doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.10.003

# β-环糊精对磺化聚醚砜质子交换膜性能的影响

杨济涵,任露露,张凯舟,秦舒浩,杨敬葵
(贵州省材料产业技术研究院,贵阳 550014)

**摘要:** 全钒液流电池用非氟质子交换膜面临质子传导率与钒离子渗透率之间的权衡难题,如何在显著提升质子传导率的同时维持较高的离子选择性,是该领域亟待解决的难点。针对该问题,本文以磺化度20%的磺化聚醚砜(SPES)为基体,β-环糊精(β-CD)为模板剂,采用溶剂蒸发诱导相分离法,系统考察了β-CD添加质量分数(0%~9.6%)对膜微观结构与电化学性能的影响。结果表明,随β-CD含量增加,膜断面逐渐出现球状凸起结构,同时孔隙率呈单调上升趋势。质子传导率由2.33 mS/cm提升至19.46 mS/cm,但β-CD过量添加会导致钒离子渗透率显著增大。综合权衡质子传导、阻钒能力及力学性能,当β-CD添加质量分数为8.4%时,SPES复合膜表现最优,质子传导率达14.71 mS/cm,拉伸强度为52.44 MPa,离子选择性可达$4.34\times10^7$ mS·min/cm$^3$。装配该膜的单电池在100 mA/cm$^2$电流密度下,库伦效率为94.50%、电压效率为89.77%、能量效率为84.86%,在所制备SPES膜中性能最佳。且该膜在充放电循环中表现出良好的结构与循环稳定性,单圈容量衰减率仅为0.48%。本研究表明,适度引入β-CD模板剂可在不牺牲力学强度与阻钒性能的前提下,为低成本、高性能全钒液流电池隔膜的设计提供可行策略。

**关键词:** 磺化聚醚砜;β-环糊精;全钒液流电池;质子交换膜;离子选择性

**中图分类号:** TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)10-0019-08

## Effect of β-Cyclodextrin on performance of sulfonated polyethersulfone proton exchange membranes

YANG Jihan, REN Lulu, ZHANG Kaizhou, QIN Shuhao, YANG Jingkui
(Guizhou Material Industry Technology Research Institute, Guiyang 550014, China)

**Abstract**: Non-fluorinated proton exchange membranes for all-vanadium redox flow batteries face an inherent trade-off between proton conductivity and vanadium ion permeability. How to significantly enhance the proton conductivity while maintaining a high degree of ionic selectivity is a key challenge that needs to be addressed in this field. In this work, sulfonated polyethersulfone (SPES) with a sulfonation degree of 20% was used as the membrane matrix, and β-cyclodextrin (β-CD) was employed as a template agent via a solvent evaporation-induced phase separation method. The effects of β-CD content (0−9.6 wt%) on the microstructure and properties of the membranes were systematically investigated. The results show that with increasing β-CD content, the cross-sections of membranes gradually develop spherical protrusions and the porosity increases monotonically. The proton conductivity increases from 2.33 mS/cm to 19.46 mS/cm, however, excessive addition of β-CD leads to higher vanadium ion permeability. Considering the trade-off among proton conductivity, vanadium barrier property and mechanical performance, the SPES membrane with 8.4 wt% β-CD exhibits the best overall performance with a proton conductivity of 14.71 mS/cm, a tensile strength of 52.44 MPa, and an ion selectivity of $4.34\times10^7$ mS·min/cm$^3$. The single cell assembled with this membrane delivers a coulombic efficiency of 94.50%, a voltage efficiency of 89.77%, and an energy efficiency of 84.86% at a current density of 100 mA/cm$^2$, which is the best performance among the prepared SPES film. Furthermore, the membrane demonstrated good structural and cycling stability, with a capacity decay rate of only 0.48% per cycle. This study demonstrates that the moderate incorporation of β-CD as a template agent provides a feasible strategy for designing low-cost, high-performance proton exchange membranes for all-vanadium redox flow batteries without compromising mechanical strength or vanadium ion barrier performance.

**基金项目:** 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2025]一般011),贵州省“千”层次人才项目(黔科合人才QCC[2025]006、黔科合人才QCC[2025]009)

**通信作者:** 杨敬葵,副研究员,主要从事聚合物膜材料研究

**收稿日期:** 2026-08-13

**引用格式:** 杨济涵,任露露,张凯舟,等.β-环糊精对磺化聚醚砜质子交换膜性能的影响[J].工程塑料应用,2026,54(10):19−26.
YANG Jihan, REN Lulu, ZHANG Kaizhou, et al. Effect of β-Cyclodextrin on performance of sulfonated polyethersulfone proton exchange membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(10): 19−26.

**Keywords** : sulfonated polyethersulfone ; β-cyclodextrin ; all-vanadium redox flow battery ; proton exchange membrane ; ion selectivity

随着全球工业化的发展,对化石能源的过度消耗而引发的环境污染、碳排放及资源枯竭问题日益严重,使得可再生清洁能源的开发与利用已成为全球能源结构转型的迫切需求[1]。以太阳能、风能、地热能为代表的绿色可持续能源存在间歇性和不稳定性,制约了其大规模应用。氧化还原液流电池凭借其安全性、循环寿命长、功率和容量可调等特性,在大规模储能领域能有效解决太阳能、风能等间歇性问题[2]。其中,全钒液流电池因其技术成熟度较高,同时具备结构可调、环境友好及运行成本等优势,逐渐成为重点探索方向[3]。

质子交换膜的特性优劣尤为重要,直接制约了电堆体系的能量转换效率、充放电循环保持率及长期服役寿命[4]。理想的质子交换膜通常要求其在保证质子传递的同时,兼具良好的离子选择性和结构稳定性[5]。目前,由全氟磺酸为基材制备的 Nafion 膜,占据较大的市场份额,但该类膜材料的原材料成本昂贵、离子选择性有待提高限制了其进一步应用[6−7]。因此,开发一种低成本、性能优异的非氟质子交换膜,已成为当下液流电池领域的研究热点[8−9]。

磺化聚醚砜(SPES)具有良好的力学性能、化学稳定性及成本低廉等特性,因而有望成为较为理想制备质子交换膜的非氟聚合物之一[10]。低磺化度的 SPES 虽然具有良好的阻钒性能、力学性能及较低的制备成本,但较低的磺化度往往意味着较低的质子传导率,通常情况下采用提高磺化度可获得较高的质子传导率,但过高的磺化度会引发膜的力学性能和耐久度变差。为克服这一限制,研究人员通过与其他聚合物共混及构建多孔结构等方式,在提升 SPES 膜传导性的同时保持较好的力学强度[11−14]。例如,Li 等[15]通过将可溶性的磺化共价有机框架纳米片引入到 SPES 基材中制备复合膜,有效提升了膜的力学强度,拉伸强度可达 36 MPa。Guo 等[16]通过溶剂控制溶胀法在分子水平精确调控膜的质子传导率和钒渗透性,在电流密度为 100 mA/cm$^2$时,制备的 SPES 膜的单电池能量效率可达到 81.1%。但该方法对膜的拉伸强度产生了显著影响,由 26.57 MPa降至 3.06 MPa。Wang 等[17]通过控制共聚单体和磺化度的微相分离实现了对离子传输通道的大小和分布调节。在保证质子传导率的同时,将膜材料成本控制在每平方米 12 至 66 美元,表现出了良好的应用前景。

作为一种典型的环状低聚糖,β-环糊精(β-CD)的分子骨架由 7 个 D-吡喃葡萄糖单元通过 α-1,4-糖苷键衔接而成,具有独特的内部疏水、外部亲水的空腔结构[18]。得益于其成本低廉、与高分子基体相容性优良等特性,β-CD 被普遍视为制备质子交换膜时极具吸引力的模板剂材料[19−21]。Yu 等[22]将水溶性 β-CD 作为模板剂引入聚偏氟乙烯中,并通过控制 β-CD 的质量分数(10%~50%)制备不对称多孔膜,在不同电流密度下的单电池测试中,表现出孔隙率越高,库伦效率下降、电压效率提升的变化趋势,为开发以 β-CD 为模板剂制备高性能纳米多孔阴离子全钒液流电池的高性能膜提供了方案。Ma 等[23]所制得的多孔阴离子交换膜在质子传导能力方面表现优异,同时对钒离子渗透展现出良好的抑制效果;其多孔结构的形成依赖于在低季铵化度的羟基聚砜前驱体中引入 β-CD 作为模板剂,再将模板剂组分彻底去除,从而实现孔道尺寸的有效调控。

基于上述思路,旨在赋予膜材料更高的质子传导率与力学强度,同时将其对钒离子的渗透性维持在较低水平。本工作以磺化度 20% 的 SPES 作为基膜材料,同时将 β-CD 分散到铸膜液中,采用溶剂蒸发诱导相转化法成型。通过调控 β-CD 的添加比例,系统讨论了该变量对改性膜微观形貌、质子传导率、钒离子渗透率、力学性能和电池性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

SPES:德驰科技(临沂)有限公司;

*N*, *N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、无水硫酸镁($MgSO_4$,纯度 99%)、硫酸氧钒水合物($VOSO_4$,纯度 99%):上海麦克林生化科技有限公司;

β-CD:天津市科密欧化学试剂有限公司;

硫酸($H_2SO_4$,纯度 98%):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

$V^{3+}$/$V^{4+}$电解液:深圳市中和储能科技有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

台式涂膜机:HGM3125H,苏州圣恳自动化科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM)：Quanta FEG250，美国FEI公司；

电化学工作站：Zennium-XC，德国札纳电化学公司；

紫外-可见光分光光度计：T6，北京普析通用仪器有限责任公司；

万能试验机：CMT6104，美特斯工业系统(中国)有限公司；

电池测试仪器：CT-4008Tn，深圳市新威尔电子有限公司。

### 1.3 SPES膜的制备

将SPES与β-CD按表1配方物理共混溶解于DMAc中，随后将体系置于80 ℃油浴锅中，并快速搅拌反应6 h，至溶液呈现均匀透明状后静置脱泡使用刮膜机刮膜，设置刮刀高度为400 μm，刮刀速度为0.2 m/min。将刮制的膜置于真空干燥箱加热12 h，加热温度为100 ℃。之后在去离子水中浸泡24 h去除模板剂，得到SPES质子交换膜。膜名称和组成对应关系见表1。

**表1 质子交换膜的名称和组成(质量分数)**

**Tab. 1 Name and composition of proton exchange membranes (mass fraction)**

%

| Samples | SPES | DMAc | β-CD |
|---|---|---|---|
| SPES-0% | 16.8 | 83.2 | 0 |
| SPES-4.8% | 16.8 | 78.4 | 4.8 |
| SPES-6.0% | 16.8 | 77.2 | 6.0 |
| SPES-7.2% | 16.8 | 76.0 | 7.2 |
| SPES-8.4% | 16.8 | 74.8 | 8.4 |
| SPES-9.6% | 16.8 | 73.6 | 9.6 |

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 微观形貌

依据GB/T 16594−2008，将脆断的SPES膜进行喷金处理后，使用FESEM在20 kV电压下观察膜的表面和断面形貌。

#### 1.4.2 孔隙率

待测膜剪成长方形条样，置于60 ℃干燥24 h，记录干膜的质量和测量长度、宽度及厚度。浸入离子水24 h后取出，迅速擦干表面水分，立刻称量湿膜的质量。每组样品测量三次，取平均值。根据公式(1)计算膜的孔隙率$P_o$。

$$P_o = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{\rho_W \times L_{dry} \times W_{dry} \times T_{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：$m_{wet}$为湿膜的质量；$m_{dry}$、$L_{dry}$、$W_{dry}$和$T_{dry}$分别为干膜的质量、长度、宽度和厚度；水密度$\rho_W$为1 g/cm$^3$。

#### 1.4.3 吸水率和溶胀率

依据NB/T 42080−2023进行测试，根据公式(2)、(3)计算膜的吸水率和溶胀率。

$$W_U = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_R = \frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：$W_U$为吸水率，$S_R$为溶胀率。

#### 1.4.4 离子交换容量(IEC)

参考NB/T 42080−2023，经硫酸溶液处理后的SPES膜在60 ℃下干燥24 h并称重，然后放在NaCl (1 mol/L)溶液中浸泡24 h。随后，使用酚酞作为指示剂，使用NaOH (0.01 mol/L)溶液滴定，根据公式(4)计算IEC，式中用$I$表示。

$$I = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m_{dry}} \quad (4)$$

式中：$C_{NaOH}$和$V_{NaOH}$分别为NaOH溶液的浓度和体积。

#### 1.4.5 质子传导率($\sigma$)

参考NB/T 42080−2023，使用H型电解池测试膜的质子传导率。先将SPES膜放在3 mol/L $H_2SO_4$中浸泡24 h，之后将待测试膜组装于H型电解池中，电解池两侧加入3 mol/L $H_2SO_4$溶液，测试频率为5~10 MHz。质子传导率$\sigma$的计算公式如式(5)所示。

$$\sigma = \frac{L}{A(R_1 - R_2)} \quad (5)$$

式中：$L$为膜厚度，$A$为待测窗口有效面积，$R_1$为带膜的测试电阻值，$R_2$为不带膜的测试电阻值。

#### 1.4.6 钒离子渗透率($P$)及离子选择性($S$)

参考NB/T 42080−2023，将SPES膜夹在两个带窗口的储液室之间，窗口直径为1.6 cm。两侧分别加入10 mL 1.5 mol/L $MgSO_4$、3 mol/L $H_2SO_4$混合溶液和1.5 mol/L $VOSO_4$、3 mol/L $H_2SO_4$混合溶液。之后每隔24 h，取一定量的硫酸镁侧溶液，测量溶液在762 nm的吸光度检测钒离子浓度，计算公式见式(6)。

$$V_A \frac{dC_A(t)}{dt} = A\frac{P}{T}[C_B - C_A(t)] \quad (6)$$

式中：$V_A$为镁混合溶液的体积；$C_B$和$C_A(t)$分别为钒混合溶液和镁混合溶液中$VO^{2+}$的浓度，由于测试过程中渗透率极小，可认为$C_B - C_A(t)$不变，约等

于钒混合溶液中的初始$VO^{2+}$浓度;$A$为测试窗口有效面积;$T$为膜厚;$C_A(t)$代表$t$时刻镁混合溶液中的钒离子浓度;$P$为钒离子渗透率。

离子选择性$S$的计算公式见式(7)。

$$S = \frac{\sigma}{P} \tag{7}$$

1.4.7 力学性能

参考NB/T 42080−2023,将SPES膜固定在万能试验机的固定夹具上,以10 mm/min的拉伸速度进行测试。

1.4.8 单电池性能

参考NB/T 42081−2016,将SPES膜组装在单电池夹具中,分别在电流密度40、60、80、100、120 mA/cm²下测试电池的库伦效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE),计算公式见式(8)至式(10),在式中CE、EE、VE分别用$C$、$E$、$V$表示。测试环境为室温,$V^{3+}$/$V^{4+}$混合电解液(钒离子浓度为1.7 mol/L,硫酸浓度为4.2 mol/L),有效面积3 cm×3 cm,截止电压0.80~1.65 V。单电池在100 mA/cm²电流密度进行循环测试,其他参数与不同电流密度充放电测试相同。

$$C = \frac{\int I_d \mathrm{d}t}{\int I_c \mathrm{d}t} \times 100\% \tag{8}$$

$$E = \frac{\int V_d I_d \mathrm{d}t}{\int V_c I_c \mathrm{d}t} \times 100\% \tag{9}$$

$$V = \frac{E}{C} \times 100\% \tag{10}$$

式中:$I_c$、$I_d$、$V_c$、$V_d$分别为电池充放电电流以及充放电电压。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SPES膜的微观形貌

图1为不同β-CD添加量的SPES膜表面形貌和断面形貌。图1a至图1f为SPES膜表面的SEM图,可以看出,所有膜的表面均匀致密,未发现明显的孔洞或缺陷。截面形貌如图1a1至图1f1所示,SPES膜未添加β-CD的SPES膜断面没有明显孔洞结构,内部均一性较好;当添加质量分数为4.8%~6.0%时,少量β-CD分散较好,断面结构开始变得粗糙,出现了少量韧窝和凹坑;增加β-CD质量分数至7.2%~8.4%(图1d1至图1e1),断面中的韧窝和凹坑结构增多,有利于形成连通的离子传输路径。但当β-CD添加质量分数达到9.6%时(图1f1),凹坑尺寸变大的同时膜内部开始出现大量的球状凸起,这可能是由于一方面过量的β-CD易发生团聚,在β-CD富集区留下的凹孔尺寸变大;另一方面,β-CD含量过多时,使得SPES与β-CD的相容性变差,去除β-CD后,产生微观的球状凸起。

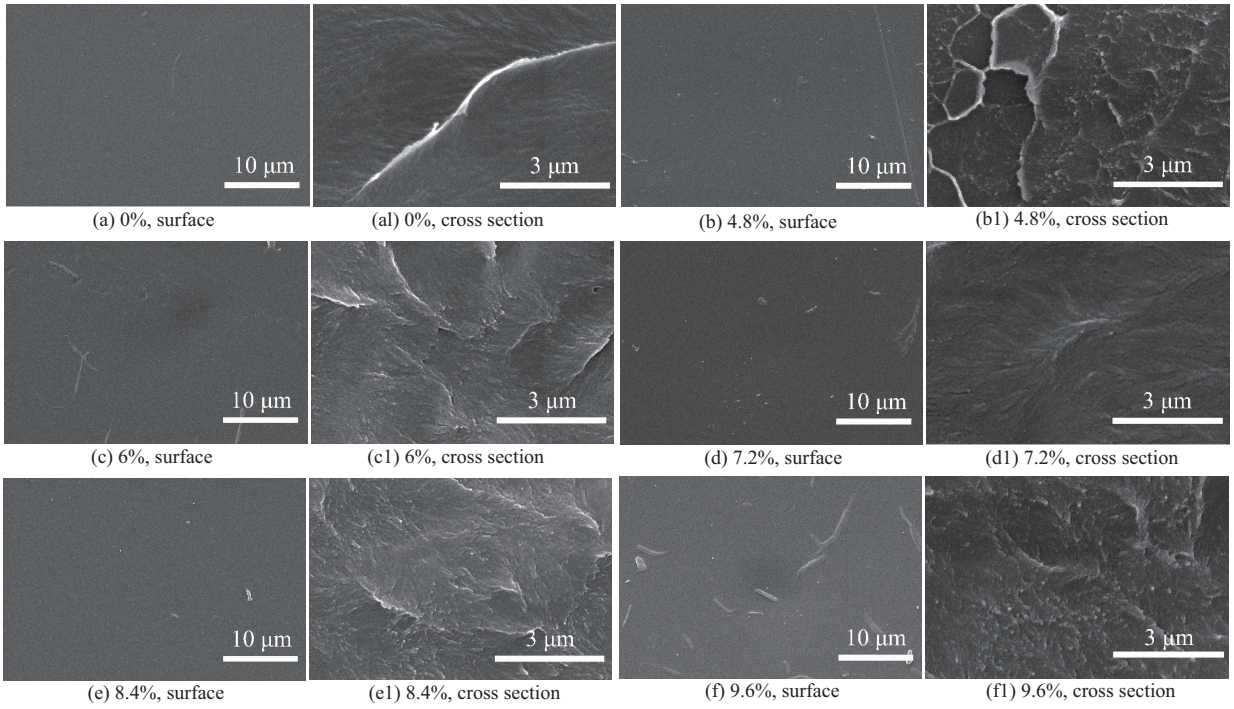



图1 不同β-CD添加量的SPES膜表面和截面形貌的SEM照片

Fig. 1 SEM images of surface and cross-section of SPES membranes with different β-CD contents

### 2.2 SPES膜孔隙率

孔隙率反映了SPES膜的多孔化程度，由图2不同β-CD添加量的SPES膜孔隙率可见，未添加β-CD的SPES膜较为致密仅存在少量孔隙结构。在添加β-CD后，SPES膜的孔隙率明显增加。随着β-CD含量的增加，孔隙率从10.22%提升到了21.13%，表明成功制备了具有较高孔隙率的SPES膜。其中，当β-CD添加质量分数为4.8%~6.0%时，孔隙率提升但仅维持在10%左右。增加β-CD质量分数至7.2%~8.4%，孔隙率逐步提升，呈现较为稳定的增长速率。但当β-CD添加质量分数达到9.6%时，孔隙率增加较快，这表明膜内出现较多孔隙，这可能是较多的β-CD出现一定程度的团聚，形成更多孔隙的同时可能孔隙尺寸发生变大所导致的。

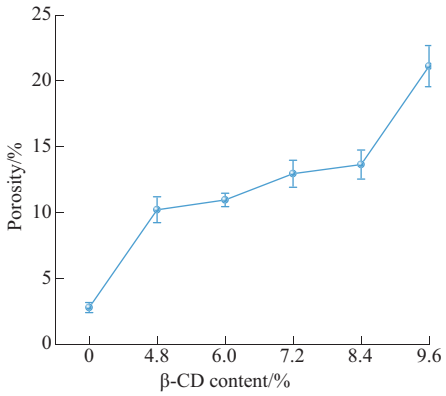



图2 不同β-CD添加量的SPES膜孔隙率

Fig. 2 Porosity of SPES membranes with different β-CD content

### 2.3 SPES膜的吸水率、溶胀率及离子交换容量

表2为不同β-CD添加量的SPES膜的物理化学性能，所制备的膜厚度范围在45~55 μm。由表2可见，未添加β-CD的SPES膜吸水率为9.87%，这是因为磺酸根作为亲水基团与水结合能力强，提升了SPES膜的吸水能力。随着β-CD含量的增加，SPES膜的吸水率和溶胀率总体呈上升趋势，局部略有波动。但过量添加β-CD后(9.6%)，SPES膜的吸水率提升至38.21%，高的吸水率同时会导致较大的形变行为，会破坏膜结构，影响膜的使用寿命。

**表2 不同β-CD添加量的SPES膜的物理化学性能**

**Tab. 2 Physicochemical properties of SPES membranes with different β-CD content**

| Samples | $T$/μm | $W_U$/% | $S_R$/% | $I_{EC}$/(mmol·g$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| SPES-0% | 48 | 9.87 | 2.62 | 0.92 |
| SPES-4.8% | 45 | 10.37 | 2.57 | 0.87 |
| SPES-6.0% | 45 | 13.72 | 2.49 | 0.90 |
| SPES-7.2% | 46 | 13.08 | 2.79 | 0.96 |
| SPES-8.4% | 47 | 14.20 | 3.18 | 1.06 |
| SPES-9.6% | 55 | 38.21 | 6.69 | 1.03 |

Notes: $T$ is thickness; $W_U$ is water uptake; $S_R$ is swelling ratio; $I_{EC}$ is ion exchange capacity.

表2中离子交换容量IEC并未随吸水率的增加而单调递增。当β-CD添加量较少时反而出现了下降，这可能是由于少量模板剂在基体中呈孤立、稀疏分布，去除后主要形成不连通的孔隙。虽然这些孔隙可以通过捕获水分子，导致吸水率上升，但在IEC滴定中，NaCl溶液难以有效渗入，导致部分—$SO_3H$基团无法参与离子交换，因此IEC出现小幅下降。随着β-CD含量的提升，模板剂在膜内的分散度增加，去除后形成的孔隙逐步由孤立转变为彼此连通的状态。此时，离子交换溶液可充分浸润所有内壁，—$SO_3H$基团的参与大幅提升，IEC随之稳步上升，当β-CD质量分数增加到8.4%时，SPES膜的IEC值达最大(1.06 mmol/g)。但添加量继续增加时，过量模板剂发生局部团聚，去除后形成更大但不均匀的空腔，部分空腔壁上的—$SO_3H$基团可能因聚合物链的过度拉伸或聚集而被物理包裹，导致IEC值出现回落。

### 2.4 SPES膜的质子传导率

引入模板剂后，膜的质子传导率得到明显改善，具体结果如图3所示。磺化度20%的SPES膜由于磺化度较低，其质子传导率仅为2.33 mS/cm，不满足质子交换膜的使用要求。提升β-CD含量后，SPES膜的质子传导率逐渐攀升。当β-CD的质量分数从4.8%增加到9.6%时，质子传导率分别由11.92 mS/cm提升至19.46 mS/cm。这归因于模板剂去除后形成的多孔结构有效降低了质子传输阻力，而更高β-CD含量可产生数量更多或尺寸更大的离子传输路径，从而进一步增强传导能力，与断面形

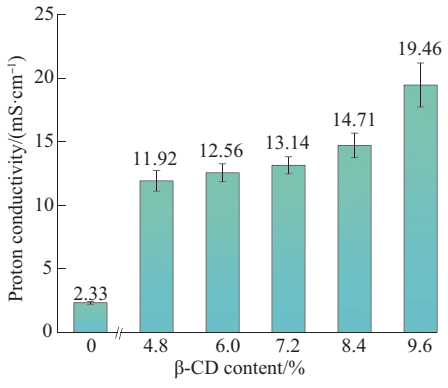



图3 不同β-CD添加量的SPES膜质子传导率

Fig. 3 Proton conductivity of SPES membranes with different β-CD content

貌变化和孔隙率数据相符。

### 2.5 SPES膜的钒离子渗透率和离子选择性

图4为不同β-CD添加量的SPES膜的$VO^{2+}$渗透率和离子选择性测试结果。未添加β-CD的SPES膜渗透率极低,这可能是因为其致密的膜结构对钒离子产生了有效的物理阻隔。随着β-CD质量分数从4.8%增至9.6%,钒离子渗透率呈逐步上升趋势,由$1.94\times10^{-7}$ $cm^2/min$升至$3.89\times10^{-7}$ $cm^2/min$。这是模板剂去除后形成的孔隙为钒离子提供了额外的跨膜传输路径,且β-CD含量越高,孔洞数量越多或尺寸越大,钒离子渗透越多。离子选择性综合反映了膜在“传导”和“阻隔”之间的权衡能力,SPES-0%虽具较高离子选择性,但因传导过低而无法实际应用。SPES膜的离子选择性随着β-CD含量的增加而有所降低,当添加质量分数达9.6%时略有回升。但所有SPES膜的离子选择性均维持在$(4.34\sim6.16)\times10^7$ $mS\cdot min/cm^3$之间,并未因为添加量的增加而发生数量级上的明显衰减,使得离子选择性在较宽的β-CD添加范围内保持相对稳定。

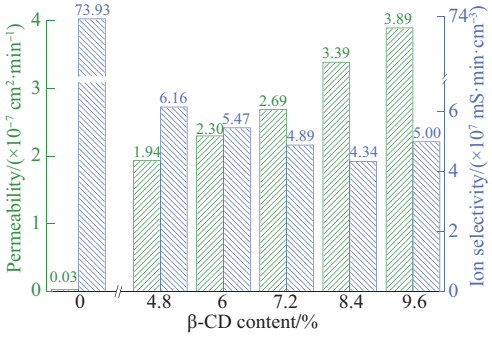



图4 不同β-CD添加量SPES膜钒离子渗透率和离子选择性

Fig. 4 Vanadium ion permeability and ion selectivity of SPES membranes with different β-CD content

### 2.6 力学性能

对SPES膜进行了拉伸应力-应变测试,获得膜的拉伸强度及断裂伸长率数据,结果如图5所示。由图5可见,SPES膜的拉伸强度在38.09~52.44 MPa区间,断裂伸长率在7.08%~18.66%区间,所有膜的力学性能均满足液流电池的使用要求。适量β-CD的引入使膜的拉伸强度提升明显,当β-CD含量达8.4%时,SPES膜的拉伸强度为52.44 MPa,同时断裂伸长率也大幅提升,这可能是由于去除后留下的凹坑可充当应力分散点,改善了膜的刚性与韧性。但当模板剂含量继续增加时其强度出现回落,断裂伸长率虽继续提升至18.66%,这可能是由于过多的模板剂会出现团聚,去除后形成较大的凹坑或空腔,应力集中点急剧增加,使膜基质结合不稳定强度有所下降。

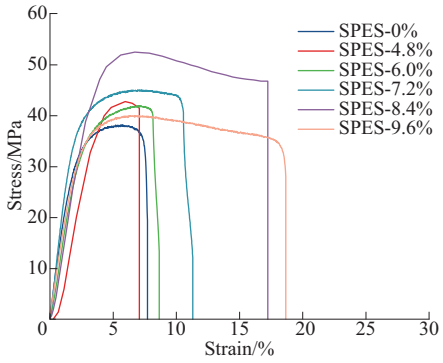



图5 不同β-CD添加量的SPES膜的拉伸应力-应变曲线

Fig. 5 Tensile stress-strain curves of SPES membranes with different β-CD content

### 2.7 单电池测试

图6a至图6c为不同β-CD掺杂量的SPES膜在40~120 $mA/cm^2$下的电池效率表现,不含β-CD的纯SPES隔膜的质子传导性能较差,难以完成完整电池循环。如图6a所示,随着电流密度的增加,电池的库伦效率逐渐上升。如图6b所示,β-CD添加量为8.4%的SPES膜具有更高的电压效率,在100 $mA/cm^2$电流密度下维持89.77%。尽管静态质子电导率测试结果表明,SPES-9.6%样品拥有更高质子电导率,但该隔膜在单电池动态测试中的电压效率反而更低。该现象可归因于SPES-9.6%隔膜溶胀度偏高,造成隔膜与碳毡电极有效接触面积减小,界面接触电阻增大,难以构建高效离子传输通道。作为评价隔膜综合性能的重要依据,能量效率通常由电压效率与库伦效率之积计算得到。由图6c可知,SPES-8.4%膜在较高电流密度下表现出更高的能量效率,在100 $mA/cm^2$条件下可达84%左右。

图6d为装配不同隔膜的单电池在100 $mA/cm^2$下循环30圈的测试结果。SPES-8.4%隔膜经过30次循环后放电容量保持率衰减至85.56%,计算得到容量衰减速率为0.48%/圈,说明SPES-8.4%隔膜具备优异的阻钒能力以及稳定电池容量的性能。综合隔膜电化学性能与制备成本,β-CD的最优掺杂量为8.4%,更适用于实际应用场景。

## 3 结论

(1)以β-CD为模板剂,成功制备了具有多孔结构的SPES质子交换膜。所制备的膜表面致密;随β-CD含量增加,断面形貌由光滑逐步转变为球状

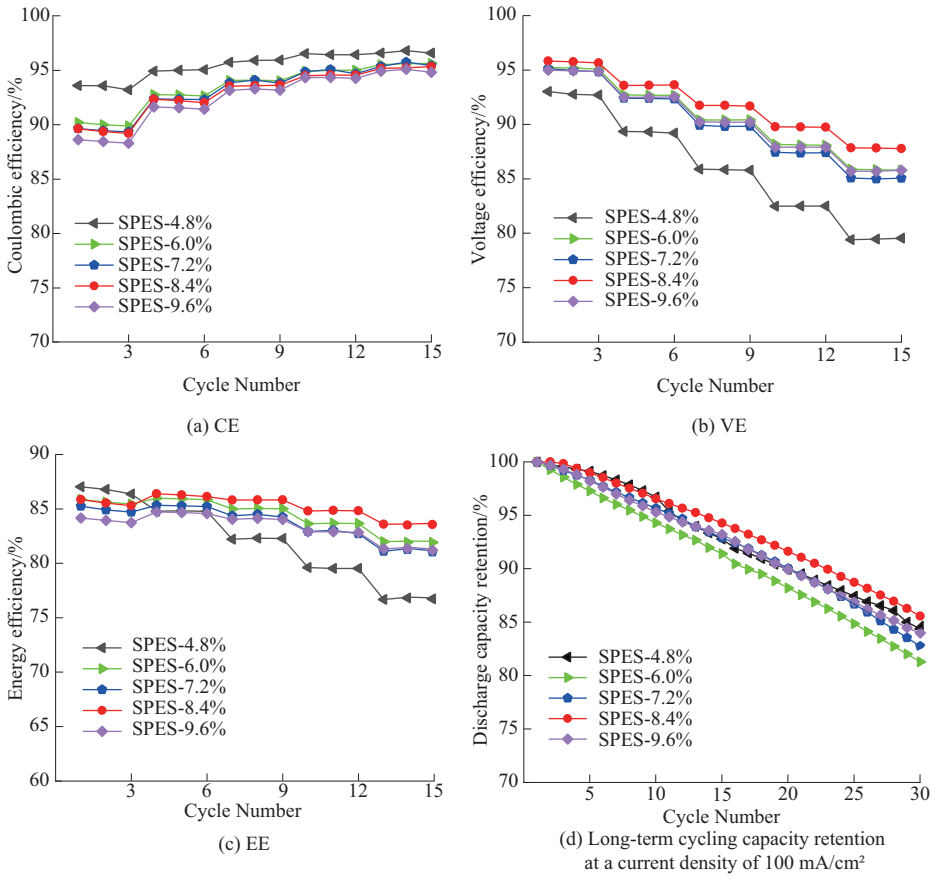



图6　不同β-CD含量的SPES膜的循环效率与稳定性

Fig. 6　Cycle efficiency and stability of SPES membranes with different β-CD content

凸起与孔穴均匀分布的多孔结构，而过量添加时则出现较大的孤立凹坑。

(2)SPES膜的吸水率和溶胀率随β-CD含量增加而同步增大，但过量添加模板剂会使膜溶胀过度、产生较大形变，进而恶化单电池的有效接触面积。

(3)模板剂去除后形成的多孔结构显著提升了SPES膜的质子传导率，传导率随β-CD添加量增加而升高，添加质量分数9.6%时可达19.46 mS/cm，模板剂去除后形成的微孔结构，使得膜在低磺化度条件下具有维持较高离子选择性的能力。

(4)适量引入β-CD可同时提升SPES膜的拉伸强度和断裂伸长率，当添加质量分数8.4%时SPES膜拉伸强度最优(52.44 MPa)，进一步增加β-CD含量会导致强度有所降低。

(5)SPES-8.4%膜在100 mA/cm$^2$电流密度下的库伦效率、电压效率与能量效率分别达到94.50%、89.77%和84.86%，优于其他配比，并表现出良好的长期循环稳定性(容量衰减率控制在0.48%/圈)。

综上，通过调控β-CD模板剂含量可实现质子传导率、阻钒性能及力学性能的协同优化，有效打破非氟膜的质子传导率与钒离子渗透率之间的权衡难题，为低成本、高性能液流电池隔膜设计提供了可行的调控策略。

## 参 考 文 献

[1] 周宏春.“双碳”目标下我国能源发展战略的若干思考[J].中国煤炭，2022，48(11):1–8.
ZHOU Hongchun. Thoughts on China’s energy development strategy under the goals of carbon peak and carbon neutrality[J]. China Coal，2022，48(11):1–8.

[2] JAKHMOLA A，JEWELL J，VINICHENKO V，et al. Probabilistic projections of global wind and solar power growth based on historical national experience[J]. Nature Energy，2026，11(5):743–755.

[3] 景鑫，李霞，韩文佳.全钒液流电池用电极与质子交换膜的研究进展[J].高分子通报，2021，34(5):1–13.
JING Xin，LI Xia，HAN Wenjia. Research progress of proton exchange membranes and electrode materials for all-vanadium flow batteries[J]. Polymer Bulletin，2021，34(5):1–13.

[4] YANG E Q，WANG Y X，GUO T G，et al. Asymmetric porous polybenzimidazole membrane with tunable morphology for vanadium flow battery (VFB)[J]. Journal of Membrane Science，2025，713.

DOI:10.1016/j.memsci.2024.123281.

[5] XIE G H，CUI F J，ZHAO H M，et al. Free-standing COF nanofiber in ion conductive membrane to improve efficiency of vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science，2024，708. DOI:10.1016/j.memsci.2024.123052.

[6] ZHANG B G，ZHAO M H，LIU Q，et al. Advanced anion exchange membranes with selective swelling-induced ion transport channels for vanadium flow battery application[J]. Journal of Membrane Science，2022，642. DOI:10.1016/j.memsci.2021.119985.

[7] HE S Q，CHAI S C，LI H L. Nafion-based proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries[J]. ChemSusChem，2025，18(10). DOI:10.1002/cssc.202402506.

[8] CHATURVEDI P，CHENG P F，HUS S M，et al. Proton selective nanoporous atomically thin graphene membranes for vanadium redox flow batteries[J]. Advanced Materials，2026，38(5). DOI:10.1002/adma.202510609.

[9] ZHANG Y X，LIU H J，LIU M，et al. Enhanced selectivity of SPEEK membrane incorporated covalent organic nanosheet cross-linked graphene oxide for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science，2025，714. DOI:10.1016/j.memsci.2024.123410.

[10] 王利媛，康卫民，庄旭品，等.磺化聚醚砜纳米纤维复合质子交换膜的制备及其性能[J].纺织学报，2020，41(11):19–26.
WANG Liyuan，KANG Weimin，ZHUANG Xupin，et al. Preparation and properties of composite proton exchange membranes based on sulfonated polyethersulfone nanofibers[J]. Journal of Textile Research，2020，41(11):19–26.

[11] ZHANG Y，ZHONG Y G，BIAN W J，et al. Robust proton exchange membrane for vanadium redox flow batteries reinforced by silica-encapsulated nanocellulose[J]. International Journal of Hydrogen Energy，2020，45(16):9 803–9 810.

[12] 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]. Journal of Energy Storage，2024，97. DOI:10.1016/j.est.2024.112850.

[13] XIE J L，LI G L，TAN W. Preparation and characterization of SPES/PVA (double-layer) membrane for vanadium redox flow battery[J]. High Performance Polymers，2019，31(2):148–153.

[14] WEI F，YANG J. Sulfonated poly(ether sulfone)/short-carboxylic multi-walled carbon nanotube composite membrane applied for vanadium redox flow battery[J]. High Performance Polymers，2019，31(3):304–309.

[15] LI H，FAN C Y，HAN L，et al. Solution-processable ionic covalent organic framework nanosheets for robust mixed matrix membranes with enhanced proton conductivity[J]. Journal of Power Sources，2025，660. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.238508.

[16] GUO D Y，ZHOU X J，ZHANG Z H，et al. Robust ion-selective membrane for redox flow batteries based on ultralow sulfonation degree poly(ether sulfone) [J]. Macromolecular Chemistry and Physics，2021，222(10). DOI:10.1002/macp.202100015.

[17] WANG F R，LUO S，LEI J F，et al. Nonfluorinated membrane with a decentralized ion-transport network enables efficient and sustainable polysulfide redox flow batteries[J]. Science Advances，2025，11(45). DOI:10.1126/sciadv.aea0032.

[18] 闫腾飞，刘盛达，罗逸尘，等.大环分子衍生物在人工跨膜离子通道领域中的研究进展[J].化学学报，2021，79(8):999–1 007.
YAN Tengfei，LIU Shengda，LUO Yichen，et al. Research progress on the macrocycle-derived artificial transmembrane ion channels[J]. Acta Chimica Sinica，2021，79(8):999–1 007.

[19] MA Y N，CHEN J，XU S S，et al. Designing high content carbonylated β-cyclodextrin/PBI mixed matrix membrane as HT-PEM to reduce $H_3PO_4$ loss[J]. Langmuir，2025，41(3):2 027–2 035.

[20] TANG M H，UNIVERSITY W，YAN H L，et al. A molecule assembly route to simultaneously detoxify platinum sites and disentangle reactant transport paths in proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of the American Chemical Society，2025，147(23):19 931–19 940.

[21] MUNAVALLI B B，NAIK S R，KARIDURAGANAVAR M Y. Development of robust proton exchange membranes for fuel cell applications by the incorporation of sulfonated β -cyclodextrin into crosslinked sulfonated poly(vinyl alcohol)[J]. Electrochimica Acta，2018，286:350–364.

[22] YU J T，LI W K，NIU W，et al. Radiation-induced synthesis of asymmetric porous PVDF-g-PIL membranes *via* β -cyclodextrin leaching for vanadium redox flow battery[J]. Materials，2026，19(3). DOI:10.3390/ma19030583.

[23] MA Y J，LI L，MA L L，et al. Cyclodextrin templated nanoporous anion exchange membrane for vanadium flow battery application[J]. Journal of Membrane Science，2019，586:98–105.