

高性能液流电池隔膜的多尺度协同设计

赵佩鈇, 郭盛*

(南京大学 化学化工学院, 南京 210023)

摘要: 储能是未来绿色能源系统的关键组成部分, 在实现“双碳”战略目标中发挥着至关重要的作用。液流电池凭借其高安全性、长寿命、功率与容量解耦的独特优势, 在长时储能领域具有广泛的应用前景。隔膜的离子电导率、活性物质交叉污染抑制能力及化学稳定性直接决定了电池的性能与寿命。然而, 在现有隔膜体系中, 高离子电导率与有效抑制活性物质交叉污染之间的内在权衡, 仍是制约液流电池规模化应用的核心瓶颈。本综述全面分析了液流电池隔膜与电池性能之间的紧密联系, 系统梳理了从分子结构到宏观架构的多尺度优化策略, 并探讨了隔膜工程化与规模化面临的挑战, 提出多尺度协同设计应成为未来低成本、高性能液流电池隔膜研发的核心理念。

关键词: 液流电池隔膜; 多尺度协同设计; 电导率; 选择性; 规模化

中图分类号: TQ152 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0178-21

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.017

1 液流电池隔膜的应用与挑战

随着全球能源转型加速推进, 光能、风能等具有间歇性、波动性的新能源比重快速增长, 用电需求日益复杂化, 对能源系统的安全性、稳定性、灵活性构成挑战。储能技术作为提升电力系统稳定性、灵活性和经济性的关键技术, 是支撑能源转型并保障电力系统稳定的核心环节。电化学储能(包括液流电池、锂电池等)以其较强的灵活性和高效性, 成为了新型储能技术中的重要方向^[1-3]。

液流电池具有安全、长寿命、功率与容量解耦、设计灵活性较强等特点, 在大规模储能中具有优势^[4-5]。2022年底, 全球液流电池储能规模 274.2 MW^[6], 并持续增长。到 2024 年底, 中国全钒液流储能市场规模超 40 亿元, 成本相比前一年下降 20%, 经济优势逐渐凸显^[3]。2025 年《中国新型储

能发展报告》指出, 应加大对高性能低成本液流电池储能技术的攻关力度, 以期在未来几年内突破现有技术瓶颈, 进一步降低储能成本, 提高系统效率, 从而推动液流电池在商业化和规模化应用上的普及^[3]。

液流电池的结构和工作原理如图 1(a)所示。液流电池由储液罐、循环泵、电堆等组成。电解液中含有氧化还原活性物质, 借助泵的作用在储液罐与电堆之间循环流动。充电时, 电极上发生氧化还原反应, 电能转化为化学能储存在电解液中; 放电时, 反应逆向进行, 向外部回路输出电能。隔膜在其中的作用是允许离子通过以传导电荷, 同时阻止活性物质交叉扩散。由于能量由电解液容量决定、功率由电堆有效面积决定, 液流电池实现了能量与功率的解耦, 兼具长寿命与高安全性的优势。

收稿日期: 2025-10-25; 修改稿收到日期: 2026-01-12

基金项目: 中央高校青年教师科研创新能力支持项目(2025300472)

第一作者简介: 赵佩鈇(2004-), 江苏南京人, 主要从事离子交换膜的研究。* 通讯作者, E-mail: shengguo@nju.edu.cn

引用本文: 赵佩鈇, 郭盛. 高性能液流电池隔膜的多尺度协同设计[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 178-198.

Citation: Zhao P H, Guo S. Multiscale synergistic design of high-performance membranes for flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(1): 178-198.

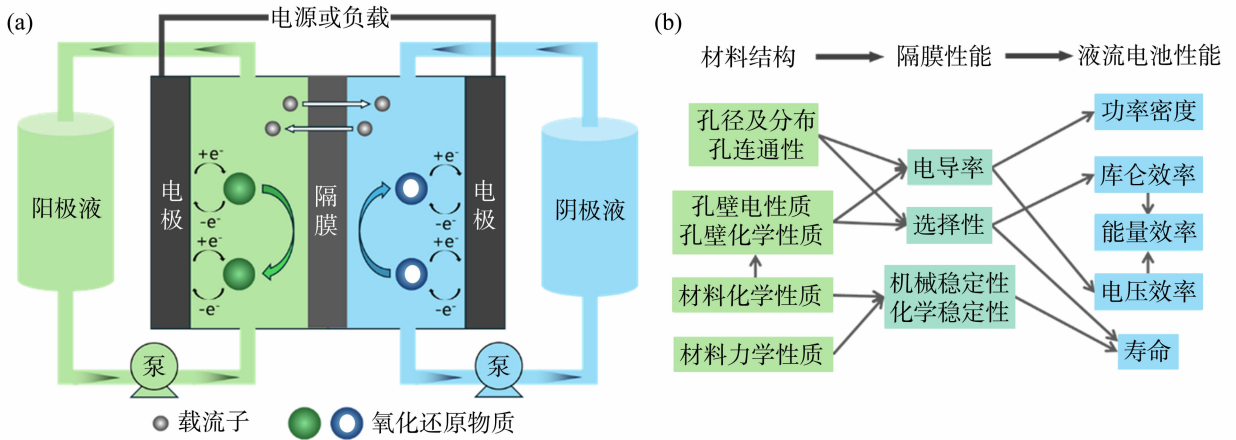


图 1 液流电池的结构和工作原理(a);材料结构、隔膜性能和液流电池性能的联系(b)

Fig. 1 Structure and working mechanism of redox-flow batteries (a); correlation between material structure, membrane properties, and battery performance (b)

评估液流电池性能的参数有效率(库仑、电压、能量效率)、功率与能量密度、循环寿命、容量保持率等。库仑效率(CE)、电压效率(VE)、能量效率(EE)的定义如下:

$$CE = \frac{\int I_d dt}{\int I_c dt} \times 100\% \quad (1)$$

$$VE = \frac{\int U_d dt}{\int U_c dt} \times 100\% \quad (2)$$

$$EE = \frac{\int U_d I_d dt}{\int U_c I_c dt} \times 100\% \quad (3)$$

式中:下标 d、c 分别表示充电和放电。上述能量效率是就电堆而言的,未考虑泵消耗的能量,实际能量效率低于这个值。恒电流条件下,VE=EE/CE。

提高液流电池的功率密度、能量密度有助于控制设备体积,降低成本,推动液流电池储能技术的规模化。功率密度是单位电极面积下电池的输出功率,在电解质体系一定或输出电压一定的条件下,要提高功率密度,必须降低电池的内阻^[7]。能量密度是单位体积或质量电解液储存的最大能量,与电解液组成、浓度以及装置设计等有关。

隔膜对液流电池的各项性能起决定性作用。它不仅影响库仑效率、电压效率、能量效率以及功率密度,还直接关系到电池的长期循环稳定性。评估隔膜性能的关键参数包括机械稳定性、化学稳定性、电导率和选择性等。

在这些性能参数中,膜电导率是最直接影响电池效率的因素之一。若膜电导率过低,电池内阻较大,不仅会限制电池可实现的电流密度和功率密度,还会显著降低电压效率。为提高 VE 和 EE,除选择合适的氧化还原物质和电极外,还需设法降低膜电阻。通过优化分子结构^[8-13]、调控聚集态^[14-16]及设计薄层复合膜^[17-19]等方式,可有效增强膜的离子传输能力,提高膜电导率。膜电导率常用交流阻抗法测试。

膜选择性 S 定义为膜电导率 σ 和浓差作用下氧化还原物质的渗透系数 P 之比,用于衡量离子传导与活性物质阻隔之间的平衡关系:

$$S = \frac{\sigma}{P} \quad (4)$$

当接收侧浓度远小于给予侧时,渗透系数 P 定义为单位浓度梯度下单位时间内通过单位面积的物质的量^[10]:

$$P = \frac{C_t V L}{C_0 A t} \quad (5)$$

式中: C_t 、 C_0 分别是 t 时刻接收侧和 0 时刻给予侧的浓度;V 为一侧溶液的体积;A、L 分别是膜的面积和厚度。渗透系数 P 越大,氧化还原活性物质在浓差驱动下越容易穿透隔膜。若膜选择性不足,不仅会引发严重的自放电和交叉污染,降低库仑效率(CE)、能量效率(EE)以及循环寿命,还会危及运行安全。

膜电导率的提高同时,膜的吸水性和溶胀程度往往同时提高,导致膜的微孔扩大,增加活性物质的渗透性,使得膜选择性和电池运行效率下降。这种

电导率和选择性的权衡 (trade-off) 是限制隔膜性能乃至液流电池整体性能的关键瓶颈^[17,20-22]。另外, 由于液流电池运行过程中电解液的流动会带来压力、摩擦和化学腐蚀, 隔膜还必须在长期使用中保持良好的结构稳定性和功能稳定性。图 1(b) 展示了材料结构—隔膜性能—液流电池性能之间的多层次关联, 凸显了电导率与选择性之间的权衡关系, 以及它们对电池整体效率和稳定性的决定作用^[21,23-28]。然而, 由于液流电池运行过程中同时存在离子迁移、电解液流动、浓差扩散及副反应等复杂耦合现象, 实验室常规参数 (如电导率、渗透性) 虽能提供初步评价, 隔膜的最终性能仍需通过实际电池的长期循环测试来验证^[7,29]。

当前产业化的液流电池体系中, 全钒液流电池 (VFB) 发展最为成熟, 已在全球建成兆瓦级乃至百兆瓦级的电站示范项目, 例如我国大连百兆瓦级全钒液流电池储能电站已实现并网运行^[30], 住友电工、Invinity 等企业也已在全球部署百兆瓦级项目^[31]。然而, VFB 普遍采用的全氟磺酸 (PFSA) 膜成本高昂, 且对钒离子的阻隔能力有限^[21], 导致自放电严重和能量效率下降, 从而制约了进一步推广应用。因此, 如何在保持高电导率的同时提升离子选择性, 并显著降低隔膜成本, 已成为 VFB 隔膜产业化的核心难题^[32]。除钒体系外, 碱性锌铁液流电池 (ZFB) 近年来被认为是极具潜力的低成本替代方案, 其活性物质来源丰富、价格低廉, 系统成本有望降低至千元/(kW·h) 量级^[33]。但在长期运行中, 锌枝晶的生长与沉积容易刺穿隔膜, 导致短路和容量衰减, 制约了体系的稳定性和规模化应用^[34], 需要通过隔膜的设计强化等途径加以控制。此外, 强碱性环境对传统聚合物隔膜的长期稳定性提出更高要求, 也是 ZFB 体系亟需解决的核心挑战^[35-36]。与此同时, 有机氧化还原物质液流电池 (ORFB) 作为新兴技术, 近年来受到关注^[37]。ORFB 采用有机分子电解质, 具有低成本、环保和可调性高等优势, 在低成本、大规模储能系统中的应用潜力巨大。然而, ORFB 电解质的多样性要求隔膜具备良好的离子传导性、化学稳定性和兼容性, 增加了材料设计的复杂性。

针对液流电池隔膜开发的诸多挑战, 研究者已在材料本征结构、聚集态及膜宏观架构等层次提出了多种设计策略。本综述通过系统梳理多尺度优化

液流电池隔膜性能的最新研究进展, 结合工程化与规模化需求, 深入分析现有策略的优势与局限, 并总结未来发展所需解决的关键科学问题与产业化瓶颈。希望这一综述不仅能为学术界提供全面的研究脉络, 还能为产业界在隔膜选型与技术路线决策中提供科学的参考依据。

2 高性能液流电池隔膜的设计策略

设计高性能隔膜的核心目标在于构建高效而可控的离子传输通道, 使其既能保证离子快速迁移, 又能有效阻止氧化还原物质渗透。针对包括电导率—选择性权衡在内的诸多瓶颈, 研究者普遍认识到, 仅依赖单一尺度的结构调控难以同时满足高导电与高选择性的需求, 实现高性能隔膜的关键在于本征化学结构、聚集态与宏观架构的多尺度协同优化。这一理念强调从分子到宏观的层层递进设计, 以在不同结构层级间实现性能的互补与协同提升。

1) 本征结构设计

在本征化学结构层面, 通过引入高密度离子交换基团、含氟片段或刚性骨架等, 构建微相分离或微孔网络, 可以提高离子迁移效率、抑制溶胀、提高化学稳定性, 从源头上优化结构—性能关系。

2) 聚集态调控

在聚集态层面, 通过掺杂、共混、溶剂诱导重排、优化成膜工艺等手段, 可进一步优化离子通道的尺寸、取向与连通性, 提高导电性、选择性等。这一层面的调控常用于在导电性与选择性之间寻找平衡, 使得电荷传输通道在保持高效的同时具备一定的筛分能力。

3) 膜宏观架构设计

在宏观架构层面, 设计梯度层、多层复合、界面构筑及宏观形状设计等, 能够在更高尺度上实现力学、传输、界面稳定性等多重性能的平衡与增强。这种架构调控不仅强化力学强度, 也显著影响跨膜电场分布、离子通量均匀性与界面稳定性, 是实现高性能隔膜不可或缺的一环。

综上, 如图 2 所示, 这一体系化设计理念形成了从微观到宏观的多尺度协同设计框架, 为设计兼顾高电导率、高选择性与长期稳定性的液流电池隔膜提供了系统的理论与实践指导。未来, 这一思路有望成为推动高性能隔膜产业化的重要设计范式, 实现从实验室材料优化向工程化应用的跨越。

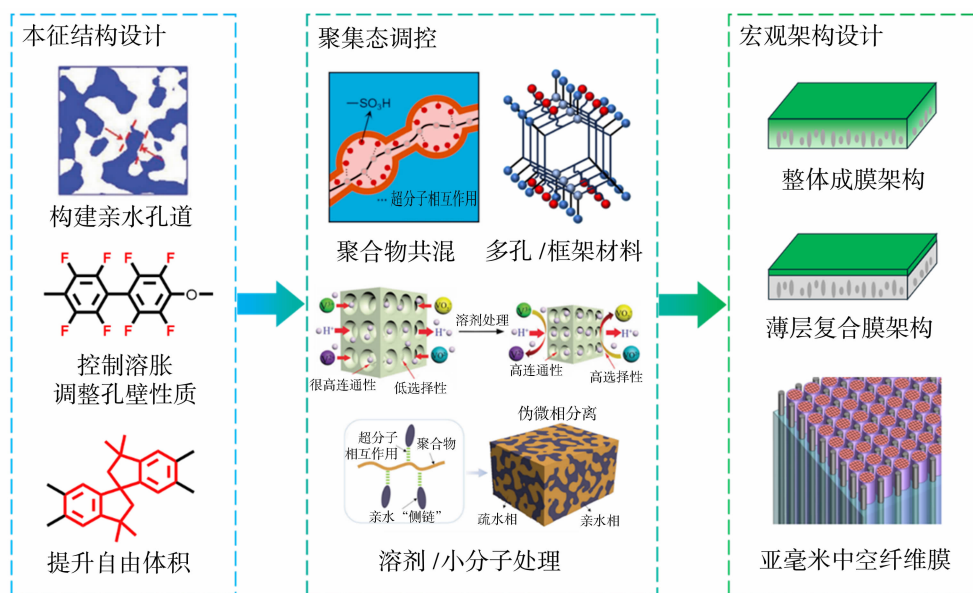


图 2 液流电池隔膜的多尺度协同设计策略

Fig. 2 Multiscale synergistic design principles of membranes for redox-flow batteries

2.1 本征结构设计策略

2.1.1 微相分离材料

亲疏水微相分离是离子选择性传导膜的经典设计思路。全氟磺酸 (PFSA)、磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 等亲疏水嵌段或接枝聚合物能够自发形成微相分离结构,适当直径的连续亲水相可以作为离子选择性传导的通道^[24,38]。

PFSA 材料,如 Nafion,是微相分离材料的典型代表,广泛应用于液流电池等场景^[21,38],典型结构如图 3(a)。PFSA 的本征结构由疏水的聚四氟乙烯 (PTFE) 主链和带有磺酸端基的亲水全氟聚醚侧链组成,高度氟化的结构保证了材料的高化学稳定性,而侧链通过自组装形成连续的亲水孔道,使得材料的电导率较高。但是,此类材料合成过程复杂且不环保,成本较高^[21],限制了其大规模使用。

SPEEK 由聚醚醚酮磺化得到,典型结构如图 3(b)。因磺化位置的随机性,SPEEK 的链段有亲疏水性差别,也能形成微相分离结构^[39]。相比于 PFSA,SPEEK 具有较高的离子导电率和显著的成本优势,成为液流电池隔膜的重要候选材料^[35,40]。在 VFB 的强酸性、强氧化性条件下,SPEEK 含醚键的主链较易断裂^[28,41],长期稳定性受限。而在强碱性条件下, OH^- 在 SPEEK 膜中通过质子接力 (Grotthuss) 机制快速迁移,磺酸基的静电排斥能够抑制 OH^- 进攻主链中的醚键,使材料具有较高的碱稳定性;磺酸基的电场还能够促进金属锌的均匀脱

附与沉积,减少锌枝晶的产生,故 SPEEK 相比 VFB 更适用于碱性锌基液流电池。李先锋研究员团队^[34]、张华民研究员团队^[35]实现了 SPEEK 的卷式大规模成膜,并组装了功率达 4 kW 的锌铁液流电池中试装置,其在 80 mA/cm^2 电流密度下能量效率达 85.5%,且成本相比使用 PFSA 的情形大幅降低。

聚苯醚类膜材料成本低廉、合成工艺简单,也是液流电池隔膜的良好选择^[8,42-43]。例如,贺高红教授团队^[43]设计了图 3(c)所示的带有哌嗪离子侧基的氟化聚联苯醚阴离子交换膜,亲疏水嵌段形成微相分离型离子通道,含氟主链则控制了材料在水中的溶胀,使该材料电导率和选择性均较高,使用该隔膜的 ORFB 在 60 mA/cm^2 电流密度下 EE 达 90%。但是,聚苯醚类材料主链上含有较多醚键,与 SPEEK 相似,也容易在强酸、强碱或强氧化剂作用下降解^[28],需要设法抑制。

研究者也探索了另一类不含杂原子的聚合物骨架材料。联苯和醛酮在三氟甲磺酸催化下发生超酸缩聚反应,所得聚合物主链不含杂原子,主链的化学惰性与可调控性展现出独特优势^[9,44-48]。徐铜文团队^[48]设计了图 3(d)所示的含氟全碳主链离子膜材料。加入三氟甲基降低了亲疏水链段之间的相互作用,使微相分离结构更加彻底、有序,形成高连通性的离子通道,提高了电导率;加入三氟甲基还抑制了材料的溶胀,降低了膜材料与有机氧化还原物质的亲和性,从而提高了选择性。杨景帅团队^[46]在类似

材料的吡啶集团上接枝乙烷磺酸,得到亲疏水微相分离结构,提高了质子电导率;吡啶氮阳离子对钒离子的静电排斥提高了膜选择性。使用该隔膜的 VFB 在 100 mA/cm² 下 EE 达 84%。但是,超酸缩聚反应需要大量三氟甲磺酸参与,其回收或后处理

困难,限制了此类材料的规模化应用^[49]。

相比于较低可持续性的 PFSA 和超酸缩聚材料,SPEEK 和聚苯醚类微相分离材料在未来液流电池规模化发展中具有一定优势,但其化学稳定性问题需要引起重视。

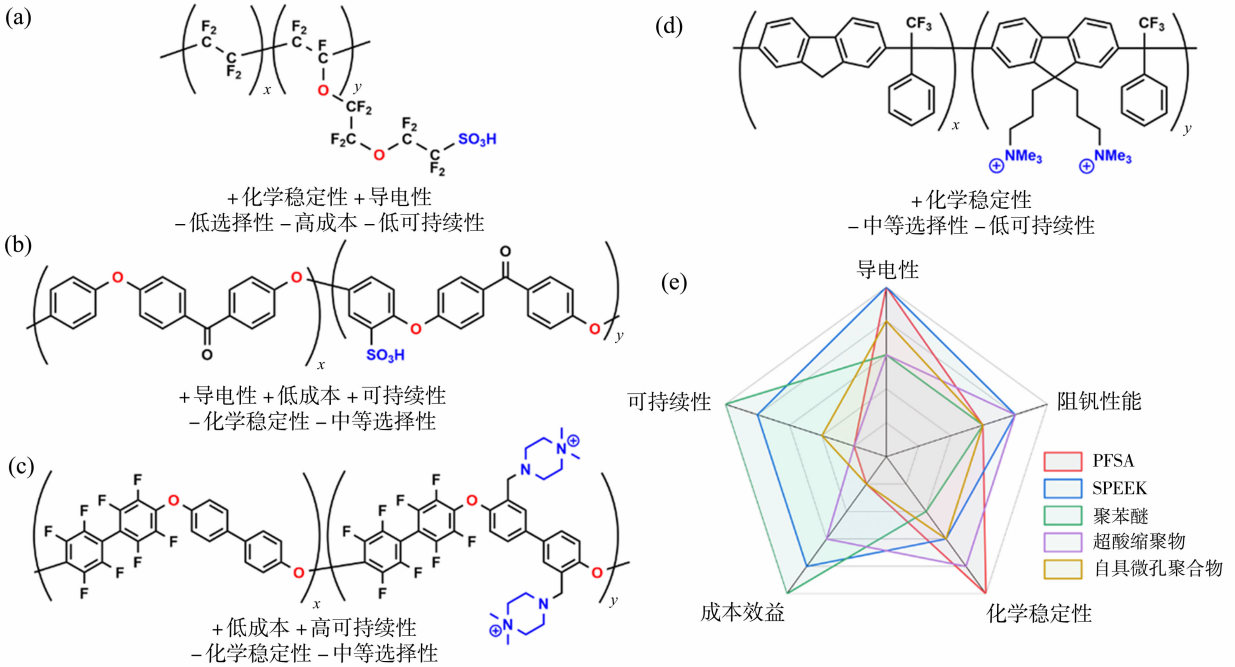


图 3 全氟磺酸聚合物(a)、磺化聚酯醚酮(b)、氟化聚联苯醚^[43](c)、全碳主链聚合物^[48](d)的典型结构和性能特点,其中蓝色表示亲水基团,红色表示易降解的位置;不同微相分离膜性能的定性比较^[35](e)

Fig. 3 Typical structures and properties of perfluorosulfonic acid polymer (a), sulfonated polyester-ester-ketone (b), fluorinated poly(arylene ether)^[43](c), and all-carbon-main-chain polymer^[48](d), hydrophilic moieties shown in blue, degradable sites shown in red; qualitative comparison of microphase-separated membranes^[35](e)

2.1.2 自具微孔材料

上节所述的微相分离材料结构较为紧密,限制了膜的自由体积分数和电导率的提高。为了突破这一瓶颈,研究者设计了自具微孔聚合物(PIMs)、框架材料等自具微孔材料。这些材料通过引入刚性结构,形成大量微孔,提高了膜电导率^[11,23,26-27]。

自具微孔聚合物含有三蝶烯、螺二苄等自由体积促进基团,链结构刚性、扭曲,链堆砌松散,因而具有大量孔道,适合发展为高电导率的离子膜材料。宋启磊教授和李先锋研究员团队^[13]合作设计了含有三蝶烯结构的自具微孔 SPEEK 材料,其导电性相比传统 SPEEK 明显提升,在 ORFB 中 100 mA/cm² 下能量效率达 80%,峰值功率密度比使用 Nafion 或传统 SPEEK 的情形提升 35%。宋启磊教授团队^[12, 50]将图 4(a)所示的偕胺肟结构的 PIM 应用于液流电池,并通过偕胺肟和多种酸酐的偶联反

应制备了不同亲疏水性侧链的 PIM^[12],说明了膜导电性、选择性与液流电池性能、寿命的关联。徐铜文教授团队^[45]在联苯-派啶阳离子聚合物基础上加入螺二苄为交联点和孔结构调节剂,得到孔径适中且稳定性好的半柔性螺支化聚合物,如图 4(b),其电导率和选择性等均优于大多数材料。同一团队^[10]还设计了图 4(c)所示的网状聚合物,其含有的苯环保障了低吸水和溶胀率,提高了选择性;含有的三嗪、醚键以及磺酸或季铵基团与离子相互作用,形成离子传输的低能量通道,使离子在膜中的迁移速率与溶液本体中的速率相近,使用该膜材料的液流电池在 200 mA/cm² 下能量效率达 80%,在 500 mA/cm² 下仍能稳定运行。

因为自具微孔材料电导率高,使用自具微孔膜的液流电池工作效率较高、倍率性能较好。但是,较高的成本限制了自具微孔材料在液流电池中规模化应用。

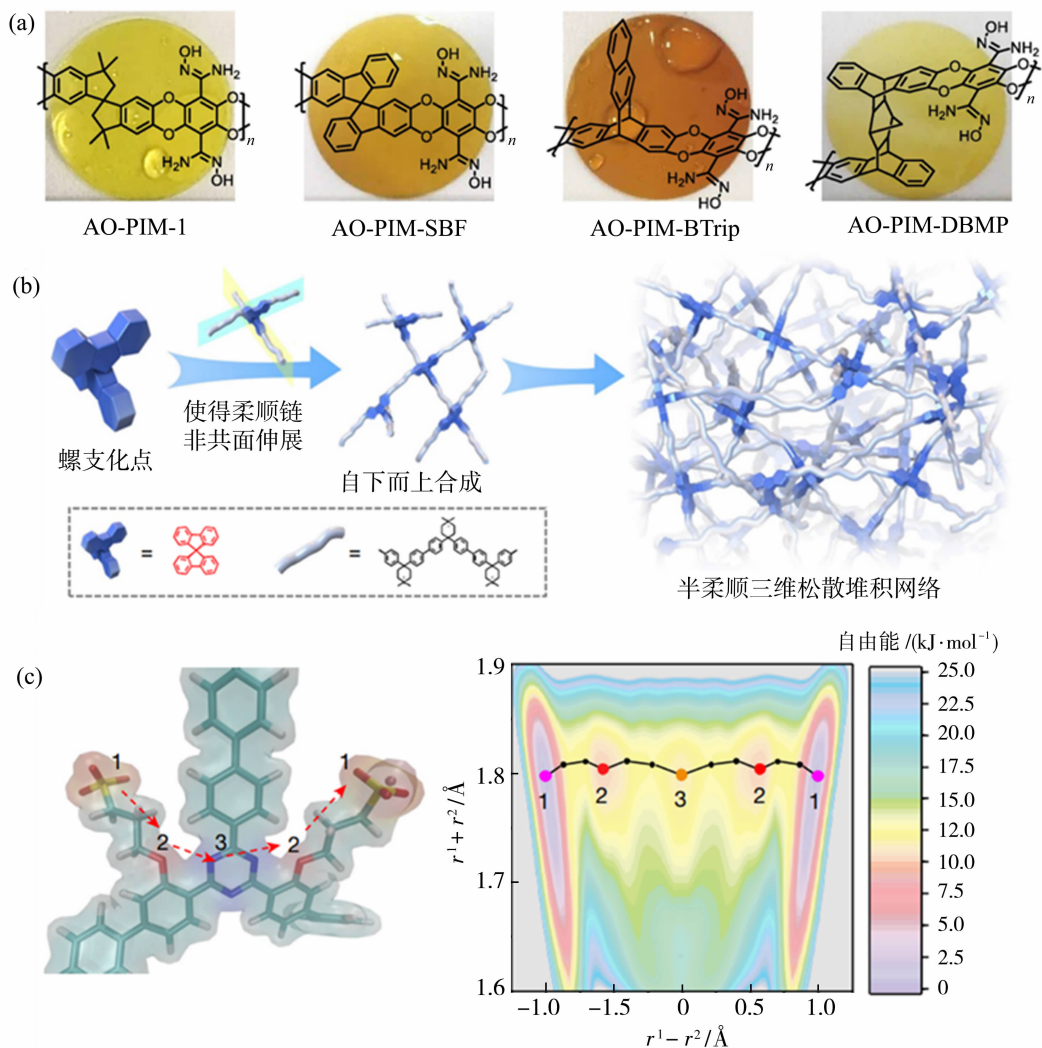


图 4 典型的自具微孔聚合物^[50](a);半柔性螺支化聚合物^[45](b);网状聚合物实现低溶剂化离子传输^[10](c)

Fig. 4 Typical polymers of intrinsic microporosity^[50](a); semiflexible spiro-branched polymer^[45](b); low-solvation ion transport within triazine framework membranes^[10](c)

2.2 聚集态调整策略

2.2.1 聚合物共混

为提升聚合物膜的性能,研究者通过与其他聚合物共混来限制膜材料的溶胀、调控相分离和孔结构^[51]。李昊龙团队^[52]制备了 Nafion 与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的共混膜,两组分之间的如图 5 所示的超分子相互作用有效抑制了其在水环境中的溶胀,显著增强了膜内孔道的结构稳定性,使该膜的离子选择性增至 Nafion 的 9.6 倍。贺高红团队^[53]将 SPEEK 和带有咪唑阳离子侧基的聚砜共混,磺酸与咪唑的相互作用抑制了膜在水中的溶胀,提高了孔径稳定性,使膜的选择性达到 Nafion 的 7 倍。Hill 团队^[54]将 SPEEK 与磺化聚二氯二甲苯(Sp-DCX)共混,后者提高了材料的孔隙率,提高了磺酸基团的

利用率,构建了联通的氢键网络,从而提升了质子电导率和选择性。

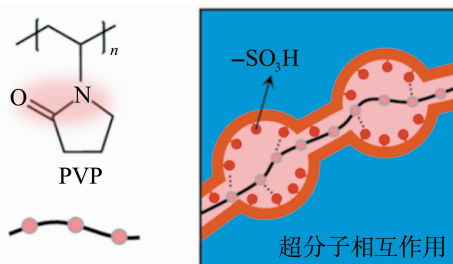


图 5 超分子相互作用提高结构稳定性^[52]
Fig. 5 Supramolecular interaction enhances structural integrity^[52]

2.2.2 框架和多孔材料掺杂——混合基质膜

聚合物材料微观结构随机性较强,孔结构难以

精确控制,这导致了膜性能的局限性。研究者引入共价有机框架(COFs)、金属有机框架(MOFs)、无机材料等功能性填料以弥补单一聚合物体系的不足,从而发展出混合基质膜(MMMs)。此类填料的结构刚性、规整、设计性强,能够精细调控膜材料的微观结构,改善膜的孔径及孔径稳定性,从而提升膜电导率、选择性等性能。设计混合基质膜的关键挑战在于如何提升聚合物基底与填料之间的相容性^[55],若二者界面匹配不佳,往往会产生缺陷孔隙,反而降低膜的选择性和整体性能。为了克服这一挑战,研究者采取了不同的策略来优化填料与聚合物基底之间的相互作用。

贺高红、焉晓明团队^[56]将富氮共价有机框架SNW-1掺杂在PBI中,如图6(a)所示,SNW-1的高含氮量和孔隙率提升了复合膜的离子电导率,并通过显著的尺寸筛分效应提高了选择性,使用该膜的VFB在80 mA/cm²下EE达89%。Liu团队^[57]将含钼金属有机框架IM-UIO-66-AS经咪唑修

饰后掺杂在SPEEK中,如图6(b)所示,咪唑基团与SPEEK的磺酸基团形成离子对,构建了“界面质子通道”;同时,MOF内部孔道提供“内部质子通道”,二者协同显著提高了电导率,而界面静电排斥与内部孔径筛分共同抑制钒离子渗透,提高了选择性,使用该膜的VFB在200 mA/cm²下EE接近80%。徐至团队^[14]将两种对水、酸、钒离子稳定的含钼金属有机框架MOF-801和MOF-808分别掺杂在SPEEK中,如图6(c)所示,MOF的亲水性与刚性骨架使复合材料较纯SPEEK具有高吸水率和低溶胀率;MOF还形成了连续氢键网络,有效促进质子传导。该研究展示了一种基于有序孔道构筑离子传输网络的通用方法。同一团队^[58]将磺化三嗪有机框架pCTF掺杂在SPEEK中,如图6(d)所示,pCTF的高磺化程度不仅确保了填料与聚合物基底之间的界面稳定性,还提升了质子电导率;同时,pCTF不含亚胺结构,化学稳定性更优。

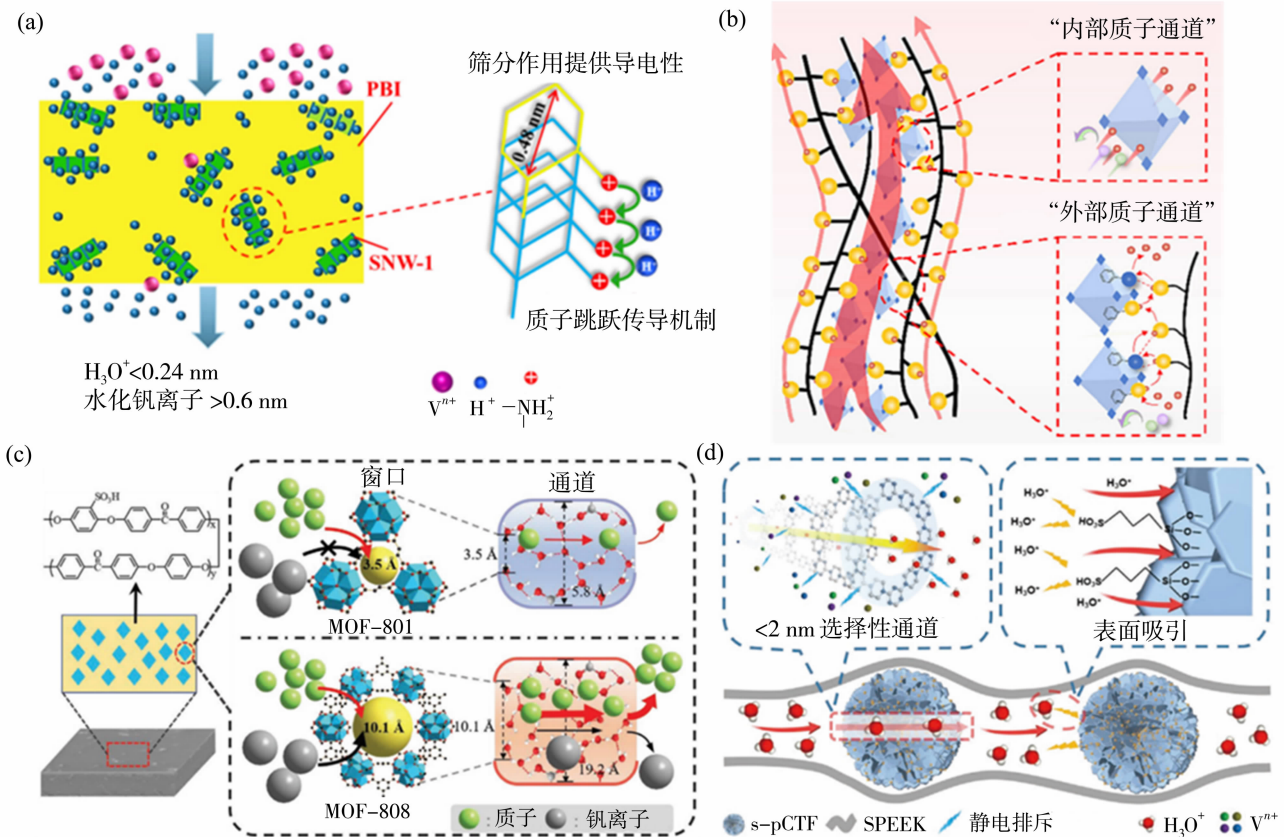


图 6 SNW-1/PBI^[56] (a)、IM-UIO-66-AS/SPEEK^[57] (b)、Zr-MOF/SPEEK^[14] (c)、pCTF/SPEEK^[58] (d)复合膜
 Fig. 6 SNW-1/PBI^[56] (a), IM-UIO-66-AS/SPEEK^[57] (b), Zr-MOF/SPEEK^[14] (c),
 and pCTF/SPEEK^[58] (d) composite membranes

Shahi 团队^[59]将磺化氧化石墨烯(SPGO)掺杂在接枝有两性离子侧链的 PVDF-co-HFP 中,如图 7(a),两性离子的高密度电荷基团与 SPGO 富含的磺酸基和羧基共同形成稳定的氢键网络,保证了良好的界面相容性,协同提升了质子电导率;两性离子的静电排斥作用与层状 SPGO 的物理阻挡效应有效抑制了钒离子的渗透,显著提高了选择性;此外,SPGO 与聚合物链之间的氢键交联提高了膜的力学强度,并能够阻挡 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物种对聚合物主链的进攻,改善了氧化稳定性。使用该膜的 VFB 在 100 mA/cm^2 下 EE 达 84%。肖伟团队^[55]将蛭石单层纳米片修饰磺酸或氨基,然后掺杂在 PFSA 中得到复合膜。蛭石纳米片的后修饰不仅提高了界面稳定性和机械性能,还使形成的离子通道更加连续,提

升了膜电导率。使用该膜的 VFB 在 200 mA/cm^2 下 EE 达 83%。晁栋梁团队^[60]将膨润土掺杂在 SPEEK 中得到图 7(b)所示的“伴随溶胀膜”(CSM),膨润土带负电的硅氧基团与 SPEEK 的磺酸基团形成高效的质子传导通道,膨润土与 SPEEK 的“伴随溶胀”限制了材料的溶胀率,提高了膜选择性。使用该膜的 VFB 在 50 mA/cm^2 下 EE 超 90%。作者还实现了卷式成膜,显示了材料原料成本较低的优势。徐至团队将空心碳纳米球^[61]或空心分子筛 ZSM-5^[62]掺杂在 SPEEK 中,如图 7(c)、7(d)所示,填料中空的内部和多孔的表层分别保障了高电导率和选择性。作者实现了后一材料的平方米级卷式成膜,使用该膜的 200 W 级全钒液流电池在 120 mA/cm^2 下 EE 达 85%。

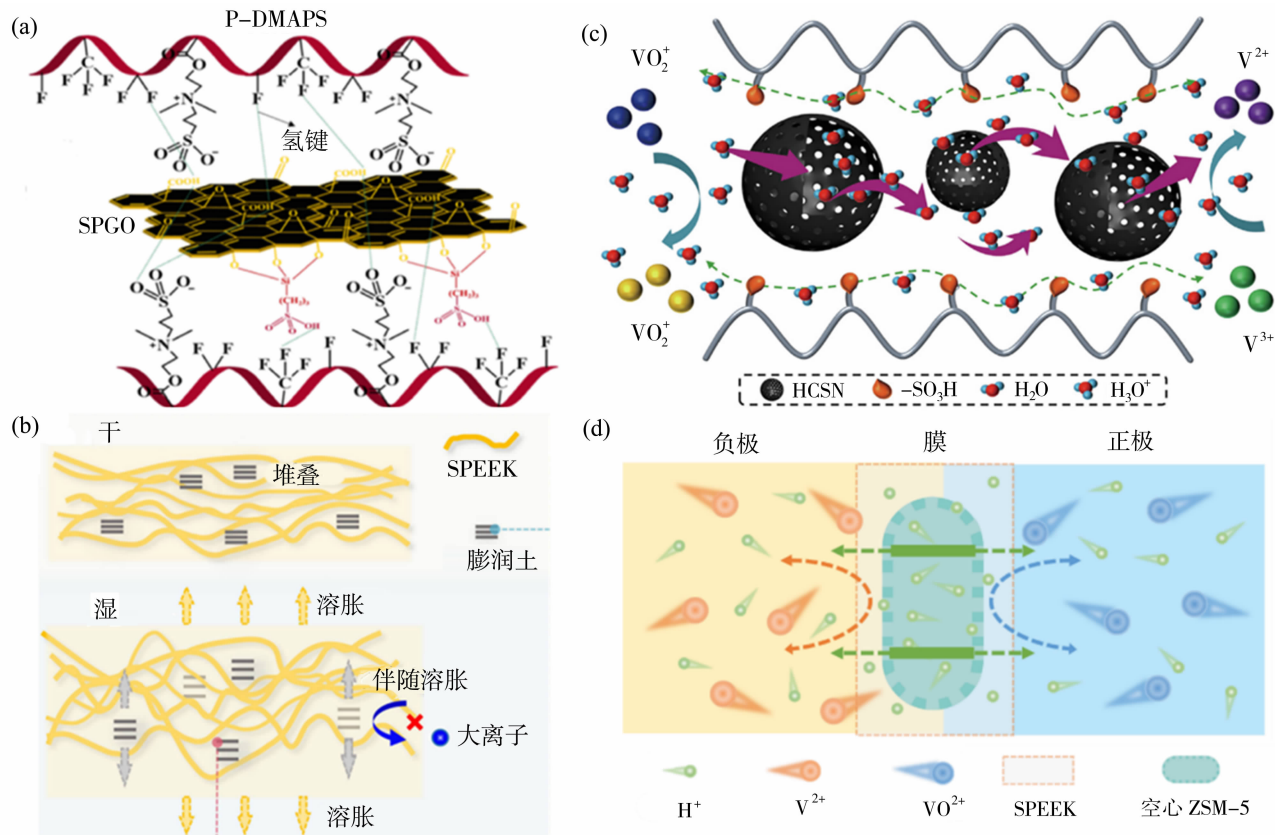


图 7 P-DMAPS/SPGO^[59](a)、膨润土/SPEEK^[60](b)、空心碳球/SPEEK^[61](c)、ZSM-5/SPEEK^[62](d)复合膜

Fig. 7 P-DMAPS/SPGO^[59](a), bentonite/SPEEK^[60](b), hollow carbon nanospheres/SPEEK^[61](c), and ZSM-5/SPEEK^[62](d) composite membranes

2.2.3 小分子掺杂和溶剂诱导相转化

除共混(聚合物-聚合物)、掺杂(聚合物-框架和多孔材料)外,利用酸、碱、溶剂或其他小分子与聚合物的相互作用,优选成膜工艺,在多尺度上精细调控材料的结构,也是液流电池隔膜设计优化的重要

手段。此类方法与聚合物本征结构设计、聚合物共混与掺杂相比,具有低成本、操作简便的优势。

聚苯并咪唑(PBI)因其独特的主链结构和可掺杂性受到广泛关注。聚苯并咪唑虽然本身离子导电性低,但经过酸或碱掺杂后,主链发生质子化或去质

子化,形成主链离子交换基团,即得到高化学稳定性、高离子导电性的材料。酸化 PBI 的静电排斥作用还能有效阻隔钒离子,在以 VFB 为代表的各类液流电池中具有应用前景^[63-65]。李先锋团队^[66]实现了 PBI 膜液流电池的规模化,使用该膜材料的 3 kW VFB 在 200 mA/cm² 下 EE 达 80%,1 kW 碱性锌铁液流电池在 80 mA/cm² 下能量效率达 88%,显示了该材料的应用前景。Henkensmeier 团队^[67]研究了不同浓度硫酸处理对 PBI 膜性能的影响,发现高浓度酸处理破坏链间氢键,形成更开放、连通的离子通道,从而提高了电导率。焉晓明团队^[68]、Kwon 和 Henkensmeier 团队^[69]制备了磺化 PBI 致密膜,其中磺酸和咪唑基团之间的酸碱作用能够形成氢键网络、控制孔径,从而提高导电性和选择性。后一团队探究了制备工艺中酸处理的影响,结果表明,酸处理形成磺酸-咪唑离子对,膜变得更加致密,电导率稍有降低,而选择性升高。

酸处理也适用于其他含氮聚合物。例如,朱秀玲团队^[70-71]设计了以质子化吡啶为离子交换基团的超酸缩聚高分子材料,用于全钒液流电池。通过磷酸预处理再在硫酸中溶胀、质子化,可构建氢键网络,提高质子电导率;通过交联^[70]或添加含氟基团^[71]控制材料的孔径,与正电基团的静电排斥能力

结合,有效阻挡钒离子的渗透,保障了高选择性和化学稳定性。除酸处理外,李先锋团队^[15]发现,金属离子与 PBI 的配位也具有类似的作用。

何清教授团队^[22,72]研究了 三乙醇胺、三(2-氨基乙基)胺等掺杂剂与 PBI 链的超分子相互作用对 PBI 膜结构与性能的影响。掺杂剂使 PBI 发生图 8(a)所示的“伪微相分离”,通过用酸性溶液置换掺杂剂,可得到类似 PFSA 的亲水/疏水相分离结构,提高质子电导率,而成本低于合成方法复杂的 PFSA。

李先锋研究员团队研究了溶剂处理对膜结构的影响。该团队^[73]提出用适当孔径的纳滤膜作为低成本液流电池隔膜:将聚丙烯腈(PAN)部分水解以提高亲水性,通过改进成膜工艺控制所得多孔膜的孔径,利用孔道的尺寸选择作用,实现了媲美 Nafion 的高质子/钒离子选择性。同一团队^[74]以低成本材料聚醚砜(PES)为基础,利用少量 PVP 添加剂的超分子导向作用形成连续孔道,再如图 8(b)所示用异丙醇(IPA)处理缩小孔径,制得了高电导率高选择性隔膜,使用其中一种隔膜的 VFB 在 80 mA/cm² 下 EE 超过 90%。该团队^[16]将 SPEEK 与 PES 共混,并在 IPA 作用下得到微相分离的膜材料,如图 8(c)。IPA 处理使材料的孔径缩小,提高了选择性;且使 SPEEK 的磺酸基团聚集在孔壁上,提高了

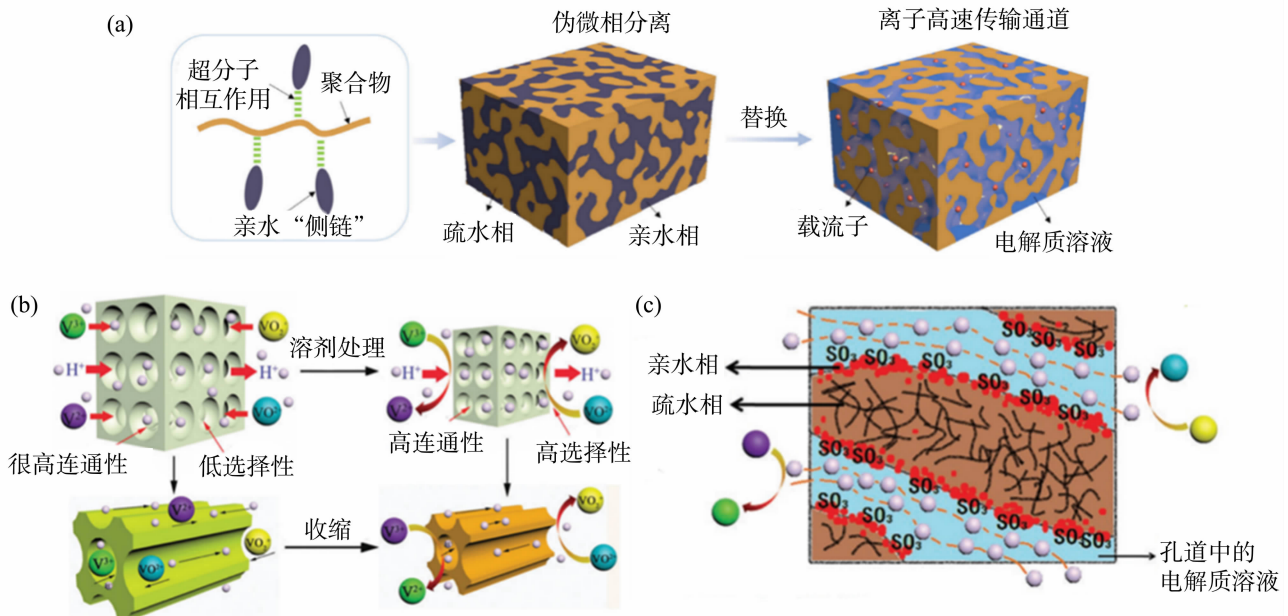


图 8 超分子相互作用形成伪微相分离形貌^[72](a); IPA 处理缩小孔径提高选择性^[74](b); PES/SPEEK 共混形成微相分离结构^[16](c)

Fig. 8 Pseudo-nanophase-separated structure formed by supramolecular interactions^[72](a); IPA treatment shrinks the pore site and enhances selectivity^[74](b); microphase-separated structure of PES/SPEEK blend^[16](c)

质子电导率。使用该膜材料的 VFB 在 80 mA/cm^2 下 EE 达 91%。该团队以 PBI 为例^[75]进一步研究,用聚合物与溶剂间的 Flory-Huggins 相互作用参数解释了各种溶剂处理方法对膜结构和性能的影响。

综合来看,聚合物共混对膜性能的提升相对有限,不能有效突破电导率和选择性的权衡;而通过掺杂填料或用酸、溶剂等小分子进行处理以调控膜材料的聚集态,能够一定程度上提升液流电池隔膜的性能,其中后者还具有成本优势。

2.3 宏观架构设计策略

除膜材料的本征结构的优化外,膜在宏观层面的架构设计同样对性能提升起着关键作用。电导率、选择性、机械性能之间存在权衡关系:对称膜的导电性与厚度负相关,而厚膜容易出现缺陷或不均匀性,使选择性下降;通过降低有效膜厚度并优化传输路径是提升膜性能的重要策略之一,然而,单纯减小膜厚往往会削弱膜的力学强度和稳定性。采用由薄皮层和厚支撑层构成的非对称膜架构,分别优化

皮层的选择性和支撑层的电导率、机械性能,从而实现各项性能的“解耦”与协同提升,能够有效突破电导率、选择性、机械性能之间的权衡。

根据材料连续性的差异,非对称膜架构可分为整体成膜结构(连续)、薄层复合膜结构(不连续)以及界面构筑成膜结构(半连续),其典型特征如图 9 所示。整体成膜架构是用单一聚合物材料,通过特定成膜方法在膜的垂直方向上实现致密度、孔结构分布及性能分层调控的一类非对称膜结构,其制备工艺相对简便,但由于各层性质不可独立调控,往往难以同时实现最优的选择性与导电性^[76-77]。薄层复合膜架构能够灵活调节皮层与支撑层的特性,从而获得较优的性能匹配,但在界面处可能引入额外阻抗,并存在界面稳定性隐患^[17,78-81];界面构筑成膜架构则结合了上述两类的优势,不仅制备操作简便、层间性质可独立优化,而且由于界面为原位构建,基本避免了额外界面阻抗与稳定性问题,因此被认为是当前较具前景的架构策略之一^[19,82]。

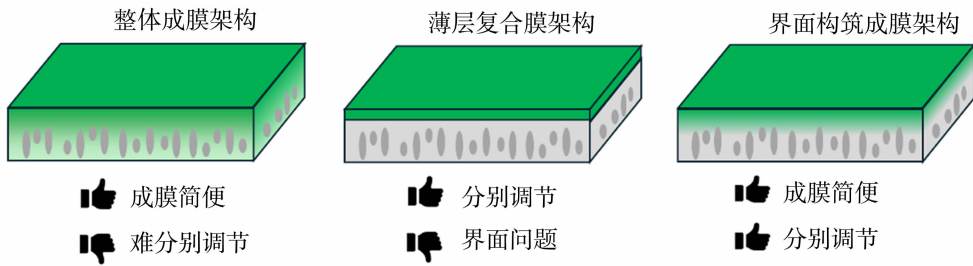


图 9 三类非对称膜架构的特点

Fig. 9 Features of integral, thin-film composite, and surface-constructed architectures of asymmetric membranes

2.3.1 整体成膜架构

非溶剂致相分离(NIPS)是制备此类非对称膜的常用方法之一,其基本原理是将涂覆有聚合物溶液的基底浸入聚合物的非溶剂中,随着非溶剂逐步向聚合物溶液中扩散,诱导溶剂与聚合物发生相分离,最终形成致密薄皮层与多孔支撑层。皮层形成过程中,“自抑制效应”可有效控制皮层厚度,构筑出兼具高选择性与导电性的非对称结构^[77]。李先锋团队^[76]研究了不同非溶剂对 NIPS 法制备的 PES/SPEEK 共混非对称膜结构的影响,如图 10(a)所示。相比于水和乙醇,非溶剂 IPA 与 PES 的相互作用弱于与 SPEEK 的相互作用,使得 SPEEK 更多分布在多孔支撑层中,保证了高电导率;IPA 扩散进入聚合物的二甲基乙酰胺(DMAc)溶液的速率更小,形成的膜表层薄而致密,且具有适当大小的狭缝状孔,能够选择性地使质子顺利通过而阻碍钒离子。

使用该膜的 VFB 在 80 mA/cm^2 下 EE 达 90.4%。在碱性锌铁液流电池中,PES/SPEEK 共混多孔膜对的静电排斥作用使锌枝晶背向膜生长,防止膜在循环过程中被刺穿,延长了电池的寿命^[36]。该团队^[77]进一步研究了用正庚烷-二溴乙烷、水两种非溶剂先后形成皮层和支撑层这一过程的诸多影响因素,如图 10(b)所示,最优条件下制备的非对称 PBI 膜 VFB 在 220 mA/cm^2 下 EE 仍达 80%,优于先前报道。

湿气诱导相分离(VIPS)的基本过程是铸膜液溶剂蒸发过程中吸收潮湿环境中的水发生相分离,可以制备孔分布对称或不对称的膜。李先锋团队^[83]用 VIPS 法将硫酸掺杂的 PBI 制备成非对称多孔膜,并组装成 kW 级 VFB,在 $80 \sim 120 \text{ mA/cm}^2$ 下稳定运行超 13 000 循环,EE 达 80%。

然而,基于相转化法得到的非对称膜,其皮层厚

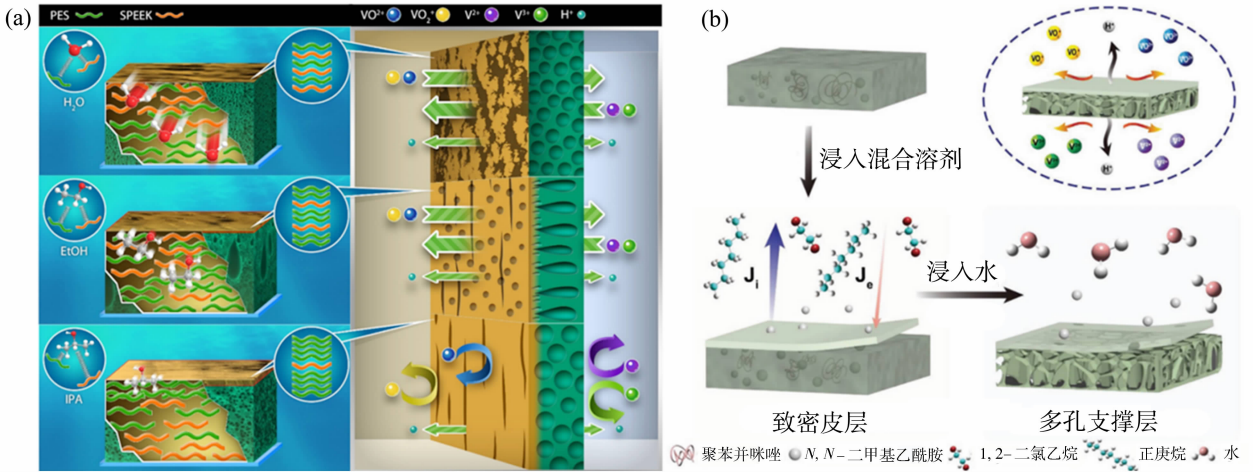


图 10 不同非溶剂对 PES/SPEEK 非对称膜结构的影响^[76] (a); 两步法形成非对称膜的影响因素^[77] (b)

Fig. 10 Influence of non-solvents on the structure of PES/SPEEK asymmetric membranes^[76] (a); factors influencing the structure of asymmetric membranes formed via two-step method (b)^[77]

度和整体膜厚往往难以进一步减小,这在一定程度上限制了其在高电流密度条件下的应用潜力,因此亟需发展更加精细化和可控的成膜方法^[78]。

2.3.2 薄层复合膜架构

通过将两种或两种以上不同材料组合构筑薄层复合膜,可以在整体架构中分别优化选择性层与支撑层(基膜)的性能。选择性层需要控制厚度,以保证高离子选择性、不过度增加膜电阻;支撑层则需提供良好的机械强度与足够的导电性。选择性层和支撑层既可以采用无机材料、聚合物材料,也可以是有机/无机复合结构。无论具体组合如何,层间界面的阻抗和界面稳定性始终是设计此类复合膜需要重点关注的问题^[78,84]。

李先锋研究员、张华民研究员团队^[80]将分子筛 ZSM-35 喷涂在多孔 PES 基膜上得到图 11(a)所示的 8 μm 选择性层,ZSM-35 的尺寸筛分作用保障了很高的质子/钒离子选择性。为提升膜电导率,作者在 PES 基膜的制备过程中添加了少量 SPEEK,使相转化法得到的基膜孔径更大、电导率更高。使用该复合膜的 VFB 在 200 mA/cm^2 下的能量效率达 80%。徐至教授团队^[85]将 ZSM-5 纳米片负载在 α -氧化铝基膜上,经过水热处理使纳米片间的缝隙封闭,得到无缺陷的选择性层,如图 11(b)。因分子筛纳米片堆叠规整,孔道方向一致,该选择性层的电导率优于三维混乱堆叠的分子筛层。

层状双氢氧化物(LDH)具有丰富的亲离子层间空隙,有望发展为高性能离子传输材料。李先锋

团队研发了以 LDH 为选择性层、多孔 PES 为基膜的复合膜,应用于碱性锌铁液流电池。其中,喷涂法制备的随机排列 LDH 复合膜在 200 mA/cm^2 下 EE 达 82%^[86],而如图 11(c)原位生长法制备的垂直排列 LDH 复合膜在 260 mA/cm^2 下 EE 仍达 80%^[87],显著优于先前报道,显示了规整离子通道对膜电导率的有效提升作用。另外,LDH 层还能促进金属锌均匀沉积,有效抑制锌枝晶生长。

宋启磊团队^[81]为提高 Tröger 碱系列 PIM 的机械性能和电导率,制备了薄层 PIM/多孔 PAN 复合膜,基膜的存在使厚度仅 0.3 ~ 12 μm 的此类 PIM 能够在液流电池中长时间使用。Henkensmeier 教授团队将薄层致密 PBI 膜夹于两层凝胶状 PBI 膜^[88]或多孔 PBI 膜^[89]之间,在保证高选择性的同时降低了有效膜厚,提高了膜电导率。同一团队^[90]还设计了厚度 2 μm 的 PBI 选择性层和高电导率的多孔磺化聚丙烯基膜构成的薄层复合膜,其质子/钒离子选择性为 Nafion 212 的 7~14 倍,膜材料成本显著低于 Nafion,使用该膜的 VFB 在 100 mA/cm^2 下 EE 达 88.5%。

界面聚合法能够简便、迅速地形成均匀致密的薄选择性层。例如,李先锋团队^[17]将间苯二胺(MPD)和均苯三酰氯(TMC)在 PES/SPEEK 混合基膜上界面聚合,得到高性能薄层复合离子膜。其中,选择性层因 TMC 部分水解而含有大量羧基,有效促进了质子的传输。使用该膜的 VFB 在 260 mA/cm^2 下 EE 达 80%。

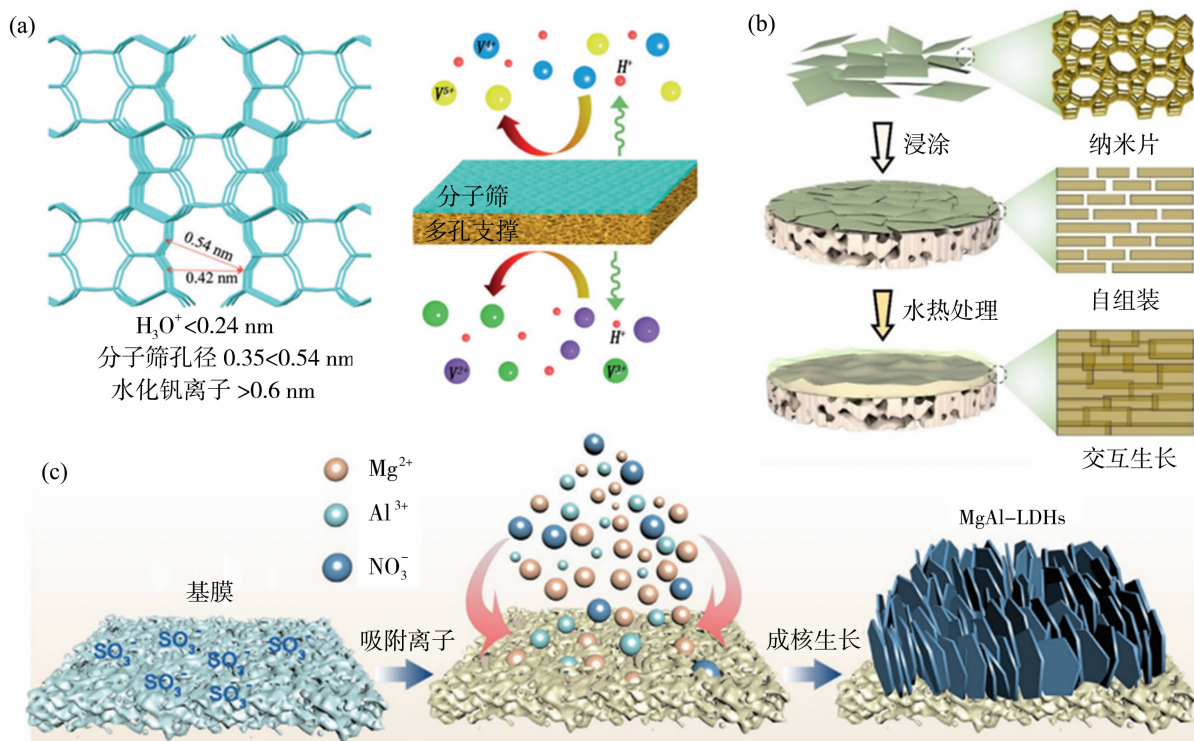


图 11 ZSM-35/PES^[80] (a)、ZSM-5/ α -氧化铝^[85] (b)、原位生长垂直 LDH^[87] (c) 薄层复合膜的结构
 Fig. 11 Structures of thin-film composite membranes ZSM-35/PES^[80] (a), ZSM-5/ α -Al₂O₃^[85] (b), and in-situ grown vertical aligned LDH^[87] (c)

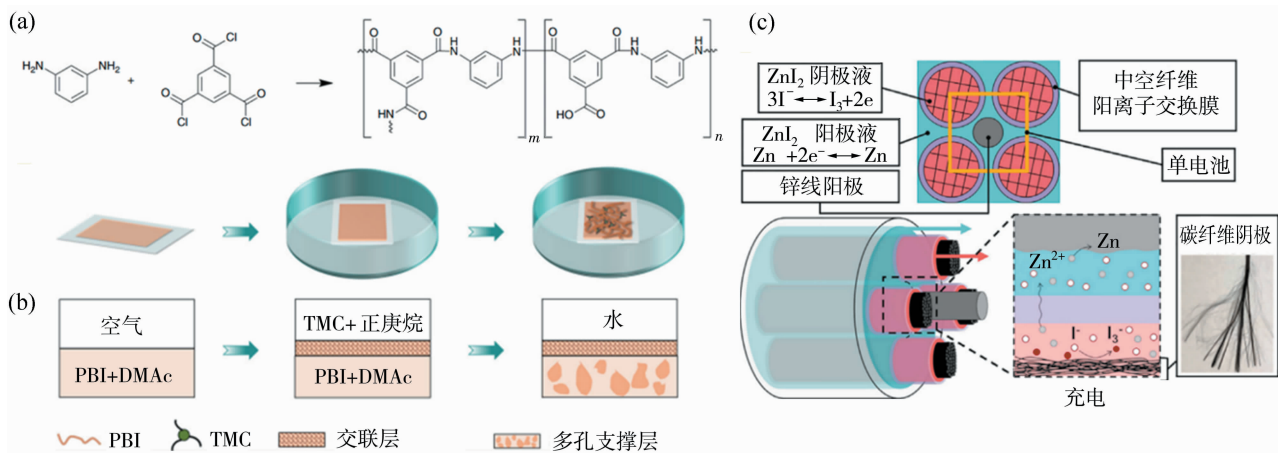


图 12 界面聚合反应式^[17] (a); 界面交联制备半连续复合膜^[82] (b); 亚毫米中空纤维形态液流电池隔膜^[91] (c)
 Fig. 12 Interface reaction between MPD and TMC^[17] (a); semicontinuous composite membrane constructed through interface crosslinking^[82] (b); submillimeter hollow-fiber membrane for redox-flow batteries^[91] (c)

2.3.3 界面构筑膜架构

“界面交联”这一新型非对称膜制备方法^[19,82,92] 如图 12(b)所示:首先,将线型聚合物 PBI 的溶液涂布在平板上,浸入与之不相溶的交联剂 TMC 溶液中,溶液界面上 TMC 与 PBI 含有的亚胺基反应,形成高度交联的薄皮层;接着,将已经部分转化的溶液平板转移至水中,使剩余的 PBI 相转化,形成疏松

的支撑层。这一方法操作简单、耗时短,制成的复合膜皮层和支撑层在分子水平相连,没有一般薄层复合膜的界面稳定性和界面阻抗问题,兼具上述整体成膜架构稳定性好、薄层复合膜架构导电性和选择性高的优势,适合应用于长寿命、规模化的液流电池。

2.3.4 膜宏观形态设计

以上综述的各类液流电池大多使用传统的平面

形态设计,其极板、导流装置等占据大量空间、增加系统成本,单位体积内的有效膜面积不高,限制了全系统的功率密度。使用管型或其他宏观形态设计可以增加有效膜面积,提高电池的效率 and 功率密度,便于实现液流电池的规模化^[93-94]。Lively 团队^[91]借鉴应用于气液交换等场景的中空纤维膜,设计了图 12(c)所示的捆绑亚毫米级中空纤维形态的液流电池隔膜。相比平面膜和厘米级管状膜,这一设计不仅省去了体积较大的分流装置,还大幅降低了液流电池各堆叠层的距离,大幅增加了有效膜面积,从而提高了电池的电压效率和功率密度,更加有利于规模化。

2.4 液流电池隔膜设计策略总结

本节以 VFB 体系为例,比较分析液流电池隔膜在本征结构、聚集态、宏观架构多尺度下的设计策略。表 1 和图 13 集中展示了各种策略设计的液流电池隔膜的基本性能,以及使用各种隔膜的 VFB 在不同电流密度下的工作效率。为兼顾不同材料、厚度和宏观架构隔膜的特点,以面电阻作为膜导电性

的标准,以氧化还原物质的渗透系数作为膜选择性的标准。由图 13 可见,非对称架构膜,如 PBI-EDB^[77]等相转化整体成膜、IP2^[17]等薄层符合膜、PT^[19]等界面构筑膜,能够在具有明显超出对称膜的导电性的同时有效阻挡氧化还原物质渗透,在实际的液流电池运行中也表现优良。由此可见,设计非对称的宏观架构,是在保证选择性的条件下降低有效膜厚和膜面电阻,突破导电性与选择性的权衡,从而进一步提高隔膜性能、推动液流电池产业化发展的关键路径。

此外,PyPEF^[95]等自具微孔材料隔膜,和 S/HZ^[62]、PBI-E2^[22]等在经典聚合物材料基础上优化聚集态得到的隔膜也具有一定潜力。其中,自具微孔材料、纳米复合材料的生产成本多较高,规模化应用前景有限。以成本较低 PBI 等经典材料为基础,通过酸、溶剂等的处理得到高性能隔膜,则具有一定的规模化前景。值得注意的是,研究者测试液流电池长期运行性能的条件各不相同,可比性有限,亟需建立统一的评价标准。

表 1 隔膜的基本性能参数及在 VFB 中的应用表现

Table 1 Basic parameters of membranes and their performance in VFBs

| 名称 | 类别 | 电导率/ (mS · cm ⁻¹) | 面电阻/ (Ω · cm ²) | VO ²⁺ 渗透系数/ (×10 ⁻⁷ cm ² · min ⁻¹) | 选择性/ (×10 ⁴ S · min · cm ⁻³) | 电流密度/ (mA · cm ⁻²) | 能量效率/ 率/% | 文献 |
|--------------------------|----------|----------------------------------|--------------------------------|--|--|-----------------------------------|--------------|-------|
| 本征结构设计 | | | | | | | | |
| PyPEF | 聚苯醚,自具微孔 | 18 | 0.17 | 1.10 | 16 | 200 | 86 | [95] |
| S/SPOS-15 | SPEEK | 36 | 0.22 | 30.5 | 1.2 | 150 | 77 | [40] |
| S/SPPTA-25 | SPEEK | 60 | 0.18 | 0.06 | 960 | 100 | 85 | [51] |
| 1.5TPB/PBAP | 超酸缩聚 | 73 * | 0.45 * | 0.46 | 160 | 100 | 85 | [47] |
| PTAP-50%QA | 超酸缩聚 | 36 | 0.15 | 0.70 | 51 | 100 | 84 | [46] |
| P(Melm-co-Flu) | 超酸缩聚 | 14 | 0.32 | 4.80 | 2.9 | 100 | 83 | [44] |
| MS-PBI | 磺化 PBI | 20 | 0.12 | 0.12 | 170 | 80 | 92 | [69] |
| DMDPM-TB ⁺ | 自具微孔 | 12 | 0.84 | 1.80 | 6.6 | 150 | 85 | [96] |
| 聚集态调控 | | | | | | | | |
| IM-UiO-66-AS/S | 掺杂 | 13 | 0.3 | 76.0 | 1.8 | 200 | 80 | [57] |
| PFSA-SiC | 掺杂 | 37 | 0.26 | 1.63 | 23 | 120 | 87 | [97] |
| S/HZ-3% | 掺杂 | 93 | 0.05 | 0.70 | 130 | 120 | 87 | [62] |
| S/HSCN-3 | 掺杂 | 84 | 0.06 | 1.26 | 67 | 120 | 85 | [61] |
| S/808-3 | 掺杂 | 8.5 | 0.63 | 4.30 | 2.0 | 120 | 83 | [14] |
| rN212/T1.5 | 掺杂 | 13 | 0.32 | 1.15 | 11 | 120 | 81 | [98] |
| P/N-SN | 掺杂 | 26 | 0.88 | 1.20 | 22 | 100 | 89 | [55] |
| S/UiO-66-PS-2 | 掺杂 | 98 | 0.06 | 6.00 | 16 | 100 | 87 | [99] |
| P-DMAPS/SPGO-3.0 | 掺杂 | 99 | 0.12 | 5.33 | 19 | 100 | 84 | [59] |
| C ₈ -SPTP/PBI | 掺杂 | 78 | 0.34 | 0.16 | 480 | 300 | 79 | [100] |
| PDA-DMAPAPS | 共混 | 13 | 0.08 | 4.90 | 2.7 | 100 | 90 | [101] |

(续表 1)

| 名称 | 类别 | 电导率/ (mS · cm ⁻¹) | 面电阻/ (Ω · cm ²) | VO ²⁺ 渗透系数/ (×10 ⁻⁷ cm ² · min ⁻¹) | 选择性/ (×10 ⁴ S · min · cm ⁻³) | 电流密度/ (mA · cm ⁻²) | 能量效率/% | 文献 |
|---------------|------|----------------------------------|--------------------------------|--|--|-----------------------------------|--------|-------|
| RN-PVP-3% | 共混 | 17 | 0.29 | 0.22 | 77 | 100 | 85 | [52] |
| PBI-E2 | 溶剂处理 | 43 | 0.10 | 1.60 | 27 | 240 | 80 | [22] |
| PBI-3 | 溶剂处理 | 30 | 0.15 | 2.22 | 14 | 240 | 78 | [72] |
| M(IPA)-24 | 溶剂处理 | 45 | 0.19 | 22.6 | 2.0 | 80 | 91 | [75] |
| M20-24 | 溶剂处理 | 85 | 0.12 | 14.0 | 6.1 | 80 | 90 | [74] |
| m30-24 | 溶剂处理 | 52 | 0.17 | 3.33 | 16 | 80 | 89 | [16] |
| PFNP-6 | 酸处理 | 16 | 0.28 | 0.43 | 37 | 120 | 88 | [71] |
| CPNMP-50 | 酸处理 | 18 | 0.25 | 0.10 | 170 | 120 | 85 | [70] |
| PBI-68 | 酸处理 | 10 | 0.67 | 0.94 | 11 | 120 | 80 | [83] |
| 25C_10M PBI | 酸处理 | 9.1 ** | 0.11 ** | 0.02 | 460 | 100 | 88 | [67] |
| CMPSF-72 | 酸处理 | 3.7 | 1.22 | 0.33 | 11 | 80 | 86 | [102] |
| 宏观架构设计 | | | | | | | | |
| PS-IPA | 整体成膜 | *** | 0.36 | 97.4 | *** | 80 | 90 | [76] |
| PBI-EDB-30-20 | 整体成膜 | *** | 0.07 | 0.41 | *** | 80 | 90 | [77] |
| ZSM-35/PES | 薄层复合 | *** | 0.61 | 0.06 | *** | 200 | 81 | [80] |
| DPBI/HTpBD | 薄层复合 | *** | 0.48 | 0.57 | *** | 120 | 83 | [84] |
| 夹心 py-PBI | 薄层复合 | *** | 0.05 | 1.12 | *** | 80 | 90 | [88] |
| PSSP | 薄层复合 | *** | 0.08 | 0.40 | *** | 100 | 86 | [90] |
| IP2-0.15 | 薄层复合 | *** | 0.04 | 0.73 | *** | 260 | 80 | [17] |
| PT@1% | 界面构筑 | *** | 0.11 | 0.38 | *** | 160 | 80 | [92] |
| PT@1min | 界面构筑 | *** | 0.01 | 0.08 | *** | 200 | 86 | [19] |

注: * 1.5TPB/PBAP 的电导率和面电阻为 100 °C 的数据,其他均为常温下的数据。

** 25C_10M PBI 的电导率和面电阻为 2 mol/L 硫酸中的数据,其他均为 3 mol/L 硫酸中的数据。

*** 电导率是材料的本征性质,不适用于非对称膜。为比较不同材料、厚度和架构隔膜的导电性,应该使用面电阻数据。

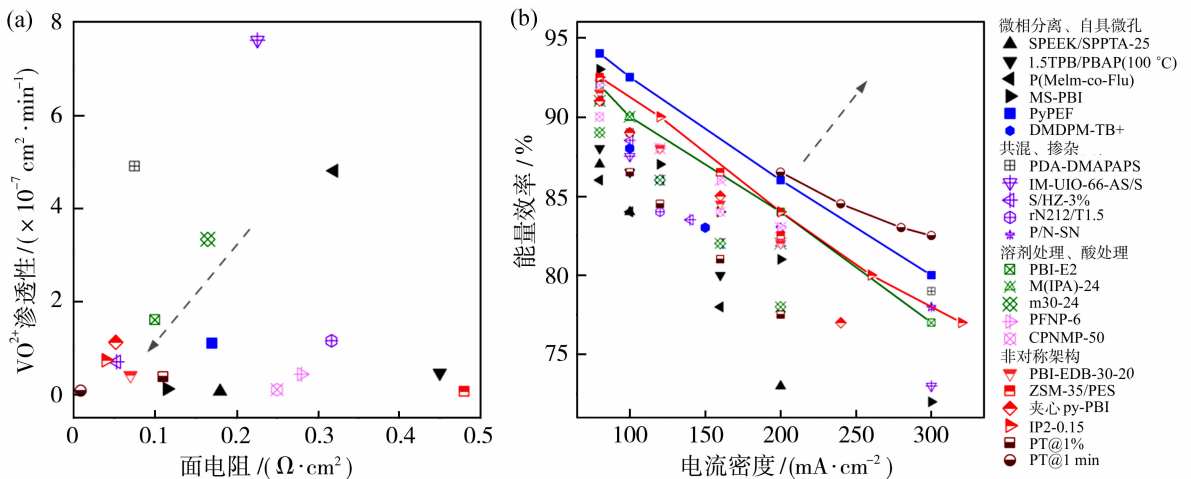


图 13 各种 VFB 隔膜的面电阻(3 mol/L 硫酸中)、VO²⁺ 渗透性(a);使用各种隔膜的 VFB 在不同电流密度下的能量效率(b) (虚线箭头表示性能优化的方向)

Fig. 13 Area-specific resistance (in 3 mol/L H₂SO₄) and VO²⁺ permeability of various membranes for VFBs (a); energy efficiency of VFBs with various membranes under different current densities (b)(the dashed arrows denote the direction of performance optimization)

3 工程化与规模化挑战

上述大部分成果限于实验室概念验证性测试。要推动高性能液流电池隔膜从实验室走向工程化与产业化应用,除了克服基础传输机制理解不足所带来的设计局限性、降低材料与工艺成本外,还必须解决规模化生产过程中的一致性、长期运行下膜结构和功能的劣化问题。

3.1 规模化生产中的一致性与质量控制问题

徐铜文等^[49]指出,与基础研究的克级合成、厘米级成膜相比,离子膜材料规模化的过程会遇到许多新挑战,如图 14 所示:在千克级乃至更大规模的聚合反应过程中,温度、浓度、搅拌速度及其分布对产品质量的影响需要引起重视,如果控制不当,可能

发生凝胶等现象使合成失败,或者产物分子量分布过宽、机械性能较差;在米级卷式成膜过程中,除基膜的选择、铸膜液的配制外,挤出滚筒的高度、各滚筒的速度和温度、应力的控制等需要恰当的配合,才能得到完整、均一、无缺陷的膜。徐至团队^[62]总结了卷式成膜法制备 ZSM-5/SPEEK 混合基质膜的参数选择问题:若温度过低,溶剂蒸发慢,生产效率低;若温度过高,溶剂蒸发快,成膜不均匀,填料也容易发生聚集,使膜性能下降。铸膜液的浓度(黏度)更为关键,若黏度太低,填料易聚集;若黏度太高,不易脱气,产品易含有气泡,且填料分布不均匀。可见,大规模生产和成膜技术还有许多问题有待解决,未来的研究需要兼顾隔膜的性能提升和隔膜的规模化潜力,开发面向应用的隔膜。

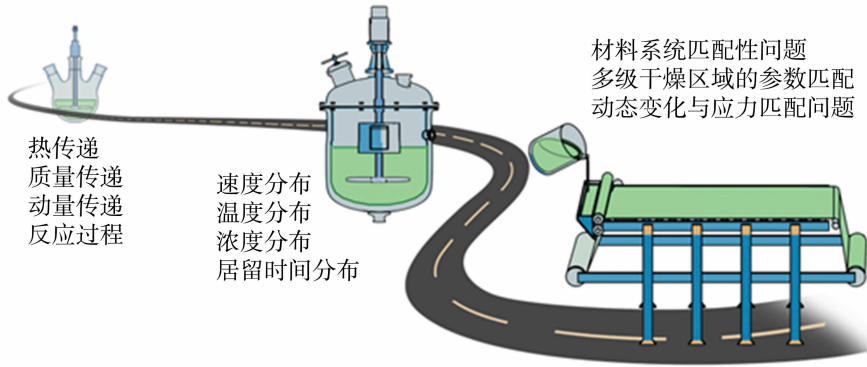


图 14 商业化离子膜研发步骤及注意事项^[49]

Fig. 14 Development roadmap and notes for commercial ion exchange membranes^[49]

3.2 长期运行条件下膜结构与性能退化问题

电解质体系与隔膜的匹配是设计隔膜的重要标准。宋启磊等^[103]指出,虽然 PIM 系聚合物在液流电池中表现优异,但常见的 PIM-1 等含有的醚键和氰基不适合在酸(例如 VFB 中)或碱性条件下长期使用。徐至团队^[104]在 Nafion 中掺杂沸石纳米片,虽然提高了该膜材料抵抗锌枝晶刺穿的能力,但沸石纳米片不能在碱性条件下长期保持稳定,该工作未能根本解决碱性锌液流电池长期运行的问题。除化学键层次外,液流电池隔膜长期运行过程中聚集态层次的变化,如孔结构的老化、塌陷等,尚须专门研究。

模化面临的挑战。不同于以往侧重材料类型或单一结构层级的综述,本文从“多尺度协同设计”的视角出发,系统梳理了隔膜结构与电池性能之间的内在关联,强调其在突破性能权衡、推动液流电池高功率密度与长寿命运行中的关键作用。展望未来,液流电池隔膜的发展趋势如下:

4 总结与展望

本文综述了液流电池用高性能隔膜的研究进展,介绍了隔膜在本征结构、聚集态、宏观架构等多尺度下的创新设计思路,分析了隔膜的工程化和规

1) 在本征结构和聚集态层面,研究者通过设计新型聚合物本征结构、引入填充组分等方式调控膜材料的孔结构、亲疏水性,获得了兼具较高离子电导率与活性物质交叉污染抑制能力的液流电池隔膜材料。然而,目前关于膜材料“化学结构-聚集态-传输行为”之间构效关系的认识仍以经验总结为主,缺乏系统性、可预测的理论框架。未来研究亟需运用包括多尺度模拟^[10-11,13,35,72]和人工智能^[105-106]在内的手段进一步探索,从分子层面实现高效设计与定向优化,推动隔膜材料研发由“经验驱动”向“理性设计”转变。同时,由于机械稳定性和成膜工艺的限制

制,均质膜厚度难以进一步减小,其导电性等性能提升逐渐逼近极限,在较高电流密度下难以同时满足低欧姆损失与长期稳定运行的要求,已成为制约液流电池规模化应用的重要瓶颈。要突破均质膜的性能极限,必须实现本征结构-聚集态-宏观架构的协同设计,构建功能分工明确的非对称复合隔膜体系。

2) 在宏观架构层面,研究者设计了薄层复合、界面构筑等非对称隔膜架构,通过将机械强度、导电性与选择性等功能“解耦”,实现了各性能的独立优化与协同提升,为突破传统隔膜中导电性与选择性之间的权衡提供了新的思路。然而,非对称隔膜各功能层的独立优化及其长期协同稳定运行仍面临挑战,皮层的长期化学与力学稳定性、皮层与支撑层之间的界面可靠性等问题尚缺乏系统解决方案。未来需要从材料选择、成膜与界面构筑方法以及不同电解质体系的适配性等方面开展协同研究,实现宏观尺度上的结构-性能一体化设计。

3) 在规模化与工程化层面,液流电池隔膜材料的大规模生产和成膜技术仍面临工艺条件优化、批次一致性和质量控制等问题。未来研究需在追求性能提升的同时,统筹考虑隔膜制备方法的复杂度、成本与可持续性,推动隔膜材料从“实验室性能最优”向“工程可制造性最优”转变。除此之外,隔膜材料的可持续、可回收性^[107-108]也是衡量其前景的重要指标,在面向大规模储能应用的背景下亟需得到更多关注。

4) 目前,液流电池隔膜研究使用的电池材料和结构、电解质体系和流速、电流密度等各不相同,缺乏可比性;长期稳定性测试限于数千次循环,远未达到商用液流电池的寿命尺度,说服力有限。因此,建立统一的、面向长期运行和规模化应用的隔膜性能评价与测试标准,对于推动液流电池隔膜研究由“性能展示型”向“工程验证型”和“产业导向型”转变具有重要意义,也将有助于加速该领域的规范化发展和商业化进程。

参考文献:

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [2] Gür T M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage[J]. *Energ Environ Sci*, 2018, 11(10): 2696-2767.
- [3] 国家能源局能源节约和科技装备司, 电力规划设计总院. 中国新型储能发展报告 2025[M]. 北京: 人民日报出版社, 2025.
- [4] Li X F, Zhang H M, Mai Z S, *et al.* Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 4(4): 1147-1160.
- [5] Zhao Z, Zhang C, Li X. Opportunities and challenges of organic flow battery for electrochemical energy storage technology[J]. *J Energy Chem*, 2022, 67: 621-639.
- [6] 周凡宇, 曾晋珏, 王学斌. 碳中和目标下电化学储能技术进展及展望[J]. *J Chinese Soc Power Eng*, 2024, 44: 396-405.
- [7] Amini K, Shocron A N, Suss M E, *et al.* Pathways to high-power-density redox flow batteries [J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(8): 3526-3535.
- [8] Peng K, Zhang C, Fang J, *et al.* Constructing microporous ion exchange membranes via simple hypercrosslinking for pH-neutral aqueous organic redox flow batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(37): e202407372.
- [9] Song W, Peng K, Xu W, *et al.* Upscaled production of an ultramicroporous anion-exchange membrane enables long-term operation in electrochemical energy devices [J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 2732.
- [10] Zuo P, Ye C, Jiao Z, *et al.* Near-frictionless ion transport within triazine framework membranes[J]. *Nature*, 2023, 617(7960): 299-305.
- [11] He G H, Li L, Xu H, *et al.* A polymer membrane with integrated microphase separation and intrinsic microporosity for aqueous organic redox flow batteries [J]. *Joule*, 2025, 9(7):101976.
- [12] Wang A, Breakwell C, Foglia F, *et al.* Selective ion transport through hydrated micropores in polymer membranes[J]. *Nature*, 2024, 635(8038): 353-358.
- [13] Wong T, Yang Y, Tan R, *et al.* Sulfonated poly (ether-ether-ketone) membranes with intrinsic microporosity enable efficient redox flow batteries for energy storage[J]. *Joule*, 2025, 9(2):101795.
- [14] Xin L, Zhang D Z, Qu K, *et al.* Zr-MOF-enabled controllable ion sieving and proton conductivity in flow battery membrane[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(42):2104629.
- [15] Wu J, Liao C, Li T, *et al.* Metal-coordinated polybenzimidazole membranes with preferential K⁺

- transport[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1149.
- [16] Lu W J, Yuan Z Z, Li M R, *et al.* Solvent-induced rearrangement of ion-transport channels: A way to create advanced porous membranes for vanadium flow batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27 (4): 1604587.
- [17] Dai Q, Liu Z, Huang L, *et al.* Thin-film composite membrane breaking the trade-off between conductivity and selectivity for a flow battery[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 13.
- [18] Huang K, Mu F, Hou X, *et al.* Porous ceramic metal-based flow battery composite membrane [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2024, 63 (19): e202401558.
- [19] Liu X N, Shi M Q, Liao C Y, *et al.* Ultrathin membranes prepared through interfacial polymer cross-linking for selective and fast ion transport [J]. *Nat Chem Eng*, 2025, 2(6): 369-378.
- [20] Lu W J, Li X F. Advanced membranes boost the industrialization of flow battery [J]. *Accounts Mater Res*, 2023, 4(8): 681-692.
- [21] 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): e2402090.
- [22] Xiao S S, Xiong P, Sheng Z T, *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.
- [23] He G H, Yu R, Xu H, *et al.* Synthetic membranes for aqueous organic redox flow batteries (AORFBs): Towards high conductive and selective ion channels [J]. *Chemistry*, 2025,31(57): e02116.
- [24] Tsehaye M T, Mourouga G, Schmidt T J, *et al.* Towards optimized membranes for aqueous organic redox flow batteries: Correlation between membrane properties and cell performance [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2023, 173:113059.
- [25] Dai L H, Huang K, Xu F, *et al.* Emerging porous conductive ion-selective membranes for sustainable energy devices [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2025, 64 (30):e202504134.
- [26] Wang F, Mu D, Lu Y C. Ion-conducting membranes for long-duration energy storage [J]. *ACS Energy Lett*, 2025, 10(7): 3096-3111.
- [27] 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*, 2020, 6(1): 158-176.
- [28] Xiong P, Zhang L Y, Chen Y Y, *et al.* A chemistry and microstructure perspective on ion-conducting membranes for redox flow batteries [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60(47): 24770-24798.
- [29] Wang Y Q, Hong H, Wei Z Q, *et al.* Pathways to realize high-energy density aqueous redox flow batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35 (48): 2507320.
- [30] 孙丹宁. 百兆瓦级大连液流电池储能调峰电站并网发电 [Z]. 中国科学院大连化学物理研究所, 2022. dicp.cas.cn/xwdt/kyjz/202210/t20221031_6541871.html.
- [31] 袁治章, 刘宗浩, 李先锋. 液流电池储能技术研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11: 2944-2958.
- [32] Noack J. Standards for flow batteries [M]//Roth C, Noack J, Skyllas M. *Flow Batteries*. Weinheim: Wiley-VCH, 2023: 155-174.
- [33] 姚 祯, 王 锐, 阳 雪, 等. 锌铁液流电池研究现状及展望 [J]. *储能材料与器件*, 2022, 11: 78-88.
- [34] Xu P C, Yuan Z Z, Li X F. Progress on zinc-based flow batteries [J]. *Chinese Science Bulletin-Chinese*, 2024, 69(21): 3110-3121.
- [35] Yuan Z Z, Liang L X, Dai Q, *et al.* Low-cost hydrocarbon membrane enables commercial-scale flow batteries for long-duration energy storage [J]. *Joule*, 2022, 6(4): 884-905.
- [36] Yuan Z, Liu X, Xu W, *et al.* Negatively charged nanoporous membrane for a dendrite-free alkaline zinc-based flow battery with long cycle life [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 3731.
- [37] Wang P. Molecular design and redox chemistries for aqueous organic redox flow batteries (AORFBs) [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2025, 64 (51): e202515639.
- [38] Hu L, Gao L, Di M T, *et al.* Ion/molecule-selective transport nanochannels of membranes for redox flow batteries [J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 34: 648-668.
- [39] Wang J H, Xu Z Y, Chen J, *et al.* Mesoscale simulation on the hydrated morphologies of SPEEK membrane [J]. *Macromol Theor Simul*, 2021, 30(4): 2100006.
- [40] Li L, Wang H, Wei Q, *et al.* Homogeneous-strengthened SPEEK membrane with ultrahigh conductivity regulated by main/side-chain bisulfonated

- PEEK for vanadium flow battery[J]. *J Membrane Sci*, 2024, 701:122790.
- [41] Yuan Z, Li X, Hu J, *et al.* Degradation mechanism of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) ion exchange membranes under vanadium flow battery medium[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(37): 19841-19847.
- [42] Li Y, Liu Y, Xu Z, *et al.* Poly(phenylene oxide)-based ion-exchange membranes for aqueous organic redox flow battery[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(25): 10707-10712.
- [43] Xiao Y, Hu L, Gao L, *et al.* Enabling high anion-selective conductivity in membrane for high-performance neutral organic based aqueous redox flow battery by microstructure design[J]. *Chem Eng J*, 2022, 432:134268.
- [44] Zhang M C, Lyu P R, Wang L L, *et al.* Ether-free poly(arylene methylimidazole) membranes with high performance for vanadium redox flow battery applications[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2025, 7(5): 3164-3173.
- [45] Zhang H Q, Xu W, Song W J, *et al.* High-performance spiro-branched polymeric membranes for sustainability applications[J]. *Nat Sustain*, 2024, 7(7):910-919.
- [46] Wang Q, Zhang Z J, Lyu P R, *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.
- [47] Shi N, Wang G, Wang Q, *et al.* Acid doped branched poly(biphenyl pyridine) membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells and vanadium redox flow batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 489:151121.
- [48] Zhu Q, Ni L, Peng K, *et al.* Fluorine-engineered membranes break the conductivity-selectivity trade-off in aqueous organic redox flow batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2025, 64(42): e202510497.
- [49] Song W J, Ge X L, Wu L, *et al.* Bottlenecks of commercializing anion exchange membranes for energy devices[J]. *Joule*, 2025, 9(8):102051.
- [50] 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 Engl*, 2022, 61(38): e202207580.
- [51] Qian P, Wang H, Jiang Y, *et al.* High-performance composite membrane based on synergistic main-chain/side-chain proton conduction channels for the vanadium redox flow battery[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(7): 4240-4252.
- [52] Chai S C, He S Q, Li Z X, *et al.* Supramolecular modification of Nafion ion channels for high-performance vanadium redox flow batteries[J]. *Chem Eng J*, 2025, 514:163174.
- [53] Gan R J, Ma Y J, Li S S, *et al.* Facile fabrication of amphoteric semi-interpenetrating network membranes for vanadium flow battery applications[J]. *J Energy Chem*, 2018, 27(4): 1189-1197.
- [54] Liang W, Ghasemiastabhanati E, Eden N T, *et al.* Flow battery with remarkably stable performance at high current density: Development of a nonfluorinated separator with concurrent rejection and conductivity [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(25): e202505383.
- [55] Zhang H, Liu J Q, Zhang K, *et al.* Unlocking ion selectivity and stability in ion exchange membranes for vanadium flow batteries via functionalized vermiculite nanosheets[J]. *Chem Eng J*, 2025, 517:164409.
- [56] Di M T, 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.
- [57] Zhang D H, Yu W J, Zhang Y, *et al.* Reconstructing proton channels via Zr-MOFs realizes highly ion-selective and proton-conductive SPEEK-based hybrid membrane for vanadium flow battery[J]. *J Energy Chem*, 2022, 75(12): 448-456.
- [58] Xu W Y, Wang Y X, Wu Y L, *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.
- [59] Kumar P, Suhag S, Mandal J R, *et al.* Partial fluorinated zwitterionic PVDF-co-HFP copolymer membrane doped with acid-functionalized graphene oxide for vanadium redox flow batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2025, 8(11): 7371-7383.
- [60] Xu J, He M R, Jin H R, *et al.* Nano-sponge in concomitant swelling membrane for redox flow batteries with high operational stability [J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(37):e02374.
- [61] Huang K, Lin S H, Xia Y, *et al.* Highly conductive proton selectivity membrane enabled by hollow carbon

- sieving nanospheres for energy storage devices [J]. *Engineering*, 2023, 28: 69-78.
- [62] Cao H Y, Hong H Y, Cai Y K, *et al.* Upscaled production of high-performance hollow ZSM-5 zeolite flow battery hybrid membrane [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2025, 64(23): 11551-11557.
- [63] Chen Y Y, Xiong P, Xiao S S, *et al.* Ion conductive mechanisms and redox flow battery applications of polybenzimidazole-based membranes [J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 595-617.
- [64] Liu X Y, Zeng D Q, Huang W H, *et al.* Porous branched polybenzimidazole membranes with high ion conductivity and selectivity for vanadium flow battery [J]. *J Membr Sci*, 2025, 736:124725.
- [65] Zhou Q, Zhang X H, Zhang Y B, *et al.* Tailored porous PBI membranes featuring efficient proton conduction pathways and multi-barrier systems for high-rate vanadium flow batteries [J]. *J Membrane Sci*, 2025, 719:123769.
- [66] Dai Q, Xing F, Liu X N, *et al.* High-performance PBI membranes for flow batteries: From the transport mechanism to the pilot plant [J]. *Energ Environ Sci*, 2022, 15(4): 1594-1600.
- [67] Ikhsan M M, Abbas S, Do X H, *et al.* Polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow batteries: Effect of sulfuric acid doping conditions [J]. *Chem Eng J*, 2022, 435:134902.
- [68] Liu J, Song Z, Gao L, *et al.* A soluble highly-sulfonated polybenzimidazole with high molecular weight as membrane for vanadium flow battery with enhanced performance and long-term stability [J]. *J Membrane Sci*, 2024, 710:123114.
- [69] Bui T T, Shin M, Abbas S, *et al.* Sulfonated para - Polybenzimidazole membranes for use in vanadium redox flow batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15 (25):2401375.
- [70] Ban T, Wang Y, Xu Y, *et al.* Constructing high-performance poly (terphenyl pyridinium) membranes through efficient acid doping and controllable crosslinking for vanadium flow batteries [J]. *Chem Eng J*, 2025, 504:158925.
- [71] Ban T, Wang Z H, Wang Y F, *et al.* Phosphoric acid pre-swelling strategy constructing acid-doped fluoropoly (aryl pyridinium) membranes to enable high-performance vanadium flow batteries [J]. *Chem Eng J*, 2024, 494:153231.
- [72] Xiong P, Peng S S, Zhang L Y, *et al.* Supramolecular interactions enable pseudo-nanophase separation for constructing an ion-transport highway [J]. *Chem*, 2023, 9(3):592-606.
- [73] Zhang H Z, Zhang H M, Li X F, *et al.* Nanofiltration (NF) membranes: the next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)? [J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 4(5): 1676-1679.
- [74] Lu W J, Yuan Z Z, Zhao Y Y, *et al.* High-performance porous uncharged membranes for vanadium flow battery applications created by tuning cohesive and swelling forces [J]. *Energ Environ Sci*, 2016, 9(7): 2319-2325.
- [75] Lu W J, Yuan Z Z, Zhao Y 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.
- [76] Qiao L, Zhang H M, Lu W J, *et al.* Advanced porous membranes with slit-like selective layer for flow battery [J]. *Nano Energy*, 2018, 54: 73-81.
- [77] Shi M Q, Dai Q, Li F, *et al.* Membranes with well-defined selective layer regulated by controlled solvent diffusion for high power density flow battery [J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(34):2001382.
- [78] 鲁文静, 李先锋. 液流电池多孔复合离子传导膜研究进展 [J]. *CIESC Journal*, 2024, 75: 3870-3882.
- [79] Hu J, Wang P, Hu J, *et al.* Chitosan composite membrane with efficient hydroxide ion transport via nano-confined hydrogen bonding network for alkaline zinc-based flow batteries [J]. *Adv Sci*, 2024, 11(23): e2401404.
- [80] Yuan Z, Zhu X, Li M, *et al.* A highly ion-selective zeolite flake layer on porous membranes for flow battery applications [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(9): 3058-3062.
- [81] Tan R, Wang A, Ye C, *et al.* Thin film composite membranes with regulated crossover and water migration for long-life aqueous redox flow batteries [J]. *Adv Sci*, 2023, 10(20): e2206888.
- [82] Huang Y, Liao C, Song Q, *et al.* Chemically cross-linked polybenzimidazole membranes with ion-conductive sub-nanometer channels for zinc-iron flow batteries [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2025, 64 (37): e202511744.
- [83] Yuan Z Z, Duan Y Q, Zhang H Z, *et al.* Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries [J]. *Energ*

- Environ Sci, 2016, 9(2): 441-447.
- [84] Di M T, Sun X J, 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.
- [85] Zhang D, Huang K, Xia Y, *et al.* Two-dimensional MFI-Type zeolite flow battery membranes[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(43): e202310945.
- [86] Hu J, Tang X, Dai Q, *et al.* Layered double hydroxide membrane with high hydroxide conductivity and ion selectivity for energy storage device[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 3409.
- [87] Hu J, Yuan C G, Zhi L P, *et al.* In situ defect-free vertically aligned layered double hydroxide composite membrane for high areal capacity and long-cycle zinc-based flow battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31 (31):2102167.
- [88] Do X H, Abbas S, Ikhsan M M, *et al.* Membrane assemblies with soft protective layers; Dense and gel-type polybenzimidazole membranes and their use in vanadium redox flow batteries[J]. *Small*, 2022, 18 (50): e2206284.
- [89] Bui T T, Shin M, Rahimi M, *et al.* Highly efficient vanadium redox flow batteries enabled by a trilayer polybenzimidazole membrane assembly [J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(7):e473.
- [90] Ikhsan M M, Abbas S, Do X H, *et al.* Sulfonated polystyrene/polybenzimidazole bilayer membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(25):2400139.
- [91] Wu Y, Zhang F, Wang T, *et al.* A submillimeter bundled microtubular flow battery cell with ultrahigh volumetric power density[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2023, 120(2): e2213528120.
- [92] Deng C, Zheng Z, Chen S, *et al.* Highly stable polybenzimidazole composite membrane with a durable separation layer by interfacial polymerization[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17(28): 40594-40604.
- [93] Stolze C, Janoschka T, Winsberg J, *et al.* Microtubular flow cell design utilizing commercial hollow fiber dialysis membranes for size-exclusion based flow batteries[J]. *Energy Technol*, 2018, 6(11): 2296-2310.
- [94] Brandes F, Ressel S, Kuhn P, *et al.* Redox flow stacks with tubular cell design-feasibility and performance[J]. *J Power Sources*, 2025, 628:235839.
- [95] Yang Y C, Zhang B G, Liu Q, *et al.* Enhanced stability of pyridine-containing poly (arylene ether) membranes for vanadium redox flow battery: influence of backbone structure [J]. *Adv Membr*, 2026, 6: 100181.
- [96] Zhou J H, Liu Y H, Zuo P P, *et al.* Highly conductive and vanadium sieving microporous Tröger’s Base Membranes for vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2021, 620:118832.
- [97] Ye J, Yu S, Zheng C, *et al.* Advanced hybrid membrane for vanadium redox flow battery created by polytetrafluoroethylene layer and functionalized silicon carbide nanowires [J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131413.
- [98] Ye J Y, Zhao X L, Ma Y L, *et al.* Hybrid membranes dispersed with superhydrophilic TiO₂ nanotubes toward ultra-stable and high-performance vanadium redox flow batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10 (22):1904041.
- [99] Zhang Y X, Liu M, Liu H J, *et al.* High ion-selective SPEEK-based composite membrane containing zwitterionic polymer-modified MOFs for vanadium redox flow battery [J]. *Chem Eng J*, 2025, 516:164246.
- [100] Xu J F, Zhao H, Li W H, *et al.* Facile strategy for preparing a novel reinforced blend membrane with high cycling stability for vanadium redox flow batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433:133197.
- [101] Zhang D H, Zhang X H, Luan C, *et al.* Zwitterionic interface engineering enables ultrathin composite membrane for high-rate vanadium flow battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 49: 471-480.
- [102] Zhao Y Y, Li M R, Yuan Z Z, *et al.* Advanced charged sponge-like membrane with ultrahigh stability and selectivity for vanadium flow batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(2): 210-218.
- [103] Ye C, Wang A, Breakwell C, *et al.* Development of efficient aqueous organic redox flow batteries using ion-sieving sulfonated polymer membranes [J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 3184.
- [104] Xia Y S, Hou X X, Chen X Y, *et al.* Membrane with horizontally rigid zeolite nanosheet arrays against zinc dendrites in zinc-based flow battery[J]. *Chem Eng J*, 2023, 465:142912.
- [105] Li T Y, Lu W J, Yuan Z Z, *et al.* A data-driven and DFT assisted theoretic guide for membrane design in flow batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(25): 14545-14552.

- [106] Wei W, Nan S, Wang H, *et al.* Design and preparation of sulfonated polymer membranes for Zn/MnO₂ flow batteries with assistance of machine learning[J]. *J Membrane Sci*, 2023, 672:121453.
- [107] Bamgboya M O, Fetyan A, Vagin M, *et al.* Towards eco-friendly redox flow batteries with all bio-sourced cell components[J]. *J Energy Storage*, 2022, 50:104352.
- [108] Gao L, Ding Y, He G, *et al.* Bio-derived and cost-effective membranes with high selectivity for redox flow batteries based on host-guest chemistry [J]. *Small*, 2022, 18(43): e2107055.

Multiscale synergistic design of high-performance membranes for flow batteries

ZHAO Peihong, GUO Sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: As a key component of future green energy systems, energy storage plays a critical role in achieving the strategic goals of carbon peaking and carbon neutrality. Among various energy storage technologies, flow batteries stand out for their intrinsic safety, long cycle life, and independent tuning of power and energy capacities, making them particularly promising for long-duration energy storage. The overall performance of flow batteries is largely governed by membrane properties, including ionic conductivity, chemical stability, and the ability to suppress active species crossover. Among these, the intrinsic trade-off between achieving high ionic conductivity and effectively inhibiting the crossover of redox-active species remains one of the most critical bottlenecks hindering large-scale deployment. This review provides a comprehensive analysis of the correlations between membrane properties and battery performance, systematically summarizes multiscale optimization strategies ranging from molecular structure design to macroscopic architectural engineering, and highlights the current challenges associated with scale-up and industrial implementation. We further propose that multiscale synergistic design should serve as a central guiding principle for developing next-generation, low-cost, high-performance membranes for flow batteries, offering both theoretical insights and technological pathways to accelerate the commercialization of flow battery technologies.

Key words: flow-battery membrane; multiscale synergistic design; conductivity; selectivity; scale-up

祝贺我刊编委李建新教授荣膺非洲科学院外籍院士!

天津工业大学先进分离膜材料全国重点实验室学术带头人、材料科学与工程学院博士生导师李建新教授,因在工程技术与应用科学领域的卓越成就以及对非洲科技、中非人文交流和人才培养所作出的突出贡献,于日前当选非洲科学院外籍院士。

非洲科学院汇聚了非洲 54 个国家及全球各领域的顶尖科学家和学术精英,旨在通过科技创新推动非洲的可持续发展,与非洲联盟的战略目标紧密关联。李建新教授曾于 2000 年博士师从南非高分子之父、南非斯坦陵布什大学 Ron Sanderson 教授,2002 年在美国科罗拉多大学博尔德分校开启新的学术生涯。

李建新教授凭借在纳米材料、膜分离技术、生物制药与水处理领域的突出贡献获得了国际同行的高度认可。他不仅率先提出电催化耦合膜分离技术,还开发了自清洁电催化膜反应器,实现了废水中有机物污染物的高效去除和污水资源化利用。其团队研发出全自动湿法中空纤维膜纺丝装备,可同时纺制聚合物中空纤维膜微滤/超滤膜和带内衬中空纤维复合膜,极大提高了纺丝效果的稳定性、精确性;面向生物制药领域膜过滤器的重大需求,开发出高流速、高蛋白过滤载量的微滤、纳滤和超滤等聚合物膜材料,实现了聚合物膜形貌结构、孔径分布和性能的精准调控。其研究成果已在多个领域取得突破性应用,系列成果形成了完全自主知识产权,获中国、美国及韩国授权发明专利共 30 余项,在 *Angew. Chem. Int. Ed.*、*ACS Nano* 等国际学术期刊发表论文 300 余篇。

据悉,李建新教授还于 2024 年 10 月当选南非科学院院士,在推动中非人文交流、国际科技合作和高等教育方面发挥了重要作用。李建新教授曾任科技部先进分离膜材料国家级国际联合研究中心主任、科技部/国家外专局高等学校学科创新引智计划(国家“111 计划”)——分离膜学科创新引智基地主任。在纳米技术与分离膜领域,他积极推动我校与欧美著名高校以及“一带一路”沿线国家高校等的国际科技合作与国际化人才培养。