

·综述·

直接甲醇燃料电池用聚物质子交换膜的研究进展*

方 勇¹ 苗睿瑛¹ 王同涛¹ 王新东¹ 方世璧^{2**}

(¹北京科技大学物理化学系 北京 100083) (²中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 对各种类型的聚物质子交换膜,如全氟磺酸聚合物、部分氟化磺酸聚合物、非氟磺酸聚合物、有机-无机复合质子交换膜的结构、性质以及最新的研究进展进行了综述.并且,对该领域未来的发展进行了展望.

关键词 直接甲醇燃料电池,聚物质子交换膜,甲醇透过率,质子传导率

随着自然界所能供给石油、煤炭、天然气等能源的日渐枯竭和世界各国对环境保护的日益重视,燃料电池作为一种清洁、高效、安全的绿色新能源显示出了广阔的、诱人的市场开发前景.1995年《时代周刊》评出了将使人类生活产生巨大变革的十大科技,燃料电池被列为第一位.事实上燃料电池作为 21 世纪的高科技产品,早已受西方各发达国家的重视,燃料电池的研制与开发不仅涉及到 21 世纪国际市场的竞争,而且将推动整个电动汽车、潜艇及发电工业的迅猛发展.质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为第 5 代燃料电池,具有能量转化率高、低温启动、无电解池泄露、无腐蚀、寿命长等优点^[1-5].因此被公认为最有希望成为航天、军事、电动汽车和区域性电站的首选电源.质子交换膜电池得到广大关注,但是氢源的问题也十分突出,例如难以现场供应、贮存和运输困难以及使用安全性等,严重限制了 PEMFC 的应用和商业化.而直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cells, DMFCs)以甲醇作为直接燃料,具有燃料来源丰富、价格便宜、便于携带与储存、维修方便和容易操作等优点,其理论能量密度约为锂离子电池的 10 倍,被认为是便携式电子设备理想的动力源^[6,7].在军用移动电源、电子设备电源以及传感器等方面均有广泛的市场前景.美国到 2012 年在此领域的研发经费预算达 26 亿美元.2010 年 DMFCs 性能指标要达到功率密度为 100 W/L,能量密度为 1000 Wh/L,寿命为 5000 h^[8].

DMFCs 的工作原理如图 1 所示,甲醇在阳极被氧化,产生二氧化碳,氢质子与电子.阳极反应

生产的氢质子通过质子交换膜(proton exchange membranes, PEMs)迁移到阴极,与阴极的氧气发生反应生成水,从而产生电流.其基本反应式如下所示^[9]:

阳极反应: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

阴极反应: $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

电池总反应: $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

质子交换膜是 DMFCs 中的核心部件,不但起着隔离燃料和氧化剂的作用,而且起着电解质的作用,是电池内部质子传递的导体,而对电子绝缘,是一种具有选择透过的功能高分子膜.有商业化价值的 PEMs 应具备如下的性能技术指标^[10]: (1)高质子传导率($> 8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$),保证在高的电流密度下,膜的电阻小,提高电池的效率;(2)低甲醇透过率($< 5.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$);(3)具有低的气体(尤其是 H_2 和 O_2)渗透性;(4)较好的化学和电化学稳定性,以保证电池高循环使用寿命($> 5000 \text{ h}$);(5)热稳定性好,良好的机械强度;(6)适当的性能价格比.

本文主要对用于 DMFCs 聚物质子交换膜的类型、研究方向以及近期的研究进展进行综述.

1 含氟聚物质子交换膜

燃料电池最早用的质子交换膜是聚苯乙烯磺酸膜,美国通用电器(GE)公司于 20 世纪 60 年代用此质子交换膜组装了千瓦级 PEMFC,用于 Gemini 载人航天飞机的动力装置,但在燃料电池操作条件下产生的 H_2O_2 使膜发生降解,电池寿命仅为 300 h,并且污染了电池产生的水.此后人们

* 2009-07-13 收稿,2009-07-20 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2006AA03Z224,2007AA05Z150)和国家自然科学基金(基金号 50874008)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: fsb@iccas.ac.cn

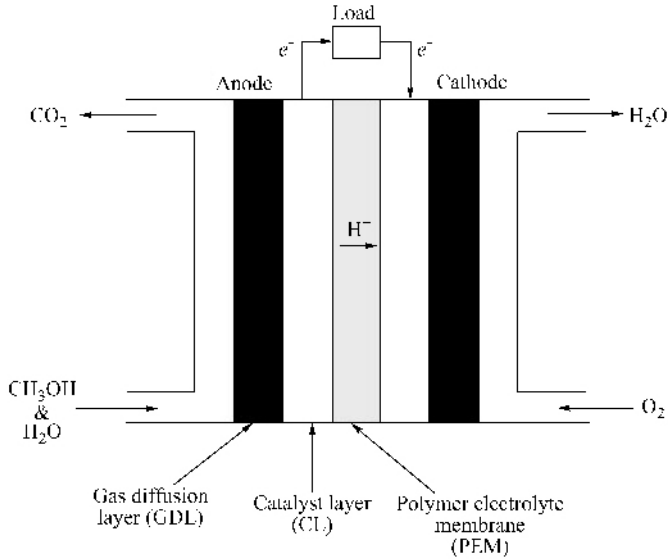


Fig. 1 Schematic representation of the direct methanol fuel cells (DMFCs)^[7]

关注研发高化学稳定性和高质子传导率的全氟聚合物质子交换膜.20 世纪 70 年代初美国的 Dupont 公司推出了 Nafion 系列全氟磺酸质子交换膜,可用于 PEMFC 和 DMFCs.但对于 Nafion 膜来说,甲醇的透过能力非常强,透过比例可以高达燃料总量的 40 wt%.甲醇透过质子交换膜后,不仅导致燃料利用率大大降低,而且透过的甲醇在阴极产生混合电位,降低电池的输出电压,生成的产物会毒化阴极催化剂,使电池性能大幅度下降^[11, 12],而且价格昂贵,市场售价高达 600~800 美元/m².因此,研制开发高质子传导率及低甲醇渗透率的质子交换膜是该领域重要的研究课题.

1.1 全氟磺酸聚合物质子交换膜

全氟磺酸聚合物质子交换膜以聚四氟乙烯为骨架,具有代表性的全氟磺酸质子交换膜有美国

Dupont 公司的 Nafion 系列膜,Dow 公司的 Dow 膜和日本 Asahi 公司的 Flemion 膜等.其分子结构及微观结构如图 2 所示^[13].这类膜中以 Nafion 膜的性能最佳.在 80℃,相对湿度为 34%~100%条件下,质子传导率高达 0.09~0.12 S/cm,相对湿度小于 15%时,几乎为绝缘体.其甲醇透过率较高,虽然随膜的厚度增大,甲醇透过率有所下降,但干膜厚度为 125 μm 的 Nafion115,甲醇透过系数(P_m)为 4.2×10⁻⁶ cm²/s^[14].全氟磺酸膜的抗甲醇渗透能力差与其分子结构有着密切的联系.全氟磺酸树脂分子(以 Nafion 为例)是一种梳型结构,由较强憎水性的全氟骨架和较强亲水性的磺酸侧链组成.在有水存在的情况下,全氟磺酸膜内部磺酸基团并非均匀分布于膜内,而是以离子簇的形式

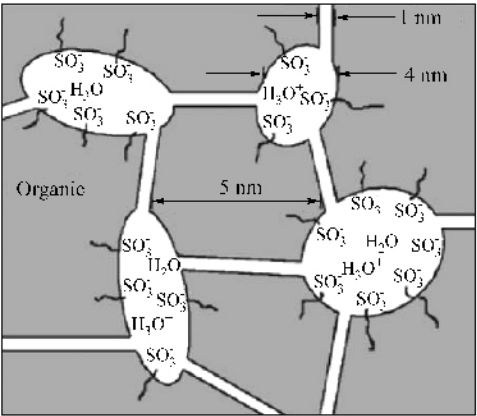
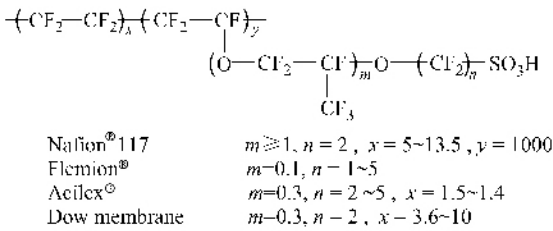


Fig. 2 General chemical structure and micro-morphology of perfluorosulfonic acid polymer^[13]

式与憎水性碳-氟骨架产生微观相分离. 离子簇之间通过水分子相互连接形成连续通道, 因此水合质子可以在通道中自由移动, 膜具有高的电导率^[15, 16]. 与此同时, 在浓度梯度、压力梯度和电迁移的综合驱动力下, 这种相分离结构也为甲醇分子提供了渗透通道. 从而使得 Nafion 膜的阻醇性能较差.

1.2 部分氟化聚物质子交换膜

具有代表性的部分氟化聚物质子交换膜是加拿大 Ballard 公司开发的 BAM3G 膜. 该膜的分子结构如图 3 所示. 由于此结构中氟原子的高电负性降低了支链苯环上的电子云密度, 提高了侧链苯环的抗氧化性, 使该膜具有较高的化学与电化学稳定性. 组装的 PEMFC 单电池在 $> 500 \text{ mA/cm}^2$ 高电流密度下放电, 性能优于 Nafion 膜, 连续运行 14000 h 性能基本稳定. 此外, 韩国 Samsung 公司开发的磺化三氟苯乙烯与乙烯取代物的共聚膜, 其分子结构如图 4 所示, 该膜的甲醇透过率与成本较 Nafion 膜显著降低, 其它性能数据未作报道.

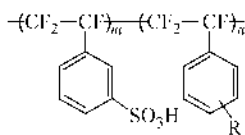


Fig. 3 Chemical structure of BAM3G^[4]

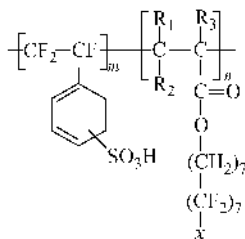


Fig. 4 Structure of partially fluorinated polymer membrane from Samsung^[4]

Gubler 等^[17]用辐射-接枝的方法在四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)膜上引入 α -甲基苯乙烯(AMS)和甲基丙烯腈(MAN)的共聚物, 然后用二乙烯基苯(DVB)交联. 研究发现该体系的膜质子传导率可达 0.1 S/cm , 远高于未交联的磺化聚苯乙烯膜. 因为苯乙烯上的 α -H 被甲基取代后有较好的抗氧化能力, 可以延缓聚合物的氧化降解. Li 等^[18]用辐射-接枝/磺化的方法制备了 PTFE/苯乙烯和 PTFE/苯乙烯-DVB 两类磺酸膜, 并考察了相

应单电池的性能, 研究发现含 DVB 的膜在高温低湿度下有较佳的性能. Chen 等^[19]考察了 6 种含氟商品膜(FE、FEP、PFA、ETFE、PVDF 和 PVF)和交联 PTFE 膜(cPTFE)经辐射接枝苯乙烯, 再磺化所制备的质子交换膜对 PEMFC 的适宜性. 结果表明 PTFE 在辐射时易断链降解, PVF 化学不稳定, 两者都不适宜用作基膜; 其余材料的辐射-接枝/磺化膜质子传导率和含水量都依赖于离子交换容量(IEC)和基膜的结构, 其中 FEP 基的膜质子传导率最高而吸水最少, 全氟基的膜化学稳定性高, 适用于氢气 PEMFC, 部分含氟基的膜机械强度较高, 适用于 DMFCs.

2 Nafion 与无机纳米粒子复合质子交换膜

近年来由于纳米技术的迅猛发展, 为以 Nafion 聚合物为基础, 通过纳米复合的途径, 发展纳米复合聚物质子交换膜提供了契机, 呈现了良好的应用前景. 原位反应生成的复合膜可实现纳米尺寸范围内的均匀分散, 制备方法主要有 2 种, 一是通过离子交换或浸渍适当的前驱体, 经水解、沉积、热处理等方法可使前驱体在 Nafion 膜的多孔结构中反应生成纳米复合膜; 二是将无机醇盐添加到 Nafion 溶液中, 经溶胶-凝胶过程形成纳米复合膜. 无机纳米粒子的引入可提高膜的保水性能, 同时可改变物质传输通道的尺寸与长度, 有效地阻挡甲醇分子在膜中渗透. 无机离子的添加往往会降低复合膜的质子传导率, 通过表面修饰引入酸性基团或引入无机质子导体, 可同时满足复合膜的低甲醇渗透率及高质子传导率的要求. 常用的无机纳米材料主要有二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、蒙脱土、氧化铝、磷酸锆、杂多酸等.

在 Nafion 膜中掺杂纳米无机颗粒, 如 SiO_2 ^[20~25]、 TiO_2 ^[26]、 ZrO_2 ^[27]等, 可降低甲醇渗透. 其中常用的无机纳米颗粒为 SiO_2 , 氧化硅含有较多的亲水性的硅醇和硅羟基等基团, 这就大大增强了 Nafion/ SiO_2 复合膜的吸水性. 氧化硅在膜中互相结合成一种线状的互穿网络结构, 可增强 Nafion/ SiO_2 复合膜的保水性. 高含量的 SiO_2 复合膜在膜的表面形成了一个富硅层, 对甲醇的进入产生特别的阻力. 但是在降低甲醇渗透的同时, 质子传导率也随之下降.

添加磺化二氧化硅^[28~30]或杂多酸^[31],可改善复合膜的质子传导率.Yen等^[28]采用溶胶-凝胶的方法制备 Nafion/磺化二氧化硅复合膜,具有较高的选择系数(质子传导率与甲醇透过率的比值),单电池性能优于 Nafion 膜.Lin等^[30]将多孔二氧化硅经磺酸化处理后与 Nafion 共混,磺化二氧化硅的添加量从 0 提高到 3%,交换膜的质子传导率也由 0.10 S/cm 增加到 0.12 S/cm.添加量为 3% 的时候,甲醇透过率降低了 30%.Kim等^[32]用原位聚合方法在 Nafion115 膜中引入了硅支撑的磷酸并考察了其组装的 DMFCs 在不同甲醇浓度下的性能.此法得到的杂化膜的甲醇渗透率比 Nafion 膜低 50%~80%,DMFCs 性能比 Nafion 膜高 10%左右.

Wu等^[33]利用溶胶-凝胶的方法制备 Nafion/ $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ 复合膜,质子传导率比纯 Nafion 膜略有下降, $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ 的添加量在 6% 的时候可获得最佳的综合性能.采用该复合膜制备的单电池在甲醇浓度为 5 mol/L 的条件下,电池的功率密度达到 119 mW/cm²,超过了以 Nafion 膜所制备单电池的性能.

Sadrabadi等^[34]采用官能化的蒙脱土(BMMT)与 Nafion 混合浇注成膜,当 BMMT 的参杂量为 10% 的时候,膜的甲醇透过率比 Nafion 膜降低近两个数量级,但随着 BMMT 含量的增加,交换膜的质子传导率也随之下落.在 BMMT 的添加量在 2% 时具有最好的选择系数.

Kim等^[35]先在蒙脱土内接枝有机磺内酯和全氟磺内酯,然后分别与 Nafion 溶液混合制备复合膜.研究发现,由于改性蒙脱土的引入,甲醇渗透通道变得更曲折,所得的杂化膜甲醇渗透率较 Nafion 膜降低 40%,而质子传导率仍与 Nafion 膜相近.含全氟磺内酯接枝蒙脱土的复合膜由于其末端 F 原子拉电子的作用,其 DMFC 在 0.3 V 时电流密度为 140 mA/cm²,而 Nafion 膜相应的电流密度仅为 99 mA/cm².Lin等^[36]则用聚丙氧基骨架的季铵盐修饰蒙脱土后与 Nafion 溶液混合制备复合膜,甲醇渗透率也降低 40%,同时还发现离子通道尺寸由复合前的 3.98 nm 减小到 2.55 nm.

3 Nafion 与有机物共混的复合质子交换膜

一般非磺化的有机聚合物都具有较好的阻醇

性能,通过 Nafion 与适量具有良好相容性的有机物复合的方法可显著降低复合质子交换膜的甲醇透过率,提高 DMFCs 的性能.

Cho等^[37]采用 Nafion 与 PVDF 共混的方法制备复合膜,有效降低了甲醇渗透率,并且增强了复合膜与电极间的粘接力.Kumar等^[38]将 VDF 和 HFP 的共聚物与 Nafion 共混,并添加少量 $\text{AlO}[\text{OH}]$,降低了复合膜的甲醇渗透率.同时膜的热稳定性和质子传导率也有所提高.

聚乙烯醇(PVA)与磺化聚合物易形成交联网络^[39~41],在甲醇浓度较高时,亲水的 PVA 分子链会发生卷曲收缩,使高分子链间自由体积减小,由于水分子体积较甲醇小,因此 PVA 分子的收缩有利于提高膜对水的优先扩散性,而不利甲醇的渗透.Deluca等^[42]将 PVA 与 Nafion 共混制备复合膜,其中 PVA 的添加量为 5% 时,在不同甲醇浓度(2、4、8、16 mol/L)的条件下进行单电池性能测试,其功率密度都优于 Nafion117 膜,尤其在甲醇溶液浓度为 8 mol/L 时,功率密度比 Nafion 膜高出 33%.

Ma等^[43]将不同分子链长的聚氧丙烯(PPO)低聚物与 Nafion 进行共混,研究发现 PPO 链越长,PPO 中的醚基与 Nafion 的酸性基团越容易发生作用,当 PPO 链长为 2000,添加量为 3.5% 时,甲醇渗透降低 60%,单电池测试中,电压 0.2 V 时电流密度达 103.5 mA/cm²,超过了同等条件下的 Nafion 膜(62.5 mA/cm²).

聚吡咯不但有阻止甲醇渗透的作用,而且对甲醇有催化氧化的作用,可进一步阻止甲醇渗透^[44, 45].Park等^[46]将 Nafion 膜在吡咯水溶液中浸泡 5 min 后,再用 H_2O_2 引发吡咯原位聚合,制备了 Nafion/聚吡咯复合膜.由于聚吡咯中的二胺与 Nafion 离子通道中磺酸基团间的相互作用,导致 Nafion/聚吡咯复合膜的质子传导率和甲醇渗透率比 Nafion 膜皆有所降低,不过质子传导率降低程度要比甲醇渗透率的小.Langsdorf等^[47]先将酸型 Nafion115 膜用不同反离子溶液中和,然后浸入吡咯溶液,最后用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 引发聚合.研究发现由此方法制备的 Nafion/聚吡咯复合膜可降低甲醇渗透,改善 DMFCs 的性能.

聚苯胺(PANI)是碱性化合物,能与 Nafion 分子中的磺酸基团形成氢键,所以 Nafion/PANI 复合膜^[48~52]能有效降低膜的甲醇透过率,这一点已引起人们的关注.Chen等^[48]发现 Nafion/PANI 复合

膜虽然甲醇渗透率低,但由于 PANI 的亲水性较差,导致复合膜的电导率下降,为改善复合膜的亲水性,在此基础上加入保水性能好的二氧化硅,使复合膜的电导率得到改善. Wang 等^[49]采用在 Nafion117 膜上直接聚合的方法,在其膜表面覆盖一层 100 nm 厚的聚苯胺,甲醇透过率比 Nafion117 下降了 59%. 在较高甲醇浓度(6 mol/L)下,其单电池性能明显优于 Nafion117 膜. Huang 等^[51]制备的 Nafion/PANI 复合膜,选择系数为 8.57×10^4 ,是 Nafion 的 4 倍.

Liu 等^[53]将糠醛(FA)浸渍到 Nafion 膜中,当糠醛含量为 3.9% ~ 8% 时,经原位聚合可得到均一的 Nafion/FA 复合膜. 研究表明,FA 聚合物可在 Nafion 的离子簇中生长,当 FA 含量为 8% 时,此复合膜的甲醇渗透率较 Nafion115 膜低 3 倍,而质子传导率仅下降 26%,但单电池的开路电压有较大提高.

4 Nafion 膜的表面修饰及自组装

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^[54, 55]. Hejze 等^[56]研究发现, Pd 膜厚度小于 30 nm 时能较好地附着于 Nafion 上,不产生裂缝,可降低甲醇透过率并保持良好的质子传导率. 但随着厚度增加,易产生裂缝. 当 Pd 膜厚度大于 500 nm 时,极易脱落. 在最近的研究中, Mu 等^[57]发现带正电荷的纳米粒子,如 Pt 纳米颗粒、Au 纳米颗粒可以在静电吸引力的作用下自组装到 Nafion 膜表面的磺酸根团簇上形成单颗粒层. 一旦磺酸根团簇被金属离子修饰,甲醇渗透的通道即被带电荷粒子“密封”,透过 Nafion 膜的甲醇量将会急剧下降.

Agrun 等^[58]采用 layer-by-layer(LBL)自组装技术,利用磺化聚苯醚(sulfonated poly 2,6-dimethyl, 4-phenylene oxide)的负电性和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)的正电性之间的静电吸引力,在 Nafion 膜表面沉积了 50 层 LBL 自组装膜. 质子传导率达到 $3.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 醇透过率降低二个数量级,单电池的功率密度提高了 50%. Moom 等^[59]也利用阳离子聚烯丙胺盐酸盐(PAH)中的阳离子在 Nafion 膜上进行自组装,有效降低了甲醇透过率. Deligoz 等^[60]采用自组装技术在 pH 值为 1.8 的条件下,将 PAH 和聚苯乙烯磺酸(PPS)经自组

装后在 Nafion 膜表面沉积 10 层,甲醇透过率仅相当于 Nafion 膜的 27%.

5 非氟聚合物质子交换膜

为从根本上降低电解质膜的成本、避免全氟磺酸膜在制备及废弃时对环境污染,非氟聚合物质子交换膜的研究与开发受到高度重视. 全芳族聚合物是一类性能优良的特种高分子,具有机械强度高、高耐热性、化学和电化学稳定性好及价格较低等优点. 通过引入强酸离子基团,制得的质子交换膜被认为最有希望取代 Nafion 膜的新型非氟聚合物质子交换膜. 目前磺化芳族聚合物质子交换膜的种类主要包括磺化聚醚酮^[61~65]、磺化聚酰亚胺^[66~72]、磺化聚砜^[73~77]、磺化聚磷腈^[78~80]、聚苯并咪唑^[81~83]等. 它们的共同特点是阻醇性能优于 Nafion 膜,其甲醇透过率比 Nafion 低 1 个数量级左右. 磺化芳族聚合物膜之所以具有较强的抗甲醇渗透能力,缘于芳族骨架刚性强,憎水性弱于全氟磺酸膜的 C—F 骨架以及较弱的磺酸酸性,使得此类质子交换膜不出现全氟磺酸膜发生的完全亲水/憎水相分离现象,所形成的亲水离子通道比全氟磺酸膜更窄、更不连续, —SO₃H 基团间的距离也更大. 此微观结构抑止了甲醇在聚合物膜中的渗透,有利于在 DMFCs 中应用.

磺化芳香聚合物可以通过先聚合后磺化和直接用磺化单体聚合两种方法获得. 第 1 种方法是将已合成的芳香聚合物与浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、三甲基硅烷基氯磺酸等磺化剂发生芳基亲电取代反应来制备磺化芳香聚合物. 这种方法的缺点在于,引入的磺酸基团位于芳环与醚键相邻的活化位上,易引起醚键的断裂进而降低了磺化芳香聚合物的化学稳定性. 此外,产物的磺化度不易控制,过高磺化度的芳香聚合物易溶于水. 第 2 种方法克服了上述的缺点,先将磺酸基团引入单体的芳环惰性位,所制备的磺化芳香聚合物具有更高的化学稳定性,而且通过调节磺化单体的量可以精确控制磺化度. 现在报道的新型磺化聚芳膜的材料大多是采用第 2 种方法制备.

非氟质子交换膜由于其结构的特点,都具有一定的阻醇功能. 但其结构特点同时限制了水合质子的传输,使质子传导率下降. 在保持此类聚合物质子交换膜高阻醇性能特性的同时,进一步提高其质子传导率、稳定性与使用寿命,是今后的主要发展方向. 目前的研究工作主要集中在优化分

子设计,如所设计聚合物主链的结构能提供优良的力学性能及热稳定性,侧链连接产生质子载流子的功能基,减轻对主链降解的影响.不同特性聚合物链段的组合、适度的交联、自组装以及无机纳米粒子复合等方面.

5.1 磺化聚醚酮

聚芳醚酮的分子结构如图 5 所示,它具有在燃料电池工作环境下好的稳定性以及良好的加工性能.尤其是聚芳醚醚酮(PEEK)和聚芳醚砜(PESU)类聚合物经磺化后得到的质子交换膜具有较高的质子传导率,受到人们的关注.磺化度为 0.8 的磺化聚苯醚醚酮(SPEEK)室温的质子传导率为 $8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{[84]}$.通常磺化度越高,膜的质子传导率与吸水能力越强,但力学性能也随之下降.一般采用与杂多酸、磺化二氧化硅等无机质子导体复合的方法来提高复合膜的质子传导率.同时,在磺化聚醚酮中引入含碱性的基团,降低其酸性;或与酚氧树脂(PHR)共混^[85],利用 PHR 与 SPEEK 之间氢键的相互作用,使亲水的离子通道变窄,达到阻醇的效果.通过以上方法,SPEEK 膜的 P_m 可降为 $1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.Zhang 等^[86]合成了不同磺化度的磺化聚醚醚酮酮(SPEEKK),表现出优异的热稳定性,良好的机械强度,甲醇透过率在 8.32×10^{-9} 至 $1.14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,都低于 Nafion 膜($2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

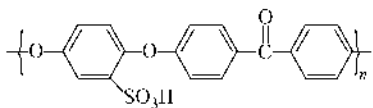


Fig. 5 Chemical structure of sulfonated poly(ether ether ketone)^[8]

张高文^[87]以磺化聚醚醚酮(SPEEK)为基体,以有机改性的蒙脱土(OMMT)为无机相,采用溶液插层法制备了 SPEEK/OMMT 复合型质子交换膜.通过 XRD 表征了复合膜的微观结构,并采用交流阻抗和隔膜扩散方法分别考察了复合膜的质子传导性能和阻醇性能.结果表明,蒙脱土的片层间距超过 4.4 nm, SPEEK 高分子链已插层到蒙脱土片层之间.与纯 SPEEK 膜相比, SPEEK/OMMT 复合膜的质子传导率有所降低,但在 90℃ 也达到了 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 的水平,而且蒙脱土的加入明显地降低了 SPEEK 膜的甲醇渗透率.有研究表明,先将蒙脱土进行磺化后再与聚合物基体进行复合,可在不影响质子传导率的情况下提高阻醇

效果^[88].Gosalawit^[89]等以氨丙基三乙氧基硅烷为偶联剂将磺化物磺酞酸引入层状蒙脱土,得到磺化蒙脱土,再与 SPEEK 进行共混.质子传导率稍有下降,但阻醇效果明显.单电池性能优于 Nafion117 膜.

Su 等^[90]采用 SPEEK 与磺化 SiO_2 进行复合,磺化 SiO_2 的磺酸根基团与 SPEEK 的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团发生交联作用,增加了复合膜的热稳定性和耐甲醇渗透的能力,同时质子传导率比原 SPEEK 膜有所提高.Dou 等^[91]采用 sol-gel 的方法合成了一系列 SPEEK/ TiO_2 复合膜,随着 TiO_2 添加量的增加,降低膜的甲醇渗透,同时吸水率增加,提高了复合膜的质子传导率.

杂多酸是非挥发性酸,具有较大的 pK_a 值,它的掺杂可与复合膜中磺酸的质子产生氢键作用,更好地形成离子簇网络利于质子传导,通用的杂多酸有硅钨酸(STA)、磷钨酸(PTA)、磷钼酸等^[92~94].薛松等^[94]用共混的方法制备了磺化聚醚醚酮与磷钨酸复合的质子交换膜.研究了磺化聚醚醚酮的磺化度和磷钨酸的含量对复合膜的吸水性能、电导率、甲醇渗透性能的影响.随着磺化度和磷钨酸含量的增加,电导率逐渐增大,最高达到 $1.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,高于相同测试条件下 Nation 117 膜的电导率($1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$).甲醇渗透系数低于 Nation 117 膜.

磷酸锆是一种非水溶性物质,电导率达到 10^{-2} S/cm .Tripathi 等^[95]制备 SPEEK/磷酸锆的复合膜,有效改善了膜的机械强度、尺寸稳定性、抗氧化性能,在 70℃ 下复合膜的选择系数是 Nafion117 的 3 倍.

黄绵延等^[96]通过在磺化聚醚醚酮(SPEEK)中掺杂 1,2,4-三羧基丁烷-2-膦酸锆(Zr(PBTC))制备出 SPEEK/ Zr(PBTC) 复合质子交换膜.结果表明, Zr(PBTC) 的掺杂能降低复合膜的吸液量及甲醇透过系数,且随着 Zr(PBTC) 含量的增加,这种作用越趋明显.复合膜的甲醇透过系数在 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级上,低于 Nafion 115 膜.在 100%湿度下,当温度大于 90℃ 时,含 40 wt% Zr(PBTC) 的复合膜电导率超过 Nafion 115 膜.

聚合物共混可以综合体系各种组分的优点,制备综合性能更优的高分子材料.在含有质子交换基团的聚合物共混体系中,将某一种组分经过化学交联,可以形成(半)互穿聚合物网络,从而提高原体系中各组分的相容性和相互作用力,提高

体系的热、力学性能.形成的交联网络可降低气体及甲醇的透过率. Jung 等^[97]将 PVDF 与 SPEEK 共混,可进一步降低甲醇透过率,当 PVDF 的加入量达到 30% 时,膜的醇透过率仅为 $5.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. 由于甲醇对聚丙烯腈(PAN)的渗透能力很弱,将 PAN 作为共混材料可有效增强膜的阻醇能力^[98].

Zhao 等^[99]用碱性聚合物聚酰胺-酰亚胺与高磺化度的 SPEEK 共混,可有效改善材料的阻醇性能,尽管质子传导率有所下降,但具有较高的选择系数. Yang 等^[100]通过两步浇铸的方法制备 SPEEK 与 PVA 的双层膜,降低了膜的溶胀,且 PVA 层有效阻挡甲醇的渗透,但是膜的质子传导性能受到较大影响. 梁勇芳等^[101]以一系列不同磺化度的磺化聚芳醚腈酮(SPPENKs)为酸性聚合物,以聚芳醚酰亚胺(PEI)为碱性聚合物制得酸-碱型磺化聚芳醚腈酮聚物质子交换膜. 测试结果表明此聚合物膜具有良好的物化性能和较高的质子传导性,在 80℃ 下,聚合物膜的水解断裂时间超过 2000 h. 与 Nafion117 相比,在具有较高质子交换能力的同时具有较低的溶胀率.

Lin 等^[102]将 SPEEK 硝酸化后再与 Nafion 进行共混,与 SPEEK 膜相比,新的复合膜具有更高的玻璃化温度,良好的热稳定性;更低的吸水率,较好的尺寸稳定性. 当磺化度为 0.63,硝化度为 0.38 时,膜的甲醇渗透率为 $7.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,低于纯 Nafion 膜. Tsai 等^[103]制备的 SPEEK/Nafion 复合膜在保持原有质子传导率的同时,甲醇渗透率下降. 所组装的单电池在开路电压和功率密度方面都优于 Nafion115 膜.

高启君等^[104]通过在磺化聚醚醚酮中分别混入酚酞型聚醚酮(PES-C)、磺化酚酞型聚醚酮(SPES-C)制备出 SPEEK/PES-C、SPEEK/SPES-C 共混质子交换膜. 结果表明,共混的两种聚合物之间均具有较好的相容性. PES-C、SPES-C 的混入能有

效降低膜的溶胀及甲醇透过率,且随着共混量的增加,这种作用越趋明显.

5.2 磺化聚醚酮

磺化聚醚酮是分子主链中含有砜基和芳环的非晶态树脂(图 6),具有良好的耐热性能. Kim 等^[105]合成了磺化聚芳撑醚酮(BPSH)该聚合物有 2 种微观形态,一种为封闭式结构,即亲水性部分被一系列的憎水基部分隔离起来;另一种为开放式结构,即亲水性部分相互接触,甚至是连接起来. 其中封闭式的活化能较高(20 kJ/mol),开放式的活化能较低(15 kJ/mol),且封闭式的 BPSH 的甲醇渗透率比开放式的 BPSH 小得多. 此外,封闭式聚合物的选择性(质子电导率/甲醇渗透率)随着磺化程度的增加而增大,开放式聚合物的选择性则随着磺化程度的增加而减小. 与 Nafion117 膜相比,该聚合物有着较低的甲醇渗透率和较高的选择性. Lee 等^[106]合成了一系列侧链接磺酸基团的聚醚酮,分子量达到 5×10^4 ,IEC 值为 1.17 meq/g. 其热稳定性温度达到 250℃,在 65℃ 与 80℃ 条件下进行单电池性能测试,功率密度超过了 Nafion 膜. Kerres 等^[107]将聚砜(PSU)分子链中与砜基相连的苯环邻位进行亚磺酸化,生成带侧链的 PSU 亚磺酸盐,然后用二卤代烷烃对亚磺酸基团(亚磺酸钠)进行烷基化,达到分子链间交联的目的. 交联使磺化 PSU 的力学性能得到提高,而导电性能没有明显降低. 共价交联聚合物共混膜的热稳定性很高,可耐 230~270℃ 的使用温度,并且升温至 80℃ 时交联膜仍可保持良好的尺寸稳定性. Hill 等^[108]用 sol-gel 法由磷酸锆(ZrP)与磺化聚砜制备了有机/无机纳米复合质子交换膜,但质子传导率有所下降. 磺化度为 35% 的聚砜与 3 wt% 的 ZrP 制备的复合膜组装成 DMFCs,性能(0.5 mol/L 甲醇, 80℃) 优于磺化度相同的纯聚砜膜和 Nafion1135 膜.

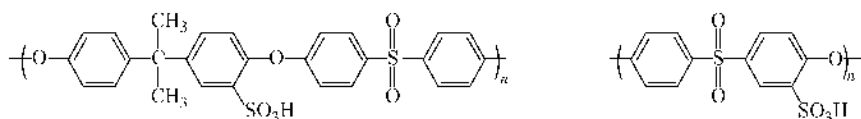


Fig. 6 Chemical structure of sulfonated poly(ether sulfone)^[8]

Shahi^[109]采用 Sol-Gel 法将 SPES 和氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)制备有机/无机纳米复合质子交换膜,然后用甲醛和 H_3PO_4 对复合膜中的 KH550 所形成的 SiO_2 部分进行磷酸化,得到高质

子荷电的复合膜. 研究表明 Si 含量为 20% 时,复合膜的质子传导率可达 $6.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 甲醇渗透系数为 $4.89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 优于 Nafion117 的选择系数, 组装 DMFCs 的性能与 Nafion117 膜相当.

倪宏哲等^[110]合成了一系列具有不同磺化度的聚芳醚酮砜.通过对膜进行综合性能评价发现,磺化度为 0.8 的磺化聚芳醚酮砜膜的质子传导率在 80℃ 时达到了 0.061 S/cm,接近 Nafion117.而且其甲醇渗透系数为 $3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,较 Nafion117 膜低一个数量级.张妮等^[111]合成了一系列具有不同磺化度的磺化聚芳醚酮(SPAES)共聚物.研究了不同磺化度对膜性能的影响.结果表明,聚合物中磺酸基团的增多导致了磺化聚芳醚酮膜的吸水率、离子交换容量、质子传导率的增加.通过对膜的综合性能评价发现,磺化度为 0.8 的磺化聚芳醚酮膜在 80℃ 时的质子传导率为 0.116 S/cm,高于 Nafion117 膜(0.114 S/cm),且甲醇渗透系数为 $8.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,低于 Nafion117 膜($2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

5.3 磺化聚酰亚胺

DMFCs 中应用的磺化聚酰亚胺主要是芳族聚酰亚胺,可通过聚合物的磺化或磺化单体的直接聚合来制备.这类质子交换膜加工性能好、韧性

好、化学稳定性高.其内部具有微相分离结构,由聚合物主链形成的疏水相构成材料的主体,磺酸基侧链构成相互连通的亲水微区作为质子及甲醇的传输通道.SPI 形成的亲水微区尺寸及亲水微区之间的连接程度均低于 Nafion 膜,这种相分离结构使 SPI 具有更好的阻醇性能.但 SPI 的水解稳定性差,如何提高其水解稳定性是今后研究的方向.

Okamoto 等^[112, 113]考察了主链型(BAPBDS)与侧链型(BSPB)的磺化聚酰亚胺膜的醇透过率,并与 Nafion112 膜进行比较,这两种类型的 SPI 膜的透过率都低于 Nafion 膜,并且,主链型的 SPI 的醇透过率高于侧链型 SPI,这是由于主链型 SPI 的吸水率较高造成的.Zhai 等^[69]研究发现 SPI 膜的阻醇性能与 SPI 中非磺化基团的结构相关,他们测试含以下几种基团的 SPI 膜的醇透过性,结果显示其醇透过率由小到大的顺序为 BAPF < ODA < BAPB(图 7).说明非磺化单元中的刚性基团有助于提高膜的阻醇性能.

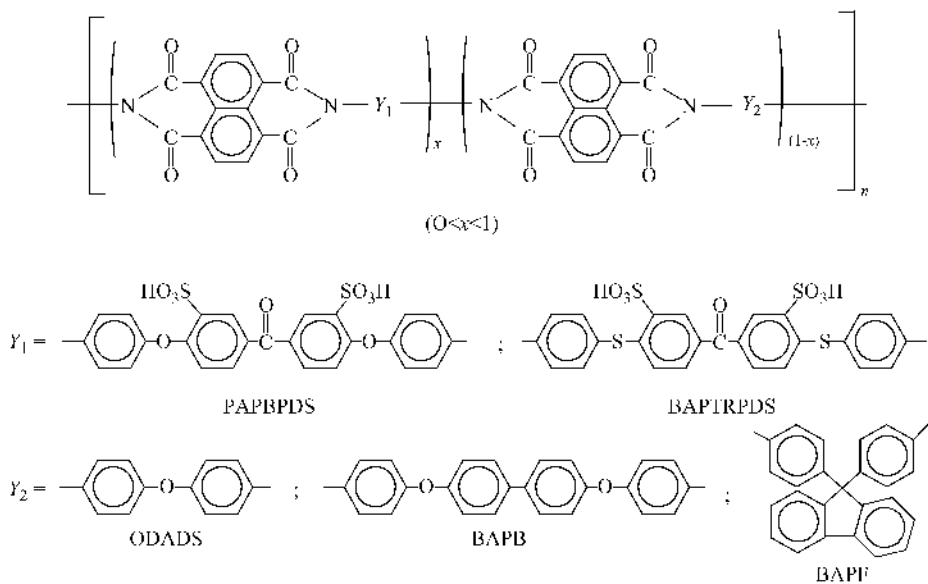


Fig. 7 Chemical structure of different sulfonated polyimides^[69]

Asano 等^[114, 115]设计了一系列新型的 SPI 质子交换膜,在聚合物的主链和侧链都引入含有脂肪链的基团,利用其具有较高的电子云密度,以降低水对—CONH—中氮的亲核攻击,从而提高膜的水解稳定性.并对所制备的 SPI 膜进行水解稳定性、质子传导率、气体透过性等测试.结果表明,100% RH, 140℃ 时膜的质子传导率达到 0.18 S/cm,氢气和氧气的透过率要比 Nafion 膜低 1~2 个数量级.

为了提高 SPI 膜的水解稳定性,Yin 等^[116]制备了一系列支化/交联的 SPI,交联的 SPI 膜尽管 IEC 值很高,达 2.2~2.6 meq/g,在 130℃ 水中仍显示出良好的耐水解性和力学性能,组装 DMFCs 的性能比 Nafion112 膜高 50%.Guo 等^[117]制备了含苄基的 SPI,由于亚苄基二胺碱性较强,膜的水解稳定性优于不含亚苄基的 SPI,膜在 80℃, 100% RH 条件下质子传导率大于 0.1 S/cm.Qiu 等^[118]制

备了 2 种磺酸基位于苯甲酮侧链的的 SPI(图 8, 聚合物 8a, 8b)发现(a)型 SPI 膜较(b)型 SPI 膜具有更高的水解稳定性. 磺化苯甲酮摩尔含量为 50%的(a)型 SPI 膜在 Fenton 试剂中可耐 83 h, 在沸水中可耐 196 h 以上, 80℃ 时质子传导率为

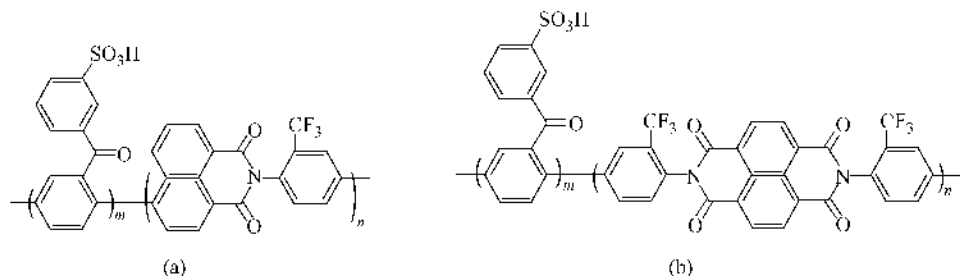


Fig. 8 Chemical structure of polyimide contain sulfonated side chain^[118]

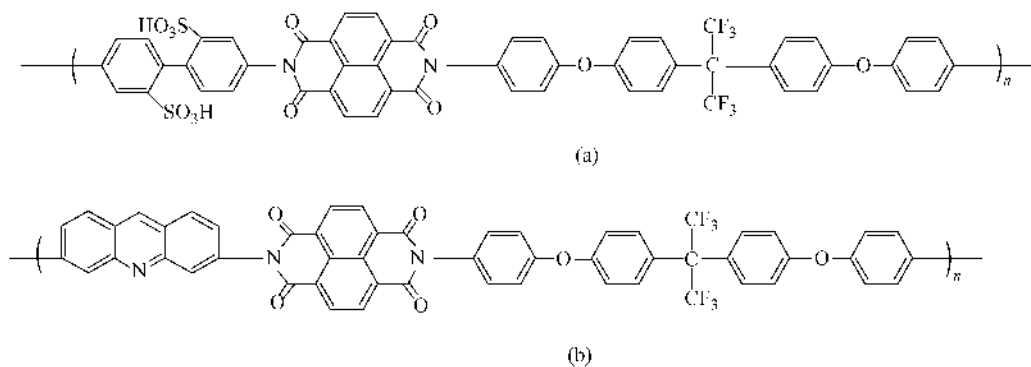


Fig. 9 Chemical structures of acid polyimide (a) and base polyimide (b)^[119]

了 Nafion/SPI/Nafion 复合膜, 研究表明该复合膜可抑制 SPI 的降解, 在 80℃ 时膜的质子传导率为 0.1 S/cm, 组装的电池性能和寿命也优于 SPI 膜.

Higuchi 等^[68]将含柔性脂肪链基团的 SPI 与三乙胺进行交联, 有效降低了甲醇透过率. Lee 等^[72]用 *N,N*-二(2-羟乙基)-2-氨基乙烷磺酸(BES)对 SPI 膜进行交联, BES 上的磺酸可弥补因交联造成的 SPI 膜质子传导率的损失, 随 BES 含量增加, 交联 SPI 膜的质子传导率增大, 而甲醇透过率下降. 在 90℃, 90% RH 条件下交联膜的质子传导率达 0.1 S/cm, 甲醇渗透率为 1.63×10^{-7} cm²/s, 较 Nafion 膜下降近一个数量级.

5.4 磺化聚磷腈

聚磷腈(POP)是一类具有特殊性能的无机高分子功能材料. 其主链是由交替的 P、N 原子以及交替的单双键组成的(—P=N—)长链, 共轭双键结构使主链具有较高的化学稳定性, 但双键的存在并不影响键的旋转, 因此主链又具有较高的

0.26 S/cm. Jang 等^[119]制备了酸性聚酰亚胺图 9(a)和碱性聚酰亚胺图 9(b), 将这 2 种聚酰亚胺混合成膜, 研究表明随 9(b)含量的增加, 混合膜的吸水率和质子传导率下降, 而水解稳定性能增强.

Wang 等^[120]将 SPI 膜浸入 Nafion 溶液中制备

扭转柔顺性. 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. 聚磷腈质子交换膜的制备主要通过锂基化反应, 然后接入带有磺酸基团、磷酸基团的链段. 其典型的分子结构如图 10 所示. 含磺酸基聚磷腈膜对甲醇分子的渗透率大大低于 Nafion 膜^[79, 80, 121]. 电导率仅比 Nafion117 膜低 30%; 在水和甲醇中的溶胀度小于 Nafion 膜, 并具有优良的化学稳定性和热稳定性; 其阻醇性能也明显优于 Nafion 膜. 经测试, 甲醇在该膜中的扩散系数仅为 8.5×10^{-8} cm²/s, 远小于在 Nafion 膜中的 4.9×10^{-6} cm²/s. 最近, Allcock 等^[122]制备出磷酸型聚磷腈质子交换膜, 发现电导在 0.01 ~ 0.1 S/cm 之间, 其甲醇扩散系数比 Nafion117 至少低 12 倍. Zhou 等^[78]制备的磺化聚磷腈膜甲醇透过率仅为 Nafion117 膜的 1/8. 聚磷腈类质子交换膜经 UV 照射后发生交联, 膜的机械力学性能有较大提高, 在 173℃, 800 kPa 的条件下膜不发生破裂.

5.5 聚苯并咪唑质子交换膜

聚苯并咪唑(PBI)具有优良的热稳定性和机械强度,低的气体渗透性和甲醇渗透性,这些独特的性质使 PBI 膜在直接甲醇燃料电池中具有很好的应用前景^[123].但 PBI 本身不具备质子传导能力,为了提高 PBI 膜的质子传导率,一般采用 2 种方法,一是将具有质子传导能力的无机和有机导体掺杂或共混到 PBI 膜中^[124~126];另一种是通过化学反应将 PBI 进行磺化或磷酸化,使其成为质子导体^[127~129].用聚苯并咪唑磺化产物作为质子交换膜材料的研究有很多报道,其磺化产物可以

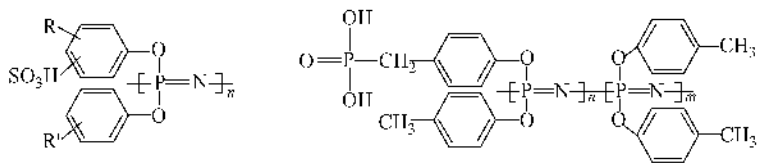


Fig. 10 Chemical structure of sulfonated and phosphonated polyphosphazene^[79, 122]

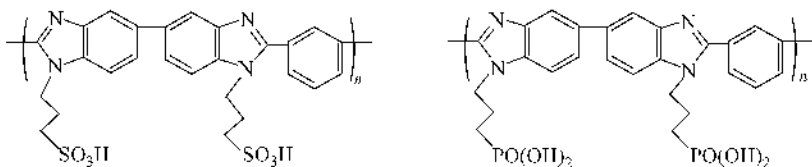


Fig. 11 Chemical structure of sulfonated and phosphonated polybenzimidazole^[8]

磷酸掺杂的 PBI 质子交换膜是最早研究的体系,该质子交换膜具有良好的抗氧化性和热稳定性以及柔性^[81, 131],可在 200℃ 条件下使用.在 130℃ 时质子传导率为 0.03 S/cm,200℃ 时达 0.08 S/cm;水含量对质子在膜中的迁移影响小,基本上不需增湿;电渗透系数低,基本为 0,而 Nafion 膜为 0.6;80 μm 厚膜的甲醇渗透率仅为 210 μm 厚 Nafion 膜的 1/10.组装的 DMFCs 在 200℃, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$,水/甲醇比为 2:1, $J = 500 \text{ mA/cm}^2$ 条件下的功率密度达 210 mW/cm^2 .美国 PEMEAS 公司已将此膜用于 DMFCs 的商业运作,但对此器件的寿命和稳定性未作报道.

目前此类质子交换膜的改性研究仍在继续.为克服此膜 H_3PO_4 的流失,采用高分子量的磷钨酸($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$)作为掺杂剂. Carollo 等^[127]研究了不同结构的 PBI 掺杂磷酸的性能,结果表明质子传导率随 PBI 的分子量和碱性的增加而增大,甲醇渗透系数比 Nafion117 膜低二个数量级.在 $\text{RH} < 50\%$ 时,各种

通过对聚苯并咪唑直接磺化或利用咪唑环上的氮原子进行接枝来得到.有研究者将 PBI 膜浸泡在浓硫酸中直接磺化来改善其导电性能,但直接磺化 PBI 膜的磺化度较低,且机械强度较差,不适用于燃料电池^[130].为此,人们将易于磺化的小分子单体先接枝到咪唑环的 N—H 键上,再对小分子单体进行磺化或磷酸化改性,使其成为质子导体,通过控制接枝单体的数量可控制不同的磺化度(磷酸化度),进而可得到导电性能优异的质子交换膜.以下是磺酸化和磷酸化 PBI 膜的分子结构图(图 11).

PBI/磷酸复合膜 80℃ 的质子传导率都高于 Nafion117 膜,其中含嘧啶基 PBI 的质子传导率已高达 0.1 S/cm. Lin 等^[132]将 PBI 用 PTFE 增强制成约 22 μm 超薄复合膜再与磷酸掺杂,所得复合质子交换膜 150℃ 和 180℃ 的质子传导率超过 Nafion117 膜的 4 倍. Lee 等^[133]用磺化聚芳硫醚掺杂 PBI,制备了复合膜,此膜尺寸稳定性高,室温下质子传导率为 0.25 S/cm,在 60℃, 5 wt% H_2O_2 中 45 h 无失重,展示了良好的氧化稳定性. Fu 等^[134, 135]合成了带侧链苯并咪唑的聚砜与 SPEEK 混合后制备了酸碱复合质子交换膜.由于苯并咪唑基团在磺酸基间起桥梁作用,促进了质子传递,在低湿度下显示出优于 SPEEK 膜的质子传导率,复合膜的甲醇透过性也有所降低,组装的 DMFCs 的性能高于 Nafion115 膜.

6 增强复合型聚物质子交换膜

以多孔聚合物材料作为基底骨架,提供了复合膜的化学稳定性,并可阻挡甲醇的渗透,将磺酸

化聚合物溶液填充在微孔中,起质子传导作用^[136].该复合膜的膜厚度低,可控制在 20 ~ 50 μm ,有利于质子的传输.并且具有良好的热稳定性、尺寸稳定性及良好的阻醇性能.不少研究者采用聚四氟乙烯(PTFE)微孔膜作为基体材料,将 Nafion 溶液填充到微孔中^[136~138],再加入二氧化硅、磷酸锆等保水性纳米材料,所制备的复合膜在降低甲醇渗透的同时,仍保持较高的质子传导率,用该复合膜组装的单电池,性能优于 Nafion117 膜.

Lin 等^[136]采用异丙醇/水作为分散剂与 Nafion 树脂混合配制成溶液,再注入到多孔 PTFE 中,蒸发溶剂后形成复合膜,膜厚度仅为 20 μm ,在降低甲醇透过率的同时仍具有较高的质子传导率.70℃下电池的功率密度可达 83 mW/cm^2 ,超过了 Nafion117 膜(62 mW/cm^2).Nasef 等^[139]利用辐射接枝的方法在多孔 PVDF 中接枝磺化聚苯乙烯(PSSA),当 PSSA 的含量达到 45% 时,质子传导率与 Nafion117 膜接近,同时甲醇渗透率下降了 71%.

Yamaguchi 等^[140]采用多孔聚酰亚胺作为基底材料,填充磺化聚醚砜.在水中浸泡后,复合膜的面积变化率仅为 1%,远低于 Nafion117 的 25%.复合膜的质子传导率为 0.03 S/cm ,低于 Nafion117 (0.08 S/cm),但甲醇透过系数比 Nafion117 膜下降了将近 300 倍.

化学交联是提高聚合物物理、化学性能的一种重要方法.适当交联的聚合物在力学强度、耐热性、化学稳定性等方面都比相应的线性聚合物有所提高.制备质子交换膜时,化学交联正在成为一种提高膜综合性能简单、有效的方法.化学交联可以限制质子交换膜在水中的过度溶胀,提高质子交换膜的耐热性、力学强度,降低质子交换膜的甲醇渗透性等. Ishikawa 等^[141]采用紫外辐射的方式对 SPEK 进行交联反应,可在不降低质子传导率的同时减小甲醇透过率.经过化学交联处理的磺

化聚砜可将醇透过率降低到 Nafion 膜的 1/4.

7 结语及展望

具有商业应用价值直接甲醇燃料(DMFCs)用质子交换膜的研究与开发是能源领域相关材料中一项日益引起社会广泛关注的课题.全氟磺酸聚物质子交换膜具有高的质子传导率,优异的化学稳定性,使用寿命长等突出优点.过高的甲醇透过率可以通过与有机、无机材料复合的方法加以改进,在保持高质子传导率的前提下,可显著降低甲醇透过性,其综合性能基本能满足 DMFCs 的要求,是近期商业化 DMFCs 首选的质子交换膜体系.

含氟磺酸聚物质子交换膜体系存在的致命缺点是价格昂贵,组装的 DMFCs 工作温度低,影响了电池的功率密度与能量密度,同时氟材料对环境的污染也是必须考虑的重要问题.因此,研究开发适应于高温下运行,高质子传导率,低甲醇透过率和低成本的非氟聚物质子交换膜新材料是今后发展的方向.当前,在高性能非氟聚物质子交换膜的研究中,人们普遍关注芳族聚合物类材料,主要包括磺化聚芳族醚酮、磺化聚芳族醚砜、磺化聚酰亚胺、磺化聚苯并咪唑、磺化聚磷腈等.在追求质子交换膜材料高质子传导率、低甲醇透过率主要性能的同时,重点在于改善此类质子交换膜的化学稳定性,提高使用寿命.通过合理的分子设计,如以刚性结构的芳族聚合物为主链骨架,提供膜材料的阻醇性、耐热性、优良的机械力学性、尺寸稳定性和化学稳定性,将提供质子载流子磺酸等亲水基团位于侧链,以利于增加质子的解离与运动,并形成理想的微观相分离结构,保持高的质子传导率.结合纳米复合技术,控制交联技术以及不同特性聚合物间的复合等途径,有望尽快实现非氟聚物质子交换膜在直接甲醇燃料电池中的实用化与商业化.

REFERENCES

- 1 Hickner M A, Ghassemi H, Kim Y S, Einsla B R, McGrath J E. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4587 ~ 4612
- 2 Hogarth W H J, Diniz da Costa J C, Lu G Q. *J Power Sources*, 2005, 142(1-2): 223 ~ 237
- 3 Mawardi A, Pitchumani R. *J Power Sources*, 2006, 160, (1): 232 ~ 245
- 4 Yuan Quan(袁权), *Advances in Energy Chemistry(能源化学进展)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社). 2005
- 5 Zhang Hongwei(张宏伟), Zhou Zhentao(周震涛). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2008, 20(4): 602 ~ 619
- 6 Ren X M, Wilson M S, Gottesfeld S. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(1): L12 ~ L15
- 7 Deluca N W, Elabd Y A. *J Polym Sci Part B-Polyme Phys*, 2006, 44(16): 2201 ~ 2225

- 8 Neburchilov V, Martin J, Wang H, Zhang J. *J Power Sources*, 2007, 169(2): 221 ~ 238
- 9 Wang J T, Wasmus S, Savinell R F. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(4): 1233 ~ 1239
- 10 Neburchilov V, Martin J, Wang H J, Zhang J J. *J Power Sources*, 2007, 169(2): 221 ~ 238
- 11 Shao Z G, Wang X, Hsing I M. *J Membr Sci*, 2002, 210(1): 147 ~ 153
- 12 Ge J, Liu H. *J Power Sources*, 2005, 142(1-2): 56 ~ 69
- 13 Kariduraganavar M Y, Nagarale R K, Kittur A A, Kulkarni S S. *Desalination*, 2006, 197(1-3): 225 ~ 246
- 14 Aric A S, Srinivasan S, Antonucci V. *Fuel Cells*, 2001, 1(2): 133 ~ 161
- 15 Urata S, Irisawa J, Takada A, Shinoda W, Tsuzuki S, Mikami M. *The J Phys Chem B*, 2005, 109(36): 17274 ~ 17280
- 16 Bae B, Kim D, Kim H J, Lim T H, Oh I H, Ha H Y. *J Phys Chem B*, 2006, 110(9): 4240 ~ 4246
- 17 Gubler L, Slaski M, Wokaun A, Scherer G G. *Electrochem Commun*, 2006, 8(8): 1215 ~ 1219
- 18 Li J, Matsuura A, Kakigi T, Miura T, Oshima A, Washio M. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 99 ~ 105
- 19 Chen J, Asano M, Maekawa Y, Yoshida M. *J Membr Sci*, 2006, 277(1-2): 249 ~ 257
- 20 Lin Y H, Li H D, Liu C P, Xing W, Ji X L. *J Power Sources*, 2008, 185(2): 904 ~ 908
- 21 Kim D J, Scibioh M A, Kwak S, Oh I H, Ha H Y. *Electrochem Commun*, 2004, 6(10): 1069 ~ 1074
- 22 Jiang R C, Kunz H R, Fenton J M. *J Membr Sci*, 2006, 272(1-2): 116 ~ 124
- 23 Ren S Z, Sun G Q, Li C N, Liang Z X, Wu Z M, Jin W, Qin X, Yang X F. *J Membr Sci*, 2006, 282(1-2): 450 ~ 455
- 24 Miyake N, Wainright J S, Savinell R F. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(8): A905 ~ A909
- 25 Staiti P, Arico A S, Baglio V, Lufano F, Passalacqua E, Antonucci V. *Solid State Ionics*, 2001, 145(1-4): 101 ~ 107
- 26 Baglio V, Di Blasi A, Arico A S, Antonucci V, Antonucci P L, Trakanprapai C, Esposito V, Licoccia S, Traversa E. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(7): A1373 ~ A1377
- 27 Zhai Y F, Zhang H M, Hu J W, Yi B L. *J Membr Sci*, 2006, 280(1-2): 148 ~ 155
- 28 Yen C Y, Lee C H, Lin Y F, Lin H L, Hsiao Y H, Liao S H, Chuang C Y, Ma C C M. *J Power Sources*, 2007, 173(1): 36 ~ 44
- 29 Yuan J J, Pu H T, Yang Z L. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2009, 47(10): 2647 ~ 2655
- 30 Lin Y F, Yen C Y, Ma C C M, Liao S H, Lee C H, Hsiao Y H, Lin H P. *J Power Sources*, 2007, 171: 388 ~ 395
- 31 Mahreni A, Mohamad A B, Kadhum A A H, Daud W R W, Iyuke S E. *J Membr Sci*, 2009, 327(1-2): 32 ~ 40
- 32 Kim H, Chang H. *J Membr Sci*, 2007, 288(1-2): 188 ~ 194
- 33 Wu Z M, Sun G Q, Jin W, Hou H Y, Wang S L, Xin Q. *J Membr Sci*, 2008, 313(1-2): 336 ~ 343
- 34 Hasani-Sadrabadi M M, Dashtimoghadam E, Majedi F S, Kabiri K. *J Power Sources*, 2009, 190(2): 318 ~ 321
- 35 Kim Y, Lee J S, Rhee C H, Kim H K, Chang H. *J Power Sources*, 2006, 162(1): 180 ~ 185
- 36 Lin Y F, Yen C Y, Ma C C M, Liao S H, Hung C H, Hsiao Y H. *J Power Sources*, 2007, 165(2): 692 ~ 700
- 37 Cho K Y, Jung H Y, Sung K A, Kim W K, Sung S J, Park J K, Choi J H, Sung Y E. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 524 ~ 528
- 38 Kumar G G, Lee D N, Kim P, Nahm K S, Elizabeth R N. *Eur Polym J*, 2008, 44(7): 2225 ~ 2230
- 39 Kim D S, Guiver M D, Seo M Y, Cho H I, Kim D H, Rhim A W, Moon G Y, Nam S Y. *Macromol Res*, 2007, 15(5): 412 ~ 417
- 40 Huang Y F, Chuang L C, Kannan A M, Lin C W. *J Power Sources*, 2009, 186(1): 22 ~ 28
- 41 Chang Y W, Wang E, Shin G, Han J E, Mather P T. *Polym Adv Technol*, 2007, 18(7): 535 ~ 543
- 42 DeLuca N W, Elabd Y A. *J Membr Sci*, 2006, 282(1-2): 217 ~ 224
- 43 Ma C C M, Hsiao Y H, Lin Y F, Yen C Y, Liao S H, Weng C C, Yen M Y, Hsiao M C, Weng F B. *J Power Sources*, 2008, 185(2): 846 ~ 852
- 44 Zhu J, Sattler R R, Garsuch A, Yezep O, Pickup P G. *Electrochim Acta*, 2006, 51(19): 4052 ~ 4060
- 45 Li L, Zhang Y M, Drillet J F, Dittmeyer R, Juttner K M. *Chem Eng J*, 2008, 139(2): 436 ~ 436
- 46 Park H S, Kim Y J, Hong W H, Choi Y S, Lee H K. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2289 ~ 2295
- 47 Easton E B, Langsdorf B L, Hughes J A, Sultan J, Qi Z G, Kaufman A, Pickup P G. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(10): C735 ~ C739
- 48 Chen C Y, Garnica-Rodriguez J I, Duke M C, Dalla Costa R F, Dicks A L, da Costa J C D. *J Power Sources*, 2007, 166(2): 324 ~ 330
- 49 Wang C H, Chen C C, Hsu H C, Du H Y, Chen C R, Hwang J Y, Chen L C, Shih H C, Stejskal J, Chen K H. *J Power Sources*, 2009, 190(2): 279 ~ 284
- 50 Choi B G, Park H, Im H S, Kim Y J, Hong W H. *J Membr Sci*, 2008, 324(1-2): 102 ~ 110
- 51 Huang Q M, Zhang Q L, Huang H L, Li W S, Huang Y J, Luo J L. *J Power Sources*, 2008, 184(2): 338 ~ 343
- 52 Yang J Y, Shen P K, Varcoe J, Wei Z D. *J Power Sources*, 2009, 189(2): 1016 ~ 1019
- 53 Liu J, Wang H T, Cheng S A, Chan K Y. *Chem Commun*, 2004(6): 728 ~ 729
- 54 Choi W C, Kim J D, Woo S I. *J Power Sources*, 2001, 96(2): 411 ~ 414
- 55 Yoon S R, Hwang G H, Cho W I, Oh I H, Hong S A, Ha H Y. *J Power Sources*, 2002, 106(1-2): 215 ~ 223
- 56 Hejze T, Gollas B R, Sauerbrey R K, Schmied M, Hofer F, Besenhard J O. *J Power Sources*, 2005, 140(1): 21 ~ 27
- 57 Mu S, Tang H, Wan Z, Pan M, Yuan R. *Electrochem Commun*, 2005, 7(11): 1143 ~ 1147
- 58 Argun A A, Ashcraft J N, Hammond P T. *Adv Mater*, 2008, 20(8): 1539 ~ 1543

- 59 Moon G Y, Rhim J W. *Macromol Res*, 2008, 16(6): 524 ~ 531
- 60 Deligoz H, Yilmazturk S, Karaca T, Ozdemir H, Koc S N, Oksuzomer F, Durmus A, Gurkaynak M A. *J Membr Sci*, 2009, 326(2): 643 ~ 649
- 61 Sun Y M, Wu T C, Lee H C, Jung G B, Guiver M D, Gao Y, Liu Y L, Lai J Y. *J Membr Sci*, 2005, 265(1-2): 108 ~ 114
- 62 Zhang H W, Zhou Z T. *Polym Adv Technol*, 2008, 19(5): 425 ~ 431
- 63 Li L, Zhang J, Wang Y X. *J Membr Sci*, 2003, 226(1-2): 159 ~ 167
- 64 Gu S, He G H, Wu X M, Li C N, Liu H J, Lin C, Li X C. *J Membr Sci*, 2006, 281(1-2): 121 ~ 129
- 65 Zhong S L, Cui X J, Cai H L, Fu T Z, Zhao C, Na H. *J Power Sources*, 2007, 164(1): 65 ~ 72
- 66 Woo Y, Oh S Y, Kang Y S, Jung B. *J Membr Sci*, 2003, 220(1-2): 31 ~ 45
- 67 Song J M, Asano N, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. *Chem Lett*, 2005, 34(7): 996 ~ 997
- 68 Higuchi E, Asano N, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. *Electrochim Acta*, 2007, 52(16): 5272 ~ 5280
- 69 Zhai F X, Guo X X, Fang J H, Xu H J. *J Membr Sci*, 2007, 296(1-2): 102 ~ 109
- 70 Deligoz H, Vatansever S, Oksuzomer F, Koc S N, Ozgumus S, Guerkeynak M A. *Polym Adv Technol*, 2008, 19(8): 1126 ~ 1132
- 71 Park H B, Lee C H, Sohn J Y, Lee Y M, Freeman B D, Kim H J. *J Membr Sci*, 2006, 285(1-2): 432 ~ 443
- 72 Lee C H, Park H B, Chung Y S, Lee Y M, Freeman B D. *Macromolecules*, 2006, 39(2): 755 ~ 764
- 73 Choi J, Kim I T, Kim S C, Hong Y T. *Macromol Res*, 2005, 13(6): 514 ~ 520
- 74 Li L, Wang Y X. *J Membr Sci*, 2005, 246(2): 167 ~ 172
- 75 Fu Y Z, Manthiram A. *J Power Sources*, 2006, 157(1): 222 ~ 225
- 76 Lee C H, Min K A, Park H B, Hong Y T, Jung B O, Lee Y M. *J Membr Sci*, 2007, 303(1-2): 258 ~ 266
- 77 Fu Y Z, Li W, Manthiram A. *J Membr Sci*, 2008, 310(1-2): 262 ~ 267
- 78 Zhou X Y, Weston J, Chalkova E, Hofmann M A, Ambler C M, Allcock H R, Lvov S N. *Electrochim Acta*, 2003, 48(14-16): 2173 ~ 2180
- 79 Wycisk R, Lee J K, Pintauro P N. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(5): A892 ~ A898
- 80 Fei S T, Wood R M, Lee D K, Stone D A, Chang H L, Allcock H R. *J Membr Sci*, 2008, 320(1-2): 206 ~ 214
- 81 Wang J T, Wainright J S, Savinell R F, Litt M. *J Appl Electrochem*, 1996, 26(7): 751 ~ 756
- 82 Pu H T, Liu Q Z, Liu G H. *J Membr Sci*, 2004, 241(2): 169 ~ 175
- 83 Li Q F, Hjuler H A, Bjerrum N J. *J Appl Electrochem*, 2001, 31(7): 773 ~ 779
- 84 Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, Guiver M D, Kaliaguine S. *J Membr Sci*, 2000, 173(1): 17 ~ 34
- 85 Cai H L, Shao K, Zhong S L, Zhao C J, Zhang G, Li X F, Na H. *J Membr Sci*, 2007, 297(1-2): 162 ~ 173
- 86 Zhang G, Fu T Z, Shao K, Li X F, Zhao C J, Na H, Zhang H. *J Power Sources*, 2009, 189(2): 875 ~ 881
- 87 Zhang G W, Zhou Z T. *J Membr Sci*, 2005, 261(1-2): 107 ~ 113
- 88 Fu T Z, Cui Z M, Zhong S L, Shi Y H, Zhao C J, Zhang G, Shao K, Na H, Xing W. *J Power Sources*, 2008, 185(1): 32 ~ 39
- 89 Gosalarit R, Chirachanchai S, Shishatskiy S, Nunes S P. *J Membr Sci*, 2008, 323(2): 337 ~ 346
- 90 Su Y H, Liu Y L, Sun Y M, Lai J Y, Wang D M, Gao Y, Liu B J, Guiver M D. *J Membr Sci*, 2007, 296(1-2): 21 ~ 28
- 91 Dou Z Y, Zhong S G, Zhao C J, Li X F, Fu T Z, Na H. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109(2): 1057 ~ 1062
- 92 Alcaide F, Alvarez G, Ganborena L, Iruin J J, Miguel O, Blazquez J A. *Polym Bull*, 2009, 62(6): 813 ~ 827
- 93 Ismail A F, Othman N H, Mustafa A. *J Membr Sci*, 2009, 329(1-2): 18 ~ 29
- 94 Xue Song(薛松), Yin Geping(尹鸽平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (9): 1083 ~ 1087
- 95 Tripathi B P, Kumar M, Shahi V K. *J Membr Sci*, 2009, 327(1-2): 145 ~ 154
- 96 Huang Mianyan(黄绵延), Wang Yuxin(王宇新), Cai Yuquan(蔡雨泉), Xu Li(许莉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (4): 337 ~ 342
- 97 Jung H Y, Park J K. *Electrochim Acta*, 2007, 52(26): 7464 ~ 7468
- 98 Wang J W, Yue Z R, Economy J. *J Membr Sci*, 2007, 291(1-2): 210 ~ 219
- 99 Zhao C J, Wang Z, Bi D W, Lin H D, Shao K, Fu T Z, Zhong S L, Na H. *Polymer*, 2007, 48(11): 3090 ~ 3097
- 100 Yang T, Xu Q H, Wang Y, Lu B, Zhang P P. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(22): 6766 ~ 6771
- 101 Liang Yongfang(梁勇芳), Pan Haiyan(潘海燕), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Yaoxia(张耀霞), Zhang Shouhai(张守海), Jian Xigao(蹇锡高). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (8): 761 ~ 764
- 102 Lin C K, Kuo J F, Chen C Y. *J Power Sources*, 2009, 187(2): 341 ~ 347
- 103 Tsai J C, Cheng H P, Kuo J F, Huang Y H, Chen C Y. *J Power Sources*, 2009, 189(2): 958 ~ 965
- 104 Gao Qijun(高启君), Wang Yuxin(王宇新), Xu Li(许莉), Wei Guoqiang(卫国强), Wang Zhitao(王志涛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (1): 45 ~ 52
- 105 Kim Y S, Hickner M A, Dong L, Pivovar B S, McGrath J E. *J Membr Sci*, 2004, 243(1-2): 317 ~ 326
- 106 Lee J K, Li W, Manthiram A. *J Membr Sci*, 2009, 330(1-2): 73 ~ 79
- 107 Kerres J, Ullrich A, Meier F, Haring T. Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells. In: 9th

- International Conference on Solid State Protonic Conductors(SSPC-9), Bled, Slovenia: Elsevier Science Bv, 1998.243 ~ 249
- 108 Hill M L, Kim Y S, Einsla B R, McGrath J E. *J Membr Sci*, 2006, 283(1-2): 102 ~ 108
- 109 Shahi V K. *Solid State Ionics*, 2007, 177(39-40): 3395 ~ 3404
- 110 Ni Hongzhe(倪宏哲), Wang Zhe(王哲), Chu Mingli(褚明利), Zhang Mingyao(张明耀), Na Hui(那辉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (9): 868 ~ 874
- 111 Zhang Ni(张妮), Liu Huiling(刘惠玲), Li Junjing(李君敬), Xia Zhi(夏至), Wang Xiangyu(王向宇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (4): 375 ~ 380
- 112 Okamoto KI, Yin Y, Yamada O, Islam M N, Honda T, Mishima T, Suto Y, Tanaka K, Kita H. *J Membr Sci*, 2005, 258(1-2): 115 ~ 122
- 113 Fang J, Guo X, Xu H, Okamoto K I. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 4 ~ 11
- 114 Aoki M, Asano N, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(6): A1154 ~ A1158
- 115 Asano N, Aoki M, Suzuki S, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(5): 1762 ~ 1769
- 116 Yin Y, Yamada O, Hayashi S, Tanaka K, Kita H, Okamoto K I. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2006, 44(12): 3751 ~ 3762
- 117 Guo X X, Fang J H, Watari T, Tanaka K, Kita H, Okamoto K I. *Macromolecules*, 2002, 35(17): 6707 ~ 6713
- 118 Qiu Z M, Wu S Q, Li Z, Zhang S B, Xing W, Liu C P. *Macromolecules*, 2006, 39(19): 6425 ~ 6432
- 119 Jang W, Sundar S, Choi S, Shul Y G, Han H. *J Membr Sci*, 2006, 280(1-2): 321 ~ 329
- 120 Wang L, Yi B L, Zhang H M, Liu Y H, Xing D M, Shao Z G, Cai Y H. *J Power Sources*, 2007, 164(1): 80 ~ 85
- 121 Zhou X, Weston J, Chalkova E, Hofmann M A, Ambler C M, Allcock H R, Lvov S N. *Electrochim Acta*, 2003, 48(14-16): 2173 ~ 2180
- 122 Fedkin M V, Zhou X Y, Hofmann M A, Chalkova E, Weston J A, Allcock H R, Lvov S N. *Mater Lett*, 2002, 52(3): 192 ~ 196
- 123 Banihashemi A, Atabaki F. *Eur Polym J*, 2002, 38(10): 2119 ~ 2124
- 124 Ainla A, Brandell D. *Solid State Ionics*, 2007, 178(7-10): 581 ~ 585
- 125 Chuang S W, Hsu S L C, Hsu C L. *J Power Sources*, 2007, 168(1): 172 ~ 177
- 126 Suryani, Liu Y L. *J Membr Sci*, 2009, 332(1-2): 121 ~ 128
- 127 Carollo A, Quartarone E, Tomasi C, Mustarelli P, Belotti F, Magistris A, Maestroni F, Parachini M, Garlaschelli L, Righetti P P. *J Power Sources*, 2006, 160(1): 175 ~ 180
- 128 Peron J, Ruiz E, Jones D J, Roziere J. *J Membr Sci*, 2008, 314(1-2): 247 ~ 256
- 129 Xu H J, Chen K C, Guo X X, Fang J H, Yin J. *Polymer*, 2007, 48: 5556 ~ 5564
- 130 Wainright J S, Wang J T, Weng D, Savinell R F, Litt M. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(7): L121 ~ L123
- 131 Rikukawa M, Sanui K. *Prog Polym Sci*, 2000, 25(10): 1463 ~ 1502
- 132 Lin H L, Yu T L, Chang W K, Cheng C P, Hu C R, Jung G B. *J Power Sources*, 2007, 164(2): 481 ~ 487
- 133 Lee J K, Kerres J. *J Membr Sci*, 2007, 294(1-2): 75 ~ 83
- 134 Fu Y Z, Manthiram A, Guiver M D. *Electrochem Commun*, 2006, 8(8): 1386 ~ 1390
- 135 Fu Y Z, Manthiram A, Guiver M D. *Electrochem Commun*, 2007, 9(5): 905 ~ 910
- 136 Lin H L, Yu T L, Huang L N, Chen L C, Shen K S, Jung G B. *J Power Sources*, 2005, 150: 11 ~ 19
- 137 Chen L C, Yu T L, Lin H L, Yeh S H. *J Membr Sci*, 2008, 307(1): 10 ~ 20
- 138 Huang L N, Chen L C, Yu T L, Lin H L. *J Power Sources*, 2006, 161(2): 1096 ~ 1105
- 139 Nasef M M, Zubir N A, Ismail A F, Dahlan K Z M, Saidi H, Khayet M. *J Power Sources*, 2006, 156(2): 200 ~ 210
- 140 Yamaguchi T, Zhou H, Nakazawa S, Hara N. *Adv Mater*, 2007, 19(4): 592 ~ 596
- 141 Ishikawa J I, Fujiyama S, Inoue K, Omi T, Tamai S. *J Membr Sci*, 2007, 298(1-2): 48 ~ 55

RESEARCH PROGRESS OF POLYMER PROTON EXCHANGE
MEMBRANES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS

FANG Yong¹, MIAO Ruiying¹, WANG Tongtao¹, WANG Xindong¹, FANG Shibi²

(¹ Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The structure, properties and latest developments of various kinds of polymer proton exchange membranes, such as membranes of perfluorinated sulfonic acid polymers, part-fluorinated sulfonic acid polymers, non-fluorinated sulfonic acid polymers and inorganic/organic nanohybrids *etc.* are reviewed. In the various DMFCs membranes, the non-fluorinated polymer membranes, including sulfonated poly(ether ether ketone), sulfonated polyimide, polybenzimidazole and sulfonated polyphosphazene membranes, seem to have a promising future for DMFCs. Finally, the problems and perspectives in these fields are also discussed.

Keywords Direct methanol fuel cells, Polymer proton exchange membranes, Methanol permeability, Proton conductivity