储能材料与器件

多体系氧化还原液流电池离子传导膜：进展与挑战

杨振峰[1]，孙建军[1]，魏学文[1]，俞佳璐[1]，杨若岩[2]，赫海博[2]，吴静波[2]，牛　舒[2]
（[1]三峡新能源吉木萨尔发电有限公司，新疆 昌吉回族自治州 831700；[2]大连融科储能技术发展有限公司，辽宁 大连 116025）

摘　要：离子传导膜兼具阻隔正负极活性物质跨膜渗透和选择性传导载流离子的双重功能，是决定氧化还原液流电池能量效率、容量保持率和运行寿命的核心组件。本文围绕全钒、铁铬、锌基、水系有机及非水系有机等液流电池体系，梳理了膜材料在传导率、选择性、化学稳定性、机械强度和尺寸稳定性等方面的差异化需求，介绍了阳离子膜、阴离子膜、两性膜、多孔膜及复合膜等主要膜材料。综述了离子交换传导和离子筛分传导两种机制及其耦合协同方式，包括固定电荷传导、Grotthuss跳跃、亚纳米孔尺寸排阻和唐南排斥，解析离子交换传导、离子筛分传导及其耦合协同传质机制。分析了分子结构设计、微相分离与交联、表面界面功能层构筑、成膜溶剂与退火处理等策略对离子通道、选择性和稳定性的影响。指出离子传导率与活性物质选择性之间的固有权衡、非氟膜在强酸强碱及强氧化环境中的化学稳定性不足、膜溶胀与水迁移、新型膜规模化制备和电堆级验证困难等关键问题。本综述关键性提出，面向特定体系开展分子与孔道协同设计、发展离子交换-离子筛分耦合传质机制、引入抗氧化基团和交联网络提升非氟膜稳定性、优化成膜工艺并建立工艺-结构-性能定量关联，是突破现有瓶颈的有效路径。展望了多体系液流电池离子传导膜在精准设计、多性能协同优化、规模化制备和人工智能辅助开发等方面的发展方向，以推动氧化还原液流电池技术产业化。

关键词：氧化还原液流电池；离子传导膜；高性能膜；改性策略
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0832
中图分类号：TK 02　　文献标志码：A　　文章编号：2095-4239（XXXX）XX-1-27

Ion-conducting membranes for multi-system redox flow batteries: Progress and challenges

YANG Zhenfeng[1], SUN Jianjun[1], WEI Xuewen[1], YU Jialu[1], YANG Ruoyan[2], HE Haibo[2], WU Jingbo[2], NIU Shu[2]
([1]Three Gorges New Energy Jimsar Power Generation Co., Ltd., Changji Hui Autonomous Prefecture 831700, Xinjiang, China; [2]Dalian Rongke Power Co., Ltd., Dalian 116025, Liaoning, China)

Abstract: Ion-conducting membranes perform the dual functions of blocking cross-membrane permeation of active species between the positive and negative electrodes and selectively conducting charge-carrying ions, and are a core component determining the energy efficiency, capacity retention, and service life of redox flow batteries. This review focuses on all-vanadium, iron-chromium, zinc-based, aqueous organic, and non-aqueous organic redox flow battery systems, and reviews the differentiated requirements for membrane materials in terms

收稿日期：2026-09-22；修改稿日期：2026-10-23。
基金项目：中国三峡新能源（集团）股份有限公司科研项目（KJCX202500166）
第一作者：杨振峰（1973—），男，硕士，高级工程师，研究方向为液流电池储能技术，E-mail：yang_zhenfeng@ctg.com.cn ；通信作者：孙建军，高级工程师，研究方向主要为储能工程，E-mail：sun_jianjun@ctg.com.cn 。
引用本文：杨振峰, 孙建军, 魏学文, 等. 多体系氧化还原液流电池离子传导膜:进展与挑战[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-27.
Citation：YANG Zhenfeng, SUN Jianjun, WEI Xuewen, et al. Ion-conducting membranes for multi-system redox flow batteries: Progress and challenges[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-27.

of ionic conductivity, ion selectivity, chemical stability, mechanical strength, and dimensional stability. It introduces major membrane materials, including cationic membranes, anionic membranes, amphoteric membranes, porous membranes, and composite membranes. It reviews two mechanisms, ion-exchange conduction and ion-sieving conduction, and their coupled synergistic modes, including fixed-charge conduction, Grotthuss hopping, sub-nanometer pore size exclusion, and Donnan exclusion. It provides a detailed analysis of the ion exchange conduction, ion sieving conduction, and their coupled and cooperative mass transfer mechanisms. It analyzes the effects of strategies such as molecular structure design, microphase separation and crosslinking, construction of surface and interface functional layers, and casting solvent and annealing treatments on ion channels, selectivity, and stability. Key issues are pointed out, including the intrinsic trade-off between ionic conductivity and active-species selectivity, insufficient chemical stability of non-fluorinated membranes in strongly acidic, alkaline, and oxidizing environments, membrane swelling and water migration, and difficulties in scalable fabrication and stack-level validation of novel membranes. This review makes a crucial point that targeted molecular and pore co-design for specific systems, development of coupled ion-exchange and ion-sieving transport mechanisms, introduction of antioxidant groups and crosslinked networks to improve the stability of non-fluorinated membranes, optimization of membrane fabrication, and establishment of quantitative process-structure-performance relationships are effective paths to break through existing bottlenecks. Future directions are envisioned for ion-conducting membranes in multi-system flow batteries in terms of precise design, multi-property synergistic optimization, scalable manufacturing, and artificial intelligence-assisted development, so as to promote the industrialization of redox flow battery technology.

Keywords: redox flow battery; ion-conducting membrane; high-performance membrane; modification strategies

随着“双碳”战略目标深入推进，风电、光伏等可再生清洁能源的装机规模持续攀升，然而其发电的间歇性、波动性严重影响了电网安全及清洁能源的充分消纳[1-2]。因此，发展大规模、长周期、高安全性的储能技术，已成为保障新能源大规模并网和构建新型清洁电力系统的核心策略。与锂电池、抽水蓄能等主流储能技术相比，氧化还原液流电池（RFB）拥有功率与容量可独立设计、循环寿命长、安全性高、环境友好等显著优势，被视作电网级长时储能的理想选择，在新能源并网、电网调频及用户侧储能等方向具有广泛的商业化潜力[3]。

目前，氧化还原液流电池技术已形成多元化的发展方向[4]。按照电解液中活性物质体系划分，液流电池主要分为无机和有机两大类。无机类以技术最成熟、占据市场主导地位的全钒液流电池（VRFB）为代表，此外还包括铁基液流电池（IRFB）和锌基液流电池（ZRFB）等体系。水系有机液流电池（AORFB）则采用紫精、醌等具有优异氧化还原可逆性的有机化合物作为活性物质，因其分子结构易于通过化学修饰来调整性能，是当前重要的前沿研究方向。

离子传导膜是液流电池的关键材料，其作用是阻隔正、负极活性物质交叉渗透，选择性传导质子或其他离子以形成电池内部导通回路[5-7]。离子传导膜的性能直接决定电池的库伦效率、能量效率、循环寿命与系统成本。当前，膜材料的综合性能已成为制约各体系液流电池规模化发展的关键科学问题[8]。现有的商业化全氟磺酸膜（PFSA）虽具备优异的质子传导能力和化学稳定性，但仍受制于其成本高昂和活性物质选择性差。非氟膜在苛刻的电解液环境中化学稳定性不足，而常规多孔膜则面临难以兼顾传导性与选择性的难题[9-10]。并且，不同体

系液流电池的电解液环境对传导膜的化学结构、性能要求存在显著差异，使得通用型传导膜材料难以适配不同体系液流电池的应用场景，开发高性能传导膜材料面临着严峻挑战。

现有关于液流电池离子传导膜的综述多集中于全钒液流电池单一体系，或者部分综述虽然兼顾多种电池体系，但大多是对各体系进行独立分述，重点介绍膜材料种类与改性手段，缺少对不同体系间活性物质、电解液环境、传质驱动力、膜失效机制等内容的横向对照分析。这会使得“为何同一膜材料在不同体系中性能迥异”“何种传导机制在何种电解液环境中适用”等跨体系共性问题难以得到系统回答。本文不以膜材料种类罗列为主线，而以电解液环境-传质驱动力-膜失效模式的横向对照为分析框架。首先辨析不同体系活性物质渗透根源与膜失效模式的本质差异，据此归纳各体系对膜性能的定向化需求；进而从传导机制与化学结构的耦合出发，分析唐南排斥、尺寸排阻、Grotthuss 质子跳跃等作用的适用边界及其适配的电池体系；对膜材料在性能方面的不同需求进行了对比分析，总结了膜材料分类体系与优化改性策略。本文旨在通过跨体系比较揭示膜结构设计的体系依赖性规律，总结膜材料的分类体系与优化改性策略，并对其研发与规模化工程应用进行了展望，旨在为多体系液流电池隔膜的精准设计与性能优化研究提供参考与技术支撑。

1 离子传导膜的需求与挑战

离子传导膜的核心性能可以从电化学传导、离子选择性、化学稳定性及物理机械性能等多方面综合评价[11-12]。离子传导膜在液流电池中的核心性能是离子选择性与阻隔性能，包括活性物质渗透率和传导离子透过率[13-14]。理想的离子传导膜要求离子传导率高的同时，活性物质也能在高浓度电解质中保持良好的阻隔性。同时，离子交换容量越高通常选择透过性和导电性越强，但过高会导致膜溶胀、机械强度下降。膜面电阻或电导率直接决定电池欧姆损耗，显著影响电池的运行能耗与能量利用效率。机械强度与尺寸稳定性直接影响膜在电堆组装和长期运行中的可靠性[15]。膜在干湿转换和温度变化时的膨胀或收缩应尽量小且均匀。同时，液流电池电解液多为强酸或强氧化性体系，膜必须具备优异的化学稳定性，包括耐酸碱性、耐氧化性以及耐溶剂性等等[16-18]。

不同液流电池体系的电化学环境、活性物质种类存在本质区别，直接决定离子传导膜的载流类型、离子传输路径、物质交叉诱因以及膜的失效模式，这也是本文开展多体系横向对比分析的出发点。各体系在活性物质形态与电荷、电解液酸碱性/氧化性、主要载流离子、膜内离子传输机制、活性物质渗透驱动力、膜主要失效机制上差异显著。VRFB、IRFB 为酸性水系体系，依靠质子作为主要载流，但二者活性离子价态、离子尺寸、腐蚀性不同；ZRFB 可以在较宽的 pH 范围内工作，本综述选取研究最为广泛的碱性体系作为代表，以 OH^- 或 Zn^{2+} 为载流，同时面临锌枝晶的物理穿刺破坏；AORFB 的活性物质为有机分子，分子尺寸大但易吸附堵塞膜孔；AORFB 与 PSRFB 分别面对有机溶剂侵蚀与多硫阴离子穿梭问题。仅仅依靠单一膜改性策略很难适配全部体系，需要针对不同体系的失效根源开展定向膜结构设计。不同液流电池体系在电解液环境、活性物质特性、膜失效机制以及适配膜材料方面存在显著差异。为便于快速把握各体系全貌，表 1 汇总对比了各液流电池体系的活性物质、电解液环境、离子传输机制、膜失效模式、主流膜材料类别以及代表性研究路线。

1.1 全钒液流电池（VRFB）

全钒液流电池作为目前最为成熟的液流电池体系，以不同价态钒离子（V^{2+}/V^{3+} 和 V^{4+}/V^{5+}）分别作为正负极电解液活性物质，其核心原理是利用正负极电解液中钒离子的价态变化实现充放电，通过离子传导膜隔离正负极并传导质子以形成闭合回路。针对 VRFB 中离子传导膜的高质子传导率与低钒离子渗透率的双重平衡难题，近年来研究者们开展了大量研究[19]。Zhu 等采用非溶剂诱导相分离法制备了内部具有指状孔和表面具有亚纳米级孔（4.0-8.2 Å）的聚醚酰亚胺（PEI）多孔膜，并在 PEI 膜上逐层组装聚乙烯亚胺（PI）和木质素磺酸钠（SL）以构建双功能选择层[20]。通过尺寸筛分增强钒离子排斥，而内部指状孔促进快速质子传输。表面 SL 层的磺酸基团充当质子传输位点，促进快速质子传导。这种双重离子筛分和双重质子传导设计，通过孔道与化学结构的协同作用，实现了选择性与传导性的平衡，如图 1a 所示。Chen 等设计了

表1 不同液流电池体系的关键特征、膜面临的核心问题及主要研究路线

Table 1 Key features, membrane requirements and main research routes of different flow battery systems

电池体系	活性物质	电解液环境	主要载流离子	离子传输机制	活性物质渗透诱因	代表性膜材料	膜主要失效机制	代表性研究路线
VRFB 全钒液流电池	钒离子 V^{2+}/V^{3+}/VO^{2+}/VO_2^+（阳离子）	强酸性、高氧化性	H^+	质子跳跃、水合质子扩散；磺酸基团位点传导	浓度差驱动钒阳离子跨膜扩散；膜溶胀扩大孔道加速钒交叉	商用 Nafion 为基准；自研以非氟磺化芳香族膜为主，PBI 酸化膜、多孔离子传导膜等	强酸氧化降解；溶胀带来力学失效；官能团流失，选择性下降	阳离子 / 阴离子 / 两性膜、交联、复合增强、超薄选择层
ICFB 铁铬液流电池	Fe^{2+}/Fe^{3+}、Cr^{2+}/Cr^{3+}（金属阳离子）	稀盐酸酸性、腐蚀性	H^+	Donnan 排斥 + 质子位点传导；水合质子扩散	浓度梯度驱动 Fe、Cr 阳离子渗透；高温加剧扩散速率	多沿用耐酸质子交换膜（改性 Nafion / 耐氯聚芳醚）	酸性条件骨架 / 官能团氧化降解；过度溶胀力学衰减；循环后选择性衰减	电荷排斥、微孔筛分、耐酸耐氯刚性骨架改性
ZRFB 锌基液流电池	Zn^{2+}/$Zn(OH)_4^{2-}$；卤素 Br^-/I^-等阴离子	碱性（主流）/ 部分酸性；存在卤素物种	OH^-/Zn^{2+}（主流碱性，部分 H^+或者卤素）	氢氧根位点传导；尺寸筛分；两性膜双离子传输	卤素阴离子浓度差穿梭；锌离子迁移；膜大孔无法阻挡小分子卤素；锌枝晶物理挤压	阴离子交换膜（季铵、哌啶、吡啶等）为主，两性膜双离子传输，多孔致密层等	碱性水解腐蚀；锌枝晶物理穿刺破坏；卤素侵蚀膜骨架；膜面锌沉积堵塞孔道	耐碱膜、两性膜、致密阻隔层、溴捕获、复合涂层
AORFB 水系有机液流电池	醌、紫精、二茂铁等有机氧化还原分子（阳离子 / 阴离子）	酸性 / 中性 / 碱性多变	H^+、OH^-或盐离子（取决于活性物质）	载体离子依靠离子基团传导；依靠孔道筛分阻挡有机分子	有机分子浓度梯度扩散；有机分子吸附堆积在膜孔内	多孔离子传导膜与 COF/PIM 框架膜为主流	有机分子吸附堵塞离子通道；酸碱氧化还原环境下膜官能团降解；膜被有机分子溶胀塑化	固有微孔 / 框架膜、电荷 - 尺寸协同筛分膜
NAORFB 非水系有机液流电池	可溶性有机氧化还原分子	有机溶剂体系（DMF、乙腈、碳酸盐）	有机溶剂化离子	溶剂化离子在膜通道迁移	溶剂带动活性分子扩散；溶剂塑化扩大膜自由体积	交联耐溶剂骨架和超薄支撑层，尚无成熟商用品	有机溶剂溶胀塑化，膜基体溶解、力学溃散；离子通道扩大造成活性物种泄漏	交联改性、构建耐溶剂骨架、溶剂化离子通道、超薄支撑层
PSRFB 多硫基液流电池	多硫阴离子 S_n^{2-}、溴离子	水系中性 / 弱碱性	阳离子	阳离子定向传导；抑制阴离子扩散	浓度梯度驱动多硫阴离子穿梭；膜吸水溶胀形成自由水通道加速阴离子穿透	交联抑溶胀膜和阴离子阻隔致密层/复合涂层	吸水过度溶胀，自由水通道增多，选择性丧失；多硫化物化学侵蚀膜基体	交联抑溶胀、阴离子阻隔致密层、复合改性

注：VRFB 与 ICFB 同为质子传导酸性体系，但 VRFB 电解液氧化性更强，钒离子水合半径更小更易跨膜；ICFB 需要同时抑制 Fe、Cr 两种金属离子交叉，并且面临氯离子的腐蚀风险。ZRFB 与 PSRFB 均存在阴离子穿梭问题，但 ZRFB 同时叠加枝晶物理破坏，PSRFB 核心矛盾是抑制吸水溶胀。AORFB 与 NAORFB 活性物质均为有机物种，但前者是水环境下分子吸附堵孔，后者是有机溶剂造成膜基体塑化溶解。

一种高性能酸碱共混离子交换膜，通过将 H^+-SPEEK 转化为 Na^+-SPEEK，改善了亲水性磺化聚电解质的相容性[21]。如图 1b 所示，通过酸碱相互作用引起的内部交联网络实现了 SPEEK 和聚苯并咪唑（PBI）共混离子交换膜的离子选择性和质子传导性的良好平衡。

当前全钒液流电池所用离子传导膜仍面临多重性能挑战：（1）质子传导-钒离子阻隔性平衡：提升离子电导率往往伴随钒离子渗透加剧，抑制钒交叉渗透又会增大膜面电阻，难以同时实现高电导与高钒阻隔能力；（2）化学稳定性：在强酸性、高氧化电位电解液环境下，非氟类膜易发生官能团降解、骨架氧化老化，造成性能持续衰减；（3）成本问题：商用全氟磺酸膜价格高昂，而低成本非氟膜的综合性能尚难满足长期工况要求；（4）力学与尺寸稳定性：膜溶胀变形易出现膜结构缺陷，加剧钒离子跨膜泄漏，制约电池长循环寿命。这些挑战相互交织，共同构成了当前离子传导膜研发的核心难点。

VRFB 与 ICFB 同属酸性质子传导液流电池，但 VRFB 电解液氧化程度更高，钒离子水合尺寸更小，活性阳离子跨膜扩散驱动力更强。膜失效以化学氧化降解和溶胀导致选择性丧失为主，不存在金属枝晶穿刺风险，这一点区别于 ZRFB。VRFB 膜改性重点在于平衡质子传导与阳离子阻隔，无需考虑抗有机溶剂以及阴离子穿梭问题，与 NAORFB、PSRFB、ZRFB 的膜设计侧重点存在明显差异。

1.2 铁铬液流电池（ICFB）

铁铬液流电池正极采用 Fe^{2+}/Fe^{3+}电对，负极采

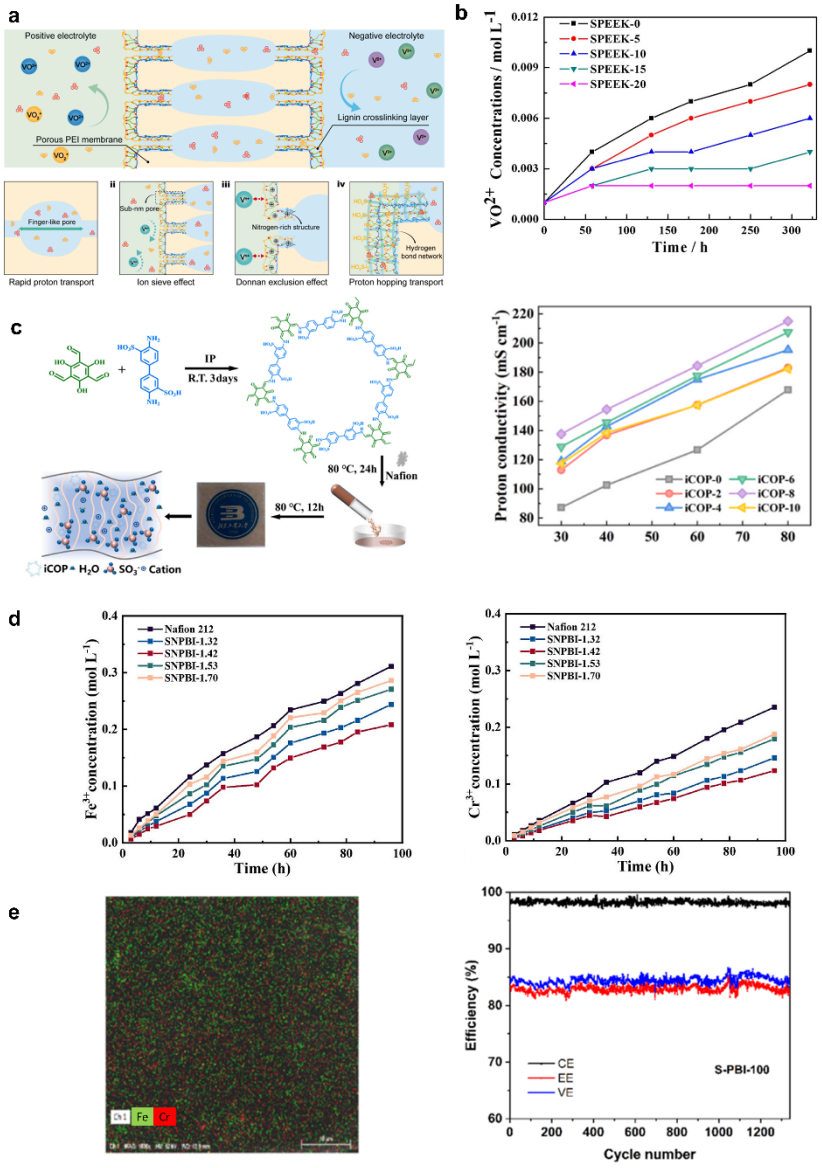


图1　(a)PEI-(PI/SL)膜的横截面及质子传导和钒离子阻挡的示意图[20]；(b)具有不同PBI含量的SPEEK-PBI共混膜的VO^{2+}浓度变化[21]；(c) iCOP-x膜的制备图，质子传导率以及能量色散X射线光谱图[23]；(d) Nafion 212和SNPBI-x的Fe^{3+}和Cr^{3+}渗透率对比图[24]；(e)在80 mA/cm²的电流密度下装配有S-PBI-100膜的ICFB长期稳定性测试[25]

Fig. 1　Schematic illustration of (a) cross-section of PEI-(PI/SL) membrane and proton conduction and vanadium ion blocking[20]; (b) VO^{2+} concentration variation of SPEEK-PBI blend membranes with different PBI contents[21]; (c) fabrication of iCOP-x membrane, proton conductivity, and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis[23]; (d) comparison of Fe^{3+} and Cr^{3+} permeability between Nafion 212 and SNPBI-x[24]; (e) long-term stability test of ICFB assembled with S-PBI-100 membrane at a current density of 80 mA/cm²[25]

用Cr^{2+}/Cr^{3+}电对，以盐酸为水系电解液，通过离子传导膜分隔正负极，由H^+传导形成导电通路，其标准电池电压为1.18 V。然而，其商业化进程受限于Cr^{2+}/Cr^{3+}电对反应动力学缓慢、严重的析氢副反应以及正负极活性物质交叉污染导致的电池容量和效率衰减等技术挑战[22]。Wang等采用界面聚合法合成了离子共价有机聚合物（iCOP）粉体，并将其制备成复合膜用于应对ICFB体系中的特殊电对，提高电池效率[23]。由于Donnan效应，复合膜中带正电荷的氨基减少了Fe^{3+}和Cr^{3+}离子的渗透，如图1c所示。ICFB的电解质溶液为稀盐酸体系，具有一定的腐蚀性，对离子传导膜的化学稳定性同样提出了相应的要求。Song等通过直接磺化法简便设计了一系列由刚性聚苯并咪唑和萘环组成的磺化聚

苯并咪唑膜（SNPBI-x）[24]。如图1d所示，该膜不仅减轻了离子渗透，还保证了运行中的化学稳定性；组装电池经1600余次循环后能量效率（EE）仍保持在80%以上。同样，Wang等通过简单的共缩聚反应将磺化共聚单体引入PBI基体中，磺化基团以精确控制的磺化度（SD）连接到聚苯并咪唑主链上，在原位和非原位稳定性测试之后，没有观察到S-PBI-100膜的化学降解，如图1e所示[25]。

ICFB中离子传导膜的性能挑战主要集中在以下几个方面：（1）离子选择性渗透平衡：提升质子传导率易加剧铁铬活性离子跨膜渗透，造成电池自放电与容量快速衰减，而强化离子阻隔作用又会增大膜面电阻，降低电压效率；（2）化学与尺寸稳定性：电池常在高温酸性条件下运行，非氟膜易发生官能团氧化降解，同时膜过度溶胀导致力学强度下降，长期循环下结构易失效；（3）成本与综合性能平衡：全氟磺酸膜稳定性好但造价高昂，低成本非氟替代膜虽价格优势明显，但长循环耐久性仍有待进一步验证，难以同时满足高电导、高选择性与长寿命要求。随着材料创新和工艺突破，如何解决选择性与传导性的矛盾并提升长期稳定性，将是ICFB发展的核心挑战。

ICFB同样以H^+作为载流离子，和VRFB传输机制类似，但电解液含氯离子，带来额外氯腐蚀风险。其活性物质为Fe、Cr金属离子，不易造成物理穿刺损伤，区别于ZRFB。相较于VRFB，ICFB体系氧化性略低，但需要同时阻挡两种不同金属阳离子的非对称迁移，Donnan电荷排斥效应在该体系可以发挥更大作用；而AORFB、NAORFB则不需要面对金属阳离子交叉的问题。

1.3 锌基液流电池（ZRFB）

锌基液流电池（ZRFB）研究主要包括锌-铁（Fe^{3+}/Fe^{2+}，0.77 V）、锌-空气、锌-碘（I^{3-}/I^-，0.536 V）、锌-镍、锌-溴（Br_2/Br^-，1.087 V）、锌-有机RFB等[26-30]。参与氧化还原反应的活性物质是Zn^{2+}或$Zn(OH)_4^{2-}$和金属锌，以金属锌沉积/溶解为负极电对的电解液体系具有较高的能量密度。锌离子可以在较宽的pH范围内工作，电化学反应速度也相对较快[31]。本综述选取研究最为广泛的碱性体系作为代表，碱性ZRFB电解液为浓碱环境，以OH^-作为主要载流离子。在ZRFB中，如图2a所示，描述了在不同pH环境中的锌电化学沉积的基本过程和突出问题[32]。充电过程中，Zn^{2+}或$Zn(OH)_4^{2-}$在电极表面还原形成锌核，即枝晶生长中心，随后以该中心为起点，在充放电循环中其表面产生快速离子消耗并产生浓度梯度，导致枝晶生长[32-34]。锌枝晶呈尖锐状，持续纵向生长极易刺穿隔膜，引发电池内部短路。锌沉积会同时发生在阳极表面和膜表面；在沉积-剥离循环中，锌从两处同时剥离，降低了锌的利用率与电池容量，加速性能衰减[35]。另外，卤素（如溴、碘）离子穿过隔膜到达锌阳极侧，会与金属锌发生不可逆的氧化还原反应，导致电池发生自放电和容量损失[36]。Hu等将烯烃连接的超微孔COF纳米片作为选择性离子传导层集成到碱性锌基液流电池的COF基膜中，制得高选择性COFs-M膜，表现出优异的化学稳定性[37]。如图2b所示，COFs-M膜展现出出色的OH^-传导能力，面电阻低至0.82 Ω cm^2，组装的碱性锌基液流电池能在高达320 mA/cm^2的电流密度下运行，实现81.56%的电压效率。此外，该电池在200 mA/cm^2的电流密度下能够保持超过350次循环的长循环稳定性，且无枝晶形成。

为有效抑制锌枝晶生长及卤素穿梭并保障电池稳定运行，适用于ZRFB的离子传导膜需满足以下核心要求：（1）高机械强度与抗穿刺性：离子传导膜必须具备较高的机械强度，能够有效阻挡尖锐锌枝晶的穿刺，抵御循环过程中带来的物理破坏；（2）高离子选择性：离子传导膜应具有优异的尺寸筛分能力，以阻隔卤素等离子跨膜迁移并允许Zn^{2+}等目标离子高效通过；（3）化学稳定性与抗腐蚀性：离子传导膜需在碱性或酸性电解液中保持化学稳定，防止化学腐蚀导致过早失效。研究者们通常使用膜结构改性来避免相应的负面影响。

ZRFB和VRFB、ICFB最大差异在于膜同时承受化学腐蚀与锌枝晶物理穿刺双重破坏；载流离子多为OH^-，以阴离子传导为主，和前两者质子传导机制不同。AORFB虽也可在碱性条件运行，但不存在金属沉积—枝晶生长带来的物理破坏。因此ZRFB膜除离子选择性之外，机械抗穿刺性能是其他水系液流电池体系没有的硬性指标。

1.4 水系有机液流电池（AORFB）

水系有机液流电池（AORFB）电解液一侧或两侧的氧化还原电对为有机物，近年来研究者们相继开发出醌基类、紫精类和二茂铁基类等体系[38-42]，

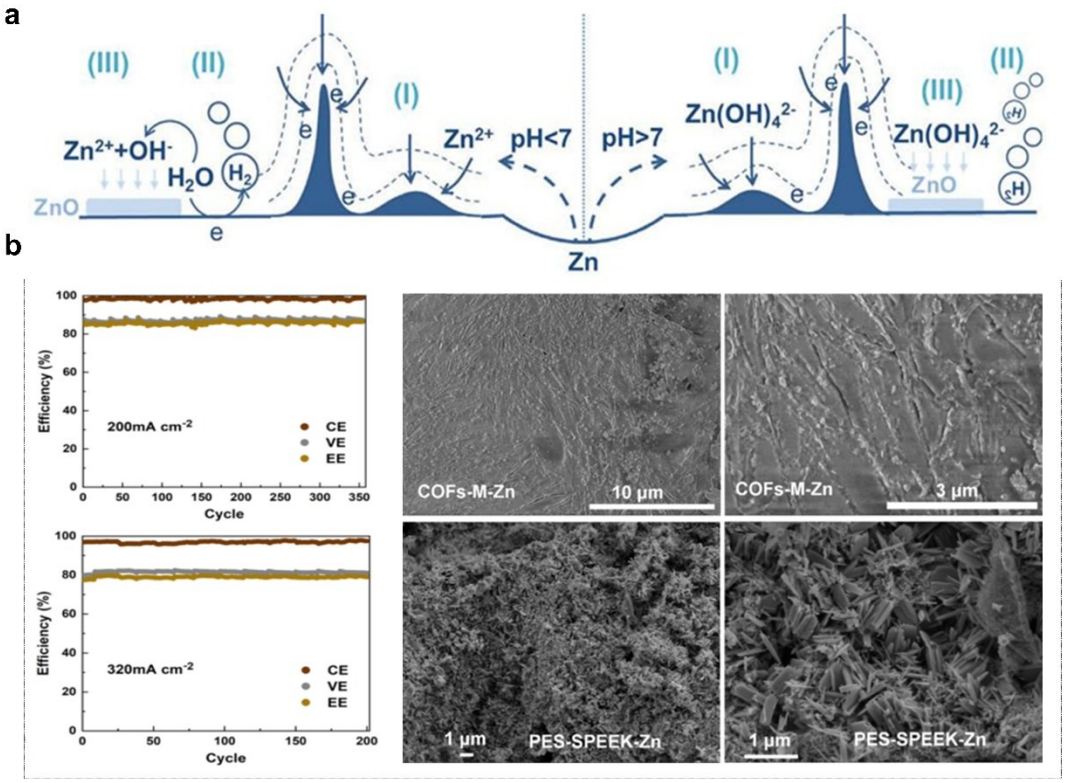


图2 (a)不同pH值下，锌电化学沉积过程示意图[32]；(b)COFs-M膜电化学性能及循环后锌沉积层[37]

Fig. 2 (a) Schematic illustration of zinc electrochemical deposition under different pH values[32]; (b) electrochemical performance of COFs-M membrane and zinc deposition layer after cycling[37]

参与氧化还原反应的活性物质是电极表面的有机分子。有机分子的溶解度是决定AORFB能量密度的核心因素，电解液中溶解度越高，有机分子越容易发生二聚、歧化等降解反应，部分有机分子在膜内堆积可能堵塞离子通道，阻碍H^+、OH^-等离子传输，导致电池内阻升高[43]。离子传导膜只让H^+、OH^-等载流离子通过，阻止有机活性分子交叉，避免自放电。同样，AORFB可以在酸性、中性和碱性环境中运行，这要求离子传导膜具备较高的抗腐蚀性能，以保证长时间的稳定运行。Zhang等采用π共轭扩展策略，将极性苯甲酸基团同时引入天然2-HNQ分子的活性C-H位置上，从而制得了具有不对称π共轭结构的萘醌衍生物BANQ，该衍生物表现出更高的电化学稳定性[44]。基于0.5 M浓度BANQ的AORFB具有25.63 Ah/L的容量和264 mW/cm^{2}的高输出功率密度。长期循环测试中，该电池容量衰减率低至每天0.062%，相较于天然萘醌衍生物有了显著提升。

离子传导膜作为AORFB的关键组件，膜材料的物理化学性质将会直接影响电池的性能和运行成本。目前市售离子传导膜无法直接适用于AORFB体系，理想的膜材料应具备以下特点：（1）良好的选择透过性：膜应具备良好的离子选择透过性，高效传导离子并且有效阻隔不同价态离子交叉污染，减少自放电和容量损耗。（2）低面电阻：低电阻有利于离子的快速传输，从而提高电池的效率。（3）优异的化学稳定性：在各种化学环境中长期稳定运行，离子传导膜需要能抵抗氧化、还原以及酸碱等环境的影响。

AORFB载流离子为H^+或OH^-，需要阻挡尺寸较大的有机活性分子，渗透诱因来自分子扩散和吸附堵孔，不同于VRFB/ICFB金属阳离子跨膜、ZRFB卤素阴离子穿梭。AORFB可适配宽pH窗口，但不存在金属枝晶、有机溶剂侵蚀问题，因此膜设计重点侧重尺寸-电荷协同筛分，抑制有机分子吸附，而不需要极高的抗穿刺能力和耐有机溶剂性能，这与ZRFB、NAORFB形成明显区分。

1.5 其他新兴液流电池体系

由于AORFB以水作为溶剂，易受到析氢析氧副反应的影响，狭窄的工作温度范围等问题使其应

用受限[45]。为了解决上述问题，使用有机溶剂为N, N-二甲基甲酰胺、乙腈以及碳酸盐类电解质等的非水系有机液流电池（NAORFB）是个可行方案[46-47]。有机溶剂可以提供更宽的电化学稳定性窗口，较低粘度和较高相对介电常数的有机溶剂有益于提高电解液的离子电导率。然而，因非水系电解质固有缺点而存在的粘度高、离子电导率低等问题使得电池性能受限[48]。NAORFB所适用的离子传导膜的开发面临重大挑战，离子传导膜须满足耐有机溶剂腐蚀、活性分子渗透率低、机械性能高等多项严格要求。因此，制备具有优异有机溶剂耐性、活性物种交叉少且离子电导率高的膜对于推进NAORFB技术至关重要。

多硫基液流电池（PSRFB）基于多硫化物和溴化物离子耦合配对，具有较高的电池开路电压（1.35 V）[49]。然而，多硫化物阴离子极易通过离子传导膜扩散至另一电解液，引起穿梭效应、副反应及容量快速衰减[50]。传统离子传导膜虽然具有较高的离子电导率，但其在电池工作过程中容易吸水膨胀，形成大量自由水通道，使多硫化物能够轻易穿透膜层，导致容量快速下降。因此，如何抑制膜吸水膨胀、限制自由水通道形成，同时保持较高的阳离子传导能力，是高性能离子传导膜设计的核心。

2 离子传导膜的传导机制

2.1 离子交换传导

离子交换传导与离子筛分传导是液流电池膜两类核心传质路径，二者并非完全独立，可通过结构设计实现耦合协同，也是本文重点解析的内容。离子交换传导机制通过膜基体上固定的电荷基团实现离子选择性传导，固定基团通常由固定离子和抗衡离子两部分构成。固定离子通过共价键键合在高分子骨架上，不能自由移动，决定了离子交换膜的基本带电性质。抗衡离子则以离子键结合在固定离子上，在溶液中可离解为自由移动的离子，并能与其他具有相同电荷的离子发生可逆交换。当膜与溶液接触时，膜吸附溶液中的同号离子并释放自身离子，实现离子的选择性传递，这种离子交换过程使得膜两侧产生离子浓度差异，驱动离子跨膜传输。常见阳离子交换基团包括磺酸基、羧酸基、磷酸基等，常见阴离子交换基团包括季铵基以及伯胺、仲胺、叔胺基等。

离子交换传导中，H^+和OH^-可借助氢键网络进行“跳跃”传导，即Grotthuss机制。以质子传导膜为例，阳极侧产生的质子在膜内通过与水分子形成的氢键网络，以水合氢离子形式在磺酸基之间依次跃迁传递，最终到达阴极与氧气结合生成水。该Grotthuss机制仅适用于特定条件下的质子/氢氧根，K^+、Na^+、金属离子等其余载流离子一般以水合离子扩散迁移为主，发生运载机制传导。Grotthuss机制传导效率高度依赖膜的水合状态和氢键网络的连通性。膜内氢键网络的强度与连续性成为决定离子传导速率的关键结构性因素。图3a研究表明，以离子传导机制为主的电化学反应过程，无论传导的是氢离子还是氢氧根离子，聚合物中含有丰富的极性官能团可以辅助形成增强的氢键网络，为离子传导提供快速传输通道，且该传导方式在较低离子交换容量下也可以实现优异的电导率[51]。

2.2 离子筛分传导

离子筛分传导机制是指膜内没有固定的离子交换基团，通过膜内纳米或亚纳米级孔道的物理尺寸排阻效应实现离子选择性传导。理想筛分膜不含固定离子交换基团；而在实际多孔筛分膜中，孔壁常带有极性或弱电荷位点，尺寸排阻效应与静电相互作用往往共存并协同调控离子传输。电导率由小尺寸电荷平衡离子的快速传输决定，选择性由孔径对大尺寸活性离子的阻隔决定，两者不再依赖带电荷离子键合和释放，实现选择性与电导率的解耦。在液流电池实际应用中，这种基于物理筛分的传导机制展现出了显著的性能优势。Weng等设计了一种具有三腔体结构的亲水性磺化COF，其纳米通道比传统蜂窝结构更窄[52]。如图3b，由于这种独特的几何结构，磺化COF具有亚纳米（0.4 nm）微孔，用于基于多硫化物的PSRFB。

但是，离子传导的选择性受限于离子价态和水合半径差异，而筛分机制可能因孔径分布不均导致分离效率下降。目前许多研究将离子交换与离子筛分两种机制耦合，在精准调控孔径的同时，在孔道表面引入特定官能团协同调控离子传输，弥补单一机制的局限性。高性能筛分膜常在孔道内引入少量极性基团或电荷位点，此时尺寸排阻仍起主导作用，孔壁位点可辅助增强小离子的表面扩散、降低

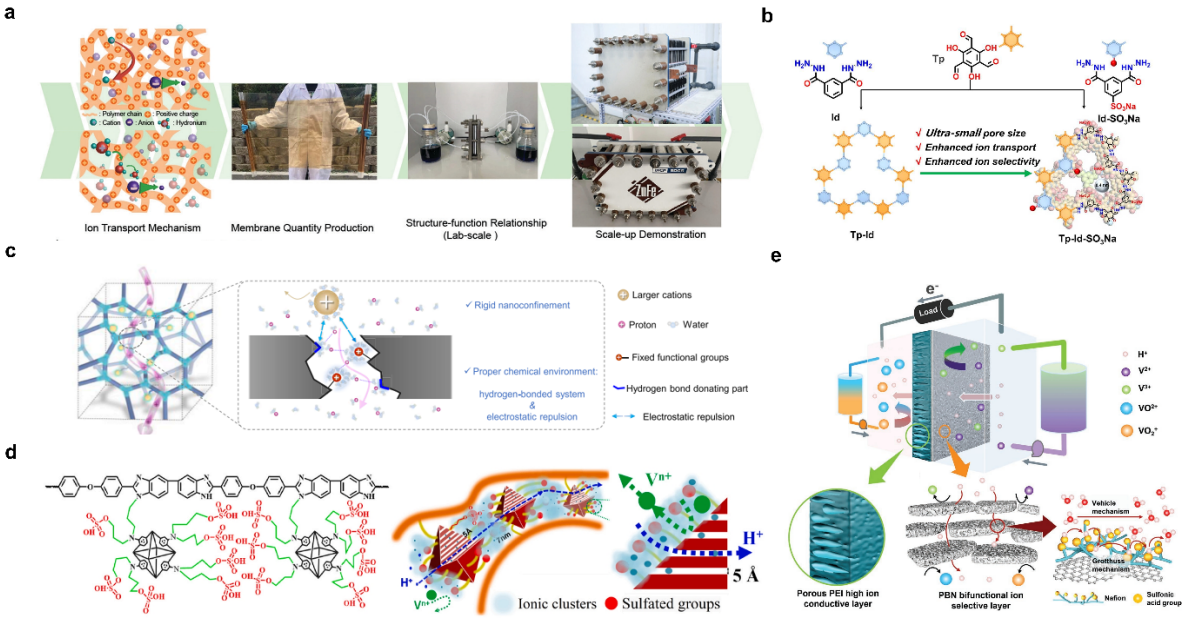


图3　(a) H_3PO_4-PBI从基础机理研究到中试的常规流程[51]；(b)磺化COF的制备示意图[52]；(c)离子穿过CTF膜内刚性亚纳米尺寸通道的示意图[53]；(d) PBIU膜中H^+/V^{n+}离子分级筛选-传导通道示意图[54]；(e) PBN-PEI膜及质子传导机制示意图。蓝色和白色层分别代表PEI高离子传导层和PBN双功能离子选择层[55]

Fig. 3　(a) Conventional process from fundamental mechanism research to pilot-scale production of H_3PO_4-PBI[51]; (b) schematic illustration of the preparation of sulfonated COF[52]; (c) schematic illustration of ions passing through rigid sub-nanometer channels in CTF membrane[53]; (d) schematic illustration of hierarchical sieving-conduction channels for H^+/V^{n+} ions in PBIU membrane[54]; (e) schematic illustration of PBN-PEI membrane and proton conduction mechanism, in which the blue and white layers represent the PEI high ion conduction layer and the PBN bifunctional ion-selective layer, respectively[55]

传输能垒，而非构建传统离子交换传导通路。Liu等通过三嗪框架膜的刚性亚纳米多孔通道来克服这一限制[53]。如图3c，这些通道采用由三嗪单位和水分子组成的氢键网络促进了高效的质子转移，同时利用尺寸排除和静电排斥力实现了高质子迁移系数（5.0 ± 0.3）×10^{-3} m/h，以及高H^+/Fe^{2+}选择性。如图3d，Pang等将硫酸化UiO-66（UiO-66-OSO_3H）接枝到PBI主链上，借助其高活性、高酸性的硫酸酯官能团，构建相互连接的多级质子筛分-传导通道[54]。Ji等利用双离子传导机制，开发了一种双层离子选择性膜，其在低成本和高离子传导性的多孔聚醚酰亚胺（PEI）层上具有独特的PBN双官能离子选择性层[55]。如图3e所示，将Nafion交换基团引入PBN独特的纳米孔结构中，进一步提高了PBN双功能层的离子传导性和选择性。

3　离子传导膜的分类

离子传导膜是一种具有离子选择性传输特性的功能膜材料，凭借其独特的骨架结构与官能团组成，是各类电化学与分离化学的核心构件。不同应用工况对离子传导膜的选择透过性、化学稳定性、耐温耐蚀性及机械力学性能提出了差异化要求。根据膜本体的官能团种类、离子传导机制、微观结构及功能特征等之间的差异，可将离子传导膜从不同角度分为不同类型。本文从离子传导机制和官能团种类的角度将离子传导膜系统归类并论述。

3.1　阳离子传导膜

3.1.1　全氟磺酸膜

在目前所应用的阳离子传导膜中，应用最广泛的是由美国杜邦公司开发的Nafion系列全氟磺酸离子传导膜[56]。全氟磺酸膜的结构式如图4所示，由聚四氟乙烯主链和磺酸基团侧链组成，这种结构赋予了全氟磺酸膜优异的结构稳定性，其中疏水主链提供了化学稳定性，亲水侧链解离H^+保证了导电性[57-59]。除此之外，还有多家公司开发了类似产品，例如AGC旭硝子、美国戈尔、中国东岳、中国科润等。

对于全氟磺酸膜内部微观形态的解释，目前最

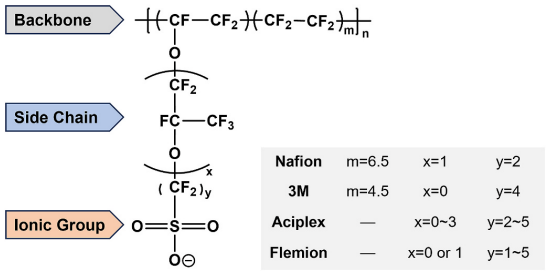


图4 全氟磺酸化学结构式

Fig. 4 Chemical structure of perfluorosulfonic acid

经典的是团簇-网络模型，通过狭窄通道将分布在碳氟晶格中的离子簇相连，进行质子的传输。因磺酸基团分布均匀，可以在膜内形成连续的离子传输网络，所以全氟磺酸膜具有较高的离子传导能力。虽然全氟磺酸膜具有一系列优点，但是仍存在一些本质上的缺点限制了其应用。首先，全氟磺酸膜的原料成本昂贵，合成工艺复杂，回收困难，几乎很难循环再利用。其次，离子选择性较低，因磺酸侧链的亲水性导致离子膜吸水溶胀较大，内部离子传输通道变大，导致钒离子快速交叉，进而导致了在钒液流电池系统中的能量衰减。另外，高电导率高度依靠湿度和温度控制，高低温频繁切换以及低湿度情况下都很大程度影响全氟磺酸膜的综合性能。所以目前主要的研究方向是开发出可以满足离子传导、结构稳定又价格低廉的新型高分子膜材料[60-61]。

3.1.2 其他阳离子传导膜

在目前无氟聚合物膜中主要包括一些磺化芳香族聚合物离子传导膜，此类离子传导膜主要原料为碳氢聚合物，具有来源广泛、种类繁多、组合多样化等优点。目前已有一些磺化芳香族聚合物离子交换膜已经开始投入使用，其生产成本低廉，易回收利用且结构较为稳定，有很大希望成为全氟磺酸膜的替代品，具有十分广阔的应用前景。此类离子交换膜主要包括磺化聚醚醚酮、磺化聚酰亚胺、磺化聚芳砜和磺化聚芳醚等类型。

磺化聚醚醚酮（SPEEK）是将聚醚醚酮经磺化改性得到的非氟质子交换膜基底，为保证高质子电导率，需要高磺化度的SPEEK，但高磺化度会导致亲水基团增加，膜的溶胀率增大，进而导致离子互串现象严重[62]。因此，目前采用混合一些阳离子基团的聚合物，制备出改性复合膜，可以有效提升磺化聚醚醚酮膜的综合性能。Li等以磺化聚醚醚酮为基底，制备了一系列性能优异的复合膜，SPEEK/SSNW-3%复合膜具有最优异的机械性能，化学稳定性以及最低的钒离子渗透率[63]。SSNW的合成方法如图5a所示。组装的钒离子液流电池具有优异的电化学性能，80 mA/cm^{2}下库伦效率高达99.8%，容量保持率优于Nafion 212膜。如图5b所示，Jiang等选用聚苯乙烯-共马来酸酐-乙二胺作为合成底物，采用主链-侧链分步磺化工艺，合成得到双磺化柔性梳型聚合物[64]。该复合膜综合性能优于纯SPEEK膜以及商用Nafion膜。与此同时，S/SMA-SN-0.5复合膜在200 mA/cm^{2}下，能量效率高达81.3%，平衡了电导率和电阻之间的关系。同时，该膜经500次以上循环测试仍保持稳定，表明其具有良好的化学稳定性。

聚酰亚胺是一种主链上含有酰亚胺环结构的高分子材料，磺化后易导致主链聚酰亚胺断裂，影响材料稳定性，所以通过引入磺化单体，磺化单体共聚制备出磺化聚酰亚胺质子交换膜。此种方法可以在保证结构完整的同时，又兼具较好的质子传输能力。磺化聚酰亚胺在实际应用中，仍然存在溶胀率大、易水解等缺点限制了其发展。为使其具有更好的稳定性以及综合性能，研究通过与其他聚合物或无机物进行复合改性，来提升磺化聚酰亚胺膜的使用价值。Asano等制备了一种长侧链的磺化聚酰亚胺聚合物，利用了带磺酸基的脂肪烃侧链二胺单体与二酐进行聚合，脂肪烃侧链与主链形成微相分离结构，质子传导率提升至0.18 S/cm[65]。

聚芳醚类聚合物一般被用作工业塑料，一般由两部分交替排列组成，其中刚性单元由苯环、砜基及羰基构成，另一部分则是通过醚键连接的柔性单元。这种特殊的结构使材料具有优异的力学性能以及化学稳定性，常见的聚芳醚类聚合物有聚芳醚酮、聚芳醚砜、聚芳醚腈等等。以此类芳香族聚合物为基础，经过磺化处理后，可以大幅度提升材料的质子传输能力以及化学稳定性，在质子交换膜领域有很大潜在价值。

聚苯并咪唑是一种结构稳定的刚性芳香族聚合物，虽然不具备传导质子的能力，但其咪唑基团能与强酸通过氢键发生反应，可以形成离子通道。同时，酸化后带正电的咪唑环与金属阳离子产生静电排斥效应，可以大幅提升离子选择性，完全适用于钒液流电池体系。Trung等构建了一种新型聚苯并咪唑基三层复合隔膜，该隔膜采用特殊结构，以交

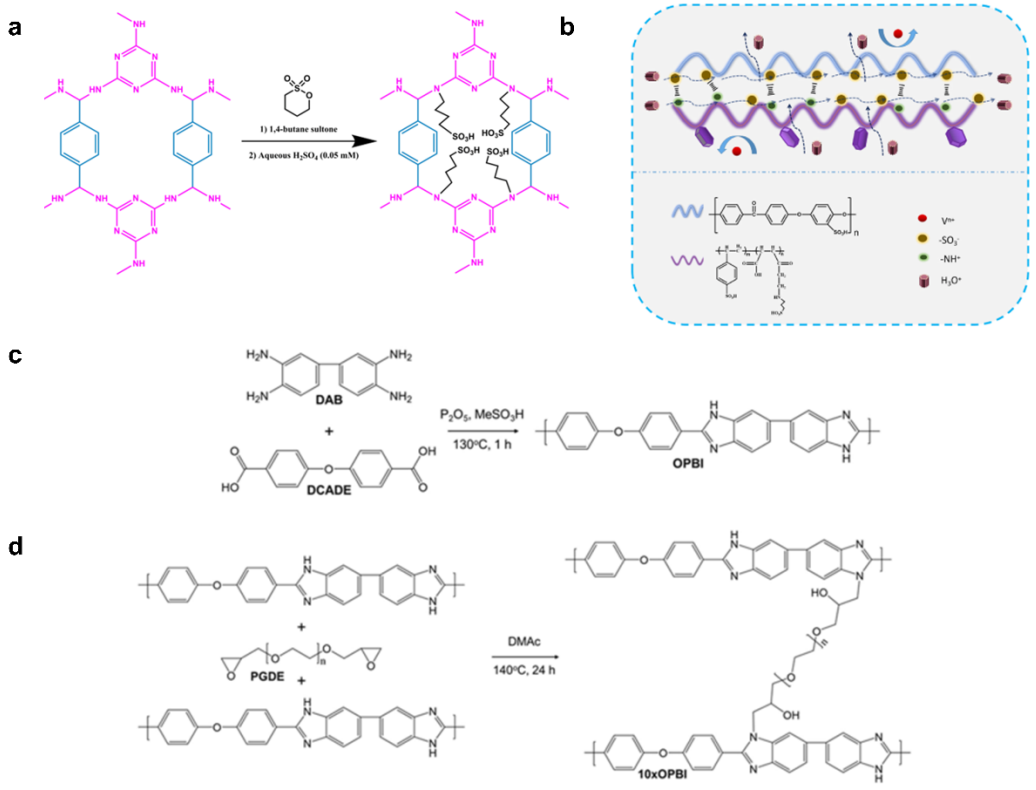


图5　(a) SPEEK/SSNW的合成[63]；(b)SMA-SN膜的传导机理[64]；(c) OPBI的合成；(d) 10xOPBI的合成[66]

Fig. 5　(a) Synthesis of SPEEK/SSNW[63]; (b) conduction mechanism of SMA-SN membrane[64]; (c) synthesis of OPBI; (d) synthesis of 10xOPBI[66]

联聚OPBI作为中间功能层，两侧各覆以较薄的多孔OPBI膜（p-OPBI），三层结构一体成型，无需额外的层压步骤[66]。图5c和d展示了OPBI的合成过程。所制备的三层复合膜兼具优异的机械性能与出色的化学稳定性，同时又兼具低面电阻以及离子渗透率。用于全钒液流电池（VRFB）时，展现出良好的电化学性能，80 mA/cm^{2}下，能量效率高达90.8%，并表现出优异的长期稳定性。

聚砜作为一种热塑材料，具有较好的化学稳定性，但难以直接化学改性，需通过接枝磺酸基、氯甲基等官能团引入改性位点。Zhou等通过液体诱导相分离法制备了一种多孔磺化聚醚砜膜APSPES，该膜具有优秀的离子选择能力与质子传导能力，从断面微观结构上来看，由致密功能层和疏松锁孔层构成[67]。组装成液流电池测试，在100 mA/cm^{2}下，能量效率达84.1%。

3.2　阴离子传导膜

阴离子传导膜的基底是由带正电的阳离子基团与聚合物骨架共价结合成的固体电解质。聚合物骨架通常为具有良好稳定性的高分子材料，阳离子基团固定在骨架上，与OH^-等阴离子进行交换。为了提升其离子传输能力，可在疏水的聚合物骨架上引入携带阳离子的侧链。水合团簇依附于疏水基质时，疏水壁可能影响离子传导。但当疏水基质增大到一定程度时，离子团簇聚集形成更大通道，可在一定程度上提升离子传输能力。

目前阴离子传导膜主要面临的问题就是传输的OH^-等阴离子可能会与携带的阳离子基团发生反应，从而导致离子膜降解失效。其中，降解速度与材料聚合物骨架相关，同时又受阳离子基团的种类和位置影响。阴离子交换膜的离子传导机制为“Grotthuss”机制，目前应用较广泛的阳离子基团有咪唑类、季铵类、胍盐阳离子及一些金属阳离子等等。

季铵类阳离子具有成本低廉、导电能力强、易制备等优点，对于其在碱性环境下的降解问题，主要的降解途径为亲核取代（S_{N2}）和霍夫曼消除（E_2），还包括其他的Stevens重排、Sommelet-Hauser重排和叶立德（Ylide）降解。为了提升季铵类阳离子耐碱性环境的能力，需要对其进行改性

调整。目前的主要手段为增加基团间的空间位阻，抵挡OH^-对膜造成的降解，或通过引入电子基团，削弱吸电子效应的影响。目前，可直接将N-甲基哌啶酮和芳基单体制备成聚合物，通过季铵化形成哌啶阳离子[68-69]。

目前对脂肪族环状季铵阳离子的开发逐渐增多，其中典型的就是像吡啶阳离子一类环状季铵阳离子。Zhang等制备了一种选择性溶胀诱导的吡啶阳离子膜，通过H_3PO_4来扩宽离子传输通道，进而提升电导率[70]。这种膜表现出较低的面电阻，以及较高的机械强度。该膜组装的全钒液流电池具有优异的电化学性能，在80 mA/cm^{2}下，能量效率高达93%。

咪唑类阳离子具有与季铵类相似的优点，其降解途径为亲核取代（S_{N2}）和开环反应，不同的是，咪唑中的五元杂环共轭结构以及高空间位阻提升了其在碱性环境中的结构稳定性。Lin等制备了以甲基、异丙基、苯基为C2取代基代表的阴离子膜，其耐酸碱性能均明显优于无取代基膜，由此得出结论在C2位进行接枝，有利于提升材料结构稳定性[71]。

金属阳离子具有更高的离子传导能力，因其具有多个阴离子配位优势。但也存在一些难以避免的缺点，限制了其发展，例如合成过程困难，实际传导受限等等。Aggarwal等通过引入以Au为中心的新型金属阳离子作为交换介质，镶嵌在聚苯乙烯骨架上[72]。经测试，在80℃高温碱性条件下表现出出色的化学稳定性。

3.3 两性离子传导膜

两性离子传导膜（AIEM）是指结构中既包含酸性基团（带负电基团），也包含弱碱性基团（带正电基团）的一类膜。目前，其制备方法主要包括辐射接枝[73-74]、共混改性[75]、合成含有阴、阳离子交换基团的聚合物[76-77]以及层层自组装[78]等。

辐射接枝法是通过γ射线或电子束将离子功能基团引入膜材料中。其中，两性离子传导膜多是将苯乙烯单体或取代苯乙烯单体接枝到氟化聚合物分子上，随后对接枝后的聚合物材料进行连续磺化反应制备得到。值得注意的是，该接枝法可与溶胶-凝胶法或溶液相逆向法等其他技术相结合制备膜材料。例如，Ma等将辐射接枝法与溶液相逆向技术相结合，制备得到两性离子交换膜，如图6a所示[73]。结果表明，将功能单体接枝至PVDF粉末后再加工成薄膜可确保膜内具有均匀分布的离子交换基团。同时，其离子选择性优于采用薄膜接枝法制备的两性离子传导膜。其次，共混法是制备两性离子传导膜较为简便的途径。Yan等将长侧链磺化聚苯醚（S-L-PPO）与聚苯并咪唑（PBI）共混制备成膜（图6b）。其利用酸碱对相互作用和聚苯并咪唑中质子化正电荷咪唑基团产生的唐南（Donnan）效应，在S-L-PPO/PBI-10%膜中实现了钒离子渗透率（6.1×10^{-9}cm^2/s）与质子传导率（50.8 mS/cm）之间的良好平衡[75]。与此同时，合成分子链同时含有阴、阳离子交换基团的聚合物，通过溶液浇铸法制膜亦是制备两性离子传导膜的途径之一。其主要在聚合阶段将含酸性基团和碱性基团的单体共同引入聚合物主链或侧链，实现两类基团在分子层面的均匀分布。Pratyush等将磺酸基（-SO_3^-）与铵基（NR^{3+}）基团同时引入聚合物中，设计出一种基于聚乙烯-聚对甲基苯乙烯互穿网络的交联两性离子交换膜，如图6c所示[76]。得益于半结晶聚乙烯主链与交联芳香族网络的协同作用，赋予膜材机械强度与抗氧化性，而其两性功能特性则通过固有的唐南排斥作用，促进了质子传输且有效抑制钒离子迁移。相较于共混法而言，其优点在于通过调节单体的结构和比例可准确地控制离子交换基团的组成，膜结构更加稳定，功能基团不易流失，但其制备过程较为复杂繁琐。最后，层层自组装（LbL）则多是利用静电相互作用，将基底依次置于带有相反电荷的聚电解质或化合物溶液中实现沉积，进而制备得到结构和组成均可调控的多层膜[78]。然而，该技术近年来应用已逐渐减少。

3.4 多孔离子传导膜

多孔离子传导膜基于水合钒离子与质子之间的尺寸差异，在多体系氧化还原电池中调控活性离子传递，对提升电池效率与稳定性至关重要。其制备方法主要包括以下几种。

3.4.1 相转化法

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。在多孔膜的制备中，最常用的是非溶剂致相分离法（NIPS）和蒸汽诱导相分离法（VIPS）[79]。Zhou等通过基于水凝结作用的非溶剂诱导相分离工艺，制备出一

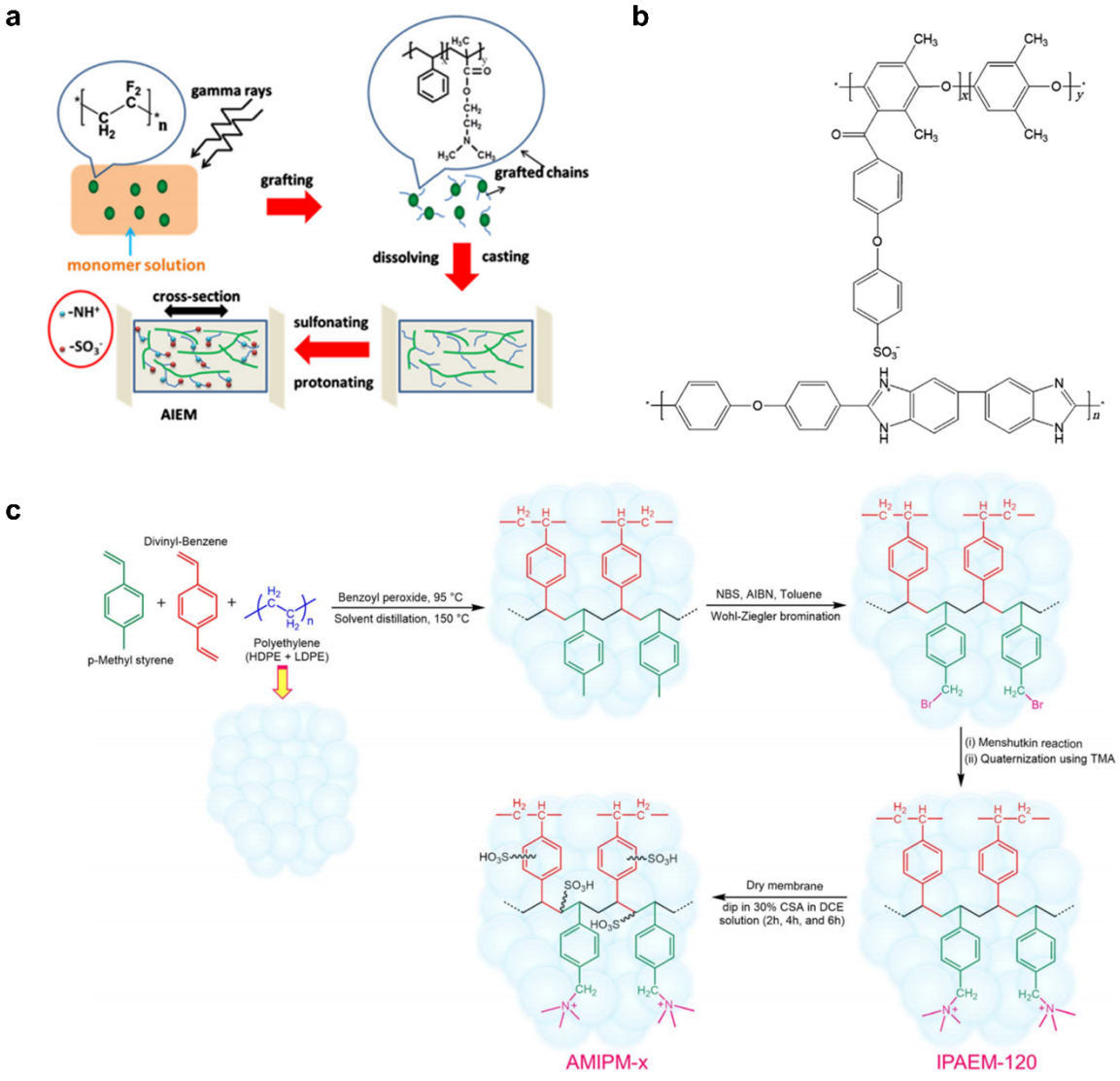


图6　(a)两性离子交换膜设计：辐射接枝[73]；(b)共混改性[75]；(c)合成含有阴、阳离子交换基团的聚合物[76]

Fig. 6　Design of amphoteric ion exchange membranes: (a) radiation grafting[73]; (b) blending modification[75]; (c) synthesis of polymers containing anionic and cationic exchange groups[76]

种含有双酞嗪酮和低取代苯磺酰基的多孔N-杂环聚芳醚酮膜，如图7a所示[80]。该方法使膜具有致密表层和多孔底层这种不对称海绵状结构，从而优化了离子传导与选择性之间的平衡。与非溶剂致相分离法不同，蒸汽诱导相分离法则是将铸膜液放入非溶剂蒸汽中，以诱导相分离。通常，通过该方法制备得到的膜孔结构呈现蜂窝状[79]。Wang等采用蒸汽诱导相分离法，制备了吡啶鎓功能化聚醚酮多孔膜用于钒液流电池，如图7b所示[81]。其通过调控VIPS工艺中的温度、湿度和暴露时间，来精确控制膜孔结构。其在电流密度为140 mA/cm^{2}条件下，库伦效率（97.2%）和能量效率（81.0%）均优于Nafion 115。值得注意的是，通过传统相转化法制备多孔膜需对温度和湿度进行严格控制，以确保孔径及其分布均匀。

3.4.2　模板造孔法

模板法是制备液流电池多孔膜的重要策略，核心在于引入可移除的“模板”来精确调控膜内孔道结构，平衡离子传导与选择性。如图7c，硬模板法利用尺寸高度均匀的硬模板剂，如二氧化硅或Fe_2O_3等硬质无机纳米颗粒，通过定向去除模板剂，在膜内构建精准可控的孔结构，孔径及其分布可由模板的尺寸和形貌精确决定[82-83]。软模板法则利用聚合物、表面活性剂或溶剂分子与基体间的相分离

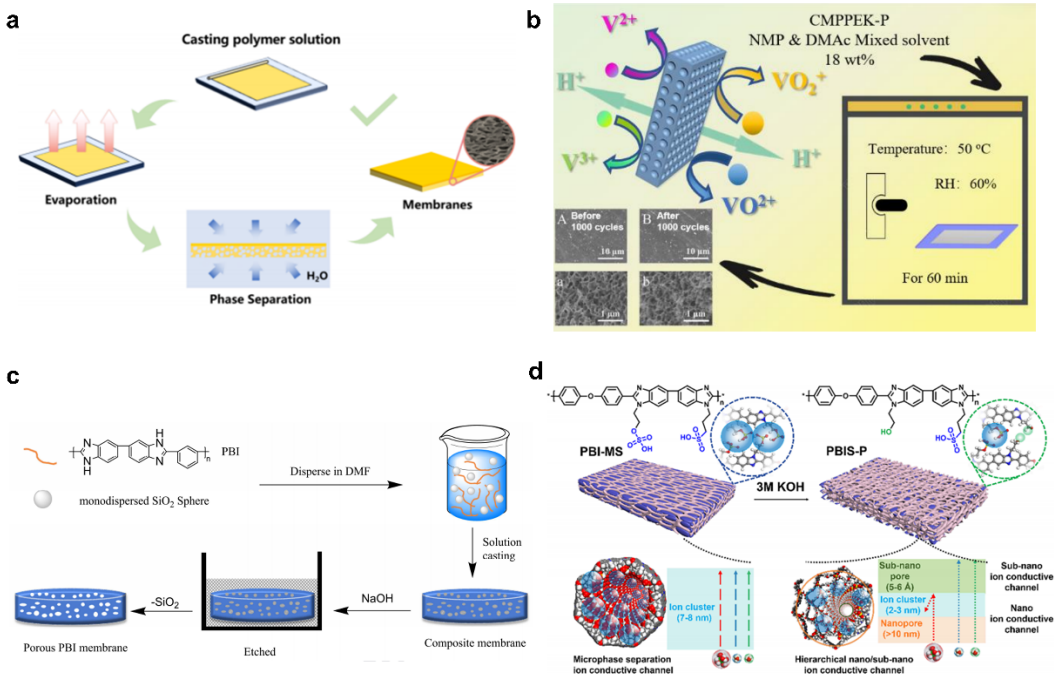


图7 多孔膜设计：(a)非溶剂诱导相分离法[80]；(b)蒸汽诱导相分离法[81]；(c)硬模板法[83]；(d)软模板法[85]

Fig. 7 Design of porous membranes: (a) non-solvent induced phase separation[80]; (b) vapor induced phase separation[81]; (c) hard template method[83]; (d) soft template method[85]

诱导成孔。例如，Shi等通过引入水溶性且柔性的聚乙二醇（PEG 400）作为软模板，诱导亲水性磺化聚醚醚酮（SPEEK）在疏水性PVDF基体中聚集，从而在成膜过程中引发相分离，形成孔结构可调控的多孔膜[84]。该工艺制备出的多孔PVDF膜具有可调控的形貌特征，其具体形态取决于浇铸溶液中聚乙二醇的含量。

如图7d，Pang等将磺酸基和硫酸酯基共同接枝于PBI侧链，再经KOH水解将硫酸酯基转化为羟基，在离子簇原位诱导形成3.1-5.5 Å的亚纳米筛分孔以阻隔钒离子，同时保留的磺酸基团集中于小尺寸离子簇内，以此构建强氢键网络来提供质子传递通道[85]。该结构使膜在保持高质子传导率的同时，离子选择性较Nafion 212高出三个数量级。

3.4.3 刻蚀法

刻蚀法主要是利用高能离子束（如氩离子）或低温等离子体（如氧气、氩气、氮气等离子体）轰击膜表面，使表面材料物理溅射或化学挥发，从而形成粗糙化形貌（如针状或坑状结构）。就目前而言，其受限于设备复杂和成本问题，且难以在大面积基底上保持均匀性。

3.5 其他新型功能化膜材料

3.5.1 Janus不对称膜

目前，仿生复合多层膜与Janus不对称膜因其独特的设计理念和功能特性而备受关注。仿生复合多层膜的设计理念，源于对生物材料层级界面结构的精确模拟。Xiao等模仿哺乳动物肾小球的多级协同过滤机制，通过层层组装策略，在多孔聚乙烯基膜上依次构建聚多巴胺粘合层、磺化金属有机框架（MOF）离子筛分层和聚苯并咪唑协同层[86]。MOF与聚苯并咪唑之间形成的酸碱对界面使膜结构更加致密，同时兼具了高质子传导率（11.11 mS/cm）与极低的钒离子渗透率（2.4×10^{-8} cm^2/min）。此外，该膜在200 mA/cm^2下能量效率达81.6%，自放电时间长达2700分钟。

Janus膜这一概念，是浙江大学徐志康教授课题组与澳大利亚新南威尔士大学Vicki Chen教授课题组在2010年左右共同提出的[87]。其是一类在膜两侧具有相反性质（如一面亲水、一面疏水）的特殊分离膜。Sun等利用聚苯乙烯磺酸钠（PSS）聚阴离子与聚二烯丙基二甲基氯化铵（PDDA）聚阳离子间的强静电吸附作用，通过自组装合成具有丰富亚纳米级孔隙的致密Janus膜，应用于水系有机

液流电池中[88]。其在80 mA/cm^{2}电流密度下，经过2000次充放电循环后仍能保持97.15%的高容量保持率。这类设计思路同样被拓展至锌基液流电池领域，通过Janus隔膜两侧功能层的分别设计，有效抑制了锌枝晶生长与活性物质穿梭[89]。

3.5.2 共价有机框架（COF）膜

共价有机框架膜凭借其刚性的晶体骨架和原子级有序的亚纳米孔道，为液流电池隔膜的精准构筑提供了全新范式。其核心优势在于，通过孔道工程和化学修饰，实现对不同活性物种的高效筛分与目标离子的快速传导。

目前，研究人员致力于开发可独立成膜的高结晶度COF材料，以最大化利用其有序孔道。Li等采用低温结晶方法（LTCM）合成了一种结构致密、垂直定向的多功能自支撑COF膜，成膜过程无需使用粘合剂。该膜能够有效抑制多碘离子（I_3^-）的穿梭效应，同时促进锌离子（Zn^{2+}）的高效传输，得益于该膜有序可控的孔结构、可调的荷电基团以及紧凑的空间结构[90]。研究结果表明，这种功能增强的COF隔膜在锌碘液流电池中，当电流密度为2 A/g时，实现了高达99.9%的库伦效率（CE），且电池循环寿命超过了16000圈，其在500多次循环中性能几乎没有衰减。

此外，将COF材料作为“离子筛”掺杂到聚合物基体中，是兼顾膜加工性与COF本征优势的有效策略。Di等将富氮共价有机框架SNW-1掺杂在PBI中，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/cm^{2}下能量效率达89%[91]。Pang等制备了具有中空纤维形貌的磺化共价有机框架（HF-SCOF）材料[92]。利用含单体电纺纤维在不同COF合成溶剂中的溶解-扩散行为，可有效调控SCOF纤维的中空形貌。所得HF-SCOF纤维膜具有长程取向结构，其中空纤维的空腔内可吸水或吸酸、外壁层富含磺酸基团和质子化仲胺基团，从而在膜中构建出连续传导网络。经磺化聚苯并咪唑致密化的复合膜，在钒液流电池（VRFB）中表现出优异性能：在200 mA/cm^{2}高电流密度下能量效率达81.9%，并在1000次充放电循环中保持稳定。此外，还可结合静电纺丝等技术，既能保留COF的有序孔道筛分特性，又能借助纤维骨架增强膜的力学性能，实现选择性与稳定性的协同提升。

3.5.3 自聚微孔聚合物（PIM）膜

自聚微孔聚合物（PIMs）是一类特殊的聚合物，具有高比表面积（>200 m^2/g）。由于分子内含有三蝶烯、螺二芴等自由体积促进基团，且存在各种刚性、扭曲结构而导致聚合物在形成密堆积的时候不能有效堆叠，从而产生大量的微孔（绝大部分孔道尺寸在2 nm以下），为离子传输提供了通道[93]。Wang等设计合成了含有三蝶烯结构的自聚微孔SPEEK材料，其导电性相比传统SPEEK明显提升，在多种液流电池（包括水系有机液流电池和碱性锌铁液流电池）中表现优异，显著提升了能量效率和功率密度[94]。此外，Liu等利用自聚微孔离聚物膜，结合氮氧自由基（TMAP-TEMPO）等有机电活性分子，构建的水系全有机液流电池库伦效率超过99.7%，展现出优异的循环稳定性[95]。但是，较高的成本限制了自聚微孔材料在液流电池中规模化应用。

4 离子传导膜的优化改性策略

在膜材料设计中，提高离子交换容量通常能够降低面电阻，但会扩大离子通道、削弱湿膜状态尺寸稳定性。缩小传输通道尺寸、提高交联度或增厚选择层可抑制活性物质渗透，但又会使传输阻力上升。因此，离子传导膜设计的核心在于离子传导、活性物质阻隔与结构稳定之间的平衡。现有研究已经从本体材料的替换转向多尺度协同改性调控，包括分子结构、体相微结构尺度、膜表面及界面结构以及成膜结构处理（图8）。本综述将膜的各类性能差异进行统一汇总，如表2所示。

4.1 分子结构改性策略

全氟磺酸膜依靠碳氟主链保持结构和氧化稳定，但其对电解液中活性物质的选择性有限。磺化聚醚醚酮、聚砜等芳香烃类非氟膜便于调节离子交换容量，会因磺化度过高而过度溶胀，降低尺寸稳定性。聚苯并咪唑可经酸掺杂形成质子通道，并利用致密链堆积限制钒离子迁移。但含芳醚键或电子丰富位点的非氟膜在强酸性和强碱性电解液中难以保持化学结构稳定[96-98]。

目前商用化程度最高的全氟磺酸膜，其主链聚合度、侧链长度与磺酸基数量共同决定其当量质量及微相分离结构。相同当量质量并不意味着相同的



图8 离子传导膜性能需求与改性策略

Fig. 8 Performance requirements and modification strategies of ion conducting membranes

链段构型或离子相组织，比较侧链效应时还应同时考虑骨架组成与水合状态（图9）[99]。因此，目前的研究重点由增加官能团数量转向调整官能团的分布。例如，研究者通过酰化和缩合在聚苯醚上引入末端磺酸长侧链，原子力显微镜（AFM）表征显示引入长侧链后形成了较清晰的亲疏水微相分离结构[100]。在阴离子膜中，柔性的阳离子侧链与刚性含氟聚芴醚主链的组合，使局域化阳离子簇在维持硫酸根传导的同时降低钒离子渗透[101]。无芳醚聚三联苯哌啶鎓再接枝羟丙基季铵侧链后，面电阻降至0.35 Ω cm^2、VO^{2+}渗透率为1.21 × 10^{-8} cm^2/min，并在100 mA/cm^{2}下稳定循环580次[102]。研究说明，调控侧链间隔长度、单位侧链电荷数及亲水基团，可在相近离子交换容量情况下改变通道连通性。

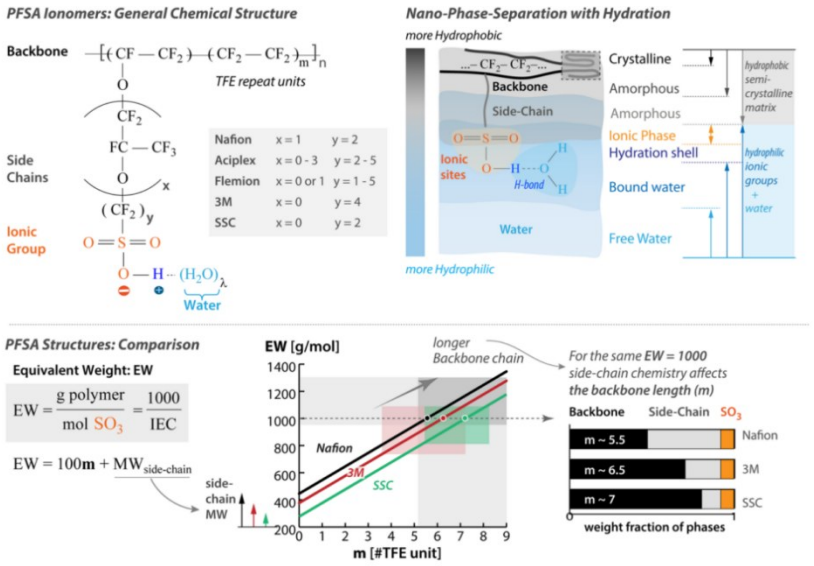


图9 当量质量及水合相分离示意，以及侧链组成的差异对应不同的主链质量比例[99]

Fig. 9 Schematic illustration of equivalent weight and hydrated phase separation, and differences in side-chain composition corresponding to different backbone mass ratios[99]

磺酸等负电荷适合H^+及碱金属阳离子传导，季铵盐、咪唑鎓或哌啶鎓等正电荷可传导阴离子并排斥阳离子活性物质。正、负基团共存的两性膜能够调节锌溴体系的双离子传输，但内部离子对过强会降低有效载流离子浓度[103]。在高浓酸、强碱、高盐或非水电解液中，基团解离、离子缔合与静电排斥还会使有效传导离子被屏蔽。因此，分子设计不能单纯止于结构式和离子交换基团种类。分子层面通

过主链、侧链、官能团种类与分布调控，从本源改变膜的离子通道与化学稳定性，设计自由度高。但潜在代价是新型单体合成路线复杂，放大合成难度大；单纯分子改性难以完全抑制高IEC带来的溶胀问题，往往还需要结合体相交联或复合改性协同。

4.2 体相结构改性策略

调整离子传导膜的体相结构，可以从几个角度研究。例如通过嵌段、接枝和刚柔结构的调控，利用膜本体的微相分离形成连续的离子簇通道，增加膜的离子传导速率。另外，固有微孔的聚合物，或者具有共价框架的传导膜，可以利用刚性、非共面结构制造受限自由体积，并通过微孔表面的化学调节降低离子传导能垒。研究者发现三嗪框架膜中的Na^+扩散接近无限稀释水中的水平，水系有机液流电池可在500 mA/cm^{2}下运行[104]。磺化螺双芴固有微孔膜利用亚纳米孔传导K^+并阻隔较大的醌类分子，在pH 9的环境下，两侧活性物质浓度均为0.1 mol/L的实验电池中，100 mA/cm^{2}下稳定运行约2100次循环[105]。二者表明，低阻传输并不必然依赖高吸水率，保持离子传导通道连续并且稳定是关键。

交联、共混和互穿网络主要用于固定膜形成的微相结构。例如，二胺交联聚砜阴离子膜通过限制溶胀和钒迁移，改善全钒电池的能量效率与容量保持[106]。含季铵位点的交联聚芳醚酮在有机溶剂中稳定网络并选择性传导BF_4^-，用于改善非水电池的运行性能[107]。对于水系有机体系，对固有微孔进行功能化，利用氢键和盐桥改善相容性、稳定亚纳米孔，从而兼顾小离子传导与醌类分子阻隔[108]。但是交联不足难以抑制溶胀和微相结构粗化；交联过度又会压缩传导通道并使膜脆化。

另外，体相复合还可引入不同化学组成与微观结构的第二相。图10归纳了可用于膜改性的无机材料、有机组分及生物质材料[109]。用于体相复合选择材料时，需要考虑填料的尺寸、表面化学和与聚合物的相容性。无机-有机复合是通过有机聚合物的刚性分子链限域、规则微孔或曲折传导路径来调控性能。功能化MOF、UiO-66等框架填料与全氟磺酸膜、部分含氟聚合物或磺化聚苯并咪唑复合后，可利用孔径和界面酸碱作用降低钒迁移[110-112]。

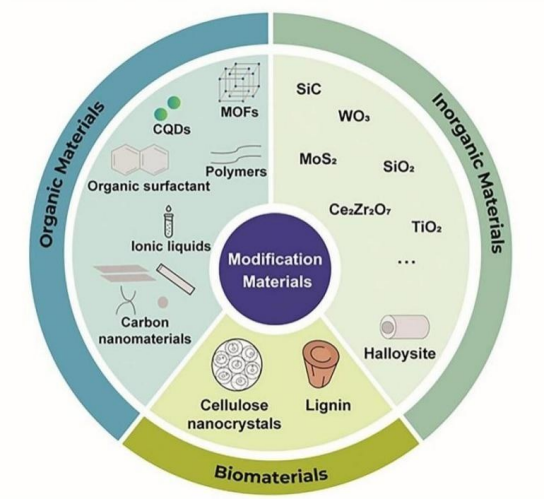


图10 膜改性材料的代表性类别，包括无机材料、有机材料及生物质来源材料[109]

Fig. 10 Representative categories of membrane modification materials, including inorganic materials, organic materials, and biomass-derived materials[109]

其中MIL-101复合膜在150 mA/cm^{2}下稳定运行1500次[111]。另外，经有机包覆的MXene分散于SPEEK中，利用高长径比片层结构延长钒迁移的运动路径，并借助含氮基团维持质子传导[113]。在碱性锌铁体系中，定向层状双金属氢氧化物（LDH）层间通道同时提供OH-传输和对大尺寸锌酸根、铁氰根的排斥，电池在200 mA/cm^{2}下能量效率超过82%，并稳定循环400次[114]。

但是，体相复合最常见的失效是由内部界面产生。较低填充量可填补链间自由体积或促进离子簇连接，含量过高时则易发生颗粒团聚、片层卷曲和界面脱离，加快活性物质迁移或堵塞传导通道。表面磺化、胺化、硅烷化、聚多巴胺包覆和聚合物接枝可改善填料与聚合物基体间的相容性，但也会改变复合材料原有的功能[115]。

微相分离调控可自发形成连续离子传输通道，交联通过共价网络限制链段运动抑制溶胀，无机/框架填料引入筛分位点。体相结构改性策略存在多重权衡：交联度过高会割裂离子通道，膜脆性增加；填料低填充下起到增强筛分作用，高填充易发生颗粒团聚，产生界面缺陷孔，反而加剧活性物质渗漏；微相分离对加工条件高度敏感，微小工艺扰动即可改变相畴尺寸。

表2 不同离子传导膜性能比较

Table 2 Comparison of different membrane properties

膜体系	电导率[a]	面电阻[a]	渗透率[a]	IEC (mmol/g)[a]	溶胀率[a]	机械性能[a]	CE[b]	VE[b]	EE[b]	循环寿命[a]	电池体系	参考文献
DQA-TAPFE-20	10.1 mS/cm	—	VO^{2+} 3.1×10^{-7} cm^2/min	1.55	吸水18.2%/溶胀8.0%	拉伸>30 MPa	95.3% @ 80mA/cm^2	84.4% (80 mA/cm^2)	80.4% (80 mA/cm^2)	50次 (120 mA/cm^2)	VRFB	[101]
无芳醚聚三联苯哌啶酮接枝羟丙基季铵侧链膜	11.4 mS/cm	0.35 Ω cm^2	VO^{2+} 1.21×10^{-8} cm^2/min	—	吸水9.9%/溶胀34.7%	拉伸32.7 MPa/伸长14.6%	98.2-99.9%（60-160 mA/cm^2）	91.3-77.9%（60-160 mA/cm^2）	89.8-77.8%（60-160 mA/cm^2）	588次（100 mA/cm^2）	VRFB	[102]
三嗪框架膜	30 mS/cm	0.17 Ω cm^2	$Fe(CN)_6^{4-}$，比Nafion低2个数量级	约0.8（按羧酸盐含量估算）	—	拉伸29 MPa	—	—	50.4%（500 mA/cm^2）	5000次（160 mA/cm^2）	ICFB	[104]
磺化螺双芴PIM膜	0.039 mS/cm	0.82 Ω cm^2	$Fe(CN)_6^{4-}$，比Nafion115至少低1个数量级	1.40	—	—	> 99.9%（100 mA/cm^2）	—	约70%（100 mA/cm^2）	2100次（100 mA/cm^2）	ICFB	[105]
二胺交联聚碳阴离子膜	6~7 mS/cm	—	VO^{2+} 2.72×10^{-8} cm^2/min	1.74	—	—	100%（50 mA/cm^2）	86%（50 mA/cm^2）	86%（50 mA/cm^2）	100次（50 mA/cm^2）	VRFB	[106]
季铵位点交联聚芳醚酮	1.49 mS/cm	—	—	3.43	6.1%	拉伸65.6 MPa	92%（1 mA/cm^2）	90%（1 mA/cm^2）	91%（1 mA/cm^2）	30次（1 mA/cm^2）	NAORFB	[107]
功能化PIM膜（水系有机体系）	—	1.70 Ω cm^2	—	0.8	—	—	—	—	68%（60 mA/cm^2）	3500次（80 mA/cm^2）	AORFB	[108]
MOF/UiO-66框架填料复合膜	17.8 mS/cm	0.54 Ω cm^2	VO^{2+} 2.9×10^{-9} cm^2/min	0.24	6.5%	拉伸70.5 MPa	93.83%（60 mA/cm^2）	83.68%（60 mA/cm^2）	78.52%（60 mA/cm^2）	200次（80 mA/cm^2）	VRFB	[112]
有机包覆MXene/SPEEK复合膜	36 mS/cm	—	VO^{2+} 5.8×10^{-10} cm^2/min	1.68	16~17%	—	—	—	92.5%（40 mA/cm^2）	200次（120 mA/cm^2）	VRFB	[113]
定向LDH膜（碱性锌铁体系）	75 mS/cm（OH^-）	—	—	—	—	—	98.79%（200 mA/cm^2）	83.37%（200 mA/cm^2）	82.36%（200 mA/cm^2）	400次（200 mA/cm^2）	ZRFB	[114]
PTFE@PFSA/f-SiC复合加强膜	—	0.240 Ω cm^2	VO^{2+} 0.67×10^{-7} cm^2/min	—	—	拉伸27.23 MPa	96.2%（120 mA/cm^2）	—	87.1%（120 mA/cm^2）	1000次（120 mA/cm^2）	VRFB	[118]
聚酰胺界面聚合活性物质选择层膜	0.269 S/cm	—	VO^{2+} 4.4×10^{-6} cm^2/h	—	—	—	—	—	80%（260 mA/cm^2）	1000次（260 mA/cm^2）	VRFB	[119]
PBI/PFSA复合层	—	0.14 Ω cm^2	VO^{2+} 3.7×10^{-8} cm^2/min	—	5.3%	35.2 MPa	98.9%（140 mA/cm^2）	—	86.1%（140 mA/cm^2）	1100次（140 mA/cm^2）	VRFB	[120]

续表

膜体系	电导率[a]	面电阻[a]	渗透率[a]	IEC (mmol/g)[a]	溶胀率[a]	机械性能[a]	CE[b]	VE[b]	EE[b]	循环寿命[a]	电池体系	参考文献
PBI经均苯三甲酰氯交联约3 μm超薄膜	—	0.009 Ω cm^2	VO^{2+} 4.7×10^{-7} cm^2/h	—	<3%	拉伸90.54 MPa	—	—	82.38%（300 mA/cm^2）	1000次（200 mA/cm^2）	VRFB	[121]
非对称磺化聚醚砜膜	17.8 mS/cm	0.54 Ω cm^2	VO^{2+} 2.9×10^{-9} cm^2/min	0.2	6.5%	约70.5 MPa	93.83%（80 mA/cm^2）	83.68%（80 mA/cm^2）	78.52（80 mA/cm^2）	200次（80 mA/cm^2）	VRFB	[67]
Nafion 117表面层层自组装PEI/GO	—	—	VO2+ 约5×10-7 cm2/min	0.89	—	—	88.4%（300 mA/cm^2）	—	—	100次（40 mA/cm^2）	VRFB	[122]
PEG等亲锌界面（锌基体系）	—	—	—	—	—	—	99.38%（40 mA/cm^2）	—	—	>120次（40 mA/cm^2）	ZRFB	[123]
两性表面/溴络合位点（锌溴体系）	—	—	—	—	—	—	97.42%（40 mA/cm^2）	—	85.31%（40 mA/cm^2）	120次（40 mA/cm^2）	ZRFB	[124]
含醚键PBI	5.08 mS/cm	—	VO^{2+} 7.2×10^{-9} cm^2/min	1.35	约0	100 MPa	99.87%（100 mA/cm^2）	84.50%（100 mA/cm^2）	83.73%（100 mA/cm^2）	480次（100 mA/cm^2）	VRFB	[125]
PFSA膜DMF-180退火	20~25 mS/cm	—	VO^{2+} 2.9×10^{-7} cm^2/min	—	—	—	—	—	约74%（80 mA/cm^2）	100次（80 mA/cm^2）	VRFB	[126]
Nafion/SiO_2复合膜270°C退火	130 mS/cm	—	VO^{2+} 2.5×10^{-8} cm^2/min	—	—	—	93.5%（65 mA/cm^2）	—	83.9%（65 mA/cm^2）	100次（65 mA/cm^2）	VRFB	[127]
邻苯二酚/PEI亲水化多孔PTFE+碘化聚芳醚酮	约48 mS/cm	—	VO^{2+} 4.21×10^{-7} cm^2/min	—	7-12%（减小约一半）	拉伸13.8 MPa	96%（40 mA/cm^2）	—	约85%（40 mA/cm^2）	100次（40 mA/cm^2）	VRFB	[129]
PBI碱金属氢氧化物预溶胀+硫酸平衡	20 mS/cm	333±31 mΩ cm^2	—	—	—	约30 MPa	约99%（120 mA/cm^2）	约86%（120 mA/cm^2）	约85%（120 mA/cm^2）	100次（120 mA/cm^2）	VRFB	[130]

注：[a]为膜材料本征性能；[b]为电池相关性能；表中已列出各文献测试所用的电流密度，但其他数据取自各文献原文，测试体系、膜厚、电解液组成、活性物质浓度及运行条件存在差异，数据仅供趋势参考，不宜直接横向比较。

4.3 膜表面及界面改性策略

当均质材料难以同时承担传导、阻隔和机械功能时，离子传导膜可沿厚度方向进行功能分配成多层结构。多孔聚四氟乙烯（PTFE）支撑提供力学强度，孔内填充聚合物提供离子选择性，可以在减少聚合物用量的同时抑制溶胀和尺寸变化[116-117]。例如，Ye等将多孔PTFE支撑与含磺酸功能化SiC纳米线（f-SiC）的PFSA相结合，构筑PTFE@PFSA/f-SiC复合加强膜（图11）[118]。该结构同时包含支撑层与功能聚合物，体现了机械支撑和离子传输功能的协同优化。

多层膜复合结构可以将超薄均质的聚合物层与多孔支撑层结合，在阻隔活性物质的同时缩短聚合物内的离子传导距离。聚酰胺界面聚合活性物质选择层使全钒电池在260 mA/cm^{2}下仍获得超过80%的能量效率[119]。PBI/PFSA复合层利用质子化PBI

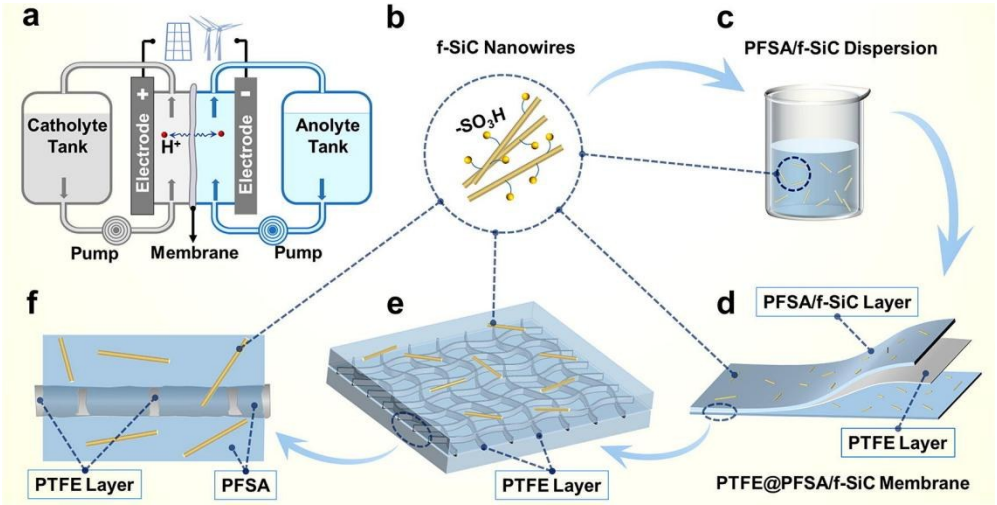


图11 多孔PTFE支撑的PFSA/f-SiC复合加强膜制备与结构示意[118]

Fig. 11 Schematic illustration of the preparation and structure of porous PTFE-supported PFSA/f-SiC composite reinforced membrane[118]

的正电排斥和致密结构兼顾较高的电压效率与良好的钒离子阻隔性能[120]。进一步构筑的约3 μm交联超薄膜已被用于多类水系液流电池的高功率运行[121]。这类结构的优势来自功能解耦，但难题是调控支撑层材料的孔径大小和均匀性，以及与聚合物的结合性。

非对称磺化聚醚砜膜以表层阻钒层限制钒离子迁移，并利用多孔区膜维持传导性能，可以把钒离子渗透率比传统全氟磺酸膜降低约一个数量级，同时保持20 mS/cm以上的质子电导[67]。在Nafion 117表面层层自组装PEI/GO，结合正电排斥与曲折的离子迁移路径，使钒离子渗透率降低约90%[122]。对于锌基体系，聚乙二醇等亲锌界面被用于缓和枝晶[123]，两性表面和溴络合位点则分别承担双离子传输与溴捕获[103,124]。

表面/多层功能解耦策略，把传导交给支撑层，选择性阻隔交给超薄功能层，可在不显著增大欧姆阻抗前提下降低活性物质渗透。但其主要短板是界面结合力不足，长循环电解液冲刷、溶胀收缩循环易造成表层剥离失效；超薄选择层对制备工艺精度要求严苛，大面积电堆制备一致性难以保障，更适合作为辅助改性手段，无法弥补膜本体化学稳定性缺陷。

4.4 成膜结构处理改性策略

成膜工艺决定分子结构能否转化为目标连续的离子传导通道和稳定的结构相区。聚合物溶液的浓度、复合材料的混合顺序及溶剂配比共同影响分子链的缠结、预聚集、填料分散和组装行为。Wang等将同一含醚键PBI分别溶于DMF、DMAc、DMSO、NMP和甲磺酸后流延，甲磺酸铸膜具有更高吸水和酸掺杂水平，相应全钒电池在100 mA/cm^{2}下的库伦效率和电压效率分别为99.87%和84.50%，循环480次后能量效率仍为83.73%[125]。这表明溶剂不能只按溶解能力选择，还应综合考虑固含量、湿膜厚度及残余溶剂的影响。Dai等以NMP、DMF、DMSO和乙醇/水重铸全氟磺酸膜，并在100、140和180 ℃退火，其中DMF-180膜的离子簇较小，综合电池性能较好，表明溶剂与温度共同影响膜的微结构[126]。Zeng等先将Nafion/SiO_2复合膜转为钠型，再分别于240、270和300 ℃退火2小时，随后经硫酸处理转回H型[127]。各样品的质子电导呈非单调变化，其中270 ℃退火样品的质子电导最高，并保持较低的钒渗透率，说明退火窗口取决于链段松弛、离子型态和复合界面。相转化还需协调溶剂挥发速率，过快易形成贯通孔，过慢则得到高阻致密结构[128]。

复合与支撑膜对浸润和缺陷更敏感。Ahn和Kim先以邻苯二酚/聚乙烯亚胺亲水化多孔PTFE，再浸润磺化聚芳醚酮，所得膜相较无支撑膜溶胀约减小一半，拉伸强度提高5倍，钒渗透降低约5倍，而质子电导仅下降约10%[129]。后处理决定膜装入电池时的离子型态和含液状态。Hampson等以不同碱金属氢氧化物混合溶液预先溶胀PBI，再转入硫酸平衡[130]。KOH比例提高可降低膜电阻，同时

增大钒交叉，中间配比使电池在120 mA/cm²下循环100次仍维持约85%的能量效率。

本节描述的分子结构调控、体相微结构构建、表面界面修饰、成膜工艺优化等改性策略，均可针对性改善膜的部分性能，但均伴随不可忽视的性能权衡，不存在普适最优方案。表3对各类策略的核心作用机制、优势、固有局限以及更适配的液流电池体系进行汇总。

表3 不同改性策略的作用机制、优劣势和适配电池比较

Table 3 Comparison of different strategies: mechanisms, advantages and disadvantages, and battery compatibility

改性策略	核心作用机制	主要优势	trade-off	适配电池体系
分子结构设计（主链/侧链/官能团）	改变高分子本征化学结构，调控基团解离、链段堆砌、抗降解位点	从分子本源调控传导、溶胀与化学稳定性，可实现定向官能团设计	新型单体合成复杂；高官能团密度带来溶胀风险；单靠分子改性难以完全解决传导-选择性矛盾	VRFB、ICFB、ZRFB、AORFB全体系，需要按需定制分子
微相分离调控	依靠嵌段/接枝刚-柔结构自发分相，构筑连续亲水离子簇通道	在相近IEC条件下获得更高离子传导率	相畴尺寸对工艺极其敏感；相畴过大加剧溶胀；制备窗口窄，批次一致性差	VRFB、ICFB质子传导体系
交联改性	构建共价三维网络约束高分子链段运动，抑制膜溶胀	有效抑制溶胀，提升尺寸与化学稳定性	交联度过高割裂离子通道，电导率下降，膜变脆；交联度过低抑溶胀效果不足	VRFB、NAORFB（耐溶剂）；ZRFB慎用，需兼顾抗穿刺韧性
体相复合（无机/MOF/COF填料）	引入刚性填料，构建曲折传输路径、增加筛分位点，增强基体刚性	同时改善筛分、力学性能	填料团聚、聚合物-填料界面缺陷；高填充阻抗上升；规模化分散困难	VRFB、ICFB、AORFB；需严格控制填充量
表面/多层界面修饰	表层构筑超薄选择阻隔层，实现功能解耦，支撑层负责传导	在较低面电阻前提下提升选择性，不改动本体材料	界面层循环过程易剥离脱落；引入额外界面电阻；不能修复本体化学降解缺陷	VRFB、AORFB，作为辅助改性手段
成膜工艺优化（溶剂、退火、相转化条件）	调控链段聚集、相分离演化、孔道成型，优化微观形貌	不改变化学组分，通过工艺挖掘材料性能上限	工艺-结构-性能高度耦合，经验试错为主，定量模型缺乏，放大生产难度大	全部体系，作为配套优化手段

5 总结与展望

本文从多体系电池横向对比、传质耦合机制解析、面向失效模式的定向膜结构设计三个角度，系统梳理了全钒、铁铬、锌基、水系有机及非水系有机等液流电池离子传导膜研究进展。围绕不同体系对膜材料的差异化需求，归纳了不同膜材料体系的传导机制、制备方法与改性策略。与已有综述多按膜材料种类分章罗列、或聚焦单一体系的做法不同，本文以“电解液环境-传质驱动力-膜失效模式”为统一比较基准，将各体系置于同一分析框架下对照，回答跨体系共性问题，包括同一类膜材料为何在不同体系中性能迥异，以及何种传导机制在何种电解液环境中才真正适用。 基于这一框架，得到如下主要结论：

（1）不同液流电池体系对离子传导膜的性能要求存在本质差异。VRFB的核心矛盾在于质子传导率与钒离子阻隔率之间的权衡，膜材料需在强酸强氧化环境下保持长期化学稳定性；ICFB的电解质为稀盐酸体系，金属络合物交叉渗透与非对称迁移是主要挑战，对膜的电荷排斥能力和耐酸骨架提出更高要求；ZRFB面临锌枝晶穿刺与卤素穿梭的双重威胁，膜材料须兼具高机械强度与高离子选择性；AORFB的有机活性分子形态多变，易在膜内堆积堵塞离子通道，对膜的尺寸筛分精度和抗吸附污染能力要求苛刻；NAORFB则需解决有机溶剂塑化、离子电导率低及小分子交叉等固有难题。值得注意的是，各体系的失效主控因素并不相同，VRFB以尺寸和荷电竞争为主，ZRFB叠加枝晶穿刺，AORFB则以通道堵塞与吸附污染为主，这正是寻找通用型膜的思路缺乏科学依据的根源。上述差异表明，通用型离子传导膜难以适配所有体系，面向特定体系开展定向设计是必然选择。

（2）离子传导率与活性物质选择性之间的固有权衡是各类膜材料面临的共性核心矛盾。离子交换膜依靠固定电荷基团实现离子传导，但提高离子交换容量在降低面电阻的同时会加剧膜溶胀和活性物质渗透；离子筛分膜通过亚纳米孔道的尺寸排阻效应实现选择性与电导率的解耦，但其分离精度受限于孔径分布的均匀性和离子水合半径的差异；两性

离子膜可借助唐南排斥效应兼顾阴阳离子传输，但内部离子对过强反而会降低有效载流离子浓度。现有研究表明，离子交换与离子筛分的耦合协同是突破这一瓶颈的有效路径。跨体系对照进一步显示，唐南排斥在低离子强度、高荷电活性物质体系中主导选择性，尺寸排阻在刚性亚纳米孔道体系中更为有效，而 Grotthuss 质子跳跃的高效发挥依赖连续氢键网络与适宜含水微区；三者的适用边界可由电解液环境界定，简单叠加并不必然带来性能提升。

（3）非氟膜材料在苛刻电解液环境下的长期化学稳定性不足，是制约其工程化应用的关键短板。磺化芳香族聚合物膜在强酸性、高氧化电位或碱性电解液中易发生脱磺化、主链氧化降解和过度溶胀变形；全氟磺酸膜虽化学稳定性优异，但成本高昂且离子选择性不足。此外，电渗析导致的水迁移会引发正负极电解液体积和浓度失衡，其根源在于膜材料对水合离子与自由水的选择性传输能力不足。实验室小电池的优异性能向大尺寸电堆复现困难，COF 膜、PIM 膜等新型材料规模化制备工艺不成熟、成本居高不下，成膜工艺对膜微观结构的影响仍以经验试错为主，缺乏系统的工艺-结构-性能定量关联模型。

膜结构设计具有显著的体系依赖性，跨体系比较的价值在于提炼可借鉴的设计准则。通过对照各体系，本文归纳出孔道限域、荷电排斥与微相分离三类调控策略的体系适配规律：孔道限域适用于活性物质尺寸差异明显的 AORFB 与 VRFB，荷电排斥在 ICFB 等稀酸体系中更为关键，微相分离则对兼顾传导与抗溶胀的 ZRFB、NAORFB 更具针对性。这些规律超出单一体系经验的简单汇总，构成了本文区别于已有综述的实质总结，也为新型膜材料的定向设计提供了可参照的判据。

基于上述分析，未来研究可从以下方向重点推进：（1）面向特定体系的定向分子与传导通道协同设计。放弃通用型膜材料的开发思路，立足各体系本征需求开展差异化设计。VRFB 体系应发展具有强唐南排斥效应和致密链堆积结构的阳离子膜或两性膜；ZRFB 体系需优先解决膜的抗枝晶穿刺能力，可通过引入高模量增强层或构建梯度孔结构实现机械强度与离子传导的兼顾；AORFB 体系应开发孔径精确可控（目标孔径 2~5 Å）的固有微孔膜或框架膜。（2）多重传质机制的协同优化与膜结构的多尺度调控。系统研究离子交换传导与离子筛分传导在同一膜材料中的耦合方式与协同增效机制，利用嵌段共聚物的微相分离构建连续离子簇通道，通过刚性扭曲单元制造受限自由体积以形成亚纳米筛分孔，并建立溶剂配比、退火温度、相转化条件与膜微相结构之间的定量关联。（3）非氟膜材料化学稳定性的系统提升。引入原位表征技术实时监测膜材料在模拟工况下的化学结构演变，明确降解的起始位点和关键影响因素，通过引入抗氧化基团、构建交联网络或采用全碳主链结构提升化学稳定性。（4）膜材料的规模化制备与电堆级验证。重点发展可连续化、大面积制备的膜材料工艺，建立从膜材料到电堆的系统级评价体系，关注膜材料的批次一致性和与电堆其他组件的界面兼容性。（5）人工智能辅助的膜材料理性设计。将第一性原理计算、分子动力学模拟与机器学习相结合，建立“分子结构-微观形态-宏观性能”的定量预测模型，推动建立统一的膜材料性能测试标准与数据库，为数据驱动的材料设计提供可靠基础。

参 考 文 献

[1] JIA Z, LIN B. How to achieve the first step of the carbon-neutrality 2060 target in China: The coal substitution perspective [J]. Energy 2021, 233, 121179.

[2] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. Nature 2012, 488, 294-303.

[3] ZHU Z, JIANG T, ÇIL A M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage [J]. Chemical Reviews 2022, 122, 16610-16751.

[4] 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(9): 2944-2958.
YUAN Z Z, LIU Z H, LI X F. Research progress of flow battery technologies[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9): 2944-2958.

[5] XIONG P, ZHANG L, CHEN Y, et al. Achemistryand microstructure perspective on ion-conducting membranes forredox flowbatteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 24770-24798.

[6] 李全龙, 陶媛媛, 王梦迪, 等. 全钒液流电池用关键材料技术指标特性需求分析和产业发展状况[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(11): 4170-4183. LI Q L, TAO Y Y, WANG M D, et al. Technical indicator requirement analysis and industrial development status of key materials for vanadium flow battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(11): 4170-4183.

[7] LU W, YUAN Z, LI M, et al. Solvent-induced rearrangement of ion-transport channels: A way to create advanced porous membranes for vanadium flow batteries [J]. Advanced Functional

Materials 2017, 27, 1604587.

[8] YANG X, ZHU H, JIANG F, et al. Notably enhanced proton conductivity by thermally-induced phase-separation transition of Nafion/poly(vinylidene fluoride) blend membranes [J]. Journal of Power Sources 2020, 473, 228586.

[9] XUE R, JIANG F, WANG F, et al. Towards cost-effective proton-exchange membranes for redox flow batteries: A facile and innovative method [J]. Journal of Power Sources 2020, 449, 227475.

[10] WANG F, ZHANG Z, JIANG F. Dual-porous structured membrane for ion-selection in vanadium flow battery [J]. Journal of Power Sources 2021, 506, 230234.

[11] MU X, YU F, LIU T, et al. A photocurable covalent polyoxometalates-membrane with hierarchical proton conduction pathways for high - performance vanadium flow batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65(36): e3224554.

[12] ZHANG S, WANG G, JINGg Y, et al. A novel sulfonated polyimide composite membrane containing covalent organic frameworks for iron – chromium redox flow battery application[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(11): 5995-6003.

[13] GUO Y, PANG B, CUI F, et al. Building ion selective channels through bulky camphorsulfonic acid side chains in sulfonated polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2026, 14(33): 21517-21525.

[14] HU L, GAO L, DI M, et al. Nanocage-oriented induction for highly ion-selective sub-1-nanometer channels of membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(7): 3430-3435.

[15] HE J, ZHANG B, LIU Q, et al. Tributylphosphonium functionalized adamantane-containing poly(aryl ether ketone) membranes for vanadium redox flow batteries: Synergistically enhancing chemical stability and mechanical flexibility[J]. Journal of Membrane Science, 2026, 749: 125407.

[16] STONAWSKI J, SCHROEDER M, GORDES J, et al. Pyridine-containing polyhydroxyalkylation-based polymers for use in vanadium redox flow batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 7(23): 10834-10845.

[17] Patel H, Pal M, Kandambeth S, et al. Advances in covalent organic frameworks and membranes composed of polymers of intrinsic microporosity for a next-generation redox flow battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 536: 175821.

[18] 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]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 64(1): e202413046.

[19] 曹鹏程, 吴和培, 刘浩, 等. 全钒液流电池电解液及隔膜研究进展[J]. 化工生产与技术, 2024, 30(6): 13-17+37+8.
CAO P C, WU H P, LIU H, et al. Research progress in all vanadium flow batteries[J]. Chemical Production and Technology, 2024, 30(6): 13-17+37+8.

[20] ZHU Z X, QU X Y, DONG F Y, et al. Chemically synergistic subnanometer-pore membrane with high ion selectivity and conductivity for flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2026, 742: 125129.

[21] CHEN D J, CHEN X L, DING L F, et al. Advanced acid-base blend ion exchange membranes with high performance for vanadium flow battery application[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 553: 25-31.

[22] 房茂霖, 张英, 乔琳, 等. 铁铬液流电池技术的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(5): 1358-1367.
FANG M L, ZHANG Y, QIAO L, et al. Research progress of iron-chromium flow batteries technology[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(5): 1358-1367.

[23] WANG Q, SONG P, ZHANG Y, et al. Ionic covalent organic polymer (iCOP) composite membranes with enhanced efficiency for iron-chromium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 722: 123914.

[24] SONG P, ZHANG Y, DU H, et al. Simply designed sulfonated polybenzimidazole membranes for iron-chromium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 719: 123745.

[25] 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 Applied Energy Materials, 2022, 5(12): 15918-15927.

[26] LI J, LI D, DAI Y, et al. Solvation-gradient thin-film composite membranes decouple ferricyanide rejection from hydroxide conduction in alkaline zinc-iron flow batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, e9300778.

[27] 梁振飞, 王兴兴, 胡皓晨, 等. 锌溴液流电池电解液与隔膜技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(2): 583-600.
LIANG Z F, WANG X X, HU H C, et al. Advancements in electrolyte and membrane technologies for zinc-bromine flow batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14 (2): 583-600.

[28] LI Z, LIU L, GUO J, et al. Solvation reconfiguration enables two-electron iodine chemistry through chloride activation for high-energy Zn – iodine flow batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, e4798889.

[29] DING Y, HAN M, LIU Y, et al. Cavity-enabled supramolecular regulation of capacitive-redox bromine electrochemistry in zinc-bromine batteries[J]. Nature Communications, 2026, 17: 9546.

[30] PARK M, BEH E S, FELL E M, et al. A high voltage aqueous zinc-organic hybrid flow battery[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9, 1900694.

[31] ZHAO Y, ZHENG M. Battery management system for zinc-based flow batteries: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, 215: 115604.

[32] BENGOA L N, PARY P, SERE´P R, et al. Dendritic zinc growth in acid electrolyte: Effect of the pH[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27: 1103-1108.

[33] LI L, YANG H, YAO T, et al. Non-solvating additives regulate zinc deposition through anion-gated stern-layer competition[J]. Nature Communications, 2026, 17: 8260.

[34] YANG Q, LIANG G, GUO Y, et al. Do zinc dendrites exist in

neutral zinc batteries: A developed electrohealing strategy to in situ rescue in-service batteries[J]. Advanced Materials, 2019, 31, 1903778.

[35] MOHAMED M M, HUSSAIN A, KARIM M R, et al. N-doped polyacrylonitrile carbon fiber interlayer for uniform and dendrite free Zn metal battery[J]. Applied Surface Science, 2025, 680: 161347.

[36] WEI Z, WANG Y, HONG H, et al. Long-life aqueous zinc-iodine flow batteries enabled by selectively intercepting hydrated ions [J]. Nature Communications, 2025, 16: 9301.

[37] HU J, ZHANGP, WANG P, et al. Covalent organic framework composite membrane for long lifespan alkaline zinc-based flow battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 525: 170123.

[38] ZHANG H, HAN Z, LIU X, et al. Side-chain symmetry breaking in naphthalene diimides decouples high concentration from cycling stability in neutral aqueous organic redox flow batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65, e8798664.

[39] LI H, WEN M, DONG W, et al. Viologen derivatives in aqueous organic redox flow batteries: Progress and perspectives[J]. Advanced Materials, 2026, 38, e14004.

[40] XU S, LIU J, WANG J, et al. A fused quinone-pyrazine-based aqueous flow battery negolyte with record volumetric capacity and long lifetime[J]. Journal of American Chemical Society, 2026, 148(15): 15566-15575.

[41] HAN M, WANG Q, YU X, et al. A structurally simple asymmetrical viologen anolyte with high capacity and robust cycling performance for neutral aqueous organic flow batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 141: 119428.

[42] DING G, SHEN T, ZHANG P, et al. Nature-inspired glycosylation strategy enabled hydrosoluble polyhydric thioalkylated ferrocene derivatives for pH-neutral aqueous redox flow batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147: 38435-38442.

[43] XIE X, GAO J, WANG Z, et al. Challenges for aqueous organic redox flow batteries: The degradation of electrolytes and the design of ion-selective membranes[J]. Advanced Materials, 2025, e07952.

[44] ZHANG P, WEN S, CHEN Y, et al. Structurally asymmetric nonplanar π -conjugated naphthoquinone derivatives modified from natural lawsone for high-stability aqueous redox flow batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65, e19793.

[45] GONG K, FANG Q, GU S, et al. Nonaqueous redox-flow batteries: Organic solvents, supporting electrolytes, and redox pairs[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8: 3515-3530.

[46] LEROUS C R, GEISE G M, KOENIGJR G M. Selective membrane for non-aqueous electrochemical flow cells[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35, 2506275.

[47] GAI P, WANG H, CHEN Q, et al. Ultrafast anion-hopping conduction in organic solvent via imidazolium-grafted dynamic ion-conducting spacers for stable non-aqueous flow batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 138, e6160285.

[48] DING Y, ZHAN Y, LI Y, et al. A high-performance all-metallocene-based, non-aqueous redox flow battery[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10: 491-497.

[49] ZHOU H, ZHANG H, ZHAO P, et al. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 6304-6312.

[50] ZHANG M, XI Q, YE H, et al. Geometric-topology-driven membrane design for suppressing polysulfide crossover in aqueous redox flow batteries[J]. Advanced Materials, 2026, 38, e73904.

[51] 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 & Environmental Science, 2022, 15(4): 1594-1600.

[52] WENG P, ZHNG M, WANG Y, et al. Sulfonated COF-based mixed matrix membranes with tailored porosity and surface chemistry for enhanced ion-sieving effect in polysulfide redox flow batteries[J]. Science China Chemistry, 2026, 69(8): 4381-4386.

[53] LIU Y, SHEN Z, FANG J, et al. Triazine framework membranes tailored for fast and selective proton transport[J]. Journal of Membrane Science, 2026, 738: 124820.

[54] PANG B, CUI F, CHEN W, et al. Construction of hierarchical proton sieving-conductive channels in sulfated UIO-66 grafted polybenzimidazole ion conductive membrane for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2022, 526: 231132.

[55] JI T, ZHANG C, XIAO X, et al. High ion conductive and selective membrane achieved through dual ion conducting mechanisms[J]. Small, 2023, 19(14): 2206807.

[56] SHI Y, EZE C, XIONG B, et al. Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review [J]. Applied Energy, 2019, 238: 202-224.

[57] SONG S, HE H, et al. Advanced nafion/nanofiller composite proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. Polymer, 2024, 307:127241.

[58] CHOO T F, SAIDIN N U, ZALI N M, et al. Hydrogen and humidity sensing characteristics of Nafion, Nafion/graphene, and Nafion/carbon nanotube resistivity sensors[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2022, 24(7): 152.

[59] GOO B H, PAEK S Y, Al Munsur A Z, et al. Polyamide-coated Nafion composite membranes with reduced hydrogen crossover produced via interfacial polymerization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(2): 1202-1216.

[60] LOU J, HU B, DEBRULER C, et al. Unprecedented capacity and stability of ammonium ferrocyanide catholyte in pH neutral aqueous redox flow batteries [J]. Joule, 2019,3(1): 149-163.

[61] 赵莹莹. 全钒液流电池用全氟磺酸复合膜的制备与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
ZHAO Y Y. Preparation and properties of perfluorosulfonic acid composite membranes for all-vanadium redox flow batteries[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022.

[62] 韩丁波. 基于磺化聚醚醚酮质子交换膜微观结构调控及性能研究

[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
HAN D B. Study on microstructure regulation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) -based proton exchange membranes[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.

[63] LI J, XU F, CHEN Y, et al. Sulfonated poly (ether ether ketone)/ sulfonated covalent organic framework composite membranes with enhanced performance for application in vanadium redox flow batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(12): 15856-15863.

[64] JIANG S, WANG H, LI L, et al. Improvement of proton conductivity and efficiency of SPEEK-based composite membrane influenced by dual-sulfonated flexible comb-like polymers for vanadium flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 671:121394.

[65] ASANO N, AOKIi M, SUZUKIi S, et al. Aliphatic/aromatic polyimide ionomers as a proton conductive membrane for fuel cell applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(5): 1762-1769

[66] 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): 14.

[67] ZHOU X J, XUE R, ZHONG Y G, et al. Asymmetric porous membranes with ultra-high ion selectivity for vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117614.

[68] OLSSON J S, PHAM T H, JANNASCH P. Functionalizing polystyrene with N-alicyclic piperidine-based cations via Friedel-Crafts alkylation for highly alkali-stable anion-exchange membranes [J]. Macromolecules,2020,53(12):4722-4732.

[69] WANG J, ZHAO Y, SETZLER B P, et al. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells [J]. Nature Energy, 2019, 4(5): 392-398.

[70] ZHANG B, ZHANG X, LIU Q, et al. Robust selective swelling-induced pyridine-containing membranes with advanced conductivity for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2023, 580: 233360.

[71] LIN B, DONG H, LI Y, et al. Alkaline stable C2-substituted imidazolium-based anion-exchange membranes [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(9): 1858-1867.

[72] AGGARWAL K, LI S, IVRY E, et al. N-Heterocyclic Carbene Ligands' Electronic Effects on Metallopolymer Anion Exchange Membranes [J]. Organometallics, 2022, 41(11):1419-25.

[73] MA J, WANG Y, PENG J, et al. Designing a new process to prepare amphoteric ion exchange membrane with well-distributed grafted chains for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 419-420: 1-8.

[74] NIBEL O, SCHMIDT T J, GUBLER L. Amphoteric ion-exchange membranes with significantly improved vanadium barrier properties for all-vanadium redox flow batteries[J]. ChemSusChem, 2017, 10(13): 2767-2777.

[75] 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]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(7): 1918-1924.

[76] PATNAIK P, KUMARr P, SHARMA R, et al. Robust interpenetrating network type amphoteric ion exchange membranes for high performance vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2026, 14(38): 25482-25498.

[77] LIU A, CHEN K, LI J, et al. Highly ion-selective sulfonated poly (biphenyl pyridinium) zwitterionic membranes for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 733: 124315.

[78] VLASOV V I, GVOZDIK N A, MOKROUSOV M D, et al. Ion-exchange membrane impact on preferential water transfer in all-vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2022, 540: 231640.

[79] DAI Q, ZHAO Z M, SHI M Q, et al. Ion conductive membranes for flow batteries: Design and ions transport mechanism[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 632: 119355.

[80] ZHOU L, LIU Q, SHI P, et al. Porous sulfonated N heterocyclic poly(aryl ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application[J]. ACS Applied Energy Materials, 2026, 9 (13): 8077-8088.

[81] Wang Z Q, Zhang S H, Liu Q, et al. Pyridinium functionalized poly (phthalazinone ether ketone) with pendant phenyl groups porous membranes for vanadium flow battery application by vapor induced phase separation[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 656: 120646.

[82] 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]. Journal of Membrane Science, 2025, 719: 123769.

[83] CHE X F, ZHAO H, REN X R, et al. Porous polybenzimidazole membranes with high ion selectivity for the vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118359.

[84] SHI D Q, LI C Y, YUAN Z Z, et al. Soft template induced porous polyvinylidene fluoride membrane for vanadium flow batteries[J]. Transactions of Tianjin University, 2023, 29(4): 284-292.

[85] PANG B, CHEN W T, LI T 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 Letters, 2025, 10(9): 4418-4427.

[86] XIAO W, ZHANG Y Y, MENG Z H, et al. An intelligent ion goalkeeper: a synergistically enhanced ion exchange membrane via multilayer interfacial assembly for vanadium flow batteries. Materials Futures, 2026, 5(2): 025103.

[87] YANG H C, HOU J, CHEN V, et al. Janus membranes: exploring duality for advanced separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(43): 13398-13407.

[88] SUN Q H, DONG K Y, YAN Z F, et al. A high-performance aqueous redox flow battery with long cyclic stability enabled by a novel Janus membrane self-assembled from polyelectrolytes[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 526: 171479.

[89] LIU C Z, LIN B, LI Z L, et al. A Janus membrane with asymmetrical proton transport for cross-communication harmony for an extreme lean electrolyte Zn-V battery[J]. ACS Energy Letters, 2025, 10(4): 1795-1805.

[90] LI L X, BU R, ZHONG W, et al. Densely packed and vertically oriented covalent organic framework membrane enabled efficient ion sieving for zinc iodine battery[J]. Nano Energy, 2025, 138: 110886.

[91] DI M T, HU L, GAO L, et al. Covalent organic framework (COF) constructed proton permselective membranes for acid supporting redox flow batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125833.

[92] PANG B, XIE G H, ZHAO H M, et al. SCOF hollow fiber constructing ion selective conduction nano-pipeline network for vanadium redox flow batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(32): 2500523.

[93] CHAOUI N, TRUNK M, DAWSON R, et al. Trends and challenges for microporous polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3302-3321.

[94] WONG T, YANGY J, 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.

[95] LIU Y H, GOULET M A, TONG L, et al. A long-lifetime all-organic aqueous flow battery utilizing TMAP-TEMPO radical[J]. Chem, 2019, 5(7): 1861-1870.

[96] LI X, ZHANG H, MAI Z, et al. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 1147-1160.

[97] MACHADO C A, BROWN G O, YANG R, et al. Redox flow battery membranes: improving battery performance by leveraging structure–property relationships. ACS Energy Letters, 2021, 6: 158-176.

[98] TEGEGNE B G, BAYEH A W, KABTAMU D M, et al. Molecular engineering, supporting electrolyte, and membrane selections for enhanced cycling stability of non-aqueous organic redox flow batteries: A review. Chemical Engineering Journal, 2024, 501: 157792.

[99] KUSOGLU A, WEBERr A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers. Chemical Reviews, 2017, 117(3): 987-1104.

[100] YAN X, SUN J, GAO L, et al. A novel long-side-chain sulfonated poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) membrane for vanadium redox flow battery. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43: 301-310.

[101] CHEN Y, LI Y, XU J, et al. Densely quaternized fluorinated poly (fluorenyl ether)s with excellent conductivity and stability for vanadium redox flow batteries. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 18923-18933.

[102] TANG W, MU T, CHE X, et al. Highly selective anion exchange membrane based on quaternized poly(triphenyl piperidine) for the vanadium redox flow battery. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 14297-14306.

[103] HAN D, SHANMUGAM S. Active material crossover suppression with bi-ionic transportability by an amphoteric membrane for Zinc-Bromine redox flow battery. Journal of Power Sources, 2022, 540: 231637.

[104] ZUO P, YE C, JIAO Z, et al. Near-frictionless ion transport within triazine framework membranes. Nature, 2023, 617: 299-305.

[105] YE C, WANG A, BREAKWELLl C, et al. Development of efficient aqueous organic redox flow batteries using ion-sieving sulfonated polymer membranes. Nature Communications, 2022, 13: 3184.

[106] CHA M S, JEONG H Y, SHIN H Y, et al. Crosslinked anion exchange membranes with primary diamine-based crosslinkers for vanadium redox flow battery application. Journal of Power Sources, 2017, 363: 78-86.

[107] KWON H G, BAE I, Choi S H. Crosslinked poly(arylene ether ketone) membrane with high anion conductivity and selectivity for non-aqueous redox flow batteries. Journal of Membrane Science, 2021, 620: 118928.

[108] WANG A, TAN R, LIU D, et al. Ion-selective microporous polymer membranes with hydrogen-bond and salt-bridge networks for aqueous organic redox flow batteries. Advanced Materials, 2023, 35: 2210098.

[109] HUYNH T T K, YANG T, P S N, et al. Construction of high-performance membranes for vanadium redox flow batteries: challenges, development, and perspectives. Nano-Micro Letters, 2025, 17: 260.

[110] CHOI H J, YOUN C, KIM S C, et al. Nafion/functionalized metal-organic framework composite membrane for vanadium redox flow battery. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 341: 112054.

[111] SHARMA P, SHAHI V K. Fabricating a partially fluorinated hybrid cation-exchange membrane for long durable performance of vanadium redox flow batteries. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 9171–9181.

[112] LIANG D, WANG S, MA W, et al. A low vanadium permeability sulfonated polybenzimidazole membrane with a metal-organic framework for vanadium redox flow batteries. Electrochimica Acta, 2022, 405: 139795.

[113] JIA X, HE K, LIU X, et al. Highly selective proton exchange membrane enabled by organically modified MXene for vanadium flow battery. Journal of Polymer Science, 2025, 63: 5094-5105.

[114] HU J, TANG X, DAI Q, et al. Layered double hydroxide membrane with high hydroxide conductivity and ion selectivity for energy storage device. Nature Communications, 2021, 12: 3409.

[115] GAO M, SALLA M, ZHANG F, et al. Membrane fouling in aqueous redox flow batteries. Journal of Power Sources, 2022, 527: 231180.

[116] TENGX, DAI J, SU J, et al. A high performance

polytetrafluoroethene/Nafion composite membrane for vanadium redox flow battery application. Journal of Power Sources, 2013, 240: 131-139.

[117] AHN Y, KIM D. High energy efficiency and stability of vanadium redox flow battery using pore-filled anion exchange membranes with ultra-low V4+ permeation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 110: 395-404.

[118] 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. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131413.

[119] DAI Q, LIU Z, HUANG L, et al. Thin-film composite membrane breaking the trade-off between conductivity and selectivity for a flow battery. Nature Communications, 2020, 11: 13.

[120] GENG K, TANG H, LI Y, et al. A facile strategy for disentangling the conductivity and selectivity dilemma enables advanced composite membrane for vanadium flow batteries. Journal of Membrane Science, 2020, 607: 118177.

[121] LIU X, SHI M, LIAO C, et al. Ultrathin membranes prepared through interfacial polymer cross-linking for selective and fast ion transport. Nature Chemical Engineering, 2025, 2: 369-378.

[122] SHA'RANI S S, NASEF M M, JUSOH N W C, et al. A highly-selective layer-by-layer membrane modified with polyethylenimine and graphene oxide for vanadium redox flow battery. Science and Technology of Advanced Materials, 2024, 25: 2300697.

[123] LU W, LI T, YUAN C, et al. Advanced porous composite membrane with ability to regulate zinc deposition enables dendrite-free and high-areal capacity zinc-based flow battery. Energy Storage Materials, 2022, 47: 415-423.

[124] HUA L, LU W, LI T, et al. A highly selective porous composite membrane with bromine capturing ability for a bromine-based flow battery. Materials Today Energy, 2021, 21: 100763.

[125] WANGY, FENG K, DING L, et al. Influence of solvent on ion conductivity of polybenzimidazole proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28: 1701-1708.

[126] DAI J, TENG X, SONG Y, et al. Effect of casting solvent and annealing temperature on recast Nafion membranes for vanadium redox flow battery. Journal of Membrane Science, 2017, 522: 56-67.

[127] ZENG S, ZENG L, WANG R, et al. Effect of elevated temperature annealing on Nafion/SiO_2 composite membranes for the all-vanadium redox flow battery. Polymers, 2018, 10: 473.

[128] GUILLEN G R, PAN Y, LI M, et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 3798-3817.

[129] AHN Y, KIM D. Ultra-low vanadium ion permeable electrolyte membrane for vanadium redox flow battery by pore filling of PTFE substrate. Energy Storage Materials, 2020, 31: 105-114.

[130] HAMPSON E, DUBURG J C, 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. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149930.