

氟功能化离子传导膜用于高性能全钒液流电池

王鹤蓉¹, 田力¹, 刘禹芃¹, 陈泽宇¹, 逢博^{1*}, 姜晓滨¹,
崔福军^{2*}, 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: 氢钒离子选择性是全钒液流电池离子传导膜性能的关键指标。现阶段商业化 Nafion 212 膜存在质子传导率低、选择性差的问题, 严重制约全钒液流电池性能的进一步提升。本研究提出氟功能化离子传导膜(PBI-8F), 通过引入含氟功能化侧链, 强化离子传导膜微相分离结构, 离子传导膜内离子簇尺寸提升至约 12 nm, 形成高效氢质子传导通道, 阻隔钒离子。分子动力学模拟发现 PBI-8F 离子传导膜中微相分离能力源自于氟原子与磺酸基团的自聚现象。同时氟功能化憎水侧链的引入, 限制了吸水率(9.8%)与溶胀率(3.2%), 提升了离子传导膜的尺寸稳定性。PBI-8F 膜的面电阻为 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 相较于 PBI 膜下降 69.6%, 钒离子渗透速率保持在 $2.35 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 相比 Nafion 212($3.41 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)降低两个数量级, PBI-8F 膜展现出高氢钒离子选择性。在 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下拥有高库仑效率(99.6%)、电压效率(80.4%)和能量效率(80.1%)。循环前后离子传导膜特征峰没有任何变化, 证明了 PBI-8F 膜拥有优异的 VRFB 性能。

关键词: 质子交换膜; 全钒液流电池; 氟功能化侧链; 氢钒离子选择性

中图分类号: TM912.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0038-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.004

全钒液流电池(VRFB)通过不同价态钒离子电对的氧化-还原反应, 实现化学能与电能的快速转化, 可独立设计电池组件与储罐规模, 解耦功率密度与存储容量, 实现大规模储能^[1-2]。VRFB 核心部件离子传导膜的氢、钒离子(H^+/V^{n+})选择性传导, 直接决定其能量效率和容量衰减性能^[3-4]。微相分离离子传导通道通过在离子传导膜结构中生成亲水微相与憎水微相, 加速质子传导, 阻隔钒离子, 提升氢钒离子选择性^[5]。现阶段, 商业化全氟磺酸膜

(Nafion)在全钒液流电池中获得了广泛的应用, 表现出优异的化学稳定性, 但是 Nafion 膜主链结构为含氟脂肪主链并且磺酸基团所形成的离子簇较大, 所形成的离子传导通道钒离子渗透速率较快, 离子传导膜的 H^+/V^{n+} 离子选择性较低, 严重制约 VRFB 性能提升^[6-7]。

微相分离通道结构可通过设计离子传导膜的亲水相与憎水相的化学结构来实现氢钒离子选择性的提升^[8-9]。其中, 亲水微相通过设计离子传导基团种

收稿日期: 2025-12-31; 修改稿收到日期: 2026-03-25

基金项目: 国家青年基金(C类)(22408039); 国家自然科学基金面上项目(22378042, 22021005); 国家资助博士后人员计划(GZC20240184)

第一作者简介: 王鹤蓉(2005-), 女, 陕西汉中, 研究方向为质子交换膜材料。* 通讯作者, 逢博, E-mail: pangb@dlut.edu.cn; 崔福军, E-mail: 1356419627@qq.com

引用本文: 王鹤蓉, 田力, 刘禹芃, 等. 氟功能化离子传导膜用于高性能全钒液流电池[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 38-46.

Citation: Wang H R, Tian L, Liu Y P, et al. Fluorine functionalized ion-conductive membrane for high-performance vanadium flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 38-46.

类,获得不同的离子传导特性。比如在离子传导膜中接枝磺酸基团^[10](R-SO₃⁻)或硫酸酯基团^[11](R-OSO₃⁻)等阳离子传导基团,传导含有正电氢质子,同时能够加剧钒离子传导渗透;通过接枝三甲胺^[12][R-N(CH₃)₃⁺]、咪唑^[13][R-N₂(C₃H₅)⁺]等阴离子传导基团,与阳离子传导基团相结合,构建两性微相分离离子传导通道,通道中 Donnan 效应增强,易排斥钒离子,降低钒离子渗透速率,但是氢质子传导阻力大,另外由于阴离子和阳离子传导基团之间的静电力,易发生分子交联,难于制备均相铸膜液^[14]。因此,设计高 H⁺/Vⁿ⁺ 离子选择性膜用于全钒液流电池,仍然面临挑战。

本研究提出氟功能化高选择性离子传导膜用于全钒液流电池,通过将硫酸酯化的聚苯并咪唑离子传导膜进行氟功能化修饰,修饰完成后氟侧链与硫酸酯阳离子传导基团协同,增强微相分离成簇能力,形成高效氢质子传导通道,阻隔钒离子,提升 H⁺/Vⁿ⁺ 离子选择性,拥有优异的 VRFB 性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

无水碳酸钾、3-(全氟丁烷)-1,2-环氧乙烷,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,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,天津大茂化工有限公司;Nafion 212 膜,美国杜邦公司。

1.2 硫酸酯基 PBI 离子传导膜(PBI-OSO₃H)制备

PBI-OSO₃H 离子传导膜的制备过程如图 1 所示合成路线。具体实验操作如下:首先,将 10 g PBI 聚合物完全溶解于 100 mL DMSO 溶剂中,形成均一的溶液体系。随后,向该溶液中加入 5 g 无水 K₂CO₃ 粉末。反应体系在氩气保护下维持 80 °C 恒温条件,持续机械搅拌 4 h 完成第一步反应。待反应温度降至 60 °C 后,在保持惰性气氛的条件下,加入计量好的 1,3-丙二醇环硫酸酯固体,继续反应 12 h。反应终止后,将混合溶液缓慢倒入乙酸乙酯沉淀剂中,立即生成白色块状沉淀物。通过多次离心洗涤去除残余反应物,直至洗涤液呈无色。将纯化后的沉淀真空干燥后,重新溶解于适量 DMSO 配制成均质成膜液。取 5 mL 该溶液均匀滴加于玻璃基板上,置于 80 °C 恒温烘箱中热烘 12 h,最终制得厚度为 20~30 μm 的 PBI-OSO₃H 膜材料。

1.3 氟功能化硫酸酯基 PBI 离子传导膜(PBI-8F)制备

图 1 展示了全氟丁烷侧链功能化 PBI-OSO₃H 离子传导膜的合成路径。具体实验操作如下:将 30 mL 预先制备的 PBI-OSO₃H 溶液转移至 50 mL 圆底烧瓶中,在氩气保护和 60 °C 恒温条件下,加入精确计量的 3-(全氟丁烷)-1,2-环氧乙烷液体。反应体系安装磁力搅拌转子匀速搅拌,烧瓶接口处用橡胶塞密封以确保反应体系密闭性,持续反应 12 h。反应终止后,将获得的棕黄色均相溶液在 10 000 r/min 离心力下分离 7 min,收集上层澄清液体作为成膜工作液。取 5 mL 成膜液,均匀滴加在清洗过的玻璃基板表面,随后转移至 80 °C 鼓风干燥箱中进行热烘处理。最终制得厚度为 20~30 μm 的全氟丁基侧链接枝的 PBI-OSO₃H 膜材料(PBI-8F)。

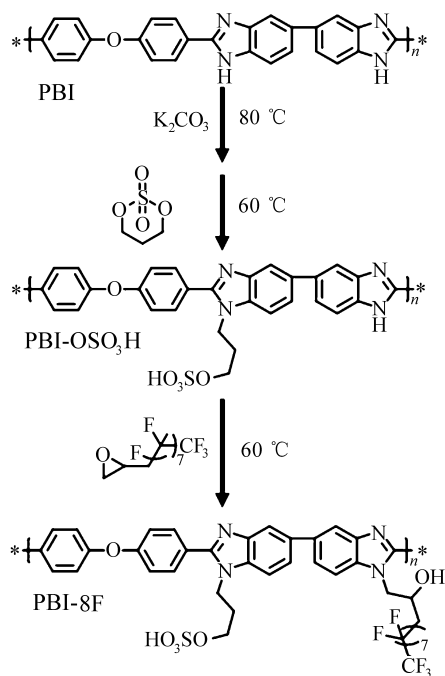


图 1 PBI-8F 膜的化学结构和制备流程
Fig. 1 Chemical structure and preparation process of PBI-8F membrane

1.4 复合膜的表征

通过核磁共振氢谱(¹H-NMR, AVANCE III HD 500 MHz, Bruker)对膜化学结构进行表征,使用场发射扫描电镜(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,其中离子传导膜的 TEM 表征需通过制备离子传导膜的超薄切片进行。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具体操作为: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 °C 真空烘箱中干燥 24 h 后,测量干膜的质量和长度。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。

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

$$SR = \frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

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)在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 1~10⁵ Hz。膜的质子传导率(σ)通过式(3)计算。将有效面积为 3.2 cm² 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。

$$\sigma = \frac{L}{DWR} \quad (3)$$

$$AR = (r_1 - r_2) \times A \quad (4)$$

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,cm; W 为膜的宽度,cm; R 为所测量出膜的电阻, Ω ;AR为膜的面电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$; r_1 为有膜电阻, Ω ; r_2 为无膜电阻, Ω ; A 为膜的有效面积,cm²。

利用 H 形扩散池测量膜的 VO²⁺ 离子渗透率。将膜安装在 H 形扩散池中间,两侧分别加入 50 mL 1.5 mol/L VO²⁺、3 mol/L H₂SO₄ 溶液和 50 mL 1.5 mol/L MgSO₄、3 mol/L H₂SO₄ 溶液。每过一定时间从 MgSO₄ 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 VO²⁺ 浓度。膜的钒渗透速率(P)和离子选择性(S)分别通过式(5)和式(6)计算。

$$P = \frac{V_B L}{C_A A} \frac{dC_B}{dt} \quad (5)$$

$$S = \frac{\sigma}{P} \quad (6)$$

式中: P 为膜的钒渗透速率,cm²/s; V_B 为 MgSO₄ 溶液体积,mL; A 为膜的有效面积,cm²; L 为膜的厚度,cm; C_A 为 VO²⁺ 侧 VO²⁺ 的浓度,mol/L; t 为扩散时间,s; C_B 为 MgSO₄ 侧 VO²⁺ 随时间变化的浓度,mol/L; S 为膜的离子选择性, $S \cdot \text{s}/\text{cm}^3$ 。

1.5 复合膜的电池性能测试

通过蓝电电池测试系统(CT3001A,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 V²⁺/V³⁺/3 mol/L H₂SO₄,正极电解液为 1.5 mol/L VO²⁺/VO²⁺/3 mol/L H₂SO₄。电池的库仑效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)通过式(7)~式(9)计算。

$$CE = \frac{\int I_d dt}{\int I_c dt} \times 100\% \quad (7)$$

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

$$VE = \frac{EE}{CE} \times 100\% \quad (9)$$

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 化学结构表征

采用核磁共振氢谱对 PBI-8F 膜的化学结构进行测试。如图 2(a)所示,6.8~8.5 的信号来源于 PBI-8F 膜主链中苯环上的氢(H₁~H₅),同时硫酸酯基侧链 C-H 的信号峰分别出现在 4.53(H₆)、2.13(H₇)和 3.85(H₈)。另外,含氟侧链中-OH 的信号峰出现在 5.02(H₁₀),证明羟基的引入。在 4.67(H₉)、2.55(H₁₁)和 4.46(H₁₂)处出现氟侧链中的 C-H 信号峰,表明 PBI 膜成功引入氟侧链。根据¹H-NMR 的相关氢信号核磁面积,可以计算出离子传导膜的接枝率与离子交换容量(IEC)。其中硫酸酯基侧链接枝率(JL):

$$JL = \frac{2H_8}{H_5} \times 100\% \quad (10)$$

含氟侧链接枝率(FJ):

$$FL = \frac{2H_9}{H_5} \times 100\% \quad (11)$$

根据¹H-NMR 测试数据,硫酸酯基接枝率为

80.4%,含氟侧链接枝率 30.5%。根据离子传导膜中的 FJ 与 JL, PBI-OSO₃H 离子传导膜 IEC 计算公式为:

$$IEC = \frac{JL}{M_{PBI} + JL \times M_{\text{硫酸酯基侧链}}} \quad (12)$$

式中: $M_{\text{硫酸酯基侧链}}$ 为硫酸酯基侧链的摩尔质量, g/mol; M_{PBI} 为聚苯并咪唑主链的摩尔质量, g/mol。

PBI-8F 离子传导膜 IEC 计算公式为:

$$IEC = \frac{JL}{M_{PBI} + JL \times M_{\text{硫酸酯基侧链}} + FJ \times M_{\text{含氟侧链}}} \quad (13)$$

式中: $M_{\text{含氟侧链}}$ 为含氟侧链的摩尔质量, g/mol。

经计算 PBI-OSO₃H 的 IEC 为 1.23 mmol/g,

PBI-8F 离子传导膜的 IEC 为 1.57 mmol/g。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征了 PBI-8F 膜的化学结构, 如图 2(b) 所示, 在 1 080 cm⁻¹、2 840 cm⁻¹ 和 2 920 cm⁻¹ 处出现代表硫酸酯基的 O=S=O 和侧链 -CH₂- 基团的信号峰, 证明离子传导膜中成功接枝硫酸酯基离子传导基团。在氟化反应完成后, PBI-8F 膜的 FTIR 测试结果中, 在 1 170 cm⁻¹ 处出现代表氟化侧链的 C-F 信号峰, 证明含氟侧链的成功引入。¹H-NMR 与 FTIR 的测试结果都能证明硫酸酯基与含氟侧链的引入。

图 3(a)、3(b)、3(d) 分别为 PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 膜的离子簇微观形貌透射电镜照片。从图 3(a) 与图 3(b) 的透射电镜照片对比可发现, 接枝硫酸酯基离子传导基团后膜中出现明显黑色团聚,

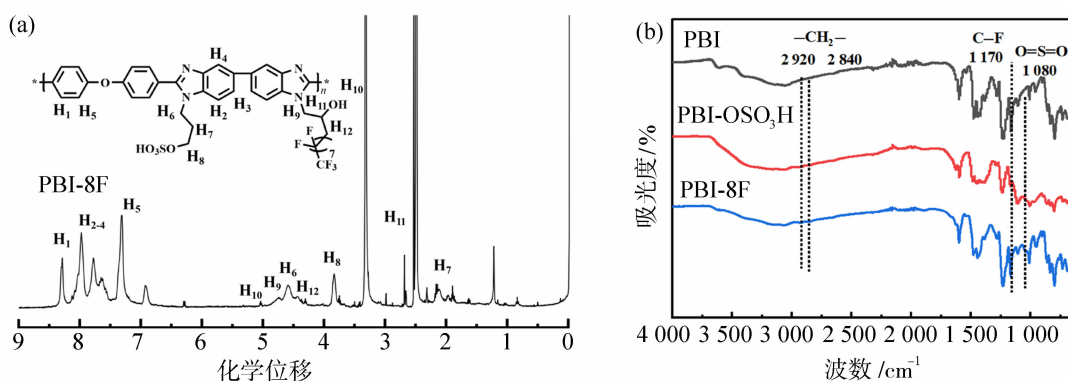


图 2 PBI-8F 膜的核磁共振氢谱(a); PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 膜的 FTIR 光谱(b)

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of PBI-8F membrane (a); FTIR spectra of PBI, PBI-OSO₃H and PBI-8F membranes (b)

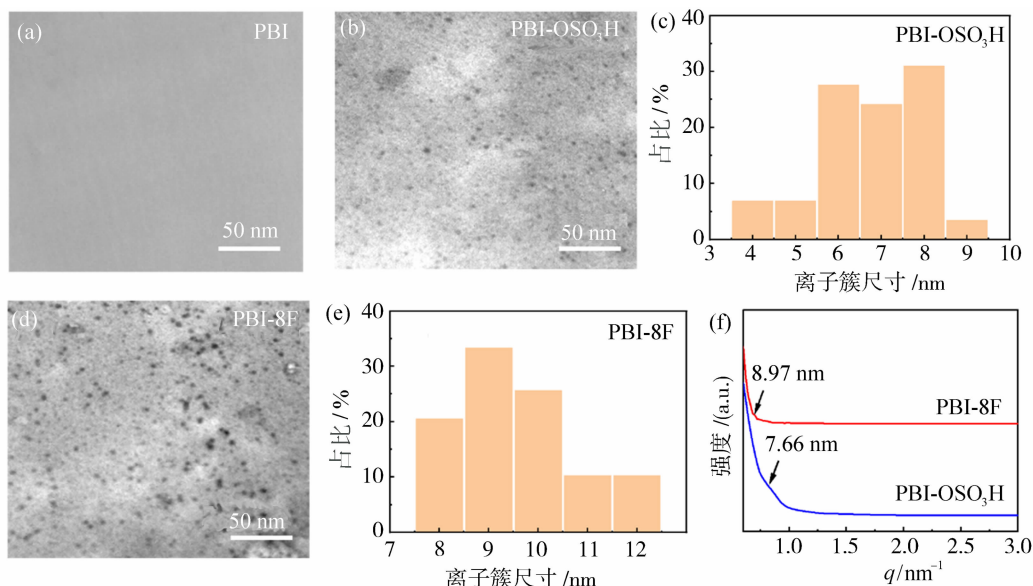
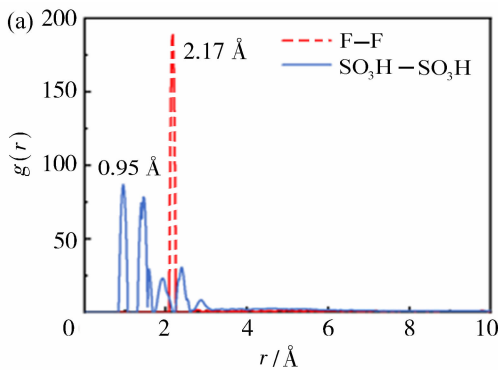


图 3 PBI(a)、PBI-OSO₃H(b)透射电镜图和 PBI-OSO₃H 离子簇尺寸分布图(c); PBI-8F 的透射电镜图(d)、离子簇尺寸分布图(e)与小角 X 射线衍射(SAXS)测试结果(f)

Fig. 3 TEM images of PBI membrane (a), PBI-OSO₃H membrane (b), and ion cluster size distribution of PBI-OSO₃H membrane (c); TEM image (d), ion cluster size distribution (e) of PBI-8F membrane and small angle X-ray scattering(SAXS) test result (f)

尺寸分布为 3.5~9.5 nm[图 3(c)],证明硫酸酯基已在离子传导膜中聚集形成离子传导通道。进一步将离子传导膜氟化后,图 3(e)中表现出离子簇分布均匀,且尺寸分布提升至 7.5~12.5 nm,证明含氟侧链的引入能够促进离子传导膜中微相分离并且增大离子簇尺寸。另外,通过小角 X 射线衍射(SAXS)测试得出 PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 离子传导膜离子簇直径大小分别为 7.66 nm 与 8.97 nm,证明了离子传导膜加入含氟侧链后离子簇成簇能力提升。

采用 Material Studio 软件对 PBI-8F 离子传导膜进行分子动力学模拟,进一步分析 PBI-8F 膜微相分离能力提升的原因。径向分布函数(RDF)曲线



如图 4 所示,PBI-8F 离子传导膜中磺酸基团之间峰值出现在 0.95 Å(1 Å=10⁻¹⁰m)处,并且氟原子与氟原子之间 RDF 峰值出现在 2.17 Å 处,说明 PBI-8F 离子传导膜中磺酸基团与氟功能化侧链能够产生聚集现象。同时氟原子与磺酸基团之间的 RDF 峰值出现在 1.89 Å 处,表明氟原子能够与磺酸基团形成较强的氢键相互作用,增强磺酸基团移动性,提升离子传导膜中微相分离能力。分子动力学模拟证明,氟功能化侧链通过氟原子形成更强的自聚现象并增强磺酸基团的相互作用力,聚集憎水区,同时有效促进亲水区拓展能力,从而形成更连续的质子传输通道,提升膜内质子传导性能。

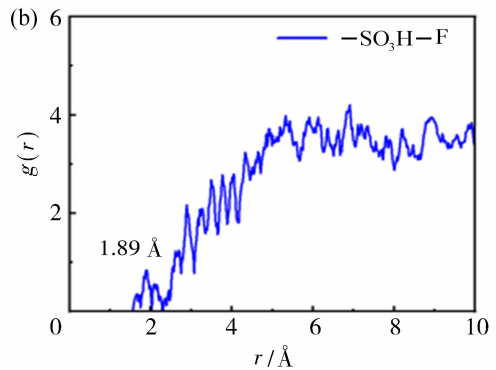


图 4 径向分布函数模拟

Fig. 4 Simulation of the radial distribution function

2.2 离子传导膜的基础性能

Nafion 212、PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 离子传导膜的吸水、溶胀性能如图 5 所示。可以看出,PBI 离子传导膜引入硫酸酯后吸水率由 9.5% 提升至 15.4%,PBI-OSO₃H 膜在氟功能化后吸水率下降至 9.8%,均低于 Nafion 212(43.2%);溶胀率变化趋势与吸水率相同,PBI-OSO₃H 膜的溶胀率由 PBI 的 2.5% 提升至 5.2%,氟功能化后下降至 3.2%,均低于 Nafion 212(15.0%)。硫酸酯基的

引入能够提升离子传导膜的吸水率与溶胀率,引入氟化侧链后离子传导膜的吸水率与溶胀率同时下降,证明氟化侧链的引入增强了离子传导膜憎水性,同时提升了离子传导膜的尺寸稳定性。

图 6 为 Nafion 212、PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 离子传导膜的面电阻和钕离子渗透率。PBI-8F 膜展现出最低的面电阻(0.21 Ω·cm²),相较于 PBI 膜(0.69 Ω·cm²)下降 69.6%,同时也低于 PBI-OSO₃H(0.23 Ω·cm²)和 Nafion 212 膜(0.28 Ω·cm²)

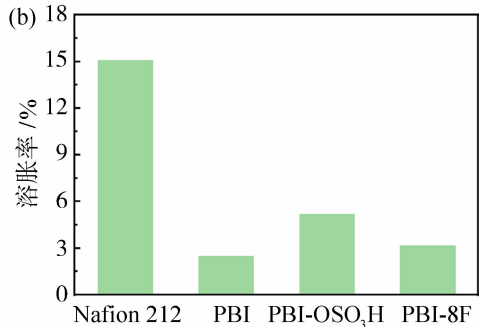
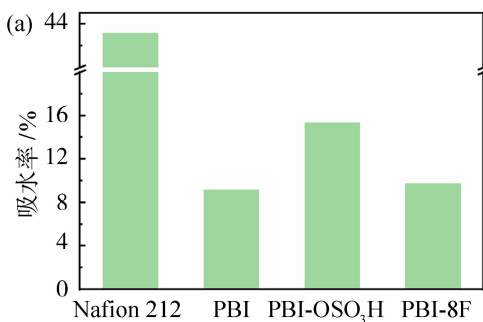
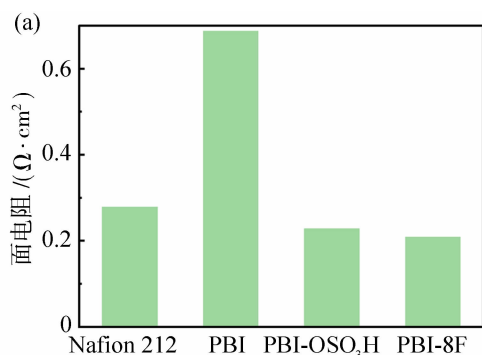


图 5 Nafion 212、PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 膜的吸水率(a)和溶胀率(b)

Fig. 5 The water uptake (a) and swelling ratio (b) of Nafion 212, PBI, PBI-OSO₃H and PBI-8F membranes

[图 6 (a)],证明氟功能化侧链的引入使得 PBI-8F 膜质子传导能力得到提升。同时 PBI-8F 膜的钒离子渗透速率为 $2.35 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 相比于 PBI-OSO₃H 膜 ($1.88 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) 降低了 87.5%, 同时相比 Nafion 212 ($3.41 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) 降低两个数量级, 但是高于 PBI 膜 ($0.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) [图 6 (b)]。虽然氟化侧链的引入增强了离子传导膜的憎水性, 但是离子传导膜的离子簇尺寸提升, 增强质子传导能力的同时抑制钒离子渗透, 这是由于其主链含有苯并咪唑结构, 在酸性条件下形成正电结构, 产生 Donnan 效应, 排斥相同正电荷的钒离子, 降低



钒渗透速率。证明氟化侧链的引入能够提升离子传导膜的氢钒离子选择性。

图 7 为 Nafion 212、PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 离子传导膜的抗拉伸强度和断裂伸长率。PBI-8F 膜展现出相对较高的抗拉伸强度 (78.1 MPa), 相较于 PBI 膜 (90.1 MPa) 下降 13.3%, 高于 PBI-OSO₃H (72.1 MPa) 和 Nafion 212 膜 (11.2 MPa) [图 7 (a)]。同时 PBI-8F 膜断裂伸长率为 51.2%, 分别低于 PBI-OSO₃H (61.1%) 和 Nafion 212 膜 (123.2%), 高于 PBI 膜 (40.1%) [图 7 (b)]。证明氟侧链的引入能够保证离子传导膜的高机械性能。

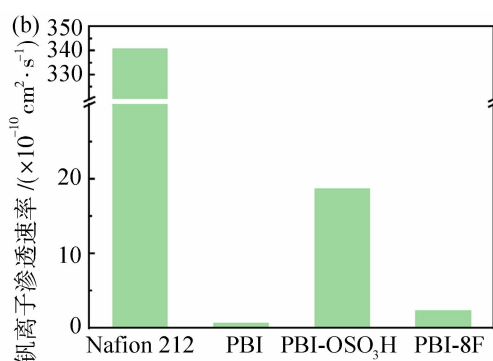


图 6 Nafion 212、PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 膜的面电阻(a)和钒渗透率(b)

Fig. 6 The area resistance (a) and vanadium permeability (b) of Nafion 212, PBI, PBI-OSO₃H and PBI-8F membranes

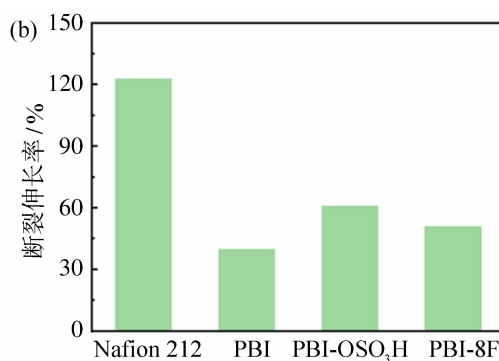
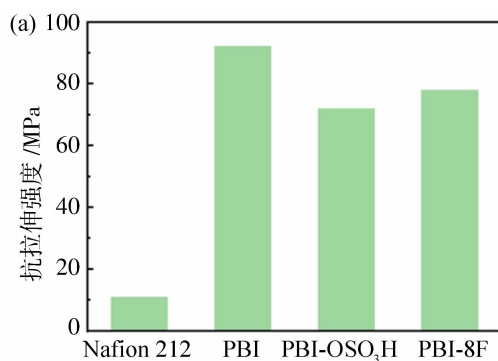


图 7 Nafion 212、PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 膜的抗拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)

Fig. 7 The tensile strength (a) and elongation at break (b) of Nafion 212, PBI, PBI-OSO₃H and PBI-8F membranes

2.3 离子传导膜的全钒液流电池性能

对 Nafion 212、PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 离子传导膜的全钒液流电池库仑效率、电压效率和能量效率进行测试。如图 8(a)所示,在电流密度 200 mA/cm² 下,PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 均展现出较高的库仑效率,其中 PBI-8F 膜库仑效率为 99.6%,高于 Nafion 212 膜 (97.1%),展现出 PBI-8F 膜的高抗钒离子渗透能力。同时,PBI-8F 膜展现出高的电压效率[图 8(b)],在 40~200 mA/cm²

下,电压效率为 96.0%~80.4%,优于相同条件下的 PBI (88.1%~75.8%, 40~100 mA/cm²)、PBI-OSO₃H (91.2%~72.1%, 40~200 mA/cm²) 和 Nafion 212 膜 (88.5%~66.7%, 40~200 mA/cm²)。含氟侧链的引入增强了离子传导膜中质子传递能力,进而提升离子传导膜中库仑效率。结合 PBI-8F 膜的高库仑效率与高电压效率,在 200 mA/cm² 下其能量效率达到 80.1%,高于 PBI-OSO₃H 膜 (71.6%) 和 Nafion 212 膜 [65.2%, 图 8

(c)]. 证明了氟功能化侧链的引入能够使得 PBI-8F 离子传导膜表现出优异的 VRFB 性能。并且 PBI-8F 离子传导膜在全钒液流电池充放电后(9 次充放电、~ 24 h), 侧链特征峰信号没有变化 ($-\text{CH}_2-$, $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$; $\text{S}=\text{O}$, $1\ 280\ \text{cm}^{-1}$, $\text{C}-\text{O}-\text{S}$, $810\ \text{cm}^{-1}$)[图 8(d)], 证明 PBI-8F 离子

传导膜在全钒液流电池的工作环境中化学性质稳定。在 PBI-8F 离子传导膜的液流电池测试前后 FTIR 结果中, 主链醚键的特征峰 ($\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$, $1\ 239\ \text{cm}^{-1}$) 没有消失, 证明 PBI-8F 离子传导膜主链醚键结构稳定。此外, 对 PBI-OSO₃H 与 PBI-8F 离子传导膜的抗氧化稳定性进行探究, VO₂⁺ 离子

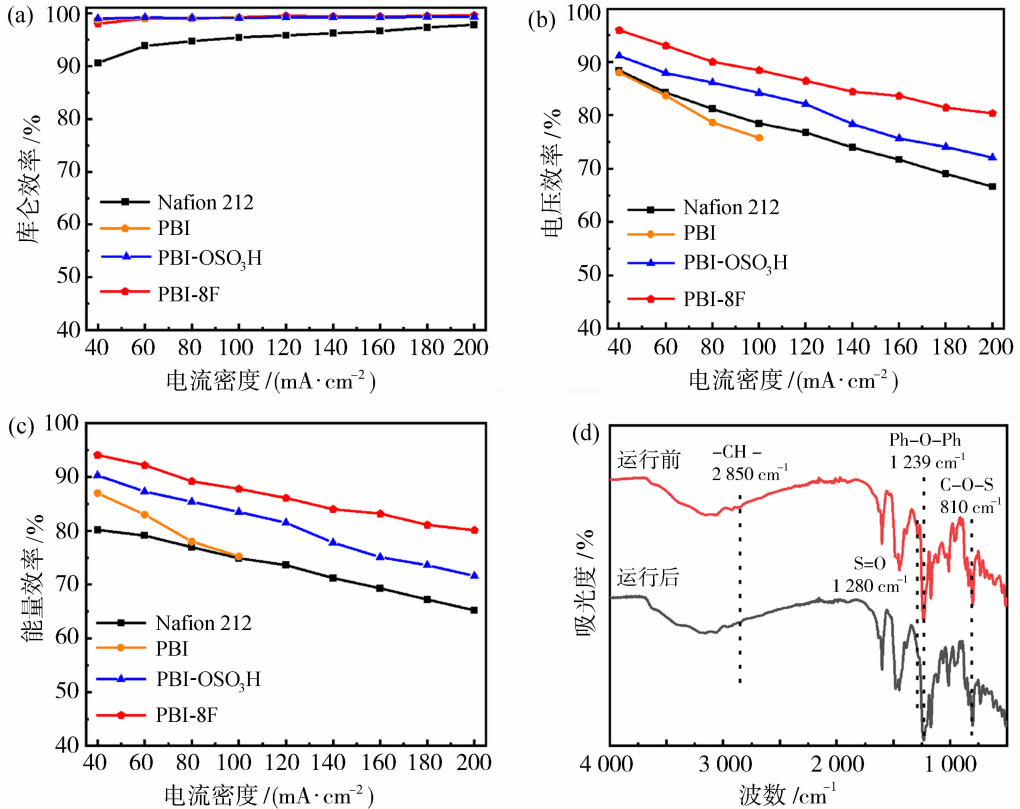


图 8 Nafion 212、PBI、PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 膜的单电池性能: 库仑效率(a)、电压效率(b)和能量效率(c); 运行前后 PBI-8F 膜红外谱图(d)

Fig. 8 The single VRFB cell performance of Nafion 212, PBI, PBI-OSO₃H and PBI-8F membranes: coulombic efficiency (a), voltage efficiency (b), energy efficiency (c); FTIR spectra of PBI-8F membrane of before and after operation (d)

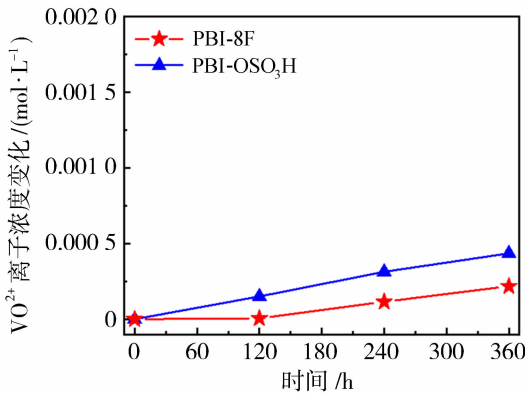


图 9 PBI-OSO₃H 和 PBI-8F 膜的 VO₂⁺ 离子抗氧化性实验

Fig. 9 Chemical stability test of PBI-OSO₃H and PBI-8F membranes with VO₂⁺ ions

抗氧化性实验结果表明, 相比于 PBI-OSO₃H 离子传导膜, PBI-8F 离子传导膜 VO₂⁺ 离子浓度变化较低(图 9), 说明 PBI-8F 离子传导膜拥有更强的抗氧化能力。

3 结论

本研究提出氟功能化侧链修饰的离子传导膜, 设计制备了含有硫酸酯基离子传导基团与含氟侧链基团的离子传导膜 PBI-8F, 通过含氟功能化侧链的引入, 构建氟原子与磺酸基团的自聚作用与相互作用力, 增强离子传导膜中离子簇的成簇能力。引入氟功能化侧链后, 离子传导膜内离子簇尺寸提升至约 12 nm; 同时, 限制了吸水率(9.8%)与溶胀率

(3.2%),提升了离子传导膜的尺寸稳定性。PBI-8F膜的面电阻为 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$,相较于PBI膜下降69.6%,钒离子渗透速率保持在 $2.35 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,PBI-8F膜展现出高氢钒离子选择性。在 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下拥有高库仑效率(99.6%)、电压效率(80.4%)和能量效率(80.1%),优于相同条件下的PBI-OSO₃H、PBI和Nafion 212离子传导膜。本研究证明了氟功能化侧链的引入能够使膜表现出优异的VRFB性能。

参考文献:

- [1] Wang Q, Zhang Z, Lyu P, *et al.* Poly(terphenyl pyridine) based amphoteric and anion exchange membranes with high ionic selectivity for vanadium redox flow batteries [J]. *Chem Eng J*, 2025, 505: 158922.
- [2] 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.
- [3] Zou W, Kim B, Jung S. Capacity fade prediction for vanadium redox flow batteries during long-term operations[J]. *Appl Energy*, 2024, 356: 122329.
- [4] Su Y, Liu S, Shao B, *et al.* Building water molecule chains in polybenzimidazole membrane toward superior vanadium redox flow battery[J]. *Chem Eng J*, 2024, 485: 149838.
- [5] Pang B, Chen W, Yu W, *et al.* Quinone convertible sulfated ion conductive side chain for highly selective vanadium redox flow batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(26): 15914-15921.
- [6] Wang T, Lee J, Wang X, *et al.* Surface-engineered Nafion/CNTs nanocomposite membrane with improved voltage efficiency for vanadium redox flow battery[J]. *J Appl Polym Sci*, 2021, 139(7): 51628.
- [7] Tian B, Yan C, Wang, F. Proton conducting composite membrane from Daramic/Nafion for vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2004, 234(1/2): 51-54.
- [8] Chen D, Wang S, Xiao M, *et al.* Preparation and properties of sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery application [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(7): 2089-2095.
- [9] Xing D, Zhang S, Yin C, *et al.* Effect of amination agent on the properties of quaternized poly(phthalazinone ether sulfone) anion exchange membrane for vanadium redox flow battery application [J]. *J Membr Sci*, 2010, 354(1/2): 68-73.
- [10] Pu Y, Zhu S, Wang P, *et al.* Novel branched sulfonated polyimide/molybdenum disulfide nanosheets composite membrane for vanadium redox flow battery application[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 448: 186-202.
- [11] 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*, 2023, 506: 230203.
- [12] Pang B, Wu X, Guo Y, *et al.* Anionic conductive group tunable amphoteric polybenzimidazole ion conductive membrane for vanadium redox flow battery [J]. *J Membr Sci*, 2023, 670: 121351.
- [13] Li J, Xu F, Chen W, *et al.* Anion exchange membranes based on bis-imidazolium and imidazolium-functionalized poly(phenylene oxide) for vanadium redox flow battery applications [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(18): 16506-16512.
- [14] Salmeron-Sanchez I, Bakvand P, Shirole A, *et al.* Zwitterionic poly(terphenylene piperidinium) membranes for vanadium redox flow batteries [J]. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145879.

Fluorine functionalized ion-conductive membrane for high-performance vanadium flow batteries

WANG Herong¹, TIAN Li¹, LIU Yupeng¹, CHEN Zeyu¹,
PANG Bo¹, JIANG Xiaobin¹, CUI Fujun², WU Xuemei¹, HE Gaohong¹

(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: The selectivity between proton (H^+) and vanadium ions (V^{n+}) is a key factor for the ion-

conductive membranes in vanadium redox flow batteries (VRFBs). Currently, the commercially Nafion 212 membrane suffers from low proton conductivity and poor selectivity, which severely restricts further performance improvements for vanadium redox flow batteries. In this work, the construction of highly selective ion-conductive membranes (PBI-8F) by incorporating fluorinated functionalized side chains was proposed for VRFBs. By grafting fluorinated functionalized side chains, the microphase-separated structure of the ion-conductive membrane could be enhanced, forming both high proton conductivity and low vanadium ions permeability. After introducing fluorinated side chains, the ion cluster size of PBI-8F membrane increased to approximately 12 nm, indicating stronger microphase separation capability. Molecular dynamics simulations revealed that the enhanced microphase separation in the PBI-8F membrane originated from the self-aggregation of both fluorine atoms and sulfonic acid groups. Additionally, the incorporation of fluorinated hydrophobic side chains restricted the water uptake (9.8%) and swelling ratio (3.2%), improving the dimensional stability of the membrane. Moreover, the area resistance of the PBI-8F membrane was $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which was 69.6% lower than that of the pristine PBI membrane, while the vanadium ion permeation rate remained low at $2.35 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, two orders of magnitude lower than that of Nafion 212 ($3.41 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$), demonstrating high H^+/V^{n+} selectivity. The PBI-8F membrane exhibited high coulombic efficiency (99.6%), voltage efficiency (80.4%), and energy efficiency (80.1%) at $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$. No changes in the characteristic peaks of the ion-conducting membrane were observed before and after cycling, confirming the excellent VRFB performance of the PBI-8F membrane.

Key words: proton exchange membrane; vanadium redox flow batteries; fluorine functionalized side chain; H^+/V^{n+} selectivity

吉林大学李昊龙教授团队 JMS: 多酸杂化质子交换膜助力高效电解水制氢

吉林大学李昊龙教授团队在电解水制氢用质子交换膜领域取得新进展,相关研究成果以“Polyoxometalate-anchored Nafion membranes with enhanced proton conductivity and suppressed hydrogen permeability for water electrolysis”为题发表于期刊 *Journal of Membrane Science*。第一作者为吉林大学博士研究生宋世豪,通讯作者为李昊龙教授。

质子交换膜电解水 (PEMWE) 是实现绿色制氢的重要技术。目前,全氟磺酸膜 (如 Nafion) 是 PEMWE 领域应用最广泛的质子交换膜材料。然而,这类材料在质子电导率与氢气阻隔性之间往往难以实现有效兼顾。为提高电解效率,通常需要通过减薄膜厚来降低膜电阻,但这会显著增加氢气渗透风险并带来潜在的安全隐患;反之,增大膜厚 ($>100 \mu\text{m}$) 虽然能够增强气体阻隔性、提高气体纯度与系统安全性,却会导致膜电阻显著上升,同时增加材料成本。因此,开发能够同时提升全氟磺酸膜质子电导率与氢气阻隔性的改性策略,成为该领域亟待解决的关键问题。

然而,对 Nafion 膜进行有效改性仍面临诸多挑战。Nafion 膜的离子相区尺寸仅为 $3\sim 5 \text{ nm}$,且其全氟基体与外源组分相容性较差,导致传统改性填料在引入过程中易发生团聚,从而破坏其精细的离子通道结构。多酸 (多金属氧簇) 是一类尺寸约为 1 nm 的单分子团簇,具有超强固体酸性和优异的质子传导特性,从尺寸匹配和功能需求角度看,是极具潜力的膜改性剂,但其高极性和多电荷特性使其易溶于水并从膜中流失。针对这一问题,李昊龙教授团队发展了多酸接枝改性增强固载策略,有效提高了多酸在聚合物基体中的稳定性,为构筑面向高效电解水制氢应用的多酸杂化质子交换膜提供了重要基础。

该研究首次将多酸杂化策略引入电解水制氢用质子交换膜的制备,为开发兼具高质子传导性与低氢气渗透性的质子交换膜提供了全新的设计思路。设计并合成了多功能多酸基分子添加剂,可稳定锚定于 Nafion 膜的离子相区,实现质子电导率与氢气阻隔性能的协同提升,同时作为自由基猝灭剂显著增强膜的化学稳定性。所制备的杂化膜展现出优异的电导率、氢气阻隔性与耐久性:在 2.0 V 条件下电流密度达到 $6.4 \text{ A}/\text{cm}^2$,较重铸 Nafion 膜提升 23%;在高压工况 ($2 \text{ MPa}, 4 \text{ A}/\text{cm}^2$) 下, $50 \mu\text{m}$ 厚度的膜可稳定将阳极侧氧气中的氢气含量控制在 2% 以下;连续运行 500 h 后电压增长率仅为 $4.2 \mu\text{V}/\text{h}$ 。

该研究提出了一种多酸改性策略,成功制备出适用于电解水制氢的低氢渗透、高质子传导型杂化 Nafion 膜。设计合成了与 Nafion 基体具有良好相容性的多酸基分子添加剂 $\text{PEG}_{500}\text{-SiW}$,可在保持 Nafion 原有微相结构的前提下精准锚定于离子相区。 $\text{PEG}_{500}\text{-SiW}$ 的引入不仅提高了膜内质子浓度,还提供了额外的质子跳跃位点,使杂化膜的质子电导率较重铸 Nafion 膜提升 23%。在电解槽测试中,该杂化膜表现出更优的电解水性能与长期稳定性。同时, $\text{PEG}_{500}\text{-SiW}$ 的空间位阻效应有效抑制氢气渗透,使杂化膜的氢气渗透率降低约 30%。研究表明,多酸基添加剂在构筑兼具高质子传导与低氢气渗透的质子交换膜方面具有重要潜力,为氢能技术发展提供了新的材料思路。