

# 交联型含吡啶聚芳醚酮膜的制备 及钒液流电池性能研究

何靖俊, 庞欣雨, 张本贵\*

(沈阳化工大学 化学工程学院, 沈阳 110142)

**摘要:** 钒液流电池(VRFB)作为一种大规模储能技术,在可再生能源利用领域具有广阔的应用前景。隔膜作为钒液流电池的核心部件,显著影响VRFB的电池效率和寿命。因此,开发面向钒液流电池的高性能、低成本的膜及膜材料至关重要。本工作制备了溴化聚苯醚(BPPO)交联的交联型含吡啶聚芳醚酮膜(POPEK),再通过磷酸选择性溶胀诱导微相分离增强膜传导性。研究发现,BPPO作为交联剂与PyPEK形成的交联结构能显著提高膜的耐溶胀性和机械强度,例如,POPEK-3膜的极限拉伸强度为45.8 MPa,在3 mol/L硫酸中的溶胀率降低为6.56%,且呈现优秀的膜选择性。POPEK-1膜在VRFB呈现的能量效率均优于相同电流密度下的Nafion 212膜,例如,在80 mA/cm<sup>2</sup>时的能量效率为90.99%,明显优于Nafion 212膜的能量效率(81.87%)。POPEK膜表现出良好的VRFB电池性能,为高性能VRFB膜的设计与优化提供了新思路。

**关键词:** 钒液流电池; 交联; 吡啶; 聚芳醚酮; 离子交换膜

**中图分类号:** TQ150 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0047-13

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.005

随着“双碳”目标的深入推进,风能、太阳能等可再生能源在电力系统中的占比持续提升<sup>[1]</sup>。然而,新能源发电固有的间歇性与波动性对电网稳定运行构成严峻挑战,亟需发展大规模、长时程储能技术以实现“削峰填谷”<sup>[2]</sup>。VRFB凭借其容量与功率解耦设计、循环寿命长、安全性高及环境友好等优势,已成为大规模储能领域最具潜力的技术路线之一<sup>[3]</sup>。膜作为VRFB的核心部件,其性能显著影响电池效率与寿命。理想的VRFB膜需同时满足高离子传导性和离子选择性、高尺寸稳定性及耐化学氧化等

多重要求。全氟磺酸膜(如Nafion系列)因其高传导性和优秀稳定性而在VRFB中受到广泛关注和应用,但其存在固有的钒离子渗透率高、成本高昂及全氟材料的环境风险等问题,应用受限<sup>[4-5]</sup>。因此,开发高性能、低成本、环境友好的非氟膜已成为VRFB领域的研究热点。

可溶性聚芳醚酮(PAEC)膜材料因其分子结构可设计性强,易于合成和成膜性好,机械强度高、化学稳定性优异,是VRFB膜的候选基材<sup>[6-7]</sup>。本课题组前期设计合成了含吡啶双酚单体,制备了含吡

收稿日期: 2025-12-14; 修改稿收到日期: 2026-03-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21706164); 辽宁省自然科学基金面上项目(2023-MS-236)

第一作者简介: 何靖俊(1999-),男,辽宁本溪人,硕士研究生,研究方向为钒液流电池用离子交换膜。\* 通讯作者, E-mail: zhangbgsc@syuct.edu.cn

引用本文: 何靖俊, 庞欣雨, 张本贵. 交联型含吡啶聚芳醚酮膜的制备及钒液流电池性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 47-58, 78.

Citation: He J J, Pang X Y, Zhang B G. Preparation of cross-linked pyridine-containing poly(aryl ether ketone) membranes and their performance in vanadium redox flow batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 47-58, 78.

啉聚芳醚酮膜(PyPEK)<sup>[8]</sup>, 经过磷酸选择性溶胀诱导微相分离后表现出较低的面电阻(0.09 Ω·cm<sup>2</sup>)。然而, 该膜仍面临过度溶胀导致的离子选择性下降与机械强度大幅衰减的挑战。针对上述问题, 本工作提出交联限域-溶胀诱导策略: 以溴化聚苯醚(BPPO)为聚合物交联剂, 利用 BPPO 的溴甲基与 PyPEK 的吡啶基团进行交联反应, 构建交联网络以限制膜溶胀<sup>[9]</sup>; 再经过热磷酸选择性诱导溶胀处理, 诱导膜内亲/疏水微相分离, 形成高效离子传输通道<sup>[10]</sup>。详细研究了 BPPO 添加量对 POPEK 膜性能及 VRFB 性能的影响规律。为面向钒液流电池的低成本高性能的非氟离子交换膜的研制提供了新的思路。

## 1 实验

### 1.1 材料

含吡啶聚醚酮, 实验室自制; 溴化聚苯醚, 实验室自制; *N*-甲基吡咯烷酮(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸, 天津市永大化学试剂有限公司; 硫酸, 天津市大茂化学试剂有限公司; 碳毡, 甘肃

郝氏碳纤维公司; 石墨板, 北京晶龙特碳有限公司; 去离子水, 实验室自制。

### 1.2 溴化聚苯醚交联的含吡啶结构聚醚酮膜的制备

POPEK 膜的制备如图 1(a) 所示, 将 0.5 g PyPEK 溶解在 7.3 mL 的 NMP 中, 再分别加入 0.019 g、0.037 g、0.055 g 和 0.073 g 的 BPPO(按 BPPO 添加量分别命名为 POPEK-A、POPEK-1-原膜、POPEK-2-原膜和 POPEK-3-原膜)。将混合后的溶液离心脱泡后倾倒在玻璃板上, 使用 500 μm 的制备器刮涂, 在 70 °C 烘干 4 h 后, 将带膜的玻璃板浸渍在去离子水中, 膜自动脱落得到厚度为 30~35 μm 的棕黄色坚韧的原始膜(POPEK-原膜)。随后使用磷酸选择性溶胀诱导方法处理 POPEK-原膜, 将膜完全浸泡于 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (质量分数 50%) 中在 90 °C 下保持 4 h。再把膜转移到 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 mol/L, 500 mL) 中浸泡 24 h, 将膜中吸附的磷酸置换成硫酸, 然后保存在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 mol/L) 中备用, 相应地得到的膜分别命名为 POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜。PyPEK-原膜和 PyPEK 膜的制备和磷酸溶胀处理方法与 POPEK 膜相同。

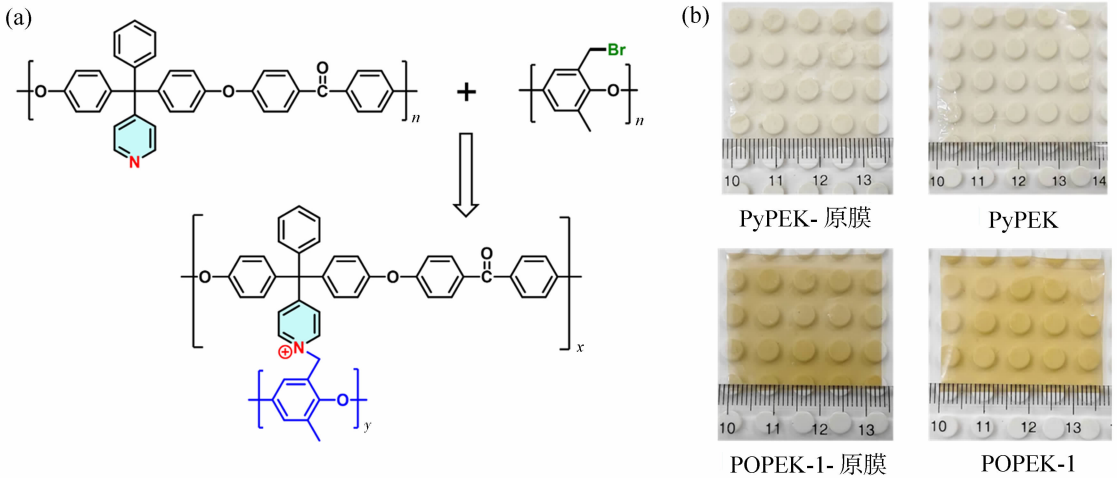


图 1 POPEK 膜的制备流程(a); PyPEK 和 POPEK 膜照片(b)

Fig. 1 Preparation process of POPEK membranes (a); photograph of PyPEK and POPEK membranes (b)

### 1.3 分析与表征

聚合物的<sup>1</sup>H NMR 使用 Bruker Avance 500 M (德国布鲁克公司)进行测试。

膜的傅里叶红外光谱 (FTIR) 采用 thermo Nicolet 6700 型光谱仪(赛默飞世尔科技公司)测试, 扫描次数为 16 次, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描范围在 4 000~500 cm<sup>-1</sup>。

将规格为 3 cm × 5 cm 的样品膜放入真空烘箱

80 °C 烘干 3 h, 取出后迅速称重。再将样品膜完全浸没在 *N*-甲基吡咯烷酮中, 在 80 °C 下浸泡 12 h, 将未溶解的样品膜取出, 使用甲醇清洗, 放置于真空烘箱中 120 °C 干燥后称重。膜的交联度(GF)采用式(1)计算:

$$GF = \frac{W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: GF 为膜的交联度, %; W<sub>1</sub> 为浸泡前烘干膜的

质量, g;  $W_2$  为浸泡后剩余膜烘干的质量, g。

膜的酸掺杂水平(ADL)和溶胀率(AS)计算见式(2)、式(3)。准备 3 cm × 5 cm 规格的干膜进行磷酸溶胀,溶胀结束后,测量膜的长度和宽度,并计算膜面积。将刚溶胀结束的膜取出,去除表面磷酸后,使用梅特勒 HE53 水分分析仪测试,记录湿膜质量,并记录湿膜烘干后的干膜质量。膜的硫酸掺杂水平是将磷酸溶胀后的湿膜浸泡在 3 mol/L 的  $H_2SO_4$  中 24 h 后再进行测试。

$$ADL = \frac{W_{acid} - W_{dry}}{W_{dry}} \times \frac{M_{polymer}}{M_{acid}} \quad (2)$$

$$AS = \frac{A_{acid} - A_{dry}}{A_{dry}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:ADL 为膜的酸掺杂水平;  $W_{acid}$  为酸溶胀后膜质量, g;  $W_{dry}$  为溶胀后烘干的干膜质量, g;  $M_{polymer}$  为聚合物重复结构单元分子量, g/mol;  $M_{acid}$  为酸的分子量, g/mol; AS 为膜在溶胀处理后的溶胀率, %;  $A_{dry}$  为干膜面积,  $cm^2$ ;  $A_{acid}$  为酸溶胀后膜面积,  $cm^2$ 。

含水率(WU, %)测量。离子交换膜在水中浸泡 24 h,用滤纸将膜表面水分擦干。使用快速水分测定仪(梅特勒 HE53 水分分析仪)对湿膜进行测试。测得湿膜的质量( $W_{water}$ )和预溶胀前干膜质量( $W_{raw}$ )。通过式(4)计算 WU:

$$WU = \frac{W_{water} - W_{raw}}{W_{raw}} \times 100\% \quad (4)$$

对膜进行 SAXS 测试。在 Bruker D8 Advance 高分辨率衍射仪上进行,获得散射矢量( $q$ ),再根据式(5)计算亲水通道孔径( $d$ , nm)。

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (5)$$

膜面电阻( $R$ )采用电化学交流阻抗(EIS)技术,在电化学工作站(Zahner, Zennium)(10 Hz ~ 1 MHz,交流振幅 10 mV)上测定。测试装置为 H 形测试池,膜的有效面积为 1.314  $cm^2$ , 1.5 mol/L  $VOSO_4/3$  mol/L  $H_2SO_4$  作为支撑电解质。膜面电阻( $R, \Omega \cdot cm^2$ )采用式(6)进行计算:

$$R = (R_1 - R_0) \times S \quad (6)$$

式中: $R_1$  为带膜时测试池的总电阻,  $\Omega$ ;  $R_0$  为不带膜时测试池的电阻,  $\Omega$ ;  $S$  为膜的有效面积,  $cm^2$ 。

通过万能拉力试验机(JHY-5000)对膜进行机械强度测试。拉伸速度为 5 mm/min,膜初始长度为 50 mm,夹具间距为 30 mm。每个型号的膜测试 5 个试样(膜样品尺寸为 10 mm × 50 mm,厚度 40 ~

45  $\mu m$ ),并计算取其平均值。

电导率( $\delta$ , mS/cm)的计算公式如下:

$$\delta = \frac{L}{R_3 S} \quad (7)$$

式中: $R_3$  为膜在 3 mol/L  $H_2SO_4$  中的电阻,  $\Omega$ ;  $L$  为膜厚度, cm;  $S$  为膜的有效面积,  $cm^2$ 。

膜的钒离子渗透性测试。H 形扩散池一侧加入 30 mL 的 1.5 mol/L  $MgSO_4/3$  mol/L  $H_2SO_4$  溶液,另一侧加入 30 mL 的 1.5 mol/L  $VOSO_4/3$  mol/L  $H_2SO_4$  溶液。通过紫外-可见分光光度计(新世纪 T6,北京普析通用)在 764 nm 处定期测定  $VO^{2+}$  在硫酸镁溶液中的吸光度值。渗透率由式(8)计算得到。

$$V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = S \frac{P}{L} [C_A - C_B(t)] \quad (8)$$

式中: $P$  为渗透系数,  $cm^2/min$ ;  $V_B$  为渗透测液体体积,  $cm^3$ ;  $C_A$  为钒溶液侧浓度, mmol/L;  $C_B$  为  $MgSO_4$  溶液中钒离子的浓度, mmol/L;  $L$  为膜的厚度,  $\mu m$ ;  $S$  为膜的有效面积,  $cm^2$ ;  $t$  为渗透时间, min。

离子选择性为质子电导率与钒离子渗透系数的比值,计算公式如下:

$$S = \delta / P \quad (9)$$

式中: $S$  为离子选择性,  $S \cdot min/cm^3$ ;  $P$  为钒离子渗透系数,  $cm^2/min$ ;  $\delta$  为膜在 3 mol/L 硫酸中的电导率, mS/cm。

钒液流电池测试。钒液流电池的正负极储罐中均加入 20 mL 的 1.5 mol/L  $V^{3+}/V^{4+}/3$  mol/L  $H_2SO_4$  溶液,并通过蠕动泵匀速送入电池模块。电池测试通过 Neware 5 V/3 A 电池测试系统在恒电流密度 80 ~ 300 mA/ $cm^2$  下进行,充放电截止电压为 1.65 V 和 0.8 V。通过电池测试仪获得电池的电池效率,即库仑效率(CE, %)、电压效率(VE, %)和能量效率(EE, %)。电池的循环性能测试,分别在恒电流密度(160 mA/ $cm^2$ 、200 mA/ $cm^2$ )下进行充放电循环测试。

五价钒( $V^{5+}$ )的静态氧化稳定性测试。将规格为 30 mm × 50 mm 的膜样品浸泡在 40 °C、1.5 mol/L  $V^{5+}$  的 3 mol/L  $H_2SO_4$  (50 mL) 溶液中,一定时间取出对其进行相关测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 POPEK 膜的表征

PyPEK 和 BPPO 在氯仿中溶解良好。因此,使

用氯仿对 PyPEK 和 BPPO 进行精制。使用氢核磁共振波谱对 PyPEK 和 BPPO 的化学结构进行了表征,如图 2 所示。H-7,8 处的峰(8.56)归属于含吡啶基团,H-18,19 处的峰(7.2)归属于醚键两侧的芳环上的 C-H 质子峰。羰基两侧的芳环上 C-H 质子峰(H-20,H-23)位置在 7.89 处,这与之前合成的 PyPEK 一致<sup>[8, 11]</sup>。另外通过氢核磁共振的表征结果计算了 BPPO 的溴甲基取代度为 1.08。

为了验证 POPEK 是否交联成功,选取实验室常见有机溶剂,N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、氯仿

(CHCl<sub>3</sub>)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、乙醇(EtOH)和石油醚(PE)对 PyPEK 和 POPEK 膜进行溶解度测试,结果如图 3 所示。未交联的 PyPEK 膜在 NMP、DMAc、CHCl<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中溶解良好,不溶于 DMSO、EtOH 和 PE 中。为了探索交联剂加入量,制备了低交联剂添加量的 POPEK-A 膜,如图 3(b)所示,POPEK-A 膜在 NMP、DMAc、CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中溶解,说明 POPEK-A 膜的交联程度过低,需要调高交联剂的加入量,如图 3(c)所示,POPEK-1 膜不再溶于上述各种溶剂。如图 3(d)所示,对 POPEK 膜的交联度进行了测量。POPEK-1、

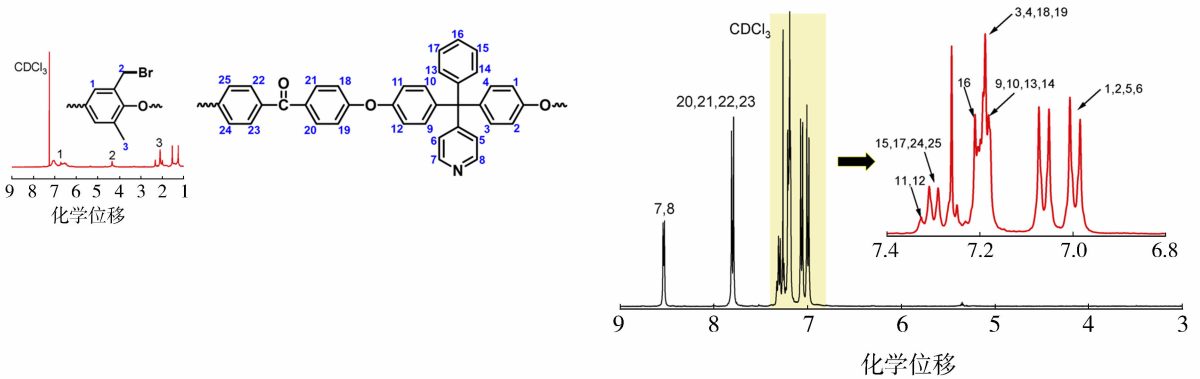


图 2 PyPEK 和 BPPO 的氢核磁共振谱图(在氯仿中)  
Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR of PyPEK and BPPO (in CDCl<sub>3</sub>)

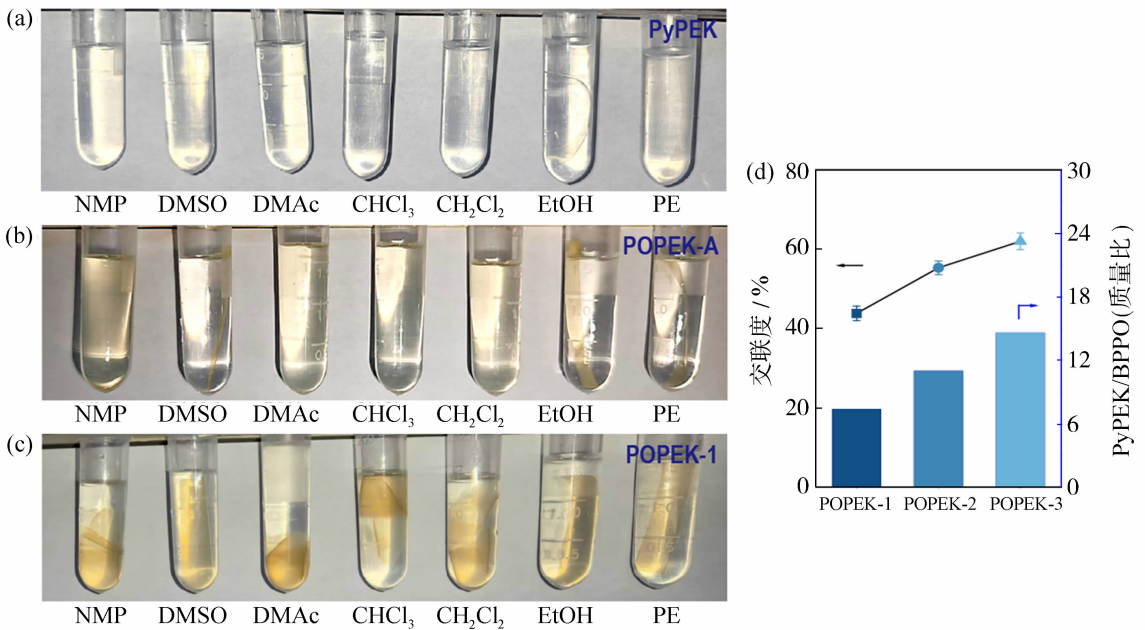


图 3 膜在各种测试溶剂中的溶解情况:PyPEK(a),POPEK-A(b),POPEK-1(c);  
POPEK 膜交联度与 BPPO 添加量的关系(d)

Fig. 3 Solubility of PyPEK (a), POPEK-A (b), POPEK-1 (c) membranes in various test solvents;  
the relationship between the crosslinking degree of POPEK membrane and the addition amount of BPPO (d)

POPEK-2 和 POPEK-3 的交联度分别为 43.83%、55.31% 和 61.99%，并且交联度随着 BPPO 的添加量增加而增加，这表明成功制备了交联的 POPEK 膜，因为 BPPO 与 PyPEK 交联形成三维网络结构，导致 POPEK 膜不再溶解。

## 2.2 POPEK 膜性能测试

如图 4(a) 所示，POPEK 膜在磷酸和硫酸中的酸掺杂水平 (ADL) 均随着 BPPO 添加量的增加而减小。未添加 BPPO 的 PyPEK 膜在 90 °C 磷酸 (质量分数 50%) 中的 ADL 值高达 7.38，而 POPEK-1 膜的 ADL 值为 3.22、POPEK-2 膜的 ADL 值为 2.83、POPEK-3 膜为 2.35，均明显低于 PyPEK 膜。这是因为 POPEK 内部形成三维交联网络结构，膜溶胀受限，使得进入膜内酸的量减少，此外，BPPO 加入量越多，形成的交联密度越高，进入膜内的酸更少。

如图 4(b) 所示，PyPEK 膜在质量分数 50% 的磷酸和 3 mol/L 的硫酸溶液中的溶胀率分别为 67.61% 和 53.21%。交联后的 POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜的酸溶胀率则显著降低，在质量分数 50% 的磷酸中的溶胀率分别为 20.48%、17.33% 和 11.59%，尤其是 POPEK-3 膜在磷酸中的溶胀率仅为 PyPEK 膜的 17.1%；在 3 mol/L 的硫酸中 POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜的溶胀率分别为 14.88%、11.27% 和 6.56%。虽然酸与吡啶基团之间的酸碱相互作用进入 POPEK 膜内而发生一定程度的溶胀，但膜内交联三维网络结构限制了链段的运动<sup>[12]</sup>，使 POPEK 膜即使在 90 °C 的磷酸中仍表现出适中的溶胀率。上述结果表明，POPEK 膜具有优秀的耐溶胀性，从而克服了 PyPEK 膜出现的过度溶胀问题。

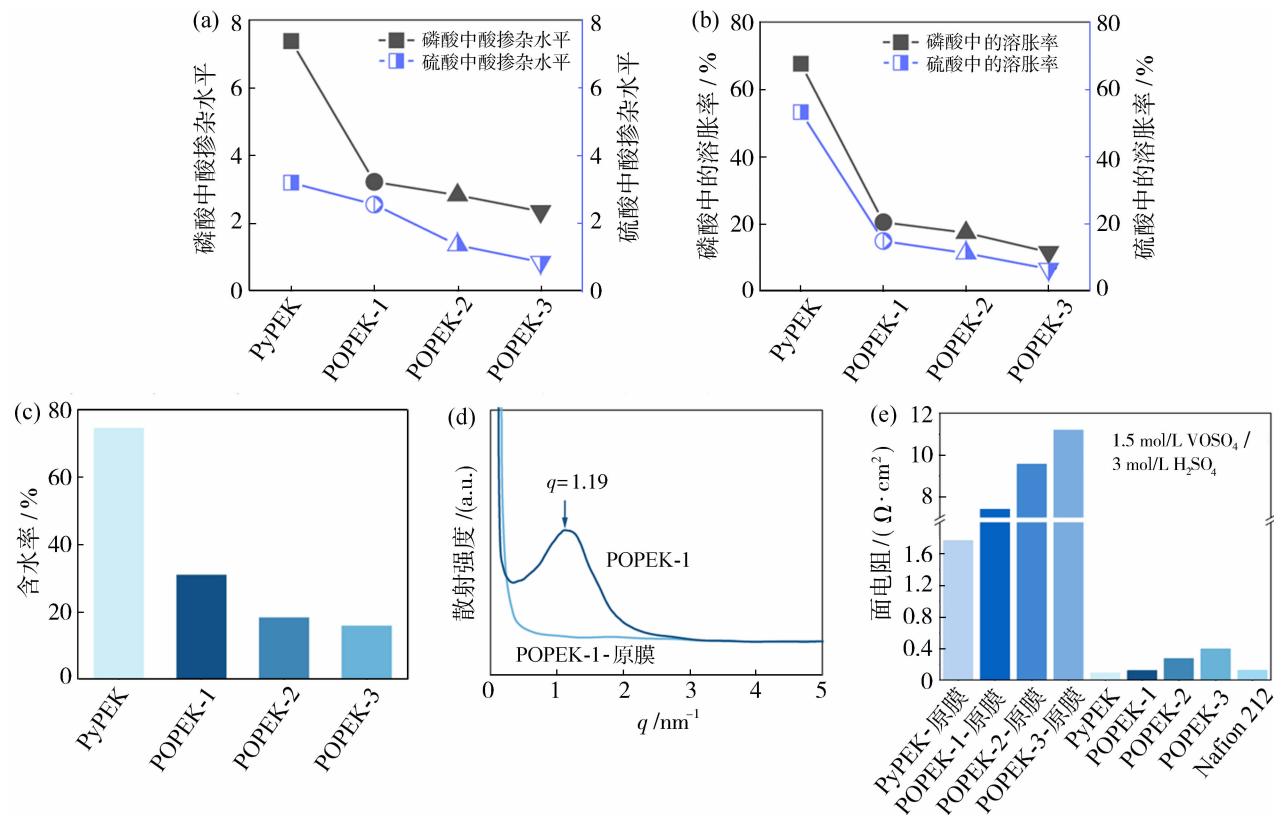


图 4 POPEK 膜性能: 在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50%) 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 mol/L) 中的 ADL (a); 在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50%) 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 mol/L) 中的溶胀率 (b); 含水率 (c); 小角 X 射线散射 (d); 面电阻 (e)

Fig. 4 POPEK membranes properties: ADL in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50%) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 mol/L) (a); swelling ratio in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50%) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 mol/L) (b); water uptake (c); small-angle X-ray scattering (d); area resistance (e)

POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜含水率如图 4 (c) 所示，分别为 30.91%、18.18% 和

15.79%，呈现降低趋势。这是因为随着 BPPO 加入量增多，形成更多的交联结构限制了 POPEK 膜

的溶胀,使得 POPEK 膜具有适中的含水率,这将有利于保持膜的尺寸稳定性和机械强度。

采用小角 X 射线散射(SAXS)对 POPEK-1-原膜和 POPEK-1 膜的微相分离结构进行了分析,如图 4(d)所示。与 POPEK-1-原膜相比,POPEK-1 膜在  $q=1.19\text{ nm}^{-1}$  处出现了一个明显的散射峰,对应的特征间距  $d=2\pi/q\approx 5.28\text{ nm}$ 。该  $d$  值反映了膜内亲水离子簇微区之间的平均间距,表明膜内形成了良好的亲疏水微相分离,在 POPEK 膜内形成了宽而连通的离子传输通道。

如图 4(e)所示,未经过磷酸选择性溶胀诱导的膜具有很高的面电阻。例如,PyPEK-原膜、POPEK-1-原膜、POPEK-2-原膜和 POPEK-3-原膜的面电阻分别为  $1.77$ 、 $7.40$ 、 $9.56$  和  $11.19\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。经过磷酸选择性溶胀诱导的膜,其面电阻显著降低。例如,PyPEK、POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜的面电阻分别为  $0.09$ 、 $0.12$ 、 $0.27$  和  $0.39\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。可能的原因是 POPEK-原膜内亲水的吡啶基团与疏水的聚芳醚酮刚性骨架结构之间形成的微相分离很弱,形成的离子传输通道的尺寸、连通性与数量均不理想,显示出高的面电阻。经过磷酸选择性溶胀诱导后,POPEK 膜内碱性吡啶基团与酸形成亲水性更强的吡啶鎓基团,与疏水主链之

间的极性差异更大,导致更强的微相分离,拓宽离子传输通道,使得膜面电阻显著降低<sup>[13]</sup>。其中 PyPEK 膜的面电阻已经低于常用作参比的标杆膜 Nafion 212( $0.12\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ )。但随着 BPPO 用量的增加,POPEK 膜的面电阻增大,因为交联程度的增加,形成的三维交联网络结构明显抑制了磷酸对膜的选择性溶胀,导致膜内的亲疏水微相分离受限。

膜的机械强度如图 5(a)所示,POPEK-原膜的极限拉伸强度在  $51.3\sim 60.0\text{ MPa}$  之间。值得注意的是,PyPEK-原膜展现出高的极限拉伸强度  $61.8\text{ MPa}$ ,经过磷酸选择性溶胀诱导后的 PyPEK 膜极限拉伸强度为  $33.2\text{ MPa}$ ,降低了  $46.3\%$ 。这是因为磷酸选择性溶胀后,大量酸和水分子进入膜内含吡啶的亲水区域,导致分子链间力被大幅削弱,降低了膜的机械强度。与之相对地,POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜却保持了高的极限拉伸强度,分别为  $37.8$ 、 $41.1$  和  $45.8\text{ MPa}$ ,均高于 PyPEK 膜。显然,这得益于 POPEK 膜的三维交联网络结构显著抑制膜的溶胀,使膜保持高的机械强度。即使是机械强度最差的 POPEK-1 膜( $37.8\text{ MPa}$ ),它的极限拉伸强度仍然高于 PyPEK( $33.2\text{ MPa}$ )和 Nafion 212( $17.0\text{ MPa}$ )膜。随着作为交联剂的 BPPO 添加量的增多,POPEK 膜机械强度呈现上升趋势。

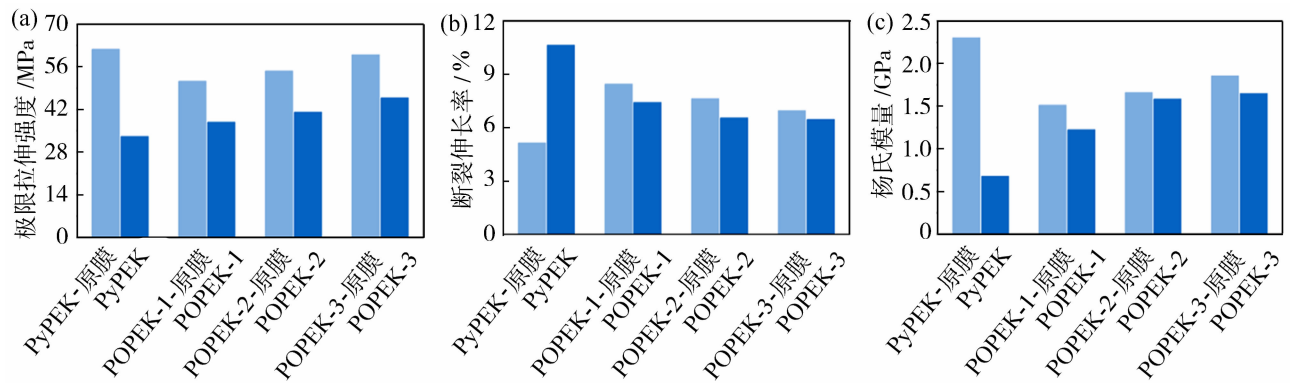


图 5 POPEK-原膜和 POPEK 膜的机械性能:极限抗拉强度(a);断裂伸长率(b);杨氏模量(c)  
Fig. 5 Mechanical properties of POPEK-virgin and POPEK membranes: ultimate tensile strength (a); elongation at break (b); Young's modulus (c)

如图 5(b)所示,PyPEK-原膜、POPEK-1-原膜、POPEK-2-原膜和 POPEK-3-原膜的断裂伸长率分别为  $5.14\%$ 、 $8.44\%$ 、 $7.63\%$  和  $6.96\%$ ; PyPEK、POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜的断裂伸长率分别为  $10.63\%$ 、 $7.41\%$ 、 $6.56\%$  和  $6.46\%$ 。可以看出,随着 BPPO 添加量的增多,一方面交联程度增大抑制膜溶胀,进入膜内作为增塑剂的酸和水的量减

少;另一方面交联形成的三维交联网络结构限制分子链间相互滑移,上述因素导致了膜的断裂伸长率呈下降趋势。此外,如图 5(c)所示,随着交联程度的增加,POPEK 膜的杨氏模量呈现上升趋势。

PyPEK 膜、POPEK 膜和 Nafion 212 膜在  $3\text{ mol/L}$  的硫酸中的质子电导率如图 6(a)所示。未交联的 PyPEK 膜呈现高的质子电导率

(135.35 mS/cm),甚至优于作为参比的标杆 Nafion 212 膜。交联后的 POPEK 膜的质子电导率明显下降,例如,POPEK-1 膜的质子电导率为 51.89 mS/cm、POPEK-2 膜的质子电导率为 38.99 mS/cm、POPEK-3 膜的质子电导率为 22.74 mS/cm,呈现显著降低趋势。因为 BPPO 与 PyPEK 产生的三维交联网络结构,使得磷酸选择性溶胀受限<sup>[14]</sup>,随着交联程度的增加,膜的质子电导率明显降低。

高选择性的膜可以减少正负极电解液中不同价态的钒离子交叉渗透,对减少电池自放电和提高电池容量保持率起着至关重要的作用。如图 6(b)所示,PyPEK、POPEK 和 Nafion 212 膜的  $\text{VO}^{2+}$  浓度

随着测试时间增加而增加,POPEK-3 膜表现出最低的钒离子浓度,而 PyPEK 甚至超过 Nafion 212 膜,呈现出最高的钒离子浓度。如图 6(c)所示,PyPEK、POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜的钒离子渗透系数分别为  $43.31 \times 10^{-7}$ 、 $21.23 \times 10^{-7}$ 、 $14.86 \times 10^{-7}$  和  $4.25 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。上述结果显示,随着 BPPO 用量增加,POPEK 膜的交联程度升高抑制膜溶胀,膜的钒离子渗透系数显著降低。例如,POPEK-3 膜的钒离子渗透系数约为 PyPEK 膜的 1/10,约为 POPEK-1 膜的 1/5。此外,POPEK 膜的钒离子渗透系数率均显著低于 Nafion 212 膜( $42.46 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ )。

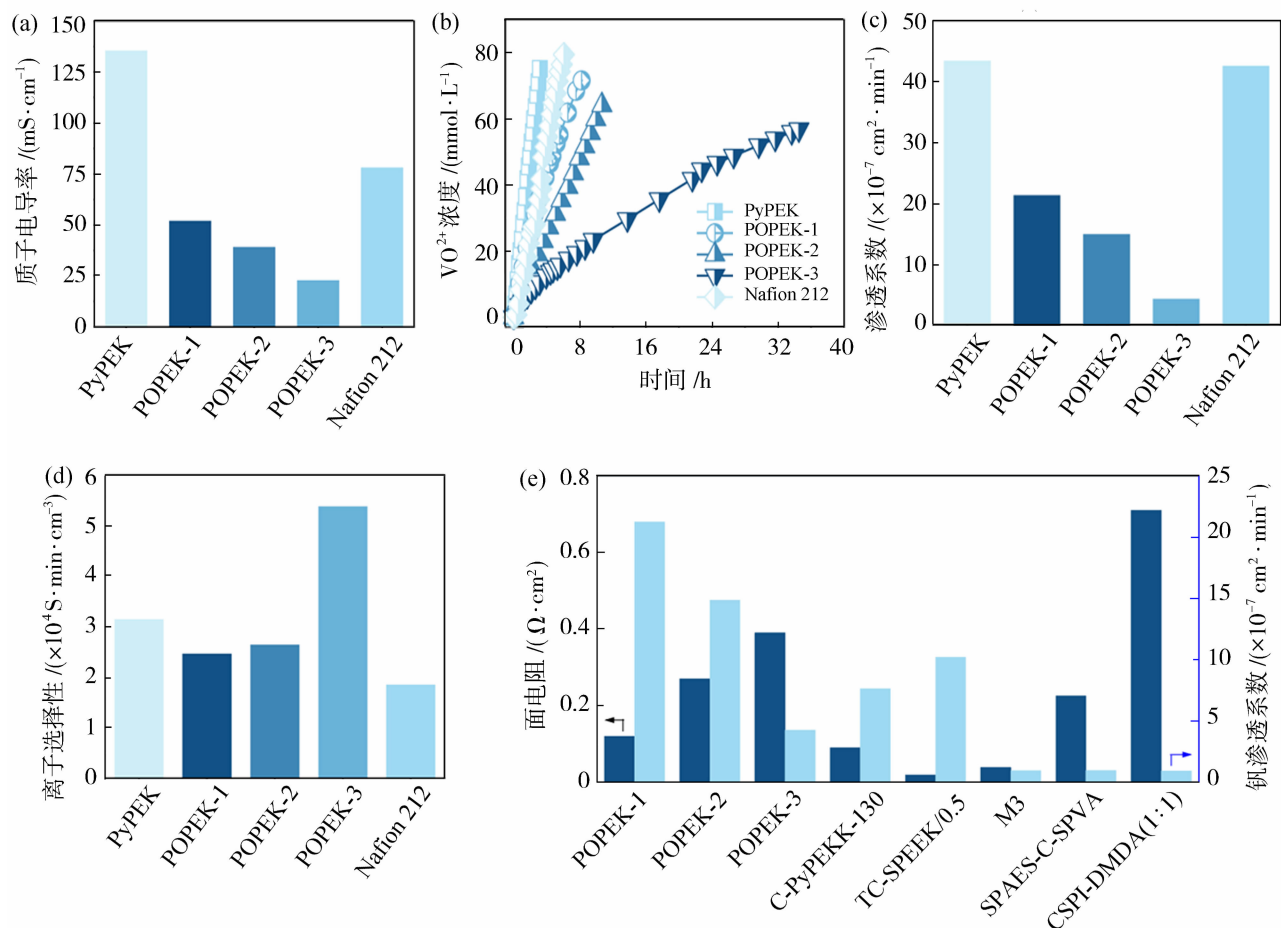


图 6 PyPEK、POPEK 和 Nafion 212 的膜性能:3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中质子电导率(a); VO<sup>2+</sup> 离子浓度与测试时间的关系(b); 渗透系数(c); 离子选择性(d); 与其他已报道的非氟类交联膜的面电阻与钒渗透系数对比<sup>[15-19]</sup> (e)

Fig. 6 Membranes performance of PyPEK, POPEK and Nafion 212 membranes: proton conductivity in 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a); relationship between VO<sup>2+</sup> ion concentration and test time (b); permeability coefficient (c); ion selectivity (d); comparison of the area resistance and vanadium permeation coefficient of the reported non-fluorinated cross-linked membranes with this work<sup>[15-19]</sup> (e)

PyPEK、POPEK 膜和 Nafion 212 膜的离子选择性数据归纳在图 6(d)。POPEK 膜的离子选择性

随着 BPPO 添加量增加而增加,这是由于交联程度增加限制膜溶胀,形成更狭窄的离子传输通道,因此

膜的离子选择性增加。POPEK 膜中,POPEK-3 膜具有最高的离子选择性( $5.35 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$ ),约为 PyPEK 膜( $3.12 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$ )的 1.7 倍。POPEK-1 膜呈现最低的离子选择性( $2.44 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$ ),但仍优于 Nafion 212 膜( $1.59 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$ )。总体而言,得益于 POPEK 膜的交联策略,使得其在表现出良好的钒离子选择性和钒渗透系数的同时也具有较低的面电阻,优于文献报道的部分非氟类高性能交联膜[图 6(e)]。

### 2.3 POPEK 膜的 VRFB 性能

POPEK 膜和 Nafion 212 膜在 VRFB 中的电池

性能归纳在图 7。如图 7(a)所示,在  $80 \sim 300 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下,POPEK 膜的库仑效率(CE)值均高于 Nafion 212 膜,这是因为 POPEK 膜具有更高膜选择性。如图 7(b)所示,在相同电流密度下,POPEK-1 膜的电压效率(VE)最高,POPEK-2 膜的 VE 其次,POPEK-3 膜的 VE 最低,与 POPEK 膜的面电阻结果吻合良好[图 4(e)]。在高电流密度( $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )下,POPEK-1 膜的 VE 值为 86.54%,与参比的标杆膜 Nafion 212 膜的 VE (86.20%)相近,进一步证实 POPEK 膜具有优秀的离子传导性。

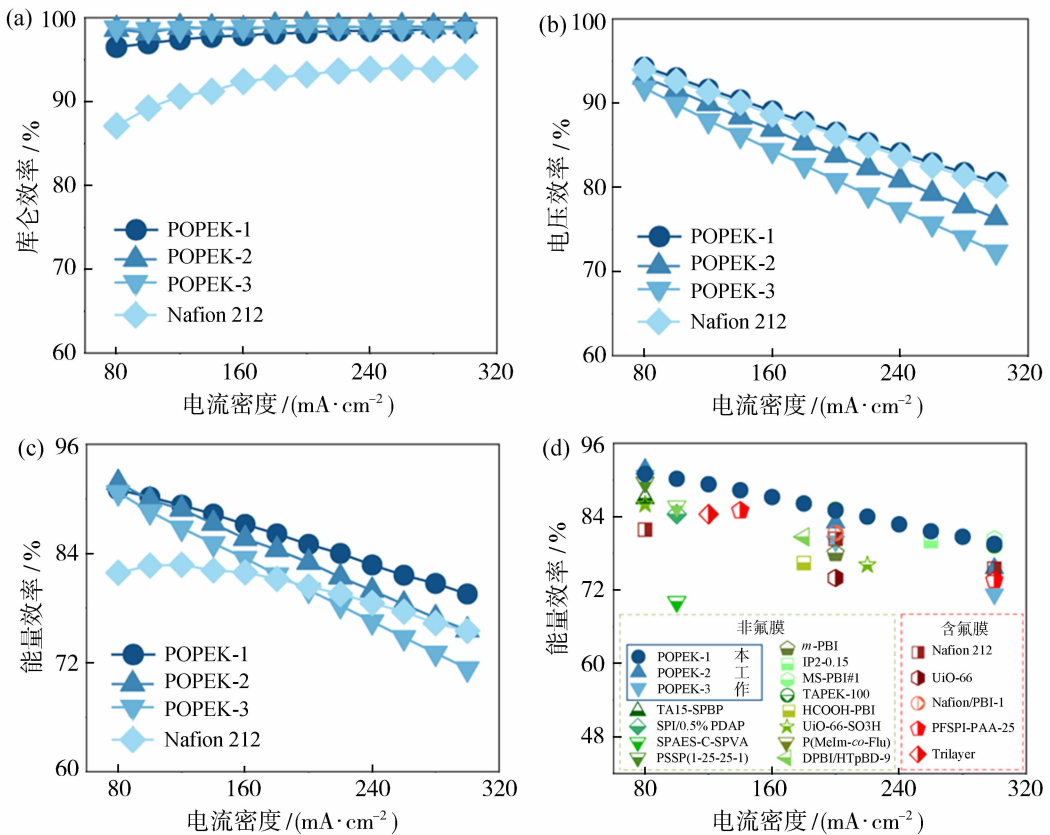


图 7 POPEK 膜的电池效率: CE(a); VE(b); EE(c); 与文献报道的先进膜的 VRFB 电池效率对比

[IP2-0.15<sup>[20]</sup>, TA15-SPBP<sup>[21]</sup>, DPBI/HTpBD-9<sup>[22]</sup>, UiO-66<sup>[23]</sup>, PFSPI-PAA-25<sup>[24]</sup>, Nafion/PBI-1<sup>[25]</sup>, UiO-66-SO<sub>3</sub>H<sup>[26]</sup>, MS-PBI#1<sup>[27]</sup>, SPI/0.5% PDAP<sup>[28]</sup>, TAPEK-100<sup>[29]</sup>, SPAES-C-SPVA<sup>[9]</sup>, P(MeIm-co-Flu)<sup>[30]</sup>, m-PBI<sup>[31]</sup>, Trilayer<sup>[32]</sup>, HCOOH-PBI<sup>[33]</sup>, PSSP(1-25-25-1)<sup>[34]</sup> (d)

Fig. 7 Battery efficiency of POPEK membranes: CE (a); VE (b); EE (c); comparison of EEs for POPEK and reported high-performance membranes (d)

Nafion 212 膜和 POPEK 膜在 VRFB 中的能量效率(EE)如图 7(c)所示。在电流密度  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下,POPEK 膜的 EE 值均高于 Nafion 212 膜。其中,POPEK-1 膜表现最为突出。例如,在  $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , EE 为 90.99%,在高电流密度( $300 \text{ mA}/$

$\text{cm}^2$ )下,EE 仍高达 79.54%,明显优于 Nafion 212 膜( $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下 EE 为 81.87%, $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下 EE 为 75.48%),这也优于文献报道的部分高性能膜[图 7(d)],这是因为 POPEK-1 膜既具有较低的钒离子渗透性又具有高的离子传导性。

用于 VRFB 的膜,既需要高的导电性和选择性,也需要具有优秀的膜稳定性<sup>[35]</sup>。在 POPEK 膜样品中,POPEK-1 膜具有合适的交联度,兼具良好的机械强度、低面积电阻、良好阻钒性能和 VRFB 电池性能,因此作为优选的膜用于 VRFB 循环测试。如图 8(a)所示,在  $200 \text{ mA/cm}^2$  及  $160 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下,POPEK-1 膜充放电循环 800 次表现出稳定的电池效率,但超过 850 次之后,电池性能迅速衰减,拆开电池后发现,膜沿着密封框发生

破裂,附着在石墨毡电极上[图 8(b)],这表明该膜的化学稳定性还需要进一步强化。对 POPEK-1 膜采用高浓度的  $1.5 \text{ mol/L VO}^{2+}$  进行了加速氧化测试,并进行了红外光谱分析。如图 8(c)、8(d)所示,POPEK-1 膜在加速氧化测试前后的红外吸收光谱并未出现明显的变化。

考察了在  $1.5 \text{ mol/L VO}^{2+}$  溶液静态氧化条件下 PyPEK 膜及不同交联程度 POPEK 膜的质量损失、交联度变化及力学性能保持情况,结果归纳在图 9。

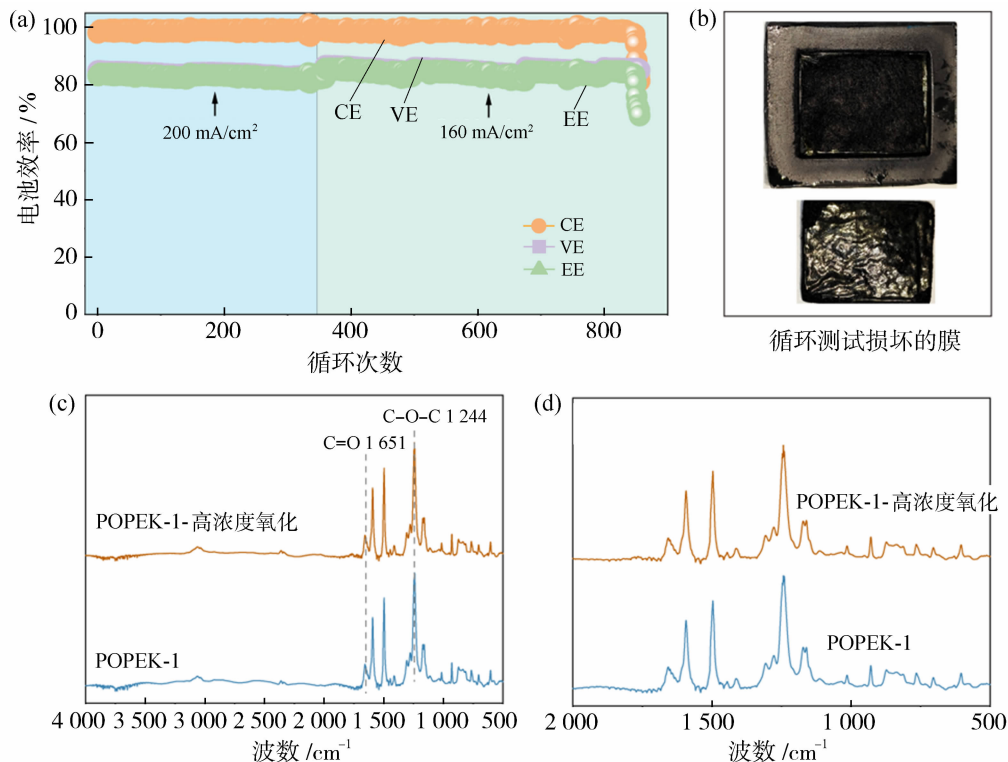


图 8 POPEK-1 膜在 VRFB 中充放电循环的电池效率(a);被充放电循环测试破坏的膜(b);高浓度氧化后 POPEK 膜的 FTIR[(c)、(d)]

Fig. 8 Battery efficiency of POPEK-1 membrane in VRFB charge-discharge cycles (a); the membrane that was damaged during the charge-discharge cycle test (b); FTIR of the POPEK membrane after high-concentration oxidation [(c), (d)]

如图 9 所示,随着氧化时间延长,所有膜样均发生一定程度的氧化降解、交联度降低及机械强度降低。如图 9(a)所示,PyPEK、POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜在  $\text{VO}^{2+}$  中浸泡 10 d 后的质量损失分别为 1.9、2.0、2.2 和 2.7 mg,POPEK 膜的失重随交联组分 BPPO 增加而增加,这可能是由于 BPPO 在强氧化环境下不稳定,导致质量损失增加。氧化测试后的交联度变化归纳在图 9(b),POPEK 膜在氧化后交联度虽均有所下降,但高交联样品表现出更好的交联网络保持能力。POPEK-1、POPEK-2

和 POPEK-3 膜经  $\text{V}^{5+}$  氧化 10 d 后的交联度分别为 12.53%、39.49% 和 48.86%,对应交联度保持率分别为 28.59%、71.40% 和 78.82%。氧化 5 d 后,PyPEK、POPEK-1、POPEK-2 和 POPEK-3 膜的极限拉伸强度均维持较高水平[图 9(c)];其中 POPEK-3 膜在氧化后仍保持高的强度,表明更高交联程度有助于保持膜强度。随着交联程度增加,膜的断裂伸长率有所下降[图 9(d)],尤其 POPEK-3 膜的伸长率保持率相对较低,说明较高交联度在提升膜刚性和尺寸稳定性的同时,也会带来一定的

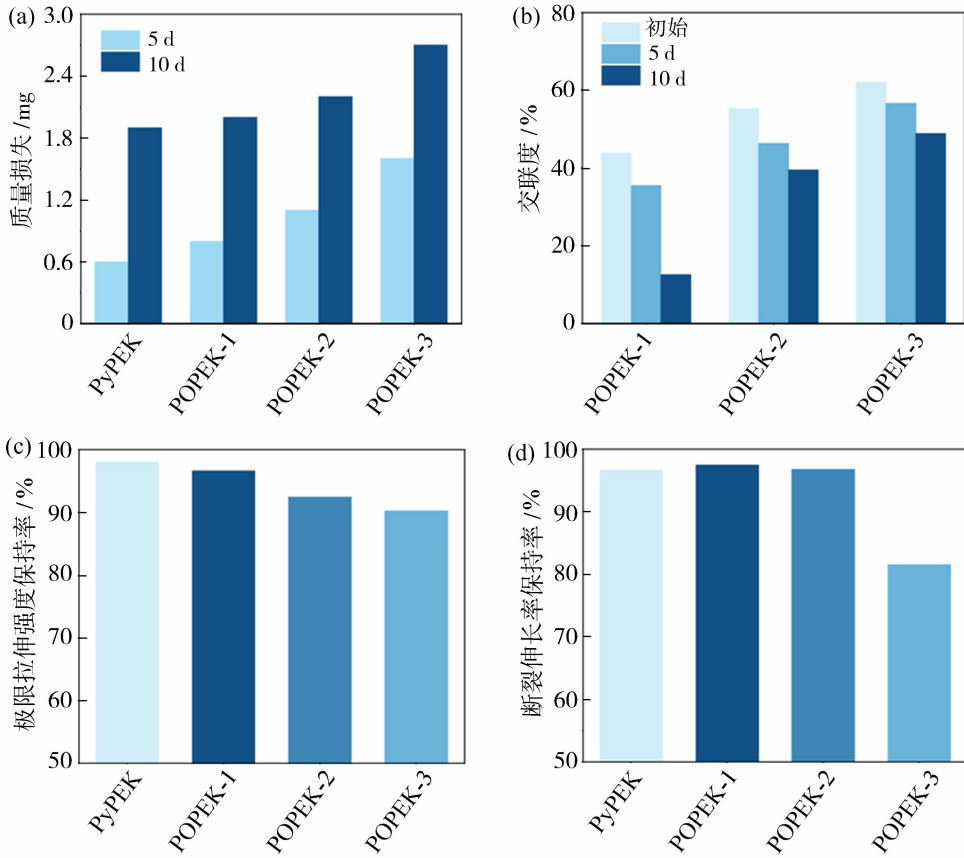


图 9 PyPEK、POPEK-1、POPEK-2、POPEK-3 膜在 1.5 mol/L VO<sup>2+</sup> 溶液中的静态氧化稳定性测试结果：膜质量损失(a)、交联度(b)、机械强度保持率[(c)、(d)]

Fig. 9 Static oxidative stability test result of PyPEK, POPEK-1, POPEK-2, and POPEK-3 membranes in 1.5 mol/L VO<sup>2+</sup> solution; membrane mass loss (a), degree of crosslinking (b), and retention of mechanical strength [(c), (d)]

柔韧性损失。综上，交联改性并未显著降低POPEK膜在V<sup>5+</sup>静态氧化中的质量损失，但能够明显提高膜交联网络结构的保持能力及氧化后的机械强度。特别是POPEK-3膜表现出更好的残余交联度和氧化后强度，说明较高交联度有助于提升膜在强氧化环境中的稳定性。POPEK膜在钒液流电池中的失效机理较为复杂，可能涉及化学氧化、微观结构演化及力学性能劣化等多重因素的协同作用，有待进一步深入研究。

### 3 结论

成功制备了溴化聚苯醚(BPPO)交联的交联型含吡啶聚芳醚酮(POPEK)膜，系统考察了BPPO用量对膜性能及其VRFB性能的影响。交联结构的引入，使POPEK膜的溶胀率和含水率显著降低，也保持了高机械强度。POPEK-3膜的极限拉伸强度

达45.8 MPa，高于PyPEK膜(33.2 MPa)和Nafion 212膜(17.0 MPa)。POPEK-1膜的面电阻为0.12 Ω·cm<sup>2</sup>，在3 mol/L硫酸中的溶胀率为14.88%，实现了高传导性与尺寸稳定性的平衡。POPEK膜的钒离子渗透性也明显受到抑制，POPEK-1膜的钒离子渗透率系数降至21.23×10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/min，为Nafion 212膜的1/2。同时，POPEK膜也展现出优秀的VRFB电池性能，POPEK-1膜在80 mA/cm<sup>2</sup>下获得高的能量效率(90.99%)，显著优于相同电流密度下的Nafion 212膜(81.87%)。但是，POPEK膜在VRFB中的循环稳定性仍需进一步改善。

### 参考文献：

[1] Lyu T, Yang Q, Deng X, *et al.* Generation expansion planning considering the output and flexibility requirement of renewable energy: the case of Jiangsu

- Province[J]. *Front Energy Res*, 2020, 8:00039.
- [2] Zhu M, Sun Y, Lu Y, *et al.* The value of energy storage in facilitating renewables: a northeast area analysis[J/OL]. *Processes*, 2023, 11: 3449.
- [3] Yuan Z, Zheng K, Xu J, *et al.* An aqueous organic flow battery integrating a high-capacity hexaazatrinaphthylene anode with a phenazine anolyte for hybrid energy storage[J]. *J Energy Storage*, 2025, 128: 117251.
- [4] Brahma K, Nayak R, Verma S K, *et al.* Recent advances in development and application of polymer nanocomposite ion exchange membrane for high performance vanadium redox flow battery[J]. *J Energy Storage*, 2024, 97: 112850.
- [5] Zhang L, Yu G. Recent developments in materials and chemistries for redox flow batteries[J]. *ACS Materials Lett*, 2023, 5(11): 3007-3009.
- [6] Aristizábal S L, Upadhyaya L, Falca G, *et al.* Acid-free fabrication of polyaryletherketone membranes [J]. *J Membr Sci*, 2022, 660: 120798.
- [7] Yap T, Heathman N, Phillips T, *et al.* Additive manufacturing of polyaryletherketone (PAEK) polymers and their composites[J]. *Composites Part B: Eng*, 2023, 266: 111019.
- [8] Yang Y, Zhang B, Liu Q, *et al.* Enhanced stability of pyridine-containing poly(arylene ether) membranes for vanadium redox flow battery: influence of backbone structure [J]. *Adv Membr*, 2026, 6: 100181.
- [9] Jing Y, Wang G, Wei S, *et al.* A novel sulfonated polyimide membranes inserting flexible decane chain and rigid triptycene-based crosslinked network for vanadium redox flow batteries [J]. *J Membr Sci*, 2025, 734: 124454.
- [10] Maurya S, Abad S D, Park E J, *et al.* Phosphoric acid pre-treatment to tailor polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2023, 668: 121233.
- [11] Zhang B, Zhang X, Liu Q, *et al.* Robust selective swelling-induced pyridine-containing membranes with advanced conductivity for vanadium redox flow batteries[J]. *J Power Sources*, 2023, 580: 233610.
- [12] Ban T, Wang Y, Xu Y, *et al.* Constructing high-performance poly(terphenyl pyridinium) membranes through efficient acid doping and controllable crosslinking for vanadium flow batteries [J]. *Chem Eng J*, 2025, 504: 158925.
- [13] Li T, Zhang B, Liu Q, *et al.* Conductivity-enhanced swelling-induced pyridine-containing poly(aryl ether ketone) membranes for vanadium redox flow batteries [J]. *J Energy Storage*, 2025, 134: 118154.
- [14] Huang L, Wang Q, Wang Z, *et al.* One-pot preparation of crosslinked network membranes via knitting strategy for application in high-temperature proton-exchange membrane fuel cells [J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(22): 13364-13373.
- [15] Zhang B, Yang Z, Liu Q, *et al.* Swelling-induced cross-linked pyridine-containing membranes with high stability and conductivity for vanadium redox flow batteries [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11(31): 11601-11612.
- [16] Yu L, Wang L, Yu L, *et al.* Aliphatic/aromatic sulfonated polyimide membranes with cross-linked structures for vanadium flow batteries [J]. *J Membr Sci*, 2019, 572: 119-127.
- [17] Xia Y, Yu H, Yuan C, *et al.* Crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated poly(vinyl alcohol) membrane formed by in situ casting and reaction for vanadium redox flow battery application [J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131448.
- [18] Kim J, Han J, Kim H, *et al.* Thermally cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes containing a basic polymer-grafted graphene oxide for vanadium redox flow battery application[J]. *J Energy Storage*, 2022, 45: 103784.
- [19] Shi M, Lu W, Li X. A sub-10  $\mu\text{m}$  ion conducting membrane with an ultralow area resistance for a high-power density vanadium flow battery[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7(18): 7576-7583.
- [20] Dai Q, Liu Z, Huang L, *et al.* Thin-film composite membrane breaking the trade-off between conductivity and selectivity for a flow battery[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 13.
- [21] Xu J, Dong S, Li P, *et al.* Novel ether-free sulfonated poly(biphenyl) tethered with tertiary amine groups as highly stable amphoteric ionic exchange membranes for vanadium redox flow battery[J]. *Chem Eng J*, 2021, 424: 130314.
- [22] Di M, Sun X, Hu L, *et al.* Hollow COF selective layer based flexible composite membranes constructed by an integrated “casting-precipitation-evaporation” strategy[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(22): 2111594.
- [23] 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[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 405: 139795.
- [24] Li J, Xu W, Huang W, *et al.* Stable covalent cross-linked polyfluoro sulfonated polyimide membranes with high proton conductance and vanadium resistance for application in vanadium redox flow batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(43): 24704-24711.
- [25] Zhao Y, Zhang D, Zhao L, *et al.* Excellent ion selectivity of Nafion membrane modified by PBI via acid-base pair effect for vanadium flow battery[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 394: 139144.
- [26] Zhang D, Xin L, Xia Y, *et al.* Advanced Nafion hybrid membranes with fast proton transport channels toward high-performance vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2021, 624: 119047.
- [27] Bui T T, Shin M, Abbas S, *et al.* Sulfonated polybenzimidazole membranes for use in vanadium redox flow batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(25): 2401375.
- [28] Zhang M, Wang G, Li F, *et al.* High conductivity membrane containing polyphosphazene derivatives for vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2021, 630: 119322.
- [29] Jiang S, Zhang B, Liu Q, *et al.* Conductivity-enhanced swelling-induced triphenylphosphine-functionalized adamantane-containing poly(aryl ether ketone) membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *J Membr Sci*, 2024, 707: 123023.
- [30] Zhang M, Lyu P, Wang L, *et al.* Ether-free poly(arylene methylimidazole) membranes with high performance for vanadium redox flow battery applications[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2025, 7(5): 3164-3173.
- [31] Duburg J C, Avaro J, Krupnik L, *et al.* Design principles for high-performance meta-polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *Energy Environ Mater*, 2025, 8(1): e12793.
- [32] Ye J, Zhao X, Ma Y, *et al.* Hybrid membranes dispersed with superhydrophilic TiO<sub>2</sub> nanotubes toward ultra-stable and high-performance vanadium redox flow batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(22): 1904041.
- [33] 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.
- [34] Ikhsan M M, Abbas S, Do X H, *et al.* Sulfonated polystyrene/polybenzimidazole bilayer membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(25): 2400139.
- [35] Ban T, Xu Y, Shen K, *et al.* Functional integration in tailored polymers enables zwitterionic membranes with selective ion transport and enhanced stability[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 36(18): e17813.

## Preparation of cross-linked pyridine-containing poly(aryl ether ketone) membranes and their performance in vanadium redox flow batteries

HE Jingjun, PANG Xinyu, ZHANG Bengui

(School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** Vanadium redox flow batteries (VRFBs), as a large-scale energy storage technology, have broad application prospects in the field of renewable energy utilization. The separator, as a core component of vanadium redox flow batteries, significantly affects the battery efficiency and lifespan. Therefore, developing high-performance, low-cost membranes and membrane materials for vanadium redox flow batteries is crucial. In this work, a cross-linked pyridine-containing poly(aryl ether ketone) (POPEK) membrane cross-linked with brominated poly(phenylene ether) (BPPO) was prepared, and its conductivity

(下转第 78 页)

