

· 专论 ·

面向燃料电池的聚苯醚基离子交换膜*

刘雅芝[†] 丁亮[†] 刘娇[†] 杨正金^{**} 徐铜文^{**}

(中国科学技术大学化学与材料科学学院 合肥 230026)

摘要 离子交换膜凭借其对离子的选择透过性,可用于离子的分离、分级,在清洁生产、节能减排、能量转换等方面有着广泛的应用前景.本文系统介绍了本课题组在以聚苯醚(PPO)为主链的离子交换膜的制备、结构和性能以及应用过程等方面的前沿性进展,并对亟待解决的问题和未来的发展方向做出展望.基于PPO的阴、阳离子交换膜可通过引入侧链、交联、优化功能基团和掺杂等方法提高膜的电导率、溶胀率和机械强度等重要的性能,实现了离子膜功能的多样化及在燃料电池等方面的应用.

关键词 离子交换膜,聚苯醚,结构,性能,前景

随着不可再生能源的日渐枯竭,迫切需要开发新型能源如风能、太阳能、地热能等以缓解能源危机.燃料电池通过电化学反应,不经燃烧即可将化学能转化为电能,是一种高效、清洁的电化学发电装置,是继水力、火力、核电之后的第四代发电技术,有望缓解目前面临的能源危机问题.燃料电池的优点在于:(1)具有较高的能量转化效率,理论发电效率可达85%~90%,目前燃料电池的实际能量转化效率约为40%~60%;(2)环境污染小,燃料电池用燃料气在反应前必须脱硫,且其反应过程不经燃烧,几乎不排放氮氧化物和硫氧化物;(3)燃料范围广,天然气、酒精、甲醇等含氢有机物均可作为燃料电池的燃料,来源广,成本低.

聚合物电解质燃料电池是燃料电池中的一种,根据使用电解质和燃料的不同,可分为质子膜燃料电池和碱性阴离子交换膜燃料电池等.离子交换膜是燃料电池的核心部件,主要起隔绝阴极和阳极以及传导离子的作用.商业化燃料电池隔膜有较为昂贵的Nafion系列和Aciplex系列等,除此之外,非氟磺酸芳香族膜为离子膜的制备开

阔了思路,常见的材料有聚苯并咪唑(PBI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯醚(PPO)、聚芳醚砜等.其中,聚2,6-二甲基-1,4苯醚(polyphenylene oxide, PPO)疏水性好,玻璃化转变温度高($T_g = 210\text{ }^\circ\text{C}$),具备良好的水解稳定性,机械稳定性和化学稳定性,结构简单,易于改性,在燃料电池方面有广阔的应用前景.

Hay等^[1]在1962年首先用氯化亚铜和吡啶催化2,6-二甲基苯酚氧化聚合得到聚苯醚,其包含1个苯环、2个甲基和末端羟基,容易发生亲电取代反应、自由基取代反应、耦联反应等,其衍生物非常丰富,包括磺化聚苯醚(SPPO)、羧化聚苯醚(CPPO)、溴化聚苯醚(BPPO)等,通过对聚合物结构进行合理的设计,可以方便地调控、改善其性能.向PPO中引入磺酸基团或羧酸基团可以制备阳离子交换膜;阴离子交换膜功能基团种类较多,如季胺基团、季磷基团、咪唑基团、胍功能基团等,除此之外,还可以对聚合物的主链进行设计制备嵌段聚合物或侧链型PPO离子膜,也可在PPO结构中引入无机物制备杂化膜.图1列出了基于PPO功能基化的部分离子膜结构.

* 何炳林先生诞辰100周年纪念专辑; 2018-02-10收稿, 2018-04-14修稿; 国家自然科学基金(基金号 21506201, 21720102003), 中国科学院百人计划(D)和王宽诚产研人才基金(2016-11)资助.

[†] 共同第一作者.

^{**} 通讯联系人, E-mail: yangzj09@ustc.edu.cn; twxu@ustc.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18055

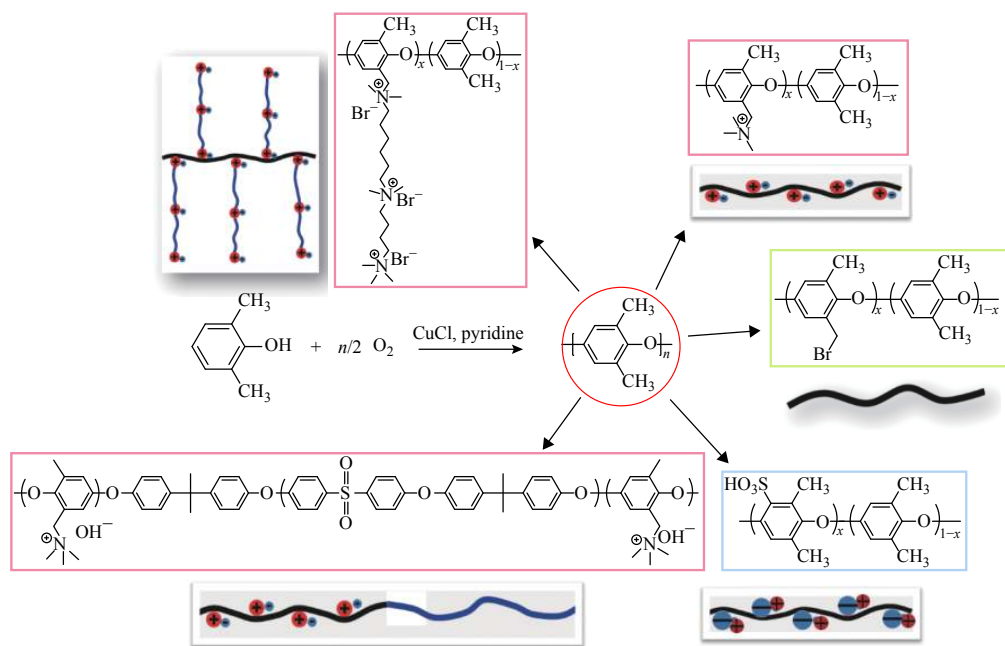


Fig. 1 PPO and derivative ion exchange membranes based on PPO

PPO材料的多面性和高性能吸引了国内外许多专家的研究,本文以中国科学技术大学功能膜研究室在PPO离子膜开发方面的研究工作为主线,综述了PPO离子膜的制备方法、改性方法,以及如何通过结构设计,调控膜材料的离子传导能力、选择性、机械性能等。

1 PPO阴离子交换膜

目前,燃料电池阴离子交换膜(anion exchange membranes, AEMs)材料的制备和改性着力于解决2个关键问题:其一是提高氢氧根离子电导率,其二是提高AEMs的稳定性尤其是碱稳定性。聚苯醚(PPO)具有极低的吸水性、较高的耐热性以及优良的化学稳定性,因此是一种可作为阴离子交换膜骨架的优良材料。我们在PPO阴膜方面开展了系统的工作,从PPO溴化^[2-4]、PPO氯乙酰基化^[5-7]、到功能基团设计及多种侧长链的引入^[8-22],深入研究了阴膜结构与性能的内在关联(图2)。

1.1 PPO阴膜的制备

受综合性能优异的全氟磺酸膜(Nafion)的启发,在膜内构建贯穿的离子通道是提高离子膜性能的关键。据此,本实验室设计了一系列以聚苯醚为主体的阴膜,并深入研究膜的微观结构对具体性能的影响。根据碱性功能基团的位置分布,我们分别设计了主链型和侧链型2种结构的阴离

子交换膜。

1.1.1 主链型阴膜

该类阴膜的功能基团直接与主链相连,大部分是利用三甲胺等碱性功能化试剂与BPPO的苄溴发生Menschutkin反应制备得到的。因此聚苯醚的溴化是阴膜改性的基础,而我们组在BPPO的合成上做出了相应的贡献^[2-4](图3)。该合成路径避免了传统氯甲基化过程中必须使用的强致癌性试剂氯甲基醚,对环境十分友好。并且通过调节溴化剂的用量及其他反应条件可控制最终溴化度,实现性能调控,目前此法已经实现了工业化。在具体的合成中,我们可以选用不同的溴化剂,常用的为溴素(Br_2)和*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)。二者的区别在于, Br_2 作为溴化剂时,除了与苄甲基反应外,也会取代部分苯环氢。

为了提高主链型AEMs的耐碱性,Li等^[23-25]通过超长疏水链的位阻效应阻隔氢氧根离子进攻。他们成功合成了含十六烷基链的功能基团,凭借该功能基团明显的亲疏水性差别形成了理想的微观相分离形貌,为氢氧根传输构建通道(图4),同时也表现出良好的抗溶胀和耐碱性。为了更进一步提高膜的相分离程度,通过亲疏水单体共聚制备嵌段聚合物^[26-28],可以形成更加规律的相分离形貌,构建出贯通的离子通道。比如Bai等^[29]设计合成了由聚亚芳基醚磺(B, PAES)和季铵功能

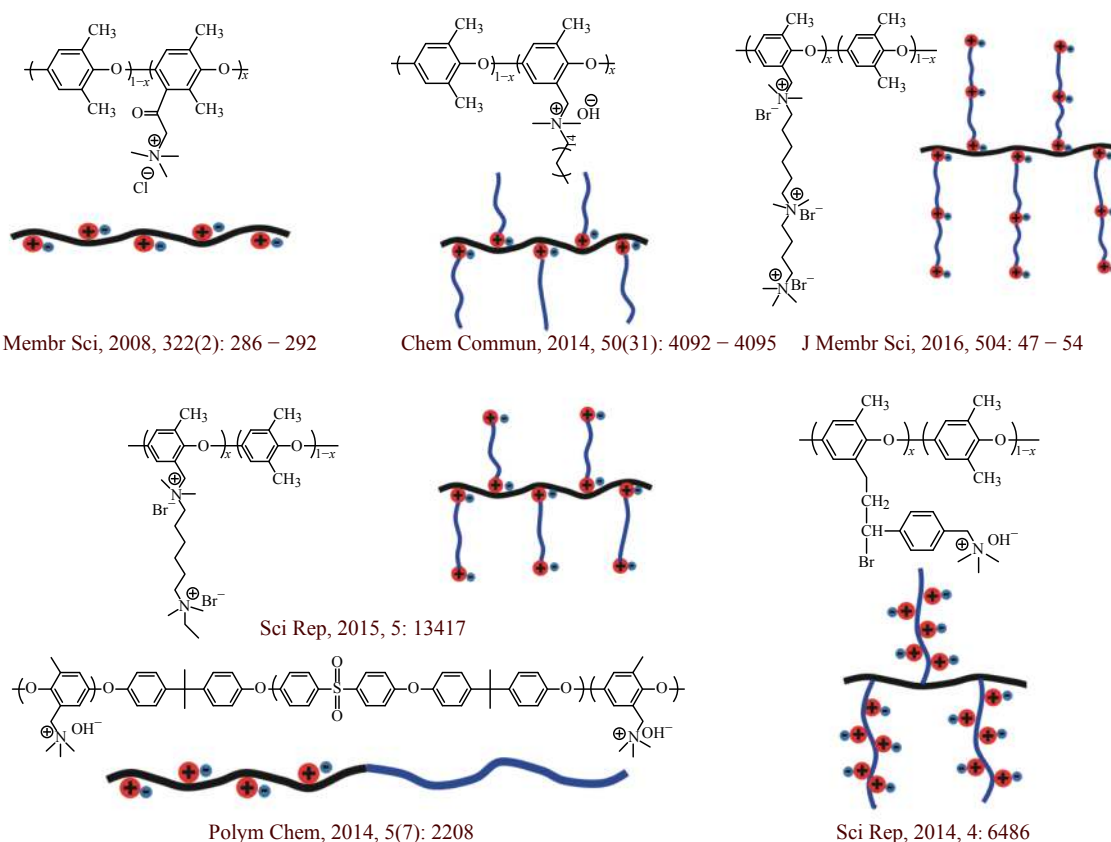


Fig. 2 Schemes and structures of most AEMs based on PPO (Adapted with permission from Ref.[17]; Copyright (2017) Elsevier)

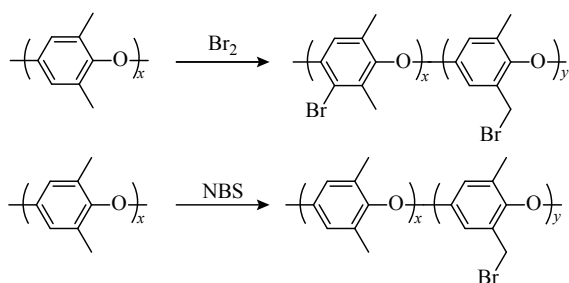


Fig. 3 A high-efficiency, low-cost and safe (without using carcinogen) method applied in the synthesis of BPPO

化的聚苯醚(A, QPPO)组成的ABA三嵌段共聚物(图5), 不仅表现出很高的氢氧根电导率, 同时具有良好的机械性能和较低的溶胀.

此外, 我们^[5-7]基于PPO又开发了一种新的路径制备AEMs. 在 AlCl_3 的催化作用下, 苯环与2-氯乙酰氯发生付氏酰基化反应, 随后再进一步与碱性功能化试剂作用得到AEMs(图6). 该过程同样具有高度可控性, 并且不局限于PPO.

1.1.2 侧链型阴膜

侧链型阴膜中功能基团与主链之间的间隔可以缓解功能基团上的电荷对主链稳定性带来的负面影响. 并且引入疏水性侧链也可以促进膜内的微相分离. 据此, 我们合成了一系列侧链型的阴离子交换膜, 表现出很高的电导率以及稳定性(图7).

预季铵单体接枝法构建侧链型AEM. 我们^[10]

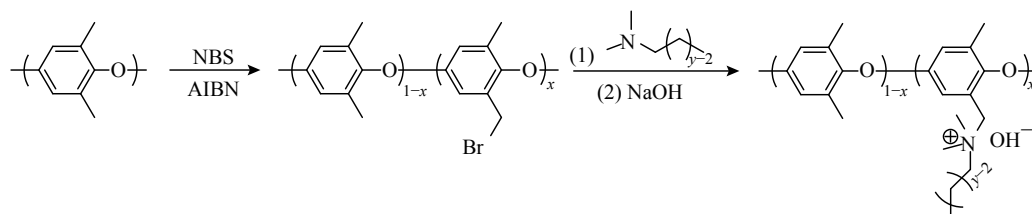


Fig. 4 Synthesis of 16C comb-shaped copolymers by Li *et al.* (Adapted with permission from Ref.[23]; Copyright (2012) American Chemical Society)

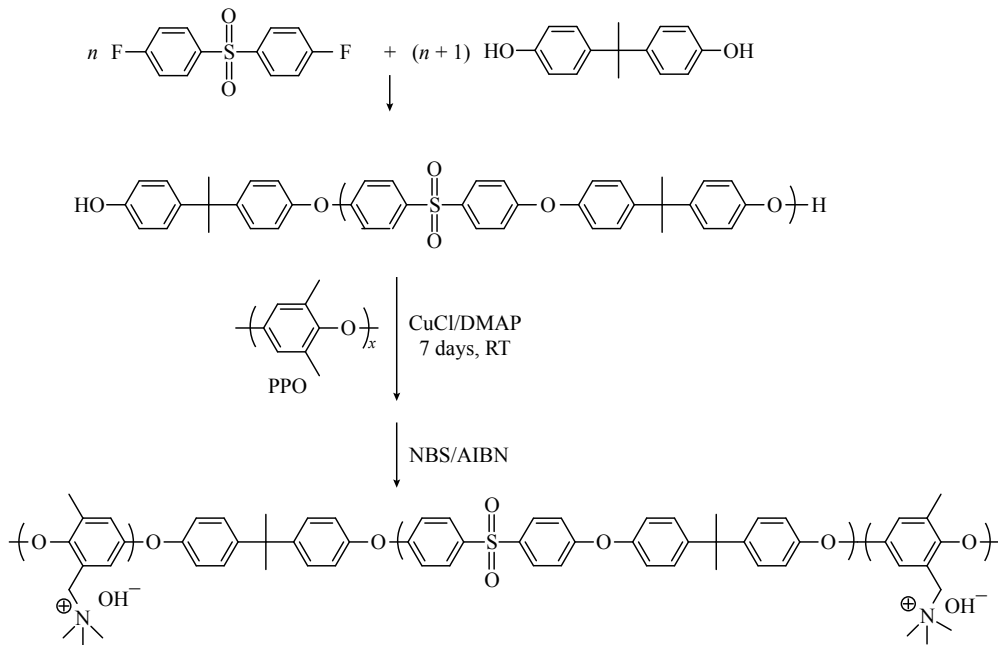


Fig. 5 Synthesis of ABA triblock copolymers by Bai *et al.* (Adapted with permission from Ref.[29]; Copyright (2014) The Royal Society of Chemistry)

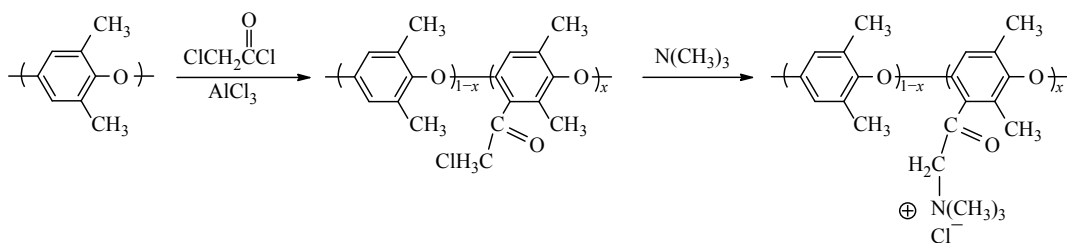


Fig. 6 Synthesis of chloroacetylation of PPO by Xu *et al.* (Adapted with permission from Ref.[3]; Copyright (2006) Elsevier)

将预季铵化单体通过一步反应接枝到PPO主链, 制备了一系列基于BPPO的不同侧链阴离子交换膜. 随着侧链上功能基团密度的提高, 氢氧根电导率实现了质的飞跃, 这与在原子力显微镜下观测到的明显相分离形貌有关.

原子转移自由基聚合(ATRP)构建侧链型AEM. 过高的功能基团密度会引起膜过分的溶胀, 破坏其机械性能. 基于这方面考虑, 我们通过原子转移自由基聚合(ATRP)合成了一种低接枝密度、高接枝长度型的阴膜, 该结构在氢氧根离子传导、耐碱稳定性方面有很大提升^[19].

金属催化偶联法构建侧链型AEM. 除了传统的自由基聚合合成法, 我们也开发了其他环境友好、简单温和的合成路线. 通过经典的Suzuki-Miyaura偶联反应^[20], 在四三苯基磷钯的催化下, 与硼试剂反应将侧链成功引入. 该路线反应条件安全温和, 并且也适用于其他的聚合物主链

和碱性功能基团, 为合成碱稳定性好的阴离子交换膜提供了新的思路.

维蒂希反应法构建侧链AEM. 为了避免引入侧长链中催化剂的使用. 我们又通过一步Wittig反应合成含不同长度侧链的PPO阴离子交换膜^[13]. 该反应不需使用贵金属催化剂且反应条件非常温和, 得到的膜也表现出良好的抗溶胀、耐碱性以及氢氧根电导率.

点击反应构建侧链AEM. 由于点击化学具有反应效率高、反应条件温和、对官能团容忍度高的优点. 我们组也将炔丙基和叠氮的反应应用到侧链型阴膜的合成中^[9]. 通过调节炔丙基溴化季铵盐的初始投料可以精确控制最终聚合物的离子交换容量(IEC). 该膜具有高氢氧根电导和尺寸稳定性.

1.1.3 PPO阴膜中碱性功能基团的耐碱性研究

季铵基团是最常见的用于阴离子交换膜的碱

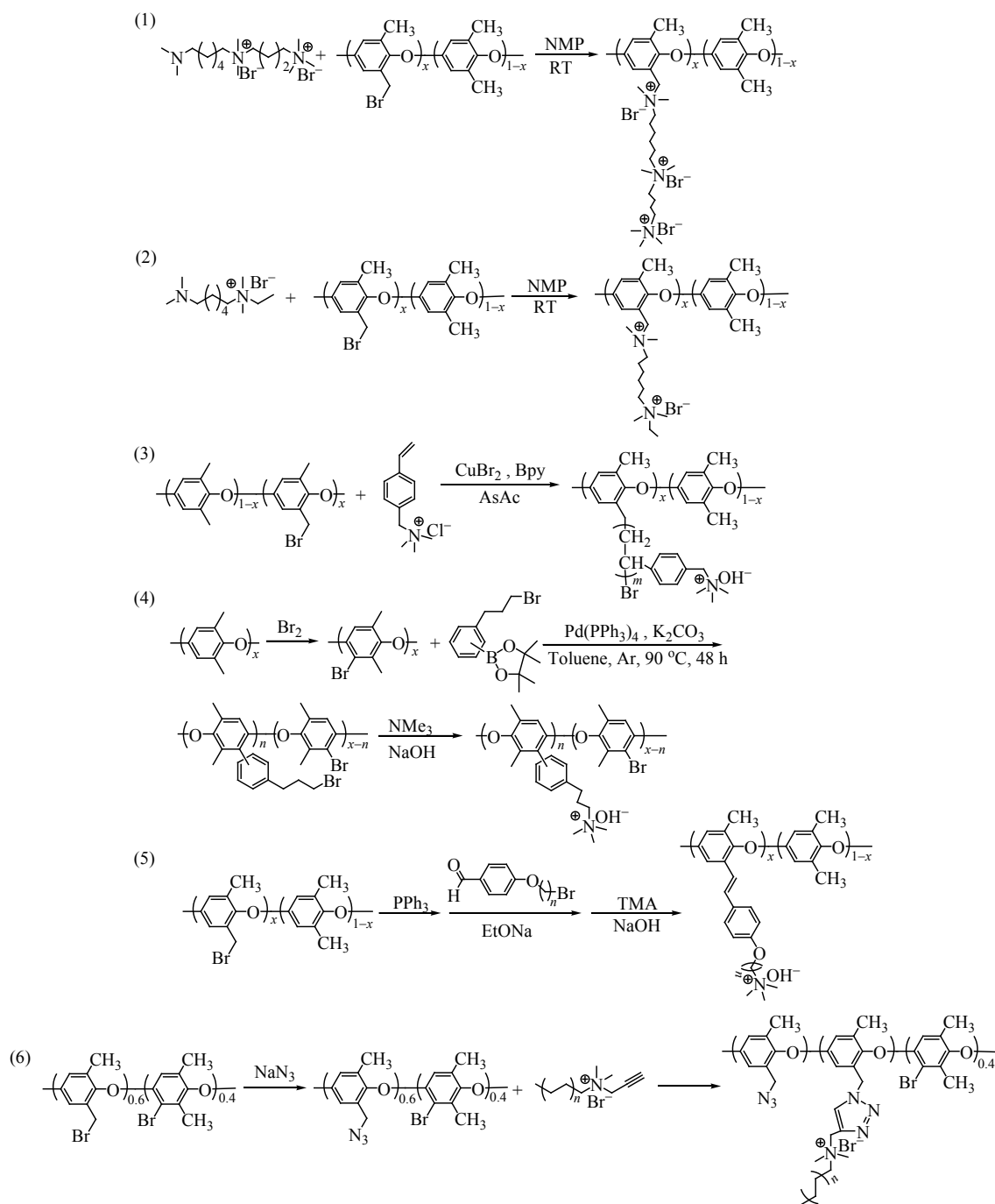


Fig. 7 Schemes of several routes applied in AEMs: (1), (2) Pre-quaternized monomers grafting method; (3) ATRP grafting method; (4) Suzuki-Miyaura coupling method; (5) Wittig reaction grafting method; (6) Click reaction method

性功能基团, 但其耐碱性较差, 并不适合在燃料电池中应用. 因此, 寻找其他耐碱性强的功能基团非常重要^[30-42](图8).

基于氮、磷元素的功能基团有很多种, 包括胍基、氮杂环类、吡啶类等. 为了探究这些功能基团能否适用于燃料电池, 我们首先合成了五甲基胍, 再与BPPO反应, 制备了胍型AEMs^[34]. 所得膜室温电导率高达71 mS/cm, 同时也表现出极

高的耐碱性能. 在1 mol/L的NaOH溶液(25 °C)下浸泡8天, 性能基本没有下降. 然而, 基于氮杂环^[32, 36, 37, 39]的碱性功能基团以及吡啶^[33, 35]碱性功能基团, 其性能相比于传统的季铵基团, 没有表现出优势. 普通的季磷碱性功能基团^[38]的耐碱性能非常差. 然而只要将三甲氧基苯取代原先季磷上的甲基^[31, 41], 就可以大幅提高其耐碱性, 制备出来的膜具有很好的氢氧根传导能力.

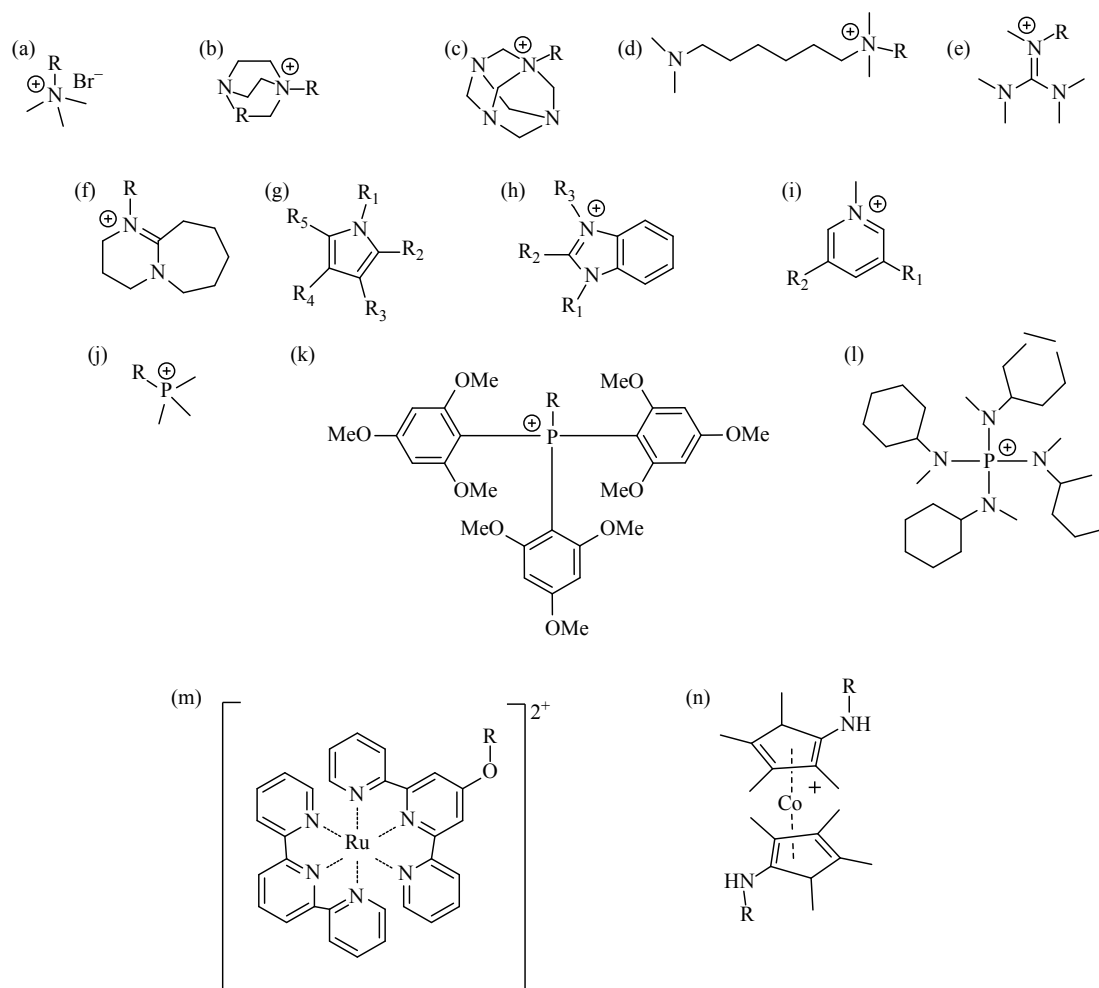


Fig. 8 Common alkaline functional groups applied in AEMs (Reprinted with permission from Ref.[17]; Copyright (2017) Elsevier)

跳出传统的氮磷有机功能团, Hickner等^[42]开发了基于钌金属的功能基团, 并将其引入燃料电池阴膜. 一个钌金属上带有2个正电荷, 可以提高离子基团密度. 然而其电导率并不是很高, 可能是因为钌周围的氢氧根不容易解离^[30]. 此外也没有表现出极高的耐碱性. Didier等^[40]开发了基于钴的功能基团. 钴的外层电子结构符合18电子的组成, 理应具有更好的稳定性, 目前其研究仍在进行中.

目前基团的耐碱性测试还没有统一的标准, 研究者们^[43]通常采用的办法是将相应的AEMs浸泡在不同浓度的高温氢氧化钠溶液中, 测试一段时间后膜的离子交换容量(IEC)、电导率等性能的下降情况来评估功能基团的降解. 这些方法都是从宏观性能上来表征AEMs的功能基团降解程度, 其缺陷在于很难从机理上说明聚合物的降解

过程, 不利于设计强耐碱性的AEMs^[44]. 目前, 更多的研究者们^[45-47]试图通过核磁来深入探究碱性功能基团的降解机理与降解程度. Nuñez等^[44]针对季铵基团的降解提出了亲核取代、霍夫曼消除、重排、1,4消除等机理, 但在实验层面上仅观测到了前两者. Meek等^[48]通过测试相应的小分子的耐碱性, 将所得到的结论扩大到聚合物结构中. 这种方法可以解决大部分聚合物在泡碱后可能产生的不溶问题, 但忽略了不同的聚合物骨架对于整体耐碱性的影响.

1.2 PPO阴膜结构与性能

高燃料电池性能的阴离子交换膜需要具备高电导率, 优良的机械性能和碱稳定性. 而这些性能是由膜材料的结构决定的. 探究材料的构效关系并设计面向燃料电池应用的高性能阴膜是最为关键的科学问题. 这里将讨论电导率、机械性

能、碱稳定性和燃料电池性能与阴膜结构的关系(表1).

1.2.1 氢氧根型电导率

与阳膜相比, 阴膜显著的劣势在于较低的电导率. 2010年, Zhuang等^[49]利用亲疏水相分离的结构成功地提升了阴膜的电导率. 当IEC = 1.18 mmol/g时, 30 °C的OH⁻电导为20 mS/cm. 但是这个电导率与阳膜的质子电导率相比依然相差甚远. 构建嵌段共聚物可以进一步提升相分离程度^[50], 但合成难度限制了其规模化生产^[51]. 相比之下接枝型聚合物更具潜力, 我们设计合成了具有功能基团侧链的梳形聚合物BPPO-g-QVBC^[52], 在20 °C时的OH⁻电导可以达到39 mS/cm. 2014年Hickner等^[25]也发表了梳形聚合物阴膜的工作, 但是由于每个侧链只有一个功能基团, 所以IEC = 2.75 mmol/g时, 25 °C的OH⁻电导仅有21 mS/cm. 而我们^[10, 12]设计合成的侧链有多个功能基团的阴膜, 在25 °C下IEC为2.1 mmol/g OH⁻电导最高可达69 mS/cm.

此外, 侧链的长度也可以调节氢氧根电导率的大小, 我们基于Wittig反应构造的阴离子膜QPPO-SC6在IEC = 0.87 mmol/g时, 80 °C的

OH⁻电导可以达到99.5 mS/cm^[13]. 我们还发现通过增加功能基团尺寸的方法, 阻碍聚合物结构的紧密堆积, 也可以提升氢氧根电导率. 采用Prato反应和Menshutkin反应, 将C₆₀引入PPO阴离子膜^[21]. 室温OH⁻电导率可以高达86 mS/cm, 80 °C下, 高达182 mS/cm. 这一结果为阴膜电导率提升提供了新的研究思路.

1.2.2 阴膜机械性能

阴膜的机械性能对于膜电极组装尤为重要^[53]. 交联虽然是提高机械性能的常用方法, 但是普通的交联网络结构很可能会降低功能基团的数量从而使电导率降低^[54], 所以我们采用大分子交联剂在聚合过程中进行交联^[16], 功能基团的数量不会降低且交联后的阴膜拉伸强度从35.9 MPa提高到53.1 MPa. 此外, 我们通过向PPO聚合物侧链中引入双键进行交联^[12]也得到了机械性能好的阴膜, 拉伸强度可达23.1 MPa. 由于普通交联后的阴膜不能再溶解, 做不到进行回收再利用, 为了解决这个问题, 我们制备了可逆交联的阴膜^[55] RC-QPPO(图9), 在拉伸强度可达23.14 MPa的同时还可以进行回收利用. 值得一提的是, 常用的聚苯乙烯类阴膜的机械性能只有14.3 MPa. 因

Table 1 The comparisons of all kinds of AEMs based on PPO

Name	Ion exchange capacity (IEC) (mmol/g)	Hydroxyl conductivity (mS/cm)	Temperature (°C)	Water content (%)	Mechanical strength (MPa)	Ref.
TQAPPO	2.1	69	25	19	—	[10]
BPPO-MPC60	0.62	182	80	3.65	—	[21]
QPPO-SC6	0.87	99.5	80	8.37	12.0	[13]
B-g-Q-2	2.10	78.0	60	74.7	14.28	[52]
PPO-g-QVBC	1.36	57	60	20.4	24.1	[19]
CBQAPPO	2.4	88.7	80	26.5	14.4	[12]
TA-14C-1.21	1.21	52.8	80	8.6	23.1	[9]
ANM-22-100	1.67	51.3	60	22.	—	[59]
M-5	2.40	70	60	84	—	[18]
RC-QPPO	2.13	42.0	80	70.0	23.14	[57]
Cr-PPO-g-Q	2.48	48	30	34.5	31.2	[16]
BIm-PPO-0.54	2.21	37	25	32	22.9	[14]
BPPO-PDn-QDx	1.63	—	25	25.59	8.5	[9]
BPPO-VBN	1.75	—	30	38.81	10.76	[60]
gQAPPO	1.43	20.52	30	31.26	—	[61]
NVC-50	0.61	19.84	20	18.36	—	[62]
DIm-PPO-0.54	2.80	37	20	136.7	10.1	[22]
MDPA-4	1.62	28.35	30	41.1	36.86	[63]

此, PPO类阴膜的机械性能占据绝对的优势.

1.2.3 阴膜耐碱性

由于阴离子交换膜燃料电池在强碱环境中工作, 所以膜的耐碱性对燃料电池长时间稳定工作非常重要^[56], 膜在碱液中的稳定性主要由功能基团和主链的稳定性决定的. 其中功能基团的选择已经在2.1.3节中详细介绍. 而主链在碱液中的降解很大程度上是由功能基团上所带电荷诱导的. 我们所制备的侧链型系列阴膜^[12]由于将功能基团和主链通过侧长链隔开, 降低了电荷对主链的影响, 因此膜稳定性得到了进一步提升, 比如CBQAPPO在碱性环境下480 h后保留了66.3%的电导率. Cr-PPO-g-Q115在相同条件下电导率可以保留62.5%^[16].

1.2.4 燃料电池性能

2012年我们测试了咪唑类阴膜的燃料电池性能^[18], 在60 °C时的功率密度为30 mW/cm², 而报道过的咪唑类的阴膜^[56]在相同条件下的能量密度

仅为16 mW/cm², 而后续与咪唑相关的工作中将这一数据又提升到56 mW/cm²^[14], 并证明了能量密度与IEC和电导密切相关, 电导越高, 功率密度越大, 但过高的电导又容易导致过多的水溶胀, 从而降低机械强度. 因此交联对阴膜的燃料电池性能意义重大, 比如可逆交联阴膜^[57]能量密度可以达到150 mW/cm², 与报道过的聚醚砜类^[49]和聚芳醚类阴膜^[58]的能量密度均相差不多, 证明了基于PPO类的阴膜在燃料电池方面也有着良好的应用前景.

2 PPO质子交换膜

作为质子交换膜燃料电池的重要组成部分, 质子交换膜(PEM, proton exchange membrane)近年来吸引了广泛的关注. 目前商业化的质子交换膜主要是Nafion系列的全氟磺酸膜, 其优点在于质子传导率高、化学稳定性好、机械性能强, 但是Nafion膜的甲醇渗透率较高, 90 °C以上性能明

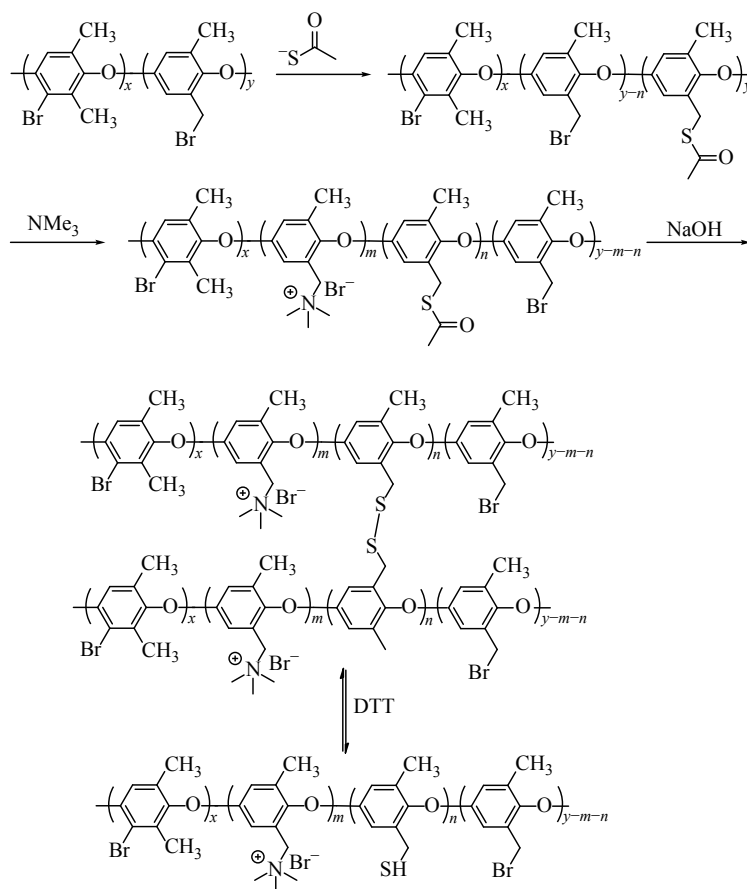


Fig. 9 Scheme of recyclable cross-linked AEM (Adopted with permission from Ref.[57]; Copyright (2017) Elsevier)

显下降, 而且价格昂贵, 不便于大规模应用. 因此急需开发高温下化学稳定性好、质子传导率高、合成途径简单、价格低廉的质子传导膜. PPO类阳离子交换膜是替代Nafion的候选之一.

2.1 磺化反应制备PPO质子交换膜

磺化聚苯醚是由PPO苯环上直接磺化制备的, 磺化试剂一般采用氯磺酸、浓硫酸或发烟硫酸(图10). Huang等^[64]先制备一定浓度的PPO氯仿溶液, 再向溶液中加入氯磺酸, 室温下即可制备SPPO, 可通过控制反应温度和反应物摩尔比来控制产物的磺化度, 但受到SPPO在氯仿中溶解度的限制^[65], 所制备的SPPO磺化度很难高于40%. Fu等^[66]将PPO粉末直接加入98%的H₂SO₄溶液中, 室温下搅拌, 过滤, 制备SPPO, 可通过控制反应时间来控制磺化度, 但总体来说由该方法制备的SPPO磺化度较低, 最高磺化度只有9.5%, 其主要原因在于磺化反应只在PPO粉末和硫酸的接触面上发生, 非均相反应阻碍了PPO的高度磺化. 值得注意的是, 当使用氯磺酸作为磺化试剂时, 溶剂氯仿中含有的微量水和乙醇也可与氯磺酸发生反应放出大量的热, 所以应在反应

前先用氯磺酸除去水和乙醇, 再将PPO溶于处理好的氯仿溶液中. 磺化反应是一个剧烈放热的反应. 对于该反应的机理和动力学研究较少. 一般认为, 20 °C下该反应的逆反应速率非常慢, 磺化速率和聚苯醚重复单元数以及氯磺酸的浓度有关.

2.2 傅克反应制备PPO阳膜

除了磺化法制备SPPO阳膜, 也可以通过傅克反应制备PPO阳膜, 该方法可以方便地在PPO主链上引入烷基、酰基或酰胺基, 所引入基团的链长可通过使用不同试剂来调节. Mahajan等^[67]通过傅克反应成功地用异氰酸酯和硝基苯在甲基邻位引入酰氨基(图11), 酰氨基的引入使得该产物可以被进一步衍变成PPO羧酸盐, 为PPO的改性提供了新的思路.

2.3 PPO质子交换膜的结构与性能

2.3.1 质子传导率

SPPO的电导率受磺化度的影响, 磺化度越高, SPPO的电导率越高, Wu等^[68]指出, 在相同的条件下, 提高氯磺酸的浓度和延长反应时间, 均可提高PPO磺化度, 进而提高质子传导率. 当氯磺酸浓度为10% (V/V)时, 磺化度为3.4%,

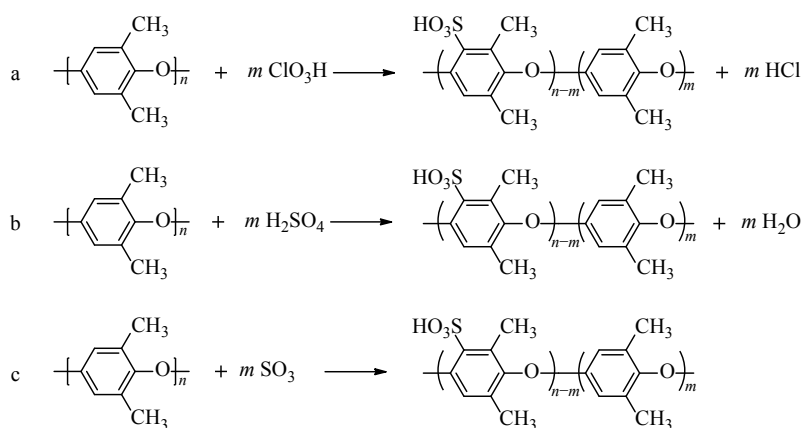


Fig. 10 Preparing PPO PEMs with different sulfonation reagents: chlorosulfonic acid (a); concentrated sulfuric acid (b) and fuming sulfuric acid (c)

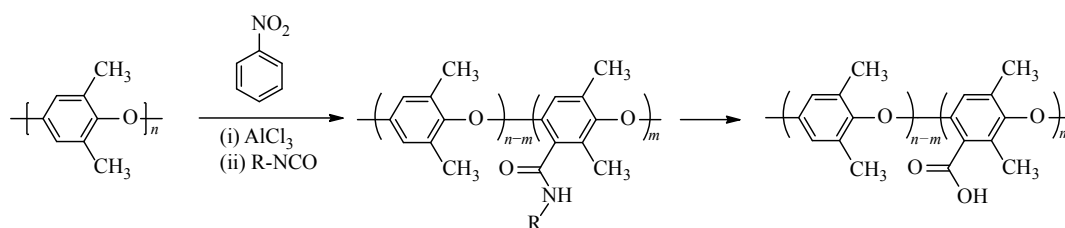


Fig. 11 Preparation of PPO PEMs by Friedel-Crafts reaction (Reprinted with permission from Ref.[67]; Copyright (1988) Springer)

50 °C下质子传导率只有6.2 mS/cm, 而将氯磺酸浓度提高至30%时, 磺化度对应地提高到28%, 50 °C下质子传导率达到81.9 mS/cm; 将反应时间由1 h增加至12 h, 室温下SPPO的质子传导率可由38.5 mS/cm提高到175.3 mS/cm.

SPPO的电导率还受外力拉伸和湿度的影响. Li等^[69]报道了在玻璃化转变温度下利用加热和拉伸的方法来提SPPO的质子传导率, 对于40.1%磺化度(DS, degree of sulfonation)的SPPO, 通过加热拉伸可以使其质子传导率由10 mS/cm提高至100 mS/cm, 加热拉伸可以使亲水的磺酸离子基团沿着拉伸的方向有序排列, 形成相对贯通快速的离子通道. 同时该文章还指出, 提高相对湿度(RH, relative humidity)也可以明显提高SPPO膜的质子传导率.

无机酸的加入也可以提高质子传导率. Guan等^[70]在SPPO的NMP溶液中加入磷硅酸盐, 随着磷硅酸盐含量的增加, 所得对应离子膜的质子传导率相应增加, 最高可达216 mS/cm, 其原因一方面在于磷硅酸盐纳米粒子周围的水分子充当了局部质子传导的通道, 水分子和溶胶的—O—和—OH不断地形成和断裂氢键, 为局部质子跳跃提供了更多的机会; 另一方面在于磺酸基团和磷酸不断反应产生更多的离域质子, 增加了质子的迁移率.

2.3.2 机械性能

SPPO在燃料电池中需要组装成膜电极, 这对SPPO膜的机械性能提出了一定要求. 稳定的机械性能可以使膜更方便地保存、运输, 保障燃料电池长期平稳地运行. 无溶剂法制膜可以显著提高质子膜的力学性能, Moon等^[71]将聚合物直接溶解在单体中, 采用原位聚合的方法制备了质子膜(图12), 此方法的优点在于无溶剂, 制备的膜质子传导率高, 机械性能稳定, 可以方便地控制膜的形状和大小. 以BPPO-ST-DVB膜为例, 将BPPO溶解于苯乙烯(styrene, ST), 二乙烯基苯(divinylbenzene, DVB)和过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide, BPO)的混合溶液中, 溶液涂覆成膜, 加热聚合, 室温下将氯磺酸与混合溶液按照体积比1:199混合进行磺化处理, 所得质子膜的拉伸强度为32.9 MPa, 伸长率可达63%, 而相同测试条件下Nafion 117膜拉伸强度只有6.61 MPa, 伸长率只有36%.

2.3.3 阻醇性能

阻醇性能是衡量质子膜的一个很重要的指标, 如果阻醇性能不够好, 那么燃料的泄露就会非常严重, 这也是Nafion膜目前面临的主要问题.

预交联法提高阻醇性能. Wu等^[68]将溴化聚苯醚(BPPO)基膜先加热交联, 再浸没在氯磺酸和浓硫酸中磺化, 制备了一系列质子膜, 通过调节基

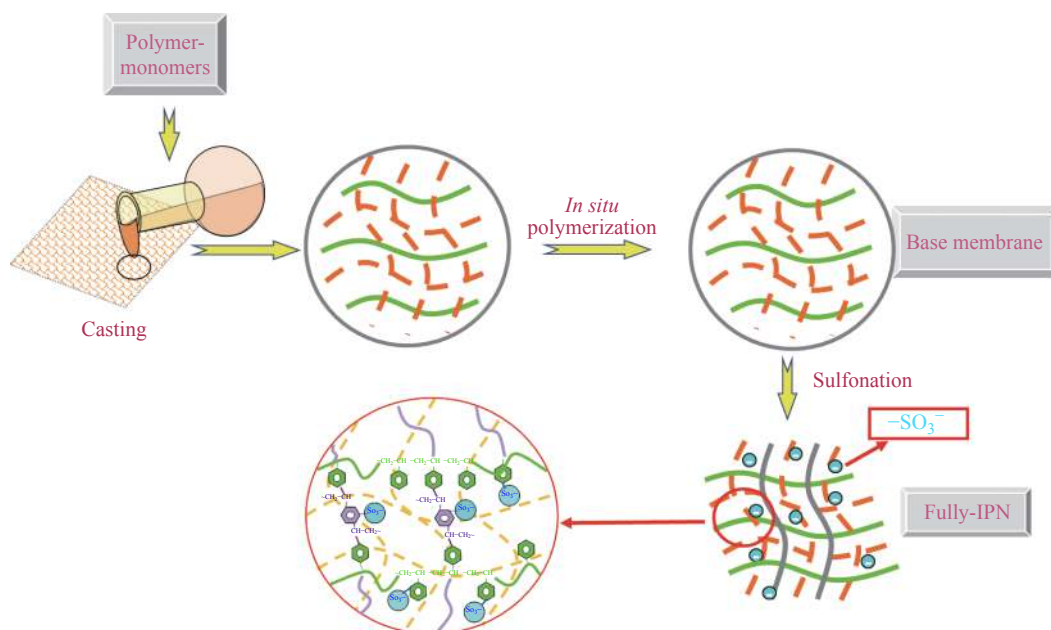


Fig. 12 Schematic of the solvent free strategy to prepare PPO PEM

膜的溴化度和磺化条件, 可使质子膜甲醇渗透率降低到 $2.64 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 特征因子 Φ 达到Nafion 117的30倍. 此外通过加热SPPO均质膜也可以直接形成共价交联结构^[72], 交联后的膜较交联前, 溶胀现象得到极大改善, 甲醇渗透率可降至Nafion 117的1/10.

共混法提高阻醇性能. Jung等^[73]将磺化聚苯乙烯(PS)和SPPO共混涂覆成膜, 随着SPPO含量的增加, 共混膜的甲醇渗透率呈现先升后降的趋势, 最低可达 $5.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. 共混通常可以降低溶胀, 但混合物的异质结构中存在纳米尺度的相分离, 会导致局部聚合物链迁移率降低.

2.3.4 燃料电池性能

SPPO成本低廉, 稳定性好, 具备较高的离子交换容量和质子传导率, 是理想的质子膜材料, 已在实验室规模应用, 并通过结构改性获得了性能的逐步提升, 同时应用体系也逐渐在扩展. Wu等^[72]通过加热SPPO均质膜形成的共价交联膜, 最大功率密度可达 $893 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 而Nafion 112的功率密度只有 $602 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Moon等^[74]将热交联处理的BPPO静电纺丝膜浸渍在SPPO溶液中制备了一种复合膜, 用交联的BPPO增强SPPO的水解稳定性, 提升其电导率和IEC, 该复合膜在 0.6 V 的电压下, 功率密度最高达到 $816 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 较Nafion 112提升140%.

我们通过逐层沉积法制备了一种三明治型结构的阳离子膜^[75], 利用SPPO和BPPO的界面作用形成的局部混合来促进质子和水在BPPO层的传导, 三明治型的结构保水率更高, 能够在较低湿度下为质子传导提供水通道, DMFC(直接甲醇燃料电池)测试结果表明, 此种膜可在保持质子传导

的同时将甲醇渗透率降至SPPO膜的40%, 功率密度达到 $62.34 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

3 PPO杂化膜

上文所提到的基于PPO的阴离子交换膜大部分会面临由高功能化程度带来的机械强度下降的问题. 因此, 我们设计在PPO中引入无机材料来提高膜的整体机械性能^[76-81]. 无机材料具有机械强度高、耐热、耐溶剂等优点, 作为增强相分布在有机膜中. 通过充分利用两组分的协同效应, 最大化地增强离子膜的性能. 有机无机共混膜在燃料电池、电化学分析与传感、电膜分离、扩散渗析等领域都有着广阔的应用前景. 目前, 制备有机无机共混膜的方法有: 物理掺杂、溶胶-凝胶法、原位聚合、插层法、分子自组装等(图13), 前2种较为常用^[82]. 物理掺杂最为简单, 直接将无机材料加入聚合物中即可, 但存在分散不均匀、无机颗粒易团聚的缺点. 溶胶-凝胶法则是先将聚合物前体溶解完全, 通过水解、缩合反应最终干燥成膜, 具有反应温和、操作简便、成膜均匀的优点.

3.1 物理掺杂法

我们通过简单的物理掺杂合成了高氢氧根电导、强耐碱性的新型阴离子交换膜^[83], 通过将阳离子金属有机框架(MOF)嵌入多孔BPPO膜中, 并在其上下表面均复合上聚乙烯醇膜(PVA), 成功制备了一种可用于燃料电池的三层复合膜(图14). MOF嵌在多孔BPPO基质中作为氢氧根离子的传输通道, PVA层则可以有效地阻挡如甲醇分子等燃料的渗透. 由于这种膜不同于传统的阴离子交换膜通过碱性功能基团来实现离子传导, 故不存

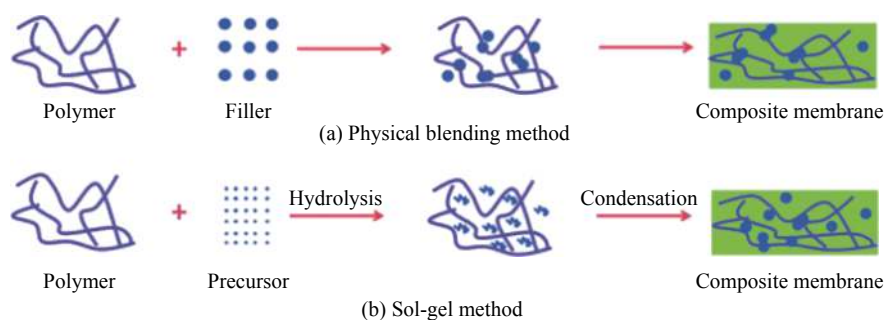


Fig. 13 Schemes of two common methods for organic-inorganic hybrid membranes (Reprinted with permission from Ref.[82]; Copyright (2013) The Royal Society of Chemistry)

在功能基团的降解问题, 具有很强的碱稳定性.

我们也将氧化石墨烯(GO)纳米片插入咪唑基团修饰的BPPO中^[84], 成功制备了“三相膜”(图15). GO层作为辅助相, 与咪唑基团之间存在氢键作用, 所构建的相互贯穿的氢键网络有效地促进了质子传输速率. 特别地, GO也被发现对亚铁离子有较高的捕获能力.

3.2 有机-无机杂化法

我们通过溶胶-凝胶法合成BPPO-SiO₂杂化膜, 选择不同的有机硅烷水解后作为交联剂连接

BPPO^[85](图16). 这种方法非常简便, 可选择的有机硅烷偶联剂也很丰富, 通过控制硅烷的投料可以准确控制最终AEMs的交联度. 这种杂化膜在燃料电池以及带电的大分子的吸附分离方面有着巨大的前景. 我们将氯甲基苯乙烯(VBC)与 γ -甲基丙烯酸三甲氧基硅烷(γ -MPS)的共聚物作为交联剂, 与SPPO通过溶胶-凝胶反应制备杂化膜^[86](图17). 这种仿生多硅共聚物交联剂的结构类似于爬山虎等攀爬植物, 同时具有柔性主链(类似攀爬植物的主干)、众多交联位点(类似攀爬植物的触

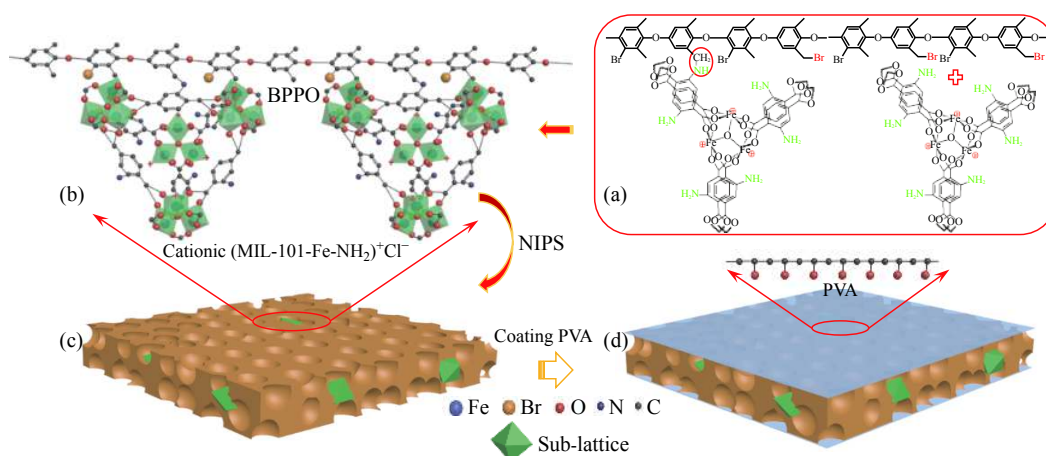


Fig. 14 Scheme of cationic MOFs embedding in pc-MBPPO membranes (Reprinted with permission from Ref.[83]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)

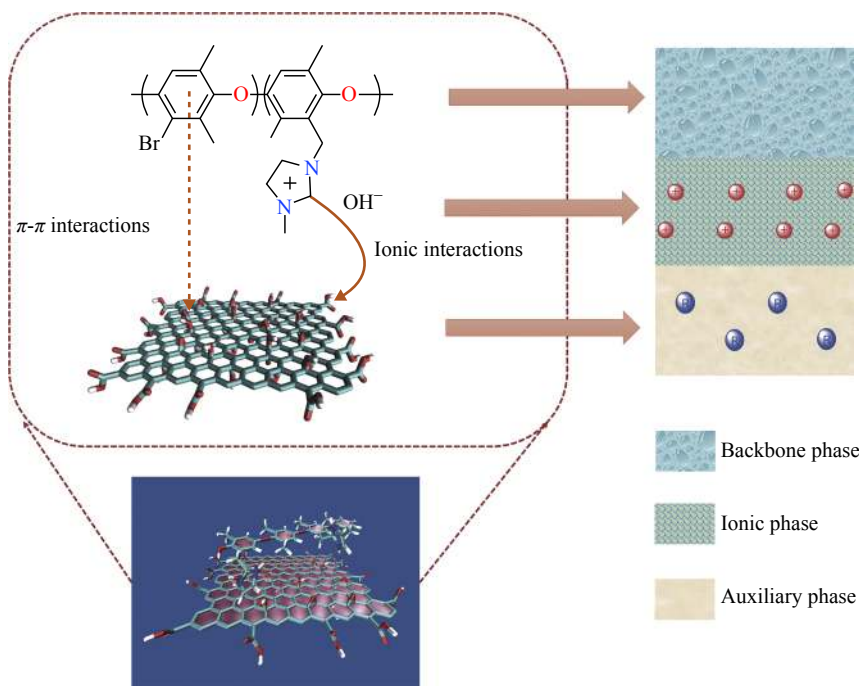


Fig. 15 Schematic procedure to synthesize the “three-phase” AEMs containing GO sheets (Reprinted with permission from Ref.[84]; Copyright (2016) Elsevier)

手)和众多功能基团(类似攀爬植物的果实)的结构,在性能上较之普通的多硅交联剂制备的杂化膜有明显的优势.多硅共聚物交联剂相比于小分子硅烷交联剂来说,引入了有机链部分,因此可以提高整个膜的均一性,尽可能避免有机、无机相分离.同时存在着更多的交联位点,使得交联后的膜更加致密,提高膜的稳定性.实验证明,这种膜在233 °C才发生降解,显示出了优异的热

稳定性和机械性能.

4 总结与展望

本文综述了基于PPO离子交换膜中的结构设计、制备以及性能等方面的研究进展,PPO作为在离子膜中使用最为广泛的聚合物主链之一,我们针对其亟待解决的问题和未来的发展方向作了展望.

在阳膜的发展中,我们主要以SPPO膜为

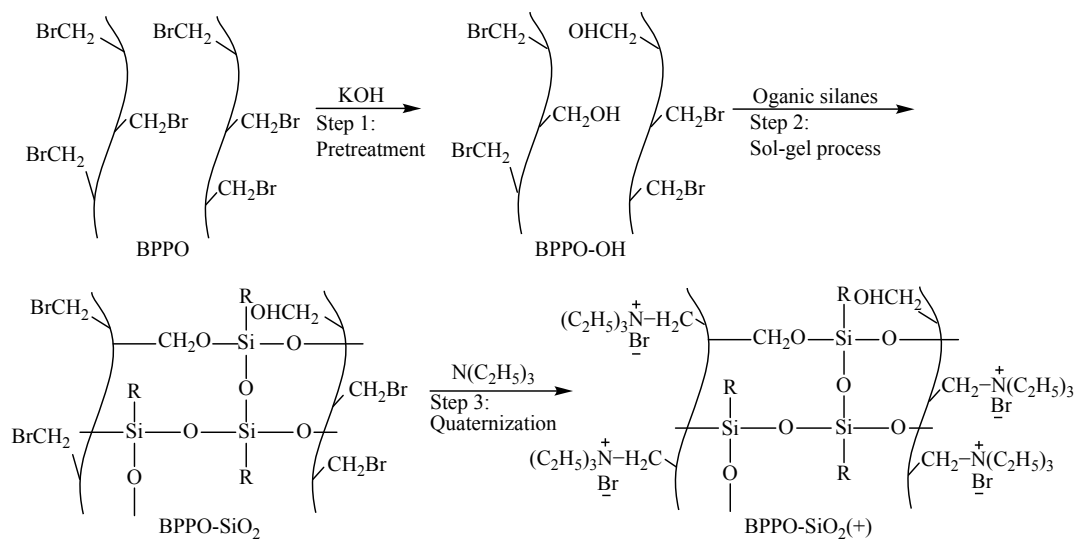


Fig. 16 Scheme of BPPO-SiO₂ hybrid membranes by sol-gel method (Reprinted with permission from Ref.[85]; Copyright (2010) Elsevier)

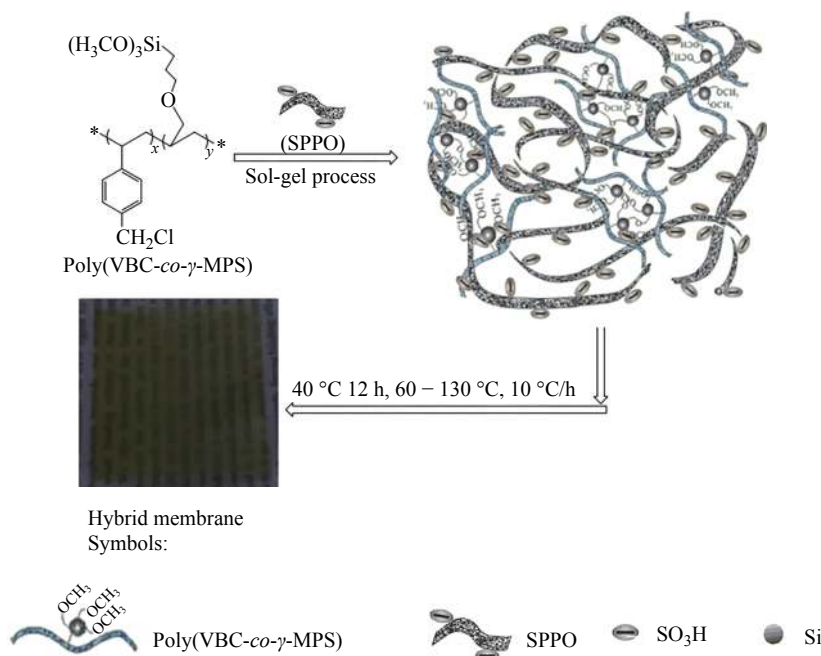


Fig. 17 Scheme of sol-gel method applied in SPPO (Reprinted with permission from Ref.[86]; Copyright (2011) Elsevier)

主, 并采取了交联和掺杂等方法对PPO膜进行改性以优化其性能. 从而提高SPPO阳膜的IEC并降低其溶胀率及甲醇渗透率, 获得了较好的燃料电池性能. 但是与商业化的阳膜Nafion相比, 各方面的性能依然存在着一定差距, 比如Nafion除了高电导外还具有非常稳定且耐化学腐蚀的优点. 但是同时Nafion也有着一些缺点, 比如阻醇性能差. 而阻醇性能是衡量质子膜的一个重要的标准, 如果阻醇性能差会导致燃料泄漏从而降低燃料电池性能, 所以我们组通过预交联法和共混法来解决SPPO的这个问题, 所以不管是Nafion膜的优点还是缺点, 我们都需要关注并用更大的研究投入, 争取在优点上赶超Nafion同时对其缺点进行改良. 有Nafion阳膜这个目标甚至对阴膜的发展也有着很大的激励作用. 在阴膜的发展中, 我们从单一的季胺化发展为使用离子传输效率更高的其他类型功能基团例如咪唑对其进行功能化; 为了得到亲疏水的相分离结构, 促进离子传输的能力, 我们设计了一系列侧链型的阴膜, 在疏水的聚合物主链上引入带有功能基团的亲水型侧链, 从而得到我们想要得到的亲疏水相分离的形貌, 促进离

子传输, 提高电导率; 为了提升机械性能, 我们采取多种交联的手段使其更加坚固, 但是交联的同时会带来一些不可再溶解的问题, 所以为了解决交联膜不可回收的问题, 我们引入二硫键, 设计了可逆交联的阴膜, 为交联型阴膜的发展提供了新的研究方向. 通过多方面的努力, 我们在基于PPO的阴膜研究中取得了较好的研究进展和研究成果, 但是同时还存在着一些问题, 比如燃料电池性能方面还需继续提升.

目前我国对于离子交换膜的研究发展势头很猛, 空间很大. 离子交换膜也广泛应用于化学工业、环境工程和生物技术等领域, 并在这些领域中起到不可替代的作用. 当前, 国家对环保愈加重视, 高盐废水零排放、煤化工废水零排放、烟气零排放、燃料电池等是国家所期待的, 也是当前化工、环保工作者的重要任务. PPO离子膜由于其在性能方面相比于其他聚合物离子膜具有较多的优势, 在离子交换膜的应用上面存在着广泛的应用前景, 因此对于PPO离子膜坚持不懈的研究非常有必要.



作者简介: 杨正金, 男, 1988年出生, 现任中国科学技术大学化学材料学院特聘副研究员. 2009和2014年分别获北京化工大学学士和清华大学博士学位, 之后先后在中国科学技术大学和哈佛大学做博士后研究. 2017年8月加入中国科学技术大学. 主要研究方向为多孔有机聚合物膜材料, 有机液流电池及隔膜研究, 离子膜限域传递效应研究, 曾获北京市优秀博士毕业生, 北京膜学会杰出青年成果奖.



作者简介: 徐铜文, 男, 1967年出生, 1989年和1992年分别获合肥工业大学学士和硕士学位, 1995年获天津大学博士学位, 1997年南开大学博士后出站加入中国科技大学工作至今, 期间先后在东京大学、东京工业大学、韩国光州科技研究所访问交流, 目前为中国科学技术大学二级教授、博士生导师、教育部“长江学者”特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者, 国家百千万人才工程入选者, 英国皇家化学会会士, 中国膜工业协会电驱动膜专委会主任, 《Journal of Membrane Science》等10余种国际英文期刊的编委/编辑及《化工学报》等4种国内核心期刊编委. 在Adv Mater, Angew Chem Int, JACS, AIChE J等期刊发表论文400余篇(本领域TOP期刊J Membrane Sci 120篇), 出版中文专著2部, 主编英文专著3部, 受邀撰写中英文专著有关章节20余章. 申请发明专利62项(58项授权), 部分成果已经推广应用. 课题组已培养研究生和博士后120余名.

REFERENCES

- 1 Hay A S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1962, 58(166): 581 – 591
- 2 Xu T, Liu Z, Yang W. *J Membr Sci*, 2005, 249(1-2): 183 – 191
- 3 Zhang L, Xu T, Lin Z. *J Membr Sci*, 2006, 281(1-2): 491 – 499
- 4 Xu T, Liu Z, Li Y, Yang W. *J Membr Sci*, 2008, 320(1-2): 232 – 239
- 5 Wu L, Xu T, Yang W. *J Membr Sci*, 2006, 286(1-2): 185 – 192
- 6 Wu L, Xu T, Wu D, Zheng X. *J Membr Sci*, 2008, 310(1-2): 577 – 585
- 7 Wu L, Xu T. *J Membr Sci*, 2008, 322(2): 286 – 292
- 8 Ge Q, Ning Y, Wu L, Ge L, Liu X, Yang Z, Xu T. *J Membr Sci*, 2016, 518: 263 – 272
- 9 Ge Q, Ran J, Miao J, Yang Z, Xu T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(51): 28545 – 28553
- 10 He Y, Pan J, Wu L, Zhu Y, Ge X, Ran J, Yang Z, Xu T. *Sci Rep*, 2015, 5: 13417
- 11 He Y, Si J, Wu L, Chen S, Zhu Y, Pan J, Ge X, Yang Z, Xu T. *J Membr Sci*, 2016, 515: 189 – 195
- 12 He Y, Wu L, Pan J, Zhu Y, Ge X, Yang Z, Ran J, Xu T. *J Membr Sci*, 2016, 504: 47 – 54
- 13 Hou J, Wang X, Liu Y, Ge Q, Yang Z, Wu L, Xu T. *J Membr Sci*, 2016, 518: 282 – 288
- 14 Lin X, Liang X, Poynton S D, Varcoe J R, Ong A L, Ran J, Li Y, Li C, Xu T. *J Membr Sci*, 2013, 443: 193 – 200
- 15 Ran J, Wang N, You X, Wu C, Li Q, Gong M, Xu T. *J Hazard Mater*, 2012, 241-242: 63 – 72
- 16 Ran J, Wu L, Ge Q, Chen Y, Xu T. *J Membr Sci*, 2014, 470: 229 – 236
- 17 Ran J, Wu L, He Y, Yang Z, Wang Y, Jiang C, Ge L, Erigene B, Xu T. *J Membr Sci*, 2017, 522: 267 – 291
- 18 Ran J, Wu L, Varcoe J R, Ong A L, Poynton S D, Xu T. *J Membr Sci*, 2012, 415-416: 242 – 249
- 19 Ran J, Wu L, Wei B, Chen Y, Xu T. *Sci Rep*, 2014, 4: 6486
- 20 Yang Z, Zhou J, Wang S, Hou J, Wu L, Xu T. *J Mater Chem A*, 2015, 3(29): 15015 – 15019
- 21 Yang Z, Liu Y, Guo R, Hou J, Wu L, Xu T. *Chem Commun (Camb)*, 2016, 52(13): 2788 – 2791
- 22 Lin X, Varcoe J R, Poynton S D, Liang X, Ong A L, Ran J, Li Y, Xu T. *J Mater Chem A*, 2013, 1(24): 7262 – 7269
- 23 Li N, Leng Y, Hickner M A, Wang C Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(27): 10124 – 10133
- 24 Li N, Yan T, Li Z, Thurn-Albrecht T, Binder W H. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(7): 7888 – 7892
- 25 Li N, Wang L, Hickner M. *Chem Commun (Camb)*, 2014, 50(31): 4092 – 4095
- 26 Lai A N, Wang L S, Lin C X, Zhuo Y Z, Zhang Q G, Zhu A M, Liu Q L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(15): 8284 – 8292
- 27 Park D Y, Kohl P A, Beckham H W. *J Phys Chem C*, 2013, 117(30): 15468 – 15477
- 28 Ye Y, Sharick S, Davis E M, Winey K I, Elabd Y A. *ACS Macro Lett*, 2013, 2(7): 575 – 580
- 29 Li Q, Liu L, Miao Q, Jin B, Bai R. *Polym Chem*, 2014, 5(7): 2208 – 2213
- 30 Disabb-Miller M L, Zha Y, DeCarlo A J, Pawar M, Tew G N, Hickner M A. *Macromolecules*, 2013, 46(23): 9279 – 9287
- 31 Gu S, Cai R, Yan Y. *Chem Commun (Camb)*, 2011, 47(10): 2856 – 2858
- 32 Katzfuß A, Gogel V, Jörissen L, Kerres J. *J Membr Sci*, 2013, 425-426: 131 – 140
- 33 Li Y, Xu T. *Sep Purif Technol*, 2008, 61(3): 430 – 435
- 34 Lin X, Wu L, Liu Y, Ong A L, Poynton S D, Varcoe J R, Xu T. *J Power Sources*, 2012, 217: 373 – 380
- 35 Matsuoka K, Chiba S, Iriyama Y, Abe T, Matsuoka M, Kikuchi K, Ogumi Z. *Thin Solid Films*, 2008, 516(10): 3309 – 3313
- 36 Maurya S, Shin S H, Kim M K, Yun S H, Moon S H. *J Membr Sci*, 2013, 443: 28 – 35
- 37 Pandey A K, Goswami A, Sen D, Mazumder S, Childs R F. *J Membr Sci*, 2003, 217(1-2): 117 – 130
- 38 Stokes K K, Orlicki J A, Beyer F L. *Polym Chem*, 2011, 2(1): 80 – 82
- 39 Wang X, Li M, Golding B T, Sadeghi M, Cao Y, Yu E H, Scott K. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 10022 – 10026
- 40 Wang Y, Rapakousiou A, Astruc D. *Macromolecules*, 2014, 47(12): 3767 – 3774
- 41 Yan X, Gu S, He G, Wu X, Zheng W, Ruan X. *J Membr Sci*, 2014, 466: 220 – 228
- 42 Zha Y, Disabb-Miller M L, Johnson Z D, Hickner M A, Tew G N. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(10): 4493 – 4496
- 43 Mohanty A D, Bae C. *J Mater Chem A*, 2014, 2(41): 17314 – 17320
- 44 Nuñez S A, Capparelli C, Hickner M A. *Chem Mater*, 2016, 28(8): 2589 – 2598

- 45 Marino M G, Kreuer K D. *ChemSusChem*, 2015, 8(3): 513 – 523
- 46 Meek K M, Nykaza J R, Elabd Y A. *Macromolecules*, 2016, 49(9): 3382 – 3394
- 47 Xu W, Zhao Y, Yuan Z, Li X, Zhang H, Vankelecom I F J. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(17): 2583 – 2589
- 48 Meek K M, Elabd Y A. *Macromolecules*, 2015, 48(19): 7071 – 7084
- 49 Pan J, Lu S, Li Y, Huang A, Zhuang L, Lu J. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(2): 312 – 319
- 50 Zhang X, Chen P, Shi Q, Li S, Gong F, Chen X, An Z. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(42): 26320 – 26332
- 51 Wu L, Zhang Z, Ran J, Zhou D, Li C, Xu T. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(14): 4870 – 4887
- 52 Ran J, Wu L, Xu T. *Polym Chem*, 2013, 4(17): 4612
- 53 Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. *J Membr Sci*, 2011, 377(1-2): 1 – 35
- 54 Bae B, Miyatake K, Watanabe M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1(6): 1279 – 1286
- 55 Lin B, Chu F, Ren Y, Jia B, Yuan N, Shang H, Feng T, Zhu Y, Ding J. *J Power Sources*, 2014, 266: 186 – 192
- 56 Zhang F, Zhang H, Qu C. *J Mater Chem*, 2011, 21(34): 12744
- 57 Hou J, Liu Y, Ge Q, Yang Z, Wu L, Xu T. *J Power Sources*, 2018, 375: 404 – 411
- 58 Lee K H, Cho D H, Kim Y M, Moon S J, Seong J G, Shin D W, Sohn J Y, Kim J F, Lee Y M. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(1): 275 – 285
- 59 Mondal A N, He Y, Wu L, Khan M I, Emmanuel K, Hossain M M, Ge L, Xu T. *J Mater Chem A*, 2017, 5(3): 1022 – 1027
- 60 Liu Y, Pan Q, Wang Y, Zheng C, Wu L, Xu T. *Sep Purif Technol*, 2015, 156: 226 – 233
- 61 Yang Z, Zhou J, Wang S, Hou J, Wu L, Xu T. *J Mater Chem A*, 2015, 3(29): 15015 – 15019
- 62 Mondal A N, He Y, Ge L, Wu L, Emmanuel K, Hossain M M, Xu T. *RSC Adv*, 2017, 7(47): 29794 – 29805
- 63 Irfan M, Bakangura E, Afsar N U, Hossain M M, Ran J, Xu T. *J Power Sources*, 2017, 355: 171 – 180
- 64 Huang R, Kim J. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29(12): 4017 – 4027
- 65 Ward W, Salemme R. *Sulfonated Polyxylylene Oxide as a Permselective Membrane for Gas Separations*. ed.: USA, Google patents US3780496A. 1973 – 12-25.
- 66 Fu H, Jia L, Xu J. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51(8): 1399 – 1404
- 67 Mahajan S S, Sarwade B D, Wadgaonkar P P. *Polym Bull*, 1988, 20(2): 153 – 160
- 68 Wu D, Fu R, Xu T, Wu L, Yang W. *J Membr Sci*, 2008, 310(1-2): 522 – 530
- 69 Li C, Liu J, Guan R, Zhang P, Zhang Q. *J Membr Sci*, 2007, 287(2): 180 – 186
- 70 Lu W, Lu D, Liu J, Li C, Guan R. *Polym Adv Technol*, 2007, 18(3): 200 – 206
- 71 Xu T, Woo J J, Seo S J, Moon S H. *J Membr Sci*, 2008, 325(1): 209 – 216
- 72 Wu D, Wu L, Woo J J, Yun S H, Seo S J, Xu T, Moon S H. *J Membr Sci*, 2010, 348(1-2): 167 – 173
- 73 Jung B, Kim B, Yang J M. *J Membr Sci*, 2004, 245(1-2): 61 – 69
- 74 Yun S H, Woo J J, Seo S J, Wu L, Wu D, Xu T, Moon S H. *J Membr Sci*, 2011, 367(1-2): 296 – 305
- 75 Bakangura E, Ge L, Muhammad M, Pan J, Wu L, Xu T. *J Membr Sci*, 2015, 475: 30 – 38
- 76 Zhang S, Wu C, Xu T, Gong M, Xu X. *J Solid State Chem*, 2005, 178(7): 2292 – 2300
- 77 Zhang S, Xu T, Wu C. *J Membr Sci*, 2006, 269(1-2): 142 – 151
- 78 Wu Y, Wu C, Varcoe J R, Poynton S D, Xu T, Fu Y. *J Power Sources*, 2010, 195(10): 3069 – 3076
- 79 Tongwen X. *J Membr Sci*, 2003, 215(1-2): 25 – 32
- 80 Luo J, Wu C, Wu Y, Xu T. *Sep Purif Technol*, 2011, 78(1): 97 – 102
- 81 Sun F, Wu C, Wu Y, Xu T. *J Membr Sci*, 2014, 450: 103 – 110
- 82 Li Y, He G, Wang S, Yu S, Pan F, Wu H, Jiang Z. *J Mater Chem A*, 2013, 1(35): 10058
- 83 Wu B, Ge L, Yu D, Hou L, Li Q, Yang Z, Xu T. *J Mater Chem A*, 2016, 4(38): 14545 – 14549
- 84 Ran J, Hu M, Yu D, He Y, Shehzad M A, Wu L, Xu T. *J Membr Sci*, 2016, 520: 630 – 638
- 85 Wang N, Wu C, Wu Y, Xu T. *J Membr Sci*, 2010, 363(1-2): 128 – 139
- 86 Xiao X, Wu C, Cui P, Luo J, Wu Y, Xu T. *J Membr Sci*, 2011, 379(1-2): 112 – 120

Polyphenylene Oxide Based Ion Exchange Membranes for Fuel Cells

Ya-zhi Liu[†], Liang Ding[†], Jiao Liu[†], Zheng-jin Yang^{*}, Tong-wen Xu^{*}

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Due to the unique ion transfer characteristics of ion exchange membranes (IEMs), they can be used in the separation and classification of ionic systems. Hence, IEMs have a wide application prospect in clean production, energy conservation, emission reduction and energy conversion. Because of gradually depleted fossil fuel, the ever-increasing power demand of our modern lifestyle and the awareness of environment protection, the conversion and storage of energy from renewable sources (hydrogen, wind and solar energy, for instances) have attracted worldwide attention. For both fuel cells and aqueous organic redox flow batteries operated in neutral pH, ion exchange membranes are crucial in determining the internal resistance (conversion efficiency), working life span of the former and the coulombic efficiency, cycle life of the latter. IEMs have great potential in diverse applications and play prominent roles in addressing energy and environment related issues. Over the past decade, the development of IEMs has attracted much research attention in terms of materials, preparation and applications, due to their academic and industrial values. In this review, we summarized the advanced research on polyphenylene oxide (PPO) polymer based ion exchange membranes. We introduced the membranes synthetic methods, polymer structures, key performances and application processes separately. Besides, we also discussed about the problems of the PPO based ion exchange membranes that should be solved and prospected the development direction in the future. As to the PPO based ion exchange membranes synthetic methods, we divided them into two parts, anion exchange membranes and cation exchange membranes, with a variety of methods enumerated, including introduction of side chains, polymers crosslinking, optimization of functional groups and doping to improve the performances, such as ion conductivity, swelling ratio, mechanical strength and other important performances of the PPO based exchange membranes. We also realized the diversification of the function of ion exchange membranes and application in fuel cells, *etc.*

Keywords Ion exchange membranes, Polyphenylene oxide, Structure, Properties, Prospect

* Corresponding authors: Zheng-jin Yang, E-mail: yangzj09@ustc.edu.cn

Tong-wen Xu, E-mail: twxu@ustc.edu.cn