应用研究

高分散 COF 基离子传导膜提高全钒液流电池性能

房庭旭[1]，逄 博[1]，崔福军[2*]，姜晓滨[1]，吴雪梅[1*]，贺高红[1]

（1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室，膜科学与技术研究开发中心，大连 116024；
2. 大连理工大学 盘锦产业技术研究院，盘锦 124221）

摘要： 提出一种单体与聚合物溶液先浇铸成前驱体膜，而后溶剂热原位生长的高分散 COF 复合膜制备方法。硫酸酯化聚苯并咪唑（PBIOSO$_3$H）与磺酸氨单体间具有强氢键相互作用，可在膜中均匀分散单体并原位限域生长磺酸共价有机框架（SCOF），解决了 COFs 掺杂膜易团聚的问题。硫酸酯化聚苯并咪唑膜中引入 SCOF 后，质子传导率提高了 89.7%，面电阻降低了 48.6%，氢钒离子选择性提高了 1.5 倍。其全钒液流电池在电流密度 200 mA/cm^2 下，能量效率达到 79.5%，远高于商业化的 Nafion212 膜（69.9%），表明本文提出的单体浇铸-原位生长制备高分散 COF 基离子传导膜的方法可以有效提高全钒液流电池性能。

关键词： 质子交换膜；全钒液流电池；共价有机框架；高分散

中图分类号： TM912.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2025)04-0095-10

doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.010

全钒液流电池是大规模储能技术，具有循环使用寿命长、安全性高、容量灵活可调[1]等优势，在可再生能源并网[2-3]、电网调峰[4]和分布式储能[5]领域展现出重要的应用价值。全钒液流电池基于不同价态钒离子在电解液中的氧化还原反应实现电能储存和释放，其中离子传导膜作为电池的核心组件[6]，起到传导质子、阻隔钒离子的作用[7]。其氢钒离子选择性，直接影响电池的能量效率和循环容量衰减[8]。目前应用最广泛的聚合物基离子传导膜，如商业化全氟磺酸 Nafion 膜[9]、非氟磺化聚苯并咪唑（SPBI）[10]等，化学稳定性和成膜性优异，但聚合物链规整度差易造成质子传导路径曲折、水溶胀显著，限制了电池性能提高[11]。随着晶体质子传导材料的快速发展，具有结晶有序质子传输位点和刚性框架结构的共价有机框架聚合物（COFs）[12-13]，为制备高传导、低溶胀的离子传导膜[14]提供了新方向。

将 COFs 引入聚合物膜中的方法主要有粉末掺杂法[15]和原位生长法[16]等。粉末掺杂法首先通过溶剂热、界面聚合等方法制备 COFs 粉末，再与聚合物掺杂浇铸成膜。由于 COFs 粉末常为微米级尺寸较大的颗粒，易出现在复合膜中团聚、分散不均匀等问题。如 Liu 等[17]将溶剂热制备的富氮 TpTG COF 粉末掺杂到磺化聚醚醚酮中，掺杂量为 3%（质量分数）时，电流密度 180 mA/cm^2 下能量效率仅为 77.4%。Wang 等[18]将磺化 COF 粉末掺杂到聚苯并咪唑膜中，掺杂量 3%（质量分数）时性能最优，但电池能量效率达到 80%的电流密度仅为 180 mA/cm^2。原位生长法如 Wang 等[19]首先通过阴离子交换膜

收稿日期：2025-03-11；修改稿收到日期：2025-04-19

基金项目：国家自然科学基金项目（22378042，22021005）

第一作者简介：房庭旭（1999-），男，辽宁辽阳人，硕士研究生，主要研究方向为离子传导膜及液流电池. * 通讯作者，崔福军，E-mail：1012293273@qq.com；吴雪梅，E-mail：xuemeiw@dlut.edu.cn

引用本文：房庭旭，逄 博，崔福军，等. 高分散 COF 基离子传导膜提高全钒液流电池性能[J]. 膜科学与技术，2025，45(4)：95-103，112.

Citation：Fang T X，Pang B，Cui F J，*et al*. High dispersion of COF in ion conduction membranes improving the performance of vanadium redox flow battery[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(4)：95-103，112.

上的酰氨基固定醛单体，后浸泡于溶有氨单体的溶液中，仅在膜表面生长出约 3 μm 的 COF 层。Zhang 等[20]把两种 COF 单体与聚合物溶液共混浇铸，成膜过程中原位生成 COFs，可以改善 COFs 与聚合物间相容性，但仍会发生 COFs 生长过快而团聚的现象。因此，设计高分散 COFs 基离子传导膜的制备策略，仍然面临挑战。

本文提出一种单体浇铸-原位生长制备高分散 COF 基离子传导膜的新方法。先将磺酸氨单体溶液与硫酸酯化聚苯并咪唑（$PBIOSO_3H$）铸膜液混合浇铸成前驱体膜，膜中聚合物与单体间具有强氢键相互作用，可以使单体在聚合物分子链间均匀分布；然后通过溶剂热法，在膜中原位限域生长磺酸共价有机框架（SCOF），实现了 COF 在聚合物膜中的纳米级均匀分散。

1 实验

1.1 实验材料

2,4,6-三甲酰基间苯三酚（Tp）、2,5-二氨基苯磺酸（Pa-SO_3H）、无水碳酸钾，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；1,3-丙二醇环硫酸酯、冰乙酸、二氧六环、均三甲苯，上海麦克林生化科技股份有限公司；聚苯并咪唑（PBI），上海均胜塑料科技有限公司；二氯甲烷、二甲基亚砜、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲醇、乙酸，天津大茂化工有限公司；Nafion212 膜，美国杜邦公司。

1.2 SCOF 粉末制备方法

在 15 mL Schlenk 瓶中依次加入 0.5 mmol Tp、0.75 mmol Pa-SO_3H、5 mL 二氧六环/均三甲苯（体积比为 1∶4）、1 mL 6 mol/L 乙酸水溶液。超声 30 min后，将悬浊液在 77 K（液氮）中快速冷冻，循环脱气三次。120 ℃反应 72 h。产物用四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇洗涤后，60 ℃干燥过夜。得到 SCOF 粉末。

1.3 复合膜的制备方法

根据本课题组方法[21]制备硫酸酯化聚苯并咪唑膜（$PBIOSO_3H$）。在氮气气氛下，将 1.8 g 的 PBI 粉末和 5 g 的 K_2CO_3 粉末加入到 180 mL 二甲基亚砜中，在 80 ℃下搅拌 2 h，然后在 40 ℃下加入 5 g 的 1,3-丙二醇环硫酸酯。反应 24 h 后，用乙酸乙酯沉淀溶液。沉淀物用水和乙醇净化，直到溶液变成无色。然后用烘箱在 80 ℃下烘干沉淀。将干燥后的沉淀物用二甲基亚砜溶解，制得 1%（质量分数）的溶液，将溶液浇铸到大小为 4 cm×4 cm 的玻璃板上，80 ℃烘干，得到 $PBIOSO_3H$ 膜，通过滴定法测得其离子交换容量（IEC）为 1.08 mmol/g，其化学结构如图 1 所示。

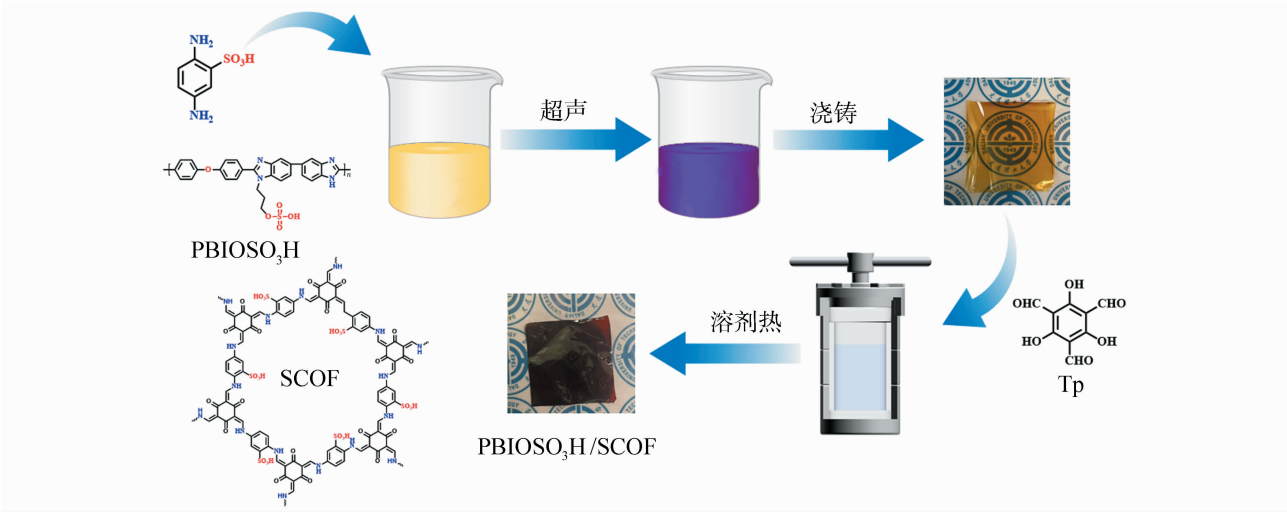


图 1 $PBIOSO_3H$/SCOF 膜的化学结构和制备流程

Fig. 1 Chemical structure and preparation process of $PBIOSO_3H$/SCOF membrane

高分散 COF 基离子传导膜（$PBIOSO_3H$/SCOF）的制备方法如图 1 所示。将 10 mg 的 Pa-SO_3H 粉末加入到 8 mL 的 $PBIOSO_3H$ 溶液中，超声 30 min，将溶液浇铸到大小为 4 cm×4 cm 的玻璃板上，80 ℃烘干，得到深黄色透明的前驱体膜，其中单体添加量为 7.5%（质量分数）。将膜浸泡在溶有15 mg Tp 的 40 mL 二氯甲烷中，滴加 1 mL 冰乙酸。120 ℃反应 3 d，得到深红色膜（$PBIOSO_3H$/

SCOF)。所有膜均在 3 mol/L 的 H_2SO_4 中浸泡 24 h后进行测试。

1.4　复合膜的表征

通过场发射扫描电镜(NOVA NanoSEM450,美国 FEI 公司)和场发射透射电镜(FEI Tecnai G2 F30,美国 FEI 公司)对膜的形貌进行表征。通过电子万能试验机(CMT8502,深圳市新三思材料有限公司)对膜进行机械性能测试。

膜的吸水率和溶胀率测试:将裁剪成一定大小的膜浸泡于去离子水中 24 h,滤纸吸干表面水分,测量湿膜的质量与长度。将湿膜在 60 ℃真空烘箱中干燥 24 h 后,测量干膜的质量和尺寸。每个样品平行测试三次,以确保实验结果的准确性。膜的吸水率(WU)和溶胀率(SR)通过式(1)和式(2)计算。

$$WU=\frac{W_{wet}-W_{dry}}{W_{dry}}\times 100\% \tag{1}$$

$$SR=\frac{L_{wet}-L_{dry}}{L_{dry}}\times 100\% \tag{2}$$

式中:W_{wet} 和 W_{dry} 为湿膜和干膜的质量,mg;L_{wet} 和 L_{dry} 为湿膜和干膜的长度,mm。

使用电化学工作站(IVIUMSTAT,荷兰 Ivium 公司),室温下测试膜的质子传导率和面电阻,每个样品测试三次。采用四电极法,将洗至中性的 4.0 cm×0.5 cm 样品膜进行质子传导率测试,测试频率范围为 1～10^5 Hz。膜的质子传导率(σ)通过式(3)计算。将有效面积为 3.2 cm^2 的膜安装在充满 3 mol/L 硫酸溶液的导电池中,测量导电池的有膜电阻(r_1)。将膜取下,测量导电池的无膜电阻(r_2)。膜的面电阻(AR)通过式(4)计算。

$$\sigma=\frac{L}{DWR} \tag{3}$$

$$AR=(r_1-r_2)\times A \tag{4}$$

式中:σ 为膜的质子传导率,mS/cm;L 为检测电极之间的距离,cm;D 为膜的厚度,mm;W 为膜的宽度,mm;R 为所测量出膜的电阻,Ω;AR 为膜的面电阻,Ω·cm^2;r_1 为有膜电阻,r_2 为无膜电阻,Ω;A 为膜的有效面积,cm^2。

利用 H 型扩散池测量膜的 VO^{2+} 离子渗透率。将膜安装在 H 型扩散池中间,两侧分别加入 50 mL 1.5 mol/L VO^{2+},3 mol/L H_2SO_4 溶液和 50 mL 1.5 mol/L $MgSO_4$,3 mol/L H_2SO_4 溶液。每过一定时间从 $MgSO_4$ 侧扩散池取样,利用紫外分光光度计(TU-1900,北京普析通用仪器有限责任公司)测量样品在 762 nm 处的吸光度。通过浓度和吸光度标准曲线得到 VO^{2+} 浓度。膜的钒渗透率(P)和离子选择性(S)分别通过式(5)和式(6)计算。

$$P=\frac{V_B L}{C_A A}\frac{dC_B}{dt} \tag{5}$$

$$S=\frac{\sigma}{P} \tag{6}$$

式中:P 为膜的钒渗透率,cm^2/s;V_B 为 $MgSO_4$ 溶液体积,mL;A 为膜的有效面积,cm^2;L 为膜的厚度,cm;C_A 为 VO^{2+} 侧 VO^{2+} 的浓度,mol/L;t 为扩散时间,s;C_B 为 $MgSO_4$ 侧 VO^{2+} 随时间变化的浓度,mol/L;S 为膜的离子选择性,S·s/cm^3。

1.5　复合膜的电池性能测试

通过蓝电电池测试系统(CT2001A,武汉蓝电电子公司)进行电池充放电测试,电压范围为0.8～1.65 V。负极电解液为 1.5 mol/L V^{2+}/V^{3+}/3 mol/L H_2SO_4,正极电解液为 1.5 mol/L VO^{2+}/VO^{2+}/3 mol/L H_2SO_4。电池的库仑效率(CE),电压效率(VE)和能量效率(EE)通过式(7)～(9)计算。

$$CE=\frac{\int I_d dt}{\int I_c dt}\times 100\% \tag{7}$$

$$EE=\frac{\int V_d I_d dt}{\int V_c I_c dt}\times 100\% \tag{8}$$

$$VE=\frac{EE}{CE}\times 100\% \tag{9}$$

式中:I_c 和 I_d 分别为电池的充放电电流,mA;V_c 和 V_d 分别为电池的充放电电压,V。

2　结果与讨论

2.1　化学结构及形貌表征

采用傅里叶变换红外光谱表征了 $PBIOSO_3H$/SCOF 复合膜的化学结构。如图 2 所示,在 $PBIOSO_3H$膜的红外谱图中,805 cm^{-1} 处检测到了硫酸酯基的 C－O－S 特征峰以及芳烃侧链的 $-CH_2-$特征峰(2 963 cm^{-1}),表明硫酸酯基侧链的成功接枝。本课题组研究表明[20],硫酸酯基团比磺酸基团酸性更强,更有利于质子传导。原位生长 COF 后,$PBIOSO_3H$/SCOF 复合膜的红外谱图中,在 1 571 cm^{-1} 和 1 243 cm^{-1} 处分别出现了对应于

SCOF 发生烯醇-酮互变异构的 C═C 键和 C—N 键的伸缩振动峰，证明在 $PBIOSO_3H$ 膜中原位合成了 SCOF。

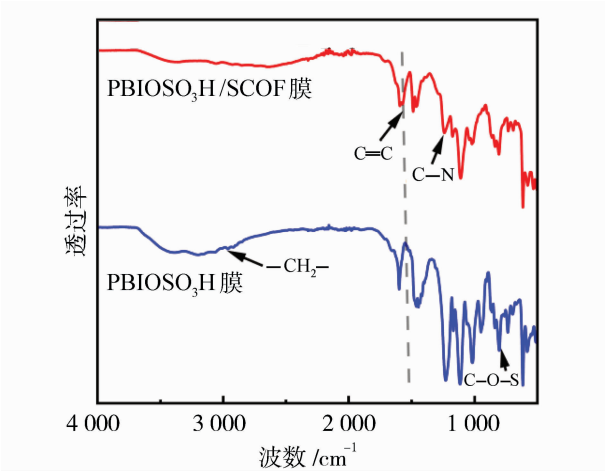


图 2 $PBIOSO_3H$ 和 $PBIOSO_3H$/SCOF 膜的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of $PBIOSO_3H$ and $PBIOSO_3H$/SCOF membranes

通过 Material Studio 对 $PBIOSO_3H$ 和 Pa-SO_3H 进行分子动力学模拟，径向分布函数(RDF)曲线如图 3 所示。$PBIOSO_3H$ 中的硫酸酯基(OSO_3H)与 Pa-SO_3H 单体中的氨基基团(NH_2)在 1.83 Å(1 Å=10^{-10} m)处出现氢键峰，表明硫酸酯基与氨基产生较强的氢键相互作用，可以将 Pa-SO_3H 单体定位在硫酸酯基团周围，有利于 Pa-SO_3H 单体在前驱体膜中的均匀分散。

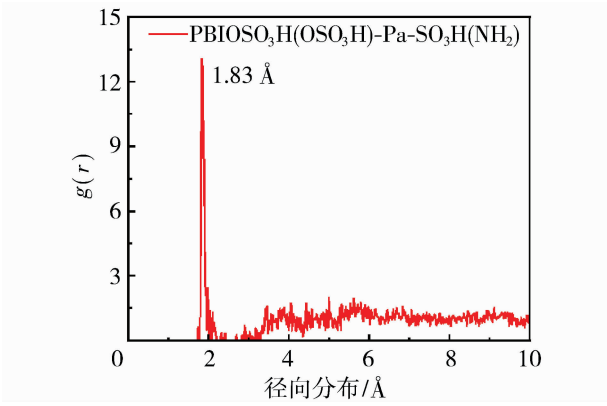


图 3 径向分布函数模拟

Fig. 3 Simulation of the radial distribution function

图 4 为 $PBIOSO_3H$ 膜和 $PBIOSO_3H$/SCOF 膜的微观形貌电镜照片。从图 4(a)～(d)扫描电镜照片可以看出，对比 $PBIOSO_3H$ 膜，通过溶剂热法原位生长 SCOF 后，膜的表面、断面看不出颗粒明显团聚。进一步对膜断面进行透射电镜表征，由图 4(e)可以看出，纳米级 SCOF 颗粒较均匀地分散在 $PBIOSO_3H$ 膜断面，尺寸大小约 10～50 nm。继续采用高倍透射电镜放大膜断面，由图 4(f)可以看出，膜内存在晶区和非晶区，其中晶区的晶格条纹间距为 3.27 Å，与文献中[22]SCOF 的晶格条纹间距相符，表明 SCOF 在膜内成功合成并具有较好的结晶度。

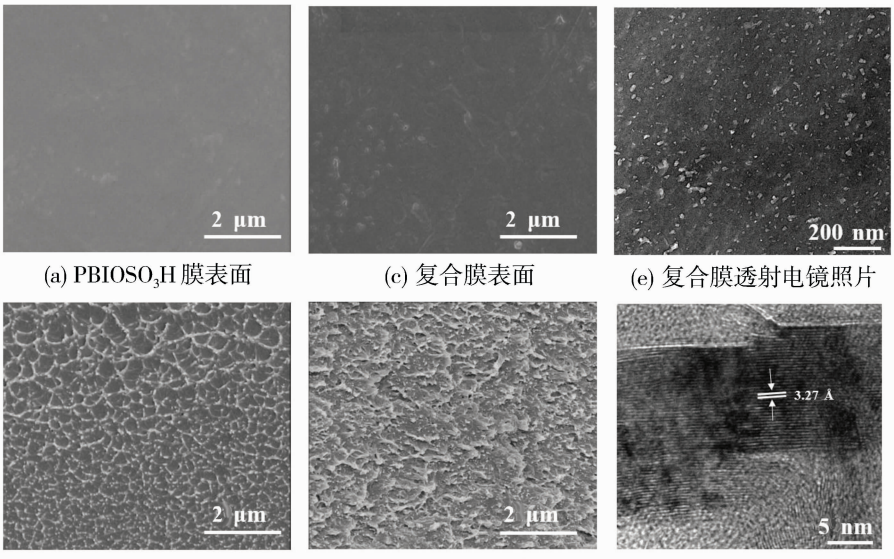


图 4 $PBIOSO_3H$ 和 $PBIOSO_3H$/SCOF 膜的扫描电镜和透射电镜图

Fig. 4 SEM imagines and TEM imagines of $PBIOSO_3H$ and $PBIOSO_3H$/SCOF membranes

对 SCOF 粉末和 $PBIOSO_3H$/SCOF 膜进行 XRD 测试,如图 5(a)所示,SCOF 粉末 XRD 测试谱图中在 4.87°和 26.85°出现了对应于(100)晶面和(001)晶面的衍射峰,利用布拉格方程计算 26.85°处对应(001)晶面的衍射峰的晶格条纹间距为 3.31 Å,与透射电镜看到的晶格间距大小相对应。$PBIOSO_3H$/SCOF 复合膜在 5.5°左右出现对应于 SCOF 粉末(100)晶面衍射峰,在 19.3°出现 $PBIOSO_3H$ 基膜的无定形宽峰,进一步证明 SCOF 在膜内的成功合成。如图 5(b)所示,对有无 SCOF 的膜进行 BET 测试表明,SCOF 的加入显著提高了复合膜的比表面积(从 18.34 m^2/g 提高到了 119.39 m^2/g)。复合膜存在着一个较宽的孔径分布(约 2～5 nm),并且孔径大于对应于 XRD 中(100)晶面 4.87°处的衍射峰所计算出的孔径(约 1.4 nm),这可能是在膜内原位合成的 SCOF 孔内穿插聚合物链段所导致。

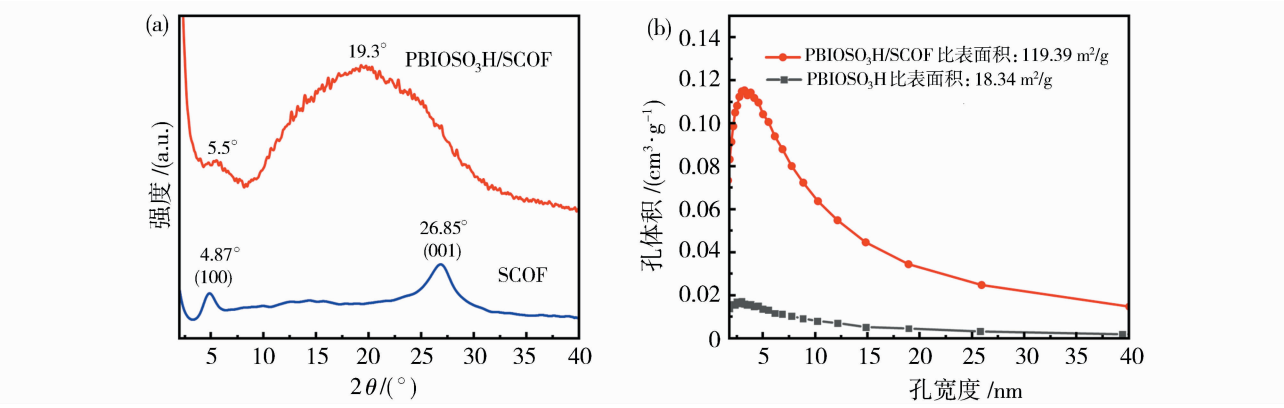


图 5　XRD 测试结果(a);BET 孔径分布(b)

Fig. 5　XRD spectra (a); BET pore size distribution (b)

上述结果表明,本文提出的单体浇铸-原位生长方法,通过硫酸酯化聚苯并咪唑与磺酸氨单体间的强氢键相互作用,在膜中均匀分散单体并原位限域生长磺酸共价有机框架,实现了 COF 在聚合物膜中的纳米级均匀分散,解决了 COF 颗粒在膜中易团聚的问题。

2.2　复合膜的基础性能

不同种类膜的吸水、溶胀性能如图 6(a)和(b)所示。可以看出,$PBIOSO_3H$/SCOF 膜的吸水率(27.6%)达到 $PBIOSO_3H$ 膜(14.1%)的近两倍,而溶胀率却减小了 25.0%($PBIOSO_3H$ 膜 3.6%,$PBIOSO_3H$/SCOF膜 2.7%)。SCOF 的多孔结构和丰富的亲水磺酸基团提高了复合膜的吸水能力,其刚性框架结构有效限制了复合膜的溶胀程度,有利于复合膜提高质子传导能力、降低钒离子渗透性。如图 5(c)和 5(d)所示,掺杂 SCOF 后,复合膜的拉伸强度($PBIOSO_3H$ 膜 66.9 MPa,$PBIOSO_3H$/SCOF 膜 69.3 MPa)和断裂伸长率($PBIOSO_3H$ 膜 13.3%,$PBIOSO_3H$/SCOF 膜 16.1%)均有所增大,也表明 SCOF 与 $PBIOSO_3H$ 间相容性较好。SCOF 的刚性结构一定程度上提高了复合膜的机械强度,其拉伸强度达到 Nafion212(12.1 MPa)的 5.7 倍。

图 7 为不同种类膜的质子传导率、面电阻和钒离子渗透率的比较。从图 7(a)可以看出,$PBIOSO_3H$/SCOF 复合膜的质子传导率比 $PBIOSO_3H$膜提高了 89.7%($PBIOSO_3H$ 膜 35.0 mS/cm,$PBIOSO_3H$/SCOF 膜 66.4 mS/cm),也高于 Nafion 212(59.2 mS/cm)。如图 7(b)所示,$PBIOSO_3H$/SCOF 膜的面电阻(1.8 Ω·cm^2)相较于$PBIOSO_3H$膜(3.5 Ω·cm^2)降低了 48.6%。复合膜质子传导能力提升主要得益于膜中 SCOF 的密集磺酸基团和规整框架结构构建的有序质子传导通道。原位生长 SCOF 后,SCOF 刚性框架结构使复合膜溶胀率降低,SCOF 中亚胺 N 质子化产生钒离子 Donnan 排斥[23]以及磺酸基团吸附钒离子产生缩孔效应(孔径减小到 0.86 nm),均有利于降低复合膜的钒离子渗透率[18]。如图 7(c)所示,$PBIOSO_3H$/SCOF 膜的钒离子渗透率(1.9×10^{-9} cm^2/s)比 $PBIOSO_3H$ 膜(2.5×10^{-9} cm^2/s)降低了 24.0%,比 Nafion212(2.9×10^{-8} cm^2/s)降低一个数量级。因此,$PBIOSO_3H$/SCOF 膜的质子/钒离子选择性达到 3.5×10^7 S·s/cm^3,较 $PBIOSO_3H$(1.4×10^7 S·s/cm^3)膜提高了 1.5 倍,达到 Nafion212(2.0×10^6 S·s/cm^3)的17.5 倍。

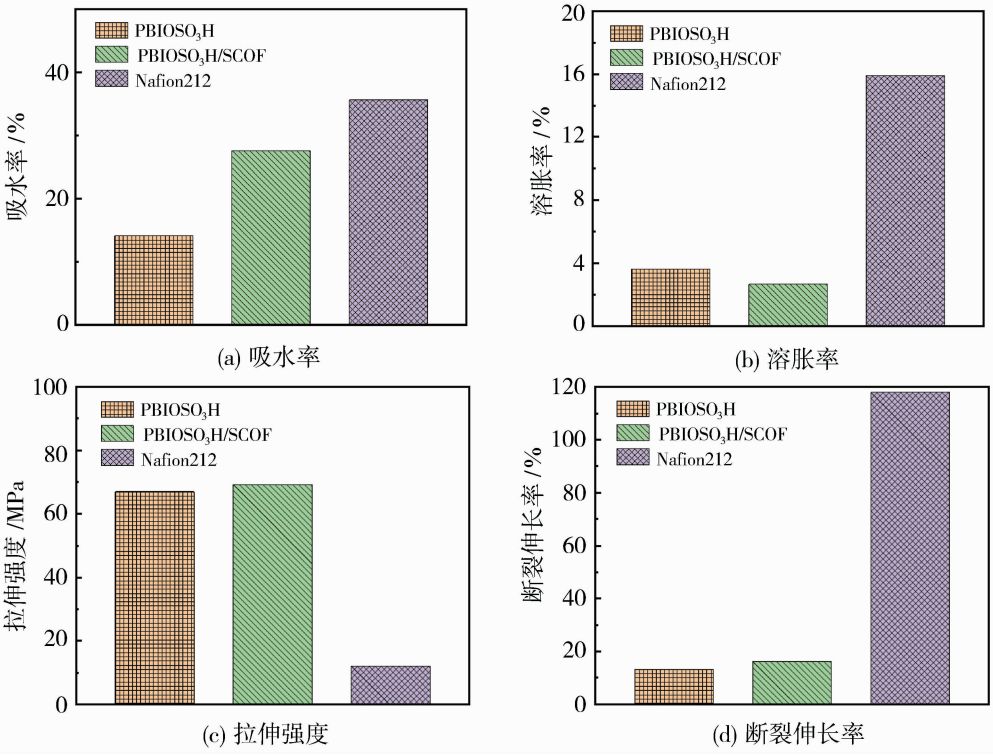


图 6　$PBIOSO_3H$、$PBIOSO_3H$/SCOF 和 Nafion212 膜的吸水溶胀和机械性能

Fig. 6　Wate swelling and mechanical properties of $PBIOSO_3H$, $PBIOSO_3H$/SCOF and Nafion212 membranes

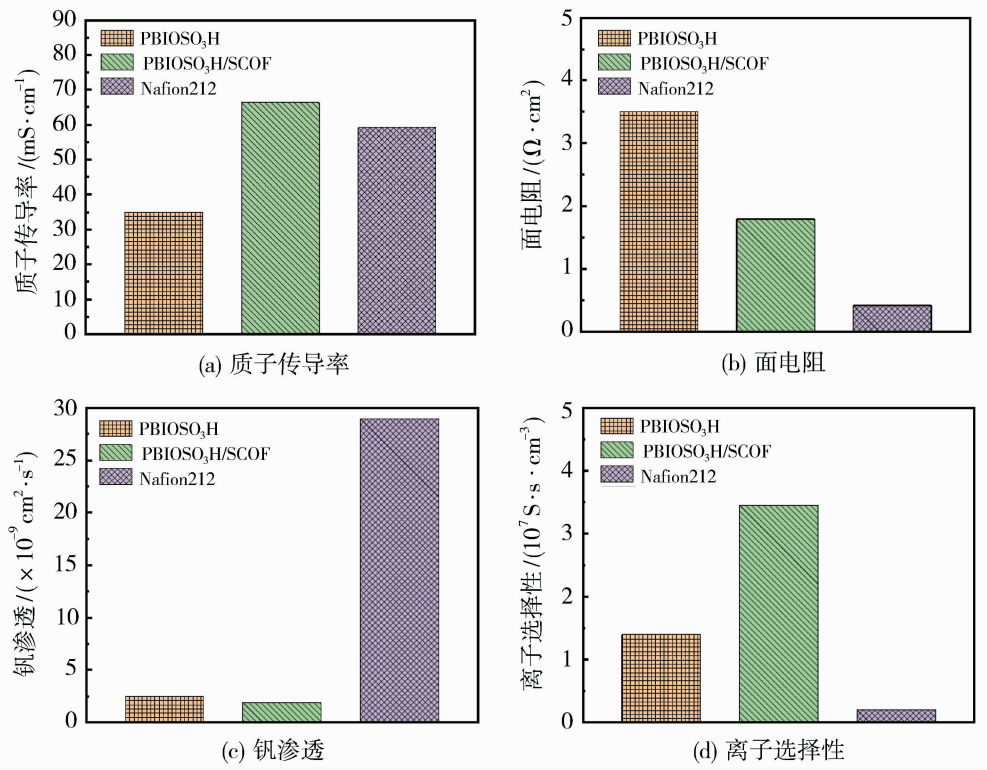


图 7　$PBIOSO_3H$、$PBIOSO_3H$/SCOF 和 Nafion212 膜的质子电导率(a)、面电阻(b)、钒渗透率(c)和离子选择性(d)

Fig. 7　The proton conductivity (a), surface resistance (b), permeability (c) and selectivity (d) of $PBIOSO_3H$, $PBIOSO_3H$/SCOF and Nafion212 membranes

2.3　复合膜的全钒液流电池性能

库仑效率代表充放电容量之比,主要受钒离子交叉渗透的影响。如图 8(a)所示,在电流密度 200 mA/cm^2 下,PBIOSO$_3$H/SCOF 膜的库仑效率为99.1%,略高于 PBIOSO$_3$H 膜(98.3%),高于 Nafion212膜(97.1%),与钒离子渗透规律一致,表明 SCOF 通过增强复合膜的阻钒性能提高电池的库仑效率。电压效率是平均放电电压和平均充电电压的比值,与电池充放电过程中电池的极化有关。如图 8(b)所示,随着电流密度提高,电压效率会逐渐降低。可以看到,PBIOSO$_3$H/SCOF 膜的电池电压效率最高,在电流密度 60～200 mA/cm^2 下,电压效率为 94.5%～80.3%,远高于 PBIOSO$_3$H 膜(87.2%～68.9%)和Nafion212膜(89.1%～72.0%)。COF 有序的离子传导通道有效地提高了膜的质子传导能力,从而减小了电池极化,提高了电压效率。综合膜的库仑效率和电压效率,如图 8(c)所示,PBIOSO$_3$H/SCOF 膜显示出最高的能量效率,在 200 mA/cm^2 下达到 79.5%,高于 PBIOSO$_3$H 膜(68.1%)和 Nafion212 膜(69.9%)。PBIOSO$_3$H/SCOF 膜也显示出较好的循环稳定性。如图 7(d)所示,在 200 mA/cm^2 下,电池稳定运行超过 200 循环。对测试前后的膜进行红外光谱测试分析,可以看到,复合膜的红外特征峰基本保持不变,表明复合膜具有良好的循环稳定性。如图 9 所示,将本工作与近年来文献发表的用于全钒液流电池的 COFs 基离子传导膜的能量效率对比[15,18,23-32],表明 PBIOSO$_3$H/SCOF 膜具有较好的性能。

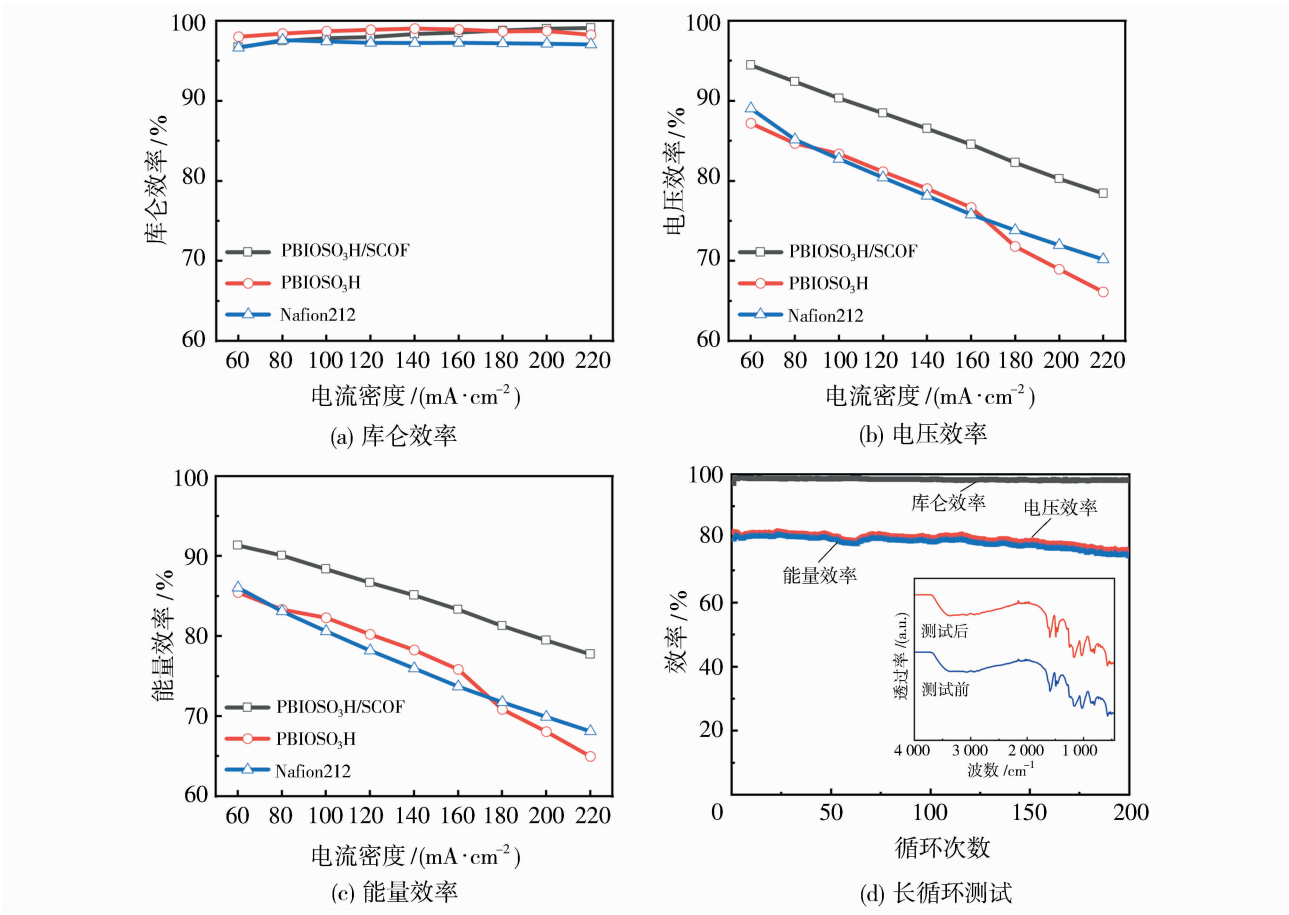


图 8　PBIOSO$_3$H、PBIOSO$_3$H/SCOF 和 Nafion212 膜的单电池性能[(a)～(c)];200 mA/cm^2 下 PBIOSO$_3$H/SCOF 膜的长循环测试和测试前后红外谱图(d)

Fig. 8　The single cell performance of PBIOSO$_3$H, PBIOSO$_3$H/SCOF and Nafion212 membranes [(a)～(c)]; VRFB cycling test of PBIOSO$_3$H/SCOF membrane at current density of 200 mA/cm^2 and FTIR spectra of PBIOSO$_3$H/SCOF membrane (d)

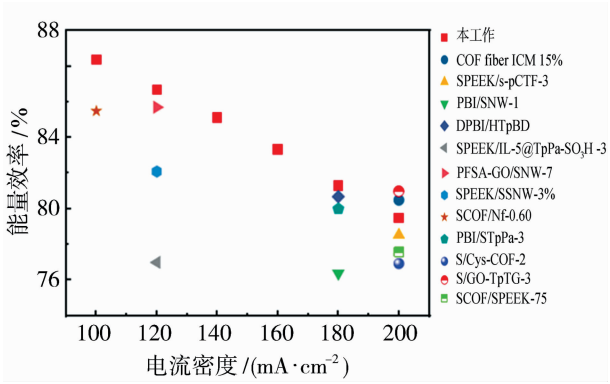


图 9 电池性能比对[15,18,23-32]

Fig. 9 Battery performance comparison[15,18,23-32]

3 结论

本文提出单体浇铸-原位生长法，设计制备了高分散磺酸共价有机框架掺杂的硫酸酯化聚苯并咪唑复合膜。硫酸酯化聚苯并咪唑与磺酸氨单体间具有强氢键相互作用，在 PBIOSO$_3$H 膜内原位限域生长出均匀分散的 SCOF 纳米片，其尺寸约 10～50 nm，晶格条纹间距为 3.27 Å，具有较好的结晶度。与硫酸酯化聚苯并咪唑膜相比，引入 SCOF 多孔刚性框架结构提高了复合膜的吸水率（近两倍），抑制了膜的溶胀（减小 25.0%），显著提高了复合膜的质子传导率（从 35.0 mS/cm 增加到 66.4 mS/cm），面电阻降低了 48.6%。优异的基础性能显著提高了复合膜的电池性能，200 mA/cm^2 下，复合膜的全钒液流电池能量效率达到了 79.5%，远高于硫酸酯化聚苯并咪唑膜（68.1%）和商业化的 Nafion212膜（69.9%）。

参考文献：

[1] 贾传坤，王 庆. 高能量密度液流电池的研究进展[J]. 储能科学与技术，2015，4(05)：467-475.

[2] 陈寅超. 储能技术在光伏并网发电系统中的应用[J]. 集成电路应用，2024，41(12)：314-315.

[3] Deguenon L，Yamegueu D，Moussa Kadri S，*et al*. Overcoming the challenges of integrating variable renewable energy to the grid：A comprehensive review of electrochemical battery storage systems[J]. J Power Sources，2023，580：233343.

[4] 李章溢，房 凯，刘 强，等. 储能技术在电力调峰领域中的应用[J]. 电器与能效管理技术，2019(10)：69-73.

[5] 胡永强. 分布式储能系统在电力负荷管理中的应用研究[J]. 城市建设理论研究(电子版)，2025(3)：1-3.

[6] Zhao N，Platt A，Riley H，*et al*. Strategy towards high ion selectivity membranes for all-vanadium redox flow batteries[J]. J Energy Storage，2023，72：108321.

[7] Cao S，Tan J，Ma L，*et al*. Covalent organic frameworks-based functional separators for rechargeable batteries：Design，mechanism，and applications[J]. Energy Storage Mater，2024，66：103232.

[8] Pang B，Du R，Chen W，*et al*. Self-supporting sulfonated covalent organic framework as a highly selective continuous membrane for vanadium flow battery[J]. Energy Storage Mater，2024，67：103293.

[9] 曹鹏程，吴和培，刘 浩，等. 全钒液流电池电解液及隔膜研究进展[J]. 化工生产与技术，2024，30(06)：13-17.

[10] Bui T T，Shin M，Abbas S，*et al*. Sulfonated para-polybenzimidazole membranes for use in vanadium redox flow batteries[J]. Adv Energy Mater，2024：2401375.

[11] Sharma J，Kulshrestha V. Advancements in polyelectrolyte membrane designs for vanadium redox flow battery (VRFB)[J]. Results Chem，2023，5：100892.

[12] Geng K，He T，Liu R，*et al*. Covalent organic frameworks：design，synthesis，and functions[J]. Chem Rev，2020，120(16)：8814-8933.

[13] Yuan S，Li X，Zhu J，*et al*. Covalent organic frameworks for membrane separation[J]. Chem Soc Rev，2019，48(10)：2665-2681.

[14] Cao L，Wu H，Cao Y，*et al*. Weakly humidity-dependent proton-conducting cof membranes[J]. Adv Mater，2020，32(52)：2005565.

[15] Di M，Hu L，Gao L，*et al*. Covalent organic framework (COF) constructed proton permselective membranes for acid supporting redox flow batteries[J]. Chem Eng J，2020，399：125833.

[16] Wang R，Shi X，Xiao A，*et al*. Interfacial polymerization of covalent organic frameworks (COFs) on polymeric substrates for molecular separations[J]. J Membr Sci，2018，566：197-204.

[17] Liu H，Liu M，Zhang Y，*et al*. Ultrahigh ion selectivity composite membrane contained cationic covalent organic nanosheets for vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci，2025，713：123314.

[18] Wang J，Xu W，Xu F，*et al*. A polybenzimidazole-covalent organic framework hybrid membrane with highly efficient proton-selective transport channels for

vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci, 2024, 695: 122470.
[19] Wang Y, Ren L, Wang J, *et al*. In-situ growth of anionic covalent organic frameworks efficaciously enhanced the monovalent selectivity of anion exchange membranes[J]. J Membr Sci, 2022, 659: 120818.
[20] Zhang L, Gao Z, Kong Y, *et al*. Enhanced mechanical property and proton conductivity of polybenzimidazole membrane by in-situ synthesized ionic covalent organic framework[J]. J Membr Sci, 2024, 708: 123088.
[21] Pang B, Zhang Q, Yan X, *et al*. Superior acidic sulfate ester group based high conductive membrane for vanadium redox flow battery[J]. J Power Sources, 2021, 506: 230203.
[22] Li Q, Gao H, Zhao Y, *et al*. Covalent organic framework interlayer spacings as perfectly selective artificial proton channels[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(23): e202402094.
[23] Xie G, Cui F, Zhao H, *et al*. Free-standing cof nanofiber in ion conductive membrane to improve efficiency of vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci, 2024, 708: 123052.
[24] Xu W, Wang Y, Wu Y, *et al*. Sub-2-nm channels within covalent triazine framework enable fast proton-selective transport in flow battery membrane[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(21): 2300138.
[25] Di M, Sun X, Hu L, *et al*. Hollow cof selective layer based flexible composite membranes constructed by an integrated "casting-precipitation-evaporation" strategy [J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(22): 2111594.
[26] Meng X, Peng Q, Wen J, *et al*. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery enabled by the incorporation of ionic liquid-covalent organic framework complex[J]. J Appl Polym Sci, 2023, 140(18): e53802.
[27] Meng X, Peng Q, Peng L, *et al*. In situ growth of covalent organic framework on graphene oxide nanosheet enable proton-selective transport in flow battery membrane[J]. J Power Sources, 2024, 609: 234690.
[28] Li J, Xu F, Chen Y, *et al*. Sulfonated poly(ether ether ketone)/sulfonated covalent organic framework composite membranes with enhanced performance for application in vanadium redox flow batteries[J]. ACS Appl Energ Mater, 2022, 5(12): 15856-15863.
[29] Pang B, Du R, Chen W, *et al*. Self-supporting sulfonated covalent organic framework as a highly selective continuous membrane for vanadium flow battery[J]. Energy Storage Mater, 2024, 67: 103293.
[30] Xu W, Xu J, Yi Z, *et al*. Zwitterionic channels within covalent organic frameworks facilitate proton-selective transport for flow battery membrane[J]. Chem Eng Sci, 2024, 299: 120468.
[31] Zhang Y, Liu H, Liu M, *et al*. Enhanced selectivity of speek membrane incorporated covalent organic nanosheet crosslinked graphene oxide for vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci, 2025, 714: 123410.
[32] Afzal, Ren Y, Wang S, *et al*. Highly proton-conductive and stable sulfonated covalent organic framework hybrid membrane for vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci, 2025, 722: 123863.

High dispersion of COF in ion conduction membranes improving the performance of vanadium redox flow battery

FANG Tingxu[1], *PANG Bo*[1], *CUI Fujun*[2],
JIANG Xiaobin[1], *WU Xuemei*[1], *HE Gaohong*[1]

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Research and Development Center of Membrane Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Panjin Institute of Industrial Technology, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract: A novel preparation method for high dispersing COF-based composite membranes was proposed through a monomer-casting followed by solvothermal in-situ growth strategy. The strong hydrogen bonding interactions between sulfonated polybenzimidazole ($PBIOSO_3H$) and sulfonated amine monomer

(下转第 112 页)

principle of permitting oil passage while blocking water, it is necessary to prepare a superhydrophobic/lipophilic separation membrane. A hydrophobic/lipophilic SiO_2/PTFE (SP) membrane was fabricated by depositing a self-synthesized alkyl SiO_2 impregnating solution onto a polytetrafluoroethylene (PTFE) substrate via vacuum filtration. The surface characteristics and oil-water separation performance of the SP membrane were systematically investigated. Results revealed that the alkyl SiO_2-modified PTFE membrane exhibited a micro-nano hierarchical rough structure, which significantly enhanced its hydrophobicity and lipophilicity. At an alkyl SiO_2 deposition amount of 1 956 mg/m^2, the membrane achieved a water contact angle of 154°, with oil droplets fully permeating within 1 second. The SP membrane demonstrated enhanced separation efficiency and permeation flux when processing *n*-hexadecane/water mixtures as the oil concentration increased. At an oil-water ratio of 3 ∶ 1(quality ratio), the separation efficiency for *n*-hexadecane reached 98.31%, with a permeation flux (−0.09 MPa) of 992 L/(m^2 · h). For various mixtures, including *n*-hexane/water, *n*-decane/water, *n*-hexadecane/water, and Isopar G/water, the separation efficiencies of SP membrane exceeded 98%. The corresponding permeation fluxes (−0.09 MPa) are 2 574, 1 781, 992, and 3 007 L/(m^2 · h), respectively. Additionally, when handling *n*-hexane and *n*-hexadecane oil-in-water emulsions, the separation efficiencies of SP membrane maintained above 97%, with permeation fluxes (−0.09 MPa) of 512 and 230 L/(m^2 · h), respectively. The water content in the oil phase obtained through oil-water or emulsion separation using the SP membrane was below 0.01%. After undergoing 10 usage cycles, the SP membrane retained a separation efficiency greater than 96% for *n*-hexadecane/water mixtures, with a permeation flux attenuation rate of less than 7%, showcasing outstanding oil-water separation capabilities.

Key words: alkyl silica; PTFE membrane; hydrophobic and lipophilic; oil-water separation

(上接第 103 页)

enabled the uniform dispersion of monomer in the precursor membrane, and the in-situ confined growth of sulfonic acid-functionalized covalent organic framework (SCOF), effectively addressing the aggregation issue of COFs in membranes. The incorporation of sulfonic COF significantly enhanced membrane performance: proton conductivity increased by 89.7%, surface resistance decreased by 48.6%, and proton/vanadium ion selectivity improved 1.5-fold. When applied in vanadium redox flow battery, the composite membrane demonstrated superior energy efficiency of 79.5% at 200 mA/cm^2, outperforming commercial Nafion212 membrane (69.9%). These results validate that the proposed monomer-casting/in-situ growth approach is effective for fabricating high dispersion of COF in ion-conductive membranes, and thus effectively enhances the performance of vanadium redox flow battery.

Key words: proton exchange membrane; vanadium redox flow batteries; covalent organic frameworks; high dispersion

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告