

水蒸气诱导法制备 PVDF 基多孔质子交换膜

刘澜涛, 刘芳*, 郭贵宝

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 采用水蒸气诱导成膜法制备聚偏氟乙烯 (PVDF) 共混羟甲基三聚氰胺 (MF) 磷酸质子交换膜 (PA/PVDF-MF-x)。研究了 MF 的掺杂比例对质子交换膜的结构及性能的影响。实验表明, MF 的加入提高了 PA/PVDF-MF-x 膜的质子传导能力。PA/PVDF-MF-16 膜在 200℃ 的质量损失为 14%, 表现出较好的热稳定性; 其在 25℃ 下拉伸强度为 8.1 MPa, 酸掺杂率为 265%, 在 140℃ 无额外增湿时质子电导率为 42 mS/cm, 单电池测试开路电压为 0.83 V, 最大功率密度达到 265.2 mW/cm², 具有高温低湿条件下良好的应用前景。

关键词: 质子交换膜; 聚偏氟乙烯; 水蒸气诱导; 三聚氰胺; 多聚甲醛

中图分类号: TQ316.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0134-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.025

Preparation of PVDF-based porous proton exchange membranes via water vapor induction method

LIU Lan-tao, LIU Fang*, GUO Gui-bao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) blended hydroxymethylmelamine (MF) phosphate proton exchange membrane (PA/PVDF-MF-x) is prepared via steam induced film-forming method. The influence of MF doping ratio on the structure and properties of proton exchange membrane is studied. It is indicated by the experiment that the addition of MF improves the proton conductivity of PA/PVDF-MF-x membrane. PA/PVDF-MF-16 membrane suffers a mass loss of 14% at 200℃, presenting a good thermal stability. Its tensile strength at 25℃ is 8.1 MPa, its acid doping rate is 265%, and its proton conductivity is 42 mS/cm at 140℃ without additional humidity. The open circuit voltage of single cell installed with PA/PVDF-MF-16 membrane is 0.83 V, and the maximum power density reaches 265.2 mW/cm², which exhibits good application prospect under high temperature and low humidity conditions.

Key words: proton exchange membrane; polyvinylidene fluoride; water vapor induction; melamine; polyformaldehyde

质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 具有效率高、对环境友好、室温启动快和寿命长等优势, 适合用于家庭分布式电力供应、车载以及便携式动力源, 因此备受人们关注^[1]。质子交换膜 (PEM) 是质子交换膜燃料电池中的核心部件, 通常为多孔薄膜^[2], 理想的膜材料需具备质子迁移和传导通道, 以提供较高的质子导电性; 同时还起到隔绝电子, 防止电池的阳极和阴极反应物之间交叉泄露的作用^[3]。目前商业应用最多的主要是杜邦公司生产的全氟磺酸质子交换膜, 由于其分子支链上具有较多的磺酸基团^[4], 所以具有较好的质子电导率。但是磺酸型质子交换膜在使用过程中也会出现一些问题, 如高温时膜内的水分容易蒸发, 磺酸根脱落, 膜易发生化学降解而降低其质子传导性, 并且单体合成困难, 制作成本较高^[5]。

为了解决磺酸根的脱落问题, 研究人员选用磷

酸作为质子传导载体, 磷酸具有较高的稳定性, 高温无水环境下也具有较高的电导率^[6]。目前把磷酸应用于质子交换膜的方式有: 交联、掺杂、接枝等方法^[7]。其中, 磷酸掺杂型高温质子交换膜由于制备工艺简单而备受人们青睐。通常, 用于掺杂磷酸的聚合物需要满足以下要求: ①聚合物分子链结构中带有醚、亚胺、酰胺、咪唑等具有碱性的基团或支链^[8], 能够与磷酸形成酸碱对, 以此吸附磷酸来防止磷酸的流失; ②具有很好的耐化学腐蚀性、机械性能、尺寸稳定性和耐热性等性质。

Geng 等^[9]使用蒸气诱导相分离法 (VIPS) 制备了海绵状多孔聚苯并咪唑掺杂磷酸质子交换膜, 其在 180℃ 下质子电导率高达 70.8 mS/cm, 但是聚苯并咪唑溶解性较差, 难以加工成膜^[10]。

PVDF 具有良好的化学稳定性、成膜性好等优良性能, 在质子交换膜领域得到广泛的应用^[11]。三

收稿日期: 2024-11-11; 修回日期: 2025-06-26

基金项目: 内蒙古自然科学基金项目 (2021MS05013)

作者简介: 刘澜涛 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为质子交换膜, 1037816832@qq.com; 刘芳 (1995-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为高分子物理与化学, 通讯联系人, liuf5483@163.com。

聚氰胺(M)含有大量的氨基^[12],可以作为质子供体和受体,与磷酸共同组成氢键网络,还可以与磷酸形成三聚氰胺磷酸盐^[13],牢牢地吸附磷酸。三聚氰胺和甲醛(F)生成的羟甲基三聚氰胺^[14],含有大量的羟基和亚氨基,可以促进膜中氢键的形成。

本研究以 PVDF 为基体,通过共混羟甲基三聚氰胺,经磷酸掺杂后使用水蒸气诱导成膜法^[15]制备海绵状多孔 PVDF 共混 MF 磷酸质子交换膜。其中,羟甲基三聚氰胺由三聚氰胺和甲醛反应生成。通过各种手段表征共混膜的结构和形貌,并对膜的磷酸掺杂率、机械性能、热稳定性、质子传导率和单电池性能进行测试。通过与纯 PVDF 掺杂磷酸膜对比,探究 MF 的掺杂比例对共混膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

聚偏氟乙烯(PVDF)粉体,上海三爱富新材料科技有限公司生产;三聚氰胺(Melamine, M)、二甲基乙酰胺(DMAc)、磷酸(PA, 85%)、多聚甲醛、乙二醇(AR, ≥98%),采购自 Aladdin; Nafion 乳液(质量分数 5%)、Pt-Ru/C (Pt-Ru 的质量分数为 30%, Pt 和 Ru 的质量比为 1:1)、Pt/C (Pt 的质量分数为 10%),上海何森电气有限公司生产;碳纸(TGPh-120),日本 Toray 有限公司生产;蒸馏水,实验室自制。

1.2 实验仪器

Spectrum 3 型傅里叶红外变换光谱仪,美国尼高力公司生产;AX2202ZH/E 型天平,美国奥豪斯仪器公司生产;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、DZF-6050B 型真空干燥箱、SHZ-D 型循环水式多用真空泵,上海标和仪器有限公司生产;Apreo 2S 场发射扫描电子显微镜,美国赛默飞公司生产;HD-B609B-S 型强度拉伸试验机,海达国际仪器有限公司生产;SB-80 型超声波清洗器,宁波新芝生物科技股份有限公司生产;CHI760E 型电化学工作站,上海辰华仪器公司生产;DHS-200 型恒温恒湿试验箱,北京雅士林仪器设备有限公司生产。

2 PA/PVDF-MF-x 膜的制备

在反应开始之前,将所有用于反应的仪器放置在 100℃ 的烘箱中干燥 30 min,以去除仪器中可能存在的水分,自然冷却到室温后待用。

称取 0.5 g PVDF 溶于 5 mL DMAc 中,搅拌均匀,记作 PVDF 溶液。按照摩尔比为 1:3.7 称取 M 和 F 后溶解于 10 mL DMAc 中,记作 MF 溶液。将

装有 MF 溶液的两口烧瓶置于 150℃ 下的恒温磁力搅拌器中搅拌 10 min。然后将搅拌好的 MF 溶液加到 PVDF 溶液里,在 150℃ 下混合搅拌,随着反应进行,混合物从透明逐渐变为不透明的、乳白色的混合物。搅拌结束后将烧瓶中的混合物倒入自制的玻璃模具中,放入 70℃ 的真空干燥箱中干燥 110 min 挥发掉多余的溶剂,后将玻璃模具取出并立即放入事先准备好的 70℃、70% RH 的恒温恒湿箱中进行水蒸气诱导处理。待反应 40 min 后,将模具整体浸入蒸馏水中 24 h 后完成脱模和固化,同时去除膜中残留的溶剂。将膜取出放在常温下自然晾干,得到 PVDF-MF-x 膜,其中, x 为 MF 在膜中的质量占比。30℃ 下,将 PVDF-MF-x 膜在浓度为 85% 的磷酸中浸泡 24 h,取出擦净表面的酸液,得到 PA/PVDF-MF-x 膜。

3 测试方法

3.1 化学结构表征

使用傅里叶变换红外光谱仪表征单体和复合膜的结构,量程范围为 400~4 000 cm⁻¹;通过扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDS)表征单体和复合膜的结构及形貌。

3.2 复合膜的性能测试

3.2.1 机械强度测试

使用 HD-B609B-S 型拉力机对复合膜进行机械强度测试。测试条件:拉伸速度为 2 mm/min,测试温度为 25℃,相对湿度(RH)为 30%±5%,膜的尺寸为 10 mm×20 mm,膜的厚度为 0.2~0.3 mm。每个样品测试 3 次求其平均值,膜的拉伸强度计算公式为:

$$\delta t = P/(bd) \quad (1)$$

其中, δt 为膜拉伸强度, MPa; P 为膜承受拉力的最大负荷, N; b 为所测试膜拉伸前的宽度, mm; d 为所测试膜拉伸前的厚度, mm。

3.2.2 热稳定性测试

使用 HTG-1 型热重分析仪以 10℃/min 的升温速率在室温至 600℃ 及氮气条件下测试膜的热稳定性。

3.2.3 磷酸掺杂率计算

磷酸掺杂率(AU)的计算方法如下:将尺寸为 1 cm×2 cm 的膜样品称重,测量磷酸掺杂前后的质量。AU 的计算公式为:

$$AU = [(W_w - W_d)/W_d] \times 100\% \quad (2)$$

其中: W_d 、 W_w 分别为磷酸掺杂前、后样品的质量, mg。

3.2.4 电导率测试

利用电化学工作站通过交流阻抗法测量膜的质子电导率。扫描频率范围为 1 Hz~1 MHz, 交流振幅 10 mV。分别在 20、50、80、110、140℃, 无额外加湿条件下记录电阻(R)。在阻抗谱图中, 曲线的线性部分与横轴的交点代表膜的电阻 R 。电导率计算公式为:

$$\sigma = L/(R \times A) \quad (3)$$

其中, σ 为膜的电导率, S/cm; L 为膜的厚度, cm; A 为膜的测试面积, cm²; R 为测试得到膜的阻抗, Ω 。

3.2.5 单电池性能测试

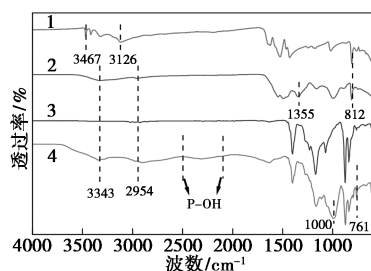
膜电极(MEA)是燃料电池的关键组成部分, 其制备方法如下: 分别采用 Pt-Ru/C(Pt-Ru 的总质量分数为 30%, Pt 与 Ru 的摩尔比为 1:1)、Pt/C(10%, Pt 的质量分数)为膜电极的阳极和阴极催化剂, 通过添加适量的 5% Nafion 乳液和 20% 的乙二醇, 并在室温下充分搅拌均匀分别制成阳极和阴极催化剂浆料, 并将其分别均匀涂布在 TGPh-120 碳纸上构成阳极和阴极, 阳极和阴极的催化剂载量均为 4 mg/cm²。将膜样品置于阳极和阴极之间形成膜电极, 过程无需热压处理, 所有膜电极的有效尺寸均为 2 cm×2 cm。

燃料电池的测试步骤如下: 将膜电极固定在模具中, 组装成单电池, 并在 40、90、140℃ 条件下, 利用电化学工作站对单电池的性能进行测试。使用 LSV 线性扫描伏安法测定电池的电流密度与电位、电流密度与功率密度的关系。在试验中, 氢气以 0.2 L/min 的流速输入阳极, 阴极则露置于空气中。

4 结果与讨论

4.1 结构表征

利用傅里叶红外变换光谱仪对膜的结构进行表征, 单体、MF、PVDF 膜、复合膜及添加物的红外光谱如图 1 所示。



1—M; 2—MF; 3—PVDF; 4—PA/PVDF-MF-16

图 1 单体、PVDF 膜和 PA/PVDF-MF 复合膜的红外光谱图

在 MF 的红外谱图中, 812 cm⁻¹ 处的特征峰属于三嗪环的环振动和变形振动^[16], 3 126~3 467 cm⁻¹ 处的峰属于三聚氰胺骨架的伸缩和变形振动。在 MF 的红外谱图中, 3 126~3 467 cm⁻¹ 处的红外特征峰均消失, 仅留下 1 个 3 343~3 400 cm⁻¹ 较宽范围的峰, 属于—N—H。而在 2 954 cm⁻¹ 和 1 355 cm⁻¹ 处的峰则属于 C—H 的伸缩振动和弯曲振动, 说明三聚氰胺发生了羟甲基反应^[17]。在 PA/PVDF-MF-16 膜的红外谱图中可以看到, 与纯 PVDF 膜相比, PA/PVDF-MF-16 膜在 761 cm⁻¹ 处增加了三嗪环的红外特征峰, 但发生了红移, 可能是 PVDF 与 MF 共混后形成了氢键导致^[18], 在 3 343 cm⁻¹ 处同样出现了属于—N—H 的峰, 说明三嗪环和亚氨基被成功掺杂进了膜中。1 000 cm⁻¹ 附近出现的峰是 P=O 的特征吸收峰, 2 100~2 500 cm⁻¹ 处出现 1 个较宽的吸收峰, 这是属于 P—OH 的振动吸收峰^[19], 说明膜内成功引入磷酸。

为了探究磷酸对质子膜微观形态的影响, 对比了没有掺杂磷酸复合膜和掺杂磷酸复合膜的形貌, 以 PVDF-MF-16 膜和 PA/PVDF-MF-16 膜为例, 图 2 为 2 种复合膜的 SEM 图。

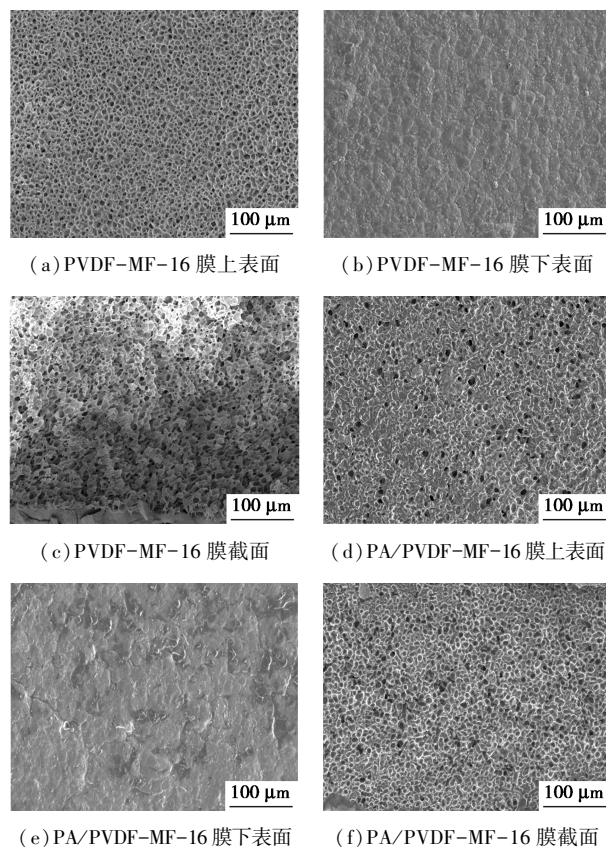
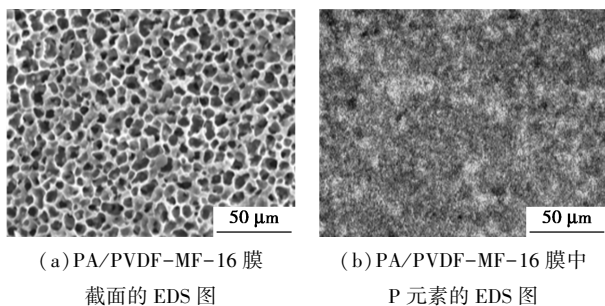


图 2 PVDF-MF 膜和 PA/PVDF-MF 膜的 SEM 图

图 2(a)~(c) 分别是 PVDF-MF-16 膜的上表

面、下表面和截面在显微镜下观察到的图像,由图 2(c)可以看出,在水蒸气作为凝固浴的条件下,PVDF 膜最终形成了非对称的海绵状结构,其上表面和截面形成了大量的微孔结构,而下表面因为蒸气浴中的水蒸气并未彻底浸入膜低层就随着溶剂一起蒸发,所以形成了相对致密的结构,这有助于降低燃料和氧化剂的交叉泄露^[20]。图 2(d)~(f)则分别是 PA/PVDF-MF-16 膜的上表面、下表面和截面的图像,可以看到,PVDF-MF-16 膜经过磷酸浸泡后,膜内的孔洞均被磷酸填充,黑色的空隙则是因为 SEM 测试前膜内需要清除水分导致磷酸收缩后形成。

图 3 为 PA/PVDF-MF-16 膜截面的 EDS 图,可以看到 P、N 元素在复合膜中均匀分布,没有明显的局部聚集现象,说明 MF 在复合膜中分布均匀。从而可以得出磷酸和 MF 成功地掺杂到复合膜中的结论,与红外光谱中所得出的结论相一致。



(c) PA/PVDF-MF-16 膜中 N 元素的 EDS 图

图 3 PA/PVDF-MF-16 膜截面 EDS 图像

4.2 磷酸掺杂率

PA/PVDF-MF-x 膜的磷酸掺杂率如表 1 所示。

表 1 PA/PVDF-MF-x 膜的磷酸掺杂率

| 膜样品 | 磷酸掺杂率/% |
|---------------|---------|
| PA/PVDF-MF-0 | 305 |
| PA/PVDF-MF-10 | 286 |
| PA/PVDF-MF-12 | 279 |
| PA/PVDF-MF-14 | 271 |
| PA/PVDF-MF-16 | 265 |

从表 1 可以看到,复合膜的磷酸掺杂率在

265%~305% 范围。磷酸的掺杂总量不变,随着 MF 含量的增加,磷酸掺杂率降低。在 30℃ 条件下,复合膜在 85% 磷酸中浸泡 24 h 后,膜内的磷酸掺杂率达到了 305%,说明海绵状多孔结构有利于吸收过量的磷酸,证明制备的复合膜具有连通的孔和超薄的孔壁。

4.3 机械性能

PVDF-MF-x 膜和 PA/PVDF-MF-x 膜的抗拉强度和断裂伸长率如表 2、表 3 所示。

表 2 PVDF-MF-x 膜的抗拉强度和断裂伸长率

| 膜 | 拉伸强度/MPa | 伸长率/% |
|------------|----------|-------|
| PVDF-MF-0 | 25.6 | 15.8 |
| PVDF-MF-10 | 18.4 | 11.7 |
| PVDF-MF-12 | 16.9 | 10.9 |
| PVDF-MF-14 | 15.5 | 9.6 |
| PVDF-MF-16 | 13.2 | 8.3 |

表 3 PA/PVDF-MF-x 膜的抗拉强度和断裂伸长率

| 膜 | 拉伸强度/MPa | 伸长率/% |
|---------------|----------|-------|
| PA/PVDF-MF-0 | 15.7 | 28.5 |
| PA/PVDF-MF-10 | 11.3 | 23.2 |
| PA/PVDF-MF-12 | 10.4 | 21.4 |
| PA/PVDF-MF-14 | 9.5 | 19.6 |
| PA/PVDF-MF-16 | 8.1 | 16.8 |

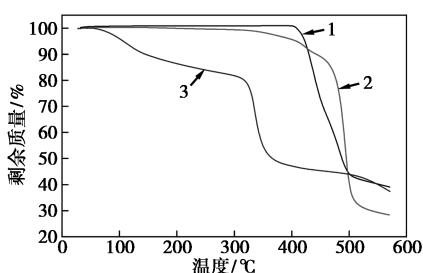
如表 2 所示,PVDF-MF-x 膜的拉伸强度在 13.2~25.6 MPa 范围内,而且随着添加物含量的增加,PVDF-MF-x 膜的拉伸强度逐渐降低。这是由于 MF 的加入降低了 PVDF 的结晶度,使复合膜的结构变得更加松散导致^[21]。另外,其断裂伸长率在 8.3%~15.8% 范围内,随着 MF 含量的增加,复合膜的断裂伸长率也随之降低。

如表 3 所示,PA/PVDF-MF-x 膜的拉伸强度在 8.1~15.7 MPa 范围,与未掺杂磷酸的膜相比,各种组成的 PA/PVDF-MF-x 膜的拉伸强度均发生下降,但断裂伸长率有所提升,在 16.8%~28.5% 范围。这是由于磷酸对 PVDF 具有一定的增塑效应^[22],使得磷酸掺杂膜的断裂伸长率得到增加。综上所述,磷酸的引入降低了膜的力学性能,但提升了膜的断裂伸长率。

4.4 热稳定性

以 10℃/min 的速率从室温升温至 600℃,在氮气条件下使用热重分析仪测定膜的热稳定性。纯

PVDF 膜和 PVDF-MF-16 复合膜、PA/PVDF-MF-16 掺杂复合膜的热重曲线如图 4 所示。



1—PVDF 膜;2—PVDF-MF-16 膜;3—PA/PVDF-MF-16 膜

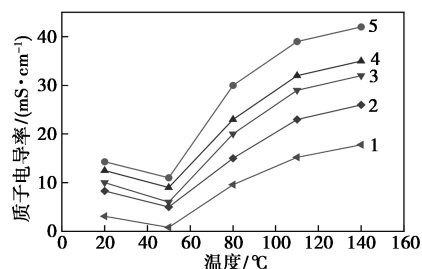
图 4 PVDF 膜及其复合膜的热重分析

从图 4 中可以看出,纯 PVDF 膜从 420℃ 开始有较大的质量损失,说明 PVDF 主链的热裂解温度较高^[23],PVDF-MF-16 复合膜在 100~350℃ 之间质量减少约 5%,可能是由于 MF 凝胶时一些未反应的官能团末梢在高温下分解所导致^[14]。从 350℃ 开始,三嗪环开始退化分解^[24]。从 PA/PVDF-MF-16 掺杂复合膜的失重曲线可以看出,第一个热失重过程为从 50℃ 开始到 130℃ 时约 10% 的质量损失,这是由于膜中磷酸所含的水分子蒸发和凝胶末梢基团共同导致的。第二个热失重过程在 150~300℃ 间,为凝胶末梢基团分解和磷酸缩聚成为焦磷酸的共同结果^[25]。而随着温度的升高,磷酸的缩合将会持续进行,因此 300~350℃ 间的热失重可归因于磷酸的进一步缩合形成了偏磷酸^[26]。热重测试结果表明,PA/PVDF-MF-16 膜在 200℃ 时的质量损失为 14%,热稳定性能良好,能够满足 PEMFC 的使用要求。

4.5 质子电导率

在高温低湿的环境中,优良的质子电导率是确保质子交换膜能够在高温 PEM 燃料电池中应用的关键因素之一。在 20~140℃、无额外增湿条件下,PA/PVDF-MF-x 膜的质子电导率随温度变化如图 5 所示。从图 5 中可以看出,各种膜的质子电导率基本上随温度的升高而增大,50℃ 时电导率的下降是由于膜中水分蒸发造成的。温度的升高加快了 PA/PVDF-MF-x 膜中磷酸自电离的速度和主链的运动速度,使得质子迁移速率加快^[27]。当 MF 的掺杂量在 0%~16% 时,随着 MF 在膜中质量分数的增加,PA/PVDF-MF-x 膜的质子电导率也在增加。140℃ 时,PA/PVDF-MF-16 膜的质子电导率达到了 42 mS/cm,是 PA/PVDF-MF-0 膜(17.8 mS/cm)的 2.35 倍。这是由于磷酸是一种两性酸,既是质子供

体又是质子受体,MF 上的碱性基团与膜中掺杂的磷酸形成酸碱对质子载体位点,能创建更多的质子传递通道^[28],加快膜在高温下的质子传导,提高 PA/PVDF-MF-x 复合膜的质子电导率。

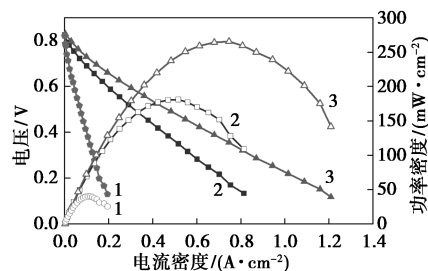


1—PA/PVDF-MF-0 膜;2—PA/PVDF-MF-10 膜;
3—PA/PVDF-MF-12 膜;4—PA/PVDF-MF-14 膜;
5—PA/PVDF-MF-16 膜

图 5 不同温度下不同组成掺杂复合膜的质子电导率

4.6 氢/空燃料单电池性能测试

将 PA/PVDF-MF-16 膜分别在 40、90、140℃ 下进行单电池性能测试,膜的极化和功率密度曲线如图 6 所示。由图可知,PA/PVDF-MF-16 膜的开路电压为 0.83 V,在 40、90、140℃ 下,复合膜的电池的功率密度分别达到了 40.2、180.8、265.2 mW/cm²,具备高温无水条件下的使用能力。



1—40℃;2—90℃;3—140℃

图 6 PA/PVDF-MF-16 膜的单电池性能

5 结论

本研究将羟甲基三聚氰胺共混到 PVDF 中,利用水蒸气诱导成膜法制备了磷酸掺杂的非对称多孔海绵状 PA/PVDF-MF-x 复合膜。共混掺杂 MF 大大提高了纯 PVDF 掺杂磷酸多孔复合膜在高温条件下的质子电导率,当 MF 在膜中的质量分数达到 16% 时,磷酸掺杂后的复合膜质子电导率在 140℃ 时可以达到 42 mS/cm,是纯 PVDF 掺杂磷酸多孔膜的 2.35 倍。由该膜组装而成的氢/空燃料单电池同样表现出了较好的电池性能,在 140℃、无额外

增湿条件下单电池功率密度达到 265.2 mW/cm^2 。该膜制备工艺简单、成本低,有望在实际生产中得到应用。

参考文献

- [1] Tellez-Cruz M M, Escorihuela J, Solorza-Feria O, *et al.* Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs): Advances and challenges [J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3064.
- [2] Liu L, Li H, Avgouropoulos G. A review of porous polytetrafluoroethylene reinforced sulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 501–527.
- [3] Parekh A. Recent developments of proton exchange membranes for PEMFC: A review [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2022, 10: 956132.
- [4] Okonkwo P C, Belgacem I B, Emori W, *et al.* Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(55): 27956–27973.
- [5] Du Z, Liu Q, Wang X, *et al.* Performance investigation on a coaxial-nozzle ejector for PEMFC hydrogen recirculation system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(76): 38026–38039.
- [6] Mamlouk M, Scott K. A boron phosphate-phosphoric acid composite membrane for medium temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 290–298.
- [7] 李杰, 姬佳奇, 李柯达, 等. 燃料电池高温质子交换膜的研究进展 [J]. *工程研究——跨学科视野中的工程*, 2023, 15(5): 424–445.
- [8] 钱威. 聚硅氧烷膦酸接枝 PBI 高温质子交换膜的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [9] Geng K, Tang H, Ju Q, *et al.* Symmetric sponge-like porous polybenzimidazole membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118981.
- [10] Li Q, Jensen J O, Savinell R F, *et al.* High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5): 449–477.
- [11] Wu Y, Li Y, Wang Y, *et al.* Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64: 62–84.
- [12] Liu F, Hashim N A, Liu Y, *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1): 1–27.
- [13] 李来丙, 孙增印. 三聚氰胺磷酸盐的绿色合成及阻燃性研究 [J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(8): 112–117.
- [14] Nakanishi Y, Hara Y, Sakuma W, *et al.* Colorless transparent melamine-formaldehyde aerogels for thermal insulation [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(1): 49–54.
- [15] Zou W, Pattelli L, Guo J, *et al.* Biomimetic polymer film with brilliant brightness using a one-step water vapor-induced phase separation method [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(23): 1808885.
- [16] Ren H, Zhu J, Bi Y, *et al.* Rapid fabrication of low density melamine-formaldehyde aerogels [J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(2): 351–358.
- [17] 尚承伟. 三聚氰胺—甲醛 (MF) 气凝胶的制备及其改性的研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2010.
- [18] 周玲. 三聚氰胺及其类似物红外、拉曼和 SERS 的理论解析 [D]. 武汉: 湖北大学, 2014.
- [19] 项婧雯. 基于酸碱对的膦酸基高温质子交换膜的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [20] 冯凯敏, 王丽华, 韩旭彤. 水蒸气诱导相分离法制备聚苯并咪唑多孔膜 [J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(1): 51–60.
- [21] Huang R, Xu R, Zhang J, *et al.* PVDF-HFP-SN-based gel polymer electrolyte for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Nano Research*, 2023, 16(7): 9480–9487.
- [22] 崔莹鹤. 基于接枝/交联改性氨基型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备与性能研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2022.
- [23] Guo Z, Xu X, Xiang Y, *et al.* New anhydrous proton exchange membranes for high-temperature fuel cells based on PVDF-PVP blended polymers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 148–155.
- [24] 易东, 刘秘, 周贵方, 等. 苯酚-三聚氰胺-甲醛气凝胶的制备与表征研究 [J]. *功能材料*, 2017, 48(4): 4141–4144.
- [25] 王江. PVDF-HFP 改性含氮多膦酸聚硅氧烷质子交换膜的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [26] 贾普友. 蓖麻油基磷酸酯类阻燃型塑料增塑剂的合成和性能研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2016.
- [27] 张琪, 陆婕妤, 钟璟, 等. ABPBI/SPEEK 高温质子交换复合膜的制备与表征 [J]. *现代化工*, 2024, 44(2): 91–96.
- [28] Hao X, Li Z, Xiao M, *et al.* Intermolecular acid-base-pairs containing poly(p-terphenyl-co-isatin piperidinium) for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2024, 7(3): e12621. ■