

钒液流电池用隔离膜研究进展

胡 冰,徐睿杰,雷彩虹*,石文强,蔡 启

(广东工业大学材料与能源学院,广州 510006)

摘要:钒液流电池是近年来发展最为迅猛的储能电池之一。隔膜作为钒电池的重要组成部分直接关系到钒电池的转化储能效率和使用寿命。本文综述了近年来钒电池用隔离膜的发展现状。全氟磺酸质子交换膜(Nafion膜)作为当前使用最为广泛的隔膜,从传导机理、交换机理和表面涂覆、交联、复合等表面改性技术方面入手做了深入的研究,并对比分析了各种改性方法的优缺点。对磺化的特种工程塑料为主的非氟耐热型质子交换膜和功能化的聚烯烃隔膜在钒电池中的当前进展做了全面总结,并对钒液流电池用隔膜的发展方向做了展望。

关键词:钒液流电池;隔膜;全氟磺酸质子交换膜;特种工程塑料;聚烯烃功能化隔膜

引言

随着石化能源的消耗,能源短缺的问题已经摆在世人面前。发展清洁能源、可再生能源已成为世界发展的主流趋势。当前的可再生能源主要以太阳能、风能、水能等依赖自然资源为主。这些能源存在并网输出功率不稳定、电网总负荷具有时变性和随机性、电力输出过程受气候影响明显等问题^[1~3]。为解决这些问题,发展储能技术和储能效率已成为新能源高速发展的重要保障。

1 钒电池及隔膜应用现状

1.1 钒液流电池的应用现状

钒液流电池(VRB),简称钒电池,是目前储能电池的新领域,由 Kazacos 等于 1985 年提出。该电池基于两个完全可溶的氧化还原电对在惰性电极上的电化学氧化和还原的原理而制备,而氧化还原电对是由同一种金属钒的不同价态的离子所组成。用不同价态的钒离子溶液分别作为正负极活性物质,通过外接泵把溶液从储液槽压入电池堆体内完成电化学反应,反应后溶液又回到储液槽,活性物质不断循环流动,由此完成充放电过程^[4~6]。钒液流电池因能量转换效率高,使用条件限制少,使用寿命长,功率和容量相互独立的优点,广泛应用于分布式贡献系统及风能、潮汐能等可再生能源发电储能领域^[7]。

1.2 钒电池用隔膜现状

质子交换膜是燃料电池的主要部件之一,起着隔离正负极和传导质子的作用。当前,在商用燃料电池中主要使用的是 Dupont 公司上世纪 60 年代末开发的全氟磺酸质子交换膜(Nafion®),相继出现 Asahi Glass 公司的 Flemion®膜、Asahi Chemical 公司的 Aciplex®膜、Dow 公司的 Dow®膜等。这些膜都具有相似的结构即主链为全氟结构,侧链的末端是一个磺酸键($-\text{SO}_3\text{H}$)^[8,9]。钒电池用隔膜要求机械强度较高,价格适中,在强酸性电介质中保持高的长期稳定性,对钒离子和(或)卤素离子有良好的阻隔性,对氢离子有优良的传导性。在钒电池中,由于 V^{5+} 的强氧化性使得除 Nafion® 117、Flemion® 外大部分全氟磺酸膜也会因为被氧化而不适用^[10]。当前广泛使用的 Nafion 膜(下简称:NF 膜)虽然具有较高的稳定性,但长期使用,表面尺寸稳定性和电性能也存在较多问题。出现这一系列问题的主要原因与 NF

收稿:2013-03-07;修回:2013-04-17;

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(No. 51003017);广东省自然科学基金(S2012010010005);省部产学研合作专项资金(2012B091100189);

作者简介:胡冰(1989—),女,硕士,研究方向:聚合物功能膜及复合材料;

通讯作者:雷彩虹(1976—),女,博士,教授,硕士生导师,主要从事聚合物功能膜及复合材料的研究,E-mail:lch528@21cn.com.

膜自身特性相关。Yeager等^[11]提出的三相模型解释了NF膜的结构特征,研究认为全氟磺酸膜内部存在相分离,磺酸基以离子簇形式与氟-碳骨架产生微观相分离,离子簇间通过水分子相互连接形成通道^[12]。在普通燃料电池中这种结构是有益的,氢离子能以水合质子的形式在磺酸根离子间跳跃传递。但钒电池中,几种钒离子的扩散系数是不同的,水迁移过程是由钒离子迁移而引起,进而导致了自放电现象的出现^[13]。 V^{3+} 和 V^{5+} 在离子交换过程中会沉积在膜的表面,一些 V^{4+} 会扩散进NF膜的水通道中,以水合物($[VO(H_2O)_5]^{2+}$)的形式累积在NF膜内^[14]。普遍认为这种累积和沉淀降低了钒电池的使用效率,限制了VRB大规模的商业化应用。

目前,研究的重点主要集中在提高隔膜性能和降低成本两个方面。研究者主要从这两个方面对钒电池用聚合物隔膜做了深入研究:其一是针对NF膜进行再处理,减少钒离子渗透、水迁移现象,提升使用的安全性和稳定性;其二是使用其他特种聚合物膜进行磺化,或是制备新单体成膜。当然还有人提出将聚烯烃膜功能化,并将其应用在钒电池中。

2 钒电池用隔膜研究进展

2.1 基于NF膜的表面改性

NF膜是聚四氟乙烯和全氟乙烯醚的功能化共聚物。普遍认为C—F键不易受到羟基(OH^-)或其它自由基的影响,具有较高的稳定性。但实验结果表明链段的端基、残余的碳氢键都会在长期使用过程中与自由基发生反应。同时侧链间的磺酸基在使用过程中会交联生成硫醚键。这些反应明显降低NF膜的质子传导性^[15]。长期的实验研究证明,在钒电池中,NF膜的选择透过性较差,钒离子易于穿过隔膜。由于电池两极的钒离子价态完全不同,一旦出现钒离子的穿透,会显著降低钒电池的电池容量、库伦效率^[16]。为改善这一问题研究者提出了诸多方法延长NF膜的工作寿命,主要包括涂覆、复合、表面交联等方法。

2.1.1 NF膜的表面涂覆改性 许多研究者针对NF膜选择透过性差的问题采用了表面涂覆的方法。在NF膜表面涂覆的材料既可以是聚合物材料,也可将纳米粉末填料混合聚合物涂覆在NF膜表面,以提高NF膜的使用稳定性和使用寿命。

研究者在聚合物表面涂覆的聚合物材料多为杂环聚合物、全氟聚合物。早期的聚合物涂层多将考虑的重点放在粒子的选择性上,如Woong等^[17]在NF膜表面涂覆聚(4-乙烯基吡咯),复合膜的离子选择性有所提高,但保水性下降。这样的涂覆膜在质子透过性上有较大损失,在VRB中使用会导致电压效率的下降^[18]。

部分研究者认为选用亲水性的 SiO_2 、 TiO_2 ^[19~21]涂覆隔膜可以改善VBR的能量效率、库伦效率,降低自放电现象,提升选择透过性。实验证明, SiO_2 具有良好的钒离子透过限制作用^[22]。Vijayakumar^[23]给出了Nafion/ SiO_2 复合膜中 SiO_2 的作用机理,研究认为在复合膜中 SiO_2 不是固定在NF膜的两侧,而是以氢键作用与NF膜两侧的磺酸基团相互作用。这种作用从一定程度上限制了可自由传递的 V^{4+} 离子与磺酸基团的相互作用,从而有效地降低了钒离子渗透。同时在VRB工作过程中, SiO_2 在强酸性的工作环境下以团簇形式存在,使与磺酸基团相互作用的 SiO_2 数量减少,阻碍了原有的 V^{4+} 离子的渗透通道,总体上提升了钒离子渗透的阻隔性。Kim等^[24]认为选用多孔的 TiO_2 效果更为明显。但是也有研究者^[25]认为, TiO_2 会溶解在钒电池电解液中,虽然适用于膜燃料电池,但并不适合在钒电池中使用。Teng^[25]采用原位聚合溶胶凝胶法制备了有机硅改性的 TiO_2 涂覆NF膜,库伦效率得到明显提高,但由于阻抗较大,电池的能源效率变差。Amjadi等^[26]采用原位凝胶-溶胶法用三丁基锡制备了有机化的 TiO_2 ,这种功能化的 TiO_2 掺杂膜的保水性能得到明显改善,但质子传递能力有所下降。

在膜中掺杂一些具有质子电导能力的固体酸,如磷酸锆、杂多酸等,可以使隔膜不依靠水来传导质子,从另一方面改善膜的质子传导性。层状磷酸锆^[27]和磷酸盐^[28]作为具有化学稳定性和热稳定性的质子导体被应用在聚合物质子传导膜中。这种片层结构的填料同时改善了NF膜的力学性能和阻隔性能。杂多酸是一种固体晶体结构,在完全水合状态下是一种超导体,具有稳定的、超强的酸性。目前研究较多的杂多酸有磷钨酸、硅钨酸等。通过制备含有杂多酸的复合膜可以明显提高膜的耐热性和保水性能,提高质子传导能力^[29~31]。表面涂覆的杂化隔膜从一定程度上改善了NF膜的选择透过性,但从改性的均

匀性上来说仍存在较多问题。

2.1.2 多层复合膜的制备 由于NF膜价格昂贵,且保水性、钒渗透性存在潜在缺陷,部分研究者认为可以采用多层复合或表层交联的方法改善NF膜的性能,降低成本。根据Donnan排斥效应,高价态的钒离子受到带有固定正电荷基团的聚合物层的排斥,抑制了透过过程,但低价态的氢离子可以顺利通过。通过多层复合或表面交联可解决这一问题。

早期的多层复合膜多采用直接复合的方法,如以磺化聚醚醚酮(SPEEK)为内层,在SPEEK的两侧复合NF膜制备三层隔膜。这种膜具有较好的离子穿透性、阻隔性,外层的NF膜能有效地减缓SPEEK被氧化的可能性。但是由于NF和SPEEK的膨胀系数不同,长期使用过程中会导致分层现象^[32,33]。为避免这一现象,研究者开始采用界面聚合或表面交联的方法制备复合膜。

Schwenzer^[34]用界面聚合的方法在NF膜的表面聚合聚苯胺、聚吡咯。虽然有效地改善了阻隔性能,但由于碱性的聚合物和磺酸基团之间反应从一定程度上堵塞了NF膜的水通道,降低了NF膜的质子传导性能。Lin等^[35]制备了新型的NF-SPI-NF三层复合膜,首先将磺化聚酰胺酸(SPAA)浸泡在NF溶液中,在真空干燥过程中,SPAA脱水形成磺化聚酰亚胺(SPI),干燥后形成NF-SPI-NF三层复合膜。新制备的膜大大地提高了SPI的使用寿命,不会由于分层导致SPI被氧化而缩短使用寿命。

表面交联是另一种表面处理方法,通过两者之间的交联,可以有效解决在长期使用过程中产生的分层缺陷。形成的交联结构既有涂层的交联,也有涂层与NF树脂间的交联。Luo等^[36]以二胺为交联剂,制备了以磺酸基为交联点的SPEEK-NF交联复合膜,并且这种交联只存在SPEEK、NF的相界面之间,极大地提高了隔膜使用寿命。Fuller^[37]提出使用磺酰氯交联全氟磺酸树脂制备交联的隔膜来提升隔膜的力学性能。Zhang^[38]将NF树脂、SPEEK树脂溶解在二甲基亚砷中,用磺化的二胺使两种聚合物交联,制备SPEEK-NF复合膜。交联改善了两种树脂的相容性,提升了隔膜的力学性能、耐热性及尺寸稳定性,离子渗透的选择性也有一定的提高。使用化学交联方法制备的复合膜虽然可以有效改善长期使用过程中的分层现象,但由于交联度不高,对膜性能的改善始终有限,且部分工艺步骤复杂,难以工业化。

2.2 非氟耐热型质子交换膜

近年来,许多研究者将目光集中在特种工程塑料上。这些塑料有优异的耐热性,化学稳定性高,力学性能好。磺化后,工程塑料膜的质子传导性得到明显提升,完全可以满足VRB的使用要求^[39~43]。虽然从理论上磺化工程塑料极大地降低了VRB电池隔膜的价格,从性能上也可以满足VRB的需要。但在实际使用过程中仍存在较多问题,如易被 V^{5+} 氧化,长期使用过程中力学性能下降明显,尺寸稳定性较差,质子传导能力不足。

为能使磺化工程塑料膜适应VRB的工作环境,科研人员做了大量的工作。普遍认为用交联、复合的方法可以提高聚合物的力学性能、尺寸稳定性。Bhavani等^[39]制备了磺化聚苯乙烯乙烯丁烯苯乙烯/磺化聚砜(SPSEBS/SPSU)复合膜,提高了隔膜在酸性条件下的稳定性、耐热性。Wei等^[44]利用聚四氟乙烯(PTFE)膜作为内层,将SPEEK溶液浇筑在PTFE膜上,形成PTFE增强的复合膜。复合膜体现了更为优异的尺寸稳定性和离子选择性。使用化学交联的方法可有效避免长期使用过程中的分层现象,Zhang等^[45]用环氧树脂交联了磺化萘基聚芳醚酮,提高隔膜的力学性能和耐热性能。Park等^[46]使用紫外光固化了具有查尔酮(chalcone)结构的磺化聚芳醚酯(SPAEK),提升隔膜力学性能和质子传导性能。掺杂质子酸或亲水性氧化物可以提高质子传导能力。Wang^[41]制备了磺化聚醚醚酮/三氧化钨掺杂膜(SPEEK/ WO_3 掺杂膜),库伦效率、电源效率得到明显提高。Chen等^[47]制备磺化聚芳醚酮(SPFEK)/磺酸化 SiO_2 掺杂,热稳定性、力学性能得到明显提高,质子传导能力也有一定的提高。Gupta等^[48]制备了SPEEK/苯基笼型倍半硅氧烷掺杂膜,并用乙二醇对SPEEK膜进行交联,掺杂膜的吸水性能明显下降,质子传导能力得到明显提高。

近年来也有研究人员在实验室合成了一些新的聚合物,如磺化聚芳酯硫醚酮、磷脂化的芳香性聚合物、接枝苯乙烯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的聚偏氟乙烯、多支化的聚芳醚、具有联苯单元的磺化聚苯并噻唑、季铵化聚芳醚酮(QAPPEK)^[49~54]等。并采用这些新的聚合物制备了薄膜,将其尝试应用在VRB

中。但由于工艺复杂,条件苛刻,难于推广使用。

2.3 聚烯烃微孔膜的功能化

聚烯烃微孔膜是当前研究最为广泛的聚合物隔膜之一。聚烯烃微孔膜价格低廉,性能稳定,具有优异的隔离性能。但通用的聚烯烃材料基本没有质子传导能力,同时在强酸条件下的抗氧化性没有达到VRB的要求,因此想将普通聚烯烃隔膜使用在钒电池中,需要将聚烯烃膜功能化。Jia等^[55,56]提出将SPEEK/PP复合制备多层功能膜,在SPEEK/磷钨酸(TPA)/PP,SPEEK/PP/NF两种体系内,复合膜都展现了优异的阻隔性能, V^{4+} 渗透现象明显降低,在VRB单电池中,隔膜能体现出优异的库伦效率和较低的电压效率,使用稳定性较好。聚烯烃价格低廉,较高的阻隔性能使其存在使用在VRB中的潜在可能性。这一研究还刚刚起步,对其长期使用后的性质变化目前暂无相关文献说明,需要进一步探索和研究。

3 展望

随着新型能源的广泛使用,大规模的多源电能同时并网发电已成为趋势。实现稳定的能源传递对新型储能设备具有较高的要求。钒电池作为新一代大型的储能设备有着广泛的应用前景。钒电池隔膜作为重要的组件,关系到钒电池电源效率、使用寿命。当前针对钒电池隔膜的研究尚处在初期。长期使用过程中的钒沉淀、钒离子渗透、尺寸稳定性的问题还没有得到有效解决。未来针对钒电池用隔膜的研究重点将放在以下几个方面:(1)改善离子透过性,有效降低 V^{4+} 渗透现象,确保电池容量,电源效率的稳定;(2)提高聚合物的力学性能,尺寸稳定性,长期使用不出现溶胀、变形等缺陷;(3)提高质子传递效率,减小面电阻;(4)降低成本。

参考文献:

- [1] 陈贞,倪维斗,李政. 太阳能学报, 2011, 32(2): 210~215.
- [2] 张晓君,程正兴,张兆德. 中国造船, 2010, 51(S1): 144~147.
- [3] 张伯泉,杨宜民. 中国电力, 2006, 39(6): 65~69.
- [4] 刘小建,苑会林. 塑料工业, 2011, 39(S1): 109~115.
- [5] 张亚萍,陈艳,周元林,何平. 化学进展, 2010, 22(2-3): 384~387.
- [6] Skyllas-Kazacos M, Robins R. USP 4786567A, 1988-11-22.
- [7] 赵平,彭贵江,王宏,高宏. 电池工业, 2009, 14(4): 264~267.
- [8] Yoshida N, Ishisaki T, Watakabe A, Yoshitake M. Electrochim Acta, 1998, 43(24): 3749~3754.
- [9] Lee J S, Dinh N, Hwang J M, Lee S D, Kim H, Lee H, Kim H S. J Ind Eng Chem, 2006, 12(2): 175~183.
- [10] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M. J Membr Sci, 1995, 107(1-2): 35~45.
- [11] Yeager H L, Steck A. J Electrochem Soc, 1981, 128(9): 1880~1884.
- [12] Halim J, Büchi F N, Haas O, Stamm M, Scherer G G. J Electrochim Acta, 1994, 39(8-9): 1303~1307.
- [13] Sun C, Chen J, Zhang H, Han X, Luo Q. J Power Sources, 2010, 195(3): 890~897.
- [14] Vijayakumar M, Bhucaneswari M S, Nachimuthu P, Schewnzner B, Kim S, Yang Z, Liu J, Graff G, Thevuthasan S, Hu J. J Membr Sci, 2011, 366(1-2): 325~334.
- [15] Colletta M F, Lorentz C, Gebel G, Thominette F. J Membr Sci, 2009, 330(1-2): 21~29.
- [16] Xi J Y, Wu Z H, Teng X G, Zhao Y T, Chen L Q, Qiu X P. J Mater Chem, 2008, 18(11): 1232~1238.
- [17] Woong J C, Venkataramani S, Kim S C. Polym Int, 2006, 55(5): 491~499.
- [18] Parkaj A, Zhang Z. Chem Rev, 2004, 104(10): 4419~4462.
- [19] Panagiotis T, Emmanuel P, Thomas F. Electrochem Solid-State Lett, 2012, 15(1): A5~A8.
- [20] Ding X, Zhou S, Jiang L, Yang H. J Sol-Gel Sci Technol, 2011, 58(1): 345~354.
- [21] Wang N F, Peng S, Lu D, Liu S, Liu Y, Huang K. J Solid State Electrochem, 2012, 16(4): 1577~1584.
- [22] Xi J, Wu Z, Qiu X, Chen L. J Power Sources, 2007, 166(2): 531~536.
- [23] Vijayakumar M, Schwenzer B, Kim S, Yang Z, Thevuthasan S, Liu J, Graff G, Hu J. Solid State Nucl Magn Reson, 2012, 42: 71~80.
- [24] Kim T Y, Cho S Y. J Nanosci Nanotechnol, 2011, 11(8): 7463~7466.
- [25] Teng X, Zhao Y, Xi J, Wu Z, Qiu X, Chen L. J Membr Sci, 2009, 341(1-2): 149~154.
- [26] Amjadi M, Rowshanzamir S, Peighambaroust S J, Hosseini M G, Eikani M H. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(17): 9252~9260.
- [27] Xiang Y, Yang M, Zhang J, Lan F, Lu S. J Membr Sci, 2011, 368(1-2), 241~245.

- [28] Zhen Y Y. *USP 7736780B2*, 2010-01-15.
- [29] Yamaguchi T, Kikuchi Y, Lee J M, Ohashi H, Tamaki T. *WO/2011/018908*, 2011.
- [30] Alberti G, Casciola M, Capitani D, Donadio A, Marducci R, Pica M, Sganappa M. *Electrochem Acta*, 2007, 52(28): 8125~8132.
- [31] Chen L, Tang H L, Li J, Pan M. *Int J Energ Res*, 2012, doi: 10. 1002/er. 2890.
- [32] Jiang R, Kunz H R, Fention J M. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(8): A1554~1561.
- [33] Zhang Y, Zhang H, Zhu X, Gang L, Bi C, Liang Y. *J Power Sources*, 2007, 165(2): 786~792.
- [34] Schwenzer B, Kim S, Vijayakumar M, Yang Z, Liu J. *J Membr Sci*, 2011, 372(1): 11~19.
- [35] Lin Ch Ch, Lien W F, Wang Y Z, Shiu H W, Lee Ch H. *J Power Sources*, 2012, 200(1): 1~7.
- [36] Luo Q T, Zhang H M, Chen J, You D J, Sun Ch X, Zhang Y. *J Membr Sci*, 2011, 325(2): 553~558.
- [37] Fuller T, Dobulis B. *USP 2007/0031715A*, 2007.
- [38] Zhang N, Zhang G, Xu D, Zhao C, Ma W, Li H, Zhang Y, Xu S, Jiang H, Sun H, Na H. *Int J Hydrogen Energ*, 2011, 36(17): 11025~11033.
- [39] Perumal B, Dharmalingam S. *Energy*, 2011, 36(5): 3360~3369.
- [40] Khodabakhshi A, Madaeni S, Xu T, Wu L, Wu C, Li C, Na W, Zolanvari S, Babayi A, Ghasemi J, Hosseini S, Khaledi A. *Sep Purif Technol*, 2011, 90(1): 10~21.
- [41] Wang N F, Peng S, Wang H M, Li Y H, Liu S Q, Liu Y N. *Electrochem Commun*, 2012, 17(1): 30~33.
- [42] Kim J, Kim D. *J Membr Sci*, 2012, 405~406, 176~184.
- [43] Zheng H, Mathe M. *J Power Sources*, 2011, 196(3): 894~898.
- [44] Wei W, Zhang H, Li Z, Mai Z, Zhang H. *J Power Sources*, 2012, 208: 421~425.
- [45] Zhang L, Zhang G, Zhao C, Jiang H, Wang J, Xu D, Zhang Y, Shao K, Liu Z, Ma W, Li H, Li M, Wang S, Na H. *J Power Sources*, 2012, 201: 142~150.
- [46] Park J, Kim T H, Kin H J, Choi J H, Hong Y T. *Int J Hydrogen Energ*, 2012, 37(3): 2603~2613.
- [47] Chen D, Wang Sh, Xiao M, Han D, Meng Y. *J Power Sources*, 2010, 195 (22): 7701~7708.
- [48] Gupta D, Choudhary V. *Int J Hydrogen Energ*, 2012, 37(7): 5979~5991.
- [49] Chen D, Wang S, Xiao M, Han D, Meng Y. *Polymer*, 2011, 52(23): 5312~5319.
- [50] 胡继文, 张干伟, 卢汝烽, 肖定书, 胡美龙. *CN102117925A*, 2011-07-06.
- [51] Qiu J, Zhang J, Chen J, Peng J, Xu L, Zhai M, Li J, Wei G. *J Membr Sci*, 2009, 334(1-2): 9~15.
- [52] Wang L, Wang D, Zhu G, Li J. *Eur Polym J*, 2011, 47(10): 1985~1993.
- [53] Wang G, Xiao G, Yan D. *J Hydrogen Energ*, 2012,37(6): 5170~5179.
- [54] Zhang S, Yin C, Xing D, Yang D, Jian X. *J Membr Sci*, 2010, 363(1-2): 243~249.
- [55] Jia C, Liu J, Yan C. *J Power Sources*, 2012, 203(1): 190~194.
- [56] Jia C, Liu J, Yan C. *J Power Sources*, 2010, 195(13): 4380~4383.

Research Progress of Separate Membrane for Vanadium Redox Flow Battery

HU Bing, XU Rui-jie, LEI Cai-hong*, SHI Wen-qiang, CAI Qi

(*School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: Vanadium Redox Flow Batteries (VRB) is one of the most rapidly developed accumulation energy in recent years. Regard as the most important component, the separate membrane in VRB is directly related to the efficiency of transformation of energy storage and service life. In this paper, we give a brief introduction of the present situation of the VRB separate membrane. Nafion membrane as the most widely used membrane is discussed on the conduction mechanism, the exchange mechanism and the modification technologies, such as surface coating, crosslinking, surface recombination and so on. Then the advantages and disadvantages of various modification methods were analyzed by compared with each other. In addition, recent progresses about the non perfluorinated heat-resistant proton exchange membrane of sulfonated special engineering plastic membrane and the functionalization of polyolefin membrane are made a comprehensive summary. At last, we give the development trend of VRB in the future.

Key words: Vanadium redox flow battery (VRB); Separate membrane; Perfluorinated sulfonic acid proton exchange membrane; Special engineering plastic; Polyolefin functionalization membrane