

• 研究论文 •

掺杂纳米 SiO₂ 的 PVDF-g-PSSA 质子交换膜

申 益 席靖宇 邱新平* 朱文涛 陈立泉

(清华大学化学系有机光电子与分子工程重点实验室 北京 100084)

摘要 以聚偏氟乙烯(PVDF)为骨架, 采用溶液接枝苯乙烯磺酸, 合成了掺杂纳米 SiO₂ 颗粒的复合质子交换膜 (PVDF/xSiO₂-g-PSSA). 利用红外光谱、热失重分析方法、扫描电镜, 对膜的结构、热稳定性、表面及断面形态进行了表征. 考察了膜的吸水率、电导率、甲醇渗透性等性质. 结果表明, 纳米 SiO₂ 颗粒能提高膜的阻醇性能, 掺杂质量分数 10% 的适量 SiO₂ 颗粒所得的复合膜的甲醇渗透系数达 $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 低于聚偏氟乙烯接枝苯乙烯磺酸 (PVDF-g-PSSA) 膜的 $1.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 仅为 Nafion-117 的渗透系数的二十分之一. PVDF/10% SiO₂-g-PSSA 复合膜具有较高的选择性, 在直接甲醇燃料电池中具有良好的应用前景.

关键词 直接甲醇燃料电池; 质子交换膜; 聚偏氟乙烯接枝苯乙烯磺酸; 二氧化硅; 甲醇渗透率

PVDF-g-PSSA and SiO₂ Composite Proton Exchange Membranes

SHEN, Yi XI, Jing-Yu QIU, Xin-Ping* ZHU, Wen-Tao CHEN, Li-Quan

(Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A novel kind of composite proton exchange membrane was prepared by doping the nano-SiO₂ into poly(vinylidene fluoride) grafted polystyrene sulfonated acid (PVDF/xSiO₂-g-PSSA). The structure and stability of the membranes were characterized with the IR spectra and thermal gravity analysis (TGA). The morphology of the surface and the dispersion of elements in the cross section of the membrane were observed by the scanning electron microscope (SEM). The water-uptake, proton conductivity and methanol permeability of the membranes were measured. The results showed that the nano-SiO₂ could slow the methanol permeation; the permeability coefficient of the composite membrane with SiO₂ ($w=10\%$) was up to $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, which is lower than that of PVDF-g-PSSA and just one twentieth of that of Nafion-117. This kind of composite membranes has high selectivity and shows a promising practical value in direct methanol fuel cells (DMFC).

Keywords direct methanol fuel cell (DMFC); proton exchange membrane; poly(vinylidene fluoride) grafted styrene sulfonic acid; SiO₂; methanol permeability

燃料电池是一种新型的能量转换装置, 与传统的热机相比, 燃料电池具有高效、环境友好的特点^[1]. 直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)以甲醇溶液作为燃料, 具有高密度、系统结构简单、价格低廉的优点, 非常适合作为汽车及移动通讯设备的电源^[2], 因而成为人们关注的热点. 质子交换膜作为直接甲醇燃

料电池的核心部件之一, 必须满足下列条件: (1)高的质子电导率, 一般要求大于 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$; (2)甲醇渗透率低; (3)良好的化学稳定性和热稳定性; (4)优良的机械性能; (5)合适的价格^[3]. 目前广泛用于直接甲醇燃料电池的质子交换膜是 Du Pont 公司生产的全氟磺酸质子交换膜, 即 Nafion 系列. 这种全氟材料的质子交换膜具有高

* E-mail: qiuxp@mail.tsinghua.edu.cn

Received July 21, 2006; revised August 28, 2006; accepted March 20, 2007.

国家 973 基础研究(No. 2002CB211803)和国家自然科学基金(No. 50606021)资助项目.

的质子电导率和优良的稳定性. 但是, 甲醇在这种膜中的渗透速率太快, 使燃料电池的能量效率降低, 同时, 由于这种膜是全氟材料, 生产工艺复杂, 膜的价格昂贵.

为了更好地提高直接甲醇燃料电池的性能, 人们积极寻求各种新的高性能的质子交换膜. 一方面, 开发新的聚合物体系, 如聚苯并咪唑(PBI)膜^[4], 聚醚醚酮(PEEK)膜^[5], 磺化聚砜(PSU)膜^[6,7]等; 另一方面, 通过对已有体系进行改性, 提高膜的性能. 如 Kadirgan 等^[8]用电化学方法在 Nafion 膜一侧涂布聚甲基吡咯, 使 Nafion 膜的甲醇渗透率降低一半; Miyake 等^[9,10]在 Nafion 中掺杂 SiO₂ 无机颗粒, 增加了膜的吸水能力, 同时提高了膜的阻醇性能; Panero 等^[11]将添加了 SiO₂ 的聚偏氟乙烯(PVDF)膜在 H₃PO₄ 中溶胀, 制得 PVDF 基的复合质子交换膜.

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种部分氟化的高分子材料, 具有好的稳定性, 广泛应用于电池材料中, 据文献报道^[12-15], 以 PVDF 作为骨架, 引入磺酸根等基团, 能获得较好的质子交换膜. 我们通过简单的溶液接枝法在 PVDF 骨架上引入苯乙烯磺酸侧链, 得到性能较好的质子交换膜^[16,17]. 本文在此基础上, 向该体系掺杂纳米 SiO₂ 颗粒, 进一步提高 PVDF-g-PSSA 膜的阻醇性能与选择性, 并对掺杂 SiO₂ 复合质子交换膜的结构、性能进行了表征和测试.

1 实验部分

1.1 原料

聚偏氟乙烯 PVDF(上海三爱富新材料股份有限公司, $\bar{M} = 20 \times 10^4$), 全氟磺酸质子交换膜 Nafion-117(美国 Du Pont 公司), 过氧化苯甲酰 BPO(锡山市科技试验二厂), *N*-甲基吡咯烷酮(北京蓝利精细化学品有限公司), 1,2-二氯乙烷(北京蓝利精细化学品有限公司), 氧化钾(北京蓝利精细化学品有限公司), 浓硫酸(北京红星化工厂), 四氢呋喃(北京化工厂), 三氯甲烷(北京化工厂), 苯乙烯(北京福星化工厂), SiO₂ 纳米颗粒(白色粉末, 纯度为 99.99%, 平均粒度 20 nm, 舟山明日纳米材料有限公司), 所有试剂均为分析纯, 除 BPO 乙醇重结晶提纯后使用外, 其余均直接使用.

1.2 复合膜的制备

分别将 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g SiO₂ 纳米颗粒加入 20 mL 的 *N*-甲基吡咯烷酮中, 超声分散 8 min, 然后加入 2 g PVDF 粉末, 高速搅拌 12 h, 形成均一、透明的溶液, 静置 1 h, 然后将溶液浇铸到洁净的玻璃板上, 流延成膜, 放入烘箱, 在 80 °C 下烘干 4 h 后, 取出玻璃板, 冷却、放入去离子水中把膜从玻璃板上揭下, 记为

PVDF/*x*SiO₂ (其中 *x* 是 SiO₂ 与 PVDF 质量之比, 分别是 2%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%). 用双氧水煮沸 1 h 去除膜表面的有机杂质, 再用稀硫酸煮沸 2 h 去除膜表面的无机杂质, 然后用去离子水清洗干净, 放入烘箱中烘干、称重; 将干燥后的 PVDF 膜放入反应瓶中, 加入浓度为 0.1 mol/L 的 KOH 乙醇溶液, 在氮气保护下, 将反应器密封后水浴加热至 80 °C 进行反应 50 min. 将 KOH 处理后的 PVDF 用去离子水清洗至中性, 再用乙醇清洗后, 放入过氧化苯甲酰(BPO)、苯乙烯、四氢呋喃混合溶液(其配比为: 苯乙烯与四氢呋喃体积比为 5 : 1, 每 100 mL 这样的混合溶液含 0.4 g BPO)中, 在氮气保护下, 在 80 °C 进行接枝反应 12 h; 接枝反应完后, 用三氯甲烷抽提 48 h, 以完全去除苯乙烯均聚物, 然后烘干、称重, 将接枝产物用 1,2-二氯甲烷在 80 °C 条件下膨胀 2 h, 然后用质量分数为 98% 的浓硫酸在 80 °C 磺化 4 h, 得到 PVDF/*x*SiO₂-g-PSSA (其中 *x* 分别为 2%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%)复合质子交换膜, 将膜浸泡于去离子水中. 为了比较, 没有掺杂 SiO₂ 纳米颗粒的聚偏氟乙烯接枝苯乙烯磺酸膜(PVDF-g-PSSA)用同样的方法制得.

1.3 膜表征和性能测试

1.3.1 接枝率的测定

将 PVDF/*x*SiO₂ 膜用质量分数为 3% 的双氧水煮 1 h 去除表面的有机杂质, 再用 1 mol/L 的稀硫酸煮 2 h, 除去表面的无机杂质. 然后用去离子水洗净, 放入真空烘箱中(80 °C)干燥 6 h, 干燥器中冷却, 称重, 记为 m_0 ; 接枝反应后, 用三氯甲烷抽提 48 h, 放入真空烘箱(80 °C)干燥 10 h, 冷却、称重记录重为 m_1 ; 接枝率为 $(m_1 - m_0)/m_0 \times 100\%$.

1.3.2 吸水率的测定

将 PVDF/*x*SiO₂-g-PSSA 复合膜在去离子水中浸泡 72 h, 用滤纸吸干膜表面的水, 称重记为 m_1 , 膜放在真空烘箱中(100 °C)干燥 10 h 后, 称重, 记为 m_0 , 吸水率为 $(m_1 - m_0)/m_0 \times 100\%$.

1.3.3 膜的离子交换容量(IEC)的测定

采用反滴定方法测定膜的离子交换能力. 膜去除杂质后, 将待测膜浸泡在大量 1 mol/L 的盐酸溶液中, 12 h 后取出, 使样品膜都交换成氢型, 用去离子水清洗以除去膜表面的盐酸. 然后将膜浸泡在 50 mL 浓度为 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液中 24 h, 再用已知浓度的盐酸溶液反滴定此氢氧化钠溶液, 经计算得到膜的离子交换能力. 计算公式为: $IEC = (50 \times 0.01 - c_{HCl} \times V_{HCl})/m_0$

1.3.4 电导率的测定

利用交流阻抗法测试膜的导电性. 所用仪器为电化学综合测试仪(Solartron SI1287), 相关使用仪器参数为:

起始频率为 10^6 Hz, 终止频率为 1 Hz, 交流振幅 10 mV.

1.3.5 甲醇渗透性的测定

测定甲醇渗透性装置如图 1, 装置左侧装有质量分数为 30% 的甲醇水溶液, 右侧是去离子水, 每隔一定时间用微量进样器从右池取 $0.6 \mu\text{L}$ 溶液样品, 用 SP-3410 气相色谱检测甲醇的浓度变化.

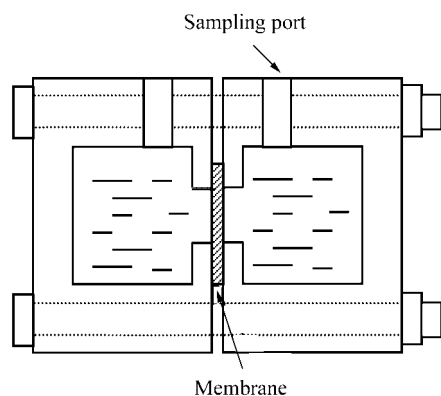


图 1 测量甲醇渗透装置示意图

Figure 1 Schematic illustration of the measurement of methanol permeability

1.3.6 红外光谱测试

用红外光谱仪 AV360 进行红外分析, 利用反射法对不同的膜进行分析.

1.3.7 热稳定性测试

用热重分析仪 Universal V5.3C TA Instrument 对膜的热稳定性分析. 测试在氮气气氛下进行, 升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 初始温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 终止温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3.8 断面和表面形态分析

用热场发射扫描电镜 LEO-1530 研究膜的断面的形态结构. 用于断面观察的样品在液氮中淬断, 将所有样品喷金后观察.

2 结果与讨论

2.1 膜形态表征

图 2 是 PVDF-g-PSSA 膜、PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜的断面与表面的扫描电镜照片. 从图可以看出, 这两种膜都具有致密的结构, 硫和硅在断面中的分布均匀; 比较可以发现, 由于 SiO₂ 的加入, PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜的结晶度降低. 同时 PVDF/10%SiO₂-g-PSSA

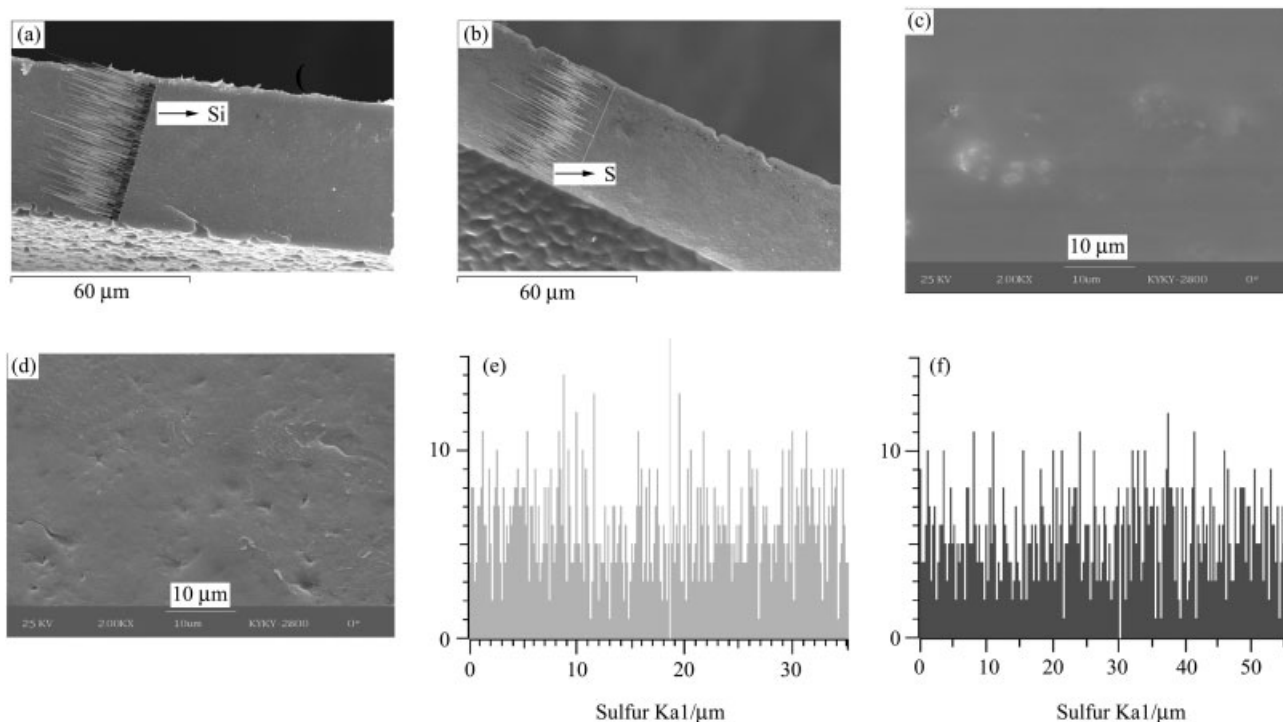


图 2 PVDF/ x SiO₂-g-PSSA 膜的扫描电镜图与膜的断面 S 元素线扫描图

(a) PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜断面; (b) PVDF-g-PSSA 膜断面; (c) PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜的表面; (d) PVDF-g-PSSA 膜的表面; (e) PVDF-g-PSSA 膜的断面 S 元素线扫描图; (f) PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜的断面 S 元素线扫描图

Figure 2 SEM images and the distribution of S element in the cross-section of PVDF/ x SiO₂-g-PSSA membranes

(a) the cross-section of PVDF/10%SiO₂-g-PSSA membrane; (b) the cross-section of PVDF-g-PSSA membrane; (c) the surface of PVDF/10%SiO₂-g-PSSA membrane; (d) the surface of PVDF-g-PSSA membrane; (e) the distribution of S element in the cross-section of PVDF-g-PSSA membrane; (f) the distribution of S element in the cross-section of PVDF/SiO₂-g-PSSA membrane

膜中 SiO₂ 颗粒分散较均匀, 没有聚集成大的颗粒. 这与它具有较低的甲醇渗透率相符.

2.2 红外研究

PVDF-g-PSSA 膜、PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜以及 PVDF/10%SiO₂ 膜的红外光谱如图 3. 从图对比可以看出, PVDF-g-PSSA 膜与 PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜在 1007, 1660 cm⁻¹ 附近处出现吸收峰, 1007 cm⁻¹ 对应于—SO₃ 基团 S—O 键的伸缩振动吸收峰; 1660 cm⁻¹ 也是磺酸根振动的吸收峰; 3409 cm⁻¹ 是磺酸根吸收水形成—SO₃·H₂O 形成的吸收峰^[18]. 这可以证明苯乙烯磺酸成功地接枝到 PVDF 骨架上. 从吸收峰强度可以看出, PVDF-g-PSSA 膜吸收的水要比 PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜多, 这与吸水率数据一致.

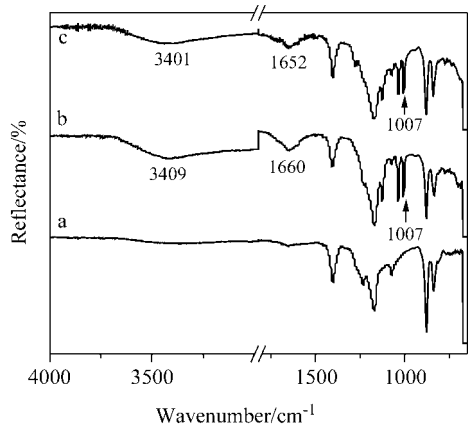


图 3 PVDF/10%SiO₂ 膜(a), PVDF-g-PSSA 膜(b)和 PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 复合膜(c)的红外光谱图

Figure 3 The IR-spectra of the PVDF/10% SiO₂ (a), PVDF-g-PSSA membrane (b) and PVDF/10%SiO₂-g-PSSA membrane (c)

2.3 热稳定性

图 4 是 PVDF-g-PSSA 膜、PVDF/2%SiO₂-g-PSSA 膜、PVDF/5%SiO₂-g-PSSA 膜、PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜和 PVDF/10%SiO₂ 膜的热分析曲线. 可以看出, PVDF/10%SiO₂ 膜, 由于没有接枝, 只有在 462 °C 时失

重, 这是由于底物 PVDF 的分解引起的; 同样在 460 °C 附近, PVDF-g-PSSA 膜、PVDF/5%SiO₂-g-PSSA 膜、PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜均发生分解; 而且由于苯乙烯磺酸的引入, PVDF-g-PSSA 膜、PVDF/2%SiO₂-g-PSSA 膜、PVDF/5%SiO₂-g-PSSA 膜、PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜在 260, 420 °C 发生失重, 这分别是由于磺酸根和接枝的苯乙烯的脱落引起的^[19]. 在 100 °C 前的失重, 是由于膜失水引起的. 制备的质子交换膜在 200 °C 以下具有较好的稳定性, 可以用于直接甲醇燃料电池.

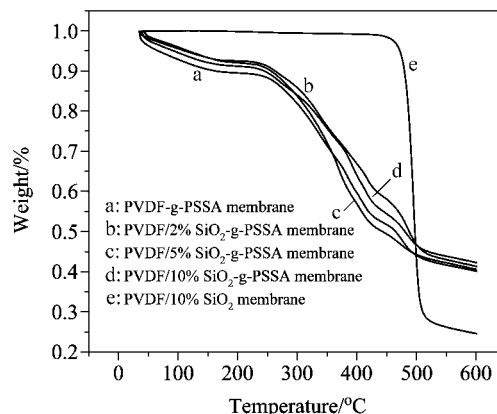


图 4 PVDF-g-PSSA 膜、PVDF/2%SiO₂-g-PSSA 膜、PVDF/5%SiO₂-g-PSSA 膜、PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜与 PVDF/10%SiO₂ 膜的热分析曲线

Figure 4 The TGA curves of PVDF-g-PSSA membrane, PVDF/2%SiO₂-g-PSSA membrane, PVDF/5%SiO₂-g-PSSA membrane, PVDF/10%SiO₂-g-PSSA membrane and PVDF/10%SiO₂ membrane

2.4 接枝率和膜的离子交换容量(IEC)

不同膜的各种性能参数如表 1. 接枝率与 SiO₂ 含量的关系如图 5. 可以看出, 掺杂 SiO₂ 后, 接枝率均有所降低, 随着 SiO₂ 的增加, 接枝率越来越低. 这可能是因为 SiO₂ 能部分中和乙醇钠的碱性, 导致 PVDF 膜在碱处理过程中产生的活性自由基减少, 而导致苯乙烯接枝活性点减少, 故接枝率降低. 随着接枝率的降低, 膜的 IEC 值也逐渐减少.

表 1 掺杂不同 SiO₂ 膜的各种性能

Table 1 Parameters of membranes with different content of SiO₂

样品名称	IEC/(mol·g ⁻¹)	吸水率/%	厚度/μm	电导率/(10 ⁻² S·cm ⁻¹)	甲醇渗透率/(10 ⁻⁷ cm ² ·s ⁻¹)	选择系数/(10 ⁵ S·s·cm ⁻³)
PVDF-g-PSSA	2.19	0.89	147	7.70	1.70	4.53
PVDF/2%SiO ₂ -g-PSSA	2.04	0.84	154	4.83	1.64	2.95
PVDF/5%SiO ₂ -g-PSSA	1.99	0.79	161	6.28	1.40	4.48
PVDF/10%SiO ₂ -g-PSSA	1.98	0.77	144	5.99	1.00	5.98
PVDF/15%SiO ₂ -g-PSSA	1.97	0.76	155	4.90	2.37	2.10
PVDF/20%SiO ₂ -g-PSSA	1.87	0.82	156	4.51	3.43	1.31
PVDF/25%SiO ₂ -g-PSSA	1.76	1.04	127	3.68	4.77	0.77

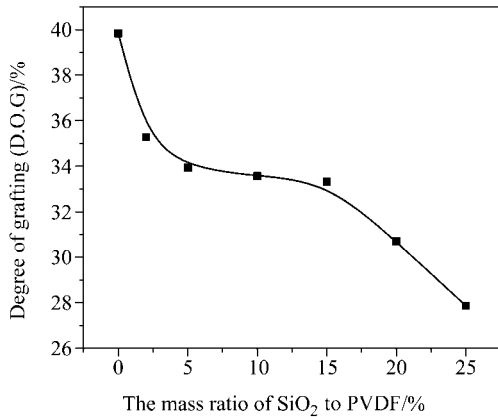


图5 不同 SiO₂ 含量的复合膜的接枝率

Figure 5 The degree of grafting (D.O.G) PVDF/*x*SiO₂ membranes with different content of SiO₂

2.5 吸水率

吸水率与 SiO₂ 含量的关系如图 6. 图中 PVDF/10% SiO₂-g-PSSA 膜的吸水率最低. 一般认为, 在质子交换膜中, 磺酸根的数目越多, 吸水量就越大^[14,15]. 但由于 SiO₂ 也具有较强的吸水能力, 复合膜的吸水率由磺酸根数目和 SiO₂ 含量两个因素综合决定. PVDF/10% SiO₂ 膜具有相对较低的接枝率和 SiO₂ 含量, 所以 PVDF/10% SiO₂-g-PSSA 膜的吸水率最低.

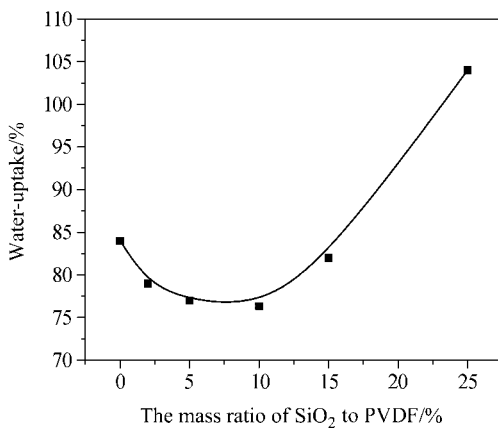


图6 不同 SiO₂ 含量的复合膜的吸水量

Figure 6 Water-uptake of membranes with different content of SiO₂

2.6 电导率

电导率与 SiO₂ 含量的关系如图 7. 在相同条件下, 聚偏氟乙烯接枝苯乙烯磺酸膜的电导率为 7.70×10^{-2} S/cm, Nafion-117 膜的电导率为 6.69×10^{-2} S/cm, 这与文献报道的接近^[20]. 可以看出, 复合膜的电导率均要低于 PVDF-g-PSSA 膜的电导率. 根据 Gierke^[21]提出的 cluster-net 模型, SiO₂ 的加入可能改变了胶束半径与连接通道的大小, 从而改变了质子的传输路径, 引起电导率

的下降. 值得注意的是, PVDF/5%SiO₂-g-PSSA 膜的电导率为 6.25×10^{-2} S/cm, 略低于 Nafion-117 膜.

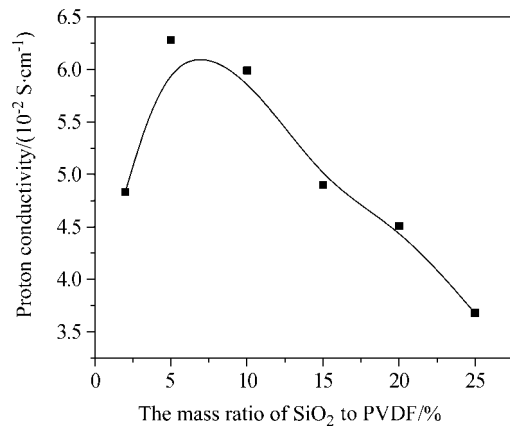


图7 不同 SiO₂ 含量的复合膜的电导率

Figure 7 Proton conductivity of membranes with different content of SiO₂

2.7 甲醇渗透率

按照与文献[16]同样的处理方法, 甲醇渗透系数 *P* 与 SiO₂ 含量的关系如图 8. 在相同条件下, Nafion-117 膜的甲醇渗透系数为 2.1×10^{-6} cm²/s, 与文献报道的相符^[20], 这比 PVDF-g-PSSA 膜的甲醇渗透率高一个数量级. 从图可以看出, PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜的甲醇渗透系数为 1×10^{-7} cm²/s. 适量的 SiO₂ 能提高膜的阻醇性能, 同文献报道一致, 可能是由 SiO₂ 的加入改变了膜的微结构而引起的. 但 SiO₂ 量过多, 颗粒在膜中的分散将会不均匀, 小的纳米粒子会聚集成大块颗粒, 而形成微孔, 影响膜的致密性, 改变膜的网络结构, 使甲醇渗透加快.

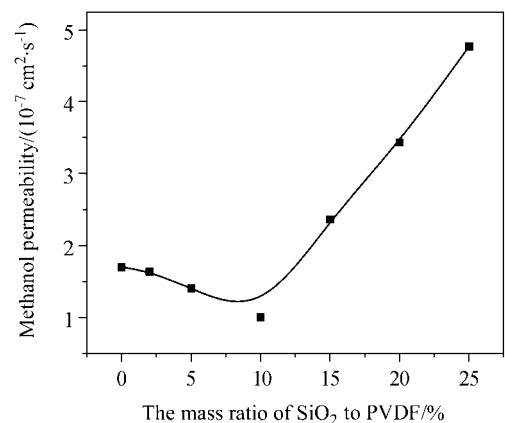


图8 不同 SiO₂ 含量的复合膜的甲醇渗透系数

Figure 8 Methanol permeability coefficients of composite membranes with different content of SiO₂

2.8 膜的选择性

膜的电导率与膜的阻醇性能是质子交换的两个重

要参数. 但很多情况下, 这两个参数又是相互制约的, 为了更好地比较各种膜的性能, 定义一个新的参数: 膜的选择系数 $S = \text{质子电导率} / \text{膜的甲醇渗透系数}$. 图 9 列出了各种不同 SiO₂ 含量的膜的选择系数 S , Nafion-117 和 PVDF-g-PSSA 膜的选择系数分别为 3.2×10^4 和 $4.5 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$, 从图可以看出, PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 膜具有较好的选择性, 几乎是 Nafion-117 膜的 20 倍. 适量的 SiO₂ 能显著提高膜的选择性. 这是因为 SiO₂ 对质子和甲醇的传递作用不同, SiO₂ 颗粒能占据膜网络结构内部, 质子能从 SiO₂ 表面跳跃传递, 而甲醇只有绕过 SiO₂ 才能传递^[22], 从而成为甲醇渗透的障碍; 当 SiO₂ 量太高, SiO₂ 成为连续相, 使得膜的网络结构破坏, 胶束通道变大, 甲醇渗透变得容易^[11]. 它们的传递示意图如图 10^[23].

3 结论

在 PVDF/ x SiO₂-g-PSSA 膜体系中, 纳米 SiO₂ 对膜的吸水率、电导率以及甲醇渗透率等性能有着重要的影响. 通过掺杂适量的纳米 SiO₂ 颗粒, 可以获得性能较好的

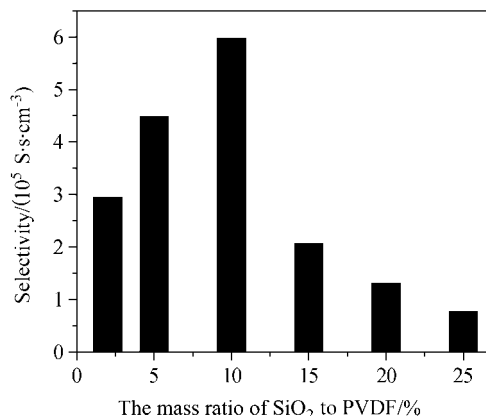


图 9 不同 SiO₂ 含量的复合膜的选择系数

Figure 9 Selectivity of membranes with different content of SiO₂

复合质子交换膜. PVDF/10%SiO₂-g-PSSA 复合膜的电导率为 $6.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 甲醇渗透率仅为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 该复合膜的选择系数达 $6.0 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比 Nafion-117 高出一个数量级. 在 200 °C 温度下, PVDF/10% SiO₂-g-PSSA 复合膜具有良好的热稳定性, 该复合膜在低温直接甲醇燃料电池中具有良好的应用前景.

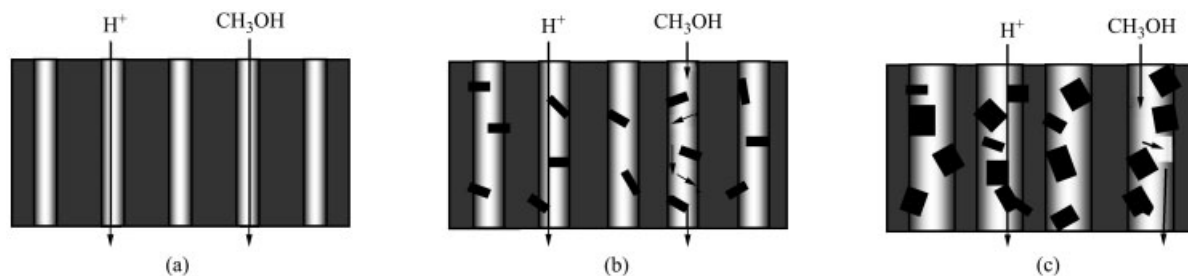


图 10 PVDF-g-PSSA 膜与各种复合膜中质子和甲醇的传递示意图

(a) PVDF-g-PSSA 膜; (b) 少量 SiO₂ 的复合膜; (c) 高含量 SiO₂ 的复合膜

Figure 10 The sketch of the passage of proton and methanol through the membranes

(a) PVDF-g-PSSA membrane; (b) the composite membranes with low content of SiO₂; (c) the composite membranes with high content of SiO₂^[23]

References

- Yi, B.-L. *Chin. J. Power Sources* **1998**, 22, 5 (in Chinese). (衣宝廉, 电源技术, **1998**, 22, 5.)
- Zhang, Z.-P.; Gu, L.-X. *Chin. Battery Ind.* **1999**, 4, 6 (in Chinese). (张子鹏, 顾利霞, 电池工业, **1999**, 4, 6.)
- Yi, B.-L. *Fuel Cell: Principle, Technique and Application*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, pp. 196~197 (in Chinese). (衣宝廉, 燃料电池—原理、技术和应用, 化学工业出版社, 北京, **2003**, pp. 196~197.)
- Samms, S. R.; Wasmus, S.; Savinell, F. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 4.
- Mikhailenko, S. D.; Zaidi, S. M.; Kaliaguine, S. *J. Polym. Sci., Part B* **2000**, 38, 1386.
- Drzewinski, M.; Macknight, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 4753.
- Linkous, C. A.; Anderson, H. R.; Kopitzke, R. W. *J. Hydrogen Energy* **1998**, 23, 525.
- Kadirgan, F.; Savadogo, O. *Russ. J. Electrochem.* **2004**, 40, 1141.
- Miyake, N.; Wainright, J. S.; Svinell, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A905.
- Jung, D. H.; Cho, S. Y.; Peck, D. H.; Shin, D. R.; Kim, J. S. *J. Power Sources* **2002**, 106, 173.
- Panero, S.; Ciuffa, F.; D'Epifano, A.; Ciuffa, F.; Scrosati, B. *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 2009.
- Chen, N.-P.; Hong, L. *Polymer* **2004**, 45, 2403.
- Navarra, M. A.; Materazzi, S.; Scrosati, B.; Panero, S. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1528.
- Prakash, G. K. S.; Marshall, C. S.; Wang, Q.-J.; Atti, A.;

- Pleynet, V.; Yang, B.; McGrath, K.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R.; Chun, W.; Valdez, T.; Surampudi, S. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1217.
- 15 Holmberg, S.; Lehtinen, T.; Näsman, J. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1309.
- 16 Qiu, X.-P.; Li, W.-Q.; Zhang, S.-C.; Liang, H.-Y.; Zhu, W.-T. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A917.
- 17 Shen, J.; Qiu, X.-P.; Li, Y.; Zhu, W.-T.; Chen, L.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *13*, 1187 (in Chinese).
(沈娟, 邱新平, 李勇, 朱文涛, 陈立泉, 化学学报, **2005**, *13*, 1187.)
- 18 Amarilla, J. M.; Rojas, R. M.; Rojo, J. M.; Cubillo, M. J.; Linares, A.; Acosta, J. L. *Solid State Ionics* **2000**, *127*, 133.
- 19 Hietala, S.; Koel, M.; Skou, E.; Eivind, S.; Matti, E.; Franciska, S. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1127.
- 20 Maria, G.; Ji, X.-L.; Li, X.-F.; Hampsey, J. E.; Lu, Y.-F. *J. Membr. Sci.* **2004**, *234*, 75.
- 21 Gieke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *J. Polym. Sci., Part B* **1981**, *19*, 1687.
- 22 Libby, B.; Smyrl, W. H.; Cussler, E. L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A197.
- 23 Shen, J. *M.S. Thesis*, Tsinghua University, Beijing, **2004** (in Chinese).
(沈娟, 清华大学, 硕士论文, 北京, **2004**.)

(A0607213 YANG, X.; FAN, Y. Y.)