

应用于燃料电池的全氟磺酸膜及其改性

李辰楠 孙公权* 任素贞 吴智谋 刘瑾 辛勤

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023. * 联系人, E-mail: gqsun@dicp.ac.cn)

摘要 对近年来国内外应用于燃料电池的全氟磺酸膜及其改性膜的研究进行了综述和分析. 全氟磺酸膜质子传导率高、化学稳定性好、使用寿命长, 广泛应用于低温燃料电池中. 但其成本偏高, 燃料渗透严重; 并且当膜含水量较低或由于电池操作温度高于 100°C 而又无水的补充时, 电导率会明显下降, 严重影响电池的性能. 鉴于以上不足, 研究者对全氟磺酸膜进行了各种改性, 以使之适应各种燃料电池的工作需求. 低 EW 值、低成本、耐高温和结构稳定的离子交换膜及其改性膜将是今后研究的重点.

关键词 燃料电池 全氟磺酸膜 改性膜 复合膜

燃料电池是一种按电化学原理等温地把贮存在燃料和氧化剂中的化学能高效率、环境友好地转化为电能的发电装置^[1]. 目前燃料电池(氢氧燃料电池, 直接醇类燃料电池)主要采用全氟磺酸膜作为电解质, 具有代表性的全氟离子交换膜有: 杜邦公司的 Nafion[®] 系列, DOW 公司的 DOW 以及日本 Asahi 公司的 Flemion 等. 它们具有较高的质子传导率、较好的化学稳定性和较长的使用寿命等特点. 然而全氟磺酸膜应用于燃料电池存在以下不足: 成本费用高、离子交换容量低、电导率低、气体渗透率和甲醇渗透率高以及热稳定性差等. 为此专家学者们一方面致力于新型廉价的阻醇质子交换膜的研究和开发, 一方面着手改性全氟磺酸膜.

本文对近年来应用于燃料电池的全氟磺酸膜及其改性膜方面的研究进行了回顾和评述.

1 全氟磺酸膜的结构和性能

全氟离子交换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(PTFE)相似的固体磺酸化含氟聚合物薄膜^[2]. 最常用也是目前最成功的商业化用膜是杜邦公司的 Nafion[®] 系列, 其化学结构式如图 1 所示. 通过调节 x , y , n 的值可以生产出不同当量重量(即表示含 1 mol 磺酸基团的树脂克数, 一般为 1100, 英文简写 EW, 单位 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)和支

链长度的离子聚合物. 一般而言, 当量重量越小, 树脂的电导越大, 但膜的强度越低. 从商品化的 Nafion[®] 膜型号可以获得膜 EW 值和膜厚度的信息, 见表 1^[3]. 型号中的最后一位数字表示膜厚度(Nafion[®] 1135 为最后两位, 厚度为 3.5 mil), 单位为 mil, 1 mil(等于千分之一英寸)相当于 25 μm , 前面数字则表示与 EW 值相关的信息.

表 1 Nafion[®] 系列膜 EW 值与干态膜厚度

膜型号	EW / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	干态厚度 / μm
Nafion [®] 105	1000	125 μm
Nafion [®] 112	1100	50 μm
Nafion [®] 1135	1100	88 μm
Nafion [®] 115	1100	125 μm
Nafion [®] 117	1100	175 μm

自 20 世纪 80 年代以来, 研究者们采用不同的研究手段, 对 Nafion[®] 膜的微观结构和宏观物理化学性质进行了深入的探讨^[4]. 基于小角衍射实验结果, Gierke 等^[5]提出了 Nafion[®] 膜的团簇网络结构模型, 这一模型至今仍然被用来描述膜的离子簇结构和电化学性质的基本关系. 它强调离子交换膜在溶剂中的溶胀特性, 提出了离子电导率主要由簇网结构决定, 而其他的性质如阴离子排斥和流体渗透率则由簇间传输过程控制的思想. 以后的关于全氟磺酸膜微观结构模型的研究主要基于膜的三相模型^[6], 在这个模型中, 离子交换膜包括 3 个区域, 一个是由憎水的碳氟主链形成的区域; 一个是亲水的离子簇区域, 还有一个是有中介行为的界面区域. 憎水的碳氟主链区是高分子内的结晶区, 而亲水区域则容纳了大部分吸收的溶剂, 因此亲水相对离子和溶剂的传输特性

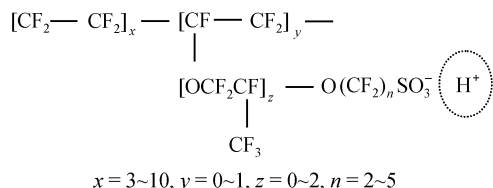


图 1 Nafion 系列膜的化学结构式

起着决定性的作用。

将Nafion®膜应用于燃料电池,不同厚度的膜的电池性能有所不同,膜的厚度不同对氢氧燃料电池(PEMFC)的影响如图2所示^[7]。由图2可知,膜的厚度不仅影响PEMFC电池性能,而且也决定电池的极限工作电流密度;膜越薄,电池工作的极限电流密度越高。

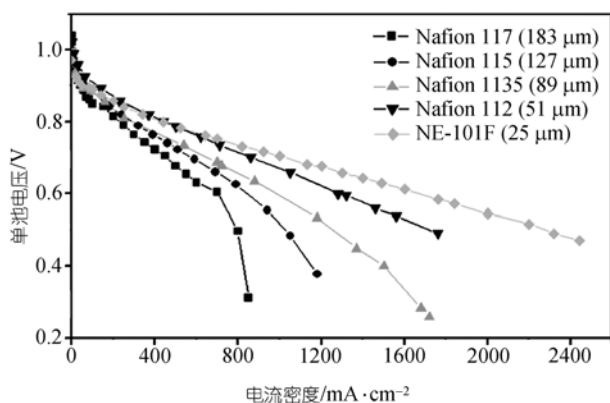


图2 不同厚度 Nafion 膜组装 PEMFC 的工作性能比较

$T_{\text{cell}} = 80^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.3 \text{ MPa}$, $P_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ MPa}$, 增湿 $T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 90^{\circ}\text{C}$,
 $V_{\text{H}_2, \text{out}} = 15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $V_{\text{O}_2, \text{out}} = 30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

2 全氟磺酸膜改性及其应用

2.1 有机/无机复合膜

全氟磺酸膜应用于直接醇类燃料电池(direct alcohol fuel cell, DAFC)最主要的缺点在于燃料的渗透大,醇类如甲醇主要经电迁移和扩散由膜的阳极侧迁移至阴极侧,在阴极产生混合电位,降低了直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)开路电压,增加了阴极极化和燃料的消耗,从而降低了DMFC的能量转化效率。

Nafion树脂中掺杂无机物既可以提高膜的工作温度,又可以在一定程度上降低甲醇渗透率,因此近年来得到很大发展。以下对各种Nafion®无机物复合膜进行阐述。

(1) Nafion®杂多酸纳米复合膜。Nafion®杂多酸纳米复合膜是基于非挥发性酸可以存在于非挥发性酸/全氟磺酸电解质中的原理制成的。若这种非挥发性酸的酸式电离常数(pK_{a})大于全氟磺酸电解质的 pK_{a} ,它会使更强的磺酸的质子溶剂化,产生离子网络簇来传导质子。非挥发性酸同常规的全氟磺酸电解质中的水作用相同,但它不易挥发,而且这些自由的酸在电解质的微孔中可以通过自身的离子化传导

质子。同时,这些非挥发性酸的存在也有利于保水和减少燃料渗透,且电解质膜的机械性能可以通过调节酸含量来改变。研究者已经制备了杂多酸掺杂的Nafion®复合膜^[8,9],这些杂多酸的中心原子(Si或P)位于四面体中心,连接着氧原子,被氧原子连接的金属原子(如Mo, W, V, Nb, Ta)分布在外围。这个结构带有3个电荷,需要3个阳离子(复合膜内为氢质子)来达到电荷的平衡。复合膜通过将商品Nafion®膜浸渍到杂多酸溶液中或是在Nafion®溶液中掺杂杂多酸浇铸成膜。实验表明,以商品膜为模板制备的复合膜性能不如直接浇铸所得复合膜性能好^[10]。值得注意的是,杂多酸修饰的Nafion®膜抗杂质污染的能力要强于商品Nafion®膜,产生这种现象的原因尚不明晰,但可确定的是经杂多酸改性的各种Nafion®膜均表现出这种特性。这有可能是由于杂多酸在膜改性过程中占据了膜的磺酸根位从而阻止了金属离子对膜的污染。

杂多酸改性的全氟磺酸膜具有很多优良的特性,适合应用于固体电解质膜燃料电池中,目前以下几个问题仍需要深入研究:

(i) 考查杂多酸改性复合膜吸水率提高的原因和机理;(ii) 用X射线光电子能谱法(XPS)和X射线衍射分析法(XRD)等手段分析不同实验条件下杂多酸改性的Nafion®膜的化学成分;(iii) 研究杂多酸和高分子主链的相互作用机理;(iv) 确定杂多酸改性的Nafion®膜内的离子传递机理并同Nafion®膜进行比较;(v) 考察采用不同溶剂浇铸成型对膜的影响;(vi) 使杂多酸长期稳定在Nafion®中而不流失。

(2) Nafion®金属及其氧化物复合膜。20世纪90年代初,Mauritz等^[11,12]开始对Nafion®金属氧化物复合膜进行研究,他们利用全氟磺酸膜的酸性催化作用在膜内浸渍,原位沉积生成 Al_2O_3 , TiO_2 复合膜,但是没有相应的电池数据和这些复合膜在燃料电池中的各种特性的具体解释。为了解决氢氧燃料电池膜的自增湿问题,Watanabe等人^[13]在Nafion®膜中沉积了Pt及其他金属氧化物,制备了Pt|Nafion®等金属复合膜,并将其用于氢氧燃料电池中。透射电子显微镜(TEM)分析结果显示膜内Pt粒子大小为1~2 nm^[14],基于这一概念制备的Nafion®金属复合膜不需要额外的增湿设备,能在一定程度上减少 H_2 , O_2 或甲醇的渗透。沉积在膜中的金属粒子如Pt等可以在一定程度上化学催化透过膜的 O_2 和 H_2 或甲醇,从而减少燃料渗

透对阴极的影响,膜内化学反应生成的水同时达到增湿的效果.在Pt|Nafion[®]复合膜基础上,Watanabe等^[15]进一步发展了TiO₂-Pt|Nafion[®]膜,这种膜利用TiO₂的吸湿特性,将Pt催化反应产生的水保存起来,并在需要的时候释放,达到增湿的效果.

此外,从解决甲醇渗透问题入手对Nafion[®]膜改性,根据金属Pd的透氢和催化性能,Kim等^[16]利用Nafion树脂的离子交换特性采用浸渍还原的方法制备了Pd|Nafion[®]复合膜,将Pd颗粒沉积在Nafion[®]膜中;而Sun等^[17]则利用离子交换特性仅仅使Pd²⁺取代膜表面的H⁺,还原后再采用化学镀方法将Pd颗粒更加均匀地沉积到Nafion[®]膜表面,该复合膜减少了甲醇渗透,可以采用高浓度的甲醇(甲醇的浓度增加至5 mol/L)作为燃料,从而获得较高的DMFC性能,如图3所示.

除了利用离子交换方式制备浸渍或化学镀的复合膜外,研究者也尝试了用其他方式来制备Pd|Nafion[®]复合膜,如Yoon等^[18]使用溅射方法在膜表面溅射一层钯膜,使甲醇渗透有所降低,但发现质子传导率也同时降低了,致使电极性能有所下降;Ma等人^[19]为克服钯膜氢脆问题,使用溅射方法在表面溅射一层钯-银合金膜,并使其夹心于两片Nafion[®]膜之间,使电极性能有所提高;Pu等人^[20]把致密钯膜(25 μm厚)夹心于两片Nafion[®]膜之间,虽然减少了甲醇渗透并能传递质子,但电极的性能较差.Choi等^[21]使用溅射沉积方法在膜上沉积一层钯膜,所得DMFC性能比单纯用Nafion[®] 117膜组装的电池性能明显提高.

(3) Nafion[®]|磷酸锆复合膜. 磷酸锆是一种无机

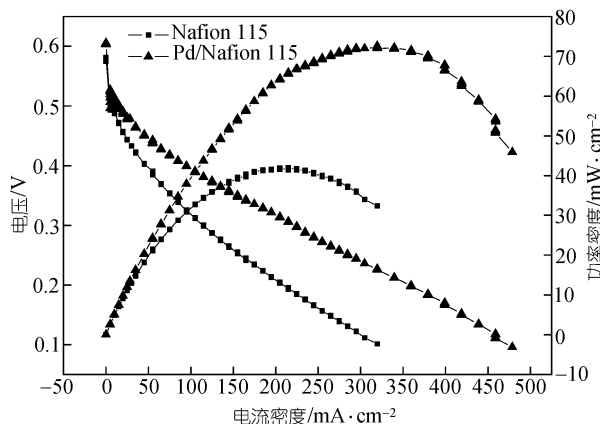


图3 商品Nafion[®]膜和Pd-Nafion[®]复合膜的性能比较
甲醇浓度: 5 mol·L⁻¹ 温度: 30°C

质子导体,它及其一些衍生物都表现出很高的质子传导特性^[22],研究者通过电化学^[23]或化学方法^[24],在全氟磺酸膜的微孔中原位生成磷酸锆,并在PEMFC上进行了测试.制备Nafion[®]|磷酸锆复合膜一般采用两种方法:将Nafion[®]溶液和锆离子混合再铸,或将磷酸锆复合到商品膜内,这种方法首先通过离子交换将膜内H⁺置换成Zr⁴⁺,然后将膜在磷酸中浸渍,制备出Nafion[®]|磷酸锆复合膜.由于磷酸锆的加入并没有显著改变膜的电导率^[25](见图4),因此研究者认为磷酸锆的加入并没有显著改变膜的氢质子传导机理.电导率的增加和保水性可能是磷酸锆的吸湿特性或是磷酸锆的加入减少了全氟磺酸膜纳米微孔的自由空间,促进了毛细凝缩现象的结果^[22].

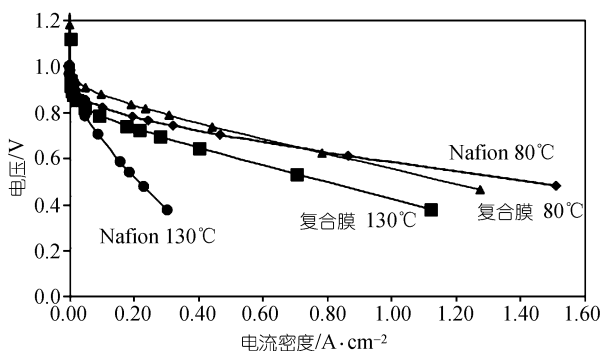


图4 采用Nafion 115和Nafion 115/磷酸锆复合膜的膜电极集合体的PEM电池性能比较

$P = 0.1 \text{ MPa}$, $T_{\text{阳}}, 90^\circ\text{C}$; $T_{\text{电池}}, 80^\circ\text{C}$; $T_{\text{阴}}, 88^\circ\text{C}$;
 $P = 0.3 \text{ MPa}$, $T_{\text{阳}}, 130^\circ\text{C}$; $T_{\text{电池}}, 140^\circ\text{C}$; $T_{\text{阴}}, 130^\circ\text{C}$

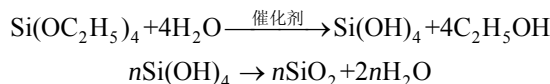
Nafion[®]|磷酸锆复合膜虽然具有诸多优点,但是仍有很多问题有待深入研究.

(i) 复合膜的寿命、稳定性,以及经过一段时间运行,掺杂物是否仍然保留在复合膜内等的确定;测试复合膜在增湿器温度范围以上操作的稳定性测试;

(ii) 研究复合膜组装的燃料电池的电极产物,确定电池是否会因掺杂物而生成其他污染;

(iii) 监测复合膜的电导率随时间的变化.

(4) Nafion[®]|无机硅/有机硅复合膜. Mauritz等最先利用溶胶-凝胶法在Nafion[®]膜中引入硅的聚合物,制备了均匀分散的Nafion[®]|无机硅/有机硅复合膜,并对复合膜进行了详细的结构表征.其中Nafion[®]|SiO₂复合膜中形成SiO₂的反应方程式如下:



虽然 SiO_2 不能像磷酸锆、杂多酸那样作为质子导体,也不能像Pd、Pt等起到透氢、催化等功能,但是 SiO_2 的存在促进了Nafion[®]膜的保水能力,同时无定形的 SiO_2 聚合物外面大量的 $=\text{SiOH}$ 形成氢键,有利于 H^+ 的传递^[26],如图5所示。

此外Mauritz等将由四乙氧基硅烷(TEOS)制备的Nafion[®]| SiO_2 复合膜用二甲基二乙氧基硅烷(DEDMS)后处理,得到Nafion[®]|有机无机杂化复合膜(Nafion[®]|Organically Modified Silane (ORMOSIL))^[27,28]。红外光谱的研究表明^[29],随着DEDMS含量的增加,Nafion[®]|ORMOSIL复合膜中ORMOSIL相线形连接程度增加。作为对红外光谱研究的补充,采用固态核磁共振(NMR ^{29}Si)研究了ORMOSIL纳米相分子结构,结果表明,膜内ORMOSIL的组成可以由膜外溶液中的TEOS和DEDMS比例控制,膜内组成同膜外溶液配比一致;随着DEDMS比例的增加,复合膜更加柔软,憎水性增强^[30]。小角X射线散射(SAXS)分析结果表明,Nafion[®]作为模板控制着硅的聚合,TEOS,DEDMS的聚合被控制在5 nm的簇内,组成随着外界溶液组成变化而变化^[31]。膜的含水率测定结果为:Nafion[®]|ORMOSIL < Nafion[®]| H^+ < Nafion[®]| SiO_2 ,这意味着可以根据需要调节硅的含量从而调节Nafion[®]膜的亲水性^[32]。示差扫描热分析(DSC)结果显示^[27],随着D: Q(D代表 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_{1/2})_2$, Q代表 $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$; D与Q的比值代表其他有机硅前驱体和TEOS的摩尔比)比例的增加,复合膜的熔点上升,这是由于全氟磺酸膜侧链锚合在TEOS水解后生成的纳米级 SiO_2 颗粒中(如图5(a)),限制了Nafion主链的运动,从而提高了复合膜的熔点;然而有机硅D水解产生的硅聚合物为线性结构,不同于TEOS水解产物的网络状结

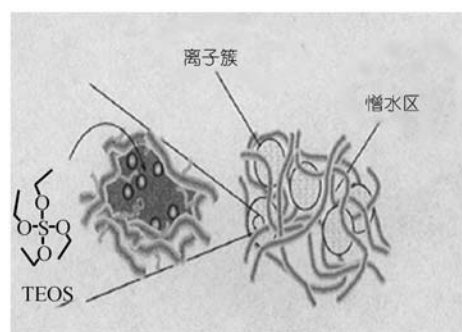
构。因此有机硅D含量的提高,增加了膜的柔软程度,但是降低了全氟磺酸膜侧链同纳米结构部分的锚合程度,进而改变了复合膜的熔点。

在Mauritz的研究基础上,研究者对Nafion[®]|硅复合膜进行了更为详细的研究和电池性能的测试。Adjemian等^[33]分别采用原位浸渍Nafion[®]膜和溶液再铸两种方法制备了不同掺杂量的Nafion[®]|TEOS复合膜,并在 $\text{H}_2|\text{O}_2$ 燃料电池中进行测试,结果表明在130°C,3 MPa,0.4 V电压下,硅含量为6%的Nafion[®]|115| SiO_2 复合膜的电流密度是同样条件下未经修饰的Nafion[®]|115膜电流密度的4倍。Jung等^[34]由TEOS制备Nafion[®]| SiO_2 复合膜并将其应用到直接醇燃料电池中,实验结果表明,硅含量为12.4%的复合膜性能较好,阻醇能力增强,并在125°C获得最佳电池性能;更高硅含量时复合膜电导率下降严重,影响了电池性能。Wang等^[35]将带有苯环的有机硅烷磺化,配制成胶体溶液,然后同Nafion[®]溶液共铸,得到了既能提高电导率又能提高含水率的双功能有机硅复合膜, Kim等^[36]采用不同的有机硅同TEOS混合制备了不同的Nafion[®]|ORMOSIL复合膜,但是没有报道相应的电池性能。

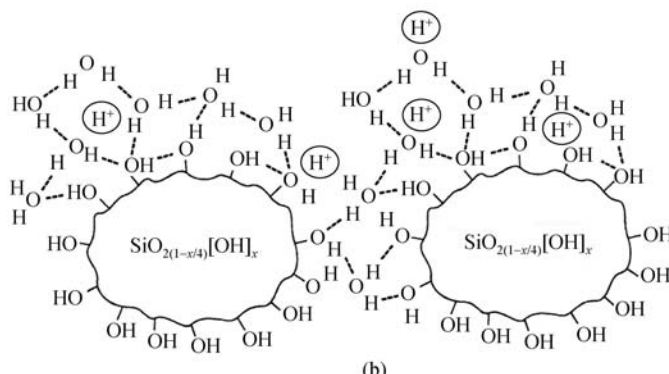
2.2 有机/有机复合膜

除了开发可以高温工作或阻醇的有机/无机复合膜外,研究者们围绕如何降低Nafion[®]膜成本、改善膜的机械强度或降低燃料渗透等问题开展了许多有机/有机复合膜方面的研究。

为降低膜的成本,研究者们致力于开发聚四氟乙烯多孔膜(PTFE)和全氟磺酸树脂构成的复合膜(Nafion/PTFE)。这种复合膜不但能改善膜的机械强



(a)



(b)

图5

(a) 溶胶凝胶法制备的Nafion[®]膜簇内纳米级 SiO_2 颗粒示意图,簇内由TEOS溶胶凝胶反应生成纳米颗粒;(b) Nafion[®]膜磺酸根团簇内,高比表面积硅颗粒上 H^+ 的跃迁机理示意图

度和尺寸稳定性,而且可以做得很薄(5~50 μm),减少了全氟树脂的用量,从而降低膜的成本,提高了电池性能^[37]。美国Gore公司已推出这种复合膜(Gore-select™),但至今未宣布其具体制备方法。

Nafion/PTFE相对Nafion®膜的优势在于:脱水收缩率小,机械强度好和水管理效率高;缺点是PTFE基底会降低电导率,增加燃料的渗透系数^[38,39]。

人们对商品化的PEMFC迫切要求降低膜的成本,而对DMFC更关注于如何降低膜的甲醇渗透。Shimizu等^[40]制备了Nafion®|聚苯胺复合膜,膜电导率下降但阻醇能力提高;Sungpet等利用Nafion®簇状结构制备了Nafion®|聚吡咯复合膜,Sungpet等^[41]的实验结果表明,聚吡咯质量分数为8.9%的复合膜的离子交换容量从0.95 mmol/g降为0.87 mmol/g,醇类渗透量减少一半。Jia等^[42]制备的Nafion®|1-甲基吡咯复合膜,电阻增大20%而甲醇渗透降低40%;Langsdorf等^[43]详细研究了吡咯浸渍Nafion®膜及其在微孔内聚合的行为,考查了不同氧化剂如 Fe^{3+} , H_2O_2 等对膜内吡咯聚合的影响。Liu等^[44]将糠醇浸渍到Nafion®膜中通过聚合得到复合膜,聚合物在离子簇中生长,减少了Nafion®膜内的自由空间,降低了渗透。实验表明当糠醇质量分数在3.9%~8%之间时,复合膜仍然保持较高的电导率,阻甲醇渗透能力提高了2.2~2.7倍。

除以上所述,研究者还进行了许多有意义的Nafion®膜改性工作。如将Nafion®膜中部分氢离子用 Cs^+ 交换^[45],或在Nafion®膜中掺杂有机黏土^[46]、蒙脱土^[47]、沸石^[48]等制备出各种有机/无机复合膜,亦或在Nafion膜上沉积一层很薄的有机物质^[49,50]得到不同的有机/有机复合膜。总之,所有工作的目标就是希望能在保持Nafion®膜优点的同时尽量使之适应燃料电池的工作需求。

3 结束语

通过改性全氟磺酸膜,可以改善膜的质子传导率,提高热稳定性,减少燃料渗透等等。随着研究的深入和制膜手段的发展以及材料的改进,离子聚合物膜的性能也逐渐得到提高。低EW值、低成本、耐高温和结构稳定的离子交换膜及其改性膜将是今后研究的重点。

致谢 本工作为国家高技术研究发展计划(批准号:2003AA517040)、国家自然科学基金(批准号:20173060)资助项目,中国科学院知识创新工程领域前沿项目(批准号:K2003D2)和中国科学院方向性项目(批准号:KG CX2-

SW-310)。

参 考 文 献

- 1 衣宝廉. 燃料电池——原理、技术、应用. 北京: 化学工业出版社, 2003. 1~8
- 2 Mauritz K A, Moore R B. State of understanding of Nafion. Chemical Reviews, 2004, 104: 4535~4585[DOI]
- 3 Xing B Z, Savadogo O. The effect of acid doping on the conductivity of polybenzimidazole (PBI). Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 1999, 2(2): 95~101
- 4 Heitner W C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: Structure, properties and applications. Journal of Membrane Science, 1996, 120: 1~33
- 5 Gierke T D, Hsu W Y. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. Journal of Membrane Science, 1983, 13: 307~326[DOI]
- 6 Eisenberg A, Kim J S. Introduction to Ionomers. New York: John Wiley & Sons, 1998
- 7 Du X Z, Yu J R, Yi B L, et al. Performances of proton exchange membrane fuel cells with alternate membranes. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001, 3: 3175~3179
- 8 Tazi B, Savadogo O. Parameters of PEM fuel-cells based on new membranes fabricated from Nafion, silicotungstic acid and thiophene. Electrochimica Acta, 2000, 45 (25-26): 4329~4339[DOI]
- 9 Tazi B, Savadogo O. Effect of various heteropolyacids (HPAs) on the characteristics of Nafion®-HPAS membranes and their H_2/O_2 polymer electrolyte fuel cell parameters. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2001, 4 (3): 187~196
- 10 Savadogo O. Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. Journal of Power Sources, 2004, 127: 135~161[DOI]
- 11 Shao P L, Mauritz K A, Moore R B. [Perfluorosulfonate ionomer]/[Mixed inorganic oxide] nanocomposites via polymer in-situ sol-gel chemistry. Chemistry of Materials, 1995, 7(1): 192~200[DOI]
- 12 Mauritz K A, Stefanithis J D, Devis S V, et al. Microstructural evolution of a silicon oxide phase in a perfluorosulfonic acid ionomer by an in situ sol-gel reaction. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(1): 181~190[DOI]
- 13 Watanabe M, Uchida H, Seki Y, et al. Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(12): 3847~3852
- 14 Uchida H, Mizuno Y, Watanabe M. Suppression of methanol crossover and distribution of ohmic resistance in Pt-dispersed PEMs under DMFC operation experimental analyses. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(6): A682~A687[DOI]
- 15 Uchida H, Ueno Y, Hagiwara H. Self-humidifying electrolyte membranes for fuel cells—Preparation of highly dispersed TiO_2 particles in Nafion 112. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(1): A57~A62[DOI]
- 16 Kim Y M, Park K W, Choi J H, et al. A Pd-impregnated nanocomposite Nafion membrane for use in high-concentration methanol fuel in DMFC. Electrochemistry Communications, 2003, 5: 571~574[DOI]
- 17 Sun H, Sun G Q, Wang S L, et al. Pd electroless plated Nafion® membrane for high concentration DMFCs. Journal of Membrane

- Science, 2005, 259(1-2): 27~33[DOI]
- 18 Yoon S R, Hwang G H, Cho W I, et al. Modification of polymer electrolyte membranes for DMFCs using Pd films formed by sputtering. *Journal of Power Sources*, 2002, 106: 215~223[DOI]
- 19 Ma Z Q, Cheng P, Zhao T S. A palladium-alloy deposited Nafion membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 2003, 215(1-2): 327~336[DOI]
- 20 Pu C, Huang W H, Ley K L, et al. A methanol impermeable proton conducting composite electrolyte system. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(7): L119~L120
- 21 Choi W C, Kim J D, Woo S I. Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2001, 96: 411~414[DOI]
- 22 Costamagna P, Yang C, Bocarsly A B, et al. Nafion[®] 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100°C. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(7): 1023~1033[DOI]
- 23 Hamlen R P. Membrane for hydrogen and methanol fuel cell. US Patent, 1998, 5, 849, 428
- 24 Got W G, Gustav W, Rajendra G, et al. Membranes containing inorganic fillers and membrane and electrode assemblies and electrochemical cells employing same. US Patent, 1999, 5, 919, 583
- 25 Yang S, Srinivasan S, Bocarsly A B, et al. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004, 237: 145~161[DOI]
- 26 Mauritz K A, Payne J T. [Perfluorosulfonate ionomer]/silicate hybrid membranes via base-catalyzed in situ sol-gel processes for tetraethylorthosilicate. *Journal of Membrane Science*, 2000, 168: 39~51[DOI]
- 27 Deng Q, Moore R B, Mauritz K A. Nafion[®] (SiO₂, ORMOSIL, and dimethylsiloxane) hybrids via in situ sol-gel reactions: Characterization of fundamental properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68: 747~763[DOI]
- 28 Young S K, Jarrett W L, Mauritz K A. Nafion[®]/ORMOSIL nanocomposites via polymer-in situ sol-gel reactions. 1. Probe of ORMOSIL phase nanostructures by ²⁹Si solid-state NMR spectroscopy. *Polymer*, 2002, 43(8): 2311~2320[DOI]
- 29 Deng Q, Moore R B, Mauritz K A. Novel Nafion ORMOSIL hybrids via in situ sol-gel reactions. 1. Probe of ORMOSIL phase nanostructures by infrared spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(12): 2259~2268[DOI]
- 30 Deng Q, Jarrett W, Moore R B, et al. Novel Nafion[®]/ORMOSIL hybrids via in situ sol-gel-reactions. 2. Probe of ORMOSIL phase nanostructure by Si-29 solid state NMR spectroscopy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1996, 7: 177~190 [DOI]
- 31 Deng Q, Cable K M, Moore R B, et al. Small-angle X-ray scattering studies of Nafion[®]/[silicon oxide] and Nafion[®]/ORMOSIL nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1996, 34: 1917~1923[DOI]
- 32 Deng Q, Hu Y, Moore R B, et al. Nafion/ORMOSIL hybrids via in situ sol-gel reactions: 3. Pyrene fluorescence probe investigations of nanoscale environment. *Chemistry of Materials*, 1997(9): 36~44
- 33 Adjemian K T, Lee S L, Srinivasan S, et al. Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80°C~140°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(3): A256~A261[DOI]
- 34 Jung D H, Cho S Y, Peck D H, et al. Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2002, 106: 173~177[DOI]
- 35 Wang H T, Holmberg B A, Huang L M, et al. Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes. *Journal of Material Chemistry*, 2002, 12: 834~837[DOI]
- 36 Kim Y J, Choi W C, Woo S I, et al. Proton conductivity and methanol permeation in Nafion^(TM)/ORMOSIL prepared with various organic silanes. *Journal of Membrane Science*, 2004, 238(1-2): 213~222[DOI]
- 37 Liu F Q, Yi B L, Xing D M, et al. Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212: 213~223[DOI]
- 38 Yoshitake M, Tamura M, Yoshid N, et al. Studies of perfluorinated ion exchange membranes for electrolyte fuel cells. *Denki Kagaku*, 1996, 64: 727~736
- 39 Verbrugge M W, Hill R F, Schneider E W. Composite membranes for fuel-cell applications. *AIChE Journal*, 1992, 38(1): 93~100[DOI]
- 40 Shimizu T, Naruhashi T, Momma T, et al. Preparation and methanol permeability of polyaniline/nafion composite membrane. *Electrochemistry*, 2002, 70(12): 991~993
- 41 Sungpet A. Reduction of alcohol permeation through Nafion[®] by polypyrrole. *Journal of Membrane Science*, 2003, 226: 131~134[DOI]
- 42 Jia N, Lefebvre M C, Halfyard J, et al. Modification of Nafion proton exchange membranes to reduce methanol crossover in PEM fuel cells. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2000, 3 (12): 529~531[DOI]
- 43 Langsdorf B L, MacLean B J, Halfyard J E, et al. Partitioning and polymerization of pyrrole into perfluorosulfonic acid (Nafion) membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 2480~2484[DOI]
- 44 Liu J, Wang H, Cheng S A, et al. Nafion-polyfurfuryl alcohol nanocomposite membranes with low methanol permeation. *Chemical Communication*, 2004, 6: 728~729[DOI]
- 45 Tricoli V. Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145 (11): 3798~3801
- 46 Song M K, Park S B, Kim Y T, et al. Nanocomposite polymer membrane based on cation exchange polymer and nano-dispersed clay sheets. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2003, 407: 411~419
- 47 Jung D H, Cho S Y, Peck D H, et al. Preparation and performance of a Nafion[®]/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2003, 118: 205~211[DOI]
- 48 Tricoli V, Nannetti F. Zeolite-Nafion composites as ion conducting membrane materials. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(18): 2625~2633[DOI]
- 49 Feichtinger J, Galm R. Plasma polymerized barrier films on membranes for direct methanol fuel cells. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 181: 142~144
- 50 Finsterwalder F, Hambitz G. Proton conductive thin films prepared by plasma polymerization. *Journal of Membrane Science*, 2001, 185: 105~124[DOI]

(2005-02-01 收稿, 2005-05-16 收修改稿)