

纳米 SiO₂ 杂化 PVDF-g-PSSA 离子交换膜的 制备及性能研究

王磊, 孔梦晓, 李陈, 王旭东, 张全

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 实验以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 在聚偏氟乙烯(PVDF)分子链上接枝对苯乙烯磺酸钠(SSS)的同时掺杂二氧化硅(SiO₂)颗粒, 进而得到复合离子交换膜(PVDF/xSiO₂-g-PSSA)。通过傅里叶红外分光光度计(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)和耗散型石英晶体微天平(QCM-D)分析了膜的化学组成、结晶形态和抗污染性, 并考察不同 SiO₂ 添加量对膜的亲水性和电导率性质的影响。结果表明: 添加 SiO₂ 使膜的亲水性能显著提高, 电导率略微下降。通过 QCM-D 测试发现, 亲水性材料 SiO₂ 的加入, 使膜表面污染物的吸附量下降, 抗污染性增强, 有利于提高微生物燃料电池(MFCs)在长期运行中的稳定性。

关键词: 离子交换膜; 耗散型石英晶体微天平; 亲水性; 二氧化硅; 抗污染性能

中图分类号: TQ325.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2017)04-0542-06

Preparation and properties of SiO₂ hybrid PVDF-g-PSSA ion exchange membrane

WANG Lei, KONG Mengxiao, LI Chen, WANG Xudong, ZHANG Quan

(School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: In this investigation, benzoyl peroxide (BPO) was used as an initiator, concurrently, silica (SiO₂) was doped on the molecular chain of the polyvinylidene fluoride (PVDF) coupled with sodium styrene sulfonate (SSS). After that, the composite proton exchange membrane (PVDF/xSiO₂-g-PSSA) could be obtained. Chemistry constitution, crystal morphology and antipollution were analyzed by fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR), x-ray diffractometer (XRD) and quartz crystal microbalance (QCM-D). At the same time, the effects of different SiO₂ concentration on the hydrophilily and conductivity of membrane were investigated. The results showed that the hydrophilic property could be significantly improved and conductivity fell slightly by adding SiO₂. The QCM-D tests show that adding SiO₂ decreased adsorption quantity of pollutants on the surface of membrane and improved antipollution, which presented a potential favorable application in the fuel cell.

Key words: ion exchange membrane; QCM-D; hydrophilic property; SiO₂; anti-fouling

微生物燃料电池(MFCs)作为一种新型的绿色能源吸引了许多研究人员的兴趣。不同于其他类型的燃料电池, MFCs 使用微生物作为一种生物催化剂将有机物转化为电能。质子交换膜作为只允许质子通过膜的阴极并且阻碍其他材料通过的物理屏障, 是 MFCs 中重要的组成部分^[1], 对整个 MFCs 系统的稳定性起到至关重要的作用。

Nafion 膜是一种在 MFCs 中常用的质子交换膜(PEM), 但仍有成本高, 易形成生物污染等缺点。此外, 当 MFCs 长期运行时, 微生物的增长导致膜污染, 使膜污染成为 MFCs 中一个重要的

问题^[2]。膜污染主要是由于有机污染物如胞外聚合物等在膜表面聚集导致^[3-4]; 此外, 在低 pH 值条件下, 带负电荷的磺酸盐基团可以很容易地与多价阳离子结合, 加剧膜污染^[5-7]。XU J 等人^[8]在研究中表示, MFCs 运行 3 个月时, 膜表面形成的污染层作为物理屏障阻碍了质子转移, 使膜性能退化, 影响了 MFCs 长期运行的稳定性。同时, MADIHAD M 等人在研究中也表明: MFCs 的长期运行促进了膜表面污染层的生长, 使得通过膜的质子传输能力下降, 长期运行中 MFCs 性能也随之下降^[9]。

研究表明有机物和无机物共混可以增加膜的强度和寿命,改善亲水性能,同时使膜具有良好的抗污染性^[10].无机纳米材料SiO₂表面存在许多硅醇基的强亲水性基团,其存在改变了膜的亲水性,可以提高膜的抗污染性^[11-12].

课题组前期应用臭氧预活化方法,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,在聚偏氟乙烯(PVDF)分子链上接枝聚合对苯乙烯磺酸钠(SSS),制备了离子交换膜(PVDF-g-PSSA).该膜具有较高的机械强度和质子传导性等优点,但在实际应用中仍存在膜污染问题.鉴于此,本实验在PVDF-g-PSSA聚合物中掺杂SiO₂颗粒,通过有机和无机共混的方法提高膜的亲水性,增强膜的抗污染能力,制备高抗污染性质子交换膜.同时,使用石英晶体微天平(QCM-D)表征制备膜表面污染物的吸附行为,从微观角度分析膜抗污染机理问题.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料:对苯乙烯磺酸钠水合物(SSS),90%,阿拉丁试剂公司;聚偏氟乙烯(PVDF),Solef 6 020;过氧化苯甲酰(BPO),天津市福晨化学实验厂;SiO₂纳米颗粒,纯度为99.99%,平均粒度20 nm,舟山明日纳米材料有限公司;牛血清白蛋白(BSA, $M_w = 67\ 000$ Da,美国Sigma公司);5% Nafion 溶液(杜邦公司);所有试剂均直接使用.

仪器:亲水接触角测定仪(Datpahysies-OCA20);傅里叶红外分光光度计(IRPrestige-21,日本岛津公司);X射线衍射仪(XRD)(Ulti-manIV,日本株式会社理学);电化学工作站(PAR2 273,美国AMT);E1型石英晶体微天平(QCM-D,瑞士Q-Sense公司),晶片(QSX 303, SiO₂, $d=14$ mm);匀胶机(KW-4A,中国科学院微电子研究所).

1.2 离子交换膜的制备

将PVDF及SSS固体粉末按比例于60℃下分别溶于NMP和DMSO中,待固体完全溶解后,将溶液放置于0℃水浴中,用臭氧发生器产生的O₂/O₃混合气体持续通入该溶液,氧化完毕移入水浴锅中,向处理后的PVDF溶液中加入BPO和SSS溶液,在机械搅拌和氮气保护的条件下连续反应4 h.反应完毕,将混合溶液用甲醇及去离子水洗涤三次,抽滤,提取得到PVDF-g-SSS聚合物,

并于60℃烘箱中烘干24 h,备用.

将一定量的SiO₂纳米颗粒加入到NMP中,超声波分散10 min后加入适量的PVDF-g-PSSA颗粒配制成质量比为5%的溶液.在60℃条件下高速搅拌2 h,形成均一透明溶液.将溶液倾倒入洁净的自制玻璃模具中,流延成膜.在恒温加热板上先于60℃条件下挥发2 h,再于80℃条件下挥发完毕.制备出SiO₂用量不同的质子交换膜,其厚度大约为80 μm,记为PVDF/ x SiO₂-g-PSSA(其中 x 为SiO₂与PVDF-g-PSSA的质量比,分别为0%,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%)质子交换膜.将膜置于去离子水中放置24 h待分相完全,用质量分数为3%的双氧水(H₂O₂)、去离子水、1 mol/L的稀硫酸溶液分别按顺序煮0.5 h,去除表面的有机和无机杂质,然后用去离子水洗净,备用.

1.3 膜表征和性能测试

1.3.1 亲水性表征的测定

接触角测定:将2 cm × 3 cm的膜用双面胶固定于载玻片上,待膜充分干燥后使用亲水接触角测定仪测定膜的亲水性^[13].

含水率测定:将PVDF/ x SiO₂-g-PSSA复合膜剪成2 cm × 3 cm的膜在去离子水中浸泡48 h,用滤纸迅速吸干膜表面水分,称湿重记为 W_w ,膜放在真空烘箱中(60℃)干燥4 h后,称其干重,记为 W_d ,含水率计算公式^[14]如(1):

$$W_t = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_w 为湿膜质量,g; W_d 为干膜质量,g.

溶胀测定:分别测定经去离子水浸泡48 h前后干膜与湿膜的面积,以此来表征离子交换膜的溶胀率.离子交换膜溶胀率的计算公式^[15]如(2):

$$S_t = \frac{S_w - S_d}{S_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中: S_w 为湿膜样品面积,m²; S_d 为干膜样品面积,m².

1.3.2 电导率的测定

实验中采用交流阻抗法测定膜的电导率^[16].测试电极为银镀铂电极,将膜和电极固定在聚四氟乙烯支撑体上,并用螺丝固定上下支撑体.将组装好的测试电极与待测膜放入装有去离子水的容器中.使用美国AMT电化学工作站测得不同复合膜的电阻,扫描频率为 $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^{-2}$ Hz,测试温度为室温25℃,相对湿度为100%.在阻抗谱图上,以高频端与横轴交点为复合膜的电阻 R_m ,

则膜的质子电导率 σ 计算公式如(3):

$$\sigma = \frac{\alpha}{R_m \times A} \quad (3)$$

式中: α 为夹在两电极间的膜的长度, cm; A 为膜截面面积, cm^2 .

1.3.3 傅立叶红外的测定

用傅里叶红外分光光度计对不同比例的 SiO_2 添加剂的复合膜进行红外光谱表征. 扫描范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4.0, 扫描次数 16 次.

1.3.4 XRD 的测定

用 X 射线衍射仪 (XRD) 对 PVDF/ $x\text{SiO}_2$ -g-PSSA 复合膜的晶型进行测定, 采用 Cu 靶 (入射波长为 $1.540\,6 \text{ nm}$), 以连续扫描方式采样, 管电流 40 mA , 管电压 40 kV , 扫描角度 2θ 的范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$.

1.3.5 QCM-D 样品的制备以及表征

PVDF-g-PSSA 铸膜液: 1 g PVDF-g-PSSA 直接加入到 49 g DMAc 中. 两种铸膜液都在 60°C 下搅拌 2 h 从而获得均质的铸膜液.

$1.0\% \text{ SiO}_2$ 铸膜液: 将 0.01 g SiO_2 先溶于 49 g DMAc 中, 然后超声分散 10 min , 待 SiO_2 完全溶解后加入 1 g PVDF-g-PSSA 在 60°C 下搅拌获得铸膜液.

实验采用旋转涂膜法制备 QCM-D 样品, 取配置好的铸膜液放至室温 (23°C), 然后将 $50 \mu\text{L}$ 铸膜液滴在晶片中心, 在低速 $1\,200 \text{ r/min}$ ($t_1 = 5 \text{ s}$), 快速 $6\,000 \text{ r/min}$ ($t_2 = 50 \text{ s}$) 条件下, 通过离心作用获得薄且均质的膜. 将制好的膜晶片用超纯水浸洗 30 min , N_2 吹干, 最后置于真空干燥箱中备用.

2 结果与讨论

2.1 最佳掺杂比

2.1.1 亲水性的影响

表 1 为膜接触角、含水率和溶胀率变化曲线, 试验测得 PVDF/ $0\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $0.5\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $1.0\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $1.5\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $2.0\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $2.5\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA 的接触角分别为 79.52° 、 75.63° 、 70.78° 、 65.43° 、 60.01° 、 56.48° ; 含水率分别为 24.0% 、 27.9% 、 30.19% 、 32.3% 、 35.7% 、 36.5% ; 溶胀率分别为 7.6% 、 8.0% 、 8.58% 、 9.12% 、 9.87% 、 10.03% .

表 1 不同 SiO_2 含量的复合膜的接触角、溶胀率及含水率的变化曲线

Tab. 1 Water contact angle, swelling rate and moisture content change curve of membranes with different content of SiO_2 membrane

SiO_2 添加量/%	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
接触角/ $^\circ$	79.52	75.63	70.78	65.43	60.01	56.48
含水率/%	24.0	27.9	30.19	32.3	35.7	36.5
溶胀率/%	7.6	8.0	8.58	9.12	9.87	10.03

接触角是衡量膜表面亲水性的重要因素, 膜的接触角越小则其亲水性越强. 膜的抗污染性能与膜的亲水性密切相关, 所以膜的亲水性与膜能否实际应用相联系. 该数据说明, 随着膜内纳米颗粒含量的增加, PVDF/ $x\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA 复合膜的接触角有不断减小的趋势. 膜与水的接触角越小, 表示膜表面能越小, 亲水性越强.

由于膜中离子的传递以水为介质, 因此含水率的大小对膜中离子的传导性有非常重要的影响^[17]. 膜的含水率随膜中 SiO_2 含量的增加而增加, SiO_2 的加入使膜的含水率明显大于 PVDF-g-PSSA 膜. PVDF 是疏水性高聚物, 加入 SiO_2 后, 使 PVDF 膜的亲水性得到了改善, 这与 PVDF/ $x\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA 膜的接触角逐渐降低是一致的.

溶胀率影响着膜的性能, 溶胀度过大, 将使膜的机械性能丧失. 因为 SiO_2 为亲水性材料, 膜中 SiO_2 的量决定着膜含水率的大小, 而水分子含量影响着膜的溶胀率, 所以随着 SiO_2 含量的增加, 膜溶胀率呈现出同样的趋势.

2.1.2 电导率分析

质子传导率是微生物燃料电池中离子交换膜的一个重要性质, 它受膜的含水率、质子传导性等因素的影响. 表 2 给出了不同 SiO_2 含量的膜于室温 25°C 下在去离子水中电导率 σ 的变化曲线. PVDF/ $0\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $0.5\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $1.0\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $1.5\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $2.0\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA、PVDF/ $2.5\% \text{ SiO}_2$ -g-PSSA 质子传导率分别为 $4.6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、 $4.3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、 $4.188 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、 $3.76 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、 $3.6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、 $3.35 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$. 从图中可以看出, 随着 SiO_2 含量增加, 质子传导率有略微下降, 造成此结果的原因可能是由于没有导电性的 SiO_2 的加入改变了连接通道与胶束半径的大小, 从而改变质子传输路径, 阻碍了质子传导, 引起电导率下降. KE C C 等人也通过制备 SiO_2 的

Nafion 改性膜, 测试电导率, 得到类似的结论^[18].

表 2 不同 SiO₂ 含量的质子传导率

Tab. 2 Proton conductivity of membranes with different content of SiO ₂						
SiO ₂ 添加量/%	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
质子传导率 /10 ⁻² S · cm ⁻¹	4.60	4.30	4.188	3.76	3.60	3.35

综上所述, 随着 SiO₂ 含量的增加, 含水率和溶胀率增强, 但溶胀率的提高不利于膜在实际应用中的物理稳定性. 同时, 离子交换膜的质子传导率应大于 0.04 S/cm, 所以 1.0% SiO₂ 为最佳掺杂比.

2.2 红外研究

PVDF-g-PSSA 膜和 PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜的红外光谱如图 1. 从图中可以看出, PVDF-g-PSSA 膜与 PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜都在 1 668 cm⁻¹、1 651 cm⁻¹、3 305 cm⁻¹附近处出现吸收峰, 其结构无太大差别. 1 668 cm⁻¹、1 651 cm⁻¹对应于-SO₃ 基团、S-O 键的伸缩振动吸收峰; 3 305 cm⁻¹是磺酸基团与水蒸气结合所产生的 O-H 键伸缩振动吸收峰, 因为臭氧处理后 PVDF 分子链上引入的磺酸根基团易吸水, 这可以说明 SSS 成功地接枝到 PVDF 骨架上. 从吸收峰强度可以看出 PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜的峰值要比 PVDF-g-PSSA 膜强, 进一步说明因为 SiO₂ 的加入, PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜与 PVDF-g-PSSA 膜相比, 亲水性得到有效改善.

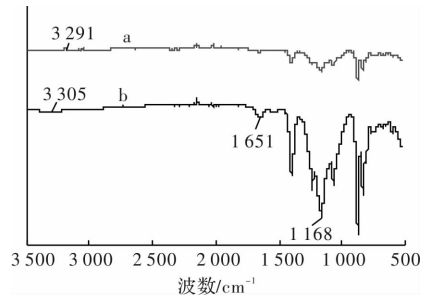


图 1 PVDF-g-PSSA 膜(a)和 PVDF/1.0%SiO₂-g-PSSA 复合膜(b)的红外光谱图

Fig. 1 The FT-TR spectra of the PVDF-g-PSSA membrane(a) and PVDF/1.0%SiO₂-g-PSSA membrane(b)

2.3 XRD 分析

本文使用 XRD 测量 PVDF-g-PSSA 膜和 PVDF/1.0%SiO₂-g-PSSA 膜的结晶度. 图中在 2θ 值分别为 18.02°、20.04°、36.04°、38.12°和 42.58°附近均出现了明显特征衍射峰. 图中可以看出, PVDF-g-PSSA 膜和 PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜的特征峰

角度并没有发生明显变化, 说明添加 SiO₂ 过程依然保留了 α-PVDF 晶型形态^[19]. 同样可以看出, PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜和 PVDF-g-PSSA 膜相比衍射峰强度明显有削弱, 这是由于二氧化硅为无定形态, 二氧化硅的引入会改变 PVDF 原有的三维有序分布结构, 通过稀释等作用增加膜的非晶成分,

非晶成分随着纳米材料 SiO₂ 的增加而增加, 从而使膜晶体结构由有序转向无序, 导致结晶度降低^[20]. 实验表明添加 SiO₂ 虽然使膜的结晶度降低, 但是对膜的物理结构稳定性并无太大影响.

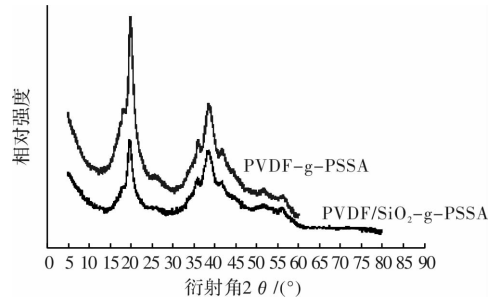


图 2 XRD 衍射图
Fig. 2 XRD diffraction patterns

2.4 QCM-D 的分析

两种膜表面 BSA 的吸附过程以及构象变化, 可以通过 QCM-D 的频率(ΔF)和耗散(ΔD)的变化来表示. 频率值(ΔF)下降越快, BSA 吸附越快, 频率变化值越大, 吸附也越大; 耗散值(ΔD)上升越快, 膜表面的构象变化越明显, 耗散值越大, 膜表面的粘弹性越大.

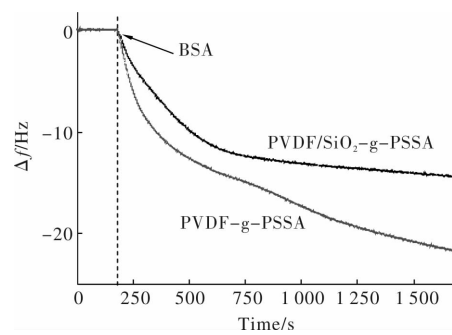


图 3 两种膜表面吸附 BSA 过程的 QCM-D 频率 (ΔF)变化曲线

Fig. 3 The surface of membrane in the process of adsorption of BSA QCM-D frequency(ΔF) curve

从图 3 中可以看出, PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜相比 PVDF-g-PSSA 膜, 频率值从-21.3 Hz 下降到-14.1 Hz, 膜的抗污染性增强. 这可能是由于加入亲水性的纳米颗粒 SiO₂ 后产生水合作用, 在膜表面形成了水化层, 可以有效阻止污染物 BSA

在膜表面的吸附作用^[21].

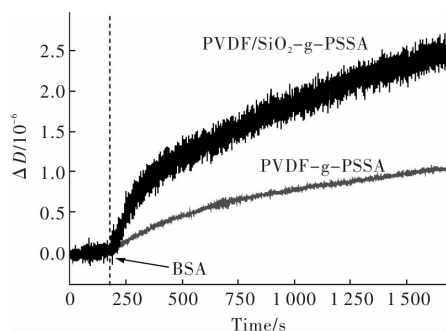


图4 两种膜表面吸附 BSA 过程的 QCM-D 耗散(ΔD)变化曲线

Fig. 4 The surface of membrane in the process of adsorption of BSA QCM-D dissipative (ΔD) curve

从图4中可以看出,两种膜的表面耗散(ΔD)变化趋势差距很大,而 PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜的耗散值比 PVDF-g-PSSA 膜变化更加明显,25 min 其耗散值分别为 2.47×10^{-6} 、 1.04×10^{-6} . 单位吸附引起的能量耗散 $|\Delta D/\Delta F|$ 可以更好的表示吸附层构象变化,值越大表明吸附层越松散,粘弹性越大^[22-23]. PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜和 PVDF-g-PSSA 膜的 $|\Delta D/\Delta F|$ 值分别是 $0.175 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1}$ 、 $0.049 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1}$. 前者的 $|\Delta D/\Delta F|$ 值较大,说明亲水性颗粒 SiO₂ 的加入使其膜表面的吸附层粘弹性更大,结构更加松散,流动性增加,更易清洗^[24].

3 结论

(1) 添加纳米材料 SiO₂ 使膜的亲水性增加,有效改善有机 PVDF 材料的亲水性,通过测试亲水性能和质子传导率,证明添加 1.0% SiO₂ 为最佳掺杂比.

(2) 添加 1.0% SiO₂ 颗粒对 PVDF 晶型影响较小,但在一定程度上增加了它的非晶态区域,使得结晶度降低,但对其物理结构的稳定性并无太大影响.

(3) 从实验中可以看出,相比于 PVDF-g-PSSA 膜, PVDF/1.0% SiO₂-g-PSSA 膜其表面吸附层粘弹性增大,结构更加松散,不仅能够降低膜表面污染物的吸附量,还能够影响吸附层的结构,易于清洗,在燃料电池中具有良好的应用前景.

参考文献 References

- [1] DU Z, LI H, GU T. A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25:464-482.
- [2] CHOI T H, WON Y B, LEE J W, et al. Electrochemical performance of microbial fuel cells based on disulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220:269-279.
- [3] KOKARE C R, CHAKRABORTY S, KHOPADE A N, et al. Biofilm: importance and applications[J]. *Indian Journal of Biotechnology*, 2009, 8:159-168.
- [4] TENKE P, RIEDL C R, JONES G L, et al. Bacterial biofilm formation on urologic devices and heparin coating as preventive strategy[J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2004, 23(S1):67-74.
- [5] BEVERIDGE T J, DOYLE R J. Metal ions and bacteria[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 1989.
- [6] WINGENDER J, NEU T R, FLEMMING H C. Microbial extracellular polymeric substances[M]. Berlin: Springer, 1999.
- [7] FLEMMING H C. Microbial biofouling: unsolved problems, insufficient approaches, and possible solutions[J]. *Biofilm Highlights*, 2011, 5:81-109.
- [8] XU J, SHENG G P, LUO H W, et al. Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell[J]. *Water Research*, 2012, 46:1817-1824.
- [9] MADIHAH M, MANAL I, MOSTAFA G, et al. Characterization of membrane biofouling and its effect on the performance of microbial fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 543-552.
- [10] 李先锋,肖长发. 二氧化硅填充聚醚砜超滤膜[J]. *水处理技术*, 2004, 30(6):321-322.
LI Xianfeng, XIAO Changfa. Studied on polyethersulfone-SiO₂ UF membranes[J]. *Technology of Water Treatment*, 2004, 30(6):321-322.
- [11] 申益,席靖宇,邱新平,等. 掺杂纳米 SiO₂ 的 PVDF-g-PSSA 质子交换膜[J]. *化学学报*, 2007, 65(14): 1318-1324.
SHEN Yi, XI Jingyu, QIU Xinping, et al. PVDF-g-PSSA and SiO₂ composite proton exchange membranes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(14):1318-1324.
- [12] 左行涛,韩莉,于水利. PVDF-SiO₂ 阴离子交换膜的迁移特性研究[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(15):57-60.
ZUO Xingtao, HAN Li, YU Shuli. Transport properties of PVDF-SiO₂ anion exchange membrane[J]. *China Water & Wastewater*, 2012, 28(15):57-60.
- [13] SUSANTO H, ULBRICHT M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method

- using different macromolecular additives[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 327(2):125-135.
- [14] WU L, XU T W, WU D, et al. Preparation and characterization of CPPO/BPPO blend membranes for potential application in alkaline direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(12): 577-585.
- [15] 徐铜文, 黄川徽. 离子交换膜的制备应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008:41-42.
- XU Tongwen, HUANG Chuanhui. Study on preparation of ion exchange membrane[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:41-42.
- [16] 马宁, 蔡芳昌, 殷浩, 等. 交流阻抗法测试质子交换膜电导率的影响因素[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 11(28):125-132.
- MA Ning, CAI Fangchang, YIN Hao, et al. Effect factors of PEM conductivity measurement by impedance spectroscopy[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 11(28):125-132.
- [17] 薛艳红, 傅荣强, 徐铜文. 磺化聚醚醚酮与壳聚糖共混制备直接甲醇燃料电池用质子交换膜[J]. *高分子学报*, 2010, 3(3):285-291.
- XUE Yanhong, FU Rongqiang, XU Tongwen. Preparation of SPEEK and SPEEK/CHITOSAN composite proton exchange membranes for application in direct membrane fuel cells [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2010, 3(3):285-291.
- [18] KE C C, LI X J, SHEN Q, et al. Investigation on sulfuric acid sulfonation of in-situ sol-gel derived Nafion/SiO₂ composite membrane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36:3606-3613.
- [19] 杜春慧, 曹建华, 左丹英, 等. 聚偏氟乙烯的多晶型及结晶行为的研究进展[J]. *功能材料*, 2004, 35(S1): 3325-3328.
- DU Chunhui, CAO Jianhua, ZUO Danying, et al. Development of the polymorphism and crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) [J]. *Functional Materials*, 2004, 35(S1):3325-3328.
- [20] AIHARA Y A. Ionic conductivity, DSC and self diffusion coefficients of lithium, anion, polymer, and solvent of poly-mergelectrolytes: the structure of the gels and the diffusion mechanism of the ions[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(9):1321-1326.
- [21] 王欣, 王磊, 黄丹曦, 等. PVDF/SiO₂ 超滤膜抗污染特性的微观作用力分析[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(5):73-78.
- WANG Xin, WANG Lei, HUANG Danxi. Study on the anti-fouling properties of PVDF/SiO₂ ultrafiltration membranes: micro-force analysis[J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(5):73-78.
- [22] FEILER A A, SAHLHOLM A, SANDBERG T, et al. Adsorption and viscoelastic properties of fractionated mucin (BSM) and bovine serum albumin (BSA) studied with quartz crystal microbalance (QCM-D) [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2007, 315: 475-481.
- [23] CHANG. X, BOUCHARD D C, Multiwalled carbon nanotube deposition on model environmental surfaces [J]. *Environment Science & Technology*, 2013, 47: 10372-10380.
- [24] DOLISKA A, RIBITSCH V, Karin STANA K K, et al. Viscoelastic properties of fibrinogen adsorbed onto poly(ethylene terephthalate) surfaces by QCM-D[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93:246-255.

(编辑 桂智刚)