

燃料电池用阴离子交换膜的研究进展

赵 卓^{1,2}, 吴爱华^{1,2*}, 栾胜基^{1,2}, 于广河², 张春裕¹

(1. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871;

2. 深港产学研基地深圳市环境模拟与污染控制重点实验室, 深圳 518057)

摘要:阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)是一种高效环保的发电技术,因为其具有电池效率高、可以使用非贵金属(锌、镍)做为催化剂、优异的催化剂稳定性和灵活的燃料选择性等优点,而被视作新一代的能源动力系统。阴离子交换膜(AEM)是 AEMFC 电池结构中的重要组成部分,在其中起到隔绝燃料与氧化剂、传导氢氧根离子、支撑催化剂等作用。但是目前商业化的阴离子交换膜因为其离子导电率低、化学稳定性差而不适合于 AEMFC 方面的应用。因此,开发适于在 AEMFC 中使用的阴离子交换膜成为研究的热点。本文介绍了用于燃料电池的阴离子交换膜性能要求和功能化方法,同时还综述了近年来开发用于燃料电池应用的阴离子交换膜的研究进展。

关键词:燃料电池; 阴离子交换膜; 聚合物电解质膜

引言

燃料电池(Fuel Cell)是一种通过燃料和氧化剂的电化学反应过程产生电流,从而将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的高效发电装置^[1~4]。其具有能量转化率高、环境友好、运行的噪音低、维护费用低等优点,并且在燃料和氧化剂持续供给时可实现连续发电。因此,燃料电池被认为是 21 世纪首选的清洁、高效发电技术^[5~7]。早在 1839 年 Grove 就提出燃料电池的概念,并采用金属铂为电极、硫酸为电解质溶液,创造了世界上第一个燃料电池模型,奠定了燃料电池研究的基础^[8~10]。随着燃料电池的日益发展,其种类也日益增多。最常见的分类方式是根据电解质的类型将燃料电池大致分为五类:碱性燃料电池(AFC),磷酸型燃料电池(PAFC),固体氧化物燃料电池(SOFC),熔融碳酸盐燃料电池(MCFC),质子交换膜燃料电池(PEMFC)和阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)^[11]。质子交换膜燃料电池又称聚合物电解质膜燃料电池,以质子交换膜(PEM)为电解质。具有能量转化率高、功率密度高、工作温度低、启动快以及寿命长等优点,适合作为小型固定发电装置、交通器用电源和便携式电源,因此受到了长期广泛的关注和研究^[12~15]。但是,到目前为止 PEMFC 仍然难以大面积的推广使用,主要是由于存在着以下几个方面的问题:PEMFC 主要采用以 Nafion 为代表的全氟磺酸膜为电解质膜,以贵金属铂为电极反应的催化剂。而这两类产品的价格都非常昂贵,这也就使得 PEMFC 的成本居高不下^[16,17];全氟磺酸膜燃料透过率较高,而且在高温下不能保持其优异的性能,造成了电池效率的不理想^[18~20];PEMFC 所采用的贵金属催化剂在电池的酸性条件下的稳定性不好,限制了电池的运行寿命^[21~23]。

由于市场对移动便携式电源的需求以及 PEMFC 在发展中遇到的困难,一些研究者提出了阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)的概念。AEMFC 是在 PEMFC 的基础上将电池内介质由酸性转变为碱性,采用传导氢氧根离子的阴离子交换膜(AEM)作为电解质膜。研究者认为 AEMFC 不仅继承 PEMFC 结构简单、能量密度高和启动速度快等优点,而且因为将电池内部介质 pH 值的改变还具有以下优势:(1)在

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.08.007

收稿:2014-09-02;修回:2015-04-24;

基金项目:深圳市基础研究项目(JCYJ20140419113424851),环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费资助(14K06ESPCP),深圳市南山区创新机构组建项目(KC2013ZDZJ0001A);

作者简介:赵卓(1984—)男,博士后,主要从事功能高分子膜材料的合成与性能研究;

* 通讯联系人,E-mail:phenix_wah@aliyun.com.

碱性条件下,阳极的氧化还原过电势比在酸性条件下明显降低,电池的电极反应的活性更高、速度更快,使得电池具有更高的库伦效率^[24,25]; (2) 因为 AEMFC 的电极反应活性更高,而且在电池工作过程中不产生中间物 CO,不存在催化剂中毒现象,所以电极反应催化剂可以选用银、镍等非贵金属。这极大的降低了电池的成本,使其更具市场竞争力。而且电池所采用的金属催化剂在碱性条件下的稳定性更好,这也延长了电池的寿命^[26~28]; (3) AEMFC 工作过程中,氢氧根离子从阴极扩散到阳极,与燃料的扩散方向相反。这就增加了燃料透过电解质膜向阴极扩散的阻力,降低了燃料的渗透,减少了因为燃料渗透而产生的电压损失^[29]; (4) 由于电极反应的活性高,AEMFC 所使用的燃料选择更广泛,除了传统的 H₂、甲醇外,乙醇、乙烯醇等都可作为 AEMFC 的燃料^[30]; (5) AEMFC 的电解质膜中氢氧根离子的迁移引起的水迁移指向阳极,这就有利于电池的水平衡,避免了阴极室水淹而造成的电池性能下降^[31]。

1 阴离子交换膜在 AEMFC 中的作用及对膜性能的要求

阴离子交换膜在电渗析、去除重金属污染、苦咸水脱盐、贵金属的回收等方面已经拥有了广泛的应用^[32]。日本的 Tokuyama Soda 公司最早推出了阴离子交换膜的产品,该类阴离子交换膜以对二乙烯基苯交联的氯丁橡胶为基材、三乙胺作为季铵化试剂。在 AEMFC 中 AEM 是关键部件之一,起到隔绝燃料与氧化剂、将氢氧根离子从阴极传递到阳极和支撑电极反应催化剂等作用。AEM 对氢氧根离子导通、对电子绝缘,是一种具有选择透过性的高分子膜,它的性能直接影响 AEMFC 的性能、效率和寿命。目前商业化的 AEM 主要是交联的聚苯乙烯通过氯甲基化、季铵化的路线制备,其合成过程如图 1 所示。这类聚苯乙烯基 AEM 在 AEMFC 运行的 pH 条件下容易发生降解,这就影响了电池的运行寿命。同时为了增强膜的机械强度,这类 AEM 通常会在制备过程中共混入其它不具有离子传输能力的聚合物。这就降低了 AEM 的离子导电率,影响电池的能量转化效率^[33]。因此,开发适合在 AEMFC 中应用的 AEM 成为了研究的热点。

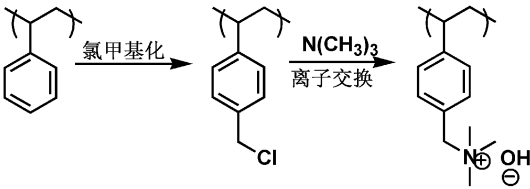


图 1 聚苯乙烯基阴离子交换膜的制备过程

Figure 1 Synthetic route of AEM based on PSt

为了满足在 AEMFC 所起到隔绝燃料与氧化剂、将氢氧根离子从阴极传递到阳极和支撑电极反应催化剂等作用,燃料电池用阴离子交换膜应该具有以下性能^[32,34,35]:

- (1) 足够的离子导电率,也就是足够低的欧姆电阻。因为在 AEMFC 中传导的是氢氧根离子,其迁移速率比氢离子慢,所以需要降低膜电阻的方式来获得理想的电池效率;
- (2) 低的燃料透过率。隔绝燃料和氧化剂是 AEM 在 AEMFC 中的主要作用之一,如果燃料透过 AEM 到达阴极室直接与氧化剂发生氧化还原反应,就会造成电池输出功率的降低。因此,需要 AEM 具有尽可能低的燃料透过率,以减少由于燃料渗透引起的功率损失;
- (3) 足够的机械强度。AEM 在 AEMFC 中起到隔绝燃料和氧化剂的作用,同时它又是电化学反应催化剂的载体。所以就要求膜有足够拉伸强度和粘弹性,能够承受膜两侧的压差;
- (4) 良好的稳定性。AEM 的稳定性包括化学稳定性和热稳定性两方面,主要由材料本身的结构决定:由于 AEMFC 的运行环境为碱性,因此需要所使用的 AEM 在电池运行的高 pH 下不发生降解;同时 AEM 还需要能够在电池运行的温度下保持性能。AEM 的稳定性直接影响电池的输出功率和运行寿命,而这也正是目前商业化阴离子交换膜最欠缺的性能;
- (5) 适当的价格性价比。制造成本是产品能否实现推广的重要因素,Nafion 系列全氟磺酸膜虽然具

有优异的性能,但是其昂贵的价格很大程度上增加了 PEMFC 的造价,这也是 PEMFC 无法大规模推广的重要原因之一。因此,燃料电池用 AEM 必需具有合理的性价比。

2 燃料电池用阴离子交换膜

现有的商业化 AEM 因为离子传导率低、稳定性差等原因并不适合在燃料电池中应用,因此开发燃料电池用 AEM 已经成为研究的热点之一。AEM 主要含有高分子骨架、功能基团两部分:高分子骨架提供膜必需的机械性能,功能基团提供膜传导离子的能力。根据制备方法的不同可以将 AEM 分为非均相膜和均相膜两大类。根据燃料电池对 AEM 性能的需求,大部分关于燃料电池用 AEM 的研究都集中于均相 AEM,本文也主要综述关于均相 AEM 的研究。

2.1 商业化的阴离子交换膜

Ogumi 等^[36]将 Tokuyama 公司出品的 ANA 系列阴离子交换膜用交换的方式将膜从 Cl 型转化为 OH 型。并以该类改性膜为电解质膜,以 Pt-Ru 为阳极催化剂、Pt 为阴极催化剂、乙二醇为燃料组装成燃料电池研究其性能。在 323K 的运行温度下,电池的开路电压达到 0.8V。

Yu 等^[37]通过在 NaOH 溶液中浸泡的方式将商业化的 Morgane-ADP 膜转化为 OH 形式,再与碳载 Pt 催化剂热压制备膜电极用于 AEMFC。在碱性条件下,甲醇在改性 ADP 膜中的扩散速度比在 Nafion 膜中低 2.8 倍,这可以有效的降低因燃料渗透而造成的电池效率损失。该研究中组装电池的最大功率为 $1.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$,极限电流密度为 $7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

2.2 聚烯烃基阴离子交换膜

聚烯烃作为燃料电池用 AEM 的报道主要分为两大类:其中一部分研究是将聚烯烃作为接枝聚合物出现,除此之外还有许多研究者报道以聚烯烃作为高分子骨架的燃料电池用 AEM 的研究。二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)在自由基聚合过程中可以生成环状的季铵盐基团^[38,39],其过程如图 2 所示。研究者们开展了许多基于 DMDAAC 衍生单体或共聚物作为 AEM 的研究:Valade 等^[40]将 DMDAAC 与三氟氯乙烯(CTFE)通过自由基聚合制备相应共聚物。由于 CTFE 的活性低于 DMDAAC,因此共聚物中 DMDAAC 的相对含量要高于 CTFE 才能获得高收率。但是这种聚合物溶于水又难溶于有机溶剂,因此难以用于制备 AEM。作者又将聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)溶液与双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTSFI)混合,使 PDMDAAC 分子中的部分氯离子被交换成 TSFI 离子而不溶于水,再将剩余的氯离子交换成氢氧根离子制备相应的 AEM。所制备的 AEM 的 IEC 为 $0.1 \sim 0.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,离子导电率为 $4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 6.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

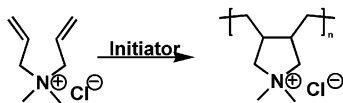


图 2 DMDAAC 的自由基聚合

Figure 2 The radical polymerization of DMDAAC

Kostalík 等开发了一条利用开环聚合的方法直接由含有季铵基团的功能单体制备交联的脂肪族阴离子交换膜的方法^[41],该路线可以由细合成路线如图 3 所示。首先通过 Diels-Alder 反应合成了一种含有季铵基团的单体,再利用 Grubbs 第二代催化剂聚合。所制备的聚合物具有双键,可以用来交联控制膜的溶胀,但是该类膜的导电率并不理想只有 $0.028 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。为了提高膜的导电率,他们采用一种含有季铵基团单体与另一单体开环共聚制备 AEM^[42]。该方法可以通过控制交联程度来调节膜的吸水率和溶胀程度之间的平衡,从而获得综合性能良好的阴离子交换膜。所得膜在 22°C 的导电率为 $0.069 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 50°C 的导电率为 $0.111 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

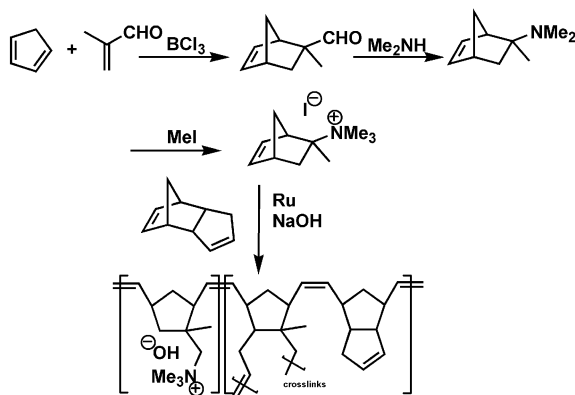


图 3 季铵化单体开环聚合制备 AEM 路线

Figure 3 Synthetic route for AEMs based on an ammonium-functionalized monomer

2.3 辐射接枝阴离子交换膜

辐射接枝是通过辐射的手段在聚合物主链上接枝化学结构不同的支链,从而达到聚合物功能化的目的。该方法可以实现在聚合物链接枝常规聚合方法无法实现共聚的单体(如偏氟乙烯和苯乙烯),并且反应可控性强^[43,44]。辐射接枝法分为共辐接枝和辐射场外接枝两大类,后者又分为预辐射接枝和过氧化物接枝两类。辐射场外接枝法通过预辐射产生带有自由基活过氧基的膜材料,再加入接枝单体进行接枝反应。该方法操作过程简单、接枝效率高,因此大部分关于接枝法制备 AEM 的研究也集中于此。由于 Nafion 系列全氟磺酸膜表现出优异的性能,所以制备接枝膜的基膜大多采用全氟或者偏氟材料,以追求膜能具有足够的稳定性和机械强度。侧链多采用碳-氢结构的单体,以便于季铵功能化。

Slade 和 Varcoe 等采用 Co^{60} 作为辐射源,采用辐射接枝方法,将氯甲基化的苯乙烯单体引入聚合物骨架,再经季铵化得到用于燃料电池的 AEM。他们报道制备了以聚偏氟乙烯(PVDF)、聚全氟乙丙烯(FEP)、聚乙烯-四氟乙烯(ETFE)等含氟材料为骨架的阴离子交换膜(过程如图 4 所示),并对测试比较了这些膜的作为燃料电池电解质膜的性能^[45~47]。以 PVDF 为基膜,制备了接枝度分别为 37.8 和 54% 的 PVDF-*g*-PVBC 的辐射接枝膜,所制备的接枝膜在 1M KOH 溶液中浸泡一周,膜的表现形貌没有明显变化。但是,将季铵化后碱膜浸入 1M KOH 溶液中时,一段时间后膜出现脱色和变脆的现象。作者认为这是由于膜在季铵化过程中发生了脱氟化氢反应, PVDF 不适合用做燃料电池用 AEM 的基膜材料。他们又以 FEP 为基膜制备了接枝率在 20%~26% 的阴离子交换膜。该类膜在 50℃ 时最高离子导电率为 $0.023\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,是 Nafion-115 的 20%~50%。并且 FEP 接枝 AEM 在 60℃ 下经过超过 2500h 的测试,仍然保持膜的稳定性和离子交换能力。作者以相同的路线制备了 ETFE 基接枝 AEM,该类 AEM 的溶胀率小于 Nafion 膜和 FEP 基接枝 AEM。在 30℃ 全湿态下的电导率为 $0.03\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。使用该膜组装燃料电池时,不需要在阳极添加碱液,避免了碳酸盐沉淀对电池的影响。使用 ETFE 接枝 AEM 制成的膜电极的 H_2/O_2 燃料电池峰值功率密度为 $230\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,甲醇/ O_2 燃料电池峰值为 $8.5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

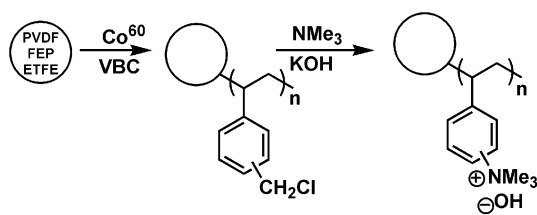


图 4 辐射接枝法制备 AEM 路线

Figure 4 Synthetic route for AEMs based on PVDF, FEP and ETFE

Varcoe 等^[48]通过以 N,N,N',N' -四甲基己烷-1,6-二胺为交联剂,制备了一种具有交联碱性界面的 FEP 基 AEM。并以 H_2 燃料将有碱性界面和无碱性界面的膜组装燃料电池,测试了电池性能。对比实验结果发现在 50°C 时,不带碱性界面膜电极的功率密度几乎检测不到,而带碱性界面膜电极的峰值能量密度达 $55\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。作者将测试了带有碱性界面 AEM 的电池耐久性,电压的衰减率稳定在 $95\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$,电池电阻始终保持在 $5.9\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$,233h 后峰值密度可增加到 $1.1\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,膜的离子传导率仅减少 5%。而传统的 KOH 做电解液的碱性燃料电池在 60 和 30°C 时电流密度下降的时间分别是 70h 和 94h。实验结果是 AEMFC 研究的一个突破,证明良好的膜电极制备技术能够大幅度提高燃料电池的性能。

2.4 聚芳醚砜类阴离子交换膜

聚芳醚砜是一类性能优异的高分子材料,具有优异的化学稳定性、易于加工、价格低廉,因此被广泛应用于超滤膜、气体分离膜等多种分离膜的开发^[49~52]。Zschocke 等^[53]报道聚芳醚砜在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 的氢氧化钠溶液中经过 300h 的测试没有明显的变化,证明了其在碱性环境下具有良好的稳定性。并以氯甲醚和氧化锌为氯甲基化试剂通过氯甲基化路线首次制备了聚芳醚砜基 AEM。Zhuang 等^[54,55]优化了聚芳醚砜的氯甲基化和季铵化反应条件,提高了该类阴离子交换膜的离子导电率和稳定性(见图 5)。当膜的 IEC 值控制为 $1.08\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,在 60°C 的去离子水中测试,离子传导率可以达到 $0.02\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。以该类聚芳醚砜基阴离子交换膜作为电解质膜,以非贵金属镍和银分别作为阳极和阴极的电极反应催化剂组装了燃料电池。在 60°C 的条件下运行,电池的最高输出功率为 $50\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,并且 100h 内电池的效率没有明显的下降。与经典的质子交换膜燃料电池相比,该电池的效率还不是十分可观。但是该研究使燃料电池摆脱了对贵金属催化剂的依赖,使得大幅度降低催化剂电池成本的压力成为可能。Wang 等^[56,57]通过曼尼许反应制备了含有叔胺基团的双酚单体,并利用此单体经聚合、季铵化等步骤制备了 AEM。这条路线避免了使用氯甲基化反应必须的氯甲醚等高毒性试剂,并且可以根据功能单体与非功能单体的投料比精确控制所制备 AEM 的 IEC 值。

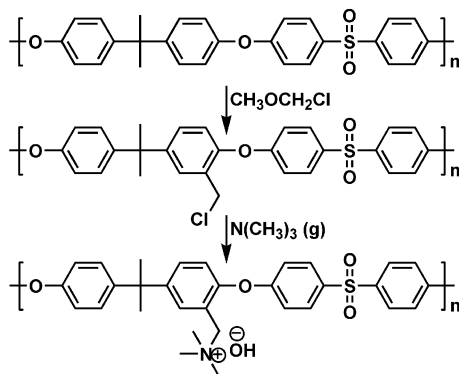


图 5 聚芳醚砜基 AEM 制备路线

Figure 5 Synthetic route for AEMs based on PES

为了提高 AEM 的性能,许多研究者也制备了新型结构的聚芳醚砜基阴离子交换膜,试图通过研究结构与性能的关系寻找到更适合燃料电池应用的 AEM 材料。Yan 等^[58]选用四甲基双酚 A 与联苯二酚、二氟二苯砜共聚,制备了一系列含有芳甲基的聚芳醚砜。并通过对聚合物链上的芳甲基溴代的路线制备了功能基团集中分布的聚芳醚砜阴离子交换膜。该类 AEM 与前述通过氯甲基化路线制备的 AEM 相比,季铵基团的分布更加集中,更有利于在膜内形成连续贯通的离子传输通道。在质子交换膜膜微相结构的研究中表明,连续贯通的离子传输通道是 Nafion 系列膜在低 IEC 的条件下具有高的离子导电率的重要原因。因此,该类离子基团集中分布的 AEM 获得了可观的离子导电率,IEC 为 $1.31\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的膜在室温下的离子导电率达到了 $0.046\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Watanabe 等^[59~62]通过氯甲基化的路线制备了一系列含有主链含有苄基的聚芳醚砜 AEM。由于刚性、大体积的苄基的引入,是的该类 AEM 能够在高

IEC 值的情况下保持良好的稳定性。同时,高的 IEC 值也使得膜具有良好的离子传导率。IEC 为 $2.54\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的膜在室温下的离子导电率达到了 $0.051\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,而膜的吸水率只有 160%。与此类似,Zhao 等^[63]在聚芳醚砜主链中引入了另一种刚性、大体积的三蝶烯基,该类的 AEM 同样在在高 IEC 情况下具有良好的稳定性。为构建良好的离子传输通道,研究者尝试制备了嵌段型聚芳醚砜基 AEM^[64]。研究表明嵌段型聚合物的结构使膜内形成了良好的离子通道,在同等 IEC 下获得了更高的离子导电率。但是这类嵌段型聚合物 AEM 的合成较为复杂,限制了其广泛的应用。

2.5 聚苯醚类阴离子交换膜

聚苯醚(PPO)是一类具有良好机械性能、电气绝缘性和化学稳定性的工程塑料,General Electric (GE)首先将其用于开发 AEM^[65,66]。Xu 等^[67~75]将 PPO 通过溴代、氯乙酰化等方法进行功能化,制备了一系列 PPO 基新型阴离子交换膜,并测定了其在燃料电池应用中的性能。PPO 通过溴代、氯乙酰化等方法带有活性基团后进行羟基化、季铵化,然后通过溶胶-凝胶法与苯基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯反应,根据热处理不同时间,制备了 Br 型和 OH 型两种系列的阴离子杂化膜。随着热处理温度增加和时间延长,Br 型膜的水含量从 178%减少到 2%,OH 型膜的水含量从 100%减少到 34%。离子交换容量从 $2.12\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 减少到 $0.76\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于接枝的季铵基团带有长链的乙基基团,导致了膜的高电阻,膜的电导率为 $1.0\times 10^{-3}\sim 8.5\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,与部分含氟材料 AEM 相比略低。Li 等^[76~78]在采用芳甲基溴代的路线制备 PPO 基 AEM 的过程中,采用含有长脂肪链的胺作为季铵化试剂,制备了一类含有长脂肪族侧链季铵基团的 AEM。季铵基团的长脂肪族侧链由于疏水相互左右而倾向于聚集,侧链的聚集也促进了季铵基团的集中分布。因此膜内能够形成良好的离子传输通道,并获得了良好的离子导电率。IEC= $2.75\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 膜在室温全湿态下的离子导电率为 $0.043\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。该类 AEM 还可以通过 Grubbs II 催化剂进行交联,交联后膜在保持了高的离子导电率的情况下溶胀率都 $<10\%$,并且在碱性条件下的稳定性也有了较大的提高。与此类似,Li 等^[79]采用 Click 反应在 PPO 基 AEM 的季铵基团上引入了三氮唑基团(结构如图 6 所示),通过三氮唑基团之间的氢键相互作用促使季铵基团在膜内集中的分布,形成良好的离子传输通道。采用该方法制备 AEM 的离子导电率是没有引入三氮唑基团的近 10 倍。

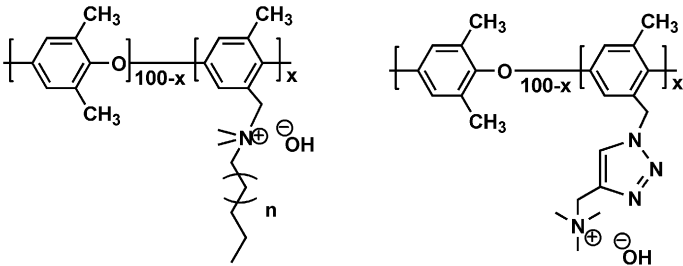


图 6 带有长烷基侧链和三氮唑基团 PPO 基 AEM 的结构式
Figure 6 The chemical structure of AEMs based on PPO with long side chain and triazole group

2.6 其它类型阴离子交换膜

除了上述几种大类的 AEM 外,为获得高性能的 AEM 研究者还开发了一些其它类型的 AEM 膜材料。Hibbs 等^[80]报道了一种通过溴代芳甲基、季铵化合成的季铵型聚苯阴离子交换膜,其合成路线如图 7 所示。由于聚苯主链的刚性,促进膜内亲水-疏水相的相分离结构,使膜内形成了良好的离子传输通道。因此该系列 AEM 获得了良好的离子传导率,IEC 值为是 $1.57\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的膜,室温下的离子传导率为 $0.048\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,吸水率为 120%。虽然膜具有良好的离子传导率,但是过高的吸水率使得膜的机械强度急剧下降,限制了该类膜在燃料电池领域的进一步应用。

Holdcroft 等^[81]报道了一类苯并咪唑类的阴离子交换膜,其合成过程如图 8 所示。通过选择苯环上含有芳甲基的二酸单体与联苯四胺进行聚合,在聚合物主链上引入多个芳甲基来抑制水分子、氢氧根离

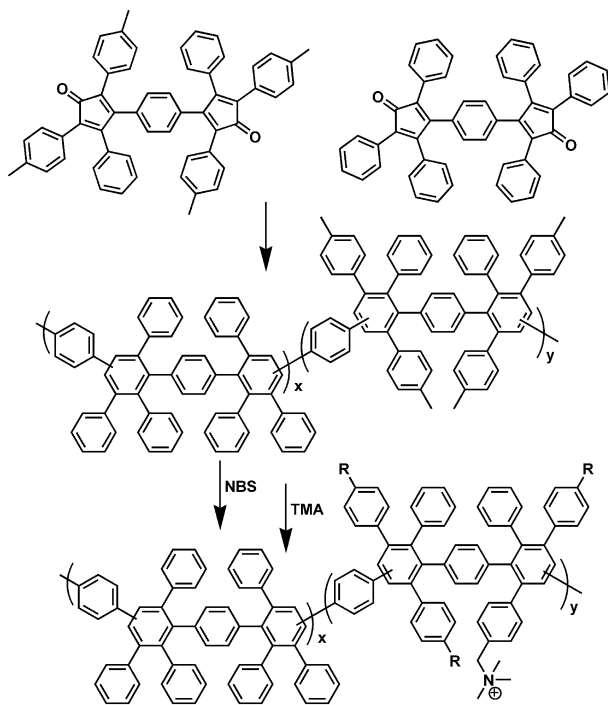


图 7 聚苯基 AEM 的合成路线

Figure 7 Synthetic route for AEMs based on Poly(phenylene)

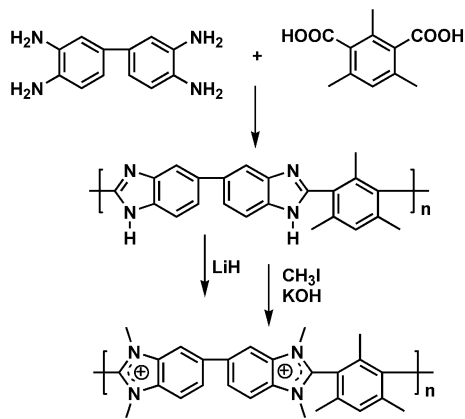


图 8 聚苯并咪唑基 AEM 的合成路线

Figure 8 Synthetic route for AEMs based on benzimidazole

子对聚合物主链的进攻。因此该 AEM 可以具有良好的化学稳定性和尺寸稳定性。通过材料结构的优化 IEC 值为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的膜的离子导电率可达 $0.013 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

季铵基团在碱性条件下会发生降解,使 AEM 的离子导电率下降。同时,季铵做作为一种弱碱是不完全电离,这也一定程度上限制了以其为功能基团的 AEM 的离子导电率。因此,研究者利用一些非季铵盐类阳离子基团作为功能基团来开发新型的 AEM。离子液体是一类比较有代表性的有机离子基团,因为其具有良好的稳定性、高的电离度而被用作 AEM 的功能基团。Yan 等^[82,83]报道制备了一系列以咪唑为功能基团的 AEM,其结构如图 9 所示。该类以咪唑为功能基团的 AEM 具有良好的离子导电率,在室温全湿态下的离子导电率高于 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由于功能基团的改变使该类 AEM 具有良好的化学稳定性,IEC= $1.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的膜在 1M KOH 溶液中浸泡 400 h 后,IEC、机械强度都没有明显的下降。胍盐是另一类重要的离子液体,因其具有稳定性好、电离度高的特点也被用作功能基团开发新型的 AEM。

Zhang 等^[84]报道以胍盐作为功能基团的聚醚砜基 AEM 在 IEC 为 $1.37\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时离子导电率为 $0.023\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 是相同结构季铵盐型 AEM 离子导电率的三倍。它的结构如图 9 所示。胍盐离子作为功能基团表现出了比季铵盐功能基团更好的稳定性, 并且通过结构的优化其化学稳定性取得了进一步提高。同时由于胍盐的电离度高于季铵盐, 因此该种类型 AEM 在 IEC 相同的情况下具有比季铵型 AEM 更高的离子导电率。

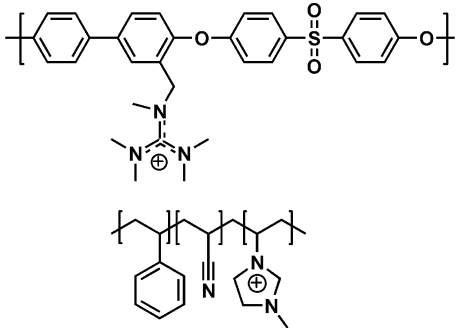


图 9 胍盐、咪唑盐为功能基团 AEM 的化学结构

Figure 9 The structure of anion exchange membrane with guanidinium and limidazolium groups

Yan 等^[85]报道了采用多聚甲醛和干燥的氯化氢气体作为氯甲基化试剂, 将商品化的双酚 A 型聚芳醚砜氯甲基化。再与甲氧基三苯基磷反应进行功能化, 制备了功能基团为季磷盐的阴离子交换膜 (TPQPOH), 结构如图 10 所示。与季铵盐型 AEM 相比, TPQPOH 膜具有更优异的离子传导率和化学稳定性。同时, 其又具有优异的溶解性。它能溶于乙醇, 但又不溶于水。这种溶解性对于阴离子交换膜燃料电池膜电极的制备有着重要的意义。在制备膜电极时, 膜材料可以溶解于低沸点、与水互溶的溶解 (如乙醇、异丙醇等), 可以有效的分散催化剂、降低膜电阻、提高电池的效率。TPQPOH 膜装配的膜电极的 H_2/O_2 燃料电池峰值功率密度可以达到 $200\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同时, 膜在 2M NaOH 溶液中浸泡 60 天后, 其性能没有明显变化, 表现出了良好的化学稳定性。

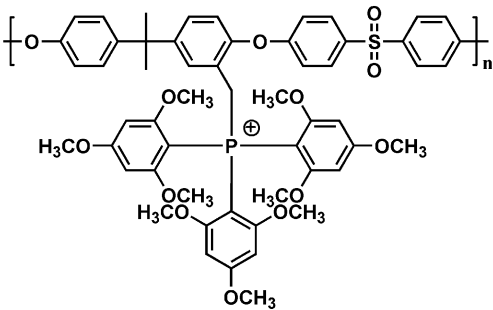


图 10 季磷盐为功能基团 AEM 的化学结构

Figure 10 The chemical structure of TPQPOH

3 总结与展望

阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)由于具有能量转化率高、环境友好、运行的噪音低、维护费用低等优点而被视为是 21 世纪首选的清洁、高效的发电技术。阴离子交换膜(AEM)是 AEMFC 中重要的部件, 其性能在很大程度上影响整个电池的效率。但是, 目前没有一种商业化的 AEM 能够满足阴离子交换膜燃料电池的需求。因此, 研发适合燃料电池用的 AEM 成为了研究热点之一。用于 AEMFC 的 AEM 需要具有足够的离子导电率、良好的稳定性、低的燃料透过率和合理的造价。研究人员从商业化 AEM 材料改性和新型材料的合成两个方向出发, 开发适合 AEMFC 用的 AEM。将现有商业化 AEM 的

改性虽然实验过程相对简单,但是受膜材料自身性能的限制,该类研究未能此类的研究报道也相对较少。合成新型的 AEM 材料是燃料电池用 AEM 的研究热点,聚烯烃、聚苯醚、聚芳醚砜、聚苯、聚苯并咪唑等多种类型高分子都被用于开发燃料电池用 AEM。同时,季磷盐、离子液体等有机阳离子被用做 AEM 功能基团以增加膜的离子导电率和稳定性。

参考文献:

- [1] Appleby A J, Foulkes F R. Fuel cell handbook, EG&G Technical Services, 1989.
- [2] Sammes N. Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization, Springer London Ltd, 2006.
- [3] Steele B, Heinzel A. Nature, 2001, 414: 345~352.
- [4] Du Melle F. J Power Sources, 1998, 71: 7~11.
- [5] Appleby A J. J Power Sources, 1990, 29: 3~11.
- [6] Winter M, Brodd R. Chem Rev, 2004, 104: 4245~4270.
- [7] Raymond G, Klaus H. New Energy Generation, 2001, 2: 24~26.
- [8] Grove W R. Philos Mag, 1839, 14: 127~130.
- [9] Grove W R. Philos Mag, 1842, 21: 417~420.
- [10] Bernay C, Marxhand M, Cassir M. J Power Sources, 2002, 108: 139~152.
- [11] Acres G J K. J Power Sources, 2001, 100: 60~66.
- [12] Hogarth M, Ralph T. Platinum Metals Rev, 2002, 46: 146~164.
- [13] Carrette L, Friedrich K, Stimming U. Chem Phys Chem, 2001, 1: 162~193.
- [14] Zalbowitz M, Thomas S. Fuel Cells: Green Power Department of Energy, 1999.
- [15] Babir F, Gomez T. Int J Hydrogen Energy, 1996, 21: 891~982.
- [16] Costamagna P, Srinivasan S. J Power Sources, 2001, 102: 253~269.
- [17] Halpert G, Frank H, Surampudi S. Electrochem Soc Interface, 1999, 25~30.
- [18] Heinzel A. J Power Sources, 1999, 84: 70~74.
- [19] Sungper A. J Membr Sci, 2003, 226: 131~135.
- [20] Varcoe J. Chemistry paper University of Surrey, 2004.
- [21] Wasmus S. J Electroanal Chem, 1999, 461: 14~31.
- [22] McNicol B, Rand D, Williams K. J Power Sources, 1999, 83: 15~31.
- [23] Hogarth M P, Ralph T R. Platinum Metals Rev, 2002, 46: 146~164.
- [24] Lamy C, Leger J. J Appl Electrochem, 2001, 31: 799~805.
- [25] Yu E H, Reeve R. J Electroanal Chem, 2003, 547, 7~24.
- [26] McLean G, Niet T, Prince-Richard S, Djilali N. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27: 507~526.
- [27] Spendelow J, Wieckowski A. Phys Chem Chem Phys, 2007, 9: 2654~2675.
- [28] Dillon R, Srinivasan S, Arico A, Antonucci V. J Power Sources, 2004, 127: 112~126.
- [29] Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. J Membr Sci, 2011, 377: 1~35.
- [30] Varcoe J, Slade R. Fuel Cell, 2005, 5, 187~200.
- [31] Wang Y, Li L, Hu L, Zhuang L, Lu J, Xu B. Electrochem Commun, 2003, 5, 662.
- [32] Couture G, Alaaeddine A, Boschet F, Amedur B. Prog Polym Sci, 2011, 36: 1521~1557.
- [33] Kneifel K, Hattenbach K. Desalination, 1980, 34: 77~95.
- [34] Dean J. Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, 1999.
- [35] Jagur-Grodzinski J. Polym Adv Technol, 2007, 18: 785~799.
- [36] Ogumi Z, Matsuoka K, Chiba S. Electrochem, 2002, 70: 980~983.
- [37] Yu E, Scott K. J Power Sources, 2004, 137: 248~256.
- [38] Jaeger W, Bohrisch J, Laschewsky A. Prog Polym Sci, 2010, 35, 511~577.
- [39] Wandrey C, Hernandez-Barajas J, Hunkeler D. Adv Polym Sci, 1999, 145: 123~182.
- [40] Valade D, Boschet F, Roualdes S, Ameduri B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 2043~2058.
- [41] Clark T, Robertson N, Kostalik H, Lobkovsky E, Mutolo P, Coates G. J Am Chem Soc, 2009, 131: 128889~128889.
- [42] Robertson N, Kostalik H, Clark T, Mutolo P, Coates G. J Am Chem Soc, 2010, 132, 3400~3404.
- [43] Varcoe J R, Poynton S D, Slade R. Alkaline anion-exchange membranes for low-temperature fuel cell application John Wiley &

- Sons Ltd 2009, 322~333.
- [44] Chapiro A. Radiat Phys Chem, 1977, 9: 55~67.
- [45] Varcoe J, Slade R. Fuel Cells, 2005, 5: 187~200.
- [46] Varcoe J, Slade R, Wright G, Chen Y. J Phys Chem B, 2006, 110: 21041~21049.
- [47] Varcoe J, Slade R. Electrochem Comm, 2006, 8: 839~843.
- [48] Varcoe J, Slade R, Yee E. Chem Comm, 2006, 13: 1428~1429.
- [49] Geise G, M., Lee H, Miller D, Freeman B, McGrath J, Paul D. J Polym Sci Part B, 2010, 48: 1685~1718.
- [50] Popescu G, Nechifor G, Albu B, Luca N. Rev Roum Chim, 1989, 34: 577~580.
- [51] Swinyard B, Sagoo P, Barrie J, Ash R. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 2479~2485.
- [52] Tam C, Dal-Cin M, Guiver M. J Membr Sci, 1993, 78: 123~134.
- [53] Zschocke P, Quellmalz D. J Membr Sci, 1985, 22: 325~332.
- [54] Pan J, Lu S, Li Y, Huang A, Zhuang L, Lu J. Adv Funct Mater, 2010, 20: 312~319.
- [55] Lu S, Pan J, Huang A.; Zhuang L, Lu J. Proc Natl Acad Sci USA, 2008, 105: 20611~20614.
- [56] Wang J, Zhao Z, Gong F, Li S, Zhang S. Macromol, 2009, 42: 8711~8717.
- [57] Wang J, Wang J, Li S, Zhang S. J Membr Sci, 2011, 368: 246~252.
- [58] Yan J, Hickner M. Macromolecular, 2010, 43: 2349~2356.
- [59] Manabu T, Masaki K, Miyatake K, Watanabe M. Macromolecule, 2010, 43: 2657~2659.
- [60] Manabu T, Masaki K, Miyatake K, Watanabe M. Polym Chem, 2010, 45: 99~106.
- [61] Tanaka M, Fukasawa K, Nishino E, Yamaguchi S, Yamada K, Tanaka H, Bae B, Miyatake K, Watanabe M. J Am Chem Soc, 2011, 133: 10646~10654.
- [62] Miyatake K, Bae B, Watanabe M. Polym Chem, 2011, 2: 1919~1929.
- [63] Zhao Z, Gong F, Zhang S, Li S. J Power Sources, 2012, 218: 368~374.
- [64] Zhao Z, Wang J, Li S, Zhang S. J Power Sources, 2011, 196: 4445~4450.
- [65] Anonymous. FP 1543904, 1968.
- [66] Borman W. USP 3226361, 1965.
- [67] Wu L, Xu T, Yang W. J Membr Sci, 2006, 286: 185~192.
- [68] Xu T, Yang W. J Membr Sci, 2001, 183: 193~200.
- [69] Xu T, Zhao F. J Membr Sci, 2002, 199: 203~210.
- [70] Xu T, Liu Z, Yang W. J Membr Sci, 2005, 249: 183~191.
- [71] Tang B, Xu T, Sun P, Yang W. J Membr Sci, 2006, 279: 192~199.
- [72] Li Y, Xu T, Gong M. J Membr Sci, 2006, 279: 200~208.
- [73] Xu T, Fu R, Yang W, Xue Y. J Membr Sci, 2006, 279: 282~290.
- [74] Wu L, Xu T. J Membr Sci, 2008, 322: 286~292.
- [75] Wu L, Xu T, Wu D, Zheng X. J Membr Sci, 2008, 310: 577~585.
- [76] Li N, Yan T, Li Z, Thurn-Albrecht T, Binder W. Energy Environ Sci, 2012, 5: 7888~7892.
- [77] Li N, Leng Y, Hickner, Michael A, Wang C. J Am Chem Soc, 2013, 135: 10124~10133.
- [78] Li N, Wang L, Hickner M. Chem Comm, 2014, 50: 4092~4095.
- [79] Li N, Guiver M, Binder W. Chem Sus Chem, 2013, 6: 1376~1383.
- [80] Hibbs M, Fujimoto C, Cornelius C. Macromolecules, 2009, 42: 8316~8321.
- [81] Thomas D, Woo K, Peckham T, Kulkarni M, Holdcroft S. J Am Chem Soc, 2012, 134: 10753~10756.
- [82] Lin B, Qiu L, Lu J, Yan F. Chem Mater, 2010, 22: 1807~1813.
- [83] Lin B, Qiu L, Qiu B, Peng Y, Yan F. Macromolecules, 2011, 44: 9642~9649.
- [84] Wang J, Li S, Zhang S. Macromolecules, 2010, 43: 3890~3896.
- [85] Gu S, Cai R, Luo T, Chen Z, Sun M, Liu Y, He G, Yan Y. Angew Chem Int Ed, 2009, 48: 6499~6502.

Research and Development of Anion Exchange Membrane for Fuel Cell

ZHAO Zhuo^{1,2}, WU Ai-hua^{1,2*}, LUAN Sheng-ji^{1,2}, YU Guang-he², ZHANG Chun-yu¹

(1. *College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;*

2. *Shenzhen Key Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, PKU-HKUST*

Shenzhen-HongKong Institution, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Anion exchange membrane fuel cell (AEMFC) has been attracting extensive attention, for it has high energy density, could use non-noble metal (such as nickel and silver) as catalyst, high catalyst stability and flexible fuel choice. Anion exchange membrane (AEM) is the key components of AEMFC. The commercial AEMs are not suitable for AEMFC applications, due to their low ion conductivity and poor stability. Thus develop AEM for AEMFC application became a hot research topic. In this review, we introduce the property of AEM for AEMFC application, functional method of AEM and summarize the research progress of AEM for AEMFC application.

Key words: Fuel cell; Anion exchange membrane; Polymer electrolyte membrane