

燃料电池无机-有机复合质子交换膜的研究进展

侯敬贺 刘闪闪 肖振雨 蔡聿星 丁会利*

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘 要 燃料电池(Fuel Cell)是 21 世纪最有前途和发展潜力的清洁能源技术之一,质子交换膜(PEM)作为燃料电池的核心部件,对燃料电池的性能起到重要作用。鉴于全氟磺酸质子交换膜在高温低湿工作环境下所存在的缺点,制备低成本、高性能的无机-有机复合质子交换膜是一种有效的解决办法。以制备无机-有机复合质子交换膜的主要无机填料为分类依据,介绍了近年来国内外无机-有机复合质子交换膜的研究现状,综述了各类无机填料与复合质子交换膜的性能之间的关系,展望了无机-有机复合质子交换膜的未来研究方向。

关键词 燃料电池,聚合物,复合质子交换膜,纳米粒子,质子传导率

Research progress of inorganic-organic composite proton exchange membrane for fuel cells

Hou Jinghe Liu Shanshan Xiao Zhenyu Cai Yuxing Ding Huili

(College of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology,
Tianjin 300130)

Abstract The fuel cell is considered one of the most promising and potential clean energy technologies in the twenty-first century. The proton exchange membrane(PEM), which is the core component of fuel cells, has a significant impact on the performance of fuel cells. In view of the shortcomings of perfluorosulfonic acid proton exchange membrane in high temperature and low humidity working environment, it is an effective solution to prepare low cost and high performance inorganic-organic composite proton exchange membrane. The main inorganic filler for the preparation of inorganic-organic composite proton exchange membrane was used as the classification basis. The research status of inorganic-organic composite proton exchange membranes at home and abroad in recent years was introduced. The relation between performance of various inorganic fillers and composite proton exchange membranes was reviewed. And the future research direction was also discussed.

Key words fuel cell, polymer, composite proton exchange membrane, nanoparticle, proton conductivity

质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有卓越的性能与突出的优点,如工作电流大、比功率和比能量密度高、能量转化效率高、环境友好、构造简便、灵活便携及燃料来源广泛等^[1]。质子交换膜作为 PEMFC 的核心部件之一,对 PEMFC 的性能起到重要的作用^[2]。商业化的质子交换膜主要为杜邦公司生产的全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物(Nafion)膜,其具有质子传导率强烈依赖水、甲醇渗透系数高、合成工艺复杂和价格昂贵等缺点,这阻碍了 Nafion 膜在燃料电池领域的进一步发展与应用^[3]。近年来,非氟耐高温的磺化芳香族聚合物得到了广泛的研究,其具有良好的热稳定性与机械稳定性,并且结构可自由设计,但质子传导率与机械稳定性的平衡问题制约着

其发展。在聚合物基质中掺杂无机材料,将无机材料的优点与高分子基体的特点相结合制备无机-有机复合质子交换膜,是质子交换膜改性的重要方法之一。笔者分析了无机-有机复合质子交换膜的优势及设计原则,并以近年来国内外研究较多的、较重要的几类无机填料为侧重点,综述了无机-有机质子交换膜的国内外研究进展。

1 无机-有机复合质子交换膜的优势及设计原则

1.1 无机-有机复合质子交换膜的优势

相比纯聚物质子交换膜,无机-有机复合质子交换膜的主要优势为:

基金项目:河北省科技计划自筹经费项目(16211240);河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2018044)

作者简介:侯敬贺(1994-),男,硕士,主要研究方向为高温质子交换膜合成与改性。

联系人:丁会利(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为高分子材料改性。

降低膜的燃料渗透率^[4]; (2) 提高膜的机械、热以及氧化稳定性^[5-7]; (3) 增强膜的吸水、保水能力^[8-9]; (4) 提高膜的质子传导能力^[10]。

1.2 无机-有机复合质子交换膜的设计原则

设计制备无机-有机复合质子交换膜时, 需要注意以下几个原则: (1) 抗燃料渗透性能与质子传导率的平衡, 无机填料的引入可以有效降低膜的燃料渗透率^[11], 但由于填料的加入对原始聚合物基质中质子交换基团具有较大的稀释效应^[12], 因此需要对无机材料进行改性, 同时满足低燃料渗透率和高质子传导率的要求; (2) 合适的无机填料掺杂比例, 达到复合膜性能最佳时无机填料的最高密度称为“渗透阈值”, 大于“渗透阈值”继续添加无机填料会降低膜的性能或引起无机相聚集^[13-14], 因此添加适当的无机填料尤为重要; (3) 无机填料的选择应考虑吸湿能力、高比表面积、表面酸度以及与聚合物的良好相容性。

合理的选择、设计填料, 确定填料的最高掺杂对比对无机-有机复合质子交换膜的性能具有重要的意义。

2 无机-有机复合质子交换膜的研究进展

2.1 二维无机材料/聚合物复合质子交换膜

二维材料如蒙脱土^[15-16]、氧化石墨烯(GO)^[17-18]、过渡金属碳化物/碳氮化物(MXenes)等^[19-20]具有高长径比和单原子厚度, 其特殊的二维片状形态使它们具有优异的电化学活性和机械性能。Lin 等^[15]采用含有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的 POP-骨架季铵盐制备了新型功能性的蒙脱土, 将其与 Nafion 溶液直接共混, 制备了复合膜。研究发现该复合膜的阻醇性能与质子传导率均得到提升。Wu 等^[16]将不同种类的蒙脱土掺入 Nafion 膜中, 很好地降低了膜的乙醇渗透性。He 等^[4]制备了统计平均半径不同的 GO, 将其掺杂到磺化聚酰亚胺(SPI)中制备了 GO/SPI 复合膜。研究发现小尺寸石墨烯的掺入, 使磺酸离子簇更加分散且体积减小数量增多, 提高了质子传递通道的连续性。由于离子簇的数量增加, 甲醇透过的阻隔位点增多, 使甲醇的渗透路径更加曲折, 复合膜的阻醇性能得到提高。Heo 等^[11]制备了磺化氧化石墨烯(S-GO)/磺化聚醚醚酮(SPEEK)复合膜, S-GO 的引入增加了复合膜中磺酸基团的数量并且磺酸离子簇的分散更为均匀, 在膜中形成更连续的质子传输网络, 复合膜质子传导率膜达到 $8.41 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 甲醇渗透系数降低为

$2.6388 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。Liu 等^[19-20]研究了二维层状过渡金属碳化物($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)纳米片复合质子交换膜的性能。研究发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片使膜内未联通的质子传递通道相互连接并形成膜内质子传递的远程界面通路, 同时 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的一OH 使聚合物基质的酸性/碱性基团在纳米片界面上富集提供有效的质子跳跃位点, 有助于质子传导率的提高。

大量研究表明, 二维材料特殊片层结构以及高长径比可有效提高聚合物膜的气、液阻隔性能, 对聚合物大分子链的运动产生明显的干扰, 使复合膜的机械稳定性和耐溶剂性得到提高。这类材料在官能化后借助巨大的比表面积以及纵横比, 在复合膜内建立远程界面通路, 降低质子迁移的能垒, 从而提高复合膜的性能。

2.2 无机氧化物/聚合物复合质子交换膜

无机氧化物具有优异的稳定性以及吸湿能力, 较容易进行有机官能改性, 将其引入聚合物基质中能够改善质子交换膜的吸水、保水、抗氧化、机械稳定性^[21]以及抗燃料渗透^[22]等性能, 是质子交换膜改性常选的无机填料。但是无机氧化物一般为非质子导体并与聚合物基体相容性较差, 为了弥补复合膜质子传导率的损失, 对其表面进行官能化改性是一种常用的方法^[23]。

Boutsika 等^[24]将磷酸酯或磺酸酯改性的二氧化硅(SiO_2)纳米粒子掺入 Nafion 中, 制备了酸化 SiO_2 /Nafion 复合膜, 该复合膜在 130°C 、30% RH (相对湿度) 条件下质子传导率约 50 mS/cm , 膜的热稳定性也得到提高。Wu 等^[22]研究了氨基酸改性二氧化钛(TiO_2)粒子/SPEEK 复合质子交换膜的性能。研究表明与纯 SPEEK 膜相比, 掺入改性的 TiO_2 粒子后, 复合膜的甲醇渗透率降低, 机械强度也得到了增强, 与此同时复合膜显示出优异的质子传导能力, 在 60°C 条件下复合膜最高的质子传导率达到了 0.258 S/cm 。Zhao 等^[25]采用硅烷偶联剂改性与聚合物接枝 2 种方法制备了表面带有短链、长链 2 种磷酸化 SiO_2 微球(SiP-I 、 SiP-II), 将这 2 种磷酸化二氧化硅微球掺入 SPEEK 基质中制备复合膜。在 60°C 、100% RH 条件下, 掺杂 20% (wt, 质量分数, 下同) SiP-I 的复合膜具最高的质子传导率达到 0.335 S/cm 。之后 Zhao 等^[26]又制备了磷酸化介孔中空 SiO_2 微球, 将其掺杂入壳聚糖(CS)基质中制备了磷酸化介孔中空 SiO_2 /壳聚糖(CS)复合膜, 研究发现对掺杂 7.5% 磷酸化介孔中空 SiO_2 微球的复合膜, 在 110°C 、100% RH 条件下质子传导

率为 $9.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 在高温条件下显示了优异的质子传导能力。

将无机氧化物设计成不同拓扑结构(如介孔、中空)的纳米颗粒^[26], 增大了填料的比表面积与体积比, 从而增加了表面修饰质子传递基团的数量。此外, 通过对填料形态及官能化设计, 控制复合膜的纳米相分离行为, 使其自发组装成离子纳米通道, 可以大幅度提高膜的质子传导率^[25-27], 但制约其发展的原因主要是填料在基体中的分散状态以及与聚合物基体的相容性。

2.3 碳纳米管/聚合物复合质子交换膜

碳纳米管(CNTs)是用于质子交换膜改性的常用纳米碳材料。掺杂 CNTs 可以显著提高聚合物基体的机械性能, 但是由于 CNTs 的本征导电性易引起膜电极短路。研究表明, 将 CNTs 掺杂量控制在“渗透阈值”之下将避免短路发生^[7]。通过对 CNTs 进行有机官能化改性, 并控制合理的掺杂量为 CNTs 作为无机填料制备复合膜提供了重要思路。Thomassin 等^[6]制备了羧基改性的多壁碳纳米管(MWCNTs)/Nafion 复合膜, 研究表明复合膜的甲醇渗透率降低了约 60%, 而质子传导率没有任何降低。含 2% MWCNT 的复合膜与纯 Nafion 相比, 杨氏模量提高了 160%。Liu 等^[7]制备 Nafion 官能化的多壁碳纳米管(MWCNT-Nafion)/Nafion 复合膜。与原始 Nafion 膜相比, MWCNT-Nafion 负载量为 0.05% 的复合膜的机械强度增加了 1.5 倍, 质子传导率提高了 5 倍。由于 CNTs 具有非常大的长径比, 它的加入增加了复合膜对燃料的交叉阻力从而降低了复合膜的燃料渗透性。然而, 含有 CNTs 复合膜的质子传导机理尚未得到充分研究, 难以解释聚合物基质中 CNTs 的分布与质子传导性之间的关系。

2.4 无机酸掺杂复合膜

无机酸掺杂复合膜由于膜内强酸性无机成分对水分子的约束作用, 使得复合膜在高温下仍然保持一定的湿度。无机液体酸具有较高的沸点, 即使是在高温低湿的条件下, 液体酸也能保持流动性, 使得膜具有较高的质子传导率。Xing 等^[28]研究表明: 在高浓度的特定掺杂条件下无机酸的电导率如下: 硫酸(H_2SO_4) > 磷酸(H_3PO_4) > 高氯酸(HClO_4) > 硝酸(HNO_3) > 盐酸(HCl)。尽管硫酸具有很高的质子转移能力, 但是它依赖水分。而磷酸具有更高的热稳定性, 且磷酸是一种两性酸, 既是质子供体又是质子受体, 具有较高的质子自脱离能力, 通过分子

间动态氢键的形成与断裂, 使质子在磷酸分子之间跳跃传递。Che 等^[29]制备了 SPEEK/聚氨酯(PU)复合膜, 并向复合膜中掺杂磷酸, 制得的复合膜的分解温度高达 180°C , 复合膜在 160°C 无水条件下最大质子传导率为 $3.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。Yue 等^[30]合成了一系列共价交联的磺化聚(酰亚胺苯并咪唑)(CBrSPIBI)质子交换膜, 然后浸泡于磷酸中制备了(PA-CBrSPIBI)膜, 研究表明复合膜在 130°C 、30% RH 条件下最高的质子传导率为 0.042 S/cm , 这比 CBrSPIBI 和 Nafion 高约一至二个数量级。

与酸性聚合物相比, 碱性聚合物与无机酸分子具有更好的结合能力, 聚苯并咪唑(PBI)具有优异的机械和热稳定性, 本身电导率达到 10^{-9} mS/cm ^[28], 此外 PBI 中咪唑环上—N=C—的氮原子具有较强的碱性, 容易被质子化因此易与强酸结合。磷酸掺杂聚苯并咪唑类复合膜在高温低湿的工作条件下具有相当高的质子传导率可达 0.3 S/cm ^[10], 甚至在无水条件下质子传导率也可高达 0.14 S/cm ^[31]。因此, 这类膜可以在完全干燥条件下实现高质子传导率。然而, 有关研究表明, 相对湿度对这类膜的质子传导率有一定的影响, 随着相对湿度的升高, 质子传导率逐渐增大, 但这类膜的质子传导率对相对湿度的依赖程度远没有磺化聚合物膜那么强烈^[32]。

虽然掺杂小分子无机酸能显著提高膜的质子传导率, 但由于小分子无机酸溶于水, 并且在复合膜中缺乏对小分子酸的约束力, 所以这种膜在使用过程中, 掺杂的酸容易流失, 导致膜性能下降。如何更好的增加聚合物基体对无机酸的束缚, 减小无机酸的泄露成为此类膜的研究重点。

2.5 杂多酸掺杂复合质子交换膜

杂多酸(HPA)是多金属氧酸盐无机笼结构的固体结晶材料, 其中磷钨酸(PTA)的质子传导率达到 0.18 S/cm ^[33], 因此 HPA 是一种制备无机-有机复合质子交换膜的优良填料。

Zhao 等^[34]通过层层自组合法将聚阳离子壳聚糖(CTS)和带负电荷的无机颗粒磷钨酸(PTA)构建在含羧基的磺化聚芳醚酮(SPAEK-COOH)膜的表面上, 制备了 SPAEK-COOH-(CTS/PTA)_n 多层复合膜。复合膜在 25°C 条件下的质子传导率高达 0.086 S/cm , 在 80°C 条件下达到 0.24 S/cm , 并且表现出良好的阻醇性能。Yu 等^[35]制备了 HPA/磺化聚芳醚酮复合膜。研究结果表明, 将 HPA 引入磺化聚芳醚酮中显著降低了膜的溶胀率, 而不影响室温条件下的质子传导性。复合膜在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 的

高温条件下质子传导率高达 0.15S/cm。

聚合物酸性基团之间的空间中由于 HPA 阴离子的存在,可以保持更多的水分从而提高复合膜的保水性。同时 HPA 的引入增加了复合膜中质子传递位点的密度,质子传导率得到提高。然而,HPA 本身是水溶性的,因此燃料电池在潮湿的环境中,会导致复合膜的不稳定。虽然研究者们致力于将 HPA 固定在其他无机填料或者聚合物基体中,但这将影响 HPA 在聚合物基体中分布的连续性,导致质子传递通道的阻断,从而影响质子传导率。因此,如何将 HPA 更多的保留在聚合物基体中成为此类膜的挑战之一。

2.6 磷酸锆掺杂复合质子交换膜

磷酸锆(ZrP)类无机盐是一类科研人员研究较多的无机质子导体。 α -ZrP 在 300℃ 的高温条件下,仍具有较高的离子交换能力,因此 ZrP 类无机盐成为制备无机-有机复合质子交换膜常用的无机填料。

Zhang 等^[36]采用成核晶化隔离法(SNAS)合成了聚苯并咪唑(PBI)/ZrP 复合质子交换膜(PBI/ZrP)。研究发现 α -ZrP 的引入提高了复合膜的热稳定性与机械强度,添加 20% α -ZrP 合成的 PBI/ZrP 复合膜的拉伸强度达到了 67.4MPa。添加 10% α -ZrP 合成的 PBI/ZrP 复合膜,在 160℃ 无水条件下的质子传导率达到了 0.192S/cm。Qian 等^[37]制备了 10% 磺化度的磺化聚苯并咪唑(SPBI-10),将 ZrP 与 SPBI-10 直接物理共混制备了无机-有机复合质子交换膜。复合膜保持了良好的抗溶胀性能与机械性能。该复合膜在 180℃ 条件下最高的质子传导率达到 0.08S/cm,与纯 SPBI-10 膜相比质子传导率增加约 20%。Wei 等^[38]通过浸渍法和直接共混法制备了磺化聚(2,3-二氮杂萘酮醚酮)(SPPEK)/ZrP 复合质子交换膜(SPPEK/ZrP)膜,研究发现该复合膜,在 80℃、100% 相对湿度条件下,最高的质子传导率可以达到 0.074S/cm,室温条件下的甲醇渗透率比 Nafion117 低 10 倍以上。ZrP 类无机-有机复合质子交换膜在高温条件下具有高的质子传导率和稳定性,但如何将 ZrP 在聚合物基体上固定,增强其在复合膜内的稳定性是此类膜设计制备过程中需要考虑的问题。

3 展望

无机-有机复合质子交换膜一般具有较低的甲醇渗透系数以及良好的机械稳定性。然而,无机填料在聚合物基体中的相容性仍是一个亟待解决的问题。

小分子质子导体在无机-有机复合膜中的泄露问题也掣肘着该类复合膜性能的进一步提高。国内外质子交换膜研究的重点仍然以水为质子载体,但高温环境条件下膜内水分散失是一个无法避免的问题,复杂的水热管理系统也制约了燃料电池的成本。今后应着重以下几方面的研究:(1)制备保水性优良的复合质子交换膜,其填料可以充当水储器以抑制水扩散,增强保水性能;(2)制造自加湿膜,提高质子交换膜在低相对湿度条件下的质子传导率;(3)开发非水质子载体复合质子交换膜,虽然当前文献报道的非水质子交换膜综合性能和耐久性较差,但由于高温质子交换膜的突出优势,非水载体质子交换膜将是质子交换膜重要的研究目标之一;(4)对无机-有机复合质子交换膜的质子传递机理以及质子传递模型的构建仍需要更深入的研究,如何从质子传递机理方面入手,设计具有合理高效质子传递通道的复合膜也是今后研究的重点。

参考文献

- [1] Song C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century[J]. Catalysis Today, 2002, 77(1): 17-49.
- [2] Devrim Y, Erkan S, Baç N, et al. Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(8): 3467-3475.
- [3] Neburchilov V, Martin J, Wang H, et al. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 169(2): 221-238.
- [4] He Y, Tong C, Geng L, et al. Enhanced performance of the sulfonated polyimide proton exchange membranes by graphene oxide: size effect of graphene oxide[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 458(10): 36-46.
- [5] Fu T, Cui Z, Zhong S, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2008, 185(1): 32-39.
- [6] Thomassin J, Kollar J, Caldarella G, et al. Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of nafion membranes in fuel cell applications[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 303(1/2): 252-257.
- [7] Liu Y, Su Y, Chang C, et al. Preparation and applications of nafion-functionalized multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(21): 4409-4416.
- [8] Ko T, Kim K, Kim S, et al. Organic/inorganic composite membranes comprising of sulfonated poly(arylene ether sul-

- fone) and core-shell silica particles having acidic and basic polymer shells[J]. *Polymer*, 2015, 71(5): 70-81.
- [9] He G, Nie L, Han X, 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(259): 203-212.
- [10] Li M, Scott K. A polymer electrolyte membrane for high temperature fuel cells to fit vehicle applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(6): 2123-2128.
- [11] 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, 425/426(1): 11-22.
- [12] Laberty-Robert C, Vallé K, Pereira F, et al. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 961-1005.
- [13] Adjemian K, Srinivasan S, Benziger J, et al. Investigation of PEMFC operation above 100°C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109(2): 356-364.
- [14] Bauer F, Willert-Porada M. Microstructural characterization of Zr-phosphate-nafion® membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 233(1/2): 141-149.
- [15] Lin Y, Yen C, Hung C, et al. A novel composite membranes based on sulfonated montmorillonite modified nafion® for DMFCs[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 168(1): 162-166.
- [16] Wu X, Wu N, Shi C, et al. Proton conductive montmorillonite-nafion composite membranes for direct ethanol fuel cells[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 388(12): 239-244.
- [17] Beydaghi H, Javanbakht M, Kowsari E. Preparation and physico-chemical performance study of proton exchange membranes based on phenyl sulfonated graphene oxide nanosheets decorated with iron titanate nanoparticles[J]. *Polymer*, 2016, 87(1): 26-37.
- [18] Yin Y, Wang H, Cao L, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid membranes containing graphene oxide with acid-base pairs for direct methanol fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 203(203): 178-188.
- [19] Liu Y, Zhang J, Zhang X, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ filler effect on the proton conduction property of polymer electrolyte membrane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(31): 20352-20363.
- [20] Wu X, Hao L, Zhang J, et al. Polymer- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ composite membranes to overcome the trade-off in solvent resistant nanofiltration for alcohol-based system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 515(8): 175-188.
- [21] Taghizadeh M, Vatanparast M. Ultrasonic-assisted synthesis of ZrO_2 nanoparticles and their application to improve the chemical stability of nafion membrane in proton exchange membrane (PEM) fuel cells[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 483(1): 1-10.
- [22] Wu H, Shen X, Xu T, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)/amino-acid functionalized titania hybrid proton conductive membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 213(9): 83-92.
- [23] Wu H, Hou W, Wang J, et al. Preparation and properties of hybrid direct methanol fuel cell membranes by embedding or ganophosphorylated titania submicrospheres into a chitosan polymer matrix[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(13): 4104-4113.
- [24] Boutsika L, Enotiadis A, Nicotera I, et al. Nafion® nanocomposite membranes with enhanced properties at high temperature and low humidity environments[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22406-22414.
- [25] Zhao Y, Jiang Z, Lin D, et al. Enhanced proton conductivity of the proton exchange membranes by the phosphorylated silica submicrospheres[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 224(15): 28-36.
- [26] Zhao Y, Yang H, Wu H, et al. Enhanced proton conductivity of hybrid membranes by incorporating phosphorylated hollow mesoporous silica submicrospheres[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469(469): 418-427.
- [27] He G, Chang C, Xu M, et al. Tunable nanochannels along graphene oxide/polymer core-shell nanosheets to enhance proton conductivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 25(48): 7502-7511.
- [28] Xing B, Savadogo O. The effect of acid doping on the conductivity of polybenzimidazole (PBI)[J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 1999, 2(2): 95-101.
- [29] Che Q, Chen N, Yu J, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyurethane composites doped with phosphoric acids for proton exchange membranes[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 289(6): 199-206.
- [30] Yue Z, Cai Y, Xu S. Phosphoric acid-doped cross-linked sulfonated poly(imide-benzimidazole) for proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 501(1): 220-227.
- [31] Yang J, Cleemann L, Steenberg T, et al. High molecular weight polybenzimidazole membranes for high temperature PEMFC[J]. *Fuel Cells*, 2014, 14(1): 7-15.
- [32] Li Q, He R, Jensen J O, et al. PBI-Based polymer membranes for high temperature fuel cells-preparation, characterization and fuel cell Demonstration[J]. *Fuel Cells*, 2004, 4(3): 147-159.
- [33] Malers J L, Sweikart M A, Horan J L, et al. Studies of heteropoly acid/polyvinylidenedifluoride-hexafluoropropylene composite membranes and implication for the use of heteropoly acids as the proton conducting component in a fuel cell membrane[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(1): 83-88.