

综述与专论

全钒液流电池用离子交换膜的研究进展

李彦, 徐铜文

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 由于全钒氧化还原液流电池(VRB)具有大规模储能和稳定发电的特点, 引起了国内外的广泛关注。离子交换膜(IEM)是VRB中的重要组件, 它不仅要隔开阴阳极电解液, 而且还要传输离子以构成闭合回路。对全钒液流电池用离子交换膜做了系统介绍。从离子交换膜的基本功能出发, 详细阐述了近年来国内外全钒液流电池用离子交换膜的研究进展及目前面临的问题, 并展望了全钒液流电池大规模商业化应用的前景。

关键词: 全钒液流电池; 离子交换膜; 大规模储能

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150993

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 09—3296—09

Development of ion exchange membrane for all-vanadium redox flow battery

LI Yan, XU Tongwen

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China)

Abstract: The all-vanadium redox flow battery (VRB) has received wide attention due to its excellent features for large-scale energy storage and stable power generation. As a key component in VRB, the ion exchange membranes (IEMs) not only separate the electrolyte, but also conduct ions to form charge-discharge circuit. In this work, an overview is presented for the various IEMs research of the vanadium redox flow battery. Relevant published work is summarized and critically discussed. The limitations and technical challenges in the ion exchange membranes are also discussed and further research opportunities are prospected.

Key words: all-vanadium redox flow battery; ion exchange membrane; large-scale energy storage

引 言

随着国民经济的发展, 社会对能量的需求也急剧增加。传统能源的耗竭与不可持续促使人们开发太阳能、风能、潮汐能、生物质能等新能源。新能源具有污染小、来源广、可再生的优点, 其开发利用可增加能源供应并减少碳排放量, 因此, 新能源的使用必然能解决当前严重的环境污染和能源枯竭问题。然而, 可再生能源受时间段和天气影响大, 具有不稳定、不持续和不可调度的特点, 为了利用

发电系统并实现持续稳定的供电, 高效可行的大规模储能技术的开发尤为重要^[1-3]。

全钒氧化还原液流电池(VRB, 以下简称钒电池)被认为是现阶段最具有发展前景的大规模储能技术, 由于其具有响应速度快、容量设计独立、无地域限制、能量效率高、绿色环保、寿命长、成本低等优势^[4-5], 深受科研工作者的关注。

离子交换膜是钒电池的一个重要部件, 由于其稳定性、选择透过性及其生产成本未能达到商业储能电池的要求, 这限制了全钒液流电池的大规模商

2015-06-26 收到初稿, 2015-07-07 收到修改稿。

联系人: 徐铜文。第一作者: 李彦(1989—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51273185); 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB932800)。

Received date: 2015-06-26.

Corresponding author: Prof. XU Tongwen, twxu@ustc.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51273185) and the National Basic Research Program of China(2012CB932800).

业化应用,因此,开发性能好、成本低的钒电池用离子交换膜对钒电池的发展至关重要,也对我国建设资源节约型和环境友好型社会具有重大意义。本文对钒电池中离子交换膜的研究进行总结与展望,重点阐述国内外针对钒电池的离子交换膜进行的最新研究与研究中面临的主要问题,并对钒电池大规模商业应用的前景进行展望,为钒电池用离子交换膜的研究开发提供参考。

1 VRB 概述

1.1 VRB 的结构及原理

液流电池是一种化学能和电能相互转换的储能装置。与传统电池将能量储存于电极材料中不同的是,液流电池是将能量存于两对可溶解的氧化还原电对中,并在电极处将其转化为电能。VRB 是液流电池的一种,它仅采用钒一种元素形成的 4 种不同价态的钒离子作为氧化还原电对。

如图 1 所示,钒电池由两个电极、两种循环的电解质溶液(阴极电解液和阳极电解液)、集流体和隔开两种电解质溶液的离子交换膜构成。

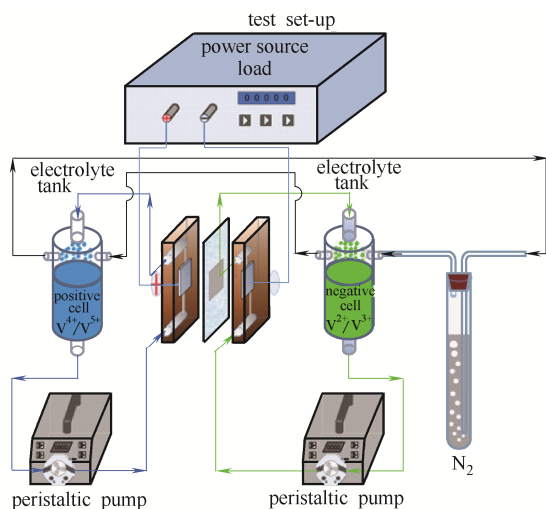


图 1 VRB 测试系统结构示意图

Fig.1 Schematic diagram showing test-setup of VRB system

钒电池的阳极电解液是 V^{4+}/V^{5+} 的硫酸溶液,阴极电解液是 V^{2+}/V^{3+} 的硫酸溶液。钒电池通过钒离子价态的变化来实现电能的储存与释放。钒电池实施充电,发生在当发电系统功率超过额定输出功率时,利用钒电池将电能转化为化学能储存起来。当发电系统不能满足额定输出功率时,钒电池放电,以此来保证电功率稳定输出。

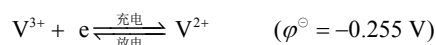
在电池充放电过程中,离子交换膜起到重要的作用,它承担着离子传输构成电路回路的重任。可

以说,离子交换膜的性能直接影响钒电池的储能效果。通过以下电化学半反应的电极电势可得出钒电池系统的标准化学反应电势为 $1.259\text{ V}^{[5-6]}$ 。

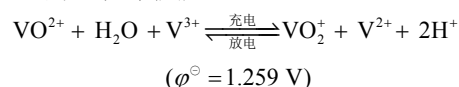
阳极反应



阴极反应



电池的化学反应



1.2 VRB 的特点

通过以上钒电池的结构和工作原理分析,可以得到钒电池的诸多特点和优势。

(1) 规模大。钒电池的输出功率和存储容量彼此独立。其一,电池输出功率的大小取决于膜堆的大小,可通过调整电池模块数量与电极面积来调节电池的输出功率;其二,电池存储容量大小取决于储存槽中电解液的量。基于输出功率和存储容量彼此独立,通过调节钒电池各种参数便能实现大功率、大规模储能。

(2) 效率高。钒电池的阴阳极电解液分别储存于相互独立的贮存槽中,避免了电解液储存中的自放电现象。在电解液能承受的范围内,可以深度充放电,提高电池的效率。

(3) 寿命长。电池的氧化还原反应是在水溶液中完成的。与其他储能电池的电极不同,钒电池的电极不需要参与电化学反应,只提供一个电子转移的场所,这样可以延长电池的寿命。

(4) 成本低。构成钒电池的关键材料如离子交换膜、电极、电解液等都容易获得,钒电池规模化应用在国内容易独立实施,成本较低。另外电解液仅由一种元素构成,避免了交叉污染和电解液的浪费,并且电解液能循环利用,可进一步降低成本。

2 钒电池用离子交换膜

隔膜在钒电池中既要分离正负极电解液防止电池短路,又要允许电荷载体如 H^+ 或 SO_4^{2-} 等离子通过,以保证正负两极电荷平衡并构成电池回路^[7]。

理想的钒电池用离子交换膜需具备以下特点。

(1) 低钒离子渗透率。钒电池的隔膜要尽量降低离子交叉污染和电池自放电,提高能量效率。

(2) 高离子电导和低膜电阻,从而提高电压

效率。

(3) 高稳定性, 具有可观的机械强度及耐氧化、耐化学腐蚀性能。

(4) 低的水通量, 从而在充放电过程中, 使得阴、阳两极电解液保持平衡。

(5) 隔膜应价格低廉, 能达到规模化应用的要求。

然而, 目前开发的离子交换膜很难同时满足上述条件^[8]。因此, 开发出性能好并且价格低的离子交换膜对钒电池的规模化应用有重要的意义。

如上所述, 钒电池用离子交换膜所需具备的特点彼此关联, 相互牵制。若离子交换容量高, 电荷载体离子透过率就会相应升高, 然而其相应的钒离子透过率也会提高, 同时离子交换膜的稳定性也会降低; 而钒离子透过率低、稳定性好的离子交换膜往往交联程度高, 膜的面电阻比较大, 导致电池的电压效率比较低^[2]。

在钒电池内部, 离子交换膜暴露于具有不同价态钒离子的阴、阳极电解液中, 它必须要抑制阴、阳极电解液不同价态钒离子间的相互混杂, 并要大量透过 H^+ 或 SO_4^{2-} 等离子。这表明钒电池用离子交换膜必须具备高的离子选择性。再者, 钒离子渗透越大, 钒电池自放电越严重, 电流效率就会越低, 导致能量的损失, 同时伴随钒离子迁移的水迁移会提高, 电池容量也会降低。因此钒离子渗透率也是钒电池用离子交换膜选择的一个重要参数。此外, 面电阻也是应用于钒电池离子交换膜的一个重要指标。面电阻增大, 电池内压降也会增大, 导致电池能量损失。另外, 钒电池用离子交换膜一个障碍是离子交换膜的长期稳定性不足, 钒电池电解液具有强酸性, 并且五价钒离子具有强氧化性, 因此耐酸性、抗氧化性等长期稳定性也是考察钒电池离子交换膜的一个重要指标。

3 钒电池用离子交换膜的工作机理

离子交换膜的性能直接决定了钒电池性能。常用于钒电池的离子交换膜有阴离子交换膜、阳离子交换膜以及酸碱对聚合物复合膜。这些膜在钒电池运行中主要有以下作用: 其一, 隔开正负极电解液防止电池短路; 其二, 允许电荷载体如 H^+ 或 SO_4^{2-} 等离子通过, 以保证正负两极电荷平衡并构成电池回路。如图 2 所示, 阳离子交换膜主要是选择性透过 H^+ , 同时阻隔钒离子透过膜^[9-13]。阴离子交换膜主要是选择性透过 SO_4^{2-} , 同时阻隔钒离子透过

膜^[14-18]。对于酸碱对复合膜, 电荷载体离子透过情况较复杂。根据目前研究来看^[19-22], 为了达到高氢离子传导、低钒离子渗透的目的, 酸碱对复合膜中以酸性聚合物成分占主体, 根据酸性聚合物和碱性聚合物间的氢键及离子交联作用, 促进氢离子传导, 阻隔钒离子透过。以磺化聚醚醚酮/聚醚酰亚胺复合膜 (SPEEK/PEI) 为例, 如图 3 所示^[19], 酰胺基团和磺酸基团间的氢键相互作用在膜的亲水区域内形成层层屏障, 最终成功阻隔钒离子, 透过氢离子。

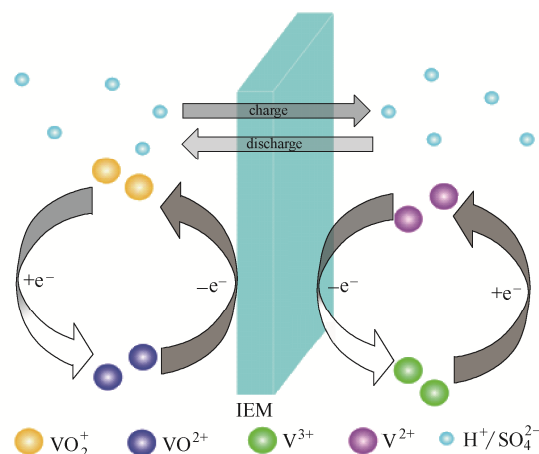


图 2 钒电池 IEM 的工作机理及离子传输示意图

Fig.2 Working principle of IEM and schematic diagram of ions transportation

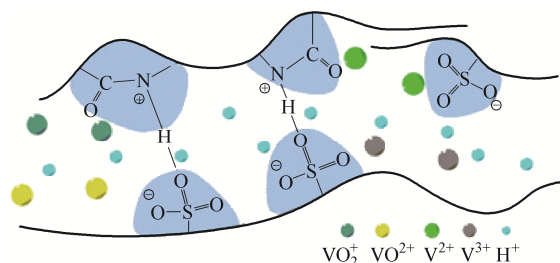


图 3 SPEEK/PEI 膜的离子传输示意图^[19]

Fig.3 Schematic diagram of ions transportation of SPEEK/PEI membrane

4 钒电池用离子交换膜的研究

4.1 多孔基体填充膜

自 1984 年 Skyllas-Kazacos 提出全钒液流电池的概念之后, 大量的商业膜用于钒电池以作筛选考察。早期研究表明, 大多数商业隔膜, 如 Selemion CMV、DMV、AMV、ASS、DOW 等膜由于化学稳定性差不能满足钒电池中隔膜的要求^[23]。最早应用于钒电池的一类膜是多孔基体填充膜。此类膜通过两步反应制得。首先是将离子交换树脂或聚合物电解质与交联剂一起填充到多孔基体 (如聚丙烯、聚

四氟乙烯或多孔陶瓷)上,随后进行交联反应得到孔隙填充膜。这种膜的优势在于多孔基体赋予膜良好的机械稳定性,离子交换树脂或聚合物电解质确保膜具有离子电导,并且膜的化学稳定性能通过交联反应程度进行调节^[24-26]。

Skyllas-Kazacos 等将阴离子交换树脂 CG400 注入多孔的陶瓷中,将其浸于对二乙烯基苯 DVB 中,高温条件下,DVB 在陶瓷的孔中发生聚合交联,以调节陶瓷基体的孔结构。测试结果表明,当电流密度为 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时能量效率为 75%,而没有处理的多孔陶瓷材料的能量效率为 40%。循环测试表明此膜的稳定性较好,循环寿命超过 4000 h,效率没有降低现象^[27]。另外用聚苯乙烯磺酸盐(PSS)和羧基甲基纤维素钠盐(CMCS)作为聚电解质导入多孔陶瓷中,库仑效率 90%,未用聚合物修饰的多孔陶瓷膜的钒电池库仑效率只有 77%,VRB 单电池性能测试达到 8000 h 没有出现膜降解^[28]。虽然这类膜化学稳定性很好,但是它们的离子电导较低限制了其在高电流密度条件下的应用,在高电流密度时,电池的电压效率和能量效率普遍都很低。因此提高此类膜的离子电导非常迫切。

除了交联的孔隙填充复合膜外,将高离子电导的聚电解质直接导入多孔基体上而不利用交联反应也是制备钒电池用孔隙填充膜的方法。如将 Nafion 膜液直接注入陶瓷膜中以制备高离子选择性的复合膜,这种膜能够有效防止电池自放电现象^[29]。除了多孔陶瓷基体外,聚四氟乙烯、聚乙烯等也是制备此类膜的良好基体^[30],它们均可以通过调节膜厚度来改变离子电导。

4.2 全氟离子交换膜

迄今为止,常用于钒电池的商业膜是杜邦公司的 Nafion 系列膜。其结构式如图 4 所示,带有磺酸基的全氟醚键连到全氟主链上,这种亲水侧链疏水主链结构使其赋有独特的微观形貌结构及特殊的性能^[31]。Nafion 系列膜的电化学性能和化学稳定性都比较好,由于其质子传导率很高,可达到比较高的电压效率(90%以上)。不同厚度的膜效率不同。Nafion 115 用于钒电池当电流密度为 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时 CE 为 94%,EE 为 84%。然而 Nafion 112 厚度仅为 Nafion 115 的 2/5,在相同操作条件下,CE 为 91%,然而由于 Nafion 112 产生离子交叉现象严重导致其放电时间比 Nafion 115 短^[24]。尽管 Nafion 系列膜具有导电性强、稳定性好等优点,但同时也存在很多缺陷,如离子选择性差,自放电现象严重,

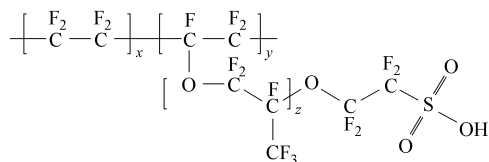


图4 Nafion 的结构式^[31]

Fig.4 Structural formula of Nafion^[31]

价格昂贵($600 \sim 800 \text{ USD} \cdot \text{m}^{-2}$),这些因素都直接制约其在钒电池中的大规模应用,因此需要开发可替代的离子交换膜。

全氟磺酸膜高的钒离子渗透与低的离子选择性是其用在钒电池的瓶颈,针对这个问题,对全氟磺酸膜进行修饰改性是一种可行的方法。为了同时提高离子选择性和降低钒离子渗透,通常采取的策略就是利用无机或有机物质和磺酸基团的相互作用来阻塞亲水离子通道。

受到质子交换膜燃料电池中 Nafion/无机杂化膜的启发,将无机粒子导入 Nafion 膜中可以阻塞亲水离子通道以降低活性离子渗透。通常这种膜有两种制备方法:共混和溶胶凝胶方法。大部分采用后者,此方法能使填充物均匀分布。如 Qiu 等^[32]用四乙基硅酸盐(TEOS)溶胶凝胶法成功制备了 Nafion/SiO₂ 杂化膜,其 CE 比 Nafion 膜高 5%,OCV 在 1 V 以上维持时间比 Nafion 膜长 2 倍,表明杂化膜钒离子渗透比 Nafion 膜低。另外还有一些杂化膜用有机硅修饰的二氧化钛或者磷化锆(ZrP)与 Nafion 膜复合。有机硅修饰的二氧化钛/Nafion 杂化膜钒离子渗透率比没有修饰的膜低^[33]。据报道,ZrP 复合到 Nafion 膜中可以使 VO^{2+} 渗透降为原来的 1/10,且质子传导率维持在相同水平^[34]。最近,也有研究将氧化石墨烯和 Nafion 膜复合显现出较突出的钒电池性能^[35-36]。

除了无机物与 Nafion 杂化外,有机物与 Nafion 杂化膜也多种多样。关于这方面研究大体分两类:其一,在 Nafion 膜上附上一层阻钒层,这个阻钒薄层赋予膜较低的钒离子渗透,另外, Nafion 膜本身优势也在复合膜中展现出来,赋予复合膜化学稳定性高,机械强度好,离子电导高等优点;第二类,直接将有机组分和 Nafion 组分共混制膜,如 Luo 等^[37]提出一种通过界面聚合反应制备这种膜的方法,是带阳离子的聚乙烯亚胺层导入 Nafion 膜表面提高离子选择性,制备路线如图 5 所示。首先,通过氯磺化反应向 Nafion 117 膜表面引入磺酰氯基团。然后,利用聚乙烯亚胺和磺酰氯基团的酸碱相互作用将聚乙烯亚胺引入 Nafion 117 膜的表面。最

后, 将上述过程处理后的膜浸入间苯二甲酰氯的己烷溶液中, 发生界面聚合反应以在 Nafion 117 膜表面形成阳离子荷电层。

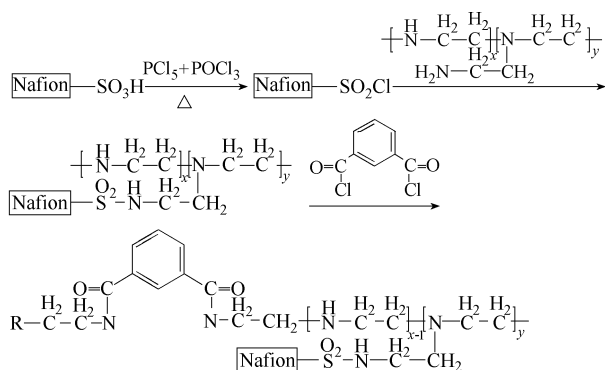


图 5 聚乙烯亚胺/Nafion 复合膜界面聚合反应^[37]

Fig.5 Interfacial polymerization of poly(ethyleneimine)/Nafion membrane^[37]

除了聚乙烯亚胺外, 其他的一些聚合物如聚吡咯也可复合到 Nafion 膜表面并显现出良好的钒电池性能^[38]。以上研究都提供了一种在 Nafion 表面引入阻钒层来提高离子选择性的方法。然而, 薄层材料的种类与厚度需综合兼顾: 稳定性好的离子聚合物材料保证膜的离子选择性, 但薄层的厚度影响膜电阻和钒离子渗透, 进而影响电池性能。

4.3 部分氟化离子交换膜

为了在保持膜化学稳定性的前提下降低膜成本, 通过降低离子交换膜的氟含量, 可以得到部分含氟的离子交换膜。通常采用的方法是在聚乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)^[39]、聚偏氟乙烯 (PVDF) 等聚合物上辐射接枝离子基团^[40-41]。Chen 等^[43]通过溶液辐射接枝的方法将聚丙烯酸接枝到 PVDF 上得到 (PVDF-g-PSSA) 膜。该膜的电池性能较之 Nafion 117 更优越。在 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 电池能量效率达到 75.8%, 并且在 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度时, 电池充放电循环高达 200 次。此外, 有研究分

别将含有阳离子基团的聚合物和阴离子基团的聚合物分步接枝到 ETFE 膜上, 制备得到镶嵌膜。具体制备路线如图 6 所示^[39]。该膜钒电池开路电压 (OCV) 在 300 h 后仍能达到 1.3 V (Nafion 117 在 14 h 急剧下降为 0.8 V)。这表明该膜在钒电池中的自放电现象较小, 这对于钒电池的应用非常有利。并且该膜表现出优异的单电池测试性能, CE 和 EE 均比 Nafion 117 膜的钒电池效率高。

除了对部分含氟聚合物进行辐射接枝改性外, 也可将部分含氟聚合物与含离子基团的聚合物共混制膜, 如可将磺化聚醚醚酮与聚偏氟乙烯共混制备得到 (SPEEK/PVDF) 膜, 物化性质最优的膜的钒电池库仑效率和能量效率均比 Nafion 膜高 (CE: 98% vs 92%; EE: 81% vs 75.8%)^[42]。

综合以上研究发现, 部分含氟的聚合物价格比 Nafion 系列膜低, 并且碳氟主链结构保证了膜的化学稳定性, 含离子基团的聚合物确保了膜的离子选择性。这类离子交换膜集含氟聚合物与离子聚合物优势于一身, 展现出较好的钒电池性能。

4.4 非氟离子交换膜

基于磺化的聚芳醚酮、聚芳醚砜、聚酰亚胺的非氟离子交换膜制备成本低, 具有良好的化学稳定性和较高的离子电导等优势, 从而引起研究者的普遍关注。对于这类非氟离子交换膜的研究主要集中于改性磺化的芳香聚合物的刚性主链和离子簇, 从而使得其离子选择性优于 Nafion 膜。Chen 等制备了磺化聚亚芳基硫醚酮、磺化聚芳基醚酮、磺化聚亚芳基醚砜类膜^[43], 测试结果表明, 这些膜的钒离子渗透率均比 Nafion 低, CE 均比 Nafion 高。具体合成路线如图 7 所示^[12]。

另外, 研究表明用于 VRB 中的磺化聚芳醚醚酮 (SPEEK) (如磺化的聚四甲基二苯醚醚酮) 膜也展现出较好的电池性能。刚性的二联苯可以确保力学性能, 磺酸基团赋予离子电导, 钒离子渗透比

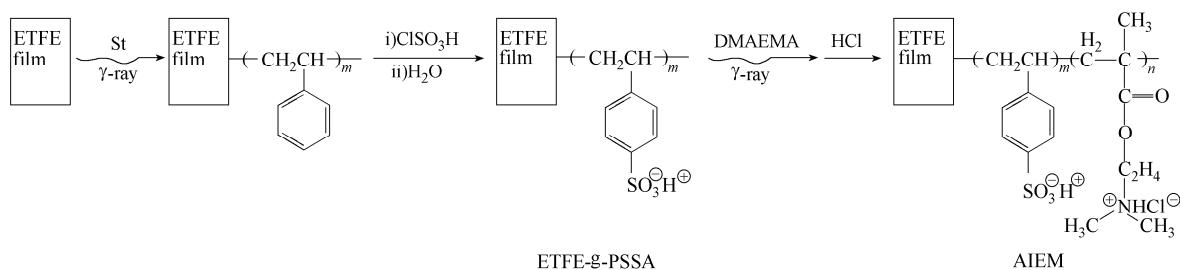
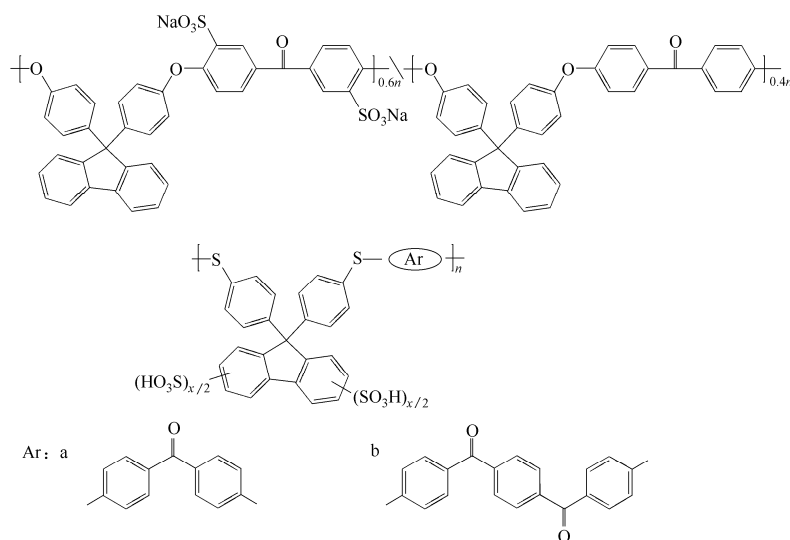
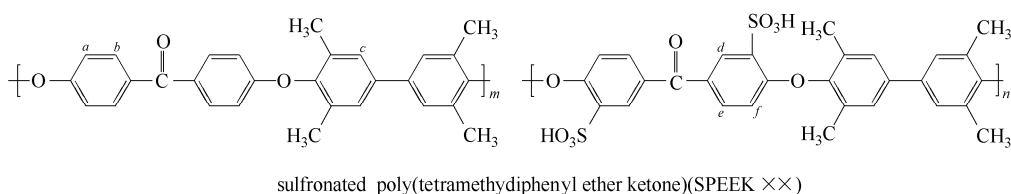


图 6 基于 ETFE 的镶嵌离子交换膜制备路线^[39]

Fig.6 Preparation route of ETFE-based amphoteric ion exchange membrane^[39]

图7 磺化聚芳硫醚酮的结构式^[12]Fig.7 Structure of sulfonated poly(fluorenyl ether ketone)^[12]

sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ketone)(SPEEK ××)

图8 SPEEK膜的结构式^[44]

Fig.8 Structure of sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ketone)

Nafion 115 低一个数量级,自放电时间是 Nafion 115 的两倍长。EE 和 CE 均比 Nafion 高^[44]。其膜结构如图 8 所示。

以上研究均是基于非氟阳离子交换膜来展开的,同样非氟阴离子交换膜也引起了研究者的广泛关注,特别是针对具有高阻钒效果的非氟阴离子交换膜的开发研究。阴离子交换膜的阻钒效果突出主要得益于膜中的荷电基团与溶液中的钒离子相互排斥。目前制备阴膜的常规手段是用氯甲基醚对聚合物进行氯甲基化,然后用三甲胺季铵化得到季铵基团。Jian 等^[45]制备了阴膜杂萘联苯聚醚酮/砜,膜结构如图 9 所示。考察了胺化试剂对膜性能的影响,测试结果表明此膜的性能与 Nafion117 相当,并且可以通过提高添加乙二胺的量来提高膜的稳定性。Ramani 等^[14]制备了基于聚砜的季铵型阴离子交换膜,并通过二维核磁考察该膜的稳定性,结果表明该膜浸泡于 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VO}_2^+$ 的硫酸溶液中 90 d 没有表现出明显降解。除了聚砜类季铵型阴膜外,Ramani 等^[46]还制备了聚醚酮季铵型阴膜,并且考察其在钒电池中的稳定性。以上用于全钒液流电池中

的阴膜均是季铵基团型。近日,研究者借鉴碱性燃料电池中的膜的思路,开发了吡啶型^[47]、吡咯型^[48]等阴离子交换膜,这些非季铵型阴膜也表现出比较好的钒电池性能。

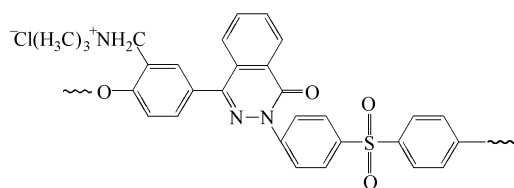
图9 杂萘联苯聚芳醚砜阴离子交换膜结构式^[45]

Fig.9 Structure of quaternized poly (phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane

除了聚合物阴膜和阳膜外,本课题组还制备了含有两性基团的阴离子交换膜^[49]。由于带有两性基团的阳离子交换膜有较高的离子电导^[50],并且在含有两性基团离子液体的聚电解质中锂离子传导是在不含两性基团离子液体的聚电解质中的 7 倍^[51]。由此,将两性基团引入阴离子交换膜中,以期达到在阻钒的同时,进一步提高离子电导。主要制备路线如图 10 所示。钒电池测试结果表明,带有两性基团

的阴离子交换膜的电池 EE 比 Nafion 117 高 5%, CE 比 Nafion 117 高 10% 以上^[49]。并且在循环 80 个充放电循环后没有发现明显的效率衰减。此研究表明含有两性基团的阴离子交换膜有着巨大的应用潜力。

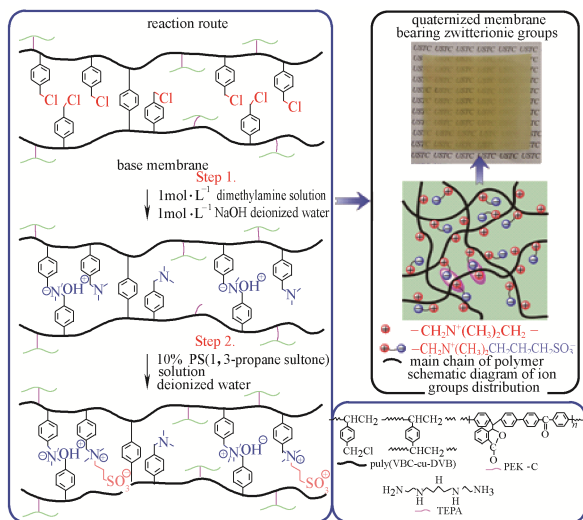


图 10 含两性基团的阴离子交换膜制备路线^[49]

Fig.10 Schematic diagram of strategy to prepare quaternized membranes with zwitterionic groups^[49]

4.5 多孔隔膜

以上研究均是致密膜，目前有研究将多孔隔膜用于钒电池中。利用多孔膜的孔径筛分机理，氢离子透过膜，钒离子被多孔隔膜阻隔。理论上来看，多孔隔膜不属于离子交换膜的范畴。基于多孔膜的全钒液流电池是其发展的一个新方向，在此进行简单介绍。

首次用于钒电池的多孔膜是聚丙烯腈纳滤膜^[52]，其利用孔径筛分机理，通过调节膜的孔径大小来调节钒离子/氢离子选择性。钒电池的 EE 能达到 71%，并且循环 200 个周期没有出现效率的下降，这表明此多孔膜体现出较好的稳定性。此外，用 Si 进行修饰的纳滤膜，可以进一步提高多孔膜的离子选择性^[53]。另外，有研究将疏水的不对称超滤 PVDF 膜用在钒电池中，此方法极大提高了膜的稳定性^[54]。以上多孔纳滤膜、超滤膜等均是基于孔径的筛分机理来调节钒离子/氢离子选择性。也有研究通过将荷电基团引入到多孔膜中制备多孔荷电膜，具体措施为：用氯甲基化的聚砜和吡啶反应，获得对称的多孔荷正电的膜，利用孔径筛分机理和唐南排斥机理提高膜的离子选择性和质子传导性^[55]。Xu 等^[56]对纳滤膜用聚(二烯丙基二甲基氯化铵)和聚丙烯酸进

行层层自组装，制备的膜具有非常优异的钒电池性能。基于多孔膜的全钒电池总体来看表现出了优异的电池性能，将会成为全钒电池用膜的研究开发的新方向。

5 结论与展望

随着可再生能源的进一步开发和使用，VRB 在大规模储能上的地位也越发重要。作为 VRB 中的关键组件，离子交换膜仍是制约 VRB 商业化应用的最大瓶颈。目前 VRB 中普遍使用的膜仍以 Nafion 膜为主，它面临价格昂贵及离子选择性较低等问题。而基于 Nafion 膜进行的改性修饰可以提高膜离子选择性，但膜的价格仍是制约其大规模应用的一大问题。

多孔基体填充膜基于其可调的化学稳定性和离子电导，成为替代 Nafion 膜的良好选择。选择一个合适孔径分布的基体是制备此类膜最重要的一步。如今，采用不同类型和质量的离子交换树脂或聚电解质也是控制膜的离子电导和离子选择性的一个途径。

考虑到全氟膜复杂的制备工序，低成本的非氟离子交换膜是 VRB 发展的重要方向。尽管非氟膜的开发已取得了诸多显著成果，然而膜的长期化学稳定性仍是其在 VRB 中应用的一大障碍。今后的工作要集中于非氟膜化学稳定性的提高。特别是近年来开展的针对离子膜结构调控和性能关联研究结果可以用于全钒液流电池离子膜的改进，如使用多硅交联剂提高膜的均匀性和热稳定性，制备侧长链聚合物（亲水或者疏水）使其在成膜中产生微相分离结构，或者在成膜时引入不饱和基团然后利用后处理实现膜的交联等。

总而言之，VRB 的离子交换膜的开发前景极其广阔，在新聚合物的开发设计、膜的离子电导和化学稳定性方面还需要做出更大的努力。

References

- [1] Yang Zhenguo, Zhang Jianlu, Kintner-Meyer M C W, Lu Xiaochuan, Choi Daiwon, Lemmon J P, Liu Jun. Electrochemical energy storage for green grid [J]. *Chemical Reviews*, 2011, **111**(5): 3577-3613.
- [2] Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti M H, Hajimolana S A, et al. Progress in flow battery research and development [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, **158**(8): R55-R79.
- [3] Huang Kelong, Li Xiaogang, Liu Suqin, Tan Ning, Chen Liqun. Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China [J]. *Renewable Energy*, 2008, **33**(2): 186-192.
- [4] Weber A Z, Mench M M, Meyers J P, et al. Redox flow batteries: a

- review [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, **41**(10): 1137-1164.
- [5] Ding Cong, Zhang Huamin, Li Xiaofeng, Liu Tao, Xing Feng. Vanadium flow battery for energy storage: prospects and challenges [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**(8): 1281-1294.
- [6] Kear G, Shah A A, Walsh F C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects [J]. *International Journal of Energy Research*, 2012, **36**(11): 1105-1120.
- [7] de Leon C P, Frias-Ferrer A, González-García J, *et al.* Redox flow cells for energy conversion [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, **160**(1): 716-732.
- [8] Leung Puiki, Li Xiaohong, de León C P, *et al.* Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage [J]. *RSC Advances*, 2012, **2**(27): 10125-10156.
- [9] Hwang G J, Ohya H. Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, **120**(1): 55-67.
- [10] Kim Soowhan, Yan Jingling, Schwenzer B, Zhang Jianlu, Li Liyu, Yang Zhenguo, Hicker M A. Cycling performance and efficiency of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**(11): 1650-1653.
- [11] Luo Qingtao, Zhang Huamin, Chen Jian, You Dongjiang, Sun Chenxi, Zhang Yu. Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **325**(2): 553-558.
- [12] Chen Dongyang, Wang Shuanjin, Xiao Min, Han Dongmei, Meng Yuezhong. Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane with embedded silica rich layer and enhanced proton selectivity for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(22): 7701-7708.
- [13] Wei Wenping, Zhang Huamin, Li Xianfeng, Mai Zhensheng, Zhang Hongzhang. Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, **208**(15): 421-425.
- [14] Min-suk J J, Parrondo J, Arges C G, Vijay Ramani. Polysulfone-based anion exchange membranes demonstrate excellent chemical stability and performance for the all-vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(35): 10458-10464.
- [15] Chen Dongyang, Hickner M A, Agar E, *et al.* Optimized anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(15): 7559-7566.
- [16] Hwang G J, Ohya H. Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, **132**(1): 55-61.
- [17] Qiu Jingyi, Li Mengyuan, Ni Jiangfeng, Zhai Maolin, Peng Jing, Xu Ling, Zhou Henghui, Li Jiuqiang, Wei Genshuan. Preparation of ETFE-based anion exchange membrane to reduce permeability of vanadium ions in vanadium redox battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **297**(1): 174-180.
- [18] Xing Dongbo, Zhang Shouhai, Yin Chunxiang, Zhang Bengui, Jian Xigao. Effect of amination agent on the properties of quaternized poly(phthalazinone ether sulfone) anion exchange membrane for vanadium redox flow battery application [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **354**(1): 68-73.
- [19] Liu Shuai, Wang Lihua, Ding Yue, Liu Biqian, Han Xutong, Song Yanlin. Novel sulfonated poly(ether etherketon)/polyetherimide acid-base blend membranes for vanadium redox flow battery applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **130**: 90-96.
- [20] Li Zhaohua, Dai Wenjing, Yu Lihong, Xi Jingyu, Qiu Xinping, Chen Liquan. Properties investigation of sulfonated poly(ether ether ketone)/polyacrylonitrile acid-base blend membrane for vanadium redox flow battery application [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(21): 18885-18893.
- [21] Zhao Xinsheng, Fu Yongzhu, Li Wei, *et al.* Hydrocarbon blend membranes with suppressed chemical crossover for redox flow batteries [J]. *RSC Advances*, 2012, **2**(13): 5554-5556.
- [22] Chen Dongyang, Kim Soowhan, Sprengle V, *et al.* Composite blend polymer membranes with increased proton selectivity and lifetime for vanadium redox flow batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, **231**: 301-306.
- [23] Chieng S C, Kazacos M, Skyllas-Kazacos M. Modification of Daramic, microporous separator, for redox flow battery applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, **75**(1): 81-91.
- [24] Li Xianfeng, Zhang Huamin, Mai Zhensheng, Zhang Hongzhang, *et al.* Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(4): 1147-1160.
- [25] Schwenzer B, Zhang Jianlu, Kim Soowhan, Li Liyu, Liu Jun, Yang Zhenguo. Membrane development for vanadium redox flow batteries [J]. *ChemSusChem*, 2011, **4**(10): 1388-1406.
- [26] Li Liyu, Kim Soowhan, Wang Wei, Vijayakumar M, Nie Zimin, Chen Baowei, Zhang Jianlu, Xia Guangang, Hu Jianzhi, Graff G, Liu Jun, Yang Zhenguo. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**(3): 394-400.
- [27] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M. Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, **98**(1): 77-87.
- [28] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M. Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, **27**(2): 153-160.
- [29] Tian B, Yan C W, Wang F H. Proton conducting composite membrane from Daramic/Nafion for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, **234**(1): 51-54.
- [30] Seo S J, Kim B C, Sung K W, *et al.* Electrochemical properties of pore-filled anion exchange membranes and their ionic transport phenomena for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **428**: 17-23.
- [31] Mauritz K A, Moore R B. State of understanding of Nafion [J]. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(10): 4535-4586.
- [32] Xi Jingyu, Wu Zenghua, Qiu Xinping, Chen Liquan. Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, **166**(2): 531-536.
- [33] Teng Xiangguo, Zhao Yongtao, Xi Jingyu, Wu Zenghua, Qiu Xinping, Chen Liquan. Nafion/organically modified silicate hybrids membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **189**(2): 1240-1246.
- [34] Sang Shangbin, Wu Qiumei, Huang Kelong. Preparation of zirconium

- phosphate (ZrP)/Nafion 115 composite membrane and H^+/VO_2^+ transfer property investigation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **305**(1): 118-124.
- [35] Lee K J, Chu Y H. Preparation of the graphene oxide (GO)/Nafion composite membrane for the vanadium redox flow battery (VRB) system [J]. *Vacuum*, 2014, **107**: 269-276.
- [36] Kim B G, Han T H, Cho C G. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, **14**(12): 9073-9077.
- [37] Luo Qingtao, Zhang Huamin, Chen Jian, Qian Peng, Zhai Yunfeng. Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **311**(1): 98-103.
- [38] Zeng Jie, Jiang Chunping, Wang Yaohui, Chen Jinwei, Zhu Shifu, Zhao Beijun, Wang Ruilin. Studies on polypyrrole modified Nafion membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(3): 372-375.
- [39] Qiu Jingyi, Zhai Maolin, Chen Jinhua, Wang Yu, Peng Jing, Xu Ling, Li Jiuqiang, Wei Genshuan. Performance of vanadium redox flow battery with a novel amphoteric ion exchange membrane synthesized by two-step grafting method [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **342**(1): 215-220.
- [40] Qiu Jingyi, Zhao Long, Zhai Maolin, Ni Jiangfeng, Zhou Henghui, Peng Jing, Li Jiuqiang, Wei Genshuan. Pre-irradiation grafting of styrene and maleic anhydride onto PVDF membrane and subsequent sulfonation for application in vanadium redox batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, **177**(2): 617-623.
- [41] Luo Xuanli, Lu Zhengzhong, Xi Jingyu, Wu Zenghua, Zhu Wentao, Chen Liquan, Qiu Xinping. Influences of permeation of vanadium ions through PVDF-g-PSSA membranes on performances of vanadium redox flow batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(43): 20310-20314.
- [42] Li Zhaohua, Xi Jingyu, Zhou Haipeng, Liu Le, Wu Zenghua, Qiu Xinping, Chen Liquan. Preparation and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(vinylidene fluoride) blend membrane for vanadium redox flow battery application [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, **237**: 132-140.
- [43] Chen Dongyang, Wang Shuanjin, Xiao Min, Meng Yuezhong. Synthesis and characterization of novel sulfonated poly(arylenethioether) ionomers for vanadium redox flow battery applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, **3**(5): 622-628.
- [44] Mai Zhensheng, Zhang Huamin, Li Xianfeng, Bi Cheng, Dai Hua. Sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(1): 482-487.
- [45] Zhang Shouhai, Yin Chunxiang, Xing Dongbo, Yang Daling, Jian Xigao. Preparation of chloromethylated/ quaternized poly(phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane materials for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **363**(1): 243-249.
- [46] Yun S, Parrondo J, Ramani V. Derivatized cardo- polyetherketone anion exchange membranes for all- vanadium redox flow batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(18): 6605-6615.
- [47] Zhang Shouhai, Zhang Bengui, Xing Dongbo, Jian Xigao. Poly(phthalazinone ether ketone) anion exchange membranes with pyridinium as ion exchange groups for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(39): 12246-12254.
- [48] Zhang Qi, Dong Quanfeng, Zheng Mingsen, Tian Zhaowu. The preparation of a novel anion-exchange membrane and its application in all-vanadium redox batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **421/422**: 232-237.
- [49] Li Yan, Lin Xiaocheng, Wu Liang, Jiang Chenxiao, Xu Tongwen, et al. Quaternized membranes bearing zwitterionic groups for vanadium redox flow battery through a green route [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, **483**: 60-69.
- [50] Zhang Qiang, Zhang Suobo, Li Shenghai. Synthesis and characterization of novel cardo poly(aryl ether sulfone) bearing zwitterionic side groups for proton exchange membranes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(9): 5512-5520.
- [51] Tiyaiboonaichaiya C, Pringle J M, Sun Jiazeng, Byrne N, Howlett P C, MacFarlane D R, Forsyth M. The zwitterion effect in high-conductivity polyelectrolyte materials [J]. *Nature Materials*, 2004, **3**(1): 29-32.
- [52] Zhang Hongzhang, Zhang Huamin, Li Xianfeng, Mai Zhensheng, Zhang Jianlu. Nanofiltration (NF) membranes: the next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(5): 1676-1679.
- [53] Zhang Hongzhang, Zhang Huamin, Li Xianfeng, Mai Zhensheng, Wei Wenping. Silica modified nanofiltration membranes with improved selectivity for redox flow battery application [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(4): 6299-6303.
- [54] Wei Wenping, Zhang Huamin, Li Xianfeng, Zhang Hongzhang, Li Yun, Vankelecom I. Hydrophobic asymmetric ultrafiltration PVDF membranes: an alternative separator for VFB with excellent stability [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(6): 1766-1771.
- [55] Zhang Hongzhang, Zhang Huamin, Zhang Fengxiang, Li Xianfeng, Li Yun, Vankelecom I. Advanced charged membranes with highly symmetric spongy structures for vanadium flow battery application [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(3): 776-781.
- [56] Xu Wanxing, Li Xianfeng, Cao Jingyu, Zhang Hongzhang, Zhang Huamin. Membranes with well-defined ions transport channels fabricated via solvent-responsive layer-by-layer assembly method for vanadium flow battery [J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**. doi: 10.1038/srep04016.