

用于燃料电池质子交换膜材料的磺化聚芳醚酮砜 的合成与性能研究*

倪宏哲^{1,2} 王 哲^{2**} 褚明利² 张明耀² 那 辉^{1**}

(¹吉林大学化学学院 麦克德米德实验室 长春 130012) (²长春工业大学化工学院 长春 130012)

摘 要 以叔丁基对苯二酚(TBHQ)为双酚单体,1,4-二(4'-氟苯甲酰基)苯,3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氧二苯砜(SDCDPS)为原料,采用亲核缩聚反应,通过调整磺化单体和非磺化单体的比例与叔丁基对苯二酚共聚,合成了一系列具有不同磺化度的聚芳醚酮砜.通过红外光谱(FTIR),TGA,DSC等分析方法对其结构及性能进行了表征.并用TEM对其内部形态进行了研究,建立了结构与性能之间的关系.通过对膜进行综合性能评价发现,磺化度为0.8的磺化聚芳醚酮砜膜的质子传导率在80℃时达到了0.061 S/cm接近了Nafion 117,而且其甲醇渗透系数为 $3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 远低于Nafion 117,在质子交换膜燃料电池(PEMFC)和直接甲醇燃料(DMFC)电池中表现出了好的应用前景.

关键词 质子交换膜,燃料电池,聚芳醚酮砜,TEM

质子交换膜(PEM)是质子交换膜燃料电池(PEMFC)和直接甲醇燃料电池的核心组成部件,它不仅是一种隔膜材料,还是电解质和电极活性物质(电催化剂)的基底,既能隔断氧化剂与燃料的接触,又能作为质子载体完成质子的传递^[1,2].目前所使用的质子交换膜大多数为全氟磺酸Nafion®膜,但其昂贵的价格、在高温时质子传导率急剧下降等缺点限制了其进一步发展.因此,广大科研工作者已经研发了磺化聚芳醚酮^[3,4],磺化聚芳醚砜^[5,6],磺化聚酰亚胺^[7]等质子交换膜材料.

在我们以前的工作中,已经合成了系列无规及嵌段磺化聚芳醚酮^[8-10]、磺化聚芳醚酮砜^[11-13]以及制备了它们的复合材料^[14,15].作为质子交换膜材料,研究表明叔丁基对苯二酚由于其较大的侧基体积有利于形成质子传输通道,以其作为双酚单体和磺化二氯二苯砜、4,4'-二氯二苯酮共聚合成的磺化共聚物表现出了较好的性能,但膜在磺化度较高时溶胀现象较为严重,影响了膜的机械性能.为了提高膜的机械性能,用1,4-二(4'-氟苯甲酰基)苯代替4,4'-二氯二苯酮合成了一系列具有不同磺化度的共聚物.通过对该膜的综合性能测试发现该系列膜在较高质子传导率

下仍具有好的机械性能和阻醇性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

叔丁基对苯二酚购于江苏盐城捷阳精细化工有限公司,以甲苯重结晶,真空烘箱干燥;1,4'-二(4'-氟苯甲酰基)苯购于延边龙井化工厂;环丁砜购于辽阳光华化工有限公司;磺化二氯二苯砜(SDCDPS)自制^[16];N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯、无水碳酸钾购于北京化学试剂厂,将无水碳酸钾研细后,在120℃干燥24 h后使用.

1.2 聚合物的制备

在装有搅拌器、导气管、分水器和冷凝管的三口瓶中,依次加入定量的1,4'-二(4'-氟苯甲酰基)苯、磺化二氯二苯砜(SDCDPS)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)、碳酸钾,以环丁砜为溶剂(含固量为29%),甲苯为带水剂.在145℃带水4 h后蒸出甲苯,升温到200℃反应12 h,然后将反应混合物倒入水或丙酮中,得到条状聚合物^[6].用粉碎机粉碎,蒸馏水煮4~5遍,直至完全除去盐和溶剂,然后在80℃真空烘箱中干燥,得到聚合物.反应式如图1所示.

* 2006-12-04 收稿,2007-03-12 修稿 国家自然科学基金(基金号 20320120169)和吉林省重大科技发展项目计划(项目号 20020646)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: huina@jlu.edu.cn; wangzhe@mail.ccit.edu.cn

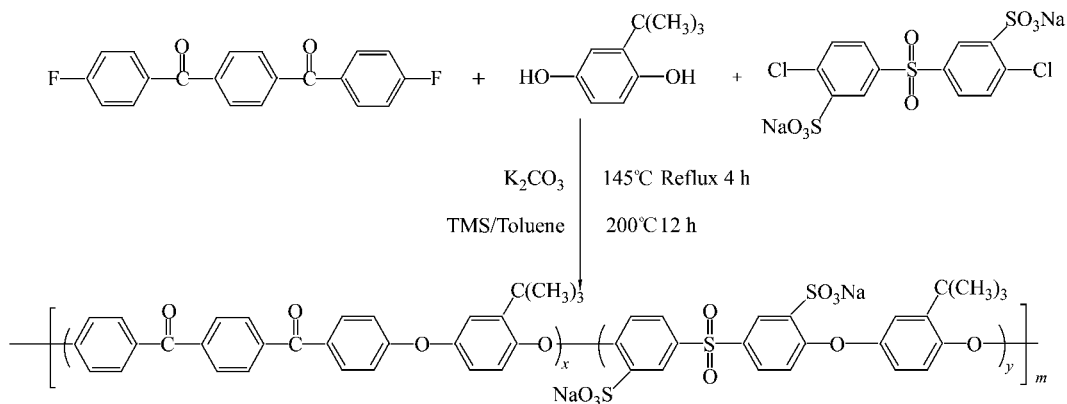


Fig. 1 Synthesis of SPEEKKS copolymers

1.3 聚合物膜的制备

将 2 g 所得聚合物溶于 20 mL DMF 中配成质量分数为 10% 的溶液,铺于玻璃板上,依次在 60℃ 下干燥 24 h, 80℃ 时干燥 24 h, 120℃ 时干燥 24 h, 得到磺酸钠型聚合物膜,膜厚大约为 50 ~ 100 μm . 将上述膜在 2 mol/L HCl 溶液中浸泡 24 h, 然后用蒸馏水冲洗膜的表面,使其 pH = 6 ~ 7, 得到磺酸型聚合物膜.

1.4 实验仪器

红外测试使用德国 Bruker 公司生产的 Vector-22 型红外光谱仪,扫描范围 4000 ~ 500 cm^{-1} ,扫描次数 128 次,分辨率 4 cm^{-1} ,样品溶液铺膜后测定. 利用 Pyris 1TGA(Perkin Elmer)热分析仪,升温速度 10 K/min,空气气氛下进行热性能测试. 用瑞士 Mettler-Toledo DSC 821^e 示差扫描量热仪测定聚合物的 T_g ,标准 In、Zn 校正温度值和热流值,温度范围 50 ~ 250℃,升温速度 10 K/min,氮气保护,流量 100 mL/min. 透射电子显微镜为日本电子公司生产的 JEOL 2010 型透射电子显微镜. 力学性能在日本 Shimadzu AG-I 型万能力学试验机测试,样品大小 15 mm × 4 mm,拉伸速率为 10 mm/min. 气相色谱采用岛津 Shimadzu GC-2010 气相色谱分析仪.

1.5 聚合物膜的性能测试

1.5.1 膜的吸水率 膜的吸水率测试是将完全烘干的酸型膜在蒸馏水中浸泡 48 h,使其达到平衡后,迅速用滤纸拭去膜表面的水分进行称重得到 W_{wet} ,然后将膜在 120℃ 真空烘箱中烘干 24 h 后称重得到 W_{dry} ,吸水率(water uptake)通过下面公式计算得到:

$$\text{Water uptake} = \left(\frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \right) \times 100\%$$

1.5.2 膜的离子交换容量 膜的离子交换容量(IEC)是通过将酸型的膜浸泡于 1.0 mol/L NaCl 溶液中,使其与钠离子进行充分交换后,用 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定,利用下面公式计算得到 IEC 值.

$$\text{IEC} = \frac{V \times M}{W_{\text{dry}}}$$

其中 V 为所消耗的 NaOH 体积; M 为 NaOH 的摩尔浓度; W_{dry} 为干膜的重量.

1.5.3 甲醇渗透系数 甲醇渗透系数的测定是在电解槽中进行的,甲醇含量由气相色谱(Shimadzu GC-8A)得到.其中甲醇的渗透系数根据下面公式计算得到:

$$c_{B(t)} = \frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} c_A (t - t_0)$$

其中 $c_{B(t)}$ 为 B 槽甲醇浓度(mol/L); A 为膜的表面积(cm^2); c_A 为 A 槽甲醇浓度(mol/L); L 为膜的厚度(cm).

1.5.4 质子传导率 质子传导率利用文献[16]的测试装置,在直流综合电参数测试仪上测得.膜的电阻通过 $U-I$ 直线的斜率得到.质子传导率由下面公式计算得到:

$$\sigma = \frac{1}{RS}$$

其中 l 为两电极之间的距离(cm); S 为膜的表面积(cm^2); R 为膜的电阻(Ω)

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

以不同摩尔比(X/Y)的 SDCDPS [monomer X]、1,4-二(4'-氟苯甲酰基)苯 [monomer Y] 为单体,用环丁砜为溶剂,通过亲核缩聚反应,与叔丁基对苯二

酚共聚,得到了具有不同磺化度的聚合物(表 1)。

Table 1 The data of SPEEKKS copolymers

Polymer	X (mmol) ^a	Y (mmol) ^a	X/Y	DS (cal) ^b	DS (mea) ^c	Yield (%)	η_{sp}/c (dL/g) ^d
SPEEKKS-1	4	36	1 9	0.2	0.17	94	0.85
SPEEKKS-2	8	32	2 8	0.4	0.38	95	1.13
SPEEKKS-3	12	28	3 7	0.6	0.54	96	1.75
SPEEKKS-4	16	24	4 6	0.8	0.75	93	1.98
SPEEKKS-5	20	20	5 5	1.0	0.91	92	1.81

^a The content of monomer X and monomer Y in the reaction ;^b Degree of sulfonation obtained by calculation ;^c Degree of sulfonation obtained by titration ;
^d The η_{sp}/c in DMF at 25℃

从表 1 可以看出,所有共聚物都具有较高的比浓粘度,说明聚合物都具有较高的分子量,能够铺成机械强度很好的膜,而且随着反应物中磺化单体含量的逐渐增加,聚合物的比浓粘度呈先升高后降低的趋势.这主要由 3 方面原因共同作用的结果.首先,由于磺酸钠基团是一强吸电子基团,降低了中间体的电荷密度,提高了中间体的稳定性,有利于亲核取代反应发生;其次,在反应过程中磺酸钠基团的空间位阻效应不利于亲核取代反应;最后,随着聚合物中磺酸钠基团含量的增加,聚合物在环丁砜中的溶解性降低,不利于聚合反应进行.当聚合产物的磺化度小于 1.0 时,第一因素占主导作用,比浓粘度增加,当聚合产物的磺化度大等于 1 时,后两者因素占主导地位,表现为比浓粘度降低.因此在本反应中比浓粘度呈先升高后降低的趋势.我们对所合成的 SPEEKKS 共聚物进行了红外表征(如图 2 所示).

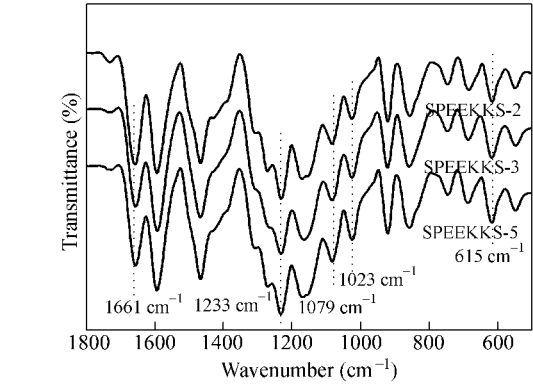


Fig. 2 FTIR spectra of SPEEKKS copolymers

其中 1023 cm⁻¹是磺酸钠基团中 S=O 的伸缩振动峰,1233 cm⁻¹和 1079 cm⁻¹处的吸收峰分别是磺酸基团中 O=S=O 的对称和非对称伸缩振动峰.1661 cm⁻¹处为羰基吸收峰,615 cm⁻¹处为 S-O 的伸缩振动峰,而且聚合物在 1140 ~ 1110

cm⁻¹范围内没有出现由交联副反应产生的特征吸收峰.这说明在聚合物中成功的引入了磺酸基,而且采用磺化单体共聚的方式消除了直接磺化聚合物时可能发生的降解和交联副反应.

2.2 聚合物的热性能

用 TGA 和 DSC 分别对 SPEEKKS 共聚物进行了热稳定性和 T_g 的测定,结果如图 3 和图 4 所示.

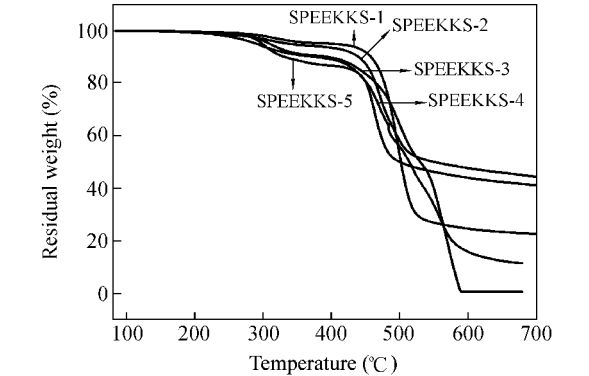


Fig. 3 TGA curves of SPEEKKS copolymers in acidic form

从图 3 中可以看出,在 TGA 曲线上第一步是磺酸基团的降解,而且降解温度随着磺化度的提高而略有降低,但都在 250℃ 以上.第二步是聚合物骨架的降解,而且降解温度都在 400℃ 以上,这说明该系列聚合物具有较好的热稳定性能,能够满足燃料电池对质子交换膜材料的热性能要求.

从 DSC 曲线上可以看出,所得聚合物均为无定型聚合物,其 T_g 随磺化度的提高而升高,而且都高于 160℃.这主要由于磺酸钠基团之间存在的离子效应增加了分子链之间的相互作用力,磺酸钠基团含量越高,分子链间的相互作用力越强.同时,磺酸钠基团体积较大,阻碍分子链间的相对运动,从而导致 T_g 随磺化度的升高而增加.另外,曲线上无吸热或放热峰出现,说明加热过程中无

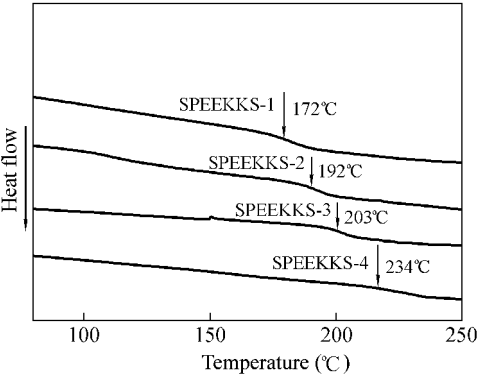


Fig. 4 DSC curves of SPEEKKS copolymers

交联反应发生,亦可说明该系列共聚物具有较好的热稳定性.

2.3 膜的机械性能

在本文中,用 AG-I 型万能力学试验机分别对 SPEEKKS 膜进行薄膜拉伸测试,拉伸速率为 10 mm/min.表 2 给出了不同磺化度的 SPEEKKS 膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率.

Table 2 The mechanical properties of SPEEKKS membranes

Polymer	Tensile strength (MPa)	Maximum elongation (%)	Tensile modulus (GPa)
SPEEKKS-1	59.6	8.97	2.01
SPEEKKS-2	58.7	9.06	1.83
SPEEKKS-3	52.3	7.94	1.72
SPEEKKS-4	49.7	6.85	1.53
SPEEKKS-5	46.6	5.52	1.33

从表 2 可以看出,SPEEKKS 膜都具有很好的机械性能,它们的拉伸强度都在 45 MPa 以上,而杨氏模量均超过了 1 GPa.与 Nafion117 相比,SPEEKKS 膜具有更好的机械性能,特别是杨氏模量大约是 Nafion® 膜的 4~5 倍,这也体现了聚芳醚酮砜系列树脂自身的优点.但由于聚芳醚酮砜中苯环的刚性使得 SPEEKKS 膜断裂伸长率较 Nafion® 低.

2.4 膜的微观形态

聚合物质子交换膜的微观结构决定聚合物的性能,通过聚合物膜微观形貌的观察有助于进一步研究聚合物结构与性能的关系.膜中亲水相和疏水相的分布将决定着膜中传输通道的大小和连续性,进而决定膜的性能.研究者们已经利用 SAXS、AFM、TEM 等手段对 Nafion® 膜和其它磺化聚芳醚系列膜进行了微观形态研究^[17~19].根据 Einsberg 的理论,在磺化离子型聚合物中,其中离子基团是以簇的形式存在,从而为离子的传输提

供离子通道.因此,这些离子簇的多少以及大小都会影响聚合物膜的离子交换性能.图 5 为 SPEEKKS 膜经过 Ag⁺ 置换后的透射电镜照片.在图中颜色较深的部分为 Ag⁺ 络合的亲水离子簇区域,而颜色较浅的部分为聚合物骨架所形成的憎水区域.从图中可以看出,随着磺化度的提高,颜色较深的亲水离子簇的尺寸增大,密度增加.

2.5 膜的吸水性、离子交换容量、质子传导性和甲醇渗透性

膜的吸水率对其质子传导能力有直接影响,足够的含水量是保障高质子传导率的必要条件,因为质子交换膜在干态时几乎是绝缘的,只有在含水的条件下质子才能更好的传递,但含水量过高又会影响膜的机械性能.Nafion® 不能进一步应用的原因之一就是由于它在高温时膜中水分挥发太快导致质子传导率急剧降低,从而不能在高温的质子交换膜燃料电池中应用.SPEEKKS 膜在不同温度下(25~80℃)的吸水率测试结果如图 6 所示.

从图中可以看出,SPEEKKS 膜的吸水率都随着磺化度和温度的升高而升高.膜的吸水主要是由于聚合物中磺酸离子基团与水分子之间的强相互作用,克服了聚合物骨架的憎水阻碍,形成了一定的水合分子.随着磺化度的提高,膜中吸水区域增多、增大,磺酸基周围水分子数目增多,聚合物骨架的憎水阻碍被大大减弱,聚合物膜开始溶胀,吸水率迅速升高.当磺化度达到 1.0 时,溶胀性较大,使得这种趋势更加明显.而随着温度的升高,水在聚合物膜中扩散速度加快从而增加了 SPEEKKS 膜的吸水空间,吸水率快速增长,同时也增强了膜在高温时的质子传导能力.

质子传导率对于质子交换膜来说是最重要的性能指标,质子传导率除了与磺化度相关外,还与聚合物的结构有关.图 7 为不同磺化度 SPEEKKS 膜的质子传导率随温度(25~80℃)的变化曲线.从图中可以看出,质子传导率随磺化度和温度的增加而升高.虽然在总体上,SPEEKKS 膜的质子传导率低于 Nafion 117,但它们还是表现出了较高的质子传导率(>0.01 S/cm),已经达到了质子交换膜燃料电池的要求,而且 SPEEKKS-5 在 80℃时的质子传导率超过了 Nafion 117.从聚合物的结构分析得知,与 Nafion 膜结构相比,磺化聚芳醚酮砜的主链是碳-氢结构,且含有醚键、羰基和砜基,使其骨架的憎水性比 Nafion® 膜的全氟结构要弱

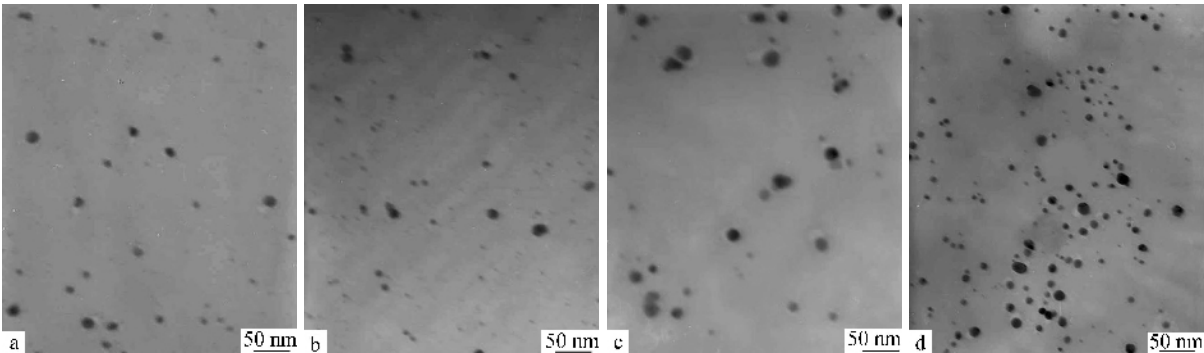


Fig. 5 TEM micrographs of SPEEKKS membranes
a) SPEEKKS-2 ; b) SPEEKKS-3 ; c) SPEEKKS-4 ; d) SPEEKKS-5

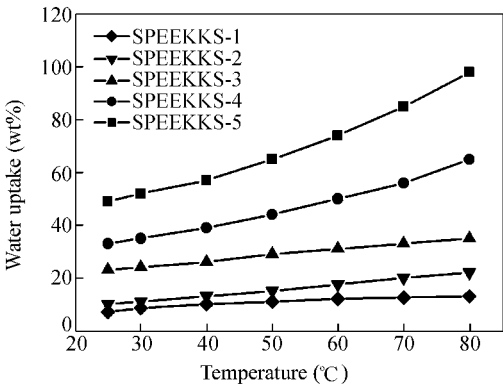


Fig. 6 Water uptakes of SPEEKKS membranes as a function of temperature

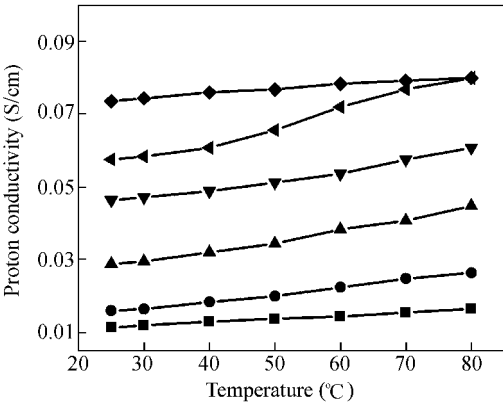


Fig. 7 Proton conductivities of SPEEKKS membranes as a function of temperature
■ SPEEKKS-1 ; ● SPEEKKS-2 ; ▲ SPEEKKS-3 ; ▼ SPEEKKS-4 ; ◄ SPEEKKS-5 ; ◆ Nafion 117

的多, 磺酸基团的酸性 ($pK_a: -1 \sim -2$) 也比 Nafion[®] ($pK_a: -6$) 弱的多; 另一方面, 由于苯环的存在使得 SPEEKKS 结构的柔韧性不如 Nafion[®], 因而导致在 SPEEKKS 膜中不存在明显的微相分离, 其憎水区域和亲水区域也不是十分明显, 且有

许多带死端的分枝, 亲水/疏水界面较大, 相邻的磺酸基团分隔较远, 水分被密封在狭窄的通道中, 不利于质子的传递, 从而使 SPEEKKS 膜的质子传导率低于 Nafion[®] 膜.

Table 3 The properties of SPEEKKS membranes

Polymer	d^a (μm)	IEC (mmol/g)		Water uptake (%)		Methanol diffusion (cm^2/s)
		Calculated ^b	Measured ^c	25 °C	80 °C	
SPEEKKS-1	86	0.44	0.39	7	11	3.4×10^{-9}
SPEEKKS-2	85	0.86	0.80	10	22	1.1×10^{-8}
SPEEKKS-3	88	1.26	1.17	23	35	4.2×10^{-8}
SPEEKKS-4	90	1.65	1.50	33	65	3.4×10^{-7}
SPEEKKS-5	85	2.02	1.82	49	98	8.9×10^{-7}
Nafion 117	175		0.92	38		2×10^{-6}

^a Thickness of membranes ; ^b IEC obtained by caculation from DS ; ^c IEC obtained by titration

Nafion[®] 膜没有在商业上得到进一步应用的一个重要原因就是由于甲醇渗透系数太高. 由此可见, 可应用的 PEM 不但要可传递质子、绝缘电子, 还应该具有良好的阻醇性能. 我们采用文献 [13] 的装置对其进行甲醇渗透系数测试, 测试结果列在表 3 中.

从表中可以看出 SPEEKKS 膜的甲醇渗透系数随着磺化度的升高而升高, 但都比 Nafion[®] 膜的甲醇渗透系数低了一个数量级, 表现出了良好的阻醇性能. 这种现象主要由膜的微观结构所决定, 由于 Nafion[®] 膜是一种梳型结构的聚合物, 由憎水性较强的全氟骨架和亲水性较强的磺酸基团侧链组成. 在有水存在的情况下, 全氟磺酸膜内部存在微相分离, 离子簇之间通过水分子相互连成通道, 质子沿这些通道进行传输, 甲醇等极性小分子也可在这些通道中运动, 最终导致甲醇渗透系数升高. 对于 SPEEKKS 膜, 虽然随着磺化度的提高能够提供更多的传输通道, 从而使甲醇的渗透相对

容易.但由于磺酸基团全部位于聚合物的主链上,受主链约束较大,难于集中在一起形成相分离结构,因此 SPEEKKS 膜的甲醇渗透系数低于 Nafion® 膜.总之,SPEEKKS 膜表现出了良好的综合性能,有望在质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池中得到应用.

REFERENCES

1 Harrison W L,Hicker M A,Kim Y S,McGrath J E. Fuel Cells,2005,5 201 ~ 212

2 Kreuer K D. J Membr Sci,2001,185 29 ~ 39

3 Liu S Z,Chen T L. Polymer,2001,42 3293 ~ 3296

4 Wang Guoqing(王国庆),Zhu Xiuling(朱秀玲),Zhang Shouhai(张守海),Ling Yongfang(梁勇芳),Jian Xigao(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2) 209 ~ 212

5 Wang F,Hickner M A,Kim Y S,Zawodzinski T A,McGrath J E. J Membr Sci,2002,197 231 ~ 242

6 Harrison W L,Wang F,Mecham J B,Bhanu V A,Hill M,Kim Y S,McGrath J E. J Polym Sci Part A Polym Chem,2003,41 2264 ~ 2276

7 Fang J H,Guo X X,Harada S,Watari T,Tanaka K,Kita H,Okamoto K. Macromolecules,2002,35 9022 ~ 9028

8 Li X F,Zhao C J,Lu H,Wang Z,Na H. Polymer,2005,46 5820 ~ 5827

9 Zhao C J,Li X F,Wang Z,Dou Z Y,Zhong S L,Na H. J Membr Sci,2006,280 643 ~ 650

10 Zhao C J,Lin H D,Shao K,Li X F,Ni H Z,Wang Z,Na H. J Power Sources,2006,162 1003 ~ 1009

11 Wang Z,Li X F,Zhao C J,Ni H Z,Na H. J Power Sources,2006,160 969 ~ 976

12 Wang Z,Ni H Z,Zhao C J,Li X F,Zhang G,Shao K,Na H. J Membr Sci,2006,285 239 ~ 248

13 Wang Zhe(王哲),Li Xianfeng(李先锋),Zhao Chengji(赵成吉),Lu Hui(陆辉),Ni Zhuo(倪卓),Na Hui(那辉),Qiau Yaqin(钱雅琴). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2005,26(11) 2149 ~ 2152

14 Wang Z,Ni H Z,Zhao C J,Li X F,Fu T Z,Na H. J Polym Sci Part B Polym Phys,2006,44 1967 ~ 1978

15 Li X F,Liu C P,Xu D,Zhao C J,Wang Z,Zhang G,Na H,Xing W. J Power Sources,2006,162 1 ~ 8

16 Wang F,Hickner M,Kim Y S,Zawodzinski T A,McGrath J E. J Membr Sci,2002,197 231 ~ 242

17 Kim Y S,Wang F,Hickner M,Mccartney S,Hong Y T,Harrison W L,Zawodzinski T A,McGrath J E. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2003,41 2816 ~ 2828

18 Gil M, Ji X L,Li X F,Na H,Hampsey J E,Lu Y F. J Membr Sci,2004,234 75 ~ 81

19 Fujimura M,Hashimoto T J,Kawai H. Macromolecules,1982,15 136 ~ 144

STUDY ON SYNTHESIS AND PERFORMANCES OF SULFONATED POLY(ARYLENE ETHER KETONE SULFONE) COPOLYMERS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANES MATERIAL

NI Hongzhe^{1,2}, WANG Zhe², CHU Mingli², ZHANG Mingyao², NA Hui¹

⁽¹⁾ *Alan G MacDiarmid Institute, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012*

⁽²⁾ *School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012*

Abstract A series of sulfonated SPEEKKS copolymers with different DS were synthesized by aromatic nucleophilic polycondensation of disodium 3, 3'-disulfonate-4, 4'-dichloro-diphenylsulfone (SDCDPS), tertbutylhydroquinone (TBHQ) and 1,4-bis(4'-fluorobenzoyl)benzene. Synthesized sulfonated copolymers were characterized by FTIR, TGA and DSC. Moreover, the microstructure of membranes was investigated by TEM, and the relationship between structure and performance was established. Physical and electrochemical performances of all membranes were studied thoroughly. The results showed that the proton conductivity of SPEEKKS-4 membrane reached 0.061 S/cm, which was close to that of Nafion 117 at 80°C. However, the methanol diffusion of SPEEKKS-4 membranes only reached $3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and was much lower than that of Nafion 117. The new membrane displayed good potential in application as proton exchange membranes (PEM) in PEMFC and DMFC.

Key words Proton exchange membrane, Fuel cells, SPAEKS, TEM