

文章编号 :1004-793X(2003)05-0736-05

新型燃料电池用质子交换膜研究进展

陈 羚¹,程 璇²,彭 程¹,张 颖¹,范钦柏³(1. 厦门大学材料科学与工程系,2. 厦门大学化学系固体表面物理化学
国家重点实验室,福建 厦门 361005;3. 美国气体技术研究院,伊利诺伊斯,60018)

【摘要】 传统的全氟磺酸膜 Nafion、Dow 质子交换膜、Flemion 等目前在质子交换膜燃料电池中的应用最为广泛,但在高温条件下以氢或甲醇作为燃料的燃料电池中,其性能受到一定的影响,且这类膜价格昂贵,不利于推广应用,阻碍了燃料电池的商业化进程。因此,开发一种新型的价格低廉、性能良好的膜是推广应用此类电池的关键。本文简要介绍了目前各国研究的应用于高温条件下(100~160℃)质子交换膜燃料电池与直接甲醇燃料电池中的新型膜,对它们的质子传导率、甲醇渗透率等性能进行了分析比较。

【关键词】 质子交换膜燃料电池;质子交换膜;质子传导率;直接甲醇燃料电池

中图分类号:TM911.4

文献标识码:A

Research Progress in Proton Exchange Membranes for Fuel Cells

CHEN Ling¹, CHENG Xuan², PENG Cheng¹, ZHANG Ying¹, FAN Qin-bai³(1. Department of Materials Science and Engineering, 2. Department of Chemistry, State
Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen, 361005, China;
3. Gas Technology Institute, Des Plaines, IL 60018, USA)

【Abstract】 The traditional perfluorosulfonated cation exchange membranes (e. g. Nafion, Dow membrane, and Flemion) have been widely used in proton exchange membranes fuel cells (PEMFC). However, the performance of the fuel cells using the membranes decreases at elevated temperature due to water loss, and the application of the membranes is further limited by the methanol cross-over from anode to cathode when used in a direct methanol fuel cell (DMFC). In addition, high costs of the membranes also hinder the commercialization of the PEMFC. It is, therefore, desirable to search a novel, inexpensive, and stable membrane with competitive performance for the commercialization of PEMFC. This paper briefly summarizes some newly developed membranes used at high temperature (100~160℃) PEMFC and DMFC. The comparison of the proton conductivity and methanol permeability for different membranes is also discussed.

【Key words】 proton exchange membrane fuel cells; proton exchange membranes; proton conductivity; direct methanol fuel cells.

1 引言

燃料电池以其高效、污染小、可靠性及维护性好等诸多优点,被誉为是继水力、火力和核能之后的第四代发电装置,而质子交换膜燃料电池(PEMFC),又称聚合物电解质膜燃料电池(PEFC),更以其独特的优势,成为适应性最广的燃料电池类型。PEMFC应用于电动汽车、家用及便携式发电装置、航空航天与军事用电源等具有很大的潜力^[1]。近几十年来,此类燃料电池引起了各国研究人员的广泛关注,并开展了各项研究。质子交换膜作为其核心部件,成为了研究热点。

PEMFC曾采用磺酸化酚醛树脂型膜、磺酸化聚苯乙烯型膜、磺酸化聚三氯(乙烯)苯型膜和全氟磺酸型膜,研究表明全氟磺酸型膜是现在最好的 PEMFC 的电解质。目前,最常用的商业化的质子交换膜为杜邦公司生产的 Nafion 膜和 Dow 公司生产的 Dow 膜以及日本生产的 Flemion 膜。它们都为全氟磺酸膜,不同的是:Dow 膜的侧链比 Nafion 和 Flemion 膜短,膜电阻较小。全氟磺酸膜的主要基体材料是全氟磺酸型离子交换树脂,是一种与聚四氟乙烯(Teflon)相似的固体磺酸化含氟聚合物水合薄膜^[1]。它具有较高的质子传导率,且化学稳定性高,使用寿命长(80℃下可达60000小时)^[2]。但其价格昂贵,Nafion 117(7mils即0.175mm)价值约800美元/平方米,且在高于

收稿日期:2002-12-05;修订日期:2003-03-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20073036)。

作者简介:陈羚(1979-),女,福建人,高分子化学与物理硕士研究生,E-mail:lchen79@sohu.com

100 工作时,质子传导率较低;甲醇渗透率高,即阻醇性能也不理想(以甲醇作为燃料时)。

本文将对近些年来各国研究的应用于高温(100~160)条件下及应用于 DMFC 中的新型质子交换膜进行简要介绍及性能比较。

2 应用于高温条件下氢气空气燃料电池的质子交换膜

质子交换膜燃料电池在以纯氢气作为燃料时,性能最好。但在实际应用中,氢气往往是从甲醇、天然气中获得,其 CO 含量一般为 50~100 ppm^[3]。而 CO 会毒化阳极催化剂 Pt,形成 Pt-CO 化合物,使催化剂活性降低。用 Pt-Mo、Pt-Ru 等合金代替 Pt 可在一定程度上提高催化剂的抗 CO 毒化能力,但仍存在着寿命短等一些问題。由于 CO 在高温下不易吸附在 Pt 上,通过提高电池工作温度可很好地解决毒化问题^[4]。

但传统的全氟磺酸膜的质子传导率依赖于水,而在高温(>100)下水的蒸发率提高将导致质子传导率下降,从

而影响电池的工作性能。一种办法是增加燃料电池的内部压力,使水的沸点提高,从而达到保留水的目的。但这会使整个燃料电池系统效率降低。因此,研究一种在高温下性能良好的膜是解决问题的关键。

2.1 在全氟磺酸膜中引入亲水的无机材料

引入亲水的无机材料提高了全氟磺酸膜在 $T > 100$ 下的水保留能力。由于酸能提高质子传导率,有研究者^[5]在 Nafion 117 中浸渍杂多酸。这类膜在 110~150、压力 1 巴的电池条件下工作性能良好。但随着电池的运行,杂多酸易溶于水而流失。为解决这一问题,可在膜中引入固体材料,如硅胶、锆磷酸盐等。有研究者^[6]通过溶胶-凝胶法制备的锆磷酸盐引入膜中,在完全润湿(100%RH)的条件下,质子传导率达 10^{-2} S/cm。锆磷酸盐及其他的一些衍生物作为膜材料的性能见表 1。从表中可看出,这些无机材料都具有一定的质子传导率,且某些材料在一定的工作条件下能达到较高的质子传导率,如: $-\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.54}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.46} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-2} S/cm), $-\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}) \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ (2.1×10^{-2} S/cm) 等。

表 1 可能用于高温条件 PEMFC 运行的无机材料质子传导率^[6]

Table 1 Proton conductivity of inorganic materials for high temperature PEMFC operation

Material	Proton conductivity/S cm^{-1}	Operating condition	Reference
$-\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})_{1.27}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.73} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	8×10^{-3}	100, 60%RH	[7],[8]
$-\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.54}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.46} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10^{-5}	180, 0%RH	[9]
	5×10^{-2}	100, 95%RH	[9]
	6×10^{-7}	100, 0%RH	
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_5)_{1.15}\text{Y}_{0.85}$	2×10^{-6}	100, 60%RH	[10]
	3.5×10^{-6}	170, 0%RH	
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})_{1.27}\text{Y}_{0.73} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10^{-5}	100, 0%RH	[10]
	10^{-2}	100, 60%RH	
$-\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}) \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	2.1×10^{-2}	105, 85%RH	[11]
	5×10^{-6}	100, 60%RH	
$-\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1×10^{-4}	100, 95%RH	[12]
$(\text{P}_2\text{O}_5)_4(\text{ZrO}_2)_3\text{glass}$	10^{-2}	90, 50%RH	[13]
$\text{P}_2\text{O}_5\text{ZrO}_2\text{SiO}_2\text{glass}$	5×10^{-3}	90, 50%RH	[14]

另外,硅氧化物也可作为亲水材料通过溶胶-凝胶法引入全氟磺酸膜。溶胶-凝胶法能减小无机物颗粒的大小,从而增大颗粒的表面积^[2],提高复合膜的水保留能力。研究发现^[3],硅氧化物能均匀地进入 Nafion 的亲水通道(直径 50Å),且通过降低交换容量及减小膜厚度可降低膜电阻,并改善电池的水管理。复合物膜 Aciplex 1004/silicon oxide(在电压为 0.4V,工作温度 130,3atm 条件下工作),电流密度为 Nafion 的 1.73 倍。这些硅氧化物复合膜比未经改进的全氟磺酸膜更结实,热稳定性更好。几种复合物膜的性能比较见图 1。

2.2 采用低挥发性的溶剂取代水作质子受体

以磷酸、咪唑、吡唑、丁基甲基四氟硼酸作为溶剂的质子交换膜均见报道^[15,16,17]。咪唑和吡唑均为两性介质,既可作酸也可作碱。质子能从酸性基团中转移至碱性的 N

上,形成的咪唑、吡唑离子又能传递质子。有研究^[18]表明,经咪唑浸渍的 Nafion 115 膜在低于 90 的电池中,质子传导率约为 10^{-5} S/cm,而当高于 90 时,达 10^{-2} S/cm。质子传导率的增大归功于咪唑的浸渍。在高温(160~180)下,达 0.1S/cm,与低温下水合的 Nafion 相近,且高于纯咪唑(5×10^{-3} S/cm, 130),但咪唑存在着毒化 Pt 的现象。这些溶剂也不易存留在电解膜中,因而电池寿命较差。

2.3 固态的不需水溶剂的质子传导材料

固体氧化物传导材料在高温电池中应用已有许多年,而在相对较低温度下应用的研究目前有 K-O 材料, CsHSO_4 ^[2,18]。 CsHSO_4 在 150~350 间具有较高的质子传导率,而在低于 140 时则较低(10^{-6} S/cm)。在 200 时达到 0.04S/cm。但运用于电池运行中未产生电流,其原因在于这种膜能溶于水,引起电池运行不稳定。同时,这种材料机

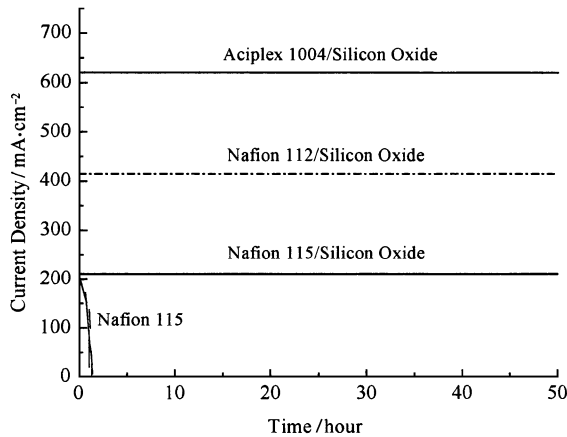


图1 各种复合物膜材料的性能比较。压力:3大气压,加湿的氢气和氧气温度:130,电池温度:130,电压:0.65V^[3]
Fig.1 Time performance test of Nafion 115,Aciplex 1004/silicon oxide,Nafion 112/silicon oxide and Nafion 115/silicon oxide at a pressure of 3 atm.,H₂ and O₂ humidifier temperature:130,cell temperature:130,potential 0.65V.

械强度差、较脆,不易制成面积大的电池。也有报道^[19]应用固态电解质能在短接电路中产生微小电流(44mA/cm²)。表2为几种材料的性能比较。

表2 可能用在高温条件 PEMFC 运行的固体氧化物材料的质子传导率^[6]

Table 2 Proton conductivity of solid state oxide materials for high temperature PEMFC operation

Material	Proton conductivity /S cm ⁻¹	Operating condition	Reference
CsDSO ₄	5 × 10 ⁻⁶		[20]
	5 × 10 ⁻²	140, 0%RH	
	Superprotonic transition 140	152, 0%RH	
-Cs ₃ (HSO ₄) ₂ (H _x (P,S)O ₄)	3 × 10 ⁻⁵	90, 0%RH	[21]
	10 ⁻²	150, 0%RH	
	1.6 × 10 ⁻²	200, 0%RH	
-Cs ₃ (HSO ₄) ₂ (H ₂ PO ₄)	Superprotonic transition 125		[22]
	2.5 × 10 ⁻³	140, 0%RH	
	140		
CsHSO ₄	2.5 × 10 ⁻⁷	130, 0%RH	[23]
	1 × 10 ⁻²	150, 0%RH	
	1.6 × 10 ⁻²	200, 0%RH	
Ba ₂ YSnO _{5.5}	Superprotonic transition 130		[24]
	10 ⁻⁴	120, 0%RH	
	10 ⁻⁵	200, 0%RH	

3 应用于直接甲醇燃料电池中的质子交换膜

除了 H₂, 甲醇也可作为质子交换膜燃料电池的燃料, 这种电池称为直接甲醇燃料电池(DMFC)。甲醇在室温下为液态, 便于携带, 有较高的能量密度, 且易从天然气、煤中获得。但它有毒, 能与水完全相容, 需采取相应的安全措施。

目前, DMFC 应用存在两个主要障碍: (1) 阳极催化剂活性低; (2) 甲醇易渗透至阴极, 造成阴极催化剂中毒^[25], 并产生相反的电压。其中, 解决甲醇渗透问题的方法有两种, 一种是利用对甲醇不起作用的阴极催化剂, 但这种方法也减少了阴极氧气的反应速度。另一种是寻找阻醇性能好的质子交换膜。

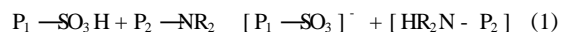
3.1 无机—有机复合物膜

研究^[26]发现, 在 DMFC 中应用 Nafion 膜, 阴极淹没效应较为严重: 在电池电流密度为 150mA/cm² 时, 甲醇渗透电流达 80 mA/cm², 且水渗透至阴极的迁移量达 355 mg/(cm²h)。通过在 Nafion 中加入 SiO₂ 颗粒(Aerosil 380)和钼磷酸降低了甲醇渗透率, 提高了质子传导率^[27]。

还有报道^[28]在聚四氟乙烯(PTFE)基体中掺入沸石制成复合物膜, 其质子传导率约为 10⁻² S/cm, 用于 70 的 DMFC 中, 电流密度超过 50 mA/cm², 功率密度约为 4 mW/cm²。此类膜热稳定性好(350 下稳定), 但抗张力较差。增大 PTFE 的浓度能提高抗张力, 但质子传导率也相应下降。

3.2 聚芳基类膜

聚芳基类膜具有很好的化学及热稳定性, 质子传导率高, 价格低廉且阻醇性能良好。通过酸性聚合物与碱性聚合物的混合能获得离子交联的网络结构, 这是由质子转移形成的:



从红外光谱中可发现酸性与碱性基团之间形成的交联结构。由于离子交联的灵活性, 酸-碱混合膜的性能比非交联或共价交联的膜性能好, 干燥时脆性较小, 柔韧性好, 阻醇性能也较高。如: 在酸性聚合物磺化聚砜(sPSU), 磺化聚醚酮(sPEEK)或磺化聚醚醚酮(sPEEK)中掺入碱性的聚合物如聚(4-乙烯吡啶)(P4VP), 聚苯并咪唑(PBI)^[25]。有报道^[2]一种新型的碱性聚合物, 主链为 PSU, 侧链含 NR₂-基团(R=H, CH₃)或吡啶基团, 与其他酸性聚合物混合制得的酸-碱混合膜热稳定性极佳, 通过 DSC 和 TGA 测得, 可耐 280~350 的高温。

聚苯并咪唑(PBI)为较典型的一类聚芳基类膜, 其结构见图 2, 经酸浸渍的聚苯并咪唑离子见图 3。

制备磷酸浸渍的聚苯并咪唑(PBI/H₃PO₄)有两种方法^[2]: (1) 通过含有聚苯并咪唑与磷酸的溶液制备; (2) 在聚苯并咪唑膜中浸渍磷酸。PBI/H₃PO 膜在 130~150 条件

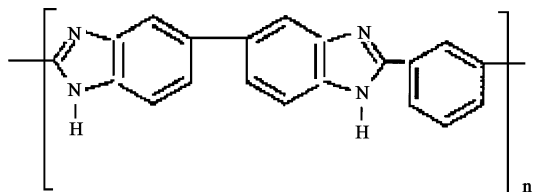
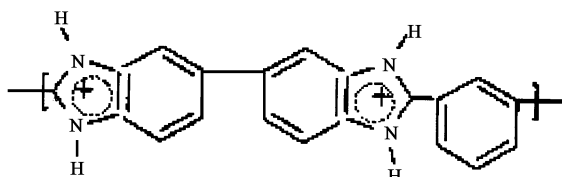
图 2 聚苯并咪唑^[29]Fig. 2 Poly[2,2-(*m*-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole], PBI.图 3 酸浸渍下的聚苯并咪唑离子^[29]

Fig. 3 Benzimidazolium cation present in acid doped PBI.

下,质子传导率最高。但由于磷酸分子过量(为 PBI 重复单元的六倍),极易从膜中流失。在 80 °C 条件下,经磷酸浸渍的聚苯并咪唑(PBI/ H_3PO_4)的甲醇渗透率(270 barrer)远远低于 Nafion-117(80000 barrer)(1 barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^2 \text{ s cmHg}^{-1}$)^[29]。因此,此类膜适用于 DMFC 中,但只能用气态的甲醇作为燃料,因为磷酸易随液态的甲醇流失。

磺化聚醚酮(SPEK 和 SPEEK)也是很重一类聚芳基膜。它也具有价格低廉与稳定性高的特点,且具有一定的阻醇性能。

有研究^[30]通过 Si, Ti, Zr 等无机醇盐的水解,在磺化聚醚酮(SPEK)和磺化聚醚酮(SPEEK)中引入 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 。其中引入 ZrO_2 使甲醇流量降低了 60 倍,但质子传导率也相应降低了 13 倍。若同时引入 ZrO_2 和锆磷酸盐,则能获得较高的质子传导率(只降低 10%~30%)和较低的甲醇及水的渗透率(降低 28 倍)。表 3 为 SPEK/SPEEK 及改性好的甲醇渗透率的比较。

表 4 室温下各种膜的甲醇渗透率比较^[23]

Table 4 A comparison of methanol permeability of membranes at room temperature

Type of membrane	Unmodified	Plasma-etched	Pd-sputtered	Plasma-etched and Pd-sputtered-membrane
Permeability/ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	2.392×10^{-6}	2.106×10^{-6}	1.700×10^{-6}	1.5981×10^{-6}

图 4 为几类膜的性能极化曲线比较。从图 4 可知,未经改性的膜性能明显不如经过改性的膜,其中经过钯溅射的膜性能最好,其原因在于经过钯膜能通过质子但沉积阻止了甲醇的渗透,而磺酸基的含量并未减少。

研究^[31]发现, Pd 膜厚度小于 300Å 时能较好地附着于 Nafion 上,不产生裂缝,但随着厚度增加,易产生裂缝。当 Pd 膜厚度大于 5000Å 时,极易脱落。虽然,随着 Pd 膜的厚度增大(0~1000Å),甲醇的渗透率有所降低($2.90 \times 10^{-6} \sim 2.23 \times 10^{-6}$),但质子传导率相应下降 30%,电池的性能基本与未经溅射的 Nafion117 一致。因此,可以说电池的性能

表 3 各种膜的甲醇及水的渗透率比较^[30]

Table 3 Methanol and water permeability of membranes

Polymer	Thickness/ μm	T/°C	Flux in pervaporation ($\text{g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) (Feed 20 wt. % methanol)	
			Methanol	Water
Nafion117	175	25	350	1800
		55	660	2900
SPEK	30	25	250	2400
		55	1300	11000
SPEK	70	25	80	1000
		55	1300	5500
SPEEK(SD57%)	60	55	250	3500
SPEEK(SD85%)	90	55	Soluble	Soluble
SPEK/TEOS	29	55	610	5500
SPEK/CDI/AS/TEOS	31	55	200	2300
SPEK/TSILANE	40	55	11	320
SPEK/CDI/AS/TSilane	40	55	7	270

sulfonation degree (SD); 1,1-carbonyl-diimidazole (CDI); aminopropylsilane (AS); tetraethoxy silane (TEOS); 1-(3-triethoxysilyl propyl)-4,5-dihydroimidazole (TSilane)。

部分磺化的非交联聚苯乙烯(SPS)应用于 DMFC 也见报道^[31]。通过实验可获得磺酸基团分布均匀的聚苯乙烯,可通过控制磺化的程度获得较高的质子传导率,同时避免膜溶于水。磺化度为 20(mol%)的 SPS 膜在室温下,质子传导率为 $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,接近 Nafion 膜,且甲醇渗透率比 Nafion 膜低达 70%。这种膜的 λ 值(质子传导率与甲醇渗透率的比值)明显高于 Nafion 膜,但这种膜稳定性不好,主要原因在于磺酸基容易从苯环中离解。

3.3 等离子体蚀刻与钯溅射类膜

有研究者^[32]通过氩等离子体蚀刻与钯溅射对 Nafion 膜进行改性,减小了 Nafion 膜的微孔直径,增长了甲醇的渗透路径,且降低了膜表面的亲水性,从而使膜的甲醇渗透率降低。从表 4 中可看出,经过改性的膜甲醇渗透率下降,经过等离子体蚀刻及钯溅射的膜甲醇渗透率最低。

与 Pd 膜的厚度基本无关。虽然 Pd 沉积的质子交换膜较好的阻醇性能使 DMFC 能性能稳定地长久运行,但是, Pd 晶粒会随时间变化,从而导致质子传导率下降。

4 展望

高温质子交换膜燃料电池由于具有抗 CO 毒化、运行功率高等诸多优点,成为质子交换膜燃料电池发展的新热点,因此,研究适合高温条件运行的质子交换膜是仍待突破的难题,也是质子交换膜发展的方向。同样,解决直接甲醇燃

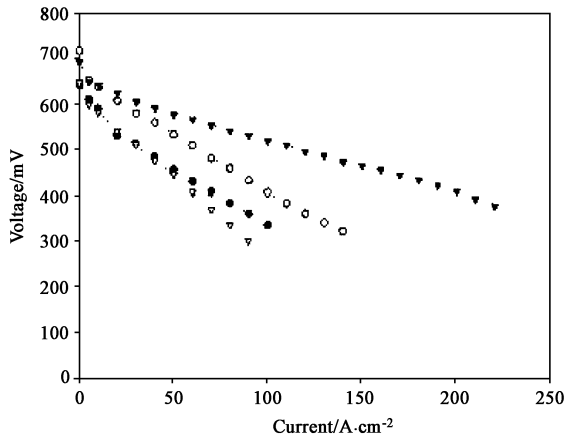


图4 直接甲醇燃料电池中单电池的电流-电压(I-V)曲线:
未改性膜(○);等离子体刻蚀膜(○);钯溅射膜(▼);
等离子体刻蚀及钯溅射膜(▽)。实验温度 95 ± 2 [32]

Fig. 4 Current-voltage (I-V) curves of DMFC single cell with: unmodified membrane (○); plasma-etched membrane (○); Pt-sputtered membrane (▼); plasma-etched and Pt-sputtered membrane (▽). All experiments conducted at 95 ± 2 .

料电池中质子交换膜甲醇渗透率的问题是发展直接甲醇燃料电池的关键,因此也将是质子交换膜研究的一个热点。

各国研究者采用不同的方法在改善膜性能,如质子传导率、甲醇渗透率等某些方面取得了一定的进展,但其综合性能仍不如传统的全氟磺酸膜,且制备工艺尚不成熟,无法商品化。如何能综合各种方法的优势,取长补短是解决问题的关键。随着各国研究工作的不断开展进步,相信在不久的将来,一种价格低廉,质子传导率高,热稳定性好且甲醇渗透率低的质子交换膜将取代传统的全氟磺酸膜实际应用于质子交换膜燃料电池中。质子交换膜燃料电池将在能源应用领域得到推广使用,造福于人类。

参 考 文 献

[1] 黄倬,屠海令,张翼强,詹锋. 质子交换膜燃料电池的研究开发与应用, 35, 146.
[2] Jochen A. Kerres. [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 185: 3 ~ 27.
[3] K. T. Adjemiana, S. Srinivasana, J. Benzigerb, A. B. Bocarsly. [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109: 356 ~ 364.
[4] G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer. [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 185: 74.
[5] S. Malhotra, R. Datta. [J]. J. Electrochem. Soc. 1997, 144(2): L23.
[6] P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly, S. Srinivasan. [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 1023 ~ 1033.
[7] G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, E. Montoneri. [J]. Solid State Ionics, 1992, 50(3-4): 315.
[8] G. Alberti, M. Casciola, R. Palombi, A. Peraio. [J]. Solid State Ionics, 1992, 58(3-4): 339.

[9] G. Alberti, M. L. Boccali, M. Casciola, L. Massinelli, E. Montoneri [J]. Solid State Ionics, 1996, 84(1-2): 97.
[10] G. Alberti, M. Casciola. [J]. Solid State Ionics, 1997, 97(1-4): 177.
[11] E. W. Stein, A. Clearfield, M. A. Subramanian. [J]. Solid State Ionics, 1996, 83(1-2): 113.
[12] M. Casciola, F. Marmottini, A. Peraio. [J]. Solid State Ionics, 1993, 61(1-3): 125.
[13] W. G. Grot, G. Rajendran. [P]. United States, Patent No. 5, 919, 583, 1999.
[14] M. Nogami, K. Miyamura, Y. Abe. [J]. J. Electrochem. Soc. 1997, 144(6): 2175.
[15] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, et al. J. Electrochem. Soc. 1994, 141: L46 ~ 148.
[16] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Sapeth. [J]. J. Mater. Electrochim. Acta, 1998, 143: 1281 ~ 1288.
[17] M. Doyle, S. Choi, G. Proulx. [J]. J. Electrochem. Soc. 2000, 147: 34 ~ 37.
[18] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly. [J]. Journal of Power Sources, 2001, 103: 1 ~ 9.
[19] S. M. Haile, D. A. Boyen, C. R. I. Chisolm, R. B. Merle. [J]. Nature, 2001, 410: 910 ~ 912.
[20] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth. [J]. J. Mater. Electrochim. Acta, 1998, 43: (10-11): 12.
[21] L. Křipichnikova, M. Płomska J. Wolak, B. Hilczler. [J]. Solid State Ionics, 1997, 97(1-4): 135.
[22] S. M. Haile, P. M. Calkins, D. Boysen. [J]. Solid State Ionics, 1997, 97(1-3): 145.
[23] A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, N. M. Shchagina. [J]. JETP Lett. 1982, 36(11): 381.
[24] A. Pawłowski, C. Pawlaczyk, B. Hilczler. [J]. Solid State Ionics, 1990, 44(1-2): 17.
[25] L. Jørisen, V. Gøgel, J. Kerres, J. Garche. [J]. Journal of Power Sources, 2002, 105: 115.
[26] X. Ren, W. Henderson, S. Gottesfeld. [J]. J. Electrochem. Soc. 1997, 144: L267.
[27] P. Dimitrova, K. A. Friedrich, U. Stimming, B. Vogt. [J]. Solid State Ionics, 2002, 150: 115.
[28] Z. Pol tarzewski, W. Wiczołek, J. Przył uski, V. Antonucci. [J]. Solid State Ionics, 1999, 119: 301.
[29] Deborah J. Jones, Jacques Rozi ce. [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 185: 45.
[30] S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, K. Richau. [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 203: 215 ~ 225.
[31] N. Carretta, V. Ticoi, F. Picchioni. [J]. Journal of Membrane Science, 200, 166: 189 ~ 197.
[32] Won Choon Choi, Ju Dam Kim, Seong Ihl Woo. [J]. Journal of Power Sources, 2001, 96: 411 ~ 414.
[33] S. R. Yoon, G. H. Hwang, W. I. Cho, I.-A. Hong, H. Y. Ha. [J]. Journal of Power Sources, 2002, 106: 215 ~ 223.