

· 综述 ·

磺化聚醚醚酮基全钒液流电池隔膜研究进展

范禹江¹ 郑霄² 董珍^{1*} 赵龙^{2*}

(¹武汉理工大学化学与生命科学学院 武汉 430070)

(²华中科技大学电气与电子工程学院 强电磁工程与新技术国家重点实验室 武汉 430074)

摘要: 全钒液流电池质子交换膜性能直接决定电池性能。磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜凭借结构简单、可控的磺化度及成本优势,展现出替代Nafion膜的潜力。本文以SPEEK基隔膜为综述对象,围绕“如何平衡质子传导率与阻钒性能”这一核心问题展开,系统梳理了有机-无机复合、交联结构构筑、表面功能化及多孔结构调控等主流改性策略,重点探讨了不同改性方法对膜材料选择性的提升机制。最后对SPEEK基隔膜的开发所面临的挑战以及可能的未来研究方向进行了探讨。

关键词: 磺化聚醚醚酮隔膜; 质子交换膜; 全钒液流电池

Research Progress on Sulfonated Poly(ether ether ketone)-based Membranes for All-vanadium Redox Flow Batteries

FAN Yu-jiang¹, ZHENG Xiao², DONG Zhen^{1*}, ZHAO Long^{2*}

(¹School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(²State Key Laboratory of Advanced Electromagnetic Engineering and Technology, School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: The performance of proton exchange membranes in vanadium redox flow batteries directly determines battery efficiency. Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) membranes demonstrate great potential to replace Nafion membranes due to their simple structure, controllable sulfonation degree, and cost advantages. This review focuses on SPEEK-based membranes, centering on the core issue of “how to balance proton conductivity and vanadium ion permeation resistance”. It systematically summarizes mainstream modification strategies including organic-inorganic hybridization, cross-linked structure construction, surface functionalization, and porous structure regulation, with a focus on discussing the enhancement mechanisms of different modification methods on the selectivity of membrane materials. Finally, the challenges faced in the development of SPEEK-based membranes and potential future research directions are discussed.

Keywords: Sulfonated poly(ether ether ketone); Proton exchange membrane; Vanadium flow battery

引用: 范禹江, 郑霄, 董珍, 赵龙. 磺化聚醚醚酮基全钒液流电池隔膜研究进展. 高分子通报, 2026, 39(4), 574–584.

Citation: Fan, Y. J.; Zheng, X.; Dong, Z.; Zhao, L. Research progress on sulfonated poly(ether ether ketone)-based membranes for all-vanadium redox flow batteries. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(4), 574–584.

随着“双碳”目标的推进,风电、光伏装机量激增,但其波动性和间歇性对电网稳定性提出严峻挑战。全钒氧化还原液流电池(VRFB)是一种新兴的储能技术,因其安全性高、设计灵活、使用寿命长、环境友好等优点而备受关注^[1,2]。质子交换膜(PEM)是VRFB中的重要组分,一方面分隔正负极电解液,防止正负极不同价态钒离子交叉渗透;另一方面输运质子以形成完整的电流回路。PEM的性能与成本直接决定了VRFB的整体寿命、运行性能与系统成本。然而,其核心组件质子交换膜长期依赖进口的全氟磺酸膜(如Nafion),存在3大瓶颈:成本高昂(占电池总成本20%~30%)、环境风险(全氟材料难降解)和性能局限(钒离子渗透率高导致容量衰减)。当前全球隔膜市场被杜邦等外企垄断,严重制约我国储能产业链自主可控。开发高性能非氟隔膜成为突破技术封锁、推动产业降本增效的关键^[3]。磺化聚醚醚酮(SPEEK)具有优异的质子导电性和机械性能,被视为替代Nafion的重要材料之一。然而,其质子传导性能和离子选择性上存在trade-off效应,高磺化度虽提升导电性,却导致膜溶胀加剧和抗氧化性下降,制约其在VRFB中实际应用。如何在质子传导率和阻钒能力之间平衡是提高SPEEK综合性能的关键。近年来SPEEK基隔膜的改性策略主要包括有机-无机复合、交联结构构筑、表面功能化及多孔结构调控等方向,本文重点探讨了不同改性方法对离子选择性的提升机制,最后对SPEEK基隔膜的产业化应用前景与技术挑战进行了展望。

1 SPEEK的制备方法

SPEEK通常由聚醚醚酮(PEEK)后磺化制备(图1)。PEEK难溶于常见有机溶剂,且不具备质子输运能力,因此难以用作电池隔膜。研究人员通过亲电取代反应将磺酸基团引入PEEK的芳族主链,形成SPEEK,赋予PEEK质子输运能力。磺化度对SPEEK隔膜的性能影响显著。PEEK的磺化剂主要有浓硫酸和氯磺酸,但氯磺酸的酸性比浓硫酸更强,磺化的反应活性更高,不仅导致磺化反应不易控制,还伴随有一定程度的副反应。而采用浓硫酸对PEEK进行磺化,反应更温和且易于控制。

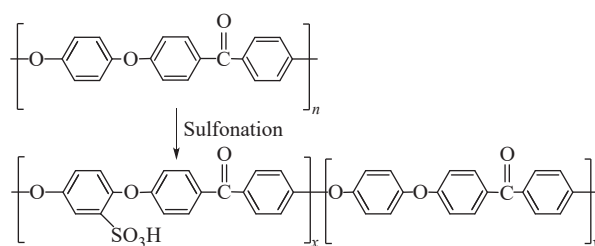


图1 SPEEK的制备过程

Figure 1 Preparation process of SPEEK

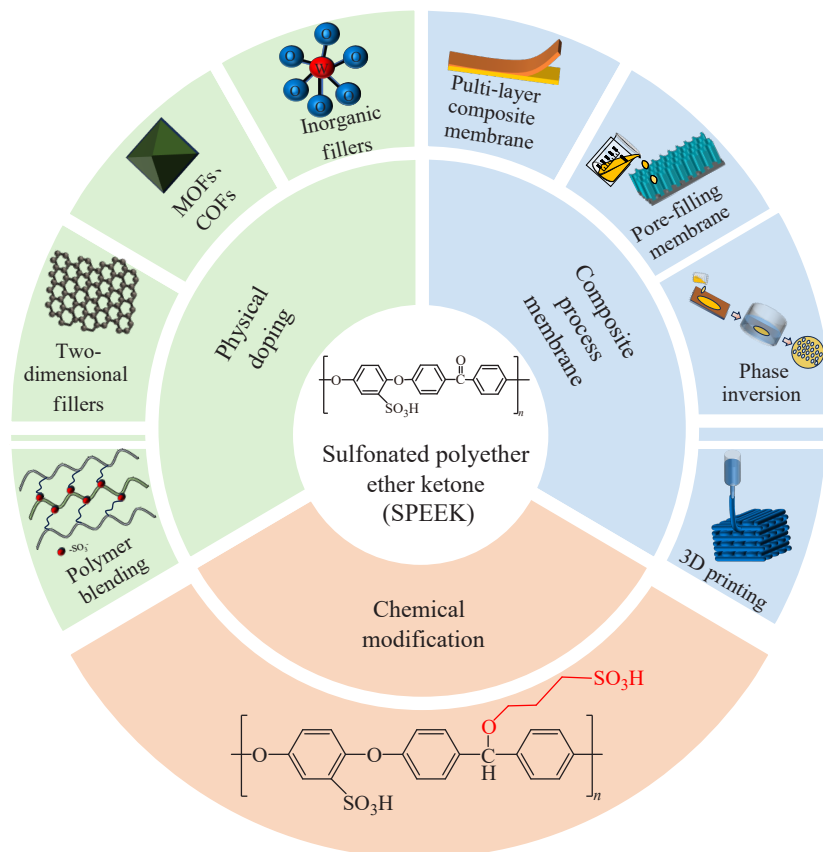
通过控制磺化的温度、时间可获得不同磺化度的SPEEK。鲁惠等^[4]对磺化时间、温度对PEEK磺化度的影响开展了系统研究。研究发现,在室温下进行磺化时,PEEK易成团成块,导致磺化不均匀;提高磺化温度后,磺化度随反应时间的延长,增长速率显著提升,且磺化更均匀。目前依托对工艺参数的优化及中试级设备的开发,SPEEK已实现公斤级的规模化量产,为后续膜材料的大面积制备奠定了原料基础^[5]。但是从公斤级放大到吨级生产仍然是一个较大的考验。

2 SPEEK膜的改性

将SPEEK膜应用于VRFB时,因其酸性弱于Nafion膜,且苯环结构具有弱疏水性和刚性特征,导致SPEEK膜的相分离程度低于Nafion膜,拥有更窄且曲折的质子传输通道。因此,SPEEK膜天然具有更低的钒离子交叉渗透率。在VRFB中,制备质子交换膜通常采用中高磺化度的SPEEK(52%~72%)。磺化度过低时,SPEEK在有机溶剂中溶解性差,且所制备隔膜的质子输运能力也较弱;磺化度过高则会导致隔膜稳定性下降、钒离子渗透率升高。因此,如何在保证SPEEK质子输运能力的同时提升其尺寸稳定性(即提高离子选择性),是改善SPEEK隔膜电池性能的关键。针对应用于VRFB的SPEEK膜改性,目前主要有物理掺杂、化学改性、复合工艺制备膜3类(图2)。

2.1 物理掺杂

物理掺杂是通过引入特定功能材料,利用材料自身结构、固有特性或其与SPEEK之间的相互作用来提高隔膜的性能的改性方法。核心逻辑是通过“填料结构调控+界面相互作用”的双机制优化膜内的离子传输通道。常用的掺杂材料按类型可分为无机填料、二维纳米填料、有机-无机杂化填料和分子共混。

图2 提高SPEEK性能的策略^[6]Figure 2 Strategies for improving the performance of SPEEK^[6]

2.1.1 常规无机填料

无机纳米填料的刚性使得其在被引入聚合物后可以提高聚合物的机械强度和稳定性；同时其表面可以与SPEEK侧链的磺酸基团发生氢键相互作用，既能提供新的质子传输通道，又能堵塞亲水通道以降低钒渗透。常见的无机纳米填料有氧化硅(SiO_2)^[7,8]、氧化铝(Al_2O_3)^[8]、氧化钨(WO_3)^[9]、氧化钛(TiO_2)^[8-10]，基于这些填料制备的SPEEK复合膜均展现出较好的综合性能。Yin等^[8]采用溶液浇铸法制备了SPEEK/ Al_2O_3 、SPEEK/ SiO_2 、SPEEK/ TiO_2 3种复合膜。3种复合膜的离子选择性分别是纯SPEEK膜($25.5 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$)的2.45、2.62、1.60倍。离子选择性的提高主要归因于SPEEK与纳米氧化物之间产生的相互作用降低了复合膜的溶胀性，进而大幅降低了钒离子的渗透率。为了提高掺杂材料与聚合物基底之间相容性，研究者尝试掺杂改性无机材料，如Lou等^[11]制备了富含磺酸基的炭黑材料粒子(FCB)，并将其掺杂在SPEEK中制备隔膜(如图3a所示)。FCB一方面可堵塞SPEEK基体的传输通道，降低

钒渗透率；另一方面，其表面磺酸基团的引入提高了质子传输效率。该复合膜在 $120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下循环1000次后性能仍保持稳定(库仑效率为98.24%，能量效率为81.45%)。需要注意的是，高掺杂量易导致相容性的降低进而影响复合膜的稳定性，这是此类改性策略需解决的关键问题。

2.1.2 二维纳米填料

二维材料拥有特殊的片层堆积结构，可以延长钒离子的渗透通道，使得钒离子渗透性降低^[12]。目前研究较多的二维材料主要为石墨烯(GO)及其衍生物^[13-16]、石墨氮化碳(g- C_3N_4)及其衍生物^[17,18]。Dai等^[19]最早将GO纳米片引入SPEEK膜中(如图3b所示)。二维层状的GO纳米片表面的羟基、羧基、环氧基团与SPEEK之间形成氢键，提高了质子传导率。同时层状结构作为物理屏障，降低了钒渗透率。Niu等^[20]首次将g- C_3N_4 纳米片引入SPEEK体系，其层状结构的物理屏蔽作用使复合膜钒离子渗透率大幅降低至 $3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ，离子选择性比纯SPEEK

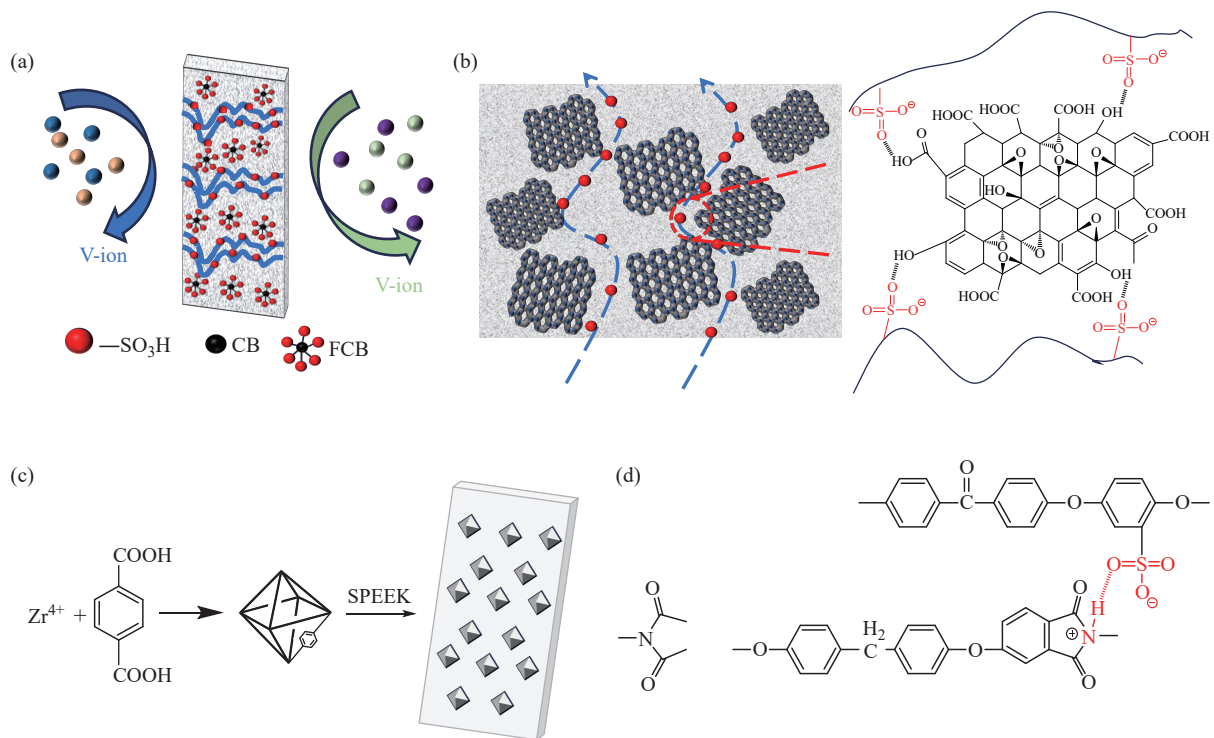


图3 (a) SPEEK/FCB复合膜的示意图; (b) SPEEK/GO复合膜中钒离子迁移干扰机理; (c)有机-无机杂化填料掺杂膜的示意图; (d) SPEEK与PEI之间相互作用的示意图^[31]

Figure 3 (a) Schematic diagram of SPEEK/FCB composite membrane; (b) Mechanism of vanadium ion migration interference in SPEEK/GO composite membrane; (c) Schematic diagram of organic-inorganic hybrid filler doped membrane; (d) Schematic diagram of interaction between SPEEK and PEI^[31]

高1.6倍。与无机纳米填料类似，二维纳米填料与SPEEK的相容性仍是核心挑战。研究人员发现，在二维材料表面引入更多能与SPEEK磺酸侧链之间形成相互作用的官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等)可以显著提升二者的相容性。同时，这些官能团还能与SPEEK磺酸侧链产生协同作用，进一步提高复合膜整体电化学性能和尺寸稳定性。Zheng等^[21]将磺化石墨烯(sGO)引入SPEEK，sGO表面的磺酸基团可提供额外的质子位点，其二维纳米片结构与高比表面积则共同促进了良好连接通道的形成，有助于高质子传导行为。Kong等^[22]和Liu等^[23]分别采用胺功能化石墨烯(NH_2-GO)和乙二胺接枝石墨烯($\text{GO}-\text{NH}_2$)进行掺杂，均通过 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{SO}_3\text{H}$ 形成强酸碱对，大幅增强界面作用，有效提高了填料与聚合物基体之间的相容性。此外，还有其他SPEEK二维掺杂材料如羟基氮化硼^[24]、黑磷纳米片^[25]等也展现出良好改性潜力。总体来说，二维纳米填料有效提高了膜的综合性能，但其与SPEEK相容性仍需进一步优化。

2.1.3 有机-无机杂化填料

有机-无机杂化填料主要包括金属有机框架(MOFs)和共价有机框架(COFs)。这类材料规则的孔结构为质子输运提供了新的通道，可控的孔径尺寸能实现对钒离子的有效筛分。同时，其易修饰的有机配体使其应用更为灵活。由于VRFB工作环境为强酸条件，各类MOF材料中，耐酸性优异的Zr-MOF研究最为广泛。Liu等^[26]首次将UIO-66系列MOF引入SPEEK膜中(如图3c所示)，其0.55 nm的离子通道，小于水合钒离子尺寸(V^{2+} 约为0.72 nm， V^{3+} 约为0.82 nm， VO^{2+} 约为0.65 nm， VO_2^+ 约为0.63 nm)，同时允许质子(H_5O_2^+ 为0.24 nm)通过，使SPEEK/UIO-66-OH复合膜的离子选择性较纯SPEEK膜提升近2倍。但是羟基与磺酸基团之间的相互作用会使得磺酸基团被占用进而导致质子传导率下降。Zhang等^[27,28]在Liu等的研究基础上进一步设计了2种改性MOF材料：接枝功能性磺酸与咪唑基团的IM-UIO-66-AS，含季铵盐基团与磺酸基团的UIO-66-PS，有效改善由于羟基消耗磺酸基团导致的质子传导率下降的问题。

题。类似地, COF 掺杂改性的核心思路也与 MOF 一致。Li 等^[29]制备了磺化 Schiff 碱网络型 COF 材料 (SSNW-1) 并将其掺入 SPEEK 中制备复合膜。该 COF 合适的孔径 (0.48 nm) 使得钒渗透率显著降低, 同时其表面富含的大量磺酸基团形成离子簇促进质子传导。尽管 MOF 与 COF 在 SPEEK 膜改性中的研究已较为广泛, 但受限于其成本高、稳定性差等缺点, 目前仍难以应用于大规模工业化生产。

2.1.4 高分子共混改性

高分子共混改性的核心方式是将功能性高分子链与 SPEEK 溶液共混制备复合膜, 利用高分子聚合物链的结构特性与 SPEEK 之间形成物理交联的网状结构, 限制聚合物链段的移动, 以此提高隔膜的性能。主要分为 2 类, 一类利用高分子高结晶度形成物理交联点, 例如, Zhao 等^[30]在 SPEEK 中添加聚偏氟乙烯 (PVDF), 其高结晶区域作为物理交联点, 使复合膜形成稳定的网状结构。同时, 利用 PVDF 的高结晶特性和疏水性来抑制膜溶胀, 钒渗透率下降了一个数量级, 离子选择性比纯 SPEEK 提高了 8.3 倍, 比 Nafion117 提高了 5.7 倍。但是由于 PVDF 本身并无质子传导能力, 随着 PVDF 共混量的增加, 复合膜的质子传导率逐渐降低。因此, 此方法对高分子聚合物的选择具有较高要求。

另一类通过高分子链与 SPEEK 磺酸基团相互作用形成物理交联。Liu 等^[31]在 SPEEK 中引入聚醚酰亚胺 (PEI) (图 3d), 物理交联的网状结构的形成使得钒离子渗透率大幅下降。后续将 PEI 季铵化^[32], 进一步增强与磺酸基团的相互作用, 构建更加规整的网络结构。Chu 等^[33]使用咪唑功能化

的聚苯醚加入 SPEEK 中制备两性膜。其咪唑阳离子对钒离子的 Donnan 作用、与 SPEEK 磺酸基团之间的离子交联相互作用, 以及网络结构赋予两性膜的低溶胀率, 共同有效抑制了钒离子的迁移。Qian 等^[34-36]设计了主链与侧链均含磺酸基团的高分子填料, 利用其与 SPEEK 磺酸基团的协同网络实现了质子传输通道的优化和钒离子渗透率的降低。此方法通过针对性地选择设计高分子链结构, 使得选材更具灵活性, 可操作性强。

2.2 化学改性

化学改性的核心原理是利用化学键使 SPEEK 与其他聚合物连接形成交联结构, 或在 SPEEK 侧链上引入功能基团, 以优化复合膜的阻钒、传质性能。Maranesi 等^[37]发现使用二甲基亚砜作为溶剂制备的 SPEEK 膜在 150~180 °C 时, SPEEK 侧链磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 会与另一条 SPEEK 主链的芳香环之间形成砜桥 (如图 4a 所示)。Kim 等^[38]利用这一特性, 制备了聚 (2,5-苯并咪唑) 接枝氧化石墨烯 (ABPBI-GO) 掺杂的高磺化度 SPEEK 热交联膜。该复合膜一方面通过砜桥连接的化学键形成化学交联结构, 另一方面 ABPBI-GO 中的咪唑基团与聚合物链中的磺酸基团之间的酸碱相互作用也可形成物理交联结构, 复合膜的理化稳定性明显增强。化学交联网络与物理交联网络共存, 协同提高膜的综合性能。Li 等^[39]采用不同于前者化学交联的方式, 对 SPEEK 本身磺化侧链进行接枝改性, 接枝了两性的氨基磺酸基团 (图 4b 所示) SPEEK 分子链间的氨基 ($-\text{NH}_2$) 与磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 发生相互作用, 有效限制链移动。额外引入的磺酸基团保障了高质子电导率。改性膜的

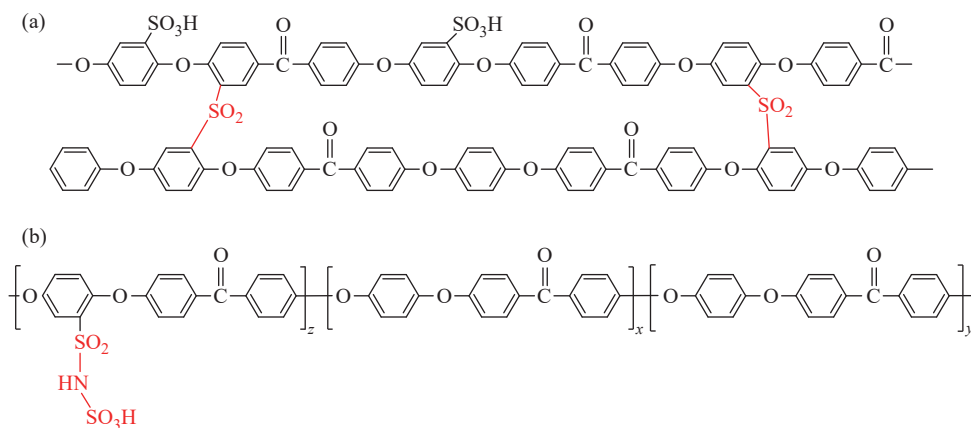


图 4 (a)热交联SPEEK^[37]; (b) SPEEK-SA^[39]

Figure 4 (a) Thermally cross-linked SPEEK^[37]; (b) SPEEK-SA^[39]

离子选择性比纯 SPEEK 膜提高了近 37 倍。与物理掺杂相比,化学改性形成的复合膜具有更高的化学稳定性与结构稳定性。但是制备工艺更加复杂,成本更高,难以满足大规模生产需求。

2.3 复合工艺膜

传统 SPEEK 复合膜多采用流延法制备单层结构,近年来,研究人员通过改进制膜工艺来提升性能并降低成本。常见的改性制膜策略包括:使用浸润法或层层自组合法制备的多层复合膜、通过孔隙填充工艺制备的孔隙填充膜、利用相转换法制备的多孔结构复合膜以及采用新型熔融沉积成型(FDM)技术制备的 3D 打印膜。

2.3.1 多层复合膜

多层复合膜一般分为支撑层和致密层 2 部分(如图 5a 所示)。支撑层负责保障膜整体的结构稳定性,致密层则负责质子传导和阻止钒离子交叉渗透,两层协同实现复合膜的综合性能优化。Jia 等^[40]将磷钨酸(TPA)与 SPEEK 溶液混合,将多孔的聚丙烯(PP)浸入其中,制成了三明治构型的 SPEEK/TPA/PP 杂化膜(S/T/P 膜),PP 支撑层通过孔洞固定上下 2 层,从内部增强复合膜的稳定性,有效解决了纯 SPEEK 膜机械强度不足的问题。除了这类侧重结构补强的设计思路,Zeng 等^[41]还根据 VRFB 特性设计并制备了聚四氟乙烯(PTFE)非对称填充质子交换膜,分别将 SPEEK 和 SPEEK/UIO-66-NH₂ 浇铸在 PTFE 两侧(如图 5b~5c 所示),由于全钒液流电池放电时负极对质子传输效率的要求更高,因此将质子传输性能更优的 SPEEK/UIO-66-NH₂ 层(含 MOF)朝向负极。而正极一侧为避免 MOF 的氨基被电解液氧化,采用纯 SPEEK 层。在 80 mA·cm⁻² 电流密度下,含 MOF 的一面朝向负极能量效率为 69.66%,明显高于该层朝向正极时的 62.37%。该复合膜通过充分利用 VRFB 正负极反应特性,针对性设计两侧功能层,最终实现降本增效。需要注意的是,多层复合膜制备工艺较复杂,长期使用时可能会出现分层、溶胀不均等问题,目前难以应用于工业生产。

2.3.2 孔隙填充膜

孔隙填充膜将高分子聚合物填充到多孔聚合物基底中,填充层负责质子传输与阻钒,多孔聚合物基底作为支撑层来支撑膜整体结构(图 5d)。Han 等^[42]将 SPEEK 浇铸在 TiO₂ 纳米纸上形成填充膜,TiO₂ 纳米纸能提供结构支撑,又通过与

SPEEK 的相互作用限制膜溶胀,窄化离子通道,大幅降低钒渗透并提升离子选择性。静电纺丝技术由于其结构精准可控、工艺灵活高效等优点,也被应用于制备多孔基底。Qian 等^[43]通过静电纺丝技术制备磺酸基团和氨基功能化的 SP@f 纳米纤维毡,将其埋入 SPEEK 基质中制备孔隙填充型复合膜。SP@f 纳米纤维的三维结构与复合膜的封闭界面层协同优化质子传输通道,物化性能得到进一步改善。孔隙填充膜对多孔基底的强度要求较高,且制备工艺复杂,因此同样难以适用于大规模工业化生产。

2.3.3 相转换复合膜

相转化法中以非溶剂诱导相分离(NIPS)法最为常用。该方法将铸膜液浸入非溶剂浴中(如水),由于溶剂与非溶剂之间互扩散导致聚合物溶解度下降,发生了液-液相分离或固-凝胶化,形成聚合物膜骨架和孔隙^[44](如图 5e 所示),再与 SPEEK 进行复合。Lu 等^[45]在多孔聚醚砜(PES)中引入 SPEEK,疏水 PES 和亲水 SPEEK 在固化过程中发生相分离,形成多孔结构。随后将复合膜浸入异丙醇溶剂中,在溶剂蒸发过程中,磺酸基团逐渐集中在孔隙边缘,SPEEK 链进行了重排,同时导致了孔收缩。既降低了钒离子的交叉,又保障质子传输通道连通。使用该膜的 VRFB 性能(库仑效率为 99.21%,能量效率为 91.62%)为目前所报道的最佳性能之一。类似地,Chen 等^[46]利用酚酞模板制备多孔膜。将酚酞模板溶液加入 PES/SPEEK 混合溶液中利用相转换法制备膜,再利用乙醇将酚酞洗掉,制备不同孔径的杂化膜。制备流程简单且成本仅为 Nafion 115 的 1/10。尽管相转换法具有一众优点,但制膜孔隙并不均匀,膜本身稳定性存在一定的隐患。

2.3.4 3D 打印膜

3D 打印膜常用熔融沉积成型法(FDM法)制备。通过加热喷嘴使热塑性材料熔化,挤出热塑性长丝,冷却硬化后黏附于前一层打印结构。再通过软件控制喷嘴移动轨迹,逐层打印,直到完成膜的制备(如图 5f 所示)。3D 打印技术几乎可以制造任何所需形状与几何参数的膜^[47]。Thiam 等^[48]利用 FDM 法制备了 PEEK 膜,通过将 PEEK 膜轮流在浓硫酸浸泡和去离子水洗涤的循环步骤对其进行磺化,得到 3D-SPEEK 膜。利用响应曲面法对设备参数进行优化后最终制备的 3D-SPEEK

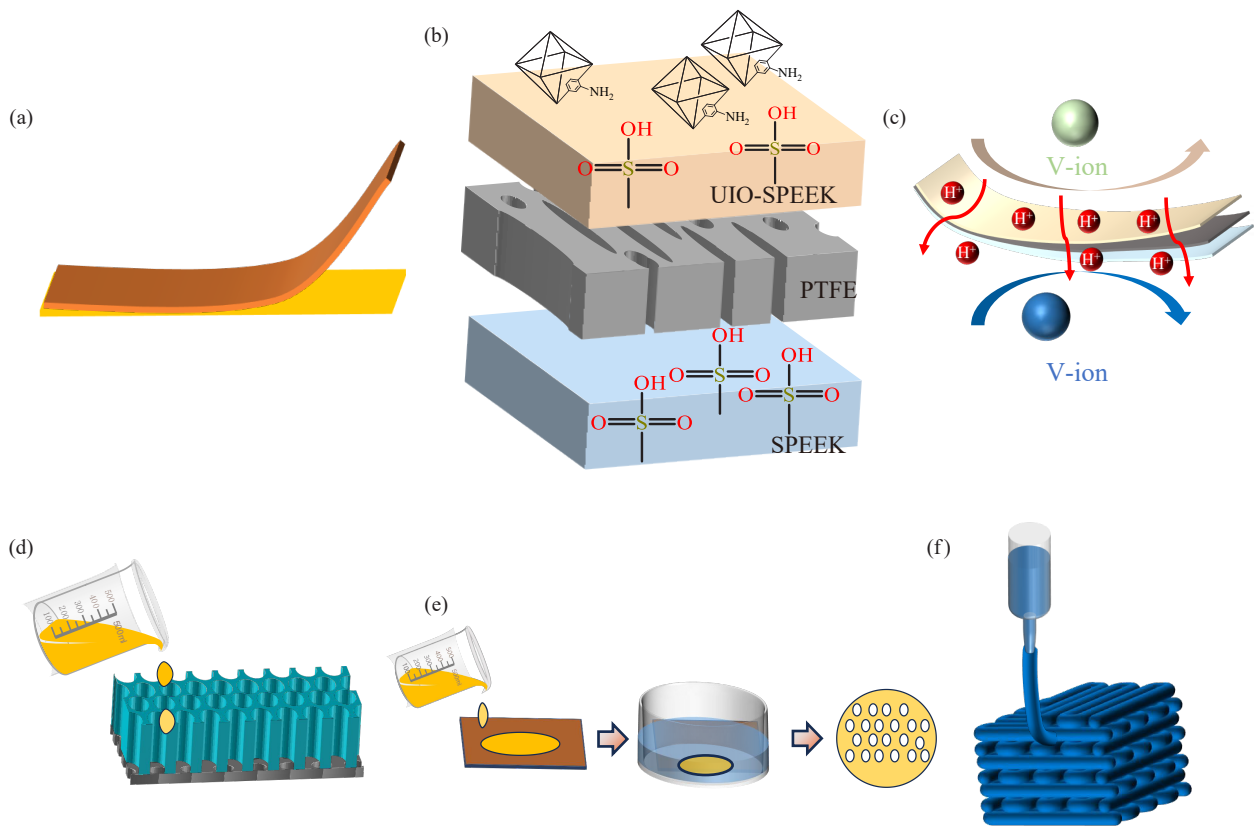


图5 (a)多层复合膜的示意图;(b) U-S/P/S膜的示意图;(c)多层膜机理的示意图;(d)孔填充膜的示意图;(e)相转化法制备的膜的示意图;(f) FDM法制备的膜的示意图

Figure 5 (a) Schematic diagram of the multi-layer composite membrane; (b) Schematic diagram of the U-S/P/S membrane; (c) Schematic diagram of the multi-layer membrane mechanism; (d) Schematic diagram of the pore-filling membrane; (e) Schematic diagram of the membrane prepared by the phase inversion method; (f) Schematic diagram of the membrane prepared by the FDM method

具有仅为Nafion 211膜的1%的超低钒渗透率($0.61 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)。但是由于PEEK会溶解在浓硫酸中,导致隔膜部分区域产生较大孔隙。在后续研究中,他们通过在3D-SPEEK膜表面涂覆了PDA^[49],显著减少了膜孔隙。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,3D-SPEEK30隔膜拥有接近100%的库仑效率。目前,3D打印膜成本较高,且由于分辨率限制、可拓展性差、表面粗糙等技术问题^[50],应用具有局限性,但是在膜制备领域仍然具有巨大潜力。

2.4 改性策略对比

表1对上述各改性膜性能进行了归纳总结。物理掺杂由于其工艺简单、材料选择范围广,因此研究最多。相比之下,化学改性与复合工艺膜由于操作复杂、材料选择范围小、技术发展受限等原因研究较少。但总体来说,多数改性膜的库仑效率与能量效率均优于Nafion系列膜。

不同改性策略对其离子选择性的提升机制各有不同。无机填料、二维填料、有机-无机杂化填料利用各自结构特性产生筛分效应来达到阻钒效果。高分子共混利用相互作用使链间发生缠绕,形成互穿网络结构,减小孔隙,降低钒渗透。化学改性膜利用其化学交联和物理交联共存的网络结构降低钒渗透率。多层复合膜、孔隙填充膜、相转换复合膜、3D打印膜通过不同的复合工艺设置不同功能区,各功能区协同促进复合膜综合性能的提升。同时,上述改性体系均伴随着协同机制,如功能基团与SPEEK间的化学相互作用诱导Donnan效应,增强对钒离子的排斥;酸碱对的质子接力传输机制有效降低质子迁移能垒。

综上,不同改性策略各有侧重,这些改性思路与作用机制,验证了SPEEK基膜替代Nafion的技术可行性,为SPEEK复合膜走向全钒液流电池实际应用场景提供了有力支撑。

表1 应用于全钒液流电池的SPEEK基复合膜的电池效率比较

Table 1 Comparison of battery efficiencies of SPEEK-based composite membranes applied in all-vanadium flow batteries

改性策略	膜	钒渗透率 $\times 10^7$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)	离子选择性 $\times 10^3$ ($\text{S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$)	电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	库仑效率 (%)	能量效率 (%)
基础膜	Nafion 212 ^[6]	93.10	3.00	100	92.30	76.10
	SPEEK ^[6]	54.30	3.50	100	90.60	76.40
无机填料	SPEEK/S-TiO ₂ ^[10]	7.00	33.10	100	98.20	80.20
	SPEEK/FCB ^[11]	≈0.74	118.51	120	99.00	83.50
二维填料	SPEEK/GO-BDSA ^[13]	7.10	43.30	100	—	79.00
	S/PSBMA@GO ^[14]	6.80	55.30	100	98.20	83.60
	S/GO-TpTG ^[15]	8.30	77.90	100	—	88.60
	S/SGN ^[18]	13.10	21.30	200	99.03	71.50
	SPEEK/OH-BN ^[24]	5.01	52.63	40	94.20	82.12
	S/O-bPn ^[25]	1.56	340.00	100	98.30	86.60
物理掺杂	S/UiO-66-OH ^[26]	2.37	123.00	50	98.90	91.40
	IM-UiO-66-AS/ SPEEK ^[27]	7.00	≈17.00	200	99.62	79.60
	S/UiO-66-PS ^[28]	5.10	192.70	200	—	78.10
	SPEEK/SSNW ^[29]	0.04	—	80	99.80	85.72
高分子共混	SPEEK/SPAES ^[34]	8.90	28.80	200	99.00	70.30
	SPEEK/SPPTA ^[35]	12.90	22.90	210	—	71.00
	SPEEK/SPPS ^[36]	29.50	10.50	100	98.00	83.70
化学改性	TC-SPEEK ^[38]	10.20	131.50	100	99.40	84.50
	S/SPOS ^[6]	30.10	11.90	100	96.50	84.70
	SPEEK-SA ^[39]	6.22	180.00	140	96.63	66.31
多层复合膜	U-S/P/S(U-) ^[41]	1.09	3.27	80	95.92	69.66
	SPEEK/TiO ₂ ^[42]	6.80	39.1	60	97.30	84.40
复合工艺膜	孔隙填充膜 S/SP@f ^[43]	5.80	5.50	200	98.60	73.00
	相转换 m30-24 ^[45]	—	—	80	99.21	91.62
	10%P ^[46]	39.80	—	160	95.59	73.84
3D 打印	3D-SPEEK30 ^[49]	1.68	41.50	100	≈100	75.00

3 总结

SPEEK的低成本、来源广、制备容易等优点,被认为是最有希望取代Nafion膜的高性能膜材料,SPEEK在质子传导性能和离子选择性上存在trade-off效应,制约了其在VRFB中实际应用。因此,当前研究聚焦于通过材料改性打破这种性能制约。不同的策略被用于SPEEK基隔膜的改性,包括有机-无机复合、交联结构构筑、表面功能化及多孔结构调控等方法,均使SPEEK基膜的综合性能得到了很大的提升。但仍面临诸多挑战,例如,SPEEK在酸性条件下化学稳定性不足——VRFB的电解液通常为强酸强氧化性环境,SPEEK分子链在此环境中易发生氧化降解。改性流程复杂——当前性能较优的改性SPEEK隔膜多

依赖精密的实验室制备流程,对反应条件要求较为苛刻,且成本较高。规模化生产时易出现批次稳定性差、制作周期长等问题。综上,目前仍未有兼顾“低成本、高稳定性、适合大规模工业化生产”的成熟方案形成,产业化进程仍然受限于上述关键瓶颈,后续研究需重点解决上述问题。

参考文献

- 1 Chen, Y. Y.; Xiong, P.; Xiao, S. S.; Zhu, Y. Z.; Peng, S. S.; He, G. H. Ion conductive mechanisms and redox flow battery applications of polybenzimidazole-based membranes. *Energy Storage Mater.*, **2022**, 45, 595–617.
- 2 Aluko, A.; Knight, A. A review on vanadium redox flow battery storage systems for large-scale power systems application. *IEEE Access*, **2023**, 11, 13773–13793.

- 3 Yuan, Z. Z.; Zhu, X. X.; Li, M. R.; Lu, W. J.; Li, X. F.; Zhang, H. M. A highly ion-selective zeolite flake layer on porous membranes for flow battery applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(9), 3058–3062.
- 4 鲁惠, 姜春萍, 杨鑫, 顾佳林, 胥诚成, 陈金伟, 刘效疆, 王瑞林. 磺化条件对 SPEEK 膜性能的影响. *化学研究与应用*, **2011**, 23(6), 689–695.
- 5 Yuan, Z. Z.; Liang, L. X.; Dai, Q.; Li, T. Y.; Song, Q. L.; Zhang, H. M.; Hou, G. J.; Li, X. F. Low-cost hydrocarbon membrane enables commercial-scale flow batteries for long-duration energy storage. *Joule*, **2022**, 6(4), 884–905.
- 6 Li, L.; Wang, H. X.; Wei, Q. Q.; Cui, X. R.; Shi, H. F. Homogeneous-strengthened SPEEK membrane with ultrahigh conductivity regulated by main/side-chain bisulfonated PEEK for vanadium flow battery. *J. Membr. Sci.*, **2024**, 701, 122790.
- 7 Li, Z. H.; Dai, W. J.; Yu, L. H.; Xi, J. Y.; Qiu, X. P.; Chen, L. Q. Sulfonated poly(ether ether ketone)/mesoporous silica hybrid membrane for high performance vanadium redox flow battery. *J. Power Sources*, **2014**, 257, 221–229.
- 8 Yin, B. B.; Yu, L. H.; Jiang, B.; Wang, L.; Xi, J. Y. Nano oxides incorporated sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with improved selectivity and stability for vanadium redox flow battery. *J. Solid State Electrochem.*, **2016**, 20(5), 1271–1283.
- 9 Ji, Y.; Tay, Z. Y.; Li, S. F. Y. Highly selective sulfonated poly(ether ether ketone)/titanium oxide composite membranes for vanadium redox flow batteries. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 539, 197–205.
- 10 Zhang, L.; Jiang, Y. H.; Wang, H. X.; Qian, P. H.; Sheng, J. X.; Shi, H. F. Sulfonated poly(ether ketone)/sulfonated titanium dioxide hybrid membrane with high selectivity and good stability for vanadium redox flow battery. *J. Energy Storage*, **2022**, 45, 103705.
- 11 Lou, X. C.; Lu, B.; He, M. R.; Yu, Y. S.; Zhu, X. B.; Peng, F.; Qin, C. P.; Ding, M.; Jia, C. K. Functionalized carbon black modified sulfonated polyether ether ketone membrane for highly stable vanadium redox flow battery. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 643, 120015.
- 12 Wu, C. X.; Lu, S. F.; Zhang, J.; Xiang, Y. Inducing microstructural changes in Nafion by incorporating graphitic carbon nitride to enhance the vanadium-blocking effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20(11), 7694–7700.
- 13 Liu, B.; Jiang, Y. H.; Wang, H. X.; Ge, J.; Shi, H. F. Sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with amphoteric graphene oxide nanosheets as interfacial reinforcement for vanadium redox flow battery. *Energy Fuels*, **2020**, 34(2), 2452–2461.
- 14 Zhang, Y. X.; Liu, H. J.; Liu, M. H.; Ma, X. F.; Liang, D.; Qian, P. H.; Yan, J. F. Highly ion selective sulfonated poly(ether ether ketone)/polyzwitterion functionalized graphene oxides hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2024**, 53, 229–238.
- 15 Zhang, Y. X.; Liu, H. J.; Liu, M.; Li, X. Z.; Zhang, Y. T.; Sun, H. Z.; Shi, H. F.; Feng, Y. Y. Enhanced selectivity of SPEEK membrane incorporated covalent organic nanosheet crosslinked graphene oxide for vanadium redox flow battery. *J. Membr. Sci.*, **2025**, 714, 123410.
- 16 Zhang, Y. X.; Wang, H. X.; Liu, B.; Shi, J. L.; Zhang, J.; Shi, H. F. An ultra-high ion selective hybrid proton exchange membrane incorporated with zwitterion-decorated graphene oxide for vanadium redox flow batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(20), 12669–12680.
- 17 Wang, F.; Wang, G.; Zhang, J. C.; Li, B. Q.; Zhang, J.; Deng, J.; Chen, J. W.; Wang, R. L. Novel sulfonated poly(ether ether ketone)/oxidized g-C₃N₄ composite membrane for vanadium redox flow battery applications. *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 797, 107–112.
- 18 Qian, P. H.; Chen, C.; Chen, Y.; Zhang, L.; Song, M.; Zhang, N. High-performance proton exchange membrane for vanadium redox flow battery reinforced by amphoteric graphitic carbon nitride nanosheets as proton conductor. *Energy Fuels*, **2025**, 39(25), 12197–12208.
- 19 Dai, W. J.; Shen, Y.; Li, Z. H.; Yu, L. H.; Xi, J. Y.; Qiu, X. P. SPEEK/Graphene oxide nanocomposite membranes with superior cyclability for highly efficient vanadium redox flow battery. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(31), 12423–12432.
- 20 Niu, R. T.; Kong, L. Q.; Zheng, L. Y.; Wang, H. X.; Shi, H. F. Novel graphitic carbon nitride nanosheets/sulfonated poly(ether ether ketone) acid-base hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 525, 220–228.
- 21 Zheng, L. Y.; Wang, H. X.; Niu, R. T.; Zhang, Y. X.; Shi, H. F. Sulfonated poly(ether ether ketone)/sulfonated graphene oxide hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta*, **2018**, 282, 437–447.
- 22 Kong, L. Q.; Zheng, L. Y.; Niu, R. T.; Wang, H. X.; Shi, H. F. A sulfonated poly(ether ether ketone)/amine-functionalized graphene oxide hybrid membrane for vanadium redox flow batteries. *RSC Adv.*, **2016**, 6(102), 100262–100270.
- 23 Liu, S.; Li, D.; Wang, L. H.; Yang, H. J.; Han, X. T.; Liu, B. Q. Ethylenediamine-functionalized graphene oxide incorporated acid-base ion exchange membranes for vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta*, **2017**, 230, 204–211.

- 24 Michel Myures, X.; Suresh, S.; Arthanareeswaran, G. Construction of thermal, chemical and mechanically stable ion exchange membranes with improved ion selectivity for vanadium redox flow batteries applications. *J. Power Sources*, **2024**, 591, 233818.
- 25 Afzal, Chen, W. T.; Pang, B.; Yan, X. M.; Jiang, X. B.; Cui, F. J.; Wu, X. M.; He, G. H. Oxidized black phosphorus nanosheets/sulfonated poly(ether ether ketone) composite membrane for vanadium redox flow battery. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 644, 120084.
- 26 Liu, S.; Sang, X. X.; Wang, L. H.; Zhang, J. L.; Song, J. L.; Han, B. X. Incorporation of metal-organic framework in polymer membrane enhances vanadium flow battery performance. *Electrochim. Acta*, **2017**, 257, 243–249.
- 27 Zhang, D. H.; Yu, W. J.; Zhang, Y.; Cheng, S. H.; Zhu, M. Y.; Zeng, S.; Zhang, X. H.; Zhang, Y. F.; Luan, C.; Yu, Z. S.; Liu, L. S.; Zhang, K. Y.; Liu, J. G.; Yan, C. W. Reconstructing proton channels via Zr-MOFs realizes highly ion-selective and proton-conductive SPEEK-based hybrid membrane for vanadium flow battery. *J. Energy Chem.*, **2022**, 75, 448–456.
- 28 Zhang, Y. X.; Liu, M.; Liu, H. J.; Li, X. Z.; Ding, C. J.; Zhang, Y. T.; Sun, H. Z.; Yu, Y.; Shi, H. F. High ion-selective SPEEK-based composite membrane containing zwitterionic polymer-modified MOFs for vanadium redox flow battery. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 516, 164246.
- 29 Li, J.; Xu, F.; Chen, Y. B.; Han, Y. Y.; Lin, B. C. Sulfonated poly(ether ether ketone)/sulfonated covalent organic framework composite membranes with enhanced performance for application in vanadium redox flow batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5(12), 15856–15863.
- 30 Zhao, L.; Li, F. Z.; Guo, Y. Q.; Dong, Y. L.; Liu, J. Y.; Wang, Y.; Kang, J. R.; Zhou, G.; Liu, Q. F. SPEEK/PVDF binary membrane as an alternative proton-exchange membrane in vanadium redox flow battery application. *High Perform. Polym.*, **2017**, 29(2), 127–132.
- 31 Liu, S.; Wang, L. H.; Ding, Y.; Liu, B. Q.; Han, X. T.; Song, Y. L. Novel sulfonated poly(ether ether ketone)/polyetherimide acid-base blend membranes for vanadium redox flow battery applications. *Electrochim. Acta*, **2014**, 130, 90–96.
- 32 Liu, S.; Wang, L. H.; Li, D.; Liu, B. Q.; Wang, J. J.; Song, Y. L. Novel amphoteric ion exchange membranes by blending sulfonated poly(ether ether ketone)/quaternized poly(ether imide) for vanadium redox flow battery applications. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(34), 17590–17597.
- 33 Chu, F. Q.; Chu, X. F.; Lv, T.; Chen, Z. Y.; Ren, Y. R.; Zhang, S.; Yuan, N. Y.; Lin, B. C.; Ding, J. N. Amphoteric membranes based on sulfonated polyether ether ketone and imidazolium-functionalized polyphenylene oxide for vanadium redox flow battery applications. *ChemElectroChem*, **2019**, 6(19), 5041–5050.
- 34 Qian, P. H.; Wang, H. X.; Zhang, L.; Zhou, Y.; Shi, H. F. An enhanced stability and efficiency of SPEEK-based composite membrane influenced by amphoteric side-chain polymer for vanadium redox flow battery. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 643, 120011.
- 35 Qian, P. H.; Wang, H. X.; Jiang, Y. H.; Zhou, Y.; Shi, H. F. High-performance composite membrane based on synergistic main-chain/side-chain proton conduction channels for the vanadium redox flow battery. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(7), 4240–4252.
- 36 Qian, P. H.; Jiang, Y. H.; Wang, H. X.; Zhang, L.; Shi, H. F. Improved proton conductivity and structure stability of an SPEEK/SPPS blend membrane for vanadium redox flow batteries. *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(23), 8171–8182.
- 37 Maranesi, B.; Hou, H.; Polini, R.; Sgreccia, E.; Alberti, G.; Narducci, R.; Knauth, P.; di Vona, M. L. Cross-linking of sulfonated poly(ether ether ketone) by thermal treatment: how does the reaction occur. *Fuel Cells*, **2013**, 13(2), 107–117.
- 38 Kim, J.; Han, J.; Kim, H.; Kim, K.; Lee, H.; Kim, E.; Choi, W.; Lee, J. C. Thermally cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes containing a basic polymer-grafted graphene oxide for vanadium redox flow battery application. *J. Energy Storage*, **2022**, 45, 103784.
- 39 Li, G.; Wang, G.; Wei, S. G.; Yu, Y.; Li, X. S.; Zhang, J.; Chen, J. W.; Wang, R. L. Side-chain grafting-modified sulfonated poly(ether ether ketone) with significantly improved selectivity for a vanadium redox flow battery. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, 62(6), 2460–2468.
- 40 Jia, C. K.; Liu, J. G.; Yan, C. W. A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery. *J. Power Sources*, **2010**, 195(13), 4380–4383.
- 41 Zeng, P. J.; Su, Y.; Huang, B.; Sun, F.; Zhao, F.; Guo, Y. H. Sulfonated poly(ether ether ketone) asymmetrical pore-filling PTFE composite membrane with highly selective for vanadium flow batteries. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2025**, 120, 365–373.
- 42 Il Han, S.; Hyok Jon, S.; Hyang Kim, U.; Hyok Kim, G.; Mo Jon, S. High durable SPEEK/TiO₂ nanopaper composite membrane for vanadium redox flow battery. *J. Saudi Chem. Soc.*, **2024**, 28(6), 101931.
- 43 Qian, P. H.; Wang, H. X.; Sheng, J. X.; Zhou, Y.; Shi, H. F. Ultrahigh proton conductive nanofibrous composite membrane with an interpenetrating framework and

- enhanced acid-base interfacial layers for vanadium redox flow battery. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 647, 120327.
- 44 Tang, Y. H.; Lin, Y. K.; Ford, D. M.; Qian, X. H.; Cervellere, M. R.; Millett, P. C.; Wang, X. L. A review on models and simulations of membrane formation *via* phase inversion processes. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 640, 119810.
- 45 Lu, W. J.; Yuan, Z. Z.; Li, M. R.; Li, X. F.; Zhang, H. M.; Vankelecom, I. Solvent-induced rearrangement of ion-transport channels: A way to create advanced porous membranes for vanadium flow batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(4), 1604587.
- 46 Chen, D. J.; Li, D. D.; Li, X. F. Hierarchical porous poly(ether sulfone) membranes with excellent capacity retention for vanadium flow battery application. *J. Power Sources*, **2017**, 353, 11–18.
- 47 Low, Z. X.; Chua, Y. T.; Ray, B. M.; Mattia, D.; Metcalfe, I. S.; Patterson, D. A. Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 523, 596–613.
- 48 Thiam, B. G.; El Magri, A.; Vaudreuil, S. Optimization through response surface methodology of 3D printed membrane preparation conditions for use in vanadium redox flow battery: a vanadium/proton selectivity study. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(35), e54343.
- 49 Thiam, B. G.; El Magri, A.; Vaudreuil, S. Sulfonated 3D printed poly(ether ether ketone) membrane coated with polydopamine for application in vanadium redox flow batteries. *Solid State Ion.*, **2024**, 410, 116544.
- 50 Pini Pereira, P.; Pacola Gonçalves, I.; Molina, L. C. A.; Delcolle, R.; Dzyazko, Y. S.; Moser Paraiso, C.; Batista Neto, G. L.; Diório, A.; Marquetotti Salcedo Vieira, A.; Bergamasco, R. Membrane for pressure-driven separation prepared with a method of 3D printing: performance in concentrating orange peel extract. *Membranes*, **2025**, 15(4), 105.