



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113903938 A

(43) 申请公布日 2022.01.07

(21) 申请号 202111062381.2

(22) 申请日 2021.09.10

(71) 申请人 南京工业大学

地址 211899 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72) 发明人 徐至 黄康 曹洪岩

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司 32218

代理人 韩正玉 徐冬涛

(51) Int. Cl.

H01M 8/0239 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

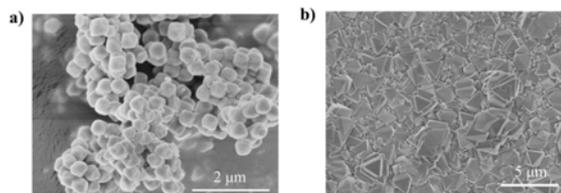
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于全钒液流电池的金属有机骨架晶体膜

(57) 摘要

本发明提供一种用于全钒液流电池的金属有机骨架晶体膜,属于钒氧化还原液流电池技术领域。该晶体膜是将MOF材料制备成致密均一的MOF膜。归因于亚纳米尺寸的窗口结构以及与吸附水分子组成的氢键网络,MOF膜表现出优异的离子筛分性能和传质速率。将其作为液流电池隔膜应用于VFB进一步检测其电化学性能,可进行稳定的充放电循环。本发明为液流电池隔膜的开发提供了新思路。



1. 金属有机骨架晶体膜在作为液流电池的电池隔膜方面的应用。
2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在在于:所述的液流电池为全钒液流电池。
3. 根据权利要求2所述的应用,其特征在在于:金属有机骨架晶体膜以 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、Cu网、不锈钢网或AAO为支撑体,以MOF作为膜材料。
4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在在于:金属有机骨架晶体膜采用水热生长法、二次生长法或对扩散方法制备,金属有机骨架晶体膜的厚度为1-5 $\mu\text{m}$ ;所述的二次生长法为浸渍-提拉法或旋涂法。
5. 根据权利要求3所述的应用,其特征在在于:所述的MOF材料为Cr-MOF、Al-MOF、Fe-MOF、Zr-MOF和Zn-MOF;  
优选:所述的MOF材料为MOF-801、MOF-808、UIO-66、UIO-66- $\text{NH}_2$ 、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-71、HKUST-1、MIL-101或者MIL-53。
6. 根据权利要求3所述的应用,其特征在在于:支撑体在反应前进行预处理,所述的预处理采用双氧水浸泡1~3h,浸泡后进行水洗,在温度为100~150 $^\circ\text{C}$ 条件下加热1~3h,之后50~70 $^\circ\text{C}$ 的条件下干燥10~15h,即可完成预处理的过程。
7. 根据权利要求4所述的应用,其特征在在于:浸渍-提拉法制备电池隔膜的过程为:将支撑体的一侧水平浸没在晶种溶液中5~15s,室温干燥5~15min,重复1~5次,结束后进行干燥;将干燥后的支撑体晶种侧朝下水平固定在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部;  
将MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合均匀后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^\circ\text{C}$ 下反应4~7h;反应结束后自然冷却到室温后,洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。
8. 根据权利要求4所述的应用,其特征在在于:旋涂法制备电池隔膜的过程为:将预处理后支撑体固定在旋涂机上,将晶种溶液缓慢滴加在预撑体表面,旋涂后干燥5~15min,重复1~5次,最后在60 $^\circ\text{C}$ 下,干燥过夜;之后将干燥后的支撑体晶种侧朝下水平固定在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部;  
将MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合均匀后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^\circ\text{C}$ 下反应45~50h,反应结束后自然冷却到室温后,取出样品洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。
9. 根据权利要求4所述的应用,其特征在在于:金属有机骨架晶体膜采用水热生长法制备:该方法是将预处理后支撑体固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部,MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^\circ\text{C}$ 下反应40~50h,反应结束后自然冷却到室温后,取出样品洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。
10. 根据权利要求4所述的应用,其特征在在于:金属有机骨架晶体膜采用对扩散制备:该方法是将预处理后支撑体固定在H形对扩散池中间,左侧加入有机配体溶液,右侧加入MOF材料的金属盐,离子与配体分子在撑体内自由扩散,并反应成膜。在室温下反应3~5h后,用甲醇溶液洗涤膜面,以去除表面剩余的配体、金属离子,干燥后即可得到目标产品。
11. 根据权利要求6~10任意一项所述的应用,其特征在在于:MOF材料的配体为富马酸,对苯二甲酸、均苯三甲酸、2-氨基对苯二甲酸、2-磺酸对苯二甲酸、2-甲基咪唑,2-乙基咪唑或4,5-二氯咪唑;

进一步的:MOF材料的配体如下:

MOF-801的金属盐为 $ZrOCl_2$ ,对应的有机配体为富马酸;

MOF-808的金属盐为 $ZrOCl_2$ ,对应的有机配体为均苯三甲酸;

UIO-66的金属盐为 $ZrCl_4$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸;

UIO-66- $NH_2$ 的金属盐为 $ZrCl_4$ ,对应的有机配体为2-氨基对苯二甲酸;

ZIF-8的金属盐为 $Zn(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为2-甲基咪唑;

ZIF-67的金属盐为 $Co(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为2-甲基咪唑;

ZIF-71的金属盐为 $Zn(Ac)_2$ ,对应的有机配体为4,5-二氯咪唑;

HKUST-1的金属盐为 $Cu(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为均苯三甲酸;

MIL-101的金属盐为 $Cr(NO_3)_3$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸;

MIL-53的金属盐为 $Al(NO_3)_3$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸。

## 一种用于全钒液流电池的金属有机骨架晶体膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种首次应用于全钒液流电池金属有机骨架多晶膜,属于钒氧化还原液流电池技术领域。

### 背景技术

[0002] 钒氧化还原液流电池(VFB)因为安全性高、成本较低、容量可调节、建设周期短以及循环寿命长等优点,被视为理想的大型能源储存的设备之一,广泛应用于电网调峰、备用能源等方面。电池隔膜是其中重要的组成部分之一,主要起到分隔正负极电解液、阻隔活性物质的交叉互换以及选择性透过离子(如: $H^+$ )以达到储存和释放电能的目的,因此,隔膜性能的好坏将直接影响整个电池系统的充放电效率。目前,最广泛使用的是美国杜邦公司生产的商业Nafion膜。作为一种制备工业较为成熟的全氟磺酸离子交换膜,具有着良好的化学稳定性和优异的离子传输能力,但低的离子选择性以及高成本是成为了限制Nafion膜进一步应用的两大难题。

[0003] 而借助于固定孔道的多孔膜,可实现选择性和渗透性的同步提升,打破困扰传统离子交换膜的trade-off效应这一难题。目前已有实验证明PES、PBI、PVDF等有机多孔膜以及无机分子筛可有效提高膜的阻钒性能从而提升离子选择性。除此之外,由有机配位连接体通过连接无机金属离子或者离子簇而自组装组成的金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs),因为具有孔道结构规整可调,孔隙率高的优点,在离子筛分领域具有广泛的应用前景。与有机多孔膜相比,MOF材料本身具有规整的孔道结构,避免了有机多孔膜在制备过程中连续贯通的孔道难以调控等问题。而与其他无机多孔材料相比,MOF通过对配体上基团的调控,调整孔径,达到更加灵活的筛分效果,此外,当配体上连有 $-SO_3^-$ 、 $-COOH$ 等基团时,可在有效筛分的基础上,通过与水分子组成的额外氢键网络,进一步提高离子的传输速率。

[0004] 目前,将MOF材料应用于VFB的研究,多集中于将材料分散于聚合物基质中,利用多孔材料阻断离子传输的水通道,从而提高离子选择性,尚无MOF多晶膜应用于VFB的研究。值得注意的是,基于材料自身的限制以及VFB苛刻的应用环境(强酸、强氧化性),连续均一无缺陷多晶膜的制备以及MOF膜应用过程中的长期稳定性是关键性的科学难题。从前沿研究角度,本发明为液流电池隔膜的发展提供了新思路,有望推动更多多孔材料在储能领域的应用。

### 发明内容

[0005] 本发明的第一个目的,提供了一种用于全钒液流电池的金属有机骨架膜。基于“尺寸筛分”原理,MOF膜可实现高效的分离效果,实现离子选择性与传导率的同步提升。

[0006] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜在作为液流电池的电池隔膜方面的应用。进一步的,所述的液流电池为全钒液流电池。

[0007] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜以 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、Cu网、不锈钢网或

AAO为支撑体,以MOF材料为支撑膜。

[0008] 本发明技术方案中,金属有机骨架晶体膜采用水热生长法、二次生长法或对扩散方法制备,金属有机骨架晶体膜的厚度为1-5 $\mu\text{m}$ ;所述的二次生长法为浸渍-提拉法或旋涂法。

[0009] 本发明技术方案中:所述的MOF材料为Cr-MOF、Al-MOF、Fe-MOF、Zr-MOF和Zn-MOF;优选:所述的MOF材料为MOF-801、MOF-808、UIO-66、UIO-66-NH<sub>2</sub>、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-71、HKUST-1、MIL-101或者MIL-53。

[0010] 在一些具体的技术方案中:电解液浓度可设置为0.5-1.5M,酸浓度可设置为1-3M。

[0011] 本发明技术方案中:支撑体在反应前进行预处理,所述的预处理采用双氧水浸泡1~3h,之后进行水洗,水洗后与水混合,在温度为100~150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热1~3h,之后50~70 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥10~15h,即可完成预处理的过程。

[0012] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜采用二次生长法制备,其中浸渍-提拉法制备晶种膜的过程为:将支撑体的一侧水平浸没在晶种溶液中5~15s,室温干燥5~15min,重复1~5次,结束后进行干燥;将干燥后的支撑体晶种侧朝下水平固定在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部;

[0013] 将MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合均匀后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^{\circ}\text{C}$ 下反应4~7h;反应结束后自然冷却到室温后,洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。

[0014] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜采用二次生长法制备,其中旋涂法制备晶种膜的过程为:将预处理后支撑体固定在旋涂机上,将晶种溶液缓慢滴加在预撑体表面,旋涂后干燥5~15min,重复1~5次,最后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下,干燥过夜;之后将干燥后的支撑体晶种侧朝下水平固定在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部;

[0015] 将MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合均匀后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^{\circ}\text{C}$ 下反应45~50h,反应结束后自然冷却到室温后,取出样品洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。

[0016] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜采用水热生长法制备:该方法是将预处理后支撑体固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部,MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^{\circ}\text{C}$ 下反应40~50h,反应结束后自然冷却到室温后,取出样品洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。

[0017] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜采用对扩散制备:该方法是将预处理后支撑体固定在H形对扩散池中间,左侧加入有机配体溶液,右侧加入MOF材料的金属盐,离子与配体分子在撑体内自由扩散,并反应成膜。在室温下反应3~5h后,用甲醇溶液洗涤膜面,以去除表面剩余的配体、金属离子,干燥后即可得到目标产品。

[0018] 本发明技术方案中,MOF材料应当具有优异的质子传导率,选取的有机配体上应当带有:氨基、羧基、羟基和磺酸基。

[0019] 优选为:MOF材料的配体为富马酸,对苯二甲酸、均苯三甲酸、2-氨基对苯二甲酸、2-磺酸对苯二甲酸、2-甲基咪唑,2-乙基咪唑、4,5-二氯咪唑。进一步的:所述的MOF材料对应的MOF材料的金属盐以及有机配体的组合如下:

- [0020] MOF-801的金属盐为 $ZrOCl_2$ ,对应的有机配体为富马酸;
- [0021] MOF-808的金属盐为 $ZrOCl_2$ ,对应的有机配体为均苯三甲酸;
- [0022] UIO-66的金属盐为 $ZrCl_4$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸;
- [0023] UIO-66-NH<sub>2</sub>的金属盐为 $ZrCl_4$ ,对应的有机配体为2-氨基对苯二甲酸;
- [0024] ZIF-8的金属盐为 $Zn(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为2-甲基咪唑;
- [0025] ZIF-67的金属盐为 $Co(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为2-甲基咪唑;
- [0026] ZIF-71的金属盐为 $Zn(Ac)_2$ ,对应的有机配体为4,5-二氯咪唑;
- [0027] HKUST-1的金属盐为 $Cu(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为均苯三甲酸;
- [0028] MIL-101的金属盐为 $Cr(NO_3)_3$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸;
- [0029] MIL-53的金属盐为 $Al(NO_3)_3$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸。
- [0030] 有益效果
- [0031] 本发明效果和益处是首次提出将金属有机骨架晶体应用于全钒液流电池,利用MOF材料亚纳米尺寸的窗口结构以及丰富的氢键网络,实现离子选择性与传质性能的同步提升,在VFB应用中,可实现稳定的充放电循环,拓展了其在储能方向上的应用,为液流电池隔膜的开发提供了新思路,进一步分析其传质分离机理,对开发其他多孔材料应用于液流电池具有重要的指导意义,有望激发更多材料在储能方向上的潜力。

### 附图说明

- [0032] 图1是a) MOF-801晶体的SEM图像;b) MOF-801膜表面SEM图像;
- [0033] 图2是a) MOF-808晶体的SEM图像;b) MOF-808膜表面SEM图像;
- [0034] 图3是UIO-66膜表面SEM图像;
- [0035] 图4是ZIF-71膜表面SEM图像;
- [0036] 图5是a) MOF-801膜离子扩散;b) MOF-801膜离子选择性;
- [0037] 图6是a) MOF-801晶体在98%RH下不同温度下的Nyquist图;b) 在选定区间的 $\ln(\sigma T)$  vs  $1000/T$ 数据点,并使用阿仑尼乌斯公式拟合;
- [0038] 图7是a) MOF-801膜面电阻;b) MOF-801膜离子电导;
- [0039] 图8是MOF膜应用全钒液流电池示意图
- [0040] 图9是a) MOF-801膜CE、VE和EE在 $20-80\text{mAcm}^{-2}$ 电流密度下;b) MOF-801在 $40\text{mAcm}^{-2}$ 电流密度下长循环图。

### 具体实施方式

[0041] 针对本发明应用的VFB这一明确体系,需要筛选出兼具化学稳定性及合适孔道尺寸的MOF材料。本发明中使用具有金属离子为 $Cr^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ 和 $Zn^{2+}$ ,有机配体上带有的:氨基、羧基、羟基和磺酸基的MOF材料,配体上丰富的官能团可以进一步提升离子的传输速率。亚纳米尺寸的孔道理论上可实现100%的筛分效果,实现离子选择性与通量的同步提升。

[0042] 实施例1

[0043] MOF-801晶体合成:将3.20g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和1.16g富马酸溶解在DMF/甲酸(40mL/14mL)的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜

在130℃下反应6h。反应结束后冷却,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,最后60℃下真空干燥24h,收集得到MOF-801白色粉末(图1a)

[0044] MOF-808晶体合成:将0.54g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和0.11g均苯三甲酸溶解在DMF/甲酸(25mL/25mL)的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在130℃下反应48h。反应结束后冷却,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,最后60℃下真空干燥24h,收集得到MOF-808白色粉末(图2a)。

[0045] 实施例2

[0046] MOF-801膜的制备

[0047] 选取1mm的多孔 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行预处理:首先,使用将整体浸没在浓双氧水中2h,取出用去离子水冲洗后,放入反应釜中,加入一定量的去离子水,在120℃下,加热2h,取出后,在60℃下干燥12h。配置0.1wt%的MOF-801晶种溶液。然后,采用浸渍提拉法,将支撑体表面预处理过的一侧水平浸没在晶种液中10s后,室温干燥10min,重复进行3次,放入60℃烘箱中,干燥12h。之后将支撑体(晶种侧向下)水平固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部。将3.20g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和1.16g富马酸溶解在DMF/甲酸(40mL/14mL)的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在130℃下反应6h。反应结束后自然冷却到室温后,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂。最后,60℃下真空干燥24h,膜厚为1.8 $\mu m$ (图1b)。

[0048] MOF-808膜的制备

[0049] 选取1mm的多孔 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行上例所示双氧水预处理。然后,采用旋涂法制备MOF-808晶种膜,将预处理后的陶瓷片固定在旋涂机上,滴加1ml 0.1wt%的MOF-808晶种溶液预撑体表面,旋涂后干燥10min,重复3次,最后在60℃下,干燥过夜。之后将支撑体(晶种侧向下)水平固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部。将0.54g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和0.11g均苯三甲酸溶解在DMF/甲酸(25mL/25mL)的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在130℃下反应48h。反应结束后自然冷却到室温后,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂。最后,60℃下真空干燥24h,膜厚为3 $\mu m$ (图2b)。

[0050] UIO-66膜的制备

[0051] 选取1mm的多孔 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行上例所示双氧水预处理。然后,采用水热合成法,将支撑体水平固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部。0.42g  $ZrCl_4$ 和0.11g对苯二甲酸溶解在0.032g的 $H_2O$ 和67.54gDMF的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在130℃下反应48h。反应结束后自然冷却到室温后,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂。最后,60℃下真空干燥24h,膜厚为2 $\mu m$ (图3)。

[0052] ZIF-71膜的制备

[0053] 选取1mm的多孔 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行上例所示双氧水预处理。以对扩散的方式制备ZIF-71晶体膜,将陶瓷支撑体固定在H形对扩散池中间,左侧加入25mM 4,5-二氯咪唑甲醇溶液,右侧加入6.25mM  $Zn(Ac)_2$ 甲醇溶液,离子与配体分子在撑体内自

由扩散,并反应成膜。在室温下反应4h后,用甲醇溶液洗涤膜面,以去除表面剩余的配体、金属离子。最后,60℃下干燥24h,膜厚为5μm(图4)。

#### [0054] 测试方法

[0055] 以孔径为0.62nm(图1)MOF-801膜为例,亚纳米尺寸的孔道理论上可实现100%的筛分效果,羧基配体可与水分子组成丰富的氢键网络,实现离子的快速传输,有望实现理想的电池性能。

#### [0056] 离子选择性

[0057] 为了研究离子透过膜的情况,我们使用H形对扩散池进行离子扩散实验,其中使用夹子夹住膜样品。在离子扩散试验中,50毫升1M盐溶液(HCl、KCl、NaCl、LiCl、VOSO<sub>4</sub>)用作进料溶液,渗透侧填充有50mL去离子水,为避免浓差极化,在进料侧和渗透侧分别使用磁力搅拌。H<sup>+</sup>和VO<sup>2+</sup>的浓度分别使用pH计和紫外-可见分光光度计测定K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>浓度,使用离子电导率仪连续记录渗透侧溶液的离子电导率,基于盐溶液的电导率和浓度之间的线性关系获得渗透速率。离子的渗透速率和H/V选择性通过以下公式计算:

$$[0058] \quad V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = A \frac{P}{L} (C_A - C_B(t)) \quad (1)$$

$$[0059] \quad \alpha = \frac{P_{H^+}}{P_{VO^{2+}}} \quad (2)$$

[0060] 其中P(mol m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)是离子的渗透率;C<sub>A</sub>(mol L<sup>-1</sup>)是进料溶液的浓度,C<sub>B(t)</sub>(mol L<sup>-1</sup>)是t时刻渗透溶液的浓度;A(m<sup>2</sup>)和L(m)是膜的有效面积和厚度;V<sub>B</sub>(L)是溶液体积,α分别代表H<sup>+</sup>和VO<sup>2+</sup>之间的离子选择性。

#### [0061] 离子传递率

[0062] 通过电化学阻抗谱(EIS)对MOF-801晶体和膜的离子传输方式及离子传递率进行测试。首先,对活化后的MOF-801粉末在8MPa模具中压紧5min,形成结构紧实饼状物,厚度约为0.05mm。测试时将待测样夹在圆形铂电极间,在不同湿度条件下达到平衡后,使用电化学工作站(Solartron analytical 1470E+1260A)与传统的三电极方法测量离子电导率,交替电流频率跨度从1MHz-0.1Hz,10mV信号振幅。对于MOF-801膜离子电导率的测试,将膜与撑体分别夹在对扩散池中间,左右扩散池各加入50ml不同浓度的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,频率设置为1MHz-1000Hz,10mV信号振幅。计算公式如下所示:

$$[0063] \quad \sigma = \frac{L}{A \times R} \quad (3)$$

$$[0064] \quad \ln(\sigma T) = \ln A - \frac{E_a}{k_B \times T} \quad (4)$$

$$[0065] \quad AR = (R_1 - R_2) \times S \quad (5)$$

[0066] 其中L(cm)是两个电极之间的MOF-801片子或MOF-801膜的厚度;AR(Ω cm<sup>2</sup>)为膜面电阻;符号σ、A、E<sub>a</sub>和k<sub>B</sub>分别代表离子电导率、指前因子、活化能和玻尔兹曼常数;R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>(Ω)分别是有膜和无膜时阻抗;S(cm<sup>2</sup>)是样品的有效面积。

#### [0067] 单电池测试

[0068] 本实验将制备的MOF膜组装成的单电池进行电池性能测试。石墨板作为两电极的集流板,电池的正负极为面积10.5cm<sup>2</sup>的多孔碳材料,并按文献中的方法预处理,膜的有效

面积由计算而得。每个储存罐中的电解质体积为10毫升,使用0.5M  $V^{2+}/V^{3+}$  1M  $H_2SO_4$ 溶液作为正极电解液,使用0.5M  $V^{5+}/V^{4+}$  1M  $H_2SO_4$ 负极电解液,并通入惰性气氛保护。为避免电极腐蚀和水电解,充放电截止电压设置为1.7V和0.8V。VFB单电池的效率通过库伦效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)进行评估。公式如下所示:

$$[0069] \quad CE(\%) = \frac{\int I_d dt}{\int I_c dt} \times 100\% \quad (6)$$

$$[0070] \quad EE(\%) = \frac{\int V_d I_d dt}{\int V_c I_c dt} \times 100\% \quad (7)$$

$$[0071] \quad CE(\%) = \frac{EE}{CE} \times 100\% \quad (8)$$

[0072] 其中, $V_d/V_c$ 为电池放电和充电电压, $I_d/I_c$ 分别为电池的放电和充电电流值。

[0073] 将MOF-801膜应用于图8所示VFB装置进行电化学测试,结果如图9所示,在20-80mA  $cm^{-2}$ 变电流密度下,MOF-801表现出了优异的库伦效率(CE),一定的电压效率(VE)和能量效率(EE),并可以进行稳定的充放电循环,该结果证实了将MOF晶体膜应用于VFB的可行性。优异的CE(>92.7%)代表着MOF膜具有高效的阻钒性能,这一方面是MOF膜致密无缺陷,另一方面MOF-8010.62nm的规整孔道,介于 $H^+$ 和 $VO^{2+}$ ,基于“尺寸筛分”机理,实现高效的分离效果。对制备出的MOF膜进行离子渗透测试,也充分证实了这一点。如图5a所示,不同价态的阳离子扩散速率: $H^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > VO^{2+}$ ,符合水合离子半径的规律,即MOF-801允许较小的水合离子的传输,而截留较大的离子( $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $VO^{2+}$ ),其中体积最小的 $H^+$ 的通量高于体积较大的 $VO^{2+}$ 一个数量级, $H^+/VO^{2+}$ 选择性为19.2(图5b),这证实了MOF膜的纳米孔结构可在分离VFB的活性物质方面发挥重要作用。

[0074] MOF膜表现出的一定的VE即MOF膜的传质能力,鼓励我们进一步探究MOF膜的传质方式与传质路径,对晶体和膜的离子电导进行了EIS测试。在相对湿度控制为98%RH,温度调节范围为298K-323K,图6a的Nyquist图在不同温度下均显示出了高度的相似性,当温度调节范围为298K-323K时,随着温度的升高,阻抗逐渐降低,离子传导率显著增加。值得注意的是,它在323K时表现出最高的离子传导率 $4.30 \times 10^{-3} S \text{ cm}^{-1}$ 。依据Arrhenius公式计算出MOF-801晶体的活化能值为 $0.158 eV < 0.4 eV$ (图6b),表明离子传输方式遵循典型的Grotthuss机制,即离子通过孔腔内-OH、 $-COO^-$ 以及吸附水分子组成的丰富的氢键网络跳跃传质。虽然颗粒样品的测量显示了MOF-801的离子传导特性,但为了更深入的研究膜中的离子转移机制,通过EIS测量在不同酸浓度下测量了底物和膜的阻抗。如图7a所示,随着酸浓度的增加,MOF-801膜的膜面电阻急剧下降,这主要是由于多孔膜主要通过孔隙传输离子,因此浓度对阻抗的影响较大,同时通过计算也显示出了MOF-801膜较高的离子传输速率(图7b)。然而,随着电流密度的增加,EE,VE变化较大,这是由于电流密度增大充放电时间变短,同时撑体较大的厚度和较低的孔隙率导致严重的欧姆极化,这种现象在高电流密度下尤为明显,极化会严重影响离子的传输,EE,VE从而降低。

[0075] 长循环也是考察膜性能指标的重要标准,将载有MOF-801晶体膜的单电池,在 $40 mA cm^{-2}$ 进行连续循环测试,可稳定进行7圈的充放电测试(CE>91.8%,EE>66.1%)充分验证了其作为VFB电池隔膜的可行性,为开发新一代液流电池隔膜提供了新思路。

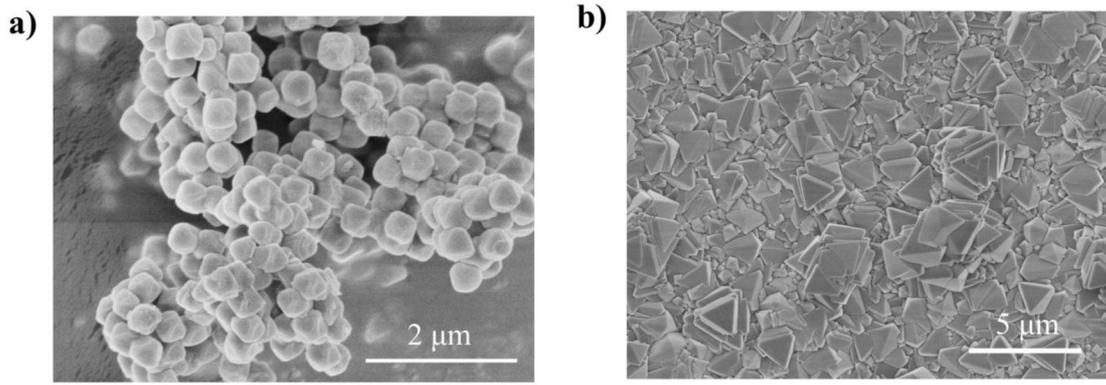


图1

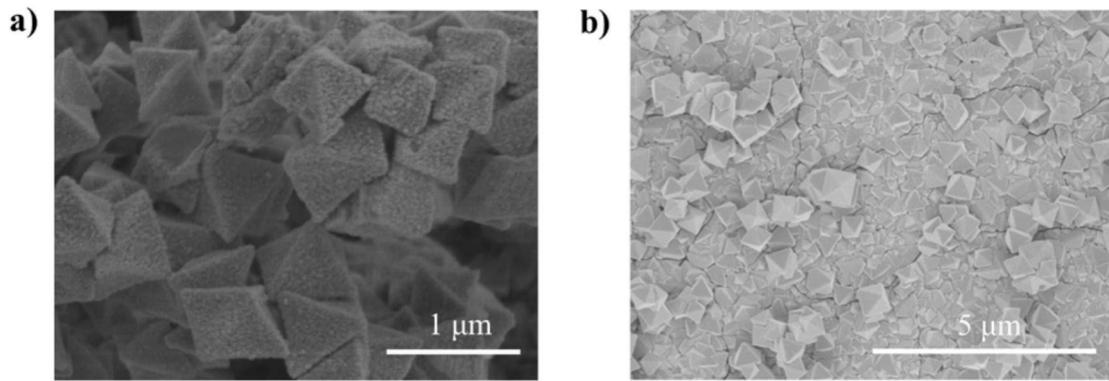


图2

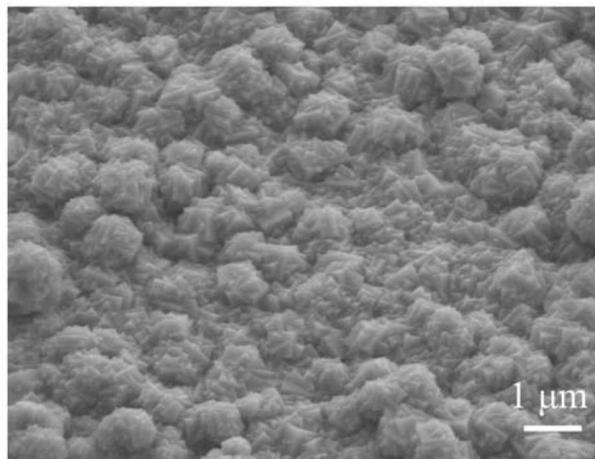


图3

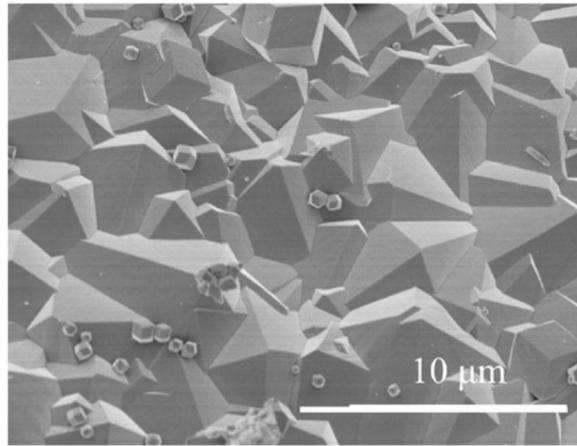


图4

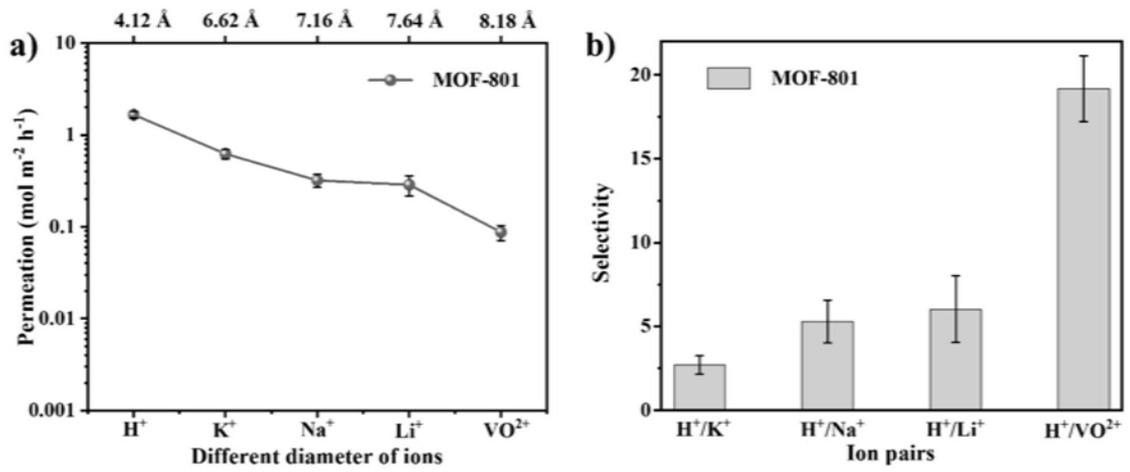


图5

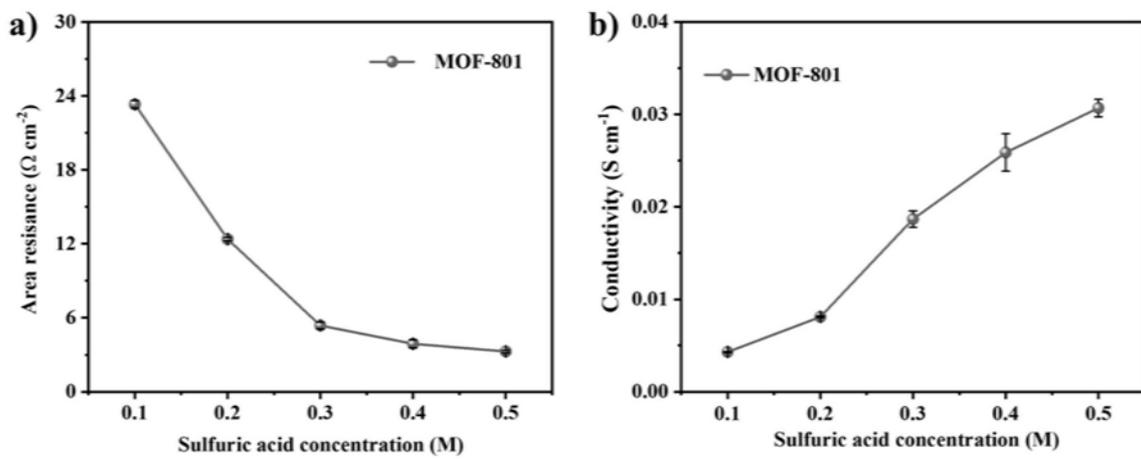


图6

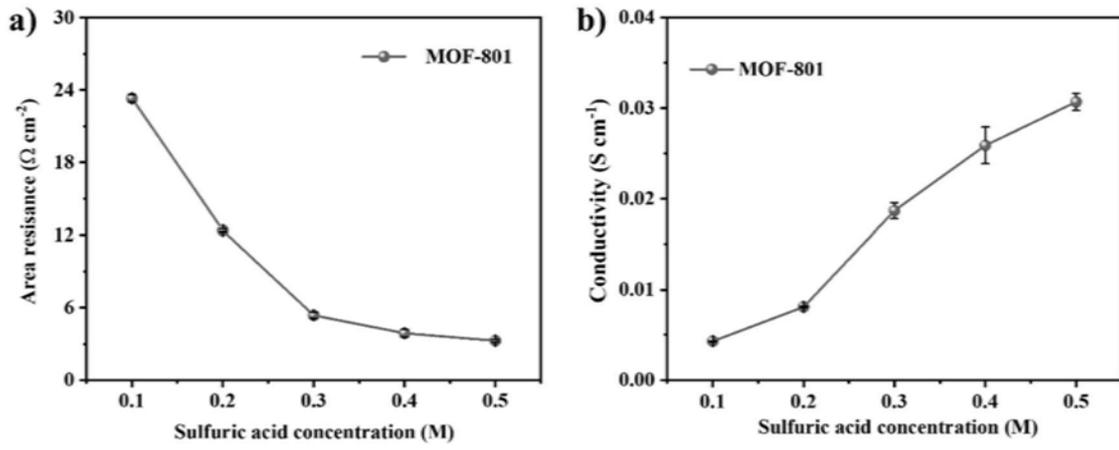


图7

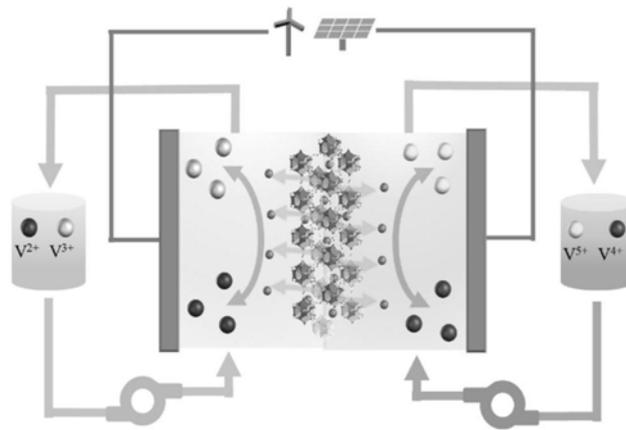


图8

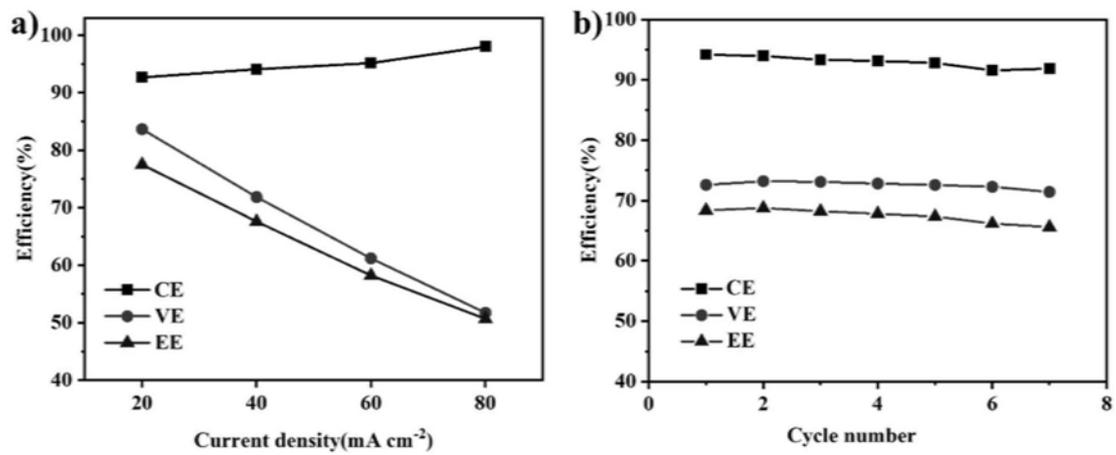


图9