

化学交联聚乙烯醇改性纤维素碱性阴离子交换复合膜的制备与性能

刘玲玲¹ 丁 蕾¹ 徐 莉¹ 乔锦丽^{1,*} 盛嘉伟²(¹东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; ²浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 高稳定性碱性阴离子交换膜的制备已成为碱性固体电解质膜研究领域的一大热点. 本文通过聚乙烯醇化学交联改性制备出了季铵化羟乙基乙氧基纤维素碱性阴离子交换膜(PVA/QHECE). 采用傅里叶变换红外(FTIR)光谱、热重(TG)分析、交流(AC)阻抗等方法考察了复合膜的分子结构、热稳定性、耐碱稳定性及离子电导率等性能. 详尽考察了交联时间、交联剂含量、聚合物组成对成膜力学强度、含水率以及OH⁻电导率的影响. 实验结果表明: 随着交联时间的增加, 膜的溶胀率降低, 力学强度随之增强, 而离子电导率随膜含水率的降低没有发生明显变化, 室温下OH⁻的电导率在 3.26×10^{-4} – 4.44×10^{-4} S·cm⁻¹范围内变化. 热重分析结果显示: 掺入42.9%的QHECE时, 膜的热分解温度达260 °C. 此外, 将PVA/QHECE膜在6 mol·L⁻¹ KOH浓碱溶液中80 °C浸渍处理168 h, 膜的电导率从 4.90×10^{-4} S·cm⁻¹提高到 9.68×10^{-4} S·cm⁻¹, 而膜的外观和力学强度以及含水率未发生明显变化, 这一结果表明该膜具有很好的耐碱化学稳定性, 有望作为一种新型的碱性燃料电池用离子交换膜.

关键词: 碱性阴离子交换膜; 聚乙烯醇; 季铵化羟乙基乙氧基纤维素; 共混化学交联; OH⁻电导率; 耐碱稳定性

中图分类号: O646

Synthesis and Properties of Chemically Cross-Linked Poly(vinyl alcohol) Modified Quaterized Hydroxyethylcellulose Ethoxylate as Novel Alkaline Anion-Exchange Membrane

LIU Ling-Ling¹ DING Lei¹ XU Li¹ QIAO Jin-Li^{1,*} SHENG Jia-Wei²(¹College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, P. R. China;²College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang Industrial University, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: Much attention has been paid to alkaline ion-exchange membranes with high alkaline stability. In this work, chemically cross-linked poly(vinyl alcohol) modified quaterized hydroxyethylcellulose ethoxylate (PVA/QHECE) membranes were prepared and evaluated as OH⁻-conducting polymer electrolytes. The membranes were characterized using Fourier transform infrared (FTIR) spectra, thermogravimetric (TG) analysis, and the alternating current (AC) impedance technique as for their inner structure, thermal stability, alkaline resistance stability, and OH⁻ conductivity (σ). The OH⁻ conductivity of the membranes was investigated as a function of cross-linking time, the content of cross-linking agent, polymer composition, and water uptake. It was found that membrane swelling decreased with cross-linking time accompanied by an improvement in mechanical properties but no obvious decrease in OH⁻ conductivity resulted from the

Received: June 13, 2011; Revised: August 23, 2011; Published on Web: August 30, 2011.

*Corresponding author. Email: qiaojl@dhu.edu.cn; Tel: +86-21-67792379; Fax: +86-21-67792522.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173039), Pujiang Foundation of Shanghai, China (08PJ14096), Natural Science Foundation of Shanghai Science and Technology Committee, China (09ZR1433300), Opening Foundation of Zhejiang Provincial Top Key Discipline, China (20110927), Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (2009(1001)), and Fund of Shanghai Leading Academic Discipline Project, China (B604).

国家自然科学基金(21173039), 上海市浦江人才基金(08PJ14096), 上海市自然科学基金(09ZR1433300), 浙江省重中之重学科开放基金(20110927), 教育部归国留学人员基金(2009(1001))和上海市重点学科项目(B604)资助项目

reduced water uptake. The OH^- conductivities in the range of 3.26×10^{-4} – $4.44 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ were obtained at room temperature ($(19 \pm 2)^\circ \text{C}$), depending on the different PVA/QHECE compositions. TG analysis showed that the PVA/QHECE membrane exhibited high thermal stability at up to 260°C when the QHECE content was 42.9%. In addition, the membranes had a high alkaline stability without a loss of integrity and OH^- conductivity after immersion in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at 80°C for 168 h.

Key Words: Alkaline anion-exchange membrane; PVA; QHECE; Blending and chemical cross-linking; OH^- conductivity; Alkaline resistance stability

1 引言

燃料电池(FC)是一种不经过燃烧直接将化学能转化为电能的装置,具有能量转换效率高、环境友好、操作灵活等优点.20世纪50年代,第一个实用性碱性燃料电池由英国剑桥大学的Bacon成功制备,60年代美国航天局将该技术运用于高性能航天动力燃料电池的制备.其中,质子交换膜燃料电池由于其结构简单、能量密度及功率密度高、操作简便以及启动快速而成为20世纪90年代以来的研究热点.^{1,2}以美国杜邦公司(Dupont)的商品名Nafion为代表的全氟类磺化聚合物膜是这一技术领域的典型代表.然而,其价格昂贵、高温离子导电性差、操作温度范围窄、甲醇透过率高、合成手段复杂以及废气物难降解等缺点制约了其规模化应用.³与质子交换膜不同,当燃料电池在碱性条件下工作时,阳极上燃料(H_2 、甲醇)的氧化和阴极上氧气(O_2)的还原反应都将变得更加容易,而许多材料在碱性环境中的耐腐蚀性远优于其在酸性中的耐腐蚀性,因而可使用非金属材料如银、镍、铁以及 MnO_2 等代替昂贵的铂催化剂,从而可以大大降低燃料电池的制造成本.^{2,4}

目前制备阴离子交换膜的一般方法为利用聚合与相转化法制备基膜,再通过氯甲基化或季铵化对膜进行修饰与改性,^{5,6}但大都为缺乏高稳定性和高电导率的碱性聚合物电解质.如Yu和Scott⁷通过电渗析脱盐的一种MorganeADP阴离子交换膜在强碱体系里不稳定且电导率低;Komkova等⁸通过氯甲基化与季铵化反应制备的阴离子交换膜在碱液中发生膜骨架的降解.因此,为使阴离子交换膜应用于燃料电池中,必须开发高性能、高稳定性且容易制备、价格低廉的碱性聚合物电解质膜.

聚乙烯醇(PVA)是一种人工合成的生物可降解材料,具有良好的化学稳定性,阻气性,优良的力学强度和成膜性能.^{9,10-13}季铵化羟乙基乙氧基纤维素(QHECE)是一种天然生物可降解材料,具有价格低廉、保水性强、力学强度好和热稳定性高等优点.¹⁴⁻¹⁷

纤维素和合成高分子聚合物PVA具有良好的相容性,因而被广泛应用于生物可降解材料的研究,¹⁸然而应用于碱性燃料电池的研究却未见报道.季铵化羟乙基乙氧基纤维素是一种具有季铵基团的水溶性聚合物,连接其主链上的 Cl^- 经过离子交换后可进行 OH^- 传导,但其单独成膜性较差,从而严重影响到其在燃料电池中的应用.一些研究报道通过化学交联法可增加PVA与天然聚合物之间的相容性,并提高材料的机械性能及疏水性,^{19,20}其中戊二醛是一种重要的化学交联剂.^{21,22}本文针对一般方法所制备碱性阴离子交换膜手段复杂、成本高、稳定性差的缺点,采用化学交联共混法制备了聚乙烯醇/季铵化的羟乙基乙氧基纤维素(PVA/QHECE)碱性阴离子复合膜,并对其性能进行了研究.

2 实验部分

2.1 PVA/QHECE碱性阴离子交换膜的制备

PVA/QHECE碱性阴离子交换膜由简单的溶液浇铸法制备而得:将一定量的PVA粉末(99% hydrolyzed, 相对分子质量89000–98000,美国Sigma-Aldrich公司)溶于一定量去离子水中, 90°C 下加热搅拌至透明均一溶液,制备得到6% PVA储备液.按一定的质量比将上述PVA水溶液与QHECE(美国Sigma-Aldrich公司)溶液混合,搅拌成均一透明溶液后,将混合液浇铸入塑料圆盘中,自然干燥成膜,记为PVA/QHECE,其质量比分别为1:0.125, 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, 1:1.将凝胶后的平板膜剪成 $1.5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 尺寸大小,浸于15 mL 10%的含有少量HCl的戊二醛(GA, 25% (w))丙酮($\geq 99.5\%$ (w))溶液中,室温下进行交联反应,制备得到化学交联改性的PVA/QHECE季铵盐阴离子复合膜.使用前对膜进行12 h的浸碱($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液)预处理,取出后用去离子水反复冲洗膜表面吸附的KOH及未交联残留的杂质离子直至冲洗液呈中性.将处理好的电解质膜保存于去离子水中待测.

2.2 阴离子交换膜的性能表征

电导率: 膜的离子电导率在电化学工作站(上海辰华科技有限公司, CHI760D)上通过交流阻抗法进行测定. 扰动电压振幅为 100 mV, 扫描频率范围为 100 kHz–0.1 Hz. 测试前, 将膜从去离子水中取出, 剪成测量模具的窗口大小约为 1.2 cm×0.7 cm, 并测量膜的厚度, 将膜置于自制电导池中, 整个测试过程保持膜在 100% 的水环境下进行.²⁰ 膜的电导率 σ 通过公式 $\sigma = L/(RTW)$ 计算获得. 式中, L 表示两铂片间膜的长度; R 表示膜的电阻; T 与 W 分别表示膜的厚度与宽度.

含水率: 膜的含水率(w_{water})采用干湿重法测定. 将膜在 60 °C 下真空干燥 12 h, 称重, 得到膜的干重, 记为 m_{dry} , 然后置于去离子水中浸泡 24 h 后, 取出擦干膜表面液体, 迅速称重得到湿重 m_{wet} , 膜的含水率 w_{water} 由公式 $w_{\text{water}} = (m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}})/m_{\text{dry}} \times 100\%$ 计算而得.

红外光谱: 膜的内部分子结构采用红外光谱分析仪(德国 BRUKER, TENSOR27)进行测试分析. 扫描范围为 4000–400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 以空气作为背景参考.

热重分析: 膜的热稳定性采用热重分析仪(德国 NETSCH, SAT449C)进行测定. 取约 2–3 mg 样品放入氧化铝坩埚, 在高纯氮气气氛中以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率从 25 °C 升至 600 °C 进行测试, 空氧化铝坩埚作参比. 系统自动采集数据得样品的失重值.

3 结果讨论

3.1 膜的外观形态

制备碱性阴离子交换膜材料的 PVA 与 QHECE

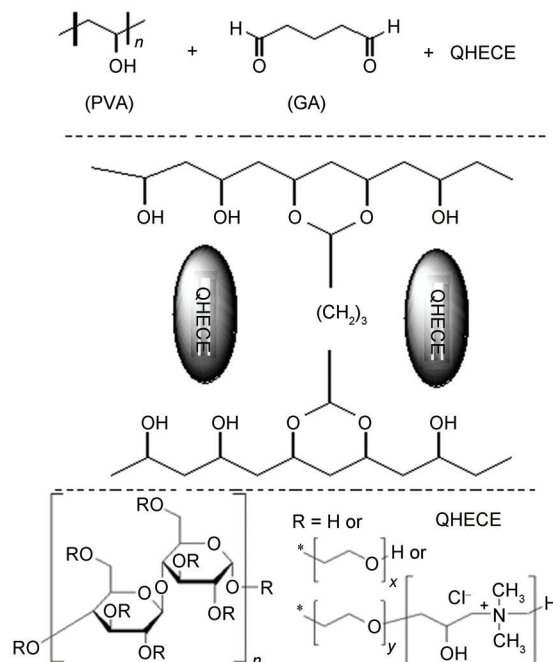


图1 化学交联后 PVA/QHECE 膜的内部结构示意图

Fig.1 Inner structure of chemically cross-linked PVA/QHECE membrane

的化学结构以及化学交联后 PVA/QHECE 膜的内部分子结构模型如图 1 所示. 图 2(A) 为化学交联前后 PVA/QHECE 碱性阴离子复合膜的照片, 其中 a 表示交联前膜的形态, b–f 依次表示 PVA/QHECE 质量比为 1:0.125, 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, 1:1 的膜经化学交联 6 h 后膜的形态示意图. 从图中可以看出, 经过化学交联后, 膜的外观致密而柔韧. 膜的颜色由交联前的全透明状逐渐变为半透明状最后至乳白色. 这可能是由于随着 QHECE 含量的增加, QHECE 与 PVA 之间的相容性变差而导致微相分离所致. 图 2(B) 为

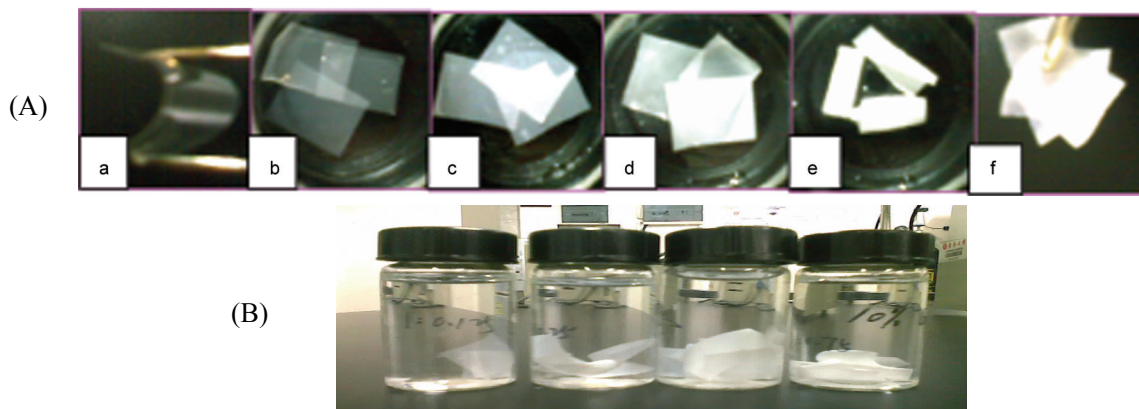


图2 化学交联前后不同质量比的 PVA/QHECE 季铵型阴离子交换膜(A)和碱性阴离子交换膜(B)的外观照片

Fig.2 Pictures of PVA/QHECE ion-exchange membranes with different mass ratios before and after cross-linking in

(A) Cl-form and (B) OH-form

(a) PVA/QHECE before chemical cross-linking; (b, c, d, e, f) PVA/QHECE after chemical cross-linking with mass ratio of 1:0.125, 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, 1:1, respectively; (B) PVA/QHECE after immersing in KOH solution with mass ratio of 1:0.125, 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, respectively

图2(A)中所述前四个比例的膜在碱液中进行离子交换的外观照片,可以看出同未进行离子交换之前的季胺型膜(CI型膜)相比,交换后的碱性阴离子膜(OH型膜)在水中未发生明显的溶胀.溶胀性是表征膜的离子传输和尺寸稳定性的重要参数.交联前的PVA/QHECE复合膜在水中立即溶胀成凝胶状,而经GA交联后的复合膜则表现出良好的力学强度与柔韧性,将膜进行360°弯曲,膜仍保持良好的状态,无任何折损现象,表明经化学交联改性后,膜的内部结构变得致密.同时,由于膜的疏水性增强,使得膜的含水率下降.

3.2 膜的含水率和电导率

以PVA/QHECE (质量比1:0.5)的膜为代表考察了交联时间对碱性阴离子交换复合膜含水率和电导率的影响.含水率可用来表征交联密度,实验结果表明交联密度与交联时间密切相关,从图3(A)中可以看出在交联反应的前2 h内,膜的含水率急剧下降,表明随着交联反应的进行,膜内亲水基团(OH)减少,交联密度增大,膜的疏水性增强;随着交联时间的继续加长,膜的含水率呈缓慢下降趋势,表明交联反应逐渐趋于完全.此外,由图3(A)还可以看出,随着交联反应时间的加长,膜的含水率下降的同时,膜的OH⁻离子电导率也随之呈现先急剧降低,后逐渐趋于平缓趋势.因而,从膜的电导率、含水率、力学强度综合考虑选定膜的最佳交联时间为6 h.这里值得一提的是除了交联时间,交联反应中HCl的浓度对成膜性能同样具有很大的影响.HCl在整个交联反应中起催化剂的作用,²⁴实验中发现,在交联反应进行的过程中,当加入HCl的量小于0.2%,成膜的含水率>125%.因而,HCl的含量控制

在0.2%为成膜的最佳催化剂浓度.

图3(B)给出了交联时间6 h时,PVA/QHECE不同组成比例对膜OH⁻电导率的影响.由图可以看出,随着QHECE含量的增加,膜的电导率呈先增加后下降趋势.当QHECE含量为42.9%时,复合膜的离子电导率达到最大值 $4.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,进一步提高QHECE含量为50%时(即PVA与QHECE质量比为1:1),复合膜的电导率下降为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.为了明确这种变化趋势的原因,实验进一步考察了PVA/QHECE不同组成比例对膜含水率的影响.实验发现膜的含水率随QHECE含量的增加呈直线上升趋势(图3(B)).这可能是由于QHECE聚合物主链上拥有许多羟基基团(图1),因而具有强的亲水特性,当膜中QHECE含量增大时,膜的含水率随之增大,OH⁻的移动速率(mobility)随之加快从而导致膜的电导率升高.然而,当QHECE的含量进一步增加,膜的含水率急剧升高.实验发现当QHECE含量增加为50%时,膜的含水率达到了141%.显然,过高的含水量降低了膜内OH⁻离子的相对浓度,从而导致膜的电导率随之下降.

3.3 红外光谱

为了进一步明确膜的内部结构以及PVA与QHECE之间的相互作用,图4给出了不同质量比组成的PVA/QHECE碱性阴离子交换复合膜的红外谱图.由图可以看出3300到3700 cm⁻¹处宽峰可归于QHECE上的多羟基和部分PVA上的O—H对称伸缩振动的吸收峰.1718 cm⁻¹处C=O的伸缩振动来自交联剂GA中的“自由”醛基基团,^{24,25}这表明PVA中的一OH基团与交联剂GA在催化剂HCl作用下发生了交联反应,在膜内部形成了致密的交联

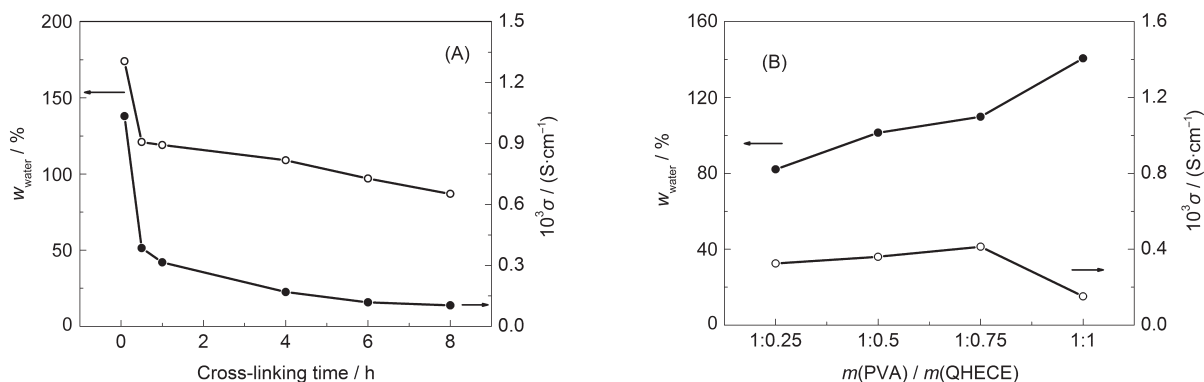


图3 PVA/QHECE碱性阴离子交换膜的含水率(w_{water})和离子电导率随(A)交联时间及(B)PVA/QHECE组成的变化
Fig.3 Water uptake (w_{water}) and OH⁻ conductivity of alkaline PVA/QHECE ion-exchange membranes change as a function of (A) cross-linking time and (B) PVA/QHECE compositions
(A) $m(\text{PVA})/m(\text{QHECE})=1:0.5$, (B) cross-linking time: 6 h

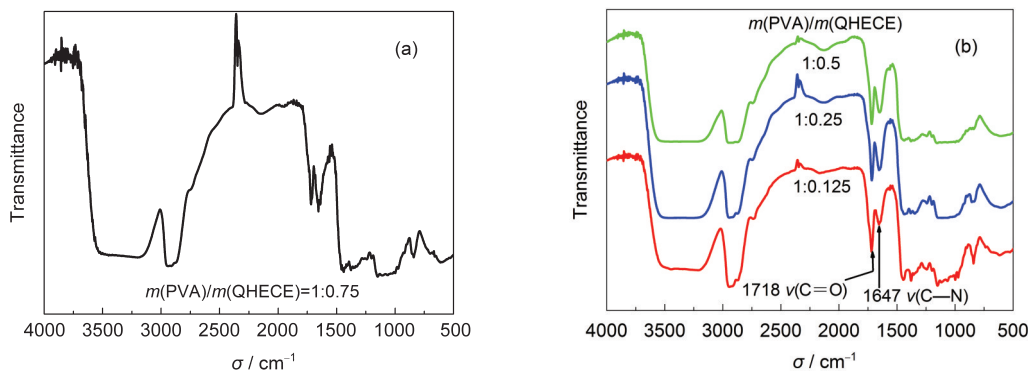


图4 PVA/QHECE碱性阴离子交换膜的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of alkaline PVA/QHECE ion-exchange membranes

网络结构. 在 1647 cm^{-1} 处有一强的特征吸收峰, 来自于 QHECE 中 C—N 基的弯曲振动, 且随着 QHECE 含量的增加, 1718 cm^{-1} 处的峰强度减弱, 而 1647 cm^{-1} 处的峰强度增强, 同时羰基峰和胺基峰均发生不同程度的红移(羰基峰由 PVA/QHECE 质量比为 1:0.125 的 1718 cm^{-1} 红移到 PVA/QHECE 质量比为 1:0.75 的 1712 cm^{-1} , 胺基峰也由 PVA/QHECE 组成比为 1:0.125 的 1647 cm^{-1} 红移到 PVA/QHECE 组成比为 1:0.75 的 1639 cm^{-1}). 这表明在 PVA 和 QHECE 之间形成了强的分子间氢键作用, 同时由于 QHECE 聚合物主链上多羟基的特点(图 1), 还可以形成强烈的分子内氢键. 这种强的分子间和分子内氢键作用促使 PVA 与 QHECE 形成半内互穿网络结构, 将 QHECE 很好地“挟持”于致密的三维网络结构中, 膜的内部结构变得稳定.

3.4 热重分析

图 5 为不同质量比组成的 PVA/QHECE 碱性阴离子交换复合膜的热重分析曲线. 图中可以明显的看出三个阶段的热重损失: 第一阶段为 $70\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 主要是由膜中所含水分的蒸发引起的;²⁶ 第二阶段为

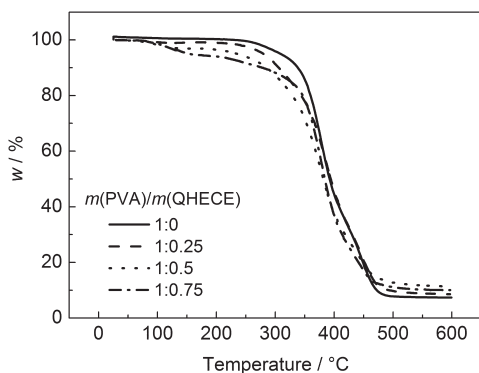


图5 PVA/QHECE碱性阴离子交换膜的热重曲线

Fig.5 TG profiles of alkaline PVA/QHECE ion exchange membranes

$250\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$, 为 PVA 的部分侧链断裂和 QHECE 的季铵基团的降解所引起;²⁰ 第三阶段为 $450\text{--}520\text{ }^{\circ}\text{C}$, 为聚合物骨架的热降解所引起.²⁶ 对比图中曲线可看出改变 QHECE 的含量, 第二阶段 PVA/QHECE 复合膜的热降解温度几乎相同, 热损失也基本一致, 说明 QHECE 的存在对膜的热稳定性降解没有产生明显的影响. 在 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前, 膜保持了很高的热稳定性, 相比于前期工作所报道的 PVA/PAADDA 碱性阴离子交换复合膜体系的热稳定性²⁶ 提高了 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. 如前所述, 由于 QHECE 聚合物主链上多羟基的特点, 其自身可以形成强烈的分子内氢键, 同时又可以与 PVA 主链上的羟基形成强烈的分子间氢键作用, 这种强的分子间和分子内氢键作用加之 PVA 致密的三维化学交联网络促使 PVA 与 QHECE 形成致密的半内互穿网络结构, 从而使膜的热稳定性提高.

3.5 耐碱稳定性

阴离子交换膜在碱性条件下的稳定性, 特别是高温高浓度碱环境中的稳定性是影响其应用于燃料电池面临的关键因素. 本实验以 PVA/QHECE 质量比为 1:0.125 的碱性阴离子交换膜为代表就膜的耐碱稳定性进行了加速实验考察, 即考察了高温高浓度碱环境下膜电导率随时间的变化情况. 将 PVA/QHECE 膜置于五个装有 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液的小样瓶中, 于鼓风干燥箱中, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别处理 24、48、72、120 和 168 h 后取出, 反复用去离子水冲洗, 直至冲洗液 pH 为中性, 再浸泡于去离子水中 12 h 后测其电导率与含水率. PVA/QHECE 膜的电导率与含水率随处理时间的变化如图 6 所示, 其中第一个点为同样比例的 PVA/QHECE 膜常温下浸于 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 中 12 h 后的电导率与含水率. 由图可以看出, PVA/QHECE 膜经 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 的浓碱加速劣化试验处理后, 膜的电导率从 $4.90\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$

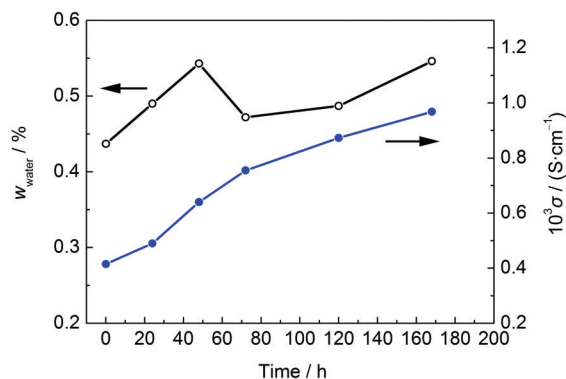


图6 PVA/QHECE碱性阴离子交换膜浸渍于80 °C的6 mol·L⁻¹ KOH溶液中含水率和离子电导率随时间的变化
Fig.6 Time courses of water uptake and OH⁻ conductivity for alkaline PVA/QHECE ion-exchange membrane after immersion in 6 mol·L⁻¹ KOH aqueous solution at 80 °C
m(PVA)/m(QHECE)=1:0.125

cm⁻¹提高到 $9.68 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,增加了将近一倍,膜的含水率随着处理时间的加长却没有明显变化.这说明含水率的变化对电导率的提高影响不大,而可能是因为在高温高浓度碱环境下,部分KOH进入膜结构内部,增加了膜内的导电基团,从而使膜的电导率提高.²⁷与PAADDA²⁶掺杂的碱性阴离子交换膜在同样条件下处理24 h后电导率略有下降以及以聚醚砜²⁸为基体的碱性膜在2 mol·L⁻¹ NaOH溶液中温度升至70 °C很快降解相比,PVA/QHECE膜经化学交联后在高温高浓度碱环境下表现出很好的稳定性.

4 结 论

通过聚乙烯醇化学交联改性制备了季铵化羟乙基乙氧基纤维素碱性阴离子交换复合膜PVA/QHECE.结果显示交联时间和催化剂HCl的浓度对成膜性能有很大的影响.同交联前PVA和QHECE相比,交联改性后PVA/QHECE膜的内部结构变得致密,且增加了疏水基团,使膜表现出很好的耐水稳定性、热稳定性和力学强度.PVA/QHECE复合膜在260 °C之前未发生热降解.经80 °C 6 mol·L⁻¹ KOH溶液中加速实验处理168 h,膜电导率由耐碱加速实验前的 $4.90 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增大到 $9.68 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,表明该膜具有优异的耐碱稳定性,从而有望作为一种新型的碱性燃料电池用离子交换膜.

References

- (1) Kim, S.; Hong, I. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 901.
- (2) Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T. *Fuel Cells* **2005**, *5*, 187.
- (3) Savadogo, O. *J. Power Sources* **2004**, *127*, 135.
- (4) Kima, J.; Mommab, T.; Osakaa, T. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 999.
- (5) Abuin, G. C.; Nonjola, P.; Franceschini, E. A.; Izraelvitch, F. H.; Mathe, M. K.; Corti, H. R. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 5850.
- (6) Wang, G. G.; Weng, Y. M.; Chu, D.; Chen, R. R.; Xie, D. *J. Membr. Sci.* **2009**, *332*, 63.
- (7) Yu, E. H.; Scott, K. *J. Power Sources* **2004**, *137*, 248.
- (8) Komkova, E. N.; Stamatalis, D. F.; Strathmann, H.; Wessling, M. *J. Membr. Sci.* **2004**, *244*, 25.
- (9) Lebrun, L.; Follain, N.; Metayer, M. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 985.
- (10) Choi, Y. J.; Park, J. M.; Yeon, K. H.; Moon, S. H. *J. Membr. Sci.* **2005**, *250*, 295.
- (11) Carvalho, L. B., Jr.; Araujo, A. M.; Almeda, A. M. P.; Azevedo, W. M. *Sensors and Actuators B* **1996**, *35–36*, 427.
- (12) Park, J. S.; Park, J. W.; Ruckenstein, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1825.
- (13) Mohamad, A. A.; Arof, A. K. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3096.
- (14) Zhang, S.; Li, F. X.; Yu, G. Y.; Hsieh, Y. L. *Carbohydrate Polymers* **2010**, *81*, 668.
- (15) Zhibankov, R. G.; Firsov, S. P.; Buslov, D. K.; Nikonenko, N. A.; Marchewka, M. K.; Ratajczak, H. *J. Mol. Struct.* **2002**, *614*, 117.
- (16) Chen, N.; Li, L.; Wang, Q. *Plastic, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering* **2007**, *36*, 283.
- (17) Gindl, W.; Martinschitz, K. J.; Boesecke, P.; Keckes, J. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 2639.
- (18) Sakellariou, P.; Hassan, A.; Rowe, R. C. *Polymer* **1993**, *34*, 1240.
- (19) Chen, Y.; Cao, X. D.; Chang, P. R.; Huneault, M. A. *Carbohydrate Polymers* **2008**, *73*, 8.
- (20) Zhang, W.; Yang, X. L.; Li, C. Y.; Liang, M.; Lu, C. H.; Deng, Y. L. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83*, 258.
- (21) Sun, T.; Du, W.; Liu, D. H.; Dai, L. M. *Process Biochemistry* **2010**, *45*, 1192.
- (22) Yeom, C. K.; Lee, K. H. *J. Membr. Sci.* **1996**, *109*, 257.
- (23) Qiao, J. L.; Hamaya, T.; Okada, T. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2415.
- (24) Qiao, J. L.; Hamaya, T.; Okada, T. *Polymer* **2005**, *46*, 10810.
- (25) Qiao, J. L.; Okada, T. *Electrochem. Solid State Lett.* **2006**, *9*, A379.
- (26) Fu, J.; Qiao, J. L.; Ma, J. X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 1. [傅 婧, 乔锦丽, 马建新. 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 1.]
- (27) Qiao, J. L.; Fu, J.; Lv, H.; Ma, J. X. *Polymer* **2010**, *51*, 4850.
- (28) Li, L.; Wang, Y. X. *J. Membr. Sci.* **2005**, *262*, 1.