

用于燃料电池的磺化聚砜质子交换膜的性能研究

乔宗文*

(陕西国防工业职业技术学院化工学院, 陕西 西安 710300)

摘要:以聚砜为基础,通过在主链引入可交换氯制备氯甲基化聚砜(CPS),氯甲基分别与1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸钠(BDS)和2-萘酚-6,8-二磺酸钾(NSK)反应,制备了苯磺酸型磺化聚砜PS-BS和萘磺酸型磺化聚砜PS-NS,并通过FT-IR和HNMR对其化学结构进行表征。采用溶液浇注的方法制备了PS-BS和PS-NS薄膜,探索了功能聚合物PS-BS和PS-NS结构与性能之间的关系。结果表明,PS和PS-NS膜在高吸水率下仍能保持很好的尺寸稳定性,在相同的条件下(离子交换容量和温度),PS-BS膜的尺寸稳定性更加优越。PS-BS和PS-NS质子交换膜都具备良好的阻醇性能。

关键词:氯甲基化聚砜;萘磺酸;苯磺酸;侧链

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0153-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.033

Properties of sulfonated polysulfone proton exchange membranes for fuel cells

QIAO Zong-wen*

(School of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China)

Abstract: Chloromethylated polysulfone (CPS) is prepared by grafting exchangeable chlorine onto the main chain of polysulfone. PS-BS (benzene sulfonic acid type sulfonated polysulfone) and PS-NS (naphthalene sulfonic acid type sulfonated polysulfone) are prepared by the reaction of CPS with disodium 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate and dipotassium 2-naphthol-6,8-disulfonate, respectively. Chemical structure of PS-BS and PS-NS is characterized by Fourier transformed infrared (FT-IR) and nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). PS-BS and PS-NS membranes are fabricated by solution casting method. The relationship between structure and properties of both PS-BS and PS-NS is explored. Results show that PS-BS and PS-NS proton exchange membranes (PEMs) can maintain excellent dimensional stability under a high water absorption rate. Compared to PS-NS PEM, PS-BS PEM has better size stability at the same ion exchange capacity and temperature. Both PS-BS and PS-NS PEMs exhibit outstanding anti-methanol permeability.

Key words: chloromethylated polysulfone; naphthalene sulfonic acid; benzene sulfonic acid; side chain

燃料电池是一种供能装置,可将物质的化学能高效地转化为电能,而且避免了污染物的产生,符合环境保护的要求^[1-2]。直接甲醇燃料电池作为一种重要的燃料电池,已经在许多领域得到应用,如便携式供能装置、小型移动电源、轻便武器供能系统、航天领域等^[3-4]。整个电池系统的成本主要是由金属催化剂和聚电解质膜决定,聚电解质膜主要是美国杜邦公司生产的Nafion系列膜,明显的相分离结构使之具备优越的热力学性能、尺寸稳定性和高的质子传导率,垄断了膜市场很多年^[5-6]。但是,高温失水严重、阻醇性能差和价格昂贵等缺点,阻碍其进一步使用^[7]。

聚砜是一种主链含有苯环的芳香族聚合物,通

过化学的方法在其分子上引入亲水基团制备亲水性聚砜,被认为是一种很有发展前途的质子交换膜材料^[8-9]。根据芳香聚合物的结构可以分为主链型和侧链型磺化芳香聚合物膜材,主链型膜材由于亲水基团距离主链较近,对主链的影响较大,高磺化度会导致高的吸水溶胀性,有时甚至发生溶解,很难得到高性能的质子交换膜^[10-11]。设法在芳香聚合物主链引出一段侧链,在侧链引入亲水磺酸基团,制备侧链型磺化芳香聚合物,能够形成明显的相分离结构,亲水区域对主链的影响较小,使得制备的质子交换膜在高磺化度下仍能保持很好的尺寸稳定性^[12-14]。Kobayashi课题组分别制备主链型和侧链型磺化聚苯并咪唑质子交换膜,由于侧链型磺化聚苯并咪唑

收稿日期:2019-05-25;修回日期:2020-02-04

基金项目:陕西省自然科学基金(青年)项目(2019JQ-927);2018年西安市科协青年人才托举计划项目(2018-09);陕西国防学院科研计划项目(Gfy-18-04)

作者简介:乔宗文(1987-),男,博士,副教授,研究方向为功能高分子的合成与性能研究,通讯联系人,qiaozongwen@126.com。

的相分离更加明显,相同条件下,侧链型质子交换膜的尺寸稳定和质子传导率更好^[15]。沈斌等^[14]通过后磺化方法制备一种侧链末端含有多个磺酸基团侧链型磺化聚芳醚酮质子交换膜,由于具有明显的相分离结构,80℃的质子传导率最高达到 0.171 S/cm,远高于商业化的 Nafion 系列膜。Bae 等分别制备了侧链长度不同的磺化聚苯并咪唑 PEMs,他们都具有优越的尺寸稳定性,同时侧链长度越长,相分离越明显,尺寸稳定性和质子传导率越强^[17]。

笔者以双酚 A 型聚砜为前驱物,采用后磺化法成功制备侧链末端为磺酸基团的侧链磺化聚砜 PS-BS 和 PS-NS,在充分表征的基础上采用流延成膜法分别制备相应的 PEM,研究侧链结构对 PEM 的吸水率、尺寸稳定性以及甲醇渗透率的影响规律。

1 实验

1.1 实验材料和实验仪器

实验材料与仪器如表 1 所示。

表 1 实验材料与仪器

名称	型号	生产厂家
聚砜	P-1700	宁波德琦特种塑料有限公司
2-萘酚-6,8-二磺酸钾	工业级	湖北巨胜科技有限公司
1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸钠	工业级	湖北巨胜科技有限公司
无水四氯化锡	分析纯	天津博迪化工股份有限公司
傅里叶红外光谱仪	1700 型	美国铂金埃尔默公司
紫外-可见分光光度计	UV-260 型	上海尤尼柯公司
液相色谱仪	P230 型	依利特分析仪器有限公司
电化学工作站	CHH660 型	上海辰华仪器公司
核磁共振仪	DRX300 型	布鲁克公司

1.2 功能聚合物的制备与表征

1.2.1 PS-BS 和 PS-NS 的制备

CPS 的制备方法如文献[13]中所述:用三氯甲烷将 PS 溶解,加入 0.26 mL 无水 SnCl₄ 并加热至 50℃,用滴液漏斗(1 s/滴)滴加 5.60 mL 的 1,4-二氯甲氧基丁烷,在适宜的时间结束反应。反应混合液经盐酸、蒸馏水洗涤除去 SnCl₄,用无水乙醇将目标物沉淀出来,沉淀物经过分离、洗涤、干燥得到 CPS。

PS-BS 和 PS-NS 的制备采用相似的实验步骤,以 PS-NS 的制备为例:在四口烧瓶中加入一定氯含量的 CPS 和二甲亚砜(DMSO),待其溶解后加入 2-萘酚-6,8-二磺酸钾 2.41 g 和适量的缚酸剂 Na₂CO₃,在 100℃ 下反应一段时间,目标物用无水乙

醇作为沉淀剂进行沉淀,通过离心分离、洗涤、干燥得到 PS-NS。PS-BS 和 PS-NS 的化学制备过程如图 1 所示。

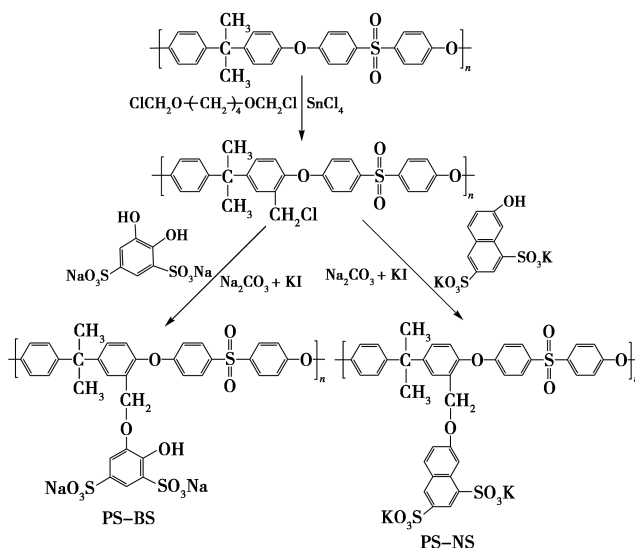
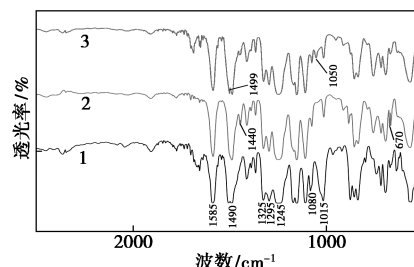


图 1 功能性聚合物的化学反应方程式

1.2.2 PS-BS 和 PS-NS 的表征

采用溶液浇注法制备 CPS 薄膜,直接测定 PS-NS 的红外光谱(如图 2 所示)和 PS-BS、PS-NS 的 ¹HNMR 图谱(如图 3 所示),确定其化学结构。采用福尔-哈德氧弹燃烧将 CPS 的氯转化为氯离子,然后以高铁酸钾为指示剂,采用硫酸钾返滴定法测定 CPS 中氯含量。磺酸基团的键合量(Bonding Amount, BA)采用紫外-可见分光光度法进行测定,测量混合液中 HBS(λ = 292 nm)和 HNS(λ = 289 nm)处的吸光度,采用标准曲线法计算溶液中磺酸基团的含量,通过磺酸基团的加入量求出磺酸基团的含量^[18]。

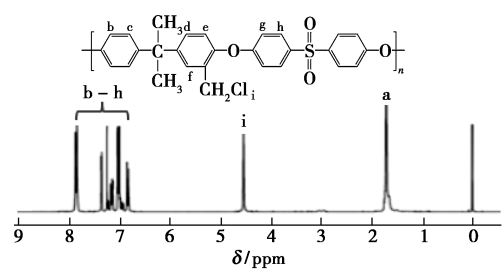


1—PS; 2—CPS; 3—PS-NS

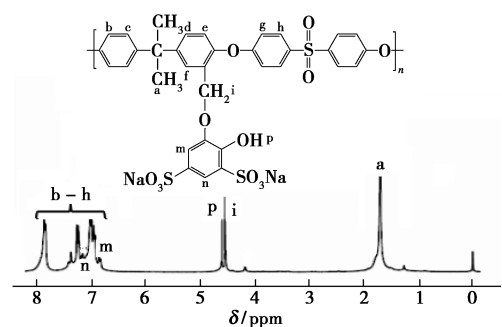
图 2 PS、CPS 和 PS-NS 的红外光谱

由图 2 中可以看出,在 PS 的红外光谱图中,主链苯环上碳原子的伸缩振动吸收峰在 1490 cm⁻¹与 1585 cm⁻¹处,—SO₂—的特征吸收峰分别在 1080、1295 cm⁻¹和 1325 cm⁻¹处,苯氧键的对称伸缩吸收

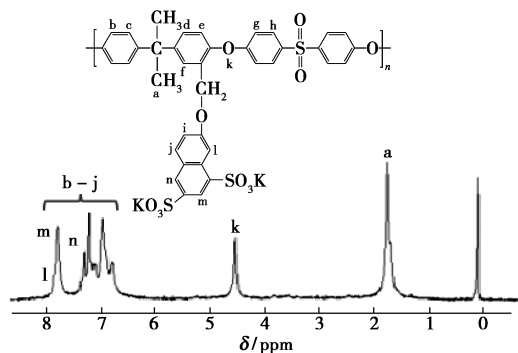
峰和弯曲震动吸收振动吸收峰在 $1\ 245\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$ 处;在 CPS 的红外光谱图中, $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 和 $670\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 2 个新的吸收峰,是 C—Cl 键的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰;在 PS-NS 的红外谱图中,磺酸基团的特征吸收峰出现在 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 499\ \text{cm}^{-1}$ 处。



(a) CPS



(b) PS-BS



(c) PS-NS

图3 3种改性聚砜的核磁氢谱图

由图3(a)可以看出,由于苯环上的质子化学位移重合,在 $6.831\sim 7.883\ \text{ppm}$ 之间出现 1 组大峰,各质子的化学位移已经在图中进行标注,侧链氯甲基的质子在 $4.541\ \text{ppm}$ 已经出现;由图3(b)中可以看出, $6.820\sim 7.856\ \text{ppm}$ 范围的化学位移属于聚砜主链内各质子的化学位移, $4.534\ \text{ppm}$ 是侧链亚甲基的质子化学位移,主链甲基的质子化学位移在 $1.752\ \text{ppm}$ 处,侧链苯环上的 m、n 和 p 处质子的化学位移分别出现在 6.922 、 $7.177\ \text{ppm}$ 和 $4.714\ \text{ppm}$ 处,通过 $^1\text{H NMR}$ 图谱分析进一步确认成功制备了

磺化聚砜 PS-BS 和 PS-NS。

2 结果与讨论

在适宜的条件下,控制反应时间制备一系列 BA 不同的 PS-BS 和 PS-NS,并制备相应的 PEMs,根据磺酸基团 BA 的不同分别记为 PS-BS- n 和 PS-NS- n (n 分别为 1、2、3 和 4), 25°C 时 IEC 的吸水率 (WU) 和甲醇渗透率 (DK) 如表 2 所示。

表2 质子交换膜的基本性能

聚合物	BA/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	IEC/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	WU/ %	DK/ ($10^{-7}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
PS-BS-1	0.83	0.82	10.1	3.03
PS-BS-2	1.13	1.13	14.5	3.25
PS-BS-3	1.35	1.35	19.9	7.11
PS-BS-4	1.51	1.50	23.5	10.21
PS-NS-1	0.96	0.95	8.2	3.22
PS-NS-2	1.31	1.31	15.5	8.71
PS-NS-3	1.46	1.45	18.7	10.08
PS-NS-4	1.51	1.50	23.3	10.51
Nafion115	—	0.90	28.6	16.80

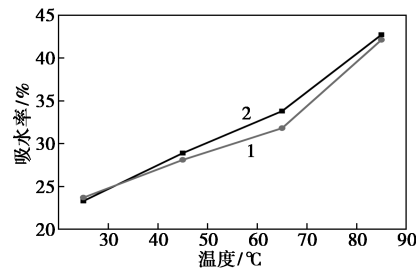
从表 1 中可以看出,磺酸基团 BA 的增加,可以结合更多的水分子,同时膜材的可交换位点数目增加,导致 PS-BS 和 PS-NS 质子交换膜的 IEC 和 WU 增加。选择 PS-BS-4 和 PS-NS-4 两种 PEM 为研究对象,研究在相同的 IEC 下,化学结构对质子交换膜的吸水率、尺寸稳定性和质子传导率的影响。

2.1 PEMs 的吸水率

吸水率 (Water Uptaking, WU) 是质子交换膜的一项重要性能,质子交换膜吸收足够的水分,磺酸基团与水分子相互结合形成通道,为质子的传导提供了可能性。首先,制备边长一定的正方形膜样品 (边长为 L_1 , 相对应的质量为 W_1), 浸泡在去离子水中,待其充分溶胀后,测定膜样品的边长和质量 (记为 L_2 和 W_2), 质子交换膜的吸水率:

$$WU = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100\% \quad (1)$$

质子交换膜的吸水率与温度之间的变化关系如图 4 所示。



1—PS-BS-4; 2—PS-NS-4

图4 质子交换膜的吸水率随温度的变化曲线

从图 4 中可以看出,随着温度的升高,PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜的吸水率都在增大,这是因为温度升高,膜材中磺酸基团和所吸收的水分子的运动能力增强,二者更容易相互结合形成水合离子簇。制备的 PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜的磺酸基团距离主链较远,磺酸基团有更大的空间结合水分子形成水和离子簇,PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜的吸水率在 25℃ 分别是 23.3% 和 23.7%,在 85℃ 时分别为 42.7% 和 42.1%,高于商业化 Nafion115 膜的吸水率(22.4% 和 41.6%),表现出良好的吸水性能。

2.2 PEMs 的尺寸稳定性和甲醇渗透率

质子交换膜吸收水分必然会导致其吸水溶胀,溶胀性高,膜材的使用寿命缩短,严重影响了燃料电池的使用,这就要求 PEM 具备较好的尺寸稳定性。尺寸稳定性用膜材的吸水溶胀性来衡量,吸水溶胀性越大,膜材的尺寸稳定性越差。通过侧链膜材前后的尺寸变化来衡量,吸水溶胀性(Swelling Ratio, SW)为:

$$SW = [(L_2 - L_1)/L_1] \times 100\% \quad (2)$$

温度与吸水溶胀性的变化关系如图 5 所示。

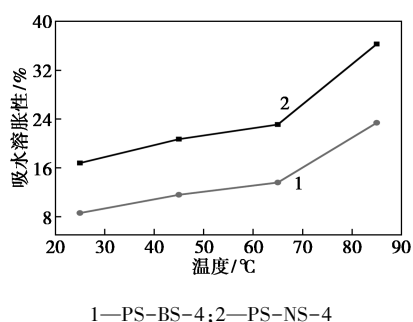


图 5 质子交换膜的吸水溶胀性随温度的变化曲线

从图 5 可以看出,①PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜表现出很好的尺寸稳定性,反映出侧链型芳香聚合物 PEM 的优势,侧链型磺化芳香聚合物 PEMs 强化了相分离结构,亲疏水区域之间的相互影响比较小,吸收的水分子被限制在亲水区域,而疏水区域在保持膜的尺寸稳定性方面起着决定性作用。PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜在 25℃ 的吸水溶胀率分别是 8.6% 和 16.8%,在 85℃ 的吸水溶胀率分别为 36.3% 和 23.6%,强于一些主链型磺化聚醚砜 PEMs 的尺寸稳定性,有些主链型磺化芳香聚合物 PEMs 有时甚至发生破裂和溶解,严重影响了燃料电池的使用^[19-20]。其中 PS-BS-4 膜的尺寸稳定性甚至优于商业化 Nafion115 膜在相同条件下的溶胀性(24.9% 和 55%)^[21-22],表现出很好的尺寸稳定性。②在相

同的温度和 IEC 下,PS-BS 膜的尺寸稳定性优于 PS-NS 型,与他们的吸水率变化基本一致,这是由于 PS-BS-4 和 PS-NS-4 的苯磺酸的结构引起的,PS-BS-4 侧链末端的苯磺酸基团中含有 1 个没有反应的羟基,有可能会与邻近的 PS-BS-4 侧链末端的磺酸基团相互结合,形成一种交联的网状结构,导致其吸水溶胀性远低于 PS-NS-4 膜的溶胀性,表现出良好的尺寸稳定性。

从表 2 中可以看出,PS-BS 和 PS-NS 膜的甲醇渗透率随着磺酸基团 BA 的增加而增加,这与他们的吸水率和吸水溶胀性增加有关,但是 PS-BS 和 PS-NS 表现出良好的甲醇渗透率,其中 PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜甲醇渗透率仅为 $10.21 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $10.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,优于商业化的 Nafion 膜在相同条件下的甲醇渗透率(Nafion115 和 Nafion117 膜在室温时的甲醇渗透率分别为 $16.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $23.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[21-22]。

2.3 PEMs 的质子传导率

质子交换膜的功能就是为燃料电池提供质子传输的媒介,因此,质子传导率的大小直接决定了膜材的传输性能。在上述膜材样品基础上,采用电化学工作站测量膜材的膜电阻,计算膜材的质子传导率(S/cm):

$$PC = L/R \times A \quad (3)$$

质子传导率与温度之间的关系曲线如图 6 所示。

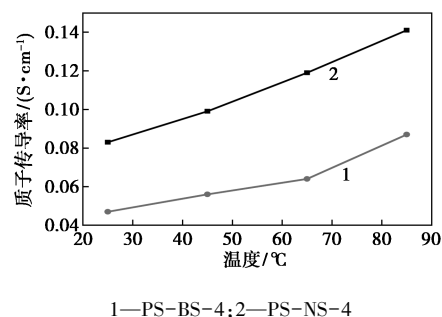


图 6 磺化聚砜质子交换膜的质子传导率

从图 6 中可以得出,①PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜的质子传导率的变化规律与吸水率的变化规律基本一致,这主要与温度升高磺酸基团和水分子运动能力增加有关,侧链型磺化芳香聚合物的微相分离更加明显,拓宽了质子传输的通道,强化了质子的传递,同时更多的水分子可以运输更多的质子,运输质子的速率增加,二者共同作用导致 PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜表现出很好的尺寸稳定性。PS-BS-4 和 PS-NS-4 膜在 25℃ 的质子传导率分别为

0.047 S/cm 和 0.083 S/cm; 85℃ 的质子传导率分别为 0.087 S/cm 和 0.141 S/cm, 满足 PEMs 燃料电池对质子传导率的最低要求 (0.01 S/cm)^[21-23]。

②相同的温度和 IEC 下, PS-NS-4 膜的质子传导率总是高于 PS-BS-4 膜, 这首先是由于 PS-NS 的磺酸基团距离疏水主链更远, 相分离结构更加明显, 这种结构拓宽了质子传输的通道, 强化了质子的传导; 其次是因为 PS-BS 分子结构中没有反应的羟基与邻近的磺酸基团结合, 消耗了一部分磺酸基团, 导致形成的水和离子簇减少, 水和离子簇在质子的传导方面起着决定性作用, 2 种因素导致 PS-NS-4 的质子传导率高于 PS-BS-4 膜。

3 结论

在制备氯甲基化聚砜的基础上, 采用后磺化法成功制备了苯磺酸型磺化聚砜 PS-BS 和萘磺酸型磺化聚砜 PS-NS, 并制备相应的 PEMs。PS-BS 和 PS-NS 膜由于具有明显的相分离结构, 亲水基团对主链的影响较小, 2 种 PEMs 表现出很好阻醇性能, PS-BS-4 和 PS-NS-4 的甲醇渗透率仅为 $10.21 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $10.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 优于商业化 Nafion115 膜。在相同的 IEC 下, 与 PS-NS-4 膜相比, PS-BS 表现出更好的尺寸稳定性, PS-BS-4 在 25℃ 和 85℃ 的吸水溶胀性分别为 22.2% 和 50.3%, PS-NS-4 膜在 25℃ 和 85℃ 的质子传导率分别为 0.088 S/cm 和 0.153 S/cm, 与商业化 Nafion115 系列膜的性能十分接近。

参考文献

[1] Kima K, Junga B K, Koa Taeyun, *et al.* Polysulfones containing sulfonated polytriazole side chains for proton exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 554(15): 232-243.

[2] Liu D, Xu M Z, Fang M L, *et al.* Branched comb-shaped poly(arylene ether sulfone)s containing flexible alkyl imidazolium side chains as anion exchange membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2018, 6: 10879-10890.

[3] Yan X M, Zhang C M, D Z W, *et al.* Amphiprotic side-chain functionalization constructing highly proton/vanadium-selective transport channels for high-performance membranes in vanadium redox flow batteries[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32247-32255.

[4] Li X, Zhao Y, Li W W, *et al.* Molecular dynamics simulation of radiation grafted FEP films as proton exchange membranes: Effects of the side chain length[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(50): 29977-29987.

[5] Feng S G, Shang Y M, Xie X F, *et al.* Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for DMFC applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 35:

13-20.

[6] 宫飞祥, 齐永红, 薛群翔. 含氟磺化双三蝶烯型聚芳醚 PEMs 的制备及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35: 433-439.

[7] Han M M, Zhang G, Li M Y, *et al.* Sulfonated poly(etheretherketone) polybenzimidazole oligomer/epoxy resin composite membranes in situ polymerization for direct methanol fuel cell usages[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 9916-9923.

[8] Yang J S, Li Q F, Jensen J O, *et al.* Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 205: 114-121.

[9] Kumar P, Dutta K, Das S, *et al.* Membrane prepared by incorporation of crosslinked sulfonated polystyrene in the blend of PVdF-co-HFP/Nafion[J]. *Applied Energy*, 2014, 123: 66-74.

[10] 荣倩, 顾爽, 贺高红等. SPEEK/P4VP 酸碱复合 PEMs 的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 8: 126-129.

[11] Zhang X L, Shi Q, Chen P, *et al.* Block poly(arylene ether sulfone) copolymers tethering aromatic side-chain quaternary ammonium as anion exchange membranes[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9: 699-711.

[12] Wang C Y, Shen B, Xu C, *et al.* Side-chain-type poly(arylene ether sulfone)s containing multiple quaternary ammonium groups as anion exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492(25): 281-288.

[13] Liu D, Tao D, Ni J P, *et al.* Synthesis and properties of highly branched sulfonated poly(arylene ether)s with flexible alkylsulfonated side chains as proton exchange membranes[J]. *Journal of Material Chemistry C*, 2016, 4: 1326-1335.

[14] 沈斌, 汪称意, 徐常, 等. 一类侧链型磺化聚芳醚砜质子交换膜的合成及表征[J]. *高分子学报*, 2016, 10: 1409-1417.

[15] Jin C H, Zhu X L, Zhang S, *et al.* Highly conductive flexible alkyl-sulfonated side chains poly(phthalazinone ether ketone)s for proton exchange membranes[J]. *Polymer*, 2018, 148(18): 269-277.

[16] 陶丹, 向雄志, 王雷. 磺酸基在侧链萘环上的磺化聚芳醚 PEMs 的制备与性能研究[J]. *高分子学报*, 2014, 3: 326-332.

[17] Bae J M, Honma I, Murata M, *et al.* Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 147: 189-194.

[18] 乔宗文, 高保娇, 陈涛. 侧链磺化型聚砜 PEMs 的设计与制备及其性能研究[J]. *高分子学报*, 2015, (5): 571-580.

[19] Chen S Li, Bocarsly A B, Benziger J. Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 152: 27-33.

[20] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, *et al.* Proton exchange membranes based on sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s/aminated polymer blends B[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 409-415.

[21] Zhang Y, Wan Y, Zhao C J, *et al.* Novel side-chain-type sulfonated poly(arylene ether ketone) with pendant sulfoalkyl groups for direct methanol fuel cells[J]. *Polymer*, 2009, 50: 4471-4478.

[22] Zhu Y Q, Manthiram A. Synthesis and characterization of polysulfone-containing sulfonated side chains for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 7481-7487.

[23] Mishra A K, Bose S, Kuila T, *et al.* Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37: 842-869. ■