

SPEEK/PANI/PWA 复合质子交换膜的制备及性能

倪红军, 裴一, 张庆廷, 赵敬, 汪兴兴, 黄明宇

(南通大学机械工程学院, 江苏南通 226019)

摘要:为了解决 Nafion 膜甲醇渗透的问题,以聚醚醚酮(PEEK)、聚苯胺(PANI)和磷钨酸(PWA)为原料,采用流延制膜法制备了 SPEEK/PANI/PWA 复合质子交换膜,并通过 X-射线衍射(XRD)、红外光谱分析(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)等对其组织和结构进行了表征,利用紫外可见分光光度计、电化学工作站和气相色谱仪等对其性能进行了测试。研究表明,与 SPEEK/PANI 和 SPEEK/PWA 复合质子交换膜相比,SPEEK/PANI/PWA 复合质子交换膜的综合性能有很大改善,可作为 DMFC 用质子交换膜。

关键词:SPEEK/PANI/PWA 复合质子交换膜;直接甲醇燃料电池;渗透;质子导率

中图分类号:TK91

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0072-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.017

Preparation and performances of SPEEK/PANI/PWA composite proton exchange membranes

NI Hong-jun, PEI Yi, ZHANG Qing-ting, ZHAO Jing, WANG Xing-xing, HUANG Ming-yu

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: To solve the problem of the methanol crossover of proton exchange membranes (PEMs) for direct methanol fuel cell (DMFC), SPEEK/PANI/PWA composite PEMs are prepared by solution casting method. The raw materials are poly(ether ether ketone) (PEEK), polyaniline (PANI) and phosphotungstic acid (PWA). X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), UV-vis spectrophotometer, electrochemical workstation and gas chromatograph are employed to analyze the microstructure and performances. Compared with SPEEK/PANI composite PEMs and SPEEK/PWA composite PEMs, SPEEK/PANI/PWA composite PEMs exhibit improved performance, which suggests that it can be used as a promising candidate for PEM applications in DMFC.

Key words: SPEEK/PANI/PWA composite proton exchange membranes; direct methanol fuel cell; methanol permeability; proton conductivity

直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)中广泛使用的是以杜邦公司生产的 Nafion 膜为代表的全氟磺酸质子交换膜,具有优异的电化学性能,较强的化学和机械稳定性,但存在成本高和甲醇渗透严重等缺点^[1]。因此,研制 Nafion 取代膜成为当前 DMFC 领域的研究热点之一。磺化聚醚醚酮(sulfonated polyetheretherketone, SPEEK)以其较高的质子导率、阻醇性能有望替代 Nafion 膜作为 DMFC 质子交换膜,但是 SPEEK 仍面临着如何平衡质子导率和尺寸稳定性的问题,这在很大程度上取决于聚醚醚酮的磺化程度,高磺化度的 SPEEK 膜在高温工作时会发生溶胀并最终导致膜在水中溶解^[2]。因此,采用交联、杂化及复合等方法对 SPEEK 膜进行改性可进一步提高膜的性能。H. W. Zhang 等^[3]采用溶胶-凝胶法制备了 SPEEK/SiO₂/ZrP(80/10/10)复合质子交换膜,该膜的甲醇渗透

率为 $2.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 低于 SPEEK 膜和 Nafion117 膜,用该膜制成的直接甲醇燃料电池,在电流密度为 $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,其功率密度可达 $18.7 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。Y. Zhang 等^[4]制备的 SPEEK/ZrO₂ 复合膜中 ZrO₂ 颗粒呈网格状分布,ZrO₂ 的添加降低了膜的导电性,但提高了膜的透过选择性。S. G. Feng 等^[5]制备了 SPEEK/SiO₂ 复合膜,该膜在有机无机相之间形成了共价键,从而使膜的甲醇溶胀比和吸水率更低。杨武斌等^[6]首次制备了一种磷钨酸/二氧化硅/磺化聚醚醚酮(PWA/SiO₂/SPEEK)复合膜,二氧化硅和磷钨酸以无定形状态均匀分散于复合膜中。该复合膜阻醇性能优于 Nafion115,质子导电性能随着温度的提高有所增加,且制备方法简单。

笔者将 SPEEK、PANI 和 PWA 三者复合,制备了 SPEEK/PANI/PWA 复合质子交换膜,并对新型复合膜进行了表征。

收稿日期:2015-04-25

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号);江苏高校科研成果产业化推进工程项目(JHB2012-45);南通市应用研究计划项目(BK2014052、BK2014053)

作者简介:倪红军(1965-),博士,教授,研究方向为燃料电池及其关键零部件材料,ni_hj@ntu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验材料

Nafion117 膜(质量分数为 5%)、聚四氟乙烯乳液(质量分数为 60%)、Nafion117 膜(183 μm), 杜邦公司生产; 聚醚酮酮粉料(450PF), 上海汇普工业化学品有限公司生产; 聚苯胺(PANI, 本征态), 成都有机化学有限公司生产; 磷钨酸(PWA, 化学纯)、浓硫酸(分析纯)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 上海化学试剂公司生产。

1.2 膜制备

利用浓硫酸对 PEEK 进行磺化, 磺化时间为 2 h, 制得的 SPEEK 磺化度为 59.11%。将 SPEEK、PANI 分别溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP) 中。分别称取含有 SPEEK 和 PANI 的 NMP 溶液、PWA, 将三者按不同质量配比混合, 在室温下搅拌 1.5 h, 使他们充分混合均匀, 得到均一的制膜液。在玻璃板池内流延成膜, 自然状态下干燥数日后, 转移至 60℃ 的真空干燥箱内干燥 24 h 成膜, 自然冷却至室温后, 浸入去离子水中揭下。在室温下将膜在 1 mol/L 的 H_2SO_4 水溶液中浸渍 24 h, 取出后再用去离子水多次洗涤, 浸泡在去离子水中待用。

1.3 膜表征

1.3.1 X-射线衍射

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2200/PC X 射线衍射仪, 辐射管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 20 ~ 80°, 扫描分辨率为 0.02°。根据衍射图谱分析膜的成分、晶体结构和晶体的大小等。

1.3.2 红外光谱

采用美国 Thermo 公司生产的 NICOLET380 的傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), 扫描范围为 1 800 ~ 400 cm^{-1} 。试样采用薄膜法制备。根据谱图分析确定聚合物中所含有的官能团及其相互作用。

1.3.3 扫描电子显微镜

采用日本 HITACHI 公司生产的 S-3400N 扫描电子显微镜对复合膜的表面进行扫描分析, 分析膜表面微观形貌。

1.3.4 热稳定性测试

采用瑞士梅特勒托利多仪器公司生产的 TGA/SDTA851e 型热重/差热同步分析仪进行热重分析(Thermogravimetric analyses, TGA), 研究聚合物的热稳定性。

1.3.5 紫外-可见光谱测试

复合膜中 PWA 的稳定性可以用流失率(B)来表示^[7]。采用日本岛津公司的 UV-3600 紫外-可见分光光度计测定水中 PWA 含量。计算式为:

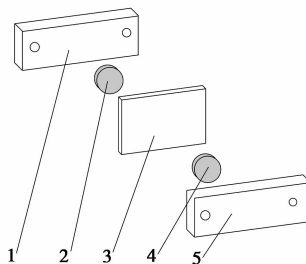
$$B = m_{\text{PWA in water}} / m_{\text{PWA in composite membrane}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.6 质子导率测定

PEM 质子导率采用交流阻抗的测定方法进行测定^[8], 如图 1 所示。测试条件为室温, 相对湿度为 100%^[9]。质子导率计算式为:

$$\sigma = L / R_m A \quad (2)$$

式中, L 为膜的厚度, cm; A 为膜的导电面积, cm^2 ; R_m 为膜的电阻。



1—PTFE 板; 2—不锈钢板; 3—PEM; 4—不锈钢板; 5—PTFE 板

图 1 质子电导率测试夹具简图

1.3.7 甲醇渗透率测定

用自制的甲醇渗透装置测定甲醇渗透率 P (cm^2/s)^[10]。甲醇渗透装置由 2 个对称的半室构成, 如图 2 所示。膜夹在 2 个半室之间, 开始时, I 室中加入 20% 的甲醇/水溶液, II 室中加入相同体积的去离子水。开启磁力搅拌器, 使 I、II 室内的溶液在搅拌下混合均匀, 同时减小膜两侧的浓差极化。从 II 室中定时取样, 时间间隔依次为 15 min, 用日本岛津公司 GC-2014 气相色谱分析 II 室中甲醇浓度随时间的变化, 以甲醇浓度变化对时间作图, 得一直线, P 可由直线斜率 slope 求得:

$$P = \text{slope} \times [(V_B \times L) / (A \times C_A)] \quad (3)$$

式中, V_B 是 II 室的容积, cm^3 ; L 为膜厚, cm; A 是膜面积, cm^2 ; C_A 是用来测试的 I 室的甲醇浓度。

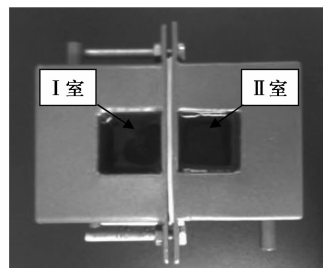
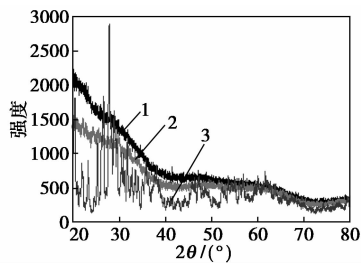


图 2 甲醇渗透测试装置图

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

SPEEK/PANI/PWA 复合质子交换膜和 PWA 粉末的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可知,PWA 在 28°有尖锐的衍射峰,在其他角度也有小的衍射峰,说明 PWA 是晶态结构的;SPEEK/PANI/PWA 复合质子交换膜无衍射峰,说明 PWA 在复合膜中的衍射峰消失,PWA 是以无定形态存在于复合膜中。

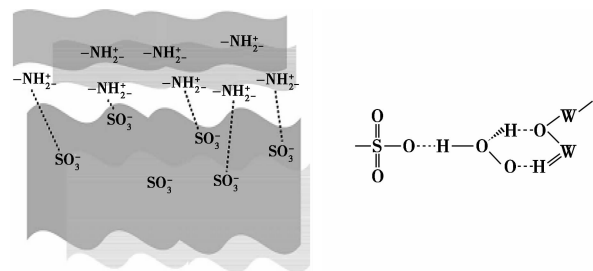


1—SPEEK/PANI/PWA 80:5:15;
2—SPEEK/PANI/PWA 70:10:20;3—PWA

图 3 SPEEK/PANI/PWA 复合膜和 PWA 粉末的 XRD 谱图

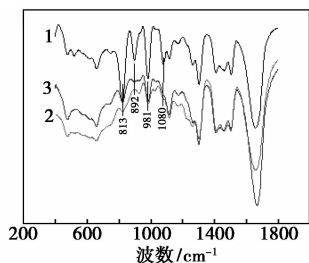
2.2 红外光谱分析

SPEEK 的酸性磺酸基与 PANI 的碱性胺基之间形成氢键已被许多研究者证实^[11-13],氢键形成过程及结构如图 4(a)所示^[11,15]。



(a)SPEEK 与 PANI 间的氢键 (b)SPEEK 与 PWA 间的氢键

图 4 SPEEK 与 PANI、PWA 间的相互作用



1—PWA;2—SPEEK/PWA;3—SPEEK/PANI/PWA

图 5 PWA、SPEEK/PWA 和 SPEEK/PANI/PWA 的 FT-IR 谱图

PWA、SPEEK/PWA 和 SPEEK/PANI/PWA 的

FT-IR 谱图如图 5 所示。由图 5 可知,PWA 的 4 个特征吸收峰分别为 1 080 cm^{-1} (P—O)、981 cm^{-1} (W—O_d)、892 cm^{-1} (W—O_b—W) 和 813 cm^{-1} (W—O_c—W)。在 SPEEK/PWA 和 SPEEK/PANI/PWA 的红外光谱图中,也存在 PWA 的特征吸收峰,只不过有的特征峰产生了红移,原因是 PWA 分子与 SPEEK 中的磺酸基团产生氢键[见图 4(b)]所致^[14]。

2.3 复合膜的表面形貌

SPEEK/PANI/PWA(60:15:25)复合质子交换膜的表面形貌图如图 6 所示。由图 6 可知,膜表面没有气孔,PANI 颗粒较均匀地分散在 SPEEK 基体中,PWA 被 SPEEK 很好地包埋,并出现了 1 和 2 两相结构。1 相和 2 相区域能谱分析结果见表 1。由表 1 可知,1 相和 2 相中 C、O、S 和 W 原子质量分数接近,推测 H、N 等元素导致这种不同的相结构,其形成机理有待进一步研究。

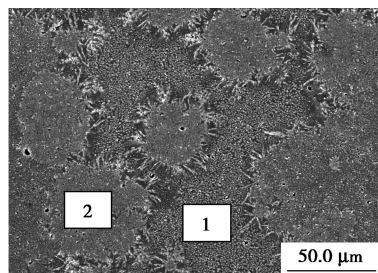


图 6 SPEEK/PANI/PWA 复合膜的表面形貌

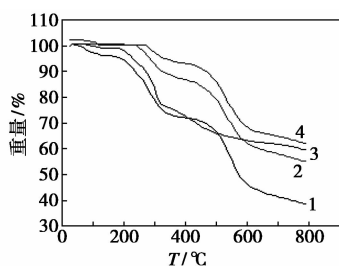
表 1 1 相和 2 相所含的原子质量分数 %

	原子质量分数			
	C	O	S	W
1	54.77	31.78	6.45	5.74
2	59.80	29.44	5.68	5.09

2.4 复合膜的热稳定性

复合膜的热重曲线如图 7 所示。对比 SPEEK 膜,SPEEK/PANI 复合质子交换膜的热重曲线中,70 ~ 140℃范围内的热失重主要是膜中所含吸附水和溶剂的失去;200 ~ 350℃之间的热失重是由于磺酸基侧链热失重和 PANI 的氧化失重引起的;温度超过 500℃的热失重是聚合物主链热解造成的。SPEEK/PWA 复合质子交换膜在 150℃之前较小的失重是由于磺酸基所吸附的水及 PWA 的吸附水引起的;200 ~ 350℃之间的热失重是由于磺酸基热失重和 PWA 失去结晶水引起的;350℃之后的热失重是由于 SPEEK 主链的热解造成的。SPEEK/PANI/PWA 复合质子交换膜的热重曲线中,70 ~ 300℃范

围主要是膜中所吸附水和溶剂的失去,磺酸基侧链热失重和 PANI 的氧化失重引起的;300℃之后的热失重是由于高分子主链的热解造成的。三元复合膜能在 200℃ 以下稳定存在,并在上述温度测试范围内质量损失小,说明 SPEEK、PANI 和 PWA 之间的键合作用提高了复合膜的热稳定性。

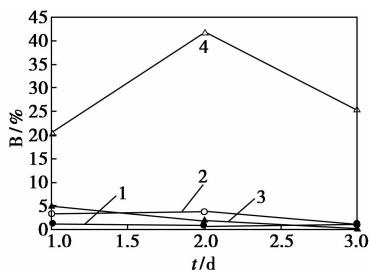


1—PWA;2—SPEEK/PANI 4:1;3—SPEEK/PWA 3:2;
4—SPEEK/PANI/PWA 5:2:3

图 7 复合膜的热重曲线图

2.5 复合膜的 PWA 流失率

由于 DS 高, SPEEK ($DS = 0.73$)/PWA 复合质子交换膜在 60℃ 的去离子水中浸泡 1 d 后完全溶解, PWA 流失率为 100%, 如图 8 所示。由图 8 可知, 磺化 2 h 的 SPEEK/PANI/PWA 系列复合质子交换膜在 60℃ 的水中浸泡 3 d 后, PWA 流失率均小于 5%, 随着时间的延长流失率降低, 说明他们在水中的稳定性好, 而且远远小于 SPEEK/PWA 复合质子交换膜的 PWA 流失率, 这是由于 PANI 的加入对复合膜中的 PWA 起到了固定作用, 或是 PANI 的加入使复合膜更加致密。



1—SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI/PWA 80:5:15;
2—SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI/PWA 70:10:20;
3—SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI/PWA 60:15:25;
4—SPEEK ($DS = 0.59$)/PWA 6:4

图 8 复合膜中 PWA 的流失率

2.6 复合膜的质子电导率

质子电导率与膜中磺酸基的质量分数有密切关系, 质子电导率随磺酸基团的增加而增加, 这是因为随着磺酸基团的增加, 一方面可以提高膜内载流体的浓度, 另一方面可以增加膜内的含水量, 便于形成

质子传递的水通道。由表 2 可以看出, 同配比的 SPEEK ($DS = 0.73$)/PANI 7:3 复合质子交换膜的质子电导率高于 SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI 7:3 复合质子交换膜的质子电导率, 同配比的 SPEEK ($DS = 0.73$)/PWA 6:4 复合质子交换膜的质子电导率高于 SPEEK ($DS = 0.59$)/PWA 6:4 复合质子交换膜的质子电导率, 主要是因为前者的磺酸基质量分数高于后者。在 3 种不同配比的 SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI/PWA 中, 配比为 70:10:20 的质子电导率最高, 这是因为随 PWA 质量分数的增加, 质子电导率提高, 但 PWA 增加的同时, 不具备质子传导能力的 PANI 质量分数也增加, 多方面因素综合表现为 SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI/PWA 70:10:20 复合质子交换膜的质子电导率最高, 达 9.67×10^{-3} S/cm, 符合 DMFC 所需质子电导率的要求。在所有质子交换膜中以 SPEEK ($DS = 0.73$)/PWA (6:4) 复合质子交换膜的质子电导率最高, 达到 0.102 S/cm, 超过了 Nafion117 膜, 这是因为含有高的 DS 和高质子电导率的 PWA。

表 2 不同质子交换膜的质子电导率

质子交换膜	质子电导率/($S \cdot cm^{-1}$)
Nafion117	1.14×10^{-2}
SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI/PWA 80:5:15	2.25×10^{-3}
SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI/PWA 70:10:20	9.67×10^{-3}
SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI/PWA 60:15:25	8.92×10^{-3}
SPEEK ($DS = 0.59$)/PANI 7:3	2.51×10^{-3}
SPEEK ($DS = 0.59$)/PWA 6:4	1.18×10^{-2}
SPEEK ($DS = 0.73$)/PANI 7:3	2.47×10^{-2}
SPEEK ($DS = 0.73$)/PWA 6:4	1.02×10^{-1}

2.7 复合膜的甲醇渗透率

不同质子交换膜的甲醇渗透率如表 3 所示。Nafion117 膜较高的甲醇渗透率与其内部微观结构有关^[16], 对于 SPEEK 系列复合质子交换膜来说, 因 SPEEK 的主链是碳-氢结构, 且含有醚键和羰基, 使得骨架的憎水性比 Nafion117 的全氟结构要弱得多; 另外, 苯环的存在又使 SPEEK 主链的柔韧性不如 Nafion117 直链, 因而在 SPEEK 系列复合质子交换膜中不存在明显的微相分离, 其憎水区和亲水区并不十分明显, 且有许多带死端的分枝, 亲水/疏水界面较大, 相邻的磺酸基团分隔较远, 水分被密封在狭窄的通道中, 这种性质不利于甲醇的贯穿。而且 PANI、SPEEK 和 PANI 间的相互作用增加了复合质子交换膜抵抗溶胀的能力, 使膜变得更加致密。在制备的 SPEEK 系列复合质子交换膜中, 除了 DS 过

高导致 SPEEK($DS=0.73$)/PWA 6:4 复合质子交换膜溶于 20% 的甲醇溶液以外,其他质子交换膜的甲醇渗透率均小于 Nafion117 膜, SPEEK($DS=0.59$)/PANl/PWA 60:15:25 复合质子交换膜的甲醇渗透率与 Nafion117 膜相比,降低了 96% 以上。

表 3 质子交换膜的甲醇渗透率

质子交换膜	甲醇渗透率/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Nafion117	7.01×10^{-6}
SPEEK($DS=0.59$)/PANl/PWA 80:5:15	1.19×10^{-7}
SPEEK($DS=0.59$)/PANl/PWA 70:10:20	2.26×10^{-7}
SPEEK($DS=0.59$)/PANl/PWA 60:15:25	1.74×10^{-8}
SPEEK($DS=0.59$)/PANl 7:3	5.26×10^{-8}
SPEEK($DS=0.59$)/PWA 6:4	3.61×10^{-7}
SPEEK($DS=0.73$)/PANl 7:3	1.93×10^{-6}
SPEEK($DS=0.73$)/PWA 6:4	溶解

在 3 种不同配比的 SPEEK($DS=0.59$)/PANl/PWA 复合质子交换膜中,配比为 60:15:25 的 SPEEK($DS=0.59$)/PANl/PWA 复合质子交换膜的甲醇渗透率最低,为 $1.74 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$,符合 DMFC 所需甲醇渗透率的要求,这是因为随 PANl 质量分数的增加,甲醇渗透率降低,但又不能忽略 SPEEK 和 PWA 的质量分数变化对甲醇渗透率的影响。

3 结论

(1) PWA 以无定形态存在于 SPEEK/PANl/PWA 复合质子交换膜中。

(2) 在 PWA 的红外光谱图中可观测到磷钨酸的 4 个特征吸收峰,在 SPEEK/PWA 和 SPEEK/PANl/PWA 的红外光谱图中存在 PWA 的特征吸收峰,但有的特征峰产生了红移,表明 PWA 分子与 SPEEK 中的磺酸基团产生了氢键。

(3) SPEEK/PANl/PWA 复合质子交换膜出现成分均一的两相结构。

(4) SPEEK/PANl/PWA 复合质子交换膜具有良好的热稳定性,能在 200℃ 以下稳定存在。

(5) SPEEK/PANl/PWA 复合质子交换膜在 60℃ 的水中浸泡 3 d 后,PWA 流失率均小于 5%,随时间的延长流失率降低,在水中的稳定性好。

(6) SPEEK/PANl/PWA 质量配比为 70:10:20 的复合质子交换膜的质子电导率最高,达到 $9.67 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,稍低于 Nafion117 膜的质子电导率。

(7) SPEEK/PANl/PWA 质量配比为 60:15:25 的复合质子交换膜的甲醇渗透率最低,比 Nafion117 膜降低了 96% 以上。

参考文献

- [1] Ma J, Ni H J, Su D Y, *et al.* The research status of Nafion ternary composite membrane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 13185 - 13190.
- [2] Ahmad H, Kamarudin S K, Hasran U A, *et al.* Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(5): 2160 - 2175.
- [3] Zhang H W, Fan X H, Zhang J, *et al.* Modification research of sulfonated PEEK membranes used in DMFC [J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27/28/29/30/31/32): 1409 - 1412.
- [4] Zhang Y, Zhang H M, Zhu X B, *et al.* Promotion of PEM self-humidifying effect by nanometer-sized sulfated zirconia-supported Pt catalyst hybrid with sulfonated poly(ether etherketone) [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(23): 6391 - 6399.
- [5] Feng S G, Shang Y M, Liu G S. Novel modification method to prepare crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(19): 6450 - 6458.
- [6] 杨武斌, 朱红, 张世超. 磷酸钨/二氧化硅/磺化聚醚醚酮复合膜的制备、表征与性能 [J]. 现代化工, 2007, 27(3): 41 - 45.
- [7] Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, *et al.* Proton conducting composite membranes from poly(ether ether ketone) and heteropolyacids for fuel cell applications [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 173(1): 17 - 34.
- [8] 张丽芳, 高德玉, 王松竹. 交流阻抗法测试质子交换膜电导率的研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2007, 23(5): 623 - 626.
- [9] Welsch F G, Stöwe K, Maier W F. Rapid optical screening technology for direct methanol fuel cell (DMFC) anode and related electrocatalysts [J]. Catalysis Today, 2011, 159(1): 108 - 119.
- [10] 廖萍, 倪红军, 张成进, 等. 直接甲醇燃料电池测试装置: 中国, 200910182793. 2 [P]. 2009 - 09 - 21.
- [11] Tripathi B P, Shahi V K. Surface redox polymerized SPEEK-MO₂-PANl (M = Si, Zr and Ti) composite polyelectrolyte membranes impervious to methanol [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 340(1/2/3): 10 - 19.
- [12] Li X F, Chen D J, Xu D. *et al.* SPEEK/polyaniline (PANl) composite membranes for direct methanol fuel cell usages [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 275(1/2): 134 - 140.
- [13] Wang J, Zhao C J, Zhang L Y, *et al.* Cross-linked proton exchange membranes for direct methanol fuel cells: Effects of the cross-linker structure on the performances [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12586 - 12596.
- [14] Kim Y S, Wang F, Hickner M, *et al.* Fabrication and characterization of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 212(1/2): 263 - 282.
- [15] 邓会宁, 王宇新. 磷酸钨/磺化杂苯聚醚醚酮复合质子交换膜的制备及其性能 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(8): 1235 - 1240.
- [16] Lee K J, Chu Y H. Preparation of the graphene oxide (GO)/Nafion composite membrane for the vanadium redox flow battery (VRB) system [J]. Vacuum, 2014, 107: 269 - 276. ■