

# 面向液流电池的商业化聚苯并咪唑膜

胡磊<sup>1,2</sup>, 焉晓明<sup>1</sup>, 贺高红<sup>1\*</sup>, 宫博<sup>2</sup>,  
郭天水<sup>2</sup>, 樊子鹏<sup>2</sup>, 周俊鹏<sup>2</sup>, 徐圣权<sup>2</sup>, 王荣刚<sup>2\*</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 膜科学与技术研究开发中心, 大连 116024;  
2. 苏州天华新能源科技股份有限公司, 苏州 215121)

**摘要:** 液流电池大规模应用需要高性能、低成本的离子交换膜, 然而商业化全氟磺酸膜存在离子选择性低和成本高的问题, 因此低成本聚苯并咪唑(PBI)基膜成为产业化研究重点。基于此, 大连理工大学-苏州天华新能源科技股份有限公司联合团队以高分子量聚苯并咪唑为基质设计非荷电梯度离子膜结构, 通过窄而连通的超薄离子通道实现精确筛分, 研发了商业化PBI系列膜, 并系统测试了中试规模下膜的基础性能及其电池性能。研究表明, PBI基系列膜的面电阻与全氟磺酸膜相当, 而钒离子渗透率降低近2个数量级, 突破了传导性、选择性和稳定性的制衡效应; 第一代PBI膜(PB 30)组装的全钒液流电池(VFB)在160 mA/cm<sup>2</sup>下循环寿命 $\geq 12\ 000$ 次; 第二代PBI膜(FB 30)通过分子结构设计降低传质阻力, 所组装的VFB在200 mA/cm<sup>2</sup>下能量效率提高至82.3%, 优于全氟磺酸膜(78.7%), 已在160 mA/cm<sup>2</sup>下循环超2 600次。

**关键词:** 液流电池; 商业化聚苯并咪唑膜; 离子传导通道; 离子选择性; 稳定性

**中图分类号:** TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0163-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.017

在国家“双碳”战略目标驱动下, 规模化储能是实现以风能、太阳能等清洁能源为主体的新型电力系统的重要技术。工信部、国家发改委、教育部等八部门《新型储能制造业高质量发展行动方案》要求推动超级电容器、铅碳电池、钠电池、液流电池等工程化和应用技术攻关。国家发改委、国家能源局、国家数据局印发《加快构建新型电力系统行动方案(2024—2027年)》, 明确探索建设一批液流电池、飞轮储能等多种技术路线的储能电站。其中, 酸性水系液流电池具有本征安全、寿命长等优势<sup>[1-2]</sup>。隔膜是其

关键材料之一, 其阻碍氧化还原活性离子并传导其他离子<sup>[3-6]</sup>。美国 Chemours 的全氟磺酸膜具有高传导性和高稳定性, 然而其成本高(500~800 \$/m<sup>2</sup>), 占电池堆成本的40%, 且亲/憎水相分离通道较宽, 导致其离子选择性低, 限制了其应用<sup>[7-10]</sup>。

现有离子交换膜内荷电功能基团会改变聚合物主链电子云的分布, 导致膜的稳定性大幅降低, 而非荷电结构设计能确保膜良好的稳定性, 但其离子传导性仍亟待提高以满足应用需求<sup>[11-16]</sup>。聚苯并咪唑(PBI)膜具有高化学稳定性和优异离子分离性能,

收稿日期: 2025-12-11; 修改稿收到日期: 2026-01-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(2253000382); 辽宁滨海实验室颠覆性技术类基金项目(LBLE-2023-03); 中国博士后科学基金资助项目(2024M762321); 江苏省基础研究计划资助(BK20250444);

第一作者简介: 胡磊(1994-), 男, 四川内江人, 工程师, 博士, 研究方向为液流电池膜。\* 通讯作者, 贺高红, E-mail: hgaohong@dlut.edu.cn; 王荣刚, E-mail: wangronggang@canmax.com.cn

引用本文: 胡磊, 焉晓明, 贺高红, 等. 面向液流电池的商业化聚苯并咪唑膜[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 163-170.

Citation: Hu L, Yan X M, He G H, et al. Commercial polybenzimidazole membranes for flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 163-170.

国内研发团队已实现了自主化小批量生产<sup>[17]</sup>。其中,深圳市中和储能科技有限公司联合中南大学刘素琴教授团队开发的 PBI 基膜,在离子传导性达到全氟磺酸膜水平的同时,钒离子渗透率降低 1 个数量级、价格较主流全氟膜低 30% 以上,其组装的全钒液流电池 (VFB) 在 200 mA/cm<sup>2</sup> 下库仑效率 (CE) 为 99.6%、能量效率 (EE) 为 82.0%; 该产品已进入中试生产,并完成小批次商业化交付<sup>[18]</sup>。中科能源材料科技(大连)有限公司作为中国科学院大连化学物理研究所的控股直系公司,其研制的 PBI 膜具有高稳定性、高离子选择性、高机械强度等特点。开封时代新能源科技有限公司 2023 年引进中国科学院大连化学物理研究所 PBI 基膜技术,建成的膜年产能可达 30 万 m<sup>2</sup>。中科金鼎(北京)新材料有限公司的 PBI 年产能达到百吨级。山东正熵能源科技有限公司的 PBI 年产能达 50 吨、PBI 基膜年产能达 50 万 m<sup>2</sup>,所生产膜的质子传导率  $\geq 40$  mS/cm、钒离子渗透率  $\leq 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/min,其组装的 VFB 的 CE  $\geq 99\%$ 、EE  $\geq 82\%$ 。

本课题组前期设计 PBI 基非荷电亲水结构,构建了基于氢键桥接、树枝型支化网状、质子化链段型支化网状等微结构的离子选择性传导通道,提高膜离子传导性并确保高离子选择性、高稳定性;进一步采用含 0.5 nm 笼形孔结构的非荷电亲水性聚倍半硅氧烷 (POSS) 构筑质子选择性传导膜,在不改变电荷分布以保持高稳定性的同时,精确筛分离子,突破传导性和选择性的制衡效应,使得膜的离子选择性高达  $1.18 \times 10^{11}$  mS · s/cm<sup>3</sup>,其组装的 VFB 在 200

mA/cm<sup>2</sup> 下 EE 达 79.8%,且稳定运行超过 7 000 次 (> 300 d)<sup>[19-22]</sup>。在此基础上,大连理工大学-苏州天华新能源科技股份有限公司联合团队以高分子量、可溶性、高抗氧化性聚苯并咪唑为基质构筑了非荷电梯度离子膜,通过窄而连通的超薄离子筛分通道,实现质子与氧化还原活性离子的精确分离,开发了具有完全自主知识产权的液流电池用商业化 PBI 基系列膜,关键性能指标优于全氟磺酸膜,中试规模离子膜年产能超 2 万 m<sup>2</sup>,预期将大幅降低液流电池成本并推进其市场化以满足实际大规模应用需求。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

两种离子交换膜 (PB 30 和 FB 30) 均为苏州天华新能源科技股份有限公司自研生产,其中 PB 30 以芳醚型 PBI 为基质制备,是第一代离子交换膜产品,FB 30 是以无芳醚 PBI 为基质制备的,是第二代离子交换膜产品,厚度均为  $(30 \pm 2)$  μm,其以 PBI 为基质所研制的规模化制备装置如图 1 所示。除液流电池测试以外,均按照能源行业标准 NB/T 42080-2023《全钒液流电池用离子传导膜通用技术条件和测试方法》中附录 A 离子传导膜预处理方法对 PB 30 膜和 FB 30 膜进行预处理。全氟磺酸膜从苏州科润新材料股份有限公司购入,预处理方法为放入 60 °C 的 3% (质量分数) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中浸泡 6 h,待去离子水反复清洗后,再放入 52 °C 的 2% (质量分数) 硫酸中处理 6 h,最后用去离子水洗涤至中性。其他化学品为分析级,使用时无需进一步纯化。

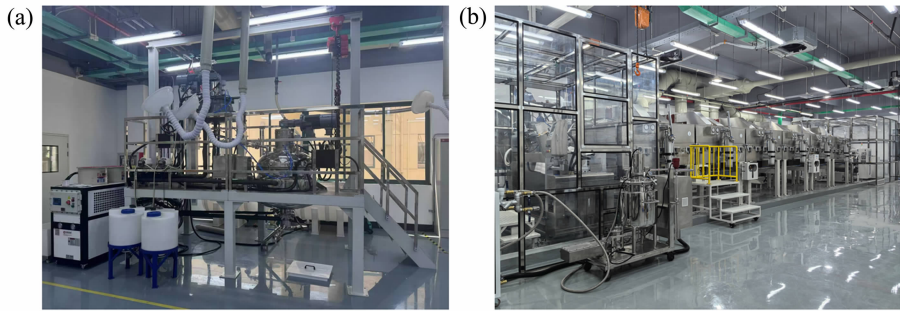


图 1 PBI 基膜材料(a)及 PBI 基离子交换膜(b)规模制备装置

Fig. 1 Scale-up fabrication equipment for PBI-based membrane materials (a) and PBI-based ion exchange membranes (b)

其中芳醚型 PBI 的制备方法如图 2 所示,将 1 428.57 g 五氧化二磷(上海麦克林生化科技股份有限公司)溶于 14 810 g 甲烷磺酸[巴师傅(上海)生物医药科技有限公司]中,加入 355.09 g (1.66

mol) 3,3'-二氨基联苯胺(江西派铂科技有限公司)、427.91 g (1.66 mmol) 4,4'-二羧基二苯醚(江西派铂科技有限公司),在 100 °C 下搅拌溶解 1 h,之后升温至 140 °C 反应 3 h。随后,将反应液倒入去离

子水中,得到固体产物,用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (天津市恒兴化学试剂制造有限公司)中和,过滤后在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 24 h,即得到芳醚型 PBI。无芳醚 PBI 采用类似的方法制备。

## 1.2 膜性能表征

### 1.2.1 $^1\text{H}$ NMR 光谱和场发射扫描电镜(SEM)表征

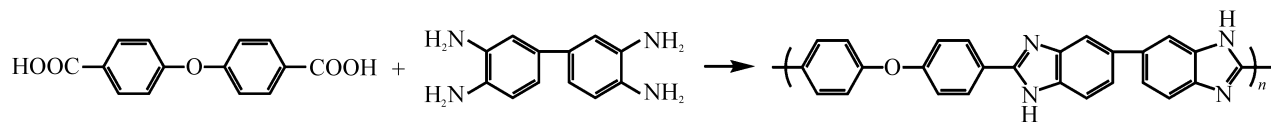


图2 芳醚型 PBI 的制备方法

Fig. 2 The preparation method of aromatic ether-type PBI

### 1.2.2 吸水溶胀测试

按照能源行业标准 NB/T 42080—2023 中 5.4 吸水率和 5.5 尺寸变化率测试方法,测量预处理膜在室温下的湿重和湿长,随后干燥测量膜的干重和干长,多次测量后取平均值进行计算。

### 1.2.3 机械性能测试

按照能源行业标准 NB/T 42080—2023 中 5.6 拉伸性能测试方法,采用拉伸试验机(ETM102A,深圳万测试验设备有限公司)测量湿膜的机械性能。在室温下以  $10\text{ mm/min}$  的拉伸速率测量膜的拉伸强度和断裂伸长率。

### 1.2.4 面电阻测试

按照能源行业标准 NB/T 42080—2023 中 5.7 膜面电阻测试方法,使用四探针电导池来测量膜的面电阻。膜夹在两个装有  $3\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液的电导池之间,其中膜的有效面积为  $1.766\text{ cm}^2$ 。使用 Ivium Technologies 阻抗分析仪(IVIUM-N-STAT N27133, Ivium, the Netherlands)在频率范围  $1\text{ Hz}\sim 0.1\text{ MHz}$  内测试阻抗谱图。

### 1.2.5 钒离子渗透测试

按照能源行业标准 NB/T 42080—2023 中 5.9 钒离子扩散性能测试方法,采用自制的 H 形扩散装置检测膜的钒离子渗透率,其中测试有效面积为  $7.065\text{ cm}^2$ 。将  $80\text{ mL } 1.5\text{ mol/L VO}_2^+$  /  $3\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液和等量的  $1.5\text{ mol/L MgSO}_4$  /  $3\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液分别放入装置两侧,并通过磁力搅拌器搅拌溶液以减小极化。每间隔 24 h 收集  $3\text{ mL MgSO}_4$  侧的样品溶液。使用紫外可见分光光度计(UV-1800A,上海美析仪器有限公司)在  $760\text{ nm}$  处检测样品溶液的钒离子浓度。

膜的钒离子渗透率按照式(1)计算:

使用  $\text{DMSO}-d_6$  作为溶剂,在全数字化超导核磁共振波谱仪(AVANCE III HD 500 MHz, Bruker, Germany)上对聚合物进行  $^1\text{H}$  NMR 光谱表征。膜的表面和横截面形貌通过 SEM(Nova NanoSEM 450, FEI, USA)观察。膜首先在液氮中淬断,在喷金之后进行测试。

$$VdC_a(t)/dt = AP[C_0 - C_a(t)]/L \quad (1)$$

式中:  $V$  是  $\text{MgSO}_4$  侧的体积,  $\text{mL}$ ;  $C_a(t)$  是特定时间下  $\text{MgSO}_4$  侧的  $\text{VO}_2^+$  浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $C_0$  是  $\text{VO}_2^+$  侧的初始  $\text{VO}_2^+$  浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $A$  是膜的有效面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  是时间,  $\text{s}$ ;  $L$  是膜的厚度,  $\text{cm}$ 。

### 1.2.6 单电池性能测试

将有效面积为  $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$  的膜夹在碳毡电极和石墨板中间来测试其组装的全钒液流电池(VFB)性能,其中 PB 30 膜和 FB 30 膜为非预处理的干膜,全氟磺酸膜为预处理后湿膜。通过循环泵在两侧循环  $45\text{ mL } 1.5\text{ mol/L V}^{3.5+}$  /  $3\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液,使用 LANHE 电池测试仪(CT2001A,  $5\text{ V}/3\text{ A}$ , 武汉市蓝电电子股份有限公司)在  $40\sim 200\text{ mA/cm}^2$  下进行 VFB 充放电测试,评估电化学性能,充放电过程的截止电压为  $1\sim 1.55\text{ V}$ ,在  $160\text{ mA/cm}^2$  下测试充放电循环性能。

### 1.2.7 抗氧化性测试

按照能源行业标准 NB/T 42080—2023 中 5.11.3 Fenton 试剂氧化法,通过将膜浸入 Fenton 溶液中来测试化学稳定性。首先记录浸泡前膜的质量,待在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下浸泡 3 h 后用去离子水洗涤膜,然后干燥后记录膜的质量,多次测量后取平均值进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的结构形貌表征

通过  $^1\text{H}$  NMR 光谱分析芳醚型 PBI 的化学结构。如图 3 所示,在芳醚型 PBI 的  $^1\text{H}$  NMR 光谱中,在  $12.99(\text{H}_6)$  处的信号峰对应于苯并咪唑环上氨基氢,从  $7.3(\text{H}_5)$  处到  $8.3(\text{H}_1)$  处的信号峰归因于苯并咪唑环上的苯环氢。

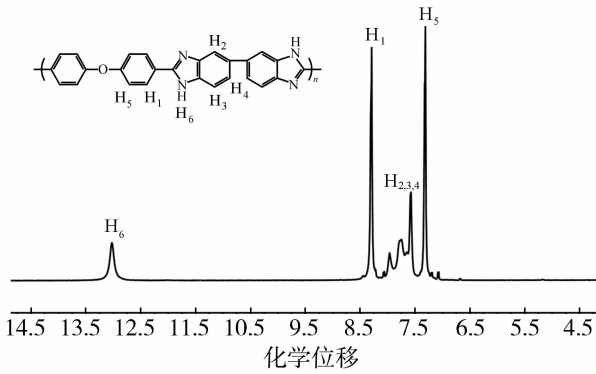


图 3 芳醚型 PBI 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of aromatic ether-type PBI

图 4 展示了 PB 30 膜和 FB 30 膜的微观形貌 SEM 图像。在制备膜的表面和截面上可以观察到均匀、致密且光滑的形貌。PB 30 膜和 FB 30 膜的厚度可达 30 μm，清晰地显示出分层结构，由支撑层(约 25 μm)和薄致密层(约 5 μm)组成，致密层表面相对光滑，这可能有助于有效降低水渗透性和钒渗透性。

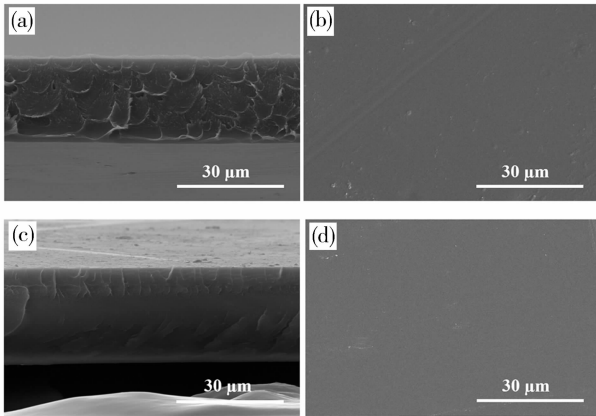


图 4 膜的 SEM 照片: PB 30 膜[断面(a), 表面(b)]; FB 30 膜[断面(c), 表面(d)]

Fig. 4 SEM images of membranes: PB 30 [surface (a), cross section (b)]; FB 30 [surface (c), cross section (d)]

## 2.2 膜的吸水溶胀和机械性能

吸水溶胀是离子交换膜的基本特性之一,但过度吸水容易导致膜的过度溶胀,从而增加钒离子交叉污染并降低离子选择性。分别测定了 PB 30 膜、FB 30 膜和全氟磺酸膜的吸水率和溶胀率。如表 1 所示,全氟磺酸膜表现出最高的溶胀率,而 PB 30 膜、FB 30 膜在水中的溶胀率均小于 5%,这主要是归因于芳香族刚性主链的抗溶胀性作用的影响。该测试结果表明 PB 30 膜、FB 30 膜具有良好的尺寸稳定性,这对于 VFB 的长期运行来说非常重要。吸

水率是影响离子传导性的一个重要参数,因为离子可以通过载体机制传导。一定的吸水有利于 PB 30 膜和 FB 30 膜内形成适合离子传导的互连通道,能有效降低膜的面电阻,提高其离子传导性,满足 VFB 的应用需要。

表 1 离子交换膜性能对比

Table 1 Performance comparison of ion exchange membranes

膜	溶胀率/%	吸水率/%	面电阻/(Ω·cm <sup>2</sup> )
PB 30	3.5	19.5	0.32
FB 30	4.5	21.6	0.28
全氟磺酸膜	14.6	26.0	0.27

膜的机械性能是 VFB 保持长期稳定运行的重要参数。在 VFB 应用中膜总是被紧紧地夹在电池中间以避免电解液的泄漏,因此膜在实际应用时需要足够的机械强度。在室温下测量 PB 30 和 FB 30 膜在湿态下的断裂应变-应力曲线,其测试结果如图 5 所示。由于刚性聚合物骨架和氢键相互作用, PB 30 膜和 FB 30 膜显示出高拉伸强度,分别为 140 MPa 和 92 MPa,远超全氟磺酸膜(~19.3 MPa)。同时,膜的断裂伸长率均超过 60%,这表明膜具有高抗变形性和良好的尺寸稳定性。这些结果表明 PB 30 膜和 FB 30 膜的机械性能良好,可以满足 VFB 应用的需求。

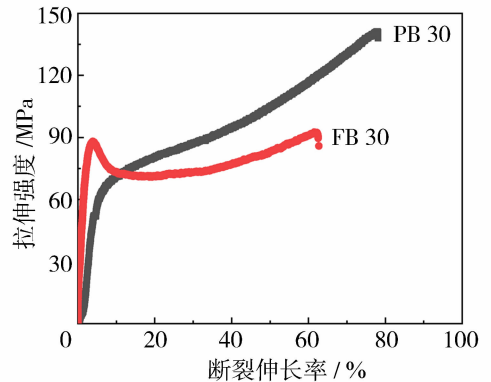


图 5 PB 30 膜和 FB 30 膜的机械性能

Fig. 5 Mechanical properties of PB 30 and FB 30 membranes

## 2.3 膜的面电阻和钒离子渗透

膜的面电阻与离子传导率密切相关,对整个电池性能起着重要影响。具有低面电阻的膜组装的 VFB 可以实现在高电流密度下保持高电压效率(VE)运行,这将降低系统的成本。因此,面电阻是开发高效液流电池膜所需调控的重要参数。如表 1

所示, PB 30 膜和 FB 30 膜的面电阻分别低至  $0.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $0.28 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 并且与全氟磺酸膜的面电阻 ( $0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 相当。其中 FB 30 膜的面电阻低于 PB 30 膜, 是因为其所采用的 PBI 分子结构具有更高的自由体积, 可降低传质阻力。因此预期具有低面电阻的 PB 30 膜和 FB 30 膜将在 VFB 应用中实现高 VE。在 VFB 系统的实际应用中, 膜的钒离子渗透率对电池效率、容量衰减和长期稳定性起着关键作用。通常, 钒离子在膜中的高迁移率不仅会加速聚合物膜的氧化降解, 还会加速电池的容量衰减, 导致电解液浓度发生严重变化, 从而降低 VFB 的整体性能。因此, 低钒离子渗透率是实现高 CE 的必要和充分条件。如图 6 所示, PB 30 膜和 FB 30 膜的钒离子渗透率均处在较低水平, 在测试时间内几乎没有钒离子渗透通过 PB 30 膜, FB 30 膜的钒离子渗透率为  $1.59 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 比全氟磺酸膜的钒离子渗透率 ( $5.52 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 低近 2 个数量级。从以上结果可以看出, FB 30 膜兼具低钒离子渗透率和高离子传导率, 从而有望在 VFB 应用中表现出高的电池效率和容量保持率。

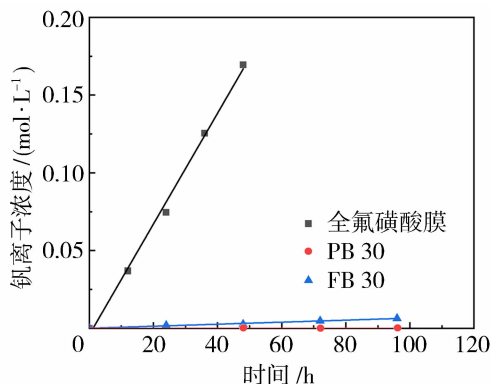


图 6 PB 30 膜、FB 30 膜和全氟磺酸膜的钒离子渗透

Fig. 6 Vanadium ion permeabilities of PB 30, FB 30 and perfluorosulfonic acid membranes

## 2.4 膜的全钒液流电池性能

VFB 系统的大规模应用要求其能够在高电流密度下运行以降低系统成本, 因此需要能够在高电流密度下保持高效率工作的膜。将 PB 30 膜、FB 30 膜和全氟磺酸膜分别组装 VFB, 在不同电流密度下测试其充放电性能, 充放电曲线如图 7 所示, 电池效率如图 8 所示。相比 PB 30 膜组装的 VFB, FB 30 膜组装的 VFB 具有更高的放电电压和更低的充电电压, 这是由其更低的面电阻导致的。PB 30 膜和 FB 30 膜组装的 VFB 表现出高 CE ( $>97\%$ ), 而全

氟磺酸膜组装的 VFB 在  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下 CE 仅为  $79.4\%$ , 该测试结果与上述钒离子渗透测试结果一致。PB 30 膜和 FB 30 膜组装的 VFB 的 CE 从在  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下的  $97.2\%$  和  $97.5\%$  分别增至在  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下的  $99.5\%$  和  $99.6\%$ 。这是因为高电流密度操作减少了充放电时间, 从而能减少钒离子交叉渗透, 提高 CE。VFB 的 VE 主要是受其内部电阻影响, 这与膜的面电阻密切相关。膜的较低面电阻将使得电池具有较低的欧姆过电势, 这可以赋予电池较高的 VE。PB 30 膜的高面电阻导致其组装的 VFB 的 VE 略低, 限制了其高电流密度下的应用。同时, 电池的高电流密度操作条件增加了 VFB 的欧姆电阻, 导致 VE 也相应降低。因此, FB 30 膜组装的 VFB 的 VE 从在  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下的  $96.3\%$  降低至在  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下的  $82.6\%$ , 而仅略低于全氟磺酸膜组装的 VFB ( $83.8\%$ )。作为充放电循环期间能量损耗的指标, EE 是评估 VFB 性能的重要参数。尽管 FB 30 膜组装的 VFB 显示出比全氟磺酸膜组装的 VFB 略低的 VE, 但是由于 FB 30 膜具有更高的离子选择性和相似的面电阻, 使其组装 VFB 的 EE 在  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下高达  $82.3\%$ , 明显高于全氟磺酸膜组装的 VFB ( $78.7\%$ )。

循环过程中的容量衰减是 VFB 实际应用中的重要问题之一, 严重的容量衰减将增加 VFB 系统的运行维护成本和负担。因此, 在循环过程中保持稳定容量对于 VFB 的应用非常重要。充放电循环过程中的容量衰减主要是由钒离子交叉引起的钒电解液不平衡造成的。图 9 为 PB 30 膜、FB 30 膜和全氟磺酸膜组装的 VFB 在  $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下循环过程中的放电容量保持曲线。所有膜组装的 VFB 均在 50 次循环后保持高容量保持率, 这使得 VFB 系统能够以较少的系统维护持续地供应能量。

考虑到电化学操作过程中强酸、强氧化性环境及电池夹具机械力的影响, 膜的长期稳定性是 VFB 实际应用的关键需求。对 PB 30 膜和 FB 30 膜进行循环稳定性测试, 确认其稳定性。如图 10 所示, PB 30 膜组装的 VFB 在  $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下能稳定循环超过 12 000 次, 对应的使用寿命  $>470 \text{ d}$ ; FB 30 膜组装的 VFB 在  $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下能稳定循环超过 2 600 次, 其 EE 始终保持在  $80\%$  以上, 对应的使用寿命  $>160 \text{ d}$ 。该测试结果进一步说明 PB 30 膜和 FB 30 膜均具有高稳定性。通过将 PB 30 膜和 FB 30 膜浸入芬顿试剂中进一步评估了膜的化学稳定性, 其质

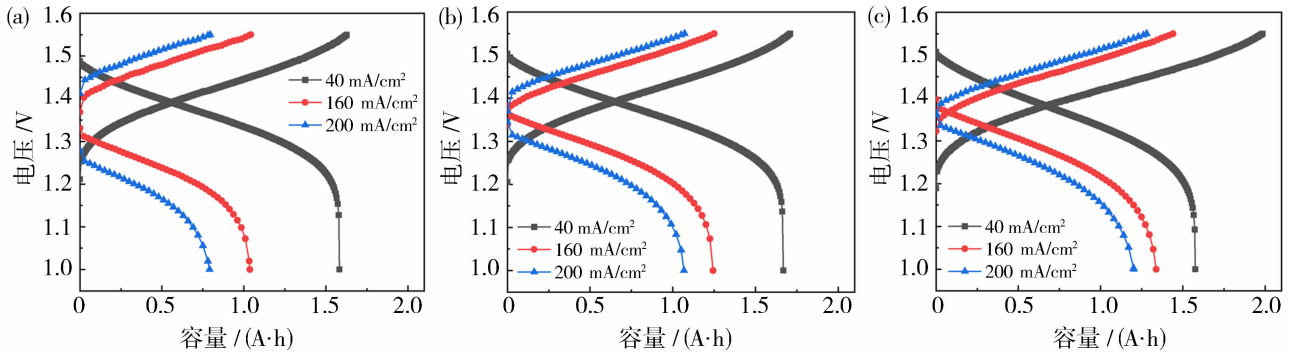


图 7 PB 30(a)、FB 30 膜(b)和全氟磺酸膜(c)组装的 VFB 在不同电流密度下的充放电曲线

Fig. 7 Charge-discharge curves at different current densities of VFB assembled with PB 30 (a), FB 30 (b) and perfluorosulfonic acid membranes (c)

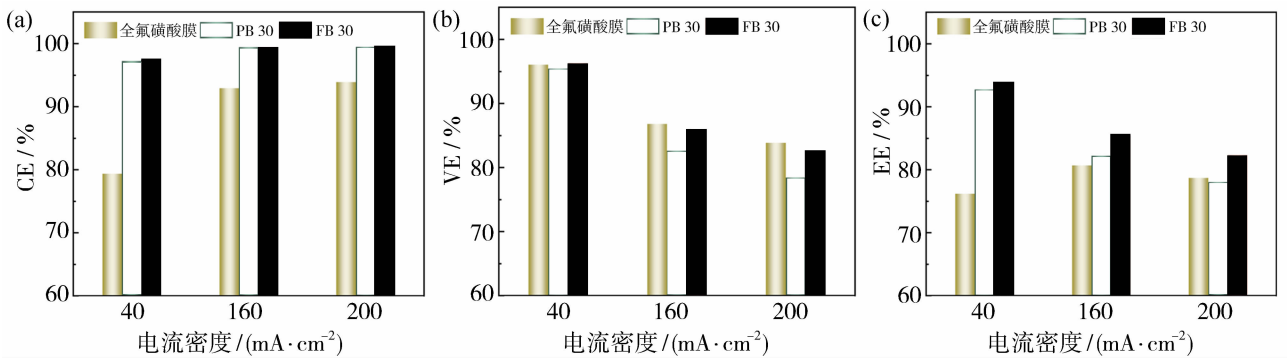


图 8 PB 30 膜、FB 30 膜和全氟磺酸膜组装的 VFB 在不同电流密度下的 CE(a)、VE(b) 和 EE(c)

Fig. 8 CE (a), VE (b) and EE (c) at different current densities of VFB assembled with PB 30, FB 30 and perfluorosulfonic acid membranes

量损失率均小于 3%，符合能源行业标准。一系列实验结果表明，PB 30 和 FB 30 具有优异的离子选择性和在氧化环境中高耐久性，是全氟磺酸膜的理想替代，将助力液流电池发展。

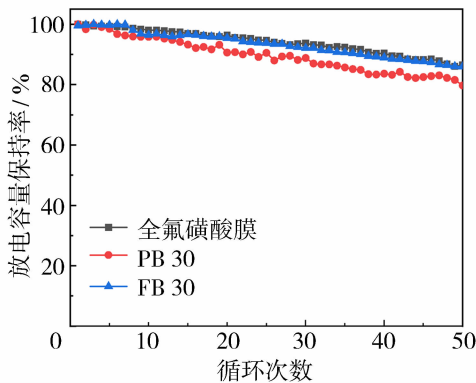


图 9 PB 30 膜、FB 30 膜和全氟磺酸膜组装的 VFB 的放电容量保持曲线

Fig. 9 Discharge capacity retention curves of VFB assembled with PB 30, FB 30 and perfluorosulfonic acid membranes

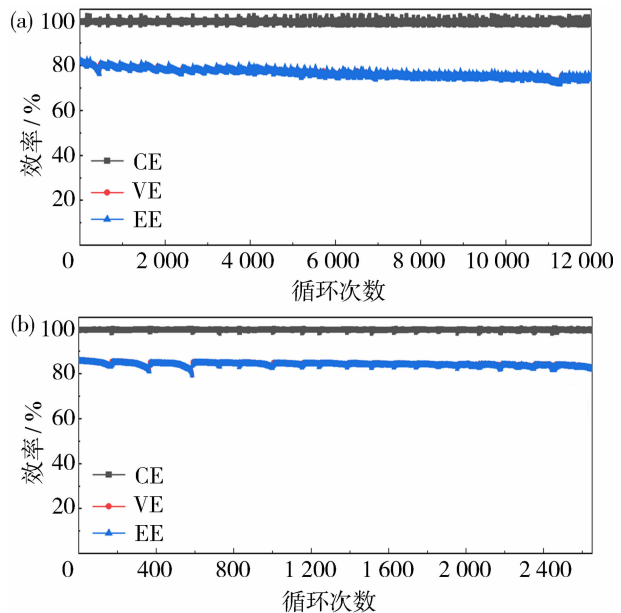


图 10 PB 30 膜(a)和 FB 30 膜(b)组装的 VFB 在 160 mA/cm² 下的循环性能

Fig. 10 Cycle performances of VFB assembled with PB 30 (a) and FB 30 (b) membranes at 160 mA/cm²

### 3 结论

大连理工大学-苏州天华新能源科技股份有限公司联合团队研发了作为全氟磺酸膜替代方案的商业化聚苯并咪唑(PBI)系列膜,并系统评估了膜的基础性能及其电池性能,与传统全氟磺酸膜进行对比。研究发现,在VFB应用中,将传统全氟磺酸膜更换为PBI膜后,PB 30膜组装的VFB可在200 mA/cm<sup>2</sup>下CE提高至99.5%,EE为78.0%,其在160 mA/cm<sup>2</sup>下循环寿命≥12 000次,远超可商业化标准4 000次;FB 30膜进一步通过优化PBI分子结构以增大自由体积、降低传质阻力,使得其组装的VFB在200 mA/cm<sup>2</sup>下EE提高至82.3%,优于全氟磺酸膜(78.7%),已在160 mA/cm<sup>2</sup>下循环超2 600次。特别是,由于PBI膜采用非全氟材料制备,因此其成本将远低于传统全氟磺酸膜。总之,综合来看,该商业化PBI系列膜兼具优异性能与低成本,解决了液流电池领域“卡脖子”的核心离子膜技术问题,是液流电池应用中的理想替代膜,有望显著降低VFB的技术成本,进一步促进其大规模商业化。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Zhen Y, Xu Z, Cao Q, *et al.* Self-standing covalent organic polymer membrane with high stability and enhanced ion-sieving effect for Flow battery[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 64(1): e202413046.
- [4] Shi X, Esan O C, Huo X, *et al.* Polymer electrolyte membranes for vanadium redox flow batteries: Fundamentals and applications [J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2021, 85: 100926.
- [5] Zuo P, Xu Z, Zhu Q, *et al.* Ion exchange membranes: Constructing and tuning ion transport channels[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(52): 2207366.
- [6] Park E J, Jannasch P, Miyatake K, *et al.* Aryl ether-free polymer electrolytes for electrochemical and energy devices[J]. *Chem Soc Rev*, 2024, 53(11): 5704-5780.
- [7] Xia Y, Cao H, Xu F, *et al.* Polymeric membranes with aligned zeolite nanosheets for sustainable energy storage [J]. *Nat Sustain*, 2022, 5(12): 1080-1091.
- [8] 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.
- [9] Mara Ikhsan 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.
- [10] 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.
- [11] Xiong P, Zhang L, Chen Y, *et al.* A chemistry and microstructure perspective on ion-conducting membranes for redox flow batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(47): 24770-24798.
- [12] Dai Q, Xing F, Liu X, *et al.* High-performance PBI membranes for flow batteries: From the transport mechanism to the pilot plant[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(4): 1594-1600.
- [13] 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.
- [14] Xu W, Wang Y, Wu Y, *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.
- [15] Li J, Liu J, Xu W, *et al.* Highly ion-selective sulfonated polyimide membranes with covalent self-crosslinking and branching structures for vanadium redox flow battery [J]. *Chem Eng J*, 2022, 437: 135414.
- [16] Qian P, Li L, Wang H, *et al.* SPEEK-based composite proton exchange membrane regulated by local semi-interpenetrating network structure for vanadium flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2022, 662: 120973.
- [17] Ding L, Wang L. Preparation of novel structure polybenzimidazole with thiophene ring for high performance proton conducting membrane in vanadium flow battery [J]. *J Power Sources*, 2023, 564:

- 232858.
- [18] Su Y, Liu S, Yuan H, *et al.* Optimizing proton transfer of polybenzimidazole membrane through Grotthuss mechanism by an acid swelling strategy[J]. *Chem Eng J*, 2025, 521: 166773.
- [19] Hu L, Gao L, Di M, *et al.* Pyridine-extended proton sponge enabling high-performance membrane for flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2023, 669: 121290.
- [20] Hu L, Gao L, Yan X, *et al.* Proton delivery through a dynamic 3D H-bond network constructed from dense hydroxyls for advanced ion-selective membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(25): 15137-15144.
- [21] Hu L, Gao L, Zhang C, *et al.* “Fishnet-like” ion-selective nanochannels in advanced membranes for flow batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(37): 21112-21119.
- [22] Hu L, Gao L, Di M, *et al.* Nanocage-oriented induction for highly ion-selective sub-1-nanometer channels of membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(7): 3430-3435.

## Commercial polybenzimidazole membranes for flow batteries

HU Lei<sup>1,2</sup>, YAN Xiaoming<sup>1</sup>, HE Gaohong<sup>1</sup>, GONG Bo<sup>2</sup>,  
GUO Tianshui<sup>2</sup>, FAN Zipeng<sup>2</sup>, ZHOU Junpeng<sup>2</sup>,  
XU Shengquan<sup>2</sup>, WANG Ronggang<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Research and Development Center of Membrane Science and Technology, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Canmax Technologies Co., Ltd., Suzhou 215121, China)

**Abstract:** The large-scale application of flow batteries demands high-performance and low-cost ion exchange membranes. However, commercial perfluorosulfonic acid membranes suffer from low ion selectivity and high costs. Therefore, low-cost polybenzimidazole (PBI)-based membranes have become a research focus for industrialization. Based on this, the joint research team from Dalian University of Technology and Canmax Technologies Co., Ltd. designed an uncharged gradient ion exchange membrane structure using high-molecular-weight PBI as the matrix, enabling precise ion sieving through narrow and interconnected ultra-thin ion channels. A series of commercial PBI-based membranes were developed. The fundamental properties and battery performances of the membranes at the pilot scale were systematically tested. The area resistance of PBI-based membranes was comparable to that of perfluorosulfonic acid membranes, while the vanadium ion permeability was reduced by nearly two orders of magnitude, thus breaking the trade-off effect among conductivity, selectivity and stability. Vanadium flow battery (VFB) assembled with the first-generation PBI membrane (PB 30) achieved a cycle life of over 12 000 cycles at 160 mA/cm<sup>2</sup>. The second-generation PBI membrane (FB 30), designed with a tailored molecular structure to reduce mass transfer resistance, delivered an energy efficiency of 82.3% at 200 mA/cm<sup>2</sup> in VFB, outperforming the perfluorosulfonic acid membrane (78.7%), and had been cycled for over 2 600 cycles at 160 mA/cm<sup>2</sup>.

**Key words:** flow batteries; commercial polybenzimidazole membranes; ion transport channels; ion selectivity; stability