http://pmse.scu.edu.cn

具有同分异构体的磺化聚酰亚胺质子交换膜对全钒液流电池性能影响

刘 鑫，马 磊，杨 洁，刘 蕾，王 超
（中北大学 材料科学与工程学院，山西 太原 030051）

摘要：由于具有同分异构结构的聚合物在性能方面具有明显的差异，文中以1,4,5,8-萘四甲酸酐（NTDA）为二酐单体，3,3’-二氨基二苯砜和4,4’-二氨基二苯砜提供同分异构结构单元，4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸基-联苯水合物（BDSA）为磺化二胺单体，制备了2种具有不同空间构型的磺化聚酰亚胺（SPI），并将其作为质子交换膜（PEM）使用在全钒液流电池（VRFB）中。3,3’-二氨基二苯砜的螺旋结构可有效增强3-SPI化学结构的柔性，有助于分子链的缠结，使其具有优异的力学性能、尺寸稳定性和阻钒能力（8.08×10^{-8} cm²/min）。4-SPI构型的离子电导率（47.21 mS/cm）与Nafion 212膜（49.37 mS/cm）相似，但离子选择性（4.25×10^{5} S·min/cm³）约是Nafion 212（1.08×10^{5} S·min/cm³）的4倍。在单电池测试中，4-SPI仍表现出良好的综合性能，在160 mA/cm²电流密度下，能量效率（*EE*）达到77%。同时，4-SPI也表现出良好的稳定性，其*EE*在30次循环之后仍保持在84%以上。

关键词：磺化聚酰亚胺；全钒液流电池；质子交换膜；同分异构体
中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）08-0134-08

随着“双碳”政策的提出，化石燃料逐渐被清洁型能源取代，但是风能、太阳能等新能源的使用受到环境因素的制约，无法稳定地、持续地输出能量，需要借助大型储能设备来预存能量并长效输出。全钒液流电池（VRFB）作为一种大型储能设备，具有设计灵活、易于扩展、无交叉污染、对环境友好等特点，深受学者关注[1]。

质子交换膜（PEM）作为VRFB中的核心部件之一，起到隔绝阴、阳极电解液并传输质子的作用。理想的PEM应具有优异的化学稳定性、高的离子选择性(优异的离子电导率(σ)和低的钒离子渗透率(P))。除此之外，低成本也是发展PEM需考虑的因素之一。目前，在VRFB中商业化大规模使用的PEM有全氟磺酸基（Nafion 系列）膜，Nafion 系列膜不仅具有优异的σ，还具有良好的化学稳定性，能够在强酸和强氧化性的环境中稳定存在。但是，Nafion膜存在的钒离子渗透严重和高成本因素，限制其在VRFB的进一步发展。

在近几十年，具有低成本、高离子选择性的Nafion膜材料的替代品被广泛研究。磺化芳香族化合物由于生产成本低、阻钒性能好，如磺化聚醚醚酮（SPEEK）[2]、磺化聚苯醚（SPPO）[3]、磺化聚酰亚胺（SPI）[4,5]，作为膜材料在VRFB中得到了广泛的使用。

其中，SPI由于具有优异的力学性能、热稳定性能的特点，在众多材料中脱颖而出。但是，SPI的σ高度依赖于磺化度（*DS*），然而高的*DS*会加剧膜材料稳定性的下降和钒离子的渗透。Li等[4]为提高SPI的稳定性，将具有三维结构的1,3,5-三(2-三氟甲基-4氨基苯氧基)苯(TFAPOB)引入SPI主链合成一系列新型支化磺化聚酰亚胺膜（bSPI-x），该膜具有优异的阻钒性能（P=8.8×10^{-8} cm²/min），达到商业膜的8倍（P=7.28×10^{-7} cm²/min），且在150次循环测试

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0180
收稿日期：2022-10-31
基金项目：国家重点研发计划（2021YFE0104700）
通讯联系人：王超，主要从事功能高分子材料、聚合物电解质燃料电池用质子交换膜、离子交换膜的分子结构设计、合成和评价等方面研究，E-mail: wangchao_nuc@126.com

(40 mA/cm^2)后的能量效率(*EE*)依旧保持在80%以上。Li等[5]制备了一系列具有交联结构的SPI质子交换膜(sc-bSPI-x),其中sc-bSPI-14表现出优异的性能,其离子选择性(*IS*=2.78×10^5 S·min/cm^3)较Nafion膜提高了6.5倍,在单电池测试中sc-bSPI-14的库伦效率(*CE*)一直保持在97%以上,同时在循环稳定性测试过程中表现出好的稳定性,在循环1000次后,*EE*仍可达到起始的数值。研究显示,支化结构和交联结构的确有利于提高SPI的稳定性,但是,交联结构和支化结构会阻碍离子传输通道的构建,从而对SPI的σ产生不利的影响。

通过在分子链结构中引入同分异构结构,可以使膜材料的成膜性能、溶解性、力学性能以及电化学性能表现出巨大的差异[6,7]。Peressin等[8]对比同分异构的联苯结构,发现不同取代的联苯结构的膜性能表现出较大差异,在联苯结构邻位发生取代的聚合物虽具有良好的水溶性,但成膜性较差,而在联苯结构间位发生取代的聚合物却具有相反的性质。除此之外,间位取代结构和邻位取代结构所成的膜也表现出不一样的性能,间位取代结构的膜具有更好的力学性能和电化学性能,σ能够达到169 mS/cm(30 ℃,95%RH)。Lee等[7]通过将3种具有同分异构现象的二羟基萘、4,4'-二羟基联苯作为提供同分异构结构的单体,合成了4种不同空间构型的磺化聚醚砜聚合物,并将其使用在燃料电池中,不同结构的聚醚砜膜在电化学性能上表现出很大的差异,以1,5-二羟基萘为原料的膜在质子交换膜燃料电池中表现出最好的性能,峰值功率密度达到384 mW/cm^2(0.6 V,614 mA/cm^2)。结果表明,萘单元的同分异构体对燃料电池的性能具有重要影响。

文中选择具有同分异构结构的4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜为非磺化二胺单体,以4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸基-联苯水合物(BDSA)为磺化二胺单体,同时为增强SPI的稳定性,选择具有六元环结构的1,4,5,8-萘四甲酸酐(NTDA)为二酐单体,制备了具有不同空间构型的SPI。通过力学性能、热重分析、σ以及*IS*的表征探究了同分异构单元对于SPI的稳定性、电化学性能的影响,并将其使用在VRFB中,通过*CE*、电压效率(*VE*)、*EE*、自放电时间及循环寿命的测试探究了同分异构结构对VRFB单电池性能的影响。

1　实验部分

1.1　原料及试剂

4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸基-联苯水合物(BDSA,纯度75%)、4,4'-二氨基二苯砜(纯度98%)、3,3'-二氨基-二苯砜(纯度98%)、1,4,5,8-萘四甲酸酐(NTDA,纯度96%)、异喹啉(纯度97%)、三乙胺(TEA,纯度99.5%)、间甲基苯酚(纯度98%)、二甲基亚砜(DMSO,纯度99.8%):均购自安耐吉化学有限公司;乙酸乙酯:购自上海泰坦科技有限公司。

1.2　制备过程

先对BDSA进行提纯,除去结合水。将BDSA与TEA溶解在水中,然后加入盐酸析出,重复上述过程数次,得到白色粉末状固体。

如Fig.1所示,采用一步高温法[9]合成SPI。如Fig.1(a)所示,将BDSA (2 mmol)、TEA (4 mmol) 以及间甲基苯酚 (10 mL) 加入到三颈烧瓶(配有磁力搅拌装置、冷凝装置和氩气入口),加热到80 ℃使BDSA完全溶解,然后加入4,4'-二氨基二苯砜 (3 mmol)、NTDA (5 mmol),待完全溶解后加入异喹啉(4 mmol)和甲苯(2 mL),在80 ℃反应4 h,180 ℃反应16 h。反应结束后,冷却至80 ℃,加入间甲基苯酚(5 mL)稀释,再冷却至室温,用乙酸乙酯进行沉淀,抽滤后多次洗涤,除去溶剂,干燥后得到4-SPI。

采用相同的方法,如Fig.1(b)所示,将BDSA (2 mmol)、TEA (4 mmol) 以及间甲基苯酚 (10 mL) 加入到三颈烧瓶,在80 ℃溶解完全,然后加入3,3'-二氨基-二苯砜 (3 mmol)、NTDA (5 mmol),待完全溶解后加入异喹啉(4 mmol)和甲苯(2 mL),在80 ℃反应4 h,180 ℃反应16 h。反应结束后,将体系冷却至80 ℃,加入间甲基苯酚(5 mL)稀释,再冷却至室温,用乙酸乙酯进行沉淀,抽滤后多次洗涤,除去溶剂,干燥后得到3-SPI。

将0.4 g 4-SPI溶解在20 g DMSO中,搅拌使其完全溶解,静置除去气泡,然后将其倒入表面皿中80 ℃烘干12 h,100 ℃烘干12 h,使DMSO完全蒸发,得到4-SPI质子交换膜。通过相同的方法制备3-SPI质子交换膜。将制备的膜浸泡在1 mol/L硫酸溶液中24 h,然后冲洗除去硫酸,保存在去离子水中。制备膜的厚度为30 μm。

1.3　测试与表征

1.3.1　核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)表征:以氘代二甲基亚砜为氘代试剂,使用Avance-600核磁共振仪(美国布鲁克科技有限公司)对合成的3-SPI和4-SPI进行结构表征。

1.3.2　傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:使用FTIR-8400S光谱仪(北京超越世界科技发展有限公

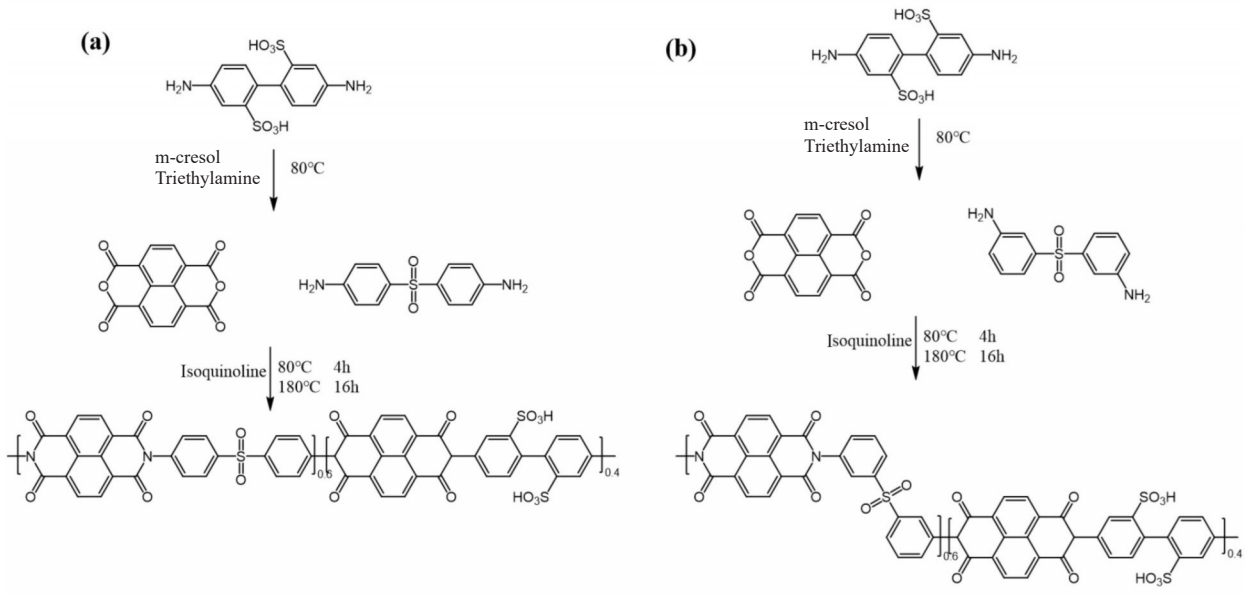


Fig. 1 Synthesis path of (a)4-SPI and (b)3-SPI

司）在400~4000 cm^{-1}范围内扫描，对聚合物膜材料进行结构表征，扫描次数32次，分辨率4 cm^{-1}。

1.3.3 扫描电子显微镜（SEM）分析：在液氮环境中脆断膜材料并喷金制备SEM样品，使用JEOL JSM-7001F扫描电子显微镜（深圳市瑞盛科技有限公司），加速电压为2.0 kV，对膜样品表面及断面微观形貌进行表征。

1.3.4 吸水率（*WU*）及溶胀率（*SR*）测试：将质子交换膜在烘箱中预处理，除去膜中的水分，然后裁剪成2 cm×2 cm（L_{dry}）的样品，测量其质量W_{dry}（单位g），将样品浸泡在去离子水中24 h，然后取出样品用纸擦干样品表面的水后迅速测量其尺寸L_{wet}（单位cm）和质量W_{wet}（单位g）。根据式(1)和式(2)计算*WU*和*SR*[10]

$$WU=\frac{W_{wet}-W_{dry}}{W_{dry}} \tag{1}$$

$$SR=\frac{L_{wet}-L_{dry}}{L_{dry}} \tag{2}$$

1.3.5 离子交换容量（*IEC*）测试：*IEC*通过酸碱滴定法测定。将质子交换膜裁剪成2 cm×2 cm的样品，将其浸入1 mol/L的NaCl溶液中24 h，然后用0.01 mol/L的NaOH溶液滴定NaCl溶液至中性，记录NaOH溶液的体积。根据式(3)计算*IEC*[2]

$$IEC=\frac{C_{NaOH}\times V_{NaOH}}{W_{dry}} \tag{3}$$

式中：C_{NaOH}——滴定使用的NaOH溶液的浓度，mol/L；V_{NaOH}——滴定使用的NaOH溶液的体积，L；W_{dry}——PEM干膜的质量，g。

1.3.6 力学性能测试：力学稳定性使用AI-7000M万能试验机(高铁检测仪器(东莞)有限公司)，按照国标GB/T 1040-92所要求的方法，在室温下以10 mm/min的速度进行拉伸测试，每种膜样品测试3次，取结果的平均值。

1.3.7 热稳定性分析：采用热重分析仪（TG，METTLER TOLEDO，瑞士），测试氛围为氮气氛围，升温速率为10 ℃/min，温度测试范围为30~800 ℃。

1.3.8 质子电导率测试：PEM的质子电导率采用四电极探针在多通道IVIUM DM250电化学工作站（天津德尚科技有限公司）上进行测试。在100%湿度，分别测试30 ℃，40 ℃，60 ℃和80 ℃的膜电阻，根据式(4)得到共混膜的质子电导率[5]

$$\sigma=\frac{L}{R\times D\times W} \tag{4}$$

式中：*L*——两电极之间的间距，cm；*R*——膜电阻，Ω；*D*和*W*——分别表示膜的厚度和宽度，cm。

1.3.9 钒离子渗透率测试：钒离子渗透性测试通过实验室自制装置测得。将膜材料放置于2个等容容器之间，在左、右两侧容器中分别放置等体积的1.5 mol/L $VOSO_4$与3 mol/L H_2SO_4的混合溶液和1.5 mol/L $MgSO_4$与3 mol/L H_2SO_4的混合溶液。然后通过紫外可见光谱仪（UV-2550, SHIMADZU）测试右侧容器内VO^{2+}的浓度。最后通过式(5)计算得到膜材料的钒离子渗透率（*P*）[10]

$$V\frac{\mathrm{d}c(t)}{\mathrm{d}t}=A\frac{P}{L}[c_0-c(t)] \tag{5}$$

式中:V——1.5 mol/L $MgSO_4$与3 mol/L H_2SO_4混合溶液的体积,mL;A——膜材料的有效面积,cm^2;L——膜材料的厚度,cm;P——膜材料的钒离子渗透率;c_0——右侧混合溶液中的VO^{2+}的浓度,mol/L;$c(t)$——左侧混合溶液中的VO^{2+}浓度随时间的变化关系。

1.3.10 单电池性能分析:将质子交换膜组装在VRFB体系中,使用新威电池测试系统(深圳新威尔电子有限公司)进行测试。测试在40 mA/cm^2,80 mA/cm^2,120 mA/cm^2,160 mA/cm^2和200 mA/cm^2电流密度下,充放电过程的库仑效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)。活性面积为4 cm^2,截止电压分别为1.65 V和0.8 V,初始电解液为1.7 mol/L $V^{3.5+}$/3 mol/L H_2SO_4的混合溶液。根据式(6)、式(7)和式(8)计算得到VRFB的CE,EE和VE[10]。

$$CE=\frac{\int I_\mathrm{d}\mathrm{d}t}{\int I_\mathrm{c}\mathrm{d}t} \tag{6}$$

$$EE=\frac{\int V_\mathrm{d}I_\mathrm{d}\mathrm{d}t}{\int V_\mathrm{c}I_\mathrm{c}\mathrm{d}t} \tag{7}$$

$$VE=\frac{EE}{CE} \tag{8}$$

式中:I——电流,A;V——电压,V;T——充放电时间,h;下标d和c分别表示放电和充电过程。

在80 mA/cm^2下,将VRFB充电到理论容量的50%,然后进行自放电测试,直至电压降至0.8 V时停止。

2　结果与讨论

2.1　化学结构表征

利用^{1}H-NMR和FT-IR对SPI膜材料进行化学结构表征。Fig.2(b)和Fig.2 (d)为SPI的^{1}H-NMR谱图。Fig.2(b)中,H1,H2,H3,H4,H5,H6,H7和H8的积分比例接近10:3:3:3:3:2:2:2,证明3-SPI已经聚合成功;Fig.2(d)中,H1,H2,H3,H4,H5和H6的积分比例接近5:3:3:1:1:1,证明4-SPI已经聚合成功。

Fig.3(e)为FT-IR谱图。在1090 cm^{-1}和1025 cm^{-1}处的吸收峰是S=O键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动产生的,1711 cm^{-1}和1670 cm^{-1}处的吸收峰是C=O键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动产生的,766 cm^{-1}处是亚胺环的振动产生的吸收峰,而1341 cm^{-1}的吸收峰是C—N键的伸缩振动产生的。以上吸收峰证实了SPI聚合成功。

综上所述,通过^{1}H-NMR和FT-IR证实成功聚合了SPI。

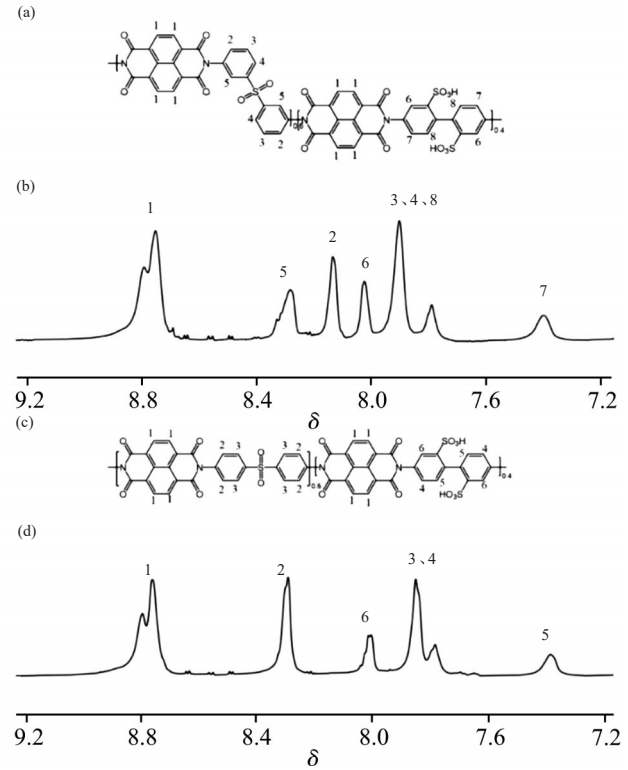


Fig. 2 (a) Structural formula and (b)^{1}H-NMR of 3-SPI; (c)structural formula and (d)^{1}H- NMR of 4-SPI

2.2　形貌表征

通过扫描电子显微镜观察2种PEM的微观形貌。Fig.3(a~d)为SPI膜的表面以及截面SEM图,如Fig.3(a)与Fig.3 (c)所示,2种SPI膜截面厚度均匀且致密,表明膜很平滑,其内部结构完整。

2.3　热重分析

Fig.3(f)为SPI的热重曲线,Fig.3(g)为SPI的DTG曲线图。在200 ℃之前出现的质量的损失是膜中的结合水以及溶剂的蒸发,在350~450 ℃之间出现的质量急速下降,是由于功能化基团磺酸基团的降解,在500~600 ℃之间出现的质量急速下降,是聚酰亚胺主链的降解[11]。从DTG图中也可以直观地看到所有膜的组分分解温度区间。在800 ℃结束时,4-SPI的质量损失百分比小于3-SPI,具有更好的热稳定性。

2.4　力学性能

Fig.5(a)为3-SPI和4-SPI的力学性能曲线。如Fig.5(a)所示,3-SPI和4-SPI的拉伸强度均在48 MPa以上,3-SPI膜的力学性能优于4-SPI,这可能是由于3,3'-二氨基二苯砜具有螺旋结构,使3-SPI的分子链的刚性降低,更容易发生链缠结。因此,3-SPI的

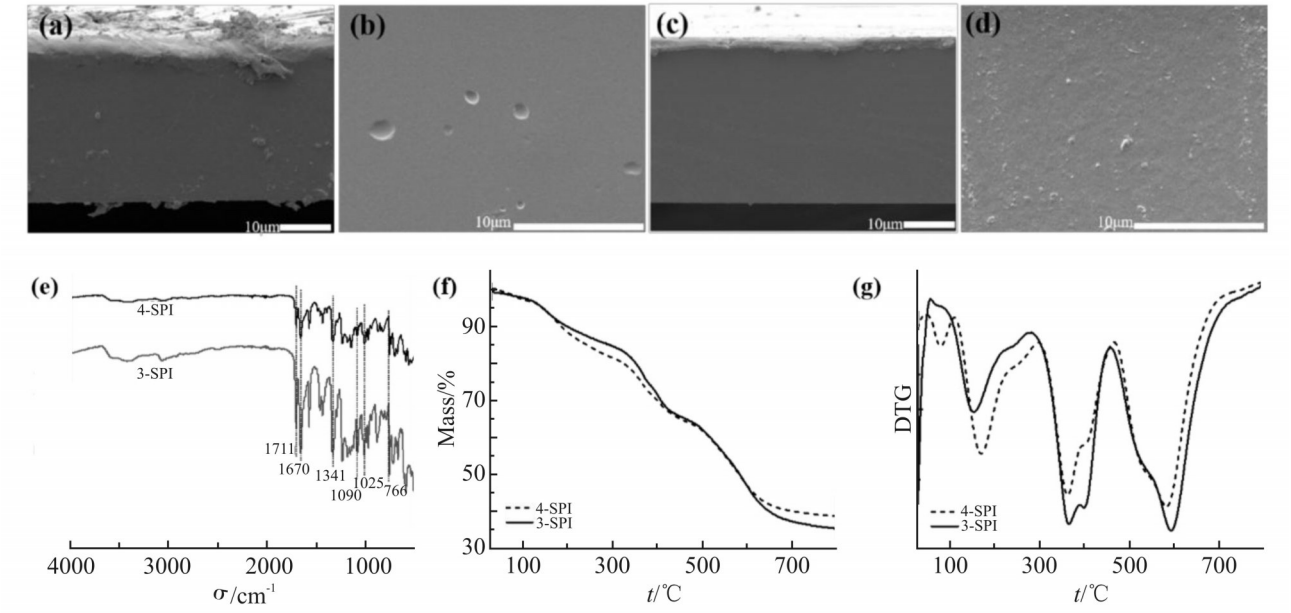


Fig. 3 SEM images of (a)section and (b)surface of 3-SPI; SEM images of (c)cross section and (d)surface of 4-SPI; (e)FT-IR spectra; (f)TG and (g)DTG curves of 3-SPI and 4-SPI

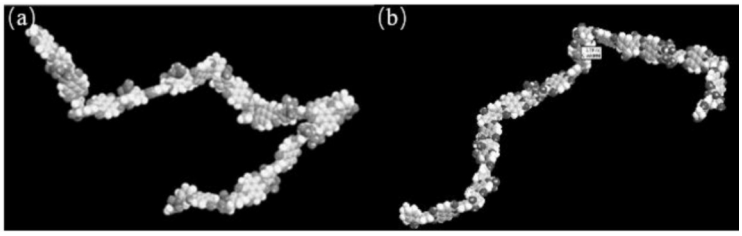


Fig. 4 Molecular simulations of (a)3-SPI and (b)4-SPI polymer chains

断裂伸长率（17.11%）也比4-SPI的断裂伸长率（11.34%）高。如Fig.4所示，通过Chew 3D对SPI聚合物链段的模拟，也证实具有螺旋结构的3-SPI的分子链段具有更好的柔性。

2.5 *IEC*，*WU*和*SR*

Fig.5(b)所示为膜材料的*IEC*，*WU*和*SR*测试结果。根据计算得到3-SPI的*IEC*为1.085 mmol/g，4-SPI的*IEC*在1.111 mmol/g，室温条件下，3-SPI和4-SPI在去离子水中浸泡24 h，*WU*分别是5.375%和5.462%，4-SPI的*SR*（1.380%）约是3-SPI的*SR*（2.631%）2倍。这可能是由于3,3'-二氨基二苯砜具有螺旋结构，能够为3-SPI提供更多的自由体积，而线型的4,4'-二氨基二苯砜使4-SPI中分子链排列较3-SPI更紧密，所具有的自由体积远小于3-SPI，故在两者具有相同*WU*的条件下，3-SPI的*SR*低于4-SPI。

2.6 离子电导率与钒离子渗透率

如Fig.5(c)所示，在30 ℃，100%湿度下，Nafion 212具有最高的σ（49.37 mS/cm），也具有最高的*P*（4.57×10^{-7} cm²/min）。4-SPI的σ（47.21 mS/cm）比3-SPI的σ（41.00 mS/cm）高，接近Nafion 212的σ，但其阻钒性能（1.11×10^{-7} cm²/min）约是Nafion 212的4倍。

3,3'-二氨基-二苯砜的螺旋结构使分子链刚性降低，容易发生链缠结，会阻碍形成连续的离子传输通道，除此之外，分子链的缠结，也会使磺酸基团被分子主链包裹起来，降低3-SPI中磺酸基团的浓度，阻碍质子的传输，也阻碍了钒离子的渗透，故3-SPI具有优异的阻钒能力（8.08×10^{-8} cm²/min）和低的σ。离子选择性（*IS*）是衡量膜在σ和*P*的权衡问题的主要手段，是由σ与*P*的比值决定的，如Fig.5(c)所示，4-SPI的*IS*最高，为4.25×10^{5} S·min/cm³，约是

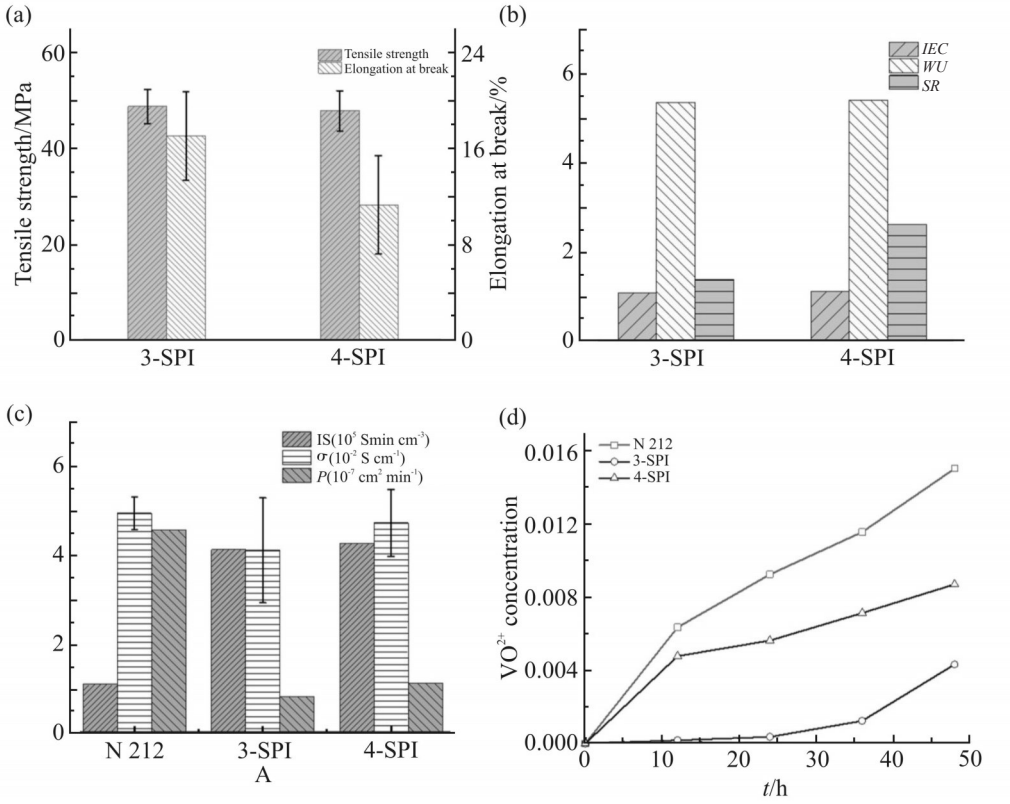


Fig. 5 (a) Mechanical properties of 3-SPI and 4-SPI, (b) ion exchange capacity (*IEC*), water uptake (*WU*) and swelling rate (*SR*) of 3-SPI and 4-SPI, (c) ion conductivity (σ), permeability of vanadium ions (*P*) and ion selectivity (*IS*) of Nafion 212, 3-SPI and 4-SPI, and (d) VO^{2+} concentrations of Nafion, 3-SPI and 4-SPI at different time

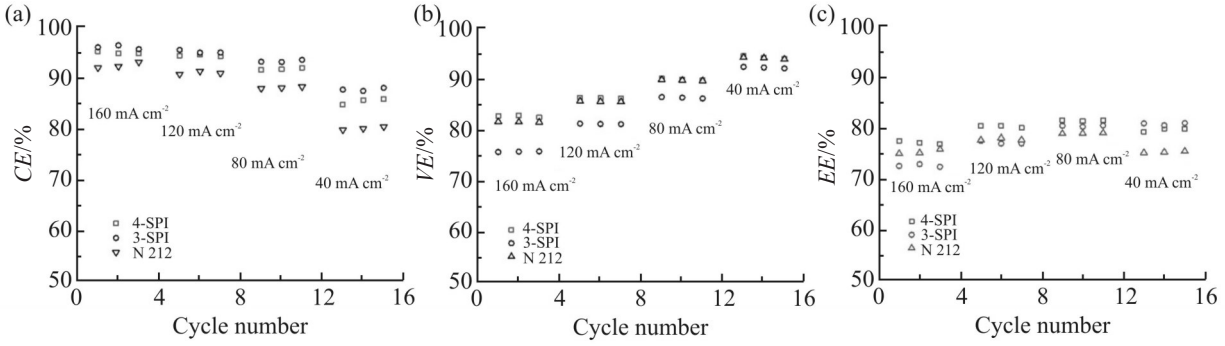


Fig. 6 (a)Coulomb efficiency (*CE*), (b)voltage efficiency (*VE*) and (c)energy efficiency (*EE*) of membrane materials at different current densities

Nafion 212（1.08×10^5 S·min/cm^3）的4倍。

2.7 单电池性能

单电池测试能够更好地体现VRFB的综合性能，故将3-SPI，4-SPI以及Nafion 212膜在不同电流密度下进行VRFB单电池测试，测试结果如Fig.6所示。如Fig.6(a)所示，所制备膜材料的*CE*随着电流密度的增大而增大，这是由于大电流密度下，充放电时间缩短引起钒离子渗透程度降低[12]。在测试范围内，3-SPI表现出最高的*CE*，在160 mA/cm^{2}下，能够达到95%，这与Fig.5(c)中*P*的测试结果一致。如Fig.6(b)所示，*VE*随着电流密度的增加而降低，这是因为随着电流密度的增加，欧姆极化随之增加。与Nafion 212相比，4-SPI表现出更高的*VE*，在160 mA/cm^{2}下，能够达到82.5%。*EE*受*CE*和*VE*的共同影响，是衡量VRFB性能的重要指标之一，如Fig.6(c)所示，4-SPI在测试范围内表现出最好的*EE*，在160

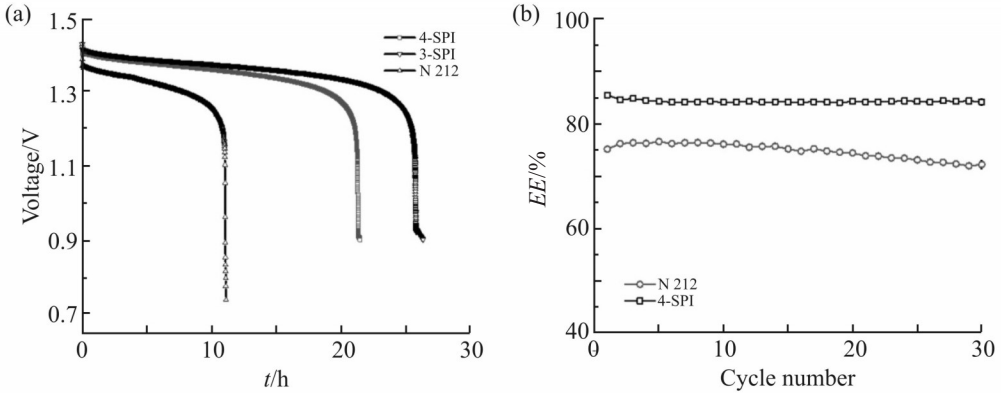


Fig. 7 (a)Self-discharge time of membrane material and (b)energy efficiency(*EE*) of Nafion 212 and 4-SPI at a current density of 80 mA/cm^2

mA/cm^{2}下，*EE*能够达到77%。

为了衡量膜材料的自放电程度，对所有膜材料进行了自放电测试。如Fig.7(a)所示，3-SPI的自放电时间可以达到26.3 h，约是Nafion膜(11 h)的2.5倍，4-SPI也表现出长的自放电时间(21.5 h)，这是由于自放电时间主要受*P*影响。

VRFB的循环寿命是评价PEM稳定性的一个重要指标，在80 mA/cm^{2}下，分别测试了4-SPI和Nafion 212的VRFB的循环寿命。4-SPI在30个循环后*EE*没有出现明显的下降，仍能达到84%，而Nafion 212已经出现了明显下降趋势，测试完成后2张膜都没有出现破损，*EE*的降低主要是两侧电解液出现一定程度的交叉污染引起的。

综上所述，具有螺旋结构的单体虽然能够使聚合物有更大的自由体积，但也加剧了分子链间的缠结，具有更好的尺寸稳定性，分子链间的缠结会阻碍离子通道的形成，降低钒离子渗透率，同时使离子电导率低。而没有螺旋结构的单体使聚合物的分子链缠结较少，更容易形成离子传输通道，有利于提高离子电导率，使聚合物具有高的离子选择性，故在VRFB单电池的测试过程中表现出更好的离子选择性。

3 结论

在本工作中，通过使用2种同分异构单元，制备了具有不同空间构型的SPI聚合物，并将其作为PEM使用在VRFB中，探究了同分异构单元对于PEM的力学性能、稳定性以及电化学性能和VRFB性能的影响。具有螺旋结构的3-SPI的分子链柔性较4-SPI更好，分子链缠结更易，故具有更好的物理化学性能，但是电化学性能变差，在VRFB中的表现也不如4-SPI。4-SPI在所有膜中表现出好的综合性能，经过30次循环后其能量效率（*EE*）保持在84%。使用具有同分异构结构单元的聚合物在物理化学性能上存在不同，其在全钒液流电池中表现出的性能也不同，此策略受到了通过调整不同的同分异构结构的单体来改变聚合物的性能的启发。

参考文献：

[1] Huang Z, Mu A, Wu L, *et al*. Comprehensive analysis of critical issues in all-vanadium redox flow battery[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 7786-7810.

[2] Xia Y, Wang Y, Cao H, *et al*. Rigidly and intrinsically microporous polymer reinforced sulfonated polyether ether ketone membrane for vanadium flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 653: 120517.

[3] Sadhasivam T, Kim H T, Park W S, *et al*. Low permeable composite membrane based on sulfonated poly(phenylene oxide) (sPPO) and silica for vanadium redox flow battery[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 19035-19043.

[4] Li J, Long J, Huang W, *et al*. Novel branched sulfonated polyimide membrane with remarkable vanadium permeability resistance and proton selectivity for vanadium redox flow battery application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 8883-8891.

[5] Li J, Liu J, Xu W, *et al*. Highly ion-selective sulfonated polyimide membranes with covalent self-crosslinking and branching structures for vanadium redox flow battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135414.

[6] Peressin N, Adamski M, Schibli E M, *et al*. Structure-property relationships in sterically congested proton-conducting poly (phenylene)s: the impact of biphenyl linearity[J].

Macromolecules, 2020, 53: 3119-3138.

[7] Lee K H, Cho D H, Kim Y M, *et al*. Isomeric influences of naphthalene based sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for energy generation using reverse electrodialysis and polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 535: 35-44.

[8] Peressin N, Adamski M, Holdcroft S. Effect of steric constraints on the physico - electrochemical properties of sulfonated polyaromatic copolymers[J]. Polymer International, 2020, 70: 96-106.

[9] Zhang M, Wang G, Li A, *et al*. Novel sulfonated polyimide membrane blended with flexible poly[bis(4- methylphenoxy) phosphazene] chains for all vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 619: 118800.

[10] Tang W, Mu T, Che X, *et al*. Highly selective anion exchange membrane based on quaternized poly(triphenyl piperidine) for the vanadium redox flow battery[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 14297-14306.

[11] Long J, Xu W, Xu S, *et al*. A novel double branched sulfonated polyimide membrane with ultra- high proton selectivity for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 628: 119259.

[12] Liu J, Duan H, Xu W, *et al*. Branched sulfonated polyimide/s-MWCNTs composite membranes for vanadium redox flow battery application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 34767-34776.

Effect of Sulfonated Polyimide Proton Exchange Membrane with Isomer on the Performance of Vanadium Redox Flow Battery

Xin Liu, Lei Ma, Jie Yang, Lei Liu, Chao Wang

（*School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*）

ABSTRACT: Because the polymers with isomeric structure have obvious differences in performance, in this work, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA) is used as dianhydride monomer, and 3,3-diaminodiphenylsulfone and 4,4'- diaminodiphenylsulfone were used to provide isomeric structural unit, using 4,4'- diaminobiphenyl- 2,2'-disulfonic acid hydrate as sulfonated diamine monomer. Two kinds of the sulfonated polyimides (SPI) with different spatial configurations were prepared and used as proton exchange membranes (PEM) in vanadium redox flow batteries (VRFB). The helical structure of 3,3'- diaminodiphenyl sulfone can effectively enhance the flexibility of chemical structure of 3- SPI, contributing to the entanglement of molecular chains, and make it have excellent mechanical properties, dimensional stability, and vanadium resistance (8.08×10^{-8} cm^2/min). The ionic conductivity (47.21 mS/cm) of the 4-SPI configuration is similar to that of the Nafion 212 membrane (49.37 mS/cm), but the ionic selectivity (4.25×10^5 S · min/cm^3) is about 4 times of that of Nafion 212(1.08×10^5 S · min/cm^3). In the single-cell test, the 4-SPI still shows good comprehensive performance, and the energy efficiency(*EE*) reaches 77% at the current density of 160 mA/cm^2. At the same time, the 4-SPI also show a good stability, and its *EE* remains above 84% after 30 cycles.

Keywords: sulfonated polyimide; vanadium redox flow battery; proton exchange membrane; isomer