

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1311

用于质子交换膜燃料电池的高温无机质子传导材料研究进展

王颖锋, 李凯, 李水荣, 王夺, 叶跃元, 刘运权

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 质子交换膜是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的核心部件, 其主要作用是传导质子。无机质子传导材料作为一种新型的质子传导介质, 近年来逐渐引起了人们的关注。本文主要介绍了小分子磷酸、无机沸石材料、固体酸和无机氧化物陶瓷材料等几种高温无机质子传导材料, 并对它们的性能和特点进行了评述。主要结论如下: 小分子磷酸质子传导率高, 但是容易泄露; 无机沸石材料化学稳定性好, 但质子传导率尚有提高的空间; 无机氧化物陶瓷材料力学性能和化学温度性能均很好, 但质子传导率相对较低; 固体酸质子传导率优异, 高温稳定性也好, 是最有希望在 PEMFC 中获得推广应用的材料。

关键词: 质子交换膜; 燃料电池; 质子传导材料; 无机氧化物

中图分类号: TM911.48

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2019) 05-2212-10

Progress in high temperature inorganic proton conduction materials used for proton exchange membrane fuel cells

WANG Yingfeng, LI Kai, LI Shuirong, WANG Duo, YE Yueyuan, LIU Yunquan

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China)

Abstract: Proton exchange membrane is the core component used in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). In recent years, inorganic proton conduction materials have attracted more and more attention because of their good performance at high temperature. Small molecular phosphoric acid, inorganic zeolite, solid acid, and inorganic ceramic oxide were introduced in this paper. It was concluded that small molecule phosphoric acid has higher conductivity, but it is easy to leak out. Inorganic zeolite material has good chemical stability but the proton conductivity still needs to increase. Inorganic oxide ceramic material has good mechanical properties and chemical performance, yet the proton conductivity is also relatively low. Among them, the solid acid, has the best proton conductivity and high temperature stability, and thus is considered to be the most promising material for PEMFC applications.

Keywords: proton exchange membrane; fuel cells; proton conduction materials; inorganic oxide

众所周知, 燃料电池因具有清洁、可再生、污染小和高效等特点已在固定电站、电动车、可移动电源等方面获得了应用。根据所采用的电解质不同, 燃料电池基本上可分为 5 类: 固体氧化物

燃料电池、质子交换膜燃料电池 (PEMFC)、碱性燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池和磷酸燃料电池等。其中, PEMFC 因具有启动迅速、动态性能好等特点而最接近商业化^[1]。目前, PEMFC 中最广泛

收稿日期: 2018-06-25; 修改稿日期: 2018-12-06。

基金项目: 福建省科技厅重点项目 (2016H6024)。

第一作者: 王颖锋 (1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为燃料电池。E-mail: wangyingfeng666@163.com。

通信作者: 刘运权, 教授, 博士生导师, 研究方向为制氢与燃料电池。E-mail: yq_liu@xmu.edu.cn。

引用本文: 王颖锋, 李凯, 李水荣, 等. 用于质子交换膜燃料电池的高温无机质子传导材料研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2212-2221.

Citation: WANG Yingfeng, LI Kai, LI Shuirong, et al. Progress in high temperature inorganic proton conduction materials used for proton exchange membrane fuel cells[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5): 2212-2221.

应用的材料是杜邦公司发明的 Nafion 膜，它具有化学稳定性好等诸多优点，但由于其仍存在制造成本较高且高温下 ($>100^{\circ}\text{C}$) 质子传导率相对较低等一些不足而限制了其更广泛的应用^[2]；此外，低温下 Nafion 膜也面临一些其他挑战，比如催化剂对 CO 易中毒、水管理较困难等。因此，若能开发出性能优异的高温质子交换膜则必将更受市场欢迎。在质子交换膜中添加具有保水功能的无机氧化物纳米材料从而形成复合材料是提高其工作温度的一条有效途径。然而，芳香环碳氢结构聚合物本身的热稳定性很好，例如，聚苯并咪唑在 $150\sim 500^{\circ}\text{C}$ 温度范围内热重分析中没有明显的质量损失^[3]，因此掺杂无机纳米材料存在一定的挑战；另外，这些材料本身并不能传导质子，故有必要提高其质子传导性能，有效的解决办法之一就是掺杂其他质子传导材料^[4]。目前，高温无机质子传导材料主要包括小分子磷酸、无机沸石材料、固体酸和无机氧化物陶瓷材料等，这些材料的热稳定性优异，即使在 100°C 以上，它们的质子传导率也相对较高。有鉴于此，本文对这些新型的高温无机质子传导材料做了一个较全面的综述，以期对这些材料今后的推广应用提供一些理论基础或依据。

1 小分子磷酸材料

纯磷酸 (H_3PO_4 , PA) 是一种具有很高的内在质子传导能力的化合物，这是由于其独特的化学结构和质子扩散机制导致在不同的磷酸基之间实现快速质子转移所致^[5-6]。磷酸质子传导的一个基本特征是其质子 H^+ 转移数可高达 97.5%^[5]，这主要是因为其潜在的质子供体和受体的严重不平衡以及高度极化的氢键所造成^[6]。换句话说，纯 PA 中快速的分子间质子转移^[7]和氢键的形成促进了酸的氢键结构扩散。而 PA 常用的负载材料一般是聚苯并咪唑 (PBI)，其热稳定性优异^[3]，故对于制备高温质子交换膜也非常有利。然而，磷酸与 PBI 所形成的复合物质子传导率并没有纯磷酸高^[8]。尽管这样，其复合物在高温质子交换膜燃料电池中仍表现优异，这是由于其在降低氢键网络“挫败感”的同时也降低了 PA 的酸度和湿度。而在给定的湿度和温度条件下，吸水率也相应减少了，导致电渗透水阻力也降低^[6]。PA 掺杂的 PBI 质子交换膜长期以来被认为是高温 PEMFC 最有前景的材料之一，因为 PBI 与 PA 分子之间存在的强酸-强碱相互作用可以保持质子交换膜的高磷酸掺杂量^[9]。除此之外，一些咪唑

基团、杂环基团 (如四唑) 也可以通过酸碱相互作用来固定 PA。Pan 等^[10]发现，目前报道的大多数四唑基团 PEMs 质子传导率不高的原因是由于酸掺杂过程中，PA 聚集体在四唑基团附近终止，导致“质子传导间隙”所造成。为此，他们试图在聚合物主链和侧链上引入含四唑基团的 SPPEsk 杂环基团来消除“质子传导间隙”，同时将 PA 聚集在四唑基团周围填充这些“间隙”，形成连续的质子传输通道，从而有效地解决此问题。通过反应不同质量分数的 5-氨基四唑 (0、22%、41%、57%、82%、97%) 可制备出不同的 PA-四唑基磺化聚二氮杂萘酮醚砜酮 (AtSPPEsk)- x 膜 (x 为 5-氨基四唑的质量分数)。图 1 比较了所制几种膜的质子传导率。由图 1 可见，PA-PPEsk 膜的质子传导率远低于 PA-AtSPPEsk- x 膜的质子传导率，不过，随着 5-氨基四唑质量分数的增加，电导率显著提高。例如 PA-AtSPPEsk-57% 膜在 150°C 时，其质子传导率达 $15.16\text{mS}/\text{cm}$ ，证实了 PA 掺杂制备的 PA-AtSPPEsk-97% 膜在高温下具有较高的电导率。总之，引入 PA 传导质子是改善导电性的有效策略，但也不可避免地会导致拉伸应力的下降。

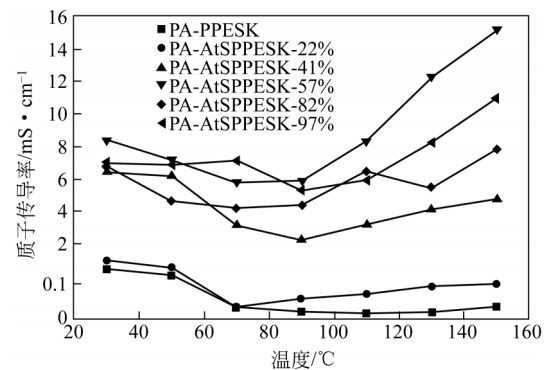


图 1 PA-PPEsk 和 PA-AtSPPEsk- x ($x=22\%$ 、 41% 、 57% 、 82% 、 97%) 膜的质子传导率

Wang 等^[11]提出了另一个有效的办法，即把新戊二醇二缩水甘油醚 (NGDE) 作为交联剂。因 NGDE 具有柔性结构特征，有利于环氧基团与咪唑环之间的相互作用，从而提高交联膜的交联度，提高 PA 掺杂能力和交联膜的机械强度。他们制备了 NGDE 质量分数分别为 0、5%、10%、15% 和 20% 的 PBI 膜，考察了这些膜的力学性能，结果见图 2。

由图 2 可见，对于杨氏模量，当 PA 浓度为 $3\text{mol}/\text{L}$ 时，PBI-NGDE-5% 达到最高值 3.3GPa ；对

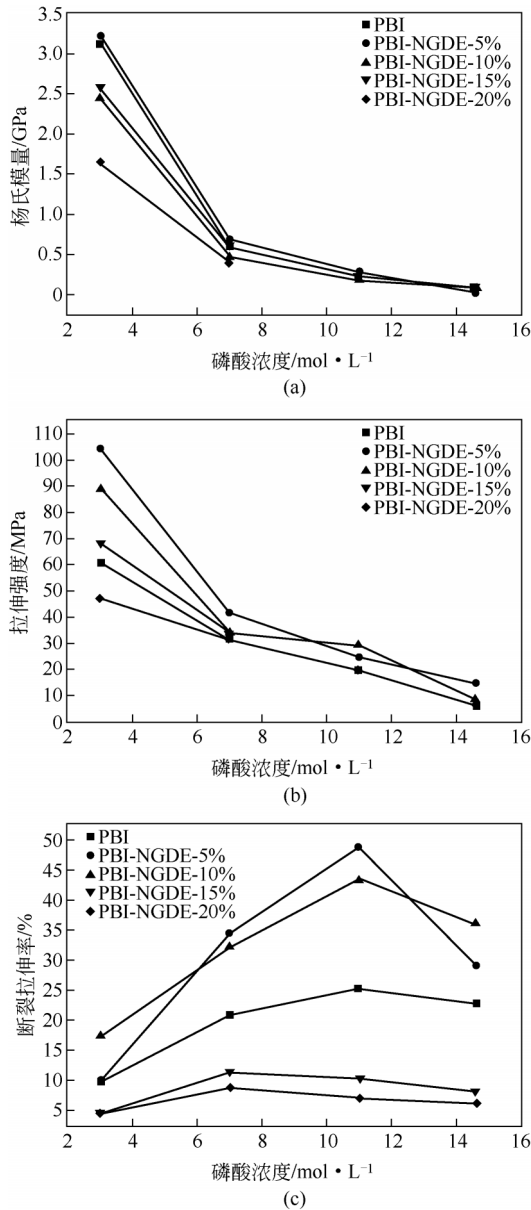


图2 PA/PBI复合膜和PA/PBI-NGDE-x交联膜的力学性能
(通过将膜浸泡在60℃的PA溶液中制备)

于拉伸强度，当PA浓度为3mol/L时，PBI-NGDE-5%达到最高值105MPa；对于断裂拉伸率，当PA浓度为11mol/L时，PBI-NGDE-5%达到最高值48%。这说明经NGDE改性的PBI膜具有较优异的机械强度和力学性能，是一种制作质子交换膜的良好材料。

由于PBI-NGDE-20%本身太脆，故未能测出数据；但在200℃、相对湿度为0下，PBI-NGDE-5%膜的质子传导率可达0.017S/cm（图3）。尽管其力学性能和质子传导率均得到了改善，但目前仍未达到实际应用的要求。不过，对于质子传导率和膜

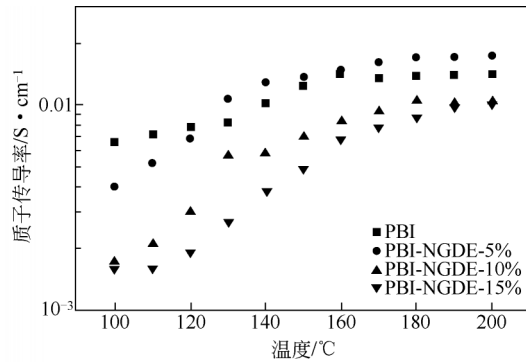


图3 在0湿度、高温下PBI-NGDE-x交联膜的质子传导率
(通过浸泡在11mol/L的PA溶液中制备)

的拉伸应力改善的追求一直推动着人们进一步的研究。Che等^[12]合成了具有不饱和碳碳双键的丙基咪唑氯化物的离子液体(IL)单体，并将其与磺化聚醚醚酮聚合物(SPEEK)结合形成了SPEEK/IL膜，而用聚合离子液体(PIL)与SPEEK进行复合形成的SPEEK/PIL膜拉伸应力和化学稳定性方面均表现出更好的性能。为了进一步提高SPEEK/PIL膜的质子传导率，可通过咪唑阳离子和PA分子之间形成氢键而引入PA分子。相较于SPEEK/IL/PA膜，这种SPEEK/PIL/PA膜中的PA可形成既自由又连续的PA分子链和质子传导网络。

由图4可见，在无水条件下这些膜的质子传导率随着温度的升高而上升，其中在160℃下，SPEEK/PIL/PA膜的最大质子传导率可达4.5×10⁻³S/cm。此外，这种膜也具有良好的力学性能，其在120℃时的拉伸应力为2.64MPa。

Ozdemir等^[13]用4种不同的交联剂，包括双酚A二甘醇醚(BADGE)、乙二醇二甘醇醚(EGDE)、α-α'-二溴-p-二甲苯(DBpX)和对苯二醛(TPA)对PBI进行了交联，并对磷酸浸出得到的

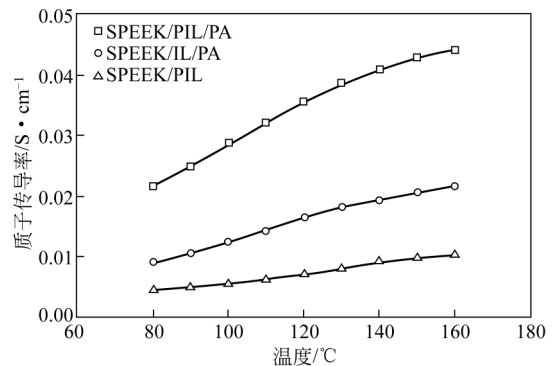


图4 SPEEK/PIL、SPEEK/IL/PA和SPEEK/PIL/PA膜的质子传导率

表1 PBI、PBI/DBpX和PBI/BADGE膜力学性能测试结果

膜类型	拉伸强度/MPa	断裂拉伸率/%
PBI	133±7.09	65±17
PBI/DBpX	122±11.5	79±17
PBI/BADGE	114±2.25	26±13

膜进行了研究。比较了它们的质子传导率、PA的保留能力以及HT-PEMFC的性能,结果分别列于表1和表2中。

从表1中可以看出,PBI/DBpX的拉伸强度能够达到122MPa左右,断裂拉伸率达到约79%。

由表2可见,纯PBI膜的保留酸能力很差,失去的酸高达85%。不过,在180℃下,PBI/DBpX仍显示出了较高的质子传导率0.1513S/cm,这说明PBI/DBpX保留PA的能力不错,并且在高温下其质子传导率也获得了提高。此外,在燃料电池测试中,PBI/DBpX膜也呈现出优异的性能。比如在0.6V时,其电流密度达到0.121A/cm²,峰值功率密度达0.123W/cm²。

PA虽能提高质子交换膜的质子传导率,但是过多的PA也会降低其机械强度。而交联的优势在于既能提高PA的保留率,减少PA流失,同时又能增强质子交换膜的机械强度。虽然增强质子交换膜的机械强度还可通过掺杂其他小分子无机材料(如SiO₂等)来达到,但无疑还是交联更有效,因为交联可以从内部结构上增强膜的机械强度。近几年来的一些研究进展情况见表3。

2 无机沸石材料

目前,虽然氧化物陶瓷凭借其自身固有的结构和化学稳定性正越来越受到关注,但相对而言,氧化物陶瓷大都显示出较低的质子传导率^[17](10⁻⁶~10⁻³S/cm)。而无机沸石材料如MCM-41、SBA-15等,由于它们在室温下具有较好的质子传导性能而被视为很有潜力应用于质子交换膜的材料^[18]。Shenderovich等^[19]研究了硅基多孔材料(MCM-41),发现其相邻的Si—OH基团之间的平均距离超过0.5nm,由于此距离太大而不能形成氢键,导致它们的质子传导率相对较小,约在10⁻⁶S/cm。这表明其质子传导的传输方式不是Grotthuss机制,而是运输机制(vehicle mechanism),即通过与“媒介”组合来进行传输。

沸石是一种带有微孔的铝硅酸盐晶体。Franke等^[20]采用阻抗谱法研究了H-ZSM-5沸石,由于其中存在NH₃和H₂O,故能传导质子。通常H-ZSM-5的质子传导率大小取决于溶剂分子的浓度、温度以及沸石中SiO₂/Al₂O₃之比。在高浓度、低温度和较低的SiO₂/Al₂O₃比下,质子传导率是最高的。且在较高温(393~473K)下,质子传导方式是运输机制占主导地位,因为NH₄⁺和H₃O⁺能够传导质子,而它们的活化能取决于SiO₂/Al₂O₃之比。典型的沸石,如H-ZSM-5等,它们的质子传导率一般很少高于10⁻⁴S/cm,但是有一些沸石,如水合的锡发光沸石(hydrated tin-mordenite),有接近于PFSA聚合物的质子传导率^[21]。Li等^[22]利用沸石这种多孔材

表2 PBI、PBI/BADGE、PBI/EGDE、PBI/TPA和PBI/DBpX膜的质子传导率、磷酸流失率、磷酸掺杂率和活化能

膜类型	质子传导率/S·cm ⁻¹			酸泄露率/%	酸掺杂/%	激活能量/kJ·mol ⁻¹
	140℃	165℃	180℃			
PBI	0.0794	0.1030	0.1439	85	13.9±0.4	26
PBI/BADGE	0.0541	0.0590	0.0666	73	10.3±0.2	11
PBI/EGDE	0.0468	0.0682	0.0972	80	10.2±0.3	32
PBI/TPA	0.0631	0.0891	0.1172	82	12.7±0.5	28
PBI/DBpX	0.0711	0.1009	0.1513	80	15±0.4	32

表3 近几年有关PA掺杂PBI的一些研究进展情况

材料类型	质子传导率/S·cm ⁻¹	测试条件	最大功率密度/W·cm ⁻²	测试温度/℃
PBI/DBpX ^[13]	0.1513	180℃	0.123	165
PA-doped PESB ^[14]	0.0730	160℃	0.427	160
PA-doped PBI ^[15]	0.1230	室温下,100%相对湿度	N/A	N/A
Phosphoric acid doped MITZPAEK ^[16]	0.0510	190℃	0.061	160

注:N/A表示文献上没有找到相应的数据。

料当作填充剂改善膜的质子传导性,因其多孔性可提高透水性,可选择性地将水汽从潮湿的燃料电池运输到干燥的地方,同时沸石也非常适合于燃料电池的环境条件,因为它在温度超过 500℃ 时能保持较好的热稳定性和机械稳定性。

Matsumoto 等^[23]使用 80% 的纳米沸石 (H-MFI) 作为质子传导材料和 20% 聚乙烯醇 (PVA) 作为交联基质制成了复合质子交换膜。如图 5 所示,在 100℃ 和 95% 相对湿度条件下,其质子传导率达到 $2.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。利用沸石材料的多孔易吸水特性,通过喷涂制备出复合膜,虽然其性能还达不到实际应用的要求,但证明了沸石/PVA 材料可用作可吸收水分的电解质的概念是正确的。

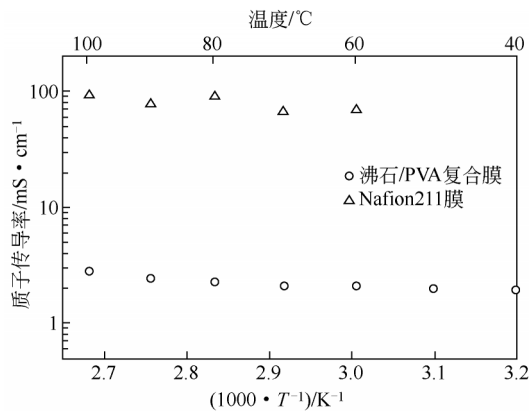


图5 在95%相对湿度下,沸石/PVA(8:2)复合膜和Nafion211膜的质子传导率

Datrindade 等^[24]利用沸石的亲水性和优良的耐热性,将沸石作为无机硅基材料添加到 PEMFC 聚合膜中,制备出了 SPEEK/沸石/IL 混合型质子交换膜。在无水和 80℃ 的条件下,膜的质子传导率最高达 $5.98 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。这说明沸石的亲水性和耐热性可以在中高温的条件下提高质子交换膜的吸水性,且与硅酸盐相比,沸石本身具有内在质子传导性,故其复合膜比纯 SPEEK 膜的质子传导率 ($3.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) 高 100 倍还多。

Prapainainar 等^[25]采用了两种沸石(丝光沸石 MOR 和方沸石 ANA)制备了含沸石填料的 Nafion (NF) 复合膜,它们的性能指标列于表 4 中。

由表 4 可见, NF117 的拉伸强度约为 26.65MPa,所有复合膜的拉伸强度都略低于 NF 和 NF117,这是因为无机粒子的存在导致了聚合物链的形成,导致延伸率降低。但是, MOR/NF 复合膜的杨氏模量最大,表明它对变形的抵抗力更好。

表4 喷雾法制备的复合膜的力学性能

样品	厚度/nm	拉伸强度/MPa	延伸率/%	杨氏模量/MPa
ANA/NF	0.15	18.29±0.54	304.67±22.01	279.17±7.32
MOR/NF	0.18	16.60±0.32	225.00±17.44	311.57±2.94
NF	0.15	21.52±0.83	205.00±25.15	276.81±5.05
NF117	0.18	26.65±1.22	359.33±34.21	236.42±7.66

温度对各种复合膜质子传导率的影响如图 6 所示。由图可知,在 30℃ 下, ANA/NF 复合膜的质子传导率为 0.0494S/cm, MOR/NF 为 0.0501S/cm,即两者的质子传导率比较接近;而在 70℃ 下, ANA/NF 复合膜的质子传导率要比 MOR/NF 复合膜高;但 MOR/NF 复合膜的峰值功率密度却较高(为 0.01075 W/cm^2),是 ANA/NF 复合膜的 1.5 倍,也是 NF 膜的 1.4 倍。因此,相对来说, MOR/NF 复合膜更有希望作为质子交换膜用于燃料电池性能的改变,特别是适合作为甲醇燃料电池的膜。

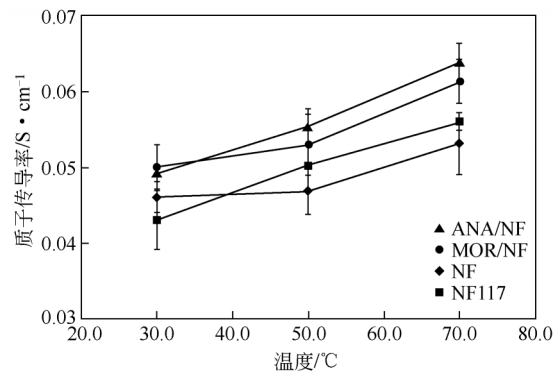


图6 温度对各种复合膜质子传导率的影响

总之,无机沸石材料是化学稳定性较好的质子传导材料,将其与聚合物结合可形成质子交换复合膜,不仅可以改善其力学性能,还能提高质子传导率,近几年来无机沸石材料的应用情况见表 5。

3 固体酸无机材料

固体酸通常为粉末制剂的无机化合物,是带有氢键的酸根离子,其最简单的形式为单盐固体酸 $[\text{M}_n\text{H}_6(\text{XO}_4)_n]$, $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ 。由于在高温下它能发生超质子相变,质子以 Grotthuss 迁移机制快速传导,故具有良好的质子传导率^[30]。一些固体酸在室温下表现出有序的氢键排列,但在较高温下时,其结构上变为无序。比如,硫酸氢铯 (CsHSO_4) 就是一个典型的例子,它在 141℃ 的时候会从单斜晶系变换成四方晶系结构。伴随而来的变化则是质子传导率增加了 2~3 个数量级,达到

表 5 近几年来无机沸石材料的应用情况

材料类型	质子传导率/S·cm ⁻¹	测试条件	最大功率密度/W·cm ⁻²	测试条件
磺化介孔硅材料(S-MCM-41) ^[26]	6.94×10 ⁻³		N/A	N/A
SPVA-MOR ^[27]	5.20×10 ⁻²	80℃下 100% 相对湿度	3.5×10 ⁻³	25℃/甲醇浓度 1mol·L ⁻¹
Tri@MS-PrNH ₂ -I ^[28]	8.34×10 ⁻³	120℃	N/A	N/A
MCM-48 ^[29]	4.80×10 ⁻³	140℃	N/A	N/A

注：N/A 表示文献上没有找到相应的数据。

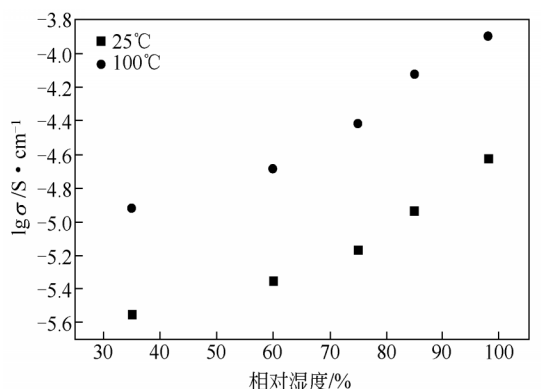
10⁻²S/cm^[31]。由于固体酸优异的热稳定性和超质子传导性，人们纷纷对其进行研究。2001 年，Sossina 等^[32]首次将硫酸氢铯固体酸应用于燃料电池的电解质上，在 150~160℃ 温度下，其开路电压达到 1.11V，短路电流密度为 44mA/cm²。Oh 等^[33]在干燥的氮气氛围中，通过机械化学处理，得到了硫酸氢铯与咪唑复合材料（其中硫酸氢铯占总质量的 80%），该复合物在 60~160℃ 时，质子传导率在 0.7×10⁻³~2×10⁻³S/cm 之间，在无水条件下，可用作燃料电池的电解质，故颇具前景。此外，CsH₂PO₄ 也是具有良好高温电导率的固体酸质子传导材料，在 230℃ 时它会发生超质子相转变，其质子传导率可达 10⁻²S/cm。Dang 等^[34]制备了由聚乙烯醇缩丁醛和 CsH₂PO₄ 组成的复合膜，在 260℃ 下其质子传导率为 0.028S/cm，单电池峰值功率达 0.108W/cm²。由此可见，CsH₂PO₄ 在燃料电池方面也具有较好的应用潜力。总之，无论是 CsHSO₄ 还是 CsH₂PO₄，均是非常好的无机质子传导材料，但由于它们的非晶相性，故难以制备成介孔结构。为了进一步提高固体酸复合质子传导材料的传导率，Chai 等^[35]制备了介孔磷酸镧（LaPO₄）纳米结构材料，并将其放在 PA 溶液中浸渍得到球形的 LaPO₄-H₃PO₄ 复合材料。制成 MEA 后，在相对湿度 20%，温度 120~180℃ 下，其电导率可达 10⁻²S/cm；而且在 180℃、20% 相对湿度下，单电池的峰值功率为 0.084W/cm²。下面详细介绍其他两大类固体酸无机材料。

3.1 杂多酸材料

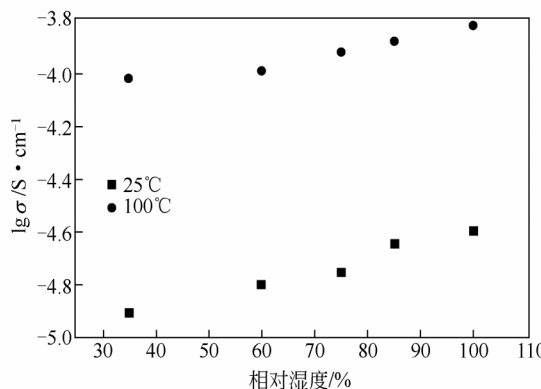
Keggin 型杂多酸如 H₃PW₁₂O₄₀（简称 HPW）是一种酮类杂多酸，具有很强的酸性和很高的热稳定性。由于它在高湿度下显示出较高的质子传导率，因而也越来越受到关注。人们把它们与有机聚合物结合起来制成复合材料，应用于燃料电池中^[36]。Nakamura 等^[36]率先使用磷钼酸（H₃PMo₁₂O₄₀）作为固体电解质，因其具有较好的质子传导能力。但是纯杂多酸易溶解于水中，导致性能下降，因此，如何改善这一点一直是研究的焦点。

魏梅林等^[37]选择了杂多阴离子中具有代表性的 [PW₁₂O₄₀]³⁻ 以及过渡金属离子 Cu²⁺ 和 2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸乙酯为原料，合成出了两种配比不同的复合物，即 [Cu(L)₂]₂[HPW₁₂O₄₀]/4H₂O 和 [Cu(L)₂]₂[HPW₁₂O₄₀]/L/4H₂O。结果发现（图 7），在 100℃、相对湿度 35%~98% 的情况下，它们的质子传导率分别为 10⁻⁴S/cm 和 10⁻³S/cm。他们还发现即使在 80~100℃ 下，这两种化合物的保水性能也非常优异，而这正是它们能够传导质子的关键所在。

正因为 HPW 是众多 Keggin 型杂多酸中质子传导能力最强的一种酸，Yamada 等^[38]提出了一种新的质子传导结构，由 HPW 和聚苯乙烯磺酸（PSS）

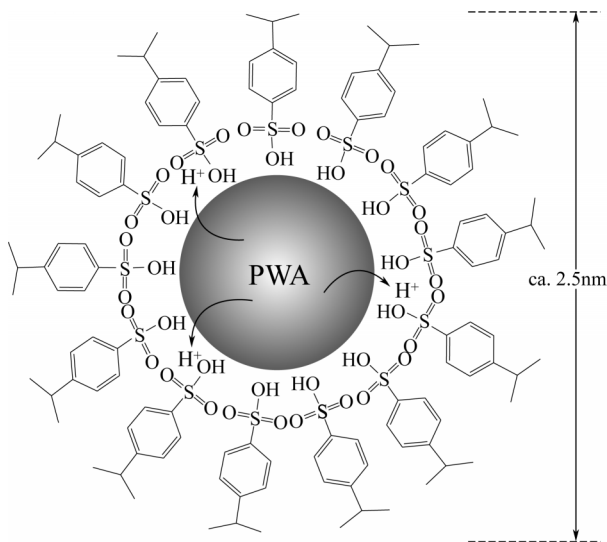


(a) 化合物 [Cu(L)₂]₂[HPW₁₂O₄₀]/4H₂O

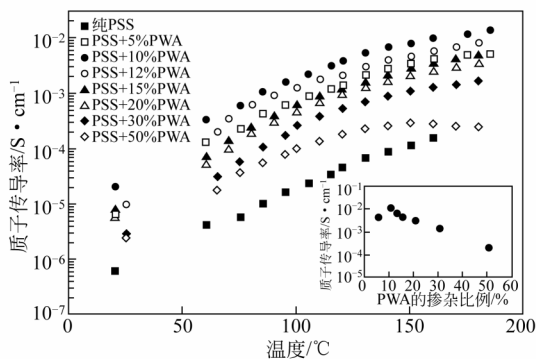


(b) 化合物 [Cu(L)₂]₂[HPW₁₂O₄₀]/L/4H₂O

图 7 在 25℃ 和 100℃ 下，两种不同配比杂多酸 lgσ(S/cm) 和相对湿度变化（35%~98%）的关系图



(a) 在PSS中， $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团自组装到 PWA 封装材料上的模型



(b) 温度对磷酸质子传导率的影响

(右下角的小插图表明无水质子传导率与PWA的掺杂比例成函数关系)

图8 磷酸的质子传导结构模型与质子传导率随温度的变化情况

组成，实际上是由 $-\text{SO}_3\text{H}$ 自组装到HPW表面。如图8所示，中间的小球即为HPW，在180℃且不加湿的条件下，其质子传导率依然可达 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 。

Lu 等^[39]提出了一种通过磷钨酸杂化的质子交换膜聚醚砜/聚乙烯吡咯烷酮-HPW (PES/PVP-HPW)，它可以简单地通过一步法合成。该混合膜表现出优异的质子传导率和热稳定性，这是因为PVP中含有N杂环结构，可以提供杂多酸的负载点。当负载30% HPW时，其质子传导率在60℃下可达到 $0.066\text{S}/\text{cm}$ ；在50℃下其峰值功率密度达到 $0.618\text{W}/\text{cm}^2$ ，而且它在500h的耐久性测试中其降解度可以忽略不计。

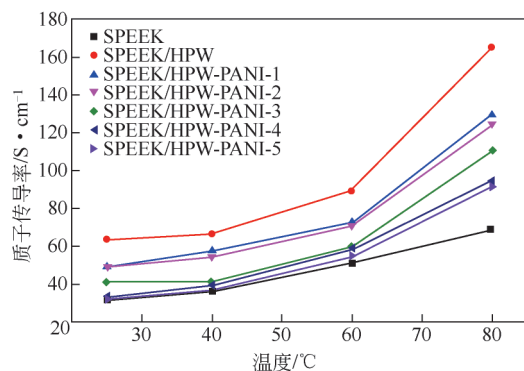
另有研究也表明，由于HPW水溶性高，其HPW渗漏情况也比较严重^[40]，从而影响到PEMFC的性能。Ren 等^[41]提出了一个有效办法来解决HPW的泄漏问题，即通过苯胺原位聚合成聚苯胺

(PANI)，以减少HPW的质量损失。先制备出磺化聚醚砜酮与杂多酸(SPEEK/HPW)的复合膜，接着在其上修饰PANI层，其层数记为 n ，并将复合膜记为SPEEK/HPW-PANI- n 。

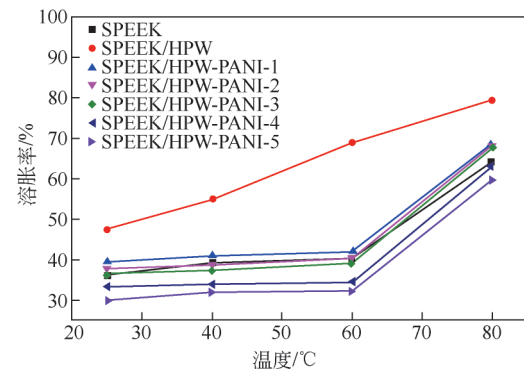
此外，如图9所示，在80℃、相对湿度100%的条件下，SPEEK/HPW-PANI-3和SPEEK/HPW-PANI-5复合膜的质子传导率仍分别可达 $0.11\text{S}/\text{cm}$ 和 $0.092\text{S}/\text{cm}$ 。虽然SPEEK/HPW-PANI-5复合膜的质子传导率不如SPEEK/HPW复合膜高，但是其溶胀率却低于60%。如表6所示，将它们浸入水中20天后，SPEEK/HPW-PANI-5复合膜在80℃下的质量损失率仅19.84%。故综合来看，SPEEK/HPW-PANI-5复合膜的性能最好，具有低溶胀率、低HPW损失率和高质子传导率的特点。总之，HPW具有优异的质子传导率和热稳定性，但在水中较容易流失。因此，在将其用于制成复合膜时，有必要在改善质子交换膜质子传导率的同时，采取适当措施来减少HPW的流失。近3年关于掺杂杂多酸无机材料膜的研究情况见表7。

3.2 基于金属铌的质子传导材料

铌是一种稀有元素，其最高价氧化物的水合物是铌酸，全称为水合五氧化二铌($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，



(a) 质子传导率



(b) 溶胀率

图9 SPEEK、SPEEK/HPW膜和SPEEK/HPW-PANI膜的质子传导率、溶胀率和温度的关系

表6 SPEEK、SPEEK/HPW和SPEEK/HPW-PANI两种膜泡在不同温度水中,20天后的质量损失率

膜类型	25℃下质量损失率/%	80℃下质量损失率/%
SPEEK	1.68	2.38
SPEEK/HPW	2.07	28.93
SPEEK/HPW-PANI-1	2.00	28.61
SPEEK/HPW-PANI-2	1.94	28.41
SPEEK/HPW-PANI-3	1.73	27.51
SPEEK/HPW-PANI-4	1.55	21.45
SPEEK/HPW-PANI-5	1.29	19.84

铌酸中的质子是由与铌原子相连的氢氧根提供,故质子可以在铌酸基体上进行质子迁移^[46]。铌酸的优点之一是它在高温(100~300℃)下表面具有很高的酸强度,不过铌酸表面的酸种类会因加热温度不同而变化,在100℃下,主要是Brönsted酸,而在300℃下,主要是Lewis酸。因为铌的氢氧化物具有丰富的羟基基团,所以其能够构建连续的氢键网络而有利于质子的传输。王一荻等^[47]以金属铌的氢氧化物阳离子为基本骨架,掺杂多酸作为质子载体,可以有效提高材料的质子传导性能。所制备的复合质子导体 $NbH_5O_x(OH)-PW_{12}$ 在90℃下,其质子传导率为0.00652S/cm,亦即铌的磷酸盐也可作为一种质子传导材料。比如,Chai等^[48]制备了介孔铌磷酸盐(记作Nb-P),并将Nb-P的纳米粒子用于甲醇燃料电池中,所得电解质膜的质子传导率为0.0174S/cm,单电池峰值功率为0.0419W/cm²。值得指出的是,该种膜还具有较低的甲醇渗透率(1.1×10^{-7} cm²/S),故在甲醇燃料电池中的应用潜力较大。

4 氧化物陶瓷材料

最后一类高温质子传导材料是氧化物陶瓷材料。尽管目前研究较多的固体氧化物燃料电池(SOFC)的发电效率一般都在50%以上,但其缺点是非常容易积炭和硫中毒,从而导致燃料电池性能

下降。与氧离子传导相比,陶瓷燃料电池中的质子传导激活能量较低,故陶瓷燃料电池能够在较低的温度下运行,而不像SOFC那样必须在大约550℃下运行^[49]。将陶瓷材料用于燃料电池中不仅可以提高燃料电池的发电效率,还可以增强抗积炭和抗硫中毒的能力。Duan等^[50]最近研制出了一种不积炭同时也不怕硫的超长寿命陶瓷燃料电池,据报道这种陶瓷燃料电池对11种燃料均有效,引起了较大的反响。在陶瓷燃料电池中,电解质一般是由BZY20、NiO、BaCO₃、ZrO₂、Y₂O₃等粉体为原料制备出来,其中以甲醇为燃料的质子陶瓷燃料电池已运行了大约8000h,显示了其超长的寿命,值得关注。

5 总结与展望

燃料电池作为一种清洁、高效的发电新方式,目前正越来越受到关注。对燃料电池的核心部件质子交换膜进行改进以提高质子传导率和热稳定性,不仅具有重要的理论意义,还具有较大的实用价值。高温下传导质子的优势在于:高温下催化剂Pt中毒的概率相对较小,从而使Pt的催化效率得到提升;高温下燃料电池的水管理更为简单,因此水淹现象能得到改善。目前,高温无机质子材料的质子传导率虽不是很高,但已基本能满足需求,故有必要重视这种质子传导材料的研发。建议从下面几个方面入手。

(1) 寻找新型的交联剂,特别是可与膜基体之间形成化学键(如氢键之类)之交联剂,以提高磷酸掺杂能力和膜机械强度。

(2) 寻找合适的金属有机配体材料(MOF),以将无机质子传导材料引入其中,形成质子传导通路。

(3) 寻找可掺杂到多孔硅基材料中的质子传导材料以形成质子导体,这是针对高温缺水的情况提高质子传导率的一条有效途径。

(4) 开发其他新型的高温无机质子传导材料。

表7 近3年关于掺杂杂多酸无机材料膜的一些情况

材料类型	质子传导率/S·cm ⁻¹	测试条件	最大功率密度/W·cm ⁻²	测试条件
SPEEK/HPW@MIL101 ^[42]	0.2720	65℃,相对湿度100%	0.383	相对湿度100%,60℃
SPEEK/HPW/g-C ₃ N ₄ ^[43]	0.2490	浸泡在60℃的水中48h	N/A	N/A
HPW/meso-SiO ₂ /CSPEEK ^[44]	0.0019	相对湿度30%,120℃	N/A	N/A
smpCTS/HPW ^[45]	0.0290	在80℃下	0.016	80℃/甲醇浓度2mol/L

注:N/A表示文献上没有找到相应的数据。

上述几种可传导质子的无机材料中,本文作者认为杂多酸最好,是一种比较全面的无机材料。因为它不仅具有较好的中高温稳定性,还具有优异的质子传导率,故最具发展前景。不过,寻找合适的载体来负载杂多酸是个关键,因此需要加强这方面的研发。从行业形势来看,目前世界许多国家都在重视燃料电池技术与新能源汽车的开发,预计对于优异质子交换膜的需求也将不断增长,故高温无机质子传导材料市场前景广阔,潜力巨大。

参考文献

- [1] AHADI M, TAM M, STUMPER J, et al. Thermal conductivity of catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cells: part 1—experimental study[J]. *J. Power Sources*, 2017, 354: 207–214.
- [2] CHANG Guanjun, SHANG Zhenfang, YANG Li. Hydrogen bond cross-linked sulfonated poly(iminoether ether ketone) (PIEEK) for fuel cell membranes[J]. *J. Power Sources*, 2015, 282: 401–408.
- [3] ARAYA S S, ZHOU F, LISO V, et al. A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells[J]. *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2016, 41: 21310–21344.
- [4] DANG Jingchuan, ZHAO Liping, ZHANG Jie, et al. Imidazole microcapsules toward enhanced phosphoric acid loading of polymer electrolyte membrane for anhydrous proton conduction[J]. *J. Membrane Science*, 2018, 545: 88–89.
- [5] MELCHIOR J P, MAJER G, KREUER K D. Why do proton conducting polybenzimidazole phosphoric acid membranes perform well in high-temperature PEM fuel cells? [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19: 601–612.
- [6] DIPPEL T, KREUER K D, LASSÈGUES J C, et al. Proton conductivity in fused phosphoric acid; A^1H/β^1P PFG-NMR and QNS study[J]. *Solid State Ionics*, 1993, 61: 41–46.
- [7] VILCIAUSKAS L, TUCKERMAN M E, BESTER G, et al. The mechanism of proton conduction in phosphoric acid[J]. *Nat. Chem.*, 2012, 4: 461–466.
- [8] LI Qingfeng, AILI David, HJULER Hans Aage, et al. High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[M]. Switzerland: Springer Cham., 2016: 169–215.
- [9] YUAN Sen, GUO Xiaoxia, AILI D, et al. Poly(imide benzimidazole)s for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *J. Membranes Science*, 2014, 454(59): 351–358.
- [10] PAN Jiefeng, XU Tongwen, WU liang, et al. Proton exchange membrane from tetrazole-based poly(phthalazinone ether sulfone ketone) for high-temperature fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(28): 12337–12346.
- [11] WANG Shuang, ZHANG Gang, NA Hui, et al. Novel epoxy-based cross-linked polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8412–8421.
- [12] CHE Quantong, YUE Jie. Polymerized imidazolium ionic liquids crosslinking sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) for high-temperature proton exchange membrane[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(113): 111729–111738.
- [13] OZDEMIR Y, OZKAN N, DEVRIM Y. Fabrication and characterization of cross-linked polybenzimidazole based membranes for high temperature pem fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 1–13.
- [14] WANG Kaili, CHANG Guanjun, YANG Li, et al. Phosphoric acid-doped poly(ether sulfone benzotriazole) for high-temperature proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549(74): 23–27.
- [15] JAHANGIRI S, ARAVI I, OZDEN-YENIGUN E, et al. Fabrication and optimization of proton conductive polybenzimidazole electrospun nanofiber membranes[J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2018, 29(1): 594–602.
- [16] ZHAO Chengji, BU Fanzhe, ZHANG Yurong, et al. 1,2,4-Triazole functionalized poly(arylene ether ketone) for high temperature proton exchange membrane with enhanced oxidative stability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545(43): 167–175.
- [17] YOON M, KIM K, NATARAJAN S, et al. Proton conduction in metal-organic frameworks and related modularly built porous solids[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(10): 2688–2700.
- [18] XU Feng, MU Shichun. Nanoceramic oxide hybrid electrolyte membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(2): 1169–1180.
- [19] SHENDEROVICH I G, BUNTKOWSKY G, SCHREIBER A, et al. Pyridine- ^{15}N -A mobile NMR sensor for surface acidity and surface defects of mesoporous silica[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(43): 11924–11939.
- [20] FRANKE M E, SIMON U. Solvate-supported proton transport in zeolites[J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2004, 5(4): 465–472.
- [21] ARICO A S, ANTONUCCI P L, GIORDANO N, et al. Ionic conductivity in heteropolyacid-tin mordenite composite electrolytes[J]. *Materials Letters*, 1995, 24(6): 399–405.
- [22] BORDUIN R, LI W. Fabrication of foamed polyethersulfone-zeolite mixed matrix membranes for polyethersulfone-zeolite mixed matrix membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell humidification[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering-Transactions of the Asme*, 2017, 139: 021004(1–7).
- [23] NISHIHARA M, TERAYAMA Y, HAJI T, et al. Proton-conductive nano zeolite-PVA composite film as a new water-absorbing electrolyte for water electrolysis[J]. *Express Polymer Letters*, 2018, 12(3): 256–264.
- [24] DATRINDADE L G, PEREIRA E C. SPEEK / zeolite / ionic-liquid anhydrous polymer membranes for fuel-cell applications[J]. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2017, 17(17): 2369–2376.
- [25] PRAPAINAINAR P, DU Z H, KONGKACHUICHAY P, et al. Mordenite/nafiion and analcime/nafiion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421(Part A): 24–41.
- [26] GAHLOT S, SHARMA P P, KULSHRESTHA V, et al. Nanoporous composite proton exchange membranes: high conductivity and thermal stability[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 542: 8–14.
- [27] UCTUG F G, NIJEM J. Effect of polymer sulfonation on the proton conductivity and fuel cell performance of polyvinylalcohol-mordenite direct methanol fuel cell membranes[J]. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2017, 12(5): 682–693.
- [28] WU Zhenzhen, LI Juan, ZHANG Xianming. Heterogeneous hybrid of propyl amino functionalized MCM-41 and 1H-1,2,4-triazole for high efficient intermediate temperature proton conductor[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(82): 52321–52326.
- [29] DVOYASHKINA N, WARK M, FREUDE D, et al. Proton mobility in sulfonic acid functionalized mesoporous materials studied by MAS PFG NMR diffusometry and impedance spectroscopy[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 255: 140–147.
- [30] NORSYAHIDA Mohammad, ABU Bakar Mohamad, ABDUL Amir H Kadhum, et al. A review on synthesis and characterization of solid acid

- materials for fuel cell applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 322:77-92.
- [31] DANE A Boysen, TETSUYA Uda, CALUM R I Chisholm, et al. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization[J]. *Science*, 2004, 303(5654):68-70.
- [32] SOSSINA M H, DANE A B, CALUM R I C, et al. Solid acids as fuel cell electrolytes[J]. *Nature*, 2001, 410(6831):910-913.
- [33] OH S Y, KAWAMURA G, MUTO H, et al. Anhydrous protic conduction of mechanochemically synthesized C_6HSO_4 -azole-derived composites[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 75:11-19.
- [34] DANG Dai, ZHAO Bote, CHEN Dongchang, et al. A durable polyvinyl butyral- $\text{C}_6\text{H}_2\text{PO}_4$ composite electrolyte for solid acid fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359:1-6.
- [35] CHAI Zhanli, SUO Quanyu, WANG Hui, et al. Mesoporous lanthanum phosphate nanostructures containing H_3PO_4 as superior electrolyte for PEM fuel cells[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(44):21928-21935.
- [36] NAKAMURA O, KODAMA T, OGINO I, et al. High-conductivity solid proton conductors: dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals[J]. *Chemistry Letters*, 1979, 8(1): 17-18.
- [37] 孙偲玮, 魏梅林. 基于杂多酸和菲咯啉/联喹啉类金属配合物的复合物的结构及性能研究[D]. 新乡:河南师范大学, 2017.
SUN Siwei, WEI Meilin. Structures and properties of the composites based on heteropoly acids and phenanthroline / biquinoline metal coordination compounds[D]. Xinxing: Henan Normal University, 2017.
- [38] YAMADA M, HONMA I. Heteropolyacid-encapsulated self-assembled materials for anhydrous proton-conducting electrolytes[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(41):20486-20490.
- [39] LU Shanfu, XU Xin, XIANG Yan, et al. A self-anchored phosphotungstic acid hybrid proton exchange membrane achieved *via* one-step synthesis[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4(17):1400842.
- [40] BOSE A B, GOPU S, LI W. Enhancement of proton exchange membrane fuel cells performance at elevated temperatures and lower humidities by incorporating immobilized phosphotungstic acid in electrodes[J]. *Journal of Power Source*, 2014, 263:217-222.
- [41] REN Suzhen, XU Meiling, HAO Ce, et al. Effects of microstructural functional polyaniline layers on SPEEK / HPW proton exchange membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131:41033 (1-8).
- [42] ZHANG Bei, CAO Ying, WU Hong, et al. Proton exchange nanohybrid membranes with high phosphotungstic acid loading within metal-organic frameworks for PEMFC applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240:186-194.
- [43] ZHOU Qiong, DONG Cuicui, WANG Qian, et al. Influence of alkaline 2D carbon nitride nanosheets as fillers for anchoring HPW and improving conductivity of SPEEK nanocomposite membranes[J]. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2017, 42:10317-10328.
- [44] SONG J-M, WOO H-S, SOHNJ-Y, et al. 12HPW / meso- SiO_2 nanocomposite CSPEEK membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 36263:132-138.
- [45] LU Shanfu, WU Qiuxia, WANG Haining, et al. Novel methanol-blocking proton exchange membrane achieved *via* self-anchoring phosphotungstic acid into chitosan membrane with submicro-pores[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500:203-210.
- [46] 伍志鲲. 钨酸催化剂在有机合成中的应用[D]. 长沙:湖南师范大学, 2001.
WU Zhikun. Application of niobic acids in organic synthesis [D]. Changsha: Hunan Normal University, 2001.
- [47] 王一获, 臧宏瑛. 基于铌氢氧化物复合材料的制备及其质子传导性能研究[D]. 长春:东北师范大学, 2017.
WANG Yidi, ZANG Hongying. Preparation of niobium hydroxides-based composites and their proton conductivity[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2017.
- [48] CHAI Zhanli, DONG Dehua, WANG Cheng, et al. Nanoporous niobium phosphate electrolyte membrane for low temperature fuel cell [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 356(1/2):147-153.
- [49] DUAN Chuancheng, TONG Jianhua, SHANG Meng, et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures[J]. *Science*, 2015, 349(6254):1321-1326.
- [50] DUAN C C, KEE R J, ZHU HY, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant fuel-flexible protonic ceramic fuel cells[J]. *Nature*, 2018, 557(7704):217-221.