

واژه‌های کلیدی:

الکترولیت
پیل سوختی
غشای پلیمری
Nafion
کامپوزیت

غشاهای پلیمری پیل‌های سوختی

پدرام ملائکه *

مشهد، شرکت صنایع پلاستیک جهاد زمزم مشهد، واحد آزمایشگاه

چکیده ...

الکترولیت موجود در پیل‌های سوختی الکترولیت پلیمری یا غشاهای تبادل کننده پروتون (PEMFC) در پیل‌های سوختی، رسانای بسیار خوب پروتون است. الکترولیتی که بیشتر در این نوع پیل سوختی به کار می‌رود Nafion است. در حال حاضر، تحقیقات برای جایگزینی آن با سه روش مختلف دنبال شده است. این روش‌ها شامل اصلاح غشاهای یونومر پیش فلئورزنی شده؛ قابل استفاده نمودن غشاها/پلیمرهای هیدروکربنی آروماتیک و غشاهای کامپوزیتی بر پایه مواد معدنی جامد رسانای پروتون و زمینه پلیمر آلی است. گرایش فعلی غالب به غشاهای کامپوزیتی و هیبریدی معطوف است. پلیمری که به طور گسترده پس از Nafion مورد مطالعه قرار گرفته پلی اتر- اتر کتون سولفوناته (SPEEK) است. در این مقاله کارایی غشاهای پلیمری مذکور از نقطه نظر طول عمر، پایداری و دمای عملکرد بررسی می‌شود. همچنین در مورد پیشرفت‌های حاصل در مواد پیشرفته بالارد (Ballard) (BAM) و تعدادی از پروژه‌های تحقیقاتی با پلیمر SPEEK که در حال حاضر در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی در حال انجام است، بحث می‌شود.

* پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

pedrammalaekch@yahoo.com

۱ مقدمه

است. از لحاظ تاریخی، پیشرفت در عملکرد PEMFC از نظر بهره‌وری و طول عمر مربوط به توسعه غشاهای رسانای پروتون است. در حال حاضر، تلاش‌ها بر توسعه غشاهای جدید پلیمری رسانای پروتون متمرکز شده است. اگر چه تعداد زیادی از همکاری‌های علمی هنوز هم با غشاهای Nafion سروکار دارند.

۲ سیر تحولات غشاهای پلیمری

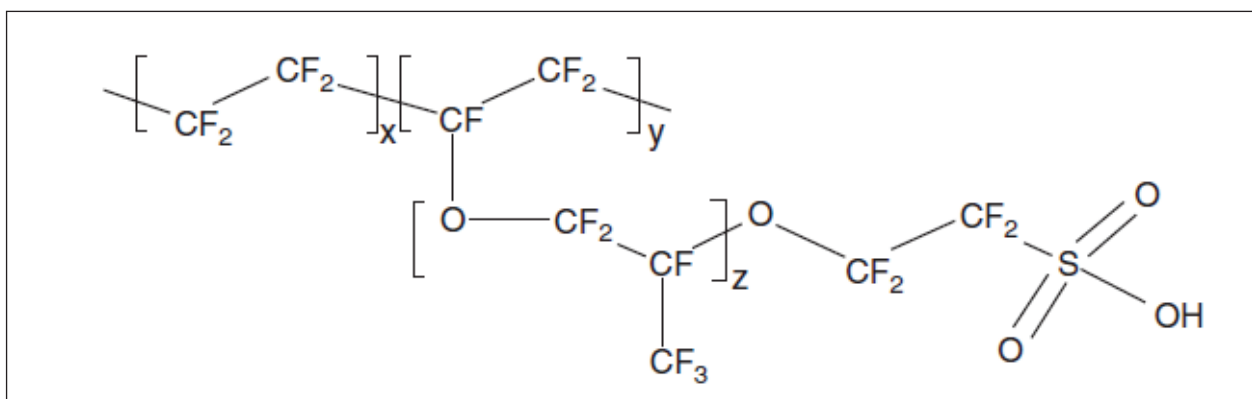
غشاهای پلیمری GE که در اواسط دهه ۱۹۶۰ به عنوان الکترولیت استفاده می‌شدند بر پایه پلی(استایرن-سولفونیک اسید) بودند. این غشاها در حالت خشک، شکننده بودند و بعدها با غشاهای پلی استایرن-دی‌وینیل-بنزن اسیدسولفونیک شبکه‌ای شده جایگزین شدند. این ماده نیز فاقد ثبات بوده، دچار تخریب می‌شد. مشکل اصلی این غشاها آن بود که هدایت پروتونی به اندازه کافی برای رسیدن به چگالی نیروی کمینه (100 mW/cm^2) نیز نبود. بنابراین، در سال ۱۹۶۶ توسط غشای PFI Nafion جایگزین شدند که پیشرفت غیرمنتظره واقعی در تحولات غشاهای پیل‌های سوختی PEM بود [۶ و ۵]. Nafion متشکل از ساختار فلئوئوروپلیمری و شبیه تفلون است که بر روی آن گروه‌های اسیدسولفونیک به صورت شیمیایی پیوند خورده‌اند (شکل ۱). غشاهای Nafion عمر طولانی را در کاربردهای انتخابی، شرایط کاری و کاربردهای الکتروشیمیایی به نمایش گذاشته‌اند. در مرحله اولیه توسعه، غشاهای بهبود یافته طول عمرهایی تا ۳۰۰۰ ساعت در چگالی جریان‌های پایین و دمای 50°C را نشان داده‌اند. درآزمون‌های انتخابی پیل سوختی و سامانه‌های برق‌کافت آب، طول عمرهای بیش از ۵۰۰۰۰ ساعت مشاهده شده است [۸ و ۷].

در شکل ۲ عمر پیل به عنوان تابعی از درجه حرارت غشاهای مختلف نشان داده شده است.

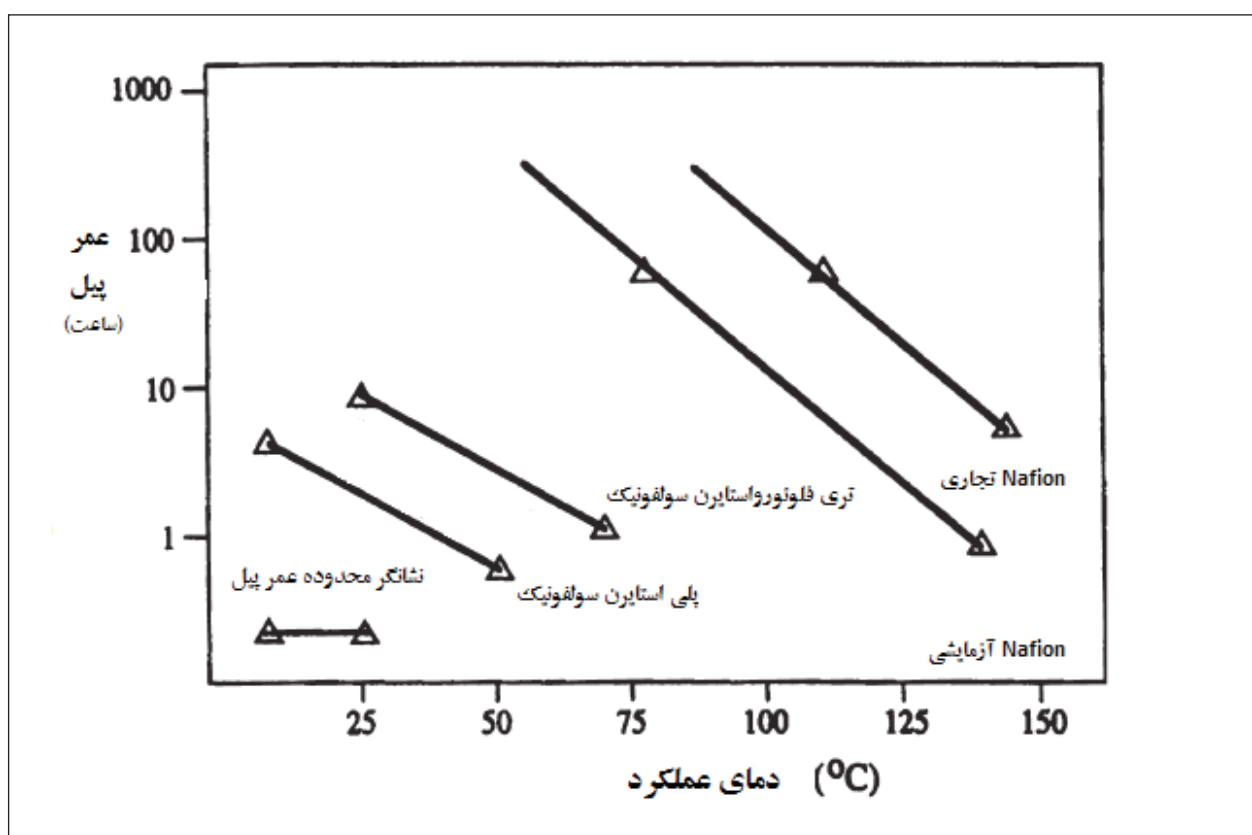
مرکز پیل سوختی، غشای الکترولیت پلیمری است. غشای الکترولیت پلیمری خواص مورد نیاز برای دیگر اجزای پیل سوختی را تعیین می‌کند. بازده و چگالی نیروی پیل‌های سوختی به شدت به رسانش غشای الکترولیت بستگی دارد. وظیفه غشا، فراهم کردن مسیر رسانا و به طور همزمان جداسازی گازهای واکنش‌دهنده است. با توجه به عایق بودن پلیمر، هدایت یونی در غشای پلیمری از طریق گروه‌های یونی موجود در ساختار پلیمر اتفاق می‌افتد. نقل و انتقال یون در چنین مکان‌هایی به شدت به حدود و آب آزاد همراه با آن وابسته است [۱].

استفاده از غشاهای تبادل یونی به عنوان الکترولیت‌ها برای اولین بار توسط شرکت جنرال الکتریک (GE) در سال ۱۹۵۵ انجام شد. William T. Grubb برای اولین بار در سال ۱۹۵۹، غشاهای تبادل کاتیونی با پایه آلی در پیل‌های سوختی را مورد بررسی قرار داد و ایده استفاده از غشاهای تبادل کاتیون آلی به عنوان الکترولیت‌های جامد، توسط او و Lee Niedrach در همان سال بیان شد. تلاش‌های اولیه در نهایت منجر به توسعه پلیمر پرفلوئوروسولفونیک اسید شد که در سامانه‌های امروزی استفاده می‌شود. علاقه ناسا به پیل‌های سوختی به عنوان منابع قدرت در کاربردهای فضایی، انگیزه زیادی برای توسعه پیل سوختی پلیمری با آزمون غشاهای فنولی ایجاد کرد [۳ و ۲]. پس از آن، GE چگالی نیروی پیل را با استفاده از غشاهای پلی استایرن سولفونیک اسید به طور جزئی سولفونات شده بهبود داد. مقدار چگالی نیروی بهبود یافته در بازه $0.4-0.6 \text{ kW/m}^2$ بود. اولین PEMFC مورد استفاده در سامانه عملیاتی توسط GE به عنوان قدرت اولیه برای فضاپیماهای سری GEMINI در اواسط دهه ۱۹۶۰ ساخته شد [۴].

کارایی پیل‌های سوختی الکترولیت پلیمری به شدت به کارایی مجموعه غشای الکتروود وابسته



شکل ۱ ساختار شیمیایی غشا Nafion [۵].



شکل ۲ ظرفیت عمر پیل سوختی PEM [۵].

پلیمر غیر یونی به فاز یونی قابل استفاده در پیل سوختی، قبل از مرحله حلالیت انجام می‌شود.

۳ بهبود و اصلاح غشاهای ابتدایی

تلاش‌های اولیه به منظور اصلاح در ریخت‌شناسی غشاهای Nafion با استفاده از فرآیندهای مختلف مانند حکاکی توسط پلاسما و بیرون‌اندازی پالادیومی برای ایجاد تغییر در غشاهای Nafion انجام شده است. حکاکی پلاسما غشاهای

با توجه به هزینه Nafion و دیگر مسائل مهندسی، غشاهای جایگزین جدید توسعه یافته است و در روش‌های ساخت پیشرفت‌هایی صورت گرفته است. اگر چه فیلم‌های مذاب اکستروژن شده، عادی و مناسب بودند؛ اما پیشرفت صنعتی در حال حرکت به سمت فرآیند تولید مقرون به صرفه با بازدهی و بهره‌وری بالا است. در این فرآیند، پلیمر به صورت یونی در محلول الکلی مانند پروپانول حل می‌شود و سپس به فیلمی با ضخامت دلخواه تبدیل می‌شود. تبدیل

اشکال متفاوت پیل سوختی آزمایش شده است. مرکز مواد پیشرفته بالارد (BAM) غشاهایی را توسعه داده و آنها را با عناوین BAM1G، BAM2G و BAM3G نام‌گذاری کرده است که به ترتیب نخستین، دومین و سومین نسل غشاهای BAM هستند. غشاهای BAM1G بر پایه پلیمرهای پلی (فنیل کوینوکزالن) (PPQ) بودند [۶ و ۵].

در ارزیابی طول عمر BAM1G، متوسط زمان منجر به شکست ۳۵۰ ساعت بود. این در مقایسه با غشاهای Nafion که طول عمری بیش از ۱۰۰۰۰ ساعت را نشان می‌دهند، بسیار کم بود [۱۹].

برای غلبه بر این مشکل، نسل دوم غشای پلیمری با عنوان BAM2G، توسعه یافت که بر پایه پلی (۲ و ۶ دی فنیل - ۴ - فنیل اکسید) بود. آن‌ها خواص مکانیکی خوبی در حالت بی‌آب نشان می‌دادند، اما برای غشاهای کمتر از EW ۴۵۰ غشا آب‌دار مقاومت کمتر از مقدار بهینه نسبت به پاره شدن و خواص استحکام کششی نشان داد. اگر چه طول عمر عملیاتی این غشاها به ۵۰۰ تا ۶۰۰ ساعت محدود شده بود اما علت اصلی شکست آن‌ها مربوط به انتقال داخلی گازهای واکنش‌دهنده در سراسر مجموعه غشای الکتروود بود. با استفاده از آلفا، بتا و بتا-تری فلوروآستایرن (TFS)، خانواده جدیدی از کوپلیمرهای سولفوناته با ترکیب TFS و کومونومرهای جایگزین TFS گروهی از مواد را فراهم آوردند که از آن‌ها با عنوان BAM3G یاد می‌شود. این غشاها بازدهی بالاتر و طول عمری افزایش‌یافته‌تر نسبت به BAM2G داشتند. طول عمر غشاهای جدید بیش از ۱۵۰۰۰ ساعت است. غشاهای BAM3G هنوز در مرحله آزمون قرار دارند و به عنوان غشاهای کم‌هزینه تجاری نشده‌اند. بنابراین اطلاعاتی درمورد هزینه تولید آن‌ها در دسترس نیست و تنها برخی پیش‌بینی‌ها وجود دارد.

۵ غشاهای هیبرید و کامپوزیت

ساخت غشاهای هیبریدی تهیه شده از اصلاح زمینه پلیمری با مواد معدنی با توجه به موفق بودن آزمایش‌های مربوط به نمونه این غشاها، به تازگی شتاب یافته است. به دلیل این که مشخصات دلخواه از دو جزء می‌توانند در محصول کامپوزیتی ترکیب شوند، روش غشای کامپوزیتی به یکی از روش‌های بهبود خواص غشاهای الکتروولت پلیمری تبدیل شده است. پلیمرهای گوناگونی در این روش با مواد مختلف معدنی ترکیب شده است. یکی از پلیمرهای مهم که توجه زیادی را به خود جلب کرده است پلیمر پلی اتر-اترکتون

Nafion، زبری سطح غشا را افزایش و نفوذ متانول را کاهش می‌دهد. ترکیب پلیمر Nafion با مواد مختلف معدنی مانند فسفات زیرکونیوم، فسفات بور و پلی اسیدهای نامشابه در دماهای بالا، آزموده و گزارش شده است. در نتیجه غشاهای کامپوزیتی در دماهای عملکردی تا حدود 150°C با اکسیدان خشک، تحت شرایط پیش گرمایش خفیف (85°C) عملکرد بهتری نشان داده‌اند [۹-۱۱].

غشاهای کامپوزیتی Nafion با اکسید سیلیکون برای استفاده در پیل سوختی با دمای عملکرد 140°C - 80°C نیز گزارش شده است. این غشاها نگهداری آب بهتر و هدایت پروتونی در دماهای بالاتر را نشان دادند و ثبات حرارتی و مکانیکی آن‌ها نیز در مقایسه با غشاهای Nafion اصلاح نشده بهبود یافته بود [۱۲-۱۴].

علاوه بر این، غشاهای هیبریدی سیلیکا-Nafion تخدیر شده با پلی اسیدهای نامشابه برای استفاده در پیل‌های سوختی متانول مستقیم نیز گزارش شده است. غشاهای هیبریدی سیلیکا-Nafion تدخیر شده با اسیدهای فسفوتنگستیک و سیلیکوتنگستیک عملکرد بهتری در دماهای بالاتر (145°C) نشان دادند. این غشاها افزایش قابل توجهی در محدوده عملکردی پیل سوختی متانول مستقیم نشان دادند. همچنین، سینتیک اکسایش متانول به دلیل درجه حرارت عملیاتی بالا بهبود یافته بود [۱۵].

ترکیب پلیمر Nafion با دیگر مواد پلیمری نیز توسط برخی از محققان آزمایش شده است. در یکی از این مطالعات، پلی (۱ متیل پیرول) با غشای Nafion تجاری در پلیمر شدن درجا آغشته شد. کاهش بیش از ۹۰ درصدی نفوذپذیری غشا نسبت به متانول گزارش شد. اگر چه مقاومت یونی چنین غشاهای به شدت اشیاع شده برای پیل‌های سوختی با توان بالا بسیار زیاد بود [۱۶].

در تحقیق دیگری غشای Nafion/پلی‌تترافلوروآتیلن (PTFE) با استفاده از غشای متخلخل PTFE آغشته شده با محلول‌های Nafion به عنوان ماده پشتیبان ساخته شده است. غشاهای حاصل از لحاظ مکانیکی و حرارتی پایدار شده بودند. غشاهای کامپوزیتی تهیه شده از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه بودند [۱۷ و ۱۸].

۴ غشاهای بالارد (Ballard)

تلاش‌های پژوهشی در سامانه‌های توان بالارد برای توسعه غشاهای PEM کم‌هزینه برای پیل سوختی دلگرم‌کننده بوده است. این غشاها تنها مورد تحقیقات توسعه‌ای است که در

تراوایی متانول و آب و در نهایت، رسانایی پروتونی را تحت تأثیر قرار داد. بسته به میزان مولفه معدنی در غشا، تعادل خوب بین رسانایی پروتون بالا، پایداری شیمیایی خوب و تراوایی متانول کم می‌تواند حاصل شود [۲۴].

غشاهای کامپوزیتی آلی و معدنی بر پایه پلی‌اترکتون سولفوناته (SPEK) و SPEEK با TiO_2 ، SiO_2 و ZrO_2 سنتز شدند. علاوه بر تراوایی آب و متانول و آزمون‌های رسانایی پروتون، تراوش پلی‌اسیدهای نامشابه از غشاها نیز اندازه‌گیری شد. حضور ZrO_2 تراوایی آب و متانول و تراوش پلی‌اسیدهای نامشابه را کاهش داد [۲۵].

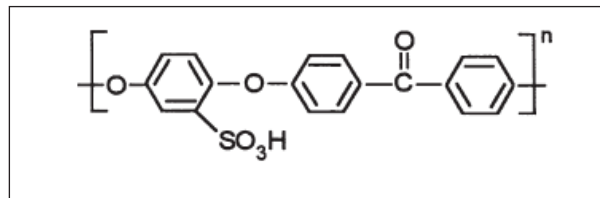
۶ مطالعات اخیر

مطالعات متعددی برای تهیه غشا برای پیل‌های سوختی PEM با روش پیوند از طریق تابش صورت پذیرفته است. بسیاری از این مطالعات شامل پیوند استایرن یا آلفا، بتا و بتاتری فلئورواستایرن بر پلیمر حاوی فلئور، پس از سولفون کردن فیلم پیوند زده شده است. با این وجود غشاها تا حدی فلئوردار هستند و با محیط زیست سازگار نیستند، به هر حال نتایج به دست آمده رضایت‌بخش بوده است. این غشاها عملکرد خوبی در پیل‌های سوختی هیدروژنی نشان داده‌اند. اما هیچ اطلاعاتی پیرامون پیل سوختی متانول در دسترس نیست. داده‌های مربوط به پایداری این غشاها در دسترس نیست و در پیل‌های سوختی واقعی مورد آزمایش قرار نگرفته‌اند. بنابراین نمی‌توان در مورد استحکام دراز مدت و تراوایی متانول در آن‌ها نتیجه‌گیری کرد [۲۶].

غشاهای دارای پلی‌استایرن سولفونیک‌اسید (پیوندخورده با سه ساختار مختلف پلیمری و پلی‌استایرن با چگالی کم، پلی‌تترافلئورواتیلن)، و کوپلیمری از تترافلئورواتیلن و هگزافلئورواتیلن رسانایی مشابه غشاهای Nafion و Dow از خود نشان داده‌اند [۲۷].

پایداری اکسایش این غشاها ضعیف است و فقط پلی‌تترافلئورواتیلن) برخی از انتظارات غشای جایگزین را برآورده کرده است. ثبات این غشاها در سامانه‌های پیل سوختی برای دماهای بالای $70-60^\circ\text{C}$ مورد بررسی قرار نگرفته است. چندین نوع ماده دیگر نیز از جمله غشاهای بر پایه PBI، غشاهای پلی‌استایرن، پلی‌امید سولفوناته، پلی‌(وینیل‌الکل) شبکه‌ای شده و فسفات‌بزن، پلی‌(آریل‌اترکتون) سولفوناته با هدف تولید مقرون به صرفه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۸ و ۲۹].

سولفوناته (SPEEK) است که ساختار آن در شکل ۳ نشان داده شده است. SPEEK به گروه پلیمرهای آروماتیک اسید سولفونیک تعلق دارد.



شکل ۳ ساختار شیمیایی SPEEK [۲۰].

مزایای آن شامل نفوذ کم متانول، رسانایی بالا و خواص مکانیکی بسیار خوب است. پایداری مکانیکی خوب، انعطاف‌پذیری مناسب غشا را فراهم می‌کند و در نتیجه غشا را به اندازه کافی نازک می‌سازد تا از مقاومت‌های ایجاد شده به دلیل ضخامت غشا کاسته شود [۲۰].

پلیمر SPEEK همان طور که کاربرد آن در DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) نیز ملاک است، پس از اصلاح خواص معینی قابلیت جایگزینی با غشاهای Nafion را دارد. این خواص شامل رسانایی پروتونی غشاهای SPEEK در مقایسه با غشاهای Nafion است و از طرف دیگر SPEEK نفوذپذیری قابل مقایسه متانول، پایداری در درجه حرارت بالا و هزینه کم در مقایسه با غشاهای Nafion تجاری را دارد. خواص الکتروشیمیایی غشاهای کامپوزیتی تهیه شده از پرکننده فسفات بور در زمینه پلیمری SPEEK مورد مطالعه قرار گرفته است. رسانایی پروتون کامپوزیت‌ها از SPEEK خالص بالاتر است. پایداری مکانیکی نیز برای استفاده در DMFC در درجه حرارت‌های تقریباً بالا رضایت‌بخش است [۲۰ و ۲۱].

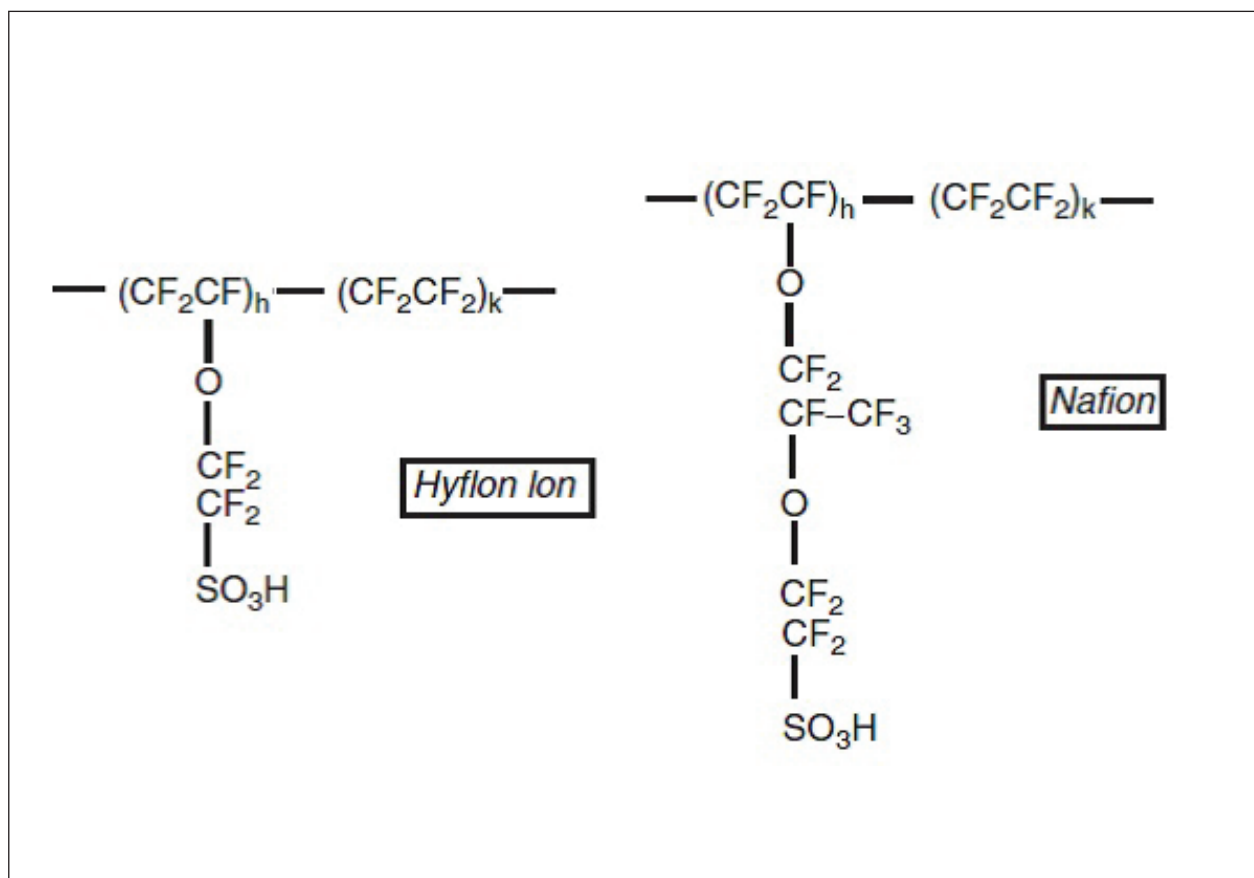
برای به دست آوردن راه‌حل بهتر برای مشکل DMFC، SPEEK با پلی‌اتریمید (PEI) مخلوط و سپس با HCl و H_3PO_4 تدخیر شد. نتایج این غشاهای مخلوط موفقیت‌آمیز بود. تغلیظ با HCl از H_3PO_4 مهم‌تر بود [۲۲].

هدایت پروتونی با فسفات‌بور و PEI به طور خفیف افزایش یافت. اما تلفیق پلی‌اسیدهای نامشابه به درون ساختار SPEEK رسانایی پروتون را به طور چشمگیری افزایش داد. غشاهای کامپوزیتی تا درجه حرارت 250°C پایدار بودند [۲۳].

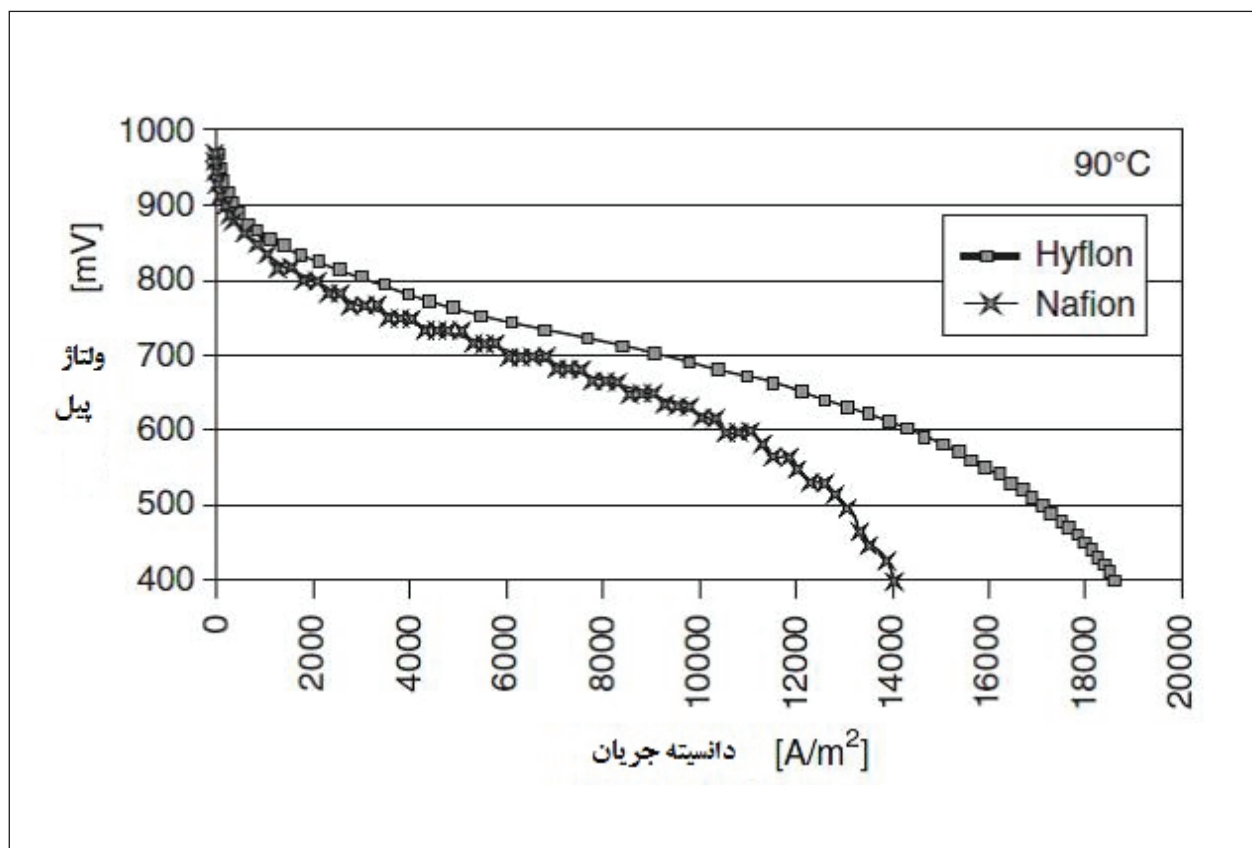
غشاهای SPEEK اصلاح‌شده با اکسیدزیرکونیوم اخیراً برای کاربرد در پیل سوختی متانول مستقیم مطرح شده‌اند. اصلاح با اکسید زیرکونیوم، تورم آب، پایداری مکانیکی و شیمیایی،

برای تولید غشاها و MEA است [۳۰]. یون Hyflon از نظر ساختاری مشابه یونومر Nafion است، به جز آن که شامل زنجیره جانبی کوتاه‌تری در مقایسه با زنجیره Nafion است (شکل ۴). اگر چه یون Hyflon وزن معادل پایین‌تر (گرم پلیمر به ازاء هر مول از گروه عاملی) از Nafion دارد، اما هر دو بلورینگی و در نتیجه خواص مکانیکی یکسان دارند. گاهی اوقات بلورینگی مترادف گرمای ذوب بیان شده است. به همین دلیل است که یون Hyflon رسانایی پروتون بیشتر و عملکرد پیل سوختی بالاتری را نشان می‌دهد. افزایش 60°C در دمای انتقال شیشه‌ای برای یون Hyflon استفاده از این غشا را در دماهای بالاتر بدون شکست مکانیکی ممکن می‌سازد. مقاومت یون Hyflon در تمام شرایط عملیاتی کمتر از Nafion است. شکل ۵ مقایسه منحنی قطبش بین Hyflon و Nafion در دمای 90°C را نشان می‌دهد [۳۰].

سولفونه کردن پلاستیک‌های گرمانرم آروماتیک مانند پلی‌اتر سولفون، پلی‌بنزیمیدازول، پلی‌آمیدها و پلی (اتر اتر کتون) آنها را رسانای پروتون و مناسب برای کاربردهای پیل سوختی می‌سازد. با اینکه غشاها یونومر PBI یا می‌توانند بدون استفاده از هیچ نوع مدیریت آب تا درجه حرارت بالا برسند، که این درجه حرارت بالا برای بازده‌های بهتر، چگالی نیرو، سهولت خنک‌شوندگی، و قابلیت کنترل پذیری مناسب است. اما این نوع از غشاها هنوز رایج نیستند و اغلب پژوهشگران و مراکز آزمون هنوز از Nafion استفاده می‌کنند. امروزه در اکثر موارد غشا با پلیمر یونی پرفلوئوروسولفونیک‌اسید ساخته می‌شود. در حالی که الکترودها با مخلوطی از پلاتین متکی بر کربن و پراکندگی مشابه یونومر غشا پشتیبانی می‌شوند. ساخت غشاها با دوام و کاهش هزینه‌های MEA یکی از اهداف اصلی پژوهش پیل سوختی حال حاضر است. Solvay Solexis در حال توسعه یونومرهای یون Hyflon



شکل ۴ ساختار شیمیایی Hyflon Ion و Nafion [۳۰].



شکل ۵ مقایسه منحنی قطبش بین Hyflon و Nafion در دمای ۹۰°C [۳۰].

پلی اتر-اترکتون است که دارای پتانسیل جایگزینی قوی با غشاهای Nafion است. برخی از مطالعات با استفاده از SPEEK یا ترکیب آن برای تهیه غشای کامپوزیتی گزارش شده است. تمرکز فعلی بر توسعه غشاهای مقاوم در برابر دما در محدوده ۱۰۰-۱۵۰°C و غشاهای مقاوم در برابر متانول است. برای رسیدن به این اهداف، بخش عمده‌ای از فعالیت‌ها بر پایه روش غشای کامپوزیتی برای کاهش فرارفت متانول و بهبود رسانایی و مدیریت آب در دماهای بالا است. غشاهای تهیه شده توسط شرکت بالارد نیز امیدبخش بوده، مورد آزمون‌های گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. به احتمال زیاد اینها تنها نمونه‌هایی هستند که تحت آزمون میدانی برای کاربردهای مختلف قرار گرفته‌اند، اما بسیاری از سوابق انحصاری و اختصاصی است. به رغم تلاش‌های پژوهشی گسترده در سراسر جهان، هنوز هم نیاز برای غشاهای پلیمری بدیع که بتوانند به صورت رضایت‌بخشی جایگزین Nafion شوند، وجود دارد.

الزامات ۵۰۰۰ و ۵۰۰۰۰ ساعت عملکرد برای کاربردهای متحرک و ثابت و دوام طولانی مدت مشخص شده است. آزمون‌های دوام پیل واحد در شرایط ثابت (جریان ثابت) برای چندین هزار ساعت هیچ تخریب عملکردی قابل توجهی را نشان نداده است.

۷ نتیجه‌گیری

با دنبال کردن روند پژوهش در سطح جهانی برای توسعه غشاهای جایگزین در پیل‌های سوختی PEM، سه روش مختلف استفاده شده است: (۱) اصلاح غشاهای یونومر پیش فلئورزنی شده (۲) قابل استفاده نمودن غشاهای هیدروکربنی آروماتیک با بهبود رسانایی آن‌ها (۳) آماده‌سازی غشاهای الکترولیت پلیمری کامپوزیتی جدید بر پایه مواد رسانای پروتون معدنی جامد یا آماده‌سازی مخلوط‌های اسید-باز و کامپوزیت آنها برای بهبود خواص نگهداری آب در دمای بالاتر از ۱۰۰°C. ماده پلیمری که به طور گسترده پس از Nafion مورد مطالعه قرار گرفته

مراجع

1. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A., "Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications-a Review", *Membrane Science Journal*, 259, 10 – 26, **2005**.
2. Grubb W.T., Proceedings of the 11th Annual Battery Research and Development Conference, *PSC Publications Committee*, Red Bank, NJ, p. 5, **1957**.
3. Kordesch K., Simader G., *Fuel Cells and Their Applications*, 1st. Edition, Wiley VCH Publishers, **1996**.
4. Rikukawa M., Sanui K., "Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers", *Progressive Polymer Science Journal*, 25, 1463 – 1502, **2000**.
5. Steck A. E., "Membrane Materials in Fuel Cells, First International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems", 74 – 94, **1995**.
6. Zaidi J, Matsuura T., *Polymer Membranes for Fuel Cells*, Springer Science & Business Media, **1389**.
7. Lymberopoulos N, Zoulias E., *Hydrogen-based Autonomous Power Systems*, Springer Science & Business Media, **1387**.
8. EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook*, Sixth Edition, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, **2002**.
9. Arico A. S., Srinivasan S, Antonucci V. "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development", *Fuel Cells Journal*, 2, 133 – 161, **2001**.
10. Yang C., Srinivasan S., Arico A. S., Creti A. S., Baglio V., Antonucci V., "Composite Nafion/Zirconium Phosphate Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Operation at High Temperature", *Electrochemical Solid State Journal*, 4, 31 – 34, **2001**.
11. Costamagna P., Yang C., Bocarsly A. B., Srinivasan S., "Nafion 115/Zirconium Phosphate Composite Membranes for Operation of PEMFCs Above 100°C", *Electrochemical Acta Journal* 47, 1023 –1033, **2002**.
12. Adjemian K. T., Lee S. J., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A. B., "Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80 – 140 °C", *Electrochemical Journal*, 149, 256 – 261, **2002**.
13. Jung D. H., Cho S. Y., Peck D. H., Shin D. R., Kim J. S., "Performance Evaluation of a Nafion/Silicon Oxide Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell", *Power Sources Journal*, 106, 173 – 177, **2002**.
14. Dimitrova P., Friedrich K.A., Stimming U., Vogt B., "Modified Nafion-Based Membranes for Use in Direct Methanol Fuel Cells", *Solid State Ionics Journal*, 150, 115 – 122, **2002**.
15. Staiti P., "Proton Conductive Membranes Constituted of Silicotungstic Acid Anchored to Silicapolybenzimidazole Matrices", *New Mater. Electrochemical Systems Journal*, 4, 181 – 186, **2001**.
16. Pickup P.G., Lefebvre M.C., Halfyard J., Qi Z., Nengyou J., "Modification of Nafion Proton Exchange Membranes to Reduce Methanol Crossover in PEM Fuel Cells", *Electrochemical Solid State Journal*, 3, 529 – 531, **2000**.
17. Liu F., Yi B., Xing D., Yu J., Zhang H., "Nafion/PTFE Composite Membranes for Fuel Cell Applications", *Membrane Science Journal*, 212 , 213 – 223, **2003**.
18. Shim J., Ha H.Y., Hong S.A., Oh I.H., "Characteristics of the Nafion Ionomer-Impregnated Composite Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Power Sources Journal*, 109 , 412 – 417, **2002**.
19. Appleby A. J., Yeager E. B., "Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells (SPEFCs)", *Energy Journal*, 11, 137 – 152, **1986**.
20. Li L., Zhang J. Wang Y., "Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell", *Membrane Science Journal*, 226, 159 – 167, **2003**.
21. Zaidi S. M. J., Mikhailenko S. D., Kaliaguine S.,

- “Electrical Conductivity of Boron Orthophosphate in Presence of Water”, *Chemical Society Journal*, 94, 1613 – 1618, **1998**.
22. Zaidi S. M. J., Mikhailenko S.D., Kaliaguine S., “Electrical Properties of Sulfonated Polyether Ether Ketone/Polyetherimide Blend Membranes Doped with Inorganic Acids”, *Polymer Science Journal, B: Polymer Physics Journal*, 38 , 1386 – 1395, **2000**.
- 23- Zaidi S. M. J., Mikhailenko S. D., Robertson G. P., Guiver M. D. Kaliaguine S., “Proton Conducting Composite Membranes from Polyether Ether Ketone and Heteropolyacids for Fuel Cell Applications”, *Membrane Science Journal*, 173, 17 – 34, **2000**.
24. Ruffmann B., Silva H., Schulte B. Nunes S. P., “Organic/Inorganic Composite Membranes for Application in DMFC”, *Solid State Ionics Journal*, 162 –163 , 269 – 275, **2003**.
25. Ponce M. L., Prado L., Ruffmann B., Richau K., Mohrand R. Nunes S. P., “Reduction of Methanol Permeability in Polyetherketone-Heteropolyacid Membranes”, *Membrane Science Journal*, 217, 5– 15, **2003**.
26. Antonucci P. L., Arico A. S., Creti P., Ramunni E., Antonucci V., “Investigation of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Composite Nafion -silica Electrolyte for High Temperature Operation”, *Solid State Ionics Journal*, 125, 431 – 437, **1999**.
27. Savadogo O., “Emerging Membranes for Electrochemical Systems: (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems”, *New Material Electrochemical System Journal*, 1, 47 – 66, **1998**.
28. Pu H., Liu Q. Liu G., “Methanol Permeation and Proton Conductivity of Acid-Doped Poly (N-ethylbenzimidazole) and Poly (N-methylbenzimidazole)”, *Membrane Science Journal*, 241, 169– 175, **2004**.
29. Rhim J. W., Park H. B., Lee C. S., Jun J. H., Kim D. S., Lee Y. M., “Crosslinked Poly (vinylalcohol) Membranes Containing Sulfonic Acid Group: Proton and Methanol Transport Through Membranes”, *J. Membrane Science Journal*, 238, 143 –151, **2004**.
30. Arcella V., Ghielmi A., Merlo L., Gebert M., “Membrane Electrode Assemblies Based on Perfluorosulfonic Ionomers for an Evolving Fuel Cell Technology”, *Desalination Journal*, 199 , 6– 8, **2006**.