

# 表面选择性溶胀法制备 PVDF 离子筛膜

甄翊含, 郑卓凡, 庞茂斌, 林董澄, 刘京, 王保国\*

(清华大学 化学工程系, 北京 100084)

**摘要:** 全钒液流电池(VFBs)储能技术发展,亟需解决现有质子传导膜成本高、选择性差,以及复合膜界面缺陷问题。本研究利用表面选择性溶胀方法,通过在聚偏氟乙烯(PVDF)多孔膜表面喷涂有机溶剂,诱导近表层聚合物链段重排,制备具有同源致密选择层的PVDF离子筛膜。利用同源PVDF结构有效避免了界面缺陷,提高离子选择性,优化的DMAc-6.4离子筛膜的 $\text{VO}^{2+}$ 离子渗透系数降低至 $5.31 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。基于该膜组装的钒电池性能显著提升:在 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下,能量效率(EE)为81.0%;在超过500次充放电循环中,钒电池效率稳定;在200圈循环后,容量保持率仍达85.5%,远高于原始PVDF多孔膜。本研究提出的表面选择性溶胀制膜过程,操作简便,具有普适性,为制备高性能、低成本的质子传导膜提供了一种新策略。

**关键词:** 聚偏氟乙烯; 离子筛膜; 选择性溶胀; 全钒液流电池

**中图分类号:** TQ152 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0059-11

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.006

可再生能源的快速发展带动了先进储能技术的发展。全钒液流电池因其长寿命以及功率与容量解耦的特性,成为极具前景的长时储能技术之一<sup>[1-2]</sup>。在全钒液流电池中,质子传导膜对电池效率和循环稳定性起着至关重要的作用<sup>[3]</sup>。目前广泛使用的离子交换膜,如全氟磺酸质子交换膜(Nafion),虽然具有高质子传导率和稳定性,但仍面临成本高昂和离子选择性低等棘手挑战<sup>[4]</sup>。此外,磺化或季铵化的离子交换膜,由于引入了离子交换基团,在全钒液流电池的强酸、强氧化环境下容易发生降解,降低其化学稳定性<sup>[5-6]</sup>。为解决这些问题,研究者提出孔径筛分效应分离钒离子与质子的思路,设计并制备了多种用于全钒液流电池的多孔膜,包括聚丙烯腈<sup>[7-8]</sup>、聚偏氟乙烯<sup>[9-10]</sup>、聚苯并咪唑<sup>[11-12]</sup>和聚四氟乙烯<sup>[13-14]</sup>等。由于不含离子交换基团,这些膜显示出

更高的化学稳定性。然而,精确控制孔径以有效筛分水合氢离子( $<3 \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )和水合钒离子( $>8 \text{ \AA}$ )仍然是一个严峻的挑战<sup>[15-16]</sup>。

为提高多孔膜的离子选择性,研究人员通过在多孔基底上引入致密层来构建复合膜。多孔支撑层提供畅通的质子传输通道并降低膜面电阻,而致密层则起到离子筛分作用,提高选择性<sup>[17-18]</sup>。复合膜传统的制备方法包括热压法<sup>[19]</sup>、流延法<sup>[20-21]</sup>、喷涂法<sup>[22]</sup>、界面聚合法<sup>[23-24]</sup>、浸泡法<sup>[25-27]</sup>以及层层自组合法<sup>[28-29]</sup>等。尽管这些方法有效提升了选择性,但传统复合膜的致密层与多孔层之间溶胀行为的差异导致界面相容性不足,易产生层间缺陷、裂纹甚至剥离,以及产生较高的界面电阻<sup>[16,22]</sup>。这些问题对实现循环稳定性和高效传质构成了重大阻碍。

通过在多孔支撑层上构建相同材料的同源分子

收稿日期: 2025-12-15; 修改稿收到日期: 2026-02-11

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB2404903); 国家自然科学基金项目(22278239, 22509109)

第一作者简介: 甄翊含(1993-),女,甘肃庆阳人,博士,讲师,研究方向为离子传导膜。\*通讯作者, E-mail: bgwang@mail.tsinghua.edu.cn

引用本文: 甄翊含, 郑卓凡, 庞茂斌, 等. 表面选择性溶胀法制备 PVDF 离子筛膜[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 59-68, 78.  
Citation: Zhen Y H, Zheng Z F, Pang M B, et al. Surface-selective swelling for preparing PVDF ion-sieving membranes [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 59-68, 78.

致密层,可以解决复合膜层间的界面相容性问题。然而,由于缺乏合适的制备技术,难于高效构建具有同源致密层的复合膜。Shi 等<sup>[30]</sup>采用两步非溶剂致相分离(NIPS)法,通过调控内外部扩散速率,在聚苯并咪唑(PBI)多孔膜上形成了同源致密选择层,实现了离子选择性和质子传导率的同步提升。采用类似的方法,张代双等<sup>[31]</sup>制备了具有致密皮层的非对称阴离子交换膜。但是,该方法需要广泛且精确地筛选非溶剂浴的溶剂组成与比例,才能精准调控和制备选择性膜层。

本研究基于聚合物在有机溶剂中的溶胀特性,通过表面选择性溶胀过程,在多孔基底上形成具有同源特征的致密选择层,制备全钒液流电池的离子筛膜。以 NIPS 法制备的 PVDF 多孔膜为基底,其顶部和底部分别呈现指状孔和海绵状孔结构。通过对膜表面超声喷涂极性溶剂,进行选择性溶胀处理,成功构建了厚度为 1~2  $\mu\text{m}$  的表面致密层,而该致密层下方的孔结构保持完好,提供了通畅的离子传输通道。得益于同源致密层增强的离子选择性,该离子筛膜的钒离子与质子选择性显著提升。基于此膜组装的全钒液流电池,与原始 PVDF 多孔膜组装的电池相比,库仑效率(CE)、能量效率(EE)和容量保持率得到显著提高。

## 1 实验

### 1.1 实验药品

*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)和二甲基亚砜(DMSO,分析纯)均购自上海通用试剂。硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ ,99.5%)和硫酸氧钒( $\text{VO}_2\text{SO}_4$ ,99.5%)均购自上海阿拉丁。硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,化学纯)购自北京天根生化科技(TGREAG)。PVDF(6020/1001)购自 Solvay。所有化学品均直接使用(未经过进一步纯化处理)。

### 1.2 PVDF 离子筛膜制备

将 PVDF 粉末溶解于 DMAc 溶剂中,制成质量分数为 15% 的铸膜液,在平板玻璃表面流涎成 150  $\mu\text{m}$  的铸膜液薄层,将其置于去离子水中,脱除溶剂后形成 PVDF 多孔膜。将制备好的湿态 PVDF 多孔膜铺在玻璃板并置于真空吸附台上,保持室温条件。通过超声波雾化装置将高极性溶剂(如 DMAc,DMF,DMSO)雾化并均匀喷涂在 PVDF 多孔膜的表面,喷涂时喷头与多孔膜之间的距离为

45 mm,通过控制喷头的工进速度来控制溶剂的喷涂量。喷涂完成后将膜立即浸入去离子水中,洗净溶剂后得到离子筛膜。

### 1.3 膜的表征

使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,JSM-7401F,JEOL)对膜的横截面和表面形态进行表征。采用原子力显微镜(AFM,Bruker Dimension FastScan)对膜的形态和表面粗糙度进行检测,扫描尺寸为 5  $\mu\text{m}$  × 5  $\mu\text{m}$ 。采用 XRD(D8ADVANCE,BRUKER)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,NICOLET iS50,Thermo Scientific)对膜的晶相进行测定。

### 1.4 膜面电阻测试

膜的面电阻(AR)使用电化学工作站(Versa STAT3,Princeton Applied Research)通过电化学阻抗谱(EIS)测量。在室温下使用自制的电导池进行测量。膜的有效面积为 0.785  $\text{cm}^2$ ,被夹在充满 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的电导池中。EIS 测试的频率范围为 1 Hz~1 MHz。面电阻(AR, $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )使用以下方程计算:

$$AR = (r_1 - r_2) \times S \quad (1)$$

式中: $r_1$  和  $r_2$  分别为电导池在有膜与无膜时的电阻值, $\Omega$ ;S 为膜的有效面积, $\text{cm}^2$ 。

### 1.5 钒离子渗透测试

采用自制的扩散池评估  $\text{VO}^{2+}$  离子的渗透性。将膜样品夹在扩散池内,膜的有效面积为 2.01  $\text{cm}^2$ 。为维持离子强度和渗透压平衡,两侧室溶液分别为 50 mL 1.5 mol/L  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ /3.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和 50 mL 1.5 mol/L  $\text{MgSO}_4$ /3.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。实验过程中采用磁力搅拌以减轻浓差极化。每隔特定时间,从  $\text{MgSO}_4$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液储液侧取出 3 mL 溶液,在 762 nm 波长下进行紫外-可见光谱测试。测试完成后,将溶液倒回到储液侧。钒离子渗透性可通过以下公式计算:

$$V_B \frac{d[C_B(t)]}{dt} = A \frac{P}{L} [C_A - C_B(t)] \quad (2)$$

式中: $V_B$  为  $\text{MgSO}_4$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的体积,mL; $d[C_B(t)]/dt$  表示  $\text{VO}^{2+}$  浓度随时间( $t$ )的变化率; $C_A$  为  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的  $\text{VO}^{2+}$  浓度,moL/L,可视作恒定值; $A$  为膜的有效面积, $\text{cm}^2$ ; $L$  为膜的厚度,cm; $P$  为  $\text{VO}^{2+}$  离子的渗透系数, $\text{cm}^2/\text{min}$ 。

### 1.6 电池性能测试

采用配备蛇形流道的液流电池夹具(武汉之升新能源有限公司)在蓝电电池测试系统(武汉蓝电电

子股份有限公司)上进行充放电测试。将膜置于两张碳毡电极之间,每张碳毡的有效面积为  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ ,厚度为  $2.5\text{ mm}$ 。正负极电解液初始均为  $10\text{ mL } 1.7\text{ mol/L V(III)/V(IV)/}3\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ,以  $40\text{ mL/min}$  的流速循环。充放电测试的截止电压分别设定为  $1.65\text{ V}$  和  $0.8\text{ V}$ 。电池的库仑效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)定义如下:

$$\text{CE} = \frac{\int I_d dt}{\int I_c dt} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{EE} = \frac{\int I_d V_d dt}{\int I_c V_c dt} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{VE} = \frac{\text{EE}}{\text{CE}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $I_d$  和  $I_c$  分别表示放电电流和充电电流,A; $V_d$  和  $V_c$  分别表示放电电压和充电电压,V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVDF 离子筛膜制备和表征

制膜过程如图 1 所示。通过 NIPS 法制备的 PVDF 多孔膜为非均匀分布的多孔状,底部为海绵状孔,上层为指状孔。尽管在表层也存在一层致密皮层,但该层极薄且通常存在缺陷,因此无法有效阻挡钒离子的渗透。在表面超声喷涂极性溶剂后,由于表层 PVDF 被溶胀,膜产生明显的凸起和褶皱。喷涂结束后将膜迅速浸入去离子水中,随着表层极性溶剂被冲洗掉,膜表面重归平整。由于溶胀过程中表层发生聚合物链的重排,在表层形成一层致密层。

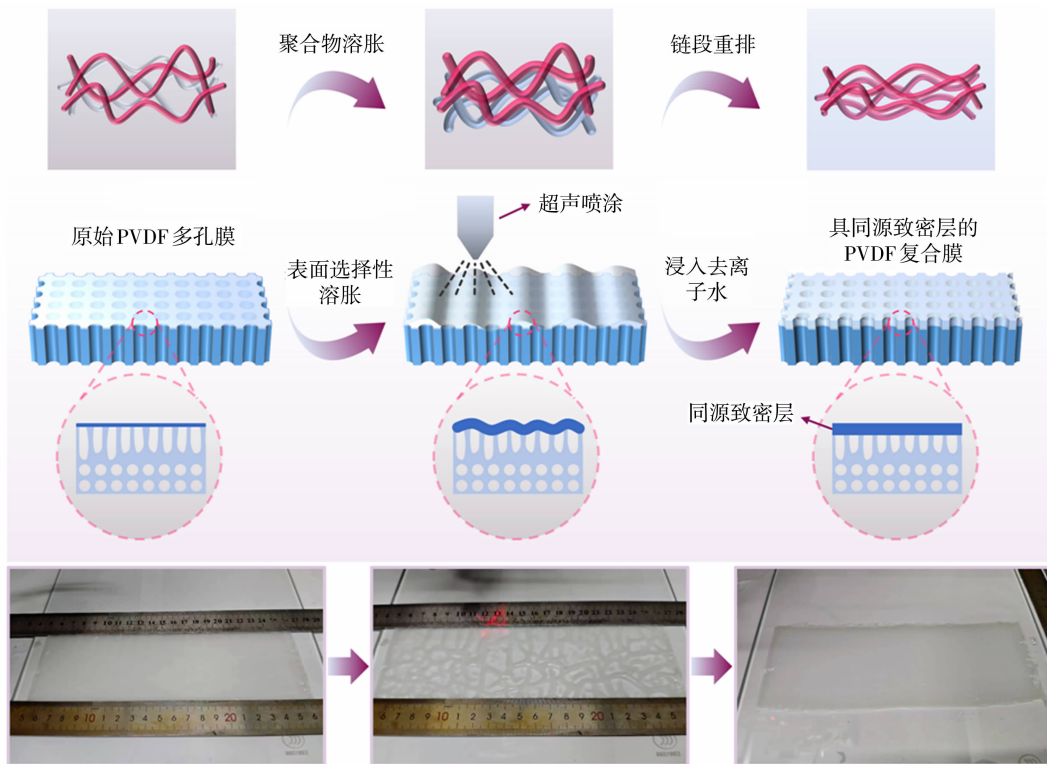


图 1 表面选择性溶胀法制备具有同源致密层的 PVDF 离子筛膜示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the surface-selective swelling method for preparing a PVDF ion-sieving membrane with a homogeneous dense layer

首先,进行表面选择性溶胀过程研究。以 DMAc 作为溶剂,采用较高的喷涂量( $10$ 、 $20$  和  $30\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$ ),得到的样品记为 DMAc-10、DMAc-20 和 DMAc-30。如图 2(a)和 2(b)所示,相比于原始 PVDF 多孔膜,喷涂完后在 PVDF 膜表层形成致密层。这是由于均匀喷涂的雾状极性溶剂使近表层的

PVDF 高分子链发生溶胀,进而进行链重排,最终形成致密层。而表层下方的多孔结构并未发生破坏。进一步通过 EIS 测试了原始 PVDF 多孔膜(DMAc-0)以及三种 PVDF 离子筛膜组装的 H 形池的内阻。如图 2(c)所示,采用原始 PVDF 多孔膜,测得的内阻为  $2.75\ \Omega$ ;采用 DMAc-10、DMAc-20 和 DMAc-

30 三种离子筛膜,测得的内阻分别为 2.93  $\Omega$ 、3.01  $\Omega$  和 3.04  $\Omega$ ,表明增加溶剂喷涂量使形成的同源致密层更厚,从而增大了膜的内阻。相应地,膜的面电

阻增加,离子电导率降低[图 2(d)]。此外,由于过多的溶剂喷涂量可能导致表层发生部分溶解,三种 PVDF 离子筛膜的厚度也逐渐降低。

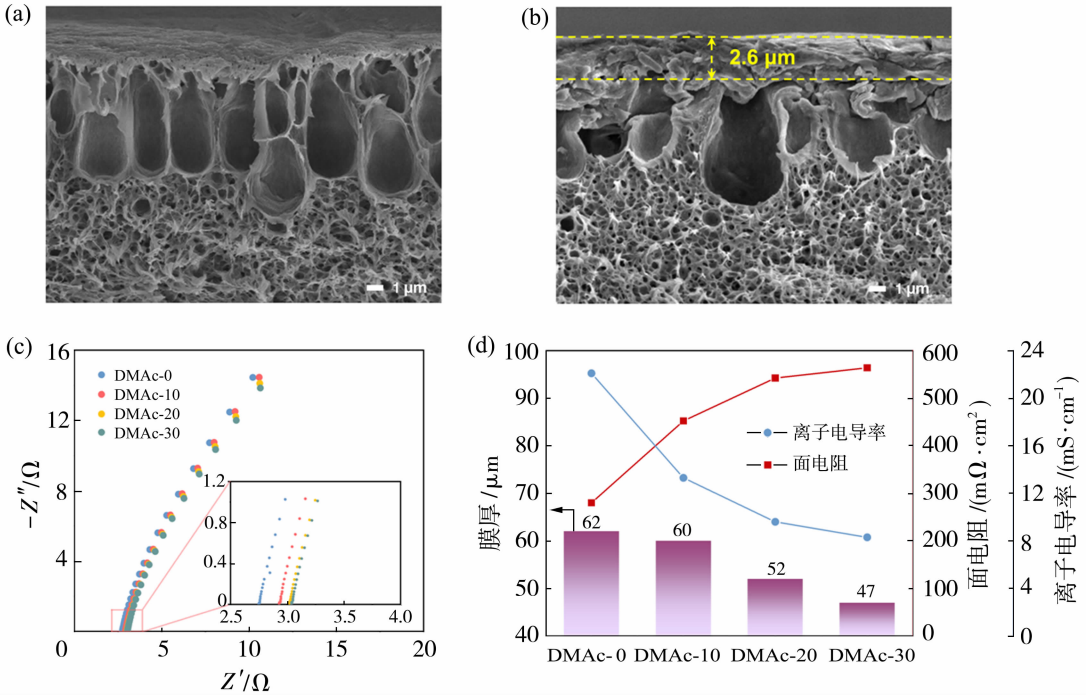


图 2 原始 PVDF 多孔膜的截面形貌(a);DMAc-20 PVDF 离子筛膜的截面形貌(b);通过 H 形池测得的内阻对比(c);不同膜的厚度、离子电导率、面电阻对比(d)

Fig. 2 cross-sectional morphology of the original PVDF porous membrane (a);cross-sectional morphology of the DMAc-20 PVDF ion-sieving membrane (b); comparison of resistance measured using an H-cell (c); comparison of thickness, ionic conductivity and area resistance of different membranes (d)

基于上述探索,为了得到最佳溶剂喷涂量,将 DMAc 喷涂量控制在 10  $\mu\text{L}/\text{cm}^2$  以内,并以 1.6、3.2、4.8、6.4、8.0  $\mu\text{L}/\text{cm}^2$  的喷涂量,制备了五种 PVDF 离子筛膜。通过 FE-SEM 对膜的形貌进行了观察。膜的截面和表面形貌如图 3 所示,相比于原始 PVDF 多孔膜[图 3(a1)],通过表面选择性溶胀处理后的膜,均产生了明显的同源致密层,而在致密层下方,仍然保持原有的非对称分布的指状孔和海绵状孔结构,表明 PVDF 离子筛膜的成功构建。原始 PVDF 多孔膜的表面形貌如图 3(a2)所示,可以观察到明显的缺陷,缺陷的存在会导致钒离子的渗透,从而造成全钒液流电池的效率下降和容量衰减。而通过表面选择性溶胀处理后,五种离子筛膜的表面均变得更致密,没有明显的缺陷产生,这有利于提高膜对钒离子和氢离子的选择性。此外,通过 AFM 测试了膜的表面粗糙度。如图 4 所示,原始 PVDF 多孔膜的表面粗糙度约为 28.5 nm,相比而言,五种 PVDF 离子筛膜的表面粗糙度略有降低,

分别为 22.9、26.4、24.0、21.1、26.0 nm,表明表面选择性溶胀对缺陷的修复作用,这得益于表层聚合物链段的重排。

溶剂喷涂量对 PVDF 膜的微观结构与宏观性能具有显著的调控作用。如图 5(a)所示,XRD 图谱显示,所有膜中均存在  $\alpha$  相和  $\beta$  相,在  $2\theta=18.2^\circ$  和  $26.2^\circ$  附近出现的特征峰对应  $\alpha$  相; $2\theta=20.0^\circ$  左右处的峰是  $\alpha$  相与  $\beta$  相的重合峰; $2\theta=22.2^\circ$  处的峰对应  $\beta$  相。随着 DMAc 喷涂量的增加,衍射峰的整体强度有所提升,特别是  $18.2^\circ$  和  $22.2^\circ$  处的峰变得更加尖锐,表明喷涂溶剂促进了 PVDF 分子链的规整排列。此外,从 DMAc-1.6 到 DMAc-6.4, $22.2^\circ$  处的峰( $\beta$  相)相对于  $19.8^\circ$  处的峰( $\alpha$  相)比例增大,说明极性  $\beta$  相的含量增加。由于  $\beta$  相具有更强的分子间相互作用,从而使膜表层分子链堆积更紧密,有效减小了表面平均孔径。这种微观上的致密化直接导致了膜厚度的降低[图 5(b)]。此外,机械强度测试[图 5(c)]结果表明,原始 PVDF 多孔膜的拉伸强

度为 5.64 MPa,断裂伸长率为 126.49%,当喷涂适  
当量的溶剂后,膜的断裂伸长率显著提升,DMAc-

膜的断裂伸长率分别为 276.97%、205.47%、  
222.71%和 152.58%,这是由于溶剂诱导的链重排  
有效消除了晶界缺陷,从而增强了膜的柔韧性。

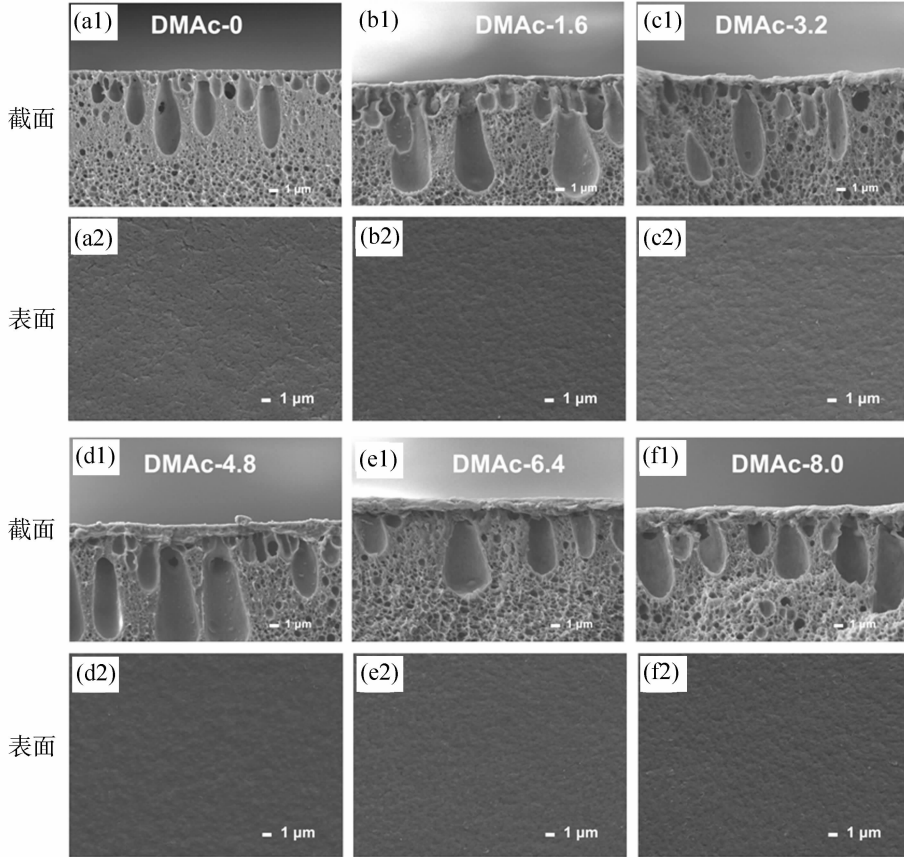


图 3 不同膜的截面形貌[(a1)~(f1)] ; 相应的膜的表面形貌[(a2)~(f2)]

Fig. 3 Cross-sectional morphologies of different membranes [(a1)~(f1)] ; corresponding surface morphologies of the membranes [(a2)~(f2)]

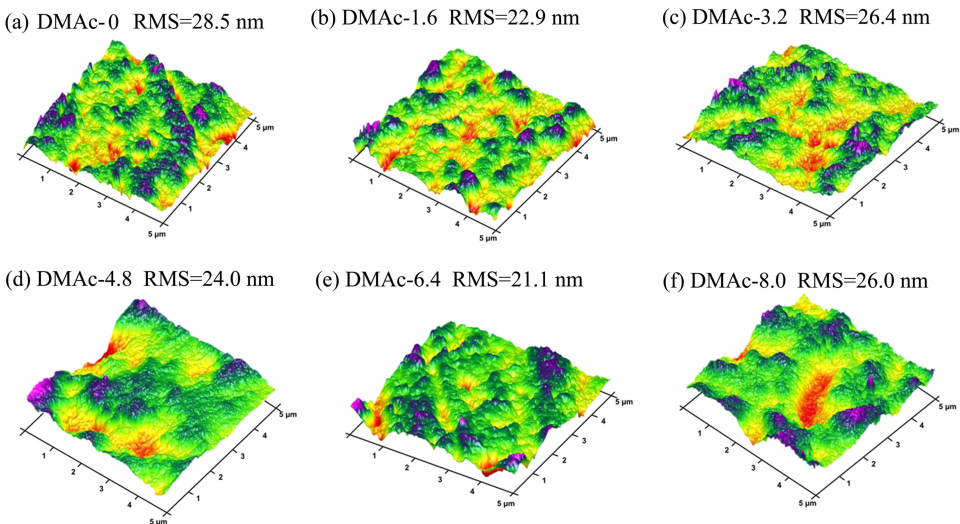


图 4 不同膜的 AFM 图像

Fig. 4 AFM images of different membranes

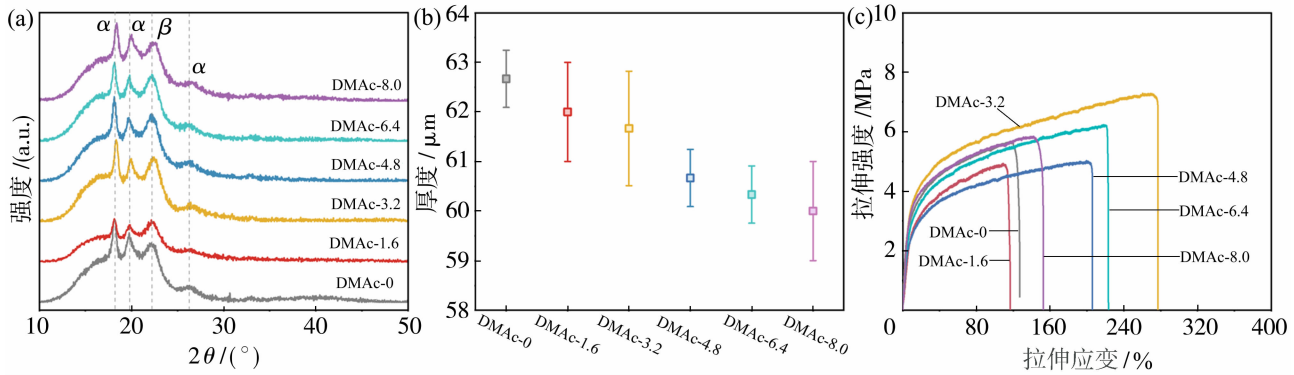


图5 不同膜的XRD谱图(a),厚度(b)和机械强度(c)

Fig. 5 XRD patterns (a), thickness (b) and mechanical strength (c) of different membranes

采用 N<sub>2</sub> 吸脱附测试进一步研究了喷涂溶剂对膜孔隙结构的调控作用。如图 6(a) 所示,原始 PVDF 多孔膜(DMAc-0)和 DMAc-6.4 均表现出 I-IV 组合型等温线,表明膜中大量微孔的存在。通过密度泛函理论(DFT)模型计算的孔径分布显示,两者的主要孔径均集中在 0.68 nm 附近,但 DMAc-6.4 在该孔径处的峰强度明显更高。此外, DMAc-6.4 的微孔体积占比为 62.3%,显著高于 DMAc-0[57.4%,图 6(b)]。这是由于溶剂诱导的链重排消除了缺陷,在聚合物基质中构建了更高密度的超微孔网络。

### 2.2 PVDF 离子筛膜的性能

为了明确制备的 PVDF 离子筛膜的离子传导和筛分特性,进行了面电阻和钒离子扩散测试。如图 7(a)所示,相比于原始 PVDF 多孔膜,制备的 PVDF 离子筛膜的面电阻增大,离子电导率降低,这是表面形

成同源致密层的原因。喷涂量为 8.0 μL/cm<sup>2</sup> 时面电阻最大(317.9 mΩ·cm<sup>2</sup>),离子电导率最低(16.04 mS/cm)。VO<sup>2+</sup> 离子渗透测试结果如图 7(b)所示。由于仅有超薄皮层且存在缺陷,原始 PVDF 多孔膜的 VO<sup>2+</sup> 离子渗透系数为 5.61×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/min; 相比之下, PVDF 离子筛膜的 VO<sup>2+</sup> 离子渗透系数均显著降低,其中 DMAc-1.6 和 DMAc-8.0 膜 VO<sup>2+</sup> 离子渗透系数略高(分别为 2.35×10<sup>-6</sup> 和 1.75×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/min),这是由于喷涂量太低不足以形成阻隔作用良好的致密层,而喷涂量太高可能会造成局部溶解,影响阻钒能力。DMAc-3.2、DMAc-4.8 和 DMAc-6.4 三种膜的 VO<sup>2+</sup> 离子渗透系数分别为 5.52×10<sup>-7</sup>、5.53×10<sup>-7</sup> 和 5.31×10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/min,钒离子阻隔能力显著提升,性能接近于科润 Nafion 212(1.30×10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/min),表明通过表面选择性溶胀构筑适当的同源致密层,可以获得良好的阻钒性能。

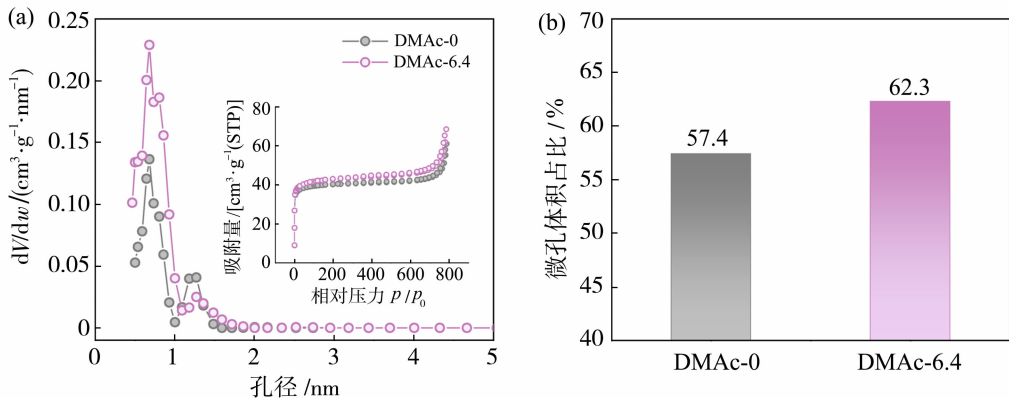


图6 DMAc-0 和 DMAc-6.4 的孔径分布,内部图显示了 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线(a);

DMAc-0 和 DMAc-6.4 的微孔体积占比(b)

Fig. 6 Pore size distribution of DMAc-0 and DMAc-6.4 (inset: N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms) (a); the proportion of micro pore volume of DMAc-0 and DMAc-6.4 (b)

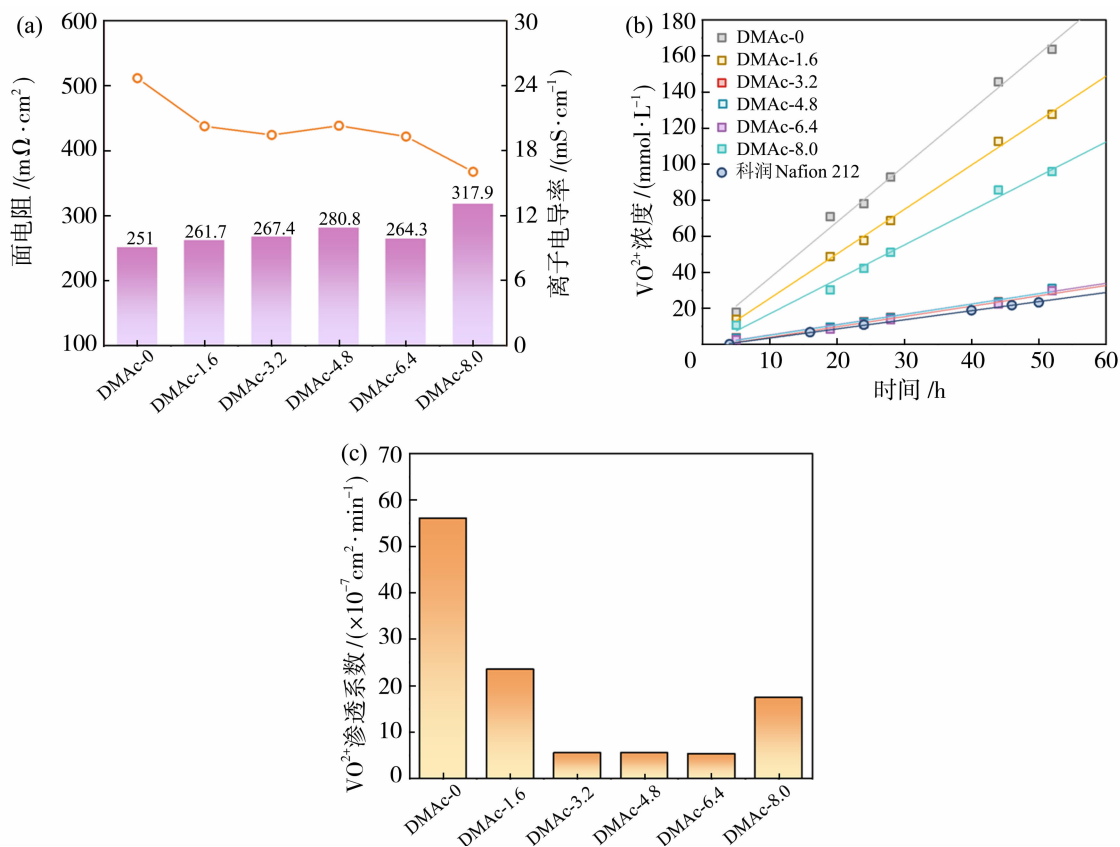


图7 不同 DMAc 喷涂量的膜的离子电导率和面电阻对比(a),  $\text{VO}^{2+}$  离子渗透测试结果(b),  $\text{VO}^{2+}$  离子渗透系数对比(c)  
Fig. 7 Comparison of ionic conductivity and area resistance (a),  $\text{VO}^{2+}$  permeation test results (b), comparison of  $\text{VO}^{2+}$  permeability coefficient (c) for membranes with different DMAc spray volumes

为了探究 PVDF 离子筛膜在全钒液流电池中的性能表现,组装了全钒液流电池,在 150、200、250 和 300  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下进行测试。如图 8 (a)~8(c)所示,原始 PVDF 多孔膜由于整体大孔结构以及缺乏选择层,电池的 CE 较低,甚至在 300  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下,CE 也仅为 89.7%。经表面选择性溶胀处理后的离子筛膜,CE 均得到提升,其中 DMAc-1.6 和 DMAc-8.0 两种膜,在 150  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下,CE 由原始多孔膜的 82.5%,分别提升至 85.4% 和 87.4%;而 DMAc-3.2、DMAc-4.8 和 DMAc-6.4 三种 PVDF 离子筛膜,在 150  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下,CE 均提升至 93% 以上,这与  $\text{VO}^{2+}$  离子渗透测试结果相一致。尽管原始 PVDF 多孔膜具有最高的 VE[图 8(b)],但由于 CE 的限制,其 EE 较低。得益于优异的钒离子阻隔性, DMAc-3.2、DMAc-4.8 和 DMAc-6.4 三种 PVDF 离子筛膜表现出较高的 EE,其中装配 DMAc-6.4 离子筛膜的电池在 150  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下,可以提供 81.0% 的 EE。

为了进一步测试 PVDF 离子筛膜的耐久性,采用 DMAc-6.4 离子筛膜组装全钒液流电池,在 150  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下进行了长循环测试,并与原始 PVDF 多孔膜进行对比。如图 8(d)所示,在 500 圈循环过程中,采用 DMAc-6.4 的电池的 CE 和 EE 基本维持稳定,表明其具有良好的化学和结构稳定性。相比之下,采用原始 PVDF 多孔膜的电池的 CE、EE 和容量保持率在 100 次循环过程中迅速衰减,在 100 圈时,容量保持率几乎为 0[图 7(e)],表明钒离子的严重渗透造成了不可逆的性能损失。而采用 DMAc-6.4 的电池在 200 圈循环后,仍然具有 85.5% 的容量保持率,表明 PVDF 离子筛膜具有优异的电池性能。

上述实验结果表明,通过表面选择性溶胀法制备的 PVDF 离子筛膜,可以实现电池性能的显著提升。考虑到极性溶剂是选择性溶胀过程的重要因素,进一步探索了使用其他极性溶剂的可行性。分别采用 DMF 和 DMSO 作为喷涂溶剂,喷涂量控制在 6.4  $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ ,制备了 DMF-6.4 和 DMSO-6.4 PVDF

离子筛膜。通过 FTIR 对不同溶剂喷涂制备的 PVDF 膜进行了表面化学结构表征(图 9)。结果显示,采用 DMAc、DMF、DMSO 三种溶剂处理后的膜均表现出

明显的晶相共存特征。全钒液流电池测试结果表明,相比于原始 PVDF 多孔膜,电池效率均显著提升(图 10),表明选择性溶胀法具有一定的普适性。

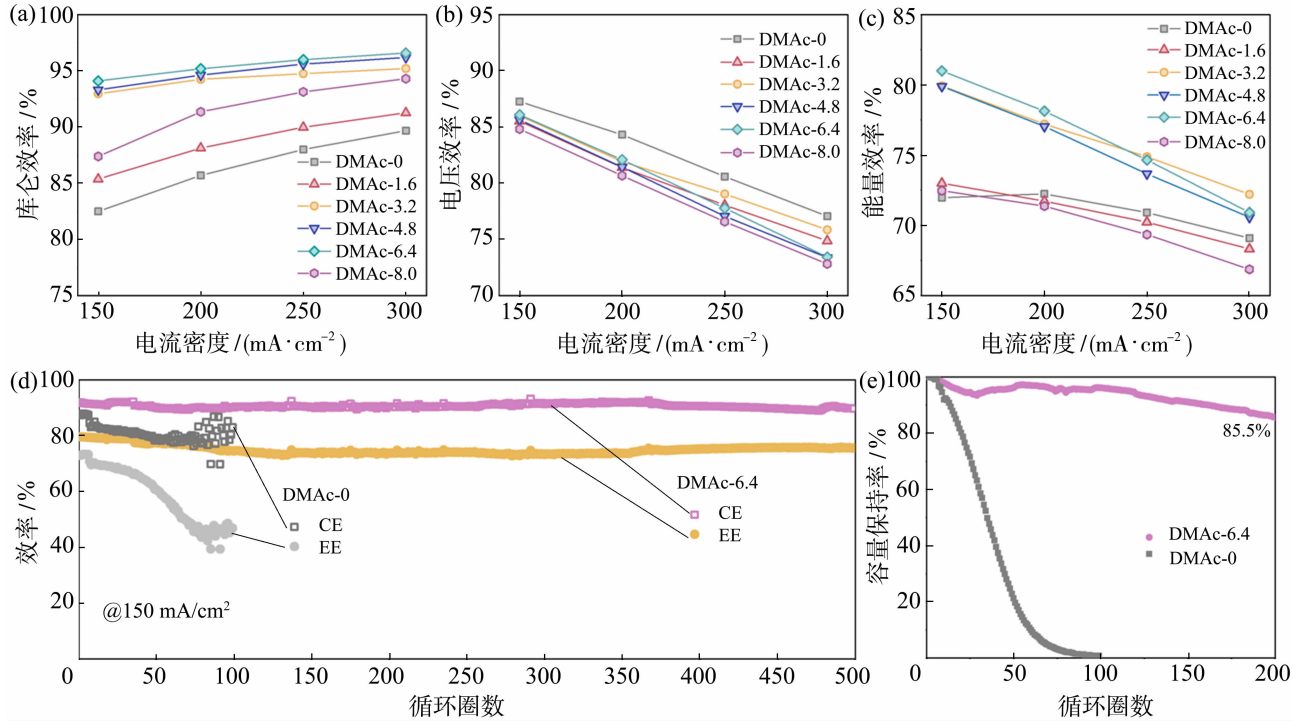


图 8 全钒液流电池在不同电流密度下的库仑效率(a)、电压效率(b)和能量效率(c);150 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的长循环性能(d)和电池的容量保持率(e)

Fig. 8 Coulombic efficiency (a), voltage efficiency (b) and energy efficiency (c) of all-vanadium redox flow batteries; long-term cycling performance of batteries at a current density of 150 mA/cm<sup>2</sup> (d) and capacity retention rate of batteries (e)

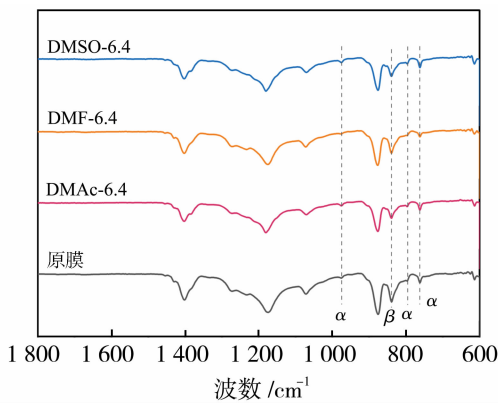


图 9 不同 PVDF 膜的红外谱图

Fig. 9 FTIR spectra of different PVDF membranes

### 3 结论

本研究提出表面选择性溶胀法制备具有同源致密选择层和多孔基底的 PVDF 离子筛膜。该方法

基于聚合物在极性有机溶剂中的溶胀特性,通过超声喷涂方法,精确控制溶剂用量,在 PVDF 多孔膜表面实现了聚合物链段的重排和致密化,有效地构建了一层致密层,同时保持下层多孔结构的完整性。该同源结构设计可有效避免传统复合膜中,常见的界面相容性不足和界面电阻高的问题。通过 FE-SEM 和 AFM 表征,证实了其对原始多孔膜表面缺陷的修复作用。性能测试结果表明,优化后的 PVDF 离子筛膜表现出良好的离子选择性。基于 DMAc-6.4 的 PVDF 离子筛膜组装的全钒液流电池性能显著提升:在 150 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,EE 为 81.0%;在超过 500 圈的循环测试中,CE 和 EE 维持稳定;在 200 圈循环后,容量保持率为 85.5%,远高于原始 PVDF 多孔膜,表明制备的离子筛膜具有优异的化学稳定性与结构耐久性。使用 DMF 和 DMSO 等极性溶剂得到了相似的效果,证实了表面

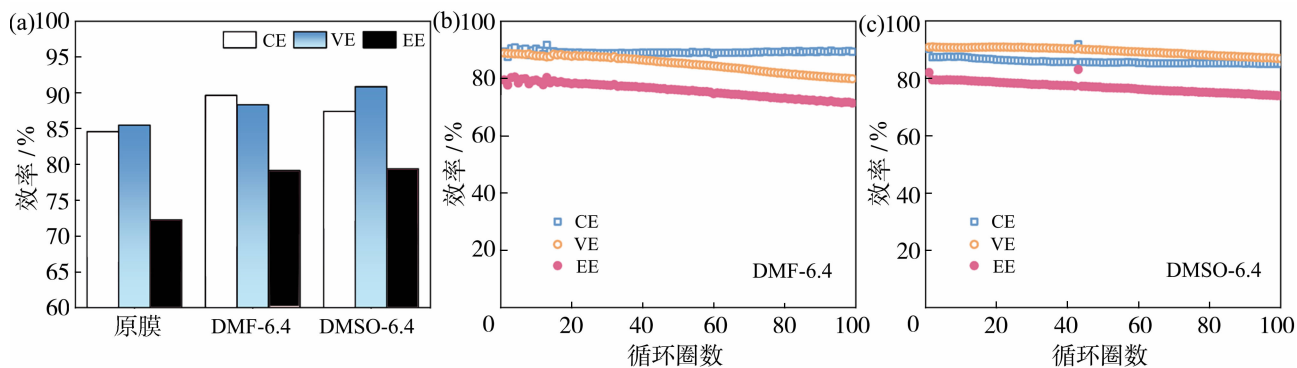


图 10 150 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下电池的效率对比(a);装配 DMF-6.4(b)和 DMSO-6.4(c)的 PVDF 离子筛膜的电池在 150 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的循环性能

Fig. 10 Efficiency comparison of membranes at a current density of 150 mA/cm<sup>2</sup> (a); cycling performance of the battery assembled with the DMF-6.4 (b) and DMSO-6.4 (c) PVDF ion-sieving membrane at a current density of 150 mA/cm<sup>2</sup>

选择性溶胀法具有良好的普适性,为低成本、高性能、高稳定性的全钒液流电池质子传导膜研究提供了一条切实可行的途径。

#### 参考文献:

- [1] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M C, *et al.* Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [2] 缪平,姚祯,John L,等. 电池储能技术研究进展及展望[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(3): 670-678.
- [3] 杨正金,左培培,李圆圆,等. 面向燃料电池和液流电池的高性能离子交换膜[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(6): 162-171.
- [4] Zhang H, Zhang H, Li X, *et al.* Nanofiltration (NF) membranes: the next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)? [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(5): 1676-1679.
- [5] Chen D, Hickner M A. V<sup>5+</sup> degradation of sulfonated Radel membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(27): 11299.
- [6] Hao X, Chen N, Chen Y, *et al.* Accelerated degradation of quaternary ammonium functionalized anion exchange membrane in catholyte of vanadium redox flow battery[J]. *Polym Degrad Stab*, 2022, 197: 109864.
- [7] Chae I S, Luo T, Moon G H, *et al.* Ultra-high proton/vanadium selectivity for hydrophobic polymer membranes with intrinsic nanopores for redox flow battery [J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(16): 1600517.
- [8] Qiao L, Liu S, Cheng H, *et al.* The application of a modified polyacrylonitrile porous membrane in vanadium flow battery[J]. *Membranes*, 2022, 12(4): 388.
- [9] Yoon S, Lee E, Yoon S J, *et al.* Geometry-induced asymmetric vanadium-ion permeation of PVDF membranes and its effect on the performance of vanadium redox flow batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(5): 4473-4481.
- [10] Li B, Wang B, Liu Z, *et al.* Synthesis of nanoporous PVDF membranes by controllable crystallization for selective proton permeation[J]. *J Membr Sci*, 2016, 517: 111-120.
- [11] Yuan Z, Duan Y, Zhang H, *et al.* Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(2): 441-447.
- [12] Qiao L, Zhang H, Lu W, *et al.* Advanced porous membranes with tunable morphology regulated by ionic strength of nonsolvent for flow battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(27): 24107-24113.
- [13] Ahn Y, Kim D. Ultra-low vanadium ion permeable electrolyte membrane for vanadium redox flow battery by pore filling of PTFE substrate[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 105-114.
- [14] Yang F, Dai Y, Zhang Y, *et al.* Imidazole and imidazolium functionalized poly(vinyl chloride) blended polymer membranes reinforced by PTFE for vanadium redox flow batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2023, 944: 117643.
- [15] Lu W, Shi D, Zhang H, *et al.* Highly selective core-shell structural membrane with cage-shaped pores for

- flow battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 17: 325-333.
- [16] Wu J, Dai Q, Zhang H, *et al.* Recent development in composite membranes for flow batteries [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13: 3805-3819.
- [17] 鲁文静, 李先锋. 液流电池多孔复合离子传导膜研究进展[J]. *化工学报*, 2024, 75(11): 3870-3882.
- [18] 赵丽娜, 何虹祥, 赵 焕, 等. 低成本超薄复合膜用于不同溶液体系钒电池的性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(4): 92-98.
- [19] Duburg J C, Azizi K, Primdahl S, *et al.* Composite polybenzimidazole membrane with high capacity retention for vanadium redox flow batteries [J]. *Molecules*, 2021, 26(6): 1679.
- [20] Mu D, Yu L, Yu L, *et al.* Toward cheaper vanadium flow batteries: Porous polyethylene reinforced membrane with superior durability [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(4): 1641-1648.
- [21] Dai W, Shen Y, Li Z, *et al.* SPEEK/Graphene oxide nanocomposite membranes with superior cyclability for highly efficient vanadium redox flow battery [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(31): 12423-12432.
- [22] Lee W, Jung M, Serhiichuk D, *et al.* Layered composite membranes based on porous PVDF coated with a thin, dense PBI layer for vanadium redox flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2019, 591: 117333.
- [23] Dai Q, Liu Z, Huang L, *et al.* Thin-film composite membrane breaking the trade-off between conductivity and selectivity for a flow battery[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1-9.
- [24] Dai Q, Lu W, Zhao Y, *et al.* Advanced scalable zeolite “ions-sieving” composite membranes with high selectivity[J]. *J Membr Sci*, 2020, 595: 117569.
- [25] Wei H, Liu Y, Xu W, *et al.* Communication — polyethylene/PBI pore-filling composite membrane for high performance vanadium redox flow battery[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(14): A3207-A3209.
- [26] Wan Y H, Sun J, Jian Q P, *et al.* A Nafion/polybenzimidazole composite membrane with consecutive proton-conducting pathways for aqueous redox flow batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(24): 13021-13030.
- [27] Dalal U, Kapoor M, Verma A. Low-cost pore-filled PVDF-Nafion composite membrane for the vanadium redox flow battery[J]. *Energy Fuels*, 2023, 37(17): 13457-13466.
- [28] Vlasov I, Gvozdik N A, Mokrousov M D, *et al.* Ion-exchange membrane impact on preferential water transfer in all-vanadium redox flow battery [J]. *J Power Sources*, 2022, 540: 231640.
- [29] Yoo H Y, Heo A, Cho C G. Crosslinkable layer-by-layer assembled sulfonated poly(phenylene oxide) membrane based on Nafion for vanadium redox flow battery[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2016, 16(10): 10515-10519.
- [30] Shi M, Dai Q, Li F, *et al.* Membranes with well-defined selective layer regulated by controlled solvent diffusion for high power density flow battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(34): 2001382.
- [31] 张代双, 彭桑珊, 肖 武, 等. 全钒液流电池用致密皮层非对称 AEM 结构优化[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(3): 1-7.

## Surface-selective swelling for preparing PVDF ion-sieving membranes

ZHEN Yihan, ZHENG Zhuofan, PANG Maobin,  
LIN Dongcheng, LIU Jing, WANG Baoguo

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The industrialization of all-vanadium redox flow batteries (VFBs) is critically hampered by challenges associated with traditional proton exchange membranes, including high cost, poor selectivity and insufficient interfacial compatibility in composite membranes. This paper introduced a novel approach, surface-selective swelling, to fabricate a poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ion-sieving membrane featuring a homogeneous dense selective layer on a porous substrate. This method involved ultrasonically spraying a polar organic solvent onto the surface of a porous PVDF membrane, which induced the rearrangement of

