

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.024

聚苯并咪唑类高温质子交换膜研究进展

李涛,林蔚然,张韬毅,祝桂香

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院,北京 100013)

摘要:综述了聚苯并咪唑(PBI)的分子合成与结构改性方法,PBI的合成方法由最初的本体熔融固相法逐渐发展为应用更广泛的溶液缩聚法、亲核取代法和母体法等;从分子设计的角度对PBI的改性方法研究进行了总结和分析,包括在PBI聚合物主链及侧链引入大空间位阻功能基团(带有苯环侧基的吡啶基团)、柔性基团(柔性醚结构)和质子传导基团(磺酸基团)。重点探讨了酸掺杂PBI高温质子交换膜的质子传导性能、热稳定性能、化学稳定性能及力学性能的影响因素及改善途径。最后指出了PBI高温质子交换膜研究存在的问题和今后的发展方向。

关键词:质子交换膜;聚苯并咪唑;高温燃料电池;磷酸掺杂膜

中图分类号: TM911.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0128-05

Research Progress on Polybenzimidazole High Temperature Proton Conduction Membranes

Li Tao, Lin Weiran, Zhang Taoyi, Zhu Guixiang

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract : The methods of molecular synthesis and structural modification of polybenzimidazole (PBI) were reviewed. The synthesis methods of PBI have gradually developed from bulk melting solid phase method to the solution polycondensation method, nucleophilic substitution method and parent method which are more widely used. The modification methods of PBI were summarized and analyzed from the view of molecular design, including introducing large steric hindrance functional groups (pyridine groups with benzene ring side groups), flexible groups (flexible ether structure) and proton conduction groups (sulfonic acid groups) into the main or side chains of PBIs. The affecting factors and the improved ways of proton conductivity, thermal stability, chemical stability and mechanical properties of acid-doped PBI high temperature proton exchange membranes are discussed. Finally, the existing problems and future development direction of PBI high temperature proton exchange membrane researchs are pointed out.

Keywords : proton exchange membrane ; polybenzimidazole ; high temperature fuel cell ; phosphoric acid doped film

能源危机和环境污染是当今全球的两大问题。燃料电池通过电化学反应将氢气燃料中的化学能转化为电能,是一种高效的绿色能源转换装置,被《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020)》明确列为需要重点发展的新型先进能源技术之一。其中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有高比功率、能快速启动、无腐蚀性、反应温度低、氧化剂需求低等优势,有望在电动汽车、备用电源等领域得到广泛应用^[1]。

质子交换膜是 PEMFC 的核心组成部分,作为质子传导介质和分离器,用于分离阴极和阳极之间的氧化剂和燃料^[2]。自 1960 年通用电气公司成功开发 PEMFC 以来,已出现许多不同材料用于制备质子交换膜,以美国杜邦公司研发的

Nafion® 膜为代表的全氟磺酸(PFSA)膜具有优异的化学稳定性、尺寸稳定性、热稳定性、力学性能和质子传导性能而得以商业化。然而,PFSA 膜对燃料的阻隔性不好,尤其是甲醇等液体燃料,且其质子传导严重依赖水分子的存在,因此需要在中低温和高湿度的苛刻条件下工作,从而需要在电池设计上引入复杂的散热、加湿系统,并易产生两相流和水淹问题,同时,低温下 Pt 催化剂对燃料气中 CO 的耐受浓度(质量分数)往往低于 $0.5 \times 10^{-4}\%$,国际标准通常要求 CO 的质量分数低于 $0.2 \times 10^{-4}\%$,大大增加了电池的使用成本^[3]。提高 PEMFC 的工作温度可提高 Pt 电极对 CO 的耐受性,如 160℃ 工作时要求 H₂ 中 CO 质量分数在 3% 以下即可(低温燃料电池要求 H₂ 中 CO 质量分数低于 1%),可节省燃

通讯作者: 张韬毅,博士,教授级高级工程师,主要从事新材料的合成研究 E-mail : zhangtaoyi.bjhy@sinopec.com

收稿日期: 2019-03-29

引用格式: 李涛,林蔚然,张韬毅,等.聚苯并咪唑类高温质子交换膜研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(6):128-132.

Li Tao, Lin Weiran, Zhang Taoyi, et al. Research progress on polybenzimidazole high temperature proton conduction membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 128-132.

料成本。此外,高温燃料电池系统的复杂性低、电池流场设计较简单,并有望使非 Pt 系催化剂得到应用^[4]。而开发在 120~180℃ 的温度范围、无湿度条件下正常工作的质子交换膜则是高温质子交换膜燃料电池 (HT-PEMFC) 研发的关键步骤。美国能源部 (DOE) 和欧盟第七框架科技计划 (FP7) 因而专门设置了高温低湿度运行的质子交换膜的研发相关项目。高温非水质子导体的研发成了 PEMFC 关键材料研究的一个重要方向。

聚苯并咪唑 (PBI) 被认为是最适合用作 HT-PEMFC 质子交换膜的材料之一。1995 年,韦恩赖特等首次将磷酸掺杂的 PBI 膜应用到 HT-PEMFC 中,开启了 PBI 应用研究的新热点。与传统 Nafion[®] 膜相比,掺杂质子酸的 PBI 膜在 100~200℃ 的温度范围内表现出较高的质子传导性,在高温 (>150℃) 无水条件下,其质子传导率接近 Nafion[®] 膜 (0.1 S/cm)^[5]。笔者首先简要介绍 PBI 的合成方法,然后对 PBI 结构改性的思路 and 效果进行归纳,最后重点讨论酸掺杂 PBI 高温质子交换膜的质子传导性能、热稳定性能、化学稳定性能及力学性能的影响因素及改善途径。

1 PBI 的合成方法

PBI 是芳香杂环聚合物大家族中具有苯并咪唑基团骨架的一类线型缩聚聚合物。在诸多 PBI 类聚合物中,全芳型 PBI 由于具有优异的热和化学稳定性而最受关注。全芳型 PBI 的分解温度在 500℃ 以上,不溶于大多数有机溶剂,相对于其它高性能纤维,如聚间苯二甲酰间苯二胺纤维 (Nomex[®]) 和聚对苯二甲酰对苯二胺纤维 (Kevlar[®]),对无机酸和碱的耐受性更高^[6]。工业上聚 [2,2'-(间-亚苯基)-5,5'-双苯并咪唑] (m-PBI) 聚合物通过二步法本体熔融-固相聚合过程缩聚而成。但由于熔融缩聚对反应温度和单体熔融性质要求较高,所合成的 PBI 种类有限。后来逐渐发展出溶液缩聚法、亲核取代法和母体法等,其中溶液缩聚是目前最为普遍采用的方法。与熔融缩聚不同,溶液缩聚需要在高沸点溶剂中进行,如 *N,N'*-二甲基乙酰胺 (DMAc), *N,N'*-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 及甲基磺酸/ P_2O_5 溶剂体系^[3]。多聚磷酸 (PPA) 也是 PBI 缩聚反应的常用溶剂,其溶解性好,可确保反应在均相中进行,并在缩聚过程中同时担任酸催化剂和脱水剂的作用,有利于提高分子量^[7]。微波辅助合成经常被应用于 PBI 的溶液缩聚中,据报道,可兼顾 PBI 聚合物的较高分子量与较短的反应时间^[8]。

2 PBI 的结构改性方法

在适用于 HT-PEMFC 质子交换膜的诸多材料中,m-PBI 虽然一直被认为是最具有应用前景的聚合物,但由于其分子结构的特点,存在较强的链间 $\pi-\pi$ 堆砌和氢键作用,溶解

性较差;由于链段过于刚性,酸掺杂后的力学强度不够理想;同时,其质子传导性相比 Nafion[®] 膜尚有较多提高的空间^[9]。为了改善这几方面的性能,从对单体结构的改性到直接对聚合物侧链的改性都做了大量研究工作,下面从分子设计的角度按功能基团种类分别予以介绍。

2.1 大空间位阻功能基团的引入

由于 PBI 不溶不熔,其没有熔点,目前只能通过溶液加工纺丝或者制膜,因此溶解性是首先需要改进的关键性能。从分子设计的角度考虑,大的空间位阻基团的引入可增加链间堆砌距离,降低分子链间共轭环的面面相互作用,在不降低分子耐热性能的前提下,是一种有效改善溶解性的方法;同时,由于大的空间位阻基团使链自由体积增加,有利于质子酸的掺入,所制备高温质子交换膜的酸掺杂量和质子传导性能也会有所提升^[10]。

S. Maity 等^[11]在联苯四胺单体中引入带有苯环侧基的吡啶基团,制备了新型单体吡啶桥联四胺 (Py-TAB),通过 Py-TAB 与通常的联苯四胺单体及二酸单体共聚,得到由 Py-TAB 与 PBI 组成的无规共聚物,其溶解度和加工性能得到显著提高。同时,吡啶部分较大的体积位阻促进了共聚物对磷酸 (PA) 的吸收,随着 Py-TAB 含量的增加,共聚物的磷酸负载能力逐渐增强,相应的共聚物膜具有较高的质子传导能力。Li Xin 等^[12]在 PBI 中引入刚性苯基茛满结构,所得到的聚合物具有更好的溶解性和可加工性;同时由于茛满基团空间位阻较大,磷酸的掺入量增多,所制备的磷酸掺杂高温质子交换膜的质子传导性能明显提高。P. Ngamsantivongsa 等^[13]利用咪唑环上的活性 N-H 基团,将多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 引入 PBI 侧基,同样得到具有更好溶解性、拉伸弹性模量、断裂强度和断裂伸长率和热稳定性的改性 PBI 聚合物。

2.2 柔性基团的引入

通过单体设计或聚合物改性,在 PBI 分子的主链和侧链引入柔性基团,同样可以破坏共轭环的面面相互作用,减弱氢键作用,提高聚合物溶解性并使质子酸掺入更容易。在 PBI 主链中引入柔性的醚基是比较常见的方法,可改善 PBI 聚合物的溶解性,并且 PBI 聚合物表现出优异的质子传导能力和尺寸稳定性^[14]。Li Xiaobai 等^[15]通过对 PBI 分子结构的设计,在单体中引入苯基侧基和柔性醚结构,得到力学性能与尺寸稳定性俱佳的新型 PBI 聚合物,200℃ 时的质子传导率可达 0.217 S/cm。He Chao 等^[16]引入柔性硫化物二酸单体,所制备 PBI 聚合物的溶解性、加工性及抗氧化能力均有所提升。通过咪唑环 N 取代制备系列侧基为不同长度烷基柔性链的 PBI,研究发现,其在普通有机溶剂如四氢呋喃和氯仿中可表现出较好的溶解性,但与未改性 PBI 相比,

热性能有所降低^[17]。Yang Jingshuai等^[18]研究发现,用烷基醚长链结构交联的六氟丙基聚苯并咪唑在高的酸掺杂水平下具有更好的力学强度和质子电导率。

2.3 质子传导基团的引入

通常所用PBI质子交换膜的掺杂质子酸会随着电极反应产生的水缓慢流失,膜的质子传导性也随之降低。为了改善PBI交换膜的稳定性,研究人员尝试将质子传导基团通过化学键固定在PBI聚合物上。Tan Ning等^[19]设计合成了含磺酸基的二酸单体,研究结果显示,PBI聚合物在普通有机溶剂中表现出良好的溶解性,具有较高的热性能及氧化、水解稳定性。然而随着磺化程度的提高,PBI聚合物膜的质子传导性和氧化稳定性均呈下降趋势,推测是由于分子内酸碱相互作用增强导致的。Huang Bin等^[20]通过固相反应,将磺酸基团稳定地固定到PBI中,在磺酸基团接枝率40%条件下,所得磺化PBI质子交换膜的质子传导率为未磺化PBI的251%,力学性能也有所提高。P. Ngamsantivongsa等^[13]在咪唑环的N—H活性位点引入乙基磷酸,合成了部分取代的PBI聚合物——乙基磷酸改性的PBI(PBI-EPA),并制备了PBI/PBI-EPA共混膜,可实现较低的拉伸应力和较大的拉伸应变,同时磷酸掺杂水平、质子传导性也得到了增强。V. Sinigersky等^[21]通过选择性化学反应及接枝聚合的方法,将多羟基修饰的聚乙烯基磷酸引入侧链,制得的PBI聚合物膜具有较高的质子传导率。

3 酸掺杂PBI高温质子交换膜的质子传导性能

3.1 掺杂酸种类及质子传导机理

未改性PBI不是质子传导聚合物,不能用作固体电解质。由于PBI聚合物内的咪唑环呈弱碱性(酸度系数 $pK_a=5.5$),易与各种质子酸复合,酸掺杂的PBI高温质子交换膜可进行质子传导^[22]。其质子传导机理符合Grotthuss机理,即在温度120~200℃的干燥环境中,两个连续分子之间的氢键会发生重新排列,从而完成质子迁移^[23]。

对掺杂质子酸的PBI类高温质子交换膜的性能研究发现,相同掺杂量下,质子酸掺杂PBI高温质子交换膜的质子传导能力排序为: $H_2SO_4 > H_3PO_4 > HClO_4 > HNO_3 > HCl$ 。虽然硫酸具有最高的质子传导能力,但其对环境湿度的要求过高。据文献[24]报道,在150℃、每摩尔聚合物重复单元掺杂9.65摩尔硫酸的情况下,当相对湿度大于50%时,硫酸掺杂的PBI膜的最大质子传导率可超过0.2 S/cm。而在低湿度条件下,磷酸的质子传导性能最优。磷酸掺杂的PBI高温质子交换膜将磷酸低挥发性和高质子传导性的特点与PBI材料优异的热稳定性很好地结合在一起。基于磷酸掺杂的PBI的HT-PEMFC在185℃、CO质量分数为3%条件下仍可保持较好的性能^[25]。

根据PBI的分子结构,每个苯并咪唑重复单元有2个N—H反应位点,可吸附两个磷酸分子使亚胺基团质子化成盐(形成磷酸亚胺盐),但这种情况下质子只能沿分子链 $H_2PO_4-H\cdots N=C$ 传递,表现出较低的质子传导性。进一步吸收的磷酸分子会作为游离酸,此时质子可通过 $H_2PO_4-H+\cdots H_2PO_4-$ 和/或 $H_2PO_4-H+\cdots H_2O$ 在膜内自由迁移,表现出较高的质子传导性^[23]。这一机理也得到不同分子量PBI膜掺杂磷酸的质子传导率实验结果的验证。在180℃、酸掺杂量为每摩尔聚合物重复单元掺杂5.7和11.5摩尔磷酸的情况下,分子量为 3.7×10^4 的PBI质子交换膜的质子传导率分别为0.046 S/cm和0.138 S/cm^[5]。研究者也发现,酸掺杂后聚合物高温质子交换膜的厚度比掺杂前增加60%~110%。而通过掺杂前后膜质量的增量可估算PBI聚合物膜中每个重复单元吸附磷酸分子的数量^[26]。

3.2 质子传导率的提高途径

酸掺杂PBI高温质子交换膜的质子传导性能主要取决于掺杂酸的种类和数量,掺杂酸种类确定的情况下,掺杂酸的数量成为决定性因素。随着PBI膜中酸含量的增加,质子传导率增加。对于磷酸掺杂的PBI,其最大质子传导率就是纯磷酸的质子传导率^[9]。在提高PBI膜的磷酸掺杂度方面,国内外研究人员都做出了不懈努力。

溶液浇铸-浸泡法是最早采用、也是最常用的方法,其典型步骤为:首先将PBI聚合物溶解于高沸点溶剂(如DMAc),然后将PBI/DMAc溶液浇铸成膜,并彻底干燥,再以沸水冲洗或浸泡,彻底除掉残余溶剂;将PBI薄膜完全烘干后,浸泡于一定浓度的磷酸中,即可制得用于膜电极组件(MEA)以及PEMFC的磷酸掺杂PBI高温质子交换膜^[27]。一般PBI高温质子交换膜在磷酸/水混合物中的浸渍时间至少为16 h,但这一过程可通过提高浸泡温度来加速。通过溶液浇铸-浸泡的方法通常可制得每摩尔聚合物重复单元掺杂6摩尔磷酸的掺杂PBI高温质子交换膜。

Xiao Lixiang等^[28]于2005年首创了更为直接的制备磷酸掺杂PBI高温质子交换膜的方法,即以PPA为溶剂进行溶液缩聚,聚合反应结束后,利用PPA吸水转变为磷酸的反应,控制体系溶胶-凝胶的转变,进而一步得到磷酸掺杂的PBI高温质子交换膜。测试结果表明,与传统制备方法相比,一步法节省了聚合物分离、纯化和重新溶解的过程,所制的磷酸掺杂的PBI高温质子交换膜不但磷酸含量高,在每摩尔聚合物重复单元掺杂13.8摩尔磷酸的掺杂水平下,160℃时的质子传导率可高达0.13 S/cm,同时具有更高的力学强度,并且PEMFC表现出更优异的性能。

除了酸掺杂量这个决定性因素外,PBI高温质子交换膜的湿度及工作温度也对质子传导性能有较大影响。研究证

明,加湿可提高磷酸掺杂 PBI 高温质子交换膜的传导性,而 PBI 高温质子交换膜在低相对湿度下的质子传导率会随工作温度的升高而增大^[29]。

此外,无机填料的加入也是提高磷酸掺杂的 PBI 高温质子交换膜质子传导性能和力学性能常用的方法之一。亲水性无机填料作为 PBI 高温质子交换膜的添加剂时,由于亲水性粒子倾向于在高浓度时聚集,实际上可能导致质子传导性能的降低^[30]。因此,最近的研究集中在功能化填料上,包括二氧化硅^[31]、粘土^[32]、杂多酸^[33]、氧化钛^[34]和磷酸硼^[35]。这些无机粒子填料可以兼顾高温质子交换膜的质子传导性和耐久性,掺杂效果主要依赖于无机粒子的分散程度和纳米复合材料中的界面作用^[36]。C. Siegel 等^[37]尝试用三丁基膦表面活性剂修饰的蒙脱石与含醚键的聚[2,2'-(对氧二苯撑)-5,5'-苯并咪唑](OPBI)制备纳米复合膜,发现其具有较高的磷酸掺杂水平和热稳定性,但由于蒙脱石自身的纳米插层结构使得质子传导路径较为曲折,复合膜的质子传导率低于原始 OPBI。B. Singh 等^[38]采用溶液浇铸法制备了 PBI/Ce_{0.9}Gd_{0.1}P₂O₇/石墨氧化物复合膜,研究发现磷酸掺杂后复合膜的力学性能和电学性能均有明显改善。为了使纳米颗粒更均匀有效地掺杂在 PBI 基体中,M. Ahmad 等^[39]以石墨烯纳米片/甲磺酸悬浮液为聚合介质,采用原位聚合的方法制备 PBI/石墨烯纳米复合膜。其拉伸性能、热稳定性均有显著改善,直流电导率提高了 12 个数量级。

4 酸掺杂 PBI 高温质子交换膜的热稳定性

磷酸掺杂的 PBI 高温质子交换膜具有极好的热稳定性,能够在更高的温度(大于 100℃)下稳定工作。在热失重(TG)实验中,磷酸掺杂的 PBI 高温质子交换膜在 100℃附近失去吸附水,随后在 200~250℃下磷酸脱水,而聚合物本身的分解发生在约 600℃。核磁共振(NMR)光谱也可佐证这一结论。将磷酸掺杂高温质子交换膜在 250℃下加热 1 h 后,¹³C NMR 谱几乎不变,说明 PBI 在酸掺杂状态下仍具有较好的高温稳定性。同时,³¹P NMR 谱显示了由于磷酸脱水而缩合形成焦磷酸的新信号^[40]。

5 酸掺杂 PBI 高温质子交换膜的化学稳定性

要使 PEMFC 商业化,最重要的条件之一就是要在最佳运行条件下维持长期运行。质子交换膜的化学稳定性是影响电池耐久性的主要因素之一。电池耐久性的要求因不同的应用场合而有所不同,如小型汽车为 5 000 h、公共汽车为 20 000 h、连续运行固定式发电装置为 40 000 h^[41]。而目前的 PBI 高温质子交换膜产品耐久性仍达不到这些要求,主要原因是在电池堆或单电池中无法完全避免质子交换膜等组件的降解,只能尝试不同方法以将降解维持在最低水平。目前普遍认为可被接受的性能衰减速率为 2~10 mV/h,而在

寿命结束时电池的性能衰减应保持在 10% 以下^[42]。

PBI 高温质子交换膜的化学降解主要由在高温下加剧的氧化反应引起的。当氧气在阳极不能被完全还原时就会形成过氧化物及过氧化自由基,如·OH 和·OOH,而 PBI 质子交换膜受到过氧化自由基的攻击,就会产生氧化降解^[43]。氧化降解性能可以用芬顿试验来评价,其考察指标是 PBI 高温质子交换膜经过 Fe²⁺-H₂O₂ 水溶液处理后的失重量和外观。在 PBI 高温质子交换膜中,由于咪唑上的碱性 N—H 基团与磷酸相互作用,聚合物主链为松弛状态,膜也处于溶胀状态。因此,·OH 倾向于进攻连接苯环的咪唑环^[44]。利用咪唑环中 N—H 基的活性对 PBI 高温质子交换膜进行交联改性是增强其化学稳定性的有效途径。无论离子键交联还是共价键交联的 PBI 高温质子交换膜,在经过长达 118 h 的芬顿试验后,仍可保持较好的稳定性,失重情况与 Nafion® 117 类似^[45]。

6 酸掺杂 PBI 高温质子交换膜的力学性能

磷酸掺杂 PBI 高温质子交换膜的质子传导性能与力学性能是此消彼长的关系,磷酸掺杂量越大,质子传导率越高,但相应膜的力学性能就越差。据文献[8]报道,在每摩尔聚合物重复单元掺杂 25 摩尔磷酸的掺杂水平下,磷酸掺杂 *m*-PBI 膜仍能保持较好的力学性能,其室温拉伸强度和断裂伸长率分别为 1.6 MPa 和 250%;聚[2,2'-(对-亚苯基)-5,5'-双苯并咪唑](*p*-PBI)在相同的力学性能指标下,可负载更多的磷酸,从而具有更高的质子传导率。*p*-PBI 高温质子交换膜的磷酸负载范围为每摩尔聚合物重复单元掺杂 20~40 摩尔磷酸,室温下电导率为 0.01 S/cm,在 200℃时可达 0.26 S/cm。在每摩尔聚合物重复单元掺杂 36 摩尔磷酸水平下,磷酸掺杂 *p*-PBI 膜的拉伸强度仍可达 1.7 MPa。

为了提高掺杂膜的力学性能,可使用高分子量 PBI。在聚合单体中引入支化结构是增大分子量的有效手段,所得支化型 PBI 的力学性能、热稳定性和质子传导率都有一定的改善^[46]。加入交联剂可提高 PBI 膜的力学性能和尺寸稳定性,同时也可提高 PEMFC 运行过程中的磷酸保留率。在选择交联剂时必须注意两点^[47]:首先,高度交联的膜反而变得易碎,长期耐用性降低;其次,如果交联剂使聚合物结构更紧密,或者 N—H 基团参与交联,那么交联会降低膜的磷酸掺杂度,从而减弱质子传导性。常用的交联剂包括多官能团卤代物^[48]、环氧化物^[18]、多元羧酸^[49]、双键官能团^[50]等。

7 结语

PBI 用作 HT-PEMFC 的质子交换膜,HT-PEMFC 的运行温度可达 150~200℃,确保了系统的高 CO 耐受度、高电极反应动力学、简化的水热管理。通过近 20 年的持续探索,分子结构不断优化,酸掺杂 PBI 高温质子交换膜已具有优

异的热稳定性能、力学性能和质子传导性能,基本达到商品化 HT-PEMFC 对质子交换膜的要求。目前工业化 PBI 存在的瓶颈问题在于亟需降低联苯四胺单体及 PBI 聚合物的生产成本。此外,在 PBI 聚合物的结构改性方面,溶解性和质子传导性将是主要改进目标。同时,为了解决主链咪唑环中 N—H 键不耐过氧自由基的问题,选择溶解性和质子传导性好的功能基团,对 N—H 活性位点进行化学改性是一个兼顾各方面性能的解决思路。选择较优的交联剂结构,对 PBI 高温质子交换膜进行交联改性,也是提高化学稳定性和力学性能的可行办法,值得更多研究探索。

参考文献

- [1] Sharaf, O Z, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 32:810–853.
- [2] Liu Fengxiang, et al. Journal of Membrane Science, 2017, 541:492–499.
- [3] Subianto S. Polymer International, 2014, 63:1 134–1 144.
- [4] Ahsanul H, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42:9 156–9 179.
- [5] Yang J S, et al. Fuel Cells, 2014, 14:7–15.
- [6] Li, Qingfeng, et al. Progress in Polymer Science, 2009, 34:449–477.
- [7] Lobato J, et al. Journal of Membrane Science, 2006, 280:351–362.
- [8] Olvera-Mancilla J, et al. High Performance Polymers, 2018, 30:699–709.
- [9] Liu, Yongfeng, et al. Journal of Power Sources, 2016, 311:91–102.
- [10] Maity S, et al. European Polymer Journal, 2013, 49:2 280–2 292.
- [11] Maity S, et al. Polymer International, 2015, 64:530–540.
- [12] Li, Xin, et al. Journal of Power Sources, 2013, 243:796–804.
- [13] Ngamsantivongsa P, et al. Journal of Membrane Science, 2015, 491:10–21.
- [14] Singha S, et al. Journal of Power Sources, 2016, 317:143–152.
- [15] Li, Xiaobai, et al. RSC Advances, 2015, 5:53 870–53 873.
- [16] He, Chao, et al. European Polymer Journal, 2016, 74:168–179.
- [17] Kumbharkar S C, et al. European Polymer Journal, 2009, 45: 3 363–3 371.
- [18] Yang Jingshuai, et al. Electrochimica Acta, 2015, 160:281–287.
- [19] Tan, Ning, et al. Journal of Membrane Science, 2010, 353:51–59.
- [20] Huang, Bin, et al. Materials Letters, 2019, 234:354–356.
- [21] Sinigersky V, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129:1 223–1 231.
- [22] Wang J T, et al. Electrochimica Acta, 1996, 41:193–197.
- [23] Asensio J A, et al. Chemical Society Reviews, 2010, 39:3 210–3 239.
- [24] Wu X, et al. Fuel Cells, 2012, 12:583–588.
- [25] Savadogo O, et al. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, 3:343–347.
- [26] Ergun D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124: E267–E277.
- [27] Sasmal H S, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57:10 894–10 898.
- [28] Xiao Lixiang, et al. Chemistry of Materials 2005, 17:5 328–5 333.
- [29] Asensio J A, et al. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151:A304–A310.
- [30] Pérez F J P, et al. RSC Advances, 2012, 2:1 547–1 556.
- [31] Lysova A A, et al. Solid State Ionics, 2019, 329:25–30.
- [32] Lysova A A, et al. Solid State Ionics, 2011, 188:132–134.
- [33] Wang Suwen, et al. Journal of Materials Science, 2012, 47:4 743–4 749.
- [34] Lobato J, et al. Chem Sus Chem, 2011, 4:1 489–1 497.
- [35] Di Suqing, et al. Journal of Power Sources, 2012, 211:161–168.
- [36] Penchev H, et al. Materials Letters, 2018, 230:187–190.
- [37] Siegel C, et al. Polymer, 2019, 167:13–20.
- [38] Singh B, et al. Journal of Power Sources, 2018, 401:149–157.
- [39] Ahmad M W, et al. Materials Chemistry and Physics, 2019, 223: 426–433.
- [40] Asensio J A, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40:3 703–3 710.
- [41] Wu Jinfeng, et al. Journal of Power Sources, 2008, 184:104–119.
- [42] Knights S D, et al. Journal of Power Sources, 2004, 127:127–134.
- [43] Cheng Xuan, et al. Journal of Power Sources, 2007, 167:25–31.
- [44] Chang Zhihong, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95:2 648–2 653.
- [45] Kerres J A, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44:2 311–2 326.
- [46] Zhao Bingjie, et al. European Polymer Journal, 2017, 94:99–110.
- [47] Yang Jingshuai, et al. Chem Sus Chem, 2013, 6:275–282.
- [48] Yang, Jingshuai, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43:3 299–3 307.
- [49] Liu, Changzhi, et al. Macromolecular Research, 2013, 21:35–41.
- [50] Guan Y S, et al. Fuel Cells, 2010, 10:973–982.

第五届中印塑料工业产能合作企业家对接会广州召开

5月23日,第五届中印塑料工业产能合作企业家对接会在广州召开。近200名印度塑料工业行业最具实力的采购商,以及170余名国内塑料工业行业企业的代表参加了会议。

由印度全印塑料制造工业协会、中国塑料机械工业协会

和西麦克国际展览有限责任公司联合主办的中印塑料工业产能合作企业家对接会为中印塑料行业双边贸易提供了精准的互动交流平台。该活动采用B2B洽谈采购模式,按塑料机械、模具、塑机配件及辅机、化工及原料行业细致分类,并以供需关系为两国企业进行现场配对。会上,中国企业与印度采购商达成了合作意向。(工程塑料网)