季铵化聚醚醚酮膜的构筑及其在电催化 CO_2 还原中的应用

刘雪铃，高 凌，杨宏燕，李劲超*，陈 良，陈 锾，张亚萍*

（西南科技大学 生物质材料教育部工程研究中心 材料与化学学院，绵阳 621010）

摘要：以自主合成的聚醚醚酮（PEEK）为骨架，通过取代反应获得含苄基溴甲基的聚醚醚酮（PEEK-Br）聚合物。将 PEEK-Br 与不同种类季铵化试剂反应，制备了一系列季铵化聚醚醚酮（QAPEEK）膜。详细研究了 QAPEEK 膜的化学结构、微观形貌、理化性能及电催化 CO_2 还原性能。结果显示：以 1-甲基哌啶为季铵化试剂制备的 QAPEEK-pip 膜具有最佳的 OH^- 传导率（15.62 mS/cm）和选择性（56.2%）。使用 QAPEEK-pip 膜的 H 型电解池在 −1.7 V 下的 CO 法拉第效率和 CO 分电流密度分别可达 98.09% 和 −11.56 mA/cm^2。使用 QAPEEK-pip 膜的 MEA 反应器在 −60 mA/cm^2 下的 CO 法拉第效率为 92.5%。更重要的是，QAPEEK-pip 膜可在 H 型电解池和 MEA 反应器中连续运行 24 h 保持性能稳定。

关键词：膜；季铵化聚醚醚酮；电催化 CO_2 还原

中图分类号：TQ425.23；TB324 **文献标志码**：A

文章编号：1007-8924(2025)03-0023-12

doi：10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.003

随着化石燃料的大量消耗，大气中 CO_2 浓度日益增加，从而造成全球变暖等诸多环境问题[1]。为此，我国提出了“碳达峰、碳中和”战略目标。在诸多 CO_2 转化技术中，电催化 CO_2 还原技术因环境友好、条件温和、不受地域或规模限制而受到广泛关注[2]。电催化 CO_2 还原产物种类众多，如一氧化碳、甲酸等，均为重要的化学品或燃料[3]。因此，将可再生能源通过电催化 CO_2 还原技术储存在碳基化学品和燃料中，也为解决“弃水、弃风、弃光”问题提供了有效路径。

在上述电催化 CO_2 还原产物中，CO 具有以下优势：1）CO 作为合成气的重要组分，可与 H_2 反应生成甲醇等化学品；2）CO 具有还原性，在冶金工业中具有广泛应用[4]。因此，电催化 CO_2 还原为 CO 具有十分重要的意义。无论在传统的 H 型电解池还是具有工业应用前景的“零间隙”膜电极反应器中[5]，离子交换膜均是电催化 CO_2 还原的关键组件之一，其功能主要包括以下两方面：1）将阴阳两极隔开，防止电催化 CO_2 还原产物交叉和二次氧化，提高还原效率，并延长装置使用寿命；2）构建内部载荷离子通道，允许平衡电荷的离子通过，以形成一个完整的闭合回路，保证两极之间的电荷平衡。目前，阴离子交换膜、阳离子交换膜、双极膜均被研究者尝试应用于电催化CO_2还原[6]。其中，阴离子交

收稿日期：2024-12-10；修改稿收到日期：2025-01-23

基金项目：国家自然科学基金项目（22478321，U20A20125）；西南科技大学研究生创新基金项目（24ycx1072）

第一作者简介：刘雪铃（2000-），女，四川凉山州人，硕士研究生，从事电催化 CO_2 还原膜的研究. * 通讯作者，李劲超，E-mail：lijinchao@swust.edu.cn；张亚萍，E-mail：zhangyaping@swust.edu.cn

引用本文：刘雪铃，高 凌，杨宏燕，等. 季铵化聚醚醚酮膜的构筑及其在电催化 CO_2 还原中的应用[J]. 膜科学与技术，2025，45(3)：23-34.

Citation：Liu X L，Gao L，Yang H Y，*et al*. Construction and application of quaternized polyether ether ketone membranes for electrocatalytic CO_2 reduction[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(3)：23-34.

换膜可促进 OH^- 从阴极到阳极的传输，维持阴极 pH 值，并在电催化 CO_2 还原过程中有抑制析氢的作用[7]。阴离子交换膜的 OH^- 传导能力、离子选择性、稳定性、机械强度等性能直接影响电催化 CO_2 还原的电流密度、法拉第效率、运行稳定性及寿命，进而影响其技术经济性。目前，美国 Dioxide Materials公司生产的 Sustainion X37-50 阴离子交换膜、美国 Versogen 公司生产的 PiperION 阴离子交换膜和德国 Fumasep 公司生产的 FAA-3-PK-130 阴离子交换膜常被应用于电催化 CO_2 还原[8]。然而，这些商品膜存在 OH^- 传导率较低、OH^- 选择性较弱、机械强度不足等问题，故其电催化 CO_2 还原性能有待提升。针对上述问题，Sreekanth 等[9]将 Sustainion 基膜进行了三甲胺改性，改性后的 Sustainion膜在 80 ℃时的 1 mol/L KOH 溶液中表现出高碱稳定性。此外，Bastian 等[10]研究了 PiperION阴离子交换膜厚度对电催化 CO_2 还原性能的影响，实验结果显示：在电流密度为 200 mA/cm² 时，22 μm 和 35 μm 膜表现出最佳的整体性能，其平均电压可控制在 3.7～3.9 V 范围内，甲酸的法拉第效率可达 73%～76%。尽管国内外都对商品膜进行了优化研究，但其仍无法满足电催化 CO_2 还原的工业应用需求。此外，进口商品膜售价极其昂贵，且存在潜在的“卡脖子”问题。因此，亟待针对电催化 CO_2 还原应用来开发具有高 OH^- 传导率和选择性、优异稳定性、低成本、高强度的新型阴离子交换膜。

聚醚醚酮(PEEK)是一种半结晶性特种高分子材料，其分子结构由含 1 个酮键和 2 个醚键的重复苯环单元所构成，具有机械强度高、碱稳定性优异、耐水解等众多优点[11]。然而，纯 PEEK 膜的 OH^- 传导能力和选择性较差，无法满足电催化 CO_2 还原应用需求。基于此，笔者以自主合成的聚醚醚酮(PEEK)为骨架，通过溴代、季铵化等策略，制备了一系列含有不同季铵基团的季铵化聚醚醚酮(QAPEEK)阴离子交换膜，并将其应用于电催化 CO_2 还原。目前，将 QAPEEK 膜应用于电催化 CO_2 还原领域鲜见报道，该工作基于以下考虑：1) PEEK 是一种碱稳定性较高的聚合物，可满足在电催化 CO_2 还原弱碱性环境下的应用；2) PEEK 含有的醚键和羰基可有效提升膜的机械性能[12]；3) 通过对一系列 QAPEEK 膜进行表征，探究季铵化官能团种类对膜性能的影响。因此，本工作面向电催化 CO_2 还原应用，设计并开发出了具有新型分子结构的 QAPEEK 膜，并确定其性能，阐明构效关系。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

4,4′-二氟苯甲酮、过氧化苯甲酰、三甲胺、1-甲基哌啶和 1,4-二甲基哌嗪(Aladdin Chem，上海)；甲基对苯二酚(Merck Chem，上海)；*N*-甲基吡咯烷酮、甲苯和 *N*-溴琥珀酰亚胺(Chron Chem，成都)；1,1,2,2-四氯乙烷(Rhawn Chem，上海)；纳米 IrO_2(Sinero Technology，苏州)；纳米 Ag(Sigma-Aldrich，德国)；碳纸(39BB，SGL carbon，德国)；5%(质量分数)甲醛-乙酸-乙醇固定液(FAA 溶液)。所有试剂和材料在使用前均未进行处理。

1.2 聚醚醚酮阴离子交换膜的制备

1.2.1 聚醚醚酮的合成

将 4,4′-二氟苯甲酮(8.728 g，0.04 mol)、甲基对苯二酚(4.966 g，0.04 mol)和无水碳酸钾(6.9 g，0.05 mol)、*N*-甲基吡咯烷酮(65.0 mL)和甲苯(20.0 mL)加入 500 mL 三颈烧瓶中，搅拌使固体溶解。在氮气环境下，120 ℃搅拌 4 h，以排出反应体系中的水分。然后，将反应体系升温至 175 ℃，溶液黏度迅速增加，直至即将出现爬杆现象后，立即将溶液倒入水中，得到固体产物。最后，将产物用蒸馏水反复煮沸洗涤 3 次，去除杂质后在 60 ℃下干燥过夜，即得到聚醚醚酮(PEEK)高分子，合成路线如图 1所示。

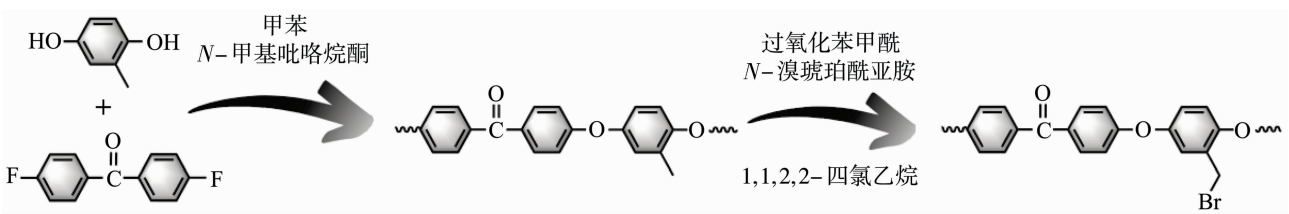


图 1 PEEK 和 PEEK-Br 的合成路线

Fig. 1 The synthesis route of PEEK and PEEK-Br

1.2.2　溴代聚醚醚酮的合成

将 1.0 g PEEK 完全溶解于 1,1,2,2-四氯乙烷(30.0 mL)中后，加入 1.18 g *N*-溴琥珀酰亚胺和 0.075 g 过氧化苯甲酰，在 80 ℃下搅拌反应 7 h。随后，将反应液倒入乙醇中，得白色絮状产物。最后，将产物用乙醇洗涤、过滤、干燥后，即得到淡黄色溴代聚醚醚酮(PEEK-Br)高分子。

1.2.3　季铵化聚醚醚酮阴离子交换膜的制备

将 0.4 g PEEK-Br 溶于 6.0 mL *N*-甲基吡咯烷酮中，分别缓慢加入三甲胺(321.3 μL)、1-甲基哌啶(133.3 μL)、1,4-二甲基哌嗪(145.3 μL)中的 1 种季铵化试剂，在 80 ℃下搅拌反应 12 h，即得到含不同季铵基团的季铵化聚醚醚酮(QAPEEK-Q，其中 Q 为不同的季铵基团)铸膜液。随后，在玻璃板上流延成膜，并于 60 ℃下干燥。最后，将膜从玻璃板上剥离，乙酸乙酯洗涤后置于 1.0 mol/L KOH 溶液中浸泡 24 h 进行离子交换，即分别得到含三甲胺基团的聚醚醚酮(QAPEEK-Tm)阴离子交换膜、含 1-甲基哌啶基团的聚醚醚酮(QAPEEK-pip)阴离子交换膜、含 1,4-二甲基哌嗪基团的聚醚醚酮(QAPEEK-mp)阴离子交换膜，合成路线如图 2 所示。

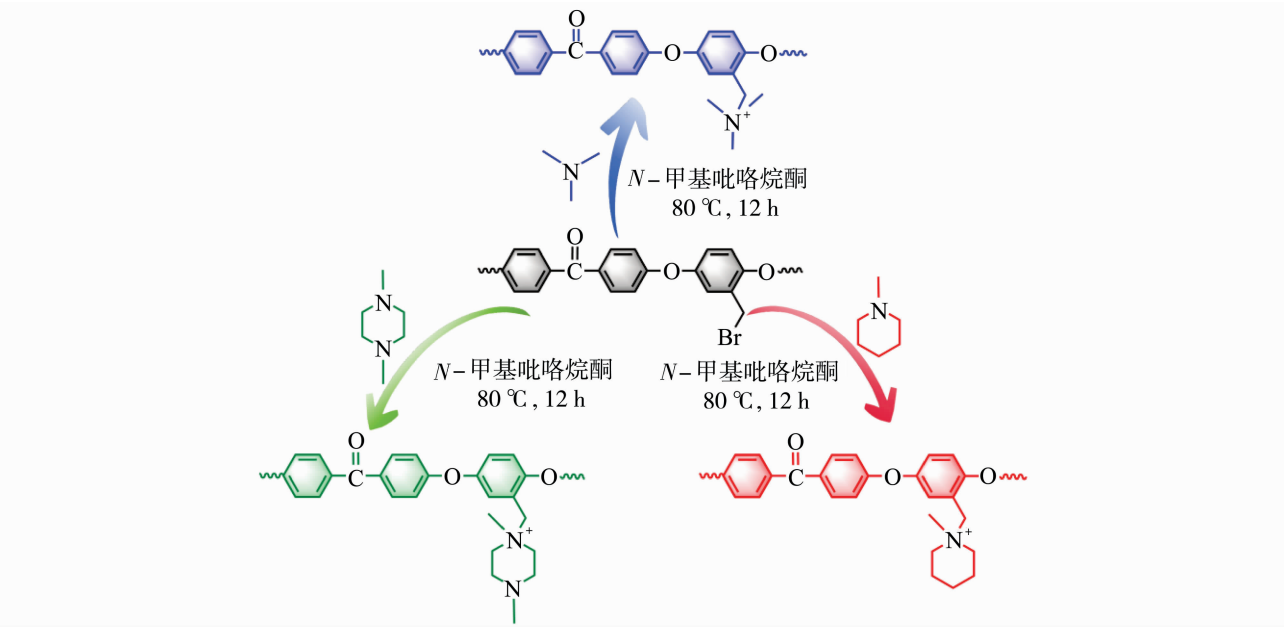


图 2　QAPEEK-Tm、QAPEEK-pip 和 QAPEEK-mp 膜的合成路线

Fig. 2　The synthesis routes of QAPEEK-Tm, QAPEEK-pip and QAPEEK-mp membranes

1.3　测试和表征

1.3.1　化学结构表征

利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR，仪器型号：Nicolet-6700，美国尼高力仪器公司，美国)、核磁共振氢谱(^{1}H-NMR，仪器型号：Bruker Acance 600，瑞士布鲁克公司，瑞士)和 X-射线光电子能谱(XPS，仪器型号：ESCALAB 250Xi，英国赛默飞世尔公司，英国)对膜化学结构进行分析。其中，^{1}H-NMR 以氘代氯仿或氘代二甲亚砜为溶剂。

1.3.2　微观形貌表征

通过扫描电镜(SEM，仪器型号：JEOL JSM-7610F，日本电子株式会社，日本)对膜的表面及断面的微观形貌进行表征。在测试前，膜样需进行喷金处理以提高其导电性。同时，为获得断面样品，膜需在液氮环境下进行淬断处理。

1.3.3　理化性能测试

膜吸水率(WU，%)和溶胀率(SR，%)测试方法如下[13]：将膜样完全干燥后，测其质量(W_d，g)与厚度(d_d，μm)；然后用去离子水浸泡膜样 24 h 后，测试湿膜的质量(W_w，g)与厚度(d_w，μm)。根据公式(1)和公式(2)计算膜的 WU 和 SR。

$$WU=\frac{W_w-W_d}{W_d}\times 100\% \tag{1}$$

$$SR=\frac{d_w-d_d}{d_d}\times 100\% \tag{2}$$

离子交换容量(IEC，mmol/g)[14]表示膜内含有自由

离子交换基团的数量。具体测试方法如下：首先，测量膜样完全干燥时的质量。然后，将其浸入 0.1 mol/L HCl 溶液中 24 h。最后，以酚酞为指示剂，使用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定浸泡液。根据公式(3)计算膜的 IEC。

$$IEC=\frac{V_{HCl}\times C_{HCl}-V_{NaOH}\times C_{NaOH}}{W_d} \quad (3)$$

式中：C_{HCl} 和 V_{HCl} 为 HCl 溶液的浓度(mol/L)和体积(mL)；C_{NaOH} 和 V_{NaOH} 为 NaOH 溶液的浓度(mol/L)和消耗的 NaOH 溶液的体积(mL)。

根据 WU 和 IEC，每个季铵基团的平均结合水分子数(λ)计算如式(4)：

$$\lambda=\frac{WU/18}{IEC/10} \quad (4)$$

使用电子万能试验机(仪器型号：QJ-210A，上海倾计仪器仪表科技有限公司，中国)对膜机械性能进行测试，拉伸速率为 5 mm/min。根据公式(5)和(6)计算膜的机械性能。

$$S=\frac{F}{d\times W} \quad (5)$$

$$E=L/L'\times 100\% \quad (6)$$

式中：S 为膜的最大拉伸强度(MPa)；d 为膜厚度(μm)；W 为膜宽度(mm)；F 为膜在断裂时的最大应力(N)；E 为膜的断裂伸长率(%)；L 为膜长度(mm)；L' 为膜断裂时的绝对伸长量(mm)。

膜 OH^- 传导率测试方法如下[13]：将浸泡在 1.0 mol/L KOH 溶液 24 h 后的膜样品固定在填充了相同浓度 KOH 溶液的 H 型电解池中，采用电化学工作站(仪器型号：CHI660E，上海辰华仪器有限公司，中国)分别测量有膜和无膜情况下 H 型电解池的电阻值 R_1(Ω)和 R_0(Ω)。根据公式(7)计算膜的 OH^- 传导率：

$$\sigma=\frac{d}{(R_1-R_0)\times A} \quad (7)$$

式中：σ 是膜 OH^- 传导率(mS/cm)；A 是膜有效面积(cm^2)。

此外，依据上述方法分别在 0.1 mol/L KOH、0.1 mol/L $KHCO_3$ 和 0.1 mol/L K_2CO_3 溶液中测试膜的 OH^-、HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 传导率。根据公式(8)计算膜 OH^- 选择性(x_{OH^-}，%)。

$$x_{OH^-}=\frac{\sigma_{OH^-}}{\sigma_{OH^-}+\sigma_{HCO_3^-}+\sigma_{CO_3^{2-}}}\times 100\% \quad (8)$$

式中：σ_{OH^-}、$\sigma_{HCO_3^-}$ 和 $\sigma_{CO_3^{2-}}$ 分别为膜的 OH^-、HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 传导率(mS/cm)。

1.3.4 电催化 CO_2 还原性能测试

分别用 H 型电解池和膜电极(MEA)反应器测试膜的电催化 CO_2 还原性能[13]。此外，为研究膜的长期稳定性，在 H 型电解池和 MEA 反应器中进行长时间电解测试。利用气相色谱(仪器型号：GC 9790Plus，浙江福立分析仪器有限公司，中国)对 CO_2 还原产物进行分析。最后，根据公式(9)和(10)计算 CO 法拉第效率(FE_{CO}，%)和 CO 分电流密度(j_{co}，mA/cm^2)。

$$FE_{CO}=\frac{\alpha nF}{Q}\times 100\% \quad (9)$$

$$j_{co}=j_{total}\times FE_{CO} \quad (10)$$

式中：α 为 CO_2 还原成 CO 转移电子数；n 为 CO 物质的量(mol)；F 为法拉第常数(96 485 C/mol)；Q 为阴极转移的总电荷(C)；j_{total} 为总电流密度(mA/cm^2)。

2 结果与讨论

2.1 化学结构分析

图 3 为 PEEK、QAPEEK-Tm、QAPEEK-pip 和 QAPEEK-mp 膜的 ATR-FTIR 光谱。1 648 cm^{-1} 和 1 218 cm^{-1} 处的峰可归属于 PEEK 主链 C═O 和 —O— 的伸缩振动。相较于 PEEK 和 QAPEEK-Tm 膜，QAPEEK-pip 和 QAPEEK-mp 膜在 2 927 cm^{-1}、2 854 cm^{-1} 处出现的新峰可归属于哌啶基团[15]。此外，相较于 PEEK 膜，PEEK-Br 膜的 ATR-FTIR 光谱在 533 cm^{-1} 出现了 C—Br 键的特征吸收峰，说明溴代反应已经发生。然而，QAPEEK 膜中该峰消失，而在 1 376 cm^{-1} 和 1 185

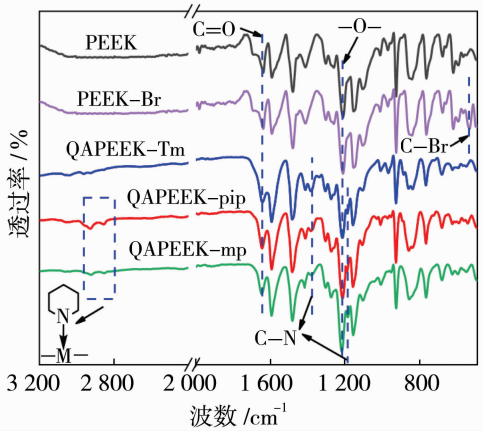


图 3 PEEK、PEEK-Br 和 QAPEEK 膜的 ATR-FTIR 光谱

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of PEEK, PEEK-Br and QAPEEK membranes

cm^{-1}出现了 C－N 键的吸收峰，说明三甲胺官能团、哌啶官能团及哌嗪官能团的 N 原子与亚甲基的 C 原子间形成了 C－N 键。该结果也表明 QAPEEK-Tm、QAPEEK-pip、QAPEEK-mp 膜中的 N 原子与亚甲基之间发生了季铵化反应。ATR-FTIR 结果说明：成功合成了 PEEK，且含季铵基团的侧链被成功接枝于 PEEK 主链上，制备了 3 种 QAPEEK 膜。

PEEK、QAPEEK－Tm、QAPEEK－pip 和 QAPEEK-mp 膜的^{1}H－NMR 光谱如图 4 所示。PEEK 苯环上的氢质子峰出现在化学位移 7.0～8.0之间，其甲基的质子峰出现在化学位移 2.3 附近[16]，说明 PEEK 被成功合成。对比 PEEK 膜，PEEK-Br 膜在化学位移 2.3 处无峰出现，并在化学位移 4.5 和 7.2 处分别出现了一溴甲基氢峰和二溴甲基氢峰。由于 PEEK 和PEEK-Br膜的^{1}H－NMR 谱中化学位移 7.8 处氢的峰面积不会发生变化，因此将其积分面积规定为 1.00。基于此，PEEK 在化学位移 2.3 处甲基氢的峰面积为 0.76，PEEK－Br 在化学位移 4.5 处一溴甲基氢的峰面积为 0.56，因此一溴代 PEEK 的溴代度约为 73.7%。同时，PEEK－Br 在化学位移 7.2 处二溴甲基氢的峰面积为 0.21，由此可以计算出二溴代 PEEK 的溴代度约为 27.6%。如图 4（c）～（e）所示，对于 3 种 QAPEEK膜，化学位移 2.3 处的甲基质子峰基本消失，且均在化学位移 4.60 处出现了亚甲基质子峰[17]，证明成功将含有季铵基团的侧链接枝于 PEEK 主链上。此外，在化学位移 1.5～3.7 的峰可合理归属于 QAPEEK－Tm、QAPEEK－pip 和 QAPEEK-mp 侧链上甲基以及亚甲基的质子峰。根据^{1}H－NMR光谱分析结构，进一步验证了 PEEK 及含 3 种含不同季铵基团的 QAPEEK 膜被成功制备。

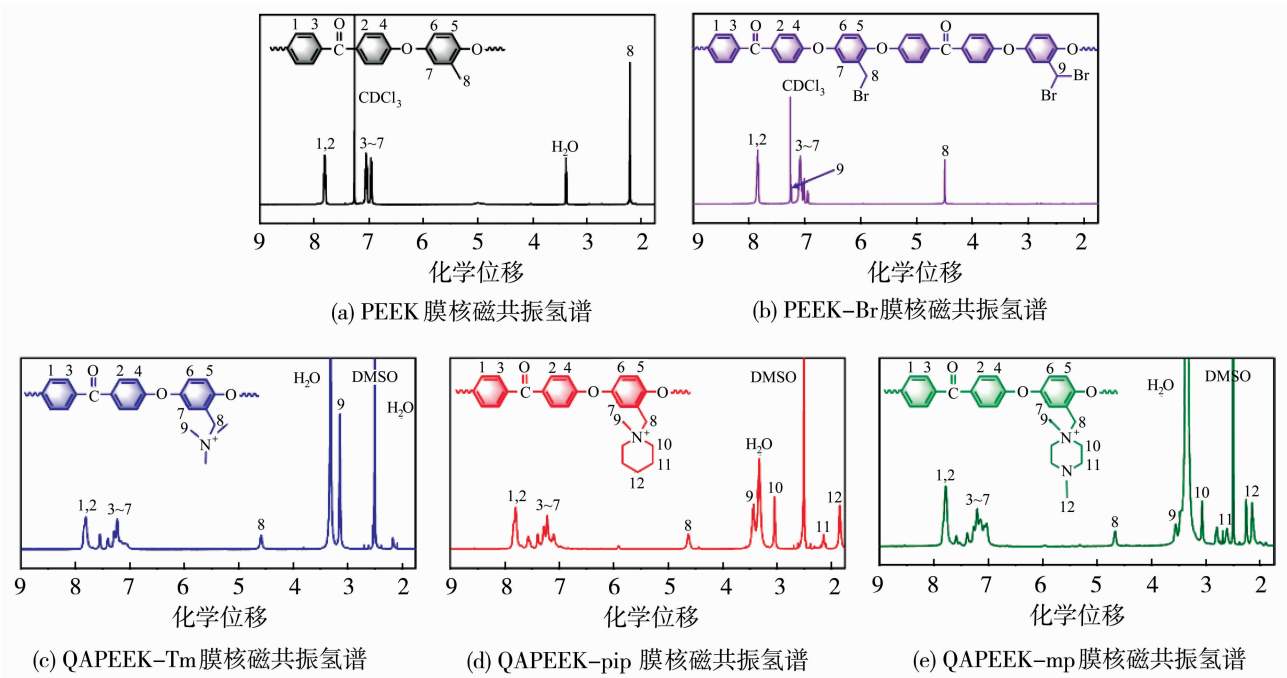


图 4　PEEK、PEEK-Br 和 QAPEEK 膜的^{1}H-NMR 光谱

Fig. 4　^{1}H-NMR spectra of PEEK, PEEK-Br and QAPEEK membranes

利用 XPS 进一步表征了 QAPEEK 膜的元素分布和化学结构，结果如表 1 和图 5 所示。QAPEEK-Tm、QAPEEK-pip 和 QAPEEK-mp 膜 C 1s 光谱在 286.8 eV(C═O)、285.7 eV(C－N、C－O)和 284.7 eV(C－C)处出现 3 个峰[18]。N 1s 光谱分别在 401.6 eV(季铵基团上的－N^+)和 399.0 eV(C－N)处出现 2 个特征峰[19]。O 1s 光谱在 532.6 eV(C═O)和 530.8 eV(C－O－C)处展现出 2 个明显的峰[20]。XPS 结果进一步证实了 3 种 QAPEEK膜的成功制备。

2.2　微观形貌分析

QAPEEK-Tm、QAPEEK-pip 和 QAPEEK-mp 膜的表/断面微观形貌如图 6(a)～(f)所示。在不同放大倍数下，膜的表面展现出致密、平整且

均匀的结构。同时，所有膜截面也均呈现出致密结构，且无裂纹或孔洞出现。由于 QAPEEK-Tm、QAPEEK-pip 和 QAPEEK-mp 膜均具有致密的结构特征，它们在电催化 CO_2 还原应用过程中能有效阻止 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的渗透。此外，这种均匀致密结构也有助于隔离正负极两侧产物，避免交叉污染，有利于帮助 CO_2 获得优异的电催化还原性能。

表 1 QAPEEK 膜的元素分布数据

Table 1 Element distribution data of QAPEEK membranes

%

膜	C 元素含量	N 元素含量	O 元素含量
QAPEEK-Tm	75.92	7.84	16.24
QAPEEK-pip	78.71	4.86	16.43
QAPEEK-mp	81.85	3.82	14.33

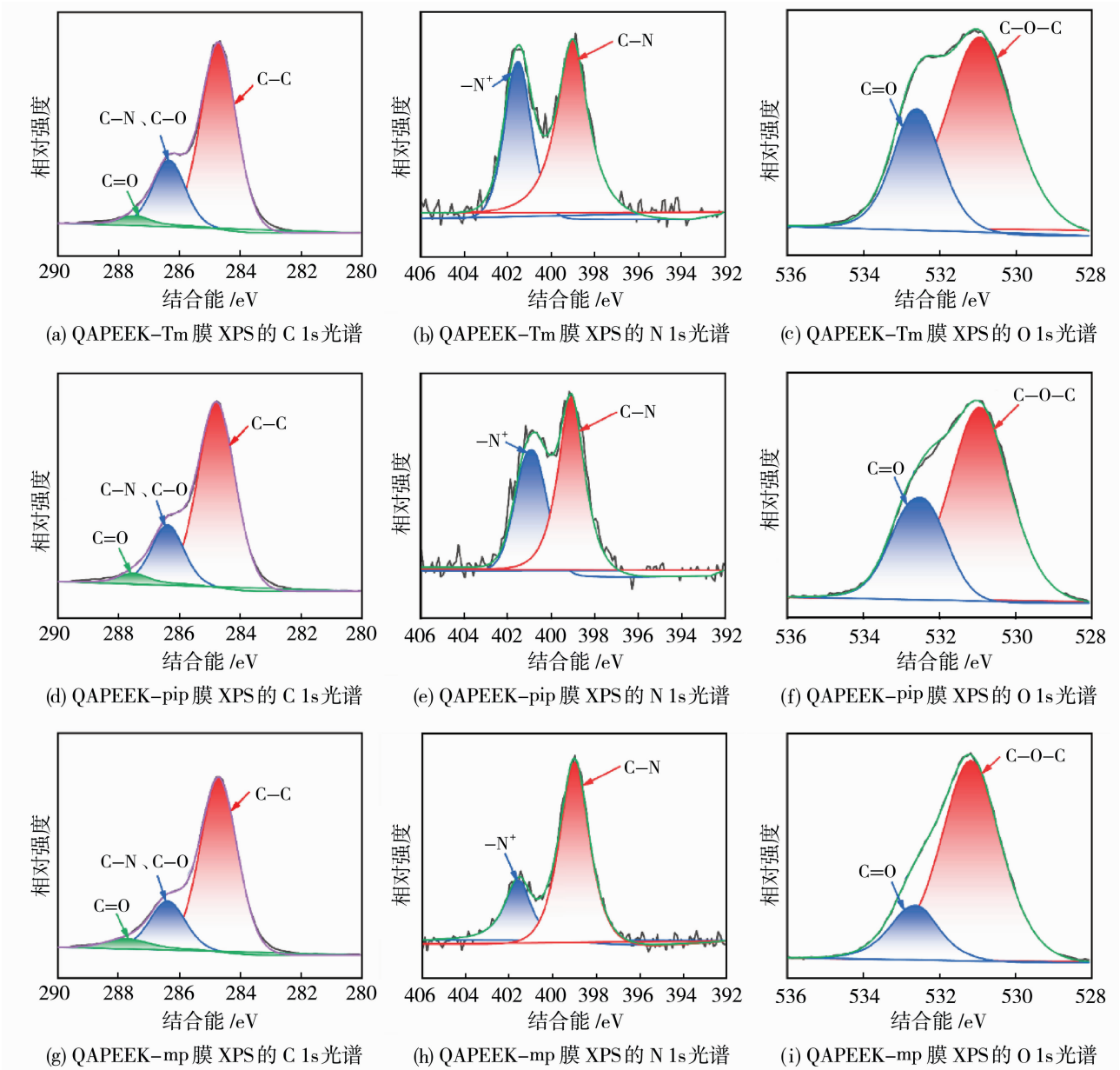


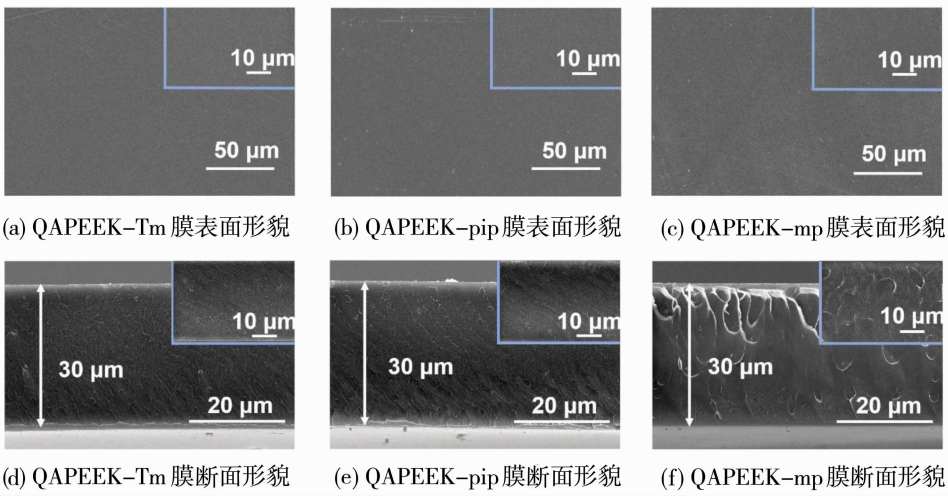
图 5 QAPEEK 膜的 XPS 光谱

Fig. 5 The XPS spectra of QAPEEK membranes

2.3 理化性能分析

如表 2 所示，在所有膜中，QAPEEK-mp 膜具有的 WU 最大，达到了 27.1%，该结果归因于哌嗪基团具有较强的极性，易于与水分子形成氢键，从而

显著提高膜的吸水性[21]。如图 7 所示,在所有膜中,QAPEEK-mp 膜的水接触角最小,且膜的水接触角与其吸水性规律一致。相比于 PEEK 膜,QAPEEK 膜均具有高的 WU,这是因为季铵基团的引入可有效地增强 QAPEEK 膜的亲水性[22]。此外,PEEK 和 QAPEEK 膜在厚度、长度、宽度方向的 SR 及 λ 值均与其 WU 呈现相似的变化趋势。由于 PEEK 膜无可进行离子交换的基团,其 IEC 值无法测出。同时,实验按照统一物质的量比进行投料,因此所有QAPEEK膜表现出相近的 IEC 水平。



(a) QAPEEK-Tm 膜表面形貌　(b) QAPEEK-pip 膜表面形貌　(c) QAPEEK-mp 膜表面形貌

(d) QAPEEK-Tm 膜断面形貌　(e) QAPEEK-pip 膜断面形貌　(f) QAPEEK-mp 膜断面形貌

图 6　QAPEEK 膜的 SEM 图

Fig. 6　SEM images of QAPEEK membranes

表 2　PEEK 和 QAPEEK 膜的理化性能

Table 2　Physico-chemical properties of PEEK and QAPEEK membranes.

膜	吸水率/%	溶胀率(厚度方向)/%	溶胀率(长度方向)/%	溶胀率(宽度方向)/%	离子交换容量/(mmol·g^{-1})	每个季铵基团平均结合水分子数(λ)
PEEK	10.7±0.2	5.7±0.2	4.8±0.2	5.2±0.2	—	—
QAPEEK-Tm	14.2±0.2	9.9±0.2	8.3±0.2	8.9±0.1	0.86±0.03	9.17±0.2
QAPEEK-pip	21.9±0.2	15.4±0.2	14.4±0.1	14.8±0.2	0.91±0.03	13.37±0.2
QAPEEK-mp	27.1±0.2	17.3±0.2	15.9±0.3	16.6±0.2	0.87±0.03	17.31±0.2

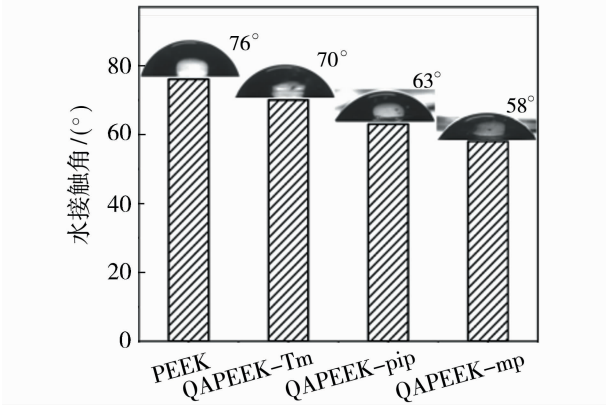


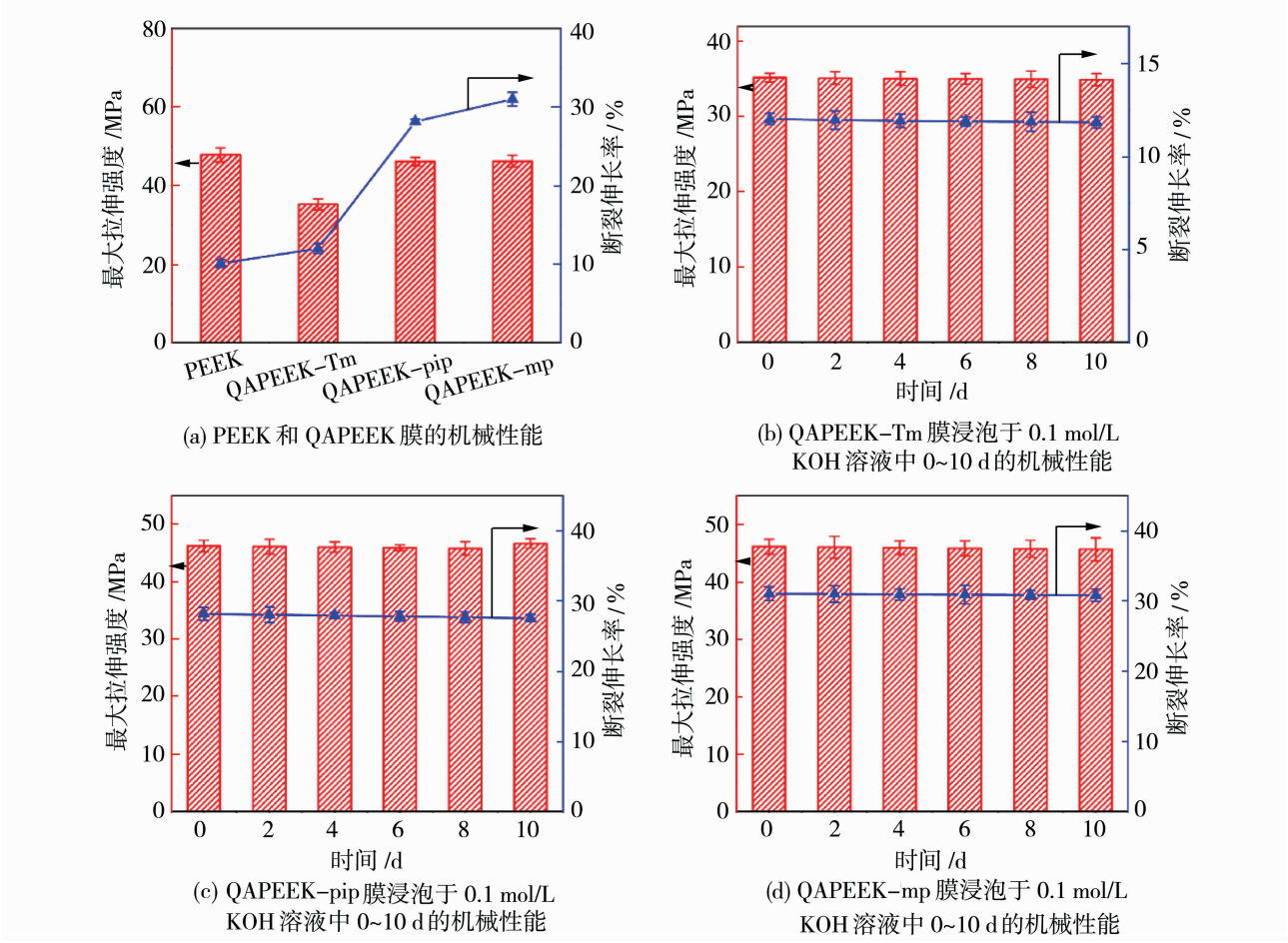
图 7　PEEK 和 QAPEEK 膜的水接触角

Fig. 7　Water contact angles of PEEK and QAPEEK membranes

2.4　机械性能分析

膜力学性能决定其在电催化 CO_2 还原过程的使用寿命[23]。PEEK 和 QAPEEK 膜的机械性能如图 8(a)所示。QAPEEK 膜的最大拉伸强度均小于 PEEK,这是因为随着含季铵基团侧链的引入,膜自由体积增大,分子链间相互作用被破坏,导致最大拉伸强度下降[24]。而 QAPEEK 的断裂伸长率均优于 PEEK,这可归因为相较于 PEEK 膜,QAPEEK 膜具有强的正电性(如表 3 所示),可提高分子链段的移动性,使得膜在拉伸过程中更能适应形变,从而有助于提升其断裂伸长率[25]。由于哌嗪基团作为一个含氮基团,可为膜提供较高的分子链段自由度,使分子链之间的相互作用力变弱,链段更容易相对滑动[26],从而使 QAPEEK-mp 膜获得最大断裂伸长

率(31%)。为研究 QAPEEK 膜在电催化 CO_2 还原环境中的稳定性,将 QAPEEK 膜浸泡于 0.1 mol/L KOH 溶液中,不同天数后测试其机械性能,实验结果如图 8(b)～(d)所示。经过 10 d 的浸泡后,QAPEEK 膜的最大拉伸强度和断裂伸长率与原膜相比几乎无差异,表明 QAPEEK 膜在碱性环境下展现出优异的机械稳定性,可以满足电催化 CO_2 还原的应用要求。



(a) PEEK 和 QAPEEK 膜的机械性能

(b) QAPEEK-Tm 膜浸泡于 0.1 mol/L KOH 溶液中 0~10 d 的机械性能

(c) QAPEEK-pip 膜浸泡于 0.1 mol/L KOH 溶液中 0~10 d 的机械性能

(d) QAPEEK-mp 膜浸泡于 0.1 mol/L KOH 溶液中 0~10 d 的机械性能

图 8 PEEK 和 QAPEEK 膜的机械性能及机械稳定性

Fig. 8 Mechanical properties and mechanical stabilities of PEEK and QAPEEK membranes

表 3 PEEK 和 QAPEEK 膜在 0.1 mol/L $KHCO_3$ 溶液中的 Zeta 电位

Table 3 Zeta potentials of PEEK and QAPEEK membranes in 0.1 mol/L $KHCO_3$ solution mV

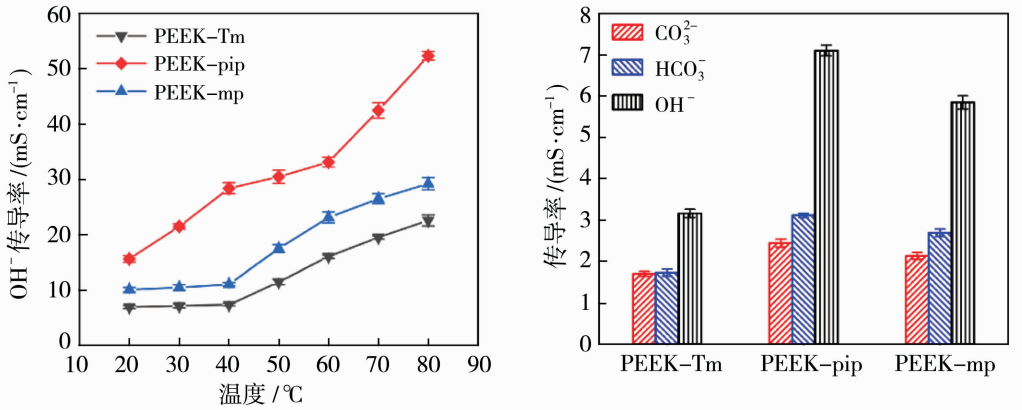
PEEK	QAPEEK-Tm	QAPEEK-pip	QAPEEK-mp
−61.7	10.9	12.3	12.1

2.5 OH^- 传导率与选择性分析

电催化 CO_2 还原用阴离子交换膜应具有较高的 OH^- 传导率。在 QAPEEK 膜 IEC 值相近的情况下,维持适当的水合作用是优化膜 OH^- 传导率的关键[27]。在 QAPEEK 膜中,QAPEEK-pip 膜的 OH^- 传导率最优,可达 15.62 mS/cm,这可归因于其具有适当吸水率及平均结合水分子数,使膜内具有较好的离子迁移通道以增强 OH^- 传导率。而 QAPEEK-Tm 膜吸水率过低导致 OH^- 离子与水分子之间结合数减少,使得 OH^- 离子迁移速率下降,从而使其 OH^- 传导率仅为 6.95 mS/cm。此外,QAPEEK-mp 膜的吸水率过高使得膜内吸收了过多的水分子,水分子围绕 OH^- 形成水合层,限制了 OH^- 离子的自由运动,增加了迁移阻力,也使其 OH^- 传导率下降[27]。随着温度的升高,QAPEEK 膜的 OH^- 传导率逐渐增大,这是由于温度的升高使 OH^- 和水分子运动速率及膜骨架结构振动频率加快,有效地促进了 OH^- 在膜中的传导[28]。

在 20 ℃下,分别在 0.1 mol/L KOH、0.1 mol/L

K_2CO_3 和 0.1 mol/L $KHCO_3$ 溶液中对 QAPEEK 膜的 OH^-、CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 传导率进行了测定，结果如图 9(b)所示。QAPEEK-pip 膜的 OH^- 传导率明显高于 QAPEEK-Tm 和 QAPEEK-mp 膜，而 QAPEEK-pip 膜的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 传导率略高于 QAPEEK-Tm 和 QAPEEK-mp 膜。根据 OH^- 选择性计算公式可知：QAPEEK-pip 膜的 OH^- 选择性(56.2%)优于 QAPEEK-Tm 膜(47.9%)和 QAPEEK-mp 膜(54.8%)，这意味着 QAPEEK-pip 膜更有益于提高电催化 CO_2 还原性能。



(a) QAPEEK 膜在不同温度下的 OH^- 传导率　　(b) QAPEEK 膜的 CO_3^{2-}、HCO_3^-、OH^- 传导率

图 9　QAPEEK 膜的 OH^- 传导率与选择性

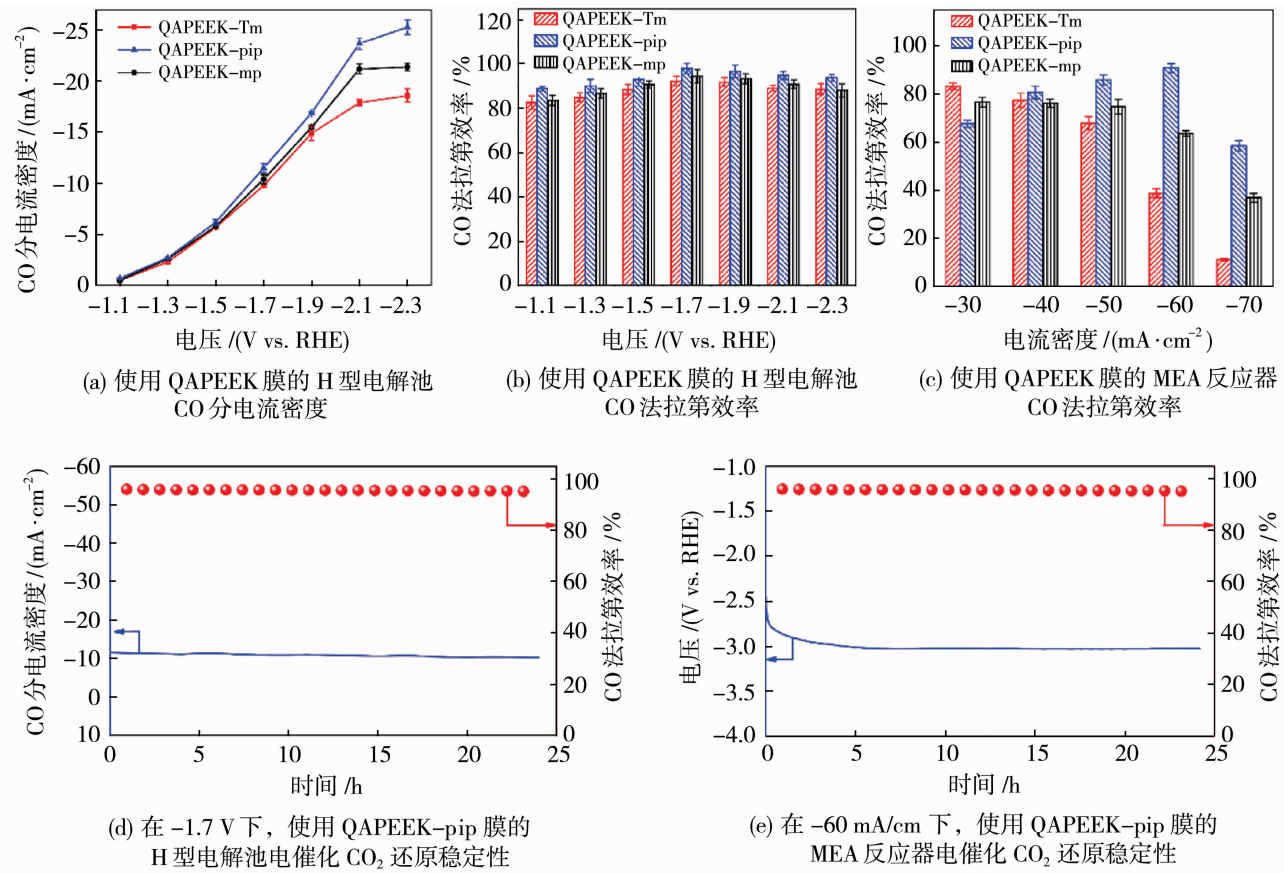
Fig. 9　OH^- conductivities and selectivities of QAPEEK membranes

2.6　电催化 CO_2 还原性能分析

在 H 型电解池中，QAPEEK 膜的电催化 CO_2 还原性能如图 10(a)、10(b)所示。在 −1.7 V 下，QAPEEK-pip 膜的 CO 法拉第效率和 CO 分电流密度分别为 98.09%和 −11.56 mA/cm^2，均高于 QAPEEK-Tm 膜(92.36%，−9.8 mA/cm^2)和 QAPEEK-mp 膜(94.64%，−10.4 mA/cm^2)。此外，在相同电压下，QAPEEK-pip 膜获得最高的 CO 分电流密度，这是因为 QAPEEK-pip 膜具有最优的 OH^- 传导率。随着电压的增加，QAPEEK 膜的 CO 法拉第效率呈现先增加后减小的趋势。这一现象可解释为：随电压升高，CO_2 在催化剂表面的吸附与活化能力增强，从而提高了电催化 CO_2 还原反应速率；然而当电压过高时，与 CO_2 还原反应竞争的析氢反应会显著增加，导致催化剂对 CO_2 还原的活性下降，进而抑制 CO 法拉第效率[29]。膜稳定性是其关键性能指标之一，连续进行 24 h 的电催化 CO_2 还原测试，QAPEEK-pip 膜保持了约 96%的 CO 法拉第效率及 −11.1 mA/cm^2 的 CO 分电流密度。该结果说明：QAPEEK-pip 膜在电催化 CO_2 还原中稳定性优异，能满足长期运行的需求。此外，在 MEA 反应器中，QAPEEK 膜的电催化 CO_2 还原性能如图10(c)所示。在同一电流密度下，相较于 QAPEEK-Tm 和 QAPEEK-mp 膜，QAPEEK-pip 膜显示出更优的 CO 法拉第效率。当电流密度为 −60 mA/cm^2 时，QAPEEK-pip 膜的 CO 法拉第效率达到 92.5%，这主要归因于 QAPEEK-pip 膜在 OH^- 传导率和选择性方面的优势。QAPEEK-pip 膜在 MEA 反应器中连续进行 24 h 的电催化 CO_2 还原性能如图 10(e)所示。在电流密度为 −60 mA/cm^2 下连续运行 24 h，QAPEEK-pip 膜的 CO 法拉第效率和电压均分别稳定在 92%和 −3.1 V，且无衰减，说明 QAPEEK-pip 膜在面向电催化 CO_2 还原实际应用中稳定性优异。综上，QAPEEK-pip 膜在面向电催化 CO_2 还原应用方面具有潜在的前景。

3　结论

面向电催化 CO_2 还原应用，采用聚合、溴代、取代等反应成功设计并制备了 3 种含有不同季铵化基团的 QAPEEK 阴离子交换膜。在所有 QAPEEK 阴离子交换膜中，QAPEEK-pip 膜表现出了优异的理化性能和电催化 CO_2 还原性能。QAPEEK-pip 膜具有最佳的 OH^- 传导率(15.62 mS/cm)和 OH^- 选择性(56.2%)。装配 QAPEEK-pip 膜的 H 型电解池的CO法拉第效率和CO分电流密度分别为



(a) 使用 QAPEEK 膜的 H 型电解池 CO 分电流密度

(b) 使用 QAPEEK 膜的 H 型电解池 CO 法拉第效率

(c) 使用 QAPEEK 膜的 MEA 反应器 CO 法拉第效率

(d) 在 −1.7 V 下，使用 QAPEEK-pip 膜的 H 型电解池电催化 CO_2 还原稳定性

(e) 在 −60 mA/cm 下，使用 QAPEEK-pip 膜的 MEA 反应器电催化 CO_2 还原稳定性

图 10 QAPEEK 膜的电催化 CO_2 还原性能

Fig. 10 The electrocatalytic CO_2 reduction properties of QAPEEK membranes

98.09%和−11.56 mA/cm²，均高于 QAPEEK-Tm 和 QAPEEK-mp 膜。装配 QAPEEK-pip 膜的 MEA 反应器的 CO 法拉第效率也均高于 QAPEEK-Tm 和 QAPEEK-mp 膜。此外，QAPEEK-pip 膜在 H 型电解池和 MEA 反应器中分别连续运行24 h 均展现出优异的电催化 CO_2 还原应用稳定性。综上，QAPEEK-pip 膜在电催化 CO_2 还原方面表现出良好的潜力，并为阴离子膜材料的构筑提供了新的思路。

参考文献：

[1] Ma D, Jin T, Xie K Y, *et al*. An overview of flow cell architecture design and optimization for electrochemical CO_2 reduction[J]. J Mater Chem A, 2021, 9: 20897-20918.

[2] 孙 璇，王曙光，张 蓉，等. 两性聚醚醚酮离子交换膜制备及应用[J]. 膜科学与技术，2023，43(2)：17-23.

[3] 刘旭升，李泽洋，杨宇森，等. 电催化二氧化碳还原制备气态产物的研究进展[J]. 化工学报，2024，75(7)：2385-2408.

[4] Samah A M, Fahim A Q, Chen C Z, *et al*. An overview on the recent developments of Ag-based electrodes in the electrochemical reduction of CO_2 to CO[J]. Sustain Energ Fuels, 2020, 4: 50-67.

[5] 刘朝龙，罗 希，张 杨，等. 电催化 CO_2 还原立方体 Cu_2O 催化剂的制备及其在大面积膜电极反应器中的应用[J]. 先进电化学能源材料与器件，2023，29(5)：992-1000.

[6] Nguyen T N, Dinh C T. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(21): 7488-7504.

[7] Garg S, Rodriguez R, Carlos A, *et al*. How membrane characteristics influence the performance of CO_2 and CO electrolysis[J]. Energy Environ Sci, 2022, 15(11): 4440-4469.

[8] Endrodi B, Kecsenovity E, Samu A, *et al*. High carbonate ion conductance of a robust PiperION membrane allows industrial current density and conversion in a zero-gap carbon dioxide electrolyzer cell[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(11): 4098-4105.

[9] Sreekanth N, Shoji M, Hidenori K, *et al*. Start-stop cyclic durability analysis of membrane-electrode assemblies using polyflourene-based electrolytes for an anion-exchange membrane water electrolyzer[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2023, 11(25): 9295-9302.

[10] Bastian R, Konstantin V F, Bernhard S, *et al*. Impact of the PiperION anion exchange membrane thickness on the performance of a CO_2-to-HCOOH three-compartment electrolyzer[J]. Ind Eng Chem Res, 2024, 63(9): 3986-3996.

[11] Wang X Z, Chen W T, Yan X M, *et al*. Pre-removal of polybenzimidazole anion to improve flexibility of grafted quaternized side chains for high performance anion exchange membranes[J]. J Power Sources, 2020, 451: 227813.

[12] Park S, Shao Y, Liu J, *et al*. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: Status and perspective[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5: 9331-9344.

[13] 张　博, 张心爱, 刘雪铃, 等. 面向电催化 CO_2 还原应用的季铵化聚酰亚胺膜的制备及性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 312-321.

[14] Zhang M, Hou S Y, Li Y, *et al*. Swelling characterization of ionic responsive superabsorbent resin containing carboxylate sodium groups[J]. React Funct Polym, 2022, 170: 105144.

[15] Wu X Y, Chen N J, Klok H A, *et al*. Branched poly(aryl piperidinium) membranes for anion-exchange membrane fuel cells[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 61(7): 14892.

[16] Cao N, Sun Y R, Wang J, *et al*. Strong acid- and solvent-resistant polyether ether ketone separation membranes with adjustable pores[J]. Chem Eng J, 2020, 386: 124086.

[17] Syarifah N S S D, Muhammad N A M N, Juhana J, *et al*. Development of sulfonated poly(ether ether ketone)/polyethersulfone-crosslinked quaternary ammonium poly(ether ether ketone) bipolar membrane electrolyte via hot-press approach for hydrogen/oxygen fuel cell[J]. Int J Energy Res, 2021, 45(6): 9210-9228.

[18] Nehal H R, Sarthak M, Shubham M, *et al*. Fabrication of efficient bipolar membranes with functionalized MOF interfacial layer for generation of various carboxylic acids via electrodialysis[J]. Chem Eng J, 2023, 477: 146765.

[19] Ren X M, Chen Y Y, Wang Y, *et al*. Grafting modification of thin-film composite membrane with quaternary ammonium polyelectrolyte for Mg^{2+}/Li^{+} separation[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12: 112223.

[20] Michael J B, Alexander J R, Javad N, *et al*. Plasma polymerization of (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl) oxyl in a collisional, capacitively coupled radio frequency discharge[J]. Biointerphases, 2020, 15(6): 1007.

[21] Peng H W, Yu K C, Liu X F, *et al*. Quaternization-spiro design of chlorine-resistant and high-permeance lithium separation membranes[J]. Nat Commun, 2023, 14: 5483.

[22] Nhung L, Kim I Y, Young S Y. Quaternized chitosan-based anion exchange membrane composited with quaternized poly(vinylbenzyl chloride)/polysulfone blend[J]. Polymers, 2020, 12(11): 2714.

[23] 任天翔, 滕晓波, 黄　兴, 等. 聚醚醚酮的改性及应用研究进展[J]. 塑料科技, 2022, 50(9): 123-128.

[24] Nakwon L, Diem T D, Dukjoon K. Cyclic ammonium grafted poly(arylene ether ketone) hydroxide ion exchange membranes for alkaline water electrolysis with high chemical stability and cell efficiency[J]. Electrochim Acta, 2018, 271: 150-157.

[25] Yu J L, Shao Y S, Hong B C, *et al*. Modification and properties characterization of heterogeneous anion-exchange membranes by electrodeposition of graphene oxide (GO)[J]. Appl Surf Sci, 2018, 442: 700-710.

[26] Zhang J W, Ling Q J, Wang Q X, *et al*. A quaternized poly(aryl piperidinium)/quaternary MXene based three-layer membrane for alkaline anion exchange membrane fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2024, 56: 1-6.

[27] Dong D W, Xiao Y F, Zhang M H, *et al*. Crosslinked anion exchange membranes with regional intensive ion clusters prepared from quaternized branched polyethyleneimine/quaternized polysulfone[J]. Int J Hydrog Energy, 2022,47: 24991-25006.

[28] Eric W L, Benjamin A W M, Fraser G L P, *et al*. Gas diffusion electrodes and membranes for CO_2 reduction electrolysers[J]. Nat Rev Mater, 2022, 7: 55-64.

[29] Jeffery B G, Daniel J M, Joel W A, *et al*. The technical and energetic challenges of separating (photo)electrochemical carbon dioxide reduction products[J]. Joule, 2018, 2: 381-420.

Construction and application of quaternized polyether ether ketone membranes for electrocatalytic CO_2 reduction

LIU Xueling, GAO Ling, YANG Hongyan, LI Jinchao, CHEN Liang, CHEN Qin, ZHANG Yaping

(Engineering Research Center of Biomass Materials (Ministry of Education), School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In this paper, the polyether ether ketone containing benzyl bromomethyl (PEEK-Br) polymer was obtained by substitution reaction using the self-synthesized polyether ether ketone (PEEK) as the backbone. Subsequently, a series of quaternized polyether ether ketone (QAPEEK) membranes were prepared by reacting the PEEK-Br with different types of quaternary ammonium compounds. The chemical structures, micro-morphologies, physico-chemical properties and electrocatalytic CO_2 reduction performances of QAPEEK membranes were systematically investigated. The results showed that the as-prepared QAPEEK-pip membrane with 1-methylpiperidine as the quaternary ammonium compound had a excellent OH^- conductivity (15.62 mS/cm) and selectivity (56.2%). The CO Faraday efficiency and CO partial current density of H-type electrolytic cell with QAPEEK-pip membrane could reach 98.09% and −11.56 mA/cm^2 at −1.7 V, respectively. And, the CO Faraday efficiency of MEA reactor with QAPEEK-pip membrane was 92.5% at −60 mA/cm^2. More importantly, the QAPEEK-pip membrane exhibited excellent performance stability in the H-type electrolytic cell and MEA reactor after 24 h continuous operation. Based on these findings, this work not only investigated the influence of molecular structure and quaternary ammonium group type on the performance of QAPEEK membranes, but also provided practical references for the development of electrocatalytic CO_2 reduction membrane material.

Key words: membrane; quaternized polyether ether ketone; electrocatalytic CO_2 reduction

中国膜工业协会新能源膜专委会在南京成立

2025 年 5 月 16 日，中国膜工业协会新能源膜专委会成立大会在南京召开，会议由清华大学刘凯副教授主持，有 34 名委员参加会议。

中国膜工业协会郑根江理事长宣读了《关于同意成立“中国膜工业协会新能源膜专委会”的批复》文件，批准成立中国膜工业协会的第十八个分支机构——新能源膜专委会。中国膜工业协会王继文秘书长对新能源膜专委会(以下简称专委会)的成立表示祝贺，并对专委会的发展提出了殷切希望。

第一届专委会由 47 名委员组成，分别来自全国 33 家事业单位，10 家企业，1 家社会团体。与会委员一致通过，推选清华大学王保国教授任第一届专委会主任，大连理工大学贺高红教授、杭州蓝然技术股份有限公司楼永通总经理、中国科学技术大学杨正金教授任副主任，中国膜工业协会洪玉梅副主编任秘书长，清华大学刘凯副教授任副秘书长。

专委会主任王保国教授就新能源膜专委会筹备过程进行说明，介绍我国新能源发展前景，以及对离子膜的巨大市场需求，展望专委会的近期工作。在座委员讨论并通过《中国膜工业协会新能源膜专委会工作规程》。

参会委员逐一介绍了各自在新能源膜领域多元化的研究方向与科研成果，纷纷表态将做好专委会的工作。郑根江理事长在会议总结中指出：新能源膜作为新能源发展的支撑技术和新能源电池的核心部件，其重要性不言而喻。专委会的成立旨在搭建膜行业与新能源的桥梁，成为支撑与服务平台，推动新能源膜行业的快速发展。

会议一致认为：应加强企业与技术方的对接，推动技术产业化落地，并充分发挥专委会在产学研合作中的桥梁作用。同时，会议还确定了新能源膜专委会的工作计划，包括制定新能源膜团体、行业、国家标准，开展新能源膜评估与监测工作，在《膜科学与技术》设置新能源膜专栏，开展新能源膜线上讲座等。

新能源膜专委会的成立将成为一个里程碑，标志着我国电化学过程亟需的离子膜研究进入新阶段。专委会将发挥科研与应用的桥梁作用，学术交流的平台作用，面向会员、行业、政府的服务作用。在全体委员的共同努力下，专委会将会推动新能源膜技术的创新与应用，为我国新能源事业的发展贡献智慧和力量。

中国膜工业协会新能源膜专委会 秘书处