中国科学: 化学 2017 年 第 47 卷 第 5 期: 565 ~ 572
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 庆祝田昭武院士90华诞专刊

燃料电池用磷酸掺杂高温质子交换膜研究进展

卢善富, 徐鑫, 张劲, 相艳*

北京航空航天大学空间与环境学院, 仿生能源材料与器件北京市重点实验室, 北京 100191
*通讯作者, E-mail: xiangy@buaa.edu.cn

收稿日期: 2016-12-06; 接受日期: 2017-04-13; 网络版发表日期: 2017-05-08
国家自然科学基金(编号: 21576007, 51422301)和国家高技术研究发展计划(编号: 2013AA031902)资助项目

摘要 高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)具有高温下电极反应动力学快、催化剂抗毒化能力强及水热管理简单的优点, 是当今燃料电池的重要研究领域之一. 作为HT-PEMFC的关键部件, 高温质子交换膜直接影响着燃料电池的输出性能和使用寿命. 磷酸掺杂型高温质子交换膜因其高温低湿或无水条件下较高的质子电导率、良好的化学稳定性及热稳定性等而成为高温质子交换膜材料的研究热点. 但是, 在实际应用过程中, 其面临质子电导率与力学性能难以协同兼顾以及磷酸流失等问题. 结合本课题组及国内外的文献报道, 本文综述了磷酸掺杂高温质子交换膜的研究现状、关键科学问题及解决策略, 展望了HT-PEM的未来发展方向.

关键词 燃料电池, 磷酸掺杂高温质子交换膜, 质子电导率, 力学性能, 磷酸流失

1 引言

高温质子交换膜燃料电池(high temperature proton exchange membrane fuel cell, HT-PEMFC)是一种工作在较高温度(100~200℃)条件下的PEMFC[1,2], 与传统PEMFC (工作温度≤80℃)相比具有明显优势: 工作温度升高有利于提高电极反应活性, 加快反应速度[3]; 提高催化剂抗一氧化碳中毒能力[4]; 有利于气态排水, 可简化电池的水热管理系统[5]. HT-PEMFC因其特有的优势已成为质子交换膜燃料电池的重要研究领域之一.

作为HT-PEMFC的核心部件, 高温质子交换膜(high temperature proton exchange membrane, HT-PEM)直接影响着燃料电池的输出性能和使用寿命. 因此, HT-PEM除了满足燃料电池用传统质子交换膜的一般要求外, 还必须满足[2]: (1) 高温低湿条件下具有较高的质子电导率(≥5×10^{-2} S/cm); (2) 化学稳定性好, 能够耐受高温条件下氧化性和还原性环境; (3) 在电池工作区间内具有良好的热稳定性; (4) 力学性能良好, 能够满足电池高温运行条件下膜力学性能和尺寸稳定性等系列要求. 显然, 目前常规质子交换膜材料(如Nafion®膜)无法满足高温质子交换膜燃料电池的应用要求. 因此, 满足燃料电池应用要求的高温质子交换膜材料的研发成为HT-PEMFC发展必须解决的首要问题.

经过近20年的发展, 高温质子交换膜的研究取得了系列重要进展, 其研究体系从早期的商业化全氟磺酸型质子交换膜掺杂改性[6~8]发展至现在的无机高温质子交换膜[9~12]、磷酸掺杂高温质子交换膜[2,13~16]、膦酸化聚合物膜[17]等多元化膜材料共存的情况. 其中

引用格式: 卢善富, 徐鑫, 张劲, 相艳. 燃料电池用磷酸掺杂高温质子交换膜研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 565–572
Lu SF, Xu X, Zhang J, Xiang Y. Progress of phosphoric acid doped high temperature proton exchange membrane for fuel cells. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 565–572, doi: 10.1360/N032016-00219

© 2017 《中国科学》杂志社 www.scichina.com

磷酸(phosphoric acid, PA)掺杂高温质子交换膜, 如磷酸掺杂的聚苯并咪唑(PBI), 在高温低湿或无水条件下展示出高质子电导率(4×10^{-2}~8×10^{-2} S/cm@150℃)、良好的化学稳定性等优点, 成为高温质子交换膜材料的研究热点[1,18,19], 被认为是最具应用前景的高温质子交换膜材料之一. 本文将在简述磷酸掺杂型高温质子交换膜的离子传输机制的基础上, 结合近年来本课题组及国内外在磷酸掺杂高温质子交换膜方面的研究进展, 梳理HT-PEM研究的关键物理化学问题以及未来发展方向.

2 质子传递机理

磷酸掺杂高温质子交换膜实质是一种酸碱复合膜: 碱性/弱碱性的聚合物高分子链提供磷酸吸附位点(如亚胺、酰胺、咪唑基团等)并提供膜材料的力学性能; 酸性磷酸分子以结合和游离两种形式存在于聚合物高分子链的网络结构中, 其中结合形式的磷酸以氢键作用锚定在聚合物高分子链周围, 游离形式的磷酸与聚合物分子相互作用很弱, 游离于聚合物膜内[20]. 质子在膜中主要是通过Grotthuss机理即跳跃机理进行传递[21], 以PA掺杂PBI高温质子交换膜为例: 磷酸掺杂水平(PA doping level, 每个PBI结构单元吸附的磷酸分子量)低时, 膜中磷酸主要以结合形式存在, 质子主要通过磷酸根阴离子和质子化苯并咪唑环跳跃传输(图1(a)); 磷酸掺杂水平高时, 膜中同时存在结合磷酸和游离磷酸, 此时质子通过磷酸根阴离子与质子化的苯并咪唑环间的跳跃传输, 自由磷酸提供的$H_2PO_4^-$和HPO_4^{2-}阴离子间传递以及结合磷酸与自由磷酸之间的传递3种方式进行传递(图1(b)). 游离磷酸的含量直接影响着膜中质子的传递方式及膜材料的高温质子电导率. 在含水或加湿下, 质子还可通过水和磷酸根阴离子之间传递(图1(c)).

美国凯斯西储大学Wainright教授等[22]提出质子在不同供体和受体间的传递快慢规律为$H_3PO_4\rightarrow H_2O>H_3PO_4\rightarrow H_2PO_4^-$>N–$H^+\rightarrow H_2PO_4^-$>N–$H^+\rightarrow H_2O$>N–$H^+\rightarrow$N–H. 当磷酸掺杂水平低于2时, 高温质子交换膜的质子电导率很低, 仅有10^{-9}~10^{-5} S/cm@160℃[23], 质子主要的传递方式为N–$H^+\rightarrow H^+\rightarrow$N–$H^+$. 磷酸掺杂水平为4~6时, 质子的主要传递方式为$H_2PO_4^-\rightarrow H^+\rightarrow H_2PO_4^-$, 质子电导率高达$4\times10^{-2}$~$7\times10^{-2}$ S/cm@200℃[22,24].

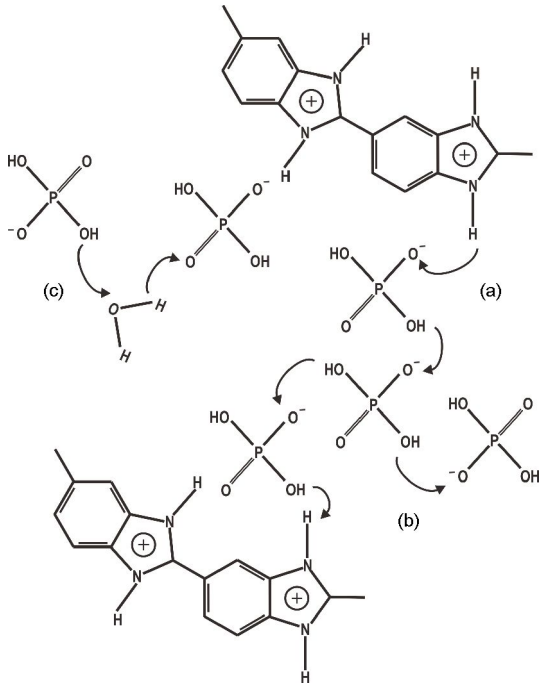


图 1 PBI中质子传递机理[21]

3 磷酸掺杂高温质子交换膜的关键问题

为了获得高质子电导率, 磷酸掺杂高温质子交换膜中需要有高的磷酸掺杂水平. 然而磷酸掺杂水平高时, 膜中大量的游离磷酸分子填充在聚合物高分子链的周围, 大幅减弱聚合物高分子主链之间的范德华力, 导致聚合物膜力学性能大幅降低. 例如, 美国南卡罗来纳大学Benicewicz课题组[25]通过溶胶凝胶法制备出的磷酸掺杂PBI膜, 虽然电导率达到2.6×10^{-1} S/cm@200℃, 但是由于其磷酸掺杂水平高达32, 导致拉伸强度只有0.8 MPa, 无法满足电池器件的应用要求.

高的磷酸掺杂水平导致的另一个影响高温质子交换膜应用的关键问题为磷酸的流失问题. 在高磷酸掺杂水平下, 膜中存在的大量游离磷酸由于与高分子链间的相互作用力较弱, 在电场作用下会产生迁移而向膜的一侧移动, 造成磷酸的流失. 此外, 电池运行过程中阴极产生的大量水使膜内外产生不同的化学势, 导致膜中游离的磷酸向外扩散而造成流失. 上述两种作用的叠加会造成膜质子电导率降低, 电池性能衰退, 最终失效. 韩国高丽大学Lee课题组[26]研究了高温燃料电池在运行及启停过程中阴阳两极的磷酸流失状况. 结果表明, 电池在运行时磷酸的流失速度明显加

快, 而且磷酸的流失主要集中在阴极. 作者推测, 磷酸主要是跟随阴极的水蒸气和液态水流出.

4　磷酸掺杂高温质子交换膜的研究进展

针对磷酸掺杂高温质子交换膜存在的上述关键问题, 研究者开展了大量卓有成效的研究工作. 目前的研究主要集中在解决磷酸掺杂聚合物膜质子电导率与力学性能平衡的问题, 而磷酸流失问题的研究相对较少, 其流失行为及机理仍不清晰. 本文将分别就上述两个关键问题的研究进展进行阐述.

4.1　针对质子电导率与力学性能难以兼顾的问题研究进展

为了解决高温质子交换膜质子电导率与力学性能难以协同兼顾的问题, 研究者在物理改性、化学改性及高分子链化学结构设计等方面进行了大量研究.

4.1.1　共混复合改性

共混是一种常用的改善聚合物材料物理化学性质的有效手段. 共混得到的新材料除了兼有原材料本身的性质外, 还可克服原有材料的各自缺陷, 并产生单一材料无法比拟的优异性能.

向聚合物中添加无机物(如SiO_2等)可以增加聚合物膜的保水能力, 同时提高膜的韧性[27,28]. 如果所添加的无机物本身为质子导体, 如磷酸锆(ZrP)[23]、磷钨酸(HPW)[29]、硅钨酸(SiWA)[30,31]等, 还可以提高电解质膜的质子电导率. Bjerrum等[24]将制备得到的ZrP掺杂PBI膜浸泡磷酸后测得的质子电导率高达9.6×10^{-2} S/cm@200℃, 比纯PBI膜提高约40%. Seo等[32]将所制备的介孔Al-Si氧化物纳米颗粒添加到PBI中得到有机-无机复合膜, 使其磷酸掺杂水平大幅提升, 150℃时质子电导率从添加前的6×10^{-2} S/cm提高到添加后的3.1×10^{-1} S/cm, 且保持较好的力学性能. 无机物在复合高温质子交换膜中的均匀分散是必须重视和解决的问题, 因为无机物在膜中的分散性会直接影响膜的电导率、气密性、力学性能和稳定性.

除无机物外, 利用高机械强度的有机材料为骨架制备复合膜材料也是一种提升高温质子交换膜力学性能的有效方法. Lin等[33,34]利用多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜作为基体材料, 在PTFE孔隙中填充PBI制备PTFE增强复合膜(PBI/PTFE), 结果表明, 磷酸掺杂的PBI/PTFE复合膜表现出良好的力学性能. Jana等[35]将聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)与PBI共混, 得到的共混膜(PBI含量90 wt%)浸泡磷酸后力学性能提高60%, 同时质子电导率提高到1.64×10^{-2} S/cm@160℃.

本课题组[36]采用化学稳定性优越、价格低廉的聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)作为骨架材料, 提供高温质子交换膜力学性能, 采用聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)作为功能材料提供磷酸吸附位点, 制备了系列具有高质子电导率和良好力学性能的聚乙烯吡咯烷酮基高温质子交换膜. 随着骨架材料PVDF含量增加到40 wt%, 该膜的力学性能有了显著提高, 并且质子电导率保持在较高水平, 达到6.3×10^{-2} S/cm@200℃. 值得注意的是, 此时磷酸掺杂水平(每个PVP结构单元)仅为2.4, 远低于PBI基高温质子交换膜类似质子电导率下的磷酸掺杂水平[24]. 据文献报道, 磷酸分子的固定会降低其聚集和摆动的能力, 从而降低高温质子交换膜的质子电导率[37]. 考虑PBI与PVP中功能基团的位置不同, 本课题组认为, 结合在侧链功能基团上的磷酸分子具有更多的可移动性. 因此, 将含氮功能基团接枝在高分子侧链上, 有利于在较低的磷酸掺杂水平下获得高的质子电导率, 同时降低自由磷酸的比例, 缓解酸流失造成质子电导率衰退的问题.

由于PVDF玻璃化转变温度(glass transfer temperature, T_g)较低, 导致PVDF-PVP的T_g较低(如PVDF含量为40 wt%的PVDF-PVP膜的T_g仅有120℃), 削弱了高温燃料电池的温度优势. 因此, 在后续的工作中本课题组采用具有高T_g的工程塑料, 如聚醚砜(polyethersulfone, PES)、聚砜(polysulfone, PSF)等取代PVDF作为骨架材料, 制备了系列PES-PVP、PSF-PVP高温质子交换膜[38]. PES的含量从20 wt%增加到80 wt%时, 该膜的T_g有了显著提高, 从192℃增加到223℃. 而且, 浸泡磷酸后, PVP含量为60 wt%的PES-PVP膜磷酸掺杂水平达到6.1, 明显高于同样PVP含量的PVDF-PVP (磷酸掺杂水平为2.4). 原因是PVDF结构单元上的亚甲基与PVP结构单元上的羰基存在氢键的相互作用, 而PES与PVP二者之间没有任何相互作用[39]. PES-PVP高的磷酸掺杂水平表明, 吡咯环中除了N原子之外羰基也可以吸附磷酸, 因此PES-PVP表现出比PVDF-PVP更高的磷酸掺杂水平, 也展现出了更高的质子电导率, 达到8.5×10^{-2} S/cm@180℃.

为了进一步确认PVP与无机酸的作用机制, 本课题组[40]采用磷钨酸作为质子源, 通过X射线光电子能谱(XPS)研究PVP中与质子作用的位点. 发现PVP与磷钨酸作用后, PVP中N原子的结合能(binding energy)向高结合能方向移动, 说明PVP吡咯环中的N原子与质子作用, 生成质子化NR_3H^+. 最近, 本课题组与澳大利亚科廷大学蒋三平教授合作, 进一步发现, 掺杂PA之后, PVP中羰基同样会与质子作用, 生成=OH^+ (待发表结果). 由此可知, PVP中的叔胺和羰基均会与质子形成氢键, 存在质子化吡咯环的同分异构体, 如图2(a)所示. 由此可以得出, 无水情况下磷酸掺杂PVP基高温质子交换膜的质子传递路径(图2(b)): (1) 质子通过磷酸根阴离子之间传递, 速度较快; (2) 质子通过磷酸根阴离子与质子化吡咯环间传递, 速度较慢; (3) 质子在吡咯环分子内传递, 因为是同分异构体, 速度较快. PVP结构单元中存在速度较快的分子内质子传递, 所以磷酸掺杂PES-PVP高温质子交换膜可以在较低的磷酸掺杂水平下获得较高的质子电导率, 有利于提高该膜的力学性能及缓解磷酸流失.

为了进一步提高PES-PVP高温质子交换膜的力学性能, 本课题组[41]采用多孔PTFE作为增强材料制备PTFE增强的PES-PVP/PTFE高温质子交换膜. 经过多孔PTFE增强后, 复合膜浸泡磷酸后的拉伸强度有了显著提高, 从1.3 MPa增加到6.5 MPa. 有趣的是, 我们发现优化得到的PTFE增强PES-PVP复合膜, 虽然磷酸吸收量有所下降, 但其高温质子电导率与未增强的PES-PVP相比有了较大提高, 达到2.6×10^{-1} S/cm@180 ℃. 常规用来表征影响高温质子交换膜质子电导率的指标——磷酸掺杂水平, 难以用来解释该现象. 为此, 我们采用单位体积磷酸含量这一概念, 定义为单位体积中的磷酸质量(W_v, PA content per volume), 即单位体积中参与质子传递的磷酸含量来更合理地表征膜磷酸掺杂水平. 结果表明, 由于PTFE显著限制了PES-PVP的溶胀, 虽然总磷酸吸收量下降, 单位体积磷酸吸收量却是增加的, 说明膜中单位体积内具有更多用于质子传递的磷酸分子, 因此PES-PVP/PTFE展示出比增强前更高的质子电导率.

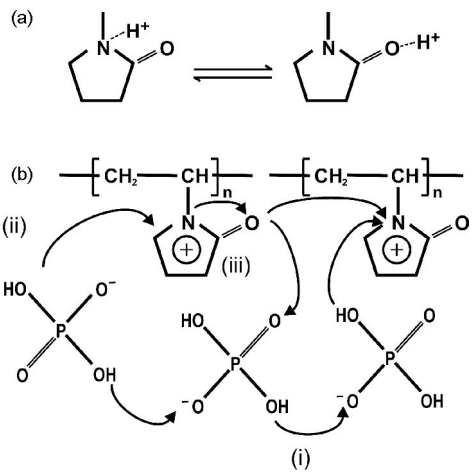


图 2 (a) 质子化吡咯环的同分异构体; (b) PVP基高温质子交换膜中质子传递路径

4.1.2 化学交联改性

化学交联改性包括离子及共价键交联改性. PBI以离子交联的方式与酸性聚合物共混可以获得柔性聚合物网络, 改善聚合物膜的力学性能. 常用酸性聚合物有磺化聚砜(sulfonated polysulfone, SPSF)[42]、磺化聚醚醚酮(sulfonated polyether ether ketone, SPEEK)[43]、磺化聚苯醚(sulfonated polyphenylene oxide, SPPO)[44]等. 大连化学物理所张华民课题组[45]研究了Nafion离子交联对PBI性质的影响, 发现磷酸掺杂Nafion/PBI复合膜的力学性能提高, 在燃料电池中的稳定性提高. 德国斯图加特大学Kerres等[46]研究了PBI与不同种类阳离子聚合物离子交联复合膜的性质, 阳离子聚合物的引入可以提高复合膜的亲水性, 提高燃料电池输出性能. 然而, 采用离子交联方法时, 酸性聚合物与碱性聚合物溶于同一溶剂易产生聚合物盐沉淀给制膜造成困难, 而且, 离子键在高温条件下易被破坏, 导致离子交联失效.

1977年, Thomas等[47]指出, PBI中的咪唑基团可以被含有两个或更多功能基团的卤化物交联, 得到共价键交联型PBI. 共价交联型PBI显示出更坚韧的特性, 在高压情况下有更好的抗压稳定性. 东北大学何荣桓课题组研究了系列交联剂如聚乙烯基氯苄[48]、氯甲基化聚砜[49]、环氧基树脂[50]等对PBI膜力学性能及化学稳定性的影响, 交联PBI膜化学稳定性及力学性能均得到提高, 其中氯甲基化聚砜交联PBI膜在130 ℃温度下仍然保持较好力学性能, 达到4.3 MPa. 吉林大学那辉课题组同样采用大分子交联剂如溴化聚芳醚酮[51]及小分子交联剂如环氧树脂衍生物[52,53]等交联PBI得到系列具有高热稳定性的交联型PBI膜, 掺杂磷酸后

其力学性能相较于未交联膜得到大幅改进, 并且质子电导率达到4.6×10^{-2}S/cm@200℃. 台湾成功大学Hsu等[54]采用二异氰酸酯作为交联剂得到抗氧化能力显著增强的交联型PBI, 其拉伸强度提高15%以上. 虽然共价交联可以提高聚苯并咪唑膜的力学性能及化学稳定性, 同时也会带来一些其他问题: 交联度较高的PBI膜会变脆, 影响其长期稳定性和塑造能力; 再则交联膜溶胀能力减弱, 而且交联会导致磷酸吸附位点减少, 降低磷酸掺杂水平, 最终导致质子电导率不高.

4.1.3　新型高分子链设计

在改性PBI的同时, 研究者同样将目光转移到开发新型高温质子交换膜聚合物材料上. 聚合物高分子主链结构, 含氮功能基团碱性、结构及接枝位置将显著影响高温质子交换膜磷酸掺杂水平及力学性能. 因此, 研究者在新型聚合物高分子链源头设计方面进行了很多尝试. 吉林大学那辉课题组[55]从高分子设计的角度出发, 选择了具有柔性主链的聚亚芳基醚酮, 接枝碱性较强的季铵基团, 制备了系列季铵聚亚芳基醚酮. 由于主链结构的柔性和季铵基团的强碱性, 该膜的磷酸掺杂水平较高, 质子电导率达到5.7×10^{-2}S/cm@180℃. 东北大学何荣桓课题组[56]研究了具有不同衍生结构的咪唑对聚砜基高温质子交换膜的影响, 发现长侧链咪唑(1-癸基-2-甲基咪唑)接枝的聚砜膜磷酸掺杂水平最高, 质子电导率达到3.8×10^{-2} S/cm@180℃. 本课题组采用碱性较强的聚乙烯亚胺作为交联剂, 研究了聚乙烯亚胺分子链长度对聚砜基高温质子交换膜的影响, 掺杂磷酸后质子电导率达到2.8×10^{-2}S/cm@180℃(待发表结果). 如何通过化学改性, 将碱性较强的含氮功能基团通过较长的侧链接枝到高分子主链上, 形成功能基团的聚集, 使磷酸分子吸附在功能基团周围, 形成有效的、以游离磷酸为主体的质子传递路径, 同时减弱对聚合物高分子主链的影响, 从而获得质子电导率与力学性能兼备的新型高温质子交换膜, 这应当成为未来聚合物高分子链化学改性的研究方向.

4.1.4　微观结构调控

磷酸掺杂水平较低时, 磷酸掺杂高温质子交换膜质子电导率较低, 这是由于此时磷酸分子主要以结合形式均匀分布在均质膜内, 难以形成有效的、以游离磷酸分子为主体的质子传输路径. 如可以在不破坏聚合物主链结构的情况下进行膜微观结构调控, 提高局部区域游离磷酸的含量和游离磷酸之间的连通性, 也有望提高质子电导率. 本课题组[57]在高温质子交换膜微观结构调控方面进行了一些尝试, 采用硬模板法制备出孔连通率较高的多孔PES-PVP高温质子交换膜(PES含量为50 wt%), 构建出以游离磷酸分子为主体的质子传输途径. 该PES-PVP多孔膜在保持较好力学性能的前提下, 质子电导率高达9×10^{-2}S/cm@180℃. 最近, 本课题组[58]采用同样的研究思路用于阻醇质子交换膜的制备. 我们以P123作为软模板制备了具有微纳孔道结构的壳聚糖膜, 将磷钨酸引入到微纳孔道中形成连续的质子通道, 获得了同时具有良好质子导电能力和阻醇性能的复合质子交换膜, 并应用于直接甲醇燃料电池中. 目前本课题组正在进一步拓展软模板和无模板法在HT-PEM制备中的应用研究.

4.2　针对磷酸流失问题的研究进展

磷酸的流失会造成高温质子交换膜质子电导率衰减, 导致电池输出性能衰退, 最终失效. 日本铃鹿工业高等专门学校Hori课题组[59]研究了基于磷酸掺杂商业化PBI膜的高温燃料电池的放电稳定性, 在190℃, 0.2 A/cm^{2}放电情况下, 1000 h内该电池输出电压急剧下降, 主要原因是磷酸流失, 该膜内阻显著提高. 新加坡南洋理工大学Chan课题组[60]对磷酸掺杂商业化*p*-PBI膜在高温燃料电池中的耐久性进行了测试, 在200℃、0.65 V工作条件下, 该电池输出电流在100 h内显著降低. 改善高温质子交换膜磷酸流失的问题对于提高燃料电池长期工作稳定性具有重要意义.

4.2.1　磷酸接枝

通过化学改性将磷酸分子接枝在聚合物高分子主链上可以从根本上解决磷酸流失的问题. 瑞典隆德大学Jannasch课题组[61]通过在PSF高分子主链上接枝单磷酸基团和双磷酸基团, 发现双磷酸接枝的PSF具有更高的质子电导率, 在含水条件下质子电导率达到2.5×10^{-2}S/cm@120℃. 日本东京工业大学Ueda课题组[62]研究了不同侧链长度对磷酸接枝聚苯乙烯高温质子交换膜质子电导率的影响. 由于长侧链的引入, 接枝磷酸远离高分子主链, 具有更多的摆动和聚集能力, 形成了明显的微观相分离, 获得了更高的质子电导率. 磷酸接枝的方式确实可以解决磷酸流失的问题, 然而目前磷酸接枝高温质子交换膜在高温低湿条件下的质子电导率仍然难以达到应用要求. 如何采用多

磷酸接枝, 提高磷酸接枝高温质子交换膜的磷酸含量, 改善膜中接枝磷酸的微观结构形成接枝磷酸的有效聚集, 从而提高磷酸接枝高温质子交换膜的质子电导率, 应成为未来的研究重点.

4.2.2 磷酸固化

由于磷酸在水中的溶解度大, 导致其易溶解在电池运行过程中产生的水而造成流失. 如果能够固化磷酸, 降低其在水中的溶解性, 则可以显著提高磷酸的稳定性. 澳大利亚科廷大学蒋三平课题组研究二氧化硅掺杂对PBI膜电化学性能影响时发现, 二氧化硅的加入可以明显提高商业化PBI膜在高温燃料电池运行过程中的耐久性(待发表结果). 该课题组通过原位X射线衍射分析了200℃时燃料电池内部二氧化硅掺杂前后PBI膜成分变化, 发现掺杂二氧化硅之后膜内出现新的磷硅酸盐相衍射峰. 磷硅酸盐将磷酸分子以固相的形式固定下来并保持较高的质子电导率, 从而缓解磷酸的流失, 提高磷酸掺杂高温质子交换膜在燃料电池运行中的稳定性. 二氧化钛[63]、氧化铝[64]等无机氧化物的掺杂具有类似的作用.

4.2.3 提高磷酸解离度

磷酸作为一种中强酸难以完全解离, 因而高温质子交换膜中质子浓度远低于磷酸浓度, 降低了磷酸的利用率. 本课题组与澳大利亚科廷大学蒋三平课题组合作研究了磷钨酸掺杂对PES-PVP高温质子交换膜电化学性能的影响. 研究发现, 磷钨酸的掺杂显著提高了PES-PVP高温质子交换膜的质子电导率, 达到1.75×10^{-1} S/cm@180℃. 磷钨酸和PVP的交联作用则在提高该膜力学性能的同时, 降低了其磷酸掺杂水平. 通过核磁共振氢谱(^{1}H NMR)发现, 磷钨酸的存在提高了PES-PVP膜中磷酸的解离度, 产生了更多具有高移动性的自由质子(待发表结果). 这提示我们可以通过提高磷酸的解离度, 进而提高磷酸掺杂高温质子交换膜中磷酸的利用率, 在较低磷酸掺杂水平下获得较高质子电导率, 保持较高力学性能的同时, 缓解磷酸流失的问题.

5 结论和展望

HT-PEMFC因其具有更好的一氧化碳耐受性以及简化的水热管理成为未来PEMFC的主要发展方向. 满足燃料电池应用要求的HT-PEM的研发是HT-PEMFC发展必须解决的首要问题. 磷酸掺杂高温质子交换膜因为优异的化学稳定性, 高温低湿下高质子电导率的特点成为最具应用潜力的高温质子交换膜. 其面临的主要问题包括高温质子电导率与力学性能难以协同兼备及磷酸的流失. 针对高温质子电导率提高而力学性能衰退的问题, 通过高分子链源头设计开发新材料的同时, 对其进行必要的物理改性或微观结构调控, 从而获得质子电导率与力学性能兼备的高温质子交换膜. 磷酸接枝的方式可以从根本上解决磷酸的流失, 然而目前磷酸接枝高温质子交换膜的质子电导率难以达到应用要求. 通过磷酸固化或提高磷酸解离度, 可以获得较高的质子电导率, 同时缓解磷酸流失的问题. 如何将含氮功能基团通过长侧链接枝到高分子主链上, 使掺杂的磷酸分子聚集在功能基团周围, 形成游离磷酸分子构成的质子传递路径, 同时减弱对高分子链的破坏作用, 达到质子电导率与力学性能兼备, 降低磷酸掺杂水平, 缓解磷酸流失的问题? 如何通过提高磷酸接枝量, 改变磷酸接枝方式形成磷酸相分离, 提高磷酸接枝高温质子交换膜的质子电导率? 这些科学问题是磷酸掺杂高温质子交换膜研究的重点和难点, 应当成为未来研究的着力点.

参考文献

1 Li Q, Jensen JO, Savinell RF, Bjerrum NJ. *Prog Polymer Sci*, 2009, 34: 449–477
2 Bose S, Kuila T, Nguyen TXH, Kim NH, Lau K, Lee JH. *Prog Polymer Sci*, 2011, 36: 813–843
3 Parthasarathy A, Srinivasan S, Appleby AJ, Martin CR. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 671–675
4 Lakshmanan B, Huang W, Olmeijer D, Weidner JW. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: A282–A285
5 Zhang J, Xie Z, Zhang J, Tang Y, Song C, Navessin T, Shi Z, Song D, Wang H, Wilkinson DP, Liu ZS, Holdcroft S. *J Power Sources*, 2006, 160: 872–891
6 Shao ZG, Joghee P, Hsing IM. *J Membrane Sci*, 2004, 229: 43–51
7 Saccà A, Carbone A, Passalacqua E, D'Epifanio A, Licoccia S, Traversa E, Sala E, Traini F, Ornelas R. *J Power Sources*, 2005, 152: 16–21

8 Saccà A, Gatto I, Carbone A, Pedicini R, Passalacqua E. *J Power Sources*, 2006, 163: 47–51
9 Haile SM, Boysen DA, Chisholm CRI, Merle RB. *Nature*, 2001, 410: 910–913
10 Zhou W, Bondarenko A, Boukamp B, Bouwmeester H. *Solid State Ion*, 2008, 179: 380–384
11 Lu S, Wang D, Jiang SP, Xiang Y, Lu J, Zeng J. *Adv Mater*, 2010, 22: 971–976
12 Zeng J, Jiang SP. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 11854–11863
13 Zhou Z, Liu R, Wang J, Li S, Liu M, Brédas JL. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 2322–2324
14 Chen Y, Thorn M, Christensen S, Versek C, Poe A, Hayward RC, Tuominen MT, Thayumanavan S. *Nat Chem*, 2010, 2: 503–508
15 Ma W, Zhao C, Yang J, Ni J, Wang S, Zhang N, Lin H, Wang J, Zhang G, Li Q, Na H. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7617–7625
16 Li Q, He R, Jensen JO, Bjerrum NJ. *Fuel Cells*, 2004, 4: 147–159
17 Lin B, Cheng S, Qiu L, Yan F, Shang S, Lu J. *Chem Mater*, 2010, 22: 1807–1813
18 Subianto S. *Polym Int*, 2014, 63: 1134–1144
19 Jones DJ, Rozière J. *J Membrane Sci*, 2001, 185: 41–58
20 Lee HS, Roy A, Lane O, McGrath JE. *Polymer*, 2008, 49: 5387–5396
21 Asensio JA, Sánchez EM, Gómez-Romero P. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3210–3239
22 Ma YL, Wainright JS, Litt MH, Savinell RF. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A8–A16
23 Kawahara M, Morita J, Rikukawa M, Sanui K, Ogata N. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1395–1398
24 He R, Li Q, Gang X, Bjerrum NJ. *J Membrane Sci*, 2003, 226: 169–184
25 Xiao LX, Zhang H, Scanlon E, Ramanathan LS, Choe EW, Rogers D, Tom AA, Benicewicz BC. *Chem Mater*, 2005, 17: 5328–5333
26 Jeong YH, Jung JH, Choi E, Han S, Begley AI, Yoo SJ, Jang JH, Kim HJ, Nam SW, Lee KY, Kim JY. *J Power Sources*, 2015, 299: 480–484
27 Wang L, Advani SG, Prasad AK. *Electrochim Acta*, 2013, 105: 530–534
28 Devrim Y, Devrim H, Eroglu I. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 10044–10052
29 Staiti P, Minutoli M, Hocevar S. *J Power Sources*, 2000, 90: 231–235
30 Staiti P, Minutoli M. *J Power Sources*, 2001, 94: 9–13
31 Staiti P. *Mater Lett*, 2001, 47: 241–246
32 Seo K, Seo J, Nam KH, Han H. *Polym Compos*, 2017, 38: 87–95
33 Lin HL, Yu TL, Chang WK, Cheng CP, Hu CR, Jung GB. *J Power Sources*, 2007, 164: 481–487
34 Lin HL, Chen YC, Li CC, Cheng CP, Yu TL. *J Power Sources*, 2008, 181: 228–236
35 Hazarika M, Jana T. *Eur Polym J*, 2013, 49: 1564–1576
36 Guo Z, Xu X, Xiang Y, Lu S, Jiang SP. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 148–155
37 Steininger H, Schuster M, Kreuer KD, Kaltbeitzel A, Bingöl B, Meyer WH, Schauff S, Brunklaus G, Maier J, Spiess HW. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 1764–1773
38 Xu X, Wang H, Lu S, Guo Z, Rao S, Xiu R, Xiang Y. *J Power Sources*, 2015, 286: 458–463
39 Neelakandan C, Kyu T. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 8520–8526
40 Lu S, Xu X, Zhang J, Peng S, Liang D, Wang H, Xiang Y. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1400842
41 Lu S, Xiu R, Xu X, Liang D, Wang H, Xiang Y. *J Membrane Sci*, 2014, 464: 1–7
42 Xing DM, Kerres J. *J New Mater Electrochem Syst*, 2006, 9: 51–60
43 Song M, Lu X, Li Z, Liu G, Yin X, Wang Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 12069–12081
44 Kosmala B, Schauer J. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 1118–1127
45 Zhai Y, Zhang H, Zhang Y, Xing D. *J Power Sources*, 2007, 169: 259–264
46 Kerres J, Atanasov V. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 14723–14735
47 Davis HJ, Thomas NW. Chemical modification of polybenzimidazole semipermeable. US Patent, 4020142, 1977-04-26
48 Yang J, Aili D, Li Q, Cleemann LN, Jensen JO, Bjerrum NJ, He R. *ChemSusChem*, 2013, 6: 275–282
49 Yang J, Li Q, Cleemann LN, Jensen JO, Pan C, Bjerrum NJ, He R. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 622–630
50 Yang J, Xu Y, Liu P, Gao L, Che Q, He R. *Electrochim Acta*, 2015, 160: 281–287
51 Wang S, Zhao C, Ma W, Zhang N, Liu Z, Zhang G, Na H. *J Power Sources*, 2013, 243: 102–109
52 Wang S, Zhao C, Ma W, Zhang G, Liu Z, Ni J, Li M, Zhang N, Na H. *J Membrane Sci*, 2012, 411–412: 54–63
53 Han M, Zhang G, Liu Z, Wang S, Li M, Zhu J, Li H, Zhang Y, Lew CM, Na H. *J Mater Chem*, 2011, 21: 2187–2193
54 Shen CH, Hsu SL. *J Membrane Sci*, 2013, 443: 138–143
55 Ma W, Zhao C, Lin H, Zhang G, Ni J, Wang J, Wang S, Na H. *J Power Sources*, 2011, 196: 9331–9338
56 Yang J, Wang J, Liu C, Gao L, Xu Y, Che Q, He R. *J Membrane Sci*, 2015, 493: 80–87

57 Guo Z, Xiu R, Lu S, Xu X, Yang S, Xiang Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 8847–8854
58 Wu Q, Wang H, Lu S, Xu X, Liang D, Xiang Y. *J Membrane Sci*, 2016, 500: 203–210
59 Oono Y, Fukuda T, Sounai A, Hori M. *J Power Sources*, 2010, 195: 1007–1014
60 Zhang C, Zhou W, Ehteshami MM, Wang Y, Chan SH. *Energy Conv Manage*, 2015, 105: 433–441
61 Parvole J, Jannasch P. *Macromolecules*, 2008, 41: 3893–3903
62 Tamura Y, Sheng L, Nakazawa S, Higashihara T, Ueda M. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2012, 50: 4334–4340
63 Pinar FJ, Cañizares P, Rodrigo MA, Úbeda D, Lobato J. *J Power Sources*, 2015, 274: 177–185
64 Oh HS, Cho Y, Lee WH, Kim H. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2578–2581

Progress of phosphoric acid doped high temperature proton exchange membrane for fuel cells

Shan-Fu Lu, Xin Xu, Jin Zhang, Yan Xiang*

Beijing Key Laboratory of Bio-inspired Energyy Materials and Devices, School of Space and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China
**Corresponding author (email: xiangy@buaaeducn)*

Abstract: High temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs) have been considered as one of the most attractive power sources for portable devices, due to their high tolerance to CO, enhanced activity of the electrocatalysts and simplified water and heat managements. As the key component, high temperature proton exchange membranes (HT-PEMs) influence a lot on fuel cell performance and long term stability. In recent years, phosphoric acid (PA) doped HT-PEMs have been proved to be one of the most promising alternatives for HT-PEMFCs because of their high proton conductivity and great thermal stability. The major technical challenges of these PA doped HT-PEMs are that the increase of PA loading enhances proton conductivity while the mechanical properties significantly decrease and the PA leaching exacerbates, which limit their wide applicability in HT-PEMFCs. This monograph summarizes recent advances for PA doped HT-PEMs on the design of new polymer, physical modification, microstructure control and so on. These developments on fundamental theories and main technologies establish a good foundation for future research.

Keywords: fuel cells, phosphoric acid doped high temperature proton exchange membrane, proton conductivity, mechanical property, phosphoric acid leaching

doi: 10.1360/N032016-00219