

钒电池用聚胺薄层复合膜研究

滕祥国 张良伟 韩晓玉 李郭威 戴纪翠*

(哈尔滨工业大学(威海) 海洋科学与技术学院应用化学系 威海 264209)

摘要 钒电池(VRB)具有容量和功率相互独立、易于模块化、寿命长和安全性高等优点, 因此特别适合作为大规模储能系统使用。隔膜是 VRB 的核心部件之一, 对电池的综合性能和成本影响巨大。全氟磺酸膜如 Nafion(杜邦)具有化学稳定性高、电导率高和机械性能好等优点, 因此是当前 VRB 中所广泛使用的商业化隔膜。然而, Nafion 用于 VRB 时存在着钒离子渗透率高和成本高两大主要缺点, 严重制约了 VRB 的商业化进程。薄层复合(TFC)膜具有皮层和支撑层易调控、制备简单和离子选择性高等特点, 特别适合于在 VRB 中使用。但是传统的聚酰胺型 TFC 膜在 VRB 强酸电解液中存在潜在的水解和分解问题。为了制备 VRB 用高稳定性 TFC 膜, 本工作以聚乙烯亚胺(PEI)和三聚氰氯(CC)作为两相单体, 通过界面聚合法制备了不含酰胺基的聚胺型 TFC 膜并应用于 VRB。在此基础上, 对所制备复合膜进行了钒离子渗透率、单电池充放电性能、化学稳定性和长期循环稳定性等物化性能及电化学性能研究。结果表明: 聚胺 TFC 膜(M_T)的钒离子渗透系数为 $3.17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, 远小于基膜 M_0 ($30.89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)和商业 N 115 膜(Nafion 115, $10.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)。 M_T 膜在 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下的能量效率(EE)高达 86.2%, 远高于 M_0 (74.9%)和 N 115 (80.0%)膜。化学稳定性测试表明 M_T 膜的钒离子渗透系数损失率为 4.42%, 低于 M_0 (8.93%)和 N 115 (4.86%)。在 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下 100 次充放电循环内, 所制备 TFC 膜具有稳定的库仑效率、电压效率和能量效率。该 TFC 膜是理想的商业 Nafion 膜替代产品, 在 VRB 中有良好的应用前景。

关键词 钒电池; 聚胺; 薄层复合膜; 界面聚合; 多孔膜

Study on the Polyamine Thin Film Composite Membrane for Vanadium Battery

Teng, Xiangguo Zhang, Liangwei Han, Xiaoyu Li, Guowei Dai, Jicui*

(Department of Applied Chemistry, School of Marine Science and Technology of Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China)

Abstract Vanadium redox flow battery (VRB) exhibits the advantages of independent capacity and power, easy modularization, long lifespan and high safety, which make it particularly suitable for use in large-scale energy storage systems. The separator is one of the key components of VRB, which has a significant impact on the overall performance and cost of the battery. Perfluorosulfonic acid membranes such as Nafion (DuPont) possesses the advantages of high chemical stability, high conductivity and good mechanical properties, therefore it has been widely used as commercial membrane in VRB. However, Nafion has the two main drawbacks of high vanadium ion permeability and high cost when used in VRB, which seriously restricts the commercialization process of VRB. Thin film composite (TFC) membranes have the advantages of easy regulation of the skin layer and substrate layer, simple preparation process and high ion selectivity, which make them particularly suitable for VRB system. However, traditional polyamide TFC membranes have potential problems of hydrolysis and decomposition in VRB strong acid electrolytes. In order to obtain a high stable TFC membrane for VRB application, polyethylenimine (PEI) and cyanuric chloride (CC) were used as monomers to prepare polyamine TFC membrane via interfacial polymerization (IP) method. Detailed physico-chemical and electrochemical performances of the membranes including vanadium permeability, single cell charge-discharge performances, chemical stability and long-term charge-discharge have been measured. The results showed that the vanadium permeability of M_T is $3.17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, which is dramatically lower than that of M_0 ($30.89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) and commercial N 115 (Nafion 115, $10.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) membranes. The energy efficiency (EE) of M_T membrane at $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ reached up to 86.2%, which was much higher than that of M_0 (74.9%) and N 115 (80.0%) membranes. Chemical stability test proved that the permeability loss rate of M_T was 4.42%, which is smaller than that of M_0 (8.93%) and N 115 (4.86%). At the current density of $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the prepared TFC membrane has shown stable coulombic efficiency, voltage efficiency and energy efficiency. The TFC membrane is the ideal substitutes for commercial Nafion membrane and has great promise of application in VRB.

Keywords vanadium battery; polyamine; thin film composite membrane; interfacial polymerization; porous membrane

* E-mail: daijc@hit.edu.cn

Received August 10, 2023; published October 23, 2023.

Project supported by Shandong Provincial Natural Science Foundation of China (Nos. ZR2022ME076, ZR2022MB087).

项目受山东省自然科学基金(Nos. ZR2022ME076, ZR2022MB087)资助。

1 引言

当前,化石燃料的大量消耗、温室气体的排放以及日益增长的能源安全问题正迫使世界各国从传统的化石燃料转向可再生能源的开发利用^[1].但可再生能源受到诸如天气、季节和地理条件等因素的影响,表现出不连续性、波动性和间歇性,从而影响到其在电网中的稳定性^[2].为了弥补可再生能源发电不稳定和波动大的缺陷,人们开发了各种大规模高效储能技术如氧化还原液流电池、钠硫电池、锂离子电池和铅碳电池等^[3].氧化还原液流电池由于其灵活性、易于规模化、效率高、污染小、寿命长、成本低、运行和维护方便等优点被认为是最有竞争力的大规模储能技术之一^[4-6].液流电池按其所用正负极电对不同,主要分为铁/铬液流电池、锌/溴液流电池、全钒氧化还原液流电池和多硫化钠/溴液流电池等.

与其他类型的液流电池不同,由 Skyllas-Kazacos 等^[7-8]发明的 VRB (vanadium redox flow battery, 钒电池)近年来在储能领域发展极为迅速^[9-10].VRB 的正极和负极分别为 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 氧化还原电对,因此可以有效克服传统液流电池正极和负极之间交叉污染而导致的电池容量衰减问题^[8].电解液、电极和隔膜是钒电池的三个重要组成部分.目前,限制钒电池发展的最主要因素是隔膜,其不仅决定了电池的成本,而且对电池的性能和寿命均有决定性影响^[11].用于 VRB 的隔膜需具备两个基本功能:一是高效隔离正极和负极电解液,以防止不同价态的钒离子渗透而导致电解液污染及容量损失;二是传导质子以导通电池的内部回路^[12-13].按照结构、材料和应用功能的不同,VRB 用隔膜可划分为离子交换膜和非离子多孔膜两大类^[14].离子交换膜又包括阳离子交换膜、阴离子交换膜和两性离子交换膜等,它们在 VRB 中均有广泛的应用^[12,15-16].目前在 VRB 中广泛使用的商业化隔膜为杜邦公司开发的全氟磺酸阳离子交换膜 Nafion,它具有很高的化学稳定性、高电化学活性、优异的质子传导性和良好的机械性能.然而 Nafion 价格昂贵,应用于 VRB 时钒离子渗透率很高且离子选择性较差.因此,开发适合于 VRB 使用的成本低廉、化学稳定性和电化学稳定性高、离子选择性高的专用隔膜具有重要意义^[17].当前,多种策略已被提出用于降低隔膜成本和提高膜的选择性.如 Fetyan 等^[18]提出减少膜面积的方法以降低膜成本,通过电池设计,膜尺寸可以最高减少 20%且不对电池的长循环、容量和效率产生严重影响.王斐然等^[19]则采用具有优异的机械强度和极佳耐腐蚀性的聚偏氟乙烯为基体,以聚乙二醇为模板分子、聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂,通过模板法制备了具有三维离子通道的低成本和高离子选择性隔膜.Ahn 等^[20]则将磺化聚芳醚酮填充到多孔聚四氟乙烯中制备了超低钒离子渗透率的新型隔膜.这些部分氟化的离子交换膜兼具低成本和高化学稳定性的特点,在当前的钒

电池用离子导电膜的研究中具有很好的前景.除此之外,从降低成本角度出发,非氟高聚物如聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚砜和聚苯并咪唑等所制备的隔膜也日益受到研究人员的青睐^[21].

然而,由于离子交换基团的引入,非氟离子交换膜在钒电池中长期使用时存在明显的降解,稳定性较差^[22].不同于离子交换膜,非氟多孔膜本身不含有离子交换基团,在强酸和强氧化性环境中具有很高的稳定性,利用“筛分”效应实现钒离子和氢离子的有效筛分,应用于 VRB 中显示出极好的前景.特别是张华民课题组^[23]于 2011 年首次创新性地将纳滤膜引入到 VRB 体系中,极大地促进了多孔膜在 VRB 体系中的发展和应用,成为 VRB 隔膜领域的研究热点之一.近年来,一系列性能优异和结构新颖的 VRB 用多孔膜不断涌现^[24-28],但是,多孔膜用于 VRB 时也存在离子选择性不高且电导率和钒渗透率难以平衡的“trade-off”问题^[29].因此,设计和开发高选择性、高稳定性和低钒离子渗透率的 VRB 用新型多孔膜极具研究意义和应用价值.不对称结构复合膜由基膜和皮层两部分构成.其中基膜可以保证膜具有高的机械性能、高化学稳定性和高电导率,而致密皮层可以获得较高的选择性.理论上,这种独特的结构使其基膜和皮层可以分别调控,从而实现高选择性和高电导率的统一^[30].正因如此,钒电池用多孔复合膜日益成为研究的热点之一^[31].

界面聚合法具有反应速度快、反应条件温和、操作简单、反应具有自抑制性等优势^[32].特别地,通过界面聚合法可以制备皮层厚度小于 200 nm 且孔径小于 0.6 nm 的聚酰胺(PA)型薄层复合(TFC)膜^[20-33],这对于进一步减少钒离子的传输阻力和提高膜的选择性具有重要意义.基于界面聚合法制备的 PA 型膜已经在 VRB 中显示了很好的应用前景^[34].然而,聚酰胺的合成反应主要是基于多官能团胺和酰氯的缩聚^[35],PA 存在酰胺键不耐受极端 pH 的问题^[36-37].这主要是由于酰胺键中的具有强亲电反应活性的羰基主要来自于酰氯,因此寻找不含有羰基的卤化物作为酰氯的替代物被视为一种提高 TFC 膜化学稳定性的有效方法.为改善 PA 型 TFC 膜在极端 pH 环境中的稳定性, Lee 等^[38]采用聚乙烯亚胺(PEI)和三聚氰氯(CC)分别作为两相反应单体,通过界面聚合反应在聚醚砜(PES)多孔膜表面制备了不含有酰胺键的多官能团胺聚合物选择层,从而制备了与传统的 PA 型 TFC 不同结构的聚胺 TFC 膜.此种复合膜具有与聚酰胺 TFC 膜相当的分离性能,且聚胺层中含有大量仲胺、叔胺以及具有 N 原子的三嗪环,在酸性环境中易被质子化而带正电.同时, Zeta 电位分析证明聚胺 TFC 膜的等电点在 7~8 之间,在酸性环境中聚胺选择层表面可以荷正电,从而提高了其在酸性环境中的稳定性.

另一方面, PES 具有较强的疏水性,而磺化聚醚醚酮(SPEEK)具有很好的亲水性和较高的电导率,因此在

PES 中加入少量高极性的 SPEEK 时可以调节所得多孔膜的亲水性能^[39], 使所制备多孔基膜形成更均一的孔结构并具有更高的电导率^[40]. 此外, 研究也表明 SPEEK 的加入可以改善所得 PES 基膜的水通量和表面电性能, 而且 PES 和 SPEEK 两者具有很好的混溶性^[41].

受此启发, 本文以 SPEEK 和 PES 作为基膜材料, 首先通过经典的浸没沉淀相转化法制备了多孔基膜 M_0 , 之后以 PEI 和 CC 为单体, 通过界面聚合反应在多孔基膜表面聚合聚胺选择层制备了聚胺型 TFC 膜(M_T). 如图 1 为多孔基膜和聚胺 TFC 膜用于 VRB 的示意图. 通过此种设计, 无论是基膜还是皮层都具有很高的化学稳定性, 而 SPEEK 的加入可以保证复合膜具有较高的电导率, 致密的皮层可以提高复合膜的离子选择性, 从而达到 VRB 用复合膜高稳定性和高离子选择性的平衡.

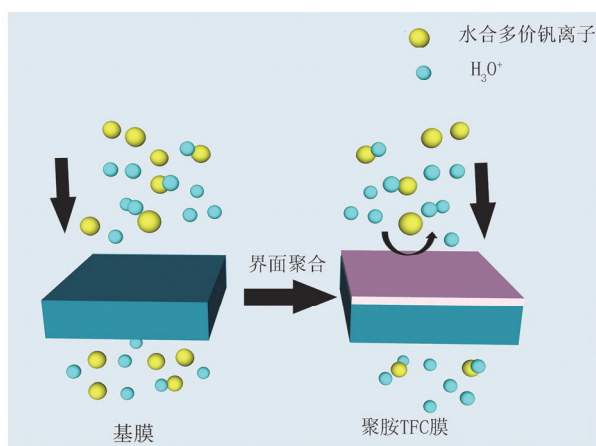


图 1 多孔基膜和聚胺 TFC 膜用于 VRB 的示意图

Figure 1 Illustration of the mechanism of substrate and polyamine TFC membranes in VRB application

2 结果与讨论

2.1 聚胺 TFC 膜物化性能测试

2.1.1 场发射扫描电子显微镜

如图 2(a)和 2(b)为基膜 M_0 和界面聚合后 M_T 膜放大 100 倍时的扫描电镜(SEM)图. 可以观察到: 两种膜表面比较类似, 整体均匀光滑, 均有明显的小孔存在. 说明在此条件下, 以 PEI 和 CC 为单体聚合物所形成界面层结构明显区别于以均苯三甲酰氯和间苯二胺所形成的聚酰胺层结构. 然而, 虽然聚合前后膜表面层结构差别不大, 但从其放大图(1000 $\times$, 图 2(c)和 2(d))可以看出, 多孔基膜(图 2(c))在界面聚合后表面(图 2(d))的孔数量仍呈现较明显的减少趋势, 可以间接证明聚合层的形成. 如图 2(e)和 2(f)为膜 M_0 和 M_T 的断面结构, 两种膜的断面都呈现出典型的不对称结构, 靠近膜表层为致密的海绵状孔, 膜内部则为典型的指状孔和海绵状孔两种结构.

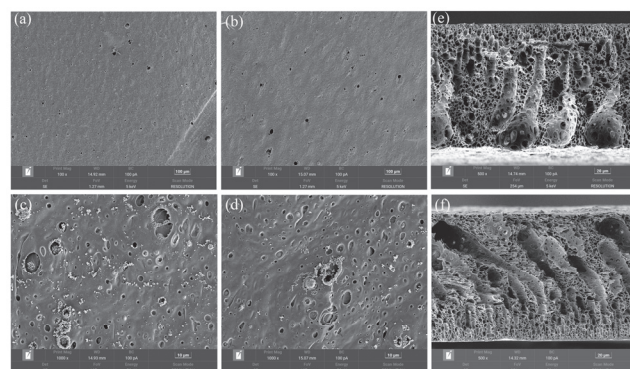


图 2 M_0 和 M_T 膜的 SEM 图: (a) M_0 表面图(100 $\times$); (b) M_T 表面图(100 $\times$); (c) M_0 表面图(1000 $\times$); (d) M_T 表面图(1000 $\times$); (e) M_0 断面图(500 $\times$); (f) M_T 断面图(500 $\times$)

Figure 2 SEM images of M_0 and M_T membranes: (a) surface image of M_0 (100 $\times$); (b) surface image of M_T (100 $\times$); (c) surface image of M_0 (1000 $\times$); (d) surface image of M_T (1000 $\times$); (e) cross sectional image of M_0 (500 $\times$); (f) cross sectional image of M_T (500 $\times$)

2.1.2 衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)

图 3 为 M_0 和 M_T 膜的衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)图. 从图 3 可以看出, 基膜 M_0 和复合膜 M_T 存在许多相同的特征峰, 其中 1025 和 1083 cm^{-1} 附近的特征峰为 SPEEK 中 SO_3H 的对称和非对称伸缩振动^[42]. 1104 cm^{-1} 处为 PES 中芳香环的特征峰、1148 和 1298 cm^{-1} 处的特征峰为 PES 中 $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 的对称和非对称伸缩振动^[41-43]. 1226 和 1473 cm^{-1} 附近的特征峰分别为聚醚醚酮(PEEK)和 SPEEK 中芳环 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和苯环中 $\text{C}-\text{C}$ 振动峰所产生^[44], 而 1485 和 1577 cm^{-1} 附近为 PES 中芳香族苯环 $\text{C}-\text{C}$ 的特征峰^[41]. 可以看到, 界面聚合之后, M_T 膜的特征峰基本和 M_0 重合, 这说明 PEI 和 CC 所形成的聚合层非常薄, 对基膜组成影响较小. 然而, 由于聚合反应的发生, 原基膜中在 1473 和 1485 cm^{-1} 的两个特征峰合并成一个峰. 此外, 1226 cm^{-1} 的特征峰也明显向高波数发生了移动, 特别地, 在界面聚合后, 在 1072 cm^{-1} 有一个新的特征峰出现, 这是由 $\text{C}-\text{N}$

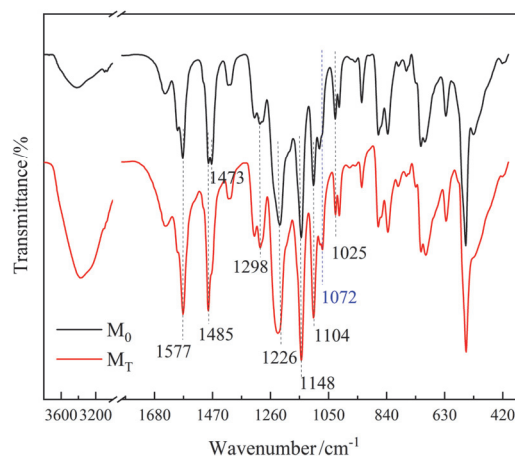


图 3 M_0 和 M_T 的 ATR-FTIR 谱图

Figure 3 ATR-FTIR spectra of the M_0 and M_T

伸缩振动所引起的^[45]。除此之外, M_0 膜在 3410 cm^{-1} 附近有一宽峰, 代表了 SPEEK 中 SO_3H 和所吸收水分所形成的氢键^[42], 当界面聚合后, M_T 膜在 3362 cm^{-1} 波段的特征峰明显变尖和变窄, 而这可能和胺基中 N-H 伸缩振动有关^[46]。

为了进一步验证聚合反应是否发生, 采用 X 射线光电子能谱(XPS)对基膜和复合膜中的主要元素 C、N、O 和 S 进行了测试, 结果如图 4 所示。

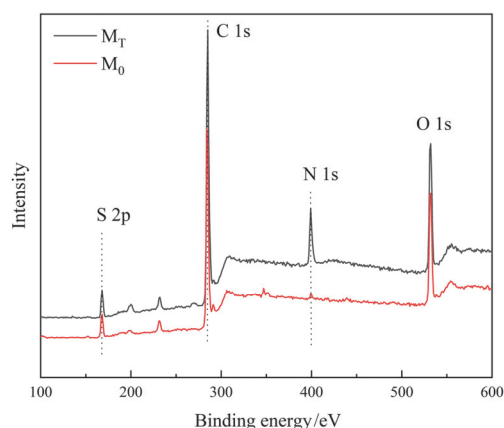


图 4 M_0 和 M_T 的 XPS 谱图

Figure 4 XPS spectra of the M_0 and M_T

对比图 4 中基膜 M_0 和复合膜 M_T 的元素组成可以看出, 在 400 eV 附近, 复合膜中存在 N 元素的强特征峰, 而基膜中在此位置并没有展现出明显的特征峰。由于基膜中并没有含 N 元素的物质, 而制备复合膜所用的 PEI 和 CC 均含有 N 元素, 因此可以证明聚合反应的发生。综上, FTIR 和 XPS 分析表明 PEI 和 CC 成功在基膜表面发生了聚合, 形成了新的聚合层。

2.1.3 含水率和溶胀率测试

图 5 给出的是 M_0 、 M_T 和商业 N 115 (Nafion 115) 膜的含水率(WU)和溶胀率(SR)对比图。

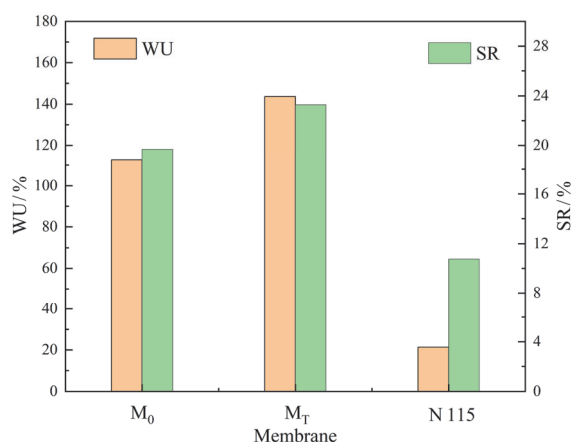


图 5 M_0 、 M_T 和 N 115 膜的含水率(WU)及溶胀率(SR)对比

Figure 5 Comparison of WU and SR of the M_0 , M_T and N 115 membranes

由图 5 可以看出, M_0 膜的含水率高达 112.52%, 界面聚合聚胺后, M_T 膜的含水率进一步增大到 143.68%, 这是由于界面聚合后所形成的聚胺官能团是亲水性的, 因此可以与水分子形成水合层而吸附大量水分, 而含水率增高通常有助于氢离子的传导。N 115 膜的含水率则远小于多孔膜, 这主要是由于多孔膜内部的多孔特性使其可以吸附大量水分, 而 N 115 为致密膜, 其含水率低。溶胀率表现出与含水率相同的变化趋势, 即含水率越高溶胀率越大。其中, 溶胀率最高的 M_T 膜为 23.29%, 处于常用膜的溶胀范围。因为膜的溶胀性能会影响其机械性能, 为此, 实验中又对所制备干膜和湿膜进行了机械性能测试并与 N 115 进行了对比(图 6)。从图 6 可以看出无论干态还是湿态, N 115 膜的机械性能均明显优于所制备复合膜。这主要是由于两种膜不同的分子聚集态所决定的, 商业 Nafion 一般是通过熔融挤出方法制备, 为致密结构膜。而 TFC 膜是一种典型的多孔结构膜, 这种结构可以保证膜具有很大的通量, 但同时膜内部的孔隙会降低膜的机械性能。不过, 无论复合膜处于干态还是湿态, 其断裂强度仍达到了 4 MPa 左右, 干膜断裂伸长率达到了 10%, 与某些文献所报道的结果相近^[39,43,47], 可以满足其在电池中的实际组装使用^[48]。此外, 图 6 表明无论所制备复合膜还是 N 115 膜, 湿态下的机械性能均比干态要差, 原因是湿态下膜均发生了溶胀, 因此降低了膜的机械强度。又因为 Nafion 膜中主链为柔性的脂肪链, 要比复合膜中刚性苯环链柔韧性高, 因此其断裂伸长率远远大于复合膜^[49]。

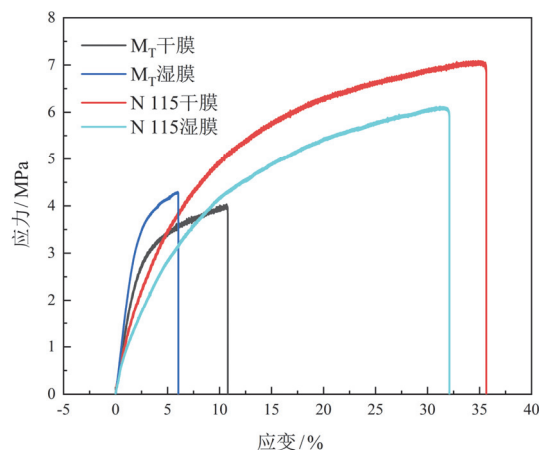


图 6 M_T 和 N 115 膜干湿状态下应力-应变曲线对比

Figure 6 Comparison of stress-strain curves of M_T and N 115 membranes under dry and wet condition

2.1.4 钒离子渗透测试

图 7(a)为 M_0 、 M_T 和 N 115 膜的钒离子浓度随时间变化曲线。由图可以看出, 曲线斜率变化顺序为 $M_0 > \text{N 115} > M_T$, 表明 M_0 膜的钒离子渗透最严重。界面聚合聚胺选择层之后, 复合膜即 M_T 斜率大幅度降低, 即渗透率减小, 因此可以看出, 聚胺选择层对钒离子的渗透具有良好的阻挡作用。此外, 从图中还可以看出, M_T 膜

的钒离子渗透曲线的斜率小于 N 115 膜的斜率, 表明 M_T 膜的阻钒性能也优于商业膜 N 115. 图 7(b)为 M_0 、 M_T 和 N 115 膜的钒离子渗透系数 P , 其值可以定量表征不同厚度隔膜对于钒离子的渗透能力. 计算结果表明 M_0 膜的钒离子渗透系数为 $30.89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, N 115 膜的钒离子渗透系数为 $10.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, 而界面聚合聚胺选择层后, M_T 膜的钒离子渗透系数大幅度减小至 $3.17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, 说明聚胺 TFC 膜的阻钒能力远高于空白 M_0 膜和 N 115 膜.

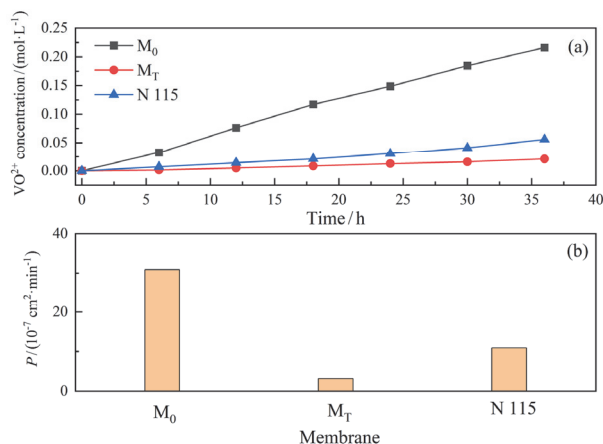


图 7 (a) M_0 、 M_T 和 N 115 膜的钒离子渗透曲线; (b) M_0 、 M_T 和 N 115 膜的钒离子渗透系数

Figure 7 (a) Vanadium ion permeability curves of the M_0 , M_T and N 115; (b) vanadium ion permeability coefficients of the M_0 , M_T and N 115

2.1.5 氢离子渗透测试和离子选择性计算

图 8(a)给出的是不同膜的氢离子渗透曲线, 其斜率变化顺序为: $M_0 > M_T > N$ 115, 这表明 M_0 膜的 H^+ 渗透率最大, 即具有最好的氢离子传导能力. 界面聚合聚胺层后, M_T 膜的氢离子渗透曲线斜率显著降低, 这是因为所形成的聚胺选择层对钒离子渗透阻挡增强的同时抑制了 H^+ 的传导. 图 8(b)为不同膜的离子选择性 $S_{H/V}$, 其大小顺序为 $M_T > N$ 115 $> M_0$. 计算结果表明: M_0 膜的离子选择性为 22.02, 而界面聚合后, 虽然氢离子渗透有所下降, 但因其对钒离子渗透的抑制作用更为突出, 因此 M_T 膜离子选择系数增大到 75.55. 这个数值不仅远高于 M_0 , 也远高于 N 115 膜的 25.83, 这表明聚胺 TFC 膜具有优异的离子选择性, 在传导氢离子的同时可以有效阻隔钒离子的渗透.

2.1.6 化学稳定性测试

表 1 为 M_T 和 N 115 膜在五价钒的硫酸溶液中浸泡前和浸泡后的化学稳定性结果.

由表 1 可以看出, M_T 膜的钒离子渗透系数损失率为 4.42%, 低于 N 115 膜的 4.86%; M_T 膜质量损失率为 1.66%, 也低于 N 115 膜的 1.73%. 以上结果说明聚胺

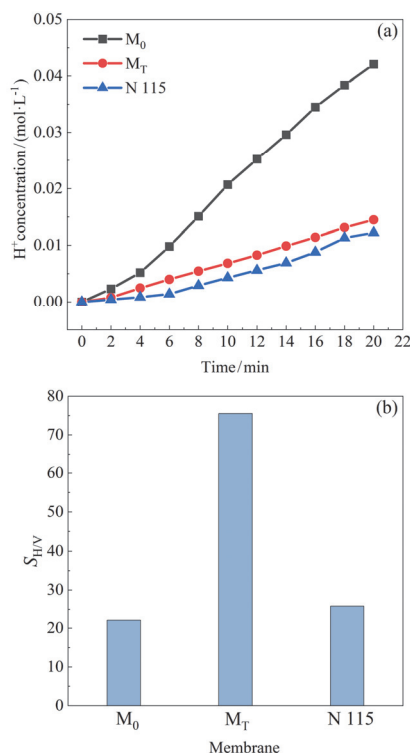


图 8 (a) M_0 、 M_T 和 N 115 膜的氢离子渗透曲线; (b) M_0 、 M_T 和 N 115 膜的离子选择性对比

Figure 8 (a) Proton permeability curves of the M_0 , M_T and N 115; (b) ion selectivity of the M_0 , M_T and N 115

表 1 M_T 和 N 115 膜浸泡前后化学稳定性结果

Table 1 Results of chemical stability data of the M_T and N 115 membranes before and after soaking

膜	质量损失率/%	浸泡前钒离子渗透系数/ ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)	浸泡后钒离子渗透系数/ ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)	钒离子渗透系数损失率/%
M_0	2.85	30.89	33.65	8.93
M_T	1.66	3.17	3.31	4.42
N 115	1.73	10.91	11.44	4.86

TFC 膜在浸泡前后无论质量损失率和钒离子渗透系数变化都小于商业 N 115 膜, 证明其具有很强的耐酸和抗氧化能力, 适合于在强酸性和强氧化性钒电池电解液环境中稳定使用.

2.2 聚胺 TFC 膜电化学性能研究

2.2.1 面电阻测试

图 9 为不同膜的面电阻和电导率比较, 由图 9(a)可以看出面电阻大小变化顺序为: N 115 $> M_T > M_0$, 即 M_0 膜面电阻最小, 只有 $0.38 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 界面聚合聚胺皮层后, M_T 膜的面电阻增加至 $0.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 这是因为致密的聚胺层增加了离子传导的难度, 但 M_T 膜的面电阻仍小于 N 115 膜的 $0.76 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 究其原因可能是界面聚合所得皮层厚度通常小于 200 nm ^[50], 因此其在提高多孔膜的阻钒性能的同时, 可保持较高的质子传导率. 按公式(8)

计算的电导率结果(图 9(b))也证明了 M_T ($26.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) 仍然具有比 N 115 ($24.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) 更高的电导率, 不过其电导率仍然小于基膜 M_0 ($31.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). 考虑到更低的面电阻或更高的电导率更有利于提升电池的电压效率, 为此可以通过调控基膜中 SPEEK 含量、磺化度或减少聚胺皮层厚度等手段进一步提升复合膜的电导率.

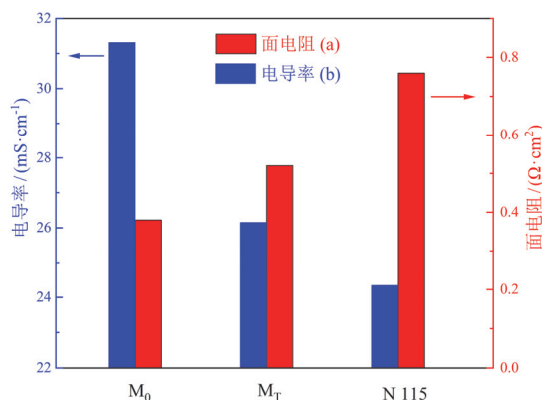


图 9 M_0 、 M_T 和 N 115 膜的面电阻(a)和电导率(b)比较
Figure 9 Comparison of area resistance (a) and conductivity (b) of the M_0 , M_T and N 115 membranes

2.2.2 单电池性能

将 M_0 、 M_T 和 N 115 膜组装单体电池并在 $40\sim 80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下进行充放电测试. 采用电池的库仑效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)等参数来评价其在 VRB 体系中的电化学性能, 结果如图 10 所示.

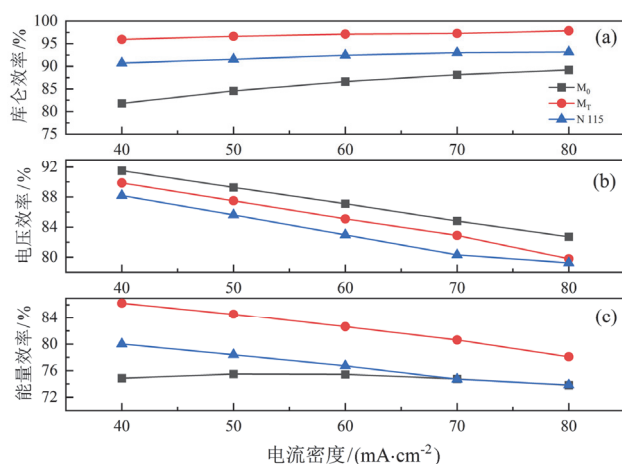


图 10 $40\sim 80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 M_0 、 M_T 和 N 115 膜的(a) CE, (b) VE 和(c) EE 随电流密度变化关系图
Figure 10 Variation of (a) CE, (b) VE and (c) EE with current density of the M_0 , M_T and N 115 membranes at $40\sim 80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 10(a)是不同膜的 CE 随电流密度变化曲线. 在全部电流密度下, M_0 膜的 CE 最小, 即 M_0 膜的阻钒性能最差. 界面聚合聚胺后 M_T 膜的 CE 显著提高, 且在全部电流密度下 M_T 膜的 CE 均高于 N 115 膜. 在电流密度为 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, M_T 膜的 CE 由 M_0 膜的 81.8% 提升至

96.0%, 同时也高于 N 115 的 90.7%. 在电流密度为 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, M_T 的 CE 高达 97.9%, 也显著高于膜 M_0 (89.2%) 和 N 115 (93.2%). CE 结果表明: 界面聚合后, 复合膜有效提升了多孔膜的阻钒性能, 这也与上述钒离子渗透测试的结果是一致的. 图 10(b)是在所测试电流密度下不同膜的 VE 变化情况. 在 $40\sim 80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, M_0 膜显示出最大的 VE, 这是因为相对而言, 其孔径最大, 质子最容易通过. 界面聚合聚胺后, 膜的 VE 均出现了下降, 这是由于聚胺选择层具有更小的孔径, 同时其厚度也稍有增加, 因此使质子透过膜的阻力增大. 在电流密度为 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, M_T 膜的 VE 由 M_0 膜的 91.5% 降低至 89.9%, 但仍高于 N 115 膜的 88.2%. 同样, 在电流密度为 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, M_T 膜的 VE 为 79.8%, 低于 M_0 膜的 82.7%, 但仍高于相同电流密度下的 N 115 膜 (79.2%). 图 10(c)是在 $40\sim 80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的不同膜的 EE. 可以看出, 在全部电流密度下, M_T 膜的 EE 均高于 M_0 和 N 115 膜, 这是因为 M_T 膜拥有远高于 M_0 和 N 115 膜的 CE, 即阻钒能力更强. 在电流密度为 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, M_T 膜的 EE 达到 86.2%, 高于 M_0 的 74.9% 和 N 115 膜的 80.0%; 在电流密度为 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, M_T 膜的 EE 仍达 78.1%, 远高于 M_0 的 73.8% 和 N 115 的 73.8%. 本文所制备复合膜的电池性能与部分文献的性能对比如表 2 所示. 表 2 数据表明各复合膜均具有较高的 CE, 但由于 VE 差别较大, 因此 EE 也差别较大. 其可能的原因是 VE 受电池组装材料和结构设计影响比较大, 因此导致电池的 EE 差别较大.

表 2 本文所制备复合膜的 CE、VE 和 EE 与部分文献结果对比
Table 2 Comparison of CE, VE and EE of the as prepared membrane with partial reported literature

膜	电流密度/ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CE/%	VE/%	EE/%	文献
全氟磺酸填充多孔聚乙烯	60	≈93	≈85	≈79	[51]
三维聚偏氟乙烯多孔膜	100	96	85	82	[19]
聚苯并咪唑/聚乙炔吡咯烷酮	100	99.26	74.15	74.79	[52]
磺化聚酰亚胺/聚乙炔吡咯烷酮	20	95	71	67.5	[49]
Nafion 填充多孔聚偏氟乙烯膜	80	≈93	≈73	≈68	[53]
二维 MFI 分子筛膜	80	97.5	77.2	75.2	[54]
聚酰胺薄层复合膜	80	99.2	92.8	92.1	[34]
多巴胺改性的聚酰胺薄层复合膜	80	95.7	86.8	83.1	[48]
层层自组装改性聚醚砜多孔膜	80	98	89.8	88	[27]
聚胺薄层复合膜	80	97.9	79.8	78.1	本文

图 11(a)为不同膜应用于 VRB 的自放电曲线. M_0 、N 115 和 M_T 三种膜所组装电池电压维持在 0.75 V 以上

的时间分别为 12.7 h, 49.2 h 和 167.0 h. 由此可见, 基膜 M_0 在 VRB 电池使用中具有最快的自放电性能, 其自放电远高于 N 115 膜. 但在界面聚合聚胺后, 膜 M_T 的自放电水平得到了极大抑制. 表明聚胺选择层对钒离子不仅有良好的静态阻挡效果, 而且可以有效抑制电池的动态自放电, 进一步表明所制备的薄层复合膜具有优异的阻钒性能. 图 11(b) 为膜 M_T 在 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下 100 次循环过程中的 CE、VE 和 EE 随循环次数变化关系图. 可以看出, M_T 膜的 CE、VE 和 EE 均没有随着充放电次数的增加而出现较大波动. 表明聚胺 TFC 膜在钒电池中具有优异的循环稳定性, 适合于长期使用.

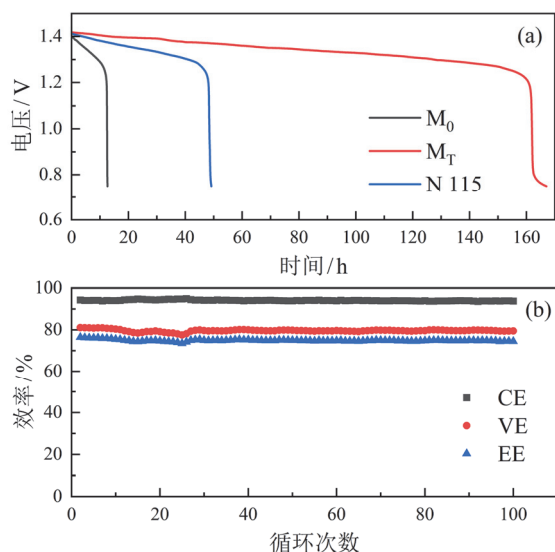


图 11 (a) M_0 、 M_T 和 N 115 膜的自放电曲线和(b) M_T 膜的长循环性能
Figure 11 (a) Self-discharge curves of the M_0 , M_T and N 115 membranes and (b) long cycling performance of M_T membrane

为进一步验证所制备复合膜的稳定性, 实验中对长循环后复合膜进行了红外光谱和 N 元素分布的 X 射线能量色散光谱(EDS)分析, 结果如图 12(a)和 12(c)所示. 由图 12(a)可以看出, 长循环后膜的特征峰与循环前几乎没有发生变化, 表明复合膜的化学组成和结构在循环前后没有发生明显改变. 图 12(b)表明膜循环后表面仍为致密状态, 特别是相应于图 12(b)的 N 元素(图 12(c))均匀分布于膜表面, 证明复合膜具有很高的化学和结构稳定性. 而 TFC 复合膜的高稳定性可归因于界面聚合过程中皮层和基层间所形成的独特结构及相互作用力. 研究表明在 TFC 复合膜中存在“锚固效应”, 即皮层中的聚合物在复合膜热处理过程中会因膜孔收缩作用而固定在基膜的曲折孔中^[55-56]. 同时, 聚胺皮层中含有大量胺基, 而丰富的胺类官能团也可以锚定在基膜上^[57]. 另一方面, 本文中基膜中含有添加剂 SPEEK, SPEEK 中含有丰富的磺酸基团, 因此可以和皮层聚胺间形成氢键和静电作用, 可以使复合膜皮层和基膜间具有很强的稳定性^[47,58-60]. 不仅如此, 皮层和基膜间也可能存在机

械内联接作用^[61]. 所有这些都使聚胺 TFC 复合膜具有很高的结构和化学稳定性.

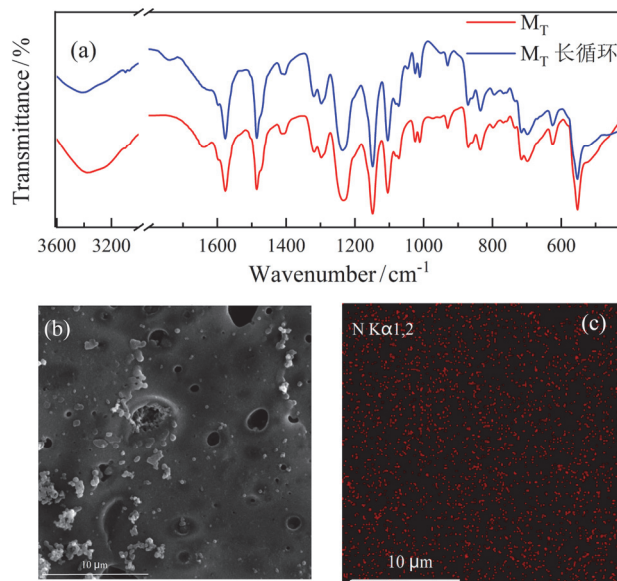


图 12 (a) M_T 膜长循环前后傅立叶变换红外光谱, (b)长循环后 M_T 膜的 SEM 图, (c)相应于图(b)的 N 元素能谱分布图
Figure 12 (a) FTIR spectra of M_T membrane before and after long cycling, (b) SEM image of M_T after long cycling, (c) EDS mapping of N element corresponding to (b)

3 结论

本文以 PEI 和 CC 为单体, 采用界面聚合法制备了强酸中更稳定的聚胺 TFC 膜. SEM、XPS 和 FT-IR 测试证明聚胺层成功复合于多孔基膜表面. 得益于 TFC 膜独特的结构, 聚胺皮层在大幅降低多孔膜的钒离子渗透性能同时保持了较高的质子导电率. 在 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 聚胺 TFC 膜的 EE 为 86.2%, 比 N 115 膜的 EE 高 6.2%. 在 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 聚胺 TFC 膜的 EE 为 78.1%, 比 N 115 膜的 EE 高 4.3%. 静态浸泡和长循环性能实验表明 TFC 膜在 VRB 中具有很高的化学稳定性. 膜循环前后的红外光谱、SEM 图和 N 元素能谱分布图进一步验证了该膜具有很高的结构稳定性. 因此, 聚胺 TFC 膜是一种有望替代商业 N 115 膜应用于 VRB 的新型候选隔膜.

4 实验部分

4.1 膜制备

4.1.1 聚醚砜多孔膜的制备

PES 多孔基膜 M_0 通过浸没沉淀相转化法制备^[62], 具体步骤如下所述:

(1) PES 的预处理: 称取一定量的 PES, 先将其在去离子水中浸泡 24 h, 后将其在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中浸泡 1 h, 浸泡结束用去离子水洗涤至中性, 再将其烘

干至无明显水分后于真空干燥箱中在 80 °C 下干燥 24 h.

(2) SPEEK 的制备: 称取一定量 PEEK 粉末置于鼓风干燥箱中, 60 °C 干燥 2 h, 然后将其转入真空干燥箱中 100 °C 干燥 12 h, 脱除 PEEK 中全部水分. 按照 1 g PEEK 和 20 mL H₂SO₄ (98%) 的比例量取浓硫酸, 在 60 °C 水浴加热下, 缓慢将干燥后的 PEEK 粉末加入浓硫酸中, 同时机械搅拌防止 PEEK 发生团聚, 反应 6 h. 反应结束后, 将得到的血红色溶液冷却至室温, 再将溶液边搅拌边缓慢倒入冰水混合物中以结束磺化反应, 得到白色丝状 SPEEK. 将 SPEEK 置于去离子水中反复浸泡清洗以去除 SPEEK 表面上的酸, 直至冲洗过的去离子水为中性. 将清洗过的 SPEEK 置于鼓风干燥箱中, 60 °C 干燥至无明显水分, 再转入真空干燥箱中, 80 °C 下干燥 24 h. 将所得 SPEEK 用氘代二甲基亚砜溶解进行核磁共振测试, 所得 ¹H NMR 谱如图 13 所示. SPEEK 每个重复结构单元中有 12 个氢原子, 其中 H_b 也即代表磺化度的氢原子的化学位移在 7.5 附近, 其个数等同于磺酸基团数. 通过 H_b 峰所对应面积与其它质子 H_a, H_c, H_d, H_e, H_f 和 H_g 所对应峰面积间的关系即可得到 SPEEK 的磺化度^[63-64]. 由计算可得实验中所制备 SPEEK 的磺化度为 82.7%.

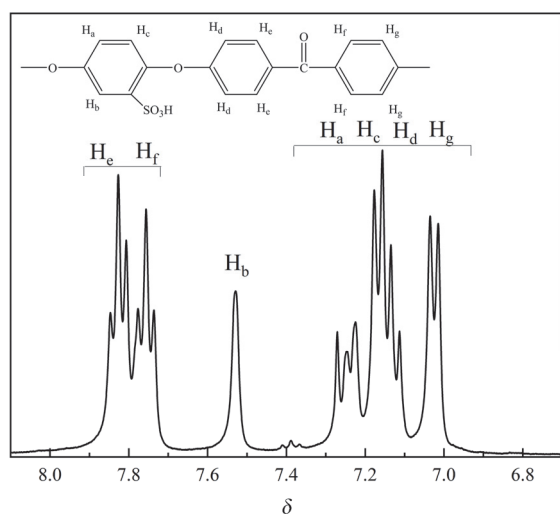


图 13 SPEEK 的 ¹H NMR 图

Figure 13 ¹H NMR spectra of SPEEK

(3) 相转化法制备多孔基膜: 以 DMAc (*N,N*-二甲基乙酰胺) 为溶剂, 控制 SPEEK 在基膜中的比例为 25% 配制铸膜液^[40-41,65]. 在 80 °C 下, 将上述溶液在水浴锅中加热 12 h 以充分溶解, 结束后用玻璃棒搅拌使铸膜液混合均匀后静置除泡, 然后用刮膜刀将铸膜液均匀刮涂在事先洗净的玻璃板上, 随后迅速将玻璃板浸入去离子水中, 待膜从玻璃板上剥落后, 取出将其保存在去离子水中, 得到多孔基膜, 并命名为 M₀.

4.1.2 聚胺 TFC 膜的制备

本研究以 PEI 和 CC 作为界面聚合的两相单体制备

聚胺 TFC 膜. 聚胺 TFC 膜制备反应方程式如图 14 所示.

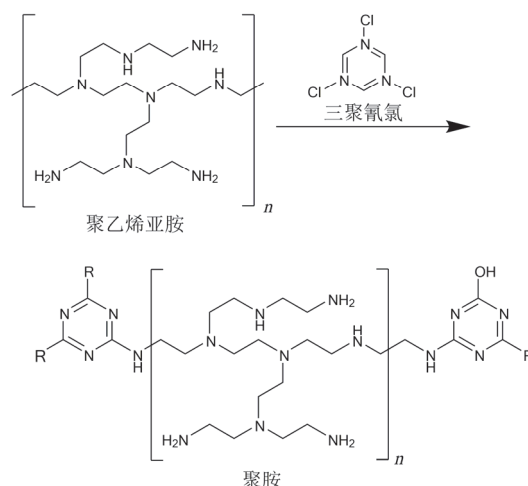


图 14 界面聚合反应制备聚胺 TFC 膜反应方程式

Figure 14 Reaction equation for preparing polyamine by interfacial polymerization

采用界面聚合法制备 TFC 膜^[38], 其制备流程简述如下: 实验所需水相溶液为 PEI 水溶液, 油相溶液为 CC/*n*-Hexane 溶液. 首先将上述获得的多孔基膜 M₀ 在 0.05% (w) 的十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液中浸泡 10 min. SDS 是由疏水的含有烷基基团的尾部和亲水的含有硫酸基的头部组成, 可以有效降低水相与油相之间的界面张力, 从而改善膜的润湿性. 然后将 M₀ 从 SDS 溶液中取出并擦去表面残留液后, 浸入浓度为 4.5 g·L⁻¹ 的 PEI 水溶液中 10 min, 接着将其取出后室温风干至无明显残留液后, 再浸入浓度为 4.0 g·L⁻¹ 的 CC/*n*-Hexane 溶液中并保持 5 min 以进行界面聚合反应, 反应完成后用无水乙醇和去离子水冲洗, 随后将膜放入 80 °C 的烘箱中固化 5 min, 得到聚胺 TFC 膜, 命名为 M_T. 所制备的膜保存在去离子水中待用.

4.2 多孔膜物化性能和电化学性能测试

4.2.1 物化性能表征实验仪器及药品

XPS 测试所用仪器为美国 Thermo Scientific 公司产 K-Alpha 能谱仪; SEM 测试所用仪器为捷克产 TESCAN MIRA LMS 场发射扫描电子显微镜; FT-IR 测试为德国 Bruker 公司生产的型号为 TENSORII 型傅里叶变换红外光谱仪; 膜机械性能由深圳三思纵横科技股份有限公司产 UTM2203 型电子万能拉伸实验机获得, 湿膜为去离子水中浸泡过夜所得, 拉伸速率为 2 mm·min⁻¹; ¹H 核磁共振谱测试所用仪器为德国布鲁克公司产 ADVANCE III400 MHz 核磁共振谱仪, 溶解样品用溶剂为氘代二甲基亚砜; EDS 能谱测试仪器为 Oxford Xplore 30. 实验过程中用的十二烷基硫酸钠(AR)购自天津市博迪化工有限公司, 三聚氰氯(M.W. 600, 99%)和聚乙烯亚胺(99%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司. 聚醚醚酮(A-301)产自美国苏威公司, 聚醚醚酮(450PF)产自英国威格斯,

Nafion 115 膜产自美国杜邦公司.

4.2.2 含水率和溶胀率测试

膜的含水率(WU)和溶胀率(SR)通过下述方法获取. 在室温下将膜浸泡在去离子水中 24 h, 取出后擦除膜表面明显水分并立即称量其质量, 同时测其厚度. 随后将待测膜先烘干至无明显水分, 然后转入真空干燥箱中 80 °C 干燥 12 h, 取出后再次称取干膜的质量并测量干膜厚度. 含水率和溶胀率的计算如式(1)和(2)所示^[66].

$$WU = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (1)$$

$$SR = \frac{D_w - D_d}{D_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_w 为湿膜质量(g); m_d 为干膜质量(g); D_w 为湿膜厚度(μm); D_d 为干膜厚度(μm).

4.2.3 钒离子渗透测试

使用实验室自制的离子渗透测试装置进行钒离子渗透测试. 将膜装在两渗透池之间, 膜的有效面积为 6.2 cm^2 . 渗透池两侧溶液分别是 20 mL 1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{VO}_2^{2+} + 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液和 1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{MgSO}_4 + 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液. 每隔 6 h 从右侧吸取 1 mL 溶液放入小试剂瓶中, 并同时补充 1 mL 1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MgSO_4 溶液. 将吸取的溶液用去离子水稀释至 3 mL, 使用紫外分光光度计在 762 nm 的波长下测定 VO_2^{2+} 离子的吸光度. 通过 Fick 定律可求得隔膜钒渗透系数, 计算公式如式(3)所示.

$$V_R \frac{dC_B(t)}{dt} = S \frac{P}{D} [C_A - C_B(t)] \quad (3)$$

式中: D 为膜的厚度(cm); S 为膜的有效面积(cm^2); C_A 为左侧溶液中 VO_2^{2+} 的初始浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $C_B(t)$ 为 t 时刻右侧溶液中 VO_2^{2+} 的浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); V_R 为单侧溶液的体积(mL); P 为钒离子渗透系数($\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$).

4.2.4 氢离子渗透测试和离子选择性计算

氢离子渗透测试使用与钒离子渗透测试相同的装置, 不同的是渗透池的一侧加入 20 mL 2.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液, 另一侧加入的是等体积的去离子水. 每隔一定时间用 pH 计测量去离子水一侧溶液的 pH 值, 然后根据 pH 值可以计算出氢离子的渗透浓度. 将获得的氢离子浓度对时间作图, 通过直线的斜率可以反映氢离子的渗透速率.

多孔膜的离子选择性($S_{H/V}$)通过计算氢离子渗透率与钒离子渗透率之比获得, 即氢离子渗透曲线的斜率与钒离子渗透曲线的斜率的比值. 离子选择性的计算公式如式(4)所示^[29,65].

$$S_{H/V} = \frac{H_{\text{slope}}^+}{VO_{\text{slope}}^{2+}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: H_{slope}^+ 为氢离子渗透曲线斜率($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); VO_{slope}^{2+} 为钒离子渗透曲线斜率($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

4.2.5 化学稳定性测试

将隔膜浸泡在 1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{VO}_2^{2+} + 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中 30 d, 分别测定浸泡前后的干膜质量和钒渗透系数. 计算隔膜浸泡前后质量损失率(m_{lost})和钒渗透系数损失率(P_{lost})来评价隔膜的化学稳定性. 计算公式如式(5)和(6)所示.

$$m_{\text{lost}} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (5)$$

$$P_{\text{lost}} = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中 m_0 是浸泡前干膜质量(g); m_1 是浸泡后干膜质量(g); P_0 是浸泡前钒离子渗透系数($\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$); P_1 是浸泡后钒离子渗透系数($\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$).

4.2.6 多孔膜面电阻和电导率测试

测试前先将膜浸泡在 2.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中 12 h 以充分使其润湿, 然后将待测膜夹在电导池中间, 待测膜的有效面积为 5 cm^2 . 膜两侧的渗透室中均注入 2.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 两测溶液中均插入石墨电极并与 CHI660e 电化学工作站(上海辰华)相连接. 测试频率为 $10^3 \sim 10^6$ Hz, 扰动电压为 10 mV, 分别得到有膜时的阻抗(R_1)和无膜时的阻抗(R_2), 通过式(7)和式(8)计算出膜的面电阻和电导率^[67-68].

$$AR = S(R_1 - R_2) \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{d}{R \times S} \quad (8)$$

式中: R_1 是有膜时的阻抗(Ω); R_2 是无膜时的阻抗(Ω); S 代表膜的有效面积(cm^2).

4.2.7 单电池充放电测试

使用蓝电 CT2001C 电池测试仪对电池进行测试, 充放电的截止电压分别设置为 1.70 V 和 0.75 V, 充放电电流密度范围为 40~80 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 电池的 CE、VE 和 EE 分别通过式(9)、(10)和(11)计算得出.

$$CE = \frac{Q_{\text{放电}}}{Q_{\text{充电}}} \times 100\% \quad (9)$$

$$VE = \frac{V_{\text{放电}}}{V_{\text{充电}}} \times 100\% \quad (10)$$

$$EE = CE \times VE \quad (11)$$

式中: $Q_{\text{放电}}$ 为放电容量($\text{mA}\cdot\text{h}$); $Q_{\text{充电}}$ 为充电容量($\text{mA}\cdot\text{h}$); $V_{\text{放电}}$ 为放电中值电压(V); $V_{\text{充电}}$ 为充电中值电压(V).

References

- [1] Cunha, Á.; Martins, J.; Rodrigues, N.; Brito, F. P. *Int. J. Energ. Res.* **2015**, *39*, 889.
- [2] Ding, C.; Zhang, H.; Li, X.; Liu, T.; Xing, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1281.
- [3] Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577.
- [4] Soloveichik, G. L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11533.
- [5] Kear, G.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. *Int. J. Energ. Res.* **2012**, *36*, 1105.
- [6] Zhang, H.-M.; Wang, X.-L. **2013**, *2*, 281 (in Chinese). (张华民, 王晓丽, 储能科学与技术, **2013**, *2*, 281.)
- [7] Skyllas-Kazacos, M.; Rychcik, M.; Robins, R. G.; Fane, A. G.; Green, M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1057.
- [8] Rychcik, M.; Skyllas-Kazacos, M. *J. Power Sources* **1988**, *22*, 59.
- [9] Jia, Z.-J.; Song, S.-Q.; Wang, B.-G. **2012**, *1*, 50 (in Chinese). (贾志军, 宋士强, 王保国, 储能科学与技术, **2012**, *1*, 50.)
- [10] Liu, M.-Y.; Han, L.-W.; Zheng, J.-T.; Xu, H.-W.; Cao, C.-Z. *Chinese Journal of Power Sources* **2016**, *40*, 1330 (in Chinese). (刘明义, 韩临武, 郑建涛, 徐海卫, 曹传钊, 电源技术, **2016**, *40*, 1330.)
- [11] Doan, T. N. L.; Hoang, T. K. A.; Chen, P. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 72805.
- [12] Zhang, B.-G.; Zhang, S.-H.; Xing, D.-B.; Yin, C.-X.; Han, R.-L.; Jian, X.-G. **2011**, *69*, 583 (in Chinese). (张本贵, 张守海, 邢东博, 尹春香, 韩润林, 蹇锡高, 化学学报, **2011**, *69*, 583.)
- [13] Prifti, H.; Parasuraman, A.; Winardi, S.; Lim, T. M.; Skyllas-Kazacos, M. *Membranes-Basel* **2012**, *2*, 275.
- [14] Shi, Y.; Eze, C.; Xiong, B.; He, W.; Zhang, H.; Lim, T. M.; Ukil, A.; Zhao, J. *Appl. Energ.* **2019**, *238*, 202.
- [15] Schwenzer, B.; Zhang, J.; Kim, S.; Li, L.; Liu, J.; Yang, Z. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1388.
- [16] Ding, Y.; Wang, L.-H.; Han, X.-T. **2013**, 1476 (in Chinese). (丁跃, 王丽华, 韩旭彤, 高分子学报, **2013**, 1476.)
- [17] Li, X.; Zhang, H.; Mai, Z.; Zhang, H.; Vankelecom, I. *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1147.
- [18] Fetyan, A.; Benetho, B. P.; Bamgbopa, M. O. *J. Energy Chem.* **2023**, *81*, 64.
- [19] Wang, F.-R.; Jiang, F.-J. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1123 (in Chinese). (王斐然, 蒋峰景, 化学学报, **2021**, *79*, 1123.)
- [20] Ahn, Y.; Kim, D. *Energy Storage Mater.* **2020**, *31*, 105.
- [21] Wang, F.-R.; Jiang, F.-J. *Prog. Chem.* **2021**, *33*, 462 (in Chinese). (王斐然, 蒋峰景, 化学进展, **2021**, *33*, 462.)
- [22] Zhang, S.; Liu, Q.-H.; John, L.; Miao, P.; Jiang, Z. Y. **2020**, *40*, 50 (in Chinese). (张赛, 刘庆华, John, L., 缪平, 姜忠义, 现代化工, **2020**, *40*, 50.)
- [23] Zhang, H.; Zhang, H.; Li, X.; Mai, Z.; Zhang, J. *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1676.
- [24] Zhou, X.; Xue, R.; Zhong, Y.; Zhang, Y.; Jiang, F. *J. Membrane Sci.* **2020**, *595*, 117614.
- [25] Lu, W.; Yuan, Z.; Zhao, Y.; Qiao, L.; Zhang, H.; Li, X. *Energy Storage Mater.* **2018**, *10*, 40.
- [26] Mögelin, H.; Yao, G.; Zhong, H.; Dos Santos, A. R.; Barascu, A.; Meyer, R.; Krenkel, S.; Wassersleben, S.; Hickmann, T.; Enke, D.; Turek, T.; Kunz, U. *J. Power Sources* **2018**, *377*, 18.
- [27] Zhao, Y.; Yuan, Z.; Lu, W.; Li, X.; Zhang, H. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 327.
- [28] Chae, I. S.; Luo, T.; Moon, G. H.; Ogieglo, W.; Kang, Y. S.; Wessling, M. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600517.
- [29] Lu, W.; Yuan, Z.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Zhang, H.; Li, X. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2199.
- [30] Wu, J.; Dai, Q.; Zhang, H.; Li, X. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 3805.
- [31] Xu, Z.; Huang, K. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2022**, *41*, 1569 (in Chinese). (徐至, 黄康, 化工进展, **2022**, *41*, 1569.)
- [32] Zhang, H.-J.; Shen, J.-N.; Gao, C.-J. **2017**, *27*, 6 (in Chinese). (张慧娟, 沈江南, 高从培, 过滤与分离, **2017**, *27*, 6.)
- [33] Xu, G.; Wang, J.; Li, C. *Desalination* **2013**, *328*, 83.
- [34] Dai, Q.; Liu, Z.; Huang, L.; Wang, C.; Zhao, Y.; Fu, Q.; Zheng, A.; Zhang, H.; Li, X. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 13.
- [35] Liang, S.; Xu, G.; Jin, Y.; Wu, Z.; Cai, Z.; Zhao, N.; Wu, Z. *J. Membrane Sci.* **2015**, *476*, 475.
- [36] Yao, C. W.; Burford, R. P.; Fane, A. G.; Fell, C. J. D.; McDonogh, R. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 2399.
- [37] Dalwani, M.; Benes, N. E.; Bargeman, G.; Stamatialis, D.; Wessling, M. *J. Membrane Sci.* **2011**, *372*, 228.
- [38] Lee, K. P.; Zheng, J.; Bargeman, G.; Kemperman, A. J. B.; Benes, N. E. *J. Membrane Sci.* **2015**, *478*, 75.
- [39] Ma, X.; Wen, X.; Gu, S.; Xu, Z.; Zhang, J. *J. Membrane Sci.* **2013**, *430*, 62.
- [40] Lu, W.; Yuan, Z.; Li, M.; Li, X.; Zhang, H.; Vankelecom, I. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1604587.
- [41] Lau, W.; Ismail, A. F. *Desalination* **2009**, *249*, 996.
- [42] Jaafar, J.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2007**, *460*, 475.
- [43] Daud, S. N. S. S.; Norddin, M. N. A. M.; Jaafar, J.; Sudirman, R.; Othman, M. H. D.; Ismail, A. F. *Arab. J. Sci. Eng.* **2021**, *46*, 6189.
- [44] Lau, W. J.; Ismail, A. F. *J. Membrane Sci.* **2009**, *334*, 30.
- [45] Bai, L.; Wang, M.; Li, Z.; Yang, H.; Peng, Z.; Zhao, Y. *J. Membrane Sci.* **2022**, *643*, 120012.
- [46] Jiang, Z.; Miao, J.; He, Y.; Hong, X.; Tu, K.; Wang, X.; Chen, S.; Yang, H.; Zhang, L.; Zhang, R. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 37546.
- [47] Zhu, X.; Cheng, X.; Luo, X.; Liu, Y.; Xu, D.; Tang, X.; Gan, Z.; Yang, L.; Li, G.; Liang, H. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 6365.
- [48] Teng, X.; Guo, Y.; Liu, D.; Li, G.; Yu, C.; Dai, J. *J. Membrane Sci.* **2020**, *601*, 117906.
- [49] Zhang, B.; Liu, S.; Wang, L. H.; Han, X. T. **2015**, 418 (in Chinese). (张斌, 刘帅, 王丽华, 韩旭彤, 高分子学报, **2015**, 418.)
- [50] Tian, J.; Chang, H.; Gao, S.; Zhang, R. *Desalination* **2020**, *491*, 114499.
- [51] Thong, P. T.; Ajeya, K. V.; Dhanabalan, K.; Roh, S.; Son, W.; Park, S.; Jung, H. *J. Power Sources* **2022**, *521*, 230912.
- [52] Song, X.-P.; Liu, J.-Y.; Wang, L.-H.; Han, X.-T.; Huang, Q.-L. **2019**, 1543 (in Chinese). (宋西鹏, 刘金宇, 王丽华, 韩旭彤, 黄庆林, 高等学校化学学报, **2019**, *40*, 1543.)
- [53] Dalal, U.; Kapoor, M.; Verma, A. *Energ. Fuel.* **2023**, *37*, 13457.
- [54] Zhang, D.; Huang, K.; Xia, Y.; Cao, H.; Dai, L.; Qu, K.; Xiao, L.; Fan, Y.; Xu, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e2023109.
- [55] Guo, C.-S. *Ph.D. Dissertation*, Tiangong University, Tianjin, **2022** (in Chinese). (郭昌盛, 博士论文, 天津工业大学, 天津, **2022**.)
- [56] Shi, Q.; Ni, L.; Zhang, Y.; Feng, X.; Chang, Q.; Meng, J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 13610.
- [57] Hu, P.; He, J.; Tian, B.; Xu, Z.; Yuan, T.; Sun, H.; Li, P.; Niu, Q. *J. Desalination* **2020**, *496*, 114340.
- [58] Zhu, X.; Tang, X.; Luo, X.; Yang, Z.; Cheng, X.; Gan, Z.; Xu, D.; Li, G.; Liang, H. *J. Membrane Sci.* **2021**, *618*, 118738.
- [59] Zeng, H.; Li, Y.; Wang, C. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *236*, 116258.
- [60] Aravind, K.; Sangeetha, D. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2014**, *64*, 220.
- [61] Zhang, R.; Yu, S.; Shi, W.; Zhu, J.; Van der Bruggen, B. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *215*, 670.
- [62] Li, G.-W. *M.S. Thesis*, Harbin Institute of Technology, Harbin, **2019** (in Chinese). (李郭威, 硕士论文, 哈尔滨工业大学, 哈尔滨, **2019**.)
- [63] Hasbullah, N.; Sekak, K. A.; Ibrahim, I.; Mahmood, M. R.; Soga, T.; Nagaoka, S.; Mamat, M. H.; Jafar, S. M. *Aip Conference Proceedings* **2016**, *1733*, 020049.
- [64] Dong, Y.-F.; Tan, X.-L.; Guo, Q.; Li, X.; Li, D.; Li, M. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing* **2011**, *47*, 535 (in Chinese). (董云凤, 谭孝林, 郭强, 李夏, 李丹, 李萌, 理化检验(物理分册), **2011**, *47*, 535.)
- [65] Yuan, Z.; Zhu, X.; Li, M.; Lu, W.; Li, X.; Zhang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3058.
- [66] Zheng, L.; Wang, H.; Niu, R.; Zhang, Y.; Shi, H. *Electrochim. Acta* **2018**, *282*, 437.
- [67] Wang, N.-F. *Ph.D. Dissertation*, Central South University, Changsha, **2012** (in Chinese). (汪南方, 博士论文, 中南大学, 长沙, **2012**.)
- [68] Wang, F.; Zhang, Z.; Jiang, F. *J. Power Sources* **2021**, *506*, 230234.

(Cheng, B.)