

铁铬氧化还原液流电池离子传导膜研究进展

田心瑶¹, 侯栓弟^{1, 2}, 王红涛², 姜蕊², 鄢澧涛², 曹中琦²,
程雪怡², 杨家辉³, 卢春喜^{1*}

- (1. 中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院, 北京 102249;
2. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 大连 116045;
3. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211)

摘要: 铁铬氧化还原液流电池(ICRFBs)因其活性物质(铁、铬)储量丰富、电解液成本低且环保的特性,在大规模储能领域表现出广阔应用前景,特别适用于可再生能源大规模接入电网时的功率波动调节。离子传导膜作为ICRFBs的核心组件,在传导载流子和阻止 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 等交叉渗透方面发挥关键作用,其性能直接影响电池的效率、循环寿命和成本。本文系统分析了ICRFBs对膜材料的性能要求,总结了商业全氟磺酸膜的筛选与优化研究进展,以及非氟离子传导膜的发展情况;通过比较不同膜材料的电池效率,评估其优点与局限性,并讨论了高性能膜材料未来的研发方向。

关键词: 铁铬氧化还原液流电池; 离子传导膜; 全氟磺酸膜; 非氟膜; 电池效率

中图分类号: TQ028; TM912 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2026)03-0205-13

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.020

随着“双碳”战略目标的深入推进,全球能源结构正加速向可再生能源转型,风电、光伏等可再生能源大规模并网对电网稳定性构成了严峻的挑战。在此背景下,大规模储能技术正逐渐成为支撑可再生能源发电高效利用、构建新型电力系统的关键技术^[1-2]。在各类储能技术中,氧化还原液流电池(redox flow battery, RFB)凭借其固有的安全性、长循环寿命以及功率和容量解耦等显著优势,被公认为是大规模储能的理想技术路线之一^[3]。在各种液流电池体系中,铁铬氧化还原液流电池(ICRFBs)不仅具有液流电池的普遍优势,而且其活性物质(铁、

铬)在地壳中储量丰富(分别位居第4和第22位),并具有环境友好、毒性低等特点^[4]。据统计,其电解液原材料成本仅约为全钒液流电池(VRFBs)成本的1/11[约17 \$/(kW·h)]^[5]。这些特性使得ICRFBs在电网级规模储能领域展现出巨大的应用潜力。

ICRFBs的单电池结构如图1所示,主要由电极、离子传导膜、电解液和集流体等部件组成。其中,离子传导膜作为关键材料具有重要作用,一是用于物理隔离正、负极腔室,防止电池短路;二是可以高效地传导载流子(如 H^+)维持电荷平衡,同时阻止活性物质($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$)的交叉渗透,

收稿日期: 2025-12-29; 修改稿收到日期: 2026-03-16

第一作者简介: 田心瑶(1991-),女,吉林长春人,博士研究生,工程师,主要研究方向为液流电池储能技术。*通讯作者,
E-mail: lxing@cup.edu.cn

引用本文: 田心瑶,侯栓弟,王红涛,等. 铁铬氧化还原液流电池离子传导膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 205-217.

Citation: Tian X Y, Hou S D, Wang H T, et al. Research progress on ion-conducting membranes for iron-chromium redox flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 205-217.

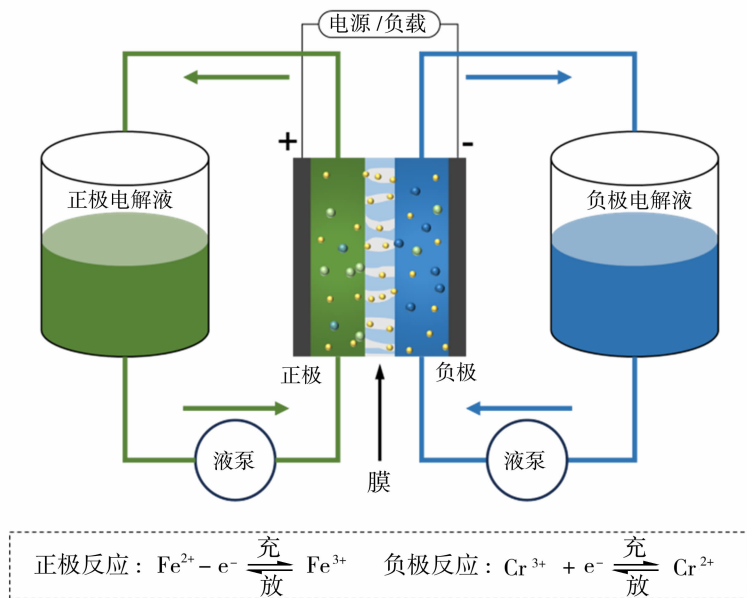


图 1 铁铬氧化还原液流电池示意图

Fig. 1 Schematic diagram of an iron-chromium redox flow battery

抑制自放电导致的容量衰减。因此,离子传导膜的综合性能是决定 ICRFBs 整体性能的核心因素之一。

目前,在 ICRFBs 中使用最广泛的离子传导膜是全氟磺酸质子交换膜,杜邦的 Nafion 系列(N115、N117、N212)是其中的典型代表^[6-7]。这种膜的全氟碳骨架提供了优异的化学稳定性,可以耐受强氧化性电解液环境;同时,其侧链上的磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)具有很强的亲水性,可以在水合状态下形成连续的质子传导通道。根据上述特点,在 ICRFBs 的研究中通常选择 Nafion 膜作为“基准”膜材料^[8-10]。然而,随着 ICRFBs 技术的大规模商业化应用,Nafion 膜的固有缺陷日益突出:1) 离子选择性不足:膜的传导通道尺寸较大,阻隔 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等活性离子的能力有限,导致电池运行时库仑效率(CE)低,容量衰减快^[11-12];2) 膜溶胀变形与质子传导率之间的矛盾:膜的质子传导率高度依赖其水合程度,但过度水合会导致膜体溶胀破坏,还会加剧活性离子的渗透^[13-14];3) 体系适配性有限:在中性、弱碱性及强碱性电解液中,主要载流子为 OH^- 或碱金属阳离子(如 K^+)。一 SO_3^- 对 OH^- 的电荷排斥效应(Donnan 排斥)会导致很高的膜电阻,而其对阳离子的普遍亲和特性又难以满足离子选择性的精确调控需求,因此,Nafion 膜在非酸性铁铬体系中的高效、高功率运行受限^[15-16];4) 成本和环境问题:全氟磺酸膜

价格昂贵(占系统成本的 30% 以上)^[11],合成工艺复杂,还可能产生氟化污染物排放^[17]。

综上所述,开发兼具高离子选择性、良好化学稳定性及低成本的新型离子传导膜,是推动 ICRFBs 规模化发展的核心挑战。本文系统梳理了 ICRFBs 用膜材料的研究进展,重点对比分析了各类膜的设计策略、性能优化及其在电池中的实际表现,并对未来发展方向进行展望,以期高性能 ICRFBs 膜的研发提供参考。

1 ICRFBs 对膜材料性能要求

1.1 不同电解液体系的特征

ICRFBs 根据电解液化学环境的不同,主要可分为强酸性、近中性/弱碱性和强碱性三类体系(图 2)。不同体系的理化特性对膜材料提出了差异化的性能要求。

1) 强酸性体系:传统 ICRFBs 采用高浓度盐酸($\sim 3.0 \text{ mol/L}$)作为支持电解质,强酸环境可以稳定 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 电对,避免生成沉淀。在电解液中,Fe、Cr 均以水合离子形式存在,传导载流子主要为 H^+ 。为了提升反应动力学,该体系通常需在较高温度($40\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$)下运行。但强酸、高温环境易引发析氢副反应,并对膜的化学稳定性带来了严峻考验^[18-19]。

2) 近中性/弱碱性体系:为克服强酸体系的析

氢问题,电池要在 pH 为 6~9 的温和环境下运行。该体系电解液使用铁氰化钾、铬有机络合物(EDTA、DPTA、PDPTA 等络合配体),载流子主要为 K^+ 、 Na^+ 等碱金属离子。络合离子通常具有较大尺寸,如 Cr-DPTA 具有“五角双锥”几何结构,比传统的八面体水合离子构型 $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ 大很多^[14]。该体系电解液对膜的耐有机溶剂稳定性和

离子选择性提出了新要求^[20]。

3) 强碱性体系:该体系正、负极均采用氰化物作为配体,所组成的活性物质均为带负电的络合阴离子,因此载流子主要为 K^+ 、 Na^+ 等碱金属离子。为了有效抑制有毒氰化氢气体的生成,电解液为 pH 为 12~13 的强碱环境,这使得膜材料需长期耐受强碱性和氰根络合环境的侵蚀^[21]。

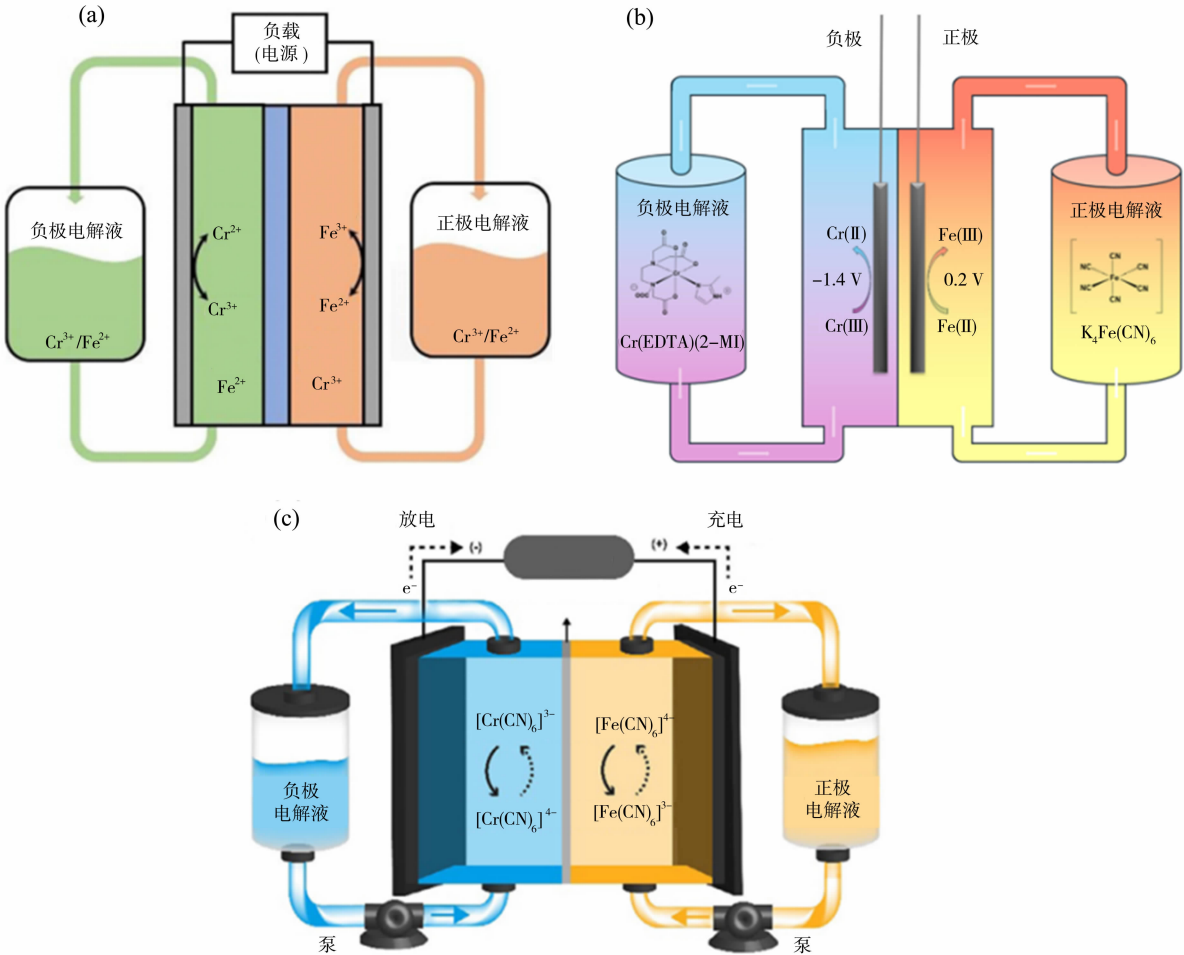


图 2 三类体系铁铬氧化还原液流电池:强酸性^[19] (a);近中性/弱碱性^[20] (b);强碱性^[21] (c)

Fig. 2 Three types of ICRFBs: strongly acidic^[19] (a); near-neutral/weakly alkaline^[20] (b); strongly alkaline^[21] (c)

1.2 不同体系膜材料的核心性能要求

基于上述电解液体系的特性,ICRFBs 用离子传导膜需要在“选择性-传导性-稳定性-经济性”多个维度实现协同优化^[22]。

强酸体系膜需具备高离子选择性,可高效阻隔小尺寸 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等活性水合离子,抑制交叉渗透;优异的质子传导率,保障载流子 H^+ 快速传输,降低膜面电阻 (ASR)^[23];良好的机械强度,可承受电堆组装压力与电解液流动剪切力,且能抑制膜过度溶

胀,避免密封失效问题。

近中性/弱碱及强碱体系膜需具备卓越离子选择性,阻隔较大尺寸 Fe、Cr 络合离子,降低自放电;保证 K^+ 、 Na^+ 等载流子的高传导率;良好的耐有机溶剂稳定性,能抵抗电解液中 EDTA、PDPTA 等络合剂以及氰根的化学侵蚀;同时可长期耐受碱性环境,无化学结构破坏;在中性水环境中可保持低溶胀率,避免因膜溶胀导致离子通道扩大,进而引发络合离子的交叉渗透^[24]。

上述不同体系的膜均需兼顾优异的经济性与实用性,低成本是规模化应用的前提,需突破 Nafion 膜(500~1 000 \$/m²)的成本瓶颈,且应发展环境友好的制备工艺技术^[25]。

2 商业膜的筛选与改性

2.1 商业膜筛选

在 ICRFBs 中,尽管电解液成本优势显著,但昂贵的 Nafion 膜系统成本占比较高,制约了 ICRFBs 的规模化发展。为了降低 ICRFBs 的系统成本,研究人员对多种商业膜进行了筛选,探寻可替代 Nafion 膜的方案。强酸性体系是 ICRFBs 的传统主流体系,因此相关膜材料研究最为成熟。而有关近中性/弱碱性及强碱性体系的研究,现阶段主要关注电解液体系的配方设计与氧化还原稳定性调控等问题,在膜的选择与应用方面,多数研究仍直接使用 Nafion 系列离子传导膜^[21]。

2.1.1 强酸性体系商业膜筛选

Sun 等^[26]研究发现,膜厚度是影响其性能的关系

键因素,膜的厚度与活性物质渗透率成反比,但与膜电阻以及膜造价成正比。综合比较,较薄的 Nafion 212 膜(50 μm)在保持较高能量效率(EE)的同时,其系统总成本最低,展现出较优的成本性能比(EE/成本)[图 3(a)]。

南非西北大学研究团队^[11]研究发现,Fumasep 系列商业化成熟的阳离子交换膜(CEMs)均能支持 ICRFB 稳定运行。其中薄型膜 Fumasep FS950 成本低于 Nafion 117,而 EE、ASR 等综合性能更接近 Nafion 212[图 3(b)]。通过对比两种商业膜的性能参数(表 1),可见 FS950 膜并非在所有单项指标上均优于 Nafion 膜,但在容量衰减这一关键指标上表现突出,衰减率仅为 0.33%/h,远低于 Nafion 212(0.56%/h),可保障电池具有更高的循环寿命。因此,Fumasep 系列膜可作为 Nafion 膜的实用化替代方案。而阴离子交换膜(AEMs)和 Entek White 200 型微孔分离膜因传导机制不匹配、离子选择性差等问题,不适用当前强酸性 ICRFBs 体系。

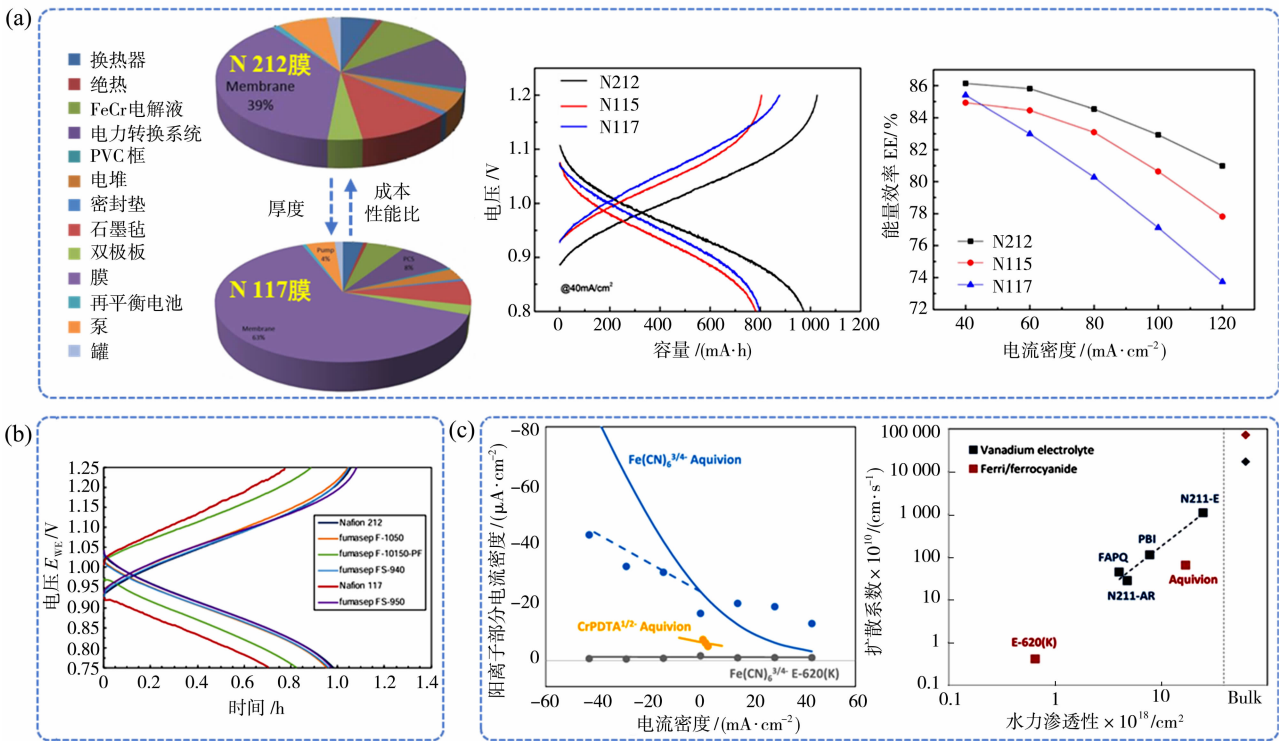


图 3 商业膜筛选比较:Nafion 212 与 Nafion 117 成本性能对比^[26] (a) ;Fumasep FS 系列膜电位与时间关系图^[11] (b) ;
Fe(CN)₆^{3-/4-} 与 CrPDTA^{1/2-} 在 Aquivion E87-05S、Fumasep E-620(K)膜内的扩散系数^[27] (c)

Fig. 3 Comparison of commercial membrane screening: cost-performance comparison between Nafion 212 and Nafion 117^[26] (a) ; potential-time relationship for Fumasep FS series membranes^[11] (b) ;
diffusion coefficients of Fe(CN)₆^{3-/4-} and CrPDTA^{1/2-} in Aquivion E87-05S and Fumasep E-620 (K) membranes^[27] (c)

2.1.2 近中性/弱碱性体系商业膜筛选

James 等^[27] 对比研究了两种高性能 CEMs [Aquivion E87-05S 与 Fumasep E-620(K)] 对铁氰络合物 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 和铬 PDTA 络合物的阻隔行为。实验结果显示[图 3(c)], $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在两种 CEMs 中的扩散速率处于极低水平, 这是控制离子渗透过程的主要机制, 而并非传统认知中的 Donnan 排斥作用。对于大尺寸、高负电的活性物质, 可以通过提高膜内的空间位阻降低其扩散速率, 进而实现较高的离子选择性。

综上所述, 相较于 Nafion 膜, 性价比更高的其他商业阳离子交换膜可作为其有效的替代方案。对于不同体系的 ICRFBs, 可通过选择匹配的膜型号, 利用膜内空间位阻提升膜的离子选择性。

2.2 Nafion 膜的改性策略

为改善 Nafion 膜易发生溶胀、离子选择性较差的问题, 同时维持其质子传导率高的优点, 研究人员通常对 Nafion 膜进行表面修饰或体相复合^[28-30]。李雅倩等^[31] 将聚苯胺纳米管(PANI)掺杂到 Nafion 基体中[图 4(a)], 制备了 Nafion/PANI 复合膜, 通过控制 PANI 掺杂量, 维持 Nafion/PANI 膜的尺寸稳定性与吸水率之间的平衡; 利用 PANI 管状的刚性骨架限制 Nafion 聚合物链运动, 降低膜的溶胀

率。由于 Nafion 上的磺酸基团与 PANI 上的 N-H 基团可以形成静电相互作用的酸碱对, 形成酸碱协同效应, 同步提升了质子传导率和离子选择性。所制备的复合膜均表现出比纯 Nafion 膜更高的质子传导率。掺杂比例优选的 Nafion/PANI-0.5 膜在 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 将 ICRFBs 的能量效率从约 84% 提升至 87.2%, 自放电时间由 12 h 延长至 18 h, 具有优异的性能表现。

Wang 等^[32] 通过溶液浇铸法将既含有磺酸基也包含氨基的共价有机聚合物(iCOP)与 Nafion 复合, 制备了高性能 iCOP 复合膜[图 4(b)]。其 iCOP 提供的磺酸基团与 Nafion 基质间形成了致密的三维氢键网络, 可降低质子传导路径能垒, 且在相界面处形成了质子富集区, 显著提升局部质子浓度。同时, 质子化的氨基基团通过 Donnan 排斥效应可有效阻隔 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 等阳离子。此外, iCOP 框架具有 1.4 nm 的规整孔道, 兼具抑制膜过度溶胀与尺寸筛分的作用。优选的 iCOP-8 膜质子传导率最高, 在 80°C 的条件下达到了 $215 \text{ mS}/\text{cm}$; 且其对 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的渗透率分别低至 $1.44 \times 10^{-7} \text{ cm}/\text{s}$ 和 $0.47 \times 10^{-7} \text{ cm}/\text{s}$, 显著低于未改性的 Nafion 膜。该膜组装的 ICRFBs 在能量效率等方面的指标亦展现出明显优势。

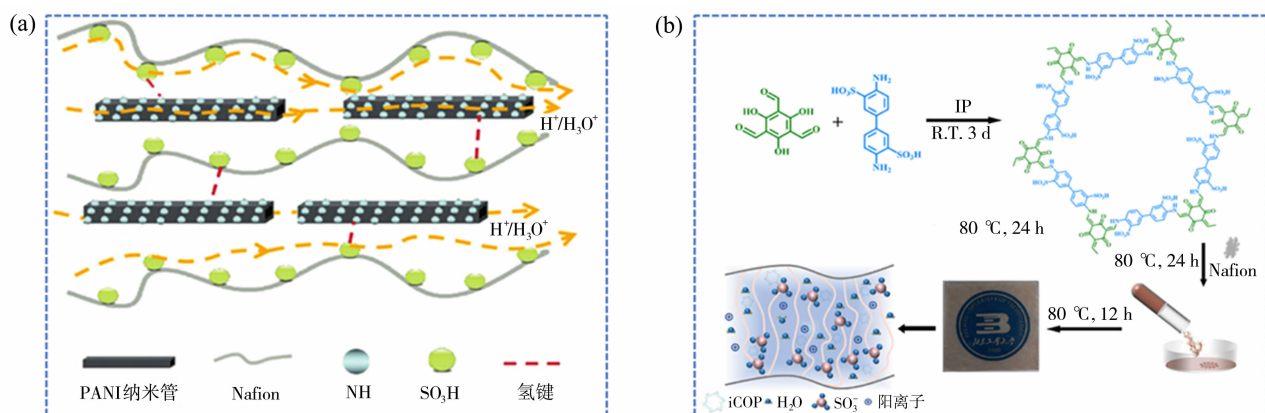


图4 Nafion 膜改性: Nafion/PANI 膜中质子迁移通道及作用机理^[31] (a); Nafion/iCOP 复合膜制备工艺流程^[32] (b)

Fig. 4 Modification of Nafion membranes; proton transfer channels and mechanism in Nafion/PANI membranes^[31] (a); fabrication process of Nafion/iCOP composite membranes^[32] (b)

除了上述体相掺杂改性策略之外, 通过在 Nafion 膜表面引入高选择性功能层, 也可有效调控膜性能。但 ICRFBs 体系相关研究较少, 可借鉴全钒液流电池 (VRFBs) 中成熟的膜改性方法。例如, Grosse 等^[33] 利用逐层自组装技术在 Nafion 膜

表面沉积了一层聚乙烯亚胺 (PEI) 薄层, PEI 链上的正电胺基与 Nafion 的磺酸基团发生静电结合, 同时二者之间还可形成氢键, 双重作用下形成结构致密的交联网络。借助该交联网络结构, 质子可以基于 Grotthuss 机理^[34] 实现高效传输, 又能显

著强化膜对多价钒阳离子的 Donnan 排斥效应^[35], 最终获得了比 Nafion 117 膜更优异的离子选择性。Li 等^[36]提出了一种电荷增强型膜修饰策略, 将高比表面积的 Ketjen black(KB)碳层修饰于 Nafion 膜两侧, 利用其形成的坚固带电层强化 Donnan 排斥作用, 可有效阻隔活性离子进入传导通道。

此外, 在 Nafion 基体中引入无机纳米填料或制

备不对称双层结构, 可协同利用填料的尺寸筛分效应与界面电荷排斥作用, 进一步抑制离子的渗透。但此类改性方法在提升膜离子选择性的同时, 常出现膜电阻增加的现象, 且功能填料的均匀分散性仍是当前的研究中需要优化的核心难点。综上所述的商业膜与 Nafion 改性膜在 ICRFBs 中的电池性能数据汇总于表 1, 可为膜材料的相关研究工作提供参考依据。

表 1 商品膜及 Nafion 改性膜电池性能对比

Table 1 Performance comparison of commercial membranes and Nafion-based modified membranes in redox flow batteries						
膜型号	厚度/ μm	电解液组成	电流密度(@65 $^{\circ}\text{C}$)/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	CE/%	EE/%	文献
Nafion 212	50 ± 2	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl	80	95.03	83.58	[26]
Nafion 115	126 ± 5	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl	80	95.74	82.47	[26]
Nafion 117	178 ± 4	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl	80	97.18	82.08	[26]
Nafion 117	183	1.3 mol/L FeCl_2 + 1.4 mol/L CrCl_3 + 1 mol/L HCl + 5 mmol/L Bi^{3+}	40	90.97	67.63	[11]
Nafion 212	50	1.3 mmol/L FeCl_2 + 1.4 mol/L CrCl_3 1 mol/L HCl + 5 mmol/L Bi^{3+}	40	93.12	77.20	[11]
Fumasep FS-950	50	1.3 mol/L FeCl_2 + 1.4 mol/L CrCl_3 + 1 mol/L HCl + 5 mmol/L Bi^{3+}	40	89.96	74.14	[11]
Entek White200	200	1.3 mol/L FeCl_2 + 1.4 mol/L CrCl_3 + 1 mol/L HCl + 5 mmol/L Bi^{3+}	40	70	54	[11]
Volterion AEM	38	1.3 mol/L FeCl_2 + 1.4 mol/L CrCl_3 + 1 mol/L HCl + 5 mmol/L Bi^{3+}	40	放电异常		[11]
Fumasep E-620(K)	20	0.6 mol/L $\text{K}_{3/4}\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0.1 mol/L $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / 1.0 mol/L $\text{K}_{1/2}\text{CrPDTA}$ + 0.06 mol/L $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.16 mol/L H_3BO_3	100	>99.50	90~92	[27]
Aquivion E87-05S	50	0.6 mol/L $\text{K}_{3/4}\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0.1 mol/L $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / 1.0 mol/L $\text{K}_{1/2}\text{CrPDTA}$ + 0.06 mol/L $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.16 mol/L H_3BO_3	75 ^a	>99.50	91~92	[27]
Nafion 115	126	0.25 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 mol/L KOH / CrDTPA	40	99.00	83.20	[14]
RN	—	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl + 8 mmol/L Bi^{3+}	100	~91.80	~81.90	[31]
Nafion/PANI-0.5	—	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl + 8 mmol/L Bi^{3+}	100	97.90	87.20	[31]
iCOP-8	—	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl + 8 mmol/L Bi^{3+}	100	97.66	87.11	[32]

a: mW/cm^2 。

3 新型非氟聚合物膜的设计与合成

依托碳氢骨架,非氟聚合物(图 5)膜不仅具有低成本优势,还能从根本上解决氟材料的环境风险

问题,因此在替代 Nafion 膜的研究中受到越来越多的关注。通过在芳香族聚合物骨架中引入磺酸基团可构建质子传导通道,再结合其他官能团的修饰,可实现离子传导膜的功能“按需设计”。

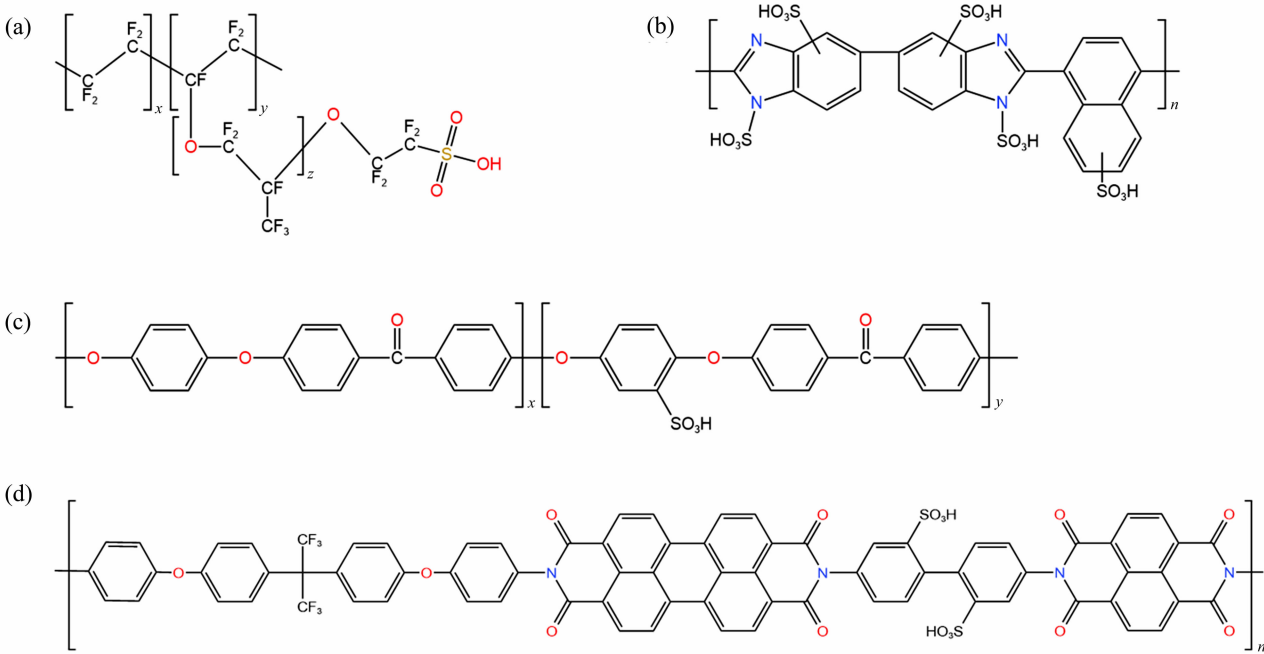


图 5 化学结构式: Nafion(a); 磺化聚苯并咪唑(b); 磺化聚醚醚酮(c); 磺化聚酰亚胺(d)

Fig. 5 Chemical structures: Nafion (a); sulfonated polybenzimidazole (SPBI) (b); sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) (c); sulfonated polyimide (SPI) (d)

3.1 磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜

3.1.1 磺化度、膜厚度调控离子选择性

SPEEK 膜因具备原料成本低、结构可设计性强的优势,在离子传导膜的研究中得到了广泛的关注。Sun 等^[37]研究发现,磺化度(DS)为 55% 的 SPEEK 膜,能借助芳香环结构的位阻,使 Fe³⁺ 渗透速率较 Nafion 115 降低约 50%。尽管该膜在常温条件下质子传导性相对较弱,但其温度响应特性突出,

当温度从 25 ℃ 升至 65 ℃ 时,膜的电导率提高了 122%。在 80 mA/cm² 电流密度下,采用该 SPEEK 膜组装电池的库仑效率可达 98.53%,明显优于 Nafion 115(95.97%)。经过 50 次充放电循环后,其放电容量保持率为 58%,是使用 Nafion 115 膜电池的 2 倍以上。更为重要的是,SPEEK 膜的引入使膜材料在电池系统中的成本占比由 39% 降低至 5% (图 6),体现出显著的经济优势。

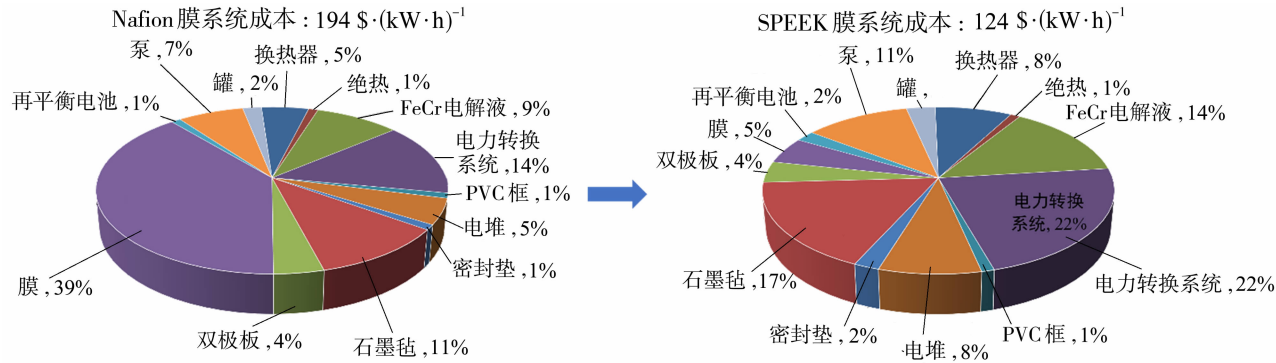


图 6 ICRFBs 系统(1 MW-8 h)成本^[37]

Fig. 6 Cost of 1 MW-8 h ICRFB systems^[37]

Bai 等^[38]通过对磺化度与膜厚度的双重优化,进一步提升了 SPEEK 膜的综合性能。研究表明,该膜的最佳 DS 为 57%,在此基础上,将膜厚度降至 25 μm 可实现 $\text{CE}>98\%$ 、 $\text{EE}>80\%$ 的性能突破。在 50 次充放电循环中,该 SPEEK 57-25 膜组装的电池 EE 几乎无衰减,容量衰减率较低,且膜结构保持良好稳定,其综合性能指标已达到甚至超过 Nafion 212 膜。同时,该 SPEEK 膜可通过溶液浇铸工艺制备,容易与现有生产线兼容,具有良好的产业化应用前景。

3.1.2 纳米填料掺杂增强离子选择性与力学性能

Zeng 等^[39]通过在磺化度 57% 的 SPEEK 膜中引入二氧化锆 (ZrO_2) 纳米粒子,实现了膜性能的协同增强。 ZrO_2 表面丰富的羟基可与 SPEEK 磺酸基团形成稳定的氢键网络,提升膜的水合能力;同时,纳米粒子构建的曲折离子传输路径有助于提高质子选择性并抑制 Fe/Cr 离子的交叉渗透。实验结果显示,Zr/S-7.5 膜对 Cr^{3+} 的阻隔性能最优,其离子选择性较 Nafion 212 提高约 35%。此外,该膜的拉伸强度高达 37.34 MPa,约为 Nafion 212 膜的 3.9 倍,体现了显著增强的机械性能。在 ICRFBs 单电池测试中,该膜的性能全面优于 Nafion 212 膜,表现出更长的自放电时间和优异的循环稳定性。在较高的 100 mA/cm^2 电流密度下,其库仑效率和能量效率分别达到 97.74% 和 82.85%,展现出优异的电化学性能。

3.1.3 分子结构设计强化质子传输

贺高红团队^[40]从分子结构设计出发,提出了两性聚醚醚酮 (ASPEEK) 离子交换膜。该研究通过在 PEEK 分子骨架上同时引入磺酸基团与叔胺基团,成功构建出独特的两性离子结构。在酸性环境中,叔胺基团经质子化后带正电,与带负电的磺酸基团结合形成分子内酸碱离子对,同时形成了致密的氢键网络。该氢键网络为质子传输提供了高效路径,使其遵循 Grotthuss 机理快速迁移。膜内部基团间的静电作用则可限制聚合物链的溶胀程度,保障微相分离结构的稳定性。此外,质子化叔胺基团能够借助 Donnan 排斥效应,有效阻隔 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 等活性阳离子,显著抑制电池的交叉污染问题。电池性能测试表明,在 70 mA/cm^2 电流密度下,ASPEEK 膜的能量效率可达 80.57%,验证了该膜在兼顾质子传输与离子选择性能上的优越性。

上述研究表明,通过磺化度与膜厚度调控、纳米

填料掺杂以及分子结构设计等多种策略,SPEEK 及其改性膜在成本可控的前提下实现了离子选择性、力学性能与电化学性能的协同提升,充分展现出其在 ICRFBs 中的应用潜力,为降低大规模储能系统成本提供了一条可行的技术路径。

3.2 磺化聚酰亚胺 (SPI) 膜

通过构建共价有机网络可以提升膜材料的离子选择性与结构稳定性。Zhang 等^[41]首次将磺化席夫碱网络 (SSNW) 这种无定形多孔共价有机骨架材料引入磺化聚酰亚胺 (SPI) 基体中,制备出 SPI/SSNW 复合膜。在该复合膜内部,SSNW 与 SPI 分子链间通过氢键相互作用形成稳定的三维网络结构 (图 7),SSNW 的尺寸筛分效应与该网络协同,显著抑制活性离子跨膜渗透。由于 SSWN 的理论孔径为 5.7 $\text{\AA}$ (1 $\text{\AA}=10^{-10}\text{ m}$),可有效阻隔 Cr^{3+} (水合离子半径 4.61 $\text{\AA}$) 与 Fe^{3+} (水合离子半径 4.57 $\text{\AA}$)^[42] 的跨膜迁移。电池测试结果显示,在 80 mA/cm^2 电流密度下,质量分数 1% SSWN 的复合膜电化学性能优异,自放电时间是 Nafion 212 膜的 3.11 倍。同时,该复合膜原料成本显著低于 Nafion 系列,制备工艺简便,具备较高的产业化应用价值。

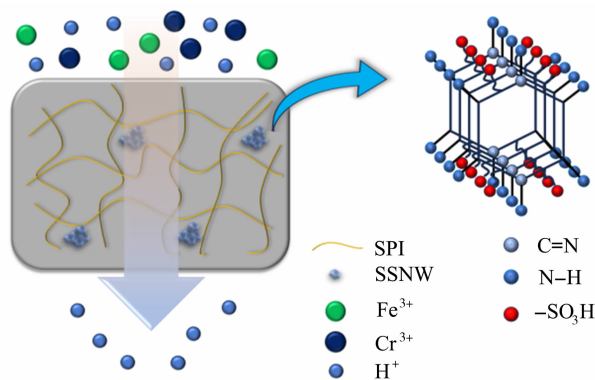


图 7 SPI/SSNW 复合膜的三维网络结构^[41]

Fig. 7 Three-dimensional network structure of SPI/SSNW membrane^[41]

3.3 磺化聚苯并咪唑 (SNPBI) 膜

SNPBI 膜通过将其刚性芳香骨架与可质子化的咪唑基团相结合,协同调控膜的结构稳定性与离子选择性,在 ICRFBs 应用场景中展现出稳定性与传导性可良好兼顾的特性。Song 等^[43]通过直接磺化法制备了磺化度可调的 SNPBI 膜。研究中引入萘环结构以增强分子刚性,萘环产生的空间位阻效应与 $\pi-\pi$ 堆叠作用协同抑制膜的溶胀。优化后的

SNPBI-1.42 膜离子交换容量(IEC)为 1.42 mmol/g, 80 °C 条件下吸水率为 46.1%, 溶胀率仅 5.6%, 拉伸强度高达 93.1 MPa, 显著优于 Nafion 212(约 10 MPa)[图 8(a)]。在离子传输方面, 质子化咪唑基团的 Donnan 排斥效应与磺酸基团共同作用, 赋予膜优异的离子选择性, 其对 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的渗透系数分别为 $0.762 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ 和 $0.438 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ [图 8(b)]。电池测试结果表明, 使用该膜的 ICRFBs 在 100 mA/cm^2 的较高电流密度下, 能量效

率可超过 86%, 且经过 1 600 次循环后能量效率仍高于 80%, 显示出优异的循环稳定性[图 8(c)]。此外, 该膜的制备方法简单, 只需使用浓硫酸对聚苯并咪唑(NPBI)进行一步磺化改性, 再结合流程简便的溶液浇铸成膜工艺, 具有易于规模化生产的优势。

综合比较, 该膜在高效率、超长循环寿命以及制备工艺简单这三项商业化核心指标上实现了目前已报道文献中的较优平衡, 相比其他非氟膜, 更具商业化应用潜力。

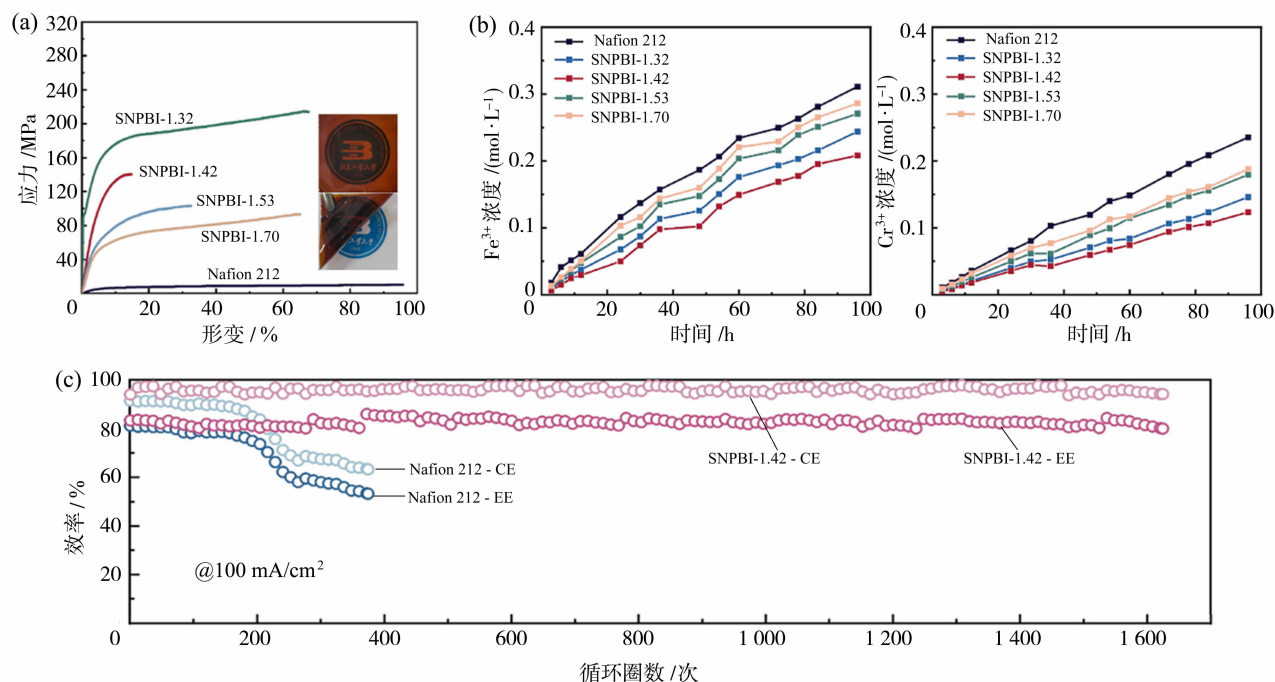


图8 SNPBI与Nafion 212膜性能对比^[43]:机械性能(a); Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的渗透性(b); 电池循环稳定性(c)

Fig. 8 Performance comparison between SNPBI and Nafion 212 membranes^[42]: mechanical properties (a); permeability of Fe^{3+} and Cr^{3+} ions (b); cycling stability of the battery (c)

3.4 复合膜

复合膜的研究通过多孔基底上支撑功能传导层来创造空间位阻, 进而增强膜的离子选择性。这种“刚性骨架-功能传导层”的协同设计策略, 整合不同材料的结构与性能优势, 实现组分间的性能互补效应。目前常见的复合体系主要包括两类: 一是离子交换树脂与多孔聚合物基底的复合; 二是本质多孔材料(共价有机框架 COFs、金属有机框架 MOFs)与聚合物基底的复合体系。其中, 基于孔径筛分效应的多孔膜, 因结构简单、制备成本低廉且机械稳定性突出, 在液流电池领域受到广泛关注^[35, 44-46]。Lin 等^[47]选用商用 Daramic 多孔聚乙烯膜作为机械支撑骨架, 通过填充少量 Nafion 树脂构

建连续质子传输通道。该制备方法大幅削减了 Nafion 的使用量, 使膜成本较 Nafion 115 下降 50% 以上; 同时利用多孔基体的限域效应, 有效抑制 Nafion 树脂的溶胀, 复合膜在 65 °C 条件下尺寸基本保持稳定。电池测试显示, 该复合膜在 80 mA/cm^2 电流密度下的 CE 达 93.29%, 显著高于原始 Daramic 多孔膜的 84.05%, 且 VE 波动微小, 证实其具备优异的质子传导性能。

上述非氟膜材料的研发工作, 普遍采用“刚性主链稳定尺寸、功能侧链构建通道”的设计思路。以刚性芳环主链作为膜的结构支撑, 保障水合状态下的尺寸稳定性; 通过接枝磺酸基等短侧链功能基团, 构建高效的质子传输通道。该结构设计既能抑制膜的

过度溶胀,又能形成孔径更小、分布更窄的亲水离子通道,进而有效降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 等活性物质的跨膜

渗透速率。基于该理念开发的各类非氟膜,在 ICRFBs 单电池中的核心性能参数对比总结于表 2。

表 2 新型非氟聚合物膜电池性能对比

Table 2 Performance comparison of batteries using novel non-fluorinated polymer membranes

膜型号	厚度/ μm	电解液组成	电流密度/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	CE/%	VE/%	EE/%	循环 次数	容量衰减率/ %/cycle	文献
SPEEK-DS 55%	100	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl	80@65 $^{\circ}\text{C}$	98.53	80.48	79.13	50	0.84	[37]
SPEEK 57	25	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl	40~80	>98	—	79.25~ 81.64	50	1.00	[38]
Zr/S-7.5	45	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl	100	97.74	84.77	82.85	100	0.74	[39]
ASPEEK	51	1.2 mol/L FeCl_2 + 1.4 mol/L CrCl_3 + 2 mol/L HCl	70	96.90	83.15	80.57	200	0.43	[40]
SPI/SSNW-1%	108 $\pm$ 2	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl	80@65 $^{\circ}\text{C}$	93.96	91.31	76.40	200	1.58	[41]
SNPBI-1.42	60	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl + 8 mmol/L Bi^{3+}	100@65 $^{\circ}\text{C}$	97.55	89.06	86.88	>1 600	—	[42]
D-DMAc-8	200 $\pm$ 5	1 mol/L FeCl_2 + 1 mol/L CrCl_3 + 3 mol/L HCl	80@65 $^{\circ}\text{C}$	93.29	80.81	75.39	>300	—	[47]

4 结 论

铁铬氧化还原液流电池膜材料的研究已从初期商业 Nafion 膜的筛选与改性探索,逐步发展为以 SPEEK、SNPBI 为代表的非氟聚合物膜以及高性能复合膜的新体系。研究表明,磺化度优化至 55%~57%的薄型 SPEEK 膜可实现成本与性能的良好平衡;SNPBI 膜凭借优异的机械强度与化学稳定性,能够适配长寿命 ICRFBs 系统的应用需求;复合膜的多组分、多结构协同设计,为膜材料开发提供了新思路。

然而,ICRFBs 膜材料的研究与应用仍面临诸多关键挑战,主要挑战如下:

1) 目前,聚酰亚胺(PI)、聚苯并咪唑(PBI)等传统聚合物仍是非氟离子传导膜的主要基材。ICRFBs 的水系电解液环境,限制了高亲水性材料(溶胀)和部分水溶性材料的应用,而离子膜又普遍存在“传导性-选择性”相互制约的问题。因此,在膜的材料选型及其结构修饰方面存在较多的技术难点,导致新型膜材料的研发进程缓慢。基于对现有膜材料的总结,设计合理的分级孔道并叠加对孔道

内部电荷的优化分布,将成为新材料的主要研究方向。

2) ICRFBs 在高温(如 65 $^{\circ}\text{C}$)条件下运行会急剧加速膜材料的降解过程,包括聚合物链的氧化断裂、官能团(如磺酸基、季铵基)的水解。若电极使用稀有金属催化剂(如 Pt、Ir 等),可能涉及更剧烈的电化学反应,产生更多活性自由基,进一步攻击膜结构。为此,膜材料应考虑优先开发高骨架键能的聚合物、强化共价交联网络和支链结构、引入抗氧化结构单元或者自由基清除剂。另一方面,ICRFBs 的核心优势在于铁、铬电解液成本极低。然而,稀有金属催化剂和能满足高温长寿命运行特种膜的成本可能完全抵消了电解液的成本优势。因此研发方向不应孤立地追求膜的性能极致,而应进一步深化膜-电解液-电极多相界面协同的系统研究,加快 ICRFBs 商业化进程。

3) 在实际储能电站中,必然经历启停、负荷变化、环境温度波动等导致的高低温循环。膜材料的热胀冷缩会引发一系列严重问题。膜与电池框之间会因热膨胀系数不同导致尺寸失配与密封失效。膜内部离子传导通道发生不可逆的塌陷、合并或扭曲,

导致电池性能衰减严重。反复的热应力相当于对膜进行低频疲劳测试,会降低其拉伸强度和韧性,在流体压力冲击下,膜更容易破裂。因此,在膜开发过程中需要采用“材料抗性”与“系统柔性”相结合的策略,一方面开发出低膨胀、高弹性、强韧的膜材料;另一方面,电池系统工程可采用弹性密封、动态压紧装置,建立膜健康监测体系,并通过预测性维护确保膜材料的长期健康。

4) 现阶段实验室制备的 SPEEK、SNPBI 等膜多为小面积样品,规模化制膜技术不足,亟需发展连续流延、卷对卷涂布等工艺,保障膜厚度均一、性能稳定。

5) 还需关注膜材料的回收与再生技术突破,加快形成全产业链的成本优化方案,从而降低ICRFBs系统的综合成本,加速推进产业化应用。

综上所述,未来 ICRFBs 离子传导膜的研究重点应在保证高质子传导率的基础上进一步优化离子选择性:可通过降低膜电阻,提升电池的能效与功率密度;可以借助量子化学计算与分子动力学模拟等前沿技术,预测新型膜材料定制化分子结构的可行性;可将膜研究置于“膜-电解液-电极”三相界面中进行:一方面,探索通过膜材料表面修饰来辅助抑制电极副反应的发生,另一方面,深入研究膜材料与电解液中络合剂之间的相互作用,旨在利用其形成具有保护作用的界面层;通过建立高温、氧化及热循环等加速老化测试的标准方法,监测并积累性能-寿命数据,为膜材料筛选和理论模型开发提供研究基础;探索简便高效的表征方法,帮助精确调控新型离子传导膜的孔结构与综合性能,为研发兼具稳定性与高性能的新型膜材料提供借鉴和指导。

参考文献:

[1] 张华民. 液流电池储能技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2022.

[2] Cong Z, Song Y, Song Y, *et al.* A novel carbon paper based flow field design strategy toward high power density vanadium flow battery operation[J]. *J Power Sources*, 2024, 615:235080.

[3] Jiang H, Yu Z, Gao H, *et al.* Coupled transport and electrochemical characteristics in redox flow batteries [J]. *Innovation (Camb)*, 2025, 6(8):100912.

[4] Mason B, Moore C B. Principles of geochemistry[M]. Germany: Enke, 1985.

[5] Zhao Z, Liu X, Zhang M, *et al.* Development of flow

battery technologies using the principles of sustainable chemistry[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(17): 6031-6074.

[6] Xiao S, Xiong P, Sheng Z, *et al.* Overcoming the conductivity-selectivity trade-off in flow battery membranes via weak supramolecular interaction mediated pseudo-nanophase separation [J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 66:103226.

[7] Yu Y, Wang G, Jing Y, *et al.* A sulfonated polyimide containing imidazole ring with a low vanadium ion permeable for vanadium redox flow battery [J]. *Polymer*, 2024, 302:127100.

[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] Han M, Sun W, Hu W, *et al.* Emerging polyoxometalate clusters-based redox flow batteries: Performance metrics, application prospects, and development strategies [J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 71:103576.

[10] Xie X, Gao J, Wang Z, *et al.* Challenges for aqueous organic redox flow batteries: The degradation of electrolytes and the design of ion-selective membranes [J]. *Adv Mater*, 2025:e07952.

[11] Mans N, van der Westhuizen D, Krieg H M. Membrane screening for iron-chrome redox flow batteries [J]. *Adv Energ Sust Res*, 2023, 5(2): 2300195.

[12] George T Y, Thomas I C, Haya N O, *et al.* Membrane-electrolyte system approach to understanding ionic conductivity and crossover in alkaline flow cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(49):57252-57264.

[13] Niu Y, Heydari A, Qiu W, *et al.* Machine learning-enabled performance prediction and optimization for iron-chromium redox flow batteries [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(8):3994-4003.

[14] Niu S, Sun S, Chu F, *et al.* Chelation approach to long-lived and reversible chromium anolytes for aqueous flow batteries[J]. *J Energy Storage*, 2024, 100:113720.

[15] Kang P, Gonggen T, Chao Z, *et al.* Progress and prospects of pH-neutral aqueous organic redox flow batteries: Electrolytes and membranes [J]. *J Energy Chem*, 2024, 96(9):89-109.

[16] Chu B, Gan Z, Wei X, *et al.* Molecular engineering of

- indole-stabilized membranes enables high-performance wide-pH-range redox flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2026, 740:124972.
- [17] Ge Y, Yong M, Zeng X, *et al.* Biomass-derived materials for advanced vanadium redox flow batteries [J]. *Materials Futures*, 2025, 4:98-121.
- [18] Zhang C, Yuan Z, Li X. Designing better flow batteries: An overview on fifty years' research[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(7):3456-3473.
- [19] Zeng Y. High-performance iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage [D]. Hong Kong: The Hong Kong University of Science and Technology, 2017.
- [20] Li Z, Zhang Y, Zheng S, *et al.* Multi-ligand chromium ion complexes for near-neutral iron-chromium complex high-voltage flow batteries [J]. *Chem Eng J*, 2025, 516:164200.
- [21] Jang J E, Muralidharan V, Kim Y S, *et al.* Elucidating ligand exchange dynamics of hexacyanochromate-based redox mediators in aqueous iron-chromium redox flow batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(38):e202507119.
- [22] Machado C A, Brown G O, Yang R, *et al.* Redox flow battery membranes: Improving battery performance by leveraging structure-property relationships[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(1):158-176.
- [23] Wu X, Hu J, Liu J, *et al.* Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries [J]. *Pure Appl Chem*, 2014, 86(5):633-649.
- [24] Lu W, Yuan Z, Zhao Y, *et al.* Porous membranes in secondary battery technologies[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(8):2199-2236.
- [25] 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.
- [26] Sun C Y, Zhang H. Investigation of Nafion series membranes on the performance of iron-chromium redox flow battery[J]. *Int J Energy Res*, 2019, 43:8739-8752.
- [27] Saraidaridis J D, Darling R M, Yang Z, *et al.* Transport of ligand coordinated iron and chromium through cation-exchange membranes [J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(6):060532.
- [28] He S, Chai S, Li H. Nafion-based proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries [J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(10):e202402506.
- [29] Zhao C, Wang H, Li L, *et al.* A highly selective and high-performance sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid membrane enabled by complexed UiO-66 - NH₂ and sulfonated graphitic carbon nitride for vanadium flow batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(21):12876-12888.
- [30] Su L, Zhang D, Peng S, *et al.* Orientated graphene oxide/Nafion ultra-thin layer coated composite membranes for vanadium redox flow battery[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(34):21806-21816.
- [31] 李雅倩, 王 权, 张可欣, 等. 聚苯胺复合离子膜及液流电池性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(2): 1-11.
- [32] Wang Q, Song P, Zhang Y, *et al.* Ionic covalent organic polymer (iCOP) composite membranes with enhanced efficiency for iron-chromium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2025, 722:123914.
- [33] Grosse A J, Nunes K C, Komsijska L, *et al.* Layer-by-layer modification of Nafion membranes for increased life-time and efficiency of vanadium/air redox flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2016, 510:259-269.
- [34] Wang F, Mu D, Lu Y C. Ion-conducting membranes for long-duration energy storage [J]. *ACS Energy Lett*, 2025, 10(7):3096-3111.
- [35] Lu W, Li X. Advanced membranes boost the industrialization of flow battery[J]. *ACC Mater Res*, 2023, 4(8):681-692.
- [36] Li Z, Lu Y C. Polysulfide-based redox flow batteries with long life and low levelized cost enabled by charge-reinforced ion-selective membranes[J]. *Nat Energy*, 2021, 6(5):517-528.
- [37] Sun C Y, Zhang H, Luo X D, *et al.* A comparative study of Nafion and sulfonated poly(ether ether ketone) membrane performance for iron-chromium redox flow battery[J]. *Ionics*, 2019, 25(9):4219-4229.
- [38] Bai E, Zhu H, Sun C, *et al.* A comparative study of Nafion 212 and sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation on the performance of iron-chromium redox flow battery[J]. *Membranes*, 2023, 13(10):820.
- [39] Zeng Q, Liu X, Liu Y, *et al.* High performance ZrO₂ modified sulfonated poly(ether ether ketone) ion-exchange membrane for Iron-chromium redox flow battery application[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 535:146695.
- [40] 孙 璇, 王曙光, 张 蓉, 等. 两性聚醚醚酮离子交换膜制备及应用[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(2):17-

- 23.
- [41] Zhang S, Wang G, Jing Y, *et al.* A novel sulfonated polyimide composite membrane containing covalent organic frameworks for iron-chromium redox flow battery application[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2025, 64 (11):5995-6003.
- [42] Nightingale E R J. Phenomenological theory of ion solvation effective radii of hydrated ions[J]. *J Phys Chem*, 1959, 63(9):1381-1387.
- [43] Song P, Zhang Y, Du H, *et al.* Simply designed sulfonated polybenzimidazole membranes for iron-chromium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2025, 719:123745.
- [44] Ye J, Xia L, Li H, *et al.* The critical analysis of membranes toward sustainable and efficient vanadium redox flow batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(28): 2402090.
- [45] Yan J, Yuan X, Liang Z, *et al.* A stable ultrathin porous membrane based on rigid polymer by phase separation for flow batteries[J]. *Trans Tianjin Univ*, 2025, 31(3):320-329.
- [46] Zuo P, Ye C, Jiao Z, *et al.* Near-frictionless ion transport within triazine framework membranes [J]. *Nature*, 2023, 617(7960):299-305.
- [47] Qiao L, Liu S, Fang M, *et al.* A composite membrane with high stability and low cost specifically for iron-chromium flow battery[J]. *Polymers*, 2022, 14(11): 2245.

Research progress on ion-conducting membranes for iron-chromium redox flow batteries

TIAN Xinyao¹, HOU Shuandi^{1,2}, WANG Hongtao², JIANG Rui²,
YAN Litao², CAO Zhongqi², CHENG Xueyi²,
YANG Jiahui³, LU Chunxi¹

(1. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. SINOPEC (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China; 3. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: Iron-chromium redox flow batteries (ICRFBs) have broad prospects for applications in large-scale energy storage, attributed to the abundant reserves of active materials (iron and chromium), as well as the low-cost and environmentally friendly electrolytes, making them especially suitable for mitigating fluctuations arising from the large-scale integration of renewable energy into power grids. As a core component of ICRFBs, the ion-conducting membranes play a critical role in facilitating the transport of charge carriers while inhibiting the crossover of $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Their performance directly dictates the batteries' efficiency, cycle life, and overall cost. Herein, we systematically analyze the performance requirements of membrane materials for ICRFBs, summarize the research progress in the selection and optimization of commercial perfluorosulfonic acid membranes, and review the development of non-fluorinated ion-conducting membranes. By comparing the batteries' efficiency of diverse membranes in ICRFBs, we further evaluate their respective advantages and limitations, and discuss the research future directions for the development of high-performance membrane materials.

Key words: iron-chromium redox flow battery; ion-conducting membrane; perfluorosulfonic acid membrane; non-fluorinated membrane; battery efficiency