

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.008

# PVP 改性酸碱复合高温质子交换膜的制备

张林,张鑫,沈春晖,郭宇星,谢颖,姜育阳

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

**摘要:**以氨基三甲叉膦酸(ATMP)、3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为原料,采用溶胶-凝胶法制备了ATMP/APTES酸碱复合质子交换膜及其PVP改性膜,利用傅立叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜、综合热分析仪质谱联用等对膜材料进行表征和测试。结果表明,PVP与质子膜相容性良好,PVP的添加在一定程度上能提高质子膜的抗氧化性、尺寸稳定性和耐水解性。质子电导率随温度、离子交换容量值及PVP含量增加而升高,在140℃干燥环境下含有质量分数2% PVP改性膜的电导率可达 $1.73 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ,且ATMP/APTES/PVP膜具有良好的热稳定性,基本满足高温低湿度运行要求。

**关键词:**高温质子交换膜;膦酸;酸碱离子对;聚乙烯吡咯烷酮改性

**中图分类号:** TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0035-06

## Preparation on PVP Modified Acid-Base Composite High Temperature Proton Exchange Membrane

Zhang Lin, Zhang Xin, Shen Chunhui, Guo Yuxing, Xie Ying, Jiang Yuyang

(School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract :** Taking amino trimethylene phosphonic acid (ATMP) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) serve as raw materials, ATMP / APTES acid-base composite proton exchanges membrane and PVP modified acid-base composite membranes were prepared by sol-gel method and characterized systematically by FTIR, SEM, TG-DSC and Autolab. The results show that the modifier PVP has a good consistency with proton membrane. The addition of PVP can improve the oxidative stability and dimensional stability water absorption of membrane to a certain extent. The proton conductivity is enhanced with increasing temperature, IEC and PVP content. The proton conductivity of the composite membrane with the mass fraction 2% PVP is up to  $1.73 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  at 140℃ under dry conditions. The ATMP / APTES / PVP has good thermal stability and can be operated in the high temperature and low humidity environment.

**Keywords :** high temperature proton exchange membrane ; phosphonic acid ; acid-base ion pair ; polyvinyl pyrrolidone modification

作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)的中枢构件之一的质子交换膜(PEM),在燃料电池电堆中具有分隔燃料和传递 $\text{H}^+$ 等作用<sup>[1]</sup>,其性能与成本是燃料电池的开发和应用的决定性因素。在低温高湿度下具有热、化学稳定性好和质子传导率高等优点,使得全氟磺酸系列膜如Nafion膜成为迄今商业化发展最广的质子交换膜,但仍存在水热系统复杂、催化剂CO耐受性差、性价比低等缺点<sup>[2]</sup>,因此新型高温质子交换膜(HT-PEM)的研发成为焦点方向。目

前主要方向有3个<sup>[3-6]</sup>:(1)以提高耐受温度和吸水保湿性能为目的,改性已有的商用全氟磺酸膜,如添加亲水性无机粒子;(2)采用非水高沸点溶剂替代液态水作为质子传输载体;(3)从分子设计出合成含有质子传导基团的新型高分子材料。

由无机/有机酸与碱性聚合物基体通过酸碱中和反应制备的质子交换膜,其抗氧化性、尺寸稳定性及电导率等性能可由引入的酸碱离子对及氢键作用加以改善<sup>[7]</sup>,为改善HT-PEM性能提供一种有

通讯作者:沈春晖,博士,教授,主要研究燃料电池关键材料及精细高分子合成与性能 E-mail: shenchunhui@whut.edu.cn

收稿日期:2018-03-28

引用格式:张林,张鑫,沈春晖,等. PVP 改性酸碱复合高温质子交换膜的制备[J]. 工程塑料应用,2018,46(6):35-40.

Zhang Lin, Zhang Xin, Shen Chunhui, et al. Preparation on PVP modified acid-base composite high temperature proton exchange membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):35-40.

效途径。J. Umeda 等<sup>[8]</sup>以二甲基-甲氧基-硅甲基苯乙烯(DMMSMS)和乙基-2-[3-(二羟基磷)-2-丙氧]丙烯酸酯(EPA)为原料,以自由基共聚法制备了自支撑型无机-有机杂化膜,研究发现二维硅氧网络结构(Si—O—Si)提高了杂化膜的化学稳定性和力学性能,在100℃饱和湿度下能量密度高达115 mW/cm<sup>2</sup>,在80℃下工作48 h后仍显现出较好的稳定性。两性磷酸基团的介电常数很高,在高温无水条件下可以自电离<sup>[9]</sup>。通过分子间动态氢键网络的形成及重排,质子在磷酸体系中实现迁移,减少了对水的依赖,简化了燃料电池结构<sup>[10]</sup>。同时,磷酸基团以C—P键直接接枝在聚合物基体主链或侧链上,难以流失。因此,磷酸可以替代磺酸成为一类新型质子传导载体,磷酸基团改性聚合物膜成为国内外高温质子交换膜研究热门方向之一<sup>[11]</sup>。T. Tezuka 等<sup>[12]</sup>通过凝胶-溶胶法制备了不同磷酸含量的3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)/磷酸复合膜,研究发现 APTES 上的氨基被无机磷酸质子化,形成质子传输通道,导致膜的质子电导率大幅提高,在150℃下硅磷物质的量之比为1:1的酸碱复合膜的质子电导率为 $4 \times 10^{-4}$  S/cm。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)易加工、电导率适中,可与聚合物体系形成稳定络合物,加强溶胶体系的稳定性,同时 PVP 侧链上的极性羰基可与溶胶中的羟基形成稳定氢键,有利于构建氢键网络<sup>[13-14]</sup>。

笔者在氨基三甲叉磷酸(ATMP)/3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTES)酸碱复合质子交换膜组分中添加 PVP,以此提高酸碱复合膜的耐水解性和电导率,利用溶胶-凝胶法制备成膜,并考察了该复合膜的吸水率、尺寸稳定性及质子传导率等性质。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

APTES:分析纯(液体),阿拉丁试剂(上海)有限公司;

ATMP:分析纯(固体颗粒),山东化友化学有限公司;

PVP:分析纯(固体颗粒),国药集团化学试剂有限公司;

NaCl:分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司;

NaOH:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

芬顿试剂:20 mg/L FeSO<sub>4</sub>+3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,自制。

### 1.2 仪器与设备

电子天平:FA2104B型,上海越平科学仪器有

限公司;

恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,武汉科尔仪器设备有限公司;

纯水蒸馏仪:SZ-96型,上海亚荣生化仪器厂;

恒温鼓风干燥箱:DHG-9030A型,上海中友仪器设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet-60SXB型,美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Hitachi S-4800型,日本日立株式会社;

综合热分析仪质谱联用:NETZSCH-STA499C型,德国 Netzsch 公司;

电化学分析工作站:Autolab PGSTAT 30型,瑞士万通中国有限公司。

### 1.3 膜的制备

室温下取适量 ATMP 溶于蒸馏水,待溶液分层现象消失后,通过分液漏斗以1滴/s的速度缓慢加入适量 APTES 至 ATMP 水溶液中,搅拌24 h后得到透明溶胶,倒入聚四氟乙烯模盘中陈化72 h,随后依次在80,100,120℃烘箱中分别放置12,1,1 h干燥成膜。按照硅磷物质的量之比为4:1及6:1分别制备了两种质子膜,编号为M-1和M-2。搅拌24 h得到透明溶胶后,继续逐滴加入 PVP 溶液,搅拌30 min后,倒入盘中,无需陈化,直接置于烘箱中,同样步骤干燥成膜。按照不同的硅磷物质的量之比及 PVP 含量分别制备了4种 PVP 改性 APTES/ATMP 酸碱复合质子交换膜,编号为PM-1, PM-2, PM-3, PM-4。各试样中硅磷比及 PVP 含量如表1所示。

表1 各试样中硅磷比及 PVP 含量

| 项目         | 样品编号 |     |      |      |      |      |
|------------|------|-----|------|------|------|------|
|            | M-1  | M-2 | PM-1 | PM-2 | PM-3 | PM-4 |
| 硅磷之比       | 4:1  | 6:1 | 4:1  | 4:1  | 6:1  | 6:1  |
| PVP 质量分数/% | 0    | 0   | 1    | 2    | 1    | 2    |

### 1.4 结构表征及性能测试

#### (1) FTIR 分析。

采用 KBr 压片法测试 ATMP 和质子交换膜的 FTIR 谱图, ATMP 和质子交换膜固体试样于100℃烘箱中烘干,取一定量膜试样剪成块状,ATMP 直接研磨后,分别与适量干燥 KBr 粉充分研磨制成透明薄片,待测。扫描波长范围为4000~450 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为32次。采用液膜法测试 APTES 的 FTIR 谱图。

#### (2) SEM 表征。

采用 SEM 观察膜的表面和拉伸断面微观形貌,将样品在 100℃ 下干燥处理后制成长条状,在液氮环境下将其淬断。真空喷金,待测。

### (3) 热稳定性。

采用综合热分析仪测试膜的热稳定性,样品于 100℃ 烘箱中干燥后,放入测量皿中,在空气氛围下,升温速率为 10℃ / min,从室温升至 450℃。

将膜裁剪成长条状,称重记为  $W_1$ ,浸泡于蒸馏水中 48 h,迅速擦去样品表面水分并称重记为  $W_2$ 。按公式 (1) 计算水解质量损失率  $\theta$ 。

$$\theta = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

### (4) 吸水率。

将样品烘干后,称重记为  $W_{\text{dry}}$ ,测量尺寸,面积记为  $A_{\text{dry}}$ ,浸泡于蒸馏水中 48 h,使其达到平衡后,取出迅速擦去样品表面水分并称重记为  $W_{\text{wet}}$ ,测量尺寸,面积记为  $A_{\text{wet}}$ 。按公式 (2)、(3) 计算吸水率  $\delta$  和溶胀度  $\psi$ 。

$$\delta = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\psi = \frac{A_{\text{wet}} - A_{\text{dry}}}{A_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3)$$

采用芬顿试剂测试膜的抗氧化性,将样品放入芬顿试剂中浸泡,称量浸泡前后膜的质量分别为  $W'_1$ ,  $W'_2$ 。按公式 (4) 计算氧化质量损失率  $\theta'$ 。

$$\theta' = \frac{W'_1 - W'_2}{W'_1} \times 100\% \quad (4)$$

### (5) 离子交换容量。

采用酸碱滴定测定膜的离子交换容量 (IEC),样品烘干后称重记为  $W'_{\text{dry}}$ ,浸泡于蒸馏水中 2 h 后,在饱和氯化钠溶液中浸泡 48 h 取出,用 0.05 mol / L NaOH 溶液滴定,记录所消耗 NaOH 溶液的体积为  $V_{\text{NaOH}}$ 。按公式 (5) 计算 IEC。

$$\text{IEC} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}}{W'_{\text{dry}}} \quad (5)$$

式中:  $M_{\text{NaOH}}$ ——NaOH 的摩尔浓度。

### (6) 表面电导率。

采用交流阻抗法<sup>[15]</sup>测量膜的表面电导率,膜试样于 100℃ 烘箱中干燥后,裁剪成直径 2 cm 的圆形样品,夹在电化学工作站两电极中间。频率范围为 1 ~ 10<sup>6</sup> Hz,扰动电压为 10 mV,温度范围为 20 ~ 140℃,温度间隔为 20℃。按公式 (6) 计算质子传导率  $\sigma$ 。

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} = \frac{L}{R \cdot W \cdot d} \quad (6)$$

式中:  $\sigma$ ——膜的质子电导率, S / cm ;

$L$ ——两铂电极之间的距离, cm ;

$R$ ——测量得到的质子膜的阻抗,  $\Omega$  ;

$A$ ——质子膜的横截面积, cm<sup>2</sup> ;

$W$ ——质子膜的宽度, cm ;

$d$ ——质子膜的垂直厚度, cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 为 APTES, ATMP 及 M-1 的 FTIR 谱图。相比于 APTES,在 M-1 膜的谱图中消失的峰有:硅氧烷中 1573 cm<sup>-1</sup> 处—NH<sub>2</sub> 的弯曲振动吸收峰、816 cm<sup>-1</sup> 处—OCH<sub>3</sub> 的振动吸收峰、3355 cm<sup>-1</sup> 及 3291 cm<sup>-1</sup> 处—NH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动及对称伸缩振动吸收峰,均表明氨基参与了反应,被磷酸质子化。同时 2936 cm<sup>-1</sup> 处—CH<sub>3</sub> 吸收峰减弱,说明 APTES 中的 Si—OCH<sub>3</sub> 成功发生水解反应。在 M-1 膜的谱图中生成峰有:1103 cm<sup>-1</sup> 和 1035 cm<sup>-1</sup> 处 Si—O—Si 的不对称伸缩振动吸收宽峰,693 cm<sup>-1</sup> 处 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰,均证明 APTES 中的 Si—OCH<sub>3</sub> 成功发生水解反应,生成 Si—O—Si 的网络结构。此外,在 3404 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰是硅醇 (Si—OH) 的振动吸收峰,说明部分 Si—OH 未完全被水解生成 Si—O—Si 网络结构。由 FTIR 吸收峰的变化可知,APTES 上的氨基被 ATMP 上的磷酸基团质子化,成功生成了酸碱离子对,同时经 APTES 水解生成 Si—O—Si 网络结构。

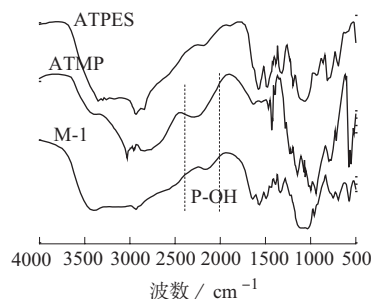
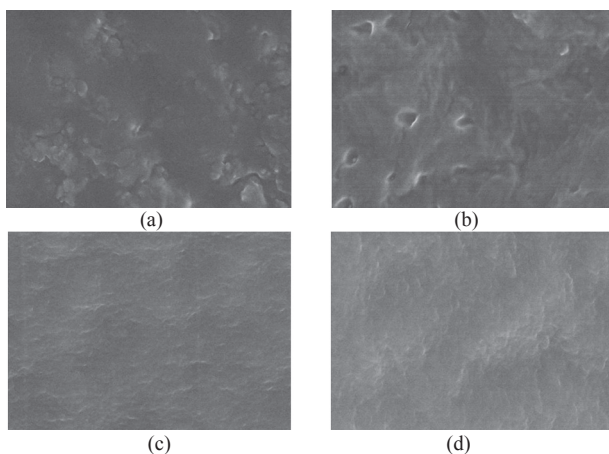


图 1 APTES, ATMP 和 M-1 膜的 FTIR 谱图

### 2.2 SEM 表征

图 2 为 M-1, PM-1 质子膜的表面及断面 SEM 图。图 2a, 图 2b 分别是 APTES / ATMP 复合膜及其 PVP 改性膜的表面微观形貌,观察到图 2a 中膜表面比图 2b 中较为光滑,说明酸碱离子对的引入可改善质子膜的光滑度, PVP 的添加使其表面变得



a—M-1 表面; b—PM-1 表面; c—M-1 断面; d—PM-1 断面

图2 M-1, PM-1 膜的表面及断面 SEM 图

粗糙。图 2c, 图 2d 分别是相同配比 APTES/ATMP 复合膜及其 PVP 改性膜的淬断面微观形貌, 观察到两组淬断面组分均匀分布, 未出现明显团聚。表明相界面间结合力增强, 酸碱间的静电力可改善各组分相容性, 同时 PVP 与磷酸盐相容性较好, 对膜的电导率和稳定性影响不大。

### 2.3 热稳定性

图 3 是 M-1, PM-1 膜的 TG-DSC 曲线, 两组曲线的整体趋势大致相同。100~200℃时, 膜出现质量损失并伴随一个较宽吸热峰, 一方面是由膜中部分强结合水经高温蒸发流失所致; 另一方面是膜中部分有机磷酸分子之间或内部脱水缩合, 生成的水分子经蒸发流失。200~380℃时, 质量损失速率变缓, 形成平台, 380℃后伴随有机磷酸中大量磷羟基 P—OH 间脱水缩合失去结晶水, 梯度较大的质量损失开始出现。但两种膜形成的平台有所不同, PVP 的加入延缓了 P—OH 间的脱水缩合, 导致 PVP 改性膜形成的平台比复合膜略长。400℃后, 膜的质量损失速率随温度的上升而增大, 高温氧化分解了硅氧烷主链。整体上看, M-1, PM-1 膜在 100~200℃的热稳定性较好, 质量损失未超过 15%, 可用于高温质子交换膜燃料电池的运行。

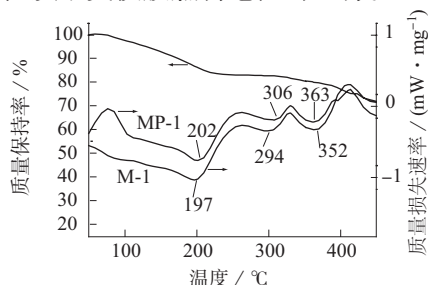


图3 M-1, PM-1 膜的 TG-DSC 曲线

### 2.4 耐水解性

表 2 是各质子膜的水解质量损失率, 不同硅磷比的 APTES/ATMP 复合膜的质量损失率均在 5% 以内, 且随磷酸含量的上升而增大。当磷酸掺杂水平较高时, 以游离形式存在的有机磷酸增多, 与聚合物链间的相互作用力较弱, 在浸泡时易向外扩散造成大量流失; 同时能包裹磷酸基团的硅氧烷网络含量相对减少, 使磷酸的水解流失加剧。对应硅磷比的 PVP 改性膜的水解质量损失率低于其 APTES/ATMP 复合膜的质量损失率, 是由于磷酸基团被改性膜中的硅氧烷网络结构所包裹, 水解受阻, 同时有水分子的存在时 PVP 上的羰基与磷酸形成的氢键, 可阻止磷酸的析出<sup>[16]</sup>。但 PVP 对缓解磷酸的水解作用有限, 提高其含量对降低复合膜的水解质量损失率并不明显。

表2 各质子膜浸水前后的水解质量损失率

| 项目      | M-1  | M-2  | PM-1 | PM-2 | PM-3 | PM-4 |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| 质量损失率/% | 4.87 | 3.15 | 4.12 | 4.17 | 2.66 | 2.70 |

### 2.5 吸水率和溶胀度

质子在膜中的迁移主要依据车载机理, 质子运输的载体为水分子<sup>[17]</sup>, 因此具有良好的吸水能力及保水性对高温质子交换膜至关重要。图 4 是各质子膜的吸水率和溶胀度。由图 4 可知 PVP 改性膜与 APTES/ATMP 复合膜的吸水率的波动情况大致相同, 在室温和 80℃下, 膜的吸水率都随着磷酸含量的减小而下降, 因磷酸基团极易吸水, 且酸碱可提高膜的保水能力<sup>[18]</sup>, 从而控制膜的溶胀度而弹性不受影响。相同温度下, APTES/ATMP 复合膜的吸水率经 PVP 改性后略微提升, 是由于 PVP 与聚合物盐形成的稳定配位物提高了硅氧烷网络结构的稳定性, 可包裹住更多的水分子。而继续加入 PVP, 膜的吸水率仅略有增大, 表明 PVP 对其影响有限。

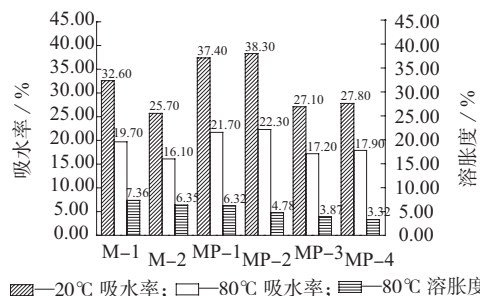


图4 各质子膜的吸水率和溶胀度

由吸水率的测试可知随着磷酸含量的增加, 质子膜的吸水率会增大, 从而使质子传导效率增加, 但是过大的吸水率会使膜溶胀, 尺寸不稳定。由图

4 可得,各组膜的溶胀度均小于 10%,且随磷酸含量的减小而下降,氨基硅氧烷含量因磷酸含量减小而加大,形成的硅氧烷结构相对含量得以提高,保持了膜的尺寸稳定性。而 PVP 与聚合物盐形成的稳定配位物,以及羰基侧链与膜中羟基形成氢键,都能使膜的结构稳定性增强,导致对应硅磷比的 PVP 改性后膜的溶胀度下降。

## 2.6 抗氧化性

抗氧化测试完成后观察发现各组膜未破损分解。表 3 是各质子膜在芬顿试剂中浸泡 48 h 后的残留质量,各组膜的质量损失均小于 10%,可能是较稳定的硅氧烷网络结构延缓了膜的氧化过程。随磷酸含量的增加,被氧化分解的小分子结构有机磷酸占质子膜的相对含量增加,导致各组膜的残留质量均有所减小。而对应硅磷比, PVP 改性膜的残留质量比其 APTES/ATMP 复合膜大,且随 PVP 的增多而增大,酸碱离子对由于 PVP 强络合力的存在而难以被氧化分解。

表 3 各质子膜的氧化质量保持率 %

| 项目      | M-1  | M-2  | PM-1 | PM-2 | PM-3 | PM-4 |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| 氧化质量保持率 | 91.7 | 92.2 | 92.5 | 94.1 | 94.7 | 95.6 |

## 2.7 离子交换容量

磷酸基团作为膜中的质子载体,质子膜的质子电导率可通过 IEC 值来间接表征,且质子电导率与 IEC 值呈正比<sup>[19]</sup>。表 4 是各质子膜的 IEC 值。吡咯环中氮原子和羰基均能吸附磷酸,因此更多的磷酸基团被 PVP 络合于硅氧烷网络结构间,从而膜的磷酸化程度增加,使得 PVP 改性膜的 IEC 值大于相同硅磷比下 APTES/ATMP 复合膜。

表 4 各质子膜的 IEC 值 mmol/g

| 项目    | M-1   | PM-1  | PM-2  | M-2   | PM-3  | PM-4  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| IEC 值 | 0.393 | 0.412 | 0.416 | 0.247 | 0.259 | 0.263 |

## 2.8 质子电导率

质子电导率能直接决定质子交换膜燃料电池导电性能,是质子交换膜的核心性能指数<sup>[20]</sup>。图 5 是 M-1, M-2, PM-1 和 PM-2 膜在干燥环境下 20 ~ 140℃ 间质子电导率与温度变化的对应曲线。温度相同时, M-1 膜比 M-2 膜的质子电导率大,在无水条件下,磷酸基团在发生自解离给出质子后形成质子缺陷,吸引其它未自解离的磷酸基团中的质子来填充,又形成一个新缺陷,由此可使质子在磷酸基团之间进行运输<sup>[21-23]</sup>,由于 M-1 膜中的氢键网络更密集,使其质子电导率要高于 M-2 膜。当温度升高时, M-1, M-2 膜的电导率随之升高,是由于温度的

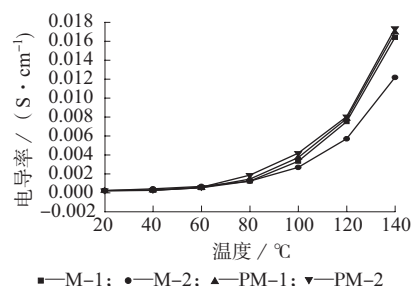


图 5 M-1, M-2, PM-1, PM-2 质子膜在不同温度下的电导率

升高加速了磷酸基团的自解离速度和聚合物分子链运动,从而加快磷酸基团之间质子缺陷的循环产生过程和质子迁移速度,电导率因此而提高。PVP 改性膜的质子电导率也与温度呈正相关,且温度相同时, PVP 改性膜的质子电导率比 APTES/ATMP 复合膜略大, PM-1 膜在干燥条件下 140℃ 的电导率最高可达  $1.73 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ,虽然磷酸基团总含量相对减少,但膜内用于质子传递的单位体积磷酸分子吸收量增多,即 IEC 值升高,故电导率有所增大。

## 3 结论

(1) 以 ATMP 为质子传导介质, APTES 为前驱体, PVP 为辅助改性剂,通过溶胶-凝胶法成功制备了 ATMP/APTES 酸碱型复合质子交换膜及其 PVP 改性膜。

(2) SEM 结果显示复合膜及 PVP 改性膜的表面及淬断面均未出现明显的相分离现象和团聚现象,表明 PVP 与质子膜相容性良好。TG-DSC 热分析结果表明,质子膜在 200℃ 内均显示出良好的热稳定性, PVP 的加入在提高成膜性的同时并未牺牲质子膜的热稳定性。

(3) 随着 PVP 含量的增加,改性膜的结构致密性、吸水性、尺寸稳定性和抗氧化性均在一定范围内有所提高。

(4) 质子膜的质子电导率均随温度、IEC 值及 PVP 含量的增大而增大。其中 PM-1 膜在干燥条件下 140℃ 的电导率最高可达  $1.73 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ,基本满足质子交换膜在高温低湿度下的运行要求。

## 参考文献

- [1] Rosli R E, Sulong A B, Daud W R W, et al. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42:9293-9314.
- [2] Chandan A, Hattenberger M, El-kharouf A, et al. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells(PEMFC)[J]. Journal of Power Sources, 2013, 231(2):264-278.
- [3] 许新农,顾一鸣,张帆. 燃料电池质子交换膜研究进展与展望 [J]. 高分子通报, 2017(8):62-66.

- Xu Xinnong, Gu Yiming, Zhang Fan. Progress and prospect of proton exchange membrane research[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(8):62-66.
- [4] Lade H, Kumar V, Arthanareeswaran G, et al. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) nanocomposite electrolyte membrane for fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(2):1 063-1 074.
- [5] Kraytsberg A, Ein-Eli Y. Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells[J]. Energy Fuels, 2014, 28(12):7 303-7 330.
- [6] Hu Yidong, Li Xuejiao, Yan Liuming, et al. Improving the overall characteristics of proton exchange membranes via nanophase separation technologies[J]. Fuel Cells, 2017, 17(1):3-17.
- [7] 和亚昆. 酸碱对增强纳米纤维复合质子交换膜的制备与结构调控[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- He Yakun. Preparation of nanofibrous composite proton exchange membranes and adjustment of the microstructures[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [8] Umeda J, Suzuki M, Masaki K, et al. Proton conductive inorganic-organic hybrid membranes functionalized with phosphonic acid for polymer electrolyte fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(18):5 882-5 888.
- [9] 卢善富, 徐鑫, 张劲, 等. 燃料电池用磷酸掺杂高温质子交换膜研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(5):565-572.
- Lu Shanfu, Xu Xin, Zhang Jin, et al. Progress of phosphoric acid doped high temperature proton exchange membrane for fuel cells[J]. Scientia Sinica Chimica, 2017, 47(5):565-572.
- [10] 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(10):4 637-4 678.
- [11] 郭芷含, 沈春晖, 陈成, 等. 磷(磷)酸基无机-有机杂化质子交换膜的研究发展[J]. 电池, 2012, 42(4):232-235.
- Guo Zhihan, Shen Chunhui, Chen Cheng, et al. Research progress in inorganic-organic hybrid proton exchange membrane based on phosphonic(phosphoric)acid[J]. Battery Bimonthly, 2012, 42(4):232-235.
- [12] Tezuka T, Tadanaga K, Hayashi A, et al. Proton conductive inorganic-organic hybrid membranes prepared from 3-aminopropyltriethoxysilane and phosphoric acid by the sol-gel method[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(21-26):1 151-1 154.
- [13] Ramya C S, Selvasekarapandian S, Savitha T. Proton-conducting membranes:Poly (N-vinyl pyrrolidone) complexes with various ammonium salts[J]. Solid State Electrochem, 2008, 12(17-18):807-814.
- [14] Rajeswari N, Selvasekarapandian S, Sanjeeviraja C, et al. A study on polymer blend electrolyte based on PVA / PVP with proton salt[J]. Polymer Bull, 2014, 71(5):1 061-1 080.
- [15] 马宁, 蔡芳昌, 殷浩. 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, 31(11):125-128.
- Ma Ning, Cai Fangchang, Yin Hao, et al. Effect factors of PEM conductivity measurement by impedance spectroscopy[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 31(11):125-128.
- [16] He Guangwei, Nie Lingli, Han Xi, et al. Constructing facile proton-conduction pathway within sulfonated poly(ether ether ketone) membrane by incorporating poly(phosphonic acid)/ silica nanotubes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 259:203-212.
- [17] Gierke T D, Munn G E, Wilson F C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle X-Ray studies[J]. Journal of Polymer Science, 1981, 19(11):1 687-1 704.
- [18] Guimet A, Chikh L, Morin A, et al. Strengthening of perfluorosulfonic acid ionomer with sulfonated hydrocarbon polyelectrolyte for application in medium-temperature fuel cell[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514:358-365.
- [19] 曹颖. 磷酸基团修饰无机粒子填充型有机-无机杂化质子交换膜[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- Cao Ying. Organic-inorganic hybrid proton conductive membranes doped with phosphonic acid group-modified inorganic fillers[D]. Tianjin:Tianjin University, 2015.
- [20] Hoon P C, Hyun L C. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(11):1 443-1 498.
- [21] Wu Liang, Zhang Zhenghui, Ran Jin, et al. Advances in proton-exchange membranes for fuel cells:an overview on proton conductive channels(PCCs)[J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15:4 870-4 887.
- [22] Yong J S, Ho H S. Sulfonated poly SEPS / hydrophilic-SiO<sub>2</sub>, composite membranes for polymer electrolyte membranes(PEMs) [J]. Journal of Industrial &Engineering Chemistry, 2014, 23:285-289.
- [23] Awatani T, Midorikawa H, Kojima N, et al. Morphology of water transport channels and hydrophobic clusters in Nafion from high spatial resolution AFM-IR spectroscopy and imaging[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 30:5-8.

#### (上接第 29 页)

- [13] 姚婷珍, 肖美霞, 许天旱, 等. 不同钢种真实应力屈服比与工程应力屈服比的测试与对比[J]. 机械工程材料, 2016, 40(4):30-33.
- Yao Tingzhen, Xiao Meixia, Xu Tianhan, et al. Testing and comparison of the true yield ratio and engineering yield ratio of different steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2016, 40(4):30-33.
- [14] 蒋文君, 王潇梦, 付海, 等. PP-R 复合材料结晶行为和低温韧性的研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(3):55-58.
- Jiang Wenjun, Wang Xiaomeng, Fu Hai, et al. Study on crystallization behaviors and low-temperature performance of PP-R composites[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(3):55-58.