

燃料电池关键材料与进展

李存璞, 陈嘉佳, 李莉, 魏子栋

重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

摘要 离子交换膜是燃料电池的重要部件,肩负着在电池内部传递离子,形成完整电池回路的作用。按照传导离子的种类,可以将其分为阳离子交换膜和阴离子交换膜,分别应用于质子交换膜燃料电池和碱性阴离子交换膜燃料电池中。本文阐述了这2类电池的研究进展和应用,提出了存在的主要问题,并着重介绍了常见阴离子交换膜及其合成方法和降解机理,对研究前景提出展望。

关键词 燃料电池;离子交换膜;质子交换膜燃料电池;碱性阴离子交换膜燃料电池

21世纪,能源与环境问题备受关注。传统的化石能源如石油等资源日渐枯竭,全球人类面临着能源危机;与此同时,其燃烧过程中会产生大量气体和其他污染物,这对环境及气候产生了破坏作用。正是由于能源资源的过度开发,以及大规模消耗,使得国际上对清洁和高效能源的需求不断增长。寻求一种可重复利用,对环境友好且能源转换效率高的新能源技术是急需解决的问题,新能源产业的研究也得到了各国政府大量的政策性扶持和财政支出^[1-2]。

燃料电池被认为是最有前景的环保电源和常规化石燃料的替代品,而且是在使用 H_2 及 CH_3OH 、 CH_3CH_2OH 等可再生能源方面重要的选择。作为一种具有巨大潜力的新能源,燃料电池是一种高效、清洁的发电装置,可以不断地通过外界输入燃料,将化学能直接转化成电能并持续向外供电,它还可以缓解能源危机、缓解电力建设、减小环境污染,并且是电力市场发展和国防安全等供电保障的需要,因此,有必要发展其应用。

19世纪英国法官和科学家威廉·罗伯特·格罗夫的工作是燃料电池的起源^[3],格罗夫进行的电解实验被人们称为燃料电池的第一个装置。中国的燃料电池研究始于1958年,MCFC的研究最早开始于原电子工业部天津电源研究所。20世纪70年代,燃料电池在中国的研究曾在航天事业的推动下出现出第一次高潮,然而由于各种原因,许多研究在20世纪70年代末就止步不前了,这成为中国的燃料电池技术与世界先进水平差距较大的直接因素。20世纪90年代初,迅速发展起来的民用燃料电池,推动了中国燃料电池的研究发展。

1 燃料电池

燃料电池是一种不断输入燃料进行化学反应,将化学能直接转化为电能的装置^[4],燃料通常为甲醇、乙醇、纯氢气、天然气及汽油等。

离子交换膜燃料电池中,以氢氧为燃料的电池最常见,通过特殊催化剂使燃料与氧发生反应产生二氧化碳和水,这一过程的燃料廉价,化学反应不存在危险,二氧化碳排放量比一般方法低很多,生成的产物水无害,是一种低污染性的能源^[5],这是现今其他动力来源望尘莫及的。目前,计算机和汽车企业开始着力于开发燃料电池以替代传统的电池电源,汽车领域中燃料电池的应用,已成为能源发展的必然趋势^[6]。

作为一种能量转化装置,燃料电池是按照原电池工作原理,直接将燃料和氧化剂中储存的化学能转化为电能,其反应实质是氧化还原反应,工作原理如图1所示。



图1 燃料电池工作原理示意
Fig. 1 Schematic of fuel cell

燃料电池主要由阳极、阴极、电解质和外部电路4部分组成,其阳极和阴极分别通入燃料气和氧气(空气),阳极上燃

收稿日期:2017-03-14;修回日期:2017-04-13

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21606027)

作者简介:李存璞,讲师,研究方向为阴离子交换膜设计与合成,电子信箱:lcp@cqu.edu.cn

引用格式:李存璞,陈嘉佳,李莉,等. 燃料电池关键材料与进展[J]. 科技导报, 2017, 35(8): 19-25; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.08.002

料气放出电子,外电路传导电子到阴极并与氧化气结合生成离子,在电场作用下,离子通过电解质转移到阳极上再与燃料气进行反应,最后形成回路产生电。与此同时,因为燃料自身的反应及电池存在的内阻,燃料电池也要排出一定的热量,以保持电池恒定的工作温度。从外表上看像一个蓄电池,但实质上它不能“储电”而是一个“发电厂”。

其中,阴阳极不仅可以传导电子,还能作为氧化还原反应的催化剂。为便于反应气体的通入和产物的排出,两极往往采用多孔结构。电解质则主要起到传递离子和分离燃料气、氧化气的作用,一般情况下为致密结构。

燃料电池作为一个转换装置,仅仅是将存储于燃料物质中的化学能转换成电能^[7]。从原则上讲,只要接连不断地供给化学燃料,燃料电池就可以持续不断的发电,这是继核电、水力、火力之后的第4代发电技术^[8]。

燃料电池成为国内外企业的关注热点,这主要是源于它自身的优点:能量转化效率高;燃料选择范围广;清洁、污染少;噪声低;比能量高、可靠性强;负荷响应快,具有超强的适用能力。尽管燃料电池拥有如此多吸引人的优势,可它在运行推广过程中仍然有一些不足,主要存在的问题是:成本较高;功率密度仍需提高;燃料的存储;对于环境毒性比较敏感;有限的工作温度兼容性^[9]。

目前,应用得较多是质子交换膜燃料电池和碱性燃料电池。质子交换膜燃料电池(PEMFC)是近些年快速发展起来的新一代燃料电池,具有较高的能量效率和能量密度、体积重量小、启动速度最快、运行安全可靠、应用最为广泛等优点,特别是在汽车方面应用较为深广,PEMFC是正在开发的商用燃料电池。

而最早参与实际应用的燃料电池是碱性燃料电池(AFC),在Apollo飞船中应用的AFC不仅为飞船提供了动力,还为宇航员提供了饮用水。其电解质主要是氢氧化钾/氢氧化钠水溶液,可以使用较为廉价的催化剂如铁、镍、银及一些金属氧化物代替贵金属催化剂(铂等),因此材料成本较低。

2 质子交换膜燃料电池

2.1 质子交换膜燃料电池工作原理

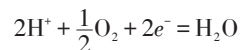
从本质上说,PEMFC是电解水的一个“逆”装置。电解水过程是利用外加电源使水发生电解,从而产生氢和氧;然而,燃料电池则是氢和氧发生电化学反应产生水,同时生产出电的过程。所以燃料电池的结构特征与电解水装置是如出一辙的,它主要由阳极、阴极、电解质和外部电路组成。

PEMFC中阳极为氢电极,阴极为氧电极,阴阳极都含有一定量用来加速电极上发生电化学反应的催化剂,两极之间以质子交换膜作为电解质。

当氢气与氧气分别通入阳极和阴极时,进入阳极的氢气在催化剂作用下离化成氢离子和电子:

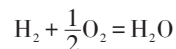


电子经外电路转移到阴极,氢离子则经质子交换膜到达阴极。阴极的氧气与氢离子及电子反应生成水分子:



其中产生的水不会稀释电解质,却是随着尾气通过电极排出。

因此,PEMFC的电化学反应为



2.2 PEMFC关键部件

质子交换膜的关键部件:质子交换膜(CEM)、电催化剂和双极板。

1) 质子交换膜。

PEMFC以CEM为电解质,作为其核心部件,CEM需具备良好的稳定性、优异的抗电化学氧化性、高的机械性能和电导率等特征,应用较多的就是杜邦公司生产的商业化全氟磺酸膜(Nafion膜)。多种聚合物材料包括聚醚醚酮(PES)、聚醚酮(PEK)、聚苯并咪唑(PBI)、聚酰亚胺(PI)、聚亚苯基、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚磷腈和聚偏二氟乙烯(PVDF)可作为CEM的主链。此外,已证实聚合物离聚物结构的变化明显影响着CEM的总体性能。许多文献报道过主链CEM,嵌段CEM,侧链型CEM,梳型CEM和致密官能化CEM。

增强CEM的阳离子电导率的最有效方法之一是在膜基质中构建相互连接的阳离子导电通道。官能化链段和未官能化链段之间的亲水/疏水区导致纳米级的相分离。CEM最初是从主链结构开发的,其中阳离子基团直接连接到没有间隔基的聚合物主链上。这种类型的CEM主要通过化学稳定的主链的后磺化或磺化单体的共聚制备。聚缩合是通过亲核机制实现芳族CEM的共聚反应,除了亲核机制,徐铜文等^[10]探索了通过亲电机理的一条简易路线,以获得磺化聚合物。将二芳烃单体和二羧酸性单体在温和条件下的聚酰化,通过一步醚化以高产率合成磺化芳族PEK。此外,通过提供另一种3,3',4,4'-四氨基单体,PEK/PBI的共聚物可以通过聚酰化反应在一锅中合成^[11]。

嵌段聚合物CEM可以分为2类:(1)典型的嵌段聚合物由具有不同组成的2个或3个链段组成;(2)少数亲水和疏水链段交替排列以构建多嵌段聚合物。前者可以通过由大分子引发剂引发的苯乙烯的原子转移自由基聚合(ATRP)制备^[12],也可以通过芳族单体的可控缩聚实现。李南文课题组首先报道了通过利用封端在聚亚芳基醚砜(PAES)上的单酚盐封端的聚苯基氧化物(PPO)低聚物制备芳族ABS三嵌段共聚物^[13]。

受Nafion膜结构的启发,制备侧链型CEMs以改善磺酸基团的移动性,其对于构建明确的相分离微观形态是至关重要的。在聚合物主链上引入侧链的常规方法是使酚基与1,3-丙磺酸内酯,1,4-丁磺内酯或6-溴己基磺酸钠反应。徐铜文等^[14]报道了侧链型预磺化单体通过聚酰化反应的聚合。

促进微相分离的另一种有效方法是将具有致密聚集的阳离子基团的各种单体引入聚合物主链。另外,CEM需要足够的机械和尺寸稳定性。交联则是改善这些性能的最佳策略,交联CEM可以通过加热容易地实现。磺酸基团可以在高温100℃下与芳族化合物的活化氢原子的缩合反应。此外,磺酸基团与苯并咪唑环^[15]、咪唑环^[16]、吡啶鎓环^[17]的酸碱交联也可有助于改善CEM的机械性能和尺寸稳定性。

2) 电催化剂。

由于PEMFC在强酸性环境中工作,Pt具有良好的离解吸附分子能力,但由于使用铂系作为催化剂,限制了它的应用。电催化剂作为PEMFC的关键材料,必须满足以下特征:优良的催化性能、电化学稳定性、导电性,这使得催化剂严重依赖Pt基贵金属。由于Pt价格昂贵、资源匮乏,降低Pt基催化剂的负载量、探索非铂催化剂就成为新的研究重点。

金属Pd被视为最有前景的铂替代金属^[18],但Pd基催化剂的催化活性远比不上铂基催化剂,仍然无法达到商业化的使用要求。Xu等^[19]通过调节其表面结构和制备Pd合金,合成了含多种活性组分的高分散钯合金催化剂,并在催化氧还原反应(ORR)中显示了可与铂基催化剂相媲美的效果。

非贵金属催化剂主要包括金属-氮-碳催化剂、过渡金属氧化物、硫属化合物、金属氧氮化合物和金属碳氮化合物。因过渡金属-氮-碳化合物(M/N/C)具有可观的ORR催化活性(在酸性介质中)、抗甲醇、低成本、寿命长和环境友好等特点,被认为是最具潜力代替铂基催化剂的非贵金属燃料电池催化剂之一^[20]。

非贵金属催化剂主要是由各种杂原子掺杂的纳米碳材料,包括硼掺杂、氮掺杂、磷掺杂、硫掺杂以及多原子的双掺杂或三掺杂。丁炜等^[21]利用蒙脱土作为扁平纳米反应器选择性制备平面氮掺杂的石墨烯,可有效地提高催化活性位的密度,增加反应界面。但是由于缺少传质通道,在制备成膜电极(MEA)后其活性位暴露的概率大大降低,影响了电池的性能。于是在此基础上,又进一步开发了一种基于形态控制转换纳米聚合物制备高效氧还原碳纳米材料催化剂的方法——“NaCl重结晶固型热解法”^[22]。

3) 双极板。

双极板主要起到支撑、阻气、集流和导电作用。广泛使用的双极板有:石墨板、金属板和复合双极板。

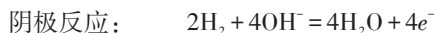
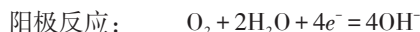
2.3 PEMFC发展中存在的问题

PEMFC在发展过程中存在以下几类问题。1) 成本问题:PEMFC的成本问题是多方面引起的,首先,由于其工作条件是强酸性环境,必须使用昂贵的Pt作为催化剂;其次,现今使用较多的电解质膜是性能好的商业Nafion膜,这就极大提高了PEMFC的生产成本。2) 氢源问题:PEMFC最理想的燃料是纯氢,但氢气是最轻的气体,其储存和运输不易。3) 寿命问题:目前很多实验室研究PEMFC发现可达10000 h,而实际应用到汽车上时,其寿命直线缩减,使用寿命有待提高。

3 碱性燃料电池

3.1 碱性燃料电池

碱性燃料电池(AFC)和质子交换膜燃料电池的组件及其工作原理类似,总反应也一致,因是在碱性工作条件下进行,反应机理略有不同,其阴阳极的反应如下。



相比PEMFC,AFC有以下优点:1) 在阴离子交换膜燃料电池中,离子与燃料的传导方向相反,这有利于降低电池中燃料的渗透;2) 氧化还原反应在碱性环境下的反应动力学过程较快,因此可以使用较为廉价的催化剂如铁、镍等代替贵金属催化剂(铂等),降低燃料电池生产和运行成本;3) 碱性环境下较快的动力学过程使得甲醇、乙醇等可作为燃料使用;4) 碱性环境对金属催化剂的腐蚀性比酸性环境小,可以延长燃料电池电堆的使用寿命。

3.2 阴离子交换膜

碱性阴离子交换膜(AAEM)作为碱性阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)的关键部分,在分离燃料和氧气(或空气)中起着至关重要的作用,并实现阴离子转移。实际应用中,要求AAEM具有良好的热稳定性、化学稳定性,足够的机械强度,一定的离子电导率。阴离子交换膜(AEM)的性质决定着AEMFC的最终性能、能量效率和使用寿命,因此AEM必须克服自己的缺点,才能实现商业化。

AEM的导电率和机械稳定性之间的权衡,主要取决于离子交换容量(IEC),官能团类型和膜的微结构。IEC的增加产生一个更好的水化羟基运输网络,但同时导致过度的水溶胀和离子浓度下降。传统上,膜中的水吸收通过减少膜中阳离子的相对量而降低,然而,这也降低了材料的IEC,从而降低了离子电导率。

AEM面临的另一个问题是碱性会促进常用的阳离子季铵基团发生降解。季铵盐作为离子交换基团的研究已进行了很多年,其主要问题是在碱性环境下容易被OH⁻亲核进攻而发生反应,使得离子交换基团部分降解为叔胺类等不带电结构,丧失离子交换能力。季铵型离子交换膜的降解机理被认为主要有2种路径(图2):直接亲核取代(路径1、2、3、4),氢氧根直接进攻α-C,生成醇类与叔胺;经过加成-消除机理的霍夫曼消除(路径5)^[23],OH⁻进攻β-H,形成α-β双键,同时生成胺类^[24]。

3.3 阴离子交换膜的合成

3.3.1 阴离子交换膜的组成

AEM主要由阴离子导电基团(ACG)和特定聚合物骨架组成。

AEM中常涉及新的ACG的合成,季铵(QA)基团是AEM的常规ACG,因为带有苯基卤化物基团的聚合物前体和三甲胺(TMA)较易反应,然而,低阴离子电导率和对高碱性环境

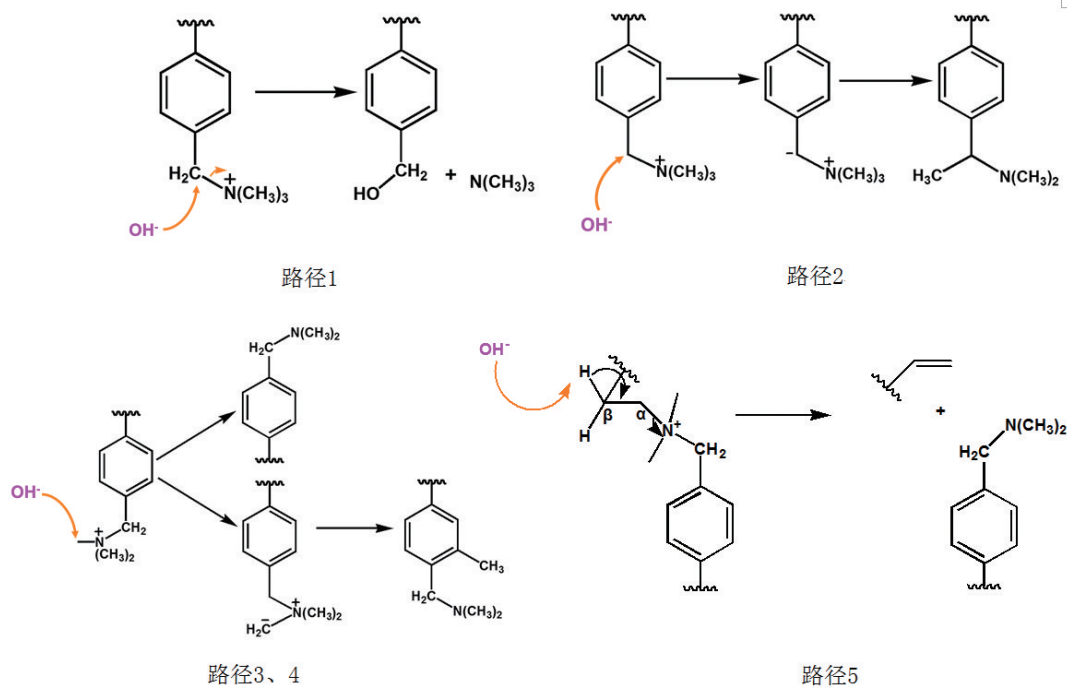


图2 季铵型离子交换膜常见降解机理
Fig. 2 Common Degradation Mechanism

不足耐受性的缺点已经阻碍了AEM的开发和商业化。为了解决这些问题,许多文献报道研究了具有不同化学结构的各种叔胺作为ACG的前体。其中包括一些N,N,N,N-四甲基-1,6-二氨基己烷(TMADA)^[25],1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)^[26],六亚甲基四胺^[27],和N,N,N,N-四甲基-1,2-二亚甲基。另外,胍鎓阳离子、咪唑阳离子、吡啶等含氮共轭分子可以作为是AEM的电位ACG。另外,Hickner等^[28]通过二环戊二烯和具有水溶性双(三吡啶)钌(II)络合物的降冰片烯单体的共聚和交联来制备金属阳离子官能化的AEM,氢氧化物电导率能达到 $27 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,同时具有一定的耐碱性,紧接着,Kwasny等^[29]认为这些结果表明基于金属阳离子的AEM不限于钌,合成了具有不同金属阳离子的AEM,结果表示金属对水吸收和机械性能具有最小的影响,同时还保持优异的化学稳定性。因此,这表明基于金属阳离子的聚电解质可以用作AEM的潜在候选。

此外,骨架在碱性环境中的稳定性也是至关重要的,若聚合物骨架发生降解,将直接影响膜的机械性能和电导率。

聚砜类(polysulfone, PSU,图3)是最常用的骨架,优点突出,在碱性环境下化学性能较稳定,季铵型的聚砜类的阴离子电导率能够达到 $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,且其燃料电池功率密度可达 $315 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[30];其缺点是在水中溶胀率与吸水率过大,机械性能下降明显。

聚2,6-二甲基对苯氧化物(Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide),PPO,图4)^[31]具有优良的耐热性和化学稳定性,也常作为易溴化、进而功能化的骨架聚合物,徐铜文等^[32]

以PPO为基膜,利用季胺化和氯乙酰化等方法,合成了一系列以PPO为基础的新型阴离子交换膜。

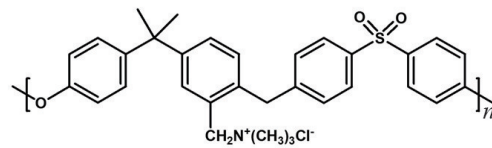


图3 聚砜类结构
Fig. 3 Structure of PSU

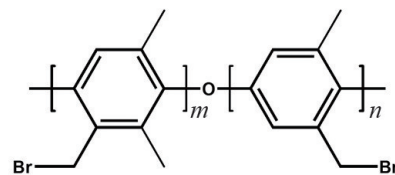


图4 溴化聚2,6-二甲基对苯氧化物结构
Fig. 4 Structure of PPO

聚酮类也可作为AEM骨架,如聚醚醚酮(poly(ether ether ketone),PEEK,图5)的咪唑型离子交换膜在 20°C 时的离子电导率可达 $52 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[33],聚醚酮型化合物的缺点在于羰基的吸电子效应使得离子电导率下降。

由于聚苯并咪唑(poly(2,2'-m-phenylene-5,5'-bibenzimidazole),PBI,图6)^[34]本身有较高的化学和热稳定性及机械强度,因此也是常用的AEM骨架。

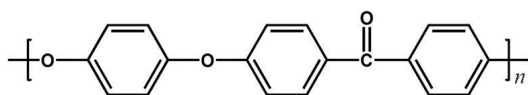


图5 聚醚醚酮结构
Fig. 5 Structure of PEEK

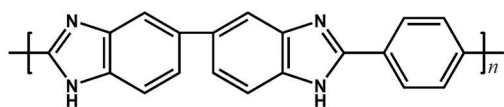


图6 聚苯并咪唑结构
Fig. 6 Structure of PBI

3.3.2 阴离子交换膜的制备方法

AEM通常由带正电荷的聚电解质制备,并且被设计成传导离子,同时对中性分子或阳离子是不可渗透的。AEM的主要关注点在于阴离子导电性,化学稳定性和尺寸稳定性。与质子交换膜类似,阴离子交换膜的种类非常繁杂,也存在着主链AEM、嵌段AEM、侧链型AEM、梳型AEM和致密官能化AEM。

增强AEM的阴离子电导率的主要方法也是在膜基质中构建相互连接的阴离子导电通道。因此,合适的制备方法显得尤为重要,以确保所得IEM的质量。获得IEM的典型方法包括将上述材料溶解在强极性溶剂中,将IEM溶液浇铸到平衡板上,最后蒸发溶剂。到目前为止,该方法仍然广泛用于获取IEM。与此同时,出现了用于改进IEM的结构和性质的新的制备方法。离子交换膜的制备方法有聚合物共混、原位聚合、孔填充和静电纺丝。

1) 聚合物共混。

聚合物共混是制备AEM的非常有吸引力的方法,因为它可以结合每种组分的突出特性,同时克服单一组分的不足特征。该方法不仅提高了AEM的稳定性,选择性和离子导电性,而且降低了成本和溶胀。

其中,PVDF,PS及其共聚物,PTFE,PPO,PES,PVA,PEEK,PBI和聚苯胺(PAN)近年来已经被广泛研究。聚合物共混提供了调节AEM的性质的各种可能性。通过控制2种或更多种聚合物的组成,许多性能如离子电导率,水溶胀和化学稳定性可能显然被改进,然而,不同组分的相容性仍然具有挑战性,这可能使得混合AEM由于过多的界面而表现出较差的机械性能。徐铜文课题组^[55]利用聚合物共混法以制造基于PPO的膜。用PPO氯乙酰化(CPPO)直接制备的AEM通常具有极低的亲水性,从而离子电导较低,将BPPO与CPPO共混后增强了季铵化后的亲水性,该膜显示出了高的氢氧化物电导率($0.022\sim 0.032\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 25°C)和低的甲醇渗透性。

聚合物共混可广泛用于改善AEM的性能,以合适的比例混合两种或更多种聚合物是其在IEM领域中的成功应用的关键,其可以在所得AEM中实现协同效应。

2) 原位聚合。

AEM的传统制备通常使用原始聚合物的改性或官能化单体的直接聚合。在这些方法中,在反应和膜形成过程期间使用的大量有机溶剂将对环境带来毒性风险。因此,为了实现工业规模的制造,重要的是开发用于制备IEM的简单,快速和环境友好的方法。最近,有报道了使用无溶剂的原位聚合策略以克服在溶剂聚合中遇到的障碍。该策略不同于上述后改性和直接聚合技术,因为有机溶剂被完全结合到所得膜中的液体单体代替。Lin等^[56]将聚醚酮(PEK)作为必要的聚合物增强剂溶解在乙烯基苄基氯(VBC)和二乙烯基苯(DVB)单体的混合物中,在没有任何有机溶剂的情况下来形成新的浇铸溶液,再加入四亚乙基五胺(TEPA)作为VBC和PKE-C之间的交联剂,连续进行聚合和季铵化以获得交联的AEM,所得AEM的电荷密度、离子导电性和碱性稳定性都较好,且有效抑制了溶胀比。原位聚合作为一种多功能,可行和环境友好的方法来制备IEM,应该得到更多的研究关注。

3) 孔填充。

孔填充是一种制备具有低溶胀和高选择性的AEM的新方法。为了使用孔填充法制备AEM,最重要的先决条件是寻找合适的多孔基材。多孔基材需要是化学惰性的和机械稳定的,因此软聚合物电解质在孔中的膨胀可以被硬基质限制。对于AEM,多孔PAN、高密度聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、PES和PI可作为基材,孔通过跟踪或相转化方法构建。除了聚合物基底,无机材料例如多孔氧化铝也可以用于获得孔填充AEM。孔填充AEM通常通过将聚合物电解质引入多孔基材中来制备。实现该方法的最简单的方法是将选择的离聚物倒在膜的表面上,电解质流入惰性孔中,并且当挥发溶剂完全蒸发时可形成AEM。为了确保成功制备,具有足够黏度的相对浓缩的溶液有利于将聚合物保留在侧孔中。

另外一种将多孔基材浸入离子化聚合物中是制备这种类型的膜的另一种有效方式,并且被称为孔浸泡技术。孔浸泡技术的基本原理类似于孔填充技术的基本原理。

4) 静电纺丝。

电纺丝的方法提供了生产具有纳米级直径的电纺纳米纤维的独特优点,其具有吸引人的特征,包括三维网络,完全互连的孔,高孔隙率和大比表面积,而且电纺纳米纤维与块体相比显示出更高的拉伸模量。目前电纺丝方法已经吸引了广泛关注,且在几个应用中改善AEM的性能。Pan等^[57]认为通过静电纤维的大量堆积,能制备出有众多纤维组成的纤维毡(静电纤维膜)。相对于传统的膜的制备方法,通过静电纺丝制备的电纺纤维膜不仅具有相对均一的孔结构及孔径分布,相互贯通的内部孔通道,而且具有显著而较高的孔隙率。电纺纤维膜的优点之一,便是可以对膜本身根据某些特殊的需求,利用各种各样的改性技术进行有目的的改性。尽管它有优势,电纺丝方法仍然只适用于实验室规模。目前急需,从各种聚合物结构和功能组深入探索并制备AEM。

3.4 AEM发展中存在的问题

AEM在发展过程中存在以下几类问题。1) 机械性能与电化学性能的矛盾。由于OH⁻离子的质量是H⁺离子的17倍,因此理论上同样离子交换容量的AEM与PEM相比,其离子传导率仅为质子传导速率的1/4。为解决这一问题,目前的主要研究思路尚集中在提高离子交换容量提升离子传导率。但无限制的提高离子交换容量会造成膜吸水、溶胀率显著提升,膜机械性能下降。尤其在燃料电池具体使用中会不断重复吸水—脱水这一过程,造成膜迅速破裂;2) 膜耐碱性问题。与Nafion为主的PEM不同,AEM骨架多采用芳香环构筑,当连接具有强正电荷的季铵离子作为离子交换基团时,会产生许多易被氢氧根例子进攻的位点,造成膜发生化学降解;3) 与催化剂配合问题。除了作为离子传导介质之外,在膜电极中也需要离子导电聚合物传递反应产生的OH⁻至离子交换膜。这一过程中设计电子、离子、气体与固体的多个界面问题,针对AEM这一复杂界面的研究尚属空白。

4 结论与展望

作为可再生材料出现的离子交换膜(IEM)在促进传统工业和创新能源技术的发展方面发挥突出的作用。除了材料的固有特性之外,选择适当的制备方法对于实现所需的膜性能也是至关重要的。目前,一系列技术如聚合物共混,孔隙填充,原位聚合和电纺丝也有希望保持和改善原始聚合物的优良性质。但由于制备方法不够系统化,进一步探索和优化操作条件对于精确控制改进IEM的结构和组成是有必要的。

随着离子交换膜的材料和制备方法的进步,相应的应用也取得了快速的进展,燃料电池、扩散透析、电渗析、双极膜电透析、能源转换和生产等领域都需要使用IEM。IEM作为PEMFC和AEMFC的核心部件,这不仅要求IEM具有良好的电化学性能,即较高的离子传导率;还需要优异的机械性能和热稳定性;而且由于膜材料的工作体系为强酸性或者强碱性,这还要求材料的耐酸碱能力强,因此IEM仍面临着未知的挑战。

最后,应该说明的是材料、制备方法和在离子交换膜领域的潜在应用需要协同研究和推进。未来的离子交换膜研究,将逐渐改变现有的单一问题分析方法,即不再局限于离子传导率的提升、膜机械性能的提升等分散问题,而会结合具体的电堆需求,进行膜材料的结构与定制合成。在这一基础上,通过计算化学手段与实验相结合的方法,改变当前材料研究的盲目性,形成一套面向需求和燃料电池电堆实际应用背景的系统研究方案。

参考文献 (References)

[1] Valocchi M, Juliano J, Schurr A. Switching perspectives: Creating new business models for a changing world of energy[M]//Smart Grid Applications and Developments. London: Springer London, 2014: 165-182.
[2] Fri R W, Savitz M L. Rethinking energy innovation and social science

[J]. Energy Research & Social Science, 2014, 1: 183-187.
[3] 隋智通, 隋升, 罗冬梅. 燃料电池及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
Sui Zhitong, Sui Sheng, Luo Dongmei. Fuel cell and its applications[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
[4] 陈哲良. 氢能与燃料电池[J]. 科技产业, 2001(10): 19-21.
Chen Zhegen. Fuel cells and hydrogen[J]. Technology Industry, 2001 (10): 19-21.
[5] 王亚琴, 张宏伟. 燃料电池用非氟质子交换膜研究现状[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2006(3): 18-21.
Wang Yaqin, Zhang Hongwei. Research status of non-fluorine proton exchange membrane for fuel cells[J]. Journal of Anhui Institute of Architecture (Natural Science), 2006(3): 18-21.
[6] 刘晓秋, 吕雪艳, 李胜海. 燃料电池用磺化聚酰亚胺质子交换膜材料的制备与性质[J]. 分子科学学报, 2009(3): 30-32.
Liu Xiaoqiu, Lü Xueyan, Li Shenghai. The Preparation and properties of sulfonated polyimide proton exchange membrane for fuel cells[J]. Journal of Molecular Science, 2009(3): 30-32.
[7] 林才顺, 魏浩杰. 氢能利用与制氢储氢技术研究现状[J]. 节能与环保, 2010(2): 42-43.
Lin Caishun, Wei Haojie. Research status of hydrogen energy utilization and hydrogen storage technology[J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2010, (2): 42-43.
[8] 王华文, 齐国祯. 燃料电池技术研究进展及产业化[J]. 高桥石化, 2005, 20(3): 46.
Wang Huawen, Qi Guozhen. Research progress and industrialization of fuel cell technology[J]. Gao Qiao Petro-Chemical, 2005, 20(3): 46.
[9] 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Yi Baolian. Fuel cells: Principles, technologies and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
[10] Zhang Z, Xu T. Poly(ether ketone)s bearing pendent sulfonate groups via copolyacylation of a sulfonated monomer and isomeric AB-type comonomers[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2013, 52(2): 200-207.
[11] Cui M, Zhang Z, Yuan T, et al. Proton-conducting membranes based on side-chain-type sulfonated poly(ether ketone/ether benzimidazole)s via, one-pot condensation[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 465 (13): 100-106.
[12] And Z S, Holdcroft S. Synthesis and proton conductivity of partially sulfonated poly([vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene]-b-styrene) block copolymers[J]. Macromolecules, 2005, 38(10): 4193-4201.
[13] Li N, Yan T, Li Z, et al. Comb-shaped polymers to enhance hydroxide transport in anion exchange membranes[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7888-7892.
[14] Li G, Xie J, Cai H, et al. New highly proton-conducting membrane based on sulfonated poly(arylene ether sulfone)s containing fluorophenyl pendant groups, for low-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39 (6): 2639-2648.
[15] Guo X, Yuan S, Fang J. Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides from 4, 4'-(biphenyl-4, 4'-diyl di(oxo) bis (1, 8-naphthalic anhydride)[J]. Polymer, 2015, 59: 207-214.
[16] Lee W H, Kang H L, Dong W S, et al. Dually cross-linked polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2015, 282(5): 211-222.

- [17] Li G, Zhao C, Cui Y, et al. Intermolecular ionic cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with excellent mechanical properties and selectivity for direct methanol fuel cells[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(27): 23025–23032.
- [18] Jukk K, Alexeyeva N, Ritslaid P, et al. Electrochemical reduction of oxygen on heat-treated Pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composites in alkaline solution[J]. *Electrocatalysis*, 2013, 4(1): 42–48.
- [19] Liu Y, Xu C. Nanoporous PdTi alloys as non-platinum oxygen-reduction reaction electrocatalysts with enhanced activity and durability[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(1): 78–84.
- [20] 聂瑶, 丁伟, 魏子栋. 质子交换膜燃料电池非铂电催化剂研究进展[J]. *化工学报*, 2015, 66(9): 3305–3318.
Nie Yao, Ding Wei, Wei Zidong. Recent advancements of Pt-free catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2015, 66(9): 3305–3318.
- [21] Ding W, Xia M R, Wei Z D, et al. Enhanced stability and activity with Pd–O junction formation and electronic structure modification of palladium nanoparticles supported on exfoliated montmorillonite for the oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(50): 6660–6663.
- [22] Yao N, Wei D, Wei Z. Recent advancements of Pt-free catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Ciesc Journal*, 2015.
- [23] Yang Z, Ran J, Wu B, et al. Stability challenge in anion exchange membrane for fuel cells[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, 12: 22–30.
- [24] Chempath S, Einsla B R, Pratt L R, et al. Mechanism of tetraalkylammonium headgroup degradation in alkaline fuel cell membranes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(9): 3179–3182.
- [25] Lai A N, Wang L S, Lin C X, et al. Benzylmethyl-containing poly(arylene ether nitrile) as anion exchange membranes for alkaline fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 481: 9–18.
- [26] Wang X, Li M, Golding B T, et al. A polytetrafluoroethylene-quaternary 1, 4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane polysulfone composite membrane for alkaline anion exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 10022–10026.
- [27] Hebeish A, Waly A, Abdel-Mohdy F A, et al. Synthesis and characterization of cellulose ion exchangers. I. Polymerization of glycidyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, and acrylic acid with cotton cellulose using thiocarbonate–H₂O₂ redox system[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66(6): 1029–1037.
- [28] Disabb–Miller M L, Zha Y, DeCarlo A J, et al. Water uptake and ion mobility in cross-linked bis(terpyridine) ruthenium-based anion exchange membranes[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(23): 9279–9287.
- [29] Kwasny M T, Tew G N. Expanding metal cation options in polymeric anion exchange membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017.
- [30] Pan J, Lu S, Li Y, et al. High-performance alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(2): 312–319.
- [31] Xu T. Ion exchange membranes: state of their development and perspective[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 263(1): 1–29.
- [32] Wu L, Xu T, Wu D, et al. Preparation and characterization of CPPO/BPPO blend membranes for potential application in alkaline direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1): 577–585.
- [33] Yan X, Gu S, He G, et al. Imidazolium-functionalized poly(ether ether ketone) as membrane and electrode ionomer for low-temperature alkaline membrane direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 250: 90–97.
- [34] Liu G, Shang Y, Xie X, et al. Synthesis and characterization of anion exchange membranes for alkaline direct methanol fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 848–853.
- [35] Wu L, Xu T, Wu D, et al. Preparation and characterization of CPPO/BPPO blend membranes for potential application in alkaline direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1): 577–585.
- [36] Lin X, Liu Y, Poynton S D, et al. Cross-linked anion exchange membranes for alkaline fuel cells synthesized using a solvent free strategy [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 233: 259–268.
- [37] 潘杰峰. 静电纺丝技术制备离子交换膜[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
Pan Jiefeng. The preparation of ion exchange membrane based on electrospinning[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.

Key materials and progress of fuel cells

LI Cunpu, CHEN Jiajia, LI Li, WEI Zidong

School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract Ion exchange membranes are the most important parts of fuel cells. According to its conduction ion species, the ion exchange membrane (IEM) includes the cation exchange membrane (CEM) and the anion exchange membrane(AEM), which are used in the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and the alkaline anion exchange membrane fuel cell (APEFC). This paper reviews the research and the application of these two types of batteries, focusing on the main problems of the common anion exchange membranes and its synthesis methods and the degradation mechanism. Finally, the developmental and research prospects are forecasted.

Keywords full cell; ion exchange membranes; proton exchange membrane fuel cell; alkaline anion exchange membrane fuel cell

(责任编辑 田恬)