

直接甲醇燃料电池质子膜研究进展^{*}

符显珠 李 俊 卢成慧 廖代伟^{**}

(厦门大学物理化学研究所化学系和固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘 要 本文对直接甲醇燃料电池(DMFC)质子交换膜的要求及目前的研究状况作了简要的概述,特别是从基膜材料结构角度进行分类,较详细地介绍分析以 Nafion 膜为代表的全氟磺酸膜的各种改性研究及以 PBI、PEEK、PSU 等基膜材料为代表的聚芳环系列的 DMFC 质子交换膜的研究情况。总结了质子交换膜的一些研究方法,对直接甲醇燃料电池质子交换膜的发展前景进行了探讨。

关键词 直接甲醇燃料电池(DMFC) 质子交换膜 聚合物

中图分类号: O631; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2004)01-0077-06

Progress in Proton-Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells^{*}

Fu Xianzhu Li Jun Lu Chenghui Liao Daiwei^{**}

(State Key Lab for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The recent research progress of the proton-exchange membranes for direct methanol fuel cells (DMFC) including the requests and the methods were briefly reviewed in this paper. The details of the Nafion membrane and its modifications, the arylene main chain polymers such as polybenzimidazole (PBI), polyetherketone (PEEK) and polyethersulfone (PSU) membranes and their modifications, based on the structures of the membrane materials, were especially described. The research methods and their development foreground of the proton-exchange membranes were also discussed.

Key words DMFC; proton-exchange membranes; polymers

一、引 言

直接甲醇燃料电池(DMFC)是直接以甲醇为燃料的化学电源,具有燃料利用充分、比能高、环境污染小以及甲醇价格便宜和可以使用现有的加油站系统等优点,因而较汽车内燃机和氢燃料电池具有更吸引力的应用前景。在当今能源危机和环境污染日趋严重的情况下,直接甲醇燃料电池的深入研究尤为重要。质子交换膜是 DMFC 的最关键部件之一,目前价格昂贵,而 DMFC 的输出功率、效率、使用寿命和成本又都与所使用的质子交换膜密切相关,所以,质子交换膜的研究得到国内外研究者的广泛瞩目^[1]。

本文将对直接甲醇燃料电池质子交换膜的要求和目前的研究状况进行简要的概述,特别是从基膜材料结构角度进行分类,较详细地介绍分析以 Nafion 膜为代表的全氟磺酸膜的各种改性研究和以聚苯并咪唑(PBI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PSU)等基膜材料为代表的聚芳环系列的 DMFC 质子交换膜的研究情况。归纳总结目前质子交换膜的一些研究方法,并对直接甲醇燃料电池质子交换膜的发展前景进行探讨。

二、DMFC 质子交换膜的作用及要求

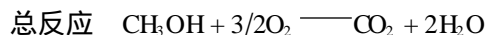
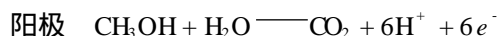
直接甲醇燃料电池是将甲醇燃料的化学能直接转化为电能,这是一种电催化反应过程,其 DMFC 电

收稿: 2002 年 9 月, 收修改稿: 2003 年 8 月

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人 e-mail: dwliao@xmu.edu.cn

极反应为:



$$E^\circ = 1.23\text{V}$$

DMFC 的工作原理模型如图 1^[2] 所示:

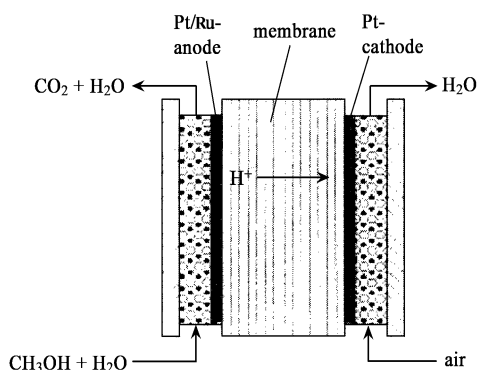


图 1 DMFC 工作原理

Fig. 1 Functional block diagram of DMFC

DMFC 的核心部件是由阴、阳电极和质子交换膜热压而成的三合一膜电极 (MEA), 其厚度不过 1 mm。这样可以使电极中的催化剂尽可能跟质子交换膜有效地接触, 以降低活化过电位和欧姆电阻并减小电池的体积。质子交换膜在其中起着隔离甲醇与氧气, 防止它们直接发生反应以及交换质子和绝缘电子的作用, 是一种选择透过性的聚合物膜, 于电池中强酸强氧化性等苛刻环境下工作。

由 MEA 的制作、质子交换膜的作用及工作环境等因素可知 DMFC 质子交换膜须满足下列一些主要的要求:

(1) 甲醇及气体的渗透性低, 以免甲醇和氧气在电极表面直接发生反应, 造成局部过热及毒化电极催化剂, 影响电池的效率与使用寿命并浪费燃料;

(2) 质子交换能力强, 使膜的欧姆电阻低, 以提高电池输出功率;

(3) 稳定性好, 如能耐酸、耐溶解、耐氧化、耐热, 不易被降解失效与变形, 以保证电池的正常工作与使用寿命;

(4) 合适的机械强度与柔韧性, 与电极催化剂具有良好的相容性, 以保证能与电极热压制成紧密有效的 MEA 及能高效地工作;

(5) 原料易得, 较容易大规模生产, 以实现低成本。

三、DMFC 质子交换膜的研究状况

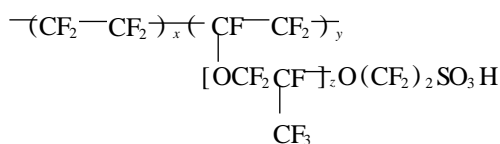
DMFC 质子交换膜的选用与研究就是围绕其要求而展开的。原用于氢燃料电池的质子交换膜以及各种用途的离子交换膜具有很大的借鉴价值。在氢燃料电池中获得了技术上巨大成功的全氟磺酸系列质子交换膜, 如 Du Pont 公司开发的 Nafion 膜用于 DMFC 时, 同样还具有许多优良的性能, 并在目前 DMFC 研究中大量采用。但遗憾的是它在 DMFC 中使用时无效地阻挡甲醇向阴极的渗透, 其渗透率会高达 40%^[3]。这是 DMFC 研究的两大主要难题之一 (另一大主要难题是目前使用的电极催化剂对甲醇的电催化氧化活性低), 加之其高昂的价格使电池商品化困难。当然改变操作条件对 Nafion 膜的阻醇性能有一定的改善, 如增加阴极的 O₂ 压力^[4] 或升高操作温度^[5,6] 都能适当减少甲醇的渗透提高电池的性能。但就 DMFC 质子交换膜本身的研发方向来看, 一是对全氟磺酸系列膜进行留其利去其弊的改进; 二是另寻途径, 开发新材料的质子交换膜。

开发新材料的 DMFC 质子交换膜是当今研究的热点, 富有代表性的经改性处理的聚芳环系列的各种复合膜有聚磷腈膜^[7,8]、全蒸发膜^[9]、聚氧亚苯基膜^[10]、聚苯乙烯膜^[11]、磺化苯乙烯-乙烯-丁烯-磺化苯乙烯膜^[12] 等。又如, 用 ETFE 经 射线辐射后磺化成膜^[13], 将聚乙烯磺酸凝胶填入带有微孔的 PTFE 基膜中制成 DMFC 质子交换膜^[14], 将 PEG 聚合物与 SiO₂ 微粒复合成膜^[15], 聚乙烯醇-聚苯乙烯磺酸共混膜^[16], 以及聚乙烯醇-磷酸酯膜^[17] 等等。

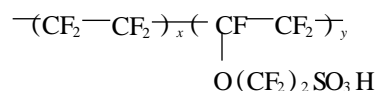
下面从基膜材料结构的角进行分类, 并以全氟磺酸和聚芳环两大系列为代表, 对目前 DMFC 质子交换膜的研究状况进行较详细的介绍和分析。

1. 全氟磺酸系列膜的优缺点成因及改进

商品化的全氟磺酸系列膜有 Du Pont 公司开发的 Nafion 膜, DOW 公司开发的 DOW 膜等, 其在 DMFC 中使用时的优缺点跟其特定的组成及结构有关。Nafion 膜与 DOW 膜的结构式如下所示^[18]:



Nafion 膜 $x = 6 - 10, y = z = 1$



DOW 膜 $x = 3 - 10, y = 1$

Nafion 膜与 DOW 膜的结构是相似的, 只是 Na-

膜侧链的基团比 DOW 膜的长。这类膜具有高化学稳定性、热稳定性和很长的使用寿命(如 Nafion 膜大于 10 000h, DOW 膜大于 50 000h)的原因是其碳-氟键有很高的键能($4.85 \times 10^5 \text{ J/mol}$)以及氟原子半径较大($6.4 \times 10^{-11} \text{ m}$)等因素形成对聚合物碳-碳主链的保护,使其能抗拒强酸、强氧化剂的腐蚀与降解以及热的冲击。也正因为全氟结构的合成难度大导致了其价格昂贵,如 Nafion 膜时价约 800 美元/ m^2 , DOW 膜则约是其 3 倍。全氟磺酸系列膜具有良好的质子交换能力(如 DOW 膜在室温时其质子电导率一般在 0.1 S/cm 左右^[19])是因为其具有憎水性的聚四氟乙烯骨架与亲水性的磺酸基团,而且线性的骨架不交联,在水的作用下膜体结构就会变松,形成微细、弯曲和贯通膜两面的通道(图 2)^[20]。

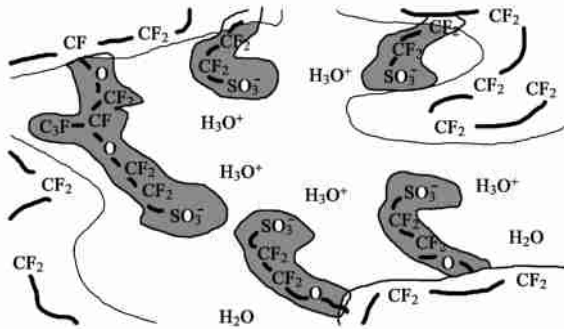


图 2 Nafion 膜结构

Fig. 2 Structure of Nafion membrane

由于磺酸基团的静电吸引,在浓度差的作用下,质子就会从浓度高的一侧通过这些通道向浓度低的一侧扩散传递,而且通道越大,水化的质子越易传导;而负离子则由于磺酸基团的静电排斥作用而不能通过这些通道向膜的另一侧传递。全氟磺酸膜的磺酸基团与全氟烷基相连,氟原子具有强吸电性,而使磺酸基团的酸性大大增强,从而更有利于提高质子交换能力。但也正是这种质子交换方式,使其高质子交换能力强烈依赖于水的存在:水含量低时,通道变窄,电导率下降;水含量高时,通道变宽,电导率上升,同时也就不可避免增加甲醇随水的渗透。而膜的含水量与膜的工作温度有关:室温时含水量较大;高温时含水量低;超过 80°C 则含水量急剧下降,电导率迅速变低^[21]。然而目前的 DMFC 电极催化剂在较高的温度下才具有较好的活性,并且气相的甲醇难以渗透 Nafion 膜。目前全氟磺酸系列膜改进主要就是针对其阻醇性差、价格高、不能在较高温度下使用这三方面来进行的。

Cong 等^[22]在两层 Nafion 膜中间夹一层 Pd 膜,

此 Pd 能有效地阻挡甲醇的穿透,但多界面产生的附加电势也使电池内阻增大。Yong 等^[23]把 Nafion 浸入 PdCl_2 溶液中然后用 NaBH_4 还原,制得 Pd-Nafion 复合膜,这样得到的膜比 Nafion 膜的阻醇性提高 10 倍多,但质子导电能力略有下降。Yoon 等^[24]在 0.8 Pa 的低压 Ar 气中将 Nafion 膜溅射沉积 Pd 层;Ma 等^[25]用 Pt/Pd 或 Pt/Ag 合金溅射沉积在 Nafion 膜上,实验表明这些复合膜可以完全阻挡甲醇的穿透,提高电池的性能。

Cbre 公司开发了一种增强型的复合膜,即以聚四氟乙烯 (PTFE) 网为骨架与全氟磺酸聚合物复合成膜。因为 PTFE 的机械性能比 Nafion 膜好,这种复合膜的厚度可降低至 $5 \mu\text{m}$,这样不仅电导比 Nafion 膜提高了近 10 倍,而且因减少了全氟磺酸聚合物的用量,从而降低了膜的成本^[1]。

Antonucci 等^[26]将 SiO_2 微粒与 Nafion 复合成膜,因 SiO_2 微粒能够起到蓄水作用,这种膜在 145°C 下仍具有很高的电导率,而普通的 Nafion 膜因在这一温度下严重缺水,电导率大大降低。他们用这种复合膜制作的 DMFC 可获得最大功率密度为 240 mW/cm^2 ,而且这种膜的甲醇渗透率可低至 $4 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。Jung 等^[27]将四乙基原硅酸盐 (TEOS) 与 Nafion 复合成膜,他们用这种复合膜制作的 DMFC 可获得最大功率密度为 325 mW/cm^2 (125°C),甲醇渗透率可低至 $2 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。Staiti 等^[28]在 SiO_2 微粒与 Nafion 复合成膜的基础上,用杂多酸再进行掺杂制成膜,如磷钨酸-二氧化硅-Nafion 复合膜和硅钨酸-二氧化硅-Nafion 复合膜等。他们用这些复合膜制作的 DMFC 可获得最大功率密度为 400 mW/cm^2 (145°C)。

Feichtinger 等^[29]用高频微波激发等离子体将 C_6H_4 与 H_2 在 Nafion 膜上沉积一层很薄的碳氢化物膜,或是用 $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ 在 Nafion 膜上沉积一层很薄的碳氟化物膜。通过这样制得的复合膜的甲醇渗透率只有纯 Nafion 膜的 0.1 左右。Finsterwalder 与 Hambitzer^[30]则用 Ar^+ 等离子体轰击 PTFE 靶溅射出碳氟基团与硫化物(如 SO_2 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 或 ClSO_3H) 在 Nafion 膜上共沉积一层很薄的膜,通过这样制得的复合膜的甲醇渗透率也只有纯 Nafion 膜的 0.1 左右。

Jung 等^[31]将 Nafion 溶液与偏氟乙烯 (VDF)-六氟丙烯 (HFP) 共聚物混合后制膜。这样制得的膜阻醇性虽得到大大提高,但电导率却也下降很多。Zhi 等^[32]将聚乙烯醇 (PVA) 浇铸在 Nafion 膜上然后磺化

成膜,可提高阻醇性而保持纯 Nafion 的电导率。

2. 聚芳环系列的开发与性能

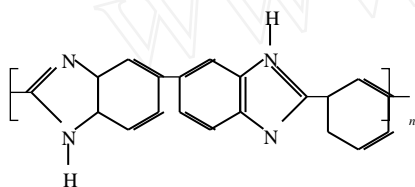
聚芳环类化合物具有良好的热稳定和化学稳定性,易被改性(一般为磺化)使其具有良好的质子导电能力,且价格较低,因而被研究开发为 DMFC 质子交换膜。

(1) 聚苯并咪唑(PBI)

PBI(1)是碱性聚合物,具有极好的化学和热等稳定性及一定的机械柔韧性。PBI 经硝酸、磷酸、硫酸等酸掺杂,在苯环上接入酸根基团(2),或者用化学方法在 N 原子上接入甲基苯磺酸基团(3)后,则具有质子导电能力^[33,34]。Xing 与 Savadogo^[35]将 PBI 膜在室温下浸入一定浓度的酸溶液中 10 天后,测得各膜的电导率如表 1 所示。

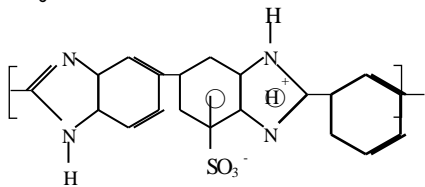
表 1 酸改性的 PBI 的电导率

concentration of acids (mol dm ⁻³)	PBI/HNO ₃ (15.8)	PBI/H ₃ PO ₄ (14.4)	PBI/H ₂ SO ₄ (16)
conductivity (S cm ⁻¹)	1.8 × 10 ⁻³	1.9 × 10 ⁻³	6 × 10 ⁻²

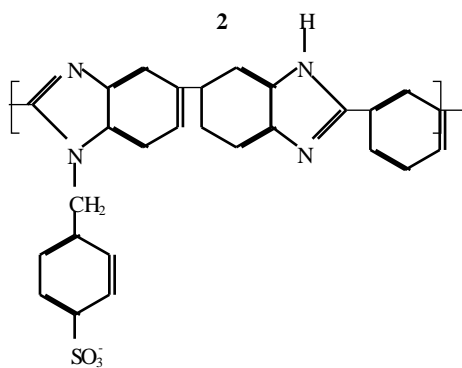


1

Staiti 等^[36,37]将磷钨酸(PWA)和 SiO₂ 与 PBI 复合成膜,在 150 的高温下,测得其电导率为 1.5 × 10⁻³ S cm⁻¹。将硅钨酸(SiWA)和 SiO₂ 与 PBI 复合成膜,在 160 的高温下,测得其电导率为 1.2 × 10⁻³ S cm⁻¹。



2

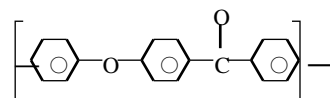


3

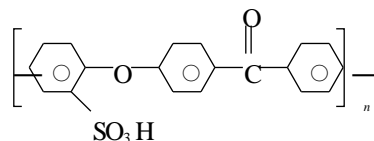
Wang 等^[38,39]将聚苯并咪唑(PBI)溶于二甲基乙酰胺(DMAC)中,浇注制得 PBI 膜,然后将此膜浸入磷酸液中,制得用磷酸改性的 PBI 膜。他们用这种膜组装了 DMFC,与 Nafion 膜比较,这类膜具有如下一些优良的性质:在 200 高温下,仍具有良好的质子导电性;液体甲醇的渗透率几乎为零,气体甲醇的渗透率也只有 Nafion 膜的 0.1;PBI 的价格比 Nafion 膜便宜;PBI 的分子量约是 Nafion 的 1 000 倍,这样可以大大降低膜的厚度以提高电流密度,而不会因厚度减小明显增加甲醇的渗透。但是这种膜只能在高温气相条件下使用,因为磷酸基团与 PBI 不是共价成键,一旦温度小于 100,有液相的甲醇和水存在时,就会将磷酸基团从膜上冲离而使膜的离子电导大大降低。

(2) 聚醚醚酮(PEEK)

PEEK(4)是带芳环的醚酮聚合物,具有优良的化学稳定性与机械性能。将 PEEK 用浓硫酸处理即可得到 PEEK 磺酸(sPEEK,5),其磺化的程度可由磺化反应的时间和温度来控制。PEEK 磺酸具有质子导电能力,且其质子导电能力随磺化度的增加而升高,但其磺化度过高又会降低其稳定性和变脆^[39,40]。



4



5

Zaidi 和 Mikhailenko 等将 PEEK 磺酸与固体杂多酸微粒,如钨磷酸(TPA, H₃PW₁₂O₄₀·29H₂O)、钼磷酸(MPA, H₃PMo₁₂O₄₀·29H₂O)、钨磷酸二钠盐(Na-TPA)^[21]以及磷酸硼盐(BPO₄)微粒^[41]复合成膜,并对其电导率等性能进行了测试。他们发现这些复合膜的电导率比 sPEEK 有了很大提高,特别是 TPA/sPEEK 和 BPO₄/sPEEK,在 100 以上的电导率有的甚至超过了 0.1 S cm⁻¹,而且将这些膜在水中浸泡数月后,其电导率也没有多大变化,在磺化度小于 80% 时,这些膜仍具有很好的机械强度和柔韧性。这些膜虽具有如此的优点,但 sPEEK 如不交连的话,则无法在甲醇液中稳定存在,因而常将其制成酸碱交联复合膜。Nunes 等^[42]将 sPEEK 或 sPEK(磺化聚醚酮)与 TEOS、SiO₂、TiO₂ 或 ZrO₂ 等微粒复合制成 DMFC 质子

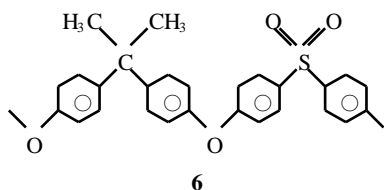
交换膜,与 ZrO_2 复合时可降低甲醇渗透 60%,但导电率也下降 13%(以 Nafion 117 作对比)。其中,比较好的结果是与 ZrO_2 、 $Zr(HPO_4)_2$ 一起复合成膜。

(3) 聚醚砜 (PSU)

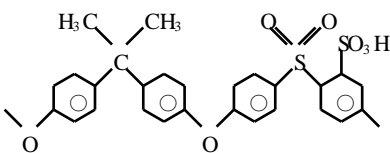
PSU(6) 也具有优良的化学和热的稳定性能与机械柔韧性。Kerres 等^[43,44] 经过下列步骤得到了 PSU 磺酸(7): 将 PSU 溶于 THF 中,在氩气保护下,于 -50 至 -80 用正丁基锂进行锂化; 往锂化 PSU 中通入 SO_2 或 SO_2Cl_2 气体; 用 H_2O_2 (或 NaOCl 或 $KMnO_4$) 氧化通入 SO_2 生成的 PSU- SO_2Li , 或将通入 SO_2Cl_2 生成的 PSU- SO_2Cl 于 90 下直接水解即得 PSU 磺酸; 将生成的 PSU 磺酸盐浸入盐酸中进行离子交换,即得 PSU 磺酸(sPSU),测得其电导率在 $5 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ 左右。Guiver 和 Robertson 等^[45,46] 用叠氮化物与锂化 PSU 反应制得叠氮 PSU, 将叠氮 PSU 用硼氢化钠还原即可得到 PSU- NH_2 (8)。Kerres 等^[47] 则用锂化 PSU 与含碱性 N 基的芳基酮(如 2,2-吡啶酮,4,4-二甲胺基苯酮) 或与含碱性 N 基的芳基醛(如 2-,3-,4-吡啶醛,4-N,N-二甲胺基苯醛)或是与含碱性 N 基的芳基碳酸酯(如 4-N,N-二甲胺基苯酸乙酯) 反应获得一系列的碱性 PSU。磺化或胺化的 PSU 也不能单独成膜,而是主要用于制备酸碱聚合物复合膜。

(4) 聚芳环酸磺复合膜

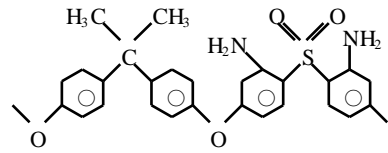
Kerres 等^[48-53] 在此方面做了大量的工作。如他们将酸性的 sPSU 或 sPEEK 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液与碱性的 PSU(NH_2)₂ 或 P4VP 或 PBI 或 PEI 的 NMP 溶液混合反应制取了一系列的聚合物酸碱复合膜^[33]。这些膜具有良好的质子导电能力、热及尺寸与化学稳定性,甲醇的渗透也很低;其电导率均在 $0.01 S cm^{-1}$ 以上,200 下都能稳定存在,用此类膜组装成的 DMFC 最高可具 $476 mW/cm^2$ 的输出功率密度(110) 和 $0.5 V$ 的输出电压^[49]。Carmen 等^[54] 也进行了类似的工作。



6



7



8

四、DMFC 质子交换膜的研究方法

DMFC 质子交换膜的研究一般是选取一定的聚合物进行一定的处理(如磺化、掺杂、复合等)后制成膜,使其具有质子导电能力,并能满足 DMFC 工作的各项要求。研究工作可分为膜的制备与膜的测试(即膜的性能表征及传递机理和性能测试)。膜的制备方法在膜的研制状况中已做了详细介绍,以下主要对膜的测试方法进行介绍。

(1) 性能表征及机理研究:用 IR、NMR、XRD、SEM 和 XPS 等仪器对膜进行测试,能够获得膜的组成与结构、磺化程度、交联情况、无机掺杂微粒的分布与膜主体的结合状况、膜的表面特征等信息。

(2) 质子电导率:以交流法测试^[55]。

(3) 甲醇渗透率:用渗透池与色谱仪测试。

(4) 热稳定性:用热分析仪测试。

(5) 质子交换容量(IEC):将一定质量的湿膜(磺酸型)浸入 $1 mol/L$ 、 $80-90$ 的盐酸溶液中过夜后,用蒸馏水洗涤至 $pH = 7$,然后将此膜浸入 $0.5 mol/L$ 、 60 的 NaCl 溶液中 $15 h$,再将它以酚酞为指示剂,用 $0.1 mol/L$ NaOH 标准液滴定,则 $IEC =$ 耗用 NaOH 标液的物质的量/湿膜质量。

(6) 溶胀度:测定干态膜变成湿态膜的溶胀度时,可用一定面积(体积)大小的膜,在水中(室温)充分溶胀后,测定面积(体积)变化后的百分率。

(7) 化学稳定性:将膜浸入一定强酸强氧化性的溶液中,于一定温度和时间下进行试验。

(8) 机械强度:用爆破机测爆破强度,拉力试验机测拉伸强度,折叠机测耐折强度。

(9) 综合性能:将膜组装成 MEA,放入 DMFC 性能测试系统,进行电池运行测试。

五、DMFC 质子交换膜的研究前景

DMFC 质子交换膜的研究还将继续围绕其要求而展开,对已发现的具有某些优点的膜还要不断地进行改善,并扩大新的聚合物类型。膜的性能与价格之间、各种性能要求之间将随着整体 DMFC 技术的发展与市场的变化而要进行合理的考虑。有机聚合物基体与无机微粒的掺杂复合膜,不同类型聚合物复合膜可综合单一材料的优势而有望在 DMFC 质

子交换膜的商品化中实现突破,从而实现 DMFC 的商品化。目前国内不少科研单位和高校也在进行 DMFC 质子交换膜的研制,如厦门大学以及南孚电池有限公司博士后科研工作站厦大研究中心的研究者正在积极开展这方面的深入研究,并已取得了一定进展。

参 考 文 献

- [1] Kerres J A. *J. Membr. Sci.*, 2001, 185: 3
- [2] Baldauf M, Preidel W. *J. Power Sources*, 1999, 84: 161
- [3] Tricoli V. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 3798
- [4] Martin H, Paul C, et al. *J. Power Sources*, 1995, 55: 87
- [5] Xiaoming R, Mahlon S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: L12
- [6] Kuver A, Vielsch W. *J. Power Sources*, 1998, 74: 21
- [7] Qunhui G, Pintauro, et al. *J. Membr. Sci.*, 1999, 154: 175
- [8] Harry R, Hofmann A, et al. *J. Membr. Sci.*, 2002, 201: 47
- [9] Pivovar B S, Wang Y X, Cussler E L. *J. Membr. Sci.*, 1999, 154: 155
- [10] Kuver A, Potjek K. *Electrochimica Acta*, 1998, 43: 2527
- [11] Carretta N, Tricoli V, Picchioni F. *J. Membr. Sci.*, 2000, 166: 189
- [12] Doo H J, Yong B M, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26: 1263
- [13] Tatsuya H, Naoki H, et al. *Fuel*, 2002, 81: 2173
- [14] Takeo Y, Fusae M, et al. *J. Membr. Sci.*, 2003, 214: 283
- [15] Chang H Y, Lin C W. *J. Membr. Sci.*, 2003, 218: 295
- [16] 吴洪 (Wu H), 王宇新 (Wang Y X), 王世昌 (Wang S C). *功能高分子学报 (Functional Polymer)*, 2002, 15: 6
- [17] Lei L, Li L, et al. *Materials Letters*, 2003, 57: 1406
- [18] 邢丹敏 (Xing D M), 杜学忠 (Du X Z), 于景荣 (Yu J R) 等. *电源技术 (Chinese Journal of Power Sources)*, 2001, 25: 171
- [19] 蔡年生 (Cai N S). *膜科学与技术 (Membrane Sci. Tech.)*, 1996, 16: 1
- [20] Haubold H G, Vad T, Jungbluth H, Hiller P. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1559
- [21] Zaidi S M, Mikhailenko S D, et al. *J. Membr. Sci.*, 2000, 173: 17
- [22] Cong P, Wenhua H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: L119
- [23] Yong M K, Kyung W P, et al. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5: 571
- [24] Yoon S R, Hwang G H, et al. *J. Power Sources*, 2002, 106: 215
- [25] Ma Z Q, Cheng P, et al. *J. Membr. Sci.*, 2003, 215: 327
- [26] Antonucci P L, Arico A S, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 125: 431
- [27] Jung D H, Cho S Y, et al. *J. Power Sources*, 2002, 106: 173
- [28] Staiti P, Arico A S, et al. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 101
- [29] Feichtinger J, Galm R, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 142/144: 181
- [30] Finsterwalder F, Hambitzer G. *J. Membr. Sci.*, 2001, 185: 105
- [31] Jung C L, Meng O, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70: 121
- [32] Zhi G S, Xin W, et al. *J. Membr. Sci.*, 2002, 210: 147
- [33] Deborah J J, Jacques R. *J. Membr. Sci.*, 2001, 185: 41
- [34] Xavier G, Mustapha E H, et al. *Solid State Ionics*, 1997, 97: 323
- [35] Xing B, Savadgo O, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 3045
- [36] Staiti P, Minutoli M, Hcevar S. *J. Power Sources*, 2001, 90: 231
- [37] Pietro S. *Materials Letters*, 2001, 47: 241
- [38] Wang J T, Wainright J S, et al. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, 26: 751
- [39] 史萌 (Si M), 朱文涛 (Zhu W T). *化学通报 (Chem. Bull.)*, 2001, 8: 488
- [40] Kreuer K D. *J. Membr. Sci.*, 2001, 185: 29
- [41] Mikhailenko S D, Zaidi S M J, et al. *Catalysis Today*, 2001, 67: 225
- [42] Nunes S P, Ruffmann B, et al. *J. Membr. Sci.*, 2002, 203: 215
- [43] Kerres J, Cui W, Reichle S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1996, 34: 2421
- [44] Kerres J, Vanzyl A J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74: 428
- [45] Michael D G, Gilles P R. *Macromolecules*, 1995, 28: 294
- [46] Michael D G, Gilles P R, Stephen F. *Macromolecules*, 1995, 28: 7612
- [47] Kerres J, Ullrich A. *Separation and Purification Technology*, 2001, 22/23: 1
- [48] Kerres J A, Ullrich A, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 125: 243
- [49] Jorissen L, Gbge V, Kerres J, et al. *J. Power Sources*, 2002, 105: 267
- [50] Cu W, Kerres J, Eigenberger G. *Separation and Purification Technology*, 1998, 14: 145
- [51] Kerres J, Cui W, Ralf D, et al. *J. Membr. Sci.*, 1998, 139: 211
- [52] Kerres J, Cui W, Martin J. *J. Membr. Sci.*, 1998, 139: 227
- [53] Zhang W, Tang C M, Kerres J. *Separation and Purification Technology*, 2001, 22/23: 209
- [54] Carmen M, Marcel M. *Desalination*, 2002, 147: 179
- [55] 潘牧 (Pan M), 罗志平 (Luo Z P), 张东方 (Zhang D F) 等. *电池 (Battery)*, 2002, 32: 161