

# 燃料电池质子交换膜研究进展与展望

许新龙<sup>1,2\*</sup>, 顾一鸣<sup>1,2</sup>, 张 帆<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院大学, 化学与化工学院, 北京 100049; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

**摘要:**质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为一种清洁高效的能量转换装置,具有比功率高、稳定性好、易于启动等优点,是未来可移动动力源的理想候选。成本和寿命是阻碍 PEMFC 商业化的主要原因,寻找新型材料是解决这两大问题的必然选择,也是近年来质子交换膜研究的热点和重点。本文介绍了几种质子交换膜材料的研究进展,主要包括聚合物型、陶瓷型和有机-无机复合型,讨论了各种膜材料的特点,并对其未来的发展加以展望。

**关键词:**燃料电池; 质子交换膜; 聚合物型; 陶瓷型; 有机-无机复合型

## 引言

燃料电池是将存储在燃料中的化学能直接转化为电能的一类电化学反应装置,具有高效、安静、环境友好、可靠性高等优点。其中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种以质子导电型材料作为电解质的燃料电池,除具有燃料电池的一般优点,还具有室温下启动快、无电解液流失、比功率与比能量高等突出特点,因此它不仅可用于建设分散型电站,还特别适合作为可移动动力源,是当前电动车的理想电源之一,在未来以氢气作为主要能量载体的氢能时代,PEMFC 也被认为是最佳的家庭动力源<sup>[1]</sup>。然而,目前 PEMFC 尽管取得了长足进展,但仍存在成本高、寿命低等问题,阻碍了其大规模商业化的发展。鉴于此,世界发达国家如美国、德国、日本等大力开展 PEMFC 研究,以期通过开发新型的关键材料包括电催化剂、质子交换膜等,提高燃料电池的性能,降低其成本,从而推动燃料电池的普及。

质子交换膜是 PEMFC 的关键部件,直接影响电池的性能与寿命。理想的质子交换膜必须拥有高质子传导率、优良的机械强度、化学稳定性和低渗透系数,并且价格低廉<sup>[2]</sup>。正是因为质子交换膜对材料性能要求的特殊性和多样性,使其研究难度增大;为了满足这些要求,人们已进行了大量的相关研究工作,并取得了一定成果。

本文中,我们将重点关注聚合物型、陶瓷型和无机-有机复合型三类质子交换膜的研究进展,综述几种材料的发展近况,讨论各自的优缺点和发展前景,并对未来质子交换膜的发展加以展望。

## 1 聚合物型质子交换膜

聚物质子交换膜是 PEMFC 中应用最广泛的质子交换膜<sup>[3]</sup>。最早的聚物质子交换膜是以碳氢为骨架的聚合物。结构中的 C—H 键容易断裂,导致聚物质子交换膜不稳定,在燃料电池中的寿命只有数小时。20 世纪 60 年代中期,美国 GE 与 Dupont 公司合作,成功开发了 Nafion 系列全氟磺酸质子交换膜。它由碳氟主链和带有磺酸基团的醚支链构成,具有极高的化学稳定性和机械强度、较高电导率和较大电流密度,极大的提升了燃料电池的性能,并使寿命提高到 57000h<sup>[4]</sup>。之后,美国陶氏化学公司、日本旭化成和旭硝子、日本氯工程公司等相继生产出可用于 PEMFC 的一系列全氟磺酸质子交换膜。

然而,随着研究的深入,特别是直接甲醇燃料电池(DMFC)的发展,全氟磺酸膜的缺陷越来越明显,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.08.008

收稿:2016-10-30;修回:2017-05-26;

\* 通讯联系人, E-mail:605814475@qq.com.

逐渐满足不了高效率燃料电池的要求,主要表现为:成本高;质子电导率严重依赖膜内水含量,高温失水会使电导率下降<sup>[5]</sup>;容易发生化学降解<sup>[6,7]</sup>;在 DMFC 中,易发生甲醇渗透,引起阴极催化剂中毒等<sup>[8]</sup>。因此,世界各国仍在开发低成本、高性能与高稳定性的质子交换膜,主要方向包括对全氟磺酸膜进行改性和研发新型材料作为替代品。

科研人员通过对全氟磺酸膜进行改性,获得了一系列有独特优势如:高电导率、低甲醇渗透率、高稳定性的质子交换膜。在 Nafion 中掺杂聚四氟乙烯(PTFE)-氟乙丙烯(FEP)或 PTFE-全氟烷氧基树脂(PFA),能降低甲醇渗透率,但会导致质子电导率的下降<sup>[9]</sup>。Tiantian 等<sup>[10]</sup>制备了一种 Nafion/MIL-101 混合膜,膜的空隙中充满了肌醇六磷酸,增大了载流子浓度,从而提高了质子电导率,并且在加热到 300℃时,混合膜仍然可以保持相对稳定。为了提高热稳定性,研究人员针对全氟磺酸质子交换膜的侧链进行改性,得到新型的全氟磺酸膜,命名为 Hyflon(见图 1)。相较 Nafion,Hyflon 具有较高的玻璃化转变温度,能够在高温 PEMFC 中得到应用<sup>[11]</sup>。

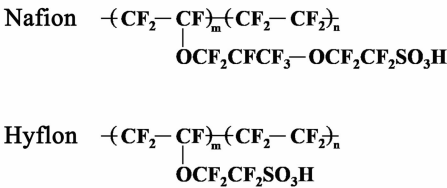


图 1 Nafion 与 Hyflon 化学结构式

Figure 1 Chemical structure of Nafion and Hyflon

为了降低成本,人们还发展了一系列部分含氟和不含氟聚合物质子交换膜(见图 2)。聚苯乙烯磺酸(PSSA)膜是最早商业化的质子交换膜,低含水量下仍能保持较高的质子电导率,并且具有更高的抗甲醇渗透能力,然而 SSA 组分易流失导致其稳定性较差,限制了其应用<sup>[12]</sup>。磺化聚酰亚胺(SPI)是一类高热稳定性的聚合物,SPI 膜在 120℃下高达 1.67S·cm<sup>-1</sup>,被认为是 Nafion 的理想替代品,然而 SPI 膜在水化状态下极其不稳定,缩短了其工作寿命<sup>[13]</sup>。聚磷腈(PPZs)由交替的磷氮原子骨架和与磷原子相连的侧链构成,一N—P—骨架的存在使 PPZs 具有很高的化学稳定性<sup>[14]</sup>,磺化聚磷腈(S-PPZs)膜的阻醇能力高达 Nafion 的 75 倍<sup>[15]</sup>,并拥有和 Nafion 相当的质子电导率,其质子电导率随磺化程度的增加而提高,但磺化会降低 S-PPZs 膜的机械稳定性<sup>[16]</sup>。聚醚醚酮(PEEK)是一类以芳环为主链的聚合物,磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜较之 Nafion 具有较低的甲醇渗透率,更高的机械强度和力学稳定性,因此可以制备低电阻的超薄膜。此外,SPEEK 膜可以承受 250℃的高温,并具有高质子电导率,这一性能在高温燃料电池应用上明显优于 Nafion 膜<sup>[17~18]</sup>。然而,要达到与 Nafion 膜相同的质子电导率,SPEEK 膜需要更高的含水量,因此,在同一水化程度和温度下,SPEEK 膜的导电性仍差于 Nafion 膜。虽然其它聚合物质子交换膜取得了长足的进展,但 Nafion 仍然是目前 PEMFC 中运用最广泛的材料,无论是改性的全氟磺酸膜还是其它的聚合物材料,其在成本、性能以及稳定性等方面还都存在亟待解决的问题,这也是未来质子交换膜的一个研究重要方向。

2 陶瓷型质子交换膜

聚合物膜在质子交换膜领域中占主导地位。然而,近几十年来,在燃料电池领域,研究人员越来越多地关注陶瓷材料质子交换膜。陶瓷质子交换膜主要分为两类:(1)无金属掺杂的陶瓷质子交换膜,如多孔石英,具有高化学稳定性和机械稳定性、低成本、耐高温等优势,但是质子导电性要比 Nafion 差很多,在 400℃~800℃下仅 10<sup>-6</sup>S·cm<sup>-1</sup>~10<sup>-3</sup>S·cm<sup>-1</sup>。提高多孔石英膜性能的一个可行方法是掺杂含金属的酸性介质,例如,钼磷酸(MPA, H<sub>3</sub>Mo<sub>12</sub>PO<sub>40</sub>·29H<sub>2</sub>O)和 11-钨钴合铝酸(H<sub>7</sub>[Al(H<sub>2</sub>O)CoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]·14H<sub>2</sub>O)<sup>[19,20]</sup>;(2)水合金属氧化物/羟基氧化物陶瓷质子交换膜,该类陶瓷膜通常用于固体氧化物燃料电

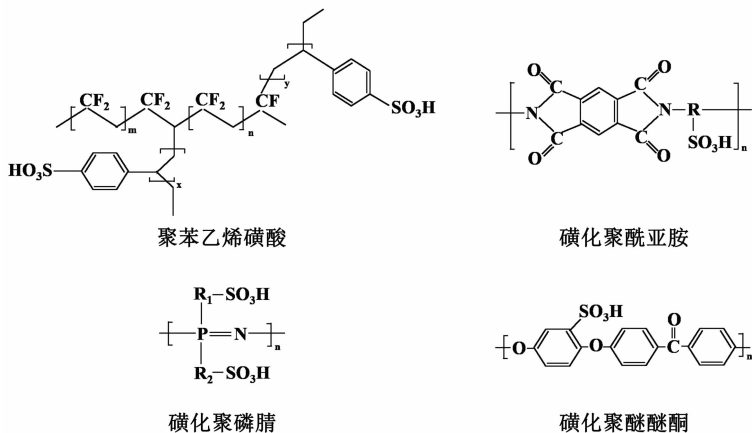


图 2 其它聚合物质子交换膜化学结构式

Figure 2 Chemical structure of novel polymer PEM

池(SOFC)中,氧离子是膜间载流子。然而在潮湿的环境下,该类材料会吸水,水分子中的氧占据氧空穴后会形成可移动的质子,从而由氧离子导体转变为质子导体<sup>[21]</sup>。多种金属氧化物或羟基氧化物,包括 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 和 $\text{FeOOH}$ 等,在不同相对湿度环境下均显示出不同的质子传导能力<sup>[22]</sup>。和多孔石英材料一样, $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质子电导率低,而 $\text{BaZrO}_3$ 则拥有较高的质子传导能力<sup>[23]</sup>。该类膜通常只适用于高温体系,但温度过高会导致脱水,从而降低载流子的浓度,因此该类材料的最佳工作区间通常在 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 间<sup>[24]</sup>。 $\text{FeOOH}$ 的质子电导率要比Nafion高得多,并且具有良好的热稳定性和化学稳定性。此外, $\text{FeOOH}$ 膜由于其极低的甲醇渗透率(仅为Nafion的16%),可以直接应用于DMFC<sup>[25]</sup>。

然而,陶瓷膜的延展性和耐压能力较差,易破碎。虽然在大型电站的SOFC中,陶瓷材料已得到广泛应用,但要在电动汽车和便携式电源中使用,这些问题就变得不容忽视。此外,陶瓷型质子交换膜与质子交换膜燃料电池电极材料的兼容性仍有待考察。

### 3 无机-有机复合型质子交换膜

复合材料可以定义为一种包括两个或多个在分子尺度上复合的化合物材料,因为同时具备两种物质的性能因此受到广泛关注。无机-有机复合质子交换膜可分为两类:(1)质子导电聚合物与非质子导体无机物组成的复合膜;(2)质子导电无机物与非质子导体聚合物组成的复合膜。

最广泛应用的复合膜制备技术是将Nafion与无机酸、硅或金属氧化物复合。这一过程可以在提高膜质子电导率的同时,保持高温低相对湿度环境下的化学稳定性和机械稳定性。Liu等<sup>[26]</sup>报道了在Nafion中掺杂杂多酸(HPA)而获得的复合膜,性能有极大提升。Jalani等<sup>[27]</sup>报道了能够适应高温工作条件的Nafion- $\text{MO}_2$ ( $\text{M}=\text{Zr}$ 或 $\text{Ti}$ )纳米复合膜材料,结果表明,复合Nafion- $\text{ZrO}_2$ 膜和Nafion- $\text{TiO}_2$ 膜在 $120^\circ\text{C}$ 操作条件下性能优于Nafion膜。Muriithi等<sup>[28]</sup>将Nafion与磺化的二氧化硅复合,合成了在高温低湿度环境下具有高质子导电性的复合膜。此外,一些本身没有质子导电性的聚合物也可以通过复合方法产生很高的质子电导率。聚苯并咪唑/磷酸复合物(PBI/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ )是常见的一种复合型质子交换膜,在高温下的电导率高达 $0.26\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,远高于Nafion,适合应用于高温质子交换膜燃料电池<sup>[29]</sup>。Kim等<sup>[30]</sup>申请了磺化聚芳醚砜/HAP复合膜专利,质子电导率在 $100^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 下高达 $0.15\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,性能明显高于Nafion。Zhang等<sup>[31]</sup>成功制备出纳米 $\text{FeOOH}$ 复合聚乙醇(PVA)的质子交换膜,该设计的初衷是充分发挥纳米 $\text{FeOOH}$ 和PVA的优势。前者具有高质子电导率;后者不仅高度抗酸碱和有机试剂,而且生产成本低,有良好的力学性能。

然而,复合型的膜通常会因为复合物流失而损失性能,一些流失物如磷酸还会毒化催化剂,破坏电池

组件,进而影响电池寿命。因此,复合型质子交换膜的稳定性还有待提升。

## 4 结 语

本文介绍了近年来质子交换膜的发展情况。在科研人员的努力下,聚合物型、陶瓷型以及无机-有机复合型质子交换膜业已取得巨大进展,尤其是在性能和抗甲醇渗透能力方面均有显著提升。

对于聚物质子交换膜,全氟磺酸膜在低温质子交换膜燃料电池中已成功实现商业化应用,通过改性,仍能进一步提升其性能;许多其它聚物质子交换膜都拥有很好的抗甲醇渗透能力,可以应用于直接醇燃料电池,但它们的性能与稳定性还有待进一步提高。其它对于陶瓷型质子交换膜,延展性和抗压能力仍然是其实际应用的最大阻碍,但通过将纳米陶瓷颗粒直接溅射在电极表面也许是可行的解决方案。对于复合型质子交换膜,通过复合无机酸、纳米粒子等,在高温下拥有很高的质子导电率,在高温质子交换膜燃料电池中具有广泛应用前景,但复合相的流失问题还难以解决。

未来几年将是燃料电池技术从示范运行转向商业化的重要时期。质子交换膜的发展也必将迎来新的高峰。利用新型的表征手段,从分子尺度入手,研究化学结构对质子传输的影响,从而进行结构设计;利用新型的制备手段,提升质子交换膜的性能,降低其生产成本,对于推动燃料电池的普及具有重要意义。

## 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, 160~162.
- [2] 刘志祥, 钱伟, 郭建伟, 张杰, 王诚, 毛宗强. 化学进展, 2011, 23(0203): 487~500.
- [3] Kim D J, Jo M J, Nam S Y. J Ind Eng Chem, 2015, 21: 36~52.
- [4] 王国芝, 李明威, 胡继文. 高分子通报, 2006(6): 24~31.
- [5] Kusoglu A, Weber A Z. Chem Rev, 2017, 117(3): 987~1104.
- [6] Curtin D E, Lousenberg R D, Henry T J, Tangeman P C, Tisack M E. J Power Sources, 2004, 131(1): 41~48.
- [7] Tang Y, Karlsson A M, Santare M H, Gilbert M, Cleghorn S, Johnson W B. Mater Sci Eng: A, 2006, 425(1): 297~304.
- [8] Ma J, Ni H J, Su D, Huang M, Wang X. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 13185~13190.
- [9] Zaidi S M J, Matsuura T. Polymer membranes for fuel cells. New York: Springer, 2009.
- [10] Li Z, He G, Zhang B, Cao Y, Wu H, Jiang Z, Tiantian z. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(12): 9799~9807.
- [11] Arcella V, Troglia C, Ghielmi A. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(20): 7646~7651.
- [12] Baglio V, Stassi A, Modica E, Antonucci V, Aricò A S, Caracino P, Ballabio O, Colombo M, Kopnin E. Electrochim Acta, 2010, 55(20): 6022~6027.
- [13] Chen X, Chen K, Chen P, Higa M, Okamoto K, Hirano T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48(4): 905~915.
- [14] Allcock H R. Appl Organomet Chem, 2013, 27(11): 620~629.
- [15] Kraysberg A, Ein-Eli Y. Energy Fuels, 2014, 28(12): 7303~7330.
- [16] Allcock H R, Wood R M. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2006, 44(16): 2358~2368.
- [17] Maalouf M, Sun C, Pyle B, Emery M, Haugen G M, Hamrock S J, Zawodzinski T A. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39(6): 2795~2800.
- [18] Kim Y S, Pivovar B S. J Electrochem Soc, 2010, 157(11): B1616~B1623.
- [19] Wu Q. Mater Lett, 2002, 56(1): 19~23.
- [20] Tatsumisago M, Kishida K, Minami T. Solid State Ionics, 1993, 59(3): 171~174.
- [21] Gorelov V P, Balakireva V B, Kuz'min A V, Plaksin S V. Inorg Mater, 2014, 50(5): 495~502.
- [22] Haile S M. Acta Mater, 2003, 51(19): 5981~6000.
- [23] Norby T, Larring Y. Curr Opin Solid State Mater Sci, 1997, 2(5): 593~599.
- [24] Goodenough J B. Annu Rev Mater Res, 2003, 33(1): 91~128.
- [25] Tsui E M, Cortalezzi M M, Wiesner M R. J Membr Sci, 2007, 306(1): 8~15.
- [26] Liu Y, Sambasivarao S V, Horan J L, Yang Y, Maupin M, Herring A M. J Phys Chem C, 2013, 118(2): 854~863.
- [27] Thampan T M, Jalani N H, Choi P, Datta R. J Electrochem Soc, 2005, 152(2): A316~A325.

- [28] Muriithi B, Loy D A. Membranes, 2016, 6(1): 12.
- [29] Yuan S, Guo X, Aili D, Pan C, Li Q, Fang J. J Membr Sci, 2014, 454: 351~358.
- [30] Lade H, Kumar V, Arthanareeswaran G, Ismail A. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(2): 1063~1074.
- [31] Zhang L, Chae S R, Lin S, Mark R. Environ Eng Sci, 2012, 29(2):124~132.

## Progress and Prospect of Proton Exchange Membrane Research

XU Xin-long<sup>1,2\*</sup>, GU Yi-ming<sup>1,2</sup>, ZHANG Fan<sup>1,2</sup>

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, College of Chemistry And Chemical Engineering, Beijing 100049, China;*

2. *Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

**Abstract:** Fuel cell is a kind of clean and high-efficiency energy conversion device. Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), with the advantages of high specific power, high stability and rapid operation, is an ideal candidate for the portable power sources in the future. Cost and lifetime are the biggest obstacles in the way of PEMFC's commercialization, which must be solved by searching and developing novel materials. These areas also become the keystones and hotspots in proton exchange membrane research and development. This article introduces the latest research progress of proton exchange membrane materials, mainly including: polymer, ceramic and organic-inorganic compounds. At the same time we discuss the feature of each material and the prospect of proton exchange membrane in the future.

**Key words:** Fuel cell; Proton exchange membrane; Polymeric; Ceramic; Inorganic-organic