

聚苯并咪唑基酸性水系液流电池膜研究进展

胡磊^{1,2}, 焉晓明¹, 贺高红^{1*}

(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: 酸性水系液流电池(AAFB)凭借本征安全、寿命长、效率高和环境友好等优势,已成为电力系统储能的首选技术之一。隔膜作为 AAFB 的关键组件,其性能直接决定着 AAFB 整体运行效率。然而现有商业化全氟磺酸膜难以兼顾高离子传导性、高离子选择性,制约着 AAFB 的大规模商业化应用。聚苯并咪唑(PBI)膜因优异的离子分离性能及苛刻条件下的稳定性,在 AAFB 中得到广泛的研究与应用。本文系统阐述了 AAFB 用 PBI 基膜的核心特点与基本要求,重点总结了 PBI 基膜内离子传导通道构筑策略,指出了 PBI 基膜的未来发展关键方向,从而推动高性能、低成本 AAFB 技术的产业化发展。

关键词: 酸性水系液流电池; 聚苯并咪唑; 离子传导通道; 膜

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0178-13

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.019

在国家“碳达峰、碳中和”战略驱动下,风能、太阳能等可再生能源装机容量快速增长。然而,这类能源发电存在间歇性和波动性问题,严重影响智能电网安全稳定运行,亟需大规模储能技术构建稳定的新型电力系统。其中,酸性水系液流电池(AAFB)具有本征安全、寿命长、效率高和环境友好等优势,成为电网级储能的首选技术之一^[1]。隔膜作为 AAFB 的核心组件,其作用是在阻断氧化还原活性离子(如钒离子、铁离子、铬离子)交叉渗透的同时,选择性地允许其他离子(如质子、硫酸根和氯离子)等电荷载体高效传导,以维持电池内部电荷平衡^[2]。目前,商业化全氟磺酸膜(如美国 Chemours 公司 Nafion 系列)虽具有高离子传导性和高稳定

性,然而其成本高(500~800 \$/m²),占电池堆总成本的 40%,且亲/憎水微相分离通道较宽,导致其离子选择性低,应用于 AAFB 中存在容量衰减高、电池效率低等问题,成为制约电池稳定运行的关键问题^[3]。因此,实现低成本离子膜的高性能化是推动 AAFB 技术规模化应用的核心需求。聚苯并咪唑(PBI)作为一类芳香杂环聚合物,其分子链中苯并咪唑结构单元可通过质子化形成氢键网络,兼具高化学稳定性和优异离子分离性能,成为构筑 AAFB 膜的理想基质材料。本文系统综述了 PBI 基膜的结构特点,重点总结了 PBI 基膜内离子传导通道构筑策略,并对其在 AAFB 的应用前景与方向进行了展望。

收稿日期: 2025-12-11; 修改稿收到日期: 2026-01-30

基金项目: 辽宁滨海实验室颠覆性技术类基金项目(LBLE-2023-03); 国家自然科学基金项目(2253000382); 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, E-mail: hgaohong@dlut.edu.cn

引用本文: 胡磊,焉晓明,贺高红. 聚苯并咪唑基酸性水系液流电池膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 178-190.

Citation: Hu L, Yan X M, He G H. Research progress of polybenzimidazole-based membranes in acidic aqueous flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 178-190.

1 PBI 结构特点概述

如图 1(a)所示,PBI 是一类以苯并咪唑为重复单元的线性缩合聚合物,通常由四胺单体和二元羧酸单体通过缩聚反应制得,具有机械强度高、稳定性高的优势^[4]。如图 1(b)所示,在 AAFB 应用中,以聚-2,2'-(间苯基)-5,5'-二苯并咪唑(mPBI)为例^[5],膜内质子化苯并咪唑基团可与水分子、酸分子形成氢键网络,质子通过 Grotthuss 机制在氢键网络中快速传导,同时质子化咪唑基团可通过 Donnan 效应排斥阳离子型活性离子,降低其交叉渗透。然而,由于强烈的分子间相互作用,例如 $\pi-\pi$ 堆叠^[6-7]和氢键,导致PBI分子链紧密堆积、微相分离程度

低,仅形成埃级尺寸离子通道。虽然窄离子通道确保了高离子选择性,但是由于自由体积小、酸吸收量低,因此离子传导性不足。例如,Zhou 等^[8]用 4 mol/L H_2SO_4 溶液处理 PBI 膜,虽实现极低钒离子渗透率,其组装的 AAFB 在 40 mA/cm² 下库仑效率(CE)高达 99%,但电压效率(VE)仅为 79%,无法满足高功率输出需求。因此,通过结构设计调控 PBI 膜内离子传导通道的尺寸、连通性和选择性,成为提高其在 AAFB 中性能的核心关键。为满足电池高效稳定运行,PBI 基膜内离子传导通道应满足以下要求:1) 窄通道尺寸实现高离子选择性;2) 高度互连通道实现高离子传导性;3) 高稳定性实现长期高效运行。

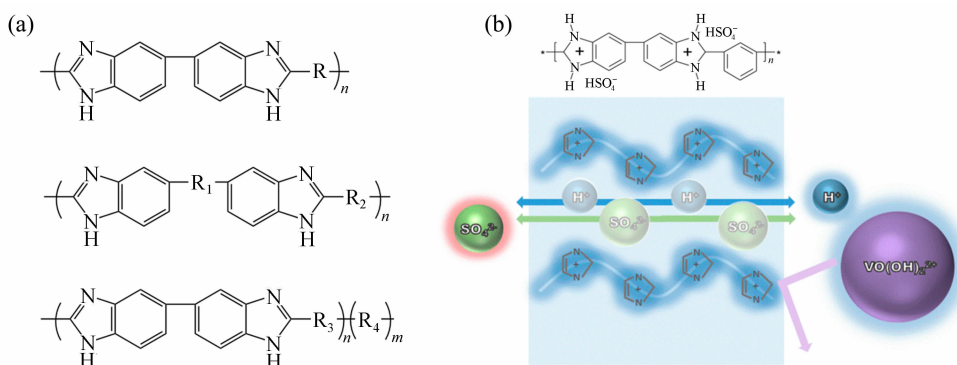


图 1 PBI 聚合物的一般分子结构^[4](a);PBI 的离子传导机制(以 mPBI 为例)^[5](b)

Fig. 1 General molecular structures of PBI polymers^[4](a); ion transport mechanism of PBI (taking mPBI as examples)^[5](b)

2 PBI 基致密膜

通过调控膜内亲/疏水微相分离结构与功能基团(阴离子交换基团、阳离子交换基团和非荷电亲水基团),可以构筑不同尺寸和形状 of 离子传导通道,从而优化离子选择性传导和耐用性。高离子选择性传导不仅可以最大程度地减少电池极化、提高电池功率密度,还可以减少强酸性和强氧化性环境对膜的氧化攻击,从而确保电池长期高性能稳定运行。

2.1 荷电化离子传导通道设计

2.1.1 基于阴离子交换基团的通道设计

阴离子交换基团可赋予 PBI 基膜正电荷特性,通过 Donnan 效应排斥正电荷离子渗透、为负电荷离子提供传导位点,同时诱导膜内形成亲/疏水微相分离通道以降低传质阻力^[9]。该策略的核心是通过调控基团接枝度和侧链长度,平衡离子传导性和选

择性。Shanahan 等^[10]采用主链直接功能化改性策略,制备了六甲基对三苯基聚苯并咪唑(HMT-PMBI)膜,结构如图 2(a)所示,该膜组装的 AAFB 在 150 mA/cm² 下 CE>99.4%,自放电率较 Nafion XL 膜降低 3 倍。但因主链基团活动性低,较难形成好的离子簇,离子传导率仅为 0.87 mS/cm(I 形式),且长期运行中易发生降解反应。为解决该问题,Tang 等^[11]在基团和主链间引入长链间隔基,采用(5-溴丁基)-三甲基溴化铵(BPTMA-Br)为接枝试剂改性 PBI 膜,结构如图 2(b)所示,其中季铵基团的引入显著提高了膜的亲水性和自由体积,当接枝度 48%时离子交换容量(IEC)为 1.8 mmol/g、80 °C 下离子传导率提高至 29.8 mS/cm。为进一步提高离子传导率,Du 等^[12]将缩水甘油三甲基氯化铵接枝到 PBI 上,结构如图 2(c),通过质子化咪唑-羟基-季铵的协同策略促进了微相分离结构的形成,构建了兼具氢键网络和 Donnan 效应的质子传导通

道,在接枝度 112%时实现了离子传导率与钒离子渗透率的协同优化。Ren 等^[13]进一步采用温和便捷的加热固化方法制备将缩水甘油三甲基氯化铵接枝到无醚 PBI 上,有效提高了膜的亲水性和自由体积,从而增强硫酸掺杂量并降低面电阻,并保持了低钒离子渗透率。

2.1.2 两性氢键网络离子通道设计

传统单一荷电功能化 PBI 膜的传导性和选择性都严重依赖于离子通道的尺寸和通道内荷电基团含量,导致二者不可兼得。针对该问题,研究者提出两性膜设计,通过酸性基团和碱性基团间的氢键作用策略,构建动态可逆的离子交联结构,限制链段活动、降低膜的溶胀,同时形成连续通道以降低传质阻

力,从而实现高离子选择性传导。共混是实现两性结构的简易方法,Yan 等^[14-15]将磺化聚苯醚或纳米固体超强酸与 PBI 共混,如图 2(d)所示,利用在酸性条件下质子化苯并咪唑基团与磺酸基团形成酸碱对,限制膜溶胀,钒离子渗透率较 Nafion 212 膜降低 2 个数量级,并保持较高离子传导性。如图 2(e)所示,Wang 等^[16]在 PBI 中引入具有高度有序孔的磺化共价有机框架(COF)材料(TpPa-SO₃H),孔径为 1.2 nm,钒离子吸附后 TpPa-SO₃H 孔径缩小至 0.86 nm,用于筛分质子与钒离子,同时磺酸基团增加了质子传导位点,实现了高离子选择性传导。然而共混膜容易存在两相相容性以及相分离问题,导致其制备工艺复杂。

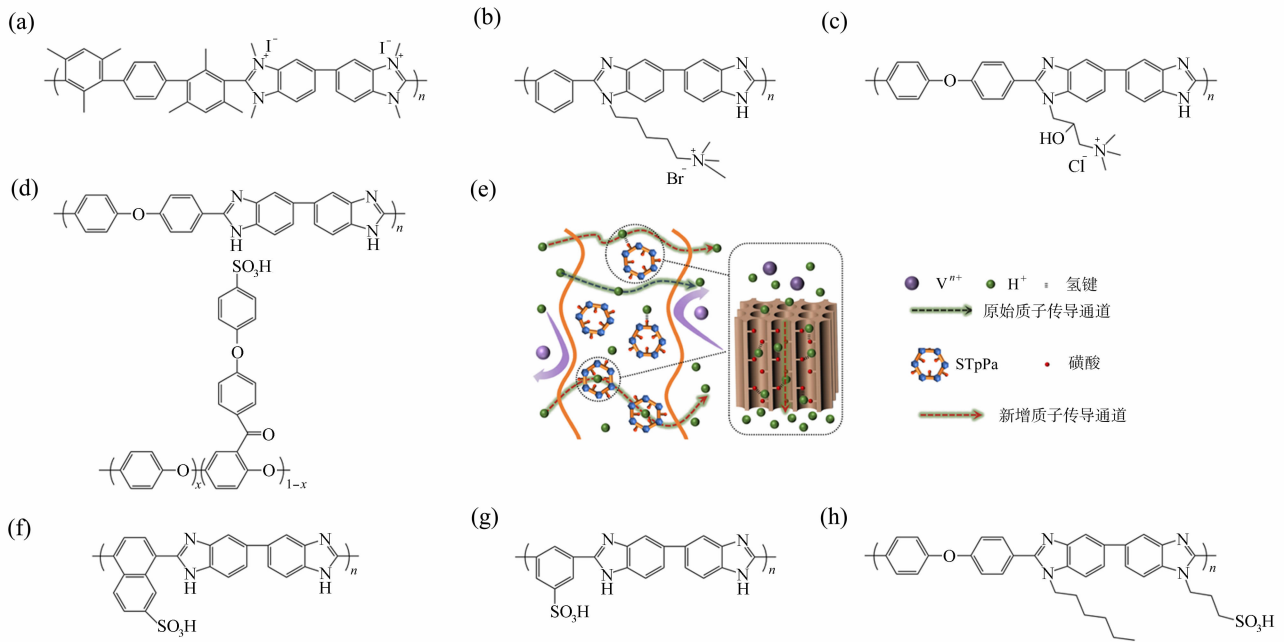


图 2 PBI 基荷电膜设计:主链型^[10](a);季铵基长侧链型^[11](b);羟基辅助长链季铵型^[12](c);

磺化聚合物共混型^[14](d);磺化多孔材料共混型^[16](e);后磺化型^[17](f);磺化单体共聚型^[18](g);磺酸基长侧链型^[19](h)

Fig. 2 Design of PBI-based charged membranes: main-chain type^[10](a); long-side-chain quaternary ammonium type^[11](b);

hydroxyl-assisted long-side-chain quaternary ammonium type^[12](c); sulfonated polymer blend type^[14];

sulfonated porous material blend type^[16](e); post-sulfonation type^[17](f); sulfonated monomer copolymerization

type^[18](g); long-side-chain sulfonic acid type^[19](h)

为解决该问题,研究者提出本征型两性结构设计策略,使得酸性基团和碱性基团随功能化程度提高同时增加,在增强膜离子选择性的同时不牺牲离子传导率^[20-21]。Yan 等^[17]以浓硫酸为磺化剂,在 PBI 的萘环上引入磺酸基团,结构如图 2(f),诱导形成连续离子通道以促进离子传导,而质子化咪唑基团赋予了膜高离子选择性,且无芳基醚键结构设计增强了膜的抗氧化性。为避免强氧化性磺化试剂导

致的 PBI 主链降解问题,Bui 等^[18]通过共聚法制得磺化 PBI 膜,结构如图 2(g),系统分析了膜厚度、膜干燥温度、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂残留率和电池工作温度对性能的影响,发现该类膜均表现出优异的机械性能和化学稳定性。低 DMAc 溶剂残留的膜更致密,离子传导率和渗透率均较低;膜厚度的增加会导致面电阻上升、钒离子交叉渗透降低,表现为较低 VE 和较高 CE。为强化磺酸基团聚

集形成连续离子簇, Yan 等^[19,22]引入磺酸基长侧链制备了梳状磺化 PBI 膜, 结构如图 2(h) 所示, IEC 达 3.18 mmol/g 时膜溶胀率仅为 13%, 磺酸基侧链的引入诱导膜内形成尺寸约 1 nm 离子簇, 再结合疏水烷基侧链协同优化微相分离通道, 有效降低了面电阻及溶胀率。

2.2 非荷电离子传导通道设计

2.2.1 非荷电基团改性设计

荷电功能基团的引入可能会改变 PBI 主链电子云的分布, 导致膜的稳定性降低, 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 AAFB 应用需求。非荷电亲水基团(如羟基、醚基、胺基等)可与酸分子、水分子形成氢键网络, 通过 Grotthuss 机制提高质子传导率并基于 Donnan 效应排斥正电荷离子。Chen 等^[23]在 PBI 主链上修饰吡啶基团, 强化质子传导过程, 降低传质阻力并排斥钒离子。醚类基团中氧原子可以与质子结合, 促进离子传导, 同时柔性含醚侧链可以优化膜的机械性能。Peng 等^[24]制备含醚侧链的 PBI (GPBI), 通过含醚侧链诱导膜内形成尺寸 7~8 nm 的微相分离通道, 促进质子传导。进一步调控含醚侧链的长度和接枝度, 微调微相分离结构中亲水域大小和互连性, 制得了一系列梳状 PBI 膜^[25]。在保持相同数量亲水基团的情况下, 含密集短链的膜在质子传导率和离子选择性方面优于含松散长链的膜, 主要归因于前者膜内形成约 2.2 nm 的互连亲水通道。Hu 等^[26-28]提出利用不同尺寸的羟基或胺基亲水侧链修饰 PBI, 如图 3(a) 所示, 调控膜内亲/疏水微相分离结构, 吡啶基、葡甲胺基树枝型多羟基和支化聚乙烯亚胺基多胺侧链将 PBI 膜内埃级非荷电通道尺寸拓宽到 6 nm、8 nm、10 nm, 降低了离子的传质阻力, 并通过侧链相互作用与氢键作用的耦合, 在非荷电离子通道内构筑氢键桥接、树枝型支化网状和质子化链段型支化网状等微结构, 阻碍钒离子渗透, 从而在提高膜离子传导率的同时, 确保高离子选择性, 并提高了稳定性。

通过共价修饰非荷电亲水侧链可诱导微相分离, 但制备过程较复杂。因此, Xiong 等^[29]通过超分子氢键相互作用模拟共价键, 使诱导剂三(2-氨基乙基)胺“侧链”接枝到聚合物链上, 如图 3(b) 所示, 在溶剂蒸发过程中自发诱导伪微相分离结构, 构建了快速且选择性高的离子传导通道。当用酸性电解质替换膜内诱导剂后, 膜内形成了从数百纳米到

几微米不等的孔通道, 酸掺杂水平和吸水率显著提高。为了减弱 PBI 主链和超分子侧链之间的相互作用, 使用三乙醇胺替代三(2-氨基乙基)胺, 更容易形成离散的大尺寸亲水性纳米相, 促进了质子传导^[30]。

除了修饰非荷电亲水侧链, 将非荷电膜超薄化也能有效缩短离子传导途径和降低传质阻力。Wan 等^[31]将 7 μm 致密 PBI 膜夹在两层 10 μm 聚丙烯腈静电纺丝纳米纤维膜之间, 结构如图 3(c), 在不改变离子选择性的前提下快速降低面电阻, 同时纳米纤维膜提供了良好的机械支撑。Bui 等^[32]将 1 μm 交联 PBI 膜夹在 2 层 20 μm 多孔 PBI 膜形成三层结构, 实现了高传导性(51 mS/cm)、低面电阻(81 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)、低钒离子渗透率($2.73 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$, 较 Nafion 212 膜降低约 150 倍)。Shi 等^[33]通过 PBI 与均苯三甲酰氯之间溶剂诱导和交联反应的协同效应诱导相分离, 制备了亚 10 μm 厚 PBI 膜, 构建了相对松散的三维网状交联结构, 缩短了离子传导路径、提高了机械强度, 实现了超低面电阻、超低钒渗透率。

2.2.2 预溶胀膜设计

预溶胀通过破坏 PBI 分子链间氢键, 增加自由体积, 形成连续的离子传导通道, 是提高离子传导率的有效策略^[34]。Peng 等^[35]采用 85% 浓磷酸预溶胀 PBI 膜, 再浸泡于 3.0 mol/L H_2SO_4 , 使膜中每 mol 聚合物重复单元掺杂 2.5 mol 硫酸(即 2.5 mol/PRU)。Ikhsan 等^[36]研究 PBI 膜硫酸预处理条件的影响, 发现高温处理对膜离子传导率影响较小, 而将酸浓度提高至 12 mol/L 时, 离子传导率从 ~1 mS/cm 提高至 12 mS/cm, 归因于高浓度酸破坏了分子链堆积, 形成了连通离子通道。Su 等^[37]系统对比了 10 种酸预处理 PBI 膜的效果, 如图 3(d) 所示, 发现高浓度强酸可有效溶胀膜结构, 离子传导率与酸浓度呈正相关, 而弱酸(酸性低于甲酸)无法形成有效离子通道。碱性溶液也可以溶胀 PBI 膜。Noh 等^[38]发现 PBI 膜在 4 mol/L KOH 中碱吸收量高于 4 mol/L NaOH, 预处理后离子传导率从 5.9 mS/cm 增至 56.4 mS/cm。Hampson 等^[39]研究不同氢氧化物(从 LiOH 到 CsOH)溶液预处理对 PBI 膜的影响, 发现其溶胀通常随着碱阳离子大小的增加而增加, 其中 NaOH-KOH 混合溶液可实现最佳溶胀效果, 最大限度减少电池容量衰减。

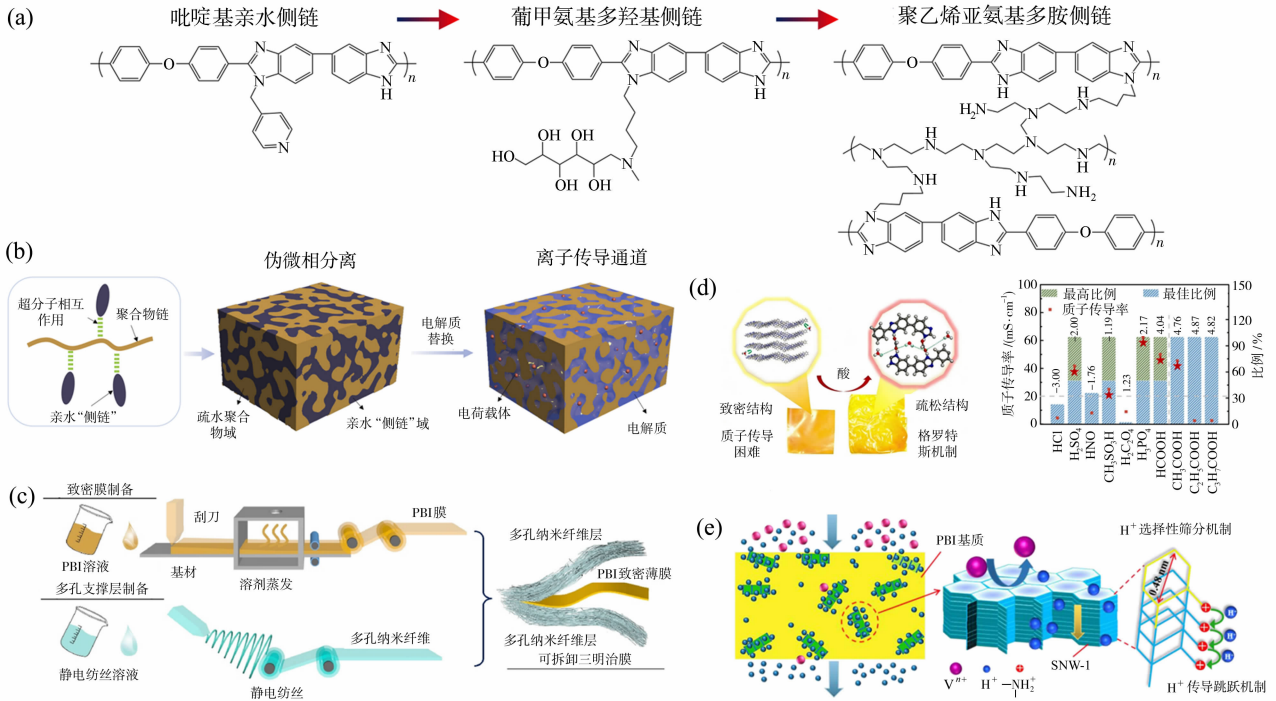


图 3 PBI 基非荷电膜设计: 非荷电亲水设计^[26-28] (a); 超分子氢键设计^[29] (b); 分离层超薄化设计^[31] (c); 预溶胀设计^[37] (d); 多孔材料混合基质膜设计^[40] (e)

Fig. 3 Design of PBI-based uncharged membranes: uncharged hydrophilic design^[26-28] (a); supramolecular hydrogen bond design^[29] (b); ultra-thin separation layer design^[31] (c); pre-swelling design^[37] (d); porous material-based mixed matrix membrane design^[40] (e)

2.2.3 多孔材料基混合基质膜设计

利用多孔材料[金属有机骨架(MOF)、分子筛、COF 等]的固定有序孔可构建窄离子通道, 精确筛分质子和氧化还原活性离子, 以实现膜兼具超低氧化还原活性离子渗透率、极低面电阻和超高稳定性^[41]。将多孔材料以分散相添加到 PBI 基质连续相中, 结合 PBI 和多孔材料的优点, 可构建低阻窄离子通道, 有效提升膜的离子选择性。Di 等^[40]采用孔径为 0.48 nm 的 COF 材料设计制备了 COF 质子渗透选择性膜, 如图 3(e) 所示, 实现了精确的水合质子(< 0.24 nm)/钒离子(> 0.6 nm)筛分, 可实现高效质子传导和阻挡钒离子的渗透, 从而实现了超低的钒离子渗透率和极低的面电阻。

3 PBI 基多孔膜

多孔结构设计可以在不改变 PBI 膜原有稳定性的情况下, 通过吸收电解液形成连续离子通道, 具有传质阻力低、制备成本低等优势。为平衡传导性和选择性, 多孔膜应满足以下要求: 1) 合适的窄孔径可以选择性传导离子; 2) 互连孔结构和高孔隙率

可以构建低传质阻力通道; 3) 高稳定性可以保证长寿命。

3.1 相转化法设计

相转化法通过调节聚合物-溶剂-非溶剂的热力学和动力学, 实现多孔结构的可控制备, 核心参数包括聚合物浓度、凝固浴组成、温度等。Yuan 等^[42]通过相转化法制备海绵状 PBI 多孔膜, 由相对致密的皮层和微米级孔支撑层组成, 结构如图 4(a) 所示, 孔中掺杂的酸保证了高离子传导率, 同时质子化正电荷孔壁可以排斥钒离子, 确保高离子选择性。Luo 等^[43]研究相转化条件(包括聚合物溶液黏度、水蒸气的相对湿度、温度以及暴露时间等)的影响, 所得多孔 PBI 膜由局部含孔表层和 2 μm 均匀孔亚层组成。降低聚合物黏度并同时减少暴露在水蒸气中的时间可以增加孔亚层的互连性, 实现膜在 4.0 mol/L H₂SO₄ 中酸吸收量高达 6 meq/g, 离子传导率约 36 mS/cm。Qiao 等^[44]提出盐诱导相转化策略, 在凝固浴中添加无机盐, 通过调控离子强度改变相分离速率, 实现膜结构从指状孔转为海绵状孔, 结构如图 4(b), 在保持高孔隙互连性的同时显

著提高离子选择性。Liu 等^[45]结合支化 PBI 和相转化法,通过支化结构增加自由体积来促进离子传导,并辅以 $MgCl_2$ 凝固浴,调控海绵状孔结构和皮层厚度,有效降低钒离子渗透。Lu 等^[46]调控溶剂

后处理过程中的内聚力和溶胀力优化孔结构,通过控制溶剂种类、组成以及蒸发时间等,在保持高度互连性以确保高离子传导率的同时,有效减小孔径以提高离子选择性,制得多种多孔膜。

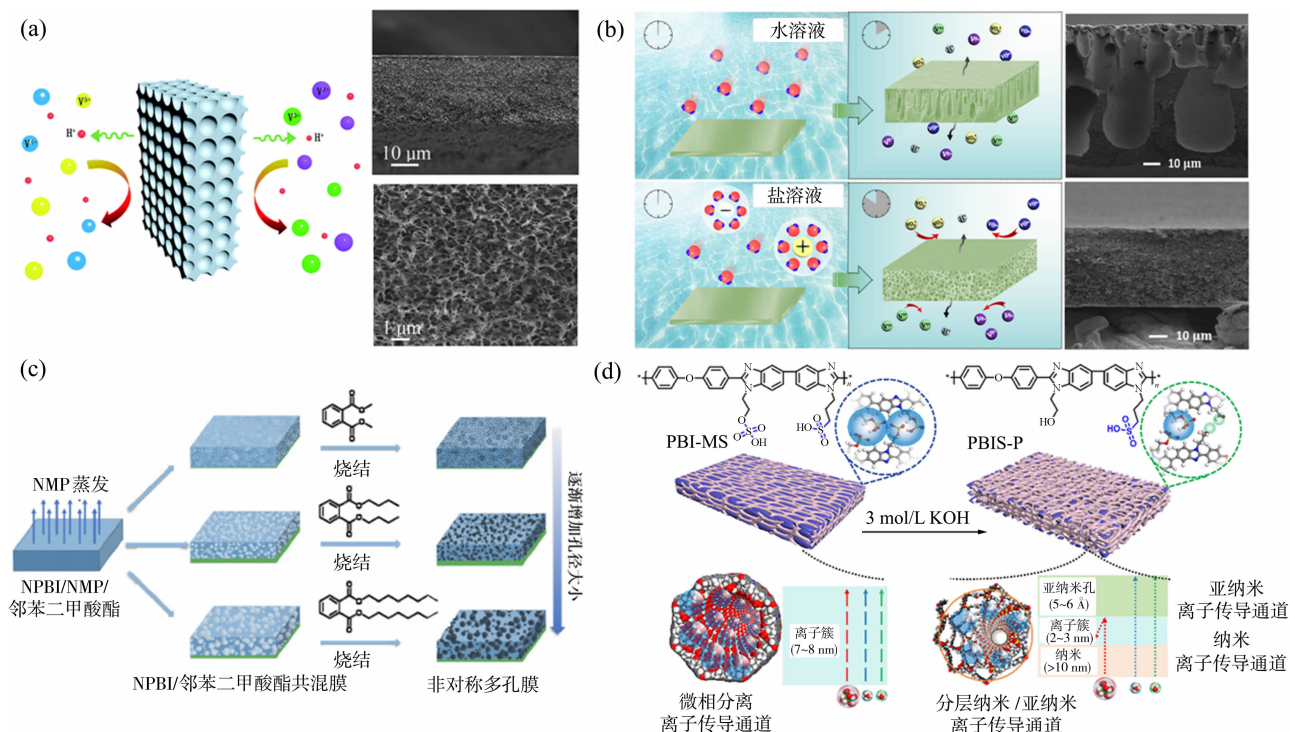


图4 PBI基多孔膜设计:蒸汽诱导相转化设计^[42](a);盐诱导相转化设计^[44](b);酯基模板设计^[50](c);水解侧链设计^[51](d)

Fig. 4 Design of PBI-based porous membranes; vapor-induced phase inversion design^[42](a); salt-induced phase inversion design^[44](b); ester-based template design^[50](c); side-chain hydrolysis design^[51](d)

3.2 模板法

3.2.1 硬模板设计

通过定向去除膜内硬模板可形成孔结构,实现孔径与分布的精准调控,其中硬模板具有尺寸均一性高的优势,能准确控制其大小和形貌。Zhou 等^[47]以 Fe_2O_3 纳米颗粒为硬模板,经酸刻蚀后在膜内形成 4~25 nm 介孔结构,有助于高效的质子传导,同时 Donnan 效应和闭孔结构协同作用有效降低了钒离子传导。通过控制硬模板与 PBI 的相分离机理,也可以构建一体化非对称膜。当溶剂蒸发过程中硬模板浓度增加,诱导聚合物溶液相分为富聚合物和贫聚合物相,溶液的表面张力平衡被破坏,硬模板趋向于向下扩散,当膜固化后去除硬模板,在两侧分别形成致密皮层和大孔亚层。Che 等^[48]采用单分散 SiO_2 固体球和 3 mol/L NaOH 溶液分别作为模板和蚀刻剂来调控非对称 PBI 膜的多孔结构。非对称多孔 PBI 膜表现出增加的硫酸吸收、低面电阻、超低钒离子渗透率和优异的机械强度。

3.2.2 软模板设计

利用软模板分子间或分子内的弱相互作用,形成不同空间结构特征的聚集体,再定向去除膜内软模板,从而控制多孔膜内孔结构。Peng 等^[49]以邻苯二甲酸二丁酯为致孔剂,制得薄皮非对称膜,其中 4.9 μm 超薄致密层阻挡钒离子、亚层互连大孔(孔隙率达 74.9%)显著降低面电阻。Yang 等^[50]进一步通过烧结法去除邻苯二甲酸酯类模板,调控模板分子结构以改变超薄致密层和孔隙率,制得具有 4.3 μm 致密层与 0.25 μm 孔径支撑层的非对称 PBI 膜,如图 4(c)所示,使其具有低面电阻(0.139 $\Omega \cdot cm^2$)和低钒离子渗透率($3.2 \times 10^{-9} cm^2/min$)。通过选择性去除聚合物侧链也能在膜中形成连续纳米级孔结构。Pang 等^[51]水解 PBI 侧链上硫酸酯基团转化为羟基,在膜内诱导形成亚纳米孔(3.1~5.5 \AA , 1 $\text{\AA}=0.1 nm$),通过尺寸筛选效应显著降低钒渗透,同时磺酸基团保留在较小的纳米离子簇中,构建了强氢键网络(0.97 \AA),结构如图 4(d), H^+ /

V^{n+} 离子选择性高达 $1.89 \times 10^{11} \text{ mS} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$, 较 Nafion 212 提高 3 个数量级。

4 PBI 基膜在不同类型 AAFB 中的应用

4.1 全钒液流电池

表 1 简要描述了已开发的全钒液流电池 (VFB) 是目前最成熟的 AAFB 体系, 其通常以 $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 为支撑电解质, 通过不同价态的钒离子 (V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} 和 VO_2^+) 之间的相互转化来实现电能储存功效。理想的 VFB 膜需要具备以下特征: 1) 低钒离子渗透率确保高离子选择性、CE 和容量保持率; 2) 适用于 6 mol/L H^+ 体系的高质子传导性可降低电池的电阻和过电位, 从而提高电池的 VE; 3) 优异的化学稳定性、高机械强度, 确保膜在强酸 ($3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$)、强氧化性 (VO_2^+) 条件下长期稳定运行。其中, 李先锋课题组^[42]以芳醚型 PBI(OPBI) 为基质, 利用相转化法制备了系列 PBI 基多孔膜, 开发的海绵状多孔膜应用于 VFB 中, 能在 $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$

下实现能量效率 (EE) 超过 81%, 且在超过 13 000 次循环中保持稳定的性能, 进一步组装至 kW 级电堆中, 在 $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下可连续充放电 100 次。如图 5(a) 所示, 进一步基于不相容溶剂的界面聚合物交联策略诱导形成 $1.8 \sim 5.4 \text{ \AA}$ 的准有序亚纳米级网状结构, 制得具有超薄纳米级分离层、高机械强度、厚度 $3 \mu\text{m}$ 的 PBI-均苯三甲酰氯 (TMC) 膜 (PT 膜), 实现了高电荷载流子渗透性和高选择性, 显著提高了在不同 AAFB 体系在 $EE \geq 80\%$ 对应的最大电流密度, 其中 VFB 体系提高至 $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、钒-甲苯胺蓝体系提高至 $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 显著提升了输出功率^[52]。如图 5(b) 所示, 本课题组提出在 OPBI 内共价锚定含端胺基支链的聚倍半硅氧烷 (A_8T_8) 基纳米笼结构, 制得 CPBI- A_8T_8 膜, 在多胺基支链形成的非荷电宽亲水区域中, 耦合约 0.5 nm 笼形孔结构构筑的筛分微结构, 在强化传质的同时, 实现钒离子和质子的精确分离, 钒离子渗透率相比 Nafion 降低了 3 个数量级, 提高了膜的离子选择传导性和稳定性^[53]。其组装的 VFB 在 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下 EE 达 79.8%, 且稳定运行超过 7 000 次 ($> 300 \text{ d}$)。

表 1 PBI 基膜在不同类型 AAFB 中的性能

Table 1 Performances of PBI-based membranes in different types of AAFBs

AAFB 体系	膜	氧化还原活性物质渗透率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	面电阻/ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	电流密度/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	CE/%	VE/%	EE/%	循环次数
VFB	PT@1 min ^[52]	$1.30 \times 10^{-10} (VO_2^+)$	0.009	200	97.6	88.5	86.4	1 000
	CPBI- A_8T_8 -50 ^[53]	$7.82 \times 10^{-11} (VO_2^+)$	0.26	200	99.4	80.3	79.8	7 000
	S-PBI-100 ^[54]	$7.87 \times 10^{-8} (Fe^{3+})$ $2.14 \times 10^{-8} (Cr^{3+})$	0.69	80	98.2	84.7	83.2	1370
ICFB	SNPBI-1.42 ^[55]	$7.62 \times 10^{-8} (Fe^{3+})$ $4.38 \times 10^{-8} (Cr^{3+})$	0.34	80	96.8	91.2	88.3	1 600
钒-萘醌基 AOFB	PBI 30 ^[56]	在测试时间内未检测到	0.44	40	99.2	70.7	70.1	100
钒-亚甲基蓝基 AOFB	PBI-15 ^[57]	$7.91 \times 10^{-10} (MB)$ $2.74 \times 10^{-9} (V^{3+})$	—	40	99.5	86.6	86.1	100

4.2 铁铬液流电池

铁铬液流电池 (ICFB) 以 $2 \sim 3 \text{ mol/L HCl}$ 为支撑电解质, 以可溶性 Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 Cr^{2+}/Cr^{3+} 分别作为阳极电解液和阴极电解液。与 VFB 相比, ICFB 的电解液成本更低、可操作温度范围更宽 ($-20 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$)。在基于全氟磺酸膜的 ICFB 中存在严重的铁铬离子交叉污染, 导致 CE 低、容量衰减快。尽管混合铁/铬电解质可以缓解短期循环过程中的交叉问题, 但由于 Fe^{3+} 固有强亲和力, 导致长期运行中交叉污染问题仍无法彻底解决。理想的

ICFB 膜需要具备以下性能特征: 1) 低铁、铬离子渗透率确保高离子选择性、CE 和容量保持率; 2) 由于 ICFB 体系中 H^+ 浓度为 $2 \sim 3 \text{ mol/L}$, 明显低于 VFB 体系, 因此对质子传导率要求更高, 需要确保高电流密度下能高 VE 运行; 3) 优异的化学稳定性、高机械强度, 确保膜在强酸 ($2 \sim 3 \text{ mol/L HCl}$)、较强氧化性 (Fe^{3+}) 条件下长期稳定运行。如图 6 (a) 所示, Wang 等^[54]通过共聚法制备磺化聚-2,2'-(对苯基)-5,5'-二苯并咪唑 (S-PBI), 精确控制主链的磺化度, 通过酸碱对作用促进膜内质子传导并

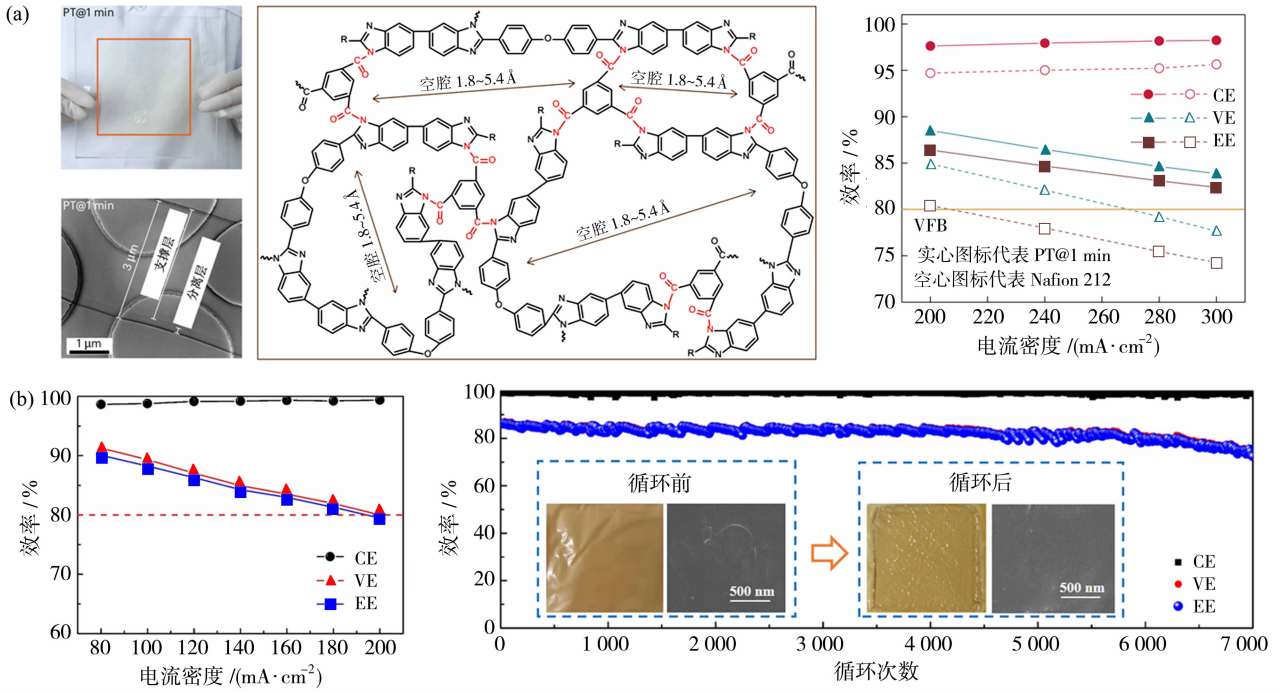


图 5 PT 膜^[52] (a) 和 CPBI-A₈T₈ 膜^[53] (b) 组装的 VFB 性能

Fig. 5 Performances of VFB assembled with PT^[52] (a) and CPBI-A₈T₈^[53] (b) membranes

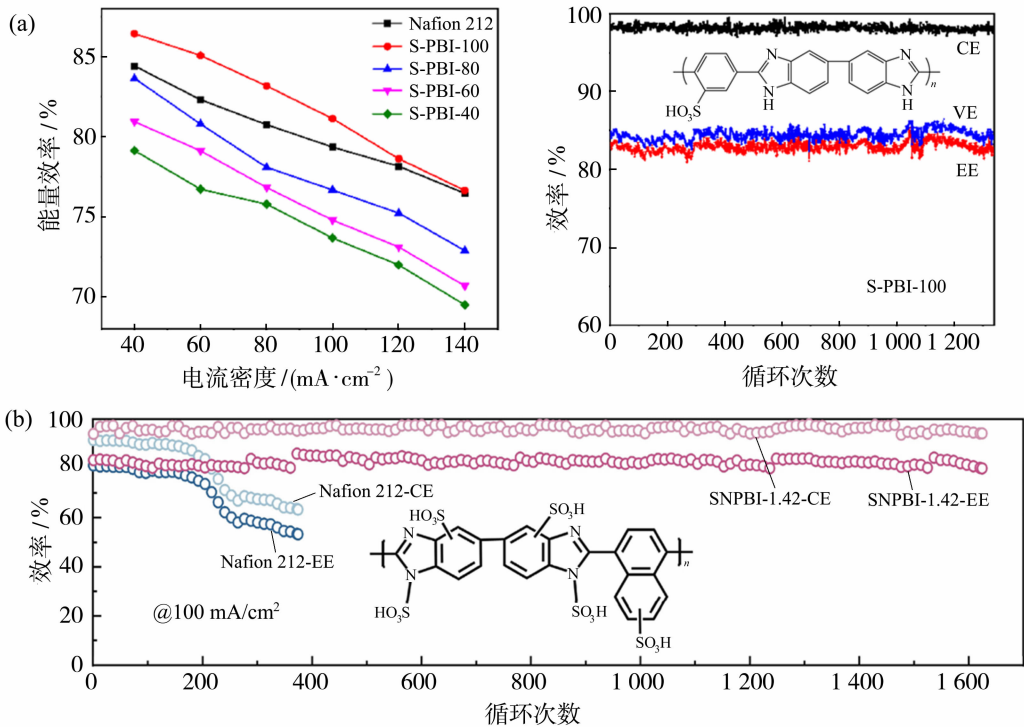


图 6 S-PBI 膜^[54] (a) 和 SNPBI 膜^[55] (b) 组装的 ICFB 性能

Fig. 6 Performances of ICFB assembled with S-PBI^[54] (a) and SNPBI^[55] (b) membranes

有效排斥铁铬离子交叉。与 Nafion 212 膜相比,磺化 PBI 膜具有相当的离子传导率,Fe³⁺ 和 Cr³⁺ 渗透率降低 1 个数量级以上,其组装的 ICFB 在 80 mA/

cm² 下 CE 为 98.2%,EE 为 83.17%。在原位和异位稳定性测试后,磺化 PBI 膜没有观察到化学降解。如图 6(b) 所示,Song 等^[55] 直接磺化萘基 PBI

(SNPBI),通过磺酸基团提高膜的吸水率,促进了质子传导,同时刚性聚苯并咪唑和萘环减轻了磺酸基团引起的机械性能下降,保证了膜在运行过程中的化学稳定性。与 Nafion 212 相比,SNPBI 膜表现出相对较高的 IEC、高吸水率和低溶胀率,Fe³⁺ 和 Cr³⁺ 渗透率分别为 $7.62 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $4.38 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。高离子选择性归因于咪唑基团质子化引入的 Donnan 效应,提高了电池性能。其组装的 ICFB 在 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下 CE 为 97.55%,EE 为 86.88%,且在 1 600 个循环中 EE 保持超 80%。

4.3 水系有机液流电池

水系有机液流电池(AOFBs)具有以下显著优势:1) 氧化还原活性物质由碳、氢、氧、氮等基本元素构成,不受矿产资源制约,易于放大生产以降低生产成本;2) 有机类电解质分子可以实现单分子多电子转移,有效提高电池能量密度;3) 其构成环境友好,且回收成本相对较低;4) 自放电现象极少,适用于调频场景。

理想的 AOFB 膜需要具备以下性能特征:1) 由于 VFB、ICFB 两侧可采用相同电解质,交叉污染导致的容量衰减可恢复,而 AOFB 两侧电解质

不同,交叉污染导致的容量衰减难以恢复,因此要求有机氧化还原活性物质渗透率极低和高离子选择性,以确保高 CE 和极低容量衰减;2) 满足于不同 H⁺ 浓度体系的高质子传导率以确保高 VE;3) 高化学稳定性、高机械强度以确保膜在强酸性、高浓度有机电解液腐蚀条件下长期稳定运行。如图 7(a)所示, Park 等^[56]评估了 mPBI 均质膜和 Nafion 膜的传导机制,由于 mPBI 膜中的分子链距离在 0.5~2 nm 范围内,而 Nafion 大亲水结构域中的链距为 4 nm,导致 mPBI 膜未检测到蒽醌-2,7-二磺酸(2,7-AQDS)和 VOSO₄ 渗透,而 Nafion 对应的渗透率分别为 $3.81 \times 10^{-11} \text{ cm}/\text{s}$ 、 $8.15 \times 10^{-9} \text{ cm}/\text{s}$,因此 mPBI 膜的极低渗透率确保了钒/2,7-AQDS 基 AOFB 极低自放电速率。15、30 和 45 μm 厚的 mPBI 膜组装的 AOFB 在 100 次循环后显示出小于 3% 的容量衰减率,特别是 30 μm 厚时,在 100 次循环内 EE 为 70.1% 和放电容量保持在 10.6 A·h/L。如图 7(b)所示, Chen 等^[57]以 OPBI 为基质,通过改变相转化过程中铸膜液内聚合物浓度,控制表皮层的形貌和厚度,优化多孔 PBI 膜离子选择性与传导性,其组装的钒-亚甲基蓝基 AOFB 在

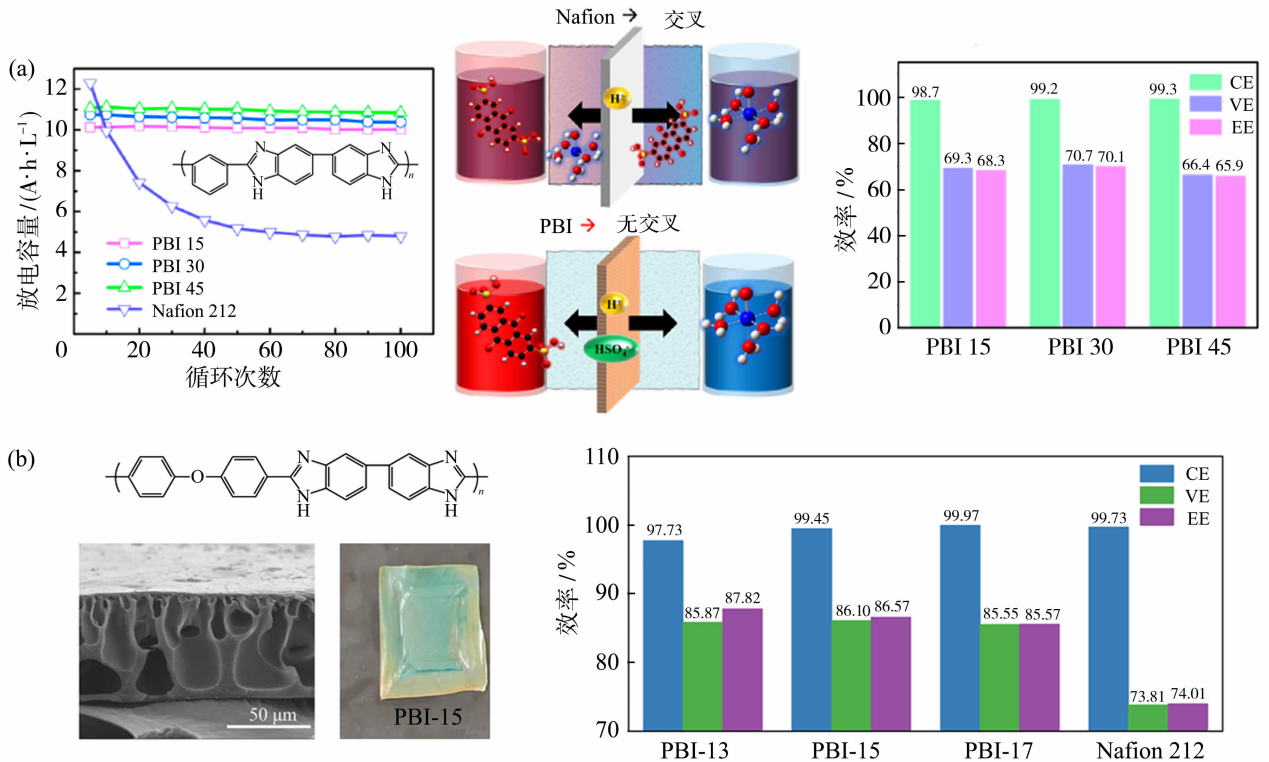


图 7 mPBI 膜组装的钒-蒽醌基 AOFB 性能^[56] (a); OPBI 膜组装的钒-亚甲基蓝基 AOFB 性能^[57] (b)

Fig. 7 Performance of V/aquinoquinone-2,7-disulfonic acid assembled with mPBI membrane^[56] (a); performance of V/methylene blue AOFB assembled with OPBI membrane^[57] (b)

40 mA/cm² 下 CE 为 99.45%, EE 为 86.10%, 比 Nafion 212 膜高出 12%, 且亚甲基蓝利用率高达 97.55%。

5 总结与展望

本文系统综述了 PBI 基膜在 AAFB 中的研究进展, 明确了离子传导通道的构筑策略, 协同优化离子选择性、离子传导性和稳定性, 实现面电阻低于全氟磺酸膜且氧化还原活性物质渗透率数量级降低; PBI 基膜组装的 AAFB 表现出优异的电池性能, 特别是在 VFB 体系中, 实现可以在 300 mA/cm² 下 EE ≥ 80%, 且在 120 mA/cm² 下稳定循环超过 13 000 次, 能够减少电池极化、提高电池功率密度、确保长期稳定运行。尽管 PBI 基膜已取得显著进展, 仍需突破以下关键挑战:

1) 传质阻力优化: 现有 PBI 基膜的离子传导路径需要进一步缩短以降低出传质阻力, 如通过降低分离层厚度或有序化排列离子通道等方式, 同时需保证膜的离子选择性和机械性能满足电池长期运行需求。

2) 宽温区稳定性提升: 通过分子结构设计, 开发新型高分子量、可溶性、高抗氧化性 PBI 基质, 进一步提高其在低温下的离子传导性与高温苛刻环境下的抗氧化性, 满足不同气候区域的应用需求。

3) 多体系适配性: 针对不同 AAFB 体系活性物质溶剂化尺寸、电荷性质及电解液环境差异性, 通过分子模拟与实验结合, 精准调控膜内离子通道微结构, 实现活性物质/质子高选择性传导。

4) 低成本规模化制备: 现有 PBI 基膜的制备工艺多处于实验室阶段, 存在工艺复杂、成本较高、难以规模化等问题, 需开发低成本规模化制备技术, 大幅降低膜成本, 提升 AAFB 的技术经济性。

5) 机器学习辅助设计: 传统离子膜的开发依赖于劳动密集型的反复试验方法。采用机器学习通过构建数据集与关键性能预测模型, 集成且智能的高通量筛选 PBI 结构、预测 PBI 基膜的各种性能, 建立构效关系, 为下一代 PBI 基膜技术奠定可扩展的路径。

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: 6031-6074.

[2] 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: 24770-24798.

[3] Xia Y, Cao H, Xu F, *et al.* Polymeric membranes with aligned zeolite nanosheets for sustainable energy storage [J]. *Nat Sustain*, 2022, 5: 1080-1091.

[4] Chen Y, Xiong P, Xiao S, *et al.* Ion conductive mechanisms and redox flow battery applications of polybenzimidazole-based membranes [J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 595-617.

[5] Noh C, Jung M, Henkensmeier D, *et al.* Vanadium redox flow batteries using meta-polybenzimidazole-based membranes of different thicknesses [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2017, 9: 36799-36809.

[6] Zhou J, Zhong X, Takada K, *et al.* Auto-homogenization of polybenzimidazole composites with enhanced mechanical performance by air incorporation [J]. *Langmuir*, 2024, 40: 23780-23787.

[7] Xu Z, Wang Q, Guo L, *et al.* Porphyrin helical nanochannel-assembled polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid for fuel cells operating in a temperature Range of 25 ~ 200 °C [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 34: 2310762.

[8] Zhou X, Zhao T, An L, *et al.* The use of polybenzimidazole membranes in vanadium redox flow batteries leading to increased coulombic efficiency and cycling performance[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 492-498.

[9] 冯美佳, 刘功益, 张崇印, 等. 一种新型聚苯并咪唑阴离子交换膜的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50: 109-116.

[10] Shanahan B, Böhm T, Britton B, *et al.* 30 μm thin hexamethyl-*p*-terphenyl poly(benzimidazolium) anion exchange membrane for vanadium redox flow batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2019, 102: 37-40.

[11] Tang W, Yang Y, Liu X, *et al.* Long side-chain quaternary ammonium group functionalized polybenzimidazole based anion exchange membranes and their applications [J]. *Electrochim Acta*, 2021, 391: 138919.

[12] Du Y, Gao L, Hu L, *et al.* The synergistic effect of protonated imidazole-hydroxyl-quaternary ammonium on improving performances of anion exchange membrane assembled flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2020, 603: 118011.

[13] Ren X, Zhao L, Che X, *et al.* Quaternary ammonium

- groups grafted polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow battery applications[J]. *J Power Sources*, 2020, 457: 228037.
- [14] Jiang B, Hu L, Yan X, *et al.* A new long-side-chain sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) / polybenzimidazole (PBI) amphoteric membrane for vanadium redox flow battery[J]. *Chin J Chem Eng*, 2020, 28: 1918-1924.
- [15] Hu L, Du Y, Gao L, *et al.* Nanoscale solid superacid-coupled polybenzimidazole membrane with high ion selectivity for flow batteries[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 16493-16502.
- [16] Wang J, Xu W, Xu F, *et al.* A polybenzimidazole-covalent organic framework hybrid membrane with highly efficient proton-selective transport channels for vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2024, 695: 122470.
- [17] Yan H, Wei W, Li X, *et al.* Sulfonated ether-free polybenzimidazole membrane with fast and selective ion transport enabling ultrahigh cycle stability in vanadium redox flow batteries[J]. *Nano Energy*, 2026, 147: 111570.
- [18] Bui T, Shin M, Abbas S, *et al.* Sulfonated parapolybenzimidazole membranes for use in vanadium redox flow batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 15: e473.
- [19] Yan X, Dong Z, Di M, *et al.* A highly proton-conductive and vanadium-rejected long-side-chain sulfonated polybenzimidazole membrane for redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2020, 596: 117616.
- [20] 房庭旭, 逢博, 崔福军, 等. 高分散 COF 基离子传导膜提高全钒液流电池性能[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(4): 95-103, 112.
- [21] 李慧婷, 刘希阳, 龙俊, 等. 面向全钒液流电池用磺化支化聚苯并咪唑膜的构筑[J]. *材料工程*, 2025, 53(7): 201-211.
- [22] Dong Z, Di M, Hu L, *et al.* Hydrophilic/hydrophobic-bi-comb-shaped amphoteric membrane for vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2020, 608: 118179.
- [23] Chen D, Qi H, Sun T, *et al.* Polybenzimidazole membrane with dual proton transport channels for vanadium flow battery applications[J]. *J Membr Sci*, 2019, 586: 202-210.
- [24] Peng S, Wu X, Yan X, *et al.* Polybenzimidazole membranes with nanophase-separated structure induced by non-ionic hydrophilic side chains for vanadium flow batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 3895-3905.
- [25] Chen Y, Li A, Xiong P, *et al.* Three birds with one stone: Microphase separation induced by densely grafted short chains in ion conducting membranes[J]. *J Membr Sci*, 2022, 664: 121119.
- [26] 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.
- [27] 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: 15137-15144.
- [28] 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: 21112-21119.
- [29] Xiong P, Peng S, Zhang L, *et al.* Supramolecular interactions enable pseudo-nanophase separation for constructing an ion-transport highway[J]. *Chem*, 2023, 9: 592-606.
- [30] Xiao S, Xiong P, Sheng Z, *et al.* Overcoming the conductivity-selectivity trade-off in flow battery membranes via weak supramolecular interaction mediated pseudo-nanophase separation[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 66: 103226.
- [31] Wan Y, Sun J, Jian Q, *et al.* A detachable sandwiched polybenzimidazole-based membrane for high-performance aqueous redox flow batteries[J]. *J Power Sources*, 2022, 526: 231139.
- [32] Bui 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: e473.
- [33] Shi M, Lu W, Li X. A sub-10 μm ion conducting membrane with an ultralow area resistance for a high-power density vanadium flow battery[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 7: 7576-7583.
- [34] 王亚辉, 刘金字, 王丽华, 等. 不同酸质子化聚苯并咪唑膜的制备及钒电池应用[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(6): 129-137.
- [35] Peng S, Yan X, Zhang D, *et al.* A H_3PO_4 preswelling strategy to enhance the proton conductivity of a H_2SO_4 -doped polybenzimidazole membrane for vanadium flow batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 23479-23488.
- [36] Ikhsan M M, Abbas S, Do X, *et al.* Polybenzimi-

- dazole membranes for vanadium redox flow batteries; Effect of sulfuric acid doping conditions[J]. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134902.
- [37] 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.
- [38] Noh C, Serhiichuk D, Malikah N, *et al.* Optimizing the performance of meta-polybenzimidazole membranes in vanadium redox flow batteries by adding an alkaline pre-swelling step [J]. *Chem Eng J*, 2021, 407: 126574.
- [39] Hampson E, Duburg J, Casella J, *et al.* A simple approach to balancing conductivity and capacity fade in vanadium redox flow batteries by the tunable pretreatment of polybenzimidazole membranes [J]. *Chem Eng J*, 2024, 485: 149930.
- [40] Di M, 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.
- [41] 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: e202413046.
- [42] Yuan Z, Duan Y, Zhang H, *et al.* Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(2): 441-447.
- [43] Luo T, David O, Gendel Y, *et al.* Porous poly (benzimidazole) membrane for all vanadium redox flow battery[J]. *J Power Sources*, 2016, 312: 45-54.
- [44] Qiao L, Zhang H, Lu W, *et al.* Advanced porous membranes with tunable morphology regulated by ionic strength of nonsolvent for flow battery[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11: 24107-24113.
- [45] Liu X, Zeng D, Huang W, *et al.* Porous branched polybenzimidazole membranes with high ion conductivity and selectivity for vanadium flow battery [J]. *J Membr Sci*, 2025, 736: 124725.
- [46] 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.
- [47] Zhou Q, Zhang X, Zhang Y, *et al.* Tailored porous PBI membranes featuring efficient proton conduction pathways and multi-barrier systems for high-rate vanadium flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2025, 719: 123769.
- [48] Che X, Zhao H, Ren X, *et al.* Porous polybenzimidazole membranes with high ion selectivity for the vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2020, 611: 118359.
- [49] Peng S, Yan X, Wu X, *et al.* Thin skinned asymmetric polybenzimidazole membranes with readily tunable morphologies for high-performance vanadium flow batteries[J]. *RSC Adv*, 2017, 7: 1852-1862.
- [50] Yang E, Wang Y, Guo T, *et al.* Asymmetric porous polybenzimidazole membrane with tunable morphology for vanadium flow battery (VFB)[J]. *J Membr Sci*, 2025, 713: 123281.
- [51] Pang B, Chen W, Li T, *et al.* A hierarchical nano/sub-nano hybrid ion conduction channel induced by ion-cluster-confined hydrolysis for high ion selectivity in vanadium redox flow batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2025, 10: 4418-4427.
- [52] Liu X, Shi M, Liao C, *et al.* Ultrathin membranes prepared through interfacial polymer cross-linking for selective and fast ion transport[J]. *Nat Chem Eng*, 2025, 2: 369-378.
- [53] 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: 3430-3435.
- [54] Wang Y, Geng K, Tan Q, *et al.* Highly ion selective proton exchange membrane based on sulfonated polybenzimidazoles for iron-chromium redox flow battery[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5: 15918-15927.
- [55] Song P, Zhang Y, Du H, *et al.* Simply designed sulfonated polybenzimidazole membranes for iron-chromium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2025, 719: 123745.
- [56] 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.
- [57] Chen D, Liu G, Liu J, *et al.* Porous polybenzimidazole membranes with positive charges enable an excellent anti-fouling ability for vanadium-methylene blue flow battery[J]. *J Energy Chem*, 2022, 68: 247-254.

Research progress of polybenzimidazole-based membranes in acidic aqueous flow batteries

HU Lei^{1,2}, YAN Xiaoming¹, HE Gaohong¹

(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: Acidic aqueous flow batteries (AAFBs) have emerged as one of the preferred technologies for power system energy storage, thanks to their inherent safety, long cycle life, high efficiency, and environmental friendliness. As a key component of AAFBs, the membrane directly determines the overall operational efficiency of battery. However, commercial ion exchange membranes are difficult to simultaneously have high ion conductivity and high ion selectivity, which restricts the large-scale commercial application of AAFBs. Polybenzimidazole (PBI)-based membranes have been extensively researched and applied in AAFB due to excellent ion separation performance and stability under harsh conditions. This review systematically elaborates on the core characteristics and basic requirements of PBI-based membranes for AAFBs, focuses on summarizing the construction strategies of ion-transport channels in PBI-based membranes, and points out the key future development directions of PBI-based membranes, thereby advancing the industrialization of high-performance and low-cost AAFB technologies.

Key words: acidic aqueous flow batteries; polybenzimidazole; ion transport channels; membranes

天津大学王志教授团队 AM:

荷正电聚合物刷 MOFs 用于气体分离膜工业规模制造

高性能气体分离膜的规模化制造是实现高效气体分离与纯化的关键。混合基质膜(MMMs)的规模化制造在很大程度上受限于纳米填料在快速、非平衡加工条件下的分散不稳定性,该特性极易导致加工过程中产生不可控的填料团聚与多尺度界面缺陷。鉴于此,本文提出一种通用的“预占位-后激活”(POPA)策略,用于构建荷正电聚合物刷金属-有机框架(MOFs)材料。该策略赋予纳米填料双重稳定机制:一方面,通过静电-空间位阻效应确保其静态分散稳定性;另一方面,利用氢键驱动的界面互锁机制保证其在工业加工过程中的动态分散稳定。这两种机制的协同作用,确保了纳米填料在超薄选择层中实现无缝集成。基于自主设计建造的工业规模卷对卷刮涂生产线,首次实现了幅宽~1 m 的 MOF 基耐压 CO₂ 分离混合基质复合膜(MMCMs)的规模化连续制造,所制膜及膜组件在天然气脱碳与燃烧后碳捕集等工业相关压力条件下展现出优异的分性能。该工作突破了 MMCMs 规模化制造的关键瓶颈,标志着基于 MOF 的高效、低能耗膜分离技术从实验室创新向实际工业应用迈出了关键一步。

2026 年 3 月 6 日,该工作以“Positively Charged Polymer-Brush MOFs for Large-Area, Pressure-Resistant Gas Separation Membranes”为题发表在《Advanced Materials》期刊上。天津大学博士研究生杨毅、助理研究员原野、天津工业大学研究员孙玉绣为本文的共同第一作者,天津大学王志与天津工业大学乔志华、昆士兰大学侯经纬、加利福尼亚大学圣芭芭拉分校 Anthony K. Cheetham 为本文共同通讯作者。

本文亮点:1) 针对阻碍 MMCMs 规模化制造的“非平衡加工诱导填料失稳”难题,提出一种通用的“预占位-后激活”(POPA)策略,开发出一类兼具静态分散和动态加工稳定性的荷正电聚合物刷 MOF 材料。该类填料不仅能通过静电-空间位阻效应保持优异的静态分散稳定性,还能在应对快速溶剂蒸发引起的强对流扰动时,通过氢键驱动的界面互锁机制实现对多重聚集诱导力的自适应抵抗,确保其连续成膜过程中的动态稳定分散。2) 开发 MMCMs 规模化制造工艺,自主设计并建造工业规模卷对卷刮涂生产线。首次实现了宽幅~1 m 的耐压 CO₂ 分离 MMCMs 的规模化制造,系统验证了所制膜及膜组件在天然气脱碳与燃烧后碳捕集等工业相关压力条件下的分离性能。3) 基于两级膜分离工艺的技术经济评估显示,在相同分离目标下,规模化所制 MMCMs 相较于已报道实验室膜,能够将所需膜面积降低一个数量级以上,这充分展示了其在天然气脱碳及燃烧后碳捕集领域的巨大应用潜力。