

# 聚四氟乙烯纳米颗粒改性 磺化聚醚醚酮膜的研究

王体东, 纪亚\*

(上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 201306)

**摘要:** 制备了一种基于磺化聚醚醚酮的复合膜, 通过聚多巴胺将聚四氟乙烯纳米颗粒连接在复合膜表面进行改性。通过调控聚四氟乙烯纳米颗粒质量分数获得了一种高性能改性磺化聚醚醚酮复合膜。结果表明, 该改性复合膜具有优越的离子选择性、良好的稳定性, 在组装的全钒液流电池中, 电流密度为  $100 \text{ mA/cm}^2$  时电池的库仑效率和能量效率分别高达 99.2% 和 85.6%。聚四氟乙烯纳米颗粒对磺化聚醚醚酮膜的成功改性, 证明其在全钒液流电池中具有广阔的应用前景。

**关键词:** 磺化聚醚醚酮; 聚四氟乙烯纳米颗粒; 复合膜; 表面改性; 全钒液流电池

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0223-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.040

## Modification of sulfonated polyether ether ketone membranes with polytetrafluoroethylene nanoparticles

WANG Ti-dong, JI Ya\*

(China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** A composite membrane based on sulfonated polyether ether ketone was prepared and modified by attaching polytetrafluoroethylene nanoparticles to its surface through polydopamine. By adjusting the mass fraction of PTFE nanoparticles, a high-performance composite membrane was obtained. The results indicate that the SPEEK composite membrane exhibits superior ion selectivity and good stability. In the assembled all-vanadium redox flow battery, the coulombic efficiency and energy efficiency reach as high as 99.2% and 85.6%, respectively, at a current density of  $100 \text{ mA/cm}^2$ . The successful modification of the SPEEK membrane with PTFE nanoparticles demonstrates its promising potential for applications in vanadium redox flow batteries.

**Key words:** SPEEK; PTFE nanoparticles; composite membrane; surface modification; vanadium redox flow battery

太阳能和风能由于受气候和地理条件的制约, 对大规模储能技术的依赖性非常强<sup>[1]</sup>。液流电池可以将电能存储在化学能中, 能量效率高、使用寿命长、容量和功率相互独立, 得到研究人员的广泛关注。而全钒液流电池在正负极电解质中采用相同元素, 从而避免了交叉污染问题, 此外, 全钒液流电池技术成熟, 无明显的析氢析氧副反应<sup>[2]</sup>。在全钒液流电池中, 离子交换膜对于构成闭环回路、分离正负电解质、促进质子传输起着至关重要的作用, 是全钒液流电池的关键组成部分<sup>[3-5]</sup>。目前, 商用 Nafion 膜具有强稳定性和高质子电导率, 被广泛应用于全钒液流电池, 但其离子选择性差和成本高昂的缺点, 导致基于 Nafion 膜的全钒液流电池系统难以大规模推广<sup>[6-8]</sup>。因此, 为全钒液流电池系统开发具有高离子选择性、强稳定性、长循环寿命和低成本的离子交换膜具有重要意义<sup>[9]</sup>。

近年来, 基于磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 的离子交换膜因其成本低廉、易于大规模合成和低钒离子渗透性受到了广泛关注<sup>[10]</sup>。然而, SPEEK 膜的性能与其磺化程度密切相关, 磺化度会影响质子电导率与离子选择性的平衡<sup>[11-13]</sup>。研究人员探索使用各种纳米颗粒掺杂来增强膜离子选择性。引入无机纳米颗粒, 如氧化铝、二氧化硅和二氧化钛, 确实显示出改善离子选择性的潜力, 但代价往往是质子电导率降低, 难以满足需求<sup>[14]</sup>。在各种无机和有机材料中, 聚四氟乙烯 (PTFE) 以其优异的稳定性脱颖而出, 可以有效改善膜的稳定性。Wei 等<sup>[11]</sup>将 SPEEK 浇铸在 PTFE 膜上形成复合膜, 显著提高了膜的性能。然而, 就 PTFE 纳米颗粒而言, 由于其极端的疏水性, 在复合 SPEEK 膜中的应用研究相对较少, 这在实现有效改性方面存在挑战。而聚多巴胺 (PDA) 因其可以粘附在各种材料表面而受到关

收稿日期: 2024-03-22; 修回日期: 2024-07-07

基金项目: 上海市 2021 年度“科技创新行动计划”扬帆计划 (B12800006)

作者简介: 王体东 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为液流电池, wangtidong@sjtu.edu.cn; 纪亚 (1991-), 女, 博士, 助理教授, 研究方向为新能源储能和先进功能材料, 通讯联系人, jiya@sjtu.edu.cn。

注<sup>[15]</sup>。此外, PDA 中的氨基( $-\text{NH}_2$ )与 SPEEK 中的磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )可以相互反应形成酸碱对, 改善膜的质子传输性能<sup>[16-17]</sup>。因此, PDA 作为连接剂可以有效实现 PTFE 纳米颗粒与 SPEEK 膜的有机结合, 完成 SPEEK 膜的改性。

笔者以 PDA 为连接剂, 将 PTFE 纳米颗粒有效连接到 SPEEK 膜表面制备了一种高性能复合膜, 并将其应用于全钒液流电池, 考察了其在全钒液流电池中的稳定性。

## 1 实验

### 1.1 材料

聚醚醚酮(PEEK,  $M_w$  约 20 800), Sigma-Aldrich 生产; 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95%~98%)、硫酸镁七水合物( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )和氢氧化钠(NaOH), 国药集团化学试剂有限公司生产; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸多巴胺和 NaCl, 北京伊诺凯科技有限公司生产; 三羟甲基氨甲烷(Tris), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 硫酸钒( $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 5.46$ )、 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 上海泰坦科技股份有限公司生产; PTFE 纳米颗粒(200 nm), 东莞展阳高分子材料有限公司生产。使用前, PEEK 在 80℃ 真空烘箱中干燥过夜。所有其他化学品均直接使用, 无需进一步处理。

### 1.2 分析测试仪器

通过扫描电子显微镜(SEM, Gemini 300 型, ZEISS)结合能量色散 X 射线光谱仪(EDX)测定材料的微观形貌。利用美国 ThermoFisher 公司生产的 Nicolet NEXUS 670 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪对样品进行测试, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 重复扫描 32 次, 测量范围为  $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。利用深圳三思-UTM5305H 在室温下测试材料的拉伸机械性能, 拉伸速度为  $2\text{ mm/min}$ 。利用 STA 449 F3 Jupiter 同步热分析仪测试样品的热稳定性, 其加热温度范围为  $100 \sim 750^\circ\text{C}$ , 加热速率为  $10^\circ\text{C/min}$ , 气氛为氮气氛围。

### 1.3 SPEEK 膜和 PTFE 纳米颗粒复合膜的制备

SPEEK 膜的制备: 将 5 g 聚醚醚酮(PEEK)加入到 50 mL 浓硫酸中。将混合物置于油浴中, 在  $50^\circ\text{C}$  下搅拌 5.5 h。反应完成后, 将得到的均质溶液均匀地倒入过量冰水中。随后, 将获得的面条状样品放入冰箱中过夜。然后用去离子水多次反复冲洗至  $\text{pH} = 7$ 。最后, 将样品在  $80^\circ\text{C}$  下干燥过夜获得 SPEEK。随后, 将 1 g SPEEK 溶解在 10 mL DMF 中。将得到的均质溶液浇铸在玻璃板( $10\text{ cm} \times$

$10\text{ cm}$ )上, 在  $80^\circ\text{C}$  下过夜干燥。之后用去离子水冲洗, 将得到的 SPEEK 膜从玻璃板上剥离。

PTFE 纳米颗粒复合膜的制备: 将 SPEEK 膜浸入 Tris 缓冲液( $\text{pH} = 8.5$ ,  $10\text{ mmol/L}$ )中, 缓冲液中含有  $1.5\text{ g/L}$  多巴胺(DA), 浸泡 30 min 以改善表面亲水性。然后将其放入含有 PTFE 纳米颗粒(0.5%、1%、3%、5%)的相同溶液中, 再次搅拌 60 min。PTFE 纳米颗粒连接结束后, 用去离子水冲洗复合膜, 并在  $40^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥 10 h。S/PDA-30 代表 PDA 包覆时间为 30 min 的 SPEEK 复合膜, S/P/PTFE- $x$  代表由 PDA 连接剂连接的不同质量分数的 PTFE 纳米颗粒 SPEEK 复合膜,  $x$  为 PTFE 纳米颗粒的质量分数。

## 2 结果和讨论

### 2.1 微观形貌和结构

利用 SEM 对 PTFE 纳米颗粒复合 SPEEK 膜的表面和横截面进行表征, 如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 原始的 SPEEK 膜与 S/PDA-30 复合膜表面都比较光滑, 而 S/P/PTFE 复合膜表面较为粗糙, 可以明显看到 PTFE 纳米颗粒的存在。从横截面来看, S/PDA-30 复合膜横截面边缘处可以明显看到

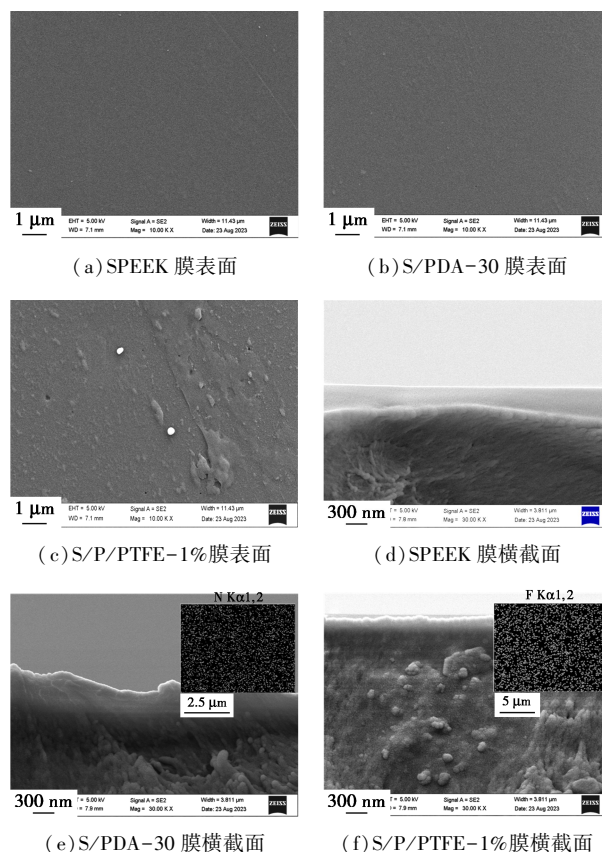
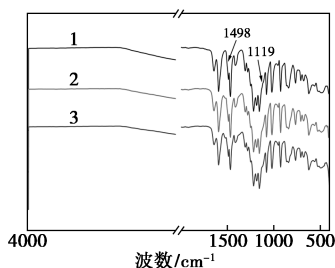


图 1 膜的表面和横截面 SEM 图

PDA 薄层的出现,证明了 PDA 对 SPEEK 膜的成功包覆。从 EDX 的结果也可以看出,N 元素和 F 元素出现,进一步证实了 PDA 成功地共混入 PTFE 纳米颗粒复合膜。

为了进一步确定复合膜的结构,通过 FT-IR 对膜中的基团进行检测,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,1 498  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归因于 PDA 中—N—H—键的弯曲振动,在 1 119  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归因于 PDA 中—C—N—键的拉伸振动<sup>[17-18]</sup>。在 FT-IR 分析结果中,PDA 中的特征吸收峰的出现意味着 PDA 成功地连接了 SPEEK 膜与 PTFE 纳米颗粒。



1—SPEEK;2—S/PDA-30;3—S/P/PTFE-1%

图 2 SPEEK 膜、S/PDA-30 膜和 S/P/PTFE-1% 膜的 FT-IR 图谱

## 2.2 物化性质

为了研究 PTFE 纳米颗粒质量分数对复合膜的影响,开展了一系列膜的物化性质测试,结果如表 1 所示。

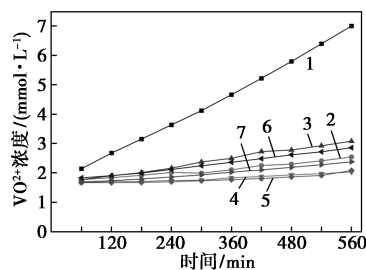
表 1 Nafion 115 与不同 SPEEK 复合膜的对比

	离子交换容量/ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	吸水率/ %	溶胀率/ %	质子电导率/ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
Nafion 115	0.82	27.31	11.29	0.116
SPEEK	1.91	31.00	11.36	0.066
S/PDA-30	1.56	30.00	18.18	0.073
S/P/PTFE-0.5%	1.82	40.12	13.45	0.058
S/P/PTFE-1%	1.82	40.08	13.87	0.073
S/P/PTFE-3%	1.79	38.62	12.57	0.071
S/P/PTFE-5%	1.86	39.08	13.45	0.034

从表 1 中可以看出,当只复合 PTFE 纳米颗粒时,复合膜的吸水率趋于不变,这是因为 PTFE 纳米颗粒疏水,PDA 层的吸水性与 PTFE 纳米颗粒的疏水性相互抵消,最终呈现出相对稳定的吸水率。至于复合膜的质子电导率,PDA 包覆会引入氨基,氨基与 SPEEK 中的磺酸基会结合形成通过氢键连接

的酸碱对,这有利于促进质子通过 Grotthuss 机制传输,从而导致质子电导率上升。当连接 PTFE 纳米颗粒质量分数较小时,PTFE 纳米颗粒被 PDA 包裹,质子电导率仍受到 PDA 层厚度的影响,所以质子电导率较低;当 PTFE 纳米颗粒质量分数增加时,PTFE 纳米颗粒在 PDA 层分散形成的粗糙结构有利于质子传导;当 PTFE 纳米颗粒质量分数继续增大时,PTFE 纳米颗粒的疏水性以及过量 PTFE 纳米颗粒在复合膜表面形成的团簇结构都会导致质子电导率的下降。

当引入适量的 PTFE 纳米颗粒时,PTFE 纳米颗粒可以抑制钒离子通过膜的扩散,从而导致复合膜离子选择性提高;当 PTFE 纳米颗粒质量分数增大时,PTFE 纳米颗粒会在复合膜表面形成团簇,破坏复合膜表面结构,最终复合膜离子选择性降低,如图 3、表 2 所示。最终 S/P/PTFE-1% 复合膜质子电导率与离子选择性表现最优,其他物化性质相差不大,因此选择 S/P/PTFE-1% 复合膜做进一步研究。



1—Nafion 115;2—SPEEK;3—S/PDA-30;4—S/P/PTFE-0.5%;  
5—S/P/PTFE-1%;6—S/P/PTFE-3%;7—S/P/PTFE-5%

图 3 不同膜的  $\text{VO}^{2+}$  浓度随时间变化

表 2 不同膜的  $\text{VO}^{2+}$  扩散率与离子选择性比较

膜	$\text{VO}^{2+}$ 扩散率/ ( $10^{-7} \text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ )	离子选择性/ ( $10^4 \text{S}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
Nafion 115	11.24	10.27
SPEEK	1.12	58.78
S/PDA-30	2.32	31.40
S/P/PTFE-0.5%	0.89	65.81
S/P/PTFE-1%	0.76	95.69
S/P/PTFE-3%	1.87	37.98
S/P/PTFE-5%	1.48	23.10

## 2.3 稳定性

复合膜的稳定性也是影响电池运行的重要因素,因此对复合膜的机械稳定性、热稳定性和化学稳

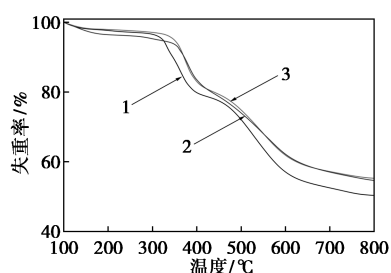
定性进行了评估,其中膜的机械性能如表 3 所示。

表 3 Nafion 115、SPEEK 膜、S/PDA-30 膜和 S/P/PTFE-1%膜的机械性能

膜	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
Nafion 115	12.20	134.32
SPEEK	44.45	243.00
S/PDA-30	47.90	194.42
S/P/PTFE-1%	56.12	124.68

从表 3 中可以看出,SPEEK 膜与基于 SPEEK 的复合膜相比于 Nafion 115 拉伸强度都更高,PDA 包覆会增强 SPEEK 膜的拉伸强度,PTFE 纳米颗粒连接会进一步增强复合膜的拉伸强度。另外,原始 SPEEK 膜的断裂伸长率表现不如 Nafion 115,PDA 包覆后的复合膜断裂伸长率有所减小,但还是不如 Nafion 115,而 PTFE 纳米颗粒连接后的复合膜断裂伸长率表现最好,优于 Nafion 115,证明 PTFE 纳米颗粒可以显著增强复合膜的机械性能。

通过热重分析仪(TGA)测试不同膜的热稳定性,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,对于 SPEEK 膜,在 290~350℃ 之间,SPEEK 侧链上的磺酸基发生热解;在 400~550℃ 之间,SPEEK 的主链发生热解。对于 S/PDA-30 复合膜,在 250~280℃ 之间,PDA 层会发生热解。对于 S/P/PTFE-1% 复合膜,在 500~600℃ 之间,PTFE 纳米颗粒逐渐发生热解<sup>[15,17,19]</sup>。总之,S/P/PTFE-1% 复合膜表现出最好的热稳定性,证明 PTFE 纳米颗粒共混、PDA 包覆可以提高复合膜的热稳定性。



1—SPEEK 膜;2—S/PDA-30 膜;3—S/P/PTFE-1%膜

图 4 SPEEK 膜、S/PDA-30 膜和 S/P/PTFE-1%膜的热稳定性

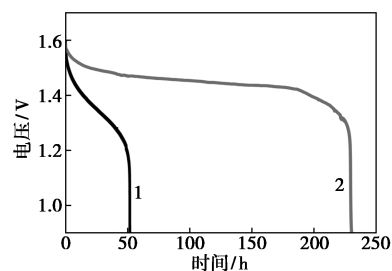
不同膜的化学稳定性如表 4 所示。从表 4 中可以看出,相比于 Nafion 115,SPEEK 膜及其复合膜并未呈现出更好的化学稳定。但是,复合膜的化学稳定性与 Nafion 115 的差距仍在可接受范围内,因此,复合膜仍然可以用于全钒液流电池。

表 4 Nafion 115、SPEEK、S/PDA-30 和 S/P/PTFE-1%的化学稳定性

	质量损失/%	VO <sup>2+</sup> 还原率/%
Nafion 115	0.6	0.6
SPEEK	5.4	0.6
S/PDA-30	8.0	0.8
S/P/PTFE-1%	9.7	1.1

## 2.4 电池性能

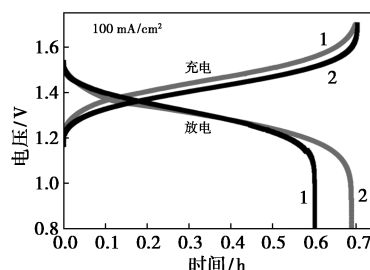
分别用 Nafion 115 和 S/P/PTFE-1% 复合膜组装了全钒液流电池,首先对 2 组全钒液流电池进行自放电测试,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,S/P/PTFE-1% 复合膜的自放电时间远远超过 Nafion 115,S/P/PTFE-1% 复合膜的自放电时间为 230 h,是 Nafion 115 自放电时间的 4.4 倍。主要原因是 S/P/PTFE-1% 的钒离子扩散率远小于 Nafion 115,因此自放电时间更长。



1—Nafion 115;2—S/P/PTFE-1%

图 5 Nafion 115 和 S/P/PTFE-1%膜的自放电曲线

对 2 组电池进行充放电测试,结果如图 6 所示。电流密度为 100 mA/cm<sup>2</sup>。从图 6 中可以看出,在充放电曲线中,S/P/PTFE-1% 复合膜与 Nafion 115 的充电时间基本相同,但放电时间更长,这与自放电实验的结果一致,都是由复合膜的钒离子扩散率更低决定的。对 S/P/PTFE-1% 复合膜组装的电池进行了不同电流密度的测试,结果发现,电池的库仑效率基本保持不变,随着充放电电流密度的增大,电池的



1—Nafion;2—S/P/PTFE-1%

(a) Nafion 和 S/P/PTFE-1%膜充放电曲线

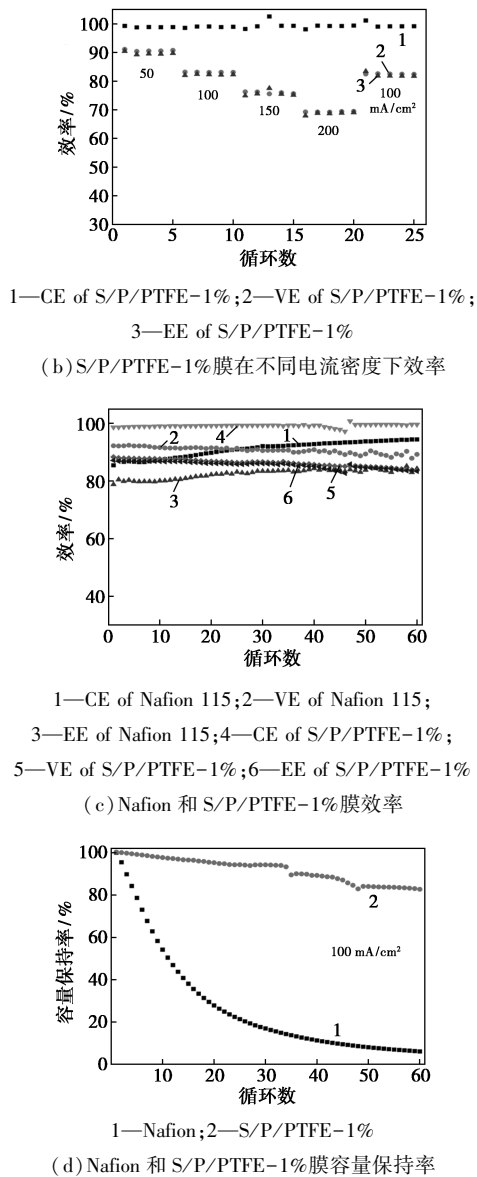


图6 Nafion 和 S/P/PTFE-1%膜组装的  
电池性能比较

电压效率和能量效率都减小,这主要是因为高电流密度引起的电阻压降增大导致的。在不同电流密度的循环测试后,充放电电流密度再次回归到  $100 \text{ mA/cm}^2$ ,与之前相比,电池的能量效率基本保持不变,说明了 S/P/PTFE-1%复合膜的循环稳定性和结构稳定性。

在 Nafion 115 与 S/P/PTFE-1%复合膜组装的电池长循环对比中,S/P/PTFE-1%复合膜的库仑效率、电压效率和能量效率在前 10 个循环均高于 Nafion 115,这主要是因为 S/P/PTFE-1%复合膜的钒离子扩散率更低,同时离子选择性更高。随着循环数的增加,Nafion 115 的库仑效率逐渐增大,引起能量效率也逐渐增大,这主要是因为 Nafion 115 钒

离子扩散严重,容量衰减速度很快,导致实际的充放电时间减小。对比 Nafion 115 与 S/P/PTFE-1%复合膜的容量衰减曲线,S/P/PTFE-1%复合膜的容量衰减程度明显优于 Nafion 115,这与 S/P/PTFE-1%复合膜钒离子扩散率更低的结果一致。

### 3 结论

成功制备了一系列 S/P/PTFE 复合膜,并在全钒液流电池中进行了研究。PTFE 纳米颗粒通过 PDA 连接剂连接到 SPEEK 膜上。最佳复合膜是 S/P/PTFE-1%膜,在离子选择性和质子电导率方面表现出了较高的性能。与 Nafion 115 相比,S/P/PTFE-1%膜离子选择性提高了近 10 倍。S/P/PTFE-1%膜的全钒液流电池表现出优异的电池性能。在  $100 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下,S/P/PTFE-1%膜的能量效率高达到 85.6%。此外,S/P/PTFE-1%膜的电池效率在长周期内保持稳定,容量衰减率远低于 Nafion 115,证实复合膜在全钒液流电池中具有良好的稳定性。总之,PTFE 纳米颗粒改性的 SPEEK 膜具有优异的综合性能,在高性能全钒液流电池中具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] Teng X, Guo Y, Liu D, *et al.* A polydopamine-coated polyamide thin film composite membrane with enhanced selectivity and stability for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 601: 117906.
- [2] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334 (6058): 928-935.
- [3] Wu J, Dai Q, Zhang H, *et al.* Recent development in composite membranes for flow batteries [J]. *Chemsuschem*, 2020, 13 (15): 3805-3819.
- [4] Qian P, Wang H, Jiang Y, *et al.* High-performance composite membrane based on synergistic main-chain/side-chain proton conduction channels for the vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(7): 4240-4252.
- [5] 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]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 539: 197-205.
- [6] Yuan Z, Liang L, Dai Q, *et al.* Low-cost hydrocarbon membrane enables commercial-scale flow batteries for long-duration energy storage [J]. *Joule*, 2022, 6(4): 884-905.
- [7] Qian P, Wang H, Zhang L, *et al.* An enhanced stability and efficiency of SPEEK-based composite membrane influenced by amphoteric side-chain polymer for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 643: 120011.

(下转第 233 页)

- [7] Sunet A K, Prashant D, Samajdar D P. Design methodologies of InP nanopyramid array based low cost hybrid solar cells[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 58(P2): 677–681.
- [8] Khaled S M, Kumar B M, Jaker H. Simulation approach to reach the SQ limit in CIGS-based dual-heterojunction solar cell [J]. *Optik*, 2022, 249: 168278.
- [9] Shah D K, Yang O B, Akhtar M S, *et al.* A computational study of carrier lifetime, doping concentration, and thickness of window layer for GaAs solar cell based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antireflection layer [J]. *Solar Energy*, 2022, 234: 330–337.
- [10] Liu C, Shen X, Liao J, *et al.* Contact engineering and in situ formation of 2D perovskite via solid-phase growth for efficient hole-transport-layer-free perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2023, 7(11): 2300020.
- [11] Song Z L, Gao Y P, Zou Y, *et al.* Single-crystal-assisted in situ phase reconstruction enables efficient and stable 2D/3D perovskite solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(2): 1657–1666.
- [12] Fu Y, Huifang H, Huijing L, *et al.* In situ formation of an inorganic lead oxysalt surface passivation layer for highly efficient and stable CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells [J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 2877–2886.
- [13] Jiang X, Chen S, Li Y, *et al.* Direct surface passivation of perovskite film by 4-fluorophenethylammonium iodide toward stable and efficient perovskite solar Cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 2558–2565.
- [14] Weihai S, Jinjun Z, Xiaobing W, *et al.* Enhanced photovoltage and stability of perovskite photovoltaics enabled by a cyclohexylmethylammonium iodide-based 2D perovskite passivation layer [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(35): 14915–14924.
- [15] Li W, Rothmann M U, Zhu Y, *et al.* The critical role of composition-dependent intragrain planar defects in the performance of MA<sub>1-x</sub>FA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells [J]. *Nature Energy*, 2021, 6: 624–632.
- [16] Xianjin W, Zhengyuan H, Feng G, *et al.* Facet orientation and intermediate phase regulation via a green antisolvent for high-performance perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2022, 6(4): 2100973.
- [17] Guang Y, Zhenyi N, J Z Y, *et al.* Defect engineering in wide-bandgap perovskites for efficient perovskite-silicon tandem solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2022, 16(8): 588–594.
- [18] Jiabang C, Deng W, Shi C, *et al.* Dually modified wide-bandgap perovskites by phenylethylammonium acetate toward highly efficient solar cells with low photovoltage loss [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(38): 43246–43256.
- [19] Liga M, Walsh A, Scanlon D, *et al.* Mixed-cation vacancy-ordered perovskites (Cs<sub>2</sub>Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>X<sub>6</sub>; X = I or Br): low-temperature miscibility, additivity, and tunable stability [J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127,(43): 21399–21409.
- [20] Sa R, Zhang Q, Luo B, *et al.* Exploring the electronic and optical properties of vacancy-ordered double perovskites Cs<sub>2</sub>PtX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 304: 122602. ■

(上接第 227 页)

- [8] Zhang Y, Wang H, Qian P, *et al.* Sulfonated poly(ether ether ketone)/amine-functionalized graphene oxide hybrid membrane with various chain lengths for vanadium redox flow battery: A comparative study [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 610: 118232.
- [9] Wang W, Luo Q, Li B, *et al.* Recent progress in redox flow battery research and development [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 970–986.
- [10] Winardi S, Raghu S C, Oo M O, *et al.* Sulfonated poly(ether ether ketone)-based proton exchange membranes for vanadium redox battery applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450: 313–322.
- [11] Wei W, Zhang H, Li X, *et al.* Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 421–425.
- [12] Liu G, Tsen W C, Jang S C, *et al.* Mechanically robust and highly methanol-resistant sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(vinylidene fluoride) nanofiber composite membranes for direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591: 117321.
- [13] Xi J, Li Z, Yu L, *et al.* Effect of degree of sulfonation and casting solvent on sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 285: 195–204.
- [14] Yin B, Yu L, Jiang B, *et al.* Nano oxides incorporated sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with improved selectivity and stability for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20: 1271–1283.
- [15] Xi J, Dai W, Yu L. Polydopamine coated SPEEK membrane for a vanadium redox flow battery [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(42): 33400–33406.
- [16] Yu L, Lin F, Xiao W, *et al.* CNT@ polydopamine embedded mixed matrix membranes for high-rate and long-life vanadium flow batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 411–419.
- [17] Zhang Y, Wang H, Yu W, *et al.* Sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid membranes containing polydopamine-decorated multiwalled carbon nanotubes with acid-base pairs for all vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 916–925.
- [18] Zhang Y, Wang H, Qian P, *et al.* Hybrid proton exchange membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) containing polydopamine-coated carbon nanotubes loaded phosphotungstic acid for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 625: 119159.
- [19] He Y, Wang J, Zhang H, *et al.* Polydopamine-modified graphene oxide nanocomposite membrane for proton exchange membrane fuel cell under anhydrous conditions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(25): 9548–9558. ■