一种水系液流电池用聚苯并咪唑共混膜的设计

曹海燕[1]，王昭琪[2]，高嘉明[2]，谢烜煜[2]，张林娟[3]，王建强[3*]，周明东[1*]

（1. 沈阳化工大学 化学工程学院，沈阳 110142；2. 复旦大学 化学系，上海 200438；
3. 中国科学院上海应用物理研究所 能源材料与化学研究部，上海 201800）

摘要：以具有刚性结构的聚苯并咪唑（PBI）为基体，通过物理共混法将醋酸纤维素（CA）和聚乙烯吡咯烷酮（PVP）添加至基体中，制备了不同 CA/PVP（CP）含量的新型 PBI 基共混膜。结果表明，以 PVP 作为造孔剂，提高了膜的孔隙率，而 CA 的加入会降低膜的溶胀率并增强膜的机械性能。综合分析不同 CP 添加比例的膜的相关性能（如机械性能、吸水溶胀率、面电阻和离子电导率等），CP 添加比例为 2.5%的 PBI 共混膜在化学性能上最为优异，综合性能具备一定的优势。在以 2,6-二羟基蒽醌（2,6-DHAQ）和亚铁氰化钾{$K_4[Fe(CN)_6]$}为活性物质的碱性水系有机氧化还原液流电池（AORFBs）中，组装有 2.5%CP-PBI 膜的 AORFB 最大功率密度可达 159 mW/cm^2，在 80 mA/cm^2 电流密度下能量效率达 82.8%，优于组装有商用 Nafion117 膜的 AORFB。此外，该系统在 500 次充放电循环中表现出优异的稳定性，容量衰减率仅为 0.000 6%。

关键词：聚苯并咪唑；醋酸纤维素；共混膜；水系有机氧化还原液流电池

中图分类号：TQ425.23 **文献标志码**：A **文章编号**：1007-8924(2025)04-0143-09

doi：10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.015

开发清洁高效的可再生能源是未来发展的重要方向。尽管太阳能、风能等清洁能源前景广阔，但其发电间歇性和不稳定性等技术难题限制了直接并网供电[1-2]。因此，迫切需要稳定的大型储能系统，以有效储存可再生能源，推动可持续能源体系的实现。氧化还原液流电池（redox flow battery，RFB）作为一种前景广阔的储能技术，凭借其高能量和功率密度的可扩展性、储能与发电分离及运行安全等优点，能够有效解决风能和太阳能发电过程中存在的间歇性问题[3]。目前，钒氧化还原液流电池（vanadium redox flow batteries，VRFBs）应用最为广泛[4]。然而，钒电解液成本较高，且钒资源有限[5]。作为新型储能技术，水系有机氧化还原液流电池（aqueous organic redox flow batteries，AORFBs）能够通过分子设计使用来源广泛的有机活性分子作为储能介质，显著降低电池材料成本[6-7]。通过调节有机分子的结构，提升其水溶性。AORFBs 还具备高能量密度、长寿命以及环保安全等优点，备受关注[8-9]。

电池隔膜作为 AORFBs 的关键组件之一，其性能直接影响电池的高效稳定运行[10]。当前，大多数液流电池使用基于全氟磺酸树脂制备的商业化膜材料（如杜邦 Nafion 系列），这类材料化学稳定性好、电导率高，但其复杂的制备工艺与昂贵的价

收稿日期：2025-02-21；修改稿收到日期：2025-04-24

基金项目：中国科学院前瞻战略科技先导专项（XDA0400000）资助

第一作者简介：曹海燕（2000-），女，山东潍坊人，硕士研究生，主要从事离子交换膜制备与性能研究. * 通讯作者，王建强，E-mail：wangjianqiang@sinap.ac.cn；周明东，E-mail：mingdong.zhou@syuct.edu.cn

引用本文：曹海燕，王昭琪，高嘉明，等. 一种水系液流电池用聚苯并咪唑共混膜的设计[J]. 膜科学与技术，2025，45(4)：143-151.

Citation：Cao H Y，Wang Z Q，Gao J M，*et al*. The design of a polybenzimidazole blend membrane for aqueous organic redox flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(4)：143-151.

格限制了 AORFBs 的进一步开发[2]。因此，亟需开发一类低成本与性能优异的基于非氟高分子材料的新型电池隔膜。

聚苯并咪唑(PBI)作为一类兼具高机械、化学稳定性的高分子聚合物，可作为商品膜的替代材料。但 PBI 成膜后离子传导率低，限制了其作为电池隔膜及在电化学储能等领域的广泛应用[11-12]。为克服这一局限，相关研究通过引入功能性基团[13]、构建多孔结构[14]或与其他材料复合[15]的方式，提升了 PBI 的离子传导性能，拓宽了其应用潜力。纤维素作为一种天然且广泛存在的高分子材料，分子链上富含羟基基团，展现出独特的化学反应活性，具有材料改性的巨大潜力。纤维素的机械性能较差，但在电池隔膜制备中，通过化学改性或与基体材料的混合等方法，其在诸如提高膜的亲水性等方面显示了潜力[16-17]。

在此基础上，通过共混醋酸纤维素(CA)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，设计并制备了一系列不同 CA/PVP(CP)含量的 PBI 基共混膜(xCP-PBI，x 代表 CA 含量)，考察了不同 CP 含量的 xCP-PBI 共混膜的性能(机械性能、吸水溶胀率、面电阻和离子电导率等)，并组装以 2,6-二羟基蒽醌(2,6-DHAQ)作为负极、亚铁氰化钾{$K_4[Fe(CN)_6]$}作为正极的碱性 AORFB 进行性能测试。

1 实验

1.1 材料及仪器

聚苯并咪唑(PBI)，上海盛钧塑料科技有限公司；Nafion117 膜，美国杜邦公司；聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，北京百灵威科技有限公司；醋酸纤维素(CA)，2,6-二羟基蒽醌(2,6-DHAQ)，*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)，Adams 公司；氢氧化钾(KOH)，盐酸(HCl)，无水氯化钙($CaCl_2$)，氯化钠(NaCl)，无水乙醇(C_2H_5OH)，六水氯化镁($MgCl_2\cdot 6H_2O$)，氯化锂(LiCl)，30%过氧化氢(H_2O_2)，氯化钾(KCl)，铁氰化钾{$K_3[Fe(CN)_6]$}，亚铁氰化钾{$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$}，均采购自国药集团化学试剂有限公司(上海)；实验室自制去离子水。

EQUINOX55 型红外光谱测试仪，德国 BRUKER 公司；Zeiss Crossbeam 540 型场发射扫描电子显微镜-聚焦离子束系统(SEM)，德国 ZEISS 公司；LD23.103 型电子万能试验机，力试(上海)科学仪器有限公司；SDC 350KS 接触角/表面张力测量仪，昆山晟鼎工业智能科技有限公司；PC60-Z 型电导率仪，上海沛瑞仪器有限公司；UV-2600 紫外可见分光光度计，岛津公司；Agilent 5800(OES)型电感耦合等离子体质谱，安捷伦科技有限公司。

1.2 CP-PBI 共混膜的制备

共混膜的制备采用溶液浇铸法。分别配制 PBI、CA 以及 PVP 质量分数为 5%的 NMP 溶液，搅拌 12 h 以获得均相溶液；将三种溶液按照一定比例共混得到均匀的铸膜液，后将其直接浇铸到一个干净的玻璃板上，60 ℃干燥 12 h，获得透明而坚固的薄膜。后将膜浸入去离子水中煮沸以去除膜中的 PVP，从而得到一系列不同 CP 含量的 xCP-PBI 共混膜(x 为 CA 的质量分数，分别为 1.5%、2%、2.5%、3%、5%)。其中未添加 CA 的薄膜则命名为 xP-PBI。

1.3 CP-PBI 共混膜的表征

1.3.1 吸水率、溶胀率、孔隙率

xCP-PBI 共混膜吸水率(WU)和溶胀率(S_R)按照文献[18]的方法测试，在室温下同时测得。

分别通过式(1)和式(2)计算膜的 S_R 与 WU：

$$S_R=\frac{L_{wet}-L_{dry}}{L_{dry}}\times 100\% \tag{1}$$

$$WU=\frac{W_{wet}-W_{dry}}{W_{dry}}\times 100\% \tag{2}$$

式中：L_{wet} 和 W_{wet} 分别表示湿膜的长度(cm)和质量(g)；L_{dry} 和 W_{dry} 分别表示干膜的长度(cm)和质量(g)。

膜的孔隙率[19](ε，%)通过式(3)计算：

$$\varepsilon=\frac{\frac{W_{wet}-W_{dry}}{\rho_{water}}}{l\cdot w\cdot d}\times 100\% \tag{3}$$

式中：W_{wet} 和 W_{dry} 分别是湿膜和干膜的质量，g；l、w 和 d 分别表示湿膜的长度(cm)、宽度(cm)和厚度(μm)；ρ_{water} 表示水的密度，为 1 g/cm^3。

1.3.2 面电阻和离子电导率

xCP-PBI 共混膜的面电阻(AR)测试同文献[19]。将共混膜组装在双室电解池中，电解池两侧分别装入体积为 10 mL 的 1 mol/L KOH 溶液，使用铂电极作为测试电极，并用电化学工作站(AUTOLAB)中的交流阻抗法来测量膜的 AR(室温；频率：100 Hz～1 MHz)。每个膜样品测试 5 组取平均值。根据式(4)计算膜的 AR：

$$AR=(R_1-R_2)\times S \quad (4)$$

式中：AR 为面电阻，Ω·cm²；R_1 是装有共混膜的双室电解池所测试出的阻抗，Ω；R_2 是空白装置的阻抗；S 是膜有效面积，9 cm²。

xCP-PBI 共混膜的离子电导率(σ)测试同文献[20]，将膜组装在纽扣电池中，采用双电极电化学阻抗谱法(EIS)测量膜的σ，每个膜样品测试五组求平均值，根据式(5)计算膜的σ：

$$\sigma=\frac{L}{R} \quad (5)$$

式中：σ 为离子电导率，mS/cm；L 为膜厚度，μm；R 为膜面电阻，Ω·cm²。

1.3.3　扩散渗透实验

在室温下，扩散渗透实验采用扩散池进行，该扩散池由原料侧和接收侧组成。原料侧和接收侧分别装有 1 mol/L 盐溶液和去离子水。

在氧化还原分子的单氧化还原物质交叉测试中，溶解在 1 mol/L KOH 水溶液中的氧化还原活性物质用作原料侧溶液；在接收侧使用 1 mol/L KOH 水溶液。每隔 24 h 从接收侧取 3 mL 测试，测试结束后倒入接收侧，测试时间 96 h 以上。渗透系数(P,cm²/s)计算公式如下[21]：

$$P=\frac{\ln\left(1-\frac{2C_r}{C_0}\right)\left(-\frac{Vl}{2A}\right)}{t} \quad (6)$$

式中：C_r 是接收侧的电解质浓度，mol/L；C_0 是原料侧电解质的初始浓度，mol/L；V 是接收侧溶液体积(30 mL)；l 是膜厚度，μm；A 是膜面积(1.77 cm²)；t 是时间，s。

1.3.4　单电池性能测试

使用蓝电电池测试系统对单电池进行电池循环测试。其中组装的单电池的电解液分别为 10 mL 0.1 mol/L 2,6-DHAQ、1 mol/L KOH (负极)和 20 mL 0.1 mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$、1 mol/L KOH (正极)的溶液。峰值功率密度测试是在 1.6 V 充电电压下，从 0% SOC(充放电状态)充电到 100% SOC；不同电流密度测试在 40～120 mA/cm² 电流密度下进行；长期循环稳定性在 80 mA/cm² 电流密度下进行，根据以下公式计算得到 AORFB 的库仑效率(CE,%)、能量效率(EE,%)和电压效率(VE,%)：

$$CE=\frac{Q_{dis}}{Q_{ch}}\times 100\% \quad (7)$$

$$EE=\frac{E_{dis}}{E_{ch}}\times 100\% \quad (8)$$

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

式中：Q_{ch}、Q_{dis}分别为充电容量、放电容量，mA·h；E_{ch}、E_{dis}分别为充电能量、放电能量，mW·h。

2　结果与讨论

2.1　共混膜化学结构和表面、断面形貌

图 1 为 CA、PBI、xP-PBI 和 xCP-PBI 共混膜的红外光谱图。由图 1(a)可以看出，CA 在 1 248 cm⁻¹的峰为 C—O 的伸缩振动峰；1 670 cm⁻¹的峰为羧基(—COOH)的 C═O 的伸缩振动峰，这是 CA 的特征峰[22]；3 542～3 000 cm⁻¹的宽峰对应—OH的伸缩振动；此外，964 cm⁻¹和 1 430 cm⁻¹的峰对应羟基的面外弯曲振动[23]。对于 PBI，1 284 cm⁻¹处的吸收峰对应咪唑环上的弯曲振动，1 230 cm⁻¹和 1 103 cm⁻¹处的吸收峰对应脂肪族醚键的伸缩振动，1 600 cm⁻¹处的吸收峰对应咪唑环

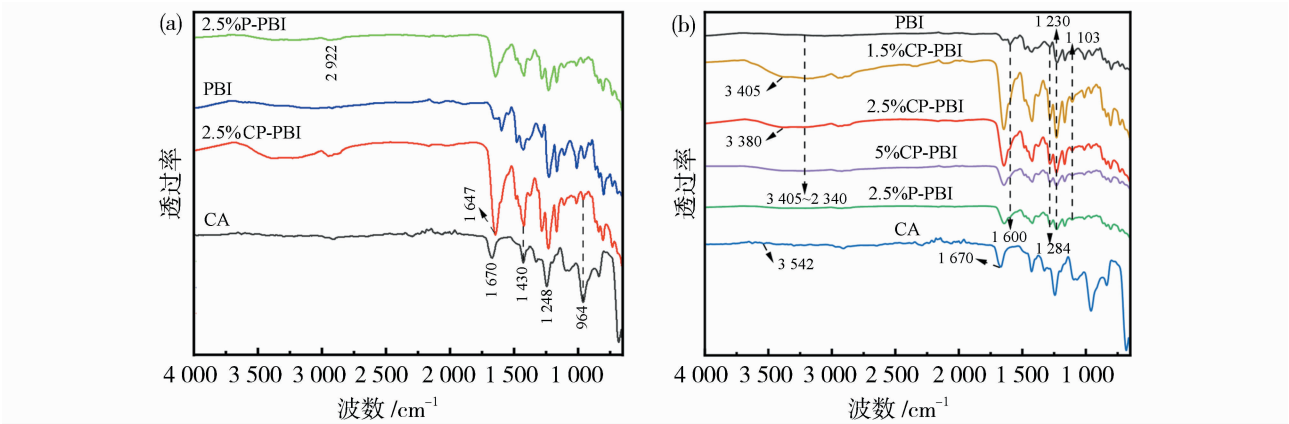
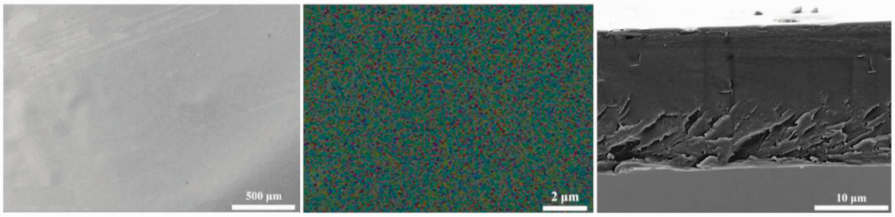


图 1　CA、PBI、2.5%P-PBI 和 2.5%CP-PBI (a)以及不同 CP 含量的共混膜(b)的红外谱图

Fig. 1　The IR curves of CA, PBI, 2.5%P-PBI, 2.5%CP-PBI (a), and blended membranes with different CP contents (b)

的C═N的伸缩振动，均为 PBI 特征峰[24]；3 405～2 340 cm^{-1}的宽峰对应聚合物骨架 C—H 的面外弯曲振动，在 CA 加入并逐步增加含量的过程中，宽峰出现，并且峰强逐渐增强，峰位略微向低频方向偏移，这一现象可能是由于 PBI 咪唑环中的 N—H 基团与 CA 中羧基之间形成了氢键，受氢键形成的影响，3 400 cm^{-1}左右特征峰位向低频移动的现象也在相关文献中被观察到[24]。相比于 PBI 与 PVP 共混膜在 2 922 cm^{-1}处出现的 PVP 的—CH_2—伸缩振动峰[25]，xCP-PBI 系列膜的信号减弱，说明使用后处理方法可以去除 PVP，但可能有部分残留；同时，xCP-PBI 膜中归属于 CA 信号峰的增强说明其已被引入。

图 2 为添加 CA 和 PVP 的膜在不同放大倍数下的表面形貌[图 2(a)]及断面形貌[图 2(c)]，2.5%CP-PBI 膜的表面和断面均匀且平滑；同时，碳、氮、氧、钾元素在膜中分布均匀[图 2(b)]，说明制备的 CP-PBI 膜均匀且平整。



(a) 50倍表面图　(b) 元素分布图（蓝色、黄色、紫色、红色分别代表 C、N、O、K元素）　(c) 1 000倍断面图

图 2　2.5%CP-PBI 膜的电镜图

Fig. 2　SEM images of 2.5%CP-PBI membrane

2.2　吸水率、溶胀率、孔隙率和接触角

从图 3(a)可以观察到，相比于纯 PBI 膜，以 PVP 为造孔剂的 PBI 膜(5%P-PBI 膜)孔隙率提高，同时膜的吸水率与溶胀率升高。说明通过去除 PBI 膜中的 PVP，可以打破 PBI 链原有的密堆积结构，在链间形成了一定尺寸的传输通道，使离子的高效传输成为可能。进一步向膜内引入 CA，利用其链间羧基和 PBI 的相互作用，可以优化传输通道的结构，调节膜的性能。结果显示 5% CP-PBI 共混膜的吸水率增加，溶胀率下降。随着 CA 的引入量的提高，共混膜的吸水率和溶胀率增加，说明 CA 的引入提高了膜的吸水率。

图 3(b)显示，纯 PBI 膜的接触角为 80°，而 5%CP-PBI 膜的接触角降至 59°，表明改性后膜的亲水性增强。随着 CP 含量的增加，xCP-PBI 系列共混膜的接触角逐渐减小，这表明 CA 的加入可以改善膜的亲水性。

综上，通过去除膜内添加的 PVP 的方法可以提高膜的孔隙率，而 CA 的引入降低了膜的溶胀率并提高了膜的亲水性。

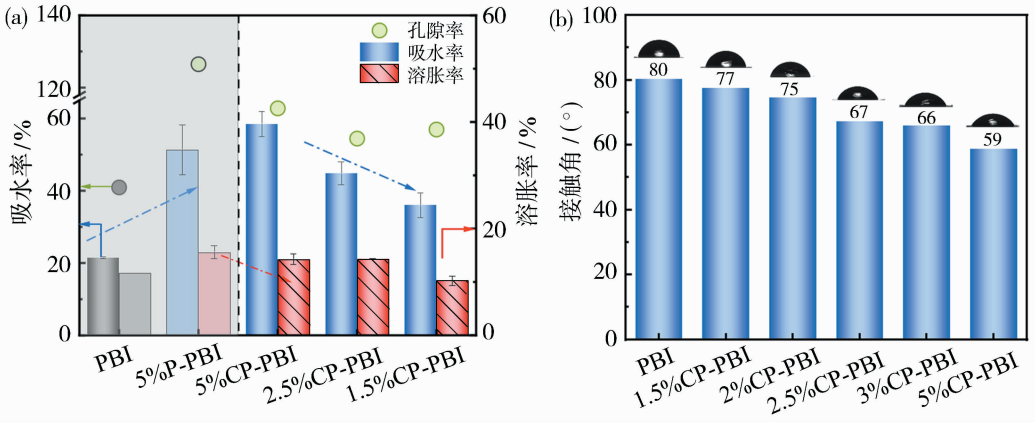


图 3　PBI 膜以及不同 CP 含量的 xCP-PBI 共混膜的吸水率、溶胀率和孔隙率(a)与接触角(b)

Fig. 3　Water uptake, swelling ratio and porosity (a); contact angle (b) of PBI membrane and xCP-PBI blended membranes with different CP contents

2.3　机械性能以及热稳定性

PBI 及不同 CP 含量的 xCP-PBI 共混膜的拉伸强度和杨氏模量如图 4(a)所示。纯 PBI 膜的拉伸强度达 101 MPa。添加 CA 和 PVP 后的膜拉伸强度较纯 PBI 膜有所下降。5%CP-PBI 膜的拉伸强度和杨氏模量分别为 18 MPa 和 230 MPa，优于 5%P-PBI 膜的 11 MPa 和 169 MPa，说明 CA 的引入增强了共混膜的机械性能。其中，2.5%CP-PBI 共混膜的拉伸强度为 27 MPa，满足 AORFBs 电池应用的要求。

如图 4(b)所示，xCP-PBI 系列共混膜的热降解温度与纯 PBI 膜及不含 CA 的 xP-PBI 共混膜存在显著差异。纯 PBI 膜在 490 ℃时才出现质量损失，表明聚合物链开始分解；而 xCP-PBI 系列共混膜则在约 320 ℃时出现热降解。总之，xCP-PBI 共混膜在 200 ℃以下具有良好的热稳定性，满足液流电池在室温下应用的需求。

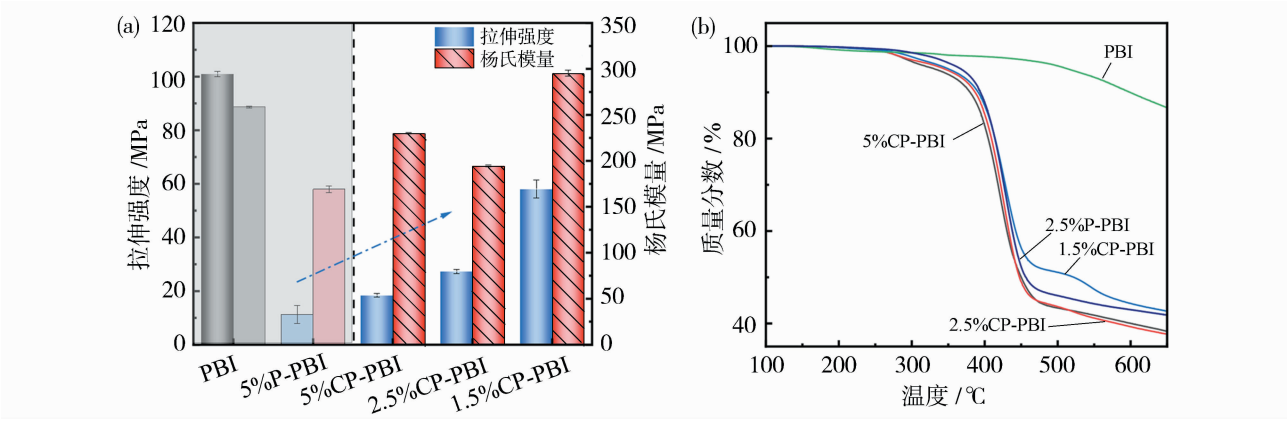


图 4　PBI 以及不同 CP 含量的 xCP-PBI 共混膜的拉伸性能(a)和热重测试曲线(b)

Fig. 4　Tensile properties (a) and thermogravimetric analysis (TGA) curves (b) of xCP-PBI blended membranes with different CP contents

2.4　膜的电化学性能

如图 5(a)所示，随着 PVP 含量的增加，膜的面电阻显著降低。从 15.4 Ω·cm^2 降低到 2.6 Ω·cm^2。在 PVP 质量分数达到 70%时，膜的面电阻较小。因此，进一步研究了 CA 加入对膜面电阻的影响。如图 5(b)所示，随着 CA 质量分数的增加，膜的面电阻从 1.3 Ω·cm^2 增至 9.8 Ω·cm^2。从降低膜电阻的因素考虑，最终确定 CA 的质量分数为 1%。如图 6 所示，xCP-PBI 系列共混膜的面电阻明显低于 Nafion117 和纯 PBI 膜，这可能是由于以 PVP 作为造孔剂提高了膜的孔隙率，从而有效降低了膜表面离子传输的阻力。随着 CP 含量的增加，膜的离子电导率逐渐增加。结果表明，2.5% CP-PBI 膜的离子电导率为 3.7 mS/cm，接近相同条件下测得的 Nafion117 膜(3.5 mS/cm)，明显优于纯 PBI 膜(2.1 mS/cm)。

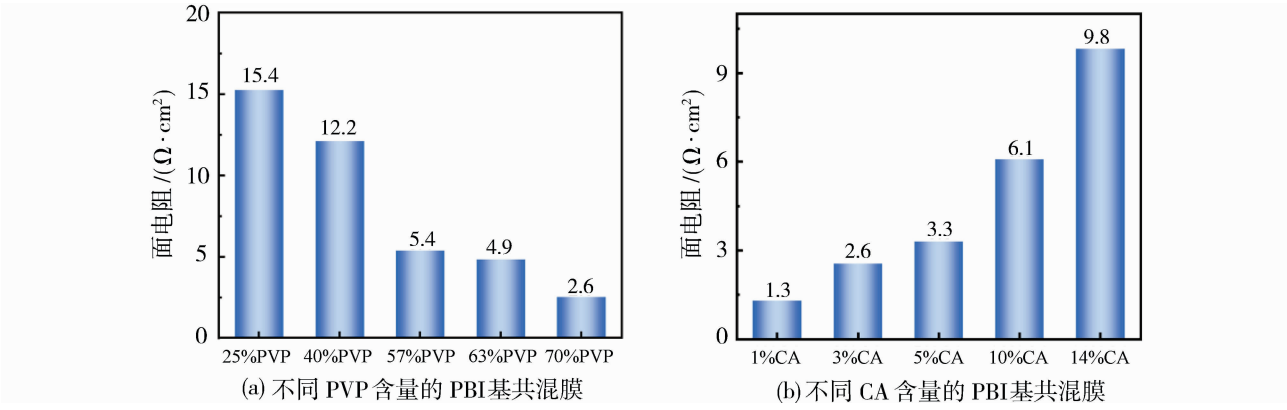


图 5　不同 PVP(a)和 CA(b)含量的 PBI 基共混膜的面电阻

Fig. 5　Area resistance of PBI-based blended membranes with different PVP (a) and CA (b) contents

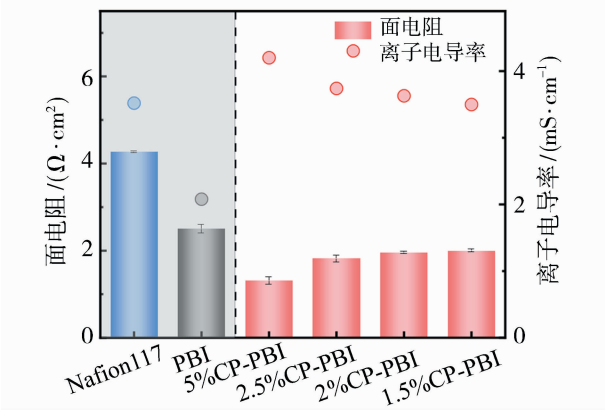


图 6　Nafion117 膜、PBI 膜以及不同 CP 含量的 xCP-PBI 共混膜的面电阻和离子电导率

Fig. 6　Area resistance and ionic conductivity of Nafion117, PBI and xCP-PBI blended membranes with different CP contents

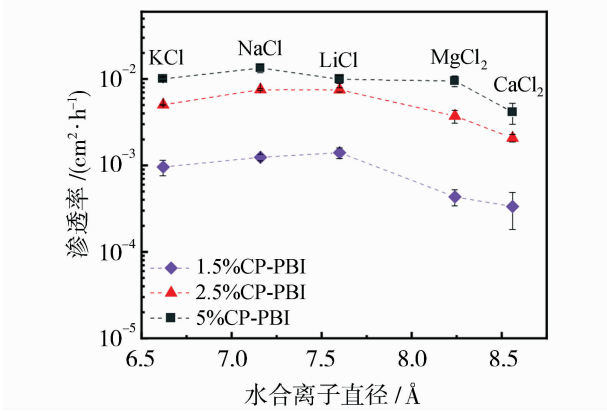


图 7　常见盐类通过不同 CP 含量的 xCP-PBI 共混膜的选择性离子渗透

Fig. 7　Ion selective permeation of common salts through xCP-PBI blended membranes with different CP contents

2.5　离子渗透性能

氧化还原物质的交叉渗透是液流电池应用中常见的问题，严重影响电池性能。为了解决这一问题，本研究选用 AORFBs 经典的负极电解质 2,6-DHAQ 作为参比，对不同的 xCP-PBI 共混膜进行渗透测试。表 1 显示，随着 CP 含量从 5%降至 1.5%，2,6-DHAQ 渗透率从 1.71×10^{-9} cm²/s 降至 2.29×10^{-11} cm²/s，这主要归因于膜孔隙率的降低。为了进一步评估膜的离子渗透性，测试了不同水合离子直径(K^+、Na^+、Li^+、Ca^{2+}、Mg^{2+})的渗透性。如图 7 所示，2.5%CP-PBI 膜显示出明显的尺寸排除截止值(约 8.5 Å，1 Å=10^{-10} m)，能够允许较小水合离子(如 K^+、Na^+、Li^+)通过，而筛选了如 Mg^{2+}(8.6 Å)等较大的离子[20]。此外，只针对应用于电池的 2.5% CP-PBI 膜，进行了 $K_4[Fe(CN)_6]$扩散测试。测试结果表明，在 240 h 测试后，接收侧未检测到$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子(约 9.5 Å)[20]，表明该膜对大直径水合离子具有良好的阻隔效果。综上所述，xCP-PBI 共混膜通过控制 CP 含量和膜的孔隙结构，能够有效减少氧化还原物质的交叉渗透，提升膜的离子选择性。

表 1　不同膜对氧化还原物质的渗透性

Table 1　Permeabilities of redox species through different membranes

样品膜	样品膜厚度/μm	2,6-DHAQ 渗透率/(cm² · s⁻¹)	$K_4[Fe(CN)_6]$ 渗透率/(cm² · s⁻¹)
2.5%P-PBI	43	2.00×10^{-9}	—
1.5%CP-PBI	45	2.29×10^{-11}	—
2%CP-PBI	45	1.69×10^{-10}	—
2.5%CP-PBI	40	1.12×10^{-10}	0[a]
3%CP-PBI	40	6.06×10^{-9}	—
5%CP-PBI	37	1.71×10^{-9}	—
Nafion117	180	1.32×10^{-10}[26]	8.28×10^{-10}[21]

a：测试至 240 h，在接收侧未检测到信号；“—”代表未进行测试。

2.6　电池性能测试

如图 8(a)所示，将膜组装在 AORFB 中，2.5%CP-PBI 膜的面电阻为 2.1 Ω · cm²，低于 Nafion117 膜的 2.9 Ω · cm²。在 100%SOC 下，装载有 2.5%CP-PBI 膜的 AORFB 的峰值功率密度达到 159 mW/cm²，显著高于组装 Nafion117 膜的电池[110 mW/cm²，图 8(b)]。这一差异主要归因于 2.5%CP-PBI 膜较低的面电阻。图 8(c)显示，与 xCP-PBI 系列其他共混膜相比，装载 2.5%CP-PBI 膜的 AORFB 在不同电流密度下均展现出最高的能量效率。图 8(d)进一步对比了不同电流密度下组装有 2.5%CP-PBI 膜、Nafion117 膜和 2.5%P-PBI 膜的 AORFB 的能量效率，结果表明装载有 2.5%CP-PBI 膜的 AORFB 具有更高的能量效率，其在 40 mA/cm² 时能量效率(89%)优于组装有 2.5%P-PBI 膜(86%)和 Nafion117 膜(79%)的 AORFB，这主要归因于其较低的面电阻和优异的有机分子选择性。

在单电池恒流充放电过程中，循环稳定性是评估 AORFBs 系统中电池隔膜结构稳定性的关键指

标。如图 9 所示，经过 500 个充放电循环后，装载 2.5%CP-PBI 膜的 AORFB 能量效率仍保持在 80%以上，明显优于在相同装置、相同测试条件下组装有 Nafion117 膜的 AORFB(70%)。经计算，组装有 2.5%CP-PBI 膜的 AORFB 每个充放电循环的容量衰减率仅为 0.000 6%，优于组装有 Nafion117 膜的 AORFB(0.000 8%)，且装载有 2.5%CP-PBI 膜的 AORFB 容量利用率高于组装有 Nafion117 膜的 AORFB。综上所述，装载有 2.5%CP-PBI 膜的 AORFB 不仅具有较高的功率密度和能量效率，且在长周期循环中运行稳定，在 AORFBs 系统中具有良好的应用潜力。

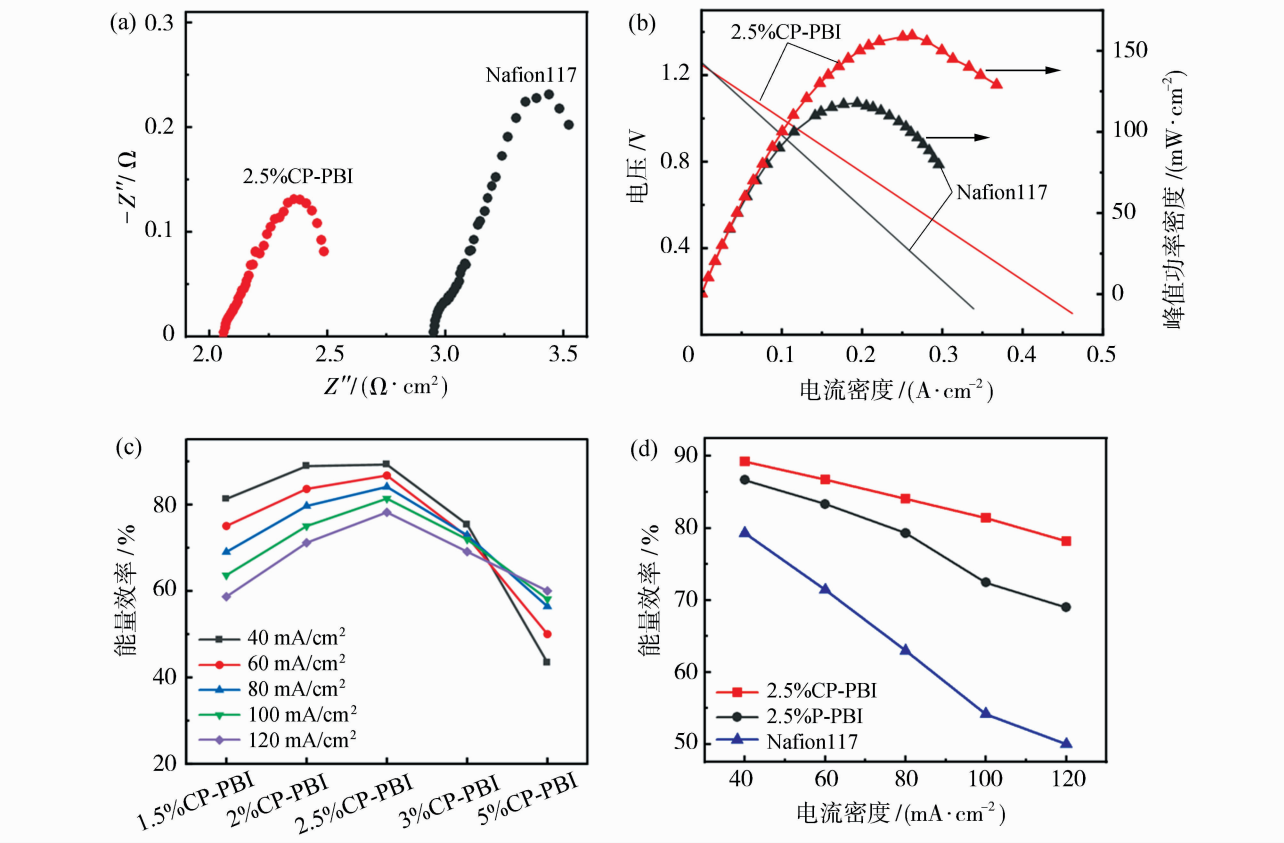


图 8　Nafion117 和不同 CP 含量的 xCP-PBI 共混膜的电池性能

Fig. 8　Battery performance of Nafion117 and xCP-PBI blended membranes with different CP contents

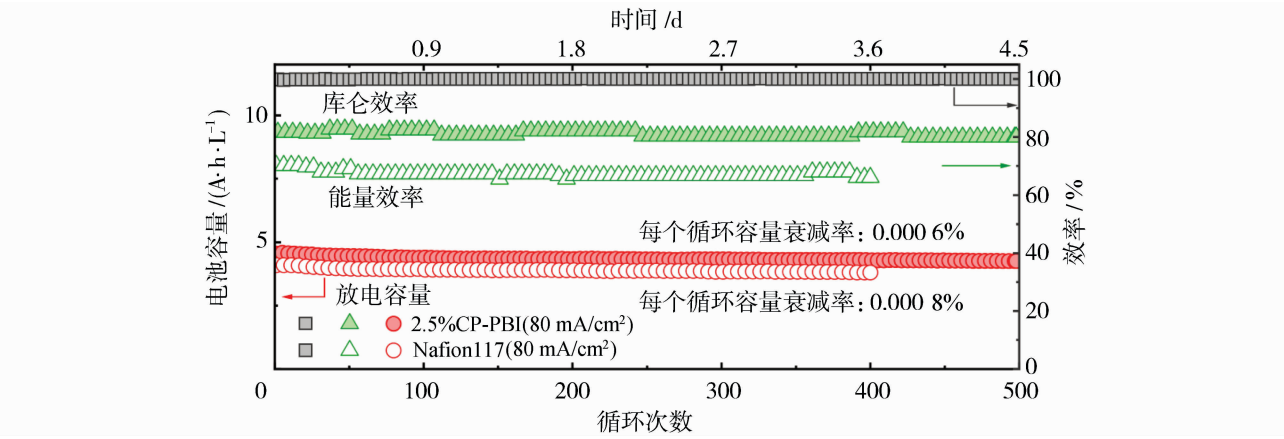


图 9　80 mA/cm² 电流密度下组装有 Nafion117、2.5%CP-PBI 隔膜的电池循环稳定性测试

Fig. 9　Cycling stability of AORFB assembled with Nafion117 and 2.5%CP-PBI membranes at a current density of 80 mA/cm²

3 结论

本研究针对AORFBs用离子交换膜的应用需求，经工艺设计，成功制备了一系列高离子电导率与选择性的xCP-PBI共混膜。实验结果表明，以PVP作为造孔剂可增加膜的孔隙率，而向膜内适当引入CA可以在提高膜亲水性的同时降低膜的溶胀率。其中，制备的2.5%CP-PBI膜在该工艺条件下综合性能最优。在以2,6-DHAQ作为负极、$K_4[Fe(CN)_6]$作为正极的碱性AORFB中，组装有2.5%CP-PBI膜的电池在80 mA/cm^{2}电流密度下，经过500圈充放电后，能量效率稳定保持在80%以上，且每个充放电循环的容量衰减率仅为0.000 6%。这些结果表明，xCP-PBI系列共混膜在AORFBs中具有良好的应用前景。

参考文献：

[1] Park G, Eun S, Lee W, *et al*. Polybenzimidazole membrane based aqueous redox flow batteries using anthraquinone-2, 7-disulfonic acid and vanadium as redox couple[J]. J Power Sources, 2023, 569: 233015.

[2] 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.

[3] Ye C, Tan R, Wang A, *et al*. Long-life aqueous organic redox flow batteries enabled by amidoxime-functionalized ion-selective polymer membranes[J]. Angew Chem Int Ed, 2022, 61(38): e202207580.

[4] Zhai L, Zhu Y L, Wang G, *et al*. Ionic-nanophase hybridization of Nafion by supramolecular patching for enhanced proton selectivity in redox flow batteries[J]. Nano Lett, 2023, 23(9): 3887-3896.

[5] Service R F. Advances in flow batteries promise cheap backup power[J]. Science, 2018, 362(6414): 508-509.

[6] Hu B, DeBruler C, Rhodes Z, *et al*. Long-cycling aqueous organic redox flow battery (AORFB) toward sustainable and safe energy storage[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(3): 1207-1214.

[7] Ding Y, Zhang C, Zhang L, *et al*. Molecular engineering of organic electroactive materials for redox flow batteries[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47(1): 69-103.

[8] Fu Y, Howard A, Zeng C, *et al*. Physics-guided continual learning for predicting emerging aqueous organic redox flow battery material performance[J]. ACS Energy Lett, 2024, 9(6): 2767-2774.

[9] 彭 康，左培培，杨正金，等. 面向水系有机液流电池的离子交换膜[J]. 膜科学与技术，2023，43(6)：98-111.

[10] Wang A, Breakwell C, Foglia F, *et al*. Selective ion transport through hydrated micropores in polymer membranes[J]. Nature, 2024, 635(8038): 353-358.

[11] Aili D, Yang J, Jankova K, *et al*. From polybenzimidazoles to polybenzimidazoliums and polybenzimidazolides[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(26): 12854-12886.

[12] Wu J, Liao C, Li T, *et al*. Metal-coordinated polybenzimidazole membranes with preferential K^+ transport[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 1149.

[13] Ikhsan M M, Abbas S, Do X H, *et al*. Sulfonated polystyrene/polybenzimidazole bilayer membranes for vanadium redox flow batteries[J]. Adv Energy Mater, 2024: 2400139.

[14] Lu W, Yuan Z, Zhao Y, *et al*. Advanced porous PBI membranes with tunable performance induced by the polymer-solvent interaction for flow battery application[J]. Energy Storage Mater, 2018, 10: 40-47.

[15] Yang T, Shi G M, Chung T S. Symmetric and asymmetric zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)/Polybenzimidazole (PBI) nanocomposite membranes for hydrogen purification at high temperatures[J]. Adv Energy Mater, 2012, 2(11): 1358-1367.

[16] Muhmed S A, Nor N A M, Jaafar J, *et al*. Emerging chitosan and cellulose green materials for ion exchange membrane fuel cell: A review[J]. Energy Ecol Environ, 2020, 5(2): 85-107.

[17] Palanisamy G, Sadhasivam T, Park W S, *et al*. Tuning the ion selectivity and chemical stability of a biocellulose membrane by PFSA ionomer reinforcement for vanadium redox flow battery applications[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2020, 8(4): 2040-2051.

[18] 王小舟. 聚苯并咪唑基阴离子交换膜的离子通道构建[D]. 大连：大连理工大学，2022.

[19] Wang Z, Zhang S, Liu Q, *et al*. Preparation and characterization of the side-chain quaternized poly(phthalazinone ether ketone)s with phenyl groups for vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci, 2021, 633: 119416.

[20] Tan R, Wang A, Malpass-Evans R, *et al*. Hydrophilic microporous membranes for selective ion separation and flow-battery energy storage[J]. Nat Mater, 2020, 19(2): 195-202.

[21] Zuo P, Ye C, Jiao Z, *et al*. Near-frictionless ion transport within triazine framework membranes[J]. Nature, 2023, 617(7960): 299-305.
[22] Zavastin D, Cretescu I, Bezdadea M, *et al*. Preparation, characterization and applicability of cellulose acetate-polyurethane blend membrane in separation techniques[J]. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp, 2010, 370(1): 120-128.
[23] Mehta P, Vedachalam S, Sathyaraj G, *et al*. Fast sensing ammonia at room temperature with proline ionic liquid incorporated cellulose acetate membranes [J]. J Mol Liq, 2020, 305: 112820.
[24] Song X, Ding L, Wang L, *et al*. Polybenzimidazole membranes embedded with ionic liquids for use in high proton selectivity vanadium redox flow batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 295: 1034-1043.
[25] Kumar V, Mondal S, Nandy A, *et al*. Analysis of polybenzimidazole and polyvinylpyrrolidone blend membranes as separating barrier in single chambered microbial fuel cells[J]. Biochem Eng J, 2016, 111: 34-42.
[26] Zuo P, Li Y, Wang A, *et al*. Sulfonated microporous polymer membranes with fast and selective ion transport for electrochemical energy conversion and storage[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(24): 9564-9573.

The design of a polybenzimidazole blended membrane for aqueous organic redox flow batteries

CAO Haiyan[1], *WANG Zhaoqi*[2], *GAO Jiaming*[2], *XIE Xuanyu*[2], *ZHANG Linjuan*[3], *WANG Jianqiang*[3], *ZHOU Mingdong*[1]

(1. School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China; 3. Energy Materials and Chemistry Research Division, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: A novel polybenzimidazole (PBI)-based blended membrane was fabricated by physically blending cellulose acetate (CA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) with the rigid-structured PBI matrix. PVP acted as a pore-forming agent, increasing membrane porosity, while the incorporation of CA reduced swelling and enhanced mechanical strength. A comprehensive evaluation of membranes properties, including mechanical properties, water uptake, swelling ratio, area resistance and ionic conductivity, revealed that the PBI blended membrane with 2.5% CP exhibited the most favorable electrochemical performance and the overall performance had certain advantages. When applied in an alkaline aqueous organic redox flow battery (AORFB) using 2,6-dihydroxyanthraquinone (2,6-DHAQ) and potassium ferrocyanide $\{K_4[Fe(CN)_6]\}$ as active species, the AORFB assembled with the 2.5%CP-PBI membrane achieved a maximum power density of 159 mW/cm^2 and an energy efficiency of 82.8% at a current density of 80 mA/cm^2, outperforming the commercial Nafion117 membrane. Moreover, the system demonstrated excellent cycling stability, with a capacity decay rate of only 0.000 6% over 500 charge-discharge cycles.

Key words: polybenzimidazole; cellulose acetate; blended membranes; aqueous organic redox flow batteries