

# 燃料电池用质子交换膜

杨洪迁 钱晓良\* 索进平<sup>#</sup>

(华中科技大学环境学院 <sup>#</sup>华中科技大学材料学院 武汉 430074)

**摘 要** 简要介绍了有实用价值的燃料电池用质子交换膜的性能要求。阐述了最新研究的一些聚合物质子交换膜和复合质子交换膜的研究动态及这些膜的性质和其影响因素。并根据目前的研究动态,介绍了质子交换膜的研究趋势。

**关键词** 质子交换膜 离子电导率 聚合物 复合膜

## Proton Exchange Membranes for Fuel Cells

Yang Hongqian, Qian Xiaoliang\*, Suo Jinping<sup>#</sup>

(Environmental Department of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(<sup>#</sup>Material Department of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract** The requests of practical proton exchange membranes for fuel cells were introduced briefly: Some polymer proton exchange membranes and composite proton exchange membranes up to date are narrated, and the character and influencing factors of these membranes also discussed; Based on its recent research, the trend of the development of proton exchange membranes is introduced.

**Key words** Proton exchange membrane (PEM), Ionic conductivity, Polymer, Composite membrane

质子交换膜燃料电池采用了固态离子膜作为电解质,具有低温启动、能量转换率高、无电解质泄露等优点,因此被公认为最有希望成为航天、军事和电动汽车的替代动力。为更好的适应实用的要求,目前还存在两个问题有待解决:(1)降低膜材料的成本,目前可以应用的质子交换膜成本一般都在 500~800 \$/m<sup>2</sup>,而社会化应用则要求其成本应低于 50 \$/m<sup>2</sup><sup>[1]</sup>;(2)降低催化剂铂用量或寻找新的价格便宜的价格便宜的催化剂<sup>[1]</sup>。本文将介绍国外有关质子交换膜研究的进展情况。

### 1 燃料电池用固态离子膜的性能要求

在燃料电池中,质子交换膜不仅是一种隔膜材料和催化剂的基底<sup>[2]</sup>,更主要的它应是一种选择性氢离子透过膜。为满足这些功能,有实用价值的质子交换膜应具备以下的特点:(1)具有高的强度和好的可塑性,易制备成较薄的膜;(2)良好的水保持能力和化学稳定性;(3)高于 100°C 时能保持性能稳定,因为温度越高其电极反应速度越快,并可减缓催化剂的中毒;(4)较高的质子传导性能;(5)保证有足够高的稳定的电导率(>10<sup>-2</sup>S·cm<sup>-1</sup>)的同时,追求便宜的造价(<50 \$/m<sup>2</sup>)<sup>[1]</sup>。

目前质子交换膜燃料电池的研究主要集中在如何将其投入到电动汽车领域中,对于电动汽

---

杨洪迁 男,23岁,硕士生,现从事燃料电池用复合质子交换膜的研究开发。 \*联系人

国家自然科学基金资助项目(29876015)

2002-05-20 收稿,2003-01-03 修回

车用质子交换膜则还应满足以下的要求: (1)在大于 100°C 和低于 0°C 时均有较高的电导率; (2)在大于 100°C 时有好的吸水性; (3)使用寿命能够大于 10 年<sup>[3]</sup>。

## 2 质子交换膜的研究概况

目前质子交换膜的研究分为两个领域, 即合成全新的聚合物膜和利用已有的性能优良的不同材料混合制备而成的复合膜。

### 2.1 聚合物膜

聚合物膜主要是指一些经过取代、加成和磺化等化学反应合成的具有质子传导功能的高聚物经成型处理后制备而成的膜, 其特点就是在聚合物基体上含有质子传导基团。根据聚合物结构的不同, 可分为磺化烃基聚合物膜、磺化芳香族聚合物膜、取代基磺化的芳香族聚合物膜、含氟磺酸膜和骨架结构中含碳、硫以外其它元素的聚合物膜。

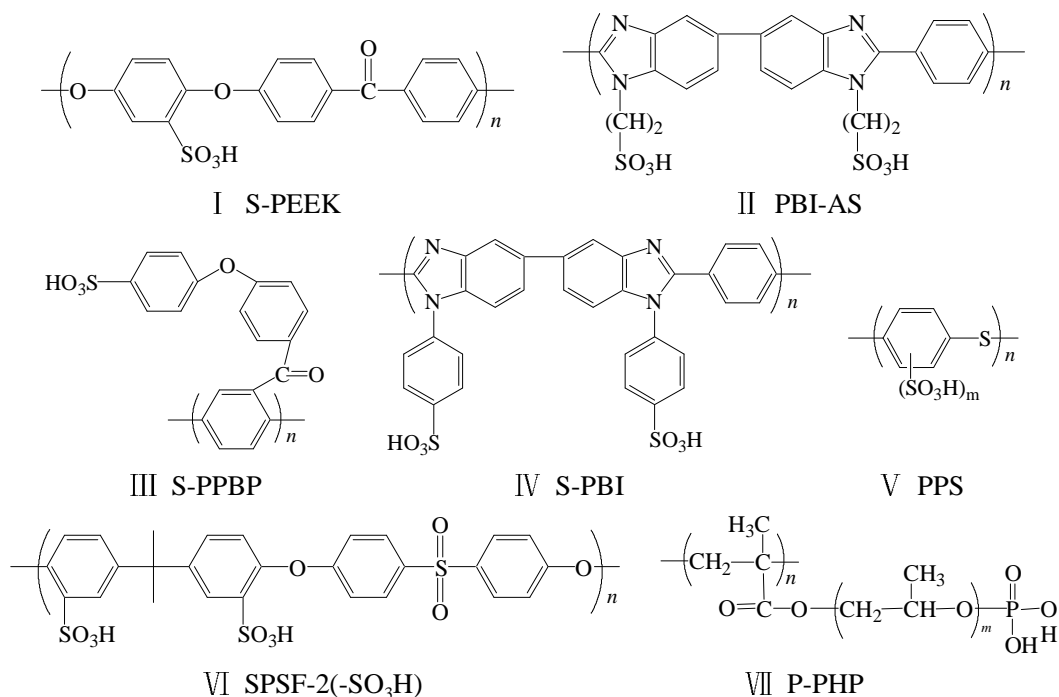


图 1 聚合物质子交换膜化学结构示意图

Fig.1 Chemical structures of polymer proton exchange membranes<sup>[3,26]</sup>

**2.1.1 磺化烃基聚合物膜** 最早研究的质子交换膜便属于该类型, 但是由于当时合成的一些聚合物热稳定性和化学稳定性不好, 不适合应用在航天领域, 因而未能深入研究。目前由于应用领域不同使得现在对质子交换膜的使用寿命要求相对降低了, 且研究发现烃基聚合物具有以下优点: (1)该种聚合物的合成成本比全氟离子交换树脂低, 材料选择范围比较广; (2)可以有很多的吸水基团供选择, 能在较宽的温度范围内使用; (3)可以从分子设计的角度减少其使用过程中的降解; (4)材料再生比较容易。

基于以上原因, 很多学者认为最有希望取得高质子传导性能和投入实用的就是以 C-H 骨架为基底磺化烃基的聚合物膜<sup>[3]</sup>, 只是这方面的研究成果还很鲜见。

2.1.2 苯环磺化的芳香族聚合物膜 性能优越的一些芳香族聚合物发生磺化反应后,在聚合物苯环上含有了具有质子传导功能的磺酸基团,进而便可成型制备成相应的质子交换膜。

Bae 等<sup>[4]</sup>对磺化聚苯并咪唑(S-PBI, 图 1-IV)进行了研究,发现在磺化度 65%以上、温度低于 90°C 时,其电导率要小于 Nafion117;当温度高于 90°C 时, Nafion 的电导率降低的很快,而 S-PBI 的电导率却没有多大的变化。Glipa 等<sup>[5]</sup>的研究则发现其磺化度越高,则电导率就越大,在磺化度为 60%时电导率有一个明显的增大趋势,室温下当磺化度为 75%时,其质子电导率已可达  $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

在浓酸(浓硫酸、氯磺酸或发烟硫酸)中磺化的聚苯乙烯(PS)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯醚(PPO)和聚苯硫醚(PPS, 图 1-V)等芳香族聚合物也可被用作质子交换膜。Bishop 等<sup>[3]</sup>以 PEEK 在硫酸中磺化为例进行了研究,研究发现通过改变反应时间和酸的浓度的方法可以制得 30%~100% 不同磺化率的 S-PEEK(图 1-I),对 S-PEEK 进行性能测试发现,其含水率不同时质子导电能力也不同,最高能达到  $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,而同条件下的 S-PPBP(图 1-III)电导率则可达  $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Konishi 等<sup>[6]</sup>制备了一种基于聚醚砜(PES)的新型质子交换膜,这种膜中磺酸基团的  $\text{H}^+$ 可以被钛、镁、铝、镧等金属取代,因而可以增大其使用寿命,而且其电导率也较高,可达  $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,组装电池后使用 1000h,性能仍很稳定。

2.1.3 取代基磺化的芳香族聚合物膜 该类聚合物(例如图 1-II)的磺化反应发生在取代基上,使得磺化基团有更大的活动空间,因而理论上讲其电化学性质也应相对更优。这类聚合物的电化学性质受取代基种类的影响,取代基不同,电化学性质也有差异;另外 Glipa 等<sup>[5]</sup>和 Gieselaman<sup>[7,8]</sup>均研究发现:磺化基团含量不同对电化学性质也有影响。该类化合物制备比较简单,以 PBI 为例,将 PBI 的二甲基乙酰胺溶液(DMAC)用 LiH 或 NaH 的处理后,与磺化丙烷直接反应便可得该类型化合物,反应式如图 2:

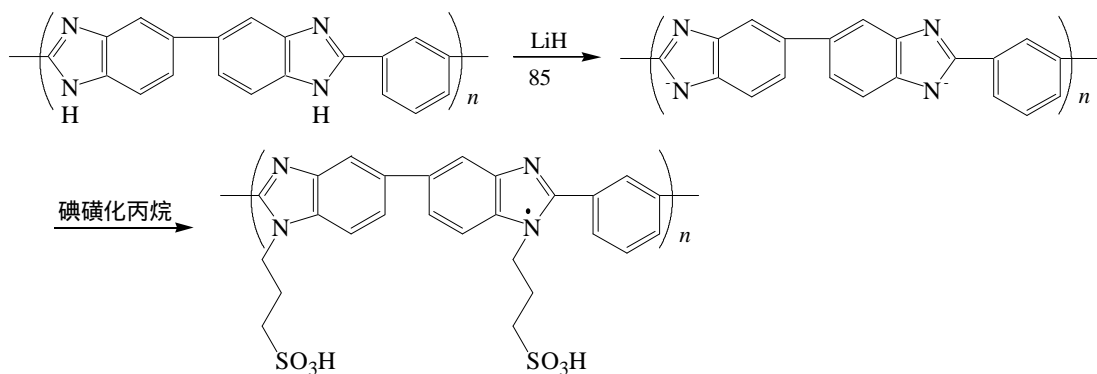


图 2 PBI 烷基磺化聚合物合成路线<sup>[3]</sup>

Fig.2 Synthetical route of alkylsulfonated PBI<sup>[3]</sup>

对其进行性能测试发现该化合物在 350°C 以下稳定存在,其吸水性也很强,在室温下甚至大于 Nafion117 膜;在大于 100°C、 $n(\text{H}_2\text{O}):n(-\text{SO}_3\text{H})=11.3$  时,其电导率可达  $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,比相同条件下的 Nafion 膜高(Nafion 失水变小)。另外有人对聚合物中用  $-\text{H}_2\text{PO}_4$  取代  $-\text{SO}_3\text{H}$  所得产物进行了研究,测得产物的电导率均也在  $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  左右,由此可见  $-\text{H}_2\text{PO}_4$  其实也是一种很好的具有质子传导性能的取代基<sup>[3]</sup>。

2.1.4 含氟磺酸膜 对于早期的聚合物膜电极的一个问题就是在使用过程中电解质分解, 用氟取代 H 可以增加其耐热、抗氧化性能和尺寸稳定性; 而磺酸基的引入, 大大提高了含氟磺酸膜的稳定性, 同样也提高了催化剂的使用效率(干态的全氟磺酸膜允许电极—催化剂—气体三态在同一电极上出现并能保持, 增大了电极反应的面积) [1,9]。

表 1 常见质子交换膜的相关数据  
Tab.1 Data of proton exchange membranes in use<sup>[3,10]</sup>

膜	制造商	结 构	EW /(g · mol <sup>-1</sup> )	电导率 /(S · cm <sup>-1</sup> )	寿命/h	含水率 / %	厚度 /μm	价格 /(\$ · m <sup>2</sup> )
聚苯乙烯磺酸膜	GE	磺化芳香族聚合物			100			
Nafion 系列	Dupont	全氟磺酸型(长侧链)	1000~1200	0.05~0.20	>50000	34~37	50~260	500~800
Dow	Dow	全氟磺酸型(长侧链)	800~850	0.12~0.20	>10000	56	100	1700
FlemionR、S、T	Asahi Glass	全氟磺酸型(长侧链)	800~1500	0.05~0.20	>50000	35	50~120	
Aciplex	Asahi Chemical	全氟磺酸型(长侧链)	800~1500	0.05~0.20	>50000	43	120	
BAM1G	Ballard	磺化聚苯基噻啉	390~420		350			
BAM2G	Ballard	磺化聚(2, 6-二苯-4 亚苯基氧)	375~920		<500			
BAM3G	Ballard	磺化氟化苯乙烯共聚物	375~920		15000			54~160
Gore select	Gore and Associates	PTFE/全氟离子交联聚 合物复合膜	900~1100	0.03~0.10	60000	32~43	12~20	
NASTA, NASTH1, NASTHTI	Ecolepolyte chnique	Nafion/杂多酸/噻吩	1100	0.15~0.28		30~48	150~410	

目前最常用的含氟磺酸膜是 Nafion 膜系列的 Nafion117 膜, 其具有非常优越的化学和热稳定性, 在 125℃强碱、强酸和强氧化环境中可稳定存在, 由于其导电行为相当于酸性溶液, 所以使用温度也应低于水的沸点<sup>[6]</sup>。Nafion 膜系列的最新产品是厚度更薄且离子电导率更高的 Nafion105 膜, 但因为膜太薄, H<sub>2</sub>易穿过, 所以不实用; 道尔公司的 Dow 膜系列相对 Nafion117 膜厚度要更薄, 即使在 EW(每摩尔离子交换基团所含的干树脂质量 g/mol(SO<sub>3</sub>H))<sup>[13]</sup>较低的情况下, 电导率仍能保持较高的数值; 新开发的 Xus13204.10 膜, 较 Nafion 膜电阻更低, 允许的电流密度更高, 即使在膜较薄时, 性能仍很稳定, 因而有很大的应用前景。另外东海公司生产的 Aciplex-S 膜由于内阻低<sup>[6]</sup>, 因而也有一定的应用前景。还有像 Tokuyanma 公司的 Neosepta-F 膜和 W.L.Goreand Associates 公司的 Gore-Select 膜均具有较高吸水能力、较优的热力学稳定性、化学稳定性和优良的机械性能, 且离子电导率也较高, 可达 10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup>S · cm<sup>-1</sup><sup>[3]</sup>。

Ballard 公司对聚三氟苯乙烯磺酸膜进行了改进, 将取代的三氟苯乙烯与三氟苯乙烯的共聚后磺化得到产品 BAM3G 膜, 这种膜的优点是在 EW 非常低的条件下仍能获得较高的工作效率, 而其成本如表 1 数据显示却较 Nafion 膜和 Dow 膜低得多<sup>[2]</sup>。

现在可以投入应用的都是含氟磺酸膜, 但其在较低湿度或升高温度时, 电导率均不够高, 且易分解, 更主要的是其使用成本过高, 因而目前未能大规模应用, 不过也正是这些缺点推动了新型质子交换膜的研究<sup>[3]</sup>。

2.1.5 其它类型的聚合物膜 聚合物中除了可引入磺酸基之外, 磷酸基和硼酸基也均具有质子传导功能。有人研究制备了一系列含磷酸基的新型质子交换膜, 发现含磷酸基的聚合物膜一般不能溶于有机溶剂, 改用不同的乙烯基单体和磷酸反应便可合成出一些可溶的聚合物单体; 研究还发现, 制备方案的改变还可以改变产物的电导率和机械性能。

Honma 等<sup>[11]</sup>制备了一种含磷酸基的质子交换膜,在常温下其质子导电性能形态稳定性均优于 Nafion117。且后者合成的聚合物膜(图 1-VII),室温时电导率即可达  $0.17\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,远优于 Nafion117,即使在  $80^\circ\text{C}$  时仍可达  $5 \times 10^{-3}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

## 2.2 复合膜

复合膜主要由两部分组成,即骨架材料和质子传导介质。骨架材料主要包括一些性能优良的非质子化的聚合物和一些无机非电子导体;质子传导介质主要是一些无机酸和有机酸。复合膜与聚合物膜的不同就是其骨架结构和质子传导介质不属于同一化合物。根据骨架结构的不同,可将其分为:聚合物复合膜、无机材料复合膜和聚合物-无机材料复合膜。

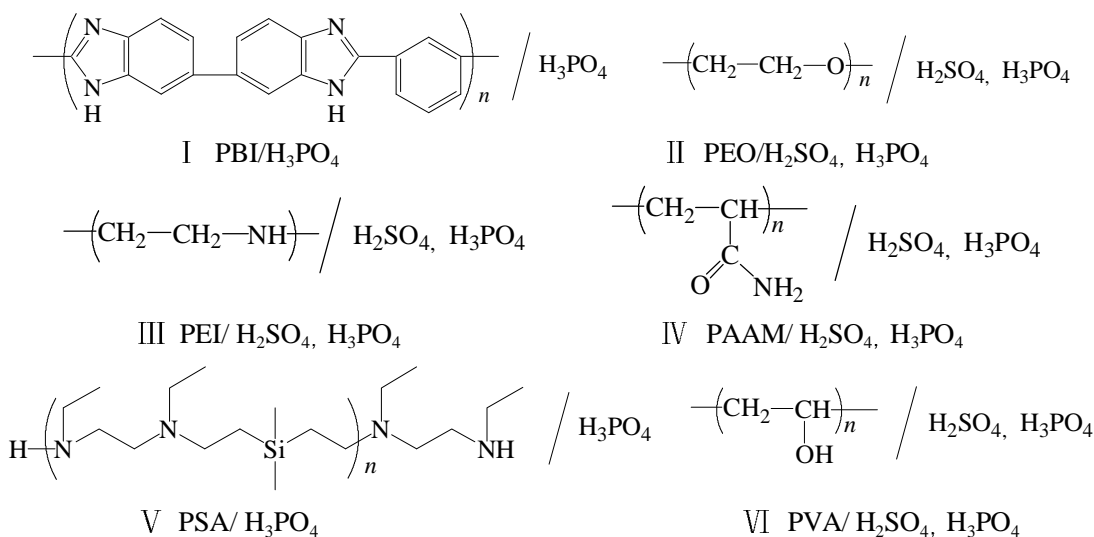


图 3 复合质子交换膜化学结构示意图<sup>[3]</sup>

Fig.3 Chemical structures of composite proton exchange membranes<sup>[3]</sup>

2.2.1 聚合物复合膜 目前具有优良热、化学稳定性的高聚物很多,如聚砜(PSF)、聚苯并咪唑(PBI)、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺(PEI)、聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺(PAAM)等,因此很多科研人员研究将其用强酸质子化处理后用于质子交换膜燃料电池<sup>[3,10]</sup>。图 3 列出了目前已经有相关报道的一些聚合物复合膜。

Vargas 等<sup>[12]</sup>研究用 PVA、磷酸和水混合制备了一种固体电解质膜(图 3-VI),其电导率受乙烯醇基单体(OH)和磷酸基(P)物质的量的比值影响,当  $n(\text{OH}):n(\text{P})=0.5 \sim 0.02$  变化时,电导率从  $10^{-6}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  变化到  $10^{-1}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

将聚合物 PEI 直接浸入强酸溶液( $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )中可得产物  $\text{PEI}/x\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{PEI}/x\text{H}_3\text{PO}_4$  复合膜(图 3-III),该方法制备简单,所得产物可耐  $200^\circ\text{C}$  高温,研究发现在无水干态  $x \geq 0.35$  时,电导率均可达到  $10^{-4}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;当  $x < 0.35$  时,由于其极易吸潮,因而机械性能很差,失去了研究的价值。与此类似的 PBI 与  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的复合膜(图 3-I),在  $n(\text{PBI}):n(\text{H}_3\text{PO}_4)=0.2$  时, $190^\circ\text{C}$  蒸汽条件下,电导率也可达  $3.5 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,而且研究还显示其比值越小,离子电导率就越高<sup>[3]</sup>。

Wang 等<sup>[14]</sup>用磺化的 4,4-二氯二苯砜(SDCDPS)和 4,4-二氯二苯砜(DCDPS)复合,也开发出一种新型质子交换膜,电导率在  $30^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{SDCDPS}):n(\text{DCDPS})=0.4$  时可达  $0.11\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,当  $n(\text{SDCDPS}):n(\text{DCDPS})=0.6$  时甚至可达  $0.17\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Chen 等<sup>[15]</sup>由聚苯乙烯磺酸(PSSA)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)复合制备的一类质子交换膜,在室温时电导率可达  $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,对其进行热力学性能和形态研究后发现,在 PSSA-PVDF、PVDF-PVP 中存在路易斯酸,且该化合物在  $200^{\circ}\text{C}$  以下性能很稳定。

Ecolepolytechnique 公司生产的 NASTA、NASTH1、NASTHTI 系列膜也是一种聚合物复合膜,该系列膜是用 Nafion、杂多酸和噻吩共混而成,由于杂多酸和噻吩的引入使得膜的电导性能有所提高,膜的吸水能力也比 Nafion 膜和 Dow 膜好,但是强度和稳定性却不够高;另外 Gore and Associates 公司制备的聚四氟乙烯(PTFE)/全氟离子交联聚合物复合膜,也属于聚合物复合膜,只是这种膜的电导率较低<sup>[10]</sup>。DAIS 公司则对磺化聚砜(SPSF)等材料的复合膜做了相应的研究和报道<sup>[10,16]</sup>。

2.2.2 无机材料复合膜 研究发现,在质子交换膜燃料电池中用无机材料作载体,可以减少催化剂的用量,降低使用成本。有报道以  $\text{LaNiO}_{3-d}$ 、 $\text{SmCO}_3$  作载体进行研究,发现其电极催化剂的负载量仅需  $0.3 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,而且通过改进镀铂技术,该数值还可以进一步缩小<sup>[17]</sup>。

Zhu 等<sup>[18]</sup>用含氧酸盐(硫酸、磷酸或硝酸的锂盐、钾盐和钠盐)与陶瓷材料(30%空隙率( $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{SrMnO}_3$ )或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等多孔材料)采用溶胶凝胶法,制备了  $4 \sim 400 \mu\text{m}$  不同厚度的高电导率的陶瓷膜,研究发现这类膜的电导率在很大程度上依赖膜的湿度。

Colomer 等<sup>[19]</sup>用正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体制备的硅凝胶,在  $250 \sim 550^{\circ}\text{C}$  煅烧成型后,浸入酸中,当基体孔隙率为 54.7%, $n(\text{酸}):n(\text{基体})=4.8$  时,电导率即可达  $2.84 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  左右,当在  $80^{\circ}\text{C}$ 、81%的湿度条件下将其在  $\text{pH}=1.5$  的酸中浸泡后,其电导率可升至  $4 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,另外该膜还具有较高的吸水能力。

除了以上的一些载体材料外,Merida 等<sup>[20]</sup>还用石墨、无定型碳、和一些金属材料(钛、不锈钢等)作为膜基体材料,无机酸作为质子传导介质的研究做了报道。

2.2.3 聚合物-无机材料复合膜 Staiti 等<sup>[21]</sup>将磷钨酸(PWA)负载在二氧化硅、PBI 的混合基体上制备了一种膜,这种膜有很强的拉伸性能,其厚度可低于  $30 \mu\text{m}$ ,能耐  $400^{\circ}\text{C}$  高温,电导率在湿度为 100%、 $100^{\circ}\text{C}$  时,可达  $3.0 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,一般在 100%湿度、 $90 \sim 150^{\circ}\text{C}$  条件下,其电导率均在  $1.4 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上。另外 Staili<sup>[22,23]</sup>还报道了与此类似的一种膜,其在 100%湿度、 $160^{\circ}\text{C}$  的条件下电导率可达  $1.2 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,经磷酸处理后电导率可升至  $2.23 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Park 等<sup>[24]</sup>将环氧硅烷(GPTS)经过硅钨酸(STA)处理后,再与磷酸锆(ZrP)混合制备而成的膜,电导率可达  $1.9 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,研究还发现,该复合物的电导率受水含量的影响比较小,因而使用后可简化水管理。

Haufe 等<sup>[25]</sup>用  $5 \text{mol/dm}^3$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸入在玻璃纤维布的空隙中,取出后在玻璃纤维布表面上镀以 Nafion 溶液,可得一种电导率受玻璃纤维空隙结构影响的质子交换膜。

磺化聚砜(SPSF)(图 1-VI)本身也是一种很好的质子导体,Genova 等<sup>[26]</sup>试验发现其经 8%的磷酸锑的酸式盐处理后, $80^{\circ}\text{C}$  时电导率由  $0.02 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  升至  $0.06 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,且磺化度越高,电导率就越大。

### 3 结语

本文介绍了一些质子交换膜的研究动态,从这些膜的电化学性质和稳定性上看,很多都已

经达到了应用的标准,但是由于其中很多的研究只是处于实验室阶段,而在实际应用环境中尚未得到检验,所以还有待进一步的考证。另外从国内外的一些研究动态可以发现,质子交换膜的研究在经历了七、八十年代的研究停滞之后,近几年已经重新焕发了生机,特别是对于复合膜的研究目前正变的日益活跃起来,其研究思路主要是选择性能优良、成本较低的已实用化生产的大分子聚合物为基体材料,采取与酸性物质(主要指硫酸和磷酸)混合、共聚、交联等方式,制备出相应的具有较强稳定性和较高电导率的复合膜材料,从而达到降低膜材料的成本和提高性能的双重目的。

### 参考文献

- [1] R Kalhammer. *Solid State Ionics*, 2000, 35: 315~323.
- [2] 黄 倬, 屠海令, 张翼强 等. 质子交换膜燃料电池的研究开发与应用. 北京:冶金工业出版社, 2000: 34~38.
- [3] M Rikukawa, K Sanui. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25: 1463~1502.
- [4] J-M Bae, I Honma, M Murata et al. *Solid State Ionics*, 2002, 147: 189~194.
- [5] X Glipa, M E Haddad, D J Jones et al. *Solid State Ionics*, 1997, 97: 323~331.
- [6] M Konishi, H Murata. JP: H11-67224, 1999.
- [7] M B Gieselman, J R Reynads. *Macromolecules*, 1992, 25: 4832~4834.
- [8] M B Gieselman. *Macromolecules*, 1993, 26: 5633~5642.
- [9] 李 瑛, 王林山 著. 燃料电池. 北京:冶金工业出版社, 2000: 145~149.
- [10] 邢丹敏, 杜学忠, 于景容 等. 电源技术, 2001, 25(增刊): 171~172.
- [11] I Honma, Y Takeda, J M Bae. *Solid State Ionics*, 1999 120: 255~264.
- [12] R A Vargas, V H Zapata, E Matallana et al. *Eletrochimica Acta*, 2001, 46: 1699~1702.
- [13] 林维明 著. 燃料电池系统. 北京:化学工业出版社, 1996: 65~69.
- [14] F Wang, M Hickner, Y S Kim et al. *Journal of Membrane Science*, 2002, 197: 231~242.
- [15] N Chen, L Hong. *Solid State Ionics*, 2002, 146: 377~385.
- [16] V I Basura, C Chuy, P D Beattie et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 501: 77~88.
- [17] A Martinez-Juarez, L Sanchez, E Chinarro et al. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 525~528.
- [18] B Zhu, K Rundgren, B E Mellander. *Solid State Ionics*, 1997, 97: 385~391.
- [19] M T Colomer, M A Anderson. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2001, 290: 93~104.
- [20] W R Merida, G Mclean, N Djilaili. *Journal of Power Source*, 2001, 102: 178~185.
- [21] P Staiti, M Minutoli, S Hocevar. *Journal of Power Sources*, 2000, 90: 231~235.
- [22] P Staiti, M Minutoli. *Journal of Power Sources*, 2001, 94: 9~13.
- [23] P Staili. *Materials Letters*, 2001, 47: 241~246.
- [24] Y Park, M Nagai. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 149~160.
- [25] S Haufe, U Stimming. *Journal of Membrane Science*, 2001, 185: 95~103.
- [26] P Genova-Dimitrova, B Baradie, D Foscallo et al. *Journal of Membrane Science*, 2001, 185: 59~71.