

燃料电池用质子交换膜的研究进展

王国芝, 李明威, 胡继文^{*}

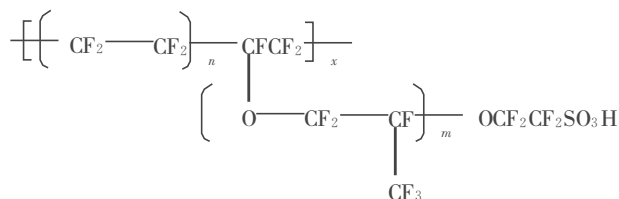
(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要: 质子交换膜是燃料电池的重要组成部分。本文介绍了全氟磺酸膜的优缺点, 对其进行改进的方法以及新型质子交换膜的发展情况, 重点讨论了各类质子交换膜的制备、结构、性质以及它们在质子交换膜燃料电池(PEMFC)或直接甲醇燃料电池(DMFC)的应用, 最后提出质子交换膜的发展趋势。

关键词: 质子交换膜; 质子交换膜燃料电池(PEMFC); 直接甲醇燃料电池(DMFC)

质子交换膜燃料电池具有体积小、质量轻、功率密度高、启动快、无噪音、零污染等优点, 具有及其广阔的应用前景, 尤其适合做电动汽车的动力源。另外, 还可以用于固定式发电系统, 潜艇, 军用、民用移动电源, 城市洁净电站等方面。质子交换膜燃料电池由阳极、阴极、催化剂和质子交换膜等部分组成。质子交换膜是质子交换膜燃料电池的“心脏”, 它在燃料电池中的作用是双重的^[1]: 一是作为电解质提供氢离子通道, 二是作为隔膜隔离两极反应气体, 防止它们直接发生作用。其性能的优劣直接影响着燃料电池的工作性能, 因此对于质子交换膜材料的研究已经成为燃料电池研究工作中的热点之一。

最早的质子交换膜是以碳氢为骨架的聚合物, 如交联聚乙烯—双乙烯基苯磺酸和磺化酚醛树脂膜等。其结构中的 C—H 键易于断裂, 聚合物不稳定, 应用于电池堆时, 寿命只有数小时。20 世纪 60 年代中期, 美国 GE 与 Dupont 公司合作, 成功开发了现在仍得到广泛应用的全氟磺酸 Nafion 系列膜, 并将其用于质子交换膜燃料电池, 使电池的寿命提高到 57000h。除 Nafion 系列膜外, 目前已开发的全氟磺酸膜还有以下几种: Aciplex 系列膜(日本 Asahi Chemical 公司)、Flemion 系列膜(日本 Asahi Glass 公司)、Dow 膜(美国 Dow Chemical 公司)和 BAM 膜(加拿大 Ballard 公司)等。



其中: $m=1\sim3$; $n=6\sim7$; $x=1000$

图 1 Nafion 系列膜的化学结构式

Figure 1 Chemical structures of Nafion

全氟磺酸膜有很多突出的优点: (1) 高的化学稳定性; (2) 高的机械强度及在高湿度下高的电导率; (3) 低温下实现高的电流密度; (4) 离子传导电阻小等。但随着高效质子交换膜燃料电池的深入研究, 特别是直接甲醇燃料电池的发展, Nafion 膜已不能满足高效率电池的要求, 其缺陷也越来越明显, 主要表现为: (1) 单体合成困难, 成本高, 废品难处理; (2) 质子导电率严重依赖膜内水的含量; (3) 温度升高会引起导电率下降、膜的化学降解; (4) 用于甲醇燃料电池时, 易发生甲醇渗漏, 引起阴极催化剂中毒等。因此, 为了降低成本, 开发具有良好热力学、电化学稳定性能的高质子导电性和低气体渗透性的 PEM。世界各

基金项目: 国家自然科学基金(20474068), 广东省自然科学基金(021471);

作者简介: 王国芝(1978-), 女, 山东烟台人, 硕士生, 现从事新型质子导电聚合物的合成与表征的研究。

^{*} 通讯联系人, 传真: 020-85232307, Email: hujw@mail.gig.ac.cn

国正在努力研发 Nafion 膜的替代膜,研究方向主要有两个:一是对现有的全氟磺酸膜进行改性,从而提高其机械强度和工作温度(用于 PEMFC),或降低其甲醇渗透率(用于 DMFC);二是研发新类型的低成本的高效的质子交换膜。

鉴于燃料电池隔膜的发展,Jannasch^[2]主要介绍了适用于高温质子交换膜燃料电池的 PEM,如:磺化聚酰亚胺(SPI)、 H_3PO_4 或 H_2SO_4 掺杂的聚苯并咪唑等以及它们在 PEMFC 中的应用情况;Kerres^[3]详细介绍了各类离子聚合物膜,如全氟或部分氟化或非氟化膜的研究进展情况以及它们在燃料电池中的应用情况等。国内在这方面的综述主要有:付宏伟等^[4]主要介绍了含氟高分子聚合物在 PEMFC 中的研发情况;何燕等^[5]主要介绍了提高质子交换膜高温质子传导性的方法;史萌等^[6]介绍了 Nafion 膜在直接甲醇燃料电池中的应用及改进等。本文针对 Nafion 膜替代膜的研究进展,讨论了各种新出现的膜的结构特点、优缺点以及它们在燃料电池中的应用情况,最后预测了质子交换膜的发展趋势。

1 全氟磺酸膜的改性

1.1 增强型复合质子交换膜

全氟磺酸膜吸水后尺寸将发生变化,机械强度下降,给膜电极三合一的制备带来困难,并且膜的电导率、水运输能力还有待于进一步提高,因此,研究人员开发了增强型复合质子交换膜。

1.1.1 聚四氟乙烯/全氟磺酸复合膜 美国 Gore 公司研制出了一种 Core-Select 膜,它用带有微孔的聚四氟乙烯(PTFE)膜对全氟磺酸膜进行微观增强,使全氟磺酸树脂填充在微孔中^[7]。此类膜的厚度可减少到 $5\mu\text{m}$,从而提高了其质子导电率($60\text{S}/\text{cm}^2$)(一般情况下,对同种膜而言,膜越薄电阻越小,相同电流密度下的电压越高,输出功率越大,即膜的导电性能越好质子导电率越高),但复合膜的离子电导率要较 Nafion 膜小。通过对 $20\mu\text{m}$ 厚 1100EW 的 Core-Select 膜与 $200\mu\text{m}$ 厚 1100EW 的 Nafion117 膜比较发现:吸水后两者的含水量相同,但前者的拉伸强度是后者的 2 倍;前者失水后的收缩率是后者的 $1/4$,但前者的 H_2 渗透率是后者的 4 倍。即它的水吸收能力与 Nafion 膜相似,机械强度高,失水收缩率小,氢气渗透性高,内阻较低,电性能与全氟磺酸膜相近。

1.1.2 玻璃纤维/全氟磺酸复合膜 英国 Johnson Matthey 公司采用造纸工艺制备了直径几个微米,长度几个毫米的自由分散的玻璃纤维基材,用 Nafion 溶液填充该玻璃基材中的微孔,在烧结的 PTFE 模型上成膜后层压得到厚 $60\mu\text{m}$ 的增强型复合膜。此种膜做成的电池性能与 Nafion 膜相近,但该复合膜的 H_2 渗透性比 Nafion 膜略高,但也仅仅只有供应给阳极气体的 0.01% 。

我国武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室采用玻璃纤维毡增强自制的质子交换膜。他们^[8]用玻璃纤维毡复合磺化聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(S-SBS),研究表明:纤维能起到有效增加膜强度的作用,其强度提高将近 200% ,而膜的传导性能损失很小,并且可以改善干膜的脆性问题;同时膜的面积溶胀率降低,这对稳定燃料电池的性能有重要作用。但干态下膜较脆,力学强度不高,仅适用于低温燃料电池。

1.2 高温型复合质子交换膜

全氟磺酸膜的最佳工作温度为 $70\sim 90^\circ\text{C}$,超过此温度膜内水含量会急剧降低,同时导电性也迅速下降(因质子导电率严重依赖于膜内的含水量);另外用氢气作燃料时(氢气往往从甲醇或天然气中获得,其中 CO 含量较高),CO 在低温下易毒化阳极催化剂形成 Pt-CO 络合物,使催化剂活性降低。而 CO 在高温下不易吸附在 Pt 上。所以,提高电池工作温度可很好地解决毒化问题^[9]。因此,组装高温($>100^\circ\text{C}$)质子交换膜燃料电池受到了人们的普遍关注。据此,研究人员也开发了相应的高温型质子交换膜,方法主要有两种:(1)是提高全氟磺酸膜在 $T>100^\circ\text{C}$ 时的保水能力;(2)是使全氟磺酸膜不依靠水导电。

1.2.1 杂多酸/全氟磺酸复合膜 由于磷钨酸、硅钨酸(STA)、磷钼酸、磷锡酸等杂多酸具有质子传导能力^[10],并且沸点高($>100^\circ\text{C}$),所以研究者们考虑向全氟磺酸复合膜中添加杂多酸来改善全氟磺酸膜的高温电导率。如加拿大蒙特利尔大学工学院的 Savadogo^[11]研究小组以硅钨酸 STA 改性 Nafion 膜制得 NASTA 复合膜。此类膜的制备过程主要包括 Nafion 液的浓缩,混合加入一定量的杂多酸,蒸发溶剂得到

厚 10~500 μm 的薄膜。该复合膜在 PEMFC 上使用(110~115 $^{\circ}\text{C}$)取得了较好的实验结果,但是,若长时间运行,由于杂多酸溶于水,会从膜中迁移出来,从而导致性能下降。

为了解决杂多酸的迁移性问题,美国普林斯顿大学的研究者们采用 Gore 和 Rajendran^[12]的工艺,用易吸湿的不溶固态磷酸锆代替杂多酸填充 Nafion 膜和再铸 Nafion¹¹⁵ 制得了复合膜,由于此盐不溶于水,大大改善了膜、电池的高温性能(可达 130 $^{\circ}\text{C}$)。即使在电流密度为 1500 mA/cm^2 时输出电压还可达 0.45V;而相同条件下,Nafion¹¹⁵ 膜电流密度仅为 250 mA/cm^2 ,输出电压为 0.45V^[13]。此外,Marc 等^[14]向 Nafion 膜中加入咪唑啉盐或吡唑啉盐等液体导电离子制成复合膜,由于液态导电离子的非挥发性从而提高了复合膜的高温电导率,如温度从 150 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,其电导率从 0.06S/cm 升高到 0.11S/cm,且 Nafion 膜中的磺酸基团仍保持稳定^[15]。另外,Nagai 等^[16]向 Nafion 膜中渗透硅酸盐,结果表明其热稳定性较 Nafion 膜较好,但电导率仅为 10⁻⁶ S/cm 远远不及 Nafion 膜,当温度升高到 135 $^{\circ}\text{C}$ 时电导率下降。

1.2.2 无机氧化物/全氟磺酸复合膜 用溶胶-凝胶工艺将纳米无机氧化物分散在全氟磺酸膜制得复合膜。由于颗粒尺寸小,比表面大,保水能力大大提高,可用在温度高于 100 $^{\circ}\text{C}$ 的质子交换膜燃料电池上。如向 Nafion 膜中加入 SiO₂ 颗粒制得的 SiO₂/Nafion 复合膜(其中 SiO₂ 的含量可达 3%),由于 SiO₂ 良好的保水能力,使得此膜在 145 $^{\circ}\text{C}$ 还能保持高的质子电导率。另外此膜用在直接甲醇燃料电池(DMFC)上也取得了很好的性能。但由于这类混合物电解质膜仍使用 Nafion 膜作基体,成本和性能都受到了 Nafion 的限制,而且受 Nafion 玻璃化温度的限制,工作温度不可能太高,难以解决催化剂中毒的问题。另外这种复合膜的制备工艺还需进一步完善,关键是提高无机氧化物在全氟磺酸膜中的含量以及分散性,并且不至于使复合膜的力学强度下降。

为了保证膜润湿又不增加外部水管理设备,Watanabe 等^[17]将 Pt 催化剂和具有吸湿性的硅胶颗粒分散于膜内。在 Pt 的催化作用下,透到膜内的 H₂ 与 O₂ 发生反应,生成的水被硅胶颗粒吸收,保持膜具有一定含水量。

1.3 阻醇型质子交换膜

直接甲醇燃料电池(DMFC)是直接利用甲醇水溶液作为燃料,氧或空气作为氧化剂的一种燃料电池。由于具有结构简单、燃料补充方便、无液体电解质、比能量高等优点,因而在手机、笔记本电脑、摄像机等小型民用电源和军事上的单兵携带电源等方面具有极大的竞争优势,近年来也成为国际上的研究热点。由于传统的全氟磺酸膜的阻醇性能较差且价格较高,所以必须对其进行改进,这方面的研究主要有以下几个方面:

(1)Tricoli^[18]研究表明:经过 Cs⁺ 处理的 Nafion 膜的甲醇渗透率明显降低,Cs⁺ 具有比 H⁺ 大得多的离子半径和弱得多的亲水性,因此在 Nafion 膜中用 Cs⁺ 代替部分 H⁺,减少了膜的吸水量,从而削弱了膜的溶胀作用。但其导电性能有一定程度的下降,使电池性能受到影响。因此,以后的研究工作应着眼于在保持 Nafion 膜优良质子导电性的情况下,对其进行改性以降低其甲醇渗透率,使电池的综合能量效率得以提高。

(2)等离子体蚀刻与钨溅射改性膜

有研究者^[19]通过氩等离子体蚀刻与钨溅射对 Nafion 膜进行改性,减少了 Nafion 膜的微孔直径,增长了甲醇的渗透路径,且降低了膜表面的亲水性,从而使膜的甲醇渗透率降低。研究还发现,Pd 膜厚度小于 30nm 时能较好地附着于 Nafion 上,不产生裂缝,但随着厚度增加,易产生裂缝。当 Pd 膜厚度大于 50nm 时,极易脱落。虽然 Pd 沉积的质子交换膜较好的阻醇性能使 DMFC 能性能稳定地长久运行(仅从阻醇性能方面来讲),但是 Pd 晶粒会随时间变化,从而导致质子传导率下降。

(3)PVDF-Nafion 共混膜

李磊等^[20]将高阻醇性能的聚偏氟乙烯(PVDF)与有质子导电性能的 Nafion、聚苯乙烯磺酸(PSSA)溶液共混,制备了聚偏氟乙烯与聚苯乙烯磺酸(PVDF-PSSA)、聚偏氟乙烯与 Nafion (PVDF-Nafion)两种共混膜。以期膜在阻醇的同时也维持一定的质子导电能力。研究表明:与 Nafion¹¹⁷ 相比,PVDF-Nafion 共混膜在 Nafion 含量为 25%(wt)时,电导率(σ)下降了 2 个数量级,而甲醇透过率(p)却降低了 3 个数量级。若

以(σ/p)为综合指标,则 PVDF-Nafion 共混膜和 PVDF-PSSA 共混膜的综合性能比 Nafion117 膜高约 40 倍和 16 倍。

另外,为了可服甲醇渗透问题,有人提出采用一种三层结构,即将两层 Nafion 膜之间夹一层阻醇而导质子的钨箔,但这种方法带来的多界面附加电势使整体阻抗大为增加。有人^[21]在磺酸基团含量较高的膜上层压一薄层低磺酸基含量的膜,并使之面向甲醇进料一侧以降低甲醇穿透量。实验结果表明:随着薄层膜中磺酸基含量的降低,导电率下降但阻醇性能提高。应用在 DMFC 中发现甲醇的利用率为 60%~65%。还有人^[22]提出用提高温度的办法减少甲醇穿透,提高催化剂活性,促进甲醇氧化。这样需要克服由于温度升高,全氟磺酸膜含水量降低,导致电导下降的问题。

2 新型的质子交换膜

全氟磺酸膜固然有很多突出的优点但是它的制备工艺复杂,且全氟化合物、聚合物的合成和磺化都比较困难,氟化过程还可能导致环境污染;而且在成膜过程中水解、磺化容易使聚合物变性、降解,使得成膜困难,导致成本较高(200 美元/ m^2),且用于 DMFC 时容易发生甲醇的渗透。这就促使各国科学家努力研究开发新型的低成本的质子交换膜,主要研究工作集中在:一方面研制了部分氟化的质子交换膜;另一方面研制了新型的无氟的质子交换膜。

2.1 部分氟化的质子交换膜

2.1.1 磺化的三氟苯乙烯共聚物 加拿大 Ballard 公司开发的第三代产品 BAM3G 是三氟苯乙烯与取代的三氟苯乙烯共聚膜。它具有较好的热稳定性、化学稳定性、机械性能和高的水含量,其性能已超过了 Nafion177 膜和 Dow 膜,其寿命可达 15000h,研究发现这种膜易老化、变脆,这是它寿命不如 Nafion 膜的主要原因。

2.1.2 有机氟化物/无机物共混膜 Boysen 等^[23]将聚偏氟乙烯(PVDF)和硫酸氢铯($CsHSO_4$)的混合物制成膜材

料,其中热塑性聚合物作为骨架具有很好的机械性能,而无机物具有超质子迁移性,可实现对质子导电的性能。该膜材料当温度达到 142℃时,质子导电率急剧上升,它可在 200℃以下工作而无须增湿作用,且该材料可做成 5~20 μm 的超薄膜,对 CO 不敏感,对碳氢化合物不渗透,尤其适合于作甲醇燃料电池隔膜材料。

2.2 无氟化质子交换膜

2.2.1 聚苯基喹啉磺酸(BAM1G)和聚联苯酚磺酸(BAM2G) BAM1G 和 BAM2G 是加拿大 Ballard 公司开发的非氟芳香质子交换膜,虽成本较低,但因其耐氧化性不够,其寿命均没有超过 500h,很快被淘汰。

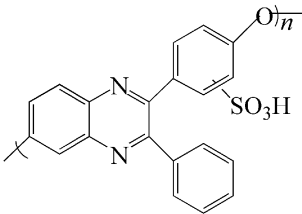


图 3 BAM1G 膜的化学结构
Figure 3 Chemical structures of BAM1G

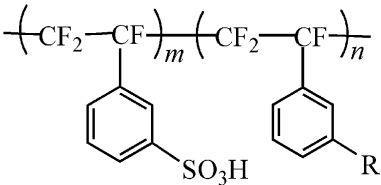


图 2 BAM3G 膜的化学结构
Figure 2 Chemical structures of BAM3G

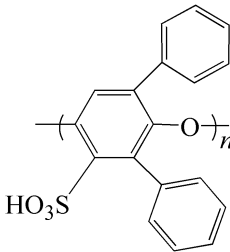


图 4 BAM2G 膜的化学结构
Figure 4 Chemical structures of BAM2G

2.2.2 有机-无机复合质子交换膜 含有机硅的有机-无机杂化材料,由于分子特殊的组成和结构,使其集无机物的特性与有机物的功能于一身,不但具有无机物二氧化硅的耐高低温、耐候、耐臭氧、电绝缘

耐燃、无毒无腐蚀和生理惰性等优异性能,而且还具有有机高分子材料易加工的特点,可根据不同要求制成适合不同用途的产品。因此有研究者采用这种材料制备燃料电池隔膜。

Depre 等^[24,25]将溴丙烯与 Na_2SO_4 反应制得丙烯磺酰氯,再与三乙氧基氢硅烷在三苯基磷三氯化铑的催化下以 1:1 的比例(量之比)反应,制得磺酰氯丙基三乙氧基硅烷;然后将此前驱体与各种硅氧烷(包括磺酰胺丙基三乙氧基硅烷)通过溶胶-凝胶法,以 $n\text{H}_2\text{O}:n\text{Si}=1.5$ 的比例,在甲醇中水解 15h,形成交联网络,成膜。研究表明:随着膜中水的质量分数提高到 16%,膜的导电能力可由 10^{-4}S/cm 提高到 $6\times 10^{-2}\text{S/cm}$ 。

Honma 等^[26~29]通过溶胶-凝胶法制成一种有机硅-无机杂化材料。他们将聚乙二醇和聚丙二醇等聚合物与异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷反映,制备了三乙氧基硅烷封端的预聚体;溶胶-凝胶过程中通过加入苯基三乙氧基硅烷来提高杂化材料的化学热稳定性,其质子导电能力通过加入十二烷基磷酸(MDP)和磷钨酸(PWA)得以实现,最后得到了柔韧、透明的自支撑质子交换膜。此种杂化材料的无机成分使膜在高温下获得了良好的耐热稳定性,其分解温度可达 300°C ;但 MDP 和 PWA 的加入使体系的质子导电率不高,在室温 $\sim 160^\circ\text{C}$ 的范围内电导率仅为 10^{-4}S/cm ;当 MDP 的质量分数达到 20%时,在 80°C 时电导率达到最大为 10^{-3}S/cm 。

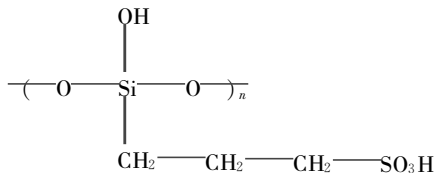


图 5 磺化聚硅氧烷的化学结构

Figure 5 Chemical structures of sulfonated silicone polymers

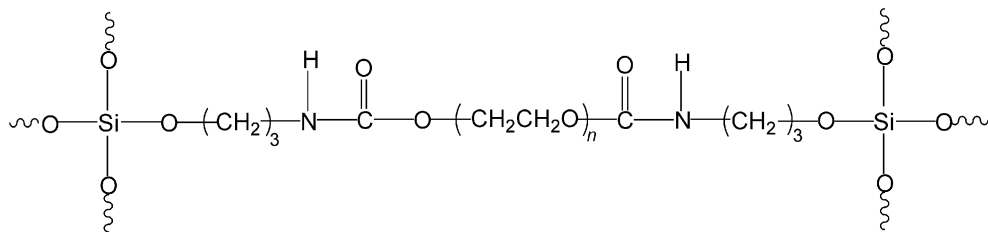


图 6 基于聚乙二醇的有机-无机杂化膜的分子结构

Figure 6 Chemical structures of organic/inorganic copolymers

2.2.3 聚苯并咪唑与无机酸复合膜 聚苯并咪唑(PBI)是一种碱性高分子,可以掺杂无机酸组成聚合物电解质,具有极佳的氧化稳定性、热稳定性和机械柔韧性和加工性,较强的质子导电性等特点。与 Nafion 膜相比,PBI 膜具有以下优点^[30]:(1) 200°C 左右时,PBI 膜有良好的质子导电性;(2)质子渗透 PBI 时,几乎不需要携带水,这使其在较高温度和较低的气体增湿过程中操作而不会产生脱水作用;(3)PBI 膜具有较低的甲醇渗透率;(4)PBI 膜的商业价格相对 Nafion 膜要便宜;(5)PBI 膜的分子量约是 Nafion 膜分子量的 1000 倍,这样就可以大大降低膜的厚度以提高电流密度,而不会因厚度减少明显增加甲醇的渗透。

掺杂无机酸的 PBI 膜一般有两种制备方法^[31,32]:一种是从 PBI 的溶液铸造膜,然后浸入无机酸溶液中;另一种是使用 PBI 和无机酸的混合溶液直接铸造膜。后一种制备方法所得到的 PBI 膜,其无机酸含量高,故电导率也高,其在 150°C 时的电导率与 Nafion 膜 80°C 时的电导率相近;但后一种膜的机械性质比前一种膜的机械性能差^[33]。

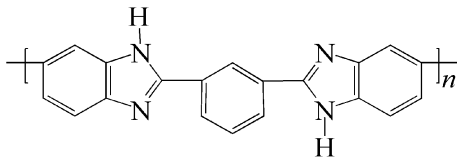


图 7 PBI 的化学结构

Figure 7 Chemical structures of PBI

Wang 等^[34]研究表明:掺杂 H_3PO_4 的 PBI 膜可在 200°C 高温下工作,反应动力学得到了改善,甲醇渗透率也有所下降,所以大大提高了电池的综合效率。当聚合物中浸入的 H_3PO_4 含量达到 5mol/ 结构单元时, 190°C 时电导率可达到 $3.5\times 10^{-2}\text{S/cm}$;但聚合物中浸入 H_3PO_4 后,热稳定性下降,酸含量越高,热降解温度越低。因此如何保持聚合物中的大量液体酸不流失,如何解决大量高浓度强酸(碱)的腐蚀活性也是两个技术难题。另外,还有相关文献报道了硫酸、盐酸、硝酸和高氯酸等的掺杂对 PBI 膜的电导率的影响。

响^[35]。

2.2.4 离子交联型聚合物膜 一些离子交联聚合物因为具有较低的甲醇渗透率,所以被考虑用于 DMFC 中^[36]。他们包括:(1)PEEK-SO₃H 和 PSU-NH₂ 通过-SO₃H 与-NH₂ 交联形成的共聚物膜;(2)PSU-SO₃H 和 PSU-NH₂ 通过-SO₃H 与-NH₂ 交联形成的共聚物膜;(3)PEEK-SO₃H 与 PBI 的共聚物膜;(4)PSU-SO₃H 与 PBI 的共聚物膜。在它们内部以离子键或共价键形成交联结构,与内部无交联的 Nafion 膜比较起来,它们可更有效地阻隔甲醇分子。研究表明^[37]:在相同的条件下,甲醇在由 PSU-SO₃H 和 PSU-NH₂ 形成的共聚物膜中的渗透率比在 Nafion 膜中降低了三个数量级,可见这类聚合物膜对于甲醇的阻隔效果是十分明显的。

2.2.5 磺化的聚磷腈膜 聚磷腈的分子骨架为相互交联的(-P=N-)_n,这种结构使它一方面具有良好的机械稳定性和热稳定性,另一方面也限制了聚合物的溶胀,使甲醇分子的渗透率大大低于 Nafion 膜。在聚磷腈的内部也形成了类似 Nafion 膜的胶束通道,磺化聚磷腈膜的质子导电性良好,归因于磺化后分子侧链苯环上带有的 SO₃⁻ 可以结合 H⁺ 的缘故,但其质子导电性不如 Nafion 膜。

Guo^[38] 研究表明:磺化聚磷腈膜的离子交换能力为 1.4mmol/g,磺化交联的聚磷腈膜在水或甲醇中的溶胀度均小于 Nafion117 膜,在 25~65℃ 条件下,交联的或不交联的厚 200μm 的含水的聚磷腈膜其质子导电率与 Nafion117 膜相当;并且水和甲醇在磺化交联的聚磷腈膜内的渗透能力都很小($\leq 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)。

磺化交联的聚磷腈膜由于具有以下优点:(1)在饱和水的情况下,具有高的质子导电率(0.04 S/cm~0.082 S/cm);(2)低的水扩散系数($6.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \sim 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$);(3)低的甲醇扩散系数(45℃时为 $8.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$),远小于 Nafion 膜($4.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$);(4)优异的化学稳定性,在 68℃ 的 H₂O₂/Fe²⁺ 溶液中仍不发生降解;(5)高的机械强度,如在 173℃、800kPa 的条件下机械强度未见下降。所以有望用于质子交换膜燃料电池或直接甲醇燃料电池。

2.2.6 含碳氢键的嵌段共聚物:美国 DAIS 公司开发的磺化苯乙烯/乙烯-丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)膜^[39],经 SAXS,SANS 测试表明:磺化三嵌段聚合物的微观结构影响了膜内水簇的尺寸以及膜的甲醇的渗透能力,其渗透能力是 Nafion117 膜的一半;当其磺化度在 50%以上时,导电率优于 Nafion 膜,低温下使用寿命相对较长,如在室温下可达 4000h,有望用于低温燃料电池。

2.2.7 酸化改性的热稳定聚合物 聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯醚酮等具有优良的热稳定性和机械强度,在其芳环上引入强酸基团-SO₃H 或-PO₃H₂。因此它们有可能用于 PEMFC 作为电解质。磺化聚醚酮(S-PEK)^[40]、磺化聚酰亚胺(S-PI)^[41~47]、磷酸化聚磷腈^[48]、磷酸化聚聚亚芳基醚^[49]、磷酸化聚苯醚酮均被研究者尝试用作质子交换膜材料。如磺化聚醚酮的热稳定性较好,在 300℃ 仍不发生降解反应,在室温的含水量和电导率随相对湿度的升高而升高,但温度超过 80℃ 时,电导率急剧下降;磺化聚砜作为质子交换膜材料,具有较好的热稳定性、水化性能和尺寸稳定性;磺化萘型聚酰亚胺与 Nafion 膜相比:当膜的厚度相同时,前者的吸水能力比后者强,热稳定好,且氢气的渗透率比后者小 3 倍,电化学性能两者相似,特别是在高电流密度下其性能优于后者,用此膜的寿命已达到 3000h。

研究表明^[50] 磷酸化聚合物其热稳定性都较其磺化聚合物要好的多,但其导电率不如磺化聚合物。如:磷酸化聚苯醚酮,其热分解温度高达 350℃,而相应的磺化聚苯醚酮的热分解温度为 230℃;40%磷酸化的聚苯醚酮的质子导电率为 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而磺化度为 80%的磺化聚苯醚酮的质子导电率达到了 $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;磷酸化聚磷腈膜的离子交换能力为 1.17~1.43meq·g⁻¹,质子导电率为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,所以目前有研究磺化、磷酸化聚合物以提高其高温质子导电率。

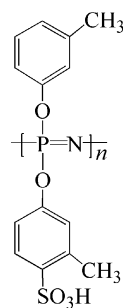


图 8 磺化聚磷腈膜(SPOP)膜的化学结构

Figure 8 Chemical structures of SPOP

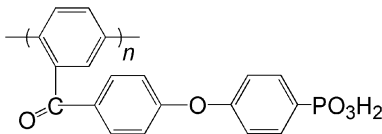


图 9 磷酸化聚苯醯酮的化学结构

Figure 9 Chemical structures of P-PPBP

3 结束语

燃料电池以其能量转换效率高,对环境污染小,可靠性及维护性好等诸多优点,引起全世界的关注。而 PEMFC 更以其独特的优势成为适用性最广的燃料电池类型,它具有十分广阔的应用前景。高温质子交换膜燃料电池由于具有抗 CO 毒化,运行功率高等优点,成为质子交换膜燃料电池发展的热点,因此,研究适合高温条件下运行的质子交换膜是仍待解决的难题,也是质子交换膜发展的方向。直接甲醇燃料电池由于结构简单,甲醇在室温下是液态,便于携带,有较高的能量密度等优点,近年来也成为国际上的研究热点。解决直接甲醇燃料电池中质子交换膜甲醇渗透率的问题是发展直接甲醇燃料电池的关键,因此也将是质子交换膜研究的一个热点。

目前世界各国研究者正在围绕这两方面进行不断的探索工作,虽然采用不同方法在改善膜性能,如高温质子传导率、甲醇渗透率等某些方面取得了一定的进展,但其综合性能仍不如传统的全氟磺酸膜,且制备工艺尚不成熟,离商品化尚有一段距离。从质子交换膜的发展来看,质子交换膜的研究仍面临着严重的技术问题,开发新型的、低成本的膜材料是质子交换膜发展中必须首先解决的问题。另外在质子交换膜的开发与研究过程中,应在考虑性能的同时,兼顾环境因素,只有这样才能确实保证质子交换膜的推广使用,真正实现燃料电池的商业化和实用化。

参考文献:

- [1] 陈延禧. 电源技术, 1996, 20(1): 21.
- [2] Jannasch P. Cur Opin Collo Interf Sci, 2003, 8: 96.
- [3] Kerres J A. J Membr Sci, 2001, 185: 3.
- [4] 付宏伟, 杨勇, 王猛, 等. 有机氟工业, 2002, 4: 16.
- [5] 何燕, 周震涛. 电池, 2002, 32(3): 168.
- [6] 史萌, 邱新平, 朱文涛. 化学通报, 2001, 8: 488.
- [7] Bandad B B, Hobson A R, Kolde A, et al. USP 5,547,551, 1996-8-20.
- [8] 杨新胜, 潘牧, 沈春晖, 等. 武汉理工大学学报, 2003, 25(9): 22.
- [9] Alberti G, Casciola M, Massinelli L, et al. J Membr Sci, 2001, 185(1): 73.
- [10] Mikhailenko S D, Kaliaguine S, Moffat J B. Solid State Ionics, 1997, 99(3-4): 281.
- [11] Tazi B, Savadogo O. Electrochim Acta, 2000, 45(25-26): 4329.
- [12] Walther G G, Govindarajulu R. USP 5,919,583, 1999-7-6.
- [13] Costamagna P, Yang C, Bocarsly A B, et al. Electrochim Acta, 2001, 47: 1023.
- [14] Doyle M, Choi S, Proulx G. J Electrochem Soc, 147(1): 34.
- [15] Marc D, Susan K, Grant P. J Electrochem Soc, 2000, 147(1): 34.
- [16] Nagai M, Kobayashi K, Nakajima Y. Solid State Ionics, 2000, 136-137: 249.
- [17] Watanabe M, Uchida H, Emori M. J Electrochem Soc, 1996, 143 (12): 3847.
- [18] Tricoli V. J Electrochem Soc, 1998, 145(11): 3798.
- [19] Choi W C, Kim J D, Woo S I. J Power Sources, 2001, 96(2): 411.
- [20] 李磊, 张军, 吴洪, 等. 电化学, 2002, 8(2): 177.
- [21] Shoibal B, Cecelia C C, John A K, et al. USP 5,672,438, 1997-9-30.
- [22] Eisenberg A, Yeager E L. ACS Symposium Series 180, ACS, Washington, DC, 1982.
- [23] Boysen D A, et al. J Electrochem Soc, 2000, 147: 3610.
- [24] Depre L, Kappel J. Electrochim Acta, 1998, 43(10-11): 1301.

- [25] Popall M, Du X M. *Electrochim Acta*, 1995, 40(13-14):2305.
- [26] Honma I, Nomura S, Nakajima H. *J Membr Sci*, 2001, 185(1):83.
- [27] Honma I, Takeda Y, Bac J M. *Solid State Ionics*, 1999, 120(1-4):255.
- [28] Honma I, Nakajima H, Nomura S. *Solid state Ionics*, 2002, 154-155:707.
- [29] Honma I, Hirakawa S, Yamada K, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 118(1-2):29.
- [30] Wang J T, Wainright J S, Savinell R F, et al. *J Appl Electrochem*, 1996, 26:751.
- [31] Savinell R F, Litt M H. *USP* 6,025,085, 2000-2-15.
- [32] Wang J T, Savinell R F, Wainright J S, et al. *Electrochim Acta*, 1996, 41(2):193.
- [33] Savadogo O. J. *New Mater. Electrochem Syst*, 1998, 1:47.
- [34] Wang J T, Wainright J S, Savinell R F et al. *J Appl Electrochem*, 1996(26):751.
- [35] Xing B, Savadogo O. *J New Mater Electrochem Syst*, 1999, 2:95.
- [36] Cui W, Kerres J, Eigenberger G. *Sep Purif Technol*, 1998, 14:145.
- [37] Walker M, Baumgartner K M, Kaiser M, et al. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(1):67.
- [38] Guo Q H, Pintauro P N, Tang H, et al. *J Membr Sci*, 1999, 154:175.
- [39] Kim J, Kim B, Jung B. *J Membr Sci*, 2002, 207(1):129.
- [40] Helmer M F, Ledjeff K, Nolte R, et al. *EPP* 574,791, 1993-07-06.
- [41] Lafitte B, Karlsson L E, Jannasch P. *Rapid Macromol Commun*, 2002, 23:896.
- [42] Guo X, Fang J, Watari T, et al. *Macromolecules*, 2002, 35(17):6707.
- [43] Genies C, Mercier R, Sillion B, et al. *Polymer*, 2001, 42(12):5097.
- [44] Genies C, Mercier R, Sillion B, et al. *Pineri M Polymer*, 2001, 42(2):359.
- [45] Besse S, Capron P, Diat O, et al. *J New Mater Electrochem Syst*, 2002;5:109.
- [46] Woo Y T, Oh S Y, Kang Y S, et al. *J Membr Sci*, 2003, 220(1-2):31.
- [47] Yin Y, Fang J H, Cui Y F, et al. *Polymer*, 2003, 44(16):4509.
- [48] Alloock H R, Hofmann M A, Ambler C M, et al. *J Membr Sci*, 2002, 201(1-2):47.
- [49] Meng Y Z, Tjong S C, Hay A S, et al. *Eur Polym J*, 2003, 39(3):627.
- [50] Satomi Yanagimachi, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa. 2003 *Electrochem Soc, Inc. Abs. 1022, 204th Meeting*.

Advances in Proton Exchange Membrane for Fuel Cells

WANG Guo-zhi, LI Ming-wei, HU Ji-wen^{*}

(*Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*)

Abstract: An overview is focused on the development of proton exchange membrane for fuel cells. The structure character and performance of the polyperfluorosulfonic acid membrane, as well as the method on modifying Nafion membrane and the development of new proton exchange membranes are introduced. The structures, preparation, properties of the various types of PEM and their applications in PEMFC or DMFC are also discussed in detail. The potential development in the membrane is also discussed in the end of the article.

Key words: Proton exchange membrane; PEMFC; DMFC