

鉴于此,本文采用不同加热方式制备氨基官能化的 UIO-66 (UIO-66-NH₂),验证微波加热在 UIO-66-NH₂ 材料的合成效率、结构优化方面的优势,并将其与 Nafion 掺杂,通过溶液浇筑法制备复合膜,对膜的理化性质和电池性能进行表征,探讨新型膜材料对钒电池性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

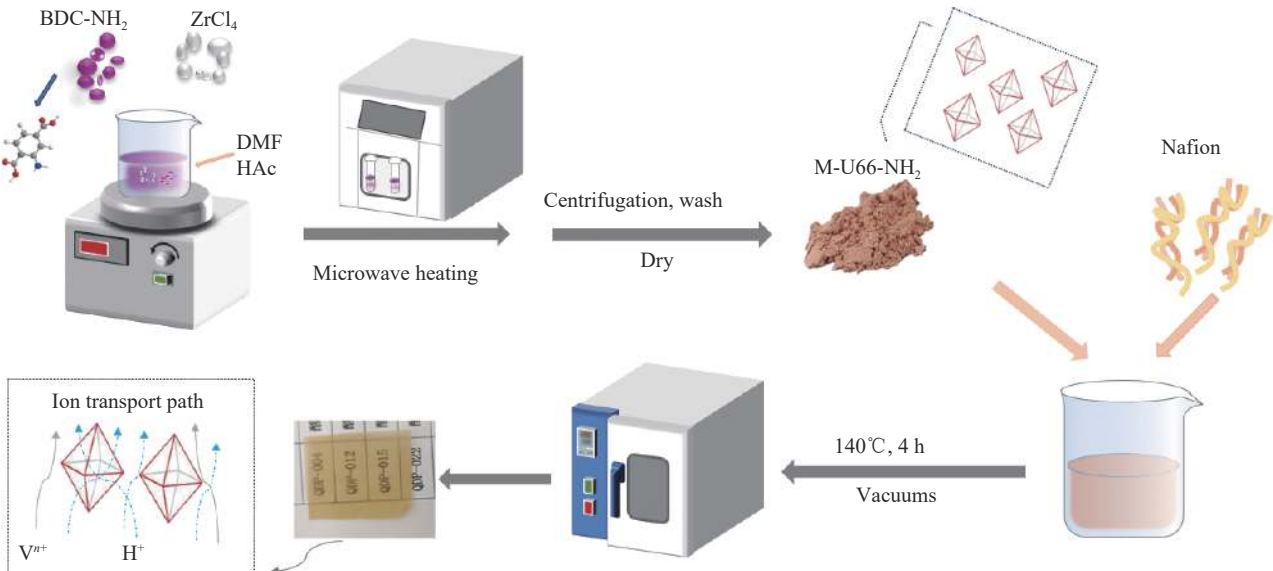
氯化锆 (ZrCl₄, 98%)、2-氨基对苯二甲酸 (BDC-NH₂, 99%), 上海麦克林生化科技有限公司; Nafion 溶液 (固含量 5%), 美国杜邦公司; 无水乙醇, 沈阳试剂二厂; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、MgSO₄·硫酸氧钒 (VOSO₄·5H₂O)、浓硫酸 (98%)、乙酸 (99%), 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 UIO-66-NH₂ 的制备

UIO-66-NH₂ 合成原料摩尔比: ZrCl₄: BDC-NH₂ = 1: 1。首先,将二者分别溶于 20 mL DMF,再在配体溶液中加入 2.3 mL 乙酸,超声波辅助下混合 20 min 后得均匀的合成液。随后,将适量上述合成液倒入微波合成罐中,在不同温度下合成 15 min,离心后获得棕黄色粉末。将上述粉末分散在无水乙醇中,多次更新乙醇下保持 48 h,完成产物清洗。最后,在 60℃ 下干燥 12 h,获得产物 UIO-66-NH₂,记为 M-U66-NH₂。作为对比,采用同样的合成液,利用传统烘箱加热,在 120℃ 条件下反应 24 h 制备 UIO-66-NH₂,经过相同的清洗、干燥处理,获得产物 UIO-66-NH₂,记为 T-U66-NH₂。具体操作流程和样品编号见图 1 和表 1。

1.3 复合质子交换膜的制备

以溶液浇筑法制备复合膜^[18]: 称取一定质量的 M-U66-NH₂,在超声辅助下分散在 Nafion 树脂溶液 (固含量 5%) 中,在 450 r/min 下搅拌 10 h 后获得铸膜液。将适量铸膜液倒入带有凹槽的玻璃板上,在 140℃ 真空烘箱中处理 4 h,除去溶剂后得到复合膜,在恒温、恒湿条件下保存、备用。将掺杂 M-U66-NH₂ 的复合膜记作 M/N-X, X=1、2、3、6 和 9, X 表示 Nafion 树脂中 M-U66-NH₂ 的质量分数。将掺杂 T-U66-NH₂ 的复合膜记作 T/N-X, X=3。同时,采用相似工艺制备无 M-U66-NH₂ 掺



M-U66-NH₂—UIO-66-NH₂ prepared by microwave assisted method; UIO-66-NH₂—Zr-MOF when the preparation method does not need to be distinguished; BDC-NH₂—2-aminoterephthalic Acid; DMF—N, N-dimethylformamide; HAC—Acetic acid

图 1 微波合成氨基官能化的 UIO-66 (UIO-66-NH₂) 及 Nafion 复合膜的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of UIO-66-NH₂ and Nafion composite membrane

表 1 复合质子交换膜的命名
Table 1 Naming of composite proton exchange membranes

Sample name	Instruction
M-U66-NH ₂	"M" represents microwave heating; "U66" refers to the metal-organic framework material UIO-66; Overall, it indicates the UIO-66-NH ₂ sample prepared by microwave heating.
T-U66-NH ₂	"T" represents traditional oven heating; Overall, it indicates the UIO-66-NH ₂ sample prepared by oven heating.
M/N-X	"M/N" represents the composite membrane with M-U66-NH ₂ and Nafion resin; "X" represents the percentage content of M-U66-NH ₂ in the membrane.
T/N-X	"T/N" represents the composite membrane with T-U66-NH ₂ and Nafion resin; "X" represents the percentage content of T-U66-NH ₂ added to the membrane.
P-N	A pure, unmodified Nafion membrane
N212	Commercial Nafion 212 membrane from DuPont (USA)

杂的纯树脂膜，记作 P-N。具体操作流程和样品编号见图 1 和表 1。

1.4 形貌、结构表征和性能测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8) 和傅里叶红外光谱 (FTIR, Nicolet 380, 扫描范围: 4 000~750 cm⁻¹) 评价粉末结构; 扫描电子显微镜 (SEM, SU8010, Hitachi) 和扫描电子能谱 (EDS) 表征样品的微观形貌和元素分布; 万能拉伸试验机 (Instron 1186, 加载速度为 10 mm/min) 检测膜的力学性能。

膜面积溶胀率的计算公式如下:

$$SR = \frac{(S_{wet} - S_{dry})}{S_{dry}} \times 100\%$$
 (1)

式中: S_{wet} 为湿膜面积 (cm²); S_{dry} 为干膜面积 (cm²)。

吸水率的计算公式如下:

$$WU = \frac{(W_{wet} - W_{dry})}{W_{dry}} \times 100\%$$
 (2)

式中: W_{wet} 为湿膜质量 (g); W_{dry} 为干膜质量 (g)。

应用紫外分光光度计 (TU-1810, Beijing Purcell General Instrument Co., Ltd.) 测试膜的 VO²⁺ 渗透性^[7], 取样间隔 12 h, 钒离子渗透率计算公式如下:

$$V_B \frac{d(C_B(t))}{dt} = A \frac{P}{L} (C_A - C_B(t))$$
 (3)

式中: C_A 为 VOSO₄ 溶液侧 VO²⁺ 浓度; $C_B(t)$ 为 t 时刻 MgSO₄ 溶液侧 VO²⁺ 浓度; V_B 为 MgSO₄ 溶液体积; P 为钒离子渗透率; L 为膜厚度; A 为膜的有效面积 (1.77 cm²)。

应用电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华) 测试膜的离子电导率 (σ), 计算公式如下:

$$\sigma = \frac{D}{R_b}$$
 (4)

式中: R_b 为膜的面电阻; D 为膜厚度。

采用新威电池测试系统表征 VRB 的电池性能, 电流密度范围为 100~200 mA·cm⁻²。循环测试的电流密度为 150 mA·cm⁻², 循环 200 次。测试膜的放电容量衰减率, 计算公式如下:

容量衰减率 = $\frac{Q_{dis200}}{Q_{dis1}} \times 100\%$ (5)

式中: Q_{dis200} 为循环 200 次后的放电容量; Q_{dis1} 为第一次循环前放电容量。

单次衰减 = $\frac{\text{容量衰减率}}{\text{循环次数}}$ (6)

2 结果分析与讨论

2.1 UIO-66-NH₂ 的形貌与结构

为了优化 UIO-66-NH₂ 的合成参数, 考察微波合成温度对材料结构的影响。如图 2(a) 所示, 合成时间为 15 min, 当温度较低时 (60℃), 晶体结构较规则, 颗粒尺寸约为 1 μm, 但产率仅为 60%。随着合成温度的升高, 晶体结构特征逐渐增强。如图 2(c) 所示, 100℃ 下所合成样品具有明显的近八面体的晶体形貌^[18]。当温度升至 120℃ 时, 晶体结构更加完整, 此时粒径约为 200 nm (图 2(d)), 分散性较好, 且产率接近 90%。由图 2(e) 可见, 通过普通水热法也可以制备出形貌规则的 UIO-66-NH₂ 材料, 只是所需的合成时间更长^[19]。

XRD 图谱反映样品的结晶度, 如图 2(f) 所示, 样品在 2θ=7.40°和 8.66°处出现了较明显的衍射峰, 对应 UIO-66-NH₂ 的 (111) 和 (002) 晶面, 在 2θ=26.22°和 31.86°等处出现强度略低的衍射峰, 以上峰位置和强度与文献报道结果基本一致^[20], 证明

本实验成功合成出 UIO-66-NH₂ 晶体。而且, 随着合成温度的升高, 晶体的衍射峰强度逐渐增加, 即使在 60℃ 下仍能合成出晶体。主要原因在于微波作用下反应釜内晶体前驱体溶液能够快速、均匀受热, 微波的折射和反射诱导晶体快速成核、生长^[21], 合成效率得到显著提高。

2.2 质子交换膜的形貌与结构

为了更清晰地观察复合膜的微观形貌以及膜厚度, 本实验对膜样品进行 SEM 表征。如图 3(a)~3(c) 所示, 不同膜样品均呈现出较均匀、致密的形貌特征, M-U66-NH₂ 的掺杂量对膜形貌的影响较小。图 3(d)~3(f) 中, 不同膜的厚度相近, 约为 40 μm。P-N 膜的截面更加平滑, 随着 M-U66-NH₂ 掺杂量的增加, 复合膜截面的粗糙度逐渐增加, 但晶体的掺入未明显改变复合膜的结构。图 3(g)~3(j) 清晰地展现出 M-U66-NH₂ 在 M/N-3 膜表面的元素分布情况, 与 M-U66-NH₂ 相关的 Zr、N 元素及与 Nafion 树脂相关的 F、S 元素在膜表面均匀分布, 说明复合膜中 M-U66-NH₂ 的分散性良好, 未发生明显的团聚现象, 这为功能材料充分发挥其表面性质和孔道尺寸等优势提供了条件。

为了探究高 M-U66-NH₂ 含量对复合膜结构的影响, 本实验制备了 M/N-6 和 M/N-9 膜。如图 4(a) 所示, 当掺杂量为 6wt% 时, 复合膜截面出现较多尺寸约为 2~3 μm 的孔洞, 这是由于较高掺杂量下,

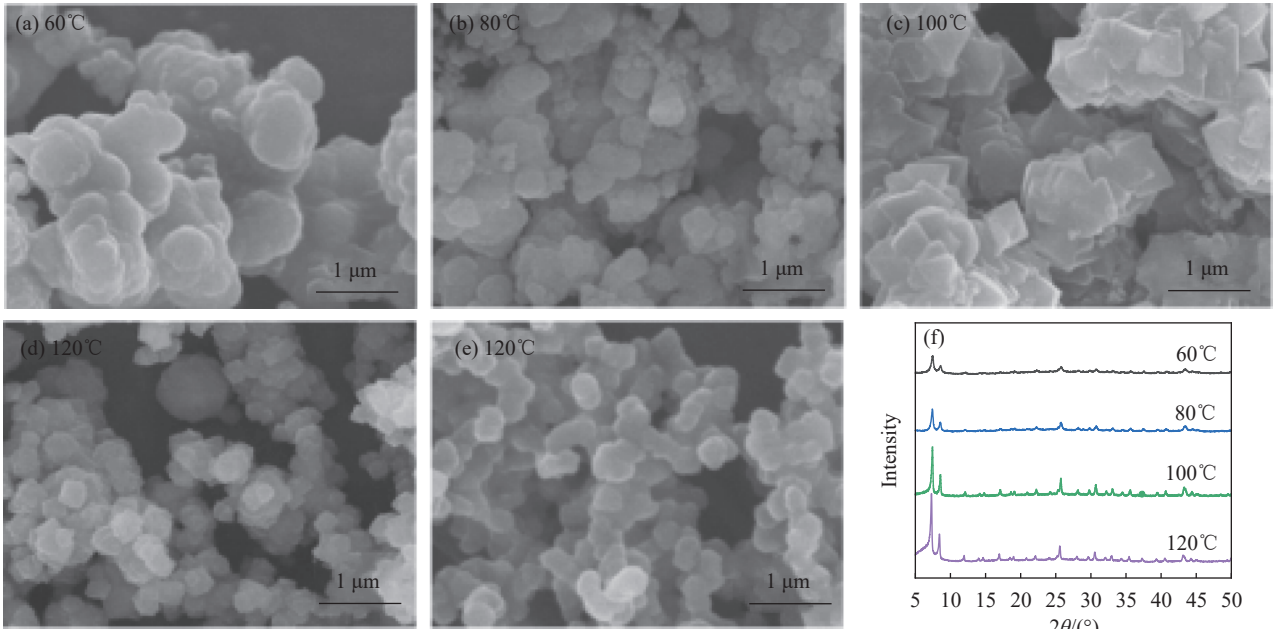


图 2 不同温度下微波加热 15 min ((a)~(d))、烘箱加热 24 h (e) 制备 UIO-66-NH₂ 的 SEM 图像及微波加热 15 min 样品的 XRD 图谱 (f)

Fig. 2 SEM images of UIO-66-NH₂ by microwave heating for 15 min ((a)~(d)), oven heating for 24 h (e) and XRD patterns of UIO-66-NH₂ by microwave heating for 15 min (f)

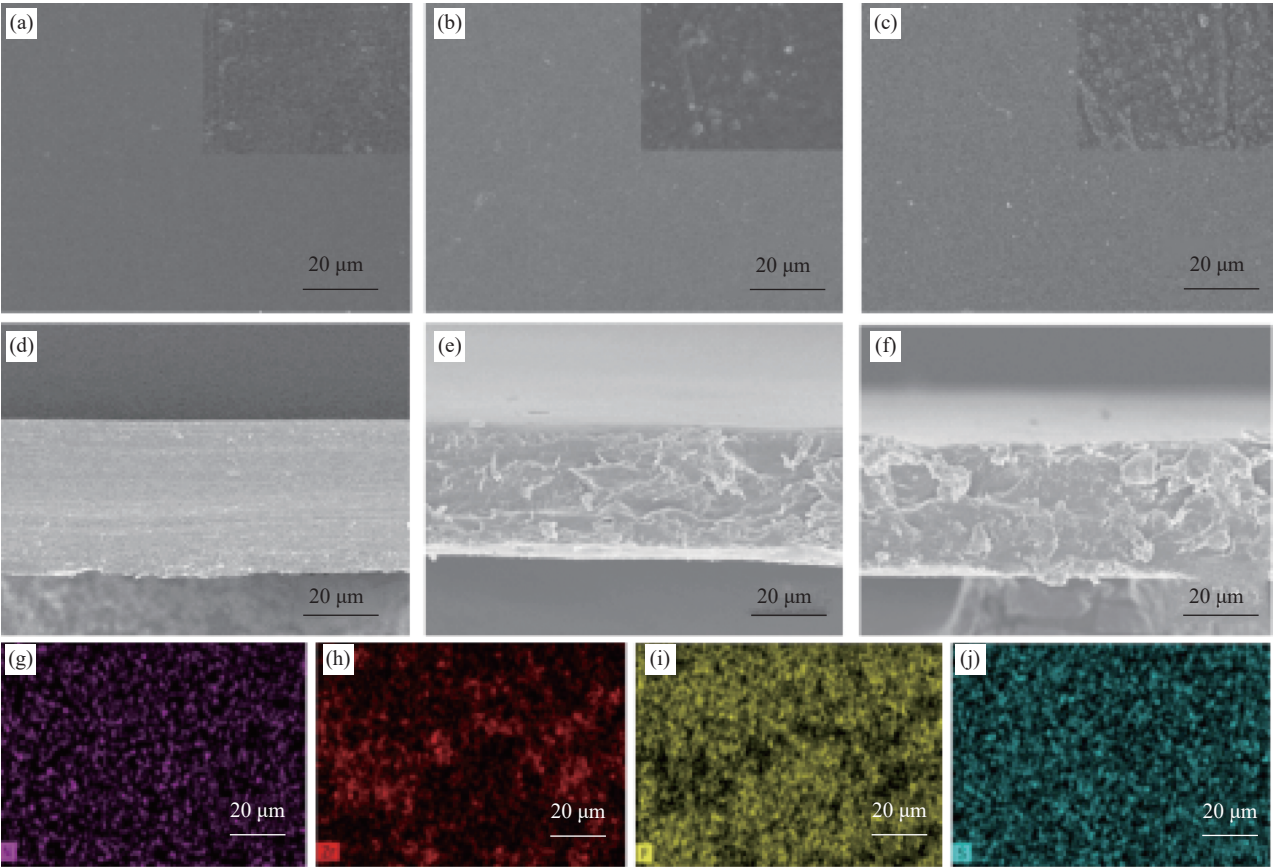


图3 P-N (a)、M/N-1 (b)、M/N-3 (c) 膜的表面 SEM 图像；P-N (d)、M/N-1 (e)、M/N-3 (f) 膜的截面 SEM 图像；M/N-3 膜的表面 EDS 元素分布图 ((g) N; (h) Zr; (i) F; (j) S)

Fig. 3 Surface SEM images of P-N (a), M/N-1 (b) and M/N-3 (c); Cross-section SEM images of P-N (d), M/N-1 (e) and M/N-3 (f); EDS element images of M/N-3 ((g) N; (h) Zr; (i) F; (j) S)

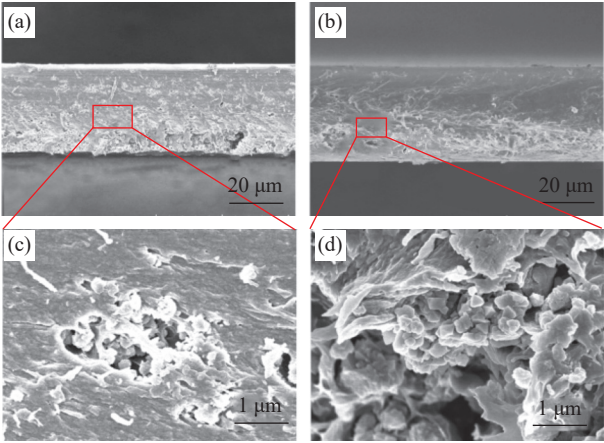


图4 M/N-6 ((a), (c)) 和 M/N-9 ((b), (d)) 膜的截面 SEM 图像
Fig. 4 Cross-sectional SEM images of M/N-6 ((a), (c)) and M/N-9 ((b), (d))

强相互作用促使 M-U66-NH₂ 粒子团聚，导致膜内出现缺陷。当掺杂量增至 9wt% 时，复合膜截面呈现出非对称结构，膜层中可以观察到大尺寸的 M-U66-NH₂ 团聚体。产生该现象的原因在于成膜过程中随着溶剂的缓慢挥发，较大尺寸的团聚体会逐渐下

沉，并在玻璃板侧富集，形成高 M-U66-NH₂ 含量的多孔、疏松区域，此结构不利于 UIO-66-NH₂ 功能的充分发挥。同时，产生的缺陷会加速钒离子的跨膜渗透，降低质子交换膜的离子选择性和力学性能^[14]。

通过 FTIR 分析 M-U66-NH₂、P-N、M/N-3 膜样品的结构特征，如图 5 所示。M-U66-NH₂ 在 3 458、3 356 和 1 436 cm⁻¹ 处具有明显的特征峰，分别对应 N—H 的对称和非对称伸缩振动及 N—H 的剪切伸缩振动，与文献报道一致^[22]。P-N 膜在 1 207、1 151 cm⁻¹ 处为 C—F 伸缩振动峰，1 053 cm⁻¹ 处为 O=S=O 振动峰及 980 cm⁻¹ 处为 C—F 特征峰，此结果与文献中 Nafion 树脂的特征峰一致^[18]。M/N-3 膜的 FTIR 图谱可以近似为 M-U66-NH₂ 和 P-N 图谱的叠加，表明 UIO-66-NH₂ 材料在膜中稳定存在，制膜过程并未破坏其微观结构。

2.3 复合质子交换膜的理化性质

吸水率和溶胀率是质子交换膜的重要性能指标。如图 6(a) 所示，基于 M-U66-NH₂ 的亲水性和

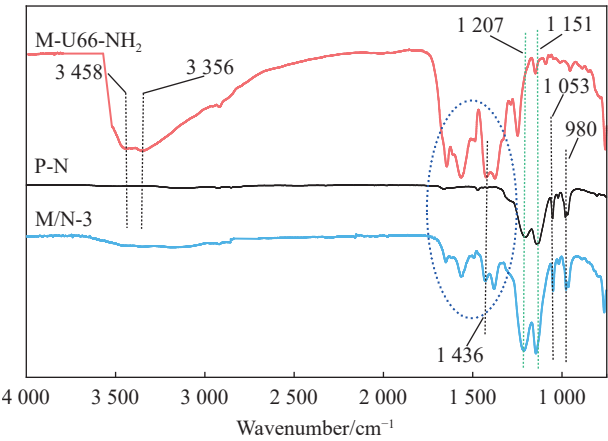
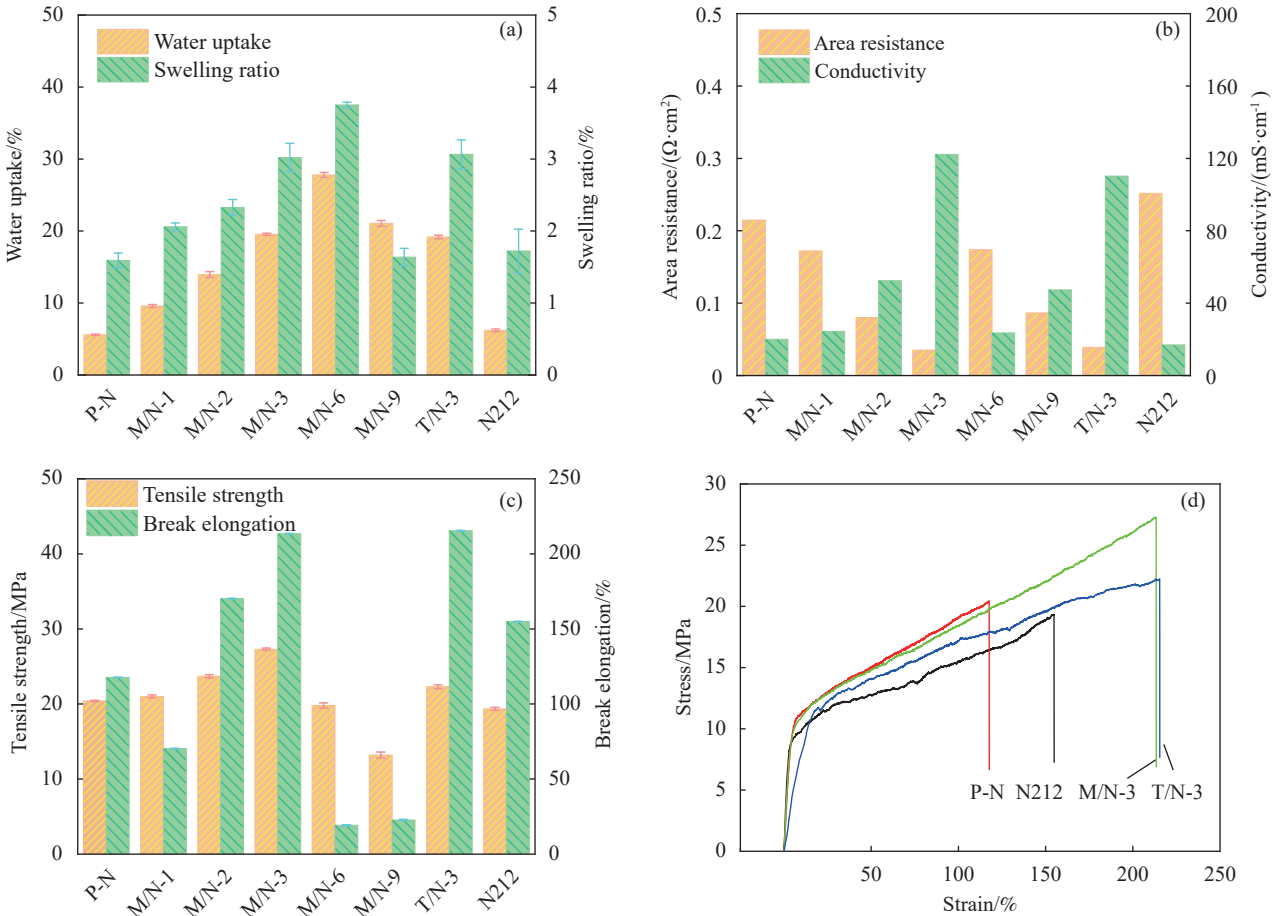


图5 M-U66-NH₂、P-N 膜和 M/N-3 膜的红外图谱
Fig. 5 FTIR spectra of M-U66-NH₂, P-N and M/N-3 membranes

丰富孔道，复合膜的吸水率和溶胀率均随掺入量的提高而增大^[23]。同时，M-U66-NH₂ 的刚性结构赋予膜较低的溶胀率 (<4%)^[24]。膜的吸水率和溶胀率直接影响其离子传导性能，由图 6(b) 可见，随

着 UIO-66-NH₂ 掺杂量的提高，膜的质子传导率逐渐增大，而面电阻逐渐变小，如 M/N-3 的质子传导率达到 122.18 mS·cm⁻¹，此改善效果得益于膜中—NH₂ 和—SO₃H 形成的酸/碱对及存在的氢键网络^[25]。当掺杂量超过 6wt% 时，M-U66-NH₂ 在膜内团聚而缺陷产生，膜的质子传导率较低。比较可见，M/N-3 膜的吸水率、溶胀率和质子传导率均高于 T/N-3 膜，这与 UIO-66-NH₂ 的尺寸均一性和完整结构相关。

通过拉伸测试评价膜的机械强度。如图 6(c) 和图 6(d) 所示，M-U66-NH₂ 掺杂量低于 3wt% 时，复合膜的拉伸强度均高于 P-N 膜，如 M/N-3 膜的强度达到 27 MPa，也高于 T/N-3 膜 (22.3 MPa)。主要原因是 UIO-66-NH₂ 具有刚性结构，且—NH₂ 基团与 Nafion 的—SO₃H 基团可形成共轭酸碱对，其强相互作用促使 Nafion 的分子链与 UIO-66-NH₂ 发生物理交联，从而提高了复合膜的力学性能^[26]。



N212—Nafion 212 commercial membrane, DuPont, USA

图6 复合膜的吸水率和溶胀率 (a)、面电阻和质子传导率 (b)、力学性能 (c) 和应力-应变曲线 (d)

Fig. 6 Water uptake and swelling ratio (a), area resistance and conductivity (b), mechanical properties (c) and stress-strain curves of different membranes (d)

同时，尺寸更小、更规则的 M-U66-NH₂ 与 Nafion 树脂间的分散更充分、交联程度更高，表现出更优的强化作用^[1]。当 UIO-66-NH₂ 掺杂量超过 6wt% 时，膜中的孔洞缺陷导致其机械强度显著降低。

2.4 复合膜的钒离子渗透性和离子选择性

本实验选取的 UIO-66-NH₂ 的有效孔径为 0.52 nm，介于水分子 (<0.3 nm) 和钒离子 (>0.6 nm) 之间^[14]，可通过筛分效应提高膜的离子选择性。如图 7(a) 所示，M/N-X 系列复合膜的阻钒性更好，如 M/N-3 膜的钒离子渗透浓度最低，仅为 P-N 膜的 23% 左右，而 M/N-9 膜的阻钒性能最差。当测试时间大于 48 h，T/N-3 膜的表现略差于 M/N-3 膜，主要原因是传统水热法所制备 UIO-66-NH₂ 的晶体结构不够完善。

高钒离子渗透性不利于钒电池长期稳定运行，如图 7(b) 所示，优化条件下所制备的 M/N-3 膜的钒离子渗透率最低，仅为 $8.3\times10^{-8}\text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ ，且该膜的离子选择性达到 $15.6\times10^5\text{ S}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，约为 P-N 膜的 30 倍。当 UIO-66-NH₂ 掺入量过低或过高时，膜的离子选择性均较低。另外，与 M/N-3 膜相比，掺杂 T-U66-NH₂ 的复合膜具有接近的离子选择性，这说明两种方法所制备 UIO-66-NH₂ 对复合膜离子选择性的影响较小。有研究结果指出增加厚度会提高膜的钒离子渗透率，进而降低膜的离子选择性^[7, 27-29]。因此，本实验在充分参考文献数据的基础上，为了平衡氢离子、钒离子的渗透情况，确定膜厚度为 40 μm 左右。

2.5 复合膜的电池性能

分别将 P-N、M/N-X 和 T/N-3 膜组装成模拟

电池进行测试，评价不同电池的电压效率 (Voltage efficiency, VE)、库伦效率 (Coulombic efficiency, CE) 和能量效率 (EE)。由图 8(a) 可知，在相同电流密度下，随着 M-U66-NH₂ 掺杂量的增加，电池的 CE 逐渐增大，在 100 mA·cm⁻² 电流密度下，M/N-3 膜电池的库伦效率达到 97.66%，高于 P-N 膜 (95.8%)。因膜内粒子团聚造成了结构缺陷，M/N-6 和 M/N-9 膜电池的 CE 低于 M/N-3 膜。图 8(b) 显示 M/N-X 复合膜的 VE 高于 P-N 膜，且随着电流密度的增加，复合膜所装配电池的 VE 逐渐减小，该趋势与文献报道相似^[5]。能量效率是电池性能的综合体现，由图 8(c) 可见，在电流密度为 100~200 mA·cm⁻² 的范围内，M/N-3 膜的电池能量效率均高于 P-N 膜和 N212 膜 (美国杜邦公司 Nafion212 商品膜)，最高达到 83.8%，说明 M-U66-NH₂ 的掺入有效提升了 Nafion 膜的电池性能。图 8(d)~8(f) 更清晰地显示了 P-N 膜、M/N-3 膜和 T/N-3 膜的性能。在测试电流密度范围内，M/N-3 膜的库伦效率与 T/N-3 膜相当，而其电压效率和能量效率均高于其他两种类型膜样品。可见，适宜比例 M-U66-NH₂ 的引入有利于改善膜性能，进而提升钒电池的充放电效率。

在 150 mA·cm⁻² 电流密度下，对不同膜所装配电池充放电 200 次，比较其循环稳定性。如图 9(a) 所示，在 200 次的充放电测试过程中，M/N-3 和 T/N-3 膜的电池 CE、VE 和 EE 相对较稳定，无明显降低，说明 UIO-66-NH₂ 的引入有效阻碍了钒离子在膜内的渗透，保证了质子在膜中快速、稳定传输。此外，在测试周期内，M/N-3 和 T/N-3 膜

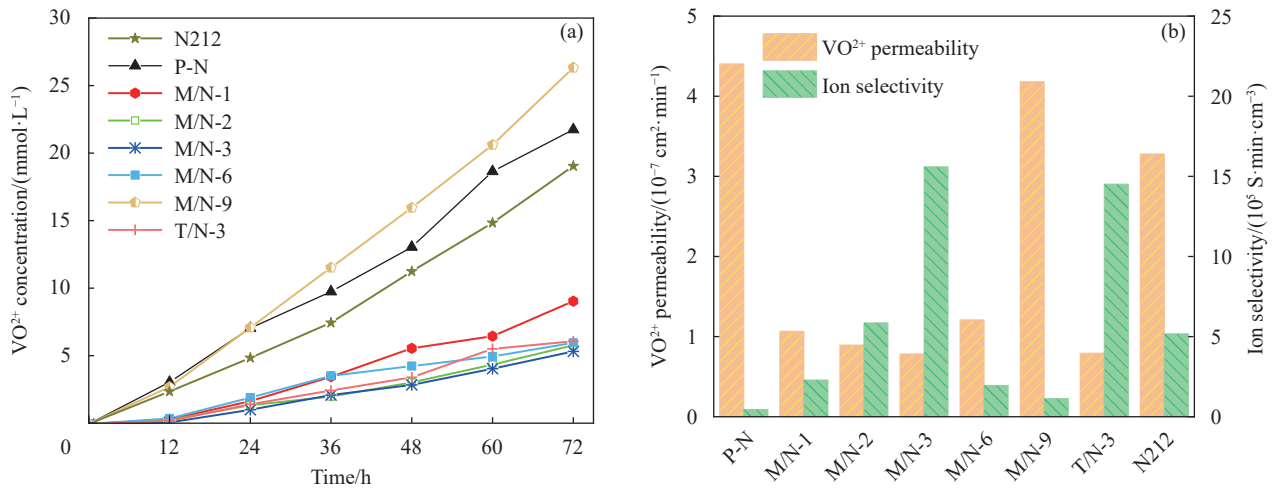


图 7 复合膜的钒离子渗透浓度 (a)、钒离子渗透率和离子选择性 (b)

Fig. 7 Vanadium ion permeation concentration (a), vanadium ion permeability and ion selectivity (b) of composite membranes

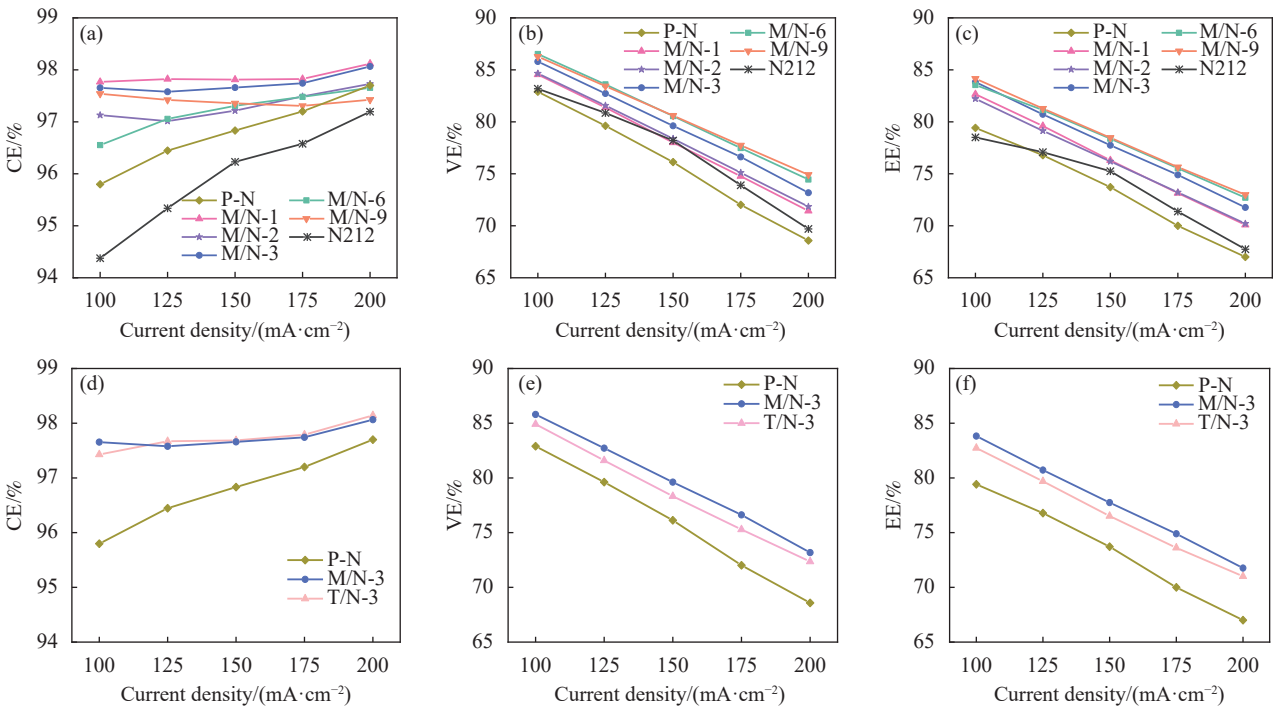
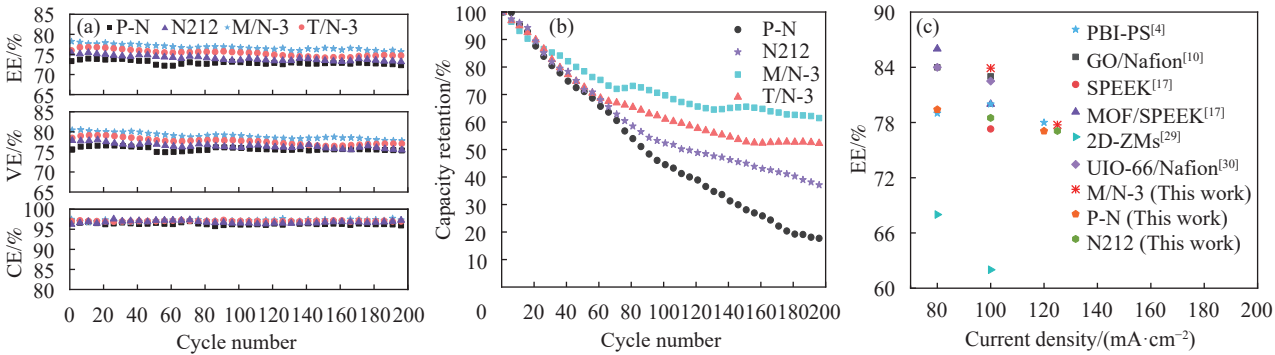


图 8 不同膜所装配钒液流电池 (VRBs) 的库伦效率 (CE) ((a), (d))、电压效率 (VE) ((b), (e)) 和能量效率 (EE) ((c), (f))

Fig. 8 Coulombic efficiency (CE) ((a), (d)), voltage efficiency (VE) ((b), (e)) and energy efficiency (EE) ((c), (f)) of vanadium liquid flow battery (VRBs) assembled with different membranes



PBI—Polybenzimidazole; PS—Polystyrene; GO—Graphene oxide; SPEEK—Sulfonated poly(ether ether ketone); 2D-ZMs—Two-dimensional zeolite

图 9 150 mA·cm⁻² 电流密度下复合膜所装配电池的循环效率 (a)、容量保持率 (b) 以及与报道性能的对比 (c)

Fig. 9 Cycle efficiency (a) and capacity retention (b) of composite membranes at 150 mA·cm⁻², and comparisons with reported performance (c)

的能量效率分别稳定在 77.8% 和 76.5%，无明显衰减，说明复合膜的理化稳定性可以满足钒电池工作环境的需求。但是，测试周期内不同电池的容量衰减情况差异较大。由图 9(b) 可见，P-N 膜的电池容量衰减了 81%，而经过同样测试后，掺杂 UIO-66-NH₂ 膜的电池容量衰减率仅为 45% 左右，其中基于 M-U66-NH₂ 的复合膜显示出更低的容量衰减率，单次衰减率仅为 0.19%，较 T/N-3 膜 (0.24%) 提高 0.05%，较 P-N 膜 (0.41%) 提高 0.22%，同时，图 9(c) 证明了掺杂 M-U66-NH₂ 的确会优化

VRBs 所用质子交换膜的电池性能。

3 结论

(1) 与传统水热法相比，微波加热合成 UIO-66-NH₂ 的效率更高，耗时仅为前者的 1/96，且所制备晶体的结构更完整、更均匀，粒径约为 200 nm，在 Nafion 溶液中分散性良好。

(2) UIO-66-NH₂ 可改善复合膜的理化稳定性，且可提高膜的质子传导性和离子选择性，优化条件下复合膜的质子传导率可达 122.18 mS·cm⁻¹，离子选择性可达 15.6×10⁵ S·min·cm⁻³。

(3) 优化条件下复合膜体现出良好的电池性能。在 $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 电池的能量效率大于 77%, 200 次循环周期内单次容量衰减率为 0.19%, 较纯树脂膜提高 0.22%。

(4) 基于微波法的 UiO-66-NH₂ 与 Nafion 形成的复合膜具有良好的理化性质和电池性能, 为全钒液流电池用高性能质子交换膜的设计和制备提供了新的策略, 具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] LOU X, LU B, HE M, et al. Functionalized carbon black modified sulfonated polyether ether ketone membrane for highly stable vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 643: 120015.
- [2] 韩光鲁, 陈哲, 蔡立芳, 等. 磺化米瓦希尔骨架 (MIL-101(Cr)-SO₃H)/磺化酚酞侧基聚芳醚砜杂化质子交换膜的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(3): 504-511.
HAN Guanglu, CHEN Zhe, CAI Lifang, et al. Preparation and properties of sulfonated lavoisier framework (MIL-101(Cr)-SO₃H)/sulfonated polyarylethersulfone with cardo hybrid proton exchange membranes[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(3): 504-511(in Chinese).
- [3] LUO T, ABDU S, WESSLING M. Selectivity of ion exchange membranes: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555: 429-454.
- [4] DAI Q, XING F, LIU X, et al. High-performance PBI membranes for flow batteries: From the transport mechanism to the pilot plant[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(4): 1594-1600.
- [5] 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.
- [6] ZHAI S, JIA X, LU Z, et al. Highly ion selective composite proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries by the incorporation of UiO-66-NH₂ threaded with ion conducting polymers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662: 121003.
- [7] ZHANG D, XIN L, XIA Y, et al. Advanced Nafion hybrid membranes with fast proton transport channels toward high-performance vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 624: 119047.
- [8] SHARMA P, SHAHI V K. Fabricating a partially fluorinated hybrid cation-exchange membrane for long durable performance of vanadium redox flow batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(7): 9171-9181.
- [9] YE J, ZHENG C, LIU J, et al. In situ grown tungsten trioxide nanoparticles on graphene oxide nanosheet to regulate ion selectivity of membrane for high performance vanadium redox flow battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(8): 2109427.
- [10] CUI Y, HU Y, WANG Y, et al. Tertiary amino-modified GO/Nafion composite membrane with enhanced ion selectivity for vanadium redox flow batteries[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, 195: 110081.
- [11] YANG X B, ZHAO L, GOH K, et al. A phosphotungstic acid coupled silica-Nafion composite membrane with significantly enhanced ion selectivity for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 41: 177-184.
- [12] YANG Z, ZHANG J, KINTNER-MEYER M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [13] 贾儒, 李丽华, 宫晓杰. 改性 UiO-66 催化还原对硝基苯酚的研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2023, 43(4): 14-18.
JIA Ru, LI Lihua, GONG Xiaojie. Study on catalytic reduction of p-nitrophenol by modified UiO-66[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2023, 43(4): 14-18(in Chinese).
- [14] WAN L, ZHOU C, XU K, et al. Synthesis of highly stable UiO-66-NH₂ membranes with high ions rejection for seawater desalination[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 252: 207-213.
- [15] TADDEI M, DAU P, COHEN S, et al. Efficient microwave assisted synthesis of metal-organic framework UiO-66: Optimization and scale up[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(31): 14019-14026.
- [16] WANG F, XUE R, MA Y, et al. Study on the performance of a MOF-808-based photocatalyst prepared by a microwave-assisted method for the degradation of antibiotics[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(52): 32955-32964.
- [17] LU Y, LIN S, CAO H, et al. Efficient proton-selective hybrid membrane embedded with polydopamine modified MOF-808 for vanadium flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 671: 121347.
- [18] HUANG A, WAN L, CARO J. Microwave-assisted synthesis of well-shaped UiO-66-NH₂ with high CO₂ adsorption capacity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 98: 308-313.
- [19] GONG Y, GAO S, TIAN Y, et al. Thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with an ultrathin polyamide/UiO-66-NH₂ active layer for high-performance desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 600: 117874.
- [20] SHEARER G C, CHAVAN S, ETHIRAJ J, et al. Tuned to perfection: Ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(14): 4068-4071.
- [21] WANG H, ZHAO S, LIU Y, et al. Membrane adsorbers with ultrahigh metal-organic framework loading for high flux

separations[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4204.

[22] BUTOVA V V, VETLITSYNA-NOVIKOVA K S, PANKIN I A, et al. Microwave synthesis and phase transition in UiO-66/MIL-140A system[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 296: 109998.

[23] FENG L, LAN J, CHEN F, et al. Strategically improving the intrinsic proton conductivity of UiO-66-NH₂ by post-synthesis modification[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(17): 5943-5950.

[24] TEMPELMAN C H L, JACOBS J F, BALZER R M, et al. Membranes for all vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101754.

[25] ZHANG K, WEN G H, BAO S S, et al. Studying the proton conduction through the grain surface of UiO-66-NH₂[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8198-8204.

[26] SAVAGE J, TSE Y L S, VOTH G A. Proton transport mechanism of perfluorosulfonic acid membranes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(31): 17436-17445.

[27] ZAREI-JELYANI M, LOGHAVI M M, BABAIEE M, et al. The significance of charge and discharge current densities in the performance of vanadium redox flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 443: 141922.

[28] 苏晶. 基于 Nafion 膜的钒电池用新型阻钒离子膜制备与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

SU Jing. Preparation and performance study of a new type of vanadium-blocking ionomer membrane for vanadium batteries based on Nafion membrane[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014(in Chinese).

[29] ZHANG D, HUANG K, XIA Y, et al. Two-dimensional MFI-type zeolite flow battery membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(43): e202310945.