

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.010

高阻醇PVDF/超支化聚酰胺共混质子交换膜的制备及性能

宋红霞, 马丽英, 陈璐, 申婧, 陈志娇, 宫江宁

(贵州师范大学化学与材料科学学院多功能材料实验室, 贵阳 550025)

摘要: 为了制备应用于直接甲醇燃料电池的高阻醇质子交换膜, 采用溶液浇铸法, 将聚偏氟乙烯(PVDF)与自制的超支化聚酰胺(HBPA)按质量比1:1, 1:2, 1:3和1:4制备成共混膜用作质子交换膜, 分别编号为PH1-1, PH1-2, PH1-3和PH1-4。在共混过程中, PVDF中的氟基团(—F)与HBPA中的端羧基基团(—COOH)之间形成了分子间氢键, 大量氢键的形成在共混膜中构建出网状交联结构。测试了共混膜的甲醇渗透性能、质子电导率、吸水率和溶胀率、拉伸性能及热稳定性等重要性能。结果表明, 构建的网状交联结构有效阻止了甲醇的渗透, 使4种共混膜表现出良好的阻醇性能, 其中共混膜PH1-1的甲醇渗透率低至 $5.41 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 比商用Nafion 117膜低一个数量级, 其拉伸强度高达38.24 MPa, 是商用Nafion 117的两倍多。PH1-4共混膜的质子电导率最大, 80 °C时达到 $2.96 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。采用相对选择性作为衡量质子电导率和甲醇渗透性的综合指标, 发现PH1-4在4种膜中表现最佳。由此可见, 适当设计和构建网状交联结构能有效提高质子交换膜的阻醇性能, 并可对其它性能进行调控。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 质子交换膜; 共混膜; 阻醇性; 网状交联结构

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0062-07

Preparation and Properties of High Methanol-Permeation Resistivity PVDF/Hyperbranched Polyamide Hybrid Proton Exchange Membrane

Song Hongxia, Ma Liying, Chen Lu, Shen Jing, Chen Zhijiao, Gong Jiangning

(Multifunctional Materials Laboratory, School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China)

Abstract : In order to prepare high-permeation resistivity proton exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC), PVDF and self-made hyperbranched polyamide (HBPA) were blend at the mass ratio of 1:1, 1:2, 1:3 and 1:4 by solution-casting method for preparing hybrid membranes as proton exchange membranes, which were designated as PH1-1, PH1-2, PH1-3 and PH1-4, respectively. In the process of blending, network cross-linked structure in the hybrid membrane was constructed because of the numerous inter-molecular hydrogen bonds between fluoro group (—F) in PVDF and carboxyl end group (—COOH) in HBPA. The methanol permeability, proton conductivity, water uptake, volume swelling, tensile properties and thermal stability of the hybrid membranes were investigated. The results exhibit that the construction of the network cross-linked structure in membrane effectively prevents the permeation of methanol, and the four hybrid membranes show good methanol resistivity. The methanol permeability of the PH1-1 membrane is as low as $5.41 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, which is one order of magnitude lower than that of commercial Nafion 117 membrane, and the tensile strength of the PH1-1 membrane is up to 38.24 MPa, which is more than 2 times higher than that of the Nafion 117 membrane. The proton conductivity of PH1-4 membrane is the best in four hybrid membranes, which is $2.96 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ at 80 °C. Relative selectivity is used as a comprehensive indicator to measure proton conductivity and methanol permeability, it is found that PH1-4 exhibits the best relative selectivity of these four hybrid membranes. Therefore, proper design and construction of the network cross-linked structure in proton exchange membrane not only improve effectively the methanol resistivity, but also regulate other properties of proton exchange membrane.

Keywords : direct methanol fuel cell ; proton exchange membrane ; hybrid membrane ; methanol resistivity ; network cross-linked structure

基金项目: 国家自然科学基金项目(22269005), 贵州省科技厅基础项目([2019]1226), 博士科研启动项目(GZNU[2017]1)

通信作者: 马丽英, 副教授, 博士, 主要研究方向为燃料电池质子交换膜

收稿日期: 2023-08-04

引用格式: 宋红霞, 马丽英, 陈璐, 等. 高阻醇PVDF/超支化聚酰胺共混质子交换膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 62–68.

Song Hongxia, Ma Liying, Chen Lu, et al. Preparation and properties of high methanol-permeation resistivity PVDF/hyperbranched polyamide hybrid proton exchange membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 62–68.

质子交换膜燃料电池(PEMFC)使用质子交换膜作为电解质,具有突出的优点和十分广阔的应用前景,已成为当今世界研究的热点之一^[1-2]。由于作为燃料的液体甲醇易于贮存和运输且能量密度高^[3],使得直接甲醇燃料电池(DMFC)受到人们广泛关注^[4-5]。质子交换膜是DMFC的核心部件^[6],不但起着分隔燃料与氧化剂以避免直接接触的作用^[7-8],而且还承担着传导质子的作用^[9-10]。因此质子交换膜需要具有良好的质子电导率、力学性能、化学稳定性、热稳定性以及低的燃料渗透性能^[11-13]。应用广泛的Nafion膜具有良好的质子导电性和化学稳定性,但由于其价格昂贵,尤其是严重的甲醇渗透^[5]导致无法应用于DMFC中。

近些年,作为具有潜能的磺酸质子交换膜得到广泛研究,比如磺化聚酰亚胺^[14-15]、磺化聚醚醚酮^[16]、磺化聚芳醚^[17]、磺化聚芳醚酮^[18-22]质子交换膜等。Wan等^[23]设计和制备了磺化聚醚醚酮共混质子交换膜,此膜表现出良好的质子导电性能。Divya等^[24]制备了磺化聚醚砜质子交换膜,显现出较低的甲醇渗透性能。Chikumba等^[25]制备的磺化聚醚醚酮类共混膜显示出良好的氧化稳定性。笔者通过设计和优化质子交换膜中的网状交联结构,以有效地提高膜的阻醇性能。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种具有良好耐化学性和耐氧化性的含氟聚合物^[26]。笔者采用以前工作制备的一种超支化聚酰胺(HBPA)质子交换膜^[27]为模型,将HBPA与聚偏氟乙烯(PVDF)共混,通过溶液浇铸法制得共混膜,在共混过程中HBPA与PVDF会自组装形成网状交联结构,如图1所示,在自组装过程中,HBPA结构中含有端羧基基团($-\text{COOH}$)会与PVDF中的氟基团($-\text{F}$)形成分子间氢键。氢键的形成使得膜内组成了网状交联结构,不仅有效地

阻止了甲醇渗透,还能适当提升力学性能,从而为应用于DMFC的高阻醇质子交换膜的开发提供了一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

均苯三甲酸(TA):98%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

对二氨基苯磺酸(DSA):97%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):99.9%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

Nafion 117膜:西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

无水氯化锂(LiCl):99%,国药集团化学试剂有限公司;

亚磷酸三苯酯(TPP)、吡啶(Py)、聚偏氟乙烯(PVDF)、硫酸亚铁(FeSO_4):98%,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

核磁共振仪:AVANCE IIIHD型,400 MHz,德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet6700型,美国Thermo Fisher Scientific公司;

气相色谱仪:9790II型,浙江福立分析仪器有限公司;

电化学工作站:CHI604e型,上海辰华仪器有限公司;

智能电子拉力试验机:XLW-PC型,济南兰光机电技术有限公司;

超高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM):SU-8010型,日本Hitachi公司;

智能热重(TG)分析仪:STA-449 F3型,德国Netzsch公司。

1.3 共混膜制备

按照笔者以前确定的工艺条件合成大分子聚合物HBPA^[27]。合成路线如图2所示,将TA (2 mmol), DSA (2n mmol, $m:n=1.05:1$), LiCl (0.32 g), TPP (1 mL), NMP (4 mL)和Py (3 mL) (LiCl用作助溶盐,锂离子可以使聚合物溶剂化,加速缩聚;NMP和Py用作溶剂;TPP用作磷酸化剂)加入到100 mL圆底烧瓶中,在氩气氛中,100 °C条件下反应2 h。反应完毕,产物用甲醇及纯净水洗涤数次,抽滤后

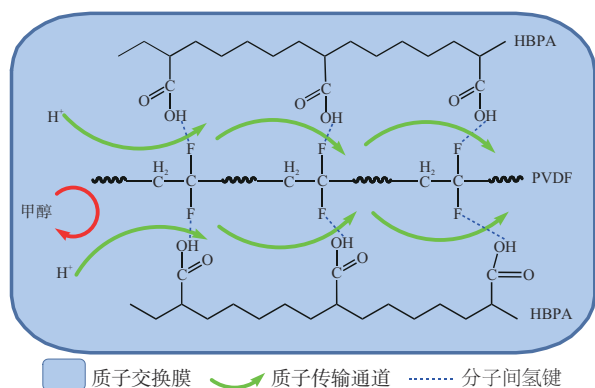


图1 质子交换膜中网状交联结构构建示意图

在 80 °C 条件下真空干燥 24 h。

采用溶液浇铸法,用二甲基亚砷作为溶剂,将 PVDF 与 HBPA 按照质量比为 1:1, 1:2, 1:3 和 1:4 溶解成质量浓度为 2% 的均匀一致的溶液,倒入直径为 7 cm 培养皿中,80 °C 条件下烘干成质子交换膜,分别命名为 PH1-1, PH1-2, PH1-3 和 PH1-4。

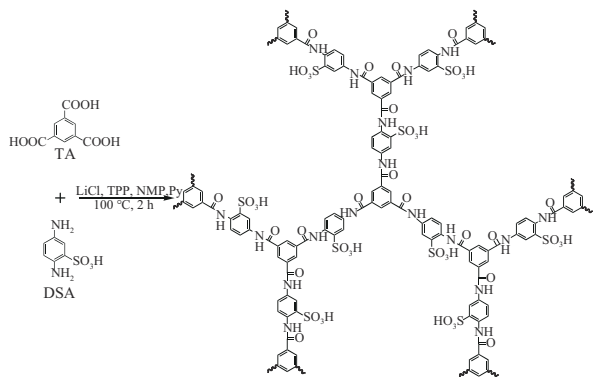


图2 聚合物HBPA反应路线图

1.4 性能测试

(1) 质子电导率测试。

共混膜的质子电导率是在相对湿度为 100% 条件下进行测试的,温度从 25 °C 到 80 °C,用电化学工作站测试阻抗,质子电导率的计算公式如式(1)所示。

$$\sigma = \frac{d}{Rtw} \quad (1)$$

式中: σ 为膜的质子电导率,单位 S/cm; w 和 t 分别为膜的宽度和厚度,单位 cm; d 为电极间的距离,单位 cm; R 为测量的阻抗值,单位 Ω 。

(2) 甲醇渗透率测试。

复合膜的甲醇渗透率通过“H”型圆柱扩散池测定,其中一个扩散池放入 15 mL 的 1 mol/L 甲醇溶液,另一个样品池中装入同样体积的去离子水,两个扩散池之间用质子交换膜分隔开,并各用一个磁力搅拌扩散。每隔一个小时从两室内各取出 0.5 mL 溶液,甲醇侧舍去,去离子水侧用于甲醇浓度的测试。使用气相色谱仪对取出的待测溶液进行甲醇浓度的测试,甲醇渗透率由公式(2)计算得出。

$$p = \frac{l}{A} \times \frac{V_B}{C_A} \times \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (2)$$

式中: p 为甲醇渗透率,单位 cm^2/s ; A 和 l 分别是有效扩散面积和厚度,单位分别为 cm^2 和 cm ; C_A 是甲醇的初始浓度,单位 mol/cm^3 ; V_B 为溶液体积,单位 cm^3 ; Δt 和 ΔC 是扩散时间和甲醇浓度,单位分别为 s 和 mol/cm^3 。

(3) 离子交换容量(IEC)测试。

采用酸碱滴定法测试共混膜的 IEC。将共混膜浸泡在 1 mol/L NaCl 溶液中 48 h,使得膜中的 H^+ 全部被 Na^+ 所代替,然后将交换出来的 H^+ 用 0.01 mol/L NaOH 溶液滴定。IEC 值由用公式(3)计算得出。

$$C_1 = \frac{V \times C}{W} \quad (3)$$

式中: C_1 为 IEC,单位 mmol/g; V 为 NaOH 溶液体积,单位 mL; C 为 NaOH 溶液浓度,单位 mol/L; W 为干膜的质量,单位 g。

(4) 吸水率和溶胀率测试。

吸水率和溶胀率按照以下过程进行:将一块共混膜样品放入去离子水中,室温下静置 12 h,然后取出且用滤纸擦干表面水分,记录其质量和体积;再将膜在 80 °C 条件下干燥 12 h,测量其体积和质量。吸水率和溶胀率由公式(4)和公式(5)计算得出。

$$W_U = \frac{(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: W_U 为吸水率, W_{wet} 和 W_{dry} 分别是湿膜和干膜的质量。

$$V_S = \frac{V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: V_S 为溶胀率, V_{wet} 和 V_{dry} 是湿膜和干膜的体积。

(5) 拉伸性能测试。

取规则长方形的共混膜,测量其长度、宽度和厚度,采用载荷为 50 N 的传感器,在位移速度为 25 mm/min 条件下,用智能电子拉力试验机测试得到膜的拉伸强度和断裂伸长率。

(6) 热稳定性测试。

共混膜的 TG 分析在氮气气氛下进行,升温速度为 10 °C/min,从室温测试到 600 °C。

(7) 结构表征。

通过核磁共振氢谱(^1H NMR)鉴定合成产物 HBPA 的结构,以氘代二甲基亚砷($\text{DMSO}-d_6$)作为溶剂进行溶解测试。采用 FTIR 鉴定 HBPA 结构,将 HBPA 与 KBr 压片后进行测试。

(8) 形貌表征。

共混膜的形貌通过 SEM 获得,将样品作喷金处理后进行测试。

2 结果与分析

2.1 聚合物 HBPA 的 ^1H NMR 及 FTIR 分析

聚合物 HBPA 的结构采用 ^1H NMR 及 FTIR 分

析进行鉴定,所得谱图如图3a和图3b所示。从 ^1H NMR图中可以看出,化学位移为11.8处是聚合物HBPA的封端基团羧基氢的振动峰,10.9处左右的特征吸收峰是聚合物HBPA的酰胺基氢的振动峰,8.9处是羧基苯环上氢的振动峰,8.0处是封端羧基间苯环上氢的振动峰。从FTIR谱图可以得到,1720 cm^{-1} 左右的特征峰是羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,952 cm^{-1} 左右的特征峰是羧基中 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰,1513 cm^{-1} 左右的特征峰是酰胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰,680 cm^{-1} 左右的特征峰是酰胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的面外弯曲振动峰,1078 cm^{-1} 左右的特征峰是磺酸基的特征吸收峰。由上述分析可以看出,成功合成了聚合物HBPA。

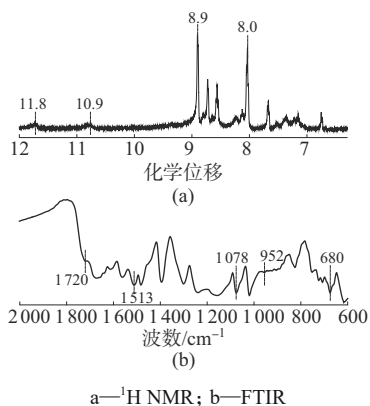


图3 聚合物HBPA的 ^1H NMR和FTIR谱图

2.2 甲醇渗透结果分析

阻醇性能是DMFC重要性能之一。对制备的4种共混质子交换膜及商用Nafion 117膜进行了甲醇渗透率测试,结果如图4所示。由图4可以看出,4种质子交换膜表现出良好的阻醇性能,其中PH1-1的甲醇渗透率最小,为 $5.41 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。随着HBPA含量的增加,共混膜PH1-4渗透率升高为 $13.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。另外,还与商用Nafion 117膜作了对比,Nafion 117膜甲醇渗透率高达 $60.00 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。从图4可以看出,4种共混膜的甲醇渗透率远远低于Nafion 117膜,其中PH1-1膜比Nafion 117膜的甲醇

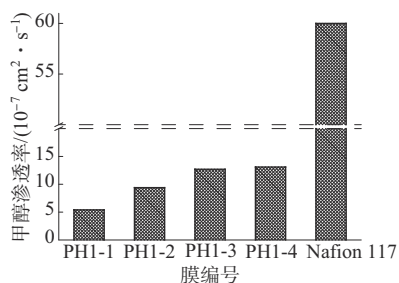
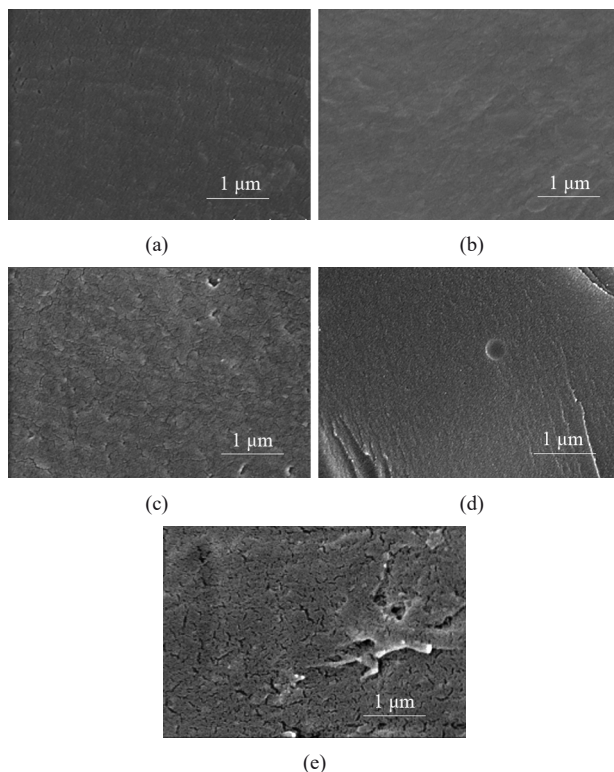


图4 4种共混膜及Nafion 117膜的甲醇渗透率

渗透率低了一个数量级。这是由于HBPA中羧基基团($-\text{COOH}$)与PVDF中氟基($-\text{F}$)间形成氢键,组成网状交联结构,有效地阻止了甲醇的渗透。从图5的SEM图中可以看出,4种共混膜横截面均匀光滑。而Nafion 117膜粗糙且有大量孔隙,甲醇分子更易穿过Nafion 117膜,这也印证了制备的共混膜具有高效阻醇性能。



a—PH1-1; b—PH1-2; c—PH1-3; d—PH1-4; e—Nafion 117

图5 4种共混膜及Nafion 117膜的横截面SEM图

2.3 质子电导率结果分析

质子电导率是质子交换膜一种重要的性能,测试了不同温度下4种共混膜的质子电导率,结果如图6所示。由图6看出,当温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 时,4种共混膜的质子电导率均为最低,随着温度上升,质子电导率均随之上升。质子交换膜的质子电导率与温度呈现出正相关的关系。80 $^{\circ}\text{C}$ 时,PH1-4共混膜的

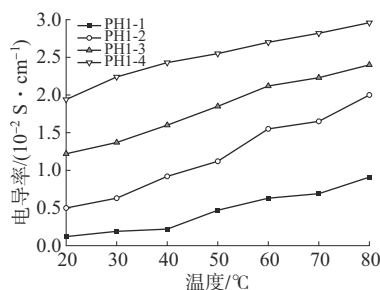


图6 4种共混膜的电导率-温度曲线

质子电导率最大,达到 $2.96 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。同时,随着共混膜中HBPA比例的增大,质子交换膜的质子电导率相应增大,这是由于HBPA中含有具有质子传导的磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)。质子传导趋势与所测试的IEC相一致,如图7所示。由图7看出,随着HBPA含量的增加,IEC值从 0.58 mmol/g 增加到 1.32 mmol/g 。虽然共混膜的质子电导率较Nafion 117膜低^[16],但仍可应用。

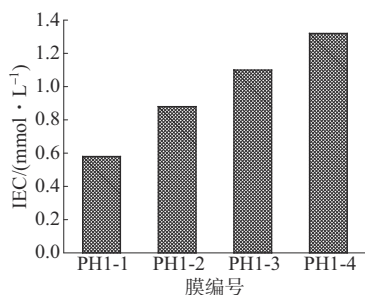


图7 4种共混膜的IEC

2.4 吸水率和溶胀率结果分析

吸水性对质子交换膜的质子传输和溶胀性具有重要的作用,因为在质子传输车载机理中^[28],作为质子载体的水分子起着关键的作用。然而,太多的水分子将会导致膜过度地溶胀并且降低膜的尺寸稳定性。表1列出了4种共混膜及Nafion 117膜的吸水率和溶胀率。从表1结果可以看出,随着共混膜中HBPA含量的增加,膜的吸水率呈上升趋势,其值都大于商用Nafion 117膜的值。4种共混膜溶胀率也显示出同样的规律,吸水越多,溶胀自然也就越大。共混膜PH1-4溶胀率最大,其值为43.90%，略高于Nafion 117膜。PH1-3的溶胀率与Nafion 117膜的相当,而PH1-1和PH1-2的溶胀率明显低于Nafion 117膜,表现出良好的尺寸稳定性。

表1 4种共混膜及Nafion 117膜的吸水率和溶胀率 %

项目	膜编号				Nafion 117
	PH1-1	PH1-2	PH1-3	PH1-4	
吸水率	17.44	25.72	28.91	30.52	11.65
溶胀率	7.14	23.64	37.74	43.90	36.29

2.5 相对选择性结果分析

为了评价该4种共混膜应用于DMFC的综合性能,采用相对选择性进行评价,相对选择性由公式(6)^[29-30]计算得出。相对选择性值越大,表示膜的综合性能越好。4种共混膜的相对选择性如图8所示。由图8可以看出,4种共混膜中,PH1-4表现出最佳的相对选择性,其值达到 $2.3 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{s/cm}^3$ 。其值略低于Nafion 117膜^[31],这是由于虽然4种共混膜的阻

醇性能良好,但电导率略显逊色,致使相对选择性整体较低,但这不影响共混膜的应用^[16]。可见,DMFC应用中,综合电导率和甲醇渗透性能,PH1-4是该4种共混膜中最优的质子交换膜。

$$s = \sigma/p \quad (6)$$

式中: s 为相对选择性; σ 为质子电导率; p 为甲醇渗透率。

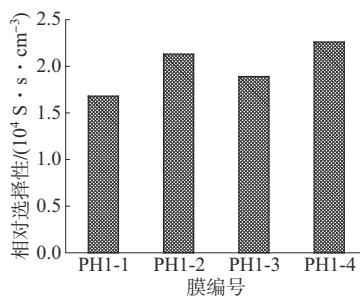


图8 4种共混膜的相对选择性

2.6 力学性能结果分析

力学性能也是衡量质子交换膜的重要参数之一,它能够从根本上影响质子交换膜及燃料电池的运行寿命^[32]。4种共混膜的拉伸性能如图9所示。由图9可以直观看出,该4种共混膜的拉伸强度值范围从PH1-4的16.97 MPa到PH1-1的38.24 MPa,即共混膜中的PVDF含量越大,膜的拉伸强度越高。另外,商用Nafion 117膜的拉伸强度为16.50 MPa,而4种共混膜表现出优于Nafion 117的拉伸强度,尤其是PH1-1的拉伸强度为38.24 MPa,远高于Nafion 117膜的16.50 MPa,是Nafion 117膜的两倍多。这是由于在HBPA与PVDF共混过程中,形成了网状交联结构,有效提升了共混膜的拉伸强度。

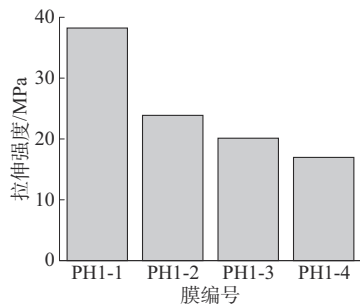


图9 4种共混膜的拉伸性能

2.7 热稳定性结果分析

热稳定性反映了质子交换膜对燃料电池运行温度的适应性。图10为4种共混膜的TG曲线。由图4看出,共混膜分解分为3个阶段:第1阶段为30~450℃,此阶段为共混膜上吸附的水和溶剂的蒸发

以及部分聚合物的降解;第2阶段为450~500℃,这一阶段分解速度很快,是共混膜中PVDF分解引起的;第3阶段为500~600℃,这是聚合物主链断裂分解阶段^[33]。约450℃时,4种共混膜质量损失不同,这是由于共混膜中含有的PVDF比例不同,PVDF在此温度时分解失重,共混膜中PVDF的含量越高,失重情况越严重。4种膜失重5%的温度分别为208,270,275℃和422℃。由此可见,共混膜PH1-4的热稳定性最好。通常情况下,质子交换膜燃料电池的工作温度为80℃左右^[34],所以这4种共混膜的热稳定性完全满足质子交换膜燃料电池的操作温度要求。

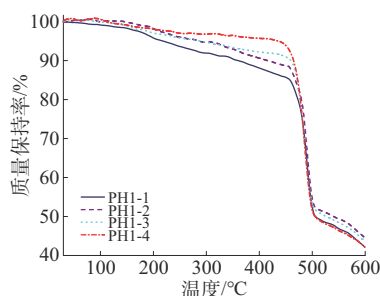


图10 4种共混膜的TG曲线

3 结论

(1)采用溶液浇铸法,将PVDF与自制的HBPA共混制成共混膜。在共混过程中,PVDF与HBPA通过分子间氢键,在共混膜中建立网状交联结构。该结构的建立可有效地阻止甲醇渗透,同时对其它性能也产生了较为显著的影响。

(2)制备的4种共混质子交换膜都表现出良好的阻醇性能。其中PH1-1表现出最优的阻醇性能和拉伸强度,其甲醇渗透率低至 $5.41 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,比商用Nafion 117低了一个数量级。该膜的拉伸强度高达38.24 MPa,是商用Nafion 117的两倍多。

(3)4种共混膜中,PH1-4失重5%的温度为422℃,表现出最优的热稳定性。同时这4种共混膜完全符合质子交换膜燃料电池的运行温度要求。

(4)为了综合评价该4种共混膜应用于DMFC的综合性能,采用相对选择性进行评价,发现PH1-4表现最佳。可见,在DMFC应用中,综合电导率和甲醇渗透性能,PH1-4是该4种共混膜中最优的质子交换膜。

综上所述,在共混膜中利用PVDF与HBPA的氢键作用组成网状交联结构,可提高共混膜的阻醇性能,并且可通过改变HBPA的含量来调节膜的其

它性能,这为高阻醇质子交换膜的开发研究提供了一定参考。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Yi Baolian. Fuel cell——Principle, technology and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] Hosseini S E, Wahid M A. Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(6): 4 110–4 131.
- [3] Shrivastava N K, Thombre S B, Chadge R B. Liquid feed passive direct methanol fuel cell: Challenges and recent advances[J]. Ionics, 2015, 22: 1–23.
- [4] Kudashova D S, Kononenko N A, Brovkina M A, et al. A Study of the degradation of a perfluorinated membrane during operation in a proton-exchange membrane fuel cell[J]. Membranes and Membrane Technologies, 2022, 49(1): 23–30.
- [5] Dai Junming, Zhang Yu, Wang Gang, et al. Structural architectures of polymer proton exchange membranes suitable for high-temperature fuel cell applications[J]. Science China (Materials), 2022, 65(2): 273–297.
- [6] Vishnyakov V M. Proton exchange membrane fuel cells[J]. Vacuum, 2006, 80: 1 053–1 065.
- [7] 魏胜君. 新能源汽车燃料电池用质子交换膜的制备及性能[J]. 合成树脂及塑料, 2021, 38(4): 11–14, 25.
Wei Shengjun. Preparation and performance of proton exchange membrane for fuel cell of new energy vehicle[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(4): 11–14, 25.
- [8] 曹宁, 李凯, 王志彦, 等. 阻醇燃料电池质子交换纳米复合膜研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(12): 142–154.
Cao Ning, Li Kai, Wang Zhiyan, et al. Research progress of methanol-preventing nano-composite proton exchange membrane for direct methanol fuel cells[J]. China Plastics, 2022, 36(12): 142–154.
- [9] 毛宗强. 燃料电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Mao Zongqiang. Fuel cell[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [10] Zhang H, Shen P K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 2 780–2 832.
- [11] Gubler L. Polymer design strategies for radiation-grafted fuel cell membranes[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(3). DOI: 10.1002/aenm.201300827.
- [12] Vasileiadis S, Ziaka-Vasileiadou Z. Efficient catalytic reactors-processors for fuel cells and synthesis applications[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 34: 213–225.
- [13] Vasileiadis S, Ziaka Z. Small scale reforming separation systems with nanomembrane reactors for direct fuel cell applications[J]. Journal of Nano Research, 2010, 12: 105–113.

- [14] Pandey R P, Thakur A K, Shahi V K, et al. Sulfonated polyimide/acid-functionalized graphene oxide composite polymer electrolyte membranes with improved proton conductivity and water-retention properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 6:16 993–17 002.
- [15] Ma Liying, Xu Guoxiao, Li Shuai, et al. Design and optimization of a hyper-branched polyimide proton exchange membrane with ultra-high methanol-permeation resistivity for direct methanol fuel cells applications[J]. *Polymers* 2018, 10. DOI: 10.3390/polym10101175.
- [16] Liu Xupo, Yang Zehui, Zhang Yunfeng, et al. Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42:10 275–10 284.
- [17] Xie Huixiong, Tao Dan, Xiang Xiongzi, et al. Synthesis and properties of highly branched star-shaped sulfonated block poly(arylene ether)s as proton exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 473:226–236.
- [18] Li Xuefeng, Bu Fanzhe, Zhang Haiqiu, et al. Facile synthesis of poly(arylene ether ketone)s containing flexible sulfoalkyl groups with enhanced oxidative stability for DMFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45:27 632–27 643.
- [19] Duan Yuting, Ru Chunyu, Pang Yang, et al. Crosslinked PAEK-based nanofiber reinforced Nafion membrane with ion-paired interfaces towards high-concentration DMFC[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 655. DOI:10.1016/j.memsci.2022.120589.
- [20] Ru Chunyu, Gu Yiyang, Duan Yuting, et al. Enhancement in proton conductivity and methanol resistance of Nafion membrane induced by blending sulfonated poly(arylene ether ketone)s for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573:439–447.
- [21] Wang Baolong, Hong Lihua, Li Yunfeng, et al. Property enhancement effects of side-chain-type naphthalene-based sulfonated poly(arylene ether ketone) on Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:32 227–32 236.
- [22] Wang Chenyi, Zhou Yuanpeng, Shen Bin, et al. Proton-conducting poly(ether sulfone ketone)s containing a high density of pendant sulfonic groups by a convenient and mild postsulfonation[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9:4 984–4 993.
- [23] Wan W N E, Jaafar J, Salleh W N W, et al. Highly selective SPEEK/ENR blended polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 17. DOI: 10.1016/j.mtener.2020.100427.
- [24] Divya K, Rana D, Sri Abirami Saraswathi M S, et al. Investigation of the versatility of SPES membranes customized with sulfonated molybdenum disulfide nanosheets for DMFC applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(31):15 507–15 520.
- [25] Chikumba F T, Tamer M, Akyalçın L, et al. The development of sulfonated polyether ether ketone (sPEEK) and titanium silicon oxide (TiSiO₄) composite membranes for DMFC applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48: 14 038 – 14 052.
- [26] Wang Yanyuan, Xing Chenyang, Guan Jipeng, et al. Towards flexible dielectric materials with high dielectric constant and low loss: PVDF nanocomposites with both homogeneously dispersed CNTs and ionic liquids nanodomains[J]. *Polymers*, 2017, 9(11). DOI: 10.3390/polym9110562.
- [27] Ma Liying, Cai Weiwei, Li Jing, et al. A high performance polyamide-based proton exchange membrane fabricated via construction of hierarchical proton conductive channels[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 302:189–194.
- [28] Kreuer K D, Paddison S J, Spohr E, et al. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology[J]. *Chemical reviews*, 2004, 104:4 637–4 678.
- [29] Li Jing, Fan Kun, Cai Weiwei, et al. An in-situ nano-scale swelling-filling strategy to improve overall performance of Nafion membrane for direct methanol fuel cell application[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332:37–41.
- [30] Wang Lisha, Lai Aonan, Lin Chenxiao, et al. Orderly sandwich-shaped graphene oxide/Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 58–66.
- [31] Xu Guoxiao, Li Jing, Ma Liying, et al. Performance dependence of swelling-filling treated Nafion membrane on nano-structure of macromolecular filler[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 534:68–72.
- [32] Ansari Y, Tucker T G, Huang W, et al. A flexible all-inorganic fuel cell membrane with conductivity above Nafion, and durable operation at 150 °C [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 142–149.
- [33] Heo Y, Im H, Kim J. The effect of sulfonated graphene oxide on sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 425:11–22.
- [34] Yandrasits M A, Hamrock S J. *Membranes for PEM fuel cells: 3M research activities*[M]//*Fuel cell chemistry and operation*. Washington, DC: ACS Publications, 2010:15–29.